

Kızılırmak Deltası kıyı şeridinde su ve midye örneklerinde PAH kirliliğinin araştırılması

Senem ÜSTÜN KURNAZ, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR*

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 55139, Kurupelit, Samsun

Özet

Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) bileşikleri su ortamına; fosil yakıtların dökülmesi ve sızıntısı, evsel-endüstriyel atıkların ve kanalizasyon sularının deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi, araç egzozlarının yoğunlaşması, asfalt yol yüzeyinin aşınımı ve süzülmesi gibi nedenlerle PAH bileşiklerini içeren yüzey sularının akışıyla su ortamına girebilmektedir. Böylelikle PAH bileşikleri kirlenmiş nehir sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Bu sebeple kirlenmiş nehirlerin mansaplandığı deniz ortamlarında da PAH bileşiklerine rastlamak mümkündür. PAH'lar sudaki canlıların bünyelerinde kolayca birikirler ve canlı bünyesinde su ortamından daha yüksek seviyelere ulaşırlar. PAH'lar genellikle deniz ortamında su kütlesinde düşük ve midyelerde yüksek miktarda bulunurlar. Bu çalışmada Samsun İli'nde 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. Ayrıca midye örneklerinde ekstrakte olabilir organik madde (EOM) tayini de yapılmıştır. Midye örneklerinde su örneklerine nazaran PAH konsantrasyonunun çok daha yüksek olduğu saptanmıştır. Su ve midye örneklerinde saptanan en yüksek toplam PAH konsantrasyonu Mart 2002 tarihinde alınan su örneği için 14.175 ppb ve midye örneği için 431.863 ppb'dir. Çalışma süresi boyunca ortalama konsantrasyonu en yüksek PAH bileşiği su örneklerinde 2.670 ppb konsantrasyonuyla krisendir ve aynı şekilde midye örneklerinde de 167.905 ppb konsantrasyonuyla krisendir.

Anahtar Kelimeler: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), Karadeniz, Midye, Ekstrakte Olabilir Organik Madde (EOM).

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Hanife BÜYÜKGÜNGÖR. hbuyuk@omu.edu.tr; Tel: (362) 312 19 19/1220-1221. Makale metni 12.06.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 20.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.10.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of PAH pollution in water and mussel samples in coastal area of Kızılırmak delta

Extended Abstract

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) may reach the aquatic environment by a variety of routes. Major routes of entry of PAH into marine and fresh waters include biosynthesis, spillage and seepage of fossil fuels, discharge of domestic and industrial wastes, fallout or rainout from air, and runoff from land. Spillage and seepage of petroleum into marine and fresh waters is an important source of PAH. Industrial and domestic sewage often contains high concentrations of particulate and soluble PAH. Stormsewage (runoff from roadways) contains PAH from wear and leaching of asphalt road surfaces, wear of vehicle tires that contain carbon black, condensations from vehicular exhaust, and from the all too common practice of oiling roadsides and unpaved roadways with used crankcase oil, which is high in PAH. Relative concentrations of PAH in aquatic ecosystems are generally highest in the sediments, intermediate in aquatic biota, and lowest in the water column. Most of the environmental PAH burden remains relatively near the point sources of PAH, and concentrations decrease approximately with distance from the source. Thus most of the PAH entering the aquatic environment are localized in rivers, estuaries, and coastal marine waters.

In this study, it was aimed to investigate the changes in water quality of Kızılırmak River between April 2001-April 2002 and to determine the pollution accumulation in the mussel samples in the coastal area, in the Kızılırmak Delta where located in the north of the Samsun-Sinop highway with in the borders Bafra, Alaçam and Ondozkuzmayıs townships of Samsun. During a year, water samples and mussel samples were collected from the points where Kızılırmak River joins the Black Sea. The water quality of Kızılırmak River was evaluated based on measurements conducted within the framework of this study. Another aim of this research was to investigate the sea pollution of the coastal area of Kızılırmak Delta by using a different method. *Mytilus galloprovincialis* type mussels were chosen as a biomonitoring organism to achieve this aim. During the study period, March 2002 was determined as the month when the PAH pollution accumulation in the mussel samples was maximum (431,863 ppb).

