

**SAMSUN VE ÇEVRESİNDEKİ  
İÇME SULARINDA POLİSİK LİK  
AROMATİK HİDROKARBONLARIN  
(PAH) KROMATOĞRAFİK  
YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

**BURCU BAĞCEVAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAMSUN VE ÇEVRESİNDEKİ İÇME SULARINDA POLİSİKLIK AROMATİK  
HİDROKARBONLARIN (PAH) KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ**

**BURCU BAĞCEVAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**AKADEMİK DANIŞMAN  
Doç. Dr. Ş. FATMA AYGÜN**

**SAMSUN - 2011**

T.C.

ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 09/09/2011 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Müberra ANDAÇ

Üye : Doç. Dr. Ş. Fatma Aygün ( Danışman )

Üye : Yrd. Doç. Dr. Behice YAVUZ ERDOĞAN

ONAY :

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2011

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

# SAMSUN VE ÇEVRESİNDEKİ İÇME SULARINDA POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH) KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLERLE TAYİNİ ÖZ

Bu çalışmada Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinin içme ve kullanma sularında 5 farklı PAH' ın tayin edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, Samsun' un içme suyu kaynağı olan Abdal Irmağı' ndan alınan su örnekleri PAH' lar açısından incelenmiştir.

Çalışmada, Environmental Protection Agency (EPA) Method 550.1' e göre sıvı-katı ekstraksiyon ve sonrasında HPLC-Fluoresans Detektörü ile içme sularındaki PAH' ların tayini yapılmıştır. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te (17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Yönetmelik) belirtilen benz(b)floranten (BbF), benz(k)floranten (BkF), benz(a)piren (BaP), benz(g,h,i)perilen (BgP) ve indeno(1,2,3-c,d)piren (InD) bileşiklerinin derişimleri HPLC-fluoresans detektörü ile belirlenmiştir.

Samsun ili merkez ve ilçelerinden alınan içme suyu örneklerinde ortalama toplam PAH derişimi;  $2,73 \pm 1,51$  ng/L, ortalama BaP derişimi;  $0,35 \pm 0,24$  ng/L bulunmuştur. Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop içme sularında ortalama toplam PAH derişimi sırasıyla;  $5,85 \pm 3,82$  ng/L;  $3,79 \pm 1,27$  ng/L;  $1,08 \pm 0,62$  ng/L;  $2,42 \pm 1,04$  ng/L;  $1,92 \pm 0,35$  ng/L;  $4,07 \pm 2,33$  ng/L, ortalama BaP derişimi ise;  $0,97 \pm 0,75$  ng/L;  $0,55 \pm 0,29$  ng/L;  $0,11 \pm 0,08$  ng/L;  $0,35 \pm 0,10$  ng/L;  $0,14 \pm 0,04$  ng/L;  $0,39 \pm 0,23$  ng/L bulunmuştur. Sonuç olarak, içme ve kullanma sularında bulunan PAH değerlerinin İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te belirtilen değerlerin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu yönetmeliğe göre; BaP derişiminin 10 ng/L' yi, diğer 4 PAH bileşiminin derişiminin toplamının ise (BbF, BkF, BgP ve InD) 100 ng/L' yi geçmemesi gerekmektedir. Abdal Irmağı' ndan alınan su örneklerinde ortalama toplam PAH ve ortalama BaP derişimi sırasıyla  $67,9 \pm 25,1$  ng/L;  $6,65 \pm 2,33$  ng/L olarak tayin edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** PAH, su, HPLC, Samsun, sıvı-katı ekstraksiyon

**DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) BY  
CHROMATOGRAPHIC METHODS IN DRINKING WATER OF SAMSUN AND IT'S  
AROUND  
ABSTRACT**

The determination of 5 different PAHs in drinking and using water of Samsun, Ordu, Giresun, Corum, Amasya, Kastamonu and Sinop provinces was aimed in this research. In addition, water samples which were taken from the Abdal River, providing Samsun's drinking water, were analyzed for PAHs.

In the present study, according to the Environmental Protection Agency (EPA) Method 550.1 the determination of PAHs in drinking water is made with liquid-solid extraction and afterwards HPLC-Fluorescence Detector. Concentrations of compounds specified in the Regulation on Water Intended for Human Consumption (the Regulation published at Official Gazette No. 25730th and dated 17/02/2005) benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), benzo(g,h,i)perylene (BgP), and indeno(1,2,3-c,d)pyrene (InD) were determined by HPLC-fluorescence detector.

In drinking water samples taken from the central and districts of Samsun, the average total PAH concentrations were found to be  $2.73 \pm 1.51$  ng/L, the average BaP concentrations were found to be  $0.35 \pm 0.24$  ng/L. In drinking water samples taken from Ordu, Giresun, Corum, Amasya, Kastamonu and Sinop, the average total PAH concentrations were found to be  $5.85 \pm 3.82$  ng/L;  $3.79 \pm 1.27$  ng/L;  $1.08 \pm 0.62$  ng/L;  $2.42 \pm 1.04$  ng/L;  $1.92 \pm 0.35$  ng/L;  $4.07 \pm 2.33$  ng/L respectively, as for the average BaP concentrations were found to be  $0.97 \pm 0.75$  ng/L;  $0.55 \pm 0.29$  ng/L;  $0.11 \pm 0.08$  ng/L;  $0.35 \pm 0.10$  ng/L;  $0.14 \pm 0.04$  ng/L;  $0.39 \pm 0.23$  ng/L. Consequently, the values of PAH in drinking and using water were found below the values specified in the Regulation on Water Intended for Human Consumption. According to this regulation, BaP concentration should not exceed 10 ng/L, while total PAH concentration of the other 4 compounds (BbF, BkF, BgP and InD) should not be higher than 100 ng/L. In water samples taken from the Abdal River, average total concentrations of PAH and BaP were determined as  $67.9 \pm 25.1$  ng/L;  $6.65 \pm 2.33$  ng/L respectively.

**Key words:** PAH, water, HPLC, Samsun, liquid-solid extraction

**TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans çalışmalarım süresince büyük ilgi ve anlayışını gördüğüm, yardımını, zamanını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman benden esirgemeyen, bilgi ve desteği ile her zaman yanımda olan danışmanım Doç. Dr. Ő. Fatma AYGÜN' e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Hıfzıssıhha'daki cihazların kullanılmasına izin veren ve bana her konuda destek olan Samsun Hıfzıssıhha Enstitüsü Müdürü Ali Murtaza YILMAZ' a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca literatür konusunda yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Başak CANER USTAOSMAN' a teşekkür ederim.

Bana yaşamam için güzel bir hayat sunan ve tüm yaşamım boyunca desteklerini esirgemeyen sevgili annem Mübeccel BAĞCEVAN' a ve sevgili babam merhum İsmail BAĞCEVAN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

<b>1.</b>	<b>GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>2</b>
2.1.	İnsan Sağlığı Açısından Su ve Su Analizinin Önemi.....	2
2.1.1.	Suda Bulunan ve Hayati Önemi Olan Mineraller.....	2
2.1.2.	Suyun Fiziksel Özellikleri.....	3
2.1.3.	Suyun Kimyasal Özellikleri.....	4
2.2.	Samsun ve Çevresindeki İller Hakkında Bilgi.....	5
2.2.1.	Samsun İli Hakkında Bilgi.....	5
2.2.1.1.	Samsun İlinin İçme Suyu Kaynakları ve Barajları.....	6
2.2.1.2.	Samsun Yerel Yönetiminde Su Sistemi.....	6
2.2.2.	Ordu İli Hakkında Bilgi.....	11
2.2.3.	Giresun İli Hakkında Bilgi.....	12
2.2.4.	Çorum İli Hakkında Bilgi.....	13
2.2.5.	Amasya İli Hakkında Bilgi.....	13
2.2.6.	Kastamonu İli Hakkında Bilgi.....	14
2.2.7.	Sinop İli Hakkında Bilgi.....	15
2.3.	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH' lar).....	16
2.3.1.	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH' ların) Tanımı ve Oluşum Kaynakları.....	17
2.3.2.	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH' ların) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	19
2.3.3.	PAH' ların Hava, Su ve Topraktaki Döngüsü.....	20
2.3.4.	PAH' ların Metabolizmaya Etkileri.....	21
2.3.5.	Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Tayinleri.....	25
2.3.5.1.	Ekstraksiyon.....	25
2.3.5.2.	Saflaştırma.....	25
2.3.5.3.	Katı Faz Ekstraksiyonu.....	25
2.3.5.4.	Analitik Tayin.....	26
2.3.5.5.	Kromatografi Hakkında Genel Bilgi.....	27
2.3.5.5.1.	Ortamın Fiziksel Durumuna Göre Sınıflandırma.....	28
2.3.5.5.2.	Örneğin Kromatografik Ortama Veriliş Şekline Göre Sınıflandırma.....	29
2.3.5.5.3.	Mekanizma Yönünden Sınıflandırma.....	29

2.3.5.5.4.	İki Fazın Polarlık Durumuna Göre Sınıflandırma.....	30
2.3.5.5.5.	Fazların Fiziksel Şekline Göre Sınıflandırma.....	30
2.3.5.6.	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	31
2.3.5.6.1.	HPLC Hareketli Faz Hazneleri ve Çözücü Muamele Sistemleri.....	33
2.3.5.6.2.	HPLC Pompaları.....	34
2.3.5.6.3.	HPLC Enjeksiyon Sistemi.....	34
2.3.5.6.4.	HPLC Kolonları.....	34
2.3.5.6.5.	HPLC Detektörleri.....	35
2.3.5.6.6.	PAH' ların HPLC ile Analizleri.....	36
2.4.	Kaynak Özetleri.....	36
2.5.	Anova Hesaplamaları.....	42
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>45</b>
3.1.	Materyal.....	45
3.2.	Kimyasallar.....	46
3.3.	Ekipmanlar.....	46
3.4.	Deneysel Çalışmalar.....	48
3.4.1.	Numune Alınması, Korunması ve Saklanması.....	48
3.4.2.	Numunenin Sıvı Katı Ekstraksiyonu.....	48
3.4.3.	HPLC Analizi.....	49
3.4.4.	Sularda PAH' ların Geri Alınabilirliği.....	57
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>58</b>
4.1.	İçme ve Kullanma Sularının Derişimleri.....	58
4.2.	Çeşitli Markalardaki Doğal Kaynak Sularının Derişimleri.....	65
4.3.	Çorum Şendere Göleti, Ordu Böğürtlen Deresi, Samsun Abdal Irmağı, Samsun Kızılırmak, Samsun Yeşilirmak ve Samsun Saraçlı Köyü Ev Sularının PAH Derişimleri.....	66
4.4.	Tek-yönlü ANOVA Hesaplamalarıyla İçme ve Kullanma Sularının PAH Derişimlerinin Karşılaştırılması.....	68
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>69</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>74</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>79</b>



**SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ**

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AKM	Askıda katı madde
atm	Atmosfer
ATSDR	Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
BaP	Benz(a)piren
BbF	Benz(b)floranten
BgP	Benz(g,h,i)perilen
BkF	Benz(k)floranten
CE	Kapiler elektroforez
EKC	Elektrokinetik kromatografi
EPA	Environmental Protection Agency ( Çevre Koruma Ajansı )
EU	Avrupa Birliği
EXC	Dışarılama kromatografisi
FID	Alevde iyonlaşma detektörü
FLD	Fluoresans detektör
GC	Gaz kromatografisi
GLC	Gaz-sıvı kromatografisi
GSC	Gaz-katı kromatografisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi
IEC	İyon değiştirme kromatografisi
Ind	İndeno(1,2,3-c,d)piren
LC	Sıvı kromatografisi
LLC	Sıvı-sıvı kromatografisi
LOD	En düşük tayin sınırı
LSC	Sıvı-katı kromatografisi
µg/L	Mikrogram / litre
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
MS	Kütle spektrometresi
ng/kg	Nanogram / kilogram

ng/L	Nanogram / litre
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
PAC	Çok halkalı aromatik bileşik
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PCA	Principal component analysis - Temel bileşenler analizi
psi	Pounds per square inch
S/N	Sinyal / Gürültü oranı
SBSE	Karıştırma çubuklu sorptive ekstraksiyon
SIM	Seçilmiş iyon izleme
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
US EPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
YAM	Yüzey aktif maddeler

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil 2.1.</b>	Samsun il ve ilçe sınırları.....	5
<b>Şekil 2.2.</b>	Samsun içme suyu projesi genel yerleşim planı.....	7
<b>Şekil 2.3.</b>	Samsun içme suyu arıtma tesisi akış şeması.....	10
<b>Şekil 2.4.</b>	Ordu ili ve ilçelerinin idari planlaması.....	11
<b>Şekil 2.5.</b>	Giresun ilinin haritası.....	12
<b>Şekil 2.6.</b>	Çorum haritası.....	13
<b>Şekil 2.7.</b>	Amasya haritası.....	14
<b>Şekil 2.8.</b>	Kastamonu haritası.....	15
<b>Şekil 2.9.</b>	Sinop haritası.....	16
<b>Şekil 2.10.</b>	US EPA' nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğinin molekül yapıları.....	19
<b>Şekil 2.11.</b>	Kolon kromatografisi.....	27
<b>Şekil 2.12.</b>	Bir HPLC cihazının şeması.....	32
<b>Şekil 2.13.</b>	Hareketli faz şişeleri.....	33
<b>Şekil 2.14.</b>	HPLC pompası.....	34
<b>Şekil 2.15.</b>	HPLC kolonları.....	35
<b>Şekil 3.1.</b>	Su örneklerinin alındığı yerlerin haritada gösterimi.....	45
<b>Şekil 3.2.</b>	Hewlett Packard 1100 Series-Agilent Technologies 1200 Series HPLC sistemi.....	46
<b>Şekil 3.3.</b>	Dionex AutoTrace 280 SPE cihazı.....	47
<b>Şekil 3.4.</b>	Dionex SE 400 azot kurutucusu.....	47
<b>Şekil 3.5.</b>	100 ng/L' lik PAH standardı kromatogramı.....	50
<b>Şekil 3.6.</b>	BbF kalibrasyon grafiği.....	51
<b>Şekil 3.7.</b>	BkF kalibrasyon grafiği.....	51
<b>Şekil 3.8.</b>	BaP kalibrasyon grafiği.....	52
<b>Şekil 3.9.</b>	BgP + InD kalibrasyon grafiği .....	52
<b>Şekil 3.10.</b>	Samsun il merkezinden alınan bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	54
<b>Şekil 3.11.</b>	Samsun ilinin Bafra ilçesinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	54
<b>Şekil 3.12.</b>	Ordu il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	54

<b>Şekil 3.13.</b>	Giresun il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	55
<b>Şekil 3.14.</b>	Çorum il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	55
<b>Şekil 3.15.</b>	Amasya il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	55
<b>Şekil 3.16.</b>	Kastamonu il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	56
<b>Şekil 3.17.</b>	Sinop il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı.....	56
<b>Şekil 3.18.</b>	Abdal Irmağı'ndan alınan su numunesinin PAH kromatogramı.....	56
<b>Şekil 4.1.</b>	Samsun il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L).....	62
<b>Şekil 4.2.</b>	Ordu il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L).....	62
<b>Şekil 4.3.</b>	Giresun il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L).....	63
<b>Şekil 4.4.</b>	Çorum il merkezinin ortalama toplam PAH ve bazı PAH bileşiklerinin derişimleri (ng/L).....	63
<b>Şekil 4.5.</b>	Amasya il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L).....	64
<b>Şekil 4.6.</b>	Kastamonu il merkezi ve Hanönü ilçesindeki ortalama toplam PAH ve bazı PAH bileşiklerinin derişimleri (ng/L).....	64
<b>Şekil 4.7.</b>	Sinop il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L).....	65

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge 2.1.</b>	Samsun içme suyu arıtma tesisi sonuçları ve bu sonuçların standartlarla karşılaştırılması.....	9
<b>Çizelge 2.2.</b>	US EPA' nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler.....	20
<b>Çizelge 2.3.</b>	Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi' ne (IARC) göre PAH' ların kanserojen etkisinin sınıflandırılması.....	23
<b>Çizelge 2.4.</b>	İnsan sağlığı korunumu için önerilen PAH kriterleri (EPA tarafından değiştirilmiş, 1980).....	24
<b>Çizelge 2.5.</b>	Tek-yönlü ANOVA hesaplamalarında kullanılan formüller.....	44
<b>Çizelge 3.1.</b>	Hareketli fazın zamanla değişimi .....	49
<b>Çizelge 3.2.</b>	PAH' ların alıkonma zamanları ve kalibrasyon verileri.....	50
<b>Çizelge 3.3.</b>	PAH bileşikleri için hesaplanan yöntem en düşük tayin sınırları (LOD' ler) .....	53
<b>Çizelge 3.4.</b>	5 tekrarlı analiz sonucu elde edilen % geri alınabilirlik, standart sapma ve bağıl standart sapma değerleri.....	57
<b>Çizelge 4.1.</b>	Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinin su numunelerindeki ortalama PAH' ların derişimleri.....	59
<b>Çizelge 4.2.</b>	Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinin su numunelerindeki PAH' ların derişim aralıkları ve ortalama değerleri..	61
<b>Çizelge 4.3.</b>	Çeşitli markaların doğal kaynak sularındaki ortalama PAH' ların derişimleri.....	65
<b>Çizelge 4.4.</b>	Çorum Şendere Göleti, Ordu Bögürtlen Deresi, Samsun Abdal Irmağı, Samsun Kızılırmak ve Samsun Yeşilirmak sularındaki PAH' ların derişimleri.....	66
<b>Çizelge 4.5.</b>	Samsun Saraçlı köyü ev suyunun analiz sonuçları.....	67

## 1. GİRİŞ

İnsanlara ve tüm canlılara hayat veren su, dünya üzerinde % 71' lik bir alanı kaplamaktadır. Bu oranın % 97,4' ünü deniz suyu, % 2,6' sını ise karalarda bulunan toplam su oluştururken, karalardaki bu suyun ancak % 10 kadarı teorik olarak kullanılabilir tatlı su potansiyeline sahiptir (3-4 milyon km<sup>3</sup>). Ancak bu miktar yeryüzündeki toplam su potansiyelinin % 0,3' ü kadardır ve dünyadaki tüm ülkeler tarafından paylaşılmaktadır.

İnsanların ihtiyaçlarını karşılamak için kullandıkları suyun temiz ve uygun nitelikte olması gereklidir. Su kalitesinin belirlenmesinde fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik parametreler önem taşımaktadır. Bu sebeple suyun fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik olarak devamlı incelenmesi gerekmektedir (Dayıoğlu ve ark., 2004).

Günümüzde insan aktiviteleri nedeniyle oldukça fazla miktarda organik kirletici çevreye bırakılmaktadır. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH' lar) bu organik kirletici sınıflarından biridir ve çevrede yaygın olarak bulunurlar. PAH' lara; hayvan ve bitki dokularında, sedimanda, toprakta, havada, çeşitli ısı işlem geçirmiş gıdalarda, içeceklerde ve çeşitli su kaynaklarında rastlamak mümkündür. Bu bileşikler sudaki çözünürlükleri oldukça düşük olduklarından parçacıklara ve sedimanlara oldukça kuvvetli bir şekilde absorbe olmaktadır.

Su ortamına çeşitli yollarla karışabilen PAH bileşikleri hem doğal hem de insan kaynaklı oluşabilmektedir (Guo ve ark., 2007). PAH bileşikleri su ortamına, fosil yakıtların dökülmesi ve sızıntısı, evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı, atmosferik parçacıkların çökmesi ve yüzey akışıyla girebilirler. Özellikle de evsel ve endüstriyel atıksularda oldukça fazla miktarda bulunabilirler (Kurnaz ve Büyükgüngör, 2007).

Bu çalışmanın amacı; Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinden elde edilen içme ve kullanma suları, marketlerde pet şişelerde satılan çeşitli markalardaki doğal kaynak suları, Samsun merkez için içme suyu kaynağı olan Abdal Irmağı, Kızılırmak ve Yeşilirmak sularının PAH' lar açısından incelenerek, petrol türevi bileşiklerin sebep olduğu kirliliğin düzeyinin belirlenmesi ve belirlenen PAH derişimlerinin karşılaştırılmasıdır. Ayrıca, Samsun Büyükşehir Belediyesi' nin arıtma tesisindeki arıtma işleminin PAH bileşenleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. İnsan Sağlığı Açısından Su ve Su Analizinin Önemi

Hayatın varlığı ve sürdürülmesi için vazgeçilmez olan suyun sağlığa uygun olması önemlidir. Su analizi ile sağlığa uygunluğunun saptanması hem içme hem de kullanma suları için gerekmektedir. Sağlığa uygun su, renksiz, kokusuz, tadı hoş, berrak, nötr ya da hafif bazik olur. Organik madde, amonyak, nitrit, nitrat, deterjan içermez; kurşun, arsenik, kadmiyum, siyanür, krom, civa, nikel gibi ağır metalleri, pestisitleri ve polisiklik aromatik hidrokarbonları içermez. Suyun bakteriyolojik analizinde E.Coli ve koliform bakteriler olmamalıdır. Fakat suda olmaması gerekenlerin yanında olması gerekenler de vardır. Örneğin kalsiyum, fosfor, sodyum, potasyum, demir, çinko, bakır, krom, iyot, selenyum ve magnezyum gibi vücuda gerekli olan minerallerin ise uygun miktarda bulunması istenir.

Su insan sağlığı açısından en önemli çevresel etkenlerden biri olduğu için, su analizi ile suyun sağlıklı olup olmadığı ve içerdiği mineraller açısından sağlığa uygun olup olmadığı kontrol edilmelidir. Doğadaki sularda yabancı madde, çözülmüş tuzlar, gazlar, kimyasal bileşikler, hastalık yapan veya yapmayan organizmalar, toprak, kil vs. bulunur. Bunların bir kısmı mikroskopla ve bakteriyolojik, bir kısmı da kimyasal deneylerle, bir kısmı gözle, bir kısmı da tat ve kokularıyla teşhis edilebilir. Bu işlemlere su analizi denilir (Dedeakayoğulları ve Önal, 2009).

#### 2.1.1. Suda Bulunan ve Hayati Önemi Olan Mineraller

Normal içme suyu alımı ile bir insanın lityum, çinko, kalsiyum, bakır, magnezyum, demir ve flor gereksiniminin % 10' u karşılanır. Vücut mineral ihtiyacının % 10' u karşılanan suda, mineraller iyonik ve kolay emilir durumdadır. Bunlardan magnezyum hayati önem taşıyan belki de en önemli mineraldir. Vücut kendi başına bu minerali üretmediği için magnezyumun besinler yoluyla alınması gerekir. Magnezyum toprak ve deniz suyunda bulunur. Vücudumuzda da sürekli doldurulması gereken bir magnezyum rezervi vardır ve adenozin trifosfat içeren üç binden fazla enzimin, özellikle de fosfat transferi yapan enzimlerin kofaktörü olarak görev yapar. Ayrıca magnezyum düz kas hücrelerindeki kalsiyum hareketini de düzenler. Sudaki sertlik ile kardiyovasküler hastalık ölüm oranı arasında ilişki kurulmuştur. Magnezyum ve kalsiyumdan fakir su içenlerde, kardiyovasküler hastalığa yakalanma oranı daha fazladır. Amerika Ulusal Bilimler Akademisi' nin ülke çapında yaptığı bir araştırmada suya eklenen kalsiyum ve magnezyumun kardiyovasküler ölüm oranını azaltabileceği saptanmıştır (Dedeakayoğulları ve Önal, 2009).

Kalsiyum, kemiklerin ana yapısında bulunan ve onların güçlü kalmasını sağlayan bir mineraldir. Kalbimizin düzenli atması, kan pıhtılaşma sistemimizin düzenli işlemesi, sinirlerimizin sağlıklı çalışması ve kaslarımızın düzgün fonksiyon görmesi de kalsiyumun yardımıyla olur. Vücuttaki kalsiyumun % 99' u kemiklerde ve dişlerde bulunur. Geriye kalan % 1 ise kanda ve yumuşak dokulardadır.

Florür doğada, özellikle suda, yöreye ve ısıya bağlı olarak değişen düzeylerde bulunur. İnsanın yapısında bulunan florürün esas kaynağı yiyecek ve içeceklerdir. Yiyeceklerdeki derişimi düşük miktardadır, dolayısıyla asıl kaynağı sudur. İçme suyu kaynaklarındaki düşük florür düzeyi ile diş çürükleri arasında bir ilişki bulunurken, yüksek florür düzeylerinde ise florür derişimindeki artışa paralel olarak artan bir şekilde fluorosise (kronik metabolik kemik rahatsızlığı) neden olduğu saptanmıştır (Dedeakayoğulları ve Önal, 2009).

### **2.1.2. Suyun Fiziksel Özellikleri**

Su analizine suyun fiziksel özellikleri incelenerek başlanır. İçilebilir nitelikteki suyun bulanık olmaması, renksiz, kokusuz olması, kendine has tadı olması ve sıcaklığı 15 derecenin altında olması gerekmektedir.

Suyun bulanıklığı içerdiği asılı ve koloidal haldeki organik ve inorganik maddelerden kaynaklanır. Organik maddeler arasında patojen organizmalar da bulunabilir. Bulanıklık tayininde "türbidimetre" denilen alet kullanılır.

Suyun rengi hakkında karar verebilmek için suya süzöldükten sonra bakılmalıdır. Çünkü suyun rengi genellikle suda koloidal halde bulunan organik ve inorganik maddelerden, bazen de endüstri sularında erimiş kimyasal maddelerden ve boyalardan değişebilir.

Genellikle iyi nitelikli su kokusuzdur. Suyun kokulu oluşu birçok nedenden ileri gelir. Bu nedenler arasında mikroorganizmaların fermentasyonu, dışkı, idrar karışması, organik maddelerin ayrışması, endüstriyel ve diğer çeşitli atıklar sayılabilir. Ayrıca derin yer altı sularında sülfatların ayrışmasıyla oluşan kükürtlü hidrojen, suların içinde yaşayan algler, protozoonlar, çeşitli mikroorganizmalar ve bazen de suların nakledilmelerinde kullanılan boru ve kaplar da kokunun oluşmasına neden olur. Ayrıca suların dezenfeksiyonunda kullanılan klor ve iyot da suya kendilerine özgü kokularını verir.

Suyun lezzeti, suda çözünmüş oksijen ve karbondioksit gazlarına, içerdiği diğer kimyasal maddelere, suyun sıcaklığına ve soğukluğuna göre değişmektedir. Suyun lezzeti doğal ve hoş içimli olmalıdır. Aksine ekşi, acı, tuzlu veya madeni lezzetli olmamalı, lezzetini



değiştirmemeli, içildiği zaman boğazda kuruluk, burukluk ve midede de şişkinlik hissi vermemelidir.

Suyun pH' ı suda kalsiyum bikarbonat ve alkali tuzlar bulunursa bazik, fazla karbondioksit varsa asidik olur. Suyun fazla bazik olması kokuşmanın varlığını gösterir. Suyun asiditesi yüksek ise karbondioksitten başka asitler var anlamına gelir. Asiditesi yüksek suların korozif özellikleri vardır. Suyun pH' ı nötr veya hafif bazik olmalıdır. Kaynak sularında pH 7,0-8,5, içme ve kullanma sularında pH 6,5-9,2 sınırları içinde olmalıdır (Dedeakayoğulları ve Önal, 2009).

### 2.1.3. Suyun Kimyasal Özellikleri

Hijyen bakımından içme ve çeşitli gereksinimler için kullanılan suyun kimyasal analizi, çözülmüş gazlar (özellikle CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>), sertlik derecesi, organik maddeler, amonyak, nitrat, nitrit, klorür, deterjan bulunup bulunmadığı ve miktarlarının tayinleri ile yapılır. Gereğinde Fe, Pb, Zn, pestisidler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve radyoaktif serpintiler araştırılır.

Genellikle dalgalandıkça ve aktıkça havadan oksijen alan temiz sular, litresinde 12 mL kadar oksijen içerirler. İçme sularında oksijen bulunmasının sağlık üzerine doğrudan bir etkisi yoktur. Ancak suyun lezzetini değiştirdiği için az miktarda oksijen bulunması istenir. Karbondioksit hemen hemen her suda çok az bulunur. Bunun sağlığa bir zararı yoktur. Aksine suyun lezzeti üzerine etkisi vardır. Genel olarak karbondioksit oranının olabildiğince az olması istenir. Litrede 5 mg karbondioksit kabul edilebilir üst sınırıdır. Fazla miktarda karbondioksitin olması halinde suyun pH' ı düşer, asidik ortam oluşur. Böyle sular korozif özellik kazandıklarından boruları, buldukları kapları aşındırırlar. Çoğunlukla bu sular kurşun, bakır, çinko gibi metalleri de içerdikleri için metal zehirlenmelerine de neden olurlar. Suyun sertlik derecesi, içerdiği çözülmüş kalsiyum ve magnezyum tuzlarına bağlıdır. Sular topraktan aldıkları bu tuzları, çözülmüş halde bulunan kalsiyum ve magnezyum bikarbonat, sülfat, klorür ve ayrıca az miktarda nitrat tuzları halinde içerirler. Özellikle bikarbonat ve sülfat tuzları suyun sertliğinde önemli rol oynar. Sular kaynatılınca karbonat tuzları çöker, bu nedenle karbonatların oluşturduğu sertliğe “Geçici Sertlik”, diğer tuzların (özellikle sülfatların) oluşturduğu sertliğe de “Kalıcı Sertlik” denir. İçerisinde 10 mg/L Ca tuzu bulunan su “1 Fransız Sertlik Derecesi” ne sahiptir diye tanımlanır. Ülkemizde de kullanılan Fransız Sertlik Derecesine göre suların sertliğinin sınıflanması şu şekildedir: 0-7: Çok yumuşak, 7-14: yumuşak, 14-22: hafif sert, 22-32: sert, 32-54: çok sert, >54: çok aşırı sert (Dedeakayoğulları ve Önal, 2009).

## 2.2. Samsun ve Çevresindeki İller Hakkında Bilgi

### 2.2.1. Samsun İli Hakkında Bilgi

Karadeniz sahil şeridinin orta bölümünde, Yeşilırmak ve Kızılırmak nehirlerinin Karadeniz' e döküldükleri deltalar arasında yer alan Samsun ili, 9579 km<sup>2</sup>' lik bir yüz ölçüme sahiptir. Coğrafi konum olarak; enlem kuzey 40° 50' - 41° 51', boylam doğu 37° 08' ve 34° 25' dir. Kuzeyinde Karadeniz' in yer aldığı ilimizin komşuları; doğuda Ordu, batıda Sinop, güneyde Tokat ve Amasya, güneybatıda ise Çorum illeridir (Şekil 2.1).

Samsun ili yeryüzü şekilleri bakımından üç ayrı özellik gösterir. Birincisi güneyindeki dağlık kesim, ikincisi; dağlık kesimle kıyı şeridi arasında kalan yaylalar, üçüncüsü; yaylalarla Karadeniz arasındaki kıyı ovalarıdır. Kızılırmak ve Yeşilırmak akarsularının delta alanlarında oluşmuş kıyı ovalarında, yurdumuzun tarımsal potansiyeli en yüksek ovalarından Bafra ve Çarşamba ovaları yer almaktadır (<http://samsun.cevreorman.gov.tr/Samsun/AnaSayfa/cevredurumraporu.aspx?sflang=tr>, 15.04.2011).



