



Determination of PAH, PCB and OCP levels and risk assessment in some dam lake/pond surface sediments supplying drinking water to Tekirdağ province

Oltan Canlı*^{ORCID}

Environment and Cleaner Production Institute, Marmara Research Center, 41470, Gebze, Kocaeli, Turkey

Highlights:

- Analysis of PAHs, PCBs and pesticides by high precision GC-MS/MS.
- The PAHs in the samples are mostly petrogenic
- The levels of pollutants in the examples do not exceed ERM values.

Keywords:

- Sediment quality
- Risk assesment
- PAH
- PCB
- Chlorinated Pesticides

Article Info:

Research Article
Received: 18.06.2021
Accepted: 06.10.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.953925

Correspondence:

Author: Oltan Canlı
e-mail:
oltan.canli@tubitak.gov.tr
phone: +90 532 505 9853

Graphical/Tabular Abstract

The purpose of this study was to determine the level of organic pollutants in the surface sediments of some dam lakes/ponds in Tekirdağ, to specify possible PAH sources and to perform the ecological risk assessment of sediment quality. Naphthalene is dominant PAH congener in all other sediment samples. In the samples, the most dominant OCP compounds were DDT p, p, DDE p, p and HCH alpha, respectively, while PCB 153, 138 and 180 were the highest detected PCB congeners. Source identification of PAHs was made using the molecular ratios of PAH compounds. Considering all the calculated molecular ratios together, it has been found that the source of PAH compounds in sediment samples is mostly petrogenic. None of the levels of PAHs, PCBs and OCPs in the samples exceeded the ERM values.

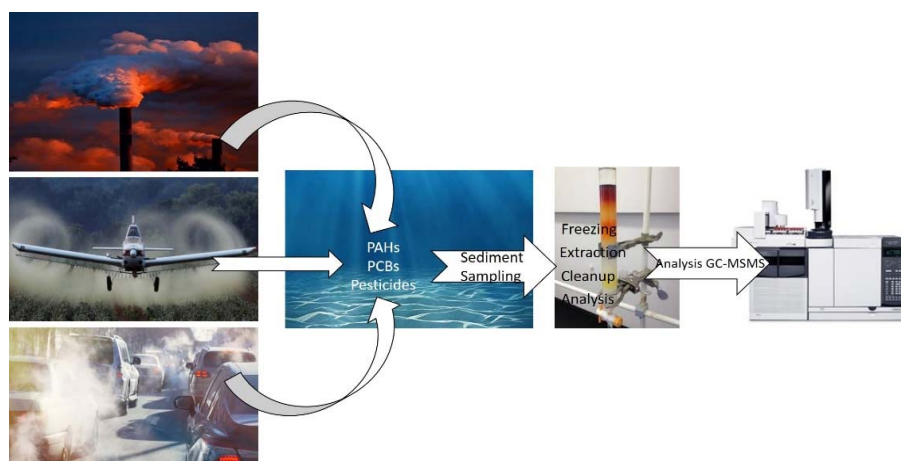


Figure A. Sediment pollution and analysis

Purpose: Determination of the levels of PAH, PCB and chlorinated pesticides in the surface sediments of some lakes/ponds in Tekirdağ was aimed in this study. The possible PAH sources based on the results obtained was also investigated.

Theory and Methods:

The freeze-dried sediment samples were extracted using an automatic extraction system. Cleanup was done by silica and alumina column chromatography and PAH congeners and PCB/chlorinated pesticide compounds were collected separately and cleaned samples were analyzed by GC-MSMS.

Results:

It was observed that none of the levels of PAHs, PCBs and OCPs in the samples exceeded the ERM values, which is the pollutant level at which toxic effects often occur in aquatic organisms.

Conclusion:

Source identification of PAHs was made using the molecular ratios of PAH compounds. Considering all the calculated molecular ratios together, it has been found that the source of PAH compounds in sediment samples is mostly petrogenic. None of the levels of PAHs, PCBs and OCPs in the samples exceeded the ERM values, which is the contaminant level at which toxic effects often occur in aquatic organisms.



Tekirdağ iline içme suyu sağlayan bazı baraj gölü/gölet yüzey sedimanlarında PAH, PCB ve OCP düzeylerinin belirlenmesi ve risk değerlendirmesi

Oltan Canlı*^{ID}

Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Marmara Araştırma Merkezi, 41470, Gebze, Kocaeli, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Örneklerdeki PAH, PCB ve OCP'lerin konsantrasyonları (ng/g) yüksek hassasiyetli GC-MS/MS ile belirlenmiştir
- Örneklerdeki PAH bileşikleri daha çok petrojenik kaynaklıdır
- Örneklerdeki PAH, PCB ve OCP'lerin seviyeleri ERM değerlerini aşmamaktadır

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 18.06.2021

Kabul: 06.10.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.953925

Anahtar Kelimeler:

PAH,
PCB,
OCP,
yüzey sediman,
risk değerlendirmesi

ÖZ

Bu çalışmanın amacı, Tekirdağ'a içme suyu sağlayan bazı baraj göllerinin/göletlerinin yüzey sedimanlarında organik kirleticilerin düzeyini ve olası PAH kaynaklarını belirlemek ve sediman kalitesinin ekolojik risk değerlendirmesini yapmaktır. Sediman örnekleri Ekim 2020'de Naipköy barajı, Türkmenli Göleti, Yazır Göleti ve Şarköy Göletinden alınmıştır. Örneklerin PAH, PCB ve OCP konsantrasyonları GC-MS/MS kullanılarak ölçülmüştür. Örneklerdeki toplam PAH konsantrasyonları 20,56 ng/g (T5) ile 124,4 ng/g (T4) arasında değişmektedir. Örnekler bireysel PAH bileşikleri bakımından incelendiğinde, sırasıyla Naftalen, Fenantren, Floranten, Piren, Benzo(b)floranten, Krizen ve Floren baskın PAH bileşikleridir. T2 sediman örneği hariç, diğer tüm sediman örneklerinde Naftalen baskın durumdadır ve konsantrasyonu 6,929 ng/g (T2) ile 72,67 ng/g (T4) aralığında tespit edilmiştir. Toplam OCP konsantrasyonu 0,710 ng/g (T5) -7,918 ng/g (T8) aralığında değişirken, toplam PCB konsantrasyonu 0,120 ng/g (T5) -0,383 (T8) ng/g aralığında bulunmuştur. Örneklerde en baskın OCP bileşikler sırasıyla DDT p,p, DDE p,p ve HCH alfa olurken, aynı örneklerde PCB 153, 138 ve 180 en yüksek tespit edilen PCB konjeneleridir. PAH'ların kaynak tanımlaması PAH bileşiklerinin moleküler oranları kullanılarak yapılmıştır. Hesaplanan tüm moleküler oranlar bir arada düşünüldüğünde, sediman örneklerindeki PAH bileşiklerinin kaynağının daha çok petrojenik kaynaklı olduğu bulunmuştur. Örneklerdeki PAH, PCB ve OCP'lerin seviyelerinin hiçbirisi, su organizmalarında toksik etkilerin sıklıkla meydana geldiği kirletici seviyesi olan ERM değerlerini geçmemiştir.

Determination of PAH, PCB and OCP levels and risk assessment in some dam lake/pond surface sediments supplying drinking water to Tekirdağ province

H I G H L I G H T S

- The concentrations (ng/g) of PAH, PCB and OCP in the samples were determined by high precision GC-MS/MS
- The PAH compounds in the samples are mostly petrogenic origin
- The levels of PAH, PCB and OCPs in the examples do not exceed ERM values

Article Info

Research Article

Received: 18.06.2021

Accepted: 06.10.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.953925

Keywords:

PAH,
PCB,
OCP,
surface sediment,
risk assessment

ABSTRACT

The purpose of this study was to determine the level of some organic pollutants in the surface sediments of some dam lakes/ponds supplying drinking water to Tekirdağ, to specify possible PAH sources and to perform the ecological risk assessment of sediment quality. Sediment samples were taken from Naipköy Dam, Türkmenli Pond, Yazır Pond and Şarköy Pond in October, 2020. The concentrations of PAHs, PCBs and OCPs in the samples were measured using GC-MS/MS. Total PAH concentrations in the samples ranged from 20.56 ng/g (T5) to 124.4 ng/g (T4). When the samples are examined for individual PAH compounds, Naphthalene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo(b)fluorantene, Chrysene and Fluorene are the predominant PAH compounds, respectively. Naphthalene is dominant in all other sediment samples, except for the T2 sediment sample, and its concentration has been detected in the range of 6.929 ng/g (T2) to 72.67 ng/g (T4). The total OCP concentrations ranged from 0.710 ng/g (T5) to 7.918 ng/g (T8), while the total PCB concentrations ranged from 0.120 ng/g (T5) to 0.383 (T8) ng/g. In the samples, the most dominant OCP compounds were DDT p, p, DDE p, p and HCH alpha, respectively, while PCB 153, 138 and 180 were the highest detected PCB congeners. Source identification of PAHs was made using the molecular ratios of PAH compounds. Considering all the calculated molecular ratios together, it has been found that the source of PAH compounds in sediment samples is mostly petrogenic. None of the levels of PAHs, PCBs and OCPs in the samples exceeded the ERM values, which is the contaminant level at which toxic effects often occur in aquatic organisms.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nüfus artışı, hızlı kentleşme, su kaynaklarının yanlış yönetimi ve noktasal-noktasal olmayan kirlilikler içme ve kullanma suyu temin edilen barajların su kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenlerden ötürü, içme ve kullanma suyu temin edilen su kaynaklarının (barajlar, göletler vs.) ekolojik risklerine ilişkin ayrıntılı bir araştırma ve değerlendirme yapılması çok önemlidir. Bu kaynaklarda, tüm kirletici türleri arasında kimyasal olanlar, ekoloji (biyolojik çeşitlilik kaybı, suların kirlenmesi, habitatın bozulması, vb.) ve insan sağlığı üzerindeki ciddi etkilerinden dolayı büyük endişeye sebep olmaktadır [1].