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) compounds were analyzed in the water samples and mussel samples (*Mytilus galloprovincialis*) from were collected at the same time from the Kızılırmak River joins the Black Sea. Besides, Extractable Organic Matter (EOM) was measured in the mussel samples. To determine the relation between EOM contents and concentrations of PAH compounds that were determined in the mussel samples, linear regression and correlation applications were done between EOM and concentrations of PAH compounds. For analysis of PAH compounds, mussel samples and water samples were collected four times a year at the same time as seasonal. Chrysene, benzo(a)pyrene, naphthalene and anthracene were determined as PAH compounds in the mussels and water samples. In the sample extracts that were obtained from the mussels and the water samples, PAH compounds were measured by using Gas Chromatography with flame ionization detector (FID). In addition, the recovery efficiencies of PAH compounds of extractions were determined by using internal standards and injecting to the gas chromatography and specific retention times of PAH compounds were determined by injecting PAH standards to the gas chromatography.

As a result, it was determined that concentrations of PAH compounds in the mussel samples were higher than concentrations of PAH compounds in the water samples. Due to high molecular weight, low water solubility, sorption tendency to particle matters, accumulation tendency to sediment and to aquatic organisms of PAH compounds, low concentrations of PAH compounds were determined in the water samples. The highest total PAH concentration was 14.175 ppb in water samples and 43.863 ppb in mussel samples in March 2002. The highest mean concentration of PAH compounds was 2.670 ppb (chrysene) in water samples. The highest mean concentration of PAH compounds was 167.905 ppb (chrysene) in mussels samples. It was determined that the lowest of extractable organic matter (EOM) in mussel samples was 18.642 in June 2001, and the lowest of total PAH concentration in mussel samples was 217.673 ppb in June 2001.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), Black Sea, mussel, Extractable Organic Matter (EOM).

Giriş

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

Su ortamına çeşitli yollarla karışabilen PAH bileşikleri hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan oluşabilmektedir. PAH bileşikleri fosil yakıtların su ortamına dökülmesi ve sızıntısı, evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı, atmosferik partiküllerin çökmesi ve yüzey akışıyla su ortamına girebilirler. Özellikle de evsel ve endüstriyel atıksularda oldukça fazla miktarda bulunabilirler (Gary vd.,1985).

PAH'ların denizlere ve tatlı su ortamlarına başlıca giriş yolları;

- biyosentez,
- fosil yakıtların su ortamlarına dökülmesi ve sızıntısı,
- evsel ve endüstriyel atıkların deşarjı ve
- atmosferik partiküllerin çökmesi ve yüzey akışı,

olarak sıralanabilmektedir.

Deniz suyuna ve tatlı suya dökülmesi ve sızıntısı PAH'ların önemli bir kaynağını oluşturur. Her yıl yaklaşık olarak 6 milyon ton petrol (Dünyadaki petrol üretiminin yaklaşık % 0.25'i) doğal ve antropojenik kaynaklardan deniz ve okyanuslara giriş yapmaktadır. Ham rafine petrol toplam PAH'ın belirli bir yüzdesini içerdiği için, kaza ile dökülme ve doğal sızma, su ortamlarına PAH'ların miktarsal olarak önemli bir girişini göstermektedir (Gary vd., 1985).