Şekil 2.1. Samsun il ve ilçe sınırları (<http://samsun.cevreorman.gov.tr/Samsun/AnaSayfa/cevredurumraporu.aspx?sflang=tr>, 15.04.2011)

### 2.2.1.1. Samsun İlinin İçme Suyu Kaynakları ve Barajları

**Altinkaya Barajı (Bafra) :** Kızılırmak üzerinde kurulmuş olan barajın, 5 763 hm<sup>3</sup> depolama hacmi ve 50 m ortalama su derinliği bulunmaktadır. Baraj çevresi ağaçlık alanlarla kaplıdır. Çevrede mesire ve piknik alanı bulunmakta, olta ve ağ ile balık avcılığı yapılmaktadır. Baraj suyu enerji üretiminde kullanılmaktadır.

**Derbent Barajı (Bafra) :** Kızılırmak üzerinde Altinkaya Barajı' nın altına inşa edilmiş olan baraj 213 hm<sup>3</sup> kapasitelidir. Ortalama su derinliği 11,50 m' dir. Altinkaya Barajı gibi enerji üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda sulama amaçlı olup balık varlığı açısından Altinkaya Barajı' ndan daha fakirdir.

**Hasan Uğurlu Barajı (Ayvacık) :** Yeşilirmak üzerinde kurulan baraj, 1 080 hm<sup>3</sup> su tutma hacmine sahiptir. Ortalama su derinliği 54 m' dir. Baraj enerji üretimi amacıyla yapılmıştır. Çevresi çam ormanlarıyla kaplı olup, piknik ve mesire alanı olarak kullanılmaktadır.

**Suat Uğurlu Barajı (Ayvacık) :** Yeşilirmak üzerinde Hasan Uğurlu Barajı' nın altında yer alan barajın, su tutma hacmi 175 hm<sup>3</sup> ve su derinliği ise 13 m' dir. Barajda enerji üretimi yapılmakta ve aynı zamanda baraj Çarşamba ovasının sulanmasında kullanılmaktadır.

**Güven Barajı (Kavak) :** 2,20 hm<sup>3</sup> su tutma kapasitesine sahip barajın ortalama su derinliği 14 m' dir. Sulama amacıyla kullanılmaktadır.

**Kozansıkı Göleti (Kavak) :** Barajın su tutma kapasitesi 0,37 hm<sup>3</sup> olup, ortalama derinliği 11,5 m' dir. Küçük bir gölet olup sulama amacıyla kullanılmaktadır.

**Divanbaşı Göleti (Kavak) :** Yaklaşık 10 m ortalama su derinliğine sahip gölet sulama amaçlı olup, su depolama hacmi 1 650 hm<sup>3</sup> dür.

**Ondokuz Mayıs Göleti (Merkez İlçe) :** Su tutma kapasitesi 0,60 hm<sup>3</sup> olan göletin, ortalama derinliği 11 m' dir. Üniversitenin kullanma suyu bu gölden temin edilmektedir.

**Çakmak Barajı (Çarşamba) :** Samsun içme suyu projesinin depolama tesisi olarak görev yapmakta olan Çakmak Barajı, Çarşamba ovasının güneyinde, Çarşamba ilçesinin 20 km güneybatısında Abdal Irmağı üzerinde inşa edilmiştir (<http://samsun.cevreorman.gov.tr/Samsun/AnaSayfa/cevredurumraporu.aspx?sflang=tr>, 15.04.2011).

### 2.2.1.2. Samsun Yerel Yönetiminde Su Sistemi

1996 yılından sonra Samsun Büyükşehir Belediyesi ( Tekkeköy, Ağcagüney, Büyüklü, Çınarlık, Çinik, Kutlukent, Canik, Gazi, İlkadım, Yeşilkent, Atakum, Atakent, Kurupelit, Altinkum ve Taflan alt belediyeleri ) bugünkü içme suyu ihtiyacını Abdal Irmağı üzerinde

inşa edilen Çakmak Barajı'ndan karşılamaktadır. Bu barajdan alınan ham su; 2 884 metresi tünelle olmak üzere, 12 425 metrelik ön germeli çelik giydirmeli beton boru ile Ağcagüney beldesinde yapılan içme suyu arıtma tesisine iletilip, artılmaktadır.

İçme suyu arıtma tesisinde;

Çökeltim havuzları – 4 adet

Hızlı kum filtreleri – 16 adet

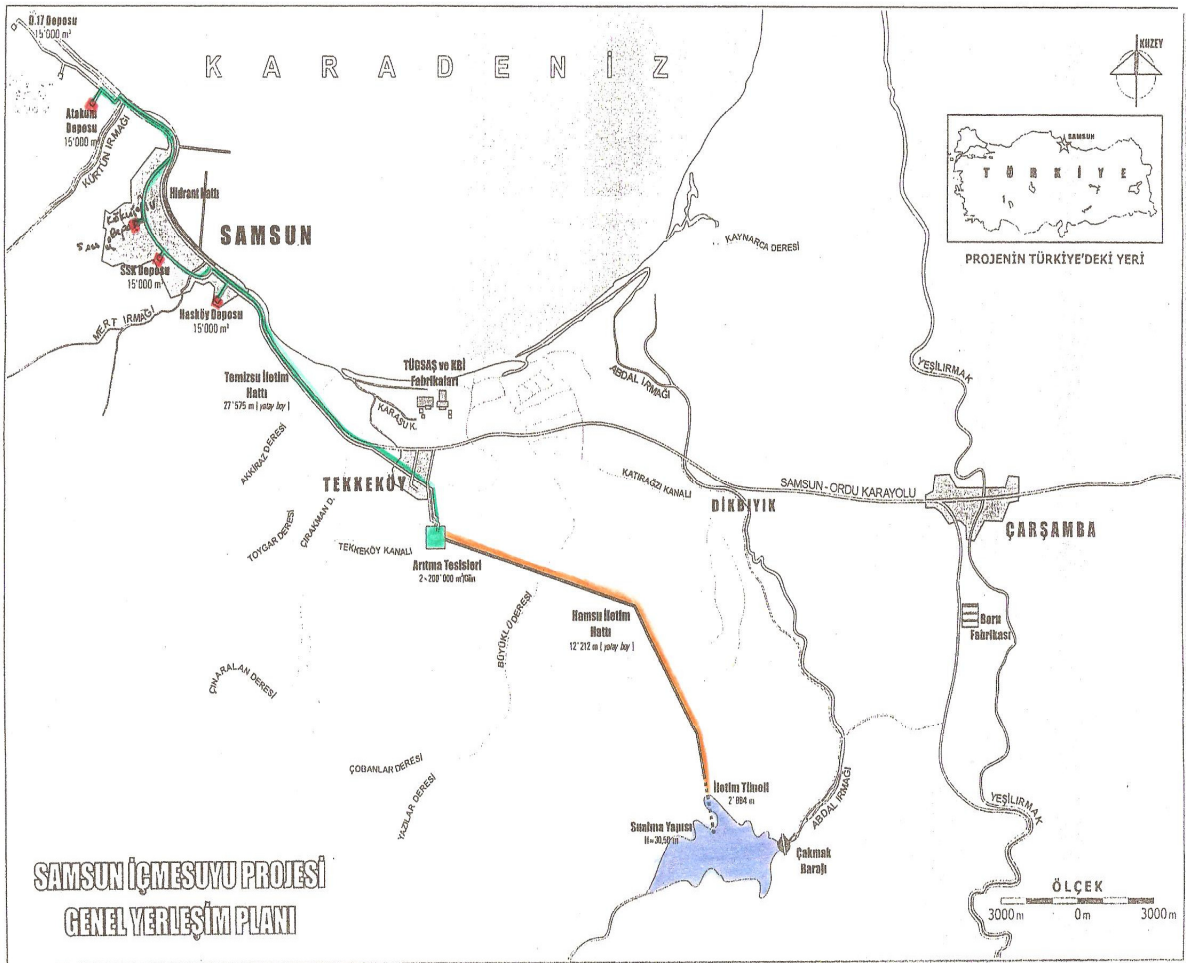
İdare, kontrol ve laboratuvar binaları –1 adet

Yıkama suyu deposu –  $V=3\ 000\ m^3$

Temiz su deposu –  $V=12\ 800\ m^3$

Lojmanlar – 3 adet bulunmaktadır

([http://www.emo.org.tr/ekler/96569b69af158c9\\_ek.doc?tipi=2&turu...](http://www.emo.org.tr/ekler/96569b69af158c9_ek.doc?tipi=2&turu...), 23.04.2011). Şekil 2.2' de, Samsun içme suyu projesi genel yerleşim planı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Samsun içme suyu projesi genel yerleşim planı ([http://www.emo.org.tr/ekler/96569b69af158c9\\_ek.doc?tipi=2&turu...](http://www.emo.org.tr/ekler/96569b69af158c9_ek.doc?tipi=2&turu...), 23.04.2011)

Çakmak Barajı'ndan gelen ham su, Samsun Büyükşehir Belediyesi' nin arıtma tesislerinde aşağıdaki aşamalardan geçip evlere içme suyu olarak gönderilmektedir:

- *Giriş ve Havalandırma Ünitesi* (Bu ünitenin amacı: Suyun oksijen ihtiyacını sağlamak, sudaki demir ve manganyum oksitlemek, karbondioksit ve hidrojen sülfürün giderilmesini sağlamak, ön klorlama yapmak ve tesise giren ham su debisini ölçmektir)

- *Hızlı Karıştırıcı Ünitesi* (Suyun kalitesinin bozulması halinde kullanılan kimyasal maddeler hızlı karıştırıcı ünitesinden suya verilerek, kimyasal madde ile suyun homojen karışımı sağlanır)

- *Yavaş Karıştırıcı Ünitesi* (Yavaş karıştırıcıların amacı; koagülasyon sonucu oluşan topakların parçalanmadan çöktürme tankına ulaşmasını sağlamaktır)

- *Durultucu Ünitesi* (Topak haline gelen parçacıklar eğimli kanallardan geçerek çöktürme tankına gelir, konik şekilde olan çöktürme ünitesinin dibindeki haznedeki çamur alınır ve berrak su ise 3 katlı durultucu ünitesinde dinlenir)

- *Hızlı Kum Filtreleri* (havalandırma, klorlama ve çöktürme ünitelerinde arıtılmayan parçacık ve organik maddeler kum filtrelerinde tutulur)

- *Filtre Geri Yıkama İşlemi* (çalışmakta olan filtre içindeki kum zamanla arıtım işlemini yavaşlatır ve tıkanan filtrede geri yıkama işlemi yapılır)

- *Klorlama Ünitesi* (dezenfeksiyon için klor gazı kullanılır)

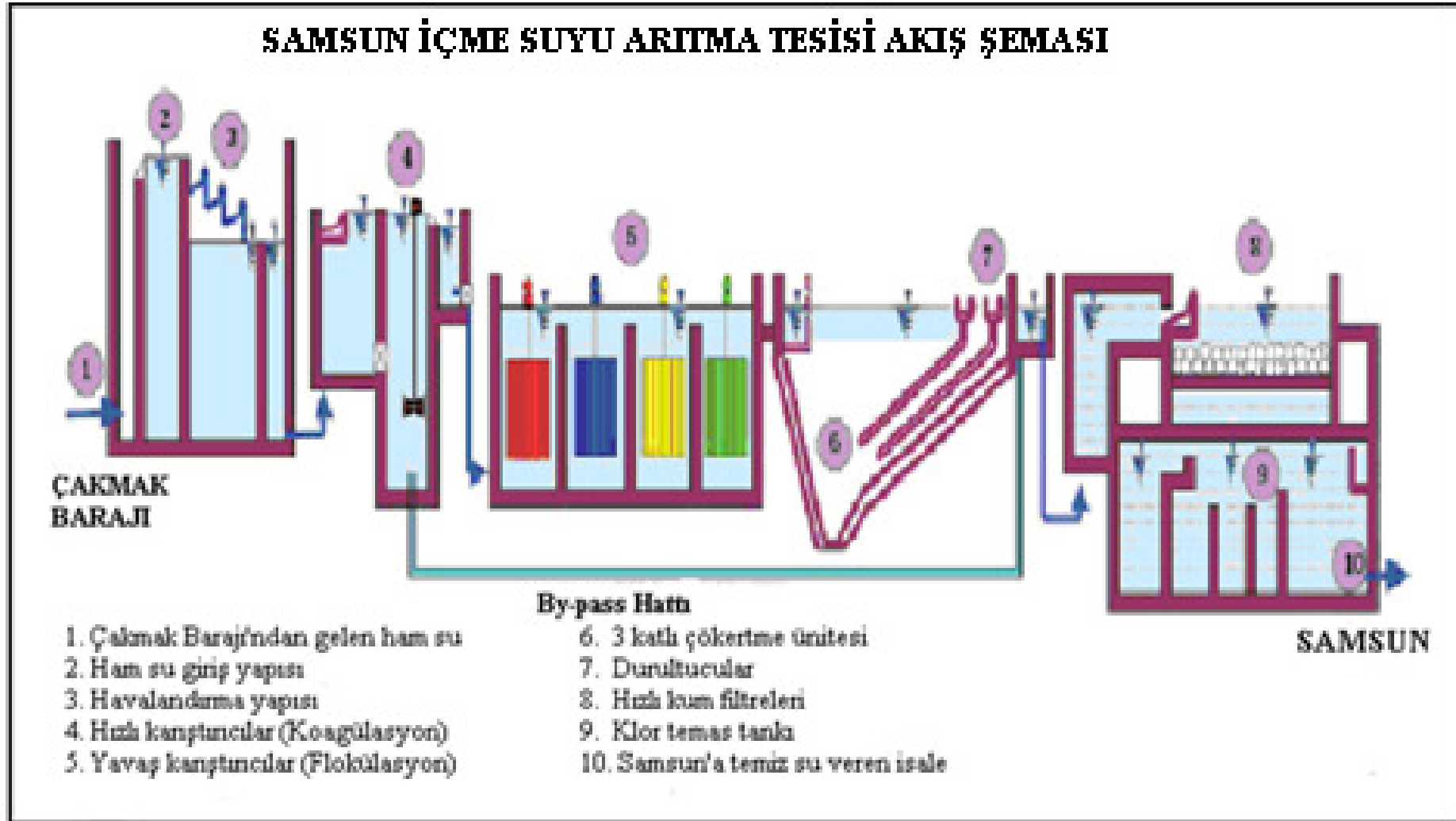
- *Alüminyum Sülfat Dozlama* (ham su bulanıklığı türbidimetre cihazı ile ölçülüp 5 NTU ve üzerindeki durumlarda alüminyum sülfat dozlama işlemi yapılır).

Hızlı kum filtresinden süzülen su ilk önce süzölmüş su tankına alınır. Daha sonra son klorlama yapılmak üzere su klor temas tankına gönderilir. Tankın içindeki yatay perde sistemi sayesinde homojen bir karışım sağlanır. Bu işlem yaklaşık 20 dakika sürer ve 12 800 m<sup>3</sup>'lük temiz su deposunda içme suyu depolanır.

Laboratuvarda yapılan analizler sonucunda uygunluğu belirlenen temiz su, iletim hattından cazibeyle (pompa kullanılmadan) salınır. Arıtılan temiz su şehir merkezindeki SSK, Hasköy ve Atakum depolarına gönderilir. Bu depolardan da küçük depolara ve evlere temiz su iletilmektedir (<http://www.das.org.tr/kongre2009/pdf/425-438%20Ahmet%20Tevfik%20Sunter.pdf>, 15.04.2011). Çizelge 2.1' de, Samsun içme suyu arıtma tesisi sonuçları, bu sonuçların standartlarla karşılaştırılması ve Şekil 2.3' de ise Samsun içme suyu arıtma tesisi akış şeması gösterilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Samsun içme suyu arıtma tesisi sonuçları ve bu sonuçların standartlarla karşılaştırılması (<http://www.das.org.tr/kongre2009/pdf/425-438%20Ahmet%20Tevfik%20Sunter.pdf>, 15.04.2011)

<b>SAMSUN İÇME SUYU ARITMA TESİSİ</b>				
	Türk Standartları TSE 266	Dünya Sağlık Örgütü (WHO)	ABD Çevre Koruma Ajansı	Samsun İçme Suyu Arıtma Tesisi
<b>Birincil Standartlar (Berraklık) NTU</b>				
Bulanıklık	25,0	5,0	5,0	1,3
<b>Birincil Standartlar (Mikrobiyolojik) EMS/100 mL</b>				
Toplam E. coli	<1	0	<1	0
<b>Birincil Standartlar (Organik Kimyasallar), mg/L</b>				
Organik madde	3,5			1,7
<b>Birincil Standartlar (İnorganik Kimyasallar), mg/L</b>				
Krom	0,05	0,05	0,05	0,01
Florür	1,5	1,5	0,7-2,4	0,24
Nitrat	50	50	45	2,2
Nitrit	0,5	-	0,1	0,009
Amonyak	0,05-0,5	1,5	-	0,00
<b>2007 Yılı Su Kalite Raporu</b>				
<b>İkincil Standartlar (Estetik), mg/L</b>				
Bakır	2	-	1	0,02
Demir	0,2	-	0,3	0,03
Mangan	0,05	0,5	0,05	0,02
pH	6,5-9,2	6,5-8,5	6,5-8,5	7,8
Sülfat	250	250	250	20
Çinko	5	-	5	0,05
<b>İlave Parametreler, mg/L</b>				
Sertlik (CaCO <sub>3</sub> )	-	500	-	150
Kalsiyum	200	-	-	45
Magnezyum	50	-	-	9
Fosfor	5	-	-	0,5
Bakiye klor	0,1-0,5	5	-	0,5
Alüminyum	0,2	0,2	-	0,0
Siyanür	0,05	0,07	-	0,0
<b>Diğer Parametreler, mg/L</b>				
Arsenik	0,01	-	-	0,002
Bor	1	-	-	0,2
Kadmiyum	0,005	-	-	<0,01
Kurşun	0,025	-	-	0,009
Nikel	0,02	-	-	0,01
Selenyum	0,01	-	-	<0,01
THM	0,15	-	-	0,008



**Şekil 2.3.** Samsun içme suyu arıtma tesisi akış şeması (<http://www.das.org.tr/kongre2009/pdf/425-438%20Ahmet%20Tevfik%20Sunter.pdf>, 15.04.2011)



### 2.2.2. Ordu İli Hakkında Bilgi

Ordu, kuzeyinde Karadeniz, doğusunda Giresun, batısında Samsun, güneyinde Sivas ve Tokat illeriyle çevrilidir. Konumu; 40° 18' - 41° 08' kuzey paralelleri, 36° 52' - 38° 12' doğu meridyenleri arasındadır. Orta ve Doğu Karadeniz bölümlerinde toprakları bulunan bir ildir. Şekil 2.4' de, Ordu ili ve ilçelerinin idari planlaması gösterilmektedir. Yüz ölçümü 5963 km<sup>2</sup> olup, ülke topraklarının % 8' ini kaplar. Ordu ilinde Melet, Civil Deresi, Akçaova Deresi gibi büyüklü küçüklü akarsuların oluşturduğu yer yer alüvyon düzlükler bulunmaktadır ([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/ordu04.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/ordu04.pdf), 15.04.2011).



**Şekil 2.4.** Ordu ili ve ilçelerinin idari planlaması ([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/ordu04.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/ordu04.pdf), 15.04.2011)

Ordu ilinin günümüzde ve gelecekteki su ihtiyacını karşılayacak olan İçme Suyu Arıtma Tesisi 2015 yılında 1. kademe ve 2030 yılında 2. kademe olacak şekilde tasarlanmış ve inşa edilmiştir. Buna göre Ordu (Merkez) İçme Suyu Arıtma Tesisi' nin debisi 1. kademede 500 L/s ve 2. kademede 1000 L/s kabul edilmiş, tesis buna göre projelendirilmiştir.

Ordu (Merkez) İçme Suyu Arıtma Tesisi, manüel, yarı otomatik (uzaktan kumanda) ve tam otomatik çalışacak şekilde tasarlanmış ve inşa edilmiştir. Yarı otomatik işletim sürecinde manüel olarak yapılan tüm işlemler ana kumanda merkezinde bulunan tesis



bilgisayarından uzaktan kumanda edilebilir. Tam otomatik işletim sürecinde ise tüm işlemler ana kumanda merkezinde bulunan panoda ve bilgisayar ekranında takip edilir.

Mevcut İçme Suyu Arıtma Tesisi ham su kaynağı olarak Melet Irmağı suyunu ve hemen yanında bulunan göleti kullanır. Tesis ham suyu arıtırken bazı süreçleri uygular. Bu süreçler sürekli olarak laboratuvar, elektrik, mekanik ve otomasyon olarak 24 saat otomatik ve manüel olarak takip edilir. Süreçler şu aşamalardan oluşur: Havalandırma, kimyasal arıtma, filtrasyon ve klorlama (dezenfeksiyon)'dır (<http://www.ordu.bel.tr/>, 13.04.2011).

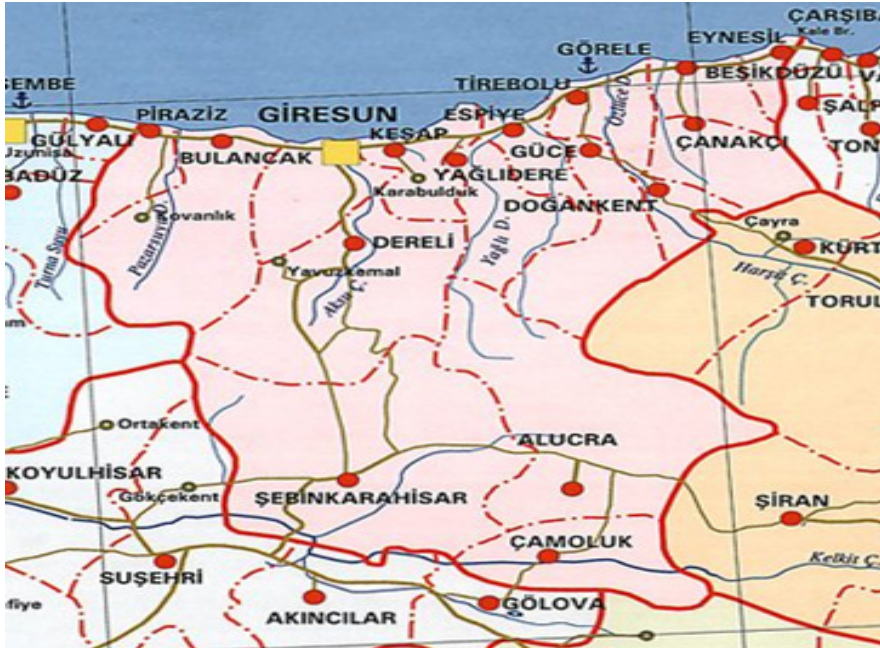
### 2.2.3. Giresun İli Hakkında Bilgi

Karadeniz Bölgesi' nin Doğu Karadeniz bölümünde yer alan Giresun ili, 40° 07' ve 41° 08' kuzey enlemleriyle, 37° 50' ve 39° 12' doğu boylamları arasında bulunmaktadır. Doğuda Trabzon ve Gümüşhane, güneydoğuda Erzincan, güney ve güneybatıda Sivas, batıda Ordu illeri ile kuzeyde de Karadeniz ile çevrilidir. Şekil 2.5' de, Giresun ilinin haritası gösterilmektedir.

6 934 km<sup>2</sup>' lik yüzölçümü ile ülke topraklarının % 8,9' unu oluşturan Giresun, alan bakımından Türkiye' nin 50. büyük ilidir.

İl merkezi, Aksu ve Baltama vadileri arasında denize doğru uzanan bir yarımada üzerinde kurulmuş olup, bu yarımadaanın doğusunda ve 5 km açığında Doğu Karadeniz' in tek adası olan Giresun Adası bulunmaktadır

([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/giresunicd2008.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/giresunicd2008.pdf), 15.04.2011).



Şekil 2.5. Giresun ilinin haritası (<http://www.buyutec.net/p-giresun-haritasi-4-26137.html>, 13.04.2011)

#### 2.2.4. Çorum İli Hakkında Bilgi

Çorum ili; Orta Karadeniz Bölümü' nün iç kısmında yer almaktadır. Doğuda Amasya, güneyde Yozgat, batıda Çankırı, kuzeyde Sinop, kuzeydoğuda Samsun, güneybatıda Kırıkkale ile çevrilidir. Şekil 2.6' da, Çorum haritası gösterilmektedir. Yüzölçümü 12 820 km<sup>2</sup> dir. Enlem ve boylam değerlerine göre ise; 34° 04' doğu boylamları ile 39° 54' kuzey enlemleri arasında yer almaktadır ([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/coromicd2009.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/coromicd2009.pdf), 15.04.2011).



Şekil 2.6. Çorum haritası (<http://www.resimler.tv/resim4091.htm>, 13.04.2011)

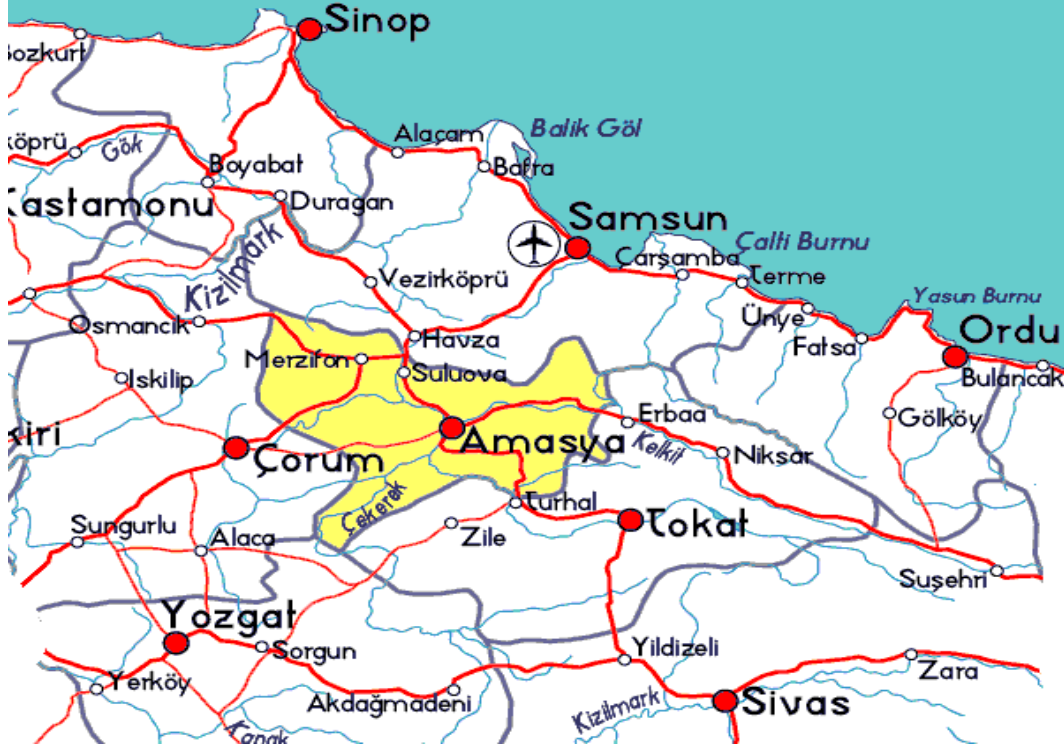
Çorum merkez Şendere Köyüne 1 923 850 m<sup>3</sup> kapasiteli 300 hektar tarımsal sulama ve 54 köye içme suyu sağlayacak olan Çorum Şendere Göleti (içme suyu ve sulama göleti) 2009 yılında tamamlanmıştır ([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/coromicd2009.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/coromicd2009.pdf), 15.04.2011).

#### 2.2.5. Amasya İli Hakkında Bilgi

Amasya ili Karadeniz Bölgesi' nin Orta Karadeniz bölümünde yer almakta, Doğu ve Batı Karadeniz Bölgeleri' nin tam ortasında kalmaktadır. 35° ve 36° doğu boylamı 40° 15; 41° 03' kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. 5 520 km<sup>2</sup>, lik bir alana sahiptir. Doğu

yönünde Tokat, batıda Çorum, güneyinde Yozgat, kuzeyinde Samsun illeri yer almaktadır. Merkez ilçe ile birlikte 7 ilçesi, bunlara bağlı 20 belde ve 347 köyü vardır. Şekil 2.7’ de, Amasya haritası gösterilmektedir.

Amasya ili içme suyu, Akdağ’ dan Aktaş-Karakise ve Koçalan gözlerinden drenajla alınıp 60 km uzakta 700’ lük çelik borularla ile ulaştırılmakta ve şebekelerle dağıtımı yapılmaktadır ([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/amasyaiaid2005.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/amasyaiaid2005.pdf), 15.04.2011).



Şekil 2.7. Amasya haritası (<http://www.1resimler.com/r-amasya-resimleri-66-amasya-haritasi-109.html>, 13.04.2011)

## 2.2.6. Kastamonu İli Hakkında Bilgi

Kastamonu ili; Karadeniz Bölgesi’ nin batı kesiminde yer alıp, 40° 48’-42° 02’ kuzey enlemleri ile 32° 43’-34° 37’ doğu boylamları arasında kalmaktadır. 13 108 km<sup>2</sup> alan üzerinde yer alan Kastamonu Türkiye topraklarının % 1,7’ sini oluşturmaktadır. Kastamonu genel olarak dağlık bir yapıya sahiptir. İlin kuzeyinde sahil boyunca Küre Dağları (İsfendiyar Dağları), güneyinde Çankırı ve Ankara istikametinde Ilgaz Dağları vardır. Kastamonu ilinde dağlar denize paralel olarak uzanır. Türkiye’ nin Karadeniz’ e doğru uzanan çıkıntısının büyük bir kısmını kaplar. Doğuda Çatalzeytin ilçesinin Sinop il sınırları ile birleştiği il sınırından, batıda Kerempe burnuna kadar kıyı düz bir şerit halinde uzanır. Kerempe burnunda bariz bir çıkıntı meydana getirerek güneybatı doğrultusunda Bartın il sınırına kadar



kıyı şeridi devam eder. Karadeniz sahilindeki kıyı şeridinin uzunluğu 170 km, denizden yüksekliği 780 m' dir. Şekil 2.8' de, Kastamonu haritası gösterilmektedir.

Kastamonu ilinin 6 km güneyindeki Karaçomak Deresi üzerine içme suyu sağlama ve sulama amacıyla kurulan, 1976 yılında hizmete giren Karaçomak Barajı' nın su hacmi 23 milyon m<sup>3</sup> tür. Bu barajdan gelen 5,71 milyon m<sup>3</sup>/yıl su içme suyu olarak alınmakta geriye kalan suyla 2 133 ha alan sulanmaktadır.

Kastamonu ilinin temiz su sisteminde; baraj suyu, kuyu suyu ve kaynak suyu kullanılmaktadır. Baraj suyu Karaçomak Barajı' ndan alınmakta ve arıtma tesisinde kimyasal arıtması yapılarak depolara verilmektedir. Şehir su şebekesinde 20 adet çeşitli ebatlarda su deposu, 10 adet terfi merkezi, 80 km su isale hattı ve 400 km şehir su şebekesi vardır. Bunun yanında 5 adet sondaj su kuyusu vardır. Su, Kastamonu iline yeterli olup, herhangi bir sıkıntı yoktur ([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/kastamonuicd2007.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/kastamonuicd2007.pdf), 15.04.2011).



Şekil 2.8. Kastamonu haritası (<http://www.resimlerik.net/r-kastamonu-haritasi-2099.htm>, 13.04.2011)

### 2.2.7. Sinop İli Hakkında Bilgi

Sinop, Karadeniz kıyı şeridinin kuzeye doğru sivrilerle uzanmış bulunan Boztepe yarımadası üzerinde kurulmuştur. Batı ve Doğu Karadeniz Bölgeleri arasında bir geçiş bölgesinde yer alan il toprakları 41,2-43,5 paralelleri ve 34,5-35,5 meridyenleri arasında bulunmaktadır. Şekil 2.9' da, Sinop haritası gösterilmektedir.