Baraj, göl, gölet, nehir ve deniz ortamlarındaki sedimanlar/tarama malzemeleri sucul ortamlardaki birçok organik ve inorganik kirletici için biriktirme alanlarıdır. Sedimanlardaki en önemli ve yaygın kirleticiler polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) [2, 3], poliklorlu bifeniller (PCB'ler) [4], organoklorlu pestisitler (OCP'ler) [5, 6], dioksin/furanlar (PCDD/F) [7], uçucu organik bileşikler (VOC'lar) [8] ve ağır metallerdir [9]. Bu maddeler arasında yer alan PCB'ler ve OCP'ler kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) (Stockholm Sözleşmesi- 2001 yılında İsveç'in Stockholm'deki Tam Yetkili Temsilciler Konferansı tarafından kabul edilmiş ve ilgili maddeler listelenmiştir.) olarak adlandırılmakta olup, çevrede ve organizmalarda kalıcılık, biyoakümülyasyon yeteneği ve insanlar da dahil olmak üzere biyota üzerinde toksik etkiler ortaya çıkarır [10]. Uzak noktalara taşınabilme davranışları nedeniyle çevrede neredeyse her yerde bulunurlar. PCB'ler ticari olarak 1930'lar ve 1980'ler arasında üretilmiş ve kapasitörler, yüksek voltaj transformatörleri, hidrolik silindirlerdeki çalışma sıvıları, ısı eşanjörleri ve plastikleştiriciler için dielektrik sıvılar olarak yaygın şekilde kullanılmışlardır [11-13]. Dünya da pestisit olarak kullanılan OCP'ler ise, sentetik organik bileşikler olan diklorodifeniltrikloroetan (DDT), heksaklorosikloheksanlar (HCH'ler), pentaklorobenzen (PeCB) ve heksaklorobenzen (HCB) içermektedir. DDT, ortama girdikten sonra metabolitleri DDE ve DDD'ye ayrılır. Şu an yasaklanmış veya sınırlandırılmış durumdadırlar ancak doğal yapıları, uzun yarı ömürleri ve yasadışı kullanımları birçok çevre matrisinde OCP'lerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur [10]. PAH'lar KOK'ların tanımlandığı ve listelendiği Stockholm Sözleşmesine dâhil edilmemiştir ve çoğunlukla organik materyalin eksik yanmasından kaynaklanmaktadır. Farklı PAH bileşikleri iki ila sekiz aromatik benzen halkası içerir ve su geçirmezliği ve toksisitesi aromatik halkaların sayısına bağlıdır. Bunlar arasında 16 bileşik, ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından ana kirleticiler olarak kabul edilmektedir [14-17].

Tatlı su ve deniz ortamlarındaki sedimanlarda organik kirleticilerin seviyeleri ve dağılımını ortaya çıkarmak, kaynaklarını anlamak, çevre denetimi yapan kişilere önemli katkılar sağlayabilir. Sedimanların mekansal örnekleme, örneklenen alanın kirlilik seviyelerini ve sediman konsantrasyonlarını karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Bu

örneklemeler, sediman kalitesinin sediman kalitesi kılavuzlarına (SQG'ler) göre değerlendirilmesine dayanan göl ve baraj suyu kalitesinin denetiminde kolaylık sağlamaktadır [18-20]. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı, Türkiye'nin önemli sanayi ve liman şehirlerinden biri olan Tekirdağ iline içme suyu sağlayan bazı baraj gölü/göletlerin yüzey sedimanlarının kalıcı ve kalıcı olmayan organik kirleticilerinin (PAH, PCB ve OCP) seviyesini ortaya koymak, olası PAH kaynaklarını belirlemek ve sediman kalitesi bakımından ekolojik risk değerlendirmesi yapmaktır.

2. MATERYALLER VE YÖNTEMLER (MATERIALS AND METHODS)

Bu araştırma kapsamındaki çalışmalar Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK MAM) Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü (ÇTÜE)'nde gerçekleştirilmiştir. Bu laboratuvarlar, ulusal ve uluslararası gereklilikleri yerine getirerek akredite edilmiştir. 16 Temmuz 2010 tarihinden itibaren Türk Akreditasyon Kurumu'ndan (TÜRKAK) alınmış ulusal akreditasyon sertifikasına ve 17 Aralık 2002–2010 tarihleri arasında Alman Akreditasyon Konseyi DAR/DAP'tan (Deutscher Akkreditierung Rat) alınmış uluslararası akreditasyon sertifikasına sahiptirler. Ayrıca 21.02.2011 tarihinde T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'ndan "Çevre Yeterlilik Ölçme ve Analiz Belgesi" almıştır.

2.1. Örnekleme Çalışmasının Tanımlanması (Description of Sampling Study)

Tekirdağ ili karayolları bakımından gelişmiş bir ulaşım ağına sahip olmakla birlikte büyük bir dış ticaret limanı ve İstanbul-Avrupa demiryolu hattıyla İstanbul gibi dünyanın önemli metropol şehirlerinden birine ve komşu Balkan ülkelerine bağlanmış durumdadır. 1970'li yıllara kadar daha çok tarıma dayalı sanayiye sahip olan Tekirdağ, bu süre zarfından sonra sanayileşmeye başka alanları da katarak sanayileşme faaliyetleri hızlanmıştır. Özellikle, Çerkezköy, Çorlu ve Tekirdağ merkez ilçelerinde sanayi kuruluşları oldukça fazladır. Türkiye'nin en büyük 100 kuruluşundan 3'ü ve en büyük 500 kuruluşun 15'i bu il sınırları içinde yer almakta olup, metal eşya ve makina imalatı alanlarında gelişim göstermiştir. Bu gelişimde, İstanbul'a yakınlık, ulaşım, pazarlama imkânları önemli rol oynamıştır [21]. Tekirdağ ili içme ve kullanma suyunun önemli bir bölümünü yer altı su kaynaklarından tedarik etmektedir. Bunun yanı sıra, son yıllarda ilde bulunan baraj ve göletler gibi yüzeysel su kaynakları, içme ve kullanma suyu sağlanmasında önemli yer tutmaktadır [22]. Çerkezköy ve Çorlu'daki sanayinin su tüketiminin yüksek seviyelere ulaşması ile yeraltı su seviyesinin hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bunun yanında artan iklim değişikliği şartları bölgenin su kaynakları açısından fakir bir yer olmasına sebep olmaktadır. Bu durumlar, kullanma suyu temininde baraj ve göletlere önemli bir baskı oluşturmaktadır. Barajlardaki su seviyesinde ve kalitesinde artan sanayi faaliyetleri beraber sürekli önemli değişiklikler gözlenmektedir. Sonuç olarak, barajların/göletlerin su kalitesinin önemli göstergelerinden

olan yüzey sedimanlarında kalitesinde ve içeriğinde zaman içinde ciddi değişiklikler meydana gelmektedir. Çalışmada kapsamında sediman örnekleri Ekim 2020'de Tekirdağ iline içme suyu sağlayan Naipköy Barajı, Türkmenli Göleti, Yazır Göleti ve Şarköy Göletinden alınmıştır. Örneklem noktaları Şekil 1'de, bu örneklem noktalarına ilişkin detay bilgiler Tablo 1'de verilmiştir. Örnekler ilgili barajlardan Zodyak bottan elde tutulan 0,1 m² kapasiteli Van Veen sediman grab kepeçesi kullanılarak toplandı. Her bir örnek grab örneği baraj sediman yüzeyinin üst tabakasından (yaklaşık 2-3 cm) paslanmaz çelik bir grab kullanılarak alındı ve hemen 250 ml cam kavanoza aktarıldı. Sediman örnekleri TÜBİTAK MAM ÇTÜE Katı ve Tehlikeli Atık laboratuvarlarına aktarılmadan önce depolama için -20°C'ye aktarılmadan önce buz dolu bir soğutucu'ya konulmuştur ve soğutma sistemi olan araçlarla transferi gerçekleştirilmiştir.

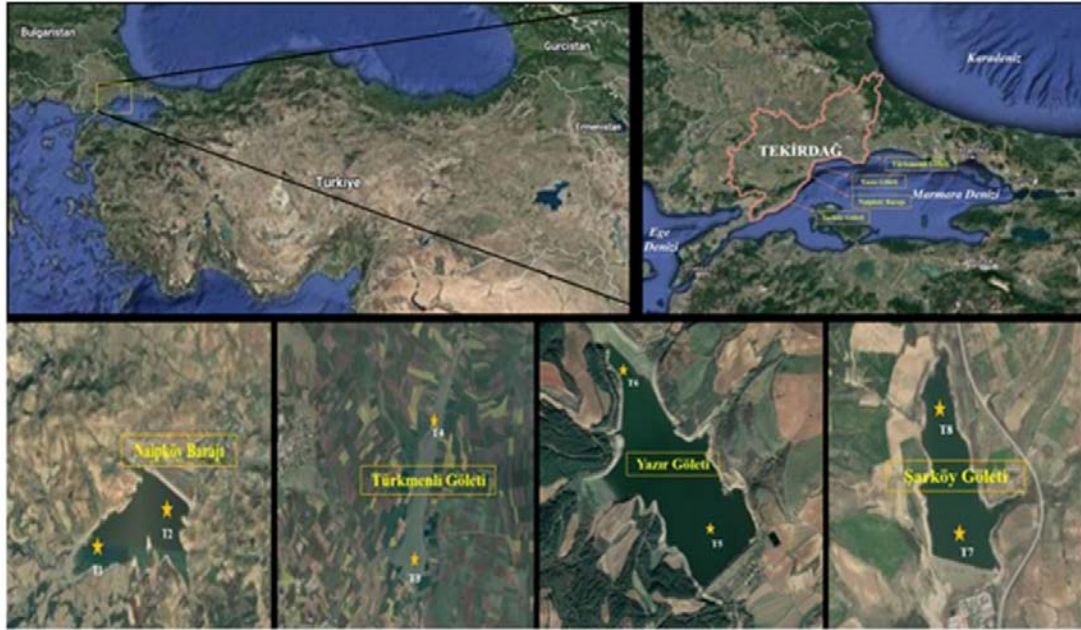
2.2. Reaktifler ve Kimyasallar (Reagents and Chemicals)

Tek şişe içinde (10 mL) on altı öncelikli PAH'ı içeren PAH-Mix 9 çözeltisi (asetonitril içinde 10 ng/µL) ve tek ampul (1 mL) olarak Acenaphthene-d10, Chrysene-d12, Naphthalene-d8, Perylene-d12 ve Phenanthrene-d10 içeren analizde

internal standart (IS) olarak kullanılan PAH-Mix 31 çözeltisi (toluen içinde döteryumlanmış 1000 ng/µL) Dr. Ehrenstorfer GmbH'den (Augsburg, Almanya) temin edildi. Yine tek şişe içinde (10 mL) onbir OCP'i ve yedi öncelikli PCB'yi içeren karışım çözeltisi (aseton:izooktan (1:1) içinde 10 mg/L) özel karışım olarak hazırlanmış ve CPACHEM (Bogomilovo, Bulgaristan) firmasından tedarik edildi. PCB ve OCP'lerin analizde IS olarak PCB 198 (izooktan içinde 100 µg/mL) ve PCB 29 (izooktan içinde 10 ng/µL) kullanılmıştır. PCB 198 çözeltisi Ultrascientific (Kuzey Kingstown, ABD), PCB 29 çözeltisi Dr. Ehrenstorfer GmbH'den (Augsburg, Almanya) satın alınmıştır. Aseton, diklorometan ve n-hekzan ve çözücüler Merck'ten (Darmstadt, Almanya) temin edildi. Analizde kullanılan tüm organik çözücüler analitik derece (%99,0-99,8 saflık aralığında) saflığa sahiptir. Clean up işleminde kullanılmak üzere toz formunda silika jel ve alümina Sigma Aldrich (İngiltere) satın alınmıştır.

