KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İZMİT KÖRFEZİ BİYOTA VE SEDİMENT ÖRNEKLERİNDE PCDD/F DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS

Bircan TELLİ

Anabilim Dalı : Biyoloji

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Halim Aytekin ERGÜL

KOCAELİ, 2011

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İZMİT KÖRFEZİ BİYOTA VE SEDİMENT ÖRNEKLERİNDE PCDD/F DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bircan Telli

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 OCAK 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 28 ŞUBAT 2011

Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. Halim Aytekin ERGÜL
(.....)

Üye
Doç.Dr. Aykan KARADEMİR
(.....)

Üye
Yrd.Doç.Dr. Mehmet İŞLEYEN
(.....)

KOCAELİ, 2011

ÖNSÖZ

İzmit Körfezi'nin Doğu, Merkez ve Batı Basenlerinden alınan sediment ve biyota numunelerindeki dioksin miktarlarının belirlenmesi için yapılan bu çalışmayı üstlenerek çalışmamı yürüttüğüm zaman içerisinde yardımlarını benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Halim Aytekin Ergül'e çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans sürecim boyunca, her zaman bir parçası olduğum ve olacağım büyük ailem Fen–Edebiyat Fakülte'si Biyoloji Bölümü, Bölüm Başkan'ı Prof. Dr. Fazıl Özen'e ve değerli hocalarım, Yrd. Doç. Dr. Özlem Dalgıç Aksoy, Yrd. Doç. Dr. Fevzi Uçkan, Dr. Sevgi Türker, Dr. Yonca Yüzügüllü ve Dr. Canan Sevimli Gür'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm bu süre boyunca her zaman yanımda olan arkadaşlarım, Ahmet Küçük, Serdar Aksan, Rabia Özbek, Yaprak Karabulut, Arda Acemi, Candan Yılmaz, Zuhal Öztürk, İpek Haftacı, Sevcan Kuleli, Tuba Erbulucu, ve Betül Çayır'a özellikle tüm zorlu çalışma şartları sırasında, 2.5 sene boyunca yan yana çalıştığım Mine Terzi'ye en içten şekilde teşekkürü bir borç bilirim.

Yine tez çalışmam sırasında bana yardımcı olan bilgisini ve desteğini esirgemeyen Çevre Mühendisli'ği Çevre Teknolojileri Ana Bilim Dalı Başkanı, Doç. Dr. Aykan Karademir ve Çevre Bilimleri Ana Bilim Dalı'nda Uzman Dr. Seda Aslan Kılavuz'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK-ÇAYDAG 107Y261, Kocaeli Üniversitesi-BAP 2008/017 ve 2009/032 Nolu Projelerle maddi olarak desteklenmiştir.

Son olarak, her zaman varlıklarını yanımda hissettiğim her anlamda bana destek olan, başta annem Sündüs Telli olmak üzere kardeşlerim Aycan Telli, Eyüp Telli ve Nurcan Kuş'a ve tabiki Elif Yıldız ve Ülkü Şahin'e sonsuz teşekkür ederim.

Bircan Telli

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER vii
ÖZET x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
1.1. Poliklorlu Dibenzo-p-Dioksin ve Dibenzofuranlar'ın Genel Yapıları 4
1.2. PCDD/F Bileşiklerinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri 6
1.2.1. PCDD/F bileşenlerinin çözünürlükleri 7
1.2.2. PCDD/F bileşiklerinin buhar basınçları 8
1.2.3. PCDD/F bileşikleri için Henry sabitleri 9
1.2.4. PCDD/F bilesikleri için oktanol/su bölümlenme katsayısı (K_{ow}) 10
1.2.5. PCDD/F bileşikleri için organik karbon bölümlenme katsayısı (K_{oc}) 11
1.2.6. PCDD/F bileşiklerinin fotolozi 12
1.3. Dioksin/Furan için Toksisite Denklik Faktörü 13
1.4. Dioksin ve Furanların Kısa Tarihi 14
1.5. Dioksin Oluşumu 15
1.6. Dioksin Kaynakları 18
1.6.1.Kentsel katı atıkların ve kimyasal katı/sıvı atıkların yakılması sonucu; 21
1.6.2. Kâğıtların ağartılması sırasında 21
1.6.3.Otomobil ekzoslarında 22
1.6.4.Metal sanayi 22
1.6.5.Medikal malzemler ve kozmetik ürünlerinde dioksin 22
1.7. PCDD/F'lerin Bulaşma ve Toksisite Özellikleri 24
1.8. Parçalanma Mekanizmaları 26
1.9. Dioksin/Furan Besin Zincirine Nasıl Girer? 28
1.10. PCDD/F Bileşenlerinin Analizi ve Çevresel Örneklerdeki Konsantrasyonu 29
1.10.1. Havadaki PCDD/F konsantrasyonları 29
1.10.2. Toprak ve sedimentte PCDD/F konsantrasyonları 31
1.10.3. Gıdada dioksin 36
1.10.4 Balıklar 37
1.10.5. Midyede PCDD/F konsantrasyonu 39
1.11. Dioksinlerin Toksikokinetikleri 40
1.11.1. Emilim 40
1.11.2. Dağılım 41
1.11.3 Metabolizma 41
1.11.4. Atılım 42
1.12. Dioksinlerin Zehir Etkileri 42
1.12.1. Akut toksitite 43
1.12.2. Subkronik ve kronik toksitite 44
1.13. Araştırmada Kullanılan Mytilus galloprovicialis 'in Genel Özellikleri ve Sistematikteki Yeri 45

1.13.1. Mytilus galloprovincialis genel özellikleri 45
1.4. Araştırmada Kullanılan Balıkların Genel Özellikleri ve Sistematikteki Yeri 46
1.4.1. Mugil cephalus (Linnaeus, 1758) (Has Kefal) 46
1.4.1.1. Sistematikteki yeri 46
1.4.1.2. Ekolojik özellikleri 46
1.4.1.3. Biyolojik özellikleri 47
1.4.2. Scomber japonicus (Houttuyn, 1782) (Kolyoz) 48
1.4.2.1. Sistematikteki yeri 48
1.4.2.2. Ekolojik özellikleri 48
1.4.2.3 Biyolojik özelikleri 49
1.4.2.4. Üremeleri 49
1.4.3. Mullus surmuletus (Linnaeus, 1758 (Tekir) 49
1.4.3.1. Sistematikteki yeri 49
1.4.3.2. Ekolojik özellikleri 50
1.4.3.3. Biyolojik özellikleri 50
1.4.3.4. Üremeleri 51
1.4.4. Merlangius merlangus (Linnaeus, 1758) (Mezgit) 51
1.4.4.1. Sistematikteki yeri 51
1.4.4.2. Ekolojik özellikleri 51
1.4.4.3. Biyolojik özellikleri 52
1.4.4.4. Üremeleri 52
1.4.5. Gaidropsarus mediterraneus (Linnaeus, 1758) (Gelincik) 53
1.4.5.1. Sistematikteki yeri 53
1.4.5.2. Ekolojik özellikleri 53
1.4.5.3. Biyolojik özellikleri 53
1.4.5.4. Üremeleri 54
1.4.6. Scorpaena porcus (Linneaus, 1758) (İskorpit) 54
1.4.6.1. Sistematikteki yeri 54
1.4.6.2. Ekolojik özellikleri 54
1.4.6.3. Biyolojik özellikleri 54
1.4.6.4. Üremeleri 55
1.4.7. Solea solea (Linnaeus, 1758) (Dil Balığı) 55
1.4.7.1. Sistematikteki yeri 55
1.4.7.2. Ekolojik özellikleri 56
1.4.7.3. Biyolojik özellikleri 56
1.4.7.4. Üremeleri 57
BÖLÜM 2. MALZEME VE YÖNTEM 58
2.1. Çalışma Alanı 58
2.2. Numunelerin Toplanması ve Analize Kadar Saklanması 64
2.2.1. Sediment ve dip sedimenti numunelerin alınması ve saklanması 64
2.2.2. Midye örneklerinin alınması ve saklanması 65
2.2.3. Balık örneklerinin toplanması ve saklanması 66
2.3. Girişimlerin Engellenmesi İçin Kullanılacak Olan Cam Malzemelerin Temizlenmesi 67
2.4. Metotta Kullanılacak Olan Çözeltilerin Hazırlanması 68
2.5.1. Sediment numunelerinin ekstraksiyon için hazırlanması ve ekstraksiyonu 69

2.5.2. Midye ve balık numunelerinin ekstraksiyon için hazırlanması ve ekstraksiyonu 69
2.6. Ekstraktın Ayırma Öncesi Yoğunlaştırılması 70
2.7. Numune Ekstraktının Asit -Baz ile Yıkanması 70
2.7. 1. Sediment numunelerinin asidik silika jel ile ayırma işlemi 70
2.7.2. Midye ve balık numunelerinin asit-baz ile yıkanması 70
2.8. Clean up Uygulaması 71
2.8.1. Silika jel clean up işlemi 71
2.8.2. Karbon clean up işlemi 72
2.9. Son Konsantrasyon İşlemi 72
2.10. Çevresel Örneklerin PCDD/F Analizinde GC/MS Koşulları 73
BÖLÜM 3. BULGULAR ve TARTIŞMA 82
3.1. Sediment Örneklerine Ait Bulgular 82
3.2. Hersek, Hereke, Sekapark'tan Alınan Midyelere Ait Bulgular 97
3.3. Balık Numunelerine Ait Bulgular 107
BÖLÜM 4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME 110
KAYNAKLAR 115
EKLER 132
ÖZGEÇMİŞ 139

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: 2, 3, 7, 8- tetraklorodibenzo – p – dioksin (TCDD) 4
Şekil 1.2: PCDD, PCDF ve PCB'lerin genel yapıları 5
Şekil 1.3: Emisyon kaynaklarından insanlara PCDD ve PCDF'lerin en önemli taşınma yolları 20
Şekil 1.4: PCDD/F bileşiklerinin doğadaki taşınımı 25
Şekil 1.5: *Mytilus galloprovincialis* genel görünüşü 45
Şekil 1.6: *Mugil cephalus* genel görünüşü 47
Şekil 1.7: *Scomber japonicus* genel görünüşü 49
Şekil 1.8: *Mullus surmuletus* genel görünüşü 50
Şekil 1.9: *Merlangius merlangus* genel görünüşü 52
Şekil 1.10: *Gaidropsarus mediterraneus* genel görünüşü 53
Şekil 1.11: *Scorpaena porcus* genel görünüşü 55
Şekil 1.12: *Solea solea* genel görünüşü 57
Şekil 2.1 Dilovası'nda sediment örneği alınan alan 60
Şekil 2.2: Dip sedimenti alınan noktalar 61
Şekil 2.3: *Mytilus galloprovincialis* örneklerinin alındığı noktalar 63
Şekil 2.4: Sediment Trap'in genel görünüş 65
Şekil 2.5: 1 pg μl^{-1} PCDD/F standart solüsyonunda konjenerlere ait GC-NCI-MS kromotogramı (a=TCDF; b=1,2,3,7,8 PCDF; 2,3,4,7,8 PCDF, 1,2,37,8 PCDD; c=2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8 HxCDF, 1,2,3,6,7,8 HxCDD; 1,2,3,4,7,8-1,2,3,6,7,8 HxCDF; 1,2,3,7,8,9 HxCDD; d= 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8,9 HpCDD; e=OCDD, OCDF) 77
Şekil 2.6: 10 pg μl^{-1} PCDD/F standart solüsyonunda konjenerlere ait GC-NCI-MS kromotogramı 79
Şekil 3.1: Dilderesi sediment örneklerindeki Σ PCDD/F konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi (a=2008; b=2009; c=2010) 83
Şekil 3.2: Dip sediment örneklerindeki Σ PCDD/F konsantrasyonunun istasyonlara göre değişimi 84
Şekil 3.3: Dip sedimentlerine ait gradiyen harita 89
Şekil 3.4: Sekapark'tan alınan midye örneklerinde Σ PCDD/F miktarının zamana bağlı değişimi 98
Şekil 3.5: Hersek'ten alınan midye örneklerinde Σ PCDD/F miktarının zamana bağlı değişimi 98
Şekil 3.6: Hereke'den alınan midye örneklerinde Σ PCDD/F miktarının zamana bağlı değişimi 99
Şekil 3.7: Vinsan-Seka-Plajyolu; Eskihisar, Değirmendere ve Hereke-Tevşancıl-Tüpraş'tan alınan midye örneklerinde 2008 yılına ait Σ PCDD/F miktarının değişimi 99
Şekil 3.8: Balık numunelerine ait konjener profili 107

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1: Dioksin bileşiklerinin klor sayıları, homolog isimleri ve her bir homolog grubuna ait konjener sayıları 5
Tablo 1.2: Bazı PCDD konjenerlerinin sudaki çözünürlükleri 7
Tablo 1.3: 2,3,7,8-TCDD konjenerinin çeşitli çözücü maddeler içerisindeki çözünürlüğü 7
Tablo 1.4: Bazı PCDD/F bilesiklerinin 25 °C deki buhar basınçları 8
Tablo 1.5: Sıcaklığa bağlı sıvı buhar basıncının kirsof denkleminden hesaplanmasında kullanılan sabitlerin 17 PCDD/F konjeneri için aldığı değerler 9
Tablo 1. 6: 17 adet 2, 3,7,8 substientli dioksin izomeri için Henry sabitleri 10
Tablo 1.7: 17 adet 2,3,7,8 substientli dioksin izomeri için K_{ow} değerleri..... 11
Tablo 1.8: 17 adet 2,3,7,8 substientli dioksin izomeri için K_{oc} değerleri..... 12
Tablo 1.9: 17 adet 2,3,7,8 substientli dioksin izomerinin temiz bitki yüzeyleri için saptanmış fotolitik yarılanma ömürleri 13
Tablo 1.10: Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) insanlar ve memeliler için belirlediği Toksisite Denklik Faktörleri 14
Tablo 1.11: Emisyon kaynakları ve oranları 23
Tablo 1.12: Avrupa'da seçilen bazı ülkelerin atmosferik PCDD/F seviyelerinin karşılaştırılması 31
Tablo 1.13: Topraklardaki PCDD/F konsantrasyonları 33
Tablo 1.14: Avrupa Birliğine üye ülkelerdeki bazı gıda gruplarında ölçülen PCDD/Fkonsantrasyonu..... 37
Tablo 1.15 Çesitli ülkelerde insan yağ dokusunda PCDD/PCDF seviyesi..... 44
Tablo 1.16 Çesitli ülkelerde insan kanında CDD/CDF seviyesi..... 44
Tablo 2.1: PCDD/F analizinde kullanılan midyelere ait boy ve yaş et ağırlıkları 66
Tablo 2.2: PCDD/F analizinde kullanılan balıklara ait uzunluk ve yaş et ağırlık ölçümleri 67
Tablo 2.3: PCDD/F'lerin analizinde kullanılan cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler..... 74
Tablo 3.1: Dip sedimenti örneklerine ait PCDD/F değerleri 89
Tablo 3.1: Dip sedimenti örneklerine ait PCDD/F değerleri 90
Tablo 3.3: Sekapark'tan alınan midye örneklerine ait PCDD/F konsantrasyonları. 103
Tablo 3.5: Hereke'den alınan midye örneklerine ait PCDD/F konsantrasyonları ... 105
Tablo 3.6: Vinsan-Seka-Plajyolu; Eskihisar, Değirmendere ve Hereke-Tevşancıl-Tüpraş'tan alınan midye örneklerinde ait PCDD/F konsantrasyonları .. 106