Sinop 5 862 km<sup>2</sup>' lik yüzölçümüyle Türkiye topraklarının % 0,8' ini kaplar. İl doğudan Samsun' un Alaçam, güneyden Samsun' un Vezirköprü, Çorum' un Osmancık, Kargı, Kastamonu' nun Taşköprü, batıdan Kastamonu' nun Çatalzeytin ilçeleriyle çevrilidir. 475 km uzunluğundaki sınırlarının 300 km' si kara, 175 km' si denizdir.

Sinop ilinde yeterli su kaynakları bulunmaktadır. İl merkezi ve ilçelerin çoğunda içme suyu şebekesi yapılmış olup, il genelinde yerleşimlerin içme suyu ve kullanma suyu ihtiyacı karşılanabilmektedir. İlde belediyeler dışındaki 459 köy ve 1 435 yerleşim ünitelerinden 426 köy ve 1 197 üniteye yeterli içme suyu olup, 124 549 nüfusa hitap etmektedir. Köylerde % 93 oranında yeterli içme suyu mevcuttur ([http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/sinopicd2006.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/sinopicd2006.pdf), 15.04.2011).



Şekil 2.9. Sinop haritası ([http://www.loadtr.com/397176-sinop\\_haritas%C4%B1\\_1.htm](http://www.loadtr.com/397176-sinop_haritas%C4%B1_1.htm), 13.04.2011)

### 2.3. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH' lar)

Çevrede bulunma sıklığı ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle **PAH' ların** hedef numunedeki varlık ve yokluğunun bilinmesine ve doğru kantitatif analizlerine ihtiyaç olduğu görülmektedir. PAH bileşiklerinin en önemli oluşum kaynağı yanma işlemidir (Kabadayı, 2003). PAH' lar renksizden beyaz veya sarı-yeşil renge doğru değişen, zayıf hoş

kokulu katı maddelerdir (ATSDR, 1990). Kanserojen olmaları, mutasyona yol açmaları ve hücre için zehirleyici etkilerinden dolayı çevresel kirlilik bakımından önemli bir bileşik sınıfını oluşturmaktadırlar.

### **2.3.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH' ların) Tanımı ve Oluşum Kaynakları**

Çok halkalı aromatik bileşikler (polycyclic aromatic compounds, PAC), yapılarında 2 veya daha fazla benzen halkası bulunduran, bunlara bağlı olarak çeşitli elementler içerebilen farklı fonksiyonel gruplar taşıyan bileşiklerin oluşturduğu bir gruptur. PAC' ların içerisinde önemli bir grup olan çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH' lar), yine yapılarında 2 veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir. Nitrasyon, sülfürinasyon ve fotooksidasyon gibi kimyasal tepkimeler sonucu yapıları değişerek daha zehirli olan farklı bileşiklere dönüşebilmektedirler. Örneğin bazı koşullarda, nitrik asit varlığında bazı PAH bileşikleri nitro-PAH bileşiklerine dönüşebilmektedir (Arı, 2008).

PAH' ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılmasıdır. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Yukarıda sayılan kirletici kaynaklarının her birinden atmosfere verilen PAH bileşiklerinin türleri ve miktarları birbirinden farklıdır. Başlıca doğal kaynakları volkanik aktiviteler ve orman yangınları olan PAH bileşikleri, doğal kaynaklara kıyasla çok daha yüksek miktarlarda insan aktiviteleri sonucu oluşmaktadırlar. Bilinen önemli PAH kaynakları ise fosil yakıt tüketimi, petrol rafineri işlemleri, kok ve katran üretimi, endüstriyel işlemler ve motorlu araçlardan kaynaklanan emisyonlardır. Yüksek moleküler ağırlığa sahip (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH bileşikleri özellikle kok fırınları, elektrik arklı kalorifer ocakları ve ağır yakıtların yakıldığı tesislerden kaynaklanır. Emisyon kaynaklarının özelliklerine bağlı olarak bulunan indikatör PAH' lar ise şöyledir: Endüstriyel atıkların yakılmasından kaynaklanan PAH' lar indeno(1,2,3-c,d)piren ve krisen, çimento tesislerinden kaynaklanan PAH' ların tamamı ise 3 halkalı olan asenaftalin, asenaften, antrasendir (Arı, 2008).

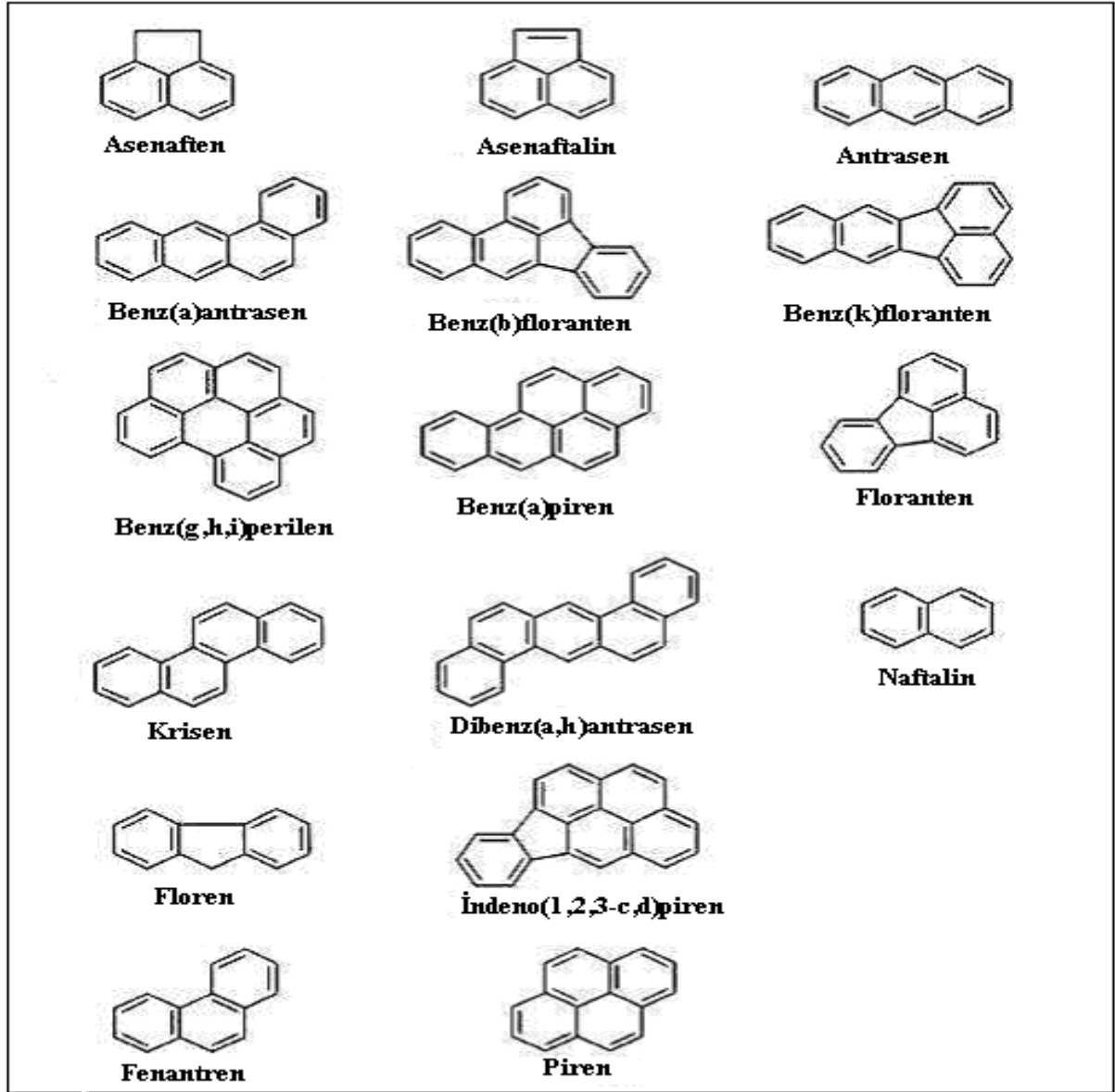
PAH' lar, genelde oksijenin yetersiz olduğu koşullardaki yanma tepkimeleri sonucunda oluşurlar. Eksik yanma veya yakıtla havanın yetersiz karışımı yakıtın bir kısmının yanmadan çıkış gazına kaçmasına sebep olur. Hava eksik olursa termal dekompozisyon (piroliz) oluşur. Bu dekompozisyon işlemi yakıtın orjinalinde olmayan yeni hidrokarbonların

oluşmasına sebep olur. PAH' ların oluşum mekanizması  $O_2$ ' nin yetersiz olduğu alevin kimyasal indirgenme bölgesinde, yakıttaki hidrokarbonun pirolizi ( $500-800^{\circ}C$ ) sonucu reaktif serbest radikallerin üretimine dayanır. Karışımın soğuma tepkimesi sırasında buhar fazdaki PAH' lar parçacıkların üzerine yoğuşurlar (Arı, 2008).

Doğada 100' den fazla PAH bulunmakla beraber bunlardan 16 tanesi US EPA (Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı) tarafından “ Öncelikli Kirleticiler ” olarak seçilmiştir. Bunlar şunlardır:

- |                              |                                   |
|------------------------------|-----------------------------------|
| <b>1) Asenaften</b>          | <b>9) Krisen</b>                  |
| <b>2) Asenaftalin</b>        | <b>10) Dibenz(a,h)antrasen</b>    |
| <b>3) Antrasen</b>           | <b>11) Floranten</b>              |
| <b>4) Benz(a)antrasen</b>    | <b>12) Floren</b>                 |
| <b>5) Benz(b)floranten</b>   | <b>13) İndeno(1,2,3-c,d)piren</b> |
| <b>6) Benz(k)floranten</b>   | <b>14) Naftalin</b>               |
| <b>7) Benz(g,h,i)perilen</b> | <b>15) Fenantren</b>              |
| <b>8) Benz(a)piren</b>       | <b>16) Piren</b>                  |

PAH' lar mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı, Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı (ATSDR), Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi (IARC), Avrupa Birliği (EU) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA)' nın birincil kirleticiler listesindedirler (Leticia ve Jesu's, 2008). US EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 16 PAH bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 2.10' da gösterilmektedir.



**Şekil 2.10.** US EPA' nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğinin molekül yapıları

### 2.3.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH' ların) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

En saf hallerinde PAH' lar katıdır. Görünümleri renksizden beyaz veya sarı yeşil renge doğru değişmekte olup, bunlar zayıf hoş kokuya sahiptir. 2 veya daha fazla bileşik benzen halkasından oluşan (genellikle 3-7 adet) PAH' lar hidrofobik bileşiklerdir. Hidrofobik yapılarından dolayı, sularda ölçülen çözülmüş PAH derişimleri oldukça düşüktür. Elektrokimyasal kararlılıklarının yüksek oluşu ve suda çözünürlüklerinin düşük oluşu sebebiyle çevredeki kalıcılıkları yüksektir (Çıtak, 2006). Molekül kütleleri arttıkça sudaki çözünürlükleri ve biyolojik parçalanma hızları azalır. PAH bileşiklerinin dayanıklılığı halka sayısının artmasıyla doğru orantılıdır (Arı, 2008). Atmosferde gözlenen PAH' lardan bisiklik



türevleri temelde gaz fazında bulunurken, 7 ve daha çok halkalı türevleri özellikle aerosol halinde bulunmaktadır (Kabadayı, 2003). Çizelge 2.2' de, 16 öncelikli PAH bileşiğine ait fizikokimyasal bilgiler özetlenmektedir.

**Çizelge 2.2.** US EPA' nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler (Arı, 2008)

Bileşik	Formül	Molekül Kütlesi g/mol	Renk	Erime Noktası °C	Kaynama Noktası °C	Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	Çözünürlük 25°C suda µg/L
Asenaftalin	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,2	-	92-93	265-275	-	3,93x10 <sup>3</sup>
Asenaften	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	Beyaz	95	279	1,024	3,93x10 <sup>3</sup>
Floren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2	Beyaz	115-116	295	1,203	1,98x10 <sup>3</sup>
Antrasen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	Renksiz	216,4	342	1,283	73
Fenantren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	Renksiz	100,5	340	0,98	1,29x10 <sup>3</sup>
Floranten	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	Mat Sarı	108,8	375	1,252	260
Piren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	Renksiz	150,4	393	1,271	135
Krisen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	Renksiz	253,8	448	1,274	2
Benz(a)antrasen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	Renksiz	160,7	400	1,226	14
Benz(b)floranten	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Renksiz	168,3	481	-	1,2 (20°C)
Benz(k)floranten	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Mat Sarı	215,7	480	-	0,76
Benz(a)piren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Sarımtırak	178,1	496	1,351	3,8
Benz(g,h,i)perilen	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	Mat Sarı- Yeşil	278,3	545	1,329	0,26
Dibenz(a,h)antrasen	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,4	Renksiz	262	-	1,282	0,5
İndeno(1,2,3-c,d)piren	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	Sarı	163,6	536	-	62

### 2.3.3. PAH' ların Hava, Su ve Topraktaki Döngüsü

Atmosfere salınan PAH' lar uzun ve/veya kısa mesafe taşınımıyla kaynaklarından çok uzaklara taşınabilirler. Atmosferden kuru ve yağ çökme olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin üzerine inerler. Yüzey sularında PAH' lar uçuculaşma, fotoliz, oksidasyon, biyobozunma, parçacık madde üzerine adsorbsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler. Sedimana karışan PAH' lar yine biyobozunma ve sucul organizmaların bünyesine alınma olaylarıyla giderilirler. Topraktaki PAH' lar benzer şekilde uçuculaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme

olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca topraktaki PAH' lar yeraltı sularına sızarak akiferler (yeraltı suyunu tutabilecek ve suyun hareketini sağlayabilecek jeolojik oluşumlar) vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilirler (Arı, 2008).

PAH' lar atmosferde gaz fazında veya parçacıklar üzerine adsorblanmış halde bulunurlar. Bu faz dağılımı, bileşiğin buhar basıncına, atmosferik sıcaklığa, PAH derişimine, bileşiğin parçacık madde üzerine adsorblanma eğilimine ve parçacıkların yapısına bağlıdır. Genelde 2 ve 3 halkaya sahip olan PAH bileşikleri (naftalin, asenaften, asenaftalin, antrasen, floren, fenantren) atmosferde baskın olarak gaz fazında bulunmayı tercih ederler. 4 halkalı PAH bileşikleri (floranten, piren, krisen, benz(a)antrasen) gaz fazında ve parçacıklara adsorplanarak, 5 ve daha fazla halkaya sahip PAH bileşikleri ise (benz(a)piren, benz(g,h,i)perilen) baskın olarak parçacıklara adsorplanarak bulunmaktadır (Arı, 2008).

Gaz fazındaki PAH' ların atmosferdeki bozunma ve dönüşümleri  $NO_x$ ,  $N_2O_5$ , OH,  $O_3$ ,  $SO_2$  ve peroksiasetilnitrat molekülleriyle girdiği tepkimeler ve fotolizle gerçekleşir. Bu tepkimelerin sonucunda oksi-, hidroksi-, nitro- ve hidroksinitro-PAH bileşikleri oluşur. Bu bozunma ürünlerinden bazıları mutajeniktir.  $O_3$  ve peroksiasetilnitratla PAH' ların tepkimeleri sonucunda dion' lar (dione), azot oksitle tepkimeleri sonucunda ise dinitro PAH bileşikleri oluşur. Kükürtdioksitle tepkimenin ürünü ise sulfonik asittir (Arı, 2008).

Parçacıklara adsorplanmış PAH bileşikleri  $NO_2$ ,  $O_3$  ve  $SO_3$  ile girdikleri tepkimeler sonucunda farklı bileşiklere dönüşürler. Bu tepkimelerde ışık katalizi yoktur. Işık katalizliğinde ise fotoliz sonucu kinonlar, ketonlar ve asitler gibi oksidasyon ürünlerine dönüşürler. Kirli bir havada parçacık fazdaki PAH' ların yok olmasından sorumlu olaylar başta fotoliz ve bunu takiben  $NO_2$ ,  $N_2O_5$  ve  $HNO_3$ ' le girdikleri tepkimelerdir (Arı, 2008).

#### **2.3.4. PAH' ların Metabolizmaya Etkileri**

Yapılan çalışmalar sonucu PAH' ların kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri olduğu bilinmektedir. Atmosferde gaz ve parçacık fazlarında bulunabilen PAH' lar gerek deri yoluyla, gerekse solunum yoluyla canlı bünyesine girebilmektedirler. Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi' nin (IARC) yaptığı sınıflandırmaya göre belirli PAH bileşikleri kanserojen ve mutajen olarak verilmektedir (Çizelge 2.3). PAH' lar başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler. Hayvanlar üzerinde geçmişte yapılan çalışmalarda ise mutajenik ve kanserojenik etkilerinin yanında farklı zehirli özelliklerinin de olduğu görülmüştür. Son zamanlarda PAH' ların DNA yapısını bozarak nasıl genetik değişikliklere sebep oldukları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Sigara içen ve

işyerinde veya dışarıda yüksek miktarda PAH derişimine maruz kalan insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda bu DNA mutasyonlarına rastlanmıştır (Arı, 2008).

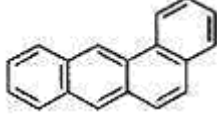
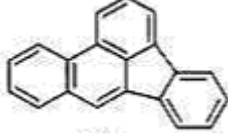
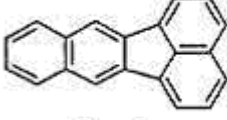

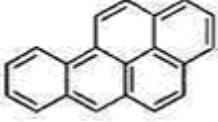
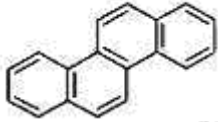
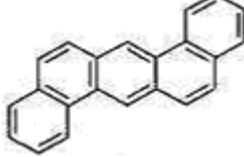
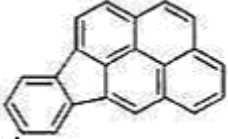
Bazı PAH bileşikleri ve bunların metabolitleri hücre bölünmesini kontrol eden mekanizmalar üzerinde onarılamaz hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör ve kanser oluşumuna yol açmaktadır. PAH' lar yağ dokuda çözünebildiklerinden biyoakümülyasyon vasıtasıyla besin zincirine girebilmektedirler. Özellikle benz(a)antrasen, krisen, benz(b)floranten, benz(k)floranten ve benz(a)piren (BaP), insanlar üzerinde olası kanserojenik etkileri olan PAH bileşikleri olarak bilinmektedirler (Arı, 2008). Bu sebeple insan sağlığının korunması için PAH alımını belli sınır derişimleri geçmemesi gerekmektedir. İnsan sağlığının korunumu için PAH kriterleri Çizelge 2.4' de verilmektedir.

PAH' ların toksikolojik metabolizması genel olarak şu şekilde açıklanmaktadır. İlk aşama sitokrom P-450 enzim sisteminin bir iso-enzimi olan P-448 ile PAH bileşiklerinin oksidasyonudur. Oksidasyon ürünü olarak epoksitler, fenoller, kinonlar ve dihidrodioller oluşur. İkinci aşamada ise epoksitler, epoksit hidrolaz enzimi ile transdiollere dönüşür. Üçüncü aşama ise P-448 enzim sistemi ile ikinci epoksidasyondur. Bu tepkime sonucu dihidrodiol epoksit oluşur ve son olarak DNA ile tepkime başlar. DNA replikasyonunda hataya neden olur ve kanserojen işlemleri başlatan mutasyonlara yol açar. Bu aktivasyon mekanizmasının bazı durumlardaki değişiklikler dışında konuyla ilgili olarak incelenmiş tüm PAH' larda aynı olduğu bulunmuştur (Çıtak, 2006).

PAH bileşiklerinin oksidasyonunda rol oynadığı bilinen diğer bazı enzim grupları ise şöyledir; glutathion-s-epoksit transferazlar, glukoronik asit transferazlar, sülfatazlar vb. (Çıtak, 2006).

PAH bileşiklerinin kanserojen etkisi birbirinden farklıdır. Test hayvanlarına uygulanan testlerde en çok kullanılan bileşik BaP' dır. BaP' ın kanserojen etkisi, 9 farklı hayvan türünde denenmiş ve hepsinde kanserli hücrelerin oluştuğu görülmüştür (Çıtak, 2006).

**Çizelge 2.3.** Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi' ne (IARC) göre PAH' ların kanserojen etkisinin sınıflandırılması (Reinik, 2007)

PAH	Yapı	Sınıflandırma
Benz(a)antrasen		2A
Benz(b)floranten		2B
Benz(k)floranten		2B
Benz(g,h,i)perilen		3
Benz(a)piren		2A
Krisen		3
Dibenz(a,h)antrasen		2A
İndeno(1,2,3-c,d)piren		2B

2A; Büyük bir ihtimalle kansere sebep olur

2B; Kansere sebep olabilir

3; Sınıflandırılmamış

**Çizelge 2.4.** İnsan sağlığı korunumu için önerilen PAH kriterleri (EPA tarafından değiştirilmiş, 1980) (Eisler, 1987)

<b>PAH Kriterleri</b>	<b>Derişim ve Miktarları</b>
<b>İçme Suyu</b>	
Toplam PAH <sup>a</sup>	0,0135 – 0,2 µg/L
Günlük Alım <sup>a</sup>	0,027 – 0,4 µg
Yıllık Alım	4,0 µg
Benz(a)piren	0,00055 µg/L
Günlük Alım	0,0011 µg
Kanserojen PAH'lar <sup>b</sup>	0,0021 µg/L
Günlük Alım <sup>b</sup>	0,0042 µg
<b>Gıdalar</b>	
Toplam PAH	
Günlük Alım <sup>d</sup>	1,6 – 16,0 g
Yıllık Alım	4 150,0 g
Benz(a)piren	
Günlük Alım <sup>e</sup>	0,16 – 1,6 g

a: Floranten, benz(a)piren, benz(g,h,i)perilen, benz(b)floranten, benz(k)floranten ve indeno(1,2,3-c,d)piren.

b: Benz(a)piren, benz(k)floranten ve indeno(1,2,3-c,d)piren.

c: Tüm kanserojen PAH' lar.

d: 1 600 g günlük gıda alımı farzedilerek, 70 kg yetişkin için, 1 - 10 g toplam PAH/diyet.

e: > 0,1-1,0 g benz(a)piren/diyet.

### 2.3.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Tayinleri

PAH bileşiklerinin tayininde en büyük sorun, analiz örneklerinin karmaşık yapıda oluşu ve aynı ortamda bulunan, gerek fiziksel gerekse kimyasal yönden PAH bileşiklerine çok benzeyen girişim yapan maddelerin, tekrar tekrar yapılan ekstraksiyon ve saflaştırma işlemlerine rağmen tamamen izole edilememesidir (Çıtak, 2006).

PAH' ların çevresel numunelerdeki karmaşık ortamdan ayrılarak tayin edilebilmeleri için çeşitli ayırma tekniklerinin kullanılması zorunlu olmaktadır. Geleneksel yöntemlerle PAH analizleri ekstraksiyon, saflaştırma ve analitik tayini içeren üç adımdan oluşur.

#### 2.3.5.1. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon işleminde amaç PAH' ların bulunduğu ortamdan mümkün olduğunca seçici olarak ayrılmasıdır. Bu amaçla daha çok sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri kullanılır (Tomaniova ve ark., 1998).

#### 2.3.5.2. Saflaştırma

Ekstraksiyon işlemi neticesinde elde edilen ekstraktta kaçınılmaz olarak PAH' ların dışında önemli oranda diğer bileşenler de bulunabilmektedir. Ulaşılmak istenen saflaştırma derecesine ve kullanılan tayin yönteminin seçiciliğine göre çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılabilir. İnce tabaka kromatografisi ve çeşitli adsorbanların kullanıldığı kolon kromatografisi belirtilen saflaştırma yöntemlerine örnek olarak verilebilir. Son yıllarda dolgu kolonların yerine katı faz ekstraksiyon kartuşlarının kullanımı da yaygınlaşmıştır.

#### 2.3.5.3. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı Faz Ekstraksiyonu, İngilizce olarak "Solid Phase Extraction" kelimelerinin baş harfleri olan "SPE" olarak ifade edilir. Tanım olarak SPE, katı faz üzerinde tutulma yoluyla analitlerin çözüldüğü saflaştırılması, ön deriştirme için örnek hazırlanması ve enstrümental analizler için uygun bir çözücü ile analize hazırlanması yöntemidir (Çıtak, 2006).

SPE 4 adımda gerçekleşmiştir. Bunlar;

**1. Şartlandırma Basamağı:** İlk olarak katı faz adsorbanı hazırlanır. Bu aşamada paketlenmiş materyalden çözücü, baştan sona geçerek, adsorbanın fonksiyonel gruplarının çözünmesi sağlanır. Kolon içindeki hava uzaklaştırılır ve boşluklar çözücü ile doldurulur. Tipik hazırlama çözücüsü metanoldür. Ardından su veya sulu tampon çözelti kullanılır. Metanol ve ardından geçen su veya tampon çözelti yolu ile kolonun aktive edilmesi, sulu örneklerin tutunma mekanizmalarının uygun çalışmasını sağlamak içindir.

Bu aşamada, ayrıca adsorbanın kurumasına izin verilmemelidir. Kuruma durumunda tutunma mekanizması etkili çalışmaz ve analitin geri (tekrar) kazanımı düşük olur (Çıtak, 2006).

**2. Alıkonma Basamağı:** Daha sonra analiti içeren örnek kolona ilave edilir. 1 mL' ye kadar örnekler yerçekimi, pompalama, vakum yolu veya otomatik sistemlerle kolona yerleştirilir. Bu basamakta analit, adsorban üzerinde deriştirilirken, bunun yanısıra bazı matriks bileşenleri tutunabileceği gibi, bazıları da tutunmadan geçer. Adsorban üzerinde uygun bileşenlerin alıkonmasını artırmak ve ayırmak için veya istenmeyen bileşenlerin çöktürülmesi için tuz derişimi ve örnek çözeltinin pH' sı ayarlanmalıdır. Örnek çözeltisi ekstraksiyon cihazından vakum ya da pozitif basınç yapılarak yavaşça geçirilir. Akış hızı alıkonma oranını etkiler (Çıtak, 2006).

**3. Yıkama Basamağı:** Eğer ilgili bileşenler kolon üzerinde muhafaza edilirse istenmeyen veya aynı çözelti kullanıldığında muhafaza edilmeyen materyaller yıkanıp temizlenir. İlgili bileşenler ve saf olmayan maddelerin bulunduğu SPE adsorbanlarının üzerinden örnek geçtiği zaman safsızlıklar çalkalama yoluyla yüksek oranda hareket ettirilir. Kolonun çalkalanması analiti muhafaza etmek içindir. Bu çalkalama ile analit muhafaza edilirken, kolonun çatlaklar şeklindeki boşluklarından matriks ayrılır. Yıkama sırasında kullanılan çözeltiler örnek matriksinden daha güçlü, fakat ilgili bileşenlerden daha zayıf polariteye sahip olmalıdırlar (Çıtak, 2006).

**4. Çözerek Alma Basamağı:** Uygun bir çözücü ile analitin adsorbandan ayrılması sağlanır. Uygun çözücü, analiti iyi ayırmalı ve analit-adsorban etkileşimine sebep olmamalıdır. Ayrıca, ayırıcı çözücü az da olsa kolonda tutunmuş diğer maddelerin ayırımı için de uygun olmalıdır (Çıtak, 2006).

#### 2.3.5.4. Analitik Tayin

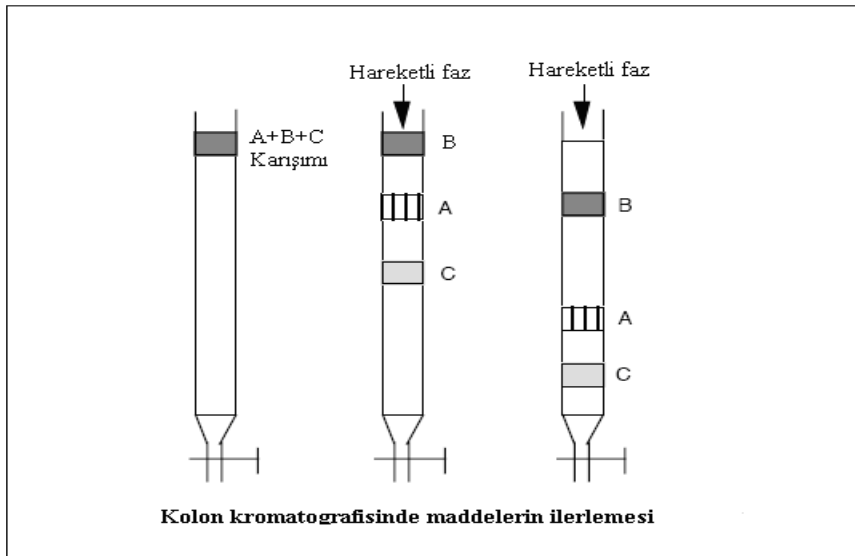
En eski yarı kantitatif yöntem kağıt kromatografisi ve ince tabaka kromatografisidir. Bunu takiben UV ve Floresans Spektroskopi kullanılmaya başlanmıştır. Bunların yerini günümüzde yüksek kararlılığa sahip Gaz Kromatografisi (GC) ve Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) teknikleri almıştır. Yüksek ayırma gücüne sahip kapiler kolonlar ve kütle spektrometresinin kullanıldığı Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) tekniği ile çok düşük derişimlerdeki PAH' ların tayini yapılabilir (Moret ve Conte, 2000). PAH' ların bazı monomerik yüzey aktif maddeler (YAM) ile solvofobik etkileşim gösterdiği de bilinmektedir. Kapiler Elektroferez (CE)' de ayırma çözeltisine ilave edilen YAM monomerleri ile PAH' lar farklı etkileşim gösterirlerse, elektroforetik mobilitelerindeki

farklanma sonucu PAH karışımlarının ayrılmaları mümkün olur. Bu şekilde analitlerin elektrolit ilave maddeleri ile seçimli etkileşmesine dayanan CE tekniği, kapiler elektrokinetik kromatografi (EKC) yöntemi olarak isimlendirilir (Kavran ve Erim, 2004).

Genel olarak sulara bulunan PAH' ların analizinde yüksek çözünürlüğe sahip GC-MS, Gaz Kromatografisi-Alevde İyonlaşma Detektörü (GC-FID) veya seçiciliği yüksek HPLC-Fluoresans Detektör sistemleri kullanılmaktadır. Çalışmamızda ise HPLC- Fluoresans Detektör sistemi kullanılmaktadır.

### 2.3.5.5. Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

PAH' ların karmaşık numunelerden analitik tayinlerinde genel olarak kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Kromatografik yöntemlerden bütün bilim dalları yararlanabilir. İlk kez 20. yüzyılın başlarında Rus botanikçi Tswett tarafından uygulanmıştır. 1903' de bitki pigmentleri üzerine yaptığı çalışma ile kromatografi yönteminin kurucusu olarak tarihe geçmiştir. Tswett bitki yapraklarından ekstrakte ettiği klorofilleri ve ksantofilleri, içine toz kalsiyum karbonat doldurduğu cam kolondan petrol eteri geçirerek ayırmayı başarmıştır. Şekil 2.11' de görüldüğü gibi önceleri tek bir madde (bant) halinde yürüyen maddeler daha sonra renkli maddeler halinde birbirlerinden ayrılmışlardır. Böylece ilk kromatogram elde edilmiştir. Tswett bu renk olayından esinlenerek Yunanca renk anlamına gelen **chroma** ve yazma anlamına gelen **grahein** kelimesini kullanmış ve yönteme **kromatografi** adını vermiştir. Yapılan bu ilk uygulama daha sonraları klasik kolon kromatografisi olarak tanımlanmıştır (Skoog ve ark., 1998; Özcimder ve Demirci, 2009).



