



Orta Karadeniz Bölgesi Kızılırmak ve Yeşilirmak Nehirlerindeki Mikrokirletici Varlığının İncelenmesi

Sevde Üstün Odabaşı^{1*}

^{1*} Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-3533-4089), sevde.ustun@omu.edu.tr

(1st International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences ICENSOS 2022, December 20 - 23, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1230299)

ATIF/REFERENCE: Üstün Odabaşı, S. (2022). Orta Karadeniz Bölgesi Kızılırmak ve Yeşilirmak Nehirlerindeki Mikrokirletici Varlığının İncelenmesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (45), 188-193.

Öz

Sucul ortamda bulunan mikrokirleticiler insan sağlığı ve çevre için olumsuz etkilere neden olmaktadır. Mikrokirleticiler biyolojik arıtmaya karşı dirençli oldukları için atıksu arıtma tesislerinde tam olarak giderilememekte ve alıcı ortama deşarj edilmektedir. Bu kapsamda yüzeysel sular en fazla mikrokirletici kirliliğine maruz kalmaktadır. Bu çalışmada Orta Karadeniz bölgesinin en büyük nehirlerinden birisi olan Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirleri insan aktiviteleri, endüstriyel ve tarımsal deşarjlar nedeniyle yoğun bir şekilde kirlenmektedir. Bu nedenle Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinin fizikokimyasal ve organik kirletici parametrelerinin ölçülerek hesaplanması amaçlanmıştır. Çalışmanın en önemli amacı ise Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerine yapılan deşarjlar sonucunda mikrokirletici akıbetini belirlemektir. Bu kapsamda Dünya’da yüzeysel sularda sıklıkla tespit edilen dört farklı mikrokirletici grubu (kafein, naproksen, atenolol ve sülfametoksazol) açısından izleme çalışması yapılmıştır. Bu mikrokirleticiler olup yüzeysel sularda sıklıkla tespit edilen kirleticilerden seçilmiştir. Bu çalışmanın amacı yüzeysel suların maruz kaldığı mikrokirletici konsantrasyonlarının belirlenmesi ve literatürdeki çalışmalara katkı sağlamaktır. Ayrıca mikrokirleticiler Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerinin gerçekleştirilmesi için küresel bir tehdit haline geldiği için bu tarz çalışmalar önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: Mikrokirletici, Yüzeysel Suyu, Antimikrobiyal, Sucul Kirlilik, Atıksu

Investigation of Micropollutant Presence in Kızılırmak and Yeşilirmak Rivers in Mid-Black Sea Region

Abstract

Micropollutants in the aquatic environment cause adverse effects on human health and the environment. Since micropollutants are resistant to biological treatment, they cannot be removed entirely in wastewater treatment plants and are discharged to the receiving environment. In this context, surface waters are exposed to the most micropollutant pollution. In this study, Kızılırmak and Yeşilirmak rivers, one of the largest rivers of the Mid-Black Sea region, are heavily polluted due to human activities and industrial and agricultural discharges. For this reason, it is aimed to measure and calculate the physicochemical and organic pollutant parameters of the Kızılırmak and Yeşilirmak rivers. The most important aim of the study is to determine the fate of micropollutants as a result of discharges to the Kızılırmak and Yeşilirmak rivers. In this context, a monitoring study was conducted on four different micropollutant groups (caffeine, naproxen, atenolol, and sulfamethoxazole) frequently detected worldwide in surface waters. These micropollutants are selected from pollutants that are commonly detected in surface waters. This study aims to determine the micropollutant concentrations to which surface waters are exposed and to contribute to the studies in the literature. In addition, such studies are important as micropollutants have become a global threat to the realization of the United Nations Sustainable Development Goals.

Keywords: Micropollutant, Surface Water, Antimicrobial, Aquatic Pollution, Wastewater

* Sorumlu Yazar: sevde.ustun@omu.edu.tr

1. Giriş

Sucul çevrede bulunan mikrokirleticiler düşük konsantrasyonları (ng/L-µg/L) ve kalıcı yapıları nedeniyle son zamanlarda dünyaca ilgilenilen bir konu haline gelmiştir. Mikrokirleticiler farmasötik maddeler, endokrin bozucu kimyasal ve kişisel bakım ürünleri olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Mikrokirleticiler sucul çevreye genellikle antropojenik faaliyetler sonucu karışarak orada yaşamını sürdüren canlılar üzerinde toksik, mutojenik ve kanserojenik etkilere neden olmaktadır. Mikrokirleticilerin sucul çevreye karışmasının birincil basamağını atıksu arıtma tesisleri oluşturmaktadır. Klasik atıksu arıtma tesisleri mikrokirleticileri tam olarak arıtmadan alıcı ortama deşar etmektedir. Alıcı ortama deşarj edilen bu kirleticiler yüzey sularına, yeraltı sularına ve hatta içme sularına karışmaktadır. Bu kapsamda yüzeysel sulardaki mikrokirletici konsantrasyonları yeraltı ve içme sularına göre daha yüksektir (Ustun Odabasi, Altin, & Buyukgungor, 2020).