2.3. Örnek Hazırlama ve Enstrümantal Analiz (Sample Preparation and Instrumental Analysis)

Sediman örnekleri laboratuvarda açılmış ve Teknosem marka liyofilizatör yardımıyla 1 gün boyunca kurutma



Şekil 1. Örneklem noktalarının uydu görüntüleri (Kaynak: google harita) (Satellite images of sampling points (Source: google map))

Tablo 1. Örneklem noktalarının coğrafi konum bilgileri (Geographical location information of the sampling points)

Örnek Kodu	Örneklem Yeri	Koordinatlar		Örneklem Tarihi
		Enlem	Boylam	
T1	Naipköy Barajı	40° 52' 13,45" K	27° 23' 57,34" D	09.10.2020
T2	Naipköy Barajı	40° 51' 54,76" K	27° 23' 6,34" D	09.10.2020
T3	Türkmenli Göleti	41° 1' 34,76" K	27° 53' 23,21" D	08.10.2020
T4	Türkmenli Göleti	41° 2' 28,80" K	27° 53' 32,80" D	08.10.2020
T5	Yazır Göleti	40° 55' 3,71" K	27° 24' 29,12" D	09.10.2020
T6	Yazır Göleti	40° 55' 36,93" K	27° 24' 5,60" D	09.10.2020
T7	Şarköy Göleti	40° 38' 9,88" K	27° 5' 47,66" D	10.10.2020
T8	Şarköy Göleti	40° 38' 23,45" K	27° 5' 44,81" D	10.10.2020

işlemine tabi tutulmuştur. Kurutulan örneklerdeki istenmeyen yabancı cisimlerin (plastik, kağıt, kaba taşlar vb.) sedimanlardan ayrılması sağlanmıştır. Kurutulan örnekler agat havanda öğütülmüş ve örnekler homojen hale getirilmiştir. Liyofilizatörde kurutulmuş ve agat havanda öğütülmüş sediman örneklerinden Otomatik Solvent Ekstraksiyon Sistemi (CEM EDGE) kaplarına 5 gr tartılmıştır. Üzerine özel internal standart karışımından (PAH bileşikleri için 200 µg/L Acenaphthene-D10, Phenanthrene-D10, Chrysene-D12, Naphthalene-D8, Perylene-D12; PCB bileşikleri için 25 µg/L PCB198 ve organoklorlu pestisitler için 25 µg/L PCB29) 1 ml spike edilir. Örnekler Otomatik Solvent Ekstraksiyon Sisteminde 7 dakika boyunca aseton:hekzan (1:1) karışımı ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve bu işlem sonunda 30 mL ekstrakt elde edilmiştir. Kükürt giderimi için daha önceden aktive edilmiş bakır tozu örnekler ile ilave edilerek karıştırılmış ve örnekler bir gece bekletilmiştir. Örneklerde bakırda kararma gözlemlenenlere bir miktar daha aktive edilmiş bakır tozu ilave edilip bir gece daha bekletilmiştir. Kararma gözlemlenmeyene kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Kükürdü giderilen ekstraktlar cam pastör pipet yardımı ile temiz deney tüplerine aktarılmıştır. Bir tüp içine aktarılan ekstrakt N₂ gazı altında 1 mL'ye kadar indirilmiştir. 1 mL seviyesine indirilen ekstraktlar Silika jel ve alümina ile tek kolonda clean up (temizleme) işlemi yapılmıştır. Clean up için öncelikle aktive edilmiş 10 gr silikajel

diklorometan:hekzan (1:1) karışımı ile birlikte kolona doldurulmuştur. Üzerine 5 gr. aktif alümina ilave edilmiştir. Son olarak, 1-2 cm olacak şekilde susuz sodyum sülfat eklenmiş ve sistem 60 mL diklorometan:hekzan karışımı (1:1) ile yıkanmıştır. Bu süre zarfında analit kayıpları oluşmaması adına kolonun kurumamasına özen gösterilmiştir. Yaklaşık 1 ml'ye getirilen konsantre örnek kolona dikkatli bir şekilde aktarılmıştır. Üzerine 100 mL diklorometan:hekzan (1:1) karışımı ilave edilerek ekstraktlar kolon altından cam balonlara toplanmıştır (akış hızı: 2 ml/dk). Toplanan eluatlar N₂ gazı altında 1 mL'ye indirilmiştir. Örnekler GC-MS/MS cihazında analiz edilmek üzere vialler içerisinde +4°C'de muhafaza edilmiştir ve 2 gün içinde analiz edilmiştir.

Sediman numunelerinde PAH, PCB ve OCP'lerin varlığının belirlenmesi, seçilmiş reaksiyon izleme (SRM) modunda TSQ 8000 üçlü dört kutuplu kütle spektrometresi ile birleştirilmiş Thermo Scientific Trace 1310 gaz kromatografi sistemi (Waltham, Massachusetts, ABD) ile gerçekleştirildi. Data analizi Thermo TraceFinder EFS GC Analiz yazılımı (Sürüm: 4.1/TSQ 8130309) ile yapılmıştır. GC analizi, TG-5SILMS fused silika kapiler kolonda (30 m uzunluk 0,25 mm i.d., 0,25 mm film kalınlığı) gerçekleştirilmiştir. Tablo 2'de, PAH, PCB ve OCP analitlerinin GC sisteminde analizi ile ilgili program sunulmuştur.

Tablo 2. PAH, PCB ve OCP'ler için GC analiz programı (GC analysis program for PAHs, PCBs and OCP's)

Cihaz Modeli	Thermo GC/MS-MS TSQ 8000 Triple Quadropole MS		
	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.		
Kolon Tipi	Thermo TraceGOLD™ TG-5 SILMS		
Kolon Uzunluğu	30 m		
Kolon İç Çapı	0,25 mm		
Film Kalınlığı	0,25 µm		
Detektör Tipi	MS-MS		
Detektör Sıcaklığı	280°C		
Elektron Enerjisi	70 ev		
Enjeksiyon Hacmi	2 µL		
Detektör Gain Faktörü	7		
Fırın Sıcaklık Programı (PAH)	Oran	Sıcaklık (°C)	Tutma
Başlangıç		80	2
	30	150	0,01
	5	280	0
	30	320	1
Fırın Sıcaklık Programı (PCB ve OCP)	Oran	Sıcaklık (°C)	Tutma
Başlangıç		80	2
	30	150	0,01
	5	290	0
	30	310	1
Inlet	Split Oranı	Sıcaklık (°C)	Split Akış (mL/dk)
	7,07	60	10
Surge Basıncı	250 kPa		
Surge süresi	2 dk		
Septum Purge Akışı	5 mL/dk		

Tablo 3, PAH'lar, PCB'ler ve OCP'lerin analizi için kullanılan tutma süresi, iyon polaritesi, analite bağlı iyonlar (ana iyon ve öncül iyonlar) ve çarpışma enerjisi gibi GC-MS/MS operasyonel metod parametrelerinin ayrıntılı bilgilerini göstermektedir. MS'deki her PAH, PCB ve OCP analitinin teyidi, bir miktar belirleyici (quantifying) ana iyon/öncül iyon-1 ve bir niteleyici (qualifying) ana iyon/öncül iyon-2 geçişi ile gerçekleştirildi.

2.4. Kalite Güvence, Kalite Kontrol (Quality Assurance, Quality Control)

Çalışmaya başlamadan önce, MS'in otomatik ayar (auto-tune) işlemleri 69, 219 ve 502 kütlelerinin miktarını ve cihazın diğer parçalarının optimum hassasiyet şartlarını kontrol etmek için perflorotribütilamine (PFTBA) kullanılarak önceden belirlenmiş kriterler göre

Tablo 3. Her bir PAH, PCB ve OCP analiti için GC-MS/MS metod parametreleri
(GC-MS/MS method parameters for each PAH, PCB and OCP analyte)

Analit İsmi	Tutunma zamanı (dk.)	İyon polaritesi	Ana iyon (m/z)	Öncül iyon-1 (m/z)	Öncül iyon-2 (m/z)	Çarpışma enerjisi (V)
PAH'lar						
Naftalen-d ₈ *	5,17	Pozitif	136	108	134	25
Naftalen	5,19	Pozitif	128	77	102	30
Asenaftilen	7,77	Pozitif	152	102	126	30
Asenaftin-d ₁₀ *	8,10	Pozitif	164	160	162	30
Asenaftin	8,17	Pozitif	154	126	151	45
Floren	9,53	Pozitif	165	139	163	30
Fenantren-d ₁₀ *	12,59	Pozitif	188	158	160	30
Fenantren	12,68	Pozitif	178	152	176	25
Antrasen	12,87	Pozitif	178	152	176	20
Floranten	17,48	Pozitif	202	176	200	35
Piren	18,40	Pozitif	202	176	200	35
Benz(a)antrasen	23,91	Pozitif	202	202	226	35
Krizen-d ₁₂ *	23,94	Pozitif	240	212	236	30
Krizen	24,05	Pozitif	228	202	226	35
Benzo(b)floranten	28,54	Pozitif	252	226	250	35
Benzo(k)floranten	28,65	Pozitif	252	226	250	35
Benzo(a)piren	29,77	Pozitif	252	226	250	35
Perilen-d ₁₂ *	30,01	Pozitif	264	230	260	30
Indeno(1,2,3-c,d)piren	33,47	Pozitif	276	272	274	60
Dibenz(a,h)antrasen	33,56	Pozitif	278	274	276	60
Benzo(g,h,i)perilen	33,99	Pozitif	276	272	274	60
OCP'ler						
HCH alfa	11,21	Pozitif	217	181	183	8
HCH beta	11,97	Pozitif	217	181	183	8
HCH delta	12,26	Pozitif	217	181	183	8
HCH gamma lindan	13,16	Pozitif	217	181	183	8
Heptaklor	14,71	Pozitif	270	235	237	15
Aldrin	15,94	Pozitif	263	191	193	40
DDE p,p	19,49	Pozitif	246	176	246	25
Dieldrin	19,60	Pozitif	263	191	193	25
Endrin	20,32	Pozitif	245	173	193	25
DDD p,p	20,99	Pozitif	235	165	165	25
DDT p,p	22,35	Pozitif	235	165	165	25
PCB'ler						
PCB 29*	13,70	Pozitif	256	151	186	40
PCB 28/31	14,24	Pozitif	256	186	186	20
PCB 52	15,44	Pozitif	290	220	220	20
PCB 101	18,47	Pozitif	324	254	256	20
PCB 118	20,69	Pozitif	324	254	256	20
PCB 153	21,46	Pozitif	358	288	290	25
PCB 138	22,38	Pozitif	358	288	290	25
PCB 180	24,75	Pozitif	392	322	324	25
PCB 198*	25,87	Pozitif	430	360	395	25