Şekil 2.11. Kolon kromatografisi



Tswett' in kromatografisinde cam kolona katı adsorban olarak kalsiyum karbonat doldurulmuş ve üzerine bitki pigmentleri çözeltisi konularak petrol eteri sürekli olarak geçirilmiştir. Yani ayırma ortamı adını vereceğimiz bir kolonda, katı madde ve sıvı madde birlikte bulunmaktadır. Katı veya sıvı olabilen birinci faza zamanla adsorban, sabit faz, hareketsiz faz ve durgun faz gibi isimler verilmiştir. Maddelerin birbirinden ayrılarak sürüklenip cam kolonu terk edebilmeleri için verilen petrol eteri ise hareketli faz olarak adlandırılmıştır. Daha sonra geliştirilen kromatografik yöntemlerde gaz veya süperkritik sıvılar da kullanılmıştır. Bunlara da çözücü, hareketli faz, mobil faz, taşıyıcı gaz, yürütücü sıvı gibi adlar verilmektedir.

Hareketli faz ile birlikte çıkan ayırma ortamını terk eden maddeler ya fraksiyonlar halinde toplanıp ayrı ayrı kalitatif ve kantitatif tayin yapılır, ya da hareketli faz detektör adı verilen bir elektronik cihazdan geçirilir. Detektör sürekli olarak izlenirken hareketli faz özelliğine bağlı olarak sabit elektronik sinyal verir (temel çizgi, baseline). Hareketli faz içinde karışım içindeki maddelerden birisinin gelmesi halinde detektör sinyali değişir. Her madde için ayrı oluşan bu değişik sinyal topluca kromatogram olarak adlandırılan şekli oluşturur. Bu izleme kalitatif ve kantitatif analizde veri elde etmeye yarar (Özcimder ve Demirci, 2009).

Kromatografik yöntem; bir örnek içindeki kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine çok yakın olan maddelerin, biri hareketli ve diğeri sabit faz arasında dağılımlarına bağlı olarak, ayırma ortamını farklı zamanlarda terk etmelerini esas alarak kalitatif ve kantitatif analiz yapılmasına olanak sağlayan yöntemdir. Kromatografi hem maddelerin birbirlerinden ayrılmalarını sağlamakta, hem de tür ve miktarlarını belirlemeye yaramaktadır.

Her geçen gün temel kromatografik yöntemlere ek kromatografik yöntemler eklenmekte ve yöntem sayısı artmaktadır. Bu artış sebebiyle tek bir sınıflandırma yerine aşağıdaki değişik kriterler temel alınarak özel sınıflandırmalar yapılabilir.

1. Kromatografik ortamın fiziksel şekli
2. Örneğin kromatografik ortama verilmiş biçimi
3. Kromatografik ayırım mekanizması
4. İki fazın polarlık durumları
5. İki fazın fiziksel durumu (Özcimder ve Demirci, 2009)

#### **2.3.5.5.1. Ortamın Fiziksel Durumuna Göre Sınıflandırma**

Kromatografik ortamın fiziksel durumu dikkate alındığında *kolon* ve *düzlem* kromatografileri olarak sınıflandırılabilir. Gaz ve yüksek basınç sıvı kromatografileri kolon

kromatografiye, kağıt ve ince tabaka kromatografileri düzlem kromatografilerine örnektir (Özçimder ve Demirci, 2009).

#### **2.3.5.5.2. Örneğin Kromatografik Ortama Veriliş Şekline Göre Sınıflandırma**

Örneğin ayırma ortamına veriliş biçimi dikkate alınarak kromatografik yöntemleri üç grupta toplamak mümkündür: Öncül (frontal), yer değiştirme (displacement) ve sürüklenme ile yürütme (elüsyon).

##### Öncül (frontal) analiz

Kromatografik ayırım sırasında, ayırımı yapılacak maddeleri içeren örnek sürekli olarak kolona (ayırma ortamına) verilir. Diğerleri ortamda tutulurken, önce bir bileşen öncül (frontal) olarak sistemi terk eder. Bunun hemen arkasından diğer maddeler birinciyle beraber gelirler. Burada amaç bir karışımdan bir bileşeni, tek olarak, bir miktar almayı sağlamaktır.

##### Yer değiştirme (displacement) ile yürütme

Bir karışım halindeki örnek (A+B) ayırma ortamına verilir. Daha sonra yürütücü hareketli faz sisteme verilir. Yürütücü faz sistemde tutulmuş olan örnek içindeki maddelerden birini (örneğin A maddesi) sabit fazdan çıkararak onun yerine geçer, tutulur. Böylece hareketli faza geçen A maddesi, diğerleri tutunmuş olarak kalırken ayırma ortamında ilerler. Karışımdan A maddesi saf olarak elde edilmiş olur.

##### Sürüklenme ile yürütme

Hareketli faz (C), sabit faz ortamından sürekli olarak geçirilmekte iken herhangi bir zamanda, A+B karışımından meydana gelen örnek ayırma ortamına verilir. Örnek içindeki maddeler ayırma ortamında hareketli ve sabit faz arasında dağılıma uğrarlar. Dağılım katsayılarına (partisyon katsayısı, geçirgenlik, adsorpsiyon katsayısı, dağılım katsayısı) bağlı olarak, hareketli faz hangisini daha kolay sürükleyebiliyor ise o madde (A) ayırma ortamını önce terk eder. Diğerleri onu takip eder ve böylece karışımdaki maddelerin ayırımları sağlanmış olur (Özçimder ve Demirci, 2009).

#### **2.3.5.5.3. Mekanizma Yönünden Sınıflandırma**

Mekanizma yönünden sınıflandırmada adından da anlaşılacağı gibi ayırma ortamında maddelerin ayırımını gerçekleştiren mekanizma temel alınır. Çok çeşitli ayırma mekanizmaları ileri sürülmektedir. Bu nedenle gruplandırma bir hayli güçtür. Ancak yine de genel ayırma mekanizmaları dikkate alınarak kromatografik yöntemleri altı gruba ayırabiliriz:

1. Dağılım (Partisyon) Kromatografisi,
2. Dışa Soğurma (Adsorpsiyon) Kromatografisi,

3. İyon Değişirme Kromatografi,
4. İyon-çifti Kromatografi,
5. Molekül Seçme (Dışarılama, Eksklüsyon) Kromatografi,
6. İlgı (Affinite) Kromatografi (Özcimder ve Demirci, 2009).

#### **2.3.5.5.4. İki Fazın Polarlık Durumuna Göre Sınıflandırma**

Polarlık yönünden kromatografik yöntemleri, normal ve ters faz olmak üzere iki gruba ayırmak mümkündür. Sabit fazın hareketli faza göre daha polar olduğu yöntemler normal faz, hareketli fazın sabit faza göre daha polar olduğu yöntemler ise ters faz olarak sınıflandırılır. Özellikle sıvı kromatografik yöntemler bu şekilde sınıflandırılabilir. Ancak gaz kromatografiyi de, hareketli faz olarak H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, Ar gibi apolar gazlar kullanıldığı için, normal faz kromatografi olarak kabul etmek hatalı olmaz (Özcimder ve Demirci, 2009).

#### **2.3.5.5.5. Fazların Fiziksel Şekline Göre Sınıflandırma**

Bu sınıflandırma en yaygın klasik bir sınıflandırmadır. Buna göre kromatografik yöntemler önce hareketli faza göre;

- gaz kromatografi (GC)
- sıvı kromatografi (LC)

olarak ikiye ayrılır. Daha sonra da her biri tekrar, bu kez de sabit faza göre sınıflandırılabilir.

Gaz kromatografi;

- gaz-sıvı kromatografi (GLC)
- gaz-katı kromatografi (GSC)

olarak ikiye ayrılır. Sıvı kromatografiyi de;

- sıvı-sıvı (LLC)
- sıvı-katı (LSC)
- iyon değişirme (IEC)
- dışarılama (EXC)

kromatografi olmak üzere dört gruba ayırmak mümkündür.

Yukarıdaki sınıflandırmaların ötesinde, pratikte kromatografik yöntemler denince akla daha çok aşağıdaki yöntemler ve sınıflandırma gelir:

1. Kağıt kromatografi
2. İnce tabaka kromatografi
3. Kolon kromatografi
4. Gaz-sıvı kromatografi

5. Yüksek basınç sıvı kromatografisi
6. Süper Kritik Akışkan kromatografisi (Özçimder ve Demirci, 2009).

### 2.3.5.6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC-High Performance Liquid Chromatography) ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC-High Pressure Liquid Chromatography)' nin kısaltması olarak kullanılmaktadır. Yüksek hızda ve basınçta gerçekleştirilen ayırmaların yapıldığı sıvı kromatografisi sistemlerine Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi denir.

Başlangıçta basınç, modern sıvı kromatografisinin temel kriteri olarak düşünülmekteydi ve bu nedenle “Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi” olarak adlandırılmaktaydı. Ancak bu, günümüzde geçersiz kabul edilmektedir. Çünkü yüksek performans yalnız basıncın değil birçok faktörün birleşmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu faktörler:

- Dar bir dağılım aralığında çok küçük parçacıkların kullanılması,
- Homojen gözenek boyutu ve dağılımı,
- Yüksek basınçta kalan paketleme,
- Düşük hacimli örnek enjektörleri,
- Duyarlı, düşük hacimli detektörler,
- İyi pompalama sistemi kullanımı,

olarak sıralanabilir.

HPLC bütün analitik ayırma teknikleri arasında, bir milyar dolara yaklaşan yıllık satışıyla, en yaygın kullanılanıdır. Yöntemin bu kadar yaygın olmasının sebepleri: Duyarlı ve doğru, kantitatif tayinlere kolaylıkla uygulanabilir olması, uçucu olmayan türlerin veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen türlerin ayrılmasına uygun olması ve hepsinden de önemlisi sanayinin birçok dalının ve halkın birinci derece ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilirliğidir. Bu gibi maddelere örnek olarak; amino asitler, proteinler, hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar, antibiyotikler, metal organik türler ve çeşitli anorganik bileşikler sayılabilir.

Sıvı kromatografisinin geliştiği ilk yıllarda, bilim adamları, kolon veriminin dolguda kullanılan parçacıkların boyutunun azaltılmasıyla önemli ölçüde artacağını fark ettiler. Ancak, parçacık çapı 3-10 µm kadar küçük olan dolgu maddelerinin üretim teknolojisinin gelişmesi ve kullanılması 1960' lı yılların son dönemine kadar başarılamadı. Bu teknolojiye, klasik yer çekimi-akışlı sıvı kromatografisinin basit cam kolonlardaki durumunun aksine, yüksek basınçta çalışan, gelişmiş cihazlara ihtiyaç duyulmasıydı. Yüksek hızda gerçekleştirilen

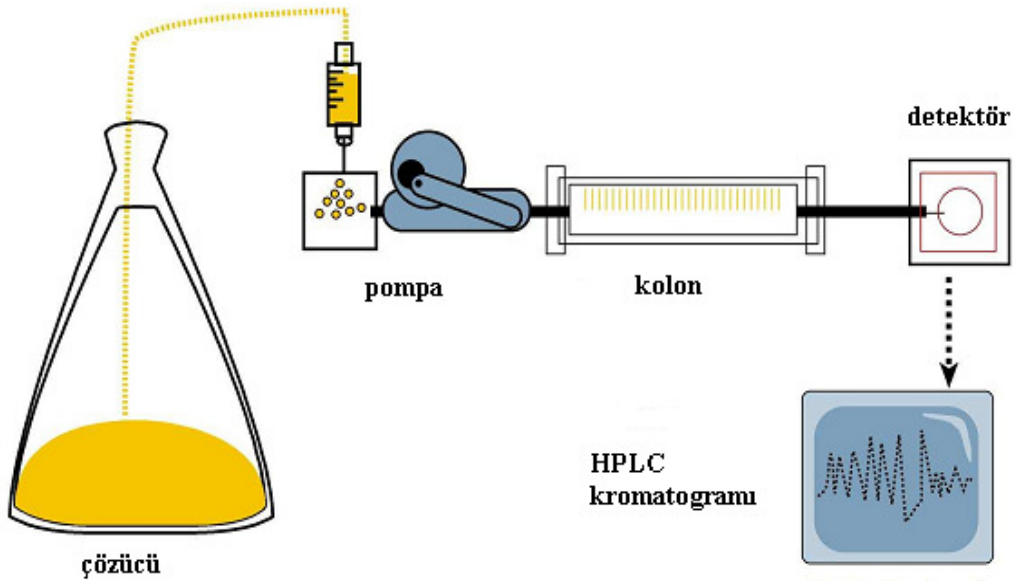
ayrımaların yapıldığı bu sıvı kromatografi sistemlerinde, yeni tip kolon maddelerinin bulunması ve yüksek hareketli faz hızları kullanılmasıyla, ayrımlar kısa zamanda gerçekleştirilebilmekte, kolonlar defalarca kullanılabilir. HPLC, geleneksel kolon kromatografisinden daha büyük seçicilik ve çözünürlük sunmaktadır.

HPLC' nin diğer klasik tekniklere göre karşılaştırılması yapıldığında:

- Küçük boyutlu paslanmaz çelik boruların kullanılması,
- Parçacık boyutları çok küçük (3,5-10  $\mu\text{m}$ ) matrislerin kullanılması,
- Yüksek iç basınç ve kontrollü akış hızı sağlanabilmesi,
- Örnek miktarının az olması,
- Sürekli akış detektörleriyle küçük miktarların tayinine imkan sağlaması,
- Otomasyona müsait olması,
- Hızlı analiz imkanı ve yüksek ayırma gücüne sahip olması nedeniyle çok yönlü

uygulamalara daha açık olduğu görülmektedir (Çıtak, 2006).

HPLC, bir karışımdaki bileşenlerin ayrılmasında sıvı hareketli fazı kullanır. Bu bileşenler veya analitler ilk olarak çözünürleştirilirler ve daha sonra yüksek basınç altında kromatografi kolonundan geçmeye zorlanırlar. Kromatografik bir kolonun ayırma gücü; kolon boyu ve uzunluk başına teorik plaka sayısı ile artmaktadır. Ancak, kolon uzunluğunun artması pik yayılmasına sebep olmaktadır (Çıtak, 2006). Bir HPLC şeması Şekil 2.12' de gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Bir HPLC cihazının şeması

Teorik plaka sayısı ise sabit fazın parçacık büyüklüğüne bağlıdır. Sabit fazın küçük parçacık boyutuna sahip olması ayırma gücünü iyileştirmektedir. Ancak parçacık boyu küçüldükçe, hareketli fazın akışına karşı direnç büyür. Bu ise kolonda geri basınç oluşturur ve sabit fazın matriks yapısına zarar verir. Böylece elüent akışı ve ayırma gücü azalır. Son yıllarda kolon kromatografi teknolojisindeki gelişme ile yüksek basınçlara dayanıklı kolon dolgu maddeleri ve yüksek basınç altında çalışabilen sistemler geliştirilmiştir (Çıtak, 2006).

#### 2.3.5.6.1. HPLC Hareketli Faz Hazneleri ve Çözücü Muamele Sistemleri

Modern bir HPLC cihazında bir veya çok cam veya paslanmaz çelik kaplar bulunur. Bunların her biri 500 mL' den daha fazla çözücü alabilecek kapasiteye sahiptir. Şekil 2.13' de hareketli faz şişeleri gösterilmektedir.

HPLC sisteminde kullanılan tüm çözücüler çok saf olmalıdır. Hareketli faz, örnek ve sabit faz arasındaki etkileşimlerin ayarlanabilmesi için değiştirilmektedir. Hareketli faz tipleri; izokratik ve gradiyent olmak üzere iki formda uygulanabilir.

İzokratik elüsyonda; bileşenler sabit hareketli faz kompozisyonu ile elüe edilirler.

Gradiyent elüsyonda; farklı bileşenler organik çözücü şiddetinin değiştirilmesiyle elüe edilebilirler. İzokratik elüsyonla karşılaştırıldığında, ayırma gücünün arttığı ve daha etkin bir ayırmaya ulaşıldığı görülür (Çıtak, 2006).



**Şekil 2.13.** Hareketli faz şişeleri

### 2.3.5.6.2. HPLC Pompaları

HPLC analizlerinde kullanılan birçok tip pompa mevcuttur. Bunlar:

- Emme-basma piston pompalar,
- Şırınga tipi veya sürgülü pompalar,
- Sabit basınç veya pnömatik pompalardır.

Teşhis için bir bileşiğin en önemli kromatografik parametresi onun alıkonma zamanı ve kapasite faktörüdür. Bu yüzden standart ve örnek kromatogramların alınması sırasında sabit bir hareketli faz akışı esastır. Başka bir ifadeyle, pompa sistemi uygun kromatogram elde edilmesi için yüksek standardı korumalıdır (Çıtak, 2006). Şekil 2.14' de bir HPLC pompası gösterilmektedir.



Şekil 2.14. HPLC pompası (<http://www.dogalimited.com/tr/urun/sabit-akisli-yuksek-basinc-hplc-gradient-piston-pompalari> , 24.06.2011)

### 2.3.5.6.3. HPLC Enjeksiyon Sistemi

İlk ve en basit numune verme düzeneği, sızdırmayan septumlardan şırınga ile enjeksiyon sistemidir. Bu amaçla 100 atm basınca kadar dayanıklı mikro şırıngalar kullanılır. Ne yazık ki, şırınga ile enjeksiyonun tekrarlanabilirliği nadiren % 2-% 3' den daha iyidir ve çoğu zaman önemli ölçüde kötüdür.

İdeal enjektör, örneği kolonun başına çözücü akışına zarar vermeden verebilmelidir. Teorik olarak bunu gerçekleştirebilecek ideal metot, çözücü akışını durdurmaksızın kromatografik materyal yatağının baş kısmına örneği verebilmelidir (Çıtak, 2006).

### 2.3.5.6.4. HPLC Kolonları

HPLC kolonları, genellikle paslanmaz çelik borulardan imal edilir. Düşük basınçlı (<600 psi) sistemlerde ise, et kalınlığı fazla olan cam borularda kullanılabilir.

Kolonların uzunluğu 10-30 cm ve iç çapı 4-10 mm civarındadır. Kolon dolgu maddelerinin parçacık boyutu 5-10  $\mu\text{m}$  kadardır. Bu tip kolonların metresinde 40 000-60 000 kadar tabaka bulunur. Son yıllarda uzunluğu 3-7,5 cm ve iç çapı 1- 4,6 mm olan yüksek performanslı mikro kolonlar da imal edilmeye başlanmıştır. Bu kolonların dolgu maddelerinin parçacık boyutları 3-5  $\mu\text{m}$  ve tabaka sayısı 100 000 tabaka/m' ye kadar çıkmaktadır (Çıtak, 2006). Şekil 2.15' de HPLC kolonları gösterilmektedir.



**Şekil 2.15.** HPLC kolonları

Birçok çalışmada sıcaklığın hassas bir şekilde kontrol edilmesine ihtiyaç duyulmaz ve oda sıcaklığında çalışılır. Bazı durumlarda ise kolon sıcaklığı, derecenin onda biri mertebesinde sabit tutulduğu zaman daha iyi kromatogramlar elde edilebilir. Modern cihazların birçoğunda, kolon sıcaklığını oda sıcaklığından 150 °C' ye kadar onda bir derece mertebesinde kontrol etmek için kolon ısıtıcıları kullanılır. Kolonlar, hassas sıcaklık kontrollü sabit sıcaklık banyosundan beslenen su ceketleriyle de donatılabilir.

Kolon dolgu maddesi; HPLC sabit fazı kolonun içindeki katı destek materyalidir. Kolon dolgu maddeleri silika ve alümina esaslıdır (Çıtak, 2006).

#### **2.3.5.6.5. HPLC Detektörleri**

HPLC için ideal detektör; geniş derişim aralığına, yüksek duyarlılığa, düşük gürültü seviyesine ve bilinen seçiciliğe sahip olmalıdır. Ayrıca kromatografik ayırmaya kötü etki yapmaksızın, kolon akıntısındaki bileşenlere duyarlı olmalıdır. Böyle bir detektör, sıcaklık ve



basıncındaki değişimlere duyarsız olmalıdır. Detektör sistemleri uygunluklarına göre 4 gruba ayrılabilir:

- Maddenin bazı tabii özelliklerinin, teşhisin esasını teşkil ettiği; maddeye özel detektörler (absorbans, fluoresans, elektrokimyasal, iletkenlik detektörleri gibi).
- Kolonda ayrılan maddelerin varlığını, hareketli fazın kütle özelliğine dönüştüren, kütle özellikli detektörler (refraktif indeks detektörü).
- Maddenin teşhisinden önce evaporasyonla hareketli fazın uzaklaştırıldığı desolvasyon (çözünürlüğü ortadan kaldıran) detektörler (hareket eden tel detektörü, modifiye FID detektörü, kütle detektörü-evaporatif analizör).
- Kimyasal tepkime içeren türevlendirme detektörü.

HPLC' de en çok kullanılan detektörler; absorbans, fluoresans, refraktif indeks detektörleridir (Çıtak, 2006).

#### **2.3.5.6.6. PAH' ların HPLC ile Analizleri**

20' den fazla PAH analizi HPLC ile gerçekleştirilebilir. Fluoresans ve UV absorbans dedektörleri PAH' ların analizinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Fluoresans detektörler daha seçici ve duyarlıdır.

Apolar kimyasal bağlı sabit fazlar (C18), PAH' ların analizinde kullanılabilir. Gradyent elüsyon tekniği ile PAH' ları birbirinden çok iyi bir şekilde ayırmak mümkündür. Çeşitli firmalar tarafından PAH' ları iyi bir şekilde ayıran kolonlar geliştirilmiştir (Çıtak, 2006).

#### **2.4. Kaynak Özetleri**

PAH bileşiklerinin en önemli kaynaklarını organik maddelerin yetersiz oksijen ortamında yakılması oluşturmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu şehirlerde insan kaynaklı yanma faaliyetleri ve atmosferik çökeltmeden meydana gelen taşınım topraktaki PAH' ların önemli bir kaynağını oluşturmaktadır. Kaynaktan atıldıktan sonra çevrede birçok farklı ortama yayılan PAH bileşenlerinin derişimlerinin belirlenmesine yönelik farklı yerlerde pek çok araştırma yapılmıştır.

Badawy ve Emababy (2010)' nin çalışmalarında Nil Nehri suyundaki toplam PAH' ların seviyelerinin dağılımları araştırılmış ve derişimlerinin 1 113 ile 4 351 ng/L arasında değiştii bulunmuştur. Nil Nehri boyunca 4 farklı yerden toplanan su numunelerinde bulunan toplam PAH' ların ortalama değerlerinin (Beni-Suif: 1 113 ng/L, Greater Cairo: 4 364 ng/L, Fowa: 1 349 ng/L, Meet-Faris: 1 684 ng/L) dünyadaki diğer yerlerde kaydedilen yüksek

değerler (Qiantang River, China: 283 ng/L, Gao-Ping River, Taiwan: 430 ng/L, Tiaanjing River: 174 ng/L, Dal iao River, China: 647 ng/L, Yellow River, China: 662 ng/L) arasında olması önemlidir. Nil Nehri' ndeki sediman örneklerinde PAH' ların ortalama değeri (408 000 ng/kg), diğer yerlerde raporlanan sediman değerlerinin (Qiantang River, China: 313 100 ng/kg, Gao-Ping River, Taiwan: 80 600 ng/kg, Tiaanjing River: 10 980 000 ng/kg, Dal iao River, China: 207 300 ng/kg, Yellow River, China: 182 000 ng/kg) arasında veya onlardan daha az bulunmuştur. Sonuç olarak, Nil Nehri' ndeki PAH' ların esas olarak trafik, ısıtma sistemi ve boşaltımlardan gelen yanmalardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ayrıca, petrol türevli hidrokarbonlar ikincil girdi olarak kirlenmeye kaynak oluşturmıştır.

Shuitou kenti, büyük ölçekli deri sanayi nedeniyle Çin' in deri başkenti olarak ünlenmiştir. Fakat sanayinin kirliliği kontrol etmedeki eksikliği yerel su sisteminde ağır hasara sebep olmuştur. Li ve ark. (2010)' nın çalışmalarında; Aojiang Nehri' nden ve nehrin ağzından toplanan su, sediman, toprak ve bitkilerin içindeki öncelikli 15 PAH tespit edilmiştir. Su numunelerindeki toplam PAH' ların derişimleri, 910 ile 1 520 ng/L aralığında değiştiği bulunmuştur. Sedimanlardaki toplam PAH derişimleri, Çin' deki diğer nehirler ve nehir ağzları ile karşılaştırıldığında düşük tespit edilmiştir. Ama her milyon kişiye düşen PAH' ların bağıl oranları, her havza ile ilgili nüfus büyüklüğü düşünüldüğünde oldukça yüksek bulunmuştur. Floranten/piren ve düşük/yüksek molekül kütleli PAH' ların oranları petrojenik PAH kökenini akla getirmiştir. Topraktaki PAH bileşimi, sedimandaki 4-6 halkalı PAH' ların egemen olması ile benzerlik göstermiştir. Bitki yapraklarında 2-3 halkalı PAH' lar baskın tür olarak bulunmuştur. Topraktaki PAH' lar ile bitkilerdeki PAH' lar arasında bir ilişki bulunamaması, bitki yapraklarındaki PAH' ların birikmesinin havadan absorpsiyon yoluyla olduğunu düşündürmüştür. Tüm numuneler içinde yüksek PAH derişimlerinin olması, Aojiang havzasında PAH derişimleri üzerinde yerel deri sanayi tarafından olası bir katkının olduğunu akla getirmiştir.

Brum ve Netto (2009)' nun çalışmalarında; Brezilya, MG, Ouro Preto Şehri Tripuí Nehri' nde toplanan su numunelerinde 15 EPA-PAH ve benz(a)piren araştırılmıştır. Örnekler, bir alüminyum tesisi civarında, Eylül 2006 (kuru sezon) ve Kasım 2006 (yaş sezon) arasında toplanmıştır. Alüminyum tesisinin yukarısında kalan sularındaki PAH derişimi nehrin aşağısında bulunan PAH derişiminden düzenli olarak daha düşük bulunmuştur. Bu olay, PAH' ların yerel kirliliğine alüminyum tesisinin olası bir rolü olduğunu göstermiştir.

Zhu ve ark. (2008)' nin çalışmalarında, Çin' in Zhejiang ilinin en önemli içme suyu kaynağı olan Qiantang Nehri' nde PAH' ların bölgesel ve zamansal dağılımı incelenmiştir. Nehir kenarından 270 su numunesi, 64 sediman numunesi ve 21 toprak numunesi Ocak 2005

ile Temmuz 2006 süresince toplanmıştır. Toplam PAH derişimleri; sulara 70,3 ile 1 844 ng/L aralığında, sedimanlarda 91 300 ile 1 835 000 ng/kg aralığında ve toprak numunelerinde ise 85 200 ile 676 000 ng/kg aralığında bulunmuştur.

Chen ve ark. (2007)' nin araştırmalarında, Çin' in Yangzi Nehri deltasındaki önemli bir içme suyu kaynağı olan Qiantang Nehri' nde, PAH' ların mekansal ve zamansal dağılımı incelenmiştir. Ocak, Nisan, Temmuz ve Ekim 2005' te, 180 su ve 38 sediman numunesi olmak üzere 218 numune toplanmıştır. Sulardaki toplam PAH' ların derişimleri 70,3 ile 1 844 ng/L aralığında değişmiştir ve ortalama değeri 283 ng/L' dir. Sulardaki toplam PAH derişimlerinde, 2 ve 3 halkalı PAH' lar baskın olarak bulunmuştur. Sedimanlardaki 15 PAH derişimi, 91 300 ile 614 000 ng/kg kuru ağırlık olarak değişmektedir ve ortalama değeri 313 100 ng/kg kuru ağırlıktır. Sediman PAH' larındaki baskın türler ise 3 ve 4 halkalı PAH' lar olarak bulunmuştur. Qiantang Nehri' ndeki PAH' ların petrojenik kaynaklı olduğu saptanmıştır. Şehir bölgelerindeki PAH içerikleri, kırsal kesimdekilerden çok daha yüksek bulunmuştur. Kentleşme ve sanayileşmenin, içme su kaynağı üzerinde bazı olumsuz etkilere neden olduğu sonucuna varılmıştır. Bir içme suyu kaynağı olarak, Qiantang Nehri Havzası' nda içme suyu tüketicileri için bazı olası sağlık riskleri ve organizmalar olduğu tespit edilmiştir.

Guo ve ark.(2007)' nin çalışmalarında, Çin' de Hun Nehri, Taizi Nehri ve Daliao Nehirlerinden oluşan Daliao Nehri havzasındaki yüzey sularında, askıda katı maddelerde (AKM' lerde) ve sedimanlarda PAH' ların mekansal dağılımı araştırılmıştır. PAH' ların kaynakları, belirli PAH bileşiklerinin istihdam oranları ve temel bileşenler analiziyle (Principal Component Analysis-PCA) değerlendirilmiştir. Yüzey sularındaki toplam PAH derişimleri 946 ile 13 448 ng/L, AKM' lerdeki toplam PAH derişimleri 317 000 ile 238 518 000 ng/kg kuru ağırlık ve sedimanlardaki toplam PAH derişimleri ise 62 000 ile 840 000 ng/kg aralığında değişmekte olduğu bulunmuştur. Su ve AKM' lerdeki PAH seviyeleri, dünyadaki diğer nehirler ve deniz sistemleri için rapor edilmiş (Doong ve Lin (2004), Maskaoui et al. (2002), Chen et al. (2004), Shi et al. (2005), Fernandes et al. (1997), Nemr ve Abd-Allah (2003), Gustafson ve Dickhut (1997), Maldonado et al. (1999), Luo et al. (2006), Countway et al. (2003), Hong et al. (1995), Zakaria et al. (2002), Viguri et al. (2002), Pereira et al. (1996), Kennicutt et al. (1994), Simpson et al. (1996), Kim et al. (1999), Hartmann et al. (2004)) sonuçlarla karşılaştırıldığında bağıl olarak yüksek ve sedimanlardaki PAH seviyeleri ise bağıl olarak düşük bulunmuştur. Bu ortamlarda, PAH' ların bileşimi ağırlıklı olarak 4-6 halkalı PAH' lardır. Sularda ve AKM' lerde düşük moleköl kütleli PAH' ların yüksek içerikte olmasından dolayı, PAH' ların kaynağının atık su, deşarj ve atmosferik yolla nehre girebilen

nispeten yerel bir kaynak olduğu düşünülmüştür. Öte yandan, ağır sanayi bölgesi yakınlarındaki sediman ve suda PAH' ların ağır kirliliği, PAH' ların sanayi atık sularının tahliye edilmesiyle oluştuğunu göstermiştir.

1994' te Kuzey İspanya, Katalonya' da geniş orman yangınları meydana gelmiştir. Olivella ve ark. (2006)' nın çalışmalarında, 9 örnekleme yerinden (W1–W9) alınan nehir sularında, kül ve sediman numunelerinde 12 ana PAH' ın derişimi ve profilleri incelenmiştir. Bu çalışma, Llobregat hidrografik havzasından, 3 ayrı tarihte (Ağustos 1994, geniş orman yangınlarından bir ay sonra; Eylül 1994, ilk şiddetli sonbahar yağmurlarından sonra ve Ocak 1995, orman yangınlarından altı ay sonra) alınan örneklerle yapılmıştır. 1994 Ağustosunda alınan nehir sularındaki toplam 12 PAH derişimi 2 ng/L ile 336 ng/L arasında değişmekte olduğu bulunmuştur. 1994 Eylülünde, toplam PAH derişimi 0,2–31 ng/L' ye azalmıştır ve 1995 Ocağında toplam PAH derişimi 9 ng/L ile 73 ng/L arasında bulunmuştur. Ağustosta PAH' ların bileşimi, 4-halkalı PAH' ların (piren, krisen+trifenilen, benz(a)antrasen) W3–W6, W8, W9' da ve 3-halkalı PAH' ların (fenantren) W1, W2, W7' de hakim olduğu bir dağılım göstermiştir. Eylülde, W5 hariç bütün örnekleme yerlerinde 3-halkalı PAH' ların (fenantren) hakim olduğu görülmüştür. Ocakta ise 4-halkalı PAH' ların (piren, krisen+trifenilen, benz(a)antrasen) bütün örnekleme yerlerinde hakim olduğu saptanmıştır. Kül ve sediman numunelerinde, 12 PAH' ın toplam derişimleri 1 300 ng/kg ile 19 000 ng/kg arasında değişmekte ve fenantrenin baskın bileşik olduğu görülmektedir.