SİMGELER

A	: Kromatogramda her bir konjenere ait pik alanı
A	: Kromatografi kolonu faz kesiti
A_o	: Uzunluk birimi (Angstrom)
a	: İvme (cm/sn^2)
C	: Konsantrasyon
CDI	: Kronik günlük alım degeri ($mg.kg^{-1}.gün^{-1}$)
Da	: Dalton kütle birimi (1.665402×10^{-27} kg ± 0.59 ppm)
eV	: Enerji birimi (elektronVolt)
F_a	: Kromatografik hesaplamalar için düzeltme faktörü, (birimsiz)
F_e	: Gazın kromatografi çıkısındaki saniyedeki hızı (m/sn)
f	: Kromatografi kolonunda tabak kesri
$g_ı$	: Enjeksiyonu yapılan madde miktarı, (mikrolitre)
H	: Henry sabiti, ($atm.m^3.mol^{-1}$)
H	: Tabak teorisi için tabak kalınlığı
h	: Pik yüksekligi
K	: Kromatografi kolonu içerisindeki dagılma katsayısı, (birimsiz)
K_{oc}	: Organik karbon bölümlenme katsayısı , ($ml.g^{-1}$)
K_{ow}	: Oktanol/su bölümlenme katsayısı, (birimsiz)
k_1	: Alıkonma faktörü, (birimsiz)
l	: Kromatografi kolonunun boyu, (m)
LD_{50}	: Deneklerin yarısının ölümüne neden olan konsantrasyon seviyesi
MEB	: Milli Eğitim Bakanlığı
MEGEP	: Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Geliştirilmesi Projesi
m	: Kütle (kilogram)
m/z	: İyonlara ait kütle-yük oranı (thomson)
P	: Basınç, (torr)
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
ppt	: Trilyonda bir kısım
ppq	: Katrilyonda bir kısım
R	: Kütle çözünürlügü,
Rf	: Kolonda alıkonma faktörü, (birimsiz)
RfD	: Referans doz (pg/kg.gün)
RRT	: Bagıl alıkonma zamanı, (birimsiz)
RRF	: Bagıl tepki faktörü, (birimsiz)
RSD	: Bagıl standart sapma, (birimsiz)
RSD	: Kanser için risk spesifik doz (pg/kg.gün)
RT	: Alıkonma zamanı, (dakika)
r	: Kromatografi kolonunda tabak sayısı
TDI	: Tolare edilebilir günlük alım degeri (pg/kg.gün)
TEF	: Toksik esdegerlik faktörü
TEQ	: Toksik esdegerlik degeri
t_0	: Ölü zaman, (dakika)
t_R	: Alıkonma zamanı, (dakika)

$_r$: Düzeltilmis alıkonma zamanı, (dakika)
$t_{1/2}$: Yarılanma ömrü
V : Kromatografide kullanılan toplam çözücü hacmi (ml)
Vg : Kolonda alıkonmayan gazın hacmi (ml)
Vh : Kolon tabak hacmi (ml)
V_0 : Ölü hacim (ml)
Vr : Alıkonma hacmi (ml)
Vr_0 : Düzeltilmis alıkonma hacmi (ml)
U : Atomik kütle birimi (1.665402×10^{-27} kg ± 0.59 ppm)
W : Pik genisligi
Y : Zaman birimi (yıl)
α : Maddelerin kolonda dağılma oranı, (birimsiz)
M_i : i bileseni için bindirme derecesi
İc : Isı kapasitesi degisimi, ($J/mol^{-1} K^{-1}$)
İH : Entalpi degisimi, (kJ/mol^{-1})
İm : Spektrumdaki çözümlenebilir iki pikin kütle farkı
$İc_p$: Isı kapasitesi degisimi

Alt indisler

k : k. sıradaki bilesen
l : sıvı
m : erime noktası
n : n. sıradaki bilesen
s : katı
vap : buharlasma

Kısaltmalar

AED : Atomik Emisyon Dedektörü
AHH : Arilhidrokarbon Hidroksilaz
AhR : Arilhidrokarbon Reseptörü
ATSDR : Agency for Toxic Substances and Diseases Registry (Toksik Maddeler ve Hastalıklar Bürosu)
CB : Klorlu Benzenler
CI : Kimyasal İyonizasyon
CP : Klorlu Fenoller
DNA : Deoksiribonükleikasit
EC : European Commission (Avrupa Komisyonu)
GC : Gaz Kromatografisi
GC/MS : Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi
HRGC : Yüksek Çözünürlüklü Gaz Kromatografisi
HRMS : Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
HRGC/LRMS : Yüksek Çözünürlüklü Gaz Kromatografisi/Düsük Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
HRGC/HRMS : Yüksek Çözünürlüklü Gaz Kromatografisi/Yüksek çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
HxCDD/F : Hekza klorlu dibenzo-p-dioksin ve furan bilesikleri
HpCDD/F : Hepta klorlu dibenzo-p-dioksin ve furan bilesikleri
IARC : Uluslar arası Kanser Arastırma Ajansı
IPCS : International Programme on Chemical Safety
LC : Sıvı Kromatografisi
LRMS : Düsük Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
MS : Kütle Spektrometresi
NCI : Negatif Kimyasal İyonizasyon

OCDD/F	: Okta klorlu dibenzo-p-dioksin ve furan bilesikleri
PAH	: Poliaromatik Hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu bifeniller
PCDDs	: Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler
PCDFs	: Poliklorlu dibenzofuranlar
PCDD/F	: Penta klorlu dibenzo-p-dioksin ve furan bilesikleri
PCDD/Fs	: Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve Furanlar
PCI	: Pozitif Kimyasal İyonizasyon
PVC	: Polivinilklorür
SIM	: Selected Ion Monitoring
TCDD/F	: Tetra klorlu dibenzo-p-dioksin ve furan bilesikleri
UV	: Ultraviyole radyasyon
US EPA	: United States Environmental Protection Agency (Amerikan Çevre Koruma Örgütü)
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

İZMİT KÖRFEZİ BİYOTA VE SEDİMENT ÖRNEKLERİNDE PCDD/F DÜZEYLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Bircan TELLİ

Anahtar Kelimeler: İzmit Körfezi, PCDD/F, Sediment, Midye, Balık, Bivalvia

Özet: Bu çalışma Marmara Denizi'nin doğusunda yer alan İzmit Körfezi'nde gerçekleştirilmiştir. Sediment numuneleri, İzmit Körfezi'nin Doğu, Merkez ve Batı Basenleri'nden ve Dilovası, midye numuneleri Sekapark, Hersek ve Hereke'den, balık numuneleri ise Ereğli ve Marina'dan toplanmıştır. Ekstraksiyon, clean-up ve son konsantrasyon işlemlerinin ardından GC/MS ile analiz edilmiştir.

Dip sedimentleri için PCDD/F konsantrasyonları, 4.75-1719.751 $pg.g^{-1}$ kuru ağırlık arasında bulunmuştur. Üst ve alt limit değerler ise 0.5-95.54/0-95.34 pg TEQ/g^{-1} kuru ağırlık. Dilderesi'nden alınan sediment numuneleri için ise, üst ve alt limit değerler 0.29-130.43/0-129.605 pg TEQ/g^{-1} kuru ağırlık olarak hesaplanmıştır. Midyeler için PCDD/F konsantrasyonları, 0,87-43,47 pg/g^{-1} yaş ağırlık'tır. Sekapark, Hereke ve Hersek istasyonları için, belirlenen üst ve alt limit değerleri 0.24-14.71 / 0-14.45 pg TEQ/g^{-1} yaş ağırlık'tır. Balıklarda sadece 2,3,7,8 TCDF konjeneri bulunmuştur.

THE DETERMINATION LEVELS OF PCDD/F IN BIOTA AND SEDIMENT SAMPLES IN IZMIT BAY

Bircan TELLİ

Keywords: Izmit Bay, PCDD/Fs, Sediment, Mussels, Bivalvia, Fish

Abstract: This study are carried out of the İzmit Bay which is located east of the Marmara Sea. Sediment samples are taken from East, Center and West Basins of İzmit Bay and Dilovası, mussels samples are collected from Sekapark, Hersek, Hereke and fish samples are taken from Marina and Ereğli. After extraction, clean up and final concentration, samples are analyzed in GC/MS.

While PCDD/F concentration are determined between 4.75-1719.751 $pg.g^{-1}$ dry weight, upper end lower bound levels are 0.5-95.54/0-95.34 pg TEQ/ g^{-1} dry weight for deep sediments. Upper and lower bound leves of sediments from Dilovası are determined 0.29-130.43/0-129.605 $pg/TEQ/g^{-1}$ dry weight. PCDD/F concentration are determined between 0,87-43,47 and upper-lower bound levels are detected 0.24-14.71 / 0-14.45 pg/ TEQ/g^{-1} wet weight in mussels which are taken from Sekapark, Hereke, Hersek stations. Only 2,3,7,8 TCDF kongener are found in fish samples.

1. GİRİŞ

"Her madde zehirdir, zehir ile zehir olmayanı ayıran dozdur". Bu söylem, 16. yüzyılda Paracelsus tarafından ortaya konmuş olup halen günümüzde de toksikoloji biliminin en temel yasasıdır (Sarıkaya ve diğ., 2010).

Dioksin; günümüzde bilinen en toksik bileşenlenler sınıfına verilen genel bir isimdir. Klor içeren plastiklerin ve organik kimyasalların üretimleri, küflenmeleri veya yanmaları sırasında meydana gelen klorlu dioksinler ve furanlardır. Bu maddeler, kısaca PVC olarak bilinen polivinil klorür yapısındaki plastik maddelerin veya pestisitlerin üretimleri veya kâğıt ağartma gibi klor içeren maddelerin veya klorun endüstriyel olarak işlenmesi esnasında ortaya çıkan istenmeyen yan ürünlerdir. Dioksinin en toksik formu 2, 3, 7, 8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD)'dir. Dioksin olarak, 75 farklı PCDD ve 135 farklı PCDF bilinmektedir. Kuvvetli lipofilik özellikleri nedeniyle toprak ve çökeltiler tarafından absorbe edilirler. Suda çözünme özellikleri zayıf olduğundan dolayı, yıkımlara karşı oldukça dayanıklı, geniş yayılma alanına sahip, oldukça toksik ve doğada yüksek kararlılıkta bulunurlar. Bu bileşikler, çevrede, atmosferde, bitki ve suda birikim gösterdikleri gibi canlı vücuduna girerek yağ dokuda birikirler. Dioksin ve Furanların ciddi olumsuz etkileri Vietnam Savaşı sırasında bitkileri öldürmek için kullanılan Agent Orange adı verilen bir kimyasal maddenin insanlardaki toksik etkilerinin gözlenmesinden sonra anlaşılmaya başlanmıştır (Çelik, 2008). 1940 ve 1950'lerde PCDD/F'ler ilk olarak endüstriyel üretim sırasında ortaya çıkmıştır. 1960'larda ABD başta olmak üzere birçok devlet dioksin içeren herbisitler kullanmaya başlamıştır. Kobaylar üzerinde yapılan birçok araştırma dioksinlerin kanser yapıcı etkisini ortaya koymuştur. Ancak dioksinin dünya çapında duyulması 10 önemli çevre felaketi arasında yer alan Seveso Felaketi ile olmuştur. 10 Temmuz 1976 yılında İtalya'nın kuzeyinde bulunan kimyasal bir tesiste meydana gelen patlama sonucunda çevreye yayılan dioksin sonucu binlerce insan ve canlı yaşamını kaybetmiştir.

Dioksinin kaynakları ve genel oluşum şekilleri çok farklıdır: Dioksinler yanma sırasında oluşabilirler: Kömür, odun ve petrol türevlerinin, özellikle evsel katı atıkların yakılması, demir-çelik sanayiinde cevherin işlenmesi ve eritilmesi sırasında kullanılan yüksek sıcaklık sonucu açığa çıkarlar. Dioksinler kimyasal üretim ve işleme sırasında oluşabilirler. Dioksin-benzeri yan ürünler klorlu fenoller, poliklorlu bifeniller, fenoksi grubu herbisitler, klorlu benzenler gibi birçok kimyasal maddenin üretimi sırasında dioksinler meydana gelir. Endüstriyel ve evsel atıkların işlenmesi sırasında dioksinler, kağıt hamurunda olduğu gibi dioksin benzeri yan ürünler, doğal olarak oluşan fenolik bileşiklerin klorlanması esnasında açığa çıkabilirler. Su depolama alanlarında da dioksinler meydana gelebilir. Dioksin grubu kimyasallar suda iyi çözünemedikleri ve kalıcı oldukları için, toprakta, sedimentte ve organik maddelerde birikebilir ve daha sonra taşınarak başka su kaynaklarına kolayca bulaşabilirler (Çelik, 2008). Dioksinler, çevre kirliliğine neden oldukları gibi, hava, su ve besin zinciri yoluyla gıdalara da bulaşarak insan sağlığını tehdit etmektedirler. Günümüzde endüstrinin gelişmesi, antropojenik etkiler, evsel atıklar dioksinlerin çevrede yayılımını arttırmakla beraber insan ve hayvan sağlığında immün bozukluklar, klorakne gibi deri rahatsızlıklarına, hormon bozukluklarına ve en önemlisi kansere neden olan olumsuzluklar meydana getirmektedir. Bu nedenle dioksin bileşiğinin oluşması, kaynakları, toksikokinetiklerinin bilinmesi ve sağlık risklerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışma Marmara Denizi'nin güneydoğusunda yer alan İzmit Körfezi'nde gerçekleştirilmiştir. İzmit, son yıllarda hızlı endüstrileşme ve yerleşmenin etkisi altında kalmıştır. Geçtiğimiz yüzyılın son yarısından itibaren İzmit ve çevresi çok yoğun endüstrileşme sürecine girmiştir. Ulaşım, İstanbul'a yakınlık, atıklar için deniz ve akarsuların bulunması ve yeraltı suyu bolluğu bu yoğunluğa neden olan etmenler arasında sayılabilir. Kocaeli Sanayi Odasına bağlı yaklaşık 2200 sanayi kuruluşu faaliyetini ürdürmektedir. Sanayi kuruluşları ağırlıklı olarak Gebze, İzmit ve Körfez ilçelerinde toplanmıştır. 2009 yılı verilerine göre ise, 500 büyük sanayi kuruluşunun 82'si Kocaeli'nde yer almaktadır. Kocaeli'nde 7'si aktif olmak üzere 13 adet organize sanayi bölgesi, 2 adet serbest bölge ve 3 teknopark bulunmaktadır (URL 1).

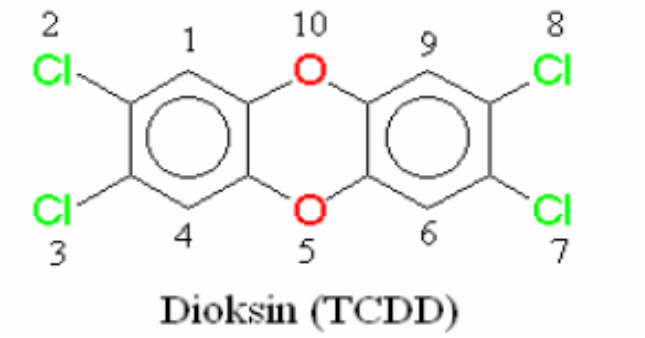
Körfezin batimetrik yapısı incelendiğinde İzmit Körfezi, Marmara Denizi'nde yer alan diğer körfezler arasında en derini olup, 50 km uzunluğunda ve birbirinden iki dar geçit ile ayrılmış, üç küçük basenden oluşmuştur. Doğuda yer alan basenin dip sınırları 10 ile 30 km arasında değişen derinliklere sahiptir. Doğuda yer alan basen, ortadaki basen ile 2 km genişliğinde bir boğaz ile birleşir. Ortada yer alan basen körfezdeki en büyük basen olup (170 km^2) derinlikler çok değişkendir. Kuzey kıyıda derinlik hemen hemen 50 m' ye kadar ulaşmakta ve güney kıyıya daha yakın olan iki çukura doğru derinleşmektedir. Güney kıyılar ise daha dik bir eğim ile şekillenmiştir. Doğu-batı uzanımlı iki çukur 160 ve 200 m derinliktedir. Orta basen ve batı baseni Yalakdere deltasının (Dilburnu) hızla büyümesi sonucu oluşan, dar ve yaklaşık 50 m derinlikteki bir boğaz ile birbirlerine bağlanırlar. Yaklaşık 100 km^2 lik bir alana sahip olan batı baseni ise Marmara Denizi'nin derin sularına doğru açılır. Burada derinlik ortalama 50 m olup hızla 200 m ye kadar derinleşmektedir (Özturan ve diğ., 2005).