*Internal standart (IS)

gerçekleştirildi. Tüm çalışma boyunca kalite kontrol ve kalite güvence gereksinimleri yerine getirildi. Tüm örnekleme ekipmanı, örnekleme çalışmaları sırasında çapraz kontaminasyonu önlemek ve arka plan kontaminasyonunu ortaya çıkarmak için örneklemeden önce aseton ve ardından hekzan ile iyice yıkanmış ve durulanmıştır. Çözücü durulamaları da toplandı ve kontrol örnekleri olarak analiz edildi. Analiz için sediman örnekleriyle aynı ekstraksiyon prosedürü kullanılarak hazırlandılar. Bu örneklerde, sediman örneklerindeki kıyasla %1'den daha az miktarda sadece Fenantren ve Naftalen ölçülmüş, PCB ve OCP analitlerine rastlanmamıştır. Ayrıca, PAH, PCB ve OCP'lerin ölçümünün analitik yöntemin gereksinimlerini karşılamak için kalite kontrol gerçekleştirildi. Kalite kontrol verileri, her numune için laboratuvar blank'i ve IS geri kazanım analizlerini içermektedir. Laboratuvar blank'i clean-up işleminde sediman örneği olmadan (boş) hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Laboratuvar blank örneklerinde hedef analitlerden herhangi biri tespit edilmedi. IS'ler, ekstraksiyon işleminden önce örnek ekstraksiyonu ve temizleme prosedürlerini değerlendirmek için tüm numunelere eklenmiştir. Tüm sediman örneklerindeki hedef analitlerin geri kazanımları IS'lerin miktarına göre hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Ölçüm İçin Analitik Koşulların Belirlenmesi: *Doğrusallık, Lod ve Loq (Determination of Analytical Conditions for Measurement: Linearity, Lod and Loq)*

Bu çalışmanın ilk aşamasında çalışmanın yapılacağı sediman örneklerinde PAH, PCB ve OCP konsantrasyonlarının ölçülmesinde kullanılan yöntemin doğrusallık durumu, çalışma aralığı, algılama ve tespit limitleri (LOD ve LOQ) belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu parametrelerin belirlenmesi sunulan sonuçların ölçüm seviyesi bakımından göstermesi açısından kritik öneme sahiptir. Sediman örneklerindeki PAH'ları, PCB'leri ve OCP'leri ölçmeden önce, yanıtların doğrusallığını belirlemek için on altı öncelikli PAH'ı içeren PAH-Mix 9 çözeltisi kullanılarak sekiz konsantrasyon seviyesinde (1,00, 2,00, 5,00, 10,0, 25,0, 50,0, 100,0 ve 250,0 µg/L) ve onbir OCP'i ve yedi öncelikli PCB'i içeren özel karışım olarak hazırlanan karışım çözeltisinden seyreltilerek dokuz konsantrasyon seviyesinde (1,00, 2,00, 5,00, 10,0, 25,0, 50,0, 100,0, 250,0 ve 500,0 µg/L) kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. Tablo 4'te PAH, PCB ve OCP analitleri için kalibrasyon eğrilerinin denklemleri ($y=ax+b$ notasyonu), korelasyon katsayısı (R^2) değerleri, çalışma aralığı, LOD ve LOQ sonuçları detaylı olarak sunulmuştur. Doğrusallık aralığının değerlendirilmesinde, Ferreira vd. [23], yaptıkları çalışmada, bir grafiğin R^2 'sinin 0,99'a eşit veya daha büyük olmasının doğrusal regresyon olarak iyi doğrusallığa sahip olduğunu ifade etmektedir. Buna göre, PAH'ların kalibrasyon eğrileri 0,9957 ile 0,9995 arasında değişirken, PCB'lerin kalibrasyon eğrileri 0,9973 ile 0,9982 arasında oluşmuştur. OCP'lerin kalibrasyon eğrileri ise 0,9956 ile 0,9989 arasında değişmektedir. Kalibrasyon eğrilerinin tamamının R^2 'si 0,995'ten büyüktür. Anlaşılabileceği gibi, tüm kalibrasyon eğrileri oldukça iyi bir

doğrusallığa sahiptir. Geri kazanım hesaplaması yapılan spike edilmiş sediman örneklerinde PAH'ların IS geri kazanımı %78,49 ile %87,26 arasında değişmiştir. Yine aynı örneklerde PCB'lerin ve OCP'lerin IS geri kazanımları sırasıyla %74,77-82,39 ve %73,44-89,25 arasında olmuştur. IS'lerin ortalama geri kazanımları %70'in üzerinde olduğu için, GC-MS/MS'de elde edilen sonuçlara geri kazanım faktörleri ile müdahale edilmedi, sonuçlar orijinal halleri ile sunulmuştur. Kalibrasyon eğrilerinin hazırlandığı çözümlerindeki IS'lerin miktarları, sediman örneklerinde ölçülen miktarlarla paralellik göstermektedir. Analiz yöntemin hassasiyeti için yöntem sınırlarının (LOD ve LOQ) hesaplanması, daha önce yapılan çalışmalarda [24-27] belirtildiği gibi kromatogramdaki ortalama gürültü değerinden gerçekleştirilmiştir. Tablo 4'e göre, PAH'lar için LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,019-0,054 ng/g ve 0,064-0,181 ng/g aralıklarında gerçekleşmiştir. PCB'ler için ise LOD ve LOQ değerleri 0,002-0,006 ng/g ve 0,007-0,021 ng/g aralığında değişirken, OCP'ler için bu değerler 0,001-0,028 ng/g ve 0,004-0,095 aralığında değişmiştir.

3.2. Yüzey Sedimanlarındaki Pah, Pcb Ve Ocp'lerin Konsantrasyonları

(Concentrations of Pahs, Pcb and Ocps in Surface Sediments)

Çalışma kapsamında, Tekirdağ iline içme suyu sağlayan Naipköy barajı, Türkmenli Göleti, Yazır Göleti ve Şarköy Göletinden alınan yüzey sediman örneklerinde GC-MS/MS kullanılarak PAH, PCB ve OCP konsantrasyonları ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 5'te sunulmuştur. On altı PAH, EPA Metod 610'a dahil edilenlerdir. Genel olarak, sediman örneklerinin tamamında tüm PAH'lar tespit edilmiştir. Örnekleme noktalarındaki toplam PAH konsantrasyonları 20,56 ng/g (T5) ile 124,4 ng/g (T4) arasında değişmektedir. Dört örnekleme yerinden alınan örneklerin kendi içinde ortalaması alınarak değerlendirildiğinde, Türkmenli göletinden alınan sediman örneklerinin (T3 (58,03 ng/g)-T4 (124,4 ng/g)) toplam PAH konsantrasyonu Naipköy barajı ve Yazır göletinden alınan örneklerin toplam PAH konsantrasyonundan 3,5 kat, Şarköy göletinden alınan örneklerinin toplam PAH konsantrasyonundan ise 2 kat daha fazladır. Bu durumun sebebi olarak, şu anda aktif olmayan fakat geçmişte kirlilik oluşturmuş olan Angus çiftliği, Devlet Hava Meydanları İşletmesi Tekirdağ Çorlu Havalimanı ve gölet yakınında bulunan yerleşim yerleri/karayolları düşünülmektedir [22]. Ayrıca, Bemanikharanagh vd. göre [28], PAH kirlilik durumu şu şekilde kategorize edilebilir: (i) düşük kirlilik (<100 ng/g), (ii) orta derecede kirlilik (101-1000 ng/g), (iii) çok kirlilik (1001-5000 ng/g) ve (iv) çok yüksek derecede kirlilik (> 5000 ng/g). Bu kriterlere göre, T4 örnekleme noktası hariç, diğer tüm örnekleme noktalarından PAH kirliliği düşük seviyededir. T4 örnekleme noktası orta derecede PAH kirliliğine sahiptir. Örnekler bireysel PAH bileşikleri bakımından incelendiğinde, sırasıyla Naftalen, Fenantren, Floranten, Piren, Benzo(b)floranten, Krizen ve Floren baskın PAH bileşikleridir. T2 sediman örneği hariç, diğer tüm sediman örneklerinde Naftalen baskın durumdadır ve konsantrasyonu 6,929 ng/g (T2) ile 72,67 ng/g (T4) aralığından tespit edilmiştir. T2 sediman örneğinde,

Tablo 4. PAH, PCB ve OCP analitleri için doğrusallık, çalışma aralığı, LOD, LOQ verileri
(Linearity, working range, LOD, LOQ data for PAH, PCB and OCP analytes)