Cao ve ark. (2005)' nın, çalışmalarında, ABD Çevre Koruma Ajansı' nın (EPA) öncelikli kirleticiler listesine dahil 16 PAH, katı faz ekstraksiyonu-gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (SPE–GC–MS) seçilen bir iyon izleme (SIM) biçimi kullanılarak analiz edilmiştir. Kuzey Çin' de bulunan Tianjin' de geri kazanılan suların ve yüzey sularının örnekleme yapılmıştır. Yüzey sularında (ana nehirler, kolları, hendek, vs) toplam PAH derişimleri 1 800 ile 35 000 ng/L arasında değişmekte ve ortalama değerinin 14 000 ng/L olduğu bulunmuştur. Geri kazanılan sularda ise toplam PAH derişimi 227 ile 600 ng/L arasında ve ortalama değeri 352 ng/L' dir. Geri kazanılan su numunelerinde ve yüzey su numunelerindeki PAH profillerinde düşük molekül kütleli PAH' ların (2 ve 3 halkalı bileşenler) hakim olduğu görülmüştür. Bu, geri kazanılan sulardaki ve yüzey sularındaki PAH' ların, yağ ve kanalizasyon kirliliklerinden (petrojenik girdi) kaynaklı olabileceğini göstermiştir.

Chen ve ark. (2004)' nın araştırmalarında, Aralık 2002' de Çin' in Hangzhou şehrinde; 17 yüzey suyu numunesinde, 4 su birikintisinin 11 sedimanında ve sahilin yanındaki 3 toprak numunesinde 10 PAH aynı anda ölçülmüştür. Toplam PAH derişimlerinin; yüzey sularında

989 ile 9 663 ng/L aralığında, sedimanlarda 132 700 ile 7 343 000 ng/kg kuru ağırlık ve toprakta 59 700 ile 616 000 ng/kg kuru ağırlık aralığında değiştiği görülmüştür. Suda, sedimanda ve toprakta, PAH' ların halka boyutu bileşim düzeni araştırılmıştır. Yüzey sularında ve toprakta, 3-halkalı PAH' lar ağırlıklı olurken, sedimanlarda çoğunlukla 4-halkalı PAH' lar ağırlıklı olmuşlardır. Büyük Kanal' ın Hangzhou bölümü geçmişte endüstriyel atık sularından bırakılan PAH' lar tarafından aşırı derecede kirletilmiş ve sedimandaki bu PAH' ların, yüzey sularında bulunan PAH kaynakları olduğu anlaşılmıştır. Qiantang Nehri' ndeki PAH' ların ise toprağın akışıyla oluştuğu tespit edilmiştir.

García-Falcón ve ark. (2004)' nın çalışmaları, su numunelerinde 8 adet PAH' ın tayin edilmesinde, karıştırma çubuklu sorptive ekstraksiyon (SBSE) yöntemi geliştirilmiş, sonrasında fluoresans detektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılmıştır. Öncelikle SBSE optimize edilmiş ve analitik yöntem parametreleri: doğruluk ( $r^2 > 0,991$ ), kesinlik ( $\% < 9$ ), en düşük tayin sınırı (0,5–7,3 ng/L) ve ölçüm sınırları (1,0–22 ng/L) hesaplanmıştır. PAH' daki  $\% 43-57$  mutlak geri kazanımı sağlamak için standart-ilaveli (spike) kör çeşme sularına numune işlemleri ve analizleri tamamen uygulanarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Sonuç olarak, bağıl geri kazanım yaklaşık  $\% 100$  olarak bulunmuştur. Çünkü, bütün su numuneleri (kalibrasyonda kullanılmak için ve geri kazanımı hesaplamak için olanlar) aynı şekilde işlem görmüş ve mutlak geri kazanım sabit kalmıştır. SBSE yöntem özellikleri gerçek içme suyundaki PAH' ların analizleriyle kontrol edilmiştir.

Ross ve Oros (2004)' un çalışmaları, San Francisco Halici yüzey sularında PAH bileşimi; dağılımları, eğilimleri ve olası kaynaklarını belirlemek için mekansal ve zamansal ölçeklerde bir dizi üzerinden araştırılmıştır. Su numuneleri, 1993' ten 2001' e kadar toplanmıştır. Organik ekstraktlardaki PAH' lar gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiş ve her su numunesinde, 25 hedef PAH derişimi belirlenmiştir. Haliç sedimanlarındaki ortalama toplam PAH derişimi dağılımı, en uç Güney Körfezi (120 ng/L) > Güney Körfezi (49 ng/L) > Kuzey Haliç (29 ng/L) > Merkez Körfezi (12 ng/L) > Delta (7 ng/L) olarak bulunmuştur. Genel olarak, toplam PAH derişimleri en uç Güney Körfezi' nde tüm diğer çökeltilere göre önemli ölçüde daha yüksek bulunurken Merkez Körfezi ve Delta' daki toplam PAH derişimleri ise bütün diğer çökeltilerden önemli ölçüde düşük bulunmuştur. Bu dağılımda, halicin güney kısımlarında PAH' ların yüksek bulunmasının sebebinin bu halice sınır olan büyük kentleşmiş ve sanayileşmiş bölgelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Delta' da en düşük PAH derişiminin bulunmasının sebebi ise Delta' nın az nüfuslu ve kırsal alan olmasından kaynaklanmaktadır.

Manoli ve ark. (2000)' nın çalışmalarında, yığın (kuru ve yaş) çökeltiler ve yüzey suyu numuneleri Kuzey Yunanistan' da bulunan Makedonya merkezinin ana ovasından alınmıştır. ABD EPA' nın öncelikli kirletici listesine dahil olan 14 PAH analiz edilmiştir. Yığın çökeltilerinde derişimler 143 ng/L ile 1 397 ng/L aralığında bulunmuştur. Yüzey sularındaki (ana nehir, kolları, hendek, vs) PAH' ların derişimleri (184-856 ng/L) genelde yığın çökeltilerinden daha az tespit edilmiştir. Yüzey sularının başlıca PAH kaynağı olarak, yığın biriktirme ve evsel atıkların olduğu düşünülmüştür.

Manoli ve Samara (1999)' nın çalışmalarında ise çeşitli yerlerdeki içme suları PAH' lar açısından incelenmiştir. Bulunan BbF; BkF; BaP derişimleri sırasıyla aşağıda verilmektedir. Elsinki Finlandiya' daki içme sularında BbF; 0,17 ng/L, BkF; 0,09 ng/L, BaP; 0,05 ng/L, Horsholm Danimarka' daki içme sularında BbF; 0,29 ng/L, BkF; 0,10 ng/L, BaP; 0,04 ng/L, Kopenhag Danimarka' daki içme sularında BbF; 0,05 ng/L, BkF; 0,02 ng/L, BaP; 0,05 ng/L ve Oslo Norveç' deki içme sularında ise BbF; 0,34 ng/L, BkF; 0,10 ng/L, BaP; 0,29 ng/L olarak tespit edilmiştir.

Bu konuyla ilgili Türkiye' de yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır. Bu çalışmalardan ikisi Kurnaz, Büyükgüngör (2007) ve Yücel (2002) tarafından yapılmıştır. Kurnaz ve Büyükgüngör (2007)' ün çalışmalarında, Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliği araştırılmıştır. Bu çalışmada Samsun ilinde Kızılırmak Nehri' nin Karadeniz ile birleştiği noktadan mevsimsel olarak alınan su örneklerinde ve aynı tarihlerde alınan *Mytilus Galloprovincialis* türü midye örneklerinde PAH türevlerinden olan krisen, benz(a)piren, naftalen ve antrasen GC-FID ile tayin edilmiştir. Midye örneklerinde su örneklerine nazaran PAH derişiminin çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Su ve midye örneklerinde saptanan en yüksek toplam PAH derişimi Mart 2002 tarihinde alınan su örneği için 14 175 000 ng/L ve midye örneği için 431 863 000 ng/L' dir. Çalışma süresi boyunca ortalama derişimi en yüksek PAH bileşliği su örneklerinde 2 670 000 ng/L derişimiyle krisendir ve aynı şekilde midye örneklerinde de 167 905 000 ng/L derişimiyle krisen olarak tespit edilmiştir. Yücel (2002)' in çalışmasında ise Yeşilirmak deltası ve kıyı şeridinde kirlilik araştırılmış ve kirliliğin biyolojik canlılar üzerinde etkileri incelenmiştir. Su örneklerinde saptanan ortalama BaP derişimi; 72 900 ng/L olarak tespit edilmiştir.

Çalışmada, özellikle daha önce hem Samsun ve çevresi, hem de Türkiye' de içme sularında çalışılmamış öncelikli kirleticiler sınıfında ve kanserojen olan (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te belirlenmiş) benz(b)floranten (BbF), benz(k)floranten (BkF), benz(a)piren (BaP), benz(g,h,i)perilen (BgP) ve indeno(1,2,3-c,d)piren (InD) bileşiklerinin HPLC-fluoresans detektörü ile tayinleri amaçlanmıştır. Ayrıca çalışmada

Samsun merkez-ilçeleri ve Samsun-çevre iller arasındaki ortalamaların farklılıklarının incelenmesi için ANOVA (varyans analizi) testi uygulanmıştır.

### 2.5. Anova Hesaplamaları

Çok sayıda ortalamanın kıyaslanmasında, ANOVA (varyans analizi) kullanılır. ANOVA, örnek ortalamaları arasındaki farkın rastgele hatalarla açıklanabilecek büyüklükte olup olmadığını inceler.

Yok hipotezi, bütün örneklerin ortalaması  $\mu$  ve varyansı  $\sigma_0^2$  olan bir kitleden alındığı varsayımı üzerine kurulur. Bu hipoteze dayanarak  $\sigma_0^2$ ; biri örnek içi, diğeri örnekler arası olmak üzere iki yoldan hesaplanabilir.

#### a. Örnek içi değişme

Her bir örnek için varyans, aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\sigma_0^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \quad (2.1)$$

Örnek içi  $\sigma_0^2$ 'nin hesaplanmasında kullanılan genel formül aşağıda verilmiştir. Her biri  $n$  elemandan oluşan  $h$  adet örneğin incelenmesi şeklinde genelleştirilmiştir.

$$\text{Örnek içi } \sigma_0^2 = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 / h(n-1) \quad (2.2)$$

$j$ 'ye kadar yapılan toplama ve  $(n-1)$  ile bölme işlemi her örneğin varyansını;  $i$ 'ye kadar yapılan toplama ve  $h$  ile bölme işlemi ise örnek varyanslarının ortalamasını verir. Örnek içi  $\sigma_0^2$ , karesi alınan terimlerin toplamının serbestlik derecesine bölümünü içerdiğinden, ortalama kare olarak adlandırılır.

#### b. Örnekler arası değişme

Eğer örneklerin tümü varyansı  $\sigma_0^2$  olan bir kitleden alınmışsa, bu durumda örneklerin ortalamaları da, varyansı  $\sigma_0^2/n$  olan bir kitleden geliyor demektir. Böylece, eğer yok hipotezi doğruysa, örneklerin ortalamalarının varyansı,  $\sigma_0^2/n$  değerini verecektir. Genelde aşağıdaki genel eşitlik kullanılır.

$$\text{Örnekler arası } \sigma_0^2 = n \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 / (h-1) \quad (2.3)$$

Bu eşitlik de karesi alınan terimlerin toplamının, serbestlik derecesine bölünmesini içeren bir 'ortalama kare' dir.

Eğer yok hipotezi doğruysa, bu iki  $\sigma_0^2$  birbirinden anlamlı bir şekilde farklı olmamalıdır. Eğer doğru değilse, hesaplanan örnekler arası  $\sigma_0^2$  değeri, örnekler arasındaki değişiklikten dolayı örnek içi  $\sigma_0^2$  değerinden büyük olacaktır. Anlamlı bir şekilde büyük olup olmadığını denemek için tek uçlu F-denemesi kullanılır. Hesaplanan F değeri eğer bu değerden büyük olursa yok hipotezi reddedilir. Yani örnek ortalamaları anlamlı bir şekilde birbirinden farklıdır.

Yapılan ANOVA hesaplamalarında  $\sigma_0^2$  değeri iki farklı yoldan hesaplanmıştır. Eğer yok hipotezi doğruysa, verileri büyük bir örnekmiş gibi düşünüp,  $\sigma_0^2$  değeri üçüncü bir yoldan da hesaplanabilmelidir. Bu hesaplama, tüm ortalama değerinden sapmaların karelerinin toplamını ve serbestlik derecesine bölünmesini içermektedir. Bu  $\sigma_0^2$  değerini hesaplama yöntemi, örnek içi ve örnekler arası değişimin her ikisine de bağımlı olması nedeniyle analizde kullanılmamaktadır.

Tek-yönlü ANOVA, ikiden fazla örneğin bulunduğu durumlarda ortalamalar arasındaki farkın anlamlı olup olmadığını inceler. Tek-yönlü bir ANOVA' da anlamlı bir sonuç çıkmasının birçok farklı nedeni vardır. Örneğin; bir ortalama diğerlerinden farklı olabilir, bütün ortalamalar birbirinden farklı olabilir veya ortalamalar farklı gruplar oluşturuyor olabilir. Kullanılan formüller Çizelge 2.5' de gösterilmiştir.



**Çizelge 2.5.** Tek-yönlü ANOVA hesaplamalarında kullanılan formüller

Değişme kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi
Örnekler arası	$\sum_i T_i^2 / n - T^2 / N$	h-1
Örnek içi	Çıkarma ile	Çıkarma ile
Toplam	$\sum_i \sum_j x_{ij}^2 - T^2 / N$	N-1

$N = nh$  = toplam ölçümlerin sayısı  
 $T_i = i$  inci örnekteki ölçümlerin toplamı  
 $T$  = bütün ölçümlerin toplamı, büyük toplam

$$F = \frac{\text{örnekler arası ortalama kare değeri}}{\text{örnek içi ortalama kare değeri}} \quad (2.4)$$

ve kritik değer  $F_{h-1, N-h}$  ' dır.

Uygulamada bu hesaplamalar bilgisayar kullanılarak yapılmaktadır. Hem Minitab, hem de Excel programında tek-yönlü ANOVA yapmak için seçenek bulunmaktadır (Miller ve Miller, 2008).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan su örnekleri; Samsun (ilçeler: 37 örnek), Ordu (124 örnek), Giresun (30 örnek), Çorum (12 örnek), Amasya (5 örnek), Kastamonu (3 örnek) ve Sinop (9 örnek) illerinden (Şubat 2010 - Nisan 2011) elde edilmiştir. Su örneklerinin geliş yerleri Şekil 3.1' deki haritada gösterilmiştir. Samsun ilinde çeşitli noktalardan içme ve kullanma suyu örnekleri toplanmış (merkez: 11 örnek) ve Samsun merkez için içme suyu kaynağı olan Abdal Irmağı'ndan, Kızılırmak ve Yeşilirmak' tan su örnekleri alınmıştır. Bu örnekleme noktaları seçilirken Samsun için en uygun temsili noktalar olmasına gayret edilmiştir. Çünkü örnekleme alanının doğru seçilmesi, elde edilen verilerin açıklanabilmesi ve yorumlanabilmesi açısından kritiktir. Ayrıca marketlerde pet şişelerde satılan çeşitli markalardaki doğal kaynak suları alınarak, bu sularda bazı PAH' lar tayin edilmiştir.



**Samsun** : 1. Merkez 2. Ladik 3. Terme 4. Bafra 5. Çarşamba 6. Kavak 7. Ayvacık 8. Ondokuz Mayıs 9. Atakum 10. Yakakent 11. Alaçam 12. Salıpazarı 13. Havza 14. Vezirköprü

**Ordu** : 1. Merkez 2. Fatsa 3. Ünye 4. Gökçöy 5. İkizce 6. Akkuş 7. Kumru 8. Mesudiye 9. Korgan 10. Gürgentepe 11. Kabadüz 12. Gülyalı 13. Çatalpınar 14. Çaybaşı 15. Perşembe

**Giresun** : 1. Merkez 2. Bulancak 3. Espiye 4. Piraziz 5. Keşap 6. Çanakçı 7. Güce 8. Tirebolu 9. Eynesil 10. Doğankent 11. Görele 12. Yağlıdere

**Çorum** : 1. Merkez

**Amasya** : 1. Merkez 2. Merzifon 3. Suluova 4. Taşova

**Kastamonu** : 1. Merkez 2. Hanönü

**Sinop** : 1. Merkez 2. Ayancık 3. Boyabat 4. Dikmen 5. Durağan 6. Erfelek 7. Gerze 8. Saraydüzü 9. Türkeli

**Şekil 3.1.** Su örneklerinin alındığı yerlerin haritada gösterimi

### 3.2. Kimyasallar

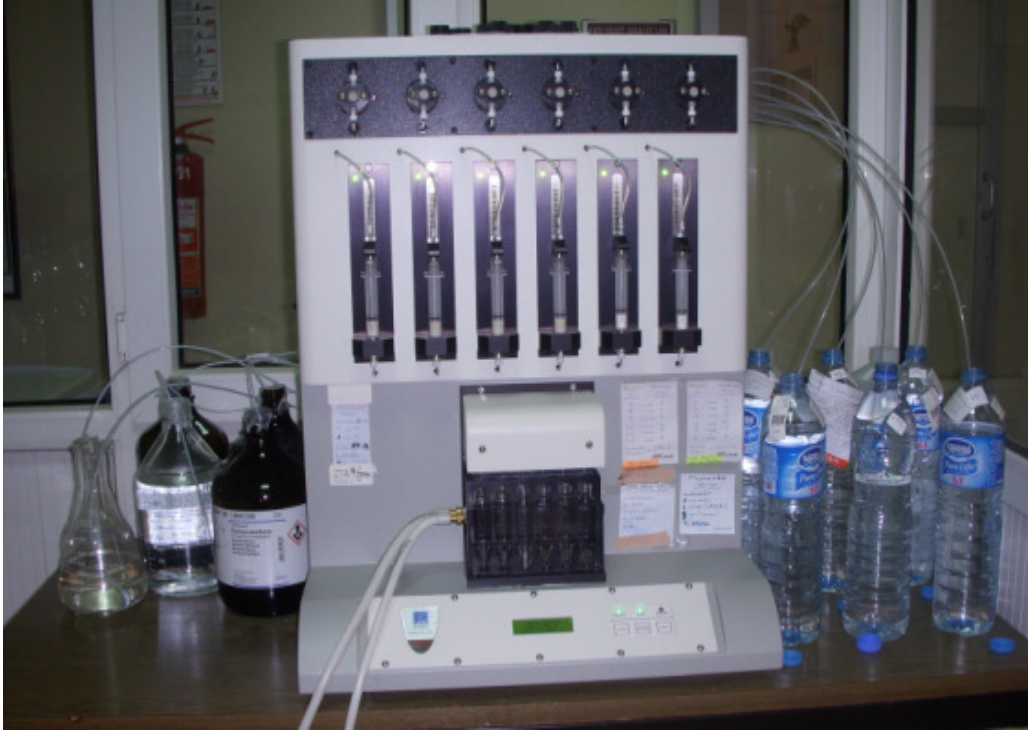
Analizlerde; yüksek saflıkta asetonitril (Merck), diklorometan (Merck), metanol (Merck) çözeltileri, azot gazı ve PAH standardı (Dr. Ehrenstorfer GmbH, PAH-Karışımı 20, 10 000 µg/L Asetonitrilde) kullanılmıştır.

### 3.3. Ekipmanlar

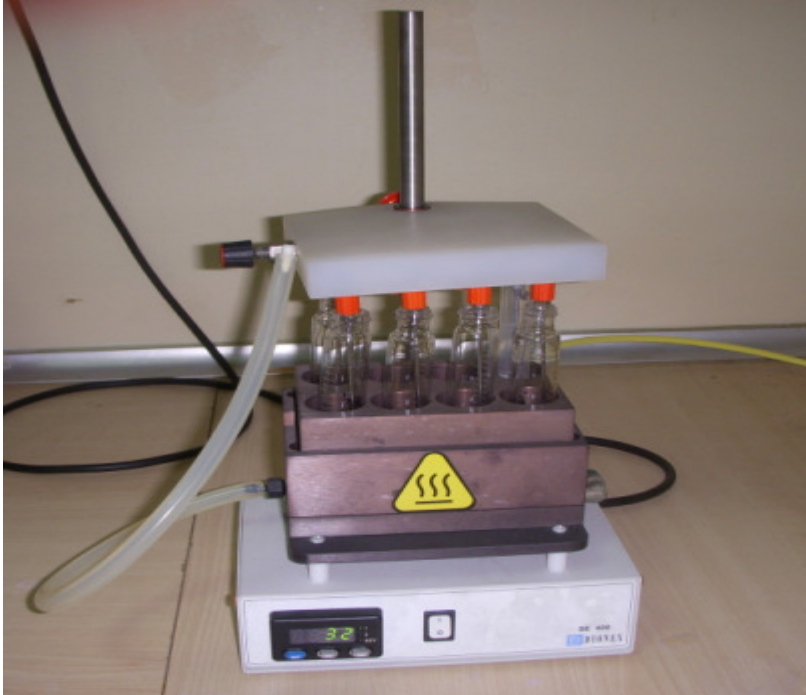
Araştırmada HPLC analizleri, Hewlett Packard 1100 Series-Agilent Technologies 1200 Series HPLC sistemi (ZORBAX Eclipse PAH Analytical 4,6x250 mm, 5 µm kolon, Agilent Technologies 1200 Series Floresans detektör, 100 µL enjeksiyon portu) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, ön saflaştırma ve zenginleştirme basamaklarında Dionex AutoTrace 280 SPE cihazı, C-18 (1000 mg/6 mL) kartuş ve Dionex SE 400 azot kurutucusu kullanılmıştır. Şekil 3.2, Şekil 3.3, ve Şekil 3.4' de bu ekipmanlar gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Hewlett Packard 1100 Series-Agilent Technologies 1200 Series HPLC sistemi



**Şekil 3.3.** Dionex AutoTrace 280 SPE cihazı



**Şekil 3.4.** Dionex SE 400 azot kurutucusu

Samsun'un Çarşamba ilçesine bağlı Saraçlı köyü ev suyu analizleri ise DIONEX ICS-1000, DIONEX ICS-3000 İyon Kromatografi, Shimadzu ICPE 9000 (İndüktif Eşleşmiş

Plazma Kaynaklı Optik Emisyon Spektrometresi) cihazları ve WTW Series-Multi 720 Parametre pH-metre ile standart yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### **3.4. Deneysel Çalışmalar**

Araştırmada, Environmental Protection Agency (EPA) Method 550.1 (Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection)' e göre sıvı-katı ekstraksiyon ve sonrasında HPLC-Fluoresans Detektörü ile içme sularındaki PAH' ların tayini yapılmıştır (Hodgeson ve ark., 1990).

#### **3.4.1. Numune Alınması, Korunması ve Saklanması**

Numune almada temiz, koyu renkli cam şişeler kullanılmıştır. Şişeler, numune alınacak su ile çalkalanarak, şişelerin tamamının numuneyle doldurulması sağlanmıştır. PAH' lar su numunelerinden numune alınır alınmaz ekstrakte edilmiştir. Numuneler, muhafaza etme zorunluluğunda, ekstraksiyon işlemine kadar 4 °C' de karanlıkta tutulmuşlardır. Bütün numuneler, toplandıktan en fazla 7 gün sonra ekstrakte ve ekstraksiyondan en fazla 40 gün sonra da analiz edilmiştir. PAH' lar ışığa karşı hassas olduklarından dolayı; numuneler, ekstraktlar ve standartlar koyu renkli şişelerde muhafaza edilmiştir. Böylece, PAH' ların parçalanmasının önüne geçilmiştir.

#### **3.4.2. Numunenin Sıvı -Katı Ekstraksiyonu**

Numune ekstraksiyonu basamağında Dionex AutoTrace 280 SPE cihazı kullanılmıştır. SPE cihazında, C-18 (1000 mg/6 mL) kartuşla çalışılmıştır. Numune ekstraksiyonu sırayla şu aşamalardan oluşmuştur:

- Her bir C-18 (1000 mg/6 mL) kartuş dört defa 10 mL diklorometan ile yıkanmış ve her bir yıkamadan sonra kartuşlar azot gazıyla kurutulmuştur.
- Diklorometan geçişinden sonra kartuşlar, dört defa 10 mL metanol geçirilerek şartlandırılmış ve her bir metanol geçişinden sonra kartuşlar azot gazıyla kurutulmuştur.
- Metanol geçişinden sonra kartuşlar, iki defa 10 mL saf su geçirilerek şartlandırılmıştır. İlk saf su geçişinden sonra kartuşlar, azot gazıyla kurutulmuştur.
- Numune geçişi için hazırlanan kartuşlardan, 1000 mL su numuneleri geçirilmiştir.
- Su numunesi geçirilen kartuşlar daha sonra 10 mL saf su ile yıkanmış ve saf su geçişinden sonra kartuşlar azot gazıyla kurutulmuştur.

- Daha sonraki işlemde ise kartuşlardan iki defa 5' er mL' lik diklorometan geçirilerek PAH' ların elüe edilmesi gerçekleştirilmiştir.

Elüe edilen PAH' lar Dionex SE 400 azot kurutucusu kullanılarak, azot gazıyla hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve en son aşamada da 4 mL asetonitril eklenerek PAH' ların çözülmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ekstraktlar, 4 mL' lik amber viallere alınarak HPLC analizine hazırlanmıştır.

### 3.4.3. HPLC Analizi

Kromatografik koşullar:

- Enjeksiyon hacmi : 100 µL
- Kolon sıcaklığı : 25 °C
- Pompa: Akış hızı : 1 mL/dakika , Max. Basınç: 400 bar
- Kolon : 4,6x250 mm ve tanecik boyutu 5 µm olan ZORBAX Eclipse RPC-18 kolon
- Hareketli faz : Asetonitril ve deiyonize su kullanılmış ve gradiyent elüsyon yapılmıştır. Hareketli fazın zamanla değişimi Çizelge 3.1' de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.1.** Hareketli fazın zamanla değişimi

Zaman (dakika)	% Asetonitril	% Deiyonize su
0,00	35	65
10,00	100	0
19,00	100	0
30,00	90	10
30,01	35	65

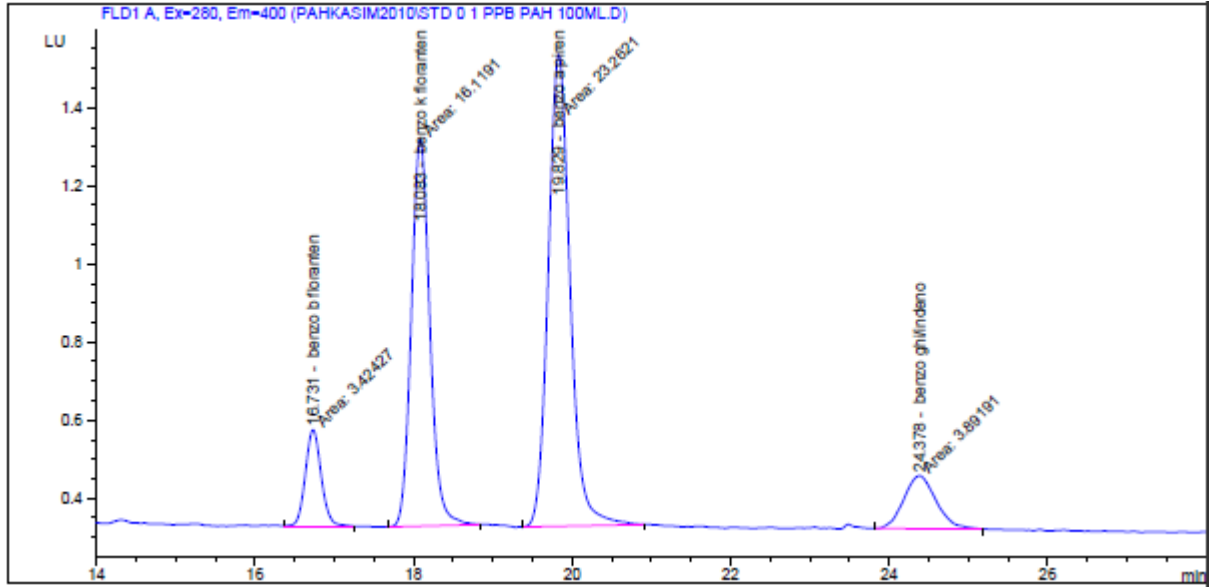
- Detektör : Floresans, sinyal uyarma (excitation) 280 nm' de, emisyon (emission) ise 400 nm' de yapılmıştır.

Floresans Taraması :

Uyarma Aralığı : 220 ile 380 nm, Basamak 5 nm

Emisyon Aralığı : 300 ile 500 nm, Basamak 5 nm

Bu koşullarda analiz edilen bir standart kromatogramı Şekil 3.5' de gösterilmektedir.