Atıksu arıtma tesisinden yüzeysel sulara deşarj edilen mikrokirleticiler, değişik derecelerde doğal seyrelmelere maruz kalarak konsantrasyonlarında azalmalar meydana gelmektedir. Bu seyrelmeler mikrokirleticilerin sedimanda tutunması, doğrudan ve dolaylı fotoliz, yüzey suyunda seyrelme ve aerobik biyolojik parçalanmadır. Yüzeysel sulardaki seyrelmelerin en önemli nedeni yağışlardan oluşmaktadır. Tüm bu faktörlere rağmen yüzeysel sulara mikrokirletici konsantrasyonları sıklıkla tespit edilebilmektedir. Mikrokirleticilerin farklı fizikokimyasal özellikleri yüzey suyunda bulunuşlarını da etkilemektedir. Uçuculuk, sudaki çözünürlük, kimyasal kararlılık, partikül dağılım özelliği suda çözülüp çözilemeyeceğini ve kirleticilerin bir aşamadan diğer aşamaya geçişini (su-toprak hareketleri) katsayısı (k_{ow}) gibi sabitler mikrokirleticilerin sucul ortamdaki davranışlarını etkileyen en önemli parametreleri oluşturmaktadır (Archundia et al., 2017). Tüm bu faktörler dikkate alınarak yüzeysel sulara bulunan mikrokirleticiler değerlendirilmektedir (Caliman & Gavrilescu, 2009; M. K. Kim & Zoh, 2016; Vulliet & Cren-Olivé, 2011).

Dünyada mikrokirleticilerin akıbeti ile ilgili çok çeşitli izleme çalışmaları yapılmaktadır. Mikrokirleticiler için hali hazırda bir standart bulunmamaktadır. Ancak bu izleme çalışmaları ile mikrokirleticilerin konsantrasyonları tespit edilerek limitlerin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle yüzeysel sulara mikrokirleticilerin izleme çalışmaları oldukça önem taşımaktadır. Bu kapsamda Avrupa Birliği mevzuatı Su Çerçeve Direktifi (2000/60/EC) ve Çevresel Kalite Standartları (2008/105/EC) kapsamında alıcı ortamda sağlanması gereken kalite kriterlerini kapsamında AB izleme listesi (watch list) 2015/495/EU spesifik kirleticiler ve öncelikli maddeler ile ilgili bir liste hazırlamıştır (Ustun Odabasi et al., 2020). Bu listeler dört yılda bir güncellenerek mikrokirleticiler sucul çevredeki konsantrasyonları ve akıbetleri incelenmektedir. Bu çalışmada incelenen mikrokirleticilerden birisi olan sülfametoksazol AB izleme listesinde yer almaktadır (Gutiérrez-Sánchez et al., 2022). Tablo 1'de dünyadaki yüzeysel sulara sıklıkla tespit edilen mikrokirleticiler ile ilgili veriler verilmiştir.

Yüzey suyundaki mikrokirletici kaynakları genellikle atıksu arıtma tesislerinin deşarjlarından kaynaklansa da tarımsal akışlar, hayvancılık ve endüstriyel atıksu sızıntıları gibi faktörlerle de kirlenebilmektedir. Günümüzde yüzeysel su kaynaklarının içme suyu kaynağı olarak kullanılması nedeniyle mikrokirletici potansiyeli insan sağlığını tehdit eden daha büyük bir sorun olarak

karşımıza çıkmaktadır. Ustun Odabası vd. (2020) yaptıkları çalışmada içme suyu arıtma tesisinin girişi ve çıkışında mikrokirletici konsantrasyonuna rastlandığı belirtilmiştir. Bu nedenle yüzeysel su kaynaklarının mikrokirletici konsantrasyonlarının izlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Tablo 1. Yüzey suyunda bulunan mikrokirleticilerin konsantrasyonları