Analitler	R ²	Kalibrasyon eğrisi denklemi	Çalışma aralığı (ng/g)	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	RSD (%)
PAH'lar						
Asenaften	0,9995	y = 7485,7x + 18614	1-250	0,031	0,104	5,96
Asenaftilen	0,9982	y = 13509x + 36926	1-250	0,035	0,118	4,49
Antrasen	0,9974	y = 32877x + 98624	1-250	0,027	0,091	3,72
Benz(a)antrasen	0,9988	y = 88236x + 392057	1-250	0,035	0,117	3,01
Benzo(a)piren	0,9988	y = 86865x + 118984	1-250	0,021	0,071	4,44
Benzo(b)floranten	0,9968	y = 84033x + 82384	1-250	0,028	0,094	4,19
Benzo(g,h,i)perilen	0,9991	y = 78110x + 166965	1-250	0,022	0,073	3,22
Benzo(k)floranten	0,9957	y = 65619x + 264862	1-250	0,026	0,088	6,91
Krizen	0,9959	y = 80867x + 295207	1-250	0,037	0,123	4,78
Dibenz(a,h)antrasen	0,9971	y = 79472x + 148582	1-250	0,019	0,064	5,66
Floranten	0,9964	y = 77260x + 332249	1-250	0,035	0,116	3,04
Floren	0,9997	y = 24102x + 68870	1-250	0,030	0,101	3,21
Indeno (1,2,3-c,d)piren	0,9965	y = 78661x + 163223	1-250	0,031	0,103	6,60
Krizen-d ₁₂ *	-	-	200	-	-	7,19
Asenaften-d ₁₀ *	-	-	200	-	-	2,98
Naftalen-d ₈ *	-	-	200	-	-	4,58
Perilen-d ₁₂ *	-	-	200	-	-	3,31
Fenantren-d ₁₀ *	-	-	200	-	-	3,82
Naftalen	0,9977	y = 18473x + 46923	1-250	0,054	0,181	8,09
Fenantren	0,9970	y = 41375x + 118032	1-250	0,027	0,091	4,71
Piren	0,9981	y = 87124x + 347089	1-250	0,022	0,073	5,52
OCP'ler						
Aldrin	0,9981	y = 5425,1x - 12765	1-500	0,018	0,060	5,02
DDD p,p	0,9987	y = 78623x - 340103	1-500	0,022	0,074	3,94
DDE p,p	0,9962	y = 51082x - 134589	1-500	0,028	0,095	5,65
DDT p,p	0,9984	y = 54453x - 273566	1-500	0,022	0,073	3,79
Dieldrin	0,9981	y = 4252,9x - 16195	1-500	0,019	0,064	5,43
Endrin	0,9976	y = 4544,9x - 25320	1-500	0,014	0,047	4,92
HCH alfa	0,9983	y = 22504x - 40441	1-500	0,028	0,094	4,66
HCH beta	0,9989	y = 18530x - 66906	1-500	0,007	0,022	3,98
HCH delta	0,9977	y = 15348x - 41914	1-500	0,003	0,010	5,48
HCH gamma lindan	0,9981	y = 16992x - 23843	1-500	0,010	0,034	4,82
Heptaklor	0,9956	y = 23886x - 37681	1-500	0,001	0,004	7,99
PCB'ler						
PCB 101	0,9973	y = 34110x - 112996	1-500	0,004	0,014	6,77
PCB 118	0,9982	y = 37391x - 126955	1-500	0,003	0,008	5,39
PCB 153	0,9984	y = 24571x - 51785	1-500	0,006	0,020	3,11
PCB 138	0,9978	y = 34465x - 115046	1-500	0,006	0,021	4,62
PCB 180	0,9976	y = 21689x - 78067	1-500	0,004	0,013	5,93
PCB 198*	-	-	25	-	-	7,72
PCB 28/31	0,9986	y = 131910x - 361608	1-500	0,003	0,010	8,41
PCB 29*	-	-	25	-	-	8,38
PCB 52	0,9982	y = 43449x - 79139	1-500	0,002	0,007	7,09

RSD: Bağıl Standart Sapma

Fenantren en yüksek konsantrasyona (9,826 ng/g) sahip PAH bileşimidir. Buna ek olarak, EPA (2008) [29] tarafından, Benz(a)antrasen, Benzo(b)floranten, Benzo(k)floranten, Benzo(a)piren, Dibenz(a,h)antrasen ve Indeno (1,2,3-c,d)piren PAH bileşiklerinin insanlar üzerinde yüksek kanserojen etkiye sahip olduğu bildirilmiştir.

Örneklerden tespit edilen baskın PAH bileşikleri arasında, bu 7 bileşikten sadece benzo(b)floranten bileşiğinin olması insan sağlığı açısından olumlu bir durumdur. Yüksek molekül ağırlıklı (HMW) PAH bileşikler 6,393 ng/g (T5) ile 22,83 ng/g (T3) arasında değişen konsantrasyonlara sahipken, daha baskın olduğu belirlenen düşük molekül

Tablo 5. Yüzeysel sediman örneklerindeki PAH, PCB ve OCP'lerin miktarı (ng/g kuru ağırlık)
(Amount of PAHs, PCBs and OCPs in surface sediment samples (ng/g dry weight))

Kodu	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
PAH'lar (ng/g kuru ağırlık)								
Asenaften	0,135	0,112	0,353	1,046	0,202	0,118	0,166	0,233
Asenaften	0,179	0,269	1,009	0,884	0,280	0,277	0,616	0,397
Antrasen	0,199	0,419	0,398	1,085	0,139	0,393	0,353	0,457
Benz(a)antrasen	0,309	0,332	1,233	1,894	0,246	0,471	1,088	1,255
Benzo(a)piren	0,357	0,325	1,321	1,665	0,234	0,490	1,233	1,119
Benzo(b)floranten	1,458	1,441	3,656	5,319	1,380	1,738	3,304	4,184
Benzo(g,h,i)perilen	0,757	0,707	1,708	2,559	0,400	0,946	1,881	2,143
Benzo(k)floranten	0,328	0,377	1,125	1,797	0,156	0,491	1,290	1,240
Krizen	1,049	1,077	2,822	4,285	1,236	1,202	2,212	2,708
Dibenz(a,h)antrasen	0,231	0,156	0,417	0,246	0,174	0,231	0,176	0,233
Floranten	1,796	5,643	4,536	5,680	1,236	2,924	2,880	3,590
Floren	0,390	0,638	2,258	6,720	0,546	0,609	1,610	1,709
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,767	0,721	1,826	2,760	0,447	0,950	1,951	1,849
Naftalen	8,032	6,929	22,51	72,67	11,31	9,26	17,32	15,45
Fenantren	4,382	9,826	8,674	10,38	1,685	5,413	2,444	2,557
Piren	1,429	3,177	4,186	5,397	0,885	2,555	2,503	3,228
LMW PAH	13,32	18,19	35,20	92,79	14,16	16,07	22,51	20,80
HMW PAH	8,481	13,96	22,83	31,60	6,393	12,00	18,52	21,55
Σ PAH	21,80	32,15	58,03	124,4	20,56	28,07	41,03	42,35
OCP'ler (ng/g kuru ağırlık)								
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
DDD p,p	0,0512	0,0796	0,1312	0,2130	0,0252	0,0424	0,1036	0,1142
DDE p,p	0,2830	0,2142	0,5816	1,0716	0,0830	0,1626	0,4276	0,5306
DDT p,p	0,6912	1,7444	0,5568	1,0440	0,3986	0,7278	6,1458	7,0022
Dieldrin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,1008
Endrin	0,1148	0,0772	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,1470	<LOD
HCH alfa	0,1500	0,3792	0,3122	0,2720	0,1544	0,2894	0,1006	0,1080
HCH beta	0,0432	0,1000	0,0618	0,0784	0,0222	0,0670	0,0278	0,0360
HCH delta	0,0224	0,0608	0,0952	0,0182	0,0168	0,0604	0,0064	0,0082
HCH gamma lindan	0,0482	0,1206	0,0780	0,0268	0,0098	0,0930	0,0172	0,0184
Heptaklor	0,0036	0,0058	0,0070	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Σ OCP	1,4076	2,7818	1,8238	2,7240	0,7100	1,4426	6,9760	7,9184
PCB'ler (ng/g kuru ağırlık)								
PCB 101	0,0160	0,0264	0,0452	0,0322	0,0186	0,0300	0,0176	0,0304
PCB 118	0,0152	0,0100	0,0310	0,0272	0,0118	0,0134	0,0150	0,0164
PCB 153	0,0216	0,0392	0,0924	0,0408	0,0246	0,0462	0,0358	0,0996
PCB 138	0,0292	0,0264	0,0966	0,0408	0,0296	0,0402	0,0322	0,1108
PCB 180	0,0164	0,0188	0,0994	0,0330	0,0126	0,0266	0,0212	0,0964
PCB 28/31	0,0170	0,0182	0,0358	0,0622	0,0122	0,0192	0,0134	0,0154
PCB 52	0,0158	0,0226	0,0270	0,0170	0,0108	0,0210	0,0134	0,0142
Σ PCB	0,1312	0,1616	0,4274	0,2532	0,1202	0,1966	0,1486	0,3832

(LMW) PAH bileşikleri PAH bileşikleri 13,32 ng/g (T1) ile 92,79 ng/g (T4) aralığında değişmektedir. LMW PAH bileşikleri 2-3 kaynaşmış halkaya sahiptir ve uçucudur ve suda 4-6 halkalı HMW PAH bileşiklerinden daha fazla çözünür, bu da onları alım ve bozunma için biyolojik olarak kolayca kullanılabilir hale getirir. HMW PAH'lar daha yoğun, daha kararlı ve lipofiliktir, bu nedenle sedimanlara

adsorbe olma eğilimindedirler ve uzun süre adsorbe kalırlar [30]. PCB konjenerleri, ticari PCB karışımlarındaki ağırlıklarından dolayı genellikle çevresel örneklerde bulunur [31]. PCB'ler arasında pentaklorobenzen (PeCB) ve heksaklorobenzen (HCB) bulunur ve bu maddeler 20. yüzyılın ortalarından itibaren ticari kimyasal üretiminden pestisitlere kadar tüm proseslerde ara ürün olarak

kullanılmaktadırlar. Ekosistemler ve insan sağlığı için son derece tehlikeli olan bazı PCB'ler dünya çapında onlarca yıldır yasaklansa da, yine de çevrede tespit edilmektedir [10]. Suda bulunan PCB'ler sedimanlar ve diğer organik maddeler üzerinde adsorbe edilir; deneysel ve izleme verileri, sediman ve askıda kalan maddelerdeki PCB konsantrasyonlarının ilişkili su sütunlarından daha yüksek olduğunu göstermiştir. PCB'lerin çevresel yükünün çoğunun suda yaşayan tortularda olduğu tahmin edilmektedir [32]. Çoğu çevresel izleme çalışmasında gösterge PCB'ler olarak PCB 28, 52, 101, 138, 153 ve 180 takip edilmektedir. OCP'ler ise böcek ve mantar öldürücü özellikleri sebebiyle, dünya genelinde özellikle tarım alanlarında uzun yıllar kullanılmıştır. Çevre ve insan sağlığı üzerine toksik etkileri belirlendikten sonra, ülkelere göre üretim ve tüketimleri sınırlanmış ya da yasaklanmıştır. OCP'ler Atmosferle uzun mesafelere taşınabilmekte ve kararlı yapıları ve lipofil özellikleri nedeniyle biyoakümülyasyon ile besin zinciri boyunca taşınmaktadır [33]. Yüzey sedimanı örneklerinde yapılan OCP ve PCB analizlerine ait sonuçları Tablo 5'de verilmiştir. Toplam OCP konsantrasyonu 0,710 ng/g (T5) - 7,918 ng/g (T8) aralığında değişirken, toplam PCB konsantrasyonu 0,120 (T5) - 0,383 (T8) ng/g aralığında bulunmuştur. En düşük toplam OCP ve PCB konsantrasyonu Yazır göletinde T5 noktasından alınan sediman örneğinde bulunmuştur. Şarköy göletinden alınan sediman örneklerinin toplam OCP konsantrasyonu (T7 (6,9760 ng/g)-T8 (7,9184 ng/g)) diğer baraj/göletlerden alınan sediman örneklerinden 3-5 kat daha fazladır. Bu durumun sebebi olarak, gölet çevresindeki tarımsal faaliyetlerde pestisit kullanımı olduğu düşünülmektedir. Bu düşünce, tüm sediman örneklerinde ve OCP bileşiklerinde en yüksek konsantrasyona sahip olan DDT p,p (6,1458-7,0022 ng/g) (böcek-haşere öldürücü) maddesinin varlığı ile desteklenmektedir. Örneklerde en baskın OCP bileşikler sırasıyla DDT p,p, DDE p,p ve HCH alfa olurken, aynı örneklerde PCB 153, 138 ve 180 en yüksek tespit edilen PCB konjeneleridirler.