Dilovası, İzmit Körfezi'nin kuzeyinde yer almaktadır. 2009 yılı nüfus kayıtlarına göre bölgede 44.258 kişi yaşamaktadır. 1980'den sonra Dilovası'nda fabrikaların artmasıyla birlikte nüfus da hızla artmıştır. Dilovası ilçesinde 5 adet Organize Sanayi Bölgesi ve 1 adet Sanayi Sitesi yer almaktadır. Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde 193 sanayi kuruluşu faaliyet göstermektedir. Sanayi kuruluşlarından bazıları Türkiyenin en büyük sanayi kuruluşları arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Uluslararası birçok markanın da üretim yeri Dilovası' dır (URL 10).

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve dibenzofuranların, fiziksel ve kimyasal özellikleri, oluşum mekanizmaları ve olası kaynakları, parçalanma mekanizmaları, bulaşma ve toksisiteleri, dioksinlerin çevresel örneklerdeki konsantrasyonu ve çalışma sırasında kullanılan numunelerin özelliklerine dair bilgiler çalışmanın ilk bölümünde, analizde kullanılan metot ve malzemeler çalışmanın ikinci bölümünde, çalışmanın sonunda elde edilen bulgular ve literatürle karşılaştırlması üçüncü bölümde ve sonuçların değerlendirilmesi çalışmanın son bölümü olan dördüncü bölümde verilmiştir.

1.1. Poliklorlu Dibenzo-p-Dioksin ve Dibenzofuranlar'ın Genel Yapıları

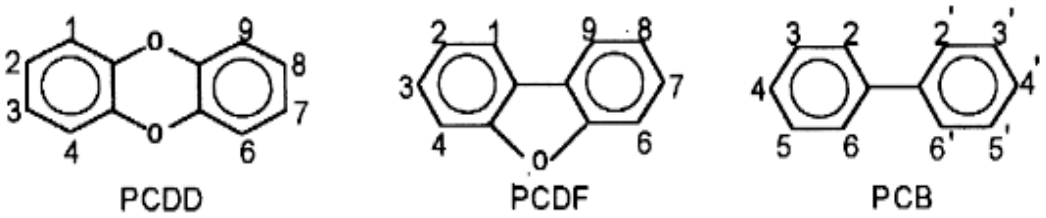
Poliklorlu dibenzo – p – dioksinler (PCDD) , poliklorlu dibenzo furanlar (PCDF) ve poliklorlu bifeniller (PCB) kimyasal, yapısal, biyolojik özelliklerinin benzer olması nedeniyle " dioksinler " olarak adlandırılırlar (Çiftçi, 2008; Güneş, 2007). Bu bileşikler, konfigürasyonu planar, trisiklik klorlu aromatik hidrokarbonlardır. PCDD ve PCDF'ler hiçbir zaman analitik standart ve araştırma materyalleri olarak kullanımı dışında ticari amaçla üretilmemişlerdir (Güneş, 2007). Bunlar bazı klorlu kimyasal bileşiklerin imalatında yan ürün olarak ortaya çıkabildiği gibi organik materyallerin yakılması sonucunda istenmeyen kirleticiler olarak da ortaya çıkmaktadırlar (Vural, 1995). Bununla birlikte, PCB'ler, güç kaynağı imalatı, elektrik transformatörü üretimi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Vural, 1995; Varınca ve diğ. 2008; Şahbaz ve Acar 1993). Diğer polihalojenli üyeler, naftalenler, azobenzenler ve azoksibenzenler dioksin benzeri etkinlik gösterirler (Vural, 1995; Varınca ve diğ. 2008; Tame ve diğ.2007). Bu kimyasal bileşikler içerisinde biyolojik olarak çok etkili ve yapılan çalışmalarda en yüksek toksisiteye sahip olan bileşik 2, 3, 7, 8- tetraklorodibenzo – p – dioksin (TCDD)'dir.



Şekil 1.1: 2, 3, 7, 8- tetraklorodibenzo – p – dioksin (TCDD) Arıkan ve diğ. (2009)

Atmosferik taşınım yoluyla kaynaktan daha uzak mesafelere ulaşabilen bu bileşikler, stabil ve lipofilik bileşikler olmaları sebebiyle gıdalarda birikerek çevre ve insan sağlığı açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadırlar (Güneş, 2007; Vural, 1995). Şekil 1.1 'de PCDD/F'in 2 benzen halkası 2 oksijen köprüsüyle birbirine bağlanmaktadır (Arıkan ve diğ. 2009). Atmosferik koşullar içinde dioksinler katı haldedirler. Doğada 75 PCDD ve 135 PCDF olamak üzere 210 farklı PCDD/F bileşiği bulunmaktadır. Bu bileşiklerden 17 tanesi toksik etkisi en fazla olan

dioksinlerdir. Bu toksik bileşikler, 4 ya da daha fazla klor atomu içeren dioksin türevleridir. Bu bileşikler arasında tetra (TCDD, TCDF), penta (PCDD, PCDF), hexa (HxCDD, HxCDF), hepta (HPCDD, HPCDF) ve octa (OCDD, OCDF) bulunmaktadır. Bu bileşiklerden en fazla toksik etkiye sahip olanı 2,3,7,8-TCDD'dir ve bu bileşik dioksinlerin toksisite çalışmalarında standart olarak kullanılmaktadır (Çiftçi, 2008). Dioksin benzeri bileşiklerden PCB'ler toksisite yönünden ise PCDD/F'lere benzemektedir (Varınca ve diğ., 2008). Şekil 1.2' de bu grup bileşiklerin kimyasal yapıları gösterilmiştir (Yavuz ve Özdemir, 2000).



Şekil 1.2: PCDD, PCDF ve PCB'lerin genel yapıları (Yavuz ve Özdemir, 2000)

Çoğu dioksin benzeri etkiye sahip PCB'ler moleküllerinin her iki para pozisyonlarında (4,4'- klor) ve iki veya daha fazla meta pozisyonlarında (3, 5, 3' ve 5'meta pozisyonlarıdır) klorlanmıştır. Gerçekte en fazla dioksin benzeri etkinlik gösteren tüm PCB, PCDD ve PCDF'ler, moleküllerinin uzak noktalarında klor atomlarına sahiptirler (Varınca ve diğ., 2008). Tablo 1.1' de Dioksin bileşiklerinin klor sayıları, homolog isimleri ve her bir homolog grubuna ait konjener sayıları verilmiştir.

Tablo 1.1: Dioksin bileşiklerinin klor sayıları, homolog isimleri ve her bir homolog grubuna ait konjener sayıları (Korucu, 2008)

Klor Atomlarının Sayısı	**Homolog (Kısaltma)**	**PCDD İzomerlerinin Sayısı**	**PCDF İzomerlerinin Sayısı**
1	Monokloro (M)	2	4
2	Dikloro (D)	10	16
3	Trikloro (Tr)	14	28
4	Tetrakloro (T)	22	38
5	Pentakloro (Pe)	14	28
6	Hekzakloro (Hx)	10	16
7	Heptakloro (Hp)	2	4
8	Octakloro (O)	1	1
TOPLAM KONJENERLER		75	135

1.2. PCDD/F Bileşiklerinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Poliklorlu dibenzo-p-dioksin (PCDD) ve dibenzofuran (PCDF) bileşiklerinin özelliklerinin çoğu birbirleri ile benzerlikler gösterdiği için bu bileşikler kaynakların çoğunda ortak bir başlık altında ele alınır. PCDD/F bileşiklerinin kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan ve hemen hemen her kaynakta bulunabilecek en genel PCDD/F özellikleri aşağdaki gibi sıralanmaktadır.

PCDD/F bileşikleri;

- Yüksek kimyasal, termal ve biyolojik stabilite,
- Suda düşük, yağda yüksek çözünürlük,
- Asit ve bazlara karşı yüksek dayanıklılık,
- Yüksek biyoakümülasyon potansiyeli,
- Düşük buhar basınçları ve su çözünürlükleri,
- Güçlü toprak adsorbsiyonu ve hidrofobiklikleri gibi özellikleri nedeniyle toprak ekosistemlerindeki hareketliliklerinin çok zayıf olması,
- UV radyasyonu ile parçalanabilme gibi genel özelliklere sahiptir.

Dioksinler genel olarak; yüksek erime noktası (>593 K), düşük buhar basıncı (atmosferik basınç altında <10-6), düşük su çözünürlüğü ve yüksek lipofililik gibi özellikleri ile bilinirler. Bu özelliklerinin bir sonucu olarak dioksin birikimi organik maddeler ve canlıların yağ dokularında gözlenmektedir. Dioksin bileşenlerinin son durakları sedimentlerdir ve sucul ortamlardaki düşük PCDD/F konsantrasyonları katı partüküller, kolloidler ve organik maddeler üzerinde bağlı olarak bulunur. Yüksek fiziksel, kimyasal ve biyolojik stabiliteleri nedeniyle fotoliz, biodegradasyon ve uçuculuk gibi özellikleri çok düşüktür. Toprak ekosistemlerinde depolanan PCDD/F bileşiklerinin sızıntı yapmaları, çözücülerin bulunma durumları dışında beklenen bir durum değildir. Ancak erozyon ve yüzeysel akış gibi faktörlerin dioksin hareketliliği üzerinde etkili olduğu bilinmektedir.

1.2.1. PCDD/F bileşenlerinin çözünürlükleri

Çözünürlük; bir bileşenin belli miktarda bir çözelti içerisindeki çözünebilme kapasitesi olarak tanımlanır. Kalıcı organik kirleticilerin doğada ne gibi ortamlarda birikim yapacağını gösteren bir özelliktir. PCDD/F bileşiklerinin çözünebilme özelliklerini genel olarak suda çözünebilme ve solventlerde çözünebilme olarak iki şekilde incelemek mümkündür. Bilhassa yüksek klor sayılı konjenerler olmak üzere tüm dioksin bileşenlerinin sudaki çözünürlükleri çok zayıftır. Bu tip bileşikler sucul ortamlarda partükül maddelere tutunma ve sediment tabakasında birikme eğilimindedirler. Tablo 1.2' de bazı dioksin bileşenlerinin sudaki çözünürlük değerleri verilmektedir. PCDD/F bileşiklerinin çözücü maddeler (solvent) içerisindeki çözünebilme kapasiteleri sudaki çözünürlüklerden farklıdır. Tablo 1.3' de 2,3,7,8-TCDD'nin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri verilmektedir (Korucu, 2008).

Tablo 1.2: Bazı PCDD konjenerlerinin sudaki çözünürlükleri (IPCS,1989)

BiLEŞEN	**Sudaki Çözünürlük (gr/L)**	
	20.0 ºC	**40.0 ºC**
1,3,6,8-TCDD	$(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^{-7}$
1,2,3,7-TCDD	$(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(12.7 \pm 0.8) \times 10^{-7}$
1,2,3,4,7-PeCDD	$1.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(4.6 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD	$(4.4 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(19.0 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(6.3 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
OCDD	$(0.4 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-7}$

Tablo 1.3: 2,3,7,8-TCDD konjenerinin çeşitli çözücü maddeler içerisindeki çözünürlüğü (IPCS,1989)

ÇÖZÜCÜ	**Çözünürlük (25 Cº)**	
	gr/L	**gr/kg**
O-Diklorobenzen	1,8	1,4
Klorobenzen	0,8	0,72
Pekloroetilen	0,68	0,48
Kloroform	0,55	0,37
Benzen	0,47	0,57
Aseton	0,09	0,11
Dimetilsülfoksit	< 0,1	< 0,1
Methanol	0,01	0,01
Su	2×10^{-7}	2×10^{-7}

1.2.2. PCDD/F bileşiklerinin buhar basınçları

Buhar basıncı parametresi çevresel kirleticilerin doğadaki hareket mekanizmaları ve davranışlarını anlamak için önemli bir parametredir. PCDD/F bileşiklerinin buhar basınçlarını hesaplamak için yapılmış çok çeşitli çalışmalar vardır. Bu çalışmaların pek çoğu toksikolojik öneme sahip olan 2,3,7,8 sübstientli konjenerler için yapılmıştır. Buhar basıncı herhangi bir kirleticinin hava, hava partükülleri, su, toprak ve bitkiler üzerindeki dağılımlarını kavramak için çok sıklıkla başvurulan bir parametredir. Bir kirleticinin uçuculuk potansiyelini belirlemede kullanılan en önemli parametre buhar basıncıdır. Bu parametre, katı buhar basıncı (P_S) ve sıvı buhar basıncı (P_L) olarak iki kısımda incelenmelidir. Kirleticilerin sıvı buhar basıncı değerleri P_L; bu bileşiklerin ekosistemlerdeki davranışlarını karakterize edebildiği için farklı bir öneme sahiptir. Tablo 1.4' te PCDD/F bileşiklerinden bazılarının 25 $^{\circ}$C deki P_S değerleri ile beraber erime noktası T_m, buharlaşma entalpileri (T_m değerindeki ΔH_{vap}) ve buharlaşma reaksiyonu için ısı kapasitelerindeki değişimler (Δc_p) gibi fizikokimyasal parametreler sunulmuştur (Mai, 2005).