Mikrokirletici	Ülke	Konsantrasyon (µg/L)	Kaynak
Parasetamol	Sırbistan	78.17	(Grujić, Vasiljević, & Lausević, 2009)
	Kore	0.0041-0.0073	(S. D. Kim, Cho, Kim, Vanderford, & Snyder, 2007)
Kafein	Çin	0.339	(Yang et al., 2013)
	ABD	0.290	(Barnes et al., 2008)
Karbamazepin	Kore	0.0045-0.061	(S. D. Kim et al., 2007)
	Fransa	0.0104	(Vulliet & Cren-Olivé, 2011)
	Fransa	0.0055	(Vulliet & Cren-Olivé, 2011)
Sülfametoksazol	ABD	1.9	(Ahmad, Ahmad, Usman, & Al-Wabel, 2021)
	Tayvan	14.3	(aus der Beek et al., 2016; Heberer, 2002)
	Avusturya	5.27	(Hanna et al., 2018)
Naproksen	İsviçre	0.003-0.010	(Straub & Stewart, 2007)
	Ukranya	0.2-0.264	(Shanmugam, Sampath, Selvaraj, Larsson, & Ramaswamy, 2014)
	Portekiz	0.178	(Jallouli et al., 2016)

Çalışmada incelenen mikrokirletici maddeler incelendiğinde bisiklik bir propiyonik asit türevi olan naproksen, nonselektif, nonsteroidal antiinflamatuvar ilaçlar grubundan yaygın olarak bilinen bir ilaçtır. Naproksen vücutta iki ana ürüne metabolize edilir: O-desmetilnaproksen ve naproksen glukuronid. Yapılan çalışmalarda bugüne kadar naproksenin mineralizasyona uğramadığı ve yüksek bir derişimle atıksu arıtma tesisinde arıtılmadan sucul çevreye deşarj edildiği belirtilmiştir. Yine çalışmalar sonucunda naproksenin atıksu arıtma tesisinde sadece %40'ının giderildiği bilinmektedir. Yine Avrupa Birliği tarafından yapılan çalışmalarda yüzey sularında naproksen konsantrasyonunun Avrupa İlaç Ajansı tarafından tavsiye edilen

konsantrasyonu 10 ila 500 kat aştığı belirtilmiştir (Wojcieszynska & Guzik, 2020). Naproksen çevrede anyonik formda bulunarak ters bir şekilde pH ile bağlantılıdır. Naproksenin giderim mekanizması sorpsiyon ve degradasyondan oluşmaktadır. Ayrıca naproksenin kil ve negatif yüklü organik maddeler ile elektrostatik çekiminin oldukça zor olduğu bilinmektedir. Naproksenin çevrede ekotoksikolojik etkileri olduğu bilinmektedir. Organzimalara karşı direk veya metabolitleri yoluyla toksisiteye neden olabilmektedir. Naproksenin foto türevlerinin *Brachionus calyciflorus*, *Thamnocephalus platyurus*, *Ceriodaphnia dubia*, *Vibrio fischeri* ve *Daphnia magna* için ana bileşiğe göre daha toksik olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Liu, Nielsen, & Vollertsen, 2019). Çalışmada incelenen bir diğer mikrokirletici grubu sülfametoksazoldur. Sülfametoksazol hem insan hem de veterinerlik tedavilerinde en çok reçete edilen ve tüketilen antibiyotiklerinden birisi olup %15-25'i vücuttan değişmeden atılmaktadır (Carvalho & Santos, 2016). Su ortamlarında yağın olarak bulunan sülfametoksazol, yalnızca temel ekosistem işlevlerinde yer alan doğal mikrobiyal popülasyonlar üzerindeki potansiyel biyosit etkileri için değil, aynı zamanda hem çevresel hem de patojenik bakterilerde antibiyotik direncinin indüklenmesi ve yayılması için endişe kaynağı oluşturmaktadır. Özellikle en endişe verici kısım dirençli genlerin çeşitli çevresel bölümler arasında hareket edebilmesi ve besin zincirine aktarabilmesidir. Yapılan çalışmalarda sülfametoksazolun sudaki çözünürlüğünün çok düşük nispeten sedimanda bozunmasının daha hızlı olduğu belirtilmiştir. Bir diğer mikrokirletici olan atenolol, bir beta-bloker ilacı olup kardiyovasküler hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır (Patrolecco et al., 2018). En çok tüketilen beta-blokerlerden biri olan atenolol, insan vücudu tarafından tam olarak metabolize edilmez ve bu nedenle çoğunlukla (yaklaşık %90) değişmeden idrarla atılmaktadır. Bu nedenle atıksu arıtma tesislerinde yapılan çalışmaların çoğunda atenolol konsantrasyonlarına denk gelinmiştir. Yapılan çalışmalar yine atenololün de sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilere neden olduğunu göstermiştir. Atenololün embriyo gelişimini engellediğini, balık karaciğer hücrelerinden endokrin bozucu kimyasal olarak rol oynadığı belirtilmiştir (Haro, Del Vecchio, Marcilio, & Féris, 2017). Çalışmada incelenen bir diğer madde olan kafein, dünyada en çok tüketilen psikostimülandır ve ister kahve, çikolata, enerji içecekleri veya ilaçlar olsun, birçok günlük yaşamın düzenli bir parçasını oluşturmaktadır. Vücuda alınan kafeinin %0.5-10'u gerekli olup kalan kısmı vücuttan atılmaktadır. Su ekosistemlerine sürekli kafein akışı, mikroalgler, mercanlar, çift kabuklular, süngerler, deniz solucanları ve balıklar dahil olmak üzere çok çeşitli su yaşamı üzerindeki halihazırda tanımlanmış etkileri nedeniyle bilim adamları arasında endişe yaratmaktadır. Ayrıca, yüksek çözünürlük ve yavaş bozunma hızı sergileyerek sucul ortamlarda daha kalıcı olmasına yol açmaktadır (Al-Qaim et al., 2017).