Bu çalışmadaki göl yüzey sedimanlarında ölçülen toplam PAH, PCB ve OCP konsantrasyonları ile dünyanın ve Türkiye'nin farklı bölgelerindeki benzer yerlere ilişkin önceki çalışmalarda verilen ilgili konsantrasyonlar birlikte Tablo 6'da sunulmuştur. Toplam OCP ve PCB sonuçları, dünyanın ve Türkiye'nin yüzey sedimanlarındaki diğer birçok yerine göre oldukça düşüktür.

Aynı durum, toplam PAH sonuçları için geçerli değildir. Bu çalışmadaki yüzey sedimanlarının toplam PAH sonuçları, Clyde nehri (İngiltere) [35], Gao-Ping nehri (Tayvan) [39], Malezya'daki nehir ve haliç [40], Daliao ve Guan nehirleri (Çin) [41, 42], ve Hooghly lagününün (Hindistan) [12] yüzey sedimanlarından ciddi boyutlarda düşük olmasına rağmen, Proxim nehri (Brezilya) [36], Lagos lagün (Nijerya) [37] ve sanayi ve insan faaliyetlerinin yoğun olduğu Hindistan'ın Cochin nehrinin [38] yüzey sedimanlarından daha yüksektir.

3.3. Teşhis Analizi ile Pah'ların Kaynak Tanımlaması (Source Identification of Pahs by Diagnostic Analysis)

PAH bileşiklerinin moleküler oranları, çevrede PAH kaynaklarının tanımlanmasında kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Kaynaklar, örnekleme yapılan yerde baskın olan odun-kömür yakılması (pirojenik) veya motor yakıtlarının yanması (petrojenik) gibi insan faaliyetlerinin türlerine bağlıdır. Pirojenik faaliyetlerin sonucunda asenaften, antrasen gibi LMW PAH bileşikler ortaya çıkarken, dibenz(a,h)antrasen ve krizen gibi dört ve daha fazla benzen halkası içeren HMW PAH bileşikler ise petrojenik aktiviteler sonucunda oluşmaktadır [45]. Bu çalışma kapsamında kullanılan moleküler oranlar ve yüzey sedimanlarında ölçülen PAH bileşiklerinden elde edilen sonuçlar Tablo 7'de verilmiştir. Naipköy Barajı, Türkmenli Göleti ve Yazır Göletinden alınan sediman örneklerinde ölçülen PAH bileşikler LMW/HMW, Fenantren/Antrasen, Benzo(b)floranten/Benzo(a)piren ve Benzo(k)floranten

Tablo 6. Literatürdeki sediman örneklerinde PAH, PCB ve OCP'lerin miktarları (ng/g kuru ağırlık)
(Amounts of PAHs, PCBs and OCPs in sediment samples in the literature (ng/g dry weight))

Konum	Ülke	∑PAH'lar (ng/g)	∑PCB'ler (ng/g)	∑OCP'ler (ng/g)	Kaynak
New York Niagara nehri	ABD	NA	1,70-124,6	NA	[34]
Clyde nehri	İngiltere	630-23711	5,2-129,9	NA	[35]
Proxim nehri	Brezilya	0,002-0,028	NA	NA	[36]
Lagos lagün	Nijerya	1,49-5,89	ND-6,41	NA	[37]
Cochin nehri	Hindistan	0,19-141,2	NA	NA	[38]
Gao-Ping nehri	Tayvan	8-356	NA	NA	[39]
Nehir ve haliç	Malezya	4-924	NA	NA	[40]
Daliao nehri	Çin	59-1177	NA	NA	[41]
Guan nehri	Çin	43-169	NA	NA	[42]
Hooghly lagün	Hindistan	3,26-628,6	0,28-7,72	0,39-19,14	[12]
Kızılırmak River	Türkiye	NA	3,11-170,8	5,70-715	[43]
Bafa gölü	Türkiye	NA	14,2-33	1,1-3,6	[44]
Tekirdağ baraj gölü/gölet	Türkiye	20,56-124,4	0,12-0,43	0,710-7,918	Bu çalışma

NA: Mevcut değil, ND: Ölçüm limitlerinin altında

Tablo 7. PAH kaynaklarının teşhisinde kullanılan oranlar ve Yüzeysel sediman örneklerindeki sonuçları
(Ratios used in the identification of PAH sources and their results in surface sediment samples)

Parametre/Kod	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	Atanan değer aralığı	PAH kaynağı	Kaynak
LMW/ HMW	1,57	1,30	1,54	2,94	2,22	1,34	1,22	0,97	<1 >1	Pirojenik Petrojenik	[49]
Fenantren/Antrasen	21,97	23,45	21,77	9,56	12,09	13,79	6,92	5,60	<10 >10	Pirojenik Petrojenik	[50]
Benzo(b)floranten/ Benzo(a)piren	4,08	4,44	2,77	3,19	5,90	3,55	2,68	3,74	<0,5 >0,5	Pirojenik Petrojenik	[51]
Benzo(k)floranten/ Benzo(a)piren	0,92	1,16	0,85	1,08	0,67	1,00	1,05	1,11	<0,5 >0,5	Pirojenik Petrojenik	[51]
Antrasen/ Antrasen+Fenantren	0,044	0,041	0,044	0,095	0,076	0,068	0,126	0,152	<0,1 >0,1	Pirojenik Petrojenik	[52]
Benz(a)antrasen/ Benz(a) Antrasen +Krizen	0,23	0,24	0,30	0,31	0,17	0,28	0,33	0,32	<0,2 >0,35	Petrojenik Yanma Petrojenik	[53]
Floranten/ Floranten+Piren	0,56	0,64	0,52	0,51	0,58	0,53	0,54	0,53	<0,4 0,4–0,5 >0,5	Fosil yakıt yanma Odun kömür yanma	[54]

/Benzo(a) piren oranlarına göre petrojenik; Antrasen/ Antrasen +Fenantren, Benz(a)antrasen/ Benz(a)antrasen +Krizen ve Floranten/Floranten+Piren oranlarına göre odun/kömür yanmasından ötürü pirojenik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Bu üç içme suyu sağlayan baraj/göletlerden elde edilen tüm oranlar bir arada düşünüldüğünde, PAH bileşiklerinin kaynağının daha çok petrojenik kaynaklı olduğu bulunmuştur. Şarköy Göleti, yakınında küçük bir yerleşim yeri/tarım arazileri bulunması ve yanından D555 karayolunun geçmesi sebebiyle pirojenik ve petrojenik kaynaklardan belirli oranlarda etkilenmektedir. Şarköy Göletindeki T7 örnekleme noktası alınan sediman örneğindeki PAH'lar LMW/HMW, Antrasen /Antrasen +Fenantren, Benzo(b)floranten /Benzo(a)piren ve Benzo(k)floranten/Benzo(a)piren oranlarına göre petrojenik kaynaklı; Fenantren/Antrasen ve Floranten/Floranten+Piren oranlarına göre pirojenik kaynaklıdır. T8 örnekleme noktası içinse, T7'den tek farklı durumu PAH bileşiklerinin kaynağının LMW/HMW oranına göre pirojenik olmasıdır. Genel olarak hesaplanan tüm moleküler oranlara göre Şarköy Göletinden alınan sediman örneklerindeki PAH bileşikleri diğer örnekleme noktalarına göre daha fazla petrojenik kaynaklı olduğu görülmüştür. Bu, yüzeysel sedimentlerdeki PAH'larla ilgili yayımlanmış birçok çalışma ile uyumludur [46-48].

3.4. Pah, Pcb ve Ocp'lerin Sediment Kalitesine Etkileri (Effects of Pahs, Pcb's And Ocp's on Sediment Quality)

Sediman toksisitesi, sedimanların suda yaşayan organizmalar üzerindeki olumsuz etkilerinin değerlendirilmesi ve ortaya konulmasında kullanılmaktadır. Tatlı veya tuzlu su sedimanlarının kirlenmesi, hem bentik hem de pelajik sucul organizmalar için potansiyel olarak zararlı olabilir ve bu nedenle sucul ekosistemler üzerinde olumsuz etkilere sahip olabilir. Kirlenmeler, sucul yaşam için doğrudan toksik olabilir veya besin zincirinde

biyoakümülyasyon için kontaminasyon kaynağı olabilir. Sedimanlardaki kirlenici madde konsantrasyonu, üstteki sudan birkaç kat daha büyük olabilir ve bu nedenle su kalitesi ölçümleri tortu kalitesinden büyük ölçüde farklı olabilir [55]. Sediman kalitesinin ölçülmesine yönelik kimyasal, biyolojik ve ekolojik yöntemler geliştirilmiştir; bununla birlikte, her yöntemin kusurları vardır [56]. Bu çalışma kapsamında baraj/göletlerden alınan sedimanlardaki PAH, PCB ve OCP'lerin potansiyel ekolojik toksik etkileri belirlemek ve değerlendirmek için, Long vd. [57] tarafından geliştirilmiş olan ve Amerika Birleşik Devletleri'nin Ulusal Okyanus ve Atmosfer İdaresi (NOAA) tarafından tablolaştırılmış [58] eşik etki seviyesi (TEL), olası etki seviyesi (PEL), etki aralığı-düşük (ERL) ve etki aralığı-medyan (ERM) eşiklerini içeren Sediman Kalite Kılavuzu (SQG) kullanılmıştır. Bu PAH, PCB ve OCP'lerin konsantrasyonları ve karşılık gelen SQG'ler Tablo 8'de gösterilmektedir. Örneklerdeki PAH, PCB ve OCP'lerin seviyelerinin hiçbiri, su organizmalarında toksik etkilerin sıklıkla meydana geldiği kirlenici seviyesi olan ERM değerlerini geçmedi [57, 59]. Özellikle, örnekleme yapılan yerlerdeki bireysel PAH'ların konsantrasyonunun ERL değerlerinin altında kalması, PAH'ların olumsuz biyolojik etkilerinin örnekleme yapılan yerlerde nadiren meydana geleceğini ve sınırlı toksik etkiye sahip olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, Naftalen (sadece T4 için) TEL ve PEL değerleri arasındaydı (Tablo 8), bu da suda yaşayan organizmalar üzerinde olumsuz biyolojik etkilerin meydana gelebileceğini işaret etmektedir [60]. Ancak, T2, T4, T7 ve T8 noktalarının DDT p,p konsantrasyon değerleri ERL-ERM değerleri arasında olup, T2 ve T4'nın noktalarının DDT p,p konsantrasyonu TEL değerini, T7 ve T8 noktalarında ise PEL değerini aşmaktadır. Bu sonuç, sucul organizmalar için önemli toksik bir risk sergilemektedir. Son olarak, HCH gamma lindan konsantrasyonlarının TEL ve PEL değerlerinden 9-10 kat düşük olması da sediman toksisitesi açısından önemli bir durumdur.

