

Determination of Persistent Organic Pollutants in Water and Sediment Samples from Kızılırmak River

Özgür KUZUKIRAN^{1*}, Ayhan FİLAZİ², Pınar ARSLAN³, Begüm YURDAKÖK DİKMEN², Ülkü Nihan YAZGAN TAVŞANOĞLU⁴

¹Cankiri University, Eldivan Vocational School of Health Services, Department of Veterinary Medicine, 18700, Cankiri, Turkey

²Ankara University, Faculty of Veterinary Medicine, Department of Pharmacology and Toxicology, 06110, Ankara, Turkey

³Ankara University, Faculty of Science, Department of Biology, 06100, Ankara, Turkey

⁴Cankiri University, Eldivan Vocational School of Health Services, Department of Medical Services and Techniques, 18700, Cankiri, Turkey

ABSTRACT

The organic chlorinated pesticide (OCP), polybrominated diphenylether (PBDE) and polychlorinated biphenyls (PCBs), which can be found in nature due to their persistence even decades after their prohibition, are deposited in sediment and released back to water depending on environmental and climatic conditions. Kızılırmak, the longest river of Turkey, passes through ten provinces and flows from the Central Anatolia to the Black Sea. There is an organized industrial zone, petrochemical and weapon facilities on Kızılırmak River within Kırıkkale border and the city's sewage is discharged into the river. Therefore, the amount of persistent organic pollutants (POPs) present in water and deposited in sediment is important for the areas where river water is used. In this study, it was aimed to determine the seasonal changes, if any, by evaluating the total amount of 22 POPs; 9 OCPs (α , β , γ -hexachlorocyclohexane, hexachlorobenzene, heptachlor, 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethane-4,4'-DDE, 4,4'-dichlorodiphenyldichloroethylene-4,4'-DDD, 2,4'-dichlorodiphenyl trichloroethane-2,4'-DDT, 4,4'-dichlorodiphenyl trichloroethane-4,4'-DDT), 7 PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) and 6 PBDEs (17, 47, 66, 100, 153, 183) in 60 sediment and 60 water samples collected for 1 year between June 2018 and May 2019. The most frequently detected POP was 4,4'-DDE and the highest residue concentration was in August.

Keywords: Persistent organic pollutants, PBDE, PCB, Organochlorine pesticides, Kızılırmak River

Kızılırmak Nehri'nden Alınan Su ve Sediment Örneklerinde Kalıcı Organik Kirleticilerin Tespiti

ÖZ

Yasaklanmalarının üzerinden onlarca yıl geçmesine rağmen kalıcılıkları nedeniyle hala doğada bulunabilen Kalıcı organik kirleticiler (KOK)'den organik klorlu pestisit (OCP), polibromlu difeniller (PBDE) ve poliklorlu bifenil (PCB)'ler sedimentte birikerek çevre ve iklim koşullarına bağlı olarak suya geri salınmaktadır. Kızılırmak Nehri ise İç Anadolu Bölgesi'nden doğarak Karadeniz'e dökülen on ilin sınırları içinde geçen Türkiye'nin en uzun nehridir. Kızılırmak Nehri'nin Kırıkkale sınırları içindeki bölümü üzerinde organize sanayi bölgesi, petrokimya ve silah tesisleri bulunmakta, şehrin kanalizasyon deşarjı da nehre yapılmaktadır. Bu nedenle suda bulunan ve sedimentte birikmiş olan KOK'ların miktarı nehrin suyunun kullanıldığı bölgeler için önem taşımaktadır. Bu çalışmada Haziran 2018 ile Mayıs 2019 tarihleri arasındaki 1 yıl boyunca toplanan 60 sediment ve 60 su örneğinde 9 OCP (α , β , γ -hekzaklorosikloheksan, hekzaklorobenzen, heptaklor, 4,4'-diklorodifenil dikloroetan- 4,4'-DDE, 4,4'-diklorodifenil dikloroeten- 4,4'-DDD, 2,4'-diklorodifenil trikloroetan- 2,4'-DDT, 4,4'-diklorodifenil trikloroetan- 4,4'-DDT), 7 PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) ve 6 PBDE (17, 47, 66, 100, 153, 183) olmak üzere toplam 22 KOK'un miktarına bakılarak varsa mevsimsel değişikliklerin ortaya konulması amaçlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda en sık tespit edilen KOK'un 4,4'-DDE, kalıntı konsantrasyonunun en yüksek olduğu ayın ise Ağustos olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalıcı organik kirleticiler, PBDE, PCB, Organik klorlu pestisitler, Kızılırmak Nehri.

To cite this article: Kuzukiran Ö., Filazı A., Arslan P., Yurdakök Dikmen B., Yazgan Tavşanoğlu Ü.N. Determination of Persistent Organic Pollutants in Water and Sediment Samples from Kızılırmak River. Kocatepe Vet J. (2019) 12(4):430-436.