Tablo 1.4: Bazı PCDD/F bilesiklerinin 25 $^{\circ}$C deki buhar basınçları (Mai, 2005)

BİLEŞİK	**Log PS^0 (Torr)**	**T_m (Kelvin)**	**ΔH_{vap} (kJ/mol^{-1})**	**Δc_p (J/mol-1 K^{-1})**
2,8 – DiCDD	- 4.95 (± 0.05)	424	84,1	-104,5
1,2,4 – TriCDD	- 5.42 (± 0.08)	402	83,9	-100
1,2,3,4 – TCDD	- 6.77 (± 0.11)	463	85,6	-95,6
2,3,7,8 – TCDD	- 8.38 (± 0.16)	579	79,9	-95,6
1,2,4,7,8-PeCDD	- 7.71 (± 0.08)	479	91,8	-91,2
1,2,3,7,8-PeCDD	- 8.00 (± 0.38)	514	88,7	-91,3
2,8 – DiCDF	- 5.10 (± 0.08)	458	74,2	-78,7
2,4,6 – TriCDF	- 5.16(± 0.05)	390	84,2	-74,3
2,3,8 – TriCDF	- 5.73 (± 0.07)	464	78,8	-74,3
1,3,7,8 – TCDF	- 6.58 (± 0.09)	Veri Yok	Veri Yok	-69,8
2,3,7,8 – TCDF	- 6.90 (± 0.13)	501	80,3	-69,8
1,2,3,7,8-PeCDF	- 8.09 (± 0.10)	500	83,8	-65,4
2,3,4,7,8 -PeCDF	- 7.31 (± 0.07)	470	85,8	-65,4

Sıvı buhar basıncı değeri P_L ise Kirsof Denklemi olarak bilinen 1.1 numaralı denklem ile bulunur. Denklem 1.1' deki P_L değeri sıcaklığın bir fonksiyonu olup denklikteki

A,B ve C değerleri 2,3,7,8 sübstientli 17 dioksin konjeneri için Tablo 1.5' te verilmiştir.

$$\text{Log}P_L^0(T)=(A-B)/T+C\ \text{log}T \quad (1.1)$$

1.2.3. PCDD/F bileşikleri için Henry sabitleri

Henry sabiti, dioksin bileşenlerinin topraktan havaya veya havadan bitkilere geçişi gibi dönüşüm mekanizmalarının tahmin edilmesinde çok fazla kullanılan bir parametredir. Bu sabitin dioksin bileşenleri için hesaplanması adına çok fazla çalışma yapılmış olup bu çalışmalarda dioksinler için henry sabiti ve sıvı buhar basınçları arasında önemli bir korelasyon olduğu saptanmıştır. Bu korelasyon Denklem 1.2 deki ampirik ifade ile temsil edilmektedir. 2,3,7,8 substientli dioksin konjenerleri için hesaplanmış Henry sabitleri Tablo 1.6' da verilmiştir (Korucu, 2008).

$$\log H\ (298\ K) = 0.291 \log P_L^0 + 1.31 \quad (1.2)$$

Tablo 1.5: Sıcaklığa bağlı sıvı buhar basıncının kirsof denkleminden hesaplanmasında kullanılan sabitlerin 17 PCDD/F konjeneri için aldığı değerler (Mai, 2005)

KONJENER	A	B	C
2,3,7,8 –TCDD	46,89	7061	-11,499
1,2,3,7,8-PeCDD	44,87	7079	-10,971
1,2,3,4,7,8-HxCDD	42,99	7132	-10,437
1,2,3,6,7,8-HxCDD	42,96	7132	-10,437
1,2,3,7,8,9-HxCDD	42,90	7130	-10,437
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	40,88	7142	-9,904
OCDD	38,26	6985	-9,370
2,3,7,8 – TCDF	35,91	6019	-8,399
1,2,3,7,8-PeCDF	34,15	6081	-7,865
2,3,4,7,8-PeCDF	33,99	6084	-7,865
1,2,3,4,7,8-HxCDF	32,14	6106	-7,332
1,2,3,6,7,8-HxCDF	32,12	6108	-7,332
1,2,3,7,8,9-HxCDF	31,92	6114	-7,332
2,3,4,6,7,8-HxCDF	31,99	6108	-7,332
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	30,03	6090	-6,798
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	29,69	6089	-6,798
OCDF	27,96	6148	-6,267

Tablo 1. 6: 17 adet 2, 3,7,8 substientli dioksin izomeri için Henry sabitleri (Korucu, 2008)

BİLESEN	Log H
2,3,7,8 –TCDD	2,79
1,2,3,7,8-PeCDD	2,83
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,84
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2,84
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,08
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3,08
OCDD	3,29
2,3,7,8 – TCDF	2,57
1,2,3,7,8-PeCDF	2,72
2,3,4,7,8-PeCDF	2,59
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,72
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,72
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,02
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,75
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,85
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3,00
OCDF	3,11

1.2.4. PCDD/F bilesikleri için oktanol/su bölümlenme katsayısı (K_{ow})

Oktanol/Su Bölümlenme Katsayısı; belirli bir sıcaklık ve sabit çevre şartlarında bir kimyasalın oktanol ve su fazlarındaki konsantrasyonlarının oranı olarak bilinen bir parametredir. Bu parametre değişik çevre uygulamasında çok fazla kullanım alanına sahip olup çevresel modelleme ve tahmin çalışmalarında kullanılan bir katsayıdır. Kirleticilerin organik fazlarda bağlanabilme eğiliminde olduğu ve biyoakümülasyon potansiyellerinin arttığı zamanlar bu parametrenin büyük olduğu durumlardır. Literatürde K_{ow} seklinde bir kısaltma ile kullanılan bu parametre aynı zamanda kirleticilerin sudaki çözünürlük değerleri ile güçlü bir ilişkiye sahiptir. Dioksin bileşenlerinin köklü bitkilerdeki toprak alım değerlerinin tahmin edilmesi gibi modelleme çalışmalarında sık kullanılan bir parametre olduğu için PCDD/F konjenerlerinin K_{ow} değerlerinin hesaplanması için pek çok çalışma yapılmış ve özellikle 2,3,7,8 sübstientli 17 dioksin konjeneri için K_{ow} değerleri defalarca doğrulanmıştır. 17 adet toksik PCDD/F bileşeni için literatürde verilen K_{ow} değerleri Tablo 1.7' de verilmiştir (Korucu, 2008).

Tablo 1.7: 17 adet 2,3,7,8 substientli dioksin izomeri için K_{ow} değerleri (Korucu, 2008)

BİLESEN	Log Kow
2,3,7,8 –TCDD	7,02
1,2,3,7,8-PeCDD	7,50
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,80
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7,80
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7,80
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	8,20
OCDD	8,60
2,3,7,8 – TCDF	6,50
1,2,3,7,8-PeCDF	7,00
2,3,4,7,8-PeCDF	7,00
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,50
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,50
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,50
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7,50
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8,00
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8,00
OCDF	8,00

Tabloda da görüldüğü gibi artan klor atomu sayısı ile birlikte K_{ow} değerleri de artmaktadır. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda özellikle yüksek klor sayısına sahip PCDD/F bileşiklerinin topraktaki organik maddelere güçlü bir tutunma eğiliminin olduğu ve bu kirleticilere maruz kalacak her türlü canlının özellikle yağ dokularında birikme potansiyellerinin yüksek olduğu gibi sonuçlar çıkarılabilir.

1.2.5. PCDD/F bileşikleri için organik karbon bölümlenme katsayısı (K_{oc})

Toprak bölümlenme katsayısı, birçok kirletici için olduğu gibi PCDD/F bileşiklerinin ekosistemlerdeki taşınım mekanizmalarının ortaya çıkarılmasında da kullanılan bir parametredir. Özellikle PCDD/F bileşenlerinin askıda katı maddeler ve su kütlesi arasındaki bölümlenme oranlarını tanımlayan adsorbsiyon bölümlenme katsayılarının tahmin edilmesi ve kirlenmiş topraklardaki bitkilerin alt yüzeyindeki konsantrasyonların tahmini gibi modelleme konularında kullanılan bir parametredir. Bu parametre, PCDD/F bileşiklerinin biyolojik olarak bulunma koşulları ve genel davranış biçimleri büyük oranda katı ve sıvı fazlar arasındaki bölümlenmelerine bağlı olduğundan büyük önem kazanır. Bir genelleme yapılırsa; dioksin bileşenleri gibi suda çözünebilme yeteneği düşük ve adsorbsiyon katsayıları yüksek kirleticilerin

sucul ortamlarda baskın bir şekilde askıda katılar üzerinde bağlı olarak bulunduğunu söylenebilir. Tablo 1.8' de 17 adet toksik dioksin konjeneri için elde edilmiş K_{oc} değerleri verilmektedir (Korucu, 2008).

1.2.6. PCDD/F bileşiklerinin fotolozi

Fotodegredasyon PCDD/F bileşiklerinin çevredeki abiyotik taşınımında önemli bir parametredir. PCDD/F bileşiklerinin fotoliz yarılanma ömrü fotokimyasal bozunma ve parçalanma reaksiyonlarının tanımlanmasında kullanılan bir büyüklüktür.

Tablo 1.9' da 17 adet toksik PCDD/F konjeneri için hesaplanmış fotolitik yarılanma ömürleri ($t_{1/2}$) verilmektedir. Bugüne kadar yapılmış pek çok çalışmada PCDD/F bileşenlerinin doğrudan fotoliz, biyolojik parçalanma, fotokatalitik süreçler gibi etkileşimlerle parçalanmasında deklorinizasyon işleminin önemli olduğu açıklanmıştır (Mai, 2005).

Tablo 1.8: 17 adet 2,3,7,8 substientli dioksin izomeri için K_{oc} değerleri (Korucu, 2008)

BİLESEN	**Log K_{oc}**
2,3,7,8 –TCDD	6,4-7,2
1,2,3,7,8-PeCDD	6,6-7,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,1-7,6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7,4-7,7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	6,6-8,2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	7,5-7,9
OCDD	6,8-7,9
2,3,7,8 – TCDF	7,0-7,5
1,2,3,7,8-PeCDF	7,4-8,0
2,3,4,7,8-PeCDF	7,2-7,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,4-8,0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,4-8,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6,8-7,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7,9-8,3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	6,7-7,9
OCDF	7,4-8,3

Tablo 1.9: 17 adet 2,3,7,8 substientli dioksin izomerinin temiz bitki yüzeyleri için saptanmış fotolitik yarılanma ömürleri (t = h) (Mai, 2005)

BİLESEN	Log $t_{1/2}$
2,3,7,8 –TCDD	1,74
1,2,3,7,8-PeCDD	1,76
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,96
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,88
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,97
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,92
OCDD	2,02
2,3,7,8 – TCDF	1,66
1,2,3,7,8-PeCDF	1,74
2,3,4,7,8-PeCDF	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,87
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,90
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,85
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,93
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,93
OCDF	2,00

1.3. Dioksin/Furan için Toksisite Denklik Faktörü

2,3,7,8 tetraklorodibenzo-p-dioksin, 210 dioksin/furan bileşiği içinde en toksik olanıdır. 2,3,7,8-klor türevine sahip 17 adet dioksin/furan bileşiği bulunur ve bunların etkisi biyokimyasal mekanizma yoluyla olur. Toksisiteleri 2,3,7,8 tetraklorodibenzo-p-dioksin'e göre belirlenir ve her bir bileşiğe bir toksisite denklik faktörü (Toxicity Equivalence Factor, TEF) verilir. B sistem, karışık haldeki dioksin ve furanların toplam toksisitesinin 2,3,7,8 tetraklorodibenzo-p-dioksininkine göre tahmin edilmesini sağlar. Dioksin ve furanların toplam konsantrasyonlarını hesaplamak için, dioksin ve furanların herbiri için ayrı ayrı bulunan kütle konsantrasyonları, Tablo 1.10'da verilen toksisite eşdegerlik faktörleri ile çarpılır ve çarpımlar toplanarak, toplam konsantrasyon I-TEQ olarak bulunur.

Tablo 1.10: Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) insanlar ve memeliler için belirlediği Toksisite Denklik Faktörleri

Bileşik	WHO 98	WHO 2005	I-TEF 98
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8,-PeCDD	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,0003	0,0001
Klorludibenzofuran			
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,03	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,3	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,01	0,01	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,6,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,1
OCDF	0,0001	0,0003	0,0001

1.4. Dioksin ve Furanların Kısa Tarihi

TCDD'nin sentezi ilk olarak 1872 yılında gerçekleştirilmiştir; fakat bir fabrika kazasında çalışanlarda deri hastalığının bir türü olan klorakne oluşumu ile bağlantı kurulduğu zaman, 1957 yılına kadar bileşik bir laboratuvar merakı olarak tutulmuştur (Fries ve diğ. 1997). Aynı yıllarda etlik piliçlerde, içerisinde birkaç dioksin bileşiği bulunan zehirli yağa maruz kalınması sonucunda, piliç ödem hastalığı (chick edema disease) ortaya çıkmıştır. 1968 yılında bir herbisid olan 2,4,5- triklorofenoksiasetik asid'in (2,4,5-T) teratojenik olduğu tesbit edilmiştir; daha sonra bu etkinin TCDD

bulaşması nedeniyle meydana geldiği ortaya konulmuştur (Courtney ve diğ., 1970; Sparschu ve diğ., 1971). Çevredeki örneklerde PCDD/PCDF'lerin düzeyi 1940'lı yıllarda belirgin bir artış göstermiş ve bu artış 1970'li yıllarda pik düzeye ulaşmıştır. Daha sonra ılımlı bir şekilde azalma göstermiştir. Bu gelişmeler modern klor kimyasının işleme sokulması ile paralellik göstermektedir (Longnecker ve diğ., 1999). TCDD'nin zehirliliği 1950'den beri bilinmektedir. Japonya'da varlığı ilk olarak 1979 yılında belediyenin yakma fırınlarındaki küllerde tesbit edilmiştir (Watanabe ve diğ., 1999). TCDD'nin sağlık ve ekolojik zararları 1970'li yıllarda ABD'de inceleme altına alınmıştır (Neumann ve diğ., 1996).

Dioksin benzeri etkinlik gösteren bileşiklere meslek gereği maruz kalma 1940 ve 1950'li yıllarda TCDD ile kirlenmiş herbisidleri üreten fabrikalarda çalışanlarda rastlanmıştır. Yusho (Japonya) ve Yu-Cheng (Tayvan) kazalarında ise insanlar bu bileşiklerle kirlenmiş pirinç yağını tüketmişlerdir. Büyük toplulukların dioksine maruz kaldığı diğer olaylar ise Vietnam savaşında sivil ve askerlerin Agent Orange bileşiğine (2,4 - D ve 2,4,5 - T'nin 1: 1 oranında karışımı) maruz kalması; Missousi'de dioksin bulaşmış atıkların çevreye yayılması ve İtalya'da Seveso kentinde meydana gelen kimyasal bir fabrikadaki patlamadır (Saracci ve diğ., 1991; Zeyneloğlu ve diğ., 1997).

1999 yılı ilk çeyreğinde Belçika'da meydana gelen ve hayvan yemlerine makine yağı katılımı neticesinde yemlere dioksin bulaşması sonucu Belçika hükümeti hayvansal ürün satışını yasaklamıştır. Rusya'nın içinde olduğu pek çok Avrupa ülkesi de Belçika'dan et ve et ürünü alınmasını yasaklamıştır. Böylece bu olay Belçika için önemli bir ekonomik kayba sebep olmuştur. Bu gibi ve daha önceden şekillenen olaylar nedeniyle dioksinler dikkati çekecek derecede bilimsel ilgi ve politik önem kazanmıştır.

1.5. Dioksin Oluşumu

Dioksin ve furanların su, toprak, sediment ve bitkilerde ki oranı ve bu bileşiklerin moleküler ağırlığı, buhar basıncı ve sudaki çözünürlükleri ile tahmin edilebilir. Bu

bileşikler emisyon salınımları ile çevreye bir kez girdigi zaman fiziksel, biyolojik, atmosferik ve kimyasal olayların bir sonucu olarak çevreye yayılırlar.

Atmosfere salınan PCDD/F bileşikleri, çevresel koşullara göre, partikül ya da gaz fazında olabilirler ve atmosferde uzun mesafelerde taşınıp; toprak, bitki ve diğer yüzeylerin üzerinde yaş ya da kuru olarak depolanırlar. Toprak ve sedimentte sıkı bir şekilde adsorbe oldukları için, bu bileşiklerin hareketliliği azalır. Onların hareketi, organik solventlerin, örneğin mineral yağların varlığında artabilir. Toprakta tutunan bu bileşikler, buharlaşma ya da askıda katı madde olarak tekrar atmosfere karışabilirler. Atmosferik taşınım ve depolama bu bileşiklerin çevrede dispersiyonu için birincil yoldur.

Dioksin/furan ve benzeri bileşikler çoğu yerleşim yerinde (kırsal alanlarda dahil) ıslak ve kuru depolama olarak ölçülmektedir. Dioksinin atmosferde kalma süresi 2-21 gün, furanın ise 7-21 gün olarak belirtilmiştir (Mackay ve diğ., 1992). Bileşikte klor sayısı arttıkça buhar basıncı azalır, bileşik partikül özelliği gösterir ve kuru olarak toprak, sediment, su ve bitkilerin üzerinde depolanır. Bu nedenle hepta ve okta klorlu dioksin/furan bileşikleri kuru olarak depolanırlar. Düşük klorlu bileşikler (Cl_4-Cl_8), gaz fazında bulunurlar ve ıslak depolama prosesleri ile depolanırlar. Kaynaktan uzaklık arttıkça, bileşiklerin çökelme özelliği gösterdiği bulunmuştur. Kaynaktan çıkan düşük klorlu bileşikler, atmosferde taşınırken, kaynaktan uzaklık arttıkça, diğer bileşiklerle reaksiyona girerek, kimyasal yapısında değişiklik oluşur, örneğin klor sayısı artıp, çökelme özelliği gösterebilir. Yapılan çalışmalarda özellikle endüstriyel ülkelerde, toprakta yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Sediment gibi toprak da bu bileşikler için en iyi tutulma ortamıdır. Eğer toprak ya da sediment organik maddece zenginse (>%0. 1 organik karbon) dioksin/furan toprakta sıkı bir şekilde adsorbe olur (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999).