Tablo 8. PAH, PCB ve OCP'lerin konsantrasyonlarının sediman kalite kriterleriyle karşılaştırılmasıyla risk değerlendirmesi

(Risk assessment by comparing concentrations of PAHs, PCBs and OCPs with sediment quality criteria)

PAH'lar (ng/g kuru ağırlık)	Ölçülen Konsantrasyonlar		SQG [57, 59]			
	Minimum	Maksimum	ERL	ERM	TEL	PEL
Asenaften	0,11	1,05	16	500	6,71	88,9
Asenaften	0,18	1,01	44	640	5,87	128
Antrasen	0,14	1,09	85,3	1100	46,9	245
Benz(a)antrasen	0,25	1,89	261	1600	31,7	385
Benzo(a)piren	0,23	1,66	430	1600	31,9	782
Benzo(b)floranten	1,38	5,32	320	1880	-	-
Benzo(g,h,i)perilen	0,40	2,56	430	1600	-	-
Benzo(k)floranten	0,16	1,80	280	1620	-	-
Krizen	1,05	4,28	384	2800	57,1	862
Dibenz(a,h)antrasen	0,16	0,42	63,4	260	6,22	135
Floranten	1,24	5,68	600	5100	111	2355
Floren	0,39	6,72	19	540	21,2	144
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,45	2,76	-	-	-	-
Naftalen	6,93	72,67	160	2100	34,6	391
Fenantren	1,69	10,38	240	1500	41,9	515
Piren	0,88	5,40	665	2600	53	875
LMW PAH	13,3	92,8	552	3160	-	-
HMW PAH	6,4	31,6	1700	9600	-	-
ΣPAH	20,6	124,4	4022	44792	-	-
OCP'ler (ng/g kuru ağırlık)						
Aldrin	<LOD	<LOD	-	-	-	-
DDD p,p	0,03	0,21	2	20	3,54	8,51
DDE p,p	0,08	1,07	2,2	27	1,42	6,75
DDT p,p	0,40	7,00	1	7	1,19	4,77
ΣDDD, DDE, DDT	0,51	7,65	3,89	46,1	7	4450
Dieldrin	0,10	0,10	0,02	8	2,85	6,67
Endrin	0,08	0,15	-	-	2,67	62,4
HCH alfa	0,10	0,38	-	-	-	-
HCH beta	0,02	0,10	-	-	-	-
HCH delta	0,01	0,10	-	-	-	-
HCH gamma lindan	0,01	0,12	-	-	0,94	1,38
Heptaklor	0,00	0,01	-	-	-	-
ΣOCP	1,22	15,57	-	-	-	-
PCB'ler (ng/g kuru ağırlık)						
PCB 101	0,02	0,05	-	-	-	-
PCB 118	0,01	0,03	-	-	-	-
PCB 153	0,02	0,10	-	-	-	-
PCB 138	0,03	0,11	-	-	-	-
PCB 180	0,01	0,10	-	-	-	-
PCB 28/31	0,01	0,06	-	-	-	-
PCB 52	0,01	0,03	-	-	-	-
ΣPCB	0,12	0,43	22,7	180	34,1	277

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, Türkiye'nin önemli sanayi ve liman şehirlerinden biri olan Tekirdağ iline içme suyu sağlayan Naipköy barajı, Türkmenli Göleti, Yazır Göleti ve Şarköy Göletlerinden alınan yüzey sedimanlarının kalıcı ve kalıcı olmayan organik kirleticilerinin (PAH, PCB ve OCP) seviyeleri (ng/g) yüksek hassasiyetli GC-MS/MS kullanılarak belirlenmiş, çıkan sonuçlara göre teşhis analizi

ile olası PAH kaynakları ortaya konmuş ve SQG standartlarına göre sediman kalitesinin ekolojik risk değerlendirmesi yapılmıştır. Sediman örneklerinin ölçümlerinde on altı PAH için sekiz konsantrasyon seviyesinde (1,00-250,0 µg/L) ve onbir OCP'i ve yedi öncelikli PCB'i için ise dokuz konsantrasyon seviyesinde (1,00-500,0 µg/L) kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrilerinin tamamının R²'si 0,995'ten büyük olduğu için oldukça iyi bir doğrusalığa (PAH: 0,9957-

0,9995; PCB: 0,9973-0,9982; OCP: 0,9956-0,9989) sahiptir. Ölçüm çalışmaları öncesinde örneklere uygulanan ön işlemler sonuçların doğruluğu açısından kritik öneme sahiptir. Geri kazanım hesaplaması yapılan spike edilmiş sediman örneklerinde IS'lerin (PAH: %78,49-87,26; PCB: %74,77-82,39; OCP: %73,44-89,25) ortalama geri kazanımları %70'in üzerindedir. Örnekleme noktalarındaki toplam PAH konsantrasyonları 20,56 ng/g (T5) ile 124,4 ng/g (T4) arasında değişmektedir. Örnekler bireysel PAH bileşikler bakımından incelendiğinde, sırasıyla Naftalen, Fenantren, Floranten, Piren, Benzo(b)floranten, Krizen ve Floren baskın PAH bileşikleridir. T2 sediman örneği hariç, diğer tüm sediman örneklerinde Naftalen baskın durumdadır ve konsantrasyonu 6,929 ng/g (T2) ile 72,67 ng/g (T4) aralığından tespit edilmiştir. Toplam OCP konsantrasyonu 0,710 ng/g (T5) -7,918 ng/g (T8) aralığında değişirken, toplam PCB konsantrasyonu 0,120 (T5) -0,383 (T8) ng/g aralığında bulunmuştur. Örneklerde en baskın OCP bileşikler sırasıyla DDT p,p, DDE p,p ve HCH alfa olurken, aynı örneklerde PCB 153, 138 ve 180 en yüksek tespit edilen PCB konjeneleridirler. PAH'ların kaynak tanımlaması PAH bileşiklerinin moleküler oranları kullanılarak yapılmıştır. Hesaplanan tüm moleküler oranlar bir arada düşünüldüğünde, sediman örneklerindeki PAH bileşiklerinin kaynağının daha çok petrojenik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Örneklerdeki PAH, PCB ve OCP'lerin seviyelerinin hiçbiri, su organizmalarında toksik etkilerin sıklıkla meydana geldiği kirletici seviyesi olan ERM değerlerini geçmemiştir. Özellikle, örnekleme yapılan yerlerindeki bireysel PAH'ların konsantrasyonunun ERL değerlerinin altında kalması, PAH'ların olumsuz biyolojik etkilerinin örnekleme yapılan yerlerde nadiren meydana geleceğini ve sınırlı toksik etkiye sahip olabileceğini göstermektedir. T2, T4, T7 ve T8 noktalarının DDT p,p konsantrasyon değerleri ERL-ERM değerleri arasında olup, T2 ve T4'nın noktalarının DDT p,p konsantrasyonu TEL değerini, T7 ve T8 noktalarında ise PEL değerini aşmaktadır. Bu sonuç, sucul organizmalar için önemli toksik bir risk sergilemektedir.

TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazar, PAH, PCB ve OCP'lerin analizi, sediman örneklerinin ön işlemleri ve makale yazım aşamasında sağladıkları sonsuz destek, nazik öneriler ve yardımları için Beyza YÜCE, Ertuğrul ASLAN ve Barış GÜZEL'e teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Botwe B.O., Kelderman P., Nyarko E., Lens P.N.L., Assessment of DDT, HCH and PAH Contamination and Associated Ecotoxicological Risks in Surface Sediments of Coastal Tema Harbour (Ghana), *Mar. Pollut. Bull.* 115, 480-488, 2017.
2. Kanzari F., Syakti A.G., Asia L., Malleret L., Mille G., Jamoussi B., Abderrabba M., Doumenq P., Aliphatic Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine, and

- Organophosphorous Pesticides in Surface Sediments from The Arc River and The Berre Lagoon, France, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19, 559-576, 2012.
3. Başar H., Güzel B., Özer Erdoğan P., Tolun L., Determination of The Environmental Effects of Turkey's Marine Dredged Materials Prior To Beneficial Use: Commercial Ports & Fishery Harbours, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (4), 1063-1076, 2017.
4. Bersuder P., Smith A.J., Hynes C., Warford L., Barber J.L., Losada S., Limpenny C., Khamis A.S., Abdulla K.H., Le Quesne W.J.F., Lyons B.P., Baseline Survey of Marine Sediments Collected from The Kingdom of Bahrain: PAHs, PCBs, Organochlorine Pesticides, Perfluoroalkyl Substances, Dioxins, Brominated Flame Retardants and Metal Contamination, *Mar. Pollut. Bull.*, 161, 111734, 2020.
5. Guzel B., Basar H.M., Gunes K., Yeniso-y-Karakas S. Tolun L., Investigation of Topsoil Production from Marine Dredged Materials (DMs) In Turkey for Urban Landscaping Works, *Heliyon*, 5 (7), e0213, 2019.
6. Yılmaz A., Tolun L., Okay O.S., Pollution and Toxicity of Sediment in Potential Dredging Sites of the Marmara Sea, Turkey, *J. Environ. Sci. and Health, Part A*, 54 (12), 1206-1218, 2019.
7. Akdemir T., Dalgic G., The impact of the Marine Sewage Outfalls On the Sediment Quality: The Black Sea and The Marmara Case, *Saudi J. Biol. Sci.*, 28 (1), 238-246, 2021.
8. Başar H., Güzel B., Özer-erdogan P., Murat-Hocaoğlu S., Özel D., Ergenekon Ş., Tolun G., Deniz Dibi Tarama Malzemesinin Faydalı Kullanımı için Yıkama-Elementesi Tasarımı ve Yıkama-Elemente Prosesi Atıksuyunun Yönetimi, *Sakarya Uni. J. Sci.*, 22 (2), 735-747, 2018.
9. Eljarrata E., De La Cala A., Larrazabal D., Fabrellas B., Fernandez-Alba A.R., Borrull F., Marce R.M., Barcelo D., Occurrence of Polybrominated Diphenylethers, Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins, Dibenzofurans and Biphenyls in Coastal Sediments from Spain. *Environ. Pollut.*, 136, 493-501, 2005.
10. SC-POPs, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, [http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/ tabid/ 2232/ Default.aspx](http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx). Yayın tarihi 2009, Erişim tarihi Ekim 01, 2021.
11. Tandoğan B., Eker Şanlı G., Removal PCBs in soil using of H2O2 during UVA applications, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (2), 779-792, 2021.
12. Mitra S., Corsolini S., Pozo K., Audy O., Sarkar S.K., Biswas J.K., Characterization, Source Identification and Risk Associated with Polyaromatic and Chlorinated Organic Contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in The Surface Sediments of Hooghly Estuary, India, *Chemosphere*, 221, 154-165, 2019.
13. Erkul Ş., Eker Şanlı G., Determination of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Concentrations of Olive Groves in Spring Season, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 1003-1014, 2020.