Submission: 27.09.2019 Accepted: 11.11.2019 Published Online: 24.11.2019

ORCID ID; ÖK: 0000-0001-9294-2801, AF: 0000-0002-2800-6215, PA: 0000-0002-2800-6215,

BYD: 0000-0002-0385-3602, ÜNYT: 0000-0001-8462-415x

*Corresponding author e-mail: ozgurkuzukiran@karatekin.edu.tr

Günümüzde dünyanın ekosistemi farklı kirleticiler tarafından sürekli olarak kirletilmektedir. Bölgelere göre değişen çok çeşitli kirleticiler bulunmaktadır. Bunlar içinde bazılarının çevresel degradasyona (kimyasal, biyolojik ve fotolitik reaksiyonlar) karşı daha dayanıklı oldukları bildirilmiştir. Çevremizde uzun süredir varlığı sürdüren bu kirletici maddeler kalıcı organik kirleticiler (KOK) olarak isimlendirilmektedirler. Kullanımları uzun zaman önce yasaklanmış olmasına rağmen hala yaygın olarak bulunan KOK'ların organik klorlu pestisit (OCP), poliklorlu bifenil (PCB) polibromlu difenileter (PBDE)'ler olduğu belirtilmiştir (WHO 2019, Ren ve ark. 2018). Genellikle hidrofobik yapıda olan bu kimyasalların suya karıştıktan sonra sudaki partiküllere süratle bağlanıp sedimentte biriktikleri bildirilmiştir. Lipofilik özelliklerinden dolayı eliminasyonları çok yavaş olduğu için canlı organizmasına girdikten sonra biyoakümülyasyona uğradıkları belirtilmektedir. Bir kere gıda zincirine girdikten sonra bir gıda halkasından diğerine geçerken biyomagnifikasyona uğradıkları ve böylece konsantrasyonlarının sürekli arttığı tespit edilmiştir (Kelly ve ark. 2007). Doğal yaşamdaki canlılarda ve insanlarda bağışıklığın baskılanması, kanser, nöral davranış fonksiyonlarında azalma, endokrin sistem fonksiyonlarında bozulma ve üreme problemleri gibi pek çok soruna neden oldukları gösterilmiştir (Carpenter 2011). Sedimentte biriken KOK'ların degradasyonları ve suya salınımlarının sıcaklık, pH, ultraviyole (UV) ışınları ve ortamdaki iyonlar gibi çevresel koşullara bağlı olarak değiştiği bildirilmektedir. Yarı uçucu olan bu KOK'ların mevsimsel olarak sedimentten suya ve oradan da atmosfere geçişlerinde farklılıklar olabileceği tespit edilmiştir (Sousa ve ark. 2018).

Türkiye'nin en uzun nehri olan Kızılırmak Nehri (1355 km) doğduğu yer (İmranlı-Sivas)'tan Karadeniz'e döküleceği noktaya kadar 10 ilden geçmektedir. Özellikle Kırıkkale ili sınırları içindeki kısmı üzerinde petrokimya ve savunma sanayine ait üretim tesisleri ile organize sanayi bölgesi bulunmaktadır. Çevresinde geniş tarım arazileri bulunan nehre şehrin kanalizasyon sistemi de açılmaktadır. Taşıdığı bu özellikler nedeniyle ekosistem açısından hassas bir konumda olan Kızılırmak Nehri'nin su ve sedimentindeki KOK'ların izlenmesi oluşabilecek sağlık risklerinin yönetilebilmesi açısından önemlidir. Bu çalışmada nehirten alınan su ve sediment örneklerinde bulunan KOK konsantrasyonlarının tespiti mevsimsel değişikliklerin buna etkisinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

Örnekler

Çalışma için Kırıkkale ili sınırları içinde Kızılırmak Nehri üzerinde bulunan 5 farklı istasyondan örnek alınmıştır. Bu istasyonların koordinatları 1. istasyon (İ1) 39.7441449-33.4798231, 2. istasyon (İ2) 39.7706830-33.4858105, 3. İstasyon (İ3) 39.8023872, 33.4675272, 4. istasyon (İ4) 39.8405496, 33.4698825 ve 5. istasyon (İ5) 39.927135, 33.426278 şeklindedir (Şekil 1). Her istasyondan Haziran 2018 ile Mayıs 2019 tarihleri arasındaki 12 ay boyunca birer örnek olmak üzere toplamda 60 sediment ve 60 su örneği alınarak soğuk zincirde laboratuvara getirilmiştir. Sediment örnekleri oda sıcaklığında ve karanlıkta 2 gün kurutulmuştur. Su örnekleri en fazla 48 saat içinde analize alınmıştır. Su ve sediment örnekleri analiz edilinceye kadar -20 °C'de saklanmıştır.