Bu bileşikler bitki yüzeyinde de tutulurlar ve bu bitkilerlerle beslenen hayvanların yağ dokularında biyolojik olarak birikirler. Özellikle gaz fazında bulunan düşük klorlu bileşiklerin, bitki üzerinde tutulması dominanttır. Bu bileşikler su bünyelerine, atmosferden direkt depolama (ıslak-kuru depolama), deşarj ya da erozyon ile girerler. Su içinde, dip sedimentinde adsorbe olurlar ya da su kütlesi içinde, askıda katı madde

olarak kalırlar. Su kütlesi içinde, çözünmüş organik madde (karbonhidrat, yağ asitleri, amino asit, peptit) ya da partikül halde (ölü ya da canlı organizmalar, erozyon ile suya katılan organik maddeler, atıksu deşarjı ile suda bulunan askıda organik maddeler) bulunan organik maddelere tutunurlar. Aynı zamanda, yüzeysel sulardan buharlaşma ile tekrar atmosfere karışabilir ya da dip sedimentinde, gömülü olarak kalırlar. Sediment, dioksin/furan bileşikleri için çökme yeri olarak görev yapar. Balıklar da sediment ve askıda katı halde bulunan bu maddelerle beslenerek, temas ederek ya da bu bileşikleri içeren organizmaları (fitoplankton, zooplankton) tüketerek, dioksin/furan ve benzeri ekotoksik bileşikleri vücutlarında biyolojik olarak biriktirirler. Dioksin/furan ve benzeri bileşikler lipofilik, yarı uçucu (semi-volatile) ve biyolojik ve kimyasal bozulmaya karşı dirençli olmaları ile karakterize edilirler. Atmosfere salınan dioksin/furan bileşikleri, çevresel şartlara bağlı olarak, hem partikül hem de gaz fazında olabilirler ve atmosferde uzak mesafelere (>1000km) taşınabilirler (Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data, 1999). Bu bileşikler, çevresel koşullar altında biyolojik olarak konsantre olup, ilgili konsantrasyonlarda toksik olabilirler. 4-8 klorlu dioksin/furan bileşikleri, poliklorlubifenillere göre daha düşük buhar basıncına sahiptir. Bu nedenle daha çabuk çökelip (kuru depolama), toprak ve sedimentte birikirler (Brzuzy ve Hites, 1996). Dioksin ve furanlar genel olarak, geçiş metalleri ve klorlu bileşiklerin varlığında, organik maddelerin termal parçalanmasıyla oluşur. Yanma proseslerinde, PCDD/F oluşumu için 3 mekanizma tanımlanmıstır (Gullet ve diğ., 2001). PCDD/F'in gaz fazındaki oluşumu önemlidir. Yakma tesislerinde, özellikle katalitik yüzey (uçucu kül) üzerinde oluşumu, önemli bulunmuştur.

(1) Yakma sistemini besleyen atık madde PCDD/F içeriyor olabilir ve bunun bir kısmı yanma ısısınca sağlanan ısıl gerilimden etkilenmeyip bacadan atmosfere atılır. Bu teori, dioksin ve furan oluşumunun en doğru açıklaması sayılmasa da (bu emisyonların oluşumunda diğer iki kuramın baskın olduğu düşünülür) dioksin benzeri PCB'lerin emisyonunu açıklayabilecegi düsünülen en basit teoridir.

(2) PCDD/F'ler öncül bileşiklerin ısıl parçalanmaları ve ardından moleküler olarak tekrar düzenlenmeleri sonucu olusabilirler. Bu öncül bileşikler yapısal olarak PCDD/F moleküllerine benzeyen klorlu aromatik hidrokarbonlardır. Bilinen öncül

bileşikler arasında poliklorlu bifeniller (PCB'ler), klorlu fenoller (CP'ler) ve klorlu benzenler (CB'ler) bulunmaktadır. PCDD/F'lerin oluşumunun öncül bir bileşiğin kondanse olarak uçucu kül partüküllerinin yüzeyindeki tutunma bölgelerine adsorplanması sonucunda olduğu düşünülür. Uçucu kül partüküllerinin yüzeylerindeki aktif bölgeler kimyasal reaksiyonları teşvik ederek PCDD/F'lerin oluşumuna yol açar. Bu reaksiyonların partüküllere adsorbe olmuş inorganik klorürlerin varlığı ile katalizlendiği gözlenmiştir. 250–450 ºC aralığındaki sıcaklıkların bu reaksiyonların oluşması için gerekli bir koşul olduğu; bundan daha yüksek ya da daha düşük sıcaklıkların ise prosesi engellediği tanımlanmıştır. Bu nedenle, öncül teorisi sıcaklıkların bu aralıkta olduğu, yakma sisteminin çıkış kısmına ve yakma odasının yüksek sıcaklıklı bölgesinin dışına odaklanır. Bu kısımlar, organik maddelerin yanmasından kaynaklanan gaz ve buharların bacaya, ısı esanjörüne, kaynama kazanlarına ya da hava kirliliği kontrol ekipmanlarına doğru hareket ederken soğumaya uğradığı görülmüştür.

(3) PCDD/F'ler, (2)'de tanımlanan ve soğuk bölge denen kısımlarda "de novo" olarak sentezlenebilirler. Bu teoriye göre PCDD/F'ler, moleküler yapı bakımından kendilerine benzemeyen maddelerden meydana gelmektedirler. En açık ifadeyle, bunlar öncül maddeler değildirler ve petrol ürünleri, klorlu plastikler (PVC'ler), klorlu olmayan plastikler (polistiren), selüloz, lignin, kok, kömür, partükül karbon ve hidrojen klorür gazı gibi birbirinden farklı maddelerdir. PCDD/F oluşumu, bir klor vericisi (pre-dioksin molekülüne bir klor atomu sağlayan bir molekül) ile bir kimyasal ara maddenin klorlanmasını, yani öncülün oluşmasını gerektirir. (2) ve (3) no.lu teoriler arasındaki temel farklılık, (2)'de beslenen atıkta bir öncül madde olması gerekiyor iken, (3)'te öncül olarak tanımlanmayan ayrı bir maddenin yanması sonucunda önce öncüllerin ve sonunda da dioksin benzeri moleküllerin oluşmasıdır (Karademir, 2002).

1.6. Dioksin Kaynakları

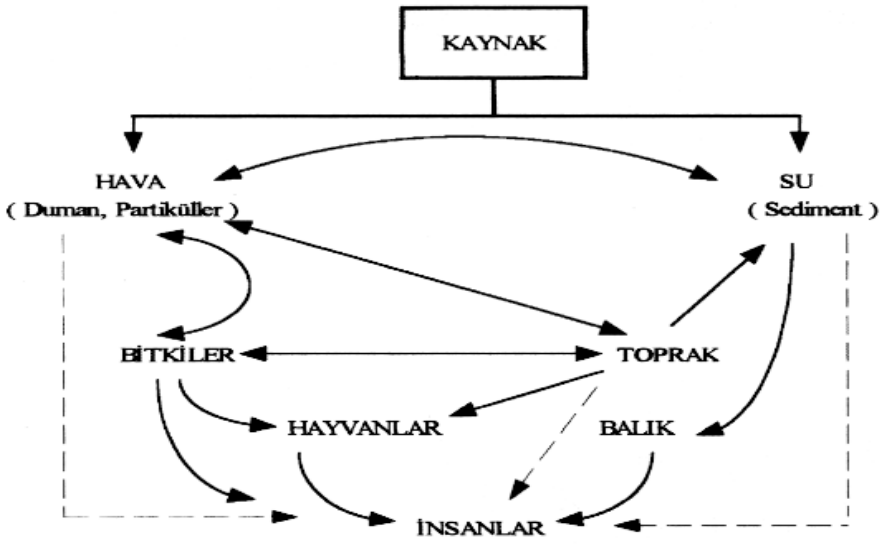
Dioksin ve benzeri etkinlik gösteren bileşikler çeşitli kaynaklardan su, atmosfer, bitki ve karasal çevreye serbest bırakılırlar. Başlıca kaynakları şunlardır: çeşitli kloroaromatik maddelerin üretimi ile ilgili kimyasal işlemler (örneğin, beyaz kağıt

üretimi için kahverengi kağıt hamurunun beyazlatılması), çeşitli yakma ile ilgili kaynaklar (tüm atık yakma işlemleri, birçok metal üretim şekilleri, fosil yakıt ve petrol arıtımı, orman ürünleri ve kloralkali endüstrisi, volkanik patlamalar, orman yangınları, ev ve benzeri yerlerde odun yakılması ve otomobillerde kurşunlu benzin yanmasından kaynaklanan eksoz atıkları). Ayrıca kömürle çalışan elektrik santralleri, atık yağ kullanımı, lağım suları ve çeşitli klorlu bileşiklerin (örneğin, 2,4,5-T ve klorlu fenoller) üretiminde kullanılan yan ürünler de dioksin ve benzeri etkinlik gösteren bileşiklerin kaynaklarını oluştururlar (Fries ve diğ., 1995; Rowland ve diğ., 1997; Lockneger ve diğ., 1997; Roader ve diğ., 1998; Zeyneloğlu ve diğ., 1997; Mukkerjee ve diğ., 1998; Dyke ve diğ., 1997). Kentsel atık fırınlarından atmosfere yayılan partiküller tarımsal alanların dioksinle kirlenmesinin ana kaynağını oluştururlar. Kış aylarında havadaki PCDD/PCDF düzeyi yaz aylarına göre daha yüksektir. Lağım sularının tarımsal alanlara ve bahçelere uygulanması da bölgesel bulaşmayı sağlamaktadır (Roader ve diğ., 1998; Fielder ve diğ., 1996). Yukarıda belirtilen kaynaklardan kökenini alan kirleticilerin emisyon halinde hava yoluyla taşınması, çevreye ve besin zincirlerine PCDD ve PCDF'lerin katılımının başlıca yolu oluştururlar. Kaynaklardan dioksinlerin muhtemel taşınma yolları şematik olarak Şekil 1.3 de gösterilmiştir (Fries ve diğ., 1995).

Kaynaklardan kirleticilerin hayvansal ürünlere transfer edilmesinde toprak, bitki ve hayvanları kapsayan çoğul faktorel yolların değerlendirilmesi gerekmektedir. Bunlar; 1: Partikül ve duman vasıtasıyla bitkilere kimyasal bileşiklerin katılımı; bu bitkilerin hayvanlar tarafından tüketilmesi, 2: Kimyasal bileşiklerin toprağa katılımı, bitkilerin kökleri ile bu bileşikleri alması ve bu bitkilerin hayvanlar tarafından tüketilmesi ve 3: Toprağa bileşiklerin katılımı ve hayvanlar tarafından bu toprakların alınması (Fries ve diğ., 1990; Stevens ve diğ., 1988).

PCDD ve PCDF ile kirlenen toprak ve sedimentlerin havayla taşınması sonucu bu bileşikler daha uzak bölgelere taşınırlar. Partiküllere tutunarak havayla taşınan PCDD ve PCDF'ler bitkiler üzerinde birikir. Bu olay bölgenin bitki yoğunluğuna, engebeliliğine ve yaprak alanına göre değişkenlik gösterir. Bitki üzerindeki partiküllerin azalması veya uzaklaşması hava hareketleri (rüzgâr, yağmur gibi), bitkinin sulanması ve hayvanların otlaması sonucu oluşur (Fries ve diğ., 1995).

Sulanmamış, yıkanmamış veya işlenmemiş bitkilerde bulunan kirleticiler evcil hayvanlar ve insanlar açısından önemli dioksin kaynağını oluştururlar (Ramons ve diğ., 1997).



Şekil 1.3: Emisyon kaynaklarından insanlara PCDD ve PCDF'lerin en önemli taşınma yolları Yavuz ve Özdemir (2000)

TCDD'nin toprağa bulaştıktan sonra sudaki düşük çözünürlülüğü ve toprak partiküllerine büyük bir ilgisi nedeniyle hareketsiz kalır ve parçalanmaz. TCDD'nin asıl kaybı ışık ile parçalanma (fotodegredasyon) sonucu oluşur; mikrobiyel parçalanmanın bir önemi yoktur. TCDD'nin ultraviyole ışığının yokluğunda topraktaki yarılanma ömrü yaklaşık 10 yıldır (Fries ve diğ., 1995; Rowlands ve diğ., 1997; Roeder ve diğ., 1998). Dioksin ve benzeri etkinlik gösteren bileşikler endüstriyel kent merkezlerinde kırsal bölgelere nazaran daha yüksek oranda olmakla beraber hava akımı ile oldukça geniş alanlara yayılabilirler. Bu maddelerin sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle yağ damlası gibi benzer özellikli materyallere katılım eğilimi gösterirler. Böylece, kentsel su kaynakları filtrasyona uğramaları sonucu yağ ve diğer partiküllerden arındıkları için bu bileşikler yönünden çok düşük yoğunlukları gösterirler (Zeyneloğlu ve diğ., 1997). Amerika'da Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency, US EPA, PCDD ve PCDF'leri insanlar için kronik zehirler olarak belirlemişdir. ABD'de ulusal boyutta bu bileşiklere maruz kalınmasında en fazla et tüketiminin önemli rol oynadığını, bu bakımdan da en fazla katkının sığır eti vasıtasıyla olduğu belirlenmiştir. Sığırlar, tüm yakma işlemlerinden

kaynaklanan ve içerisinde dioksin bulunan partiküllerle kirlenmiş meralarda otladıklarında bu bileşiklere maruz kalırlar (Feil ve diğ., 1998). Çevremizdeki dioksin kaynakları aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Şahbaz ve Acar, 1993; Anon, 1997; Anon, 2000; Keserci ve Çokarar, 2000; Lau ve Wong, 2000).

1.6.1.Kentsel katı atıkların ve kimyasal katı/sıvı atıkların yakılması sonucu;

Olie ve diğ. (1977), Buser ve Bosshardt Buser ve diğ. (1978), kentsel katı atık yakma ünitelerinin kül, gaz ve tortularında PCDD ve PCDF izomerlerini saptamışlardır. Daha sonra Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya'da kentsel katı atıkların yakılması sonucu bu bileşiklerin oluştuğu (Buser ve diğ. (1973); Eiceman ve diğ. (1974); Gizzi ve diğ. (1982); Tiernan ve diğ. 1983). Özellikle plastik materyallerin yanması sonucu 2,3,7,8-TCDD'nin önemli oranda meydana geldiği belirlenmiştir (Theisen ve diğ., 1989). Kimyasal katı/sıvı atıkların yanması ile de kentsel atık yakma ünitelerinde oluşan PCDD ve PCDF izomerlerine benzer izomerlerin meydana geldiği saptanmıştır (Rappe ve Buser, 1989). PCDD yakıtta safsızlık olarak bulunabilir, yakılan malzemede mevcut bileşiklerin kondensasyonu ve deklorinasyonu gibi ısı yoluyla başlatılan reaksiyonlar ile PCDD oluşabilir, uygun şartlar altında C, H ve Cl veya diğer metal katalizörlerin varlığında PCDD oluşabilir. Yakıtın molekül yapısı, klor içeriği, sıcaklık, yakma süresi, hava ve yakıt oranı dioksin oluşumunu etkilemektedir. 140-400 ºC'ler arasında yakma işlemi dioksin oluşumunu arttırırken, 800-1000 C°'lerde 2 saniyelik yakma işleminde oluşan dioksinlerin büyük bir kısmı parçalanmaktadır. Çöp ve odunların yakılması dioksin oluşumuna zemin hazırlamaktadır.