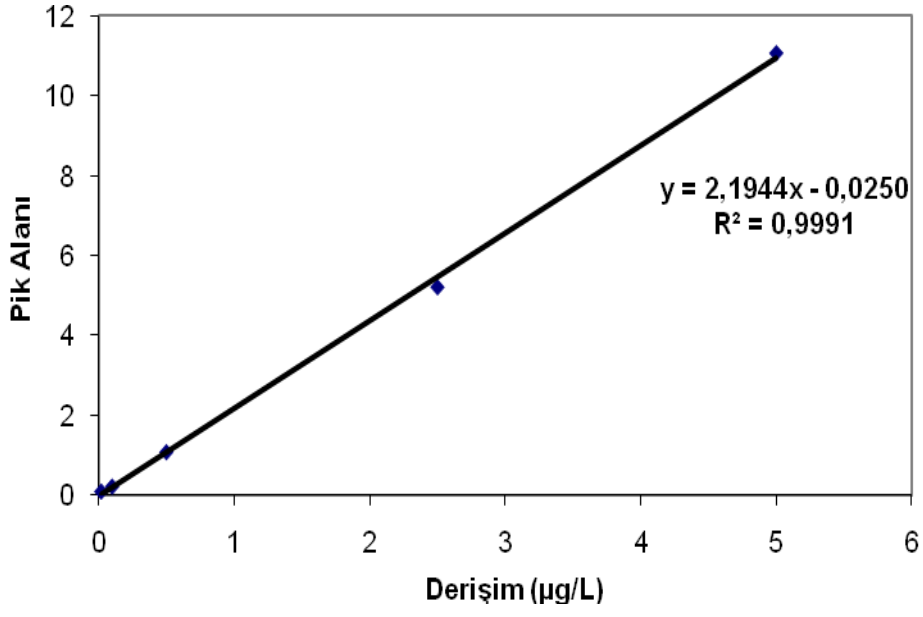


Şekil 3.5. 100 ng/L' lik PAH standardı kromatogramı

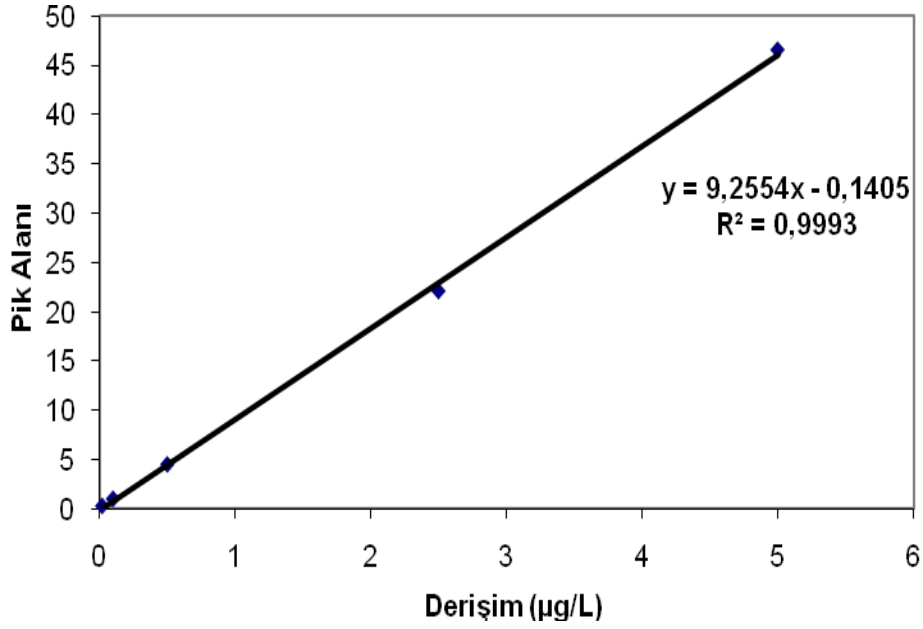
Analize hazır hale getirilen örnekler, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te (17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Yönetmelik) belirtilen BbF, BkF, BaP, BgP ve InD bileşiklerinin derişimlerinin belirlenmesi amacıyla HPLC (Hewlett Packard 1100 Series-Agilent Technologies 1200 Series) cihazında analiz edilmiştir (Anonim, 2005). Bu 5 hedef PAH bileşiği için, bu bileşiklerin sırasıyla 0,02, 0,1, 0,5, 2,5 ve 5 µg/L' lik standartları kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Kalibrasyon için hazırlanan standartların derişimleri, bileşiklerin alıkonma zamanları, bileşiklerin pik alanı aralıkları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları Çizelge 3.2' de gösterilmektedir. Şekil 3.6, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9' da ise kalibrasyon eğrileri görülmektedir.

Çizelge 3.2. PAH' ların alıkonma zamanları ve kalibrasyon verileri

PAH' lar	Alıkonma Zamanı (dakika)	Lineer Aralık (µg/L)	Pik Alanı Aralığı	Regresyon Katsayısı (r <sup>2</sup> )
<b>BbF</b>	16,86	0,02-5	0,100-11,1	0,9991
<b>BkF</b>	18,28	0,02-5	0,280-46,6	0,9993
<b>BaP</b>	20,09	0,02-5	0,435-72,7	0,9990
<b>BgP + InD</b>	24,91	0,04-10	0,279-16,5	0,9985

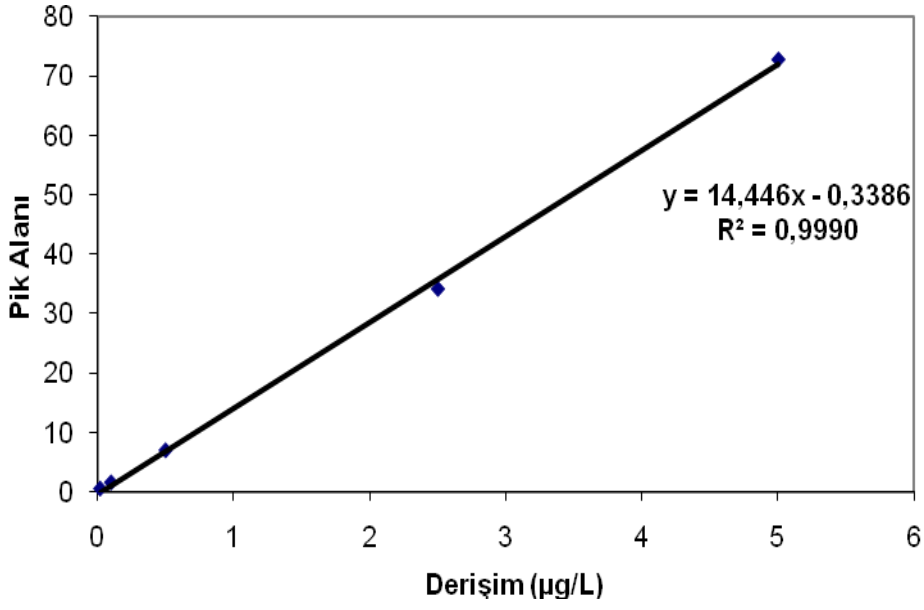


Şekil 3.6. BbF kalibrasyon grafiği

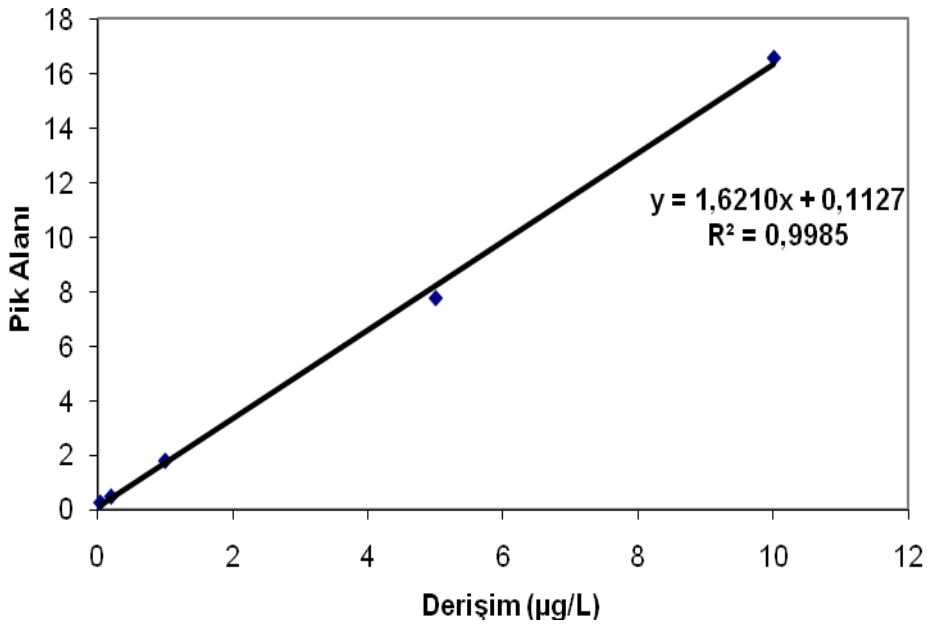


Şekil 3.7. BkF kalibrasyon grafiği





Şekil 3.8. BaP kalibrasyon grafiği



Şekil 3.9. BgP + InD kalibrasyon grafiği

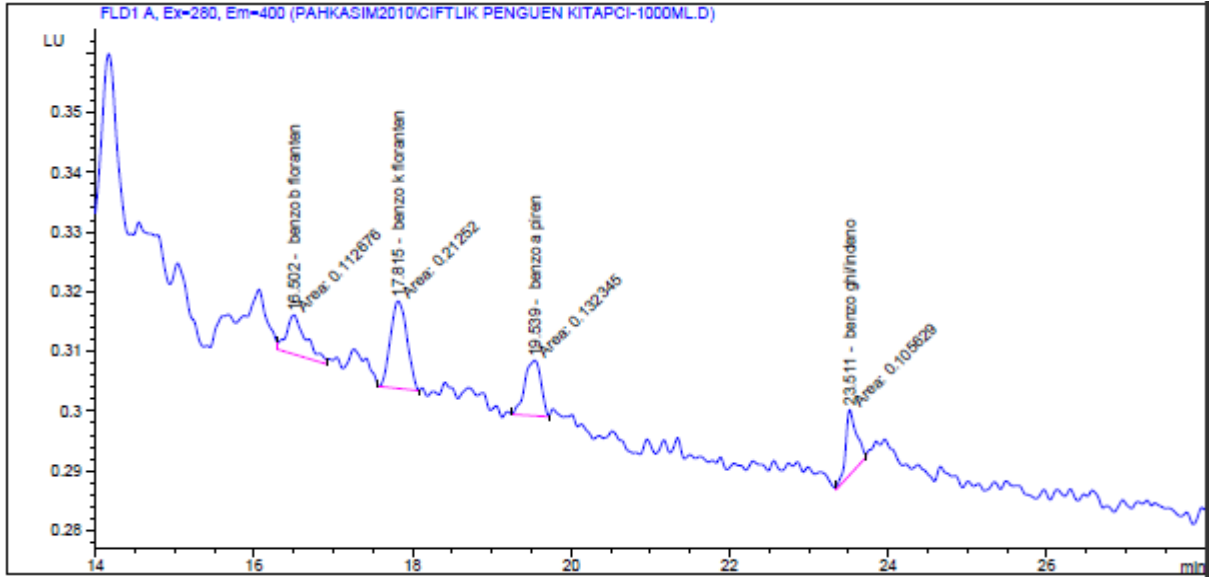
Kromatogramdaki her bir bileşik, standardın alıkonma zamanı ile kendi alıkonma zamanı karşılaştırılarak belirlenmiştir. Daha sonra, her bir madde için oluşturulan kalibrasyon eğrisinden, sulardaki PAH' ların derişimleri tayin edilmiştir.

HPLC cihazında PAH bileşiklerinin en düşük tayin sınırını belirleyebilmek amacıyla cihazda her bileşik için Sinyal/Gürültü oranları hesaplanmış, daha sonra Sinyal/Gürültü oranınının 2' ye eşit olduğu derişimler belirlenmiştir (Aygün ve Kabadayı, 2005). Bu noktalar PAH bileşikleri için en düşük tayin sınırı (LOD' ler) vermektedir. En düşük tayin sınırlarının hesaplanmasında temel çizgide görülebilecek minimum pik esas alınmaktadır. Minimum pikin gürültüden ayırt edilebilmesi gerekmektedir. Bunun için pik boyunun gürültü sinyaline oranı esas alınmaktadır. En küçük madde miktarında minimum pik boyunun gürültüye oranı "2-3" olmalıdır (Özcimder ve Demirci, 2009). Hesaplanan yöntem en düşük tayin sınırları (LOD' ler) Çizelge 3.3' de gösterilmektedir.

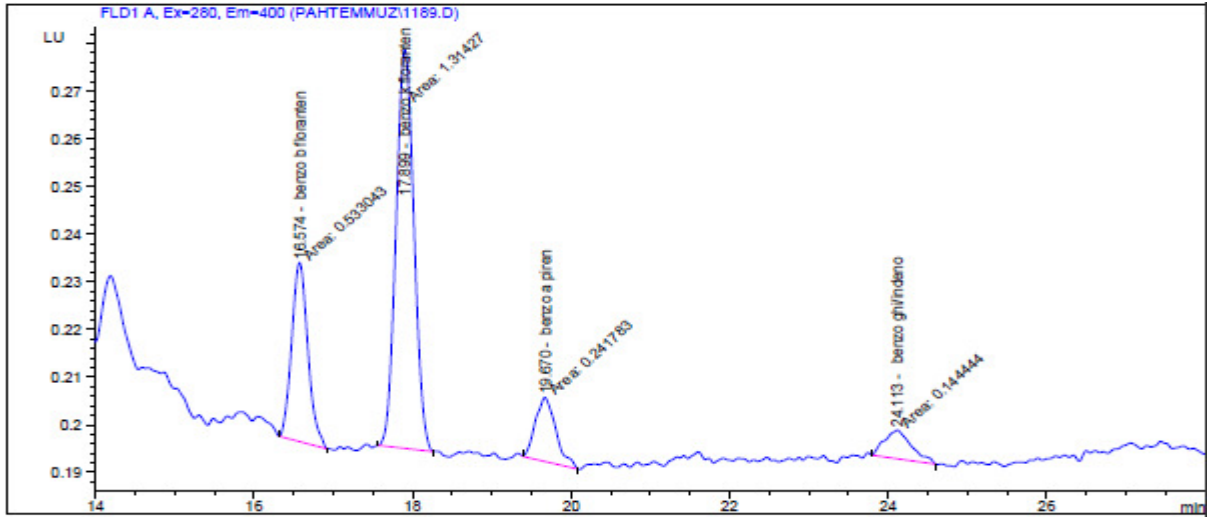
Şekil 3.10, Şekil 3.11, Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve Şekil 3.18' de bu şartlardaki değişik su numuneleri için hedef PAH' ların HPLC kromatogramları gösterilmektedir.

**Çizelge 3.3.** PAH bileşikleri için hesaplanan yöntem en düşük tayin sınırları (LOD' ler)

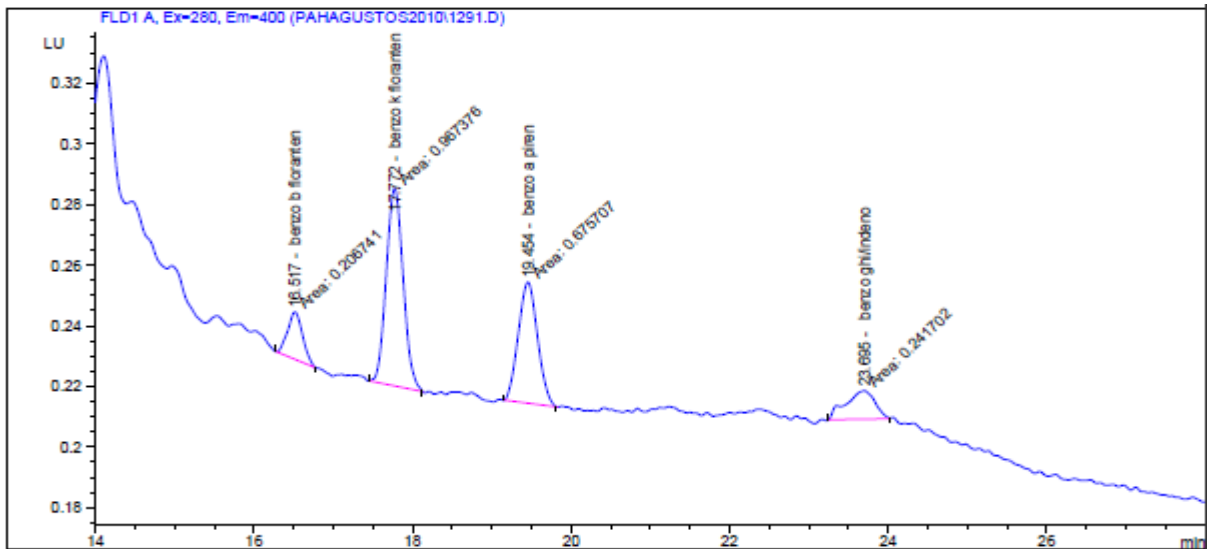
PAH' lar	LOD (ng/L)
<b>BbF</b>	0,29
<b>BkF</b>	0,033
<b>BaP</b>	0,048
<b>InD + BgP</b>	0,66



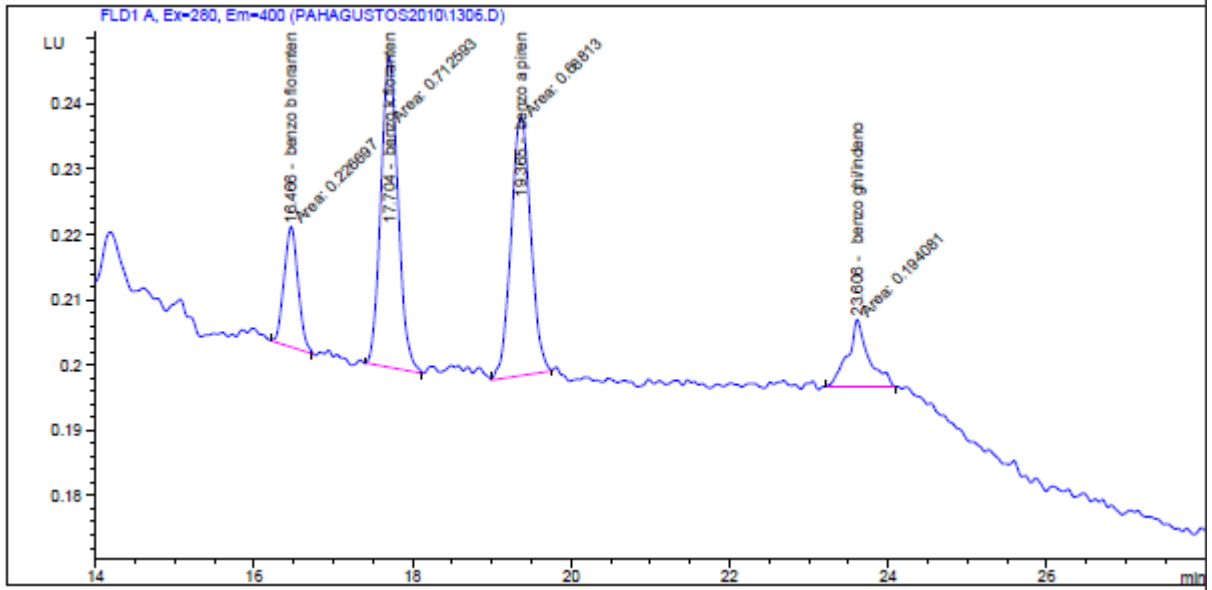
Şekil 3.10. Samsun il merkezinden alınan bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



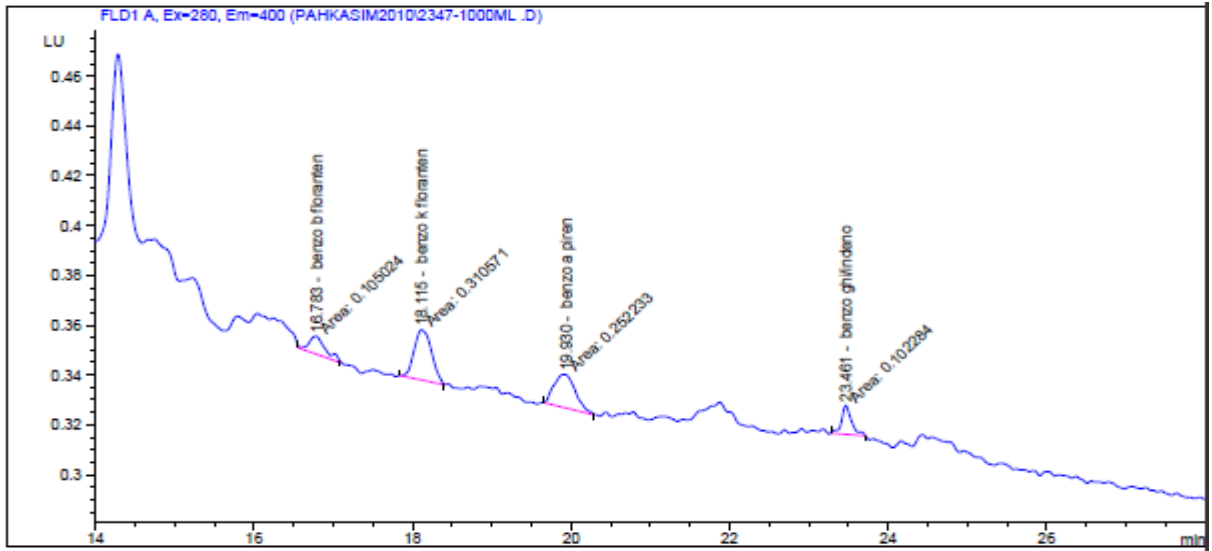
Şekil 3.11. Samsun ilinin Bafla ilçesinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



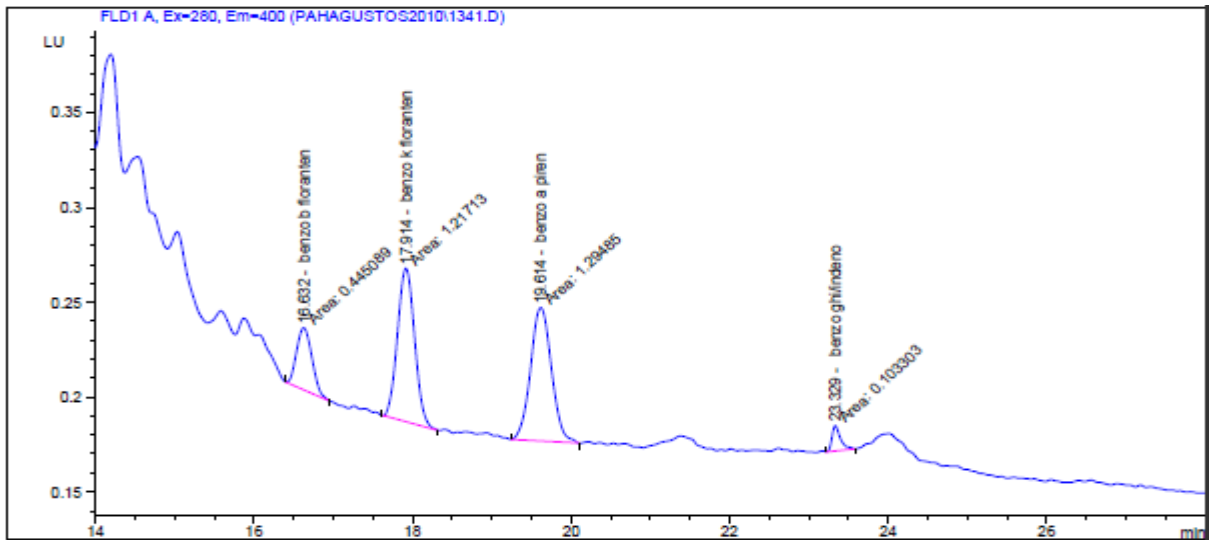
Şekil 3.12. Ordu il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



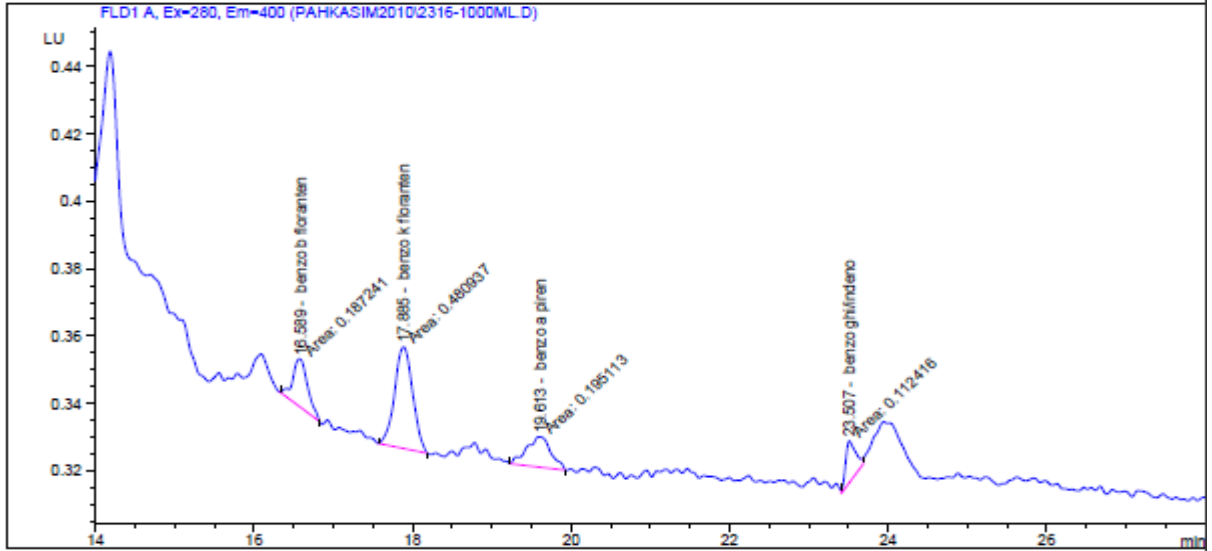
Şekil 3.13. Giresun il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



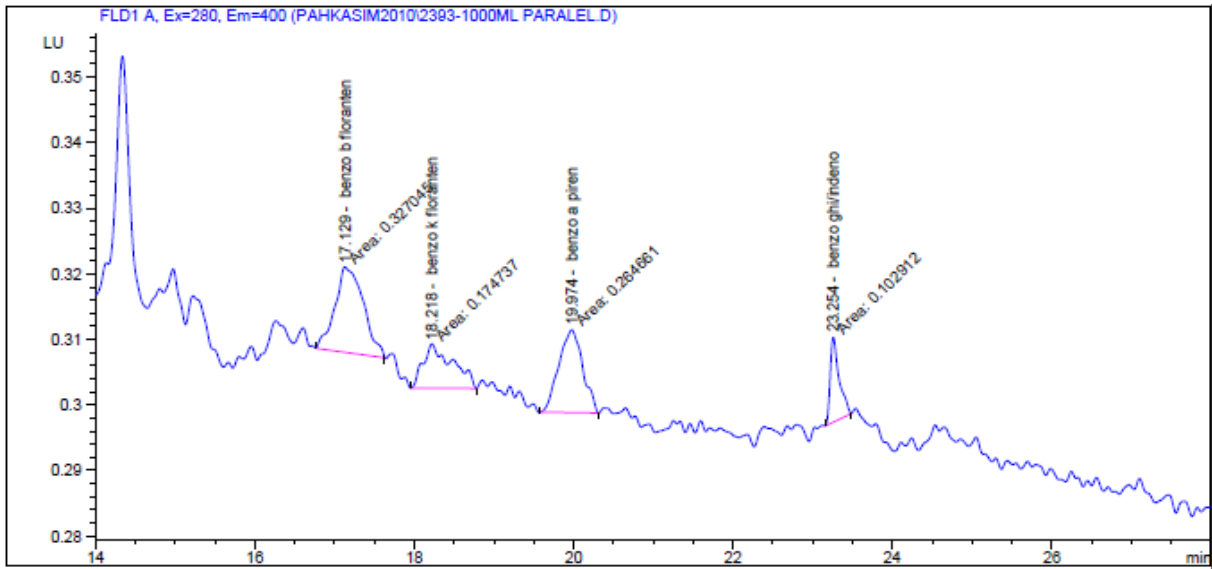
Şekil 3.14. Çorum il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



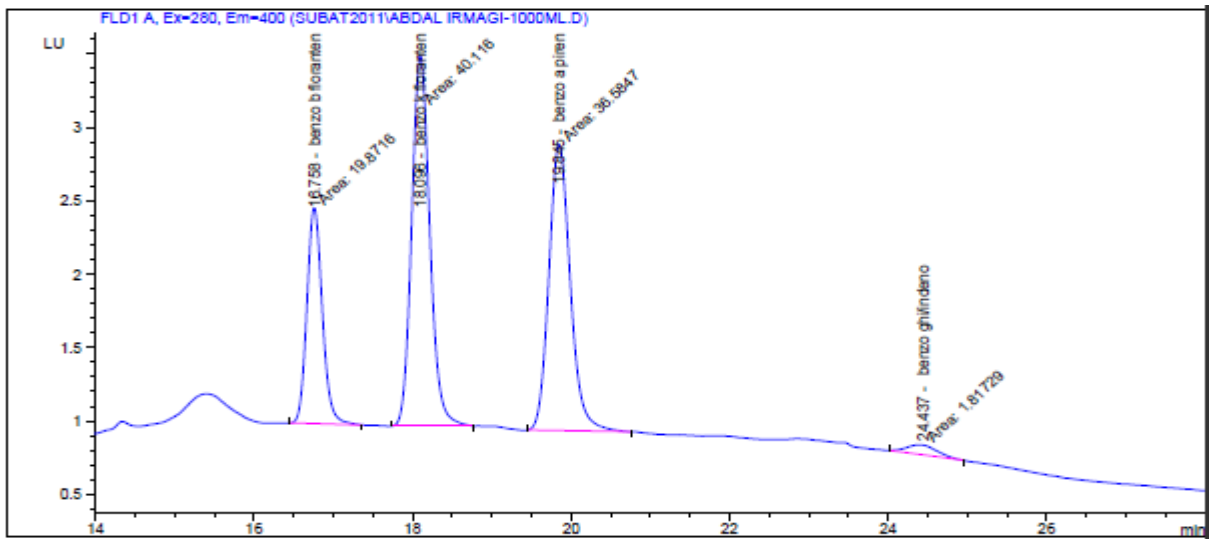
Şekil 3.15. Amasya il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



Şekil 3.16. Kastamonu il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



Şekil 3.17. Sinop il merkezinden gelen bir içme suyu numunesinin PAH kromatogramı



Şekil 3.18. Abdal Irmağı'ndan alınan su numunesinin PAH kromatogramı

### 3.4.4. Sularda PAH' ların Geri Alınabilirliği

Yöntemin doğruluğunu belirleyebilmek için 5 tekrarlı analiz yapılmıştır. Bu analizlerde, deiyonize suya Çizelge 3.4' de derişimleri verilen standart çözelti eklenerek, numune için izlenen yol (SPE cihazında sıvı-katı ekstraksiyon, azot gazıyla kurutma, asetonitrille çözme ve HPLC' de analiz işlemleri) takip edilmiştir. Çizelge 3.4' de PAH bileşiklerinin % geri alınabilirlik, standart sapma ve bağıl standart sapma değerleri verilmektedir.

**Çizelge 3.4.** 5 tekrarlı analiz sonucu elde edilen % geri alınabilirlik, standart sapma ve bağıl standart sapma değerleri

PAH' lar	Deiyonize Suya Eklenen PAH Derişimi (ng/L)	Geri Alınan PAH Derişimi (ng/L)	% Geri Alınabilirlik	Standart Sapma (s)	Bağıl Standart Sapma
<b>BbF</b>	1000	820	82,0	107	0,13
<b>BkF</b>	1000	902	90,2	115	0,13
<b>BaP</b>	1000	870	87,0	49	0,06
<b>InD + BgP</b>	2000	2056	102,8	153	0,07

1000 mL deiyonize suyla numune için izlenen yol (SPE cihazında sıvı-katı ekstraksiyon, azot gazıyla kurutma, asetonitrille çözme ve HPLC' de analiz işlemleri) takip edilerek kör analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde hiçbir PAH bileşiği tespit edilmemiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. İçme ve Kullanma Sularının Derişimleri

İçme ve kullanma suları için elde edilen analiz sonuçları ve kullanılan yöntemin % geri alınabilirlikleri Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 3.4' de gösterilmektedir. Geri alınabilirlik yüzdeleri 82,0-102,8 arasında değişmekte olup, oldukça iyi kabul edilebilir düzeydedir. Bulunan tüm sonuçlar (içme ve kullanma suları için), İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te (17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazetede yayınlanan Yönetmelik) belirtilen değerlerin altındadır. Bu yönetmeliğe göre; benz(a)pirenin (BaP) derişiminin 10 ng/L' yi, diğer 4 PAH bileşiğinin derişiminin toplamının ise (benz(b)floranten (BbF), benz(k)floranten (BkF), benz(g,h,i)perilen (BgP) ve indeno(1,2,3-c,d)piren (InD)) 100 ng/L' yi geçmemesi gerekmektedir (Anonim, 2005).

Samsun ilinin su numunelerindeki ortalama toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimlerinin en yüksek olduğu yer 6,74 ng/L ile Çarşamba ilçesi; en düşük olduğu yer ise Alaçam ilçesidir ve en düşük tayin sınırının altındadır. Samsun ilinin su numunelerindeki ortalama BaP derişiminin en yüksek olduğu yer 1,06 ng/L ile Çarşamba ilçesi; en düşük olduğu yer ise Alaçam ilçesidir ve en düşük tayin sınırının altındadır.