Kimyasallar

Bütün kimyasallar analitik saflıkta seçilmiştir. Diklormetan (DCM), n-hekzan (HEX), (izooktan (İZO), toluen (TOL), asetonitril (ACN) ve magnezyum sülfat (MgSO₄) Sigma Aldrich (Steinheim, Almanya), primer sekonder amin (PSA) ve C18 ise toz olarak Agilent Technologies (Santa Clara, Amerika Birleşik Devletleri-ABD)'den alındı.

Analitik OCP standartları [alfa-hekzaklorosikloheksan (α -HCH), beta-hekzaklorosikloheksan (β -HCH), gama-hekzaklorosikloheksan (γ -HCH), hekzaklorobenzen (HCB), heptaklor (HEP), 4,4'-diklorodifenil dikloroetan (4,4'-DDD), 4,4'-diklorodifenil dikloroeten (4,4'-DDE), 2,4'-diklorodifenil trikloroetan (2,4'-DDT) ve 4,4'-diklorodifenil trikloroetan (4,4'-DDT)] ve PCB standartları (PCB28, 30, 52, 101, 118, 138, 153, 180 ve 209) Dr. Ehrenstorfer Laboratories (Augsburg, Almanya), PBDE standartları (17, 47, 66, 100, 153, 183) Wellington Laboratories (Guelph, Kanada), izotop işaretli PCB153 (¹³C₁₂) Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, ABD)'den alınmıştır. PCB209 ve izotop işaretli PCB153 (¹³C₁₂) internal standart, PCB30 ise enjeksiyon internal standardı olarak kullanılmıştır. Standart stok çözeltileri 100 ng/g derişiminde ACN'de, internal standart çözeltisi 100 ng/g derişiminde TOL içinde, enjeksiyon internal standardı ise 500 ng/g derişiminde İZO'da hazırlanarak -40 °C'de saklandı.

Ekstraksiyon

Örneklerin ekstraksiyonunda Kuzukıran ve ark. (2016) tarafından kullanılan yöntem modifiye edildi. Yöntem Avrupa Komisyonu Sağlık ve Tüketici Koruma Genel Müdürlüğü'nün (SANCO) 12571/2013 sayılı "Gıda ve Yemlerde Pestisit Kalıntılarının Analizi İçin Analitik Kontrol ve Validasyon Prosedürleri Kılavuzu" ve EUROCHEM'in 2014 yılında güncellediği "Yöntem Validasyonu ve İlişkili Konular Kılavuzu"nda

belirtilen kriterlere göre valide edilerek kullanıldı (Magnusson ve Ornemark 2016).

Su örneklerinin analizi için 0,5 gram C18 ile hazırlanan SPE kartuşlar şartlandırılmak üzere çekerocak altında vakum manifolduna yerleştirildi. Sırasıyla 5 ml HEX, 5 ml ACN, 5 ml DCM ve 5 ml distile su, dakikada 5 ml akış hızı ile geçirildi. Geçirilen 50 ml su örneğinin ardından vakum altında 30 dakika hava geçirilerek kurutulan kartuşlardan 5 ml ACN geçirilerek toplanan özüt 40 °C'de azot altında dikkatlice kurutuldu. Kuru kalıntı 90 µl İZO ile çözülerek vialle toplanıp üzerine 10 µl enjeksiyon internal standardı ilave edildi. Hazırlanan vial GC-MS cihazında okutuldu.

Porselen kapta ezilerek homojenize edilen her bir sediment örneğinden 5 g alınarak 15 ml'lik cam santrifuj tüpüne alındı. Üzerine 10 ml aseton konularak 25°C'de 35 kHz frekans değerindeki ultrasonik banyoda 10 dakika bekletildi. Ardından oda sıcaklığında 10 dk 4000 rpm'de santrifüj edilen cam tüplerdeki sıvının üstteki kısmı alınarak 40°C'de azot altında kurutuldu. Boş bir kartuş içine sırasıyla 0.5 mg C18, 0.5 mg PSA, 0.2 mg MgSO₄ konularak hazırlanan SPE kartuş vakum manifolduna yerleştirildi. İçinden 5x1 ml ACN geçirilerek şartlandırıldı. Cam tüpteki kuru kalıntı 1 ml ACN ile çözdürülerek hazırlanan bu kartuştan geçirildi. Daha sonra 5x1 ml ACN ile toplanan ekstrakt 40°C'de azot altında uçuruldu. Kuru kalıntı 90 µl İZO ile vialle toplanarak üzerine 10 µl enjeksiyon internal standardı ilave edildi. Hazırlanan vial GC-MS cihazında okutuldu.