14. Wang X., Chen L., Wang X., Lei B., Sun Y., Zhou J., Wu M., Occurrence, Sources and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban (Pudong) and Suburban Soils from Shanghai in China, *Chemosphere* 119, 1224-1232, 2015.
15. Eker G. Spatial Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Concentrations in Olive Grove Area Soils in Bursa, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 607-616, 2017.
16. Zhao Z., Jiang Y., Li Q., Cai Y., Hongbin Y., Zhang L., Zhang J., Spatial Correlation Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Sediments Between Taihu Lake and Its Tributary Rivers, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 142, 117-128, 2017.
17. Rabodonirina S., Net S., Ouddane B., Merhaby D., Dumoulin D., Popescu T., Ravelonandro P., Distribution of Persistent Organic Pollutants (PAHs, MePAHs, PCBs) in Dissolved, Particulate and Sedimentary Phases in Freshwater Systems, *Environ. Pollut.*, 206, 38-48, 2015.
18. Kueh C.S.W., Lam J.Y.C., Monitoring of Toxic Substances in The Hong Kong Marine Environment, *Mar. Pollut. Bull.*, 57, 744-757, 2008.
19. Choi H.G., Moon H.B., Choi M., Yu J. Monitoring of Organic Contaminants in Sediments from The Korean Coast: Spatial Distribution and Temporal Trends (2001-2007), *Mar. Pollut. Bull.*, 62, 1352-1361, 2011.
20. Aslı N.G., Modeling of Sediment Transport Processes in Alara, Turkey, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 545-553, 2016.
21. T.C. Tekirdağ Valiliği Çevre Ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Tekirdağ İli 2017 Yılı Çevre Durum Raporu ÇED ve Çevre İzinleri Şube Müdürlüğü, Çevre Yönetimi ve Çevre Denetimi Şube Müdürlüğü, 2-3, 2018.
22. Tekirdağ Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü (TESKİ), 2014 Faaliyet Raporu, ÇED ve Çevre İzinleri Şube Müdürlüğü, Çevre Yönetimi ve Çevre Denetimi Şube Müdürlüğü, 2015.
23. Ferreira J.A., Ferreira J.M.S., Talamini V., Facco J.F., Rizzetti T.M., Prestes O.D., Adaime M.B., Zanella R., Bottoli C.B.G., Determination of Pesticides in Coconut (*Cocos Nucifera* Linn.) Water and Pulp Using Modified QuEChERS and LC-MS/MS, *Food Chem.*, 213, 616-24, 2016.
24. Shrivastava A., Gupta V.B., Methods for the Determination of Limit of Detection and Limit of Quantitation of the Analytical Methods, *Chron. Young Sci.*, 2, 21-25, 2011.
25. Güzel B., Canlı O. Method Validation and Measurement Uncertainty of Possible Thirty Volatile Organic Compounds (VOCs) Presented in the Polyethylene Present in Bottled Drinking Waters Sold in Turkey, *J. Anal. Sci. & Tech.*, 11 (44), 1-17, 2020.
26. Güzel B., Canlı O., Öktem Olgun E, Gas Chromatography Method Validation Study for Sensitive and Accurate Determination of Volatile Aromatic Hydrocarbons (VAHs) in Water, *Cumhuriyet Sci. J.*, 39 (4), 970-982, 2018.
27. Güzel B., Canlı O., Applicability of Purge and Trap Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for Sensitive Analytical Detection of Naphthalene and Its Derivatives in Waters, *J. Mass Spectrom.*, 55, e4672, 2020.
28. Bemanikharanagh A., Bakhtiari A.R., Mohammadi J., Taghizadeh-Mehrjardi R., Characterization and Ecological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and n-alkanes in Sediments of Shadegan International Wetland, the Persian Gulf, *Mar. Pollut. Bull.*, 124, 155-170, 2017.
29. EPA, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) - EPA Fact Sheet, Washington, DC: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, 2008.
30. Benson N.U., Essien J.P., Asuquo F.E., Eritobor A.L., Occurrence and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Microlayer and Subsurface Seawater of Lagos Lagoon, Nigeria, *Environ. Monit. Assess.*, 186, 5519-5529, 2014.
31. Ezemonye L.I.N., Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Levels and Distribution in Ethiopie and Benin Rivers of the Niger Delta, Nigeria: Surface Water and Sediments, *Inter. J. Environ. Stud.*, 62, 491-504, 2005.
32. WHO, Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (Second Edition), Environmental Health Criteria 140. IPCS International Programme on Chemical Safety, World Health Organization, GENEVA, 683, 1993.
33. Covaci A., Gheorghe A., Hulea O., Schepens P., Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments and Biota From the Danube Delta, Romania, *Environ. Pollut.*, 140, 136-149, 2006.
34. Samara F., Tsai C.W., Aga D.S., Determination of Potential Sources of PCBs and PBDEs in Sediments of the Niagara River, *Environ. Pollut.*, 139, 489-497, 2006.
35. Vane C.H., Harrison I., Kim A.W., Assessment of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Surface Sediments of the Inner Clyde Estuary, UK, *Mar. Pollut. Bull.*, 54, 1287-1306, 2007.
36. Souza M.R.R., Santos E., Suzarte J.S., Carmo L.O., Frena M., Damasceno F.C., Alexandre M.R., Concentration, Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Poxim River Sediments, Brazil, *Mar. Pollut. Bull.*, 127, 478-483, 2018.
37. Benson N.U., Fred-Ahmadu O.H., Ekett S.I., Basil M.O., Adebowale A.D., Adewale A.G., Ayejuyo O.O., Occurrence, Depth Distribution and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Sediment Cores of Lagos Lagoon, Nigeria, *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 37, 101335, 2020.
38. Ramzi A., Habeeb K., Gireeshkumar T.R., Balachandran K.K., Jacob C., Chandramohanakumar N., Dynamics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Cochin Estuary, India, *Mar. Pollut. Bull.*, 114 (2), 1081-1087, 2017.

39. Doong R., Lin Y., Characterization and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contamination in Surface Sediment and Water from Gao-Ping River, Traiwan, *Water Res.*, 38, 1733-1744, 2004.
40. Zakaria M.P., Takada H., Tsutsumi S., Ohno K., Yamada J., Kouno E., Kumata H., Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A Widespread Input of Petrogenic PAHs, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1907-1918, 2002.
41. Maskaoui K., Zhou J.L., Hong H.S., Zhang Z.L., Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China, *Environ. Pollut.*, 118, 109-122, 2002.
42. He X., Pang Y., Song X., Chen B., Feng Z., Ma Y., Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of PAHs in Surface Sediments from Guan River Estuary, China, *Mar. Pollut. Bull.*, 80, 52-58, 2014.
43. Kuzukıran Ö., Filazi A., Arslan P., Yurdakök Dikmen B., Yazgan Tavşanoğlu Ü.N., Determination of Persistent Organic Pollutants in Water and Sediment Samples from Kızılırmak River, *Kocatepe Vet. J.*, 12 (4), 430-436, 2019.
44. Pazi I., Gönül L.T., Küçüksezgin F., Pesticide and PCB Residues in Biotic and Abiotic Environment in Lake Bafa, *Ege J. Fish. Aqua. Sci.*, 30 (4), 175-182, 2013.
45. Manoli E., Kouras A., Samara C., Profile Analysis of Ambient and Source Emitted Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Three Sites in Northern Greece, *Chemosphere*, 56 (9), 867-878, 2004.
46. Dudhagara D.R., Rajpara R.K., Bhatt J.K., Gosai H.B., Sachaniya B.K., Dave B.P., Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of PAHs in Historically Contaminated Surface Sediments at Bhavnagar Coast, Gujarat, India, *Environ. Pollut.*, 213, 338-346, 2016.
47. He J.J., Lu G.H., Ding J.N., Distribution, Sources and Risk Assessment of PAHs, PBDEs and PCBs in Surface Sediments from Northern Taihu Lake, *J. Environ. Health*, 30, 699-702, 2013.
48. Ontiveros-Cuadras J.F., Ruiz-Fernández A.C., Sanchez-Cabeza J.A., Sericano J., Pérez-Bernal L.H., Páez-Osuna F., Dunbar R.B., Mucciarone D.A., Recent History of Persistent Organic Pollutants (PAHs, PCBs, PBDEs) in Sediments from A Large Tropical Lake, *J. Hazard. Mater.*, 368, 264-273, 2019.
49. Zhang W., Zhang S., Wan C., Yue D., Ye Y., Wang X., Source Diagnostics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Road Runoff, Dust, Rain and Canopy Throughfall, *Environ. Pollut.*, 153 (3), 594-601, 2008
50. Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments and Mussels of the Western Mediterranean Sea, *Environ. Toxicol. and Chem.*, 17, 765-776, 1998.
51. El Deeb K.Z., Said T.O., El Nagggar M.H., Shreadah M.A., Distribution and Sources of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments, Fish and Bivalves of Abu Qir Bay (Egyptian Mediterranean Sea), *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 78, 373-379, 2007.
52. Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T.A., Hofmann T., Characterization and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in River Bank Soils, *Chemosphere*, 72 (10), 1594-1601, 2008.
53. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S., PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios As Indicators of PAH Source and Composition, *Organic Geochem.*, 33 (4), 489-515, 2002.
54. De La Torre-Roche R.J., Lee W.Y., Campos-Diaz S.I., Soil-Borne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of A Potential Problem in the United States/Mexico Border Region, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2-3), 946-958, 2009.
55. USEPA, Methods for Measuring the Toxicity and Bioaccumulation of Sediment-Associated Contaminants with Freshwater Invertebrates, Duluth: Office of Research and Development, EPA600/R-94/024, 1994.
56. Chapman P.M., Current Approaches to Developing Sediment Quality Criteria, *Environ. Toxicol. and Chem.*, 8, 589-599, 1989.
57. Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D., Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments, *Environ. Manag.*, 19, 81-97, 1995.
58. Buchman M.F., NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 1-38, 2008.
59. MacDonald D.D., Carr R.S., Calder F.D., Long E.R., Ingersoll C.G., Development and Evaluation of Sediment Quality Guidelines for Florida Coastal Waters, *Ecotoxicol.*, 5, 253-278, 1996.
60. FDEP, Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal waters, Florida Department of Environmental Protection, Vol I-Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines, Prepared for FDEP, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by MacDonald Environmental Sciences, Ltd., Ladysmith, British Columbia, Canada, 1994.