Su ortamına tüm PAH kaynaklarından giriş yapan toplam PAH ve benz(a)piren (BaP) miktarı atmosfere giriş yapan miktarlardan oldukça düşüktür. Eğer PAH'lar, Dünya'daki tüm okyanus, deniz ve tatlı sularda yani tüm su ortamlarında

eşit dağılsaydı, bunlar ölçülemeyecek kadar düşük miktarlarda olacaklarından, PAH'ların konsantrasyonu belirlenemezdi. PAH yükünün çoğu PAH'ların noktasal kaynağının etrafındadır ve konsantrasyonları kaynaktan uzaklaştıkça yani mesafe arttıkça logoritmik olarak azaldığından PAHlar su ortamında eşit dağılmamaktadır. Bu nedenle su ortamına PAH'ların girişi nehirler, koylar ve kıyusal deniz sularıyla sınırlıdır.

PAH'lar sudaki canlıların bünyelerinde kolayca birikerek (akümülyasyon) canlı bünyesinde su ortamından daha yüksek seviyelere ulaşırlar. Su ekosisteminde PAH'lar genellikle sedimanda en yüksek miktardadır, su canlılarında orta ve su kütlesinde en düşük miktardadırlar.

Bir çok araştırma su organizmalarını dokularında PAH'ların özellikle de benz(a)pirenin mevcut olduğunu göstermiştir (Bedding vd., 1985). Yapılan bazı araştırmalarda Kanada ve Birleşik Devletler'in Pasifik Sahili boyunca deniz midyelerindeki BaP konsantrasyonu ile endüstrileşme, kentleşme ve sahil suyunun rekreasyonel kullanımı arasında oldukça sıkı bir ilişki olduğunu göstermiştir (Üstün vd., 2003).

Midyeler gibi bazı kabuklu deniz canlıları organik maddeleri biriktirme özelliğine sahiptirler ve bu organik maddelerden biri de PAH'lardır (Philips ve Rainbow, 1994). Çalışmaların çoğunda midyelerin biyoindikatör olarak seçilmesinin nedeni ise deniz ortamında çok yaygın olması ve kolay bulunmasıdır (Boehm vd., 1986). Bu çalışmada çalışılan midye örneklerinin *Mytilus galloprovincialis* türünden seçilmesinin nedeni Karadeniz'de yaygın olarak bulunmasıdır. *Mytilus galloprovincialis* türü midyeler düşük sıcaklık ve tuzluluk değerlerinde yaşamaktadır (Atay, 1984).

Kızılırmak Nehri aktığı hat boyunca deşarj kriterlerine uygun olmayan atıksu deşarjlarına maruz kalabilmektedirler. Bu nedenlerle nehir suyunda çeşitli PAH türevlerinin bulunması olasıdır. Dolayısıyla Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz'e döküldüğünden dolayı, nehrin mevcut olan kirleticileri belirli bir oranda Karadeniz'in kirletici miktarına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca

Karadeniz'den geçen gemi, tanker vb. deniz taşıtlarının yakıtlarını ve petrol kökenli artıklarını su ortamına dökmesi ve sızdırması nedeniyle de deniz suyunda ve midyede çeşitli PAH türevlerine rastlamak mümkündür (Üstün, 2002).

Bu çalışmanın amacı son yıllarda çeşitli kaynaklarla kirliliğe maruz kalan Karadeniz'de Kızılırmak Nehri'nin döküldüğü noktadan mevsimsel olarak, midye ve deniz suyu örnekleri alınarak mevcut PAH kirliliğinin saptanarak petrol türevi bileşiklerin sebep olduğu kirliliğin düzeyinin belirlenmesi ve midye ve su örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonlarının karşılaştırılmasıdır.

Materyal ve metot

Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz'e döküldüğü noktanın paralelinden Haziran 2001, Ekim 2001, Ocak 2002 ve Mart 2002 tarihlerinde mevsimsel olarak midye ve su örnekleri alınmıştır. Su ve midye örneklerinde incelenen PAH türevleri benz(a)piren, antrasen, naftalen ve krisen'dir. Bu PAH türevleri seçilirken daha önce yapılmış olan çalışmalar incelenerek deniz sularında ve midye örneklerinden en çok bulunan ve bulunması en olası olan PAH türevleri belirlenmiştir. Alınan su ve midye örneklerinde bu PAH türevleri analiz edilmiştir.