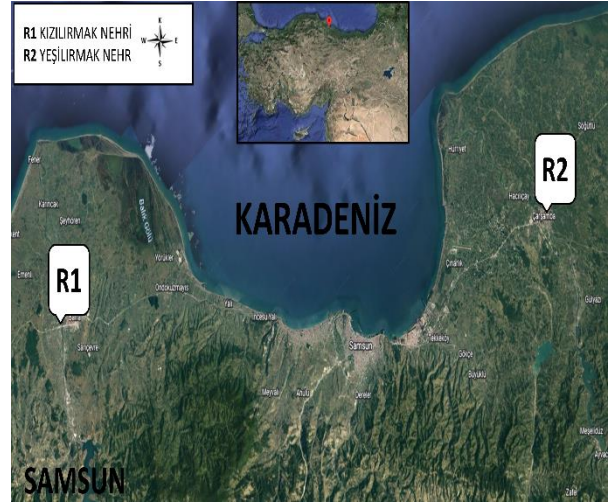
Bu çalışmada Orta Karadeniz Bölgesinde yer alan Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirleri ülkemizdeki en verimli ovalar olan Bafra ve Çarşamba ovalarını beslemektedir. Bölge tarım ve hayvancılığın yoğun olması, nehirlerin şehir merkezlerinden geçerek evsel ve endüstriyel atıksu ve atıklara maruz kalması gibi sebeplerle yoğun bir şekilde kirleticiye maruz kalmaktadır. Bu nedenle çalışmada Kızılırmak ve Yeşilirmak fizikokimyasal ve organik kirletici parametrelerinin izlenmesi ve dört farklı mikrokirletici grubundan olan naproksen (non-steroidal antiinflamatuvar), atenolol (beta-bloker), sülfametoksazol (antibiyotik) ve kafein (uyarıcı ve yaşam tarzı bileşimi) varlığı araştırılmıştır. Daha öncesinde Orta Karadeniz bölgesinde

Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinin mikrokirletici incelemesi bu dört kirletici için yapılmadığından bu çalışma özgündür. Ayrıca bu çalışma ile literatüre katkı sağlanarak ileride oluşturulması planlanan yönetmeliğin alt yapısına katkı sağlaması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma Alanı

Çalışma alanı Orta Karadeniz bölgesinde yer alan Kızılırmak (41° 34' 6.5" enlem - 35° 52' 57" boylam) Nehri ve Yeşilirmak (41° 12' 16" enlem- 36° 43' 40" boylam) Nehirlerinin örnekleme noktaları Şekil 1'de verilmiştir. Kızılırmak nehrinin doğuş noktası Sivas Kızıldag olup denize döküldüğü yer Samsun'un Bafra ilçesidir. Kızılırmak ortalama 185 m³/s akım değerine sahip ve 1355 km uzunluğundadır. Kızılırmak önemli sulak alan ve delta ovası olması nedeniyle tarımsal açıdan da çok değerlidir. Ancak tarımda kullanılan ilaçlar ve gübreler, hayvancılık sonucunda oluşan kirleticiler yer altı suyuna sızarak ve ya yüzden yıkanarak Kızılırmak'ı kirleterek buarada yaşayan sucul canlıların ve balıkların yaşantısını olumsuz etkilemektedir. Yeşilirmak nehri Sivas'ın Köseadağ eteklerinden doğarak Samsun'un Çarşamba ilçesinden Çatlı Burunundan Karadenize dökülmektedir. Yeşilirmak havzasının önemli kirlilik kaynaklarını endüstriyel kuruluşlardan kaynaklanan kirleticiler oluşturmaktadır. Ayrıca yerleşim bölgelerinden gelen atıksular ve tarımsal yüzey akışları Yeşilirmak'ın kirliliğine katkıda bulunmaktadır (Şimşek, Türkten, & Bakan, 2021).