1.6.2. Kâğıtların ağartılması sırasında

Klor ve klorlu komponentler; kâğıt endüstrisinde kâğıt çamurlarının ağartılmasında kullanılır. İlk kez 1986'da kâğıt ağartma prosesi sırasında PCDD ve PCDF oluşumu belirlenmiş, son yıllarda İsveç, Amerika, Kanada ve Almanya'da bu konudaki çalışmalar yoğunlaştırılmıştır (Rappe ve diğ., 1989). En fazla saptanan yapılar, 2,3,78-TCDD ve 2,3,7,8-TCDF'dır (Rappe ve diğ., 1987). Hammaddenin muhafazası amacıyla kullanılan klorofenoller çevreyi kontamine etmektedir. Deniz aşırı taşınan

tomrukların artan tuz miktarına bağlı olarak klor yükü de artmaktadır. Ayrıca odundaki lignin gibi hidrokarbon yapılar dioksin oluşumunda öncü olarak bilinmektedir. Meydana gelen dioksinler sıvı atıklarla çevreye yayılmakta ve besin zincirine girmektedir. Kahve filtresi kâğıdında 0.39 ppt, kağıt havlulardа ise 19.57 ppt dioksin mevcuttur.

1.6.3.Otomobil ekzoslarında

Marklund ve diğ, (1987) kurşunsuz benzin kullanan otomobil ekzoslarında dioksin ve furan izomerlerini saptamazken, kurşunlu benzin kullanılanlarda 2,3,7,8, TCDD ortalama 30-540 pg/km düzeyinde belirlenmiştir. Yapılan bir başka çalışmada da Rappe ve diğ. (1987), tetra ve penta CDF'ların otomobil ekzoslarında bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca, motor yağlarına eklenen klorlanmış katkıların olası PCDD ve PCDF kaynakları olabileceği de bildirilmiştir (Ballschmiter ve diğ., 1989). Yapılan çalışmalar, kurşunlu benzin kullanan otomobillerin ekzos gazlarında, her kilometrede 0.05-0.3 ng 2, 3, 7, 8- TCDD oluştuğunu göstermiştir (dikloroetan gibi halojenlenmiş kimyasallardan dolayı). Kurşunsuz yakıt kullanımında dioksinlere rastlanmamıştır.

1.6.4.Metal sanayi

Eski metallerin tekrar kullanılır hale sokulmasında, bakır ve çelik sanayiinde PCDD ve PCDF kontaminasyonu söz konusudur. Bakır tasfiyesi sırasında PVC ile kaplı bakırın parçalar kullanılması, paslanmaz çelik yapımında, PVC veya poliklorlanmış parafin kullanımının PCDD ve PCDF oluşumuna neden olduğu sanılmaktadır. Saptanan izomerler katı atık yakma ünitelerinde belirlenenlere benzemektedir (Rappe ve Buser, 1989).

1.6.5.Medikal malzemler ve kozmetik ürünlerinde dioksin

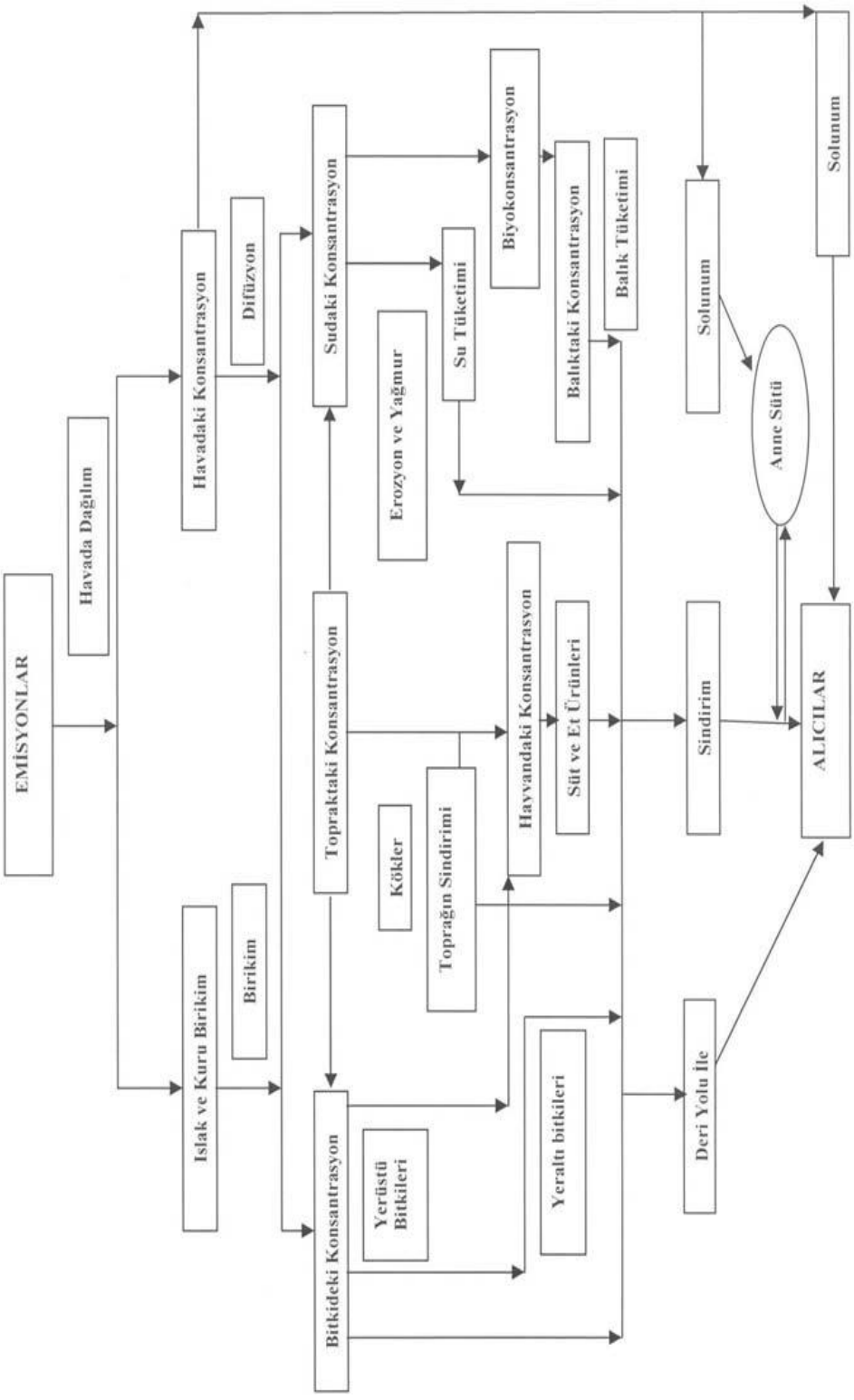
Günlük hayatımızda kullandığımız farmasötik preparatlarda (tıp, dişçilik ve kozmetik ürünlerinde) dioksin bileşikleri 200-500 ppm düzeyinde (TCDD ve diğer klorlanmış izomerlerde) mevcuttur. Tablo 1.11'de Avustralya'da her bir kategori için dioksin emisyon oranları özetlenmiştir.

Tablo 1.11: Emisyon kaynakları ve oranları (g TEQ/yıl) (Bawden, 2004)

KAYNAK	HAVA	SU	KARA	TOPLAM
Biyomas	240	0	1.020	1.260
Pulp ve kağıt üretimi	0.4	0.4	110	110.8
Atık yakılması ve kazasal yangınlar	88	0	8.7	97
Çinko üretimi	50	0	0	50
Fosil yakıt yakan elektrik üretim tesisleri	14.3	0	27.7	42
Alüminyum üretimi	4.45	0	31.80	36.26
Çamur ve çamur arıtımı	0	0.9	33	33.9
Metal ve sinterleme	32	0	0	32
Tıbbi atık yakımı	6.39	0.36	21.9	28.7
Evsel ısınma ve biyomasla yemek pişirilmesi	20.2	0	1.6	21.8
Demir ve çelik üretim tesisleri	20.3	0	0.3	20.6
Bakır üretimi	1	0	13	14
Kompostlama	0	0	7.3	7.3
Dizel motorlar	5.4	0	0	5.4
Demirsiz metal üretimi	4	0	0	4
Ağır yağ yakan motorlar	3	0	0	3
Domestik ısınma ve fosil yakıtlarla yemek pişirilmesi	0.4	0	2.5	2.9
Open water damping	0	1.5	0	1.5
Seramik üretimi	1	0	0	1
Kurşun üretimi	0.5	0	0	0.5
Çimento üretimi	0.48	0	0	0.48
Krematorya	0.3	0	0.15	0.45
4 vuruş motorlar	0.3	0	0	0.3
Düzenli depolama ve atık boşaltma	0	0.2	0	0.2
2 vuruş motorlar	0.2	0	0	0.2
Diğerleri	0.06	0.05	0.7	0.81
Toplam	**500**	**3.42**	**1.300**	**507,36**

1.7. PCDD/F'lerin Bulaşma ve Toksisite Özellikleri

Klorlanmış organik bileşiklerin endüstriyel üretiminin ve yanmanın olduğu kimyasal proseslerin bir ürünü olan dioksin, çevrede hemen hemen her yerde bulunmaktadır. Bu durum insan sağlığı için potansiyel bir risk teşkil etmektedir. Zira atmosferde mevcut dioksin yağmurlarla dünyaya ulaşmakta ve toprak, göller ve nehirlerde birikmektedir (Anon, 2000). Bunun yanında havadan doğrudan nefes alma yoluyla insanlara da bulaşma olabilmektedir. Dioksinler, bitkilerden yemler vasıtasıyla ya da topraktan doğrudan olarak hayvanlara, nehir ve göllerden balıklara, hayvanlardan et ve süt ürünlerinin alınmasıyla ve bitkisel üretim yoluyla insanlara geçebilmektedir. Şekil 1.4'te PCDD/F'lerin doğadaki yayılımı gösterilmektedir.



Şekil 1.4: PCDD/F bileşiklerinin doğadaki taşınımı (Karademir, 2002)

Birçok ülkede yapılan çalışmalarda, insanların dioksin ve benzeri etkinlik gösteren bileşiklere maruz kalmasının % 95 oranında besinler yoluyla, bu alımın % 90'ı

hayvansal kökenli gıdalarla (EC, 2000b), geri kalanın ise içme suyu (daha az önemli), solunum yolu (daha az önemli, zayıf emili) ve kirlenmiş topraklara deriyle temas sonucu olduğu tespit edilmiştir. Besinlerden özellikle süt ve süt ürünleri, et ve et ürünleri, balık ve balık ürünleri genel toplumun dioksinlere maruz kalmasında başlıca kaynakları olduğu söylenebilir (Gürsoy, 2001). Sözü edilen genel maruz kalma yollarının ağırlıkları hakkında bu güne kadar pek çok çalışma yapılmış olup, bu çalışmaların çoğunda deri yolu ile maruz kalmanın ihmal edilebilecek kadar az, gıda tüketimi ile alımın ise en baskın yol olduğu vurgulanmaktadır (Malisch, 1998; Jensen ve Bolger 2001; Focant ve diğ., 2002; USEPA, 2003; Kiviranta ve diğ., 2004; Bocio ve Domingo, 2005; Loutfy ve diğ., 2006).

Dioksinler yaprağı saran mumsu dış tabaka tarafından absorblanır ve suyla yıkamak suretiyle kolaylıkla giderilemez. Patates, havuç, soğan ve mantar gibi gıdaların toprakta ve sudaki PCDD'leri biyolojik olarak depoladığı saptanmıştır. Konu ile ilgili bir çalışmada, havuçlardaki dioksinin % 68'inin yıkamayla, geri kalan kısmının büyük bir çoğunluğunun da kabuk soyma ile uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir (Keserci ve Çokarar, 2000; Paumgartten ve diğ., 2000).

1.8. Parçalanma Mekanizmaları

Bu bileşiklerin gaz fazında giderilme prosesleri; kimyasal oksidasyon, fotokimyasal bozulma (fotodegradasyon) ve hidroksillemedir. Partikül fazında bu proseslerin etkisi azdır. Atmosferde, partikül fazında bulunan PCDD/F'in fotodegradasyonu, ihmal edilir seviyede bulunmuştur (Koester ve Hites 1992). Fotodegradasyon, dioksin/furan ve benzeri bileşiklerin, organik hidrojen vericilerin varlığında, güneş ışığına ya da ultra viyole ışınına maruz kalması sonucu, fotolitik reaksiyonlarla parçalanmasıdır. Fotolitik reaksiyonlar sırasında, bileşikte klor eliminasyonu olur. TCDD'nin gaz fazında yarılanma süresi yaklasık 200 saat olarak belirlenmiştir. Dioksinin atmosferde, gaz fazında kalma süresi 8 gün, furanın 29 gün olarak belirtilmiştir (Kwok ve diğ., 1995). Yine laboratuvar çalışmalarında partikül fazında bulunan dioksin/furanın, güneş ışığına 12 saat maruz kaldığında çok yavaş parçalandığı gözlenmiştir (Tysklind ve Rappe, 1990). Bu bileşiklerin partikül fazında uzun mesafelere taşınımı, partikül çapına ve molekül ağırlığına ve klor sayısına bağlıdır.

Klor sayısı 6'dan fazla olduğu zaman partikül fazında bulunurlar ve gaz fazına oranla kuru depolanma hızları daha yüksek olur. Toprakta parçalanma mekanizmaları fotodegradasyon ve mikrobiyal parçalanmadır. Toprakta mikrobiyal dönüşümü etkileyen faktörler; toprağın su içeriği, organik karbon içeriği, sıcaklık ve PH'tır. Toprakta mikrobiyal parçalanma oldukça yavaştır ve klorinasyon arttıkça daha yavaş olur. Aynı koşullar altında OCDD'nin fotolizinin, TCDD'den daha düşük olduğu gözlenmiştir (Helling ve diğ., 1973). Toprakta bulunan beyaz mantar (white rot fungi), dioksin/furanı mineralize edebilir. PCDD/F, kimyasal oksidasyon ve hidroksilleme için oldukça dirençlidir ve bu prosesler akuatik ortamda etkisizdir. Fotodegradasyon ve mikrobiyal dönüşüm sediment ve su yüzeyinde önemli parçalanma yolu olabilir. Su yüzeyinde TCDD'nin fotolizi, kışın 1-225 gün, yazın 0.4-68 gün olarak belirtilmiştir (Atkinson, 1991). Sediment suda ise, 2,3,3,7-TCDD'nin yarılanma süresi 550 gün olarak gözlenmiştir (Ward ve Matsumura, 1979).

Dioksin ve benzeri bileşiklerin yarı ömürleri bileşik çeşidine ve canlı türüne göre farklılık gösterir. Örnegin TCDD' nin yetişkin insanlardaki yarı ömrü, ortalama 2840 gün iken ratlarda 19 gün civarındadır; yani insanlardaki yarılanma ömrü ratlardakinden 150 kat daha fazladır. Ayrıca, tip 2 diyabet gibi çesitli hastalıkların, dioksinin yarılanma ömrünü arttırdığı bildirilmektedir. Genel olarak bu bileşiklerin ratlardaki yarı ömrü 12-24, eşeklerde 73, domuzlarda 94, maymunlarda 365 gün ve insanlarda 5,8-9,8 yıl bulunmuştur (Geyer ve diğ., 2002). İnsanlarda bazı dioksin türevlerinin yarılanma ömürleri 1,2,3,7,8-PeCDD için 12,6 yıl, 1,2,3,4,7,8-HxCDD için 26-45 yıl, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD için 80-102 yıl ve OCDD için 112-132 yıldır (Geyer ve diğ., 2002).

Dioksin ve benzeri bileşiklerin neden oldugu zehirlenme belirtileri günlük alımdan ziyade bu bileşiklerin kandaki konsantrasyonları ve vücutta birikimleri ile ilgilidir. Bu yüzden bu tür kalıcı kimyasalların yağ dokuda depolanma oranları ve yarı ömürlerinin zehir etkisini belirleyici faktörler olabileceği düşünülmektedir.