Ordu ilinin su numunelerindeki ortalama toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimlerinin en yüksek olduğu yer İkizce ilçesinde: 17,5 ng/L; en düşük olduğu yer ise Akkuş ilçesinde: 0,63 ng/L olarak bulunmuştur. Ordu ilinin su numunelerindeki ortalama BaP derişiminin en yüksek olduğu yer İkizce ilçesinde: 3,04 ng/L; en düşük olduğu yer ise Gürgentepe ilçesinde: 0,05 ng/L olarak hesaplanmıştır.

Giresun ilinin su numunelerindeki ortalama toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimlerinin en yüksek olduğu yer Keşap ilçesinde: 9,52 ng/L; en düşük olduğu yer ise Tirebolu ilçesinde: 1,52 ng/L olarak tespit edilmiştir. Giresun ilinin su numunelerindeki ortalama BaP derişiminin en yüksek olduğu yer Keşap ilçesinde: 1,70 ng/L; en düşük olduğu yer ise Espiye ilçesinde: 0,11 ng/L olarak hesaplanmıştır.

Çorum il merkezindeki ortalama toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi 0,67 ng/L; ortalama BaP derişimi ise 0,11 ng/L olarak bulunmuştur.

Amasya ilinin su numunelerindeki ortalama toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimlerinin en yüksek olduğu yer il merkezinde: 3,98 ng/L; en düşük olduğu yer ise Taşova' da: 1,00 ng/L olarak tespit edilmiştir. Amasya ilinin su numunelerindeki ortalama BaP derişiminin en yüksek olduğu yer il merkezinde: 0,72 ng/L; en düşük olduğu yer ise Taşova ilçesinde: 0,12 ng/L olarak tespit edilmiştir.

Kastamonu il merkezi ve Hanönü ilçesinden gelen su numunelerindeki ortalama toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimlerinin en yüksek olduğu yer il merkezinde: 1,93 ng/L; en düşük olduğu yer ise Hanönü ilçesinde: 1,90 ng/L olarak tespit edilmiştir. Kastamonu ilinin su numunelerindeki ortalama BaP derişiminin en yüksek olduğu yer il merkezinde: 0,17 ng/L; en düşük olduğu yer ise Hanönü ilçesinde: 0,11 ng/L olarak hesaplanmıştır.

Sinop ilinin su numunelerindeki ortalama toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimlerinin en yüksek olduğu yer Boyabat ilçesinde: 7,93 ng/L; en düşük olduğu yer ise Gerze ilçesinde: 1,39 ng/L olarak tespit edilmiştir. Sinop ilinin su numunelerindeki ortalama BaP derişiminin en yüksek olduğu yer Dikmen ilçesinde: 0,75 ng/L; en düşük olduğu yer ise Ayancık ilçesinde: 0,13 ng/L olarak tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinin su numunelerindeki ortalama PAH' ların derişimleri

Parametre	BbF	BkF	BaP	BgP + InD	Toplam PAH (ΣPAH)
Birim	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
<b>SAMSUN</b>					
Merkez	0,39	0,24	0,23	0,76	1,61
Ladik	1,79	0,72	0,86	2,56	5,93
Terme	0,50	0,22	0,58	1,55	2,84
Bafra	1,43	0,35	0,23	0,78	2,79
Çarşamba	2,86	1,42	1,06	1,40	6,74
Kavak	0,54	0,19	0,10	1,00	1,83
Ayvacak	1,82	0,84	0,13	T.E.	2,79
Ondokuz Mayıs	0,31	0,23	0,10	T.E.	0,64
Atakum	1,09	0,25	0,21	0,76	2,31
Yakakent	T.E.	0,30	0,47	0,67	1,43
Alaçam	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
Salıpazarı	1,04	0,49	0,36	1,27	3,16
Havza	1,52	0,31	0,27	1,30	3,40
Vezirköprü	1,26	0,13	0,29	1,07	2,76
Ortalama	1,04	0,41	0,35	0,94	2,73
<b>ORDU</b>					
Merkez	0,76	0,47	0,98	1,77	3,98
Fatsa	3,97	2,54	2,32	3,40	12,2
Ünye	4,87	2,97	2,19	3,04	13,1
Gölköy	3,30	0,57	0,51	1,27	5,65
İkizce	4,83	3,83	3,04	5,84	17,5
Akkuş	0,34	0,18	0,12	T.E.	0,63
Kumru	1,78	1,39	1,10	1,01	5,29
Mesudiye	4,00	2,78	2,02	2,69	11,5
Korgan	1,04	0,48	0,42	T.E.	1,94
Gürgentepe	0,53	0,31	0,05	T.E.	0,88
Kabadüz	0,64	0,33	0,23	0,74	1,94
Gülyalı	3,39	1,79	0,98	0,69	6,84



**Çizelge 4.1. (devamı)** Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinin su numunelerindeki ortalama PAH' ların derişimleri

Parametre	BbF	BkF	BaP	BgP + InD	Toplam PAH (ΣPAH)
Birim	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Çatalpınar	0,62	0,28	0,19	T.E.	1,08
Çaybaşı	0,77	0,58	0,25	0,71	2,31
Perşembe	0,68	0,32	0,20	1,75	2,94
<b>Ortalama</b>	<b>2,10</b>	<b>1,25</b>	<b>0,97</b>	<b>1,53</b>	<b>5,85</b>
<b>GİRESUN</b>					
Merkez	1,70	0,93	0,57	0,87	4,07
Bulancak	2,04	1,27	0,91	0,76	4,98
Espiye	0,73	0,73	0,11	T.E.	1,57
Piraziz	2,23	1,18	0,38	T.E.	3,79
Keşap	5,10	2,72	1,70	T.E.	9,52
Çanakçı	0,79	0,38	0,28	1,16	2,61
Güce	1,09	0,84	0,42	1,18	3,53
Tirebolu	0,74	0,58	0,20	T.E.	1,52
Eynesil	1,37	0,90	0,70	0,93	3,89
Doğankent	0,87	0,34	0,17	0,82	2,20
Görele	0,78	0,59	0,27	0,96	2,60
Yağlıdere	2,30	1,32	0,90	0,73	5,25
<b>Ortalama</b>	<b>1,64</b>	<b>0,98</b>	<b>0,55</b>	<b>0,62</b>	<b>3,79</b>
<b>ÇORUM</b>					
Merkez ortalama	0,41	0,15	0,11	T.E.	0,67
<b>AMASYA</b>					
Merkez	2,31	0,95	0,72	T.E.	3,98
Merzifon	1,45	0,29	0,22	1,08	3,04
Suluova	0,94	0,38	0,32	T.E.	1,64
Taşova	0,88	T.E.	0,12	T.E.	1,00
<b>Ortalama</b>	<b>1,40</b>	<b>0,41</b>	<b>0,35</b>	<b>0,27</b>	<b>2,42</b>
<b>KASTAMONU</b>					
Merkez	1,10	0,66	0,17	T.E.	1,93
Hanönü	0,76	0,25	0,11	0,78	1,90
<b>Ortalama</b>	<b>0,93</b>	<b>0,46</b>	<b>0,14</b>	<b>0,39</b>	<b>1,92</b>
<b>SİNOP</b>					
Merkez	2,28	0,30	0,24	0,82	3,64
Ayancık	T.E.	T.E.	0,13	1,35	1,48
Boyabat	5,66	0,51	0,72	1,04	7,93
Dikmen	5,16	0,69	0,75	1,10	7,70
Durağan	3,01	0,53	0,44	T.E.	3,98
Erfelek	1,60	0,68	0,52	1,07	3,87
Gerze	T.E.	T.E.	0,19	1,20	1,39
Saraydüzü	1,57	0,30	0,24	1,34	3,45
Türkeli	1,52	0,29	0,25	1,10	3,16
<b>Ortalama</b>	<b>2,31</b>	<b>0,37</b>	<b>0,39</b>	<b>1,00</b>	<b>4,07</b>

T.E.: Tayin edilemedi

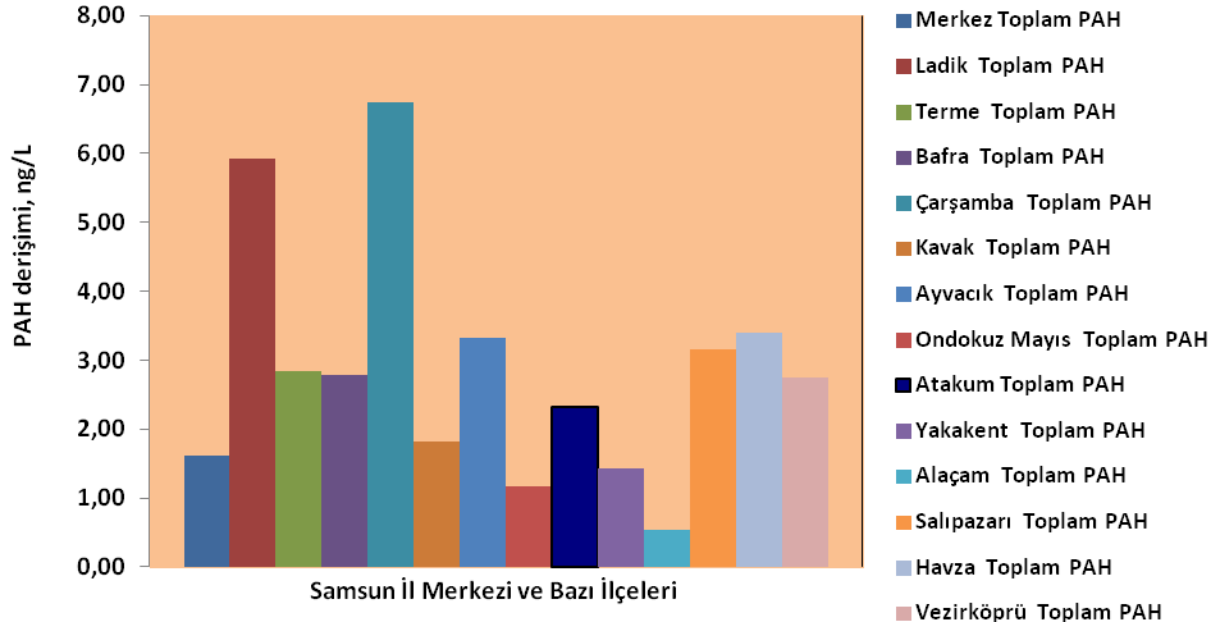
**Çizelge 4.2.** Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinin su numunelerindeki PAH' ların derişim aralıkları ve ortalama değerleri

PAH Bileşikleri	Dağılım (ng/L)	Ortalama (ng/L)
<b>Samsun</b>		
BbF	T.E. - 2,86	1,04 ± 0,61 (n=48)
BkF	T.E. - 1,42	0,41 ± 0,18 (n=48)
BaP	T.E. - 1,06	0,35 ± 0,24 (n=48)
BgP + InD	T.E. - 2,56	0,94 ± 0,68 (n=48)
∑ PAH' lar	T.E. - 6,74	2,73 ± 1,51 (n=48)
<b>Ordu</b>		
BbF	0,34 - 4,87	2,10 ± 1,43 (n=124)
BkF	0,18 - 3,83	1,25 ± 0,91 (n=124)
BaP	0,05 - 3,04	0,97 ± 0,75 (n=124)
BgP + InD	T.E. - 5,84	1,53 ± 1,08 (n=124)
∑ PAH' lar	0,63 - 17,5	5,85 ± 3,82 (n=124)
<b>Giresun</b>		
BbF	0,73 - 5,10	1,64 ± 0,63 (n=30)
BkF	0,34 - 2,72	0,98 ± 0,34 (n=30)
BaP	0,11 - 1,70	0,55 ± 0,29 (n=30)
BgP + InD	T.E. - 1,18	0,62 ± 0,45 (n=30)
∑ PAH' lar	1,52 - 9,52	3,79 ± 1,27 (n=30)
<b>Çorum Merkez</b>		
BbF	T.E. - 2,38	0,41 ± 0,34 (n=12)
BkF	T.E. - 0,39	0,15 ± 0,11 (n=12)
BaP	T.E. - 0,37	0,11 ± 0,08 (n=12)
BgP + InD	T.E. - 0,95	0,41 ± 0,28 (n=12)
∑ PAH' lar	T.E. - 2,93	1,08 ± 0,62 (n=12)
<b>Amasya</b>		
BbF	0,88 - 2,31	1,40 ± 0,31 (n=5)
BkF	T.E. - 0,95	0,41 ± 0,20 (n=5)
BaP	0,12 - 0,72	0,35 ± 0,10 (n=5)
BgP + InD	T.E. - 1,08	0,27 ± 0,24 (n=5)
∑ PAH' lar	1,00 - 3,98	2,42 ± 1,04 (n=5)
<b>Kastamonu Merkez ve Hanönü İlçesi</b>		
BbF	0,76 - 1,10	0,93 ± 0,22 (n=3)
BkF	0,25 - 0,66	0,46 ± 0,18 (n=3)
BaP	0,11 - 0,17	0,14 ± 0,04 (n=3)
BgP + InD	T.E. - 0,78	0,39 ± 0,15 (n=3)
∑ PAH' lar	1,90 - 1,93	1,92 ± 0,35 (n=3)
<b>Sinop</b>		
BbF	T.E. - 5,66	2,31 ± 2,01 (n=9)
BkF	T.E. - 0,69	0,37 ± 0,26 (n=9)
BaP	0,13 - 0,75	0,39 ± 0,23 (n=9)
BgP + InD	T.E. - 1,35	1,00 ± 0,41 (n=9)
∑ PAH' lar	1,39 - 7,93	4,07 ± 2,33 (n=9)

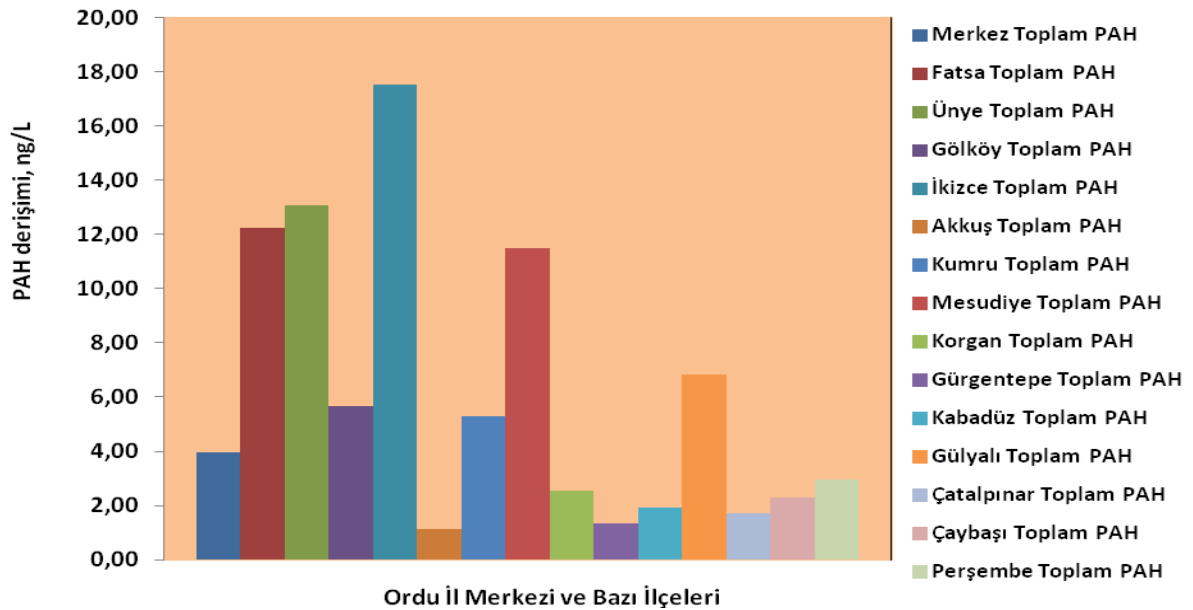
T.E.: Tayin edilemedi

n: Standart sapma hesaplamasında kullanılan numune sayısı

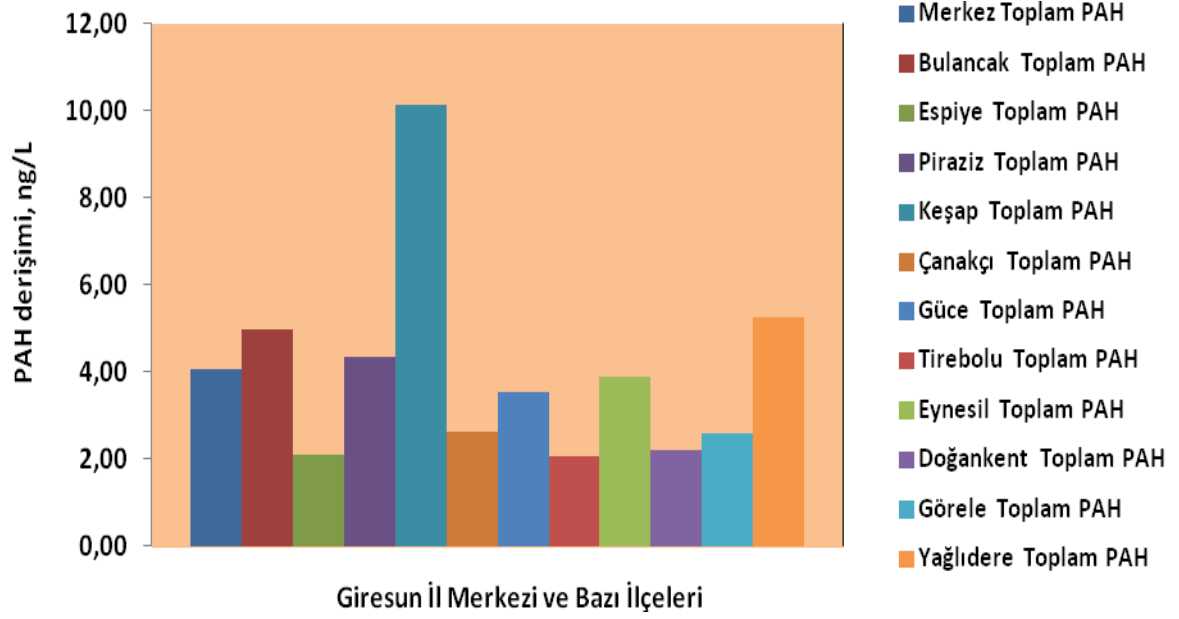
Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7' de Samsun, Ordu, Giresun, Çorum (merkez), Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinin ve ilçelerinin ayrı ayrı ortalama toplam PAH derişimleri gösterilmektedir.



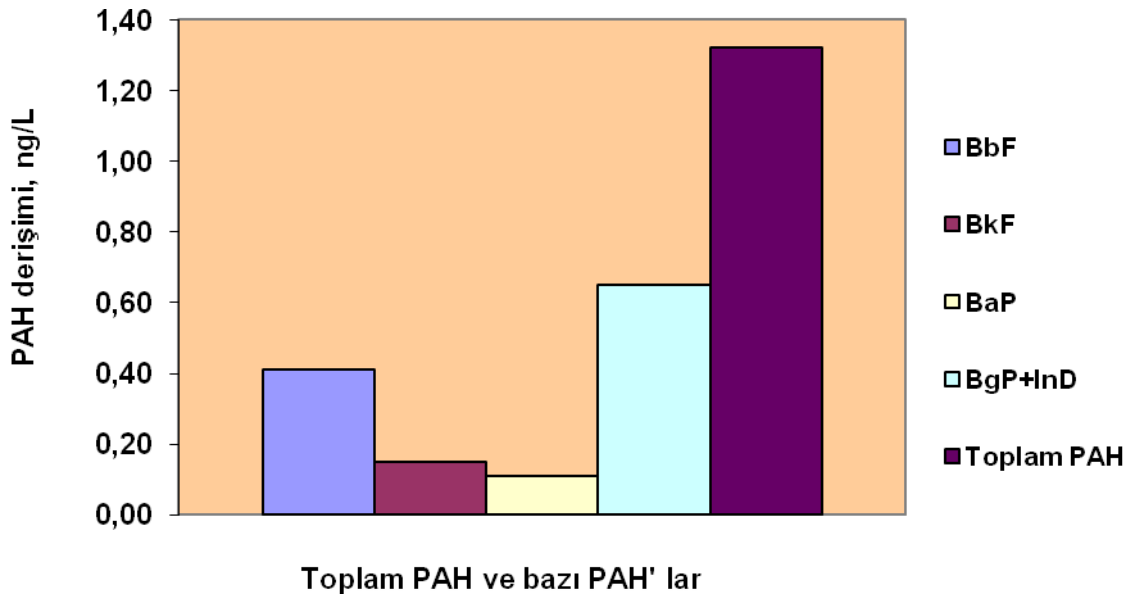
Şekil 4.1. Samsun il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L)



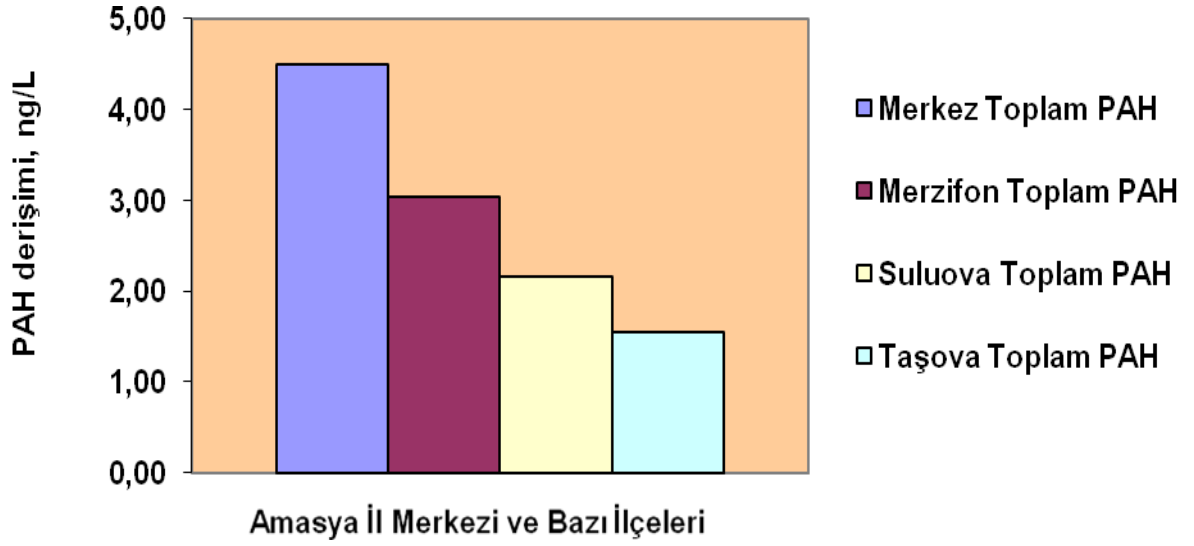
Şekil 4.2. Ordu il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L)



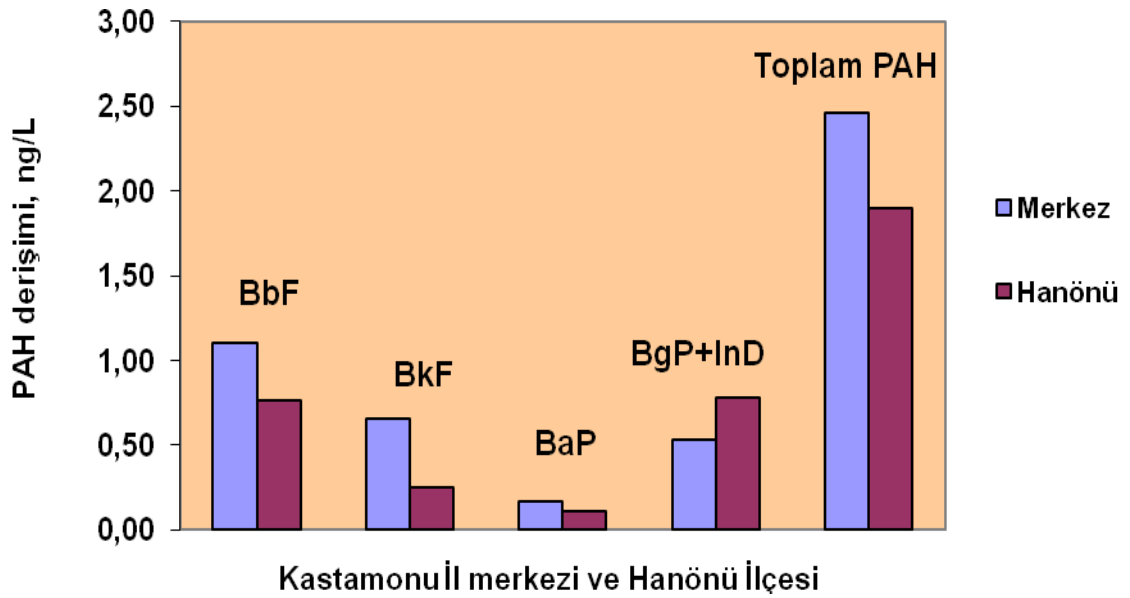
Şekil 4.3. Giresun il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L)



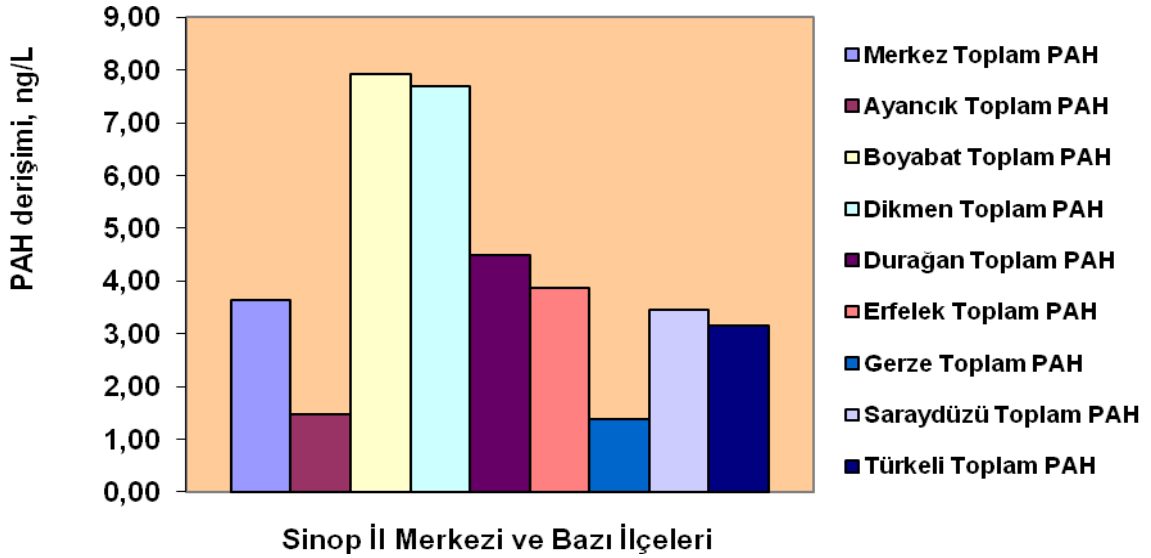
Şekil 4.4. Çorum il merkezinin ortalama toplam PAH ve bazı PAH bileşiklerinin derişimleri (ng/L)



Şekil 4.5. Amasya il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L)



Şekil 4.6. Kastamonu il merkezi ve Hanönü ilçesindeki ortalama toplam PAH ve bazı PAH bileşiklerinin derişimleri (ng/L)



Şekil 4.7. Sinop il merkezi ve bazı ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimleri (ng/L)

#### 4.2. Çeşitli Markalardaki Doğal Kaynak Sularının Derişimleri

Çeşitli markalardaki doğal kaynak suları için elde edilen analiz sonuçları, Çizelge 4.3' de gösterilmektedir. Bulunan tüm sonuçlar, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te belirtilen değerlerin altında tespit edilmiştir. Bu yönetmeliğe göre; BaP derişiminin 10 ng/L' yi, diğer 4 PAH bileşiminin derişiminin toplamının ise (BbF, BkF, BgP ve InD) 100 ng/L' yi geçmemesi gerekmektedir (Anonim, 2005).

Çizelge 4.3. Çeşitli markaların doğal kaynak sularındaki ortalama PAH' ların derişimleri

	DOĞAL KAYNAK SULARI				Toplam PAH (ΣPAH) (ng/L)*
	BbF (ng/L)*	BkF (ng/L)*	BaP (ng/L)*	BgP + InD (ng/L)*	
Akdağ	2,13 ± 0,24	1,39 ± 0,16	0,44 ± 0,09	2,19 ± 0,25	6,14 ± 0,80
Anzer	0,80 ± 0,09	0,35 ± 0,05	0,22 ± 0,04	0,78 ± 0,10	2,15 ± 0,38
Çataltepe	4,99 ± 0,93	2,86 ± 0,68	1,50 ± 0,47	5,05 ± 1,53	14,4 ± 5,66
Erikli	0,74 ± 0,11	0,15 ± 0,06	0,34 ± 0,09	T.E.	1,23 ± 0,17
Damla	0,75 ± 0,12	0,83 ± 0,11	0,45 ± 0,08	2,58 ± 0,37	4,61 ± 0,76
Hayat	0,89 ± 0,24	0,48 ± 0,12	0,22 ± 0,06	0,98 ± 0,17	2,57 ± 0,94
Nestle	1,01 ± 0,24	0,60 ± 0,10	0,16 ± 0,03	0,79 ± 0,15	2,56 ± 0,42
Desni	1,51 ± 0,22	0,19 ± 0,03	0,32 ± 0,05	0,91 ± 0,13	2,93 ± 0,47

\* Ortalama ve standart sapma değerleri (n=3)

T.E.: Tayin edilemedi

### 4.3. Çorum Şendere Göleti, Ordu Böğürtlen Deresi, Samsun Abdal Irmağı, Samsun Kızılrnak, Samsun Yeşilirmak ve Samsun Saraçlı Köyü Ev Sularının PAH Derişimleri

Çizelge 4.4' de Çorum Şendere Göleti suyunun analiz sonuçları gösterilmektedir. Çorum Şendere Göleti' nde; toplam PAH derişimi 3,73 ng/L, BaP derişimi ise 0,52 ng/L olarak bulunmuştur.

Ordu Böğürtlen Deresi' nde; toplam PAH derişimi 4,42 ng/L, BaP derişimi ise 0,77 ng/L olarak bulunmuştur.