Şekil 1. Örnekleme noktaları

2.2. Örnekleme ve Analizler

Orta Karadeniz Samsunda örnekler Kızılırmak ve Yeşilirmak nehirlerinden Mart 2022 döneminde alınmıştır. Her örnekleme noktasından 1.5L PET şişelere alınan örneklerin pH, iletkenlik, sıcaklık, çözülmüş oksijen yerinde ve anlık olarak CONSORT C335 çoklu parametre ölçülmüştür. Toplam fosfor (TP), nitrat-azot (NO₃-N), amonyak-azot (NH₄-N), gibi su parametreleri ölçülmüştür. UV/VIS spektrofotometre (PGT70) kullanarak. Su numunelerindeki toplam organik karbon (TOC), toplam organik karbon (TIC) ve toplam karbon (TC) Apollo 9000 TOC Analyzer ile analiz edildi. Analizi yapılan mikrokirleticiler ise Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometre (LCMS/MS) sistemi (AGILENT 6460) ile ölçülmüştür. Analizlerin tamamı üç tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

2.3. Analitik Yöntemler

Mikrokirletici analizleri LCMS/MS cihazında ölçülmüştür. Ölçümler AGILENT 6460 cihazında gerçekleştirilmiş olup kolon olarak Agilent ZORBAX Solvent Saver HT Eclipse Plus C18 50 × 3.0 mm, 1.8 µm tercih edilmiştir. Akış hızı 0.3 mL/dk, kolon sıcaklığı 30°C, enjeksiyon hacmi 10 µL, sulfamektazol için mobil faz A: 5 mM amonyum asetat, pH 3 içinde H₂O B: 1:1 MeOH/ACN iğne yıkama 1:1:1:1 ACN/ MeOH/ IPA/ H₂O ile 0.2% FA yapılmıştır. Atenolol için A: suda %0,1 formik asit, B: asetonitrilde %0,1 formik asit, Akış hızı 0,35 mL/dk olarak uygulanmıştır. Naproksen için 0.3mL akış hızında A: suda %0,1 formik asit, NH₄OH tamponunu pH 5,5'e ekleyin B: Asetonitril (ACN) ekleyerek gerçekleştirilmiştir. Kafein için ise %0,1 HCOOH ile %10 ACN ve %90 H₂O Akış hızında 0,2–0,3 mL/dk analizler gerçekleştirilmiştir. Tablo 2'de Gradient zamanları verilmiştir.

Tablo 1. Gradient zamanları

Mikrokirletici	Gradient	
Kafein	t ₀ = 10% ACN, 0.2 mL/dk	
	t ₅ = 10% ACN, 0.2 mL/dk	
	t ₆ = 10% ACN, 0.3 mL/dk	
	t ₂₄ = 60% ACN, 0.3 mL/dk	
	t ₃₀ = 100% ACN	
Atenolol	Süre	%B
	0	6
	2	18
	7	98
	7,5	98
	8	6
	9	6
Sulfamektazol	Süre	%B
	0	15
	0,2	15
	6	60
	6,01	100
Naproksen	7	Dur
	0	0
	15	100
	20	100
	21,5	0

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Kirletici parametrelerinin değerlendirilmesi