1.9. Dioksin/Furan Besin Zincirine Nasıl Girer?

Dioksin/furanlar besinlere çesitli yollardan girerler. Dioksinlerin çevrede yayılımı, çeşitli kaynaklardan (atık yakılması, kimyasal üretim, trafik vb.) oluşan emisyonların, atmosferik taşınımı ve depolanması ile olur. Toprak, bu bileşikler için doğal çökelme ve tutulma ortamıdır. Atmosferik depolamanın haricinde kanalizasyon çamuru, kompost, dökülmeler ve kontamine olmuş alanlardan erozyon ile bu bileşikler toprağa bulaşabilir. Bitkiler, toprağı kullanarak bunları absorplar ya da bileşikler, depolama (ıslak-kuru) ile bitki üzerinde tutulur. Besin zincirine geçis ise bu bitkilerin, hayvanlar (koyun, sıgır, keçi ve kümes hayvanları) tarafından tüketilmesi ve yağ dokusunda konsantre olması ile olur. Atmosferik taşınım ve depolama, bitkiler ve sebzeler için esas kaynaktır. Dioksin/furan ve benzeri bileşikler suya, depolama (ıslak-kuru), desarj ve erozyon yolu ile girerler. Dioksin/furan ve benzeri bileşiklerin K_{ow} ve Koc değerleri yüksek olduğu için, suda çok az çözünürler. Suda az çözünmelerine rağmen, suda çözünmüş (karbonhidrat, yağ asidi, amino asit, peptit) ve partiküler (canlı ve ölü organizmalar, çevreden desarj ya da erozyon ile gelen organik maddeler) halde bulunan organik maddeler üzerinde, ya da sedimentte ki organik madde üzerinde tutunurlar. Suda yaşayan ve bu organik maddelerle beslenen canlıların (fitoplankton, zooplankton ve balıklar ve diger deniz ürünleri) vücudunda konsantre olurlar.

Dioksin benzeri toksisiteye sahip 11 koplanar PCB türünün çevredeki hareketleri konusunda da çok az bilgi mevcuttur. Ancak bu PCB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında elde edilen bilgiler, diğer PCB türlerinin çevredeki yaygın varlıkları ve kalıcılıkları hakkındaki bilgilerle birlikte düşünüldüğünde, genellikle toprak ve sedimentlerde bu koplanar PCB'lerin bulunması ısıl ve kimyasal olarak kararlı yapıda olduklarını göstermektedir. PCB'ler toprak ve su yüzeylerinden uçuculaşma yoluyla havaya karışırlar ve hava hareketleriyle dağılırlar. Daha sonra da yeniden toprak ve su üzerinde birikirler. Su kütlelerinde sediment hareketleriyle dağılabilirler. Çok hızlı süreçler olmamalarına rağmen, PCB'lerin çevredeki yaygın varlıklarından bu mekanizmaların sorumlu olduğu kabul edilir. Fotodegradasyon yoluyla daha az klorlu konjenerlere parçalanma ve ardından yavaş anaerobik ve/veya

aerobik biyodegradasyona uğrama süreçleri ise PCB'lerin çevrede yok olmalarının başlıca yoludur (USEPA, 1994).

1.10. PCDD/F Bileşenlerinin Analizi ve Çevresel Örneklerdeki Konsantrasyonu

1.10.1. Havadaki PCDD/F konsantrasyonları

PCDD/F bileşiklerinin kaynakta oluşumu ve atmosfere salınımı sonrası, alıcılara ulaşana kadar geçirdiği tüm evreler üzerinde büyük bir öneme sahip olan, PCDD/F bileşenlerinin ne şekilde, nereye ve ne kadar yayıldığının tespit edilmesindeki ilk ve en önemli basamak hava örneklerindeki PCDD/F bileşiklerinin belirlenmesi aşamasıdır. Hava ortamındaki PCDD/F kirliliğinin boyutu ve konjener yapısı diğer tüm çevresel ortamlardaki durumu doğrudan etkileyen en önemli değişkendir. Hava örneklerindeki PCDD/F konjenerlerinin miktarlarının tayin edilmesi ve bu konjenerlerin etkilendiği süreçlerin boyutları üzerine bugüne kadar çok sayıda çalışma yapılmış ve bu bileşiklerin havadaki durumları ile ilgili pek çok veri ortaya koyulmuştur. Konuyla ilgilenen çevrelerin mevcut kapsamlı bilgi birikimleri dahi bu bileşenlerin atmosferik durumları hakkındaki bazı belirsizlikleri ortadan kaldırmaya yetmemektedir. EPA (2003)'e öre mevcut veriler ışığında havadaki PCDD/F düzeylerine ilişkin olarak verilebilecek en genel kabuller; konsantrasyonların kentsel bölgelerde kırsal alanlara göre yüksek, etkili PCDD/F kaynaklarının çevrelerinde en yüksek olduğu ve artan klor sayısıyla havadaki konjener miktarlarının da arttığıdır. Ortam havasındaki PCDD/F konsantrasyonları; üzerinde çalışılan bölgedeki kirletici kaynak yoğunluğuna göre farklılık gösterebileceği gibi bölgenin meteorolojik şartları, ölçümün yapıldığı zaman aralığı (gece-gündüz) ve mevsim farklılıkları gibi birçok değişkenden de etkilenir. Lohmann ve Jones (1998), PCDD/F bileşiklerinin havadaki toplam konsantrasyon aralıklarını; kaynaklardan uzak bölgeler için 0.5 pg/m3 (yaklaşık 10 fg TEQ/m3), kırsal bölgeler için 0,5–4 pg/m3 (20–50 fg TEQ/m3) ve endüstriyel kentler için 10–100 pg/m3 (100–400 fg TEQ/m3) şeklinde belirtmiştir. Bakoğlu ve diğ. (2005); yoğun endüstriyel baskı altındaki Kocaeli'de yaptıkları çalışmada hava örnekleri için bulduğu konsantrasyon düzeylerini 1,11–31,70 pg/m3 (23,30–563 fg TEQ/m3) aralığında vermektedir İki araştırıcının sunduğu değerler karşılaştırıldığında ufak sapmalar dışında büyük benzerlikler göze

çarpmaktadır. Bu anlamda yukarıda verilen değer aralıkları bir kesinlik ifade etmemekle birlikte, PCDD/F bileşiklerinin havadaki konsantrasyonlarının hangi düzeylerde olabileceği hakkında genel bir bilgi vermektedir. Hava örneklerindeki PCDD/F bileşiklerine konjener dağılımları açısından bakıldığında bir genelleme yapmak oldukça zordur. PCDD/F konjenerlerinin miktar ve dağılımları genel olarak söz konusu ortam ve çevresinde bulunan PCDD/F kaynaklarının konjener profilleri ve bölgedeki dağılma mekanizmaları tarafından belirlenir. Bu anlamda her bölgenin kendine has bir konjener dağılımının olacağını ve bu dağılımın yıl içerisinde çok defa değişeceğini söylemek mümkündür. PCDD/F bileşiklerinin mevsimsel konsantrasyon değişimleri üzerindeki genel kanı kış aylarındaki konsantrasyon düzeylerinin yaz aylarındakilere göre daha büyük olduğudur (U.S. EPA, 2003). Bu farkın altında yatan temel nedenler olarak ise; kış aylarında özellikle evsel ısınma gibi yakıt kaynaklarının nicel artışı ve ıslak birikimdeki artışın yanında fotoliz, kuru birikim, bazı kimyasal reaksiyonlar ve difüzyon gibi kayıp reaksiyonlarının düşüklüğü gösterilebilir. Ayrıca kış aylarının yaz aylarına oranla daha fazla termal inversiyon eğilimi göstererek emisyonları hapsetmesi de bu fark üzerine etkilidir (Lohmann ve Jones, 1998). Tablo 1.12' de Avrupa'da ki bazı ülkelerin atmosferdeki PCDD/F oranları verilmiştir. Nüfus yoğunluğu dikkate alınarak 13 ülkede (Bulgaristan, Kıbrıs, Çek Cumhuriyeti, Estonya, Macaristan, Letonya, Litvanya, Malta, Polonya, Romanya, Slovak Cumhuriyeti, Slovenya, Türkiye) dioksin emisyon ölçümü yapılmıştır. Bu ülkelerdeki toplam emisyon miktarı 3,4 kg I-TEQ'tir. Ölçüm yapılan ülkeler arasında Türkiye ve Polonya'da PCDD/F'in yıllık emisyon oranı 1kg I-TEQ'ten daha azdır. Yapılan ölçümler sonucunde Türkiye'nin havada bulunan toplam PCDD/ emisyonu 964,14 g I-TEQ olarak hesaplanmıştır (Vikelsøe ve diğ., 2005).

Tablo 1.12: Avrupa'da seçilen bazı ülkelerin atmosferik PCDD/F seviyelerinin karşılaştırılması (Bawden, 2004)

ÜLKE	BÖLGE	TARİH	(Yıllık ortalama (min-max) fg TEQ/m^3	KAYNAK
Danimarka	Frederiksborg Copenhagen Gundsømagle	2002-2003 2002-2003 2003	20 (3-87) 20 (3-56) 71 (9-180)	National Environmental Research Institute Ministry of the Environment . Denmark
İtalya	Roma	1990-1991	85 (50-250)	Turrio-Baldassarri ve ark., 1994
Belçika	Flanders	1992	110 (20-380)	Wevers ve ark., 1993
Almanya	Köln, Duisburg Essen, Dourthmund Hessen	1987 1993 1994	240 90 100 (80-150)	Hiester ve ark. 1997
Polonya	Krakow	1995	12000	Grochowalski ve ark. (1995)
İspanya	Catalunya	1995	250 (70-530)	Abad ve ark. (1997)
İsviçre	Rörvik Göteborg Coast Stockholm	1989-1990 1988 1987 1987	21 (4-60) 22 (16-30) 4 19	Tysklind ve ark., (1993) Broman ve ark,. (1991)
İngiltere	Manchester Cardiff	1991-1993 1992-1993	410 ND-1800 190	Duarte-Davidson ve ark, (1994) Jones ve ark,. (1997)

1.10.2. Toprak ve sedimentte PCDD/F konsantrasyonları

PCDD/F bileşiklerinin doğadaki taşınımları sırasında büyük bir birikim potansiyeli gösterdiği ve bu kirletici grubunun besin zincirine katılımında çok büyük bir önem taşıyan toprak ve bitki örtüsündeki dioksin seviyelerinin saptanma çalışmaları çok farklı amaçlar için kullanılabilmektedir. Toprak ve bitki örtüsü üzerinde yapılan

PCDD/F analizlerinin en genel amaçlarını literatüre göre şu şekilde özetlemek mümkündür.

• Üzerinde yoğunlaşılan ve önemli bir dioksin salınımına neden olduğu düşünülen herhangi bir kaynağın ileride oluşturacağı etkiyi saptayabilmek için referans (baseline) değerleri belirlemek (Caserini ve diğ., 2004).

• Herhangi bir kaynağın (genelde bir insineratör, nadiren de olsa bir alan) toprak ve bitki örtüsü üzerinde önemli bir PCDD/F birikimine yol açıp açmadıgını ve eğer açtıysa bu birikimin boyutlarını saptamak (Oh ve diğ., 2006).

• Bir bölgedeki dioksin kontaminasyon seviyesini belirlemek, kirlilik seviyesini diğer bölgelerle karşılaştırmak ve halk sağlığı açısından oluşturacağı riski değerlendirmek (Caserini ve diğ., 2004).

• Bir bölgedeki PCDD/F kirliliğinin zamana bağlı değişimini gözlemlemek ve değişimin (azalma ya da artma) nedenlerini yorumlamak (Cheng ve diğ., 2003).

• PCDD/F bileşiklerinin topraktan havaya (buharlasma), topraktan canlıya (biyoakümülasyon), havadan toprağa (ıslak–kuru birikim) gibi taşınım mekanizmalarını özellikle konjener bazında incelemek ve bu mekanizmaları modellemek (Schuhmacher ve diğ., 2000).

• Geçmis yıllarda yapılan çalışmaların güvenilirlik ve doğrıluğunu sınamak, var ise önemli değişimleri gözlemlemek için aynı numune noktalarından alınan numuneleri analiz ederek kontrol etmek (Schuhmacher ve diğ., 2002).

Yukarıda sözü edilen PCDD/F kirliliginin toprak ve bitki örtüsündeki kirlilik seviyelerinin ölçülme amaçlarından en baskınının, başta atık yakma tesisleri olmak üzere değişik kirletici kaynaklarının çevresindeki alanlar üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek olduğu söylenebilir. Karademir 2002 yılında İzmit'te tehlikeli atık yakma tesisinin neden olduğu topraktaki PCDD/F konsantrasyonunu hesaplamak

amacıyla 4 farklı bölgeden toprak numunesi örneği almıştır. Yaptığı ölçüm sonuçarı Tablo 1.13' te verilmiştir.

Tablo 1.13: Topraklardaki PCDD/F konsantrasyonları (ng.kg-1 yaş toprak) (Karademir, 2002)

BİLESEN	Ortalama Değer (ng.kg^{-1} yaş toprak)
2,3,7,8 –TCDD	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,2475
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,3675
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,315
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5,705
OCDD	17,75
2,3,7,8 – TCDF	0,485
1,2,3,7,8-PeCDF	0,315
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3975
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,5125
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,795
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,4075
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1625
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8,2125
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2,25
OCDF	36,6
TEQ	1,109795

Toprakta elde edilen konjener dağılımında 7 ve 8 klorlu konjenerler yoğun çıkmıştır. 30 yıllık bir birikim süresi ele alındığında İzmit için 20 ng TEQ. $m^{-2}.y^{-1}$'lik değer gelişmiş Avrupa ülkelerinde uzun süredir çalışan atık yakma tesisinin çevresinde ölçülen değerlere yakındır.

Nestrick ve arkadaşları Amerika'nın endüstri bölgelerindeki şehirlerden aldıkları toprak örneklerinde TCDD varlığını tespit etmişlerdir. Avrupa'nın değişik bölgelerinden alınan kırsal alan toprak örneklerinde de PCDD ve PCDF varlığı bildirilmiştir. Rappe ve arkadaşları 2,3,7,8-kloro toksik bileşiklerin sularda önemli miktarlarda bulunduğunu belirlemişlerdir. Su, hava ve topraktaki kirliliklerin bitkilere ve hayvanlara geçişi üçüncü basamaktır. 1976'da Seveso'daki (İtalya) kazadan hemen sonra çevreden alınan toprak ve bitki örneklerinde yüksek düzeyde TCDD saptanmıştır. TCDD'in topraktaki yarı ömrünün 10-12 yıl olduğu belirtilmekte dir ki, çevrede birikmesi ve çevre açısından önemleri ortaya çıkmaktadır. Kazadan bir yıl

sonra Seveso yakınlarındaki toprak örneklerinde yüksek düzeyde (10 ppb) ve meyvelerin kabuklarında 100 pg/g düzeyinde dioksin bulunmuştur. İngiltere' de toprakta PCDD/PCDF kontaminasyonu ile ilgili kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. İlk çalışma 50 km lik bir alan içerisinde kavşak noktalarında bulunan 77 kırsal alanda gerçekleştirilmiştir. Ortalama PCDD/PCDF konsantrasyonu 311 ve 132 pg/g olarak bulunmuştur. 19 kentsel alandan alınan topraktaki ortalama PCDD/PCDF konsantrasyonu oldukça yüksek çıkmıştır (11 ng/g-0,9 ng/g). Almanya'da işlenmiş arazi ve otlaklardan alınan toprak numunelerindeki toplam PCDD/PCDF konsantrasyonları İngiltere'de yapılan çalışma verileri (123 pg/g otlaklar için; 170pg/g işlenmiş arazi için) ile karşılaştırıldığında çok daha az bulunmuştur.