Abdal Irmağı, Kızılrnak ve Yeşilirmak' tan alınan su örneklerinin analiz sonuçları Çizelge 4.4' de gösterilmektedir. Abdal Irmağı' ndan alınan su örneğinde (Ocak 2011); toplam PAH derişimi 119 ng/L, BaP derişimi ise 13,2 ng/L olarak bulunmuştur. Nisan (2011) ayındaki Abdal Irmağı' ndan alınan su örneğinde ise; toplam PAH derişimi 16,7 ng/L, BaP derişimi ise 0,09 ng/L olarak tespit edilmiştir. Samsun Kızılrnak (Nisan 2011) su örneğinde; toplam PAH derişimi 45,8 ng/L, BaP derişimi 0,23 ng/L olarak bulunmuştur. Samsun Yeşilirmak (Nisan 2011) su örneğinde; toplam PAH derişimi 15,7 ng/L, BaP derişimi ise 0,09 ng/L tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Çorum Şendere Göleti, Ordu Böğürtlen Deresi, Samsun Abdal Irmağı, Samsun Kızılrnak ve Samsun Yeşilirmak sularındaki PAH' ların derişimleri

GÖLET-DERE-IRMAK SULARI					
	BbF (ng/L)*	BkF (ng/L)*	BaP (ng/L)*	BgP + InD (ng/L)*	Toplam PAH (ΣPAH) (ng/L)*
<b>Çorum Şendere Göleti</b>	1,16 ± 0,07	0,64 ± 0,04	0,52 ± 0,04	1,41 ± 0,09	3,73 ± 0,20
<b>Ordu Böğürtlen Deresi</b>	1,16 ± 0,24	0,50 ± 0,11	0,77 ± 0,16	1,99 ± 0,41	4,42 ± 0,95
<b>Samsun Abdal Irmağı-Ocak 2011</b>	14,0 ± 4,9	72,9 ± 25,5	13,2 ± 4,62	18,7 ± 6,5	119 ± 43
<b>Samsun Abdal Irmağı-Nisan 2011</b>	1,02 ± 0,41	14,4 ± 5,8	0,09 ± 0,03	1,10 ± 0,44	16,7 ± 7,2
<b>Samsun Kızılrnak-Nisan 2011</b>	2,51 ± 0,80	41,8 ± 13,4	0,23 ± 0,07	1,31 ± 0,41	45,8 ± 14,8
<b>Samsun Yeşilirmak-Nisan 2011</b>	0,66 ± 0,20	13,6 ± 4,2	0,09 ± 0,03	1,36 ± 0,42	15,7 ± 4,9

\* Ortalama ve standart sapma değerleri (n=3)

Abdal Irmağı'nın içinden geçtiği ve arıtma yapılmaksızın 60 metre derinlikten alınarak yalnız klorlama işlemi yapılarak evlere dağıtılan Samsun Saraçlı köyü ev suyu, çalışmamızda hem PAH, hem de içme ve kullanma sularında analiz edilen önemli

parametreler açısından incelenmiştir. Saraçlı köyü ev suyunun analiz sonuçları Çizelge 4.5’ de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.5.** Samsun Saraçlı köyü ev suyunun analiz sonuçları

Parametre	Analiz Sonucu	Yönetmelik Değeri
pH	7,28	≥6,5 ve ≤9,5
İletkenlik	685 µS/cm	2500 µS/cm
Sertlik	36 FrS	
Organik madde	0,80 mg/L	
Sodyum	11,4 mg/L	200 mg/L
Amonyun	<0,005 mg/L	0,50 mg/L
Potasyum	1,82 mg/L	
Magnezyum	13,4 mg/L	
Kalsiyum	127 mg/L	
Klorür	6,97 mg/L	250 mg/L
Nitrit	0,012 mg/L	0,50 mg/L
Nitrat	3,58 mg/L	50 mg/L
Florür	0,086 mg/L	1,5 mg/L
Sülfat	37,0 mg/L	250 mg/L
Fosfat	<0,05 mg/L	
Bromat	<3 µg/L	3 µg/L
Bor	0,0213 mg/L	1 mg/L
Kadmiyum	<0,1 µg/L	5,0 µg/L
Krom	<0,3 µg/L	50 µg/L
Bakır	0,0027 mg/L	2 mg/L
Kurşun	3,75 µg/L	10 µg/L
Nikel	<0,3 µg/L	20 µg/L
Alüminyum	11,1 µg/L	200 µg/L
Demir	3,30 µg/L	200 µg/L
Mangan	0,317 µg/L	50 µg/L
Benz(a)piren	7,47 ng/L	10 ng/L
Benz(b)floranten	8,00 ng/L	100 ng/L (BbF, BkF, BgP ve
Benz(k)floranten	5,17 ng/L	InD bileşiklerinin
Benz(g,h,i)perilen + İndeno(1,2,3-c,d)piren	9,94 ng/L	derişimlerinin toplamı)



#### **4.4. Tek-yönlü ANOVA Hesaplamalarıyla İçme ve Kullanma Sularının PAH Derişimlerinin Karşılaştırılması**

Çalışmamızda tek-yönlü ANOVA hesaplamaları, bilgisayarda Excel programı kullanarak yapılmıştır. Samsun, Ordu, Giresun, Amasya, Kastamonu ve Sinop illerinden gelen içme ve kullanma sularının ortalama toplam PAH derişimleri, öncelikli olarak il bazında (merkez ve bazı ilçelerinin birbirleriyle karşılaştırılması) tek-yönlü ANOVA hesaplamalarıyla karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, bütün iller için örnek ortalamaları anlamlı bir şekilde birbirinden farklı bulunmuştur. Çorum ilinde ise yalnız merkezde bulunan PAH bileşiklerinin ortalama derişimleri birbirleriyle tek-yönlü ANOVA hesaplamalarıyla karşılaştırılmış ve örnekler birbirinden anlamlı derecede farklı bulunmuştur. Daha sonra ise Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop şehirlerinin il merkezlerindeki ortalama toplam PAH derişimleri birbirleriyle tek-yönlü ANOVA hesaplamaları ile karşılaştırılmış ve aynı şekilde örneklerin birbirinden anlamlı derecede farklı olduğu görülmüştür. Samsun, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop şehirlerinin il merkezlerindeki ortalama toplam PAH derişimleri ile bazı ilçelerindeki ortalama toplam PAH derişimlerinin tek-yönlü ANOVA hesaplamaları ile karşılaştırılması ise bize yine aynı sonucu vermiş ve örneklerin burada da birbirinden anlamlı derecede farklı olduğu tespit edilmiştir.

İllerin kendi içerisinde ANOVA hesaplamalarının sonuçlarındaki anlamlı farklılığın, aynı arıtma tesislerinde arıtılarak içme sularına dönüştürülen suların, arıtma tesislerinden sonraki depolama ve dağıtım aşamalarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Genelde düşük miktarlarda bulunan sulardaki PAH bileşiklerinin ölçülmesinde izlenen yöntem, dikkatli ve hassas çalışmayı gerektirmektedir. Bu sebeple örnekleme ve ekstraksiyon aşamalarında oluşabilecek kütle kayıpları en aza indirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca bu bileşikler fotooksidatif tepkimeler sonucu bozduğundan ekstraksiyon işlemleri dikkatli yapılmalıdır (Çıtak, 2006).

İçme ve kullanma suları ve çeşitli markalardaki doğal kaynak suları için elde edilen analiz sonuçları, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik’ te belirtilen değerlerin altında tespit edilmiştir. Bu yönetmeliğe göre; BaP derişiminin 10 ng/L’ yi, diğer 4 PAH bileşiğinin derişiminin toplamının ise (BbF, BkF, BgP ve InD) 100 ng/L’ yi geçmemesi gerekmektedir (Anonim, 2005). Ayrıca bu sonuçların, “Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular” TS 266 (2005) standardındaki toplam PAH için verilen (100 ng/L) içme suyu kalite kriterine uygun olduğu görülmüştür. Yine bu sonuçlar, Avrupa Birliği (EU) (1998) (BaP: 10 ng/L, toplam PAH: 100 ng/L) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) (1999) (toplam PAH: 700 ng/L) içme suyu standartlarındaki belirtilen değerlerin de altında tespit edilmiştir (<http://www.adana-aski.gov.tr/web/catalananaliz.aspx>, 14.04.2011).

Samsun ilinin su numunelerindeki toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi: en düşük tayin sınırının altı (Alaçam ilçesi) ile 6,74 ng/L (Çarşamba ilçesi) aralığında değişmektedir. Samsun il merkezi ve ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimi 2,73 ng/L bulunmuştur. Samsun ilinin su numunelerindeki BaP derişiminin en düşük tayin sınırının altı (Alaçam ilçesi) ile 1,06 ng/L (Çarşamba ilçesi) aralığında değiştiği, ortalama BaP derişiminin ise 0,35 ng/L olduğu görülmüştür. Çarşamba ilçesinde PAH’ ların derişiminin yüksek çıkmasında; yağış ve sel olaylarının çok, nüfusun yoğun ve sanayinin daha gelişmiş olmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

Ordu ilinin su numunelerindeki toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi: 0,63 ng/L (Akkuş ilçesi) ile 17,5 ng/L (İkizce ilçesi) aralığında değişmektedir. Ordu il merkezi ve ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimi 5,85 ng/L bulunmuştur. Ordu ilinin su numunelerindeki BaP derişiminin 0,05 ng/L (Gürgentepe ilçesi) ile 3,04 ng/L (İkizce ilçesi) aralığında değiştiği, ortalama BaP derişiminin ise 0,97 ng/L olduğu görülmüştür.

Giresun ilinin su numunelerindeki toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi: 1,52 ng/L (Tirebolu ilçesi) ile 9,52 ng/L (Keşap ilçesi) aralığında değişmektedir. Giresun il merkezi ve ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimi 3,79 ng/L bulunmuştur. Giresun ilinin su numunelerindeki BaP derişiminin 0,11 ng/L (Espiye ilçesi) ile 1,70 ng/L

(Keşap ilçesi) aralığında değiştiği, ortalama BaP derişiminin ise 0,55 ng/L olduğu görülmüştür.

Çorum il merkezindeki toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi: en düşük tayin sınırının altı ile 2,93 ng/L aralığında değişmektedir. Çorum il merkezi ortalama toplam PAH derişimi 1,08 ng/L bulunmuştur. Çorum il merkezindeki BaP derişiminin en düşük tayin sınırının altı ile 0,37 ng/L aralığında değiştiği, ortalama BaP derişiminin ise 0,11 ng/L olduğu görülmüştür.

Amasya ilinin su numunelerindeki toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi: 1,00 ng/L (Taşova ilçesi) ile 3,98 ng/L (merkez) aralığında değişmektedir. Amasya il merkezi ve ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimi 2,42 ng/L bulunmuştur. Amasya ilinin su numunelerindeki BaP derişiminin 0,12 ng/L (Taşova ilçesi) ile 0,72 ng/L (merkez) aralığında değiştiği, ortalama BaP derişiminin ise 0,35 ng/L olduğu görülmüştür.

Kastamonu il merkezi ve Hanönü ilçesinden gelen su numunelerindeki toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi: 1,90 ng/L (Hanönü ilçesi) ile 1,93 ng/L (merkez) aralığında değişmektedir. Kastamonu il merkezi ve Hanönü ilçesinin ortalama toplam PAH derişimi 1,92 ng/L bulunmuştur. Kastamonu ilinin su numunelerindeki BaP derişiminin 0,11 ng/L (Hanönü ilçesi) ile 0,17 ng/L (merkez) aralığında değiştiği, ortalama BaP derişiminin ise 0,14 ng/L olduğu görülmüştür.

Sinop ilinin su numunelerindeki toplam PAH (BbF, BkF, BaP, BgP ve InD) derişimi: 1,39 ng/L (Gerze ilçesi) ile 7,93 ng/L (Boyabat ilçesi) aralığında değişmektedir. Sinop il merkezi ve ilçelerinin ortalama toplam PAH derişimi 4,07 ng/L bulunmuştur. Sinop ilinin su numunelerindeki BaP derişiminin 0,13 ng/L (Ayancık ilçesi) ile 0,75 ng/L (Dikmen ilçesi) aralığında değiştiği, ortalama BaP derişiminin ise 0,39 ng/L olduğu görülmüştür.

Çalışmamızdaki yedi il içinde en yüksek ortalama toplam PAH ve en yüksek ortalama BaP derişimine sahip il Ordu ilidir. Yedi il içinde en düşük ortalama toplam PAH ve en düşük ortalama BaP derişimine sahip il ise Çorum ilidir. Gıda, yapı, ağır sanayi, tekstil ve kömür işletmeleri gibi endüstriyel faaliyetlerin yoğun olarak bulunduğu Çorum il merkezinde PAH'ların sadece yağ, kereste, çimento ve gıda sanayisi olan Ordu ilinden daha düşük çıkmasının sebebinin: Ordu ilinin daha çok yağış alması, Ordu ilinde sellerin çok olması, doğal gaz kullanımının yaygınlaşmaması ve şehrin içinden Karadeniz otoyolunun geçiyor olması düşünülmektedir.

Samsun ili içme suyu numunelerinde bulunan ortalama toplam PAH derişimleri: Ordu, Giresun ve Sinop illerinden düşük, Çorum, Amasya ve Kastamonu illerinden yüksek bulunmuştur. Samsun ili içme suyu numunelerinde bulunan ortalama BaP derişimleri ise: Ordu,

Giresun ve Sinop illerinden düşük, Çorum ve Kastamonu illerinden yüksek, Amasya iliyle aynı değerde bulunmuştur.

Çeşitli markalardaki doğal kaynak suları içinde en yüksek PAH derişimi Çataltepe doğal kaynak suyunda, en düşük PAH derişimi ise Erikli doğal kaynak suyunda tespit edilmiştir. Çataltepe doğal kaynak suyunun yüksek PAH derişimine sahip olmasında, Çataltepe su kaynağının yağışın bol olduğu Ordu ilinin Ünye ilçesine 15 kilometre uzakta bulunmasının, Erikli suyunun PAH derişiminin düşük olmasında ise suyun kaynağı olan Bursa' nın Uludağ eteklerinin Ordu' ya göre çok daha az yağış almasının etkili olduğu düşünülmektedir.

Literatürdeki sularla ilgili diğer çalışmalara bakıldığında; Manoli ve Samara (1999)' nın çeşitli yerlerdeki içme sularında bulduğu BbF; BkF; BaP derişimleri sırasıyla aşağıda verilmektedir. Elsinki Finlandiya' daki içme sularında BbF; 0,17 ng/L, BkF; 0,09 ng/L, BaP; 0,05 ng/L, Horsholm Danimarka' daki içme sularında BbF; 0,29 ng/L, BkF; 0,10 ng/L, BaP; 0,04 ng/L, Kopenhag Danimarka' daki içme sularında BbF; 0,05 ng/L, BkF; 0,02 ng/L, BaP; 0,05 ng/L ve Oslo Norveç' deki içme sularında ise BbF; 0,34 ng/L, BkF; 0,10 ng/L, BaP; 0,29 ng/L olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızdaki içme sularında BbF, BkF ve BaP derişimleri bu değerlerle karşılaştırıldığında (Oslo Norveç içme suları hariç) yüksek bulunmuştur.

Badawy ve Emababy (2010)' in çalışmalarında Nil Nehri suyundaki toplam PAH' ların derişimleri araştırılmış ve çalışmamızda analiz edilen PAH bileşiklerinin ortalama toplam PAH derişimi 775 ng/L olarak bulunmuştur. Nil Nehri boyunca 4 farklı yerden toplanan su numunelerinde bulunan bu toplam PAH' ların ortalama değerlerinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Çalışmamızda ise, analiz edilen Abdal Irmağı suyundaki toplam PAH derişimi Ocak 2011' de 119 ng/L, Nisan 2011' de 16,7 ng/L, Kızılırmak suyu toplam PAH derişimi Nisan 2011' de 45,8 ng/L ve Yeşilirmak suyu toplam PAH derişimi ise Nisan 2011' de 15,7 ng/L olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değerler Nil Nehri suyundakinden oldukça düşüktür. İki çalışmada da ortak olan bir nokta BkF derişiminin diğer PAH bileşiklerine göre daha yüksek bulunmasıdır. Mısır' da yapılan bu çalışmada, üç içme suyu fabrikası seçilerek işlenmiş içme sularında da PAH bileşiklerinin derişimleri tespit edilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplamının 138 ile 515 ng/L arasında değiştiği görülmektedir. Sonuç olarak, bizim çalışmamızda içme ve kullanma sularında analiz edilen PAH bileşiklerinin derişimi bu değerlere göre oldukça düşüktür.

Zhu ve ark. (2008)' nın çalışmalarında, Çin' in Zhejiang ilinin en önemli içme suyu kaynağı olan Qiantang Nehri suyundaki ortalama toplam PAH derişimi; 13,3 ng/L olarak

bulunmuştur. Çalışmamızda analiz edilen Abdal Irmağı, Kızılırmak ve Yeşilirmak sularındaki toplam PAH derişimleri ise bu nehir suyundan yüksek tespit edilmiştir.

Cao ve ark. (2005)' nın çalışmalarında, Kuzey Çin' de bulunan Tianjin' de yüzey sularında (ana nehirler, kolları, hendek, vs) ortalama toplam PAH derişimi; 367 ng/L olarak bulunmuştur. Çalışmamızda analiz edilen Abdal Irmağı, Kızılırmak ve Yeşilirmak sularındaki toplam PAH derişimleri ise bu nehir suyundan düşük tespit edilmiştir.

Manoli ve ark. (2000)' nın çalışmalarında, Kuzey Yunanistan' da bulunan Makedonya merkezinin ana ovasından alınan yüzey suyu numunelerinde, ortalama toplam PAH derişimi; 7,85 ng/L bulunmuştur. Çalışmamızda analiz edilen Abdal Irmağı, Kızılırmak ve Yeşilirmak sularındaki toplam PAH derişimleri ise bu nehir suyundan yüksek tespit edilmiştir. Manoli ve ark. (2000)' nın çalışmasındaki yüzey sularında PAH' ların derişimleri (ana nehir, kolları, hendek, vs) genelde, en düşük raporlanan Avrupa nehirleri arasındaki değerlerden (naftalin ve fenantren hariç) daha az tespit edilmiştir.

Guo ve ark. (2007)' nın çalışmalarında; Çin' de Hun Nehri, Taizi Nehri ve Daliao Nehirlerinden oluşan Daliao Nehri havzasındaki yüzey sularında ortalama toplam PAH derişimi; 1962 ng/L bulunmuştur. Sulardaki PAH seviyeleri, dünyadaki diğer nehirler ve deniz sistemleri için rapor edilmiş sonuçlarla karşılaştırıldığında bağıl olarak yüksek bulunmuştur. Çalışmamızda analiz edilen Abdal Irmağı, Kızılırmak ve Yeşilirmak sularındaki toplam PAH derişimleri ise bu nehir sularından oldukça düşük tespit edilmiştir.

Çalışmamızda analiz edilen Abdal Irmağı, Kızılırmak ve Yeşilirmak sularındaki ortalama toplam PAH derişimleri, Çin' in Aojiang Nehri' nden ve nehrin ağzından toplanan su numunelerinde 15,1 ng/L, yine Çin' in Sarı Nehri' nden toplanan su numunelerinde 2,67 ng/L olarak rapor edilen derişimlerden yüksek bulunurken, Jinsha Nehri' nden toplanan su numunelerinde 92 908 ng/L olarak rapor edilen derişimlerden düşük bulunmuştur (Huang ve ark., 2003; Sun ve ark., 2009; Li ve ark., 2010).

Kurnaz ve Büyükgüngör (2007)' ün çalışmalarında, Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliği araştırılmıştır. Su örneklerinde saptanan ortalama BaP derişimi; 194 ng/L bulunmuştur. Çalışmamızda analiz edilen Abdal Irmağı' ndaki (Ocak 2011: 13,2 ng/L ve Nisan 2011: 0,09 ng/L), Kızılırmak (Nisan 2011: 0,23 ng/L) ve Yeşilirmak suyundaki (Nisan 2011: 0,09 ng/L) BaP derişimleri ise bu değerden oldukça düşük tespit edilmiştir. Bu çalışmada, numunelerin Kızılırmak sularının denize döküldüğü noktadan alınmış olması ve o tarihlerde (2001-2002) atıksu arıtma tesisinin yeni faaliyete geçmesi BaP derişiminin bizim sonuçlarımızdan oldukça yüksek çıkmasının sebebi olabilir.

Yücel (2002)' in çalışmasında Yeşilirmak deltası ve kıyı şeridinde kirlilik araştırılmış ve kirliliğin biyolojik canlılar üzerinde etkileri incelenmiştir. Su örneklerinde saptanan ortalama BaP derişimi; 72 900 ng/L bulunmuştur. Çalışmamızda analiz edilen Abdal Irmağı, Kızılırmak ve Yeşilirmak suyundaki BaP derişimleri ise bu değerden oldukça düşük tespit edilmiştir.

Abdal Irmağı' ndan alınan su numunelerinde Ocak ayında daha yüksek, Nisan ayında ise daha düşük PAH derişimi tespit edilmesinde, Ocak ayında yağış ve yakıt kullanımının çok olmasının etken olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca Abdal Irmağı' nın içinden geçtiği Samsun Saraçlı köyü içme suyu analiz edildiğinde bulunan değerler, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te belirtilen değerlerin altında tespit edilmiştir. Bu, arıtma uygulanmadan Abdal Irmağı' ndan 60 metre derinlikten alınan ve yalnızca klorlama işlemi yapılan suların da içilebilir duruma gelebildiğini göstermekle beraber, arıtma yapıldıktan sonraki değerlerin bu değerlerden daha düşük olduğu bulunmuştur.

Abdal Irmağı üzerinde inşa edilen Çakmak Barajı' ndan gelen ham su Samsun Büyükşehir Belediyesi' nin arıtma tesislerinde belirli aşamalardan geçerek evlere içme suyu olarak gönderilmektedir. Samsun içme ve kullanma sularındaki PAH bileşiklerinin değerleri İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te belirtilen değerlerin altında tespit edilmiştir. Bu da bize yapılan arıtma işleminin yeterli olduğunu ancak, kanserojen PAH derişimlerinin daha düşük olabilmesi için iyileştirme çalışmalarının yapılması gerektiğini göstermektedir.

Sonuç olarak, çalışmamızda analiz ettiğimiz içme ve kullanma sularında bulunan PAH bileşiklerinin derişimi İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' te belirtilen değerlerin altında tespit edilmiş olsa da, dünyadaki diğer yerlerdeki içme sularıyla karşılaştırıldığında bu değerler yüksek gözükmektedir. Bunun için belediyelerimizin su arıtma ve atıksu arıtma tesislerinin (PAH' lar açısından) yeniden gözden geçirilerek daha iyi bir duruma getirilmesi için çalışmaların yapılması gerekmektedir. Ayrıca Samsun, ilçeleri ve çevre illerin de yakıt olarak doğal gaz kullanımına geçilmesiyle PAH derişiminin azalacağı da düşünülmektedir. Bu nedenle doğal gaz kullanımına kısa bir sürede geçilmesi için gerekenlerin yapılması önerilmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1990**, PAHs, Public Health Statement, Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services.
- Amasya Haritası**, <http://www.iresimler.com/r-amasya-resimleri-66-amasya-haritasi-109.html> (13.04.2011).
- Anonim, 2005**, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete, 17.02.2005, sayı: 25730.
- Arı A., 2008**, Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH' ların) Derişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 110 s.
- Aygün Ş.F., Kadayı F., 2005**, Determination of benzo(a)pyrene in charcoal grilled meat samples by HPLC with fluorescence detection, International Journal of Food Sciences and Nutrition, 56 (8), 581-585.
- Badawy M. I., Emababy M. A., 2010**, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water in Egypt, Desalination, Volume 251, Issues 1-3, 34-40.
- Brum D. M., Netto A. D. P., 2009**, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Tripuí River, Ouro Preto, MG, Brazil, Journal of Hazardous Materials, Volume 165, Issues 1-3, 447-453.
- Cao Z., Wang Y., Ma Y., Xu Z., Shi G., Zhuang Y., Zhu T., 2005**, Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China, Journal of Hazardous Materials, Volume 122, Issues 1-2, 51-59.
- Chen B., Xuan X., Zhu L., Wang J., Gao Y., Yang K., Shen X., Lou B., 2004**, Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China, Water Research, Volume 38, Issue 16, 3558-3568.
- Chen Y., Zhu L., Zhou R., 2007**, Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China, Journal of Hazardous Materials, Volume 141, Issue 1, 148-155.
- Çıtak D., 2006**, Zeytinyağı ve Pirina Yağındaki BaP Kirliliğinin HPLC ile Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 68 s.
- Çorum Haritası**, <http://www.resimler.tv/resim4091.htm> (13.04.2011).
- Dayıoğlu H., Özyurt M. S., Bingöl N., Yıldız C., 2004**, Kütahya İli İçme Sularının Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Bakteriyolojik Özellikleri, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7, 71-90.

- Dedeakayoğulları H., Önal A. E., 2009**, Çevre-İnsan Sağlığı İlişkisi Açısından Su ve Su Analizinin Önemi, İstanbul Tıp Fakültesi Dergisi, 72, 65-70.
- Eisler R., 1987**, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review, Contaminant Hazard Reviews, 11, 55.
- García-Falcón M. S., Cancho-Grande B., Simal-Gándara J., 2004**, Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters, Water Research, Volume 38, Issue 7, 1679-1684.
- Giresun Haritası**, <http://www.buyutec.net/p-giresun-haritasi-4-26137.html> (13.04.2011).
- Guo W., He M., Yang Z., Lin C., Quan X., Wang H., 2007**, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China, Chemosphere, Volume 68, Issue 1, 93-104.
- Hodgeson J.W., Bashe W.J., Baker T.V., 1990**, Method 550.1 Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection, Environmental Monitoring Systems Laboratory Office Of Research And Development, U.S.EPA, Cincinnati, Ohio 45268, p. 22.
- HPLC Pompası**, <http://www.dogalimited.com/tr/urun/sabit-akisli-yukse-basinc-hplc-gradient-piston-pompalari> (24.06.2011).
- Huang J., Zhang Z., Yu G., 2003**, Occurrence of dissolved PAHs in the Jinsha River (Panzhihua)-upper reaches of the Yangtze River, Southwest China, J. Environ. Monit., 5, 604-609.
- İçme Suyu Analiz Sonuçları**, <http://www.adana-aski.gov.tr/web/catalananaliz.aspx> (14.04.2011).
- Kabadayı F., 2003**, Sigara İzmarit Zifiri ve Isıl İşlem Görmüş Çeşitli Yiyeceklerdeki Bazı PAH' ların Spektroskopik ve Kromatografik Yöntemlerle Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 82 s.
- Kastamonu Haritası**, <http://www.resimlerik.net/r-kastamonu-haritasi-2099.htm> (13.04.2011).
- Kavran B.G., Erim F.B., 2004**, Poliaromatik Hidrokarbonların Kapiler Elektrokinetik Kromatografi Yöntemi ile Ayrılması ve Tayini, İTÜ Dergisi C, 2, 1, 31-36.
- Kurnaz S. Ü., Büyükgüngör H., 2007**, Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliğinin araştırılması, İTÜ Dergisi/E : Su Kirlenmesi Kontrolü, 17, 2, 15-22.



- Ledicia R., Jesu's S., 2008**, Effects of Toasting Procedures on the Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toasted Bread, *Food Chemistry*, 108, 607–615.
- Li J., Shang X., Zhao Z., Tanguay R. L., Dong Q., Huang C., 2010**, Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 173, Issues 1-3, 75-81.
- Manoli E., Samara C., 1999**, Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis, *Trends In Analytical Chemistry*, Vol. 18, No. 6, 417-428.
- Manoli E., Samara C., Konstantinou I., Albanis T., 2000**, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece, *Chemosphere*, Volume 41, Issue 12, 1845-1855.
- Miller J., Miller J., 2008**, *Analitik Kimyacılar İçin İstatistik ve Kemometri*, İlke Yayınevi, 5.Baskı, Ankara, s. 65-70.
- Moret S., Conte L.S., 2000**, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Edible Fats and Oils: Occurrence and Analytical Methods, *Journal of Chromatography A*, 882, 245–253.
- Olivella M.A., Ribalta T.G., De Febrer A.R., Mollet J.M., De Las Heras F.X.C., 2006**, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires, *Science of The Total Environment*, Volume 355, Issues 1-3, 156-166.
- Ordu İçme Suyu Arıtma Tesisi**, <http://www.ordu.bel.tr/> (13.04.2011).
- Özcimder M., Demirci A., 2009**, *Kromatografik Yöntemler, Kromatografi Serisi-3*, Kuban Matbaacılık Yayıncılık, Ankara, 300 s.
- Öztekeşin K., 2008**, Samsun Kenti (Büyükşehir Belediyesi) İçme Suyu Potansiyeli, İller Bankası 16. Bölge Müdürlüğü, Samsun, s. 10-11.  
[http://www.emo.org.tr/ekler/96569b69af158c9\\_ek.doc?tipi=2&turu...](http://www.emo.org.tr/ekler/96569b69af158c9_ek.doc?tipi=2&turu...) (23.04.2011).
- Reinik M., 2007**, Nitrates, Nitrites, N-nitrosamines and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food: Analytical Methods, Occurrence and Dietary İntake, Department of Chemistry, University of Tartu, Estonia, 75.
- Ross J. R. M., Oros D. R., 2004**, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the San Francisco Estuary water column: Sources, spatial distributions, and temporal trends (1993–2001), *Chemosphere*, Volume 57, Issue 8, 909-920.
- Samsun Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2008**, İl Çevre Durum Raporu, Samsun, <http://samsun.cevreorman.gov.tr/Samsun/AnaSayfa/cevredurumraporu.aspx?sflang=tr> (15.04.2011).

- Sinop Haritası**, [http://www.loadtr.com/397176-sinop\\_haritas%C4%B1\\_1.htm](http://www.loadtr.com/397176-sinop_haritas%C4%B1_1.htm) (13.04.2011).
- Skoog D.A., Holler F.J. ve Nieman T.A., 1998**, *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Birinci Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 849 s.
- Sun J. H., Wang G. L., Chai Y., Zhang G., Li J., Feng J., 2009**, Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72,1614-1624.
- Sünter A. T., 2009**, İçme ve Kullanma Sularının Arıtılması ve Dezenfeksiyonu, 6. Ulusal Sterilizasyon Dezenfeksiyon Kongresi, 425-438, <http://www.das.org.tr/kongre2009/pdf/425-438%20Ahmet%20Tevfik%20Sunter.pdf> (15.04.2011).
- T.C. Ordu Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2005**, 2004 Yılı Ordu İl Çevre Durum Raporu, Ordu, [http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/ordu04.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/ordu04.pdf) (15.04.2011).
- T.C. Amasya Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2006**, 2005 Çevre Durum Raporu, Amasya, [http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/amasyaicd2005.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/amasyaicd2005.pdf) (15.04.2011).
- T.C. Sinop Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2007**, Sinop İli 2006 Yılı Çevre Durum Raporu, Sinop, [http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/sinopicd2006.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/sinopicd2006.pdf) (15.04.2011).
- T.C. Giresun Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2008**, Giresun İl Çevre Durum Raporu, Giresun, [http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/giresunicd2008.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/giresunicd2008.pdf) (15.04.2011).
- T.C. Kastamonu Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2008**, Kastamonu İli 2007 Yılı İl Çevre Durum Raporu, Kastamonu, [http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/kastamonuicd2007.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/kastamonuicd2007.pdf) (15.04.2011).
- T.C. Çorum Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 2009**, Çorum İl Çevre Durum Raporu, Çorum, [http://www2.cedgm.gov.tr/icd\\_raporlari/corumicd2009.pdf](http://www2.cedgm.gov.tr/icd_raporlari/corumicd2009.pdf) (15.04.2011).
- Tomaniova M., Hajslova J.,1998**, Microwave-assisted Solvent Extraction — a new method for isolation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons From Plants, *Journal of Chromatography A*, 827, 21–29.
- Yücel S., 2002**, Yeşilirmak Deltası ve Kıyı Şeridinde Kirlilik Araştırılması ve Kirliliğin Biyolojik Canlılar Üzerinde Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 147 s.

**Zhu L., Chen Y., Zhou R., 2008,** Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 150, Issue 2, 308-316.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu BAĞCEVAN  
Doğum Yeri : Samsun  
Doğum Tarihi : 12.03.1980  
Medeni Hali : Bekar  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Samsun Anadolu Lisesi / 1991-1998  
Lisans : Hacettepe Üniversitesi / 1999-2003  
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi / 2009-

### Çalıştığı Kurum / Kurumlar ve Yıl:

Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (Ankara) / 2005-2007  
Hıfzıssıhha Enstitüsü Müdürlüğü (Samsun) / 2007-

### İletişim Bilgileri :

Adres: Saitbey Mah. 100. Yıl Blv. Bereket Apt. No:80 Kat:3/12 55030

SAMSUN

E-mail: burcubagcevan@yahoo.com