Enstrümantal Analiz

Analizlerde, DB-5MS kapillar kolon (30m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film kaplı) (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, Amerika Birleşik Devletleri) takılmış Thermo Finnigan Trace GC Polaris Q gaz kromatografi kütle spektrometresi (GC-MS) (San Jose, California, ABD) cihazı splitless modda kullanıldı. Kütle dedektörü 250°C, transfer hattı 270°C, enjeksiyon bloğu ise 280 °C sıcaklığa ayarlandı. Mobil faz olarak analitik saflıkta helyum gazı (%99.995) kullanıldı. Akış hızı 1.0 ml/dk olarak ayarlandı.

GC-MS analiz programı olarak Kuzukiran ve ark. (2018) tarafından belirtilen program kullanıldı. GC-MS fırın sıcaklığı başlangıçta 70°C'de 2 dk tutuldu. Daha sonra dk'da 25°C artırılarak 150°C'ye getirildi. Buradan dk'da 5°C artırılarak 200°C'ye getirildi. Burada 5 dk tutulduktan sonra dk'da 5°C artarak 270 °C'ye getirildi. Ardından hiç beklemeden dk'da 25°C artırılarak 290°C'ye getirildi ve 7 dk bekletildi. Toplam program uzunluğu 44 dk olarak hesaplandı. Solvent gecikme zamanı, solvent pikinin atlanması için 11 dk olarak ayarlandı. Kütle taraması için 70 eV enerji uygulanarak 100- 800 m/z arasındaki iyonlar tarandı.

Analitlerin analizi ve doğrulanması bir niceleyici ve 2 niteleyici iyon kullanılarak Seçici İyon Görüntüleme (SIM) moduna göre hesaplandı.

İstatistik hesaplama için kullanılan tek yönlü ANOVA testi "R" paketiyle yapıldı (R Core Team 2014).

BULGULAR

Su örnekleri için hesaplanan tespit limiti (Limit of detection – LOD) değerleri OCP'lerde 0.18-0.27 ng/g, PCB'lerde 0.19-0.23 ng/g ve PBDE'lerde 0.15-0.28 ng/g, ölçüm limiti (Limit of quantification – LOQ) değerleri ise OCP'lerde 0.55-0.83 ng/g, PCB'lerde 0.58-0.68 ng/g ve PBDE'lerde 0.44-0.85 ng/g olarak bulunmuştur.

Sediment örnekleri için hesaplanan LOD değerleri OCP'lerde 3.41-6.4 ng/g, PCB'lerde 0.77-2.05 ng/g ve PBDE'lerde 1.04-2.10 ng/g, LOQ değerleri ise OCP'lerde 0.55-0.83 ng/g, PCB'lerde 2.29-6.16 ng/g ve PBDE'lerde 3.11-6.65 ng/g olarak bulunmuştur.