Çalışmada fizikokimyasal ve organik kirletici parametrelerin ortalama değerleri alınmıştır. Buna göre Kızıllırmak için pH değeri 8,16 ve Yeşillırmak 7,77 olarak tespit edilmiştir. Yerüstü su kalitesi yönetmeliğine göre pH değerleri uygundur. Elektriksel iletkenliğin ortalama değeri Kızıllırmak için 0,795 mS/cm iken Yeşillırmakta 0,22 mS/cm'dir. Yerüstü su kalitesi yönetmeliğine göre iletkenlik değeri <0,4 mS/cm olan sular 1. sınıf sular 1 mS/cm eşit olan sular 2. sınıf (iyi) ve >1 mS/cm olan sular ise 3. Sınıf (orta) sular olarak adlandırılmaktadır. Buna göre Kızıllırmak su kalitesi 2. Sınıf su kalitesi sınıfına Yeşillırmak su kalitesi ise 1. Sınıf su kalitesi sınıfına dâhil olmaktadır. Çözünmüş oksijen ve sıcaklık değerleri incelendiğinde Kızıllırmak için sıcaklık 12.8°C ve çözünmüş oksijen 10.48 mg/L olarak tespit edilmiştir. Yeşillırmak için bakıldığında ise sıcaklık 12.6°C ve çözünmüş oksijen değeri 9.37 mg/L olarak bulunmuştur. Yerüstü su kalitesi yönetmeliğine göre su kalite sınıfında >8 olan sular 1. Sınıf (çok

iyi) su kalitesi sınıfına dâhil olmaktadır. Yerüstü su kalitesi yönetmeliğine göre toplam organik karbon değerleri incelendiğinde Kızıllırmak için 7,42 mg/L bulunurken, Yeşillırmak için 7.34 mg/L olarak tespit edilmiştir. Sonuçlara göre sularda organik kirleticiler mevcuttur. Bunlar yüzeysel akışlardan suya karışmaktadır. Ancak çok yüksek bir kirlilik olmadığı düşünülmektedir. Yine askıda katı madde analizleri yapıldığında Kızıllırmak için 48.1 mg/L ve Yeşillırmak için 41 mg/L bulunmuştur. Amonyak azotu ve Nitrat azotu değerleri incelendiğinde Kızıllırmak için NH₄-N değeri 0,735 mg/L ve Yeşillırmak için ise 0,618 mg/L olarak tespit edilmiştir. NO₃-N değerleri incelendiğinde ise 1,679 mg/L ve Yeşillırmak için ise 1,089 mg/L olarak tespit edilmiştir. Amonyak azot değeri <0,2 mg/L olan sular 1. sınıf (çok iyi), 1 mg/l olan sular 2. Sınıf su (iyi) ve > 1 mg/l olan sular ise 3. Sınıf su (orta) olarak ifade edilmiştir. Yönetmeliğe göre Kızıllırmak ve Yeşillırmak su değerleri 2. Sınıf (iyi) su kalitesine dâhil olmaktadır. Nitrat azotu değerleri incelendiğinde >3 mg/l olan sular 1. Sınıf su (çok iyi) kalite sınıfına dâhil olmaktadır. Bu sonuçlara göre Kızıllırmak ve Yeşillırmak sonuçları 1. Sınıf su kalitesi sınıfına dâhil olmaktadır. Toplam fosfor değerleri incelendiğinde Kızıllırmak için 0,4 mg/L ve Yeşillırmak için 0,3 mg/L değerlerinde bulunmuştur. Yerüstü Su kalitesi yönetmeliğine göre toplam fosfor değeri >0,2 mg/L olan sular 3. Sınıf su (orta) kalitesi değerine dâhil olmaktadır. Her iki nehir için su kalitesi değerleri toplam fosfor için 3. Sınıf su kalitesi değerlerine dâhil olmaktadır (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2012).