Krisen, benz(a)piren, naftalen ve antrasen standartları analize başlamadan önce temin edilmiştir. PAH analizi sırasında yapılan ekstraksiyonların PAH bileşiklerini geri alım verimlerini saptamak amacıyla iç standart olarak alifatik bileşik olan n-octadecane (n-C₁₈H₃₈) kullanılmıştır.

PAH bileşiklerinin su örneklerinden ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle yapılmıştır (IOC,1989). Su örneklerinin ekstraksiyonu için 2 L hacimli teflon musluklu ayırma hunileri kullanılmıştır. Ayırma hunisine su örneğinin dışında çözücü olarak heksan ve geri alım verimini hesaplamak için n-octadecane (n-C₁₈H₃₈) iç standartı eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemi 2 kere yapıldıktan sonra her iki ekstraksiyon sonucu elde edilen heksan fazları birleştirilmiştir. Ekstraktlar ilk önce döner bu-

harlaştırıcıda 15 mL'ye azaltılmıştır. Daha sonra buharlaştırma hunilerinde alınarak su banyosu içerisinde hacmi 2 mL'ye düşürülmüştür. Hacmi 2 mL'ye azaltılan ekstraktlar gaz kromatografisine (GC) enjekte edilmiştir. Detektör olarak FID (alev iyonlaşma detektörü) kullanılmıştır. Su örneklerinin analizinde referans örnek olarak heksan kullanılmıştır. Kromatogram sonucunda iç standart piki görülerek geri alım verimi de hesaplanmıştır. Ekstraktların GC'ye enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram sonuçları ile PAH türevlerinin kromatogram sonuçları karşılaştırılmıştır.

Su örneklerinde PAH konsantrasyonu geri alım verimleri de hesaba katılarak,

$$c = \frac{hx Cx Vx 1000}{h' x V_{inj} x Mx R} \quad (1)$$

formülü aracılığıyla hesaplanmıştır. Burada;

c: konsantrasyon (ng/mL) veya (pg/mL),

h: örnek pik alanı,

V: toplam ekstrakt hacmi (mL),

C: enjekte edilen standardın miktarı (ng veya pg),

R: geri alım verimi,

M: ekstrakte edilen örnek miktarı (mL),

h': standart pik alanı,

V_{inj}: enjekte edilen örnek miktarı (µL)'dir.

olarak ifade edilmektedir (Üstün, 2002).

Midye örneklerinden PAH bileşiklerinin ekstraksiyonu sokslet ekstraksiyon yöntemiyle yapılmıştır (UNEP, 1995). Sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanılarak tamamen susuzlaştırılan midye örnekleri sokslet ekstraksiyon cihazında katı-sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Su örneğinde olduğu gibi iç standart olarak n-octadecane (n-C₁₈H₃₈) kullanılmıştır. Midye örnekleri metanol ile belirli bir süre ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar döner buharlaştırıcı geri soğutma altında 15 mL'ye konsantre edilmiştir. 15 mL'ye konsantre edilen ekstraktlar distilasyon kolonları takılı olan buharlaştırma hunilerine alınarak su banyosu içinde daha da konsantre edilmiştir. Daha sonra ayırma hunileri ile heksan ve sülfürik asit ilave edilerek lipit giderimi yapılmıştır. Ekstraktların hacimleri 2mL'ye

azaldıktan sonra ayırma aşmasına tabi tutulmuştur. Ayırma (fraksiyon) işlemi için alümina ve silikajel kullanılmıştır. Ayırma aşamasından sonra da ekstratların hacimleri yukarıda bahsedilen şekilde 2 mL'ye azaltılmıştır. Hacmi 2 mL'ye azaltılan ekstratlar GC'ye enjekte edilmiştir. Detektör olarak FID (alev iyonlaşma detektörü) kullanılmıştır. Ekstratların GC'ye enjeksiyonu ile elde edilen kromatogram sonuçları ile PAH türevlerinin kromatogram sonuçları karşılaştırılmıştır. Geri alım verimleri de hesaba katılarak PAH bileşiklerinin miktarı Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır. Ancak bu eşitlikte c ile (ng/g) veya (pg/g) biriminde konsantrasyon ve M ile de ekstrakte edilen örnek miktarı (g) ifade edilmektedir.