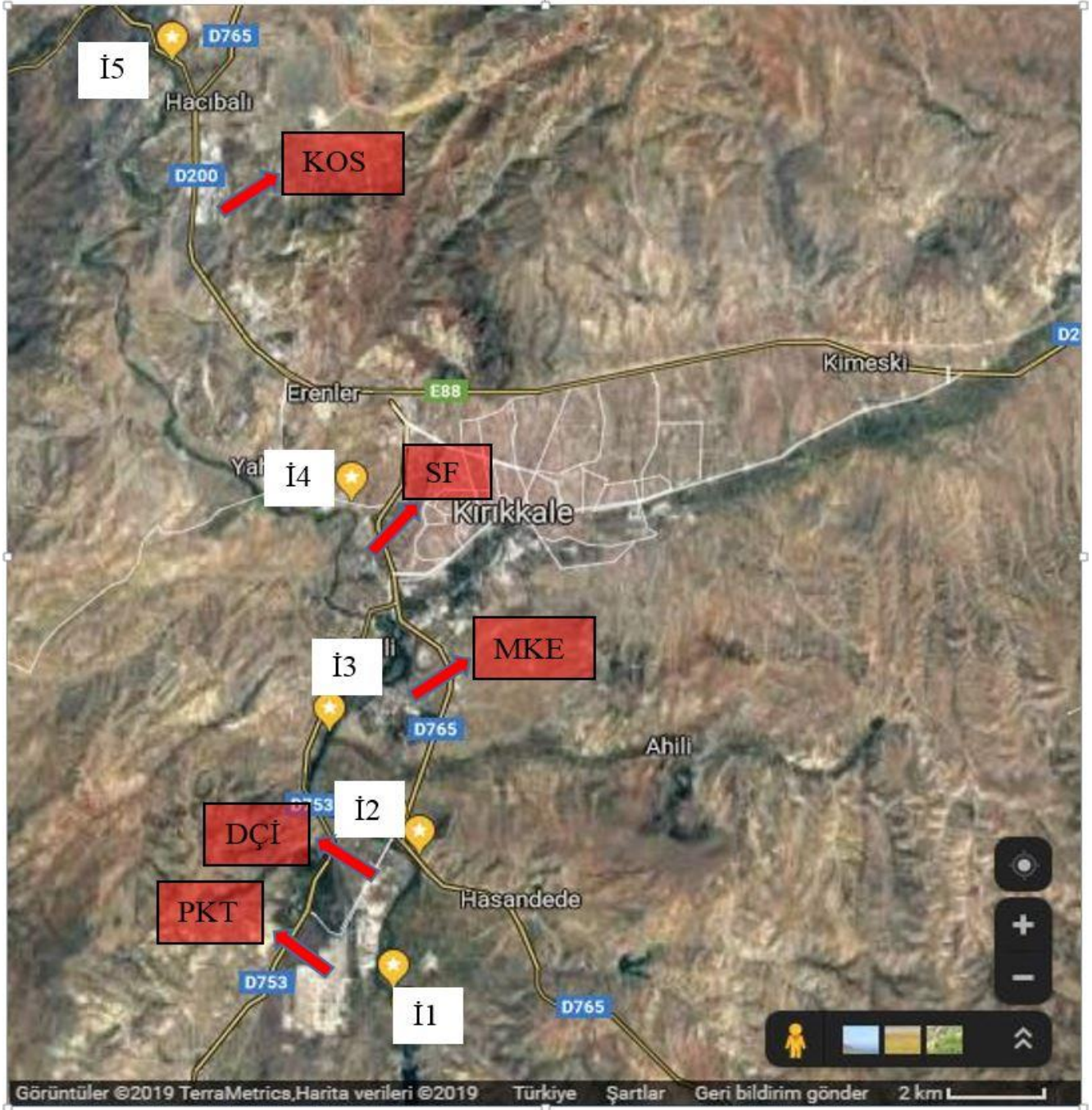
Toplanan su örneklerinin %5'inde OCP grubundan 4,4'-DDE tespit edilmiştir. Diğer OCP'lerin kalıntısına rastlanmamıştır. Tespit edilen 4,4'-DDE konsantrasyonları 1.16-9.12 ng/g aralığındadır.

Aynı örneklerde PCB grubundan sadece PCB101, PCB118 ve PCB180 tespit edilmiş olup bu analitlerin görülme sıklıkları sırasıyla %18.33, %10 ve %5, konsantrasyonları ise 0.68-5.02, 1.01-4.92 ve 1.50-4.89 ng/g'dır. Toplam PCB konsantrasyonu 0.68-10.11 ng/g arasındadır (Tablo 1). İki yönlü ANOVA sonuçlarına göre su numunelerinde tespit edilen KOK konsantrasyonları bakımından istatistiksel olarak istasyonlar arasında anlamlı bir farklılık görülmezken mevsimsel farklılıklar anlamlı bulunmuştur (<0.05). Özellikle toplam PCB ve 4,4'-DDE konsantrasyonu yönünden en yüksek değerlerin Ağustos ayına ait olduğu tespit edilmiştir. Toplam PCB yönünden en yüksek konsantrasyonlu örneklerin İ1'den alındığı tespit edilmiştir.

Sediment örneklerinde OCP'lerden sadece 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT ve 4,4'-DDT tespit edilmiş olup sırasıyla görülme sıklıkları %95, %12, %3 ve %20, konsantrasyonları ise 5.70-581.74, 9.22-64.17, 56.39-69.09 ve 11.57-85.40 ng/g şeklindedir. Toplam DDT türevi konsantrasyonu 5.70-715.00 ng/g bulunmuştur. Aynı örneklerde tespit edilen PCB grubuna ait analitler PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 ve PCB180 olup görülme sıklıkları sırasıyla %62, 3, 23, 12 ve 5, konsantrasyonları ise 5.07-129.67, 4.98-7.52, 3.11-18.59, 6.19-15.56 ve 5.63-7.69 ng/g şeklindedir (Tablo 2a-b). Uygulanan iki yönlü ANOVA sonuçlarına göre sediment numunelerinde tespit edilen KOK konsantrasyonları açısından mevsimsel farklılık gözlenmezken istasyonlar arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur (<0,05). Toplam DDT türevleri yönünden en yüksek

konsantrasyonlu örneklerin İ3'ten, toplam PCB'lerin ise İ4'ten alındığı tespit edilmiştir.

Hiçbir su ve sediment örneğinde tespit edilebilir düzeyde PBDE'ye rastlanmamıştır.