3.2. Mikrokirleticilerin değerlendirilmesi

Çalışmada dört farklı grup mikrokirleticinin nehir sularındaki durumu gözlemlenmiştir. Bu mikrokirleticiler naproksen (non-steroidal antiinflamatuar), atenolol (Beta-bloker), sulfametoksazol (antibiyotik) ve kafein (uyarıcı ve yaşam tarzı bileşimi) oluşmaktadır. İlk olarak atenolol, kafein ve sulfametoksazol ilacı incelendiğinde hem Kızıllırmak hem de Yeşillırmak için tespit limitinin altında ≤ 0,5 µg/L olarak tespit edilmiştir. Naproksen ilacı için ise tespit limit değerinin altında ≤ 1 µg/L olarak tespit edilmiştir. Diğer ülkelerde yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında ABD için 1,9 µg/L, Tayvan için ise 14,3 µg/L ve Avusturalya için ise 5,27 µg/L değerlerinde sulfametoksazol konsantrasyonuna rastlanmıştır (Ahmad et al., 2021; aus der Beek et al., 2016; Hanna et al., 2018). Kızıllırmak ve Yeşillırmak değerleri için bu sonuç diğer ülkelere göre oldukça düşüktür. Naproksen ağrı kesici ilacı için diğer ülkelerin değerleri incelendiğinde İsviçre'de yapılan bir çalışmada 0.003-0.01 µg/L, Ukranya'da yapılan bir çalışmada ise 0,2-0,264 µg/L konsantrasyonunda ve Portekizde ise 0,178 µg/L konsantrasyonunda nehir sularında naproksene rastlanmıştır (Jallouli et al., 2016; Shanmugam et al., 2014; Straub & Stewart, 2007). Kafein için ülkeler bazında yapılan çalışmalar incelendiğinde Çin 0,339 µg/L ve ABD 0,290 µg/L olarak tespit edilmiş. Bu çalışmada kafein değeri 0,5 µg/L altında bulunmuştur. Yine atenolol konsantrasyonuna bakıldığında İsviçre'de yapılan çalışmada 58-83 ng/L arasında bulunmuştur (Alder, Schaffner, Majewsky, Klasmeier, & Fenner, 2010). Kızıllırmak ve Yeşillırmaktaki bu değer 0,5 µg/L civarındadır. Bu sebeple daha yüksektir.

4. Sonuç

Çalışma sonuçları incelendiğinde genel olarak Kızıllırmak ve Yeşillırmak nehirlerinin çok fazla kirlenmediği su kalite sınıflarına göre çok iyi ve iyi sınıfa dahil olduğu gözlemlenmiştir.

Mikrokirleticiler açısından bakıldığında tespit limitine yakın ve altında olarak sonuçlar bulunmuştur. Ancak tespit limiti $\mu\text{g/L}$ olduğu için ng/L altında iyi yorumlama yapılmama şansı olmamıştır. Bu çalışma sonucunda nehirlerdeki mikrokirleticilerin toksik etkilerinden dolayı izlenmesi açısından önemli bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir. Birleşmiş milletlerin sürdürülebilir kalkınma hedefleri kapsamında literatüre olan katkısı oldukça önemlidir. Mikrokirleticiler küresel bir sorundur ve Birleşmiş Milletlerin politikası kapsamında 2030 yılına kadar yapılacak düzenlemelerde bu çalışmada önemli bir yer taşımaktadır. Mikrokirleticilerin çevresel etkilerini azaltmak için gereken hafifletme yaklaşımları hakkında bilgiye dayalı kararlar almak için gereken izleme verilerini yalnızca küresel işbirliği yoluyla oluşturabilmektedir. Bu nedenle izleme çalışmalarının büyük ya da küçük ölçekte her zaman desteklenmesi önem taşımaktadır.

5. Teşekkür

Bu çalışmada Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi tarafından PYO.MUH.1908.21.008 numaralı proje kapsamında destek alınmıştır.

Ayrıca bu çalışmanın özeti "1st International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences, 20-23 Aralık 2022 (Konya / Türkiye)" kongresinde sunulmuştur.