Su ve midye örneklerinde PAH türevlerinin analizinde UNİCAM 610 Series GC kullanılmıştır. Analiz koşulları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. PAH türevleri analizinde kullanılan GC koşulları

Kolon:	DB WAX, 15 mx32 mm, 15 µm film
Detektör:	FID, 200°C
Taşıyıcı Gaz:	Azot, 1 mL/dak.
Make-up Gazı:	Azot, 20 mL/dak.
Kuru Hava Akışı:	300 mL/dak.
Hidrojen Akışı:	30 mL/dak.
Kağıt Hızı:	1 cm/dak.
Atenüasyon:	16
Analiz Süresi:	70 dak.
Fırın Sıcaklığı:	35° C (2 dak.) 3°C/dak.-170°C(10 dak.)

Midye örneklerinde ekstrakte olabilir organik madde (EOM) tayininde, midye örneğinin sokslet ekstraksiyon cihazında metanolle ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktan belirli bir hacimde alınmıştır. Ekstrat daha önce sabit tartıma getirilen ve hassas bir terazi ile tartılan temiz bir petri kabına konmuştur. Daha sonra petri kabının içinde bulunan ekstrat tamamen uçurulduktan sonra petri kabı aynı hassas terazi ile tartılarak son ağırlığı belirlenmiştir. Böylelikle EOM tayini yapılmış olur.

Deneysel sonuçlar

Kızılırmak Nehri'nin Karadeniz'e döküldüğü noktanın paralelinden Haziran 2001, Ekim

2001, Ocak 2002 ve Mart 2002 tarihlerinde mevsimsel olarak alınan su ve midye örneklerinde belirlenen PAH bileşiklerinin konsantrasyonları sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Su örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin konsantrasyonu

Örnekleme Tarihleri	PAH Bileşiğinin Konsantrasyonu (ng/mL;ppb)			
	Krisen	BaP	Naftalen	Antrasen
Haziran 2001	0.061	<ö.1	0.071	0.089
Ekim 2001	0.128	0.406	0.029	0.477
Ocak 2002	<Ö.L.	0.051	<Ö.L	0.563
Mart 2002	10.490	0.319	2.282	1.084

*Ö.L: ölçüm limiti; BaP: Benz(a)piren

Tablo 3. Midye örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin konsantrasyonu

Örnekleme Tarihleri	PAH Bileşiğinin Konsantrasyonu (ng/g-yaş ağırlık; ppb)			
	Krisen	BaP	Naftalen	Antrasen
Haziran 2001	105.321	16.210	88.851	7.291
Ekim 2001	111.201	57.698	217.697	20.554
Ocak 2002	125.066	38.866	2.448	97.145
Mart 2002	130.033	25.002	74.526	202.302

BaP: Benz(a)piren

Çalışma süresi boyunca mevsimsel olarak alınan midye ve su örneklerinde saptanan toplam PAH konsantrasyonu, analizi yapılan her bir PAH bileşiğinin konsantrasyonlarının toplanması ile bulunarak Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Midye ve su örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu

Örnekleme Tarihleri	Toplam PAH Konsantrasyonu	
	Su Örnekleri (ng/mL; ppb)	Midye Örnekleri (ng/g-yaş ağırlık)
Haziran 2001	0.221	217.673
Ekim 2001	1.040	407.150
Ocak 2002	0.614	263.525
Mart 2002	14.175	431.863

Çalışma süresi boyunca midye örneklerinin belirlenen ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değerleri Tablo 5'te gösterilmiştir.