Şekil 1. Kızılırmak Nehri üstündeki örnek istasyonları. Nehir akış yönü İ1'den İ5'e doğrudur. İ1-Petro-kimya tesisi (PKT), İ2-Demir-çelik işletmesi (DÇİ), İ3-Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu (MKE), İ4-Silah fabrikası (SF) ve İ5-Kırıkkale organize sanayi (KOS) (GoogleMaps).

Figure 1. Sampling location on the Kızılırmak River. The river flow direction is from I1 to İ5. İ1-Petro-chemical plant (PKT), İ2-Iron-steel plant (DÇİ), İ3-Mechanical Chemical Industry Corporation (MKE), İ4-Weapon Plant (SF) and İ5-Kırıkkale organized industry (KOS) (GoogleMaps).

Tablo 1. KOK tespit edilen su örneklerinin alındıkları aylar ve tespit edilen miktarları
Table 1. POP detected water samples, collected months and their concentrations

İstasyon	Ay	Konsantrasyonlar (ng/g)				
		PCB101	PCB180	PCB118	Toplam-PCB	4,4'DDE
İ1	1	1.02	*	*	1.02	*
	2	*	*	1.61	1.61	*
	3	*	*	*	*	*
	4	0.74	*	*	0.74	*
	5	*	4.89	*	4.89	*
	8	0.74	4.89	4.48	10.11	9.12
	9	*	*	1.01	1.01	*
İ2	8	2.00	*	*	2.00	*
	9	*	*	*	*	*
İ3	4	*	*	*	*	*
	5	*	*	*	*	*
	8	0.96	*	*	0.96	*
	9	*	*	3.04	3.04	1.18
İ4	1	0.80	*	*	0.80	*
	4	0.74	4.52	*	5.26	*
	5	0.76	*	*	0.76	*
	8	5.02	*	4.52	9.54	*
	9	*	*	4.92	4.92	1.16
İ5	1	0.73	*	*	0.73	*
	4	0.82	1.50	*	2.32	*
	5	0.68	*	*	0.68	*
	9	*	*	2.99	2.99	2.44
	12	*	*	*	*	*

Tablo 2a. KOK tespit edilen sediment örneklerinin alındıkları aylar ve tespit edilen miktarları
Table 2a. POP detected sediment samples, collected months and their concentrations

İstasyon	Ay	Konsantrasyonlar (ng/g)										
		PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180	PCB 118	Toplam PCB	4,4'-DDE	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT	Toplam DDT
İ1	1	5.76	*	*	*	*	5.76	22.23	*	*	*	22.23
	2	*	*	*	*	16.61	16.61	17.46	*	*	*	17.46
	3	6.10	*	*	*	*	6.10	8.95	*	*	*	8.95
	4	24.25	*	*	*	*	24.25	38.31	*	*	67.36	105.67
	5		*	3.46	*	*	3.46	63.08	*	*	*	63.08
	6	6.18	*	*	*	*	6.18	19.46	*	*	*	19.46
	7	6.69	*	3.15	*	*	9.84	29.88	*	*	*	29.88
	8	8.38	*	*	*	*	8.38	12.07	*	*	*	12.07
	9	*	*	*	*	*	*	22.13	*	*	*	22.13
	10	*	*	*	*	*	*	35.08	*	*	*	35.08
	11	*	*	*	*	*	*	30.24	*	*	*	30.24
	12	14.06	*	*	*	*	14.06	64.96	*	*	26.91	91.87

Tablo 2b. KOK tespit edilen sediment örneklerinin alındıkları aylar ve tespit edilen miktarları
Table 2b. POP detected sediment samples, collected months and their concentrations