Kaynakça

- Ahmad, J., Ahmad, M., Usman, A. R. A., & Al-Wabel, M. I. (2021). Prevalence of human pathogenic viruses in wastewater: A potential transmission risk as well as an effective tool for early outbreak detection for COVID-19. *Journal of Environmental Management*, 298(August), 113486. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113486>
- Al-Qaim, F. F., Jusof, S. H., Abdullah, M. P., Mussa, Z. H., Tahrim, N. A., Khalik, W. M. A. W. M., & Othman, M. R. (2017). Penentuan kafiien di permukaan air menggunakan pengekstrakan fasa pepejal dan kromatografi cecair prestasi tinggi. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21(1), 95–104. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2101-11>
- Alder, A. C., Schaffner, C., Majewsky, M., Klasmeier, J., & Fenner, K. (2010). Fate of β -blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Water Research*, 44(3), 936–948. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.002>
- Archundia, D., Duwig, C., Lehembre, F., Chiron, S., Morel, M.-C., Prado, B., ... Martins, J. M. F. (2017). Antibiotic pollution in the Katari subcatchment of the Titicaca Lake: Major transformation products and occurrence of resistance genes. *Science of The Total Environment*, 576, 671–682. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.129>
- aus der Beek, T., Weber, F.-A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4), 823–835. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/etc.3339>
- Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., & Barber, L. B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States--I) groundwater. *The Science of the Total Environment*, 402(2–3), 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.028>
- Caliman, F. A., & Gavrilesu, M. (2009). Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment - A review. *Clean - Soil, Air, Water*, 37(4–5), 277–303. <https://doi.org/10.1002/clen.200900038>
- Carvalho, I. T., & Santos, L. (2016). Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environment International*, 94, 736–757. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025>
- Grujić, S., Vasiljević, T., & Lausević, M. (2009). Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1216(25), 4989–5000. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.04.059>
- Gutiérrez-Sánchez, P., Rodríguez-Llorente, D., Navarro, P., Águeda, V. I., Álvarez-Torrellas, S., García, J., & Larriba, M. (2022). Extraction of antibiotics identified in the EU Watch List 2020 from hospital wastewater using hydrophobic eutectic solvents and terpenoids. *Separation and Purification Technology*, 282, 120117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120117>
- Hanna, N., Sun, P., Sun, Q., Li, X., Yang, X., Ji, X., ... Stålsby Lundborg, C. (2018). Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: Its potential for resistance development and ecological and human risk. *Environment International*, 114, 131–142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.02.003>
- Haro, N. K., Del Vecchio, P., Marcilio, N. R., & Féris, L. A. (2017). Removal of atenolol by adsorption – Study of kinetics and equilibrium. *Journal of Cleaner Production*, 154, 214–219. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.217>
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data (Elsevier; Vol. 131). [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00041-3)
- Jallouli, N., Elghniji, K., Hentati, O., Ribeiro, A. R., Silva, A. M. T., & Ksibi, M. (2016). UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 329–336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.045>
- Kim, M. K., & Zoh, K. D. (2016). Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research*, 21(4), 319–332. <https://doi.org/10.4491/eer.2016.115>
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J., & Snyder, S. A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41(5), 1013–1021. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2006.06.034>
- Liu, F., Nielsen, A. H., & Vollertsen, J. (2019). Sorption and Degradation Potential of Pharmaceuticals in Sediments from a Stormwater Retention Pond. *Water*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/w11030526>
- Orman ve Su İşleri Bakanlığı. (2012). *Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği*. Retrieved from <https://www.mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=16806&mevzuatTur=KurumVeKurulusYonetmeligi&mevzuatTertip=5#:~:text=b> (Değişik ibare%3ARG,şekilde alıcı su ortamına bırakılmaz.)
- Patrolecco, L., Rauseo, J., Ademollo, N., Grenni, P., Cardoni, M., Levantesi, C., ... Caracciolo, A. B. (2018). Persistence of the

- antibiotic sulfamethoxazole in river water alone or in the presence of ciprofloxacin. *Science of The Total Environment*, 640–641, 1438–1446. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.025>
- Shanmugam, G., Sampath, S., Selvaraj, K. K., Larsson, D. G. J., & Ramaswamy, B. R. (2014). Non-steroidal anti-inflammatory drugs in Indian rivers. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21(2), 921–931. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1957-6>
- Şimşek, A., Türkten, H., & Bakan, G. (2021). Su Kalite İndeksi ve İstatistiksel Analiz Kullanılarak Orta Karadeniz Bölgesi Kızılırmak ve Yeşilirmak Nehirleri Su Kalitesinin Değerlendirilmesi. *The Black Sea Journal of Sciences*, 11(1), 257–276. <https://doi.org/10.31466/kfbd.1100682>
- Straub, J. O., & Stewart, K. M. (2007). Deterministic and probabilistic acute-based environmental risk assessment for naproxen for western Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(4), 795–806. <https://doi.org/10.1897/06-212r.1>
- Üstün-Odabaşı, S., Maryam, B., Özdemir, N., & Büyükgüngör, H. (2020). Occurrence and seasonal variations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and wastewater treatment plants in Samsun, Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 79(12). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09047-7>
- Ustun Odabasi, S., Altin, S. H., & Buyukgungor, H. (2020). SuculOrtamdaki Mikrokirleticilerin Oluşumu, Durumu VİleriOksidasyonProsesleriİGiderilmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9(1), 57–71. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.526064>
- Vulliet, E., & Cren-Olivé, C. (2011). Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*, 159(10), 2929–2934. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.04.033>
- Wojcieszynska, D., & Guzik, U. (2020). Naproxen in the environment: its occurrence, toxicity to nontarget organisms and biodegradation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104(5), 1849–1857. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10343-x>
- Yang, X., Chen, F., Meng, F., Xie, Y., Chen, H., Young, K., ... Fu, W. (2013). Occurrence and fate of PPCPs and correlations with water quality parameters in urban riverine waters of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Science and Pollution Research International*, 20(8), 5864–5875. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1641-x>