Tablo 5. PAH analizlerinde kullanılan midye örneklerinde belirlenen ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değerleri

Örnekleme Tarihleri	EOM ($\mu\text{g/g}$ -yaş ağırlık)
Haziran 2001	18.642
Ekim 2001	25.494
Ocak 2002	20.037
Mart 2002	23.627

Çalışma süresince, alınan su ve midye örneklerinde PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri belirlenmiştir. Tablo 2 ve Tablo 3'den de görüldüğü gibi midye örneklerindeki PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının su örneklerindeki göre oldukça fazla olduğu saptanmıştır. *Mytilus galloprovincialis* türü midyelerin 5 cm'den küçük boyutlu olanları normal şartlarda 0.275 L su/saat, 5 cm'den büyük olanları ise 0.19 L su/saat hızla deniz suyunu filtreleyerek besinlerini sağlarlar ve böylece çok fazla kirletici beslenme yoluyla organizmaların bünyesine girerler (Serbanesku vd. 1980). Böylece organizma bünyesinde biriktirilen kirletici çeşit ve konsantrasyonu da fazla olmaktadır.

Tablo 2'den de görüldüğü gibi Haziran 2001 (2001 yaz) tarihinde alınan su örneğinde krisen, naftalen ve antrasen bileşiklerine rastlanmıştır fakat benz(a)piren tespit edilmemiştir. Mevcut olan PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının da düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. Aynı tarihte alınan midye örneğinde ise bu çalışmada incelenen PAH bileşiğinin de mevcut olduğu saptanmıştır.

Su örneğinde benz(a)piren saptanmamasına rağmen midye örneğinde 16.210 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda benz(a)piren ölçülmüştür. Bilindiği üzere midyeler çevrelerindeki kirleticileri bünyelerine 10^2 - 10^5 kat daha fazla konsantre edebilmektedirler.

Tablo 4'ten görüldüğü gibi Haziran 2001 tarihinde, incelenen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu su örneği için 0.221 ng/mL (ppb), midye örneği için ise 217.673 ng/g-yaş

ağırlık (ppb) bulunmuştur. Su ve midye örneklerinde saptanan PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonları arasındaki fark bariz şekilde anlaşılmaktadır.

Tablo 5'den anlaşılacağı gibi 2001 yaz mevsimi'nde alınan midye örneğindeki ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değeri diğer mevsimlerde alınan midyelerin EOM değerlerinin en düşüğüdür ve buna paralel olarak da Tablo 3'den görüldüğü gibi bu tarihte midye örneğindeki toplam PAH konsantrasyonu tüm mevsimlerdeki konsantrasyonların arasında en düşük olanıdır. Telli (1991), yaptığı bir çalışmada PAH analizi için belirlenen organizmaların bünyelerinde biriktirdikleri kirletici konsantrasyonu ile ekstrakte olabilir organik madde (EOM) değerleri arasında net bir ilişki belirlenmiştir (Telli, 1991).

Tablo 2'den anlaşıldığı gibi Ekim 2001 (2001 sonbahar) tarihinde su örneğinde belirlenen PAH bileşiklerinin konsantrasyonu Haziran 2001 tarihine göre oldukça yüksektir.

Ekim 2001 tarihinde Tablo 4'den de görüldüğü gibi su örneklerinde toplam PAH konsantrasyonu 1.040 ng/mL, midye örneklerinde ise 407.150 ng/g-yaş ağırlık bulunmuştur. Daha öncede bahsedildiği gibi midye ve su örneklerindeki PAH konsantrasyonu yaz ayına göre oldukça yüksektir. Midye örneklerinde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu yaz ayına göre 2 katına çıkmıştır. Su örneklerinde de toplam PAH konsantrasyonunda bariz bir artış görülmüştür. Bunun nedeni sonbahar ayında yağış ve rüzgar gibi etmenlerle karayollarından araç egzozları ve karayolu yapı malzemesi nedeniyle oluşan PAH bileşiklerinin nehir suyuna karışması olarak izah edilebilmektedir. Dolayısıyla nehrin mansabında bulunan örnekleme noktasındaki PAH yüküne nehir suyu katkıda bulunmuştur.