İstasyon	Ay	Konsantrasyonlar (ng/g)											
		PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180	PCB 118	Toplam PCB	4,4'-DDE	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT	Toplam DDT	
İ2	1	7.25	*	*	*	*	7.25	8.63	*	*	*	8.63	
	2		*	5.71	*	*	5.71	35.49	*	*	*	35.49	
	3	5.07	*	*	*	*	5.07	11.67	*	*	*	11.67	
	4	10.64	*	*	*	*	10.64	17.44	*	*	*	17.44	
	5	10.04	*	*	*	*	10.04	6.39	*	*	*	6.39	
	8	*	*	*	*	*	0.00		*	*	*	0.00	
	9	6.96	*	*	*	*	6.96	6.56	*	*	*	6.56	
	10	*	*	4.00	*	*	4.00	29.51	*	*	*	29.51	
	11	7.39	*	*	*	*	7.39	21.01	20.01	*	*	41.02	
	12	*	*	*	*	*	0.00	19.10	*	*	*	19.10	
	İ3	1	9.87	*	5.42	*	*	15.28	17.53	*	*	*	17.53
		2	6.65	*	*	*	*	6.65	51.72	*	*	11.57	63.29
3		*	*	3.11	*	*	3.11	48.67	*	*	*	48.67	
4		14.64	*	*	*	*	14.64	116.09	33.24	*	59.08	208.41	
5		7.55	*	3.77	*	*	11.32	581.74	64.17	69.09	*	715.00	
6		8.88	*	6.97	*	*	15.85	19.14	*	*	*	19.14	
7		12.51	*	*	*	*	12.51	242.58	41.18	56.39	*	340.16	
8		*	*	*	*	*	0.00	15.79	*	*	84.70	100.49	
9		10.31	*	*	*	*	10.31	16.66	*	*	56.98	73.64	
10		*	*	*	*	*	0.00	67.13	9.22	*	85.40	161.75	
11		7.32	*	6.72	*	*	14.04	87.72	*	*	*	87.72	
12		*	*	*	*	*	0.00	62.46	*	*	*	62.46	
İ4	1	7.54	*	*	*	*	7.54	20.96	*	*	*	20.96	
	2	*	6.19	8.51	*	*	14.70	30.02	*	*	66.21	96.23	
	3	7.00	10.77	11.18	*	*	28.96	19.77	*	*	*	19.77	
	4	11.25	*	5.10	*	*	16.35	36.89	12.52	*	*	49.41	
	5	*	6.33	7.26	*	*	13.59	28.63	*	*	*	28.63	
	6	12.47	11.48	16.39	5.63	*	45.98	54.05	*	*	65.44	119.49	
	7	*	*	5.08	*	*	5.08	35.19	*	*	*	35.19	
	8	8.03	16.56	17.69	7.69	7.52	57.50	34.70	*	*	36.13	70.83	
	9	11.82	*	4.53	*	*	16.36	17.33	*	*	*	17.33	
	10	*	6.29	9.91	*	*	16.20	24.32	*	*	*	24.32	
	11	12.78	*	3.73	*	*	16.52	39.21	*	*	*	39.21	
	12	129.67	15.28	18.59	6.94	*	170.47	75.28	*	*	20.64	95.92	
İ5	1	*	*	*	*	*	0.00	20.69	*	*	*	20.69	
	2	6.18	*	*	*	*	6.18	8.35	*	*	*	8.35	
	3	*	*	*	*	*	0.00	5.70	*	*	*	5.70	
	4	14.44	*	*	*	*	14.44	10.24	*	*	*	10.24	
	5	12.75	*	*	*	*	12.75	14.18	*	*	*	14.18	
	6	8.39	*	*	*	*	8.39	191.61	16.49	*	*	208.10	
	7	*	*	6.27	*	*	6.27	31.46	*	*	*	31.46	
	8	6.24	*	*	*	*	6.24	10.67	*	*	*	10.67	
	9	10.76	*	*	*	*	10.76	12.67	*	*	*	12.67	
	10	*	*	*	*	*	0.00	17.88	*	*	36.28	54.16	
	11	9.04	*	*	*	*	9.04	7.21	*	*	*	7.21	
	12	11.90	*	*	*	*	11.90	15.57	*	*	*	15.57	

Hem su hem de sediment örneklerinde en sık karşılaşılan OCP'nin 4,4'-DDE olduğu gözlenmiştir. Kullanımı sonrası ekosisteme karışan 4,4'-DDT'nin deklorinasyona uğrayarak 4,4'-DDE'ye dönüştüğü ve bunun uzun zaman alan bir süreç olduğu bildirilmiştir (Aguilar 1984). Tespit edilen DDT/DDE oranının ise DDT'nin kullanım zamanının belirlenmesi için önemli bir araç olduğu belirtilmiştir (Noel ve ark. 2018). Aynı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde tespit edilen DDT miktarlarının DDE miktarlarından düşük olması DDT birikiminin yakın zamanda olmadığını işaret etmektedir. Su örneklerinde DDT tespit edilemeyip sadece 4,4'-DDE bulunması da bunu destekler niteliktedir. İngiltere, Hindistan ve Çin'de yapılan benzer çalışmalarda, tespit edilen toplam PCB ve OCP konsantrasyonlarının, buharlaşmaya bağlı olarak yaz mevsiminde arttığı bildirilmiştir (Meharg ve ark. 2003, Malik ve ark. 2006, You ve ark. 2011). Mevcut çalışmada toplam PCB ve 4,4'-DDE konsantrasyonlarının en yüksek seviyelerine Ağustos ayında çıkması belirtilen çalışmalardaki sonuçlarla uyumludur.