Sedimentler genelde PCDD, PCDF, PCB ve PBDE gibi kalıcılık özelliği yüksek bileşenler için bir son durak olarak bilinirler. Bu bileşenler ile kirlenmiş sedimentler; akümülatif bilesenleri bünyelerinde depolama potansiyeline sahip sucul organizmalar, balık ve deniz ürünleri ile beslenen diğer canlılar ve insanlar için istenmeyen düzeylerde riskler olusturabilirler. PCDD/F bilesiklerinin su kütleleri içerisindeki konsantrasyonlarının belirlenmesine yönelik olarak yürütülen çalışmaların hemen hepsi, bu bilesenlerin sudaki konsantrasyonlarının çok düsük seviyelerde olmasından kaynaklanan analiz zorluklarından kurtulmak için su kütlesi içerisindeki sedimentler ve canlı dokular üzerine yoğunlaşmaktadır. Kirlenmiş bölgeler için yapılan çalışmalarda, yüzey sedimentleri (son çökelen tabaka) ya da en üst tabakalar üzerine yogunlasarak bir kirlenme profili çıkarmaya çalısılmaktadır. Sedimentlerdeki kirlenme düzeyi ve profili pek çok değiskenden aynı anda etkilenmektedir. Bu değiskenler analize konu olan bölgenin cografi ve iklim şartlarından, yakın çevresindeki kirletici kaynaklarının türlerine kadar pek çok sayıda olabilir. Bu nedenle sedimentlerdeki PCDD/F seviyelerinin durumunu çok genel ifadelerle belirtmek oldukça zordur. U.S. EPA (2003)'e göre sedimentlerdeki PCDD/F konjenerlerinin dağılım iliskileri kirletici kaynaklar tarafından belirlenir. Genel olarak sedimentlerdeki PCDD/F konjenerlerinin konsantrasyonları artan klor sayısıyla orantılı olarak artar ve kaynaklardan uzaklastıkça azalır. Tablo 1.14' te Dünya'nın değişik ülkelerinde kentsel, kırsal, ve sanayi bölgelerindeki toprak ve sediment örneklerine ait PCDD/F değerleri verilmiştir (Zhang ve diğ., 2009).

İzmir Körfezi'nde deniz kirliliğinin değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada

kirliliğin boyutları yüzey sedimentlerindeki inorganik ve organik jeokimyasal veriler ile açıklanmıştır. İç İzmir Körfezi'nde 14 örnek üzerinde belirlenen organik jeokimyasal veriler bu sedimentlerin ağır metallerin yanısıra poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve poliklorlu dibenzofuranlarca da zengin olduğunu belgelemiştir. Çalışmada iç ve merkez İzmir Körfezi yüzey sedimentlerinden alınan 14 örnekteki PCDD ve PCDF izomerleri olan tetra, penta, hekza, hepta ve okta'in miktarları belirlenmiştir. Sonuçlar dioksin ve furanların iç İzmir Körfezi'nin heryerinde bulunduğunu göstermiştir. Bütün örneklerde PCDD'lerden (H8)CDD bileşiğinin dominant olduğu (%50–65), bunun yanında H7CDD (% 15–25) ve T4CDD (% 3–12) 'nin daha az bulunduğu görülmüştür. Örneklerde P5CDD ve H6CDD çok düşük miktarlarda bulunmuştur. PCDF bileşiklerinden hem H8CDF hem de H6CDF veya T4CDF'in dominant olduğu görülmüştür. Toplam PCDD en içerdeki liman bölgesinde 0.95 ng/g (ppb), Yenikale girişinde 0.07- 0.09 ng/g, İzmir Körfezi merkezinde 0.04 ng/g olarak belirlenmiştir. Toplam PCDF konsantrasyonlarının iç İzmir Körfezi, Yenikale girişi ve İzmir Körfezi merkezinde sırasıyla 0.06, 0.04 ve 0.03 ng/g olduğu ve bu değerlerin dikkate değer ölçüde küçük olduğu bildirilmiştir. Elde edilen PCDD ve PCDF miktarlarından 2, 3, 7, 8-T4CDD eşdeğeri miktarlar hesaplanmış ve bunların iç körfezin en kirli iç liman bölümünde 0.025 ng/g, Yenikale girişinde 0.08 pg/g ve İzmir Körfezi merkezinde 0.04 pg/g olduğu belirlenmiştir. Kuzey Yarımküre'de farklı ülkelerde bulunan göllerdeki sedimentlerin üst tabakasından örnekler alınarak PCDD/PCDF konsantrasyonları ölçülmüştür.1993 ve 1998 yılları arasında Amerika'da Siskiwit Gölü, İskoçya'nın kuzeybatısında Lock Coire nan Arr ve Finlandiya'nın kutba yakın bölgesinde bulunan 3 gölün toplam PCDD/PCDF konsantrasyonları 382, 488 ve 202 ± 92 pg/g olarak bulunmuştur (Baker ve diğ., 2000). Bu veriler uzun vadeli atmosferik taşınımın PCDD/PCDF leri geniş alanlara dağıttığını göstermektedir (Rose ve diğ., 1997). Almanya'nın Kara Orman bölgesinde bulunan göllerdeki sedimentlerde endüstri alanlarından sürekli esen rüzgarlar nedeniyle 8,9-18 ng/g gibi yüksek konsantrasyonlarda PCDD/PCDF bulunmuştur (Juttner ve diğ., 1997). Sedimentlerde en yüksek PCDD/PCDF konsantrasyonu kaynağından doğrudan suya karışma yoluyla meydana gelmektedir. Norwood ve ark., Amerika'da birçok kirlenmiş kıyısal alandaki yüzey sedimentleri analiz etmiş ve sonuçta PCP atığı ile kontamine olan Washington ve Eagle Liman'ında bulunan sedimentlerde en yüksek konsantrasyonu (44ng/g) bulmuşlardır.

1.10.3. Gıdada dioksin

Dioksinler, hava yoluyla taşınarak su, toprak ve bitkilerde katı ya da gaz fazında depolanmakta; özellikle hayvansal dokularda ve toprakta daha yoğun bir şekilde birikmektedirler (Çiftçi, 2008; Güneş, 2007). Dioksinlerin hayvan vücudundaki birikimi; hayvanların daha çok kontamine olmuş bitkileri tüketmeleri yoluyla gerçekleşmektedir (Güneş, 2007). Suya bulaşan dioksinin en büyük kaynağı düzenli depolamadır ve toplam emisyonun %75'ini oluşturmaktadır. Ayrıca atık suların deşarjı ve erozyon ile de suya dioksin geçişi gerçekleşmektedir (Güneş, 2007). Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) içme suyunda günlük tolere edilebilir maksimum TCDD miktarını 10 pg TEQ (Toplam Dioksin Toksik Eşdeğeri) olarak belirlemiştir (Li ve diğ., 2009). Dioksin çoğunlukla insan vücuduna et, süt ve balık ürünlerinin tüketimiyle alınmaktadır (Anon, 2009). Günde 30g süt ürünü tüketildiğinde vücuda yaklaşık 6 pg düzeyinde 2,3,7,8-TCDD alımı söz konusu olmaktadır. Balıkların TCDD'yi memelilere göre çok daha yavaş metabolize etmeleri nedeniyle deniz ürünlerinde daha fazla oranda dioksin birikimi olmaktadır. Tavuk, sığır ve domuz ürünlerinde yapılan çalışmalar, tavuklara ait örneklerin diğer türlere göre daha çok dioksin içerdiğini ve bunu domuz ve sığır örneklerinin izlediğini göstermiştir. Ayrıca tavuk örneklerinin dioksin izomerlerinden HxCDD'yi daha yüksek oranda içerdiği tespit edilmiştir (Vural, 1995). Ülkemizde Kocaeli yöresinde yapılan bir çalışmada da Kocaeli'deki atık yakma tesisi çevresinde beslenen hayvanların yumurta ve sütlerinde oldukça yüksek miktarlarda dioksin olduğu tespit edilmiştir (Aslan ve diğ., 2007). Bitkisel kaynaklı gıdalar, çeşitli tarım ilaçlarının uygulanmasıyla, havadaki dioksin parçacıklarının bitki üzerinde birikmesiyle ve toprak vasıtasıyla PCDD ile kontaminasyona uğramaktadır. Dioksin genellikle yaprağı saran mumsu tabakada birikir ve suyla yıkandığında kolaylıkla yapraktan uzaklaştırılamaz. Yapılan bir çalışma sonucunda patates, havuç, soğan ve mantar gibi bitkilerin toprak ve suda bulunan PCDD'leri bünyelerine alarak depoladıkları tespit edilmiştir (Şahbaz ve Acar, 1993). Dioksin benzeri PCB'lerin bitkilerde biyobirikimi üzerine yapılan bir çalışmaya göre ise, bitkilerde PCB biyobirikiminin türler arasında farklılık gösterdiği ve bitkilerin yaprak yüzey alanı, gözenek yoğunluğu ve kutikulanın kimyasal kompozisyonu gibi özelliklerine bağlı olarak değiştiği ortaya

konulmuştur (Fan ve diğ. 2009). Emzirilen çocuklar da yine anne sütü vasıtasıyla dioksine maruz kalabilmektedirler (Anon,2009). Almanya'da yapılan bir araştırmaya göre anne sütünde PCDD miktarı, inek sütünden çok daha fazla oranda bulunmuştur. Şahbaz ve Acar, (1993) 2006 yılında Avrupa Birliğine üye ülkelerde yapılan bir çalışma sonucunda bazı gıda gruplarındaki dioksin miktarının minimum ve maksimum değerleri belirlenmiştir (Tablo 1.15) (Güneş, 2007). Dioksin için belirlenen günlük tolere edilebilir alım miktarı kg vücut ağırlığı başına WHO tarafınadan 10 pg olarak belirlenmiş iken, bu değer Japonya'da 100 pg, Almanya'da 1 pg, Hollanda ve Kanada'da 10 pg olarak belirlenmiştir. Amerika'da Kaliforniya'da 0,0067 pg, Newyork'ta 1 pg'dir. EPA ve FDA ise alım limitini sırasıyla 0.01 ve 0.057 pg olarak bildirmişlerdir (Anon, 1997).

Tablo 1.14: Avrupa Birliğine üye ülkelerdeki bazı gıda gruplarında ölçülen PCDD/Fkonsantrasyonu (pg I-TEQ/g yağ) (Arıkan ve diğ., 2009)

Örnekler	Minumum	Maksimum
Süt	0,2	2,6
Süt Ürünleri	0,5	3,8
Et ve Et Ürünleri	0,1	16,7
Kümes Hayvanları	0,7	2,2
Balık	2,4	214,3
Yumurta	1,2	4,6
Yağ	0,2	2,6
Ekmek-Tahıl	0,1	2,4
Meyve-Sebze	0,01	0,2

1.10.4 Balıklar

Dioksin ve furan izomerleriyle en fazla kirlenen gıda kaynakları deniz ürünleri ve yüksek oranda yağ içeren et/et ürünleri ile süt/süt ürünleridir. Balıklarda dioksin miktarı araştırmaları yeni olup, sınırlı sayıda araştırma mevcuttur. Balıklarda belirlenen dioksin miktarlarının balığın yakalandığı bölgeye göre oldukça farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca aynı bölgeden elde edilen balıklarda balığın yaşına

ve mevsime göre de dioksin miktarının değisken olduğu bulunmuştur. Özellikle yağ oranı yüksek ve daha yaşlı olan balıklarda dioksin miktarı da yüksek bulunmuştur (Bignert ve dig., 1994).

Svenson ve arkadaşları, haftada birkaç kez balık tüketen İsveçli erkeklerin plazma TCDD düzeyinin hiç balık yemeyenlere göre yaklaşık 4. 5 kat fazla olduğunu saptamışlardır. Et ve balık ürünlerinde işleme ve pişirme işlemlerinin TCDD yoğunluklarında belirgin bir azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Yapılan denemelerde, balık ve et ürünlerinin işlenmesi veya pişirilmesi durumunda içerdikleri TCDD miktarlarında dikkate değer kayıplar (%37–65) saptanmıştır (Yavuz ve Özdemir, 2000).

Dioksinlerin hidrofobik ve lipofilik bir madde olmalarından dolayı, sucul ortamlara karıştıkları zaman, hemen su canlılarının vücutlarında özellikle de yağ dokuda biriktiği belirtilmektedir (Çiftçi, 2008). Dioksin genellikle balıklarda yağ tabakasında birikim gösterdiğinden, özellikle yağlı balıklar önemli risk oluşturmaktadır. Bu riski en aza indirgemek için yağlı balıkların ızgara yapılarak pişirilmesi ve yağların mümkün oldugunca balıktan uzaklaştırılması önerilmektedir. Ayrıca pişirilecek balığın derisinin ve deri altı yağlarının pişirmeden önce temizlenmesi önerilmektedir (Çiftçi 2008; EPA, 1999). Fırat Nehri'nde yaşayan dikenli yılan balıklarında dioksin miktarı 92,06 pg-TEQ/100g kas olarak bulunmuştur. Bu değer yaklaşık 90kg ağırlığındaki bir insan için TDI değerinin alt sınırına eş değerdir. Yapılan bir çalışmada dioksinli bileşikler kalıntısı açısından tatlısu balıklarındaki birikimin okyanus balıklarına göre 5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir (Çiftçi, 2008).

Şubat 2006 yılında Avrupa Komisyonu, PCDD/F için balıklardaki maksimum limit değeri 4pg/WHO-TEQ/yaş ağırlık olarak belirlemiştir. Almanya'da beyaz balıklarda yapılan bir çalışmada TEQ değerleri 0,48-12 pg TEQ/gr iken Tokyo Körfezi'nde 0.32–2.07 pg I-TEQ/g olarak hesaplanmıştır (Wang ve diğ., 2010).

Tatlı su levreği ve alabalık üzerinde yapılan çalışmalarda TCDD konjenerinin bulunduğu, ayrıca balıklarda memelilere göre genelde çoğu zaman yüksek oranda TCDD kontaminasyonu olduğu belirlenmiştir. Balıkların TCDD'yi memelilere göre

daha yavaş metabolize etmelerinden dolayı organizmalarında yüksek konsantrasyonlarda belirlenebilir, bu da balıkları yiyen hayvan ve insanlarda olumsuzluklar meydana getirebilir (Bruggeman ve diğ., 1981; Jimenez ve diğ., 1991). Balık ve diğer hayvansal orjinli gıdalardan gelen dioksin ve furan izomerlerine bakıldığında, balık örneklerinin en yüksek düzeylerde bu toksik bileşenleri içerdiği ve insanlara gıda yoluyla geçişin en önemli ayağı olduğu görülür (Vural, 1995).

1.10.5. Midyede PCDD/F konsantrasyonu

Dünya çapında, en yaygın toksik bileşenlerin denizlerde bulunduğu bilinmektedir (Clark, 1997) Bu bileşenlerin bazıları doğal olarak oluşurken, bazıları ise insan aktiviteleri sonucu oluşmaktadır ve oluştukları yerden çok daha uzak bölgelerde görülebilirler (Ballschmiter ve diğ., 1997; Stegeman ve diğ., 2001). Bu kirleticiler, suda çözünebilir, sedimentlere bağlı olarak bulunabilir ve ya deniz organizmalarında birikebilirler (Elijarrat ve diğ., 2001; Lohse, 1991). PCDD/F ve PCDD'ler bu özelliklere sahip kirleticilerdendir (Ashley ve diğ., 1996; Benisch ve diğ., 2000; Payne ve diğ., 1987). Midyeler ve diğer bivalve türleri, kıyısal alanlara geniş çapta yayılmışlardır. Sabit olarak yaşayan midyeler, çevresel kirleticileri biriktirirler. Bu özelliklerinden dolayı, denizlerdeki kimyasal kirliliği ölçmek için biyoindikatör olarak kullanılırlar (Abad ve diğ., 2003). Norveç 'te 1951 yılından beri aktif olan magnezyum fabrikasının yarattığı kirliliği ölçmek üzere 1975–2001 yılları arasında