Ocak 2002 (2002 kış) tarihinde su örneğinde krisen ve naftalen bileşiklerine rastlanmamıştır. Suda mevcut benz(a)piren konsantrasyonu 0.05 ng/mL ve antrasen konsantrasyonu 0.563 ng/mL'dir. PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu ise 0.614 ng/mL'dir. Bu tarihte midye

örneğinde krisen ve antrasen bileşiklerinin konsantrasyonlarında daha önceki aylara göre artış görülmüştür. Su örneğinde krisen bileşiğine rastlanmamasına rağmen midye örneğinde 125.066 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda krisen saptanmıştır. Bu durum krisenin düşük su çözünürlüğünden dolayı midye dokusunda daha yüksek konsantrasyonda bulunduğunu göstermektedir. Çalışma süresince dört mevsim içinde naftalenin en düşük konsantrasyonuna 2002 kış mevsiminde rastlanmıştır.

Tablo 2’de Mart 2002 (2002 İlkbahar) tarihinde su örneklerinde mevcut olan PAH bileşiklerinin konsantrasyonunda artış dikkat çekmektedir. Özellikle su örneklerinde krisen konsantrasyonu daha önceki mevsimlerde çok düşük konsantrasyondaiken Mart 2002 tarihinde 10.490 ng/mL değeri ile diğer mevsimlerdekilere göre oldukça yüksektir. Toplam PAH konsantrasyonu 14.175 ng/mL’dir. Bu değer çalışma boyunca saptanan en yüksek değerdir. Fakat toplam PAH konsantrasyonunun yüksek çıkmasının nedeni krisen konsantrasyonunun diğer mevsimlere göre çok yüksek olmasıdır. Tablo 3’ten görüldüğü gibi Mart 2002 tarihinde alınan midye örneğinde mevcut bulunan antrasen konsantrasyonunda diğer mevsimlere göre artış dikkati çekmektedir. Midye örneklerinde krisen konsantrasyonu dört mevsimde de birbirine benzer konsantrasyondadır.

Antrasen konsantrasyonunda diğer mevsimlere göre yüksek bir artış vardır. Mart 2002 tarihinde midye örneğinde mevcut PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu 431.863 ng/g-yaş ağırlık’tır. Bu değer çalışma süresince alınan mevsimsel midye örneklerinde mevcut olan toplam PAH konsantrasyonlarının en yüksek değeridir ve Ekim 2001 tarihindeki konsantrasyon değerine yakın bir değerdir. Mart 2002 tarihinde hem su hem de midye örneklerinde mevcut olan PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu, çalışma süresince mevsimsel olarak alınan midye ve su örneklerinde mevcut olan PAH konsantrasyonlarının en yüksek değerleridir.

Sonuçlar

Kızılırmak Deltası Kıyı Şeridi’nden alınan su ve midye örnekleri birlikte değerlendirildiğinde

beklenen bir durum olarak midye örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonu su örneklerine göre çok daha yüksektir. Örneğin Haziran 2001 tarihinde su örneğinde saptanmayan benz(a)-piren, aynı tarihte midye örneğinde 16.210 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda belirlenmiştir ve Ocak 2002 tarihinde su örneğinde bulunmayan krisen, aynı tarihte midye örneğinde 125.066 ng/g-yaş ağırlık konsantrasyonunda belirlenmiştir. Ayrıca su örneklerinde çok fazla çeşit ve miktarda PAH bileşiklerine rastlanmamasının nedeni; bu bileşiklerin suda çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı doğrudan sedimanda ve organizma dokularında birikmeleridir. Midyeler yaşamsal faaliyetleri için gerekli besin maddelerini deniz suyunu filtreleyerek buldukları ortamdan almalarından dolayı polisiklik aromatik hidrokarbonlar midye bünyesine beslenme yoluyla girebilmektedir. (Fliedner, 1997).

Kızılırmak Nehri’nin Karadeniz’e döküldüğü alanda PAH bileşikleri gibi petrol türevi bileşiklerin mevcut olması sadece nehre evsel ve endüstriyel atıksuların deşarjları nedeniyle değil, aynı zamanda deniz taşıtlarının da Karadeniz’den geçerken yakıtlarını ve bunun gibi petrol türevi maddeleri denize dökmesi ya da sızdırması nedeniyledir. Çoğu zaman kıyı şeridinde gözle görünür petrol ve yağ birikintilerine rastlamak mümkündür.

Çalışma alanı olan Kızılırmak Deltası Kıyı Şeridi’nin su ve midye örneklerinde mevcut PAH kirliliği göz önüne alınarak çeşitli sebeplerle petrol türevi bileşiklerin kirliliğine maruz kaldığı anlaşılmaktadır. PAH bileşiklerinin bazılarının sucul organizmalar üzerinde olumsuz etkileri olduğu yapılan çalışmalarda kanıtlandığından dolayı bu durum midye ve diğer su organizmaları için bir tehdit unsuru olarak değerlendirilmektedir.

Kaynaklar

- Atay, D. (1984). Kabuklu Su Ürünleri ve Üretim Tekniği. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, 257 ve 914.
- Bedding, N.D., Taylor, P.N. ve Lester, J.N. (1985). Physicochemical behaviour of polynuclear aromatic

- hydrocarbons in primary sedimentation, I. Bath Studies, *Environmental Technology*, **16**, 801-812.
- Boehm, P.D., Requejo, A.G., (1986). Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf Coast outer continental shelf environments, *Estuarine, coastal and shelf science*, **23**, 29-58.
- Fliender, A. (1997). Ecotoxicity of Poorly Water Soluble Substances, *Chemosphere*, **35**, 1-2, 295-305.
- Gary, M.R., Sam, P.D.R. ve Petrocelli., P.D.,(1985). *Fundamentals of Aquatic Toxicology Methods and Applications*, 416-443.
- IOC (1989). Manuel for monitoring oil and dissolved/disperced petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches, Intergovernmental Oceanographic Commission.
- Philips, D. ve Rainbow, P. (1994). Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants, Scholl of Biological Sciences, Queen Mary and Westfield Collage, Mile and Road, London, U.K.
- Serbanescu, O., Munteanu, G., Pecheanu, L., Mihnea, R., (1980). M. Galloprovincialis de La Cote Roumaine de la mer Noire, Facteur de Concentration en Meteux Lourds. V^{es} Journal Etud. Pollution, Calgary, C.I.E.S.M., 573-577.
- Telli, A. (1991). Seasonal Changes in the Levels of Polyaromatic Hydrocarbons (PAH_s) and Organochlorine Pesticides in Mytilus Galloprovincialis Along the Turkish Coastal Black Sea, Middle East Technical University the Institute of Marine Science, Ankara, 114.
- UNEP (1995). Determination of Petroleum Hydrocarbons in Selected Marine Organisms, Reference Method For Marine Pollution Studies, **72**.
- Üstün, S. (2002). Kızılırmak Deltası ve Kıyı Şeridinde Kirlilik Araştırması ve Midye Örneğinde Canlılarda Kirlilik Birkiminin İncelenmesi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Samsun.
- Üstün, S., Yücel, S., Akbal, F., Orhan, Y. ve Büyüküngör, H. (2003). Orta Karadeniz Kıyı Şeridinde Biyomonitör Organizma Kullanılarak Polisiklikli Aromatic Hidrokarbon Kirliliğinin Belirlenmesi, XIII. Biyoteknoloji Kongresi, 145-150, Çanakkale.