Örneklerin toplandığı İ3 öncesindeki alan geniş tarım arazilerinin bulunduğu bir bölgedir. Yasaklanmasına kadarki dönemde tarım zararlılarıyla mücadele amacıyla DDT'nin yaygın olarak kullanılmış olması bu istasyondan alınan sediment örneklerindeki DDT türevlerinin konsantrasyonlarının diğer istasyonlara göre yüksek çıkmasını açıklar niteliktedir. Bir sonraki istasyon olan İ4'ten alınan sediment örneklerinde PCB konsantrasyonunun yüksek çıkmasının, nehir üzerinde bu istasyondan önce yer alan Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu (MKE)'na ait barut ve silah fabrikalarından PCB salınımına bağlı olabileceğini düşündürmektedir. Bunun doğrulanabilmesi için bu fabrikaların nehre açılan atık su deşarjlarından örnek alınarak incelenmesinin yararlı olacağı değerlendirilmektedir. Kirlilik kaynaklarının kesin olarak ortaya konulabilmesinin uygun atık su arıtma sistemlerinin kullanılarak nehre taşınan kirlenici madde miktarının azaltılmasında faydalı olabileceği düşünülmektedir.

SONUÇ

Mevcut çalışmada Kızılırmak Nehri üzerinde seçilen 5 farklı istasyondan toplanan 60'şar su ve sediment örneğinde KOK konsantrasyonu ve mevsimlere göre değişimi araştırılmıştır. Örneklerde en sık 4,4'-DDE ve PCB101 tespit edilmiştir. Su örneklerinde mevsimsel farklılıklar öne çıkarken sediment örneklerinde istasyonlar arasındaki farklılık dikkat çekmektedir. Geniş bir alanı sulayan Kızılırmak Nehri'ndeki KOK kalıntılarının miktarlarının düzenli olarak takip edilmesinin çevre ve sağlık açısından oluşabilecek risklerin yönetilebilmesi açısından gerekli olduğu düşünülmektedir.

- Aguilar A.** Relationship of DDE/ΣDDT in marine mammals to the chronology of DDT input into the ecosystem. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 1984; 41(6): 840-844.
- Carpenter DO.** Health effects of persistent organic pollutants: the challenge for the Pacific Basin and for the world. *Reviews on Environmental Health*. 2011; 26(1): 61-9.
- GoogleMaps**
<https://www.google.com/maps/@39.8397519,33.4605956,12.25z> (19.08.2019).
- Kelly BC, Ikonomou MG, Blair JD, Morin AE, Gobas FAPC.** Food web-specific biomagnification of persistent organic pollutants. *Science*. 2007; 317(5835): 236-239.
- Kuzukiran O, Yurdakok-Dikmen B, Sevin S, Sireli UT, Iplikcioglu-Cil G, Filazi A.** Determination of selected endocrine disruptors in organic, free-range, and battery-produced hen eggs and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018; 25(35): 35376-35386.
- Kuzukiran O, Yurdakok-Dikmen B, Totan FE, Celik C, Orhan EC, Bilir EK, Kara E, Filazi A.** Analytical method development and validation for some persistent organic pollutants in water and sediments by gas chromatography mass spectrometry. *International Journal of Environmental Research*. 2016; 10(3): 401-410.
- Magnusson B, Ornemark U.** The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. 2014; 57.
- Malik A, Ojha P, Singh KP.** Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India)-a tributary of the Ganges River. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2009; 148(1-4): 421-435.
- Meharg AA, Wright J, Leeks GJL, Wass PD, Owens PN, Walling DE, Osborn D.** PCB congener dynamics in a heavily industrialized river catchment. *Science of the total environment*. 2003; 314: 439-450.
- Noël M, Loseto LL, Stern G.** Legacy contaminants in the eastern Beaufort Sea beluga whales (*Delphinapterus leucas*): are temporal trends reflecting regulations?. *Arctic Science*. 2018; 4(3): 373-387.
- R Core Team (2014).** R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <http://www.R-project.org/> Erişim tarihi: 22.09.2019.
- Ren X, Zeng G, Tang L, Wang J, Wan J, Liu Y, Yu J, Yi H, Ye S, Deng R.** Sorption, transport and biodegradation—an insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of the Total Environment*. 2018; 610: 1154-1163.
- Sousa JC, Ribeiro AR, Barbosa MO, Pereira MFR, Silva AMT.** A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*. 2018; 344: 146-162.
- Sun P, Backus S, Blanchard P, Hites RA.** Temporal and spatial trends of organochlorine pesticides in Great Lakes precipitation. *Environmental Science and Technology*. 2006; 40: 2135-2141.
- WHO.** https://www.who.int/foodsafety/areas_work/chemical-risks/pops/en/; Erişim tarihi: 22.09.2019.
- You H, Ding J, Zhao XS, Li YF, Liu LY, Ma WL, Qi H, Shen, JM.** Spatial and seasonal variation of polychlorinated biphenyls in Songhua River, China. *Environmental geochemistry and health*. 2011; 33(3): 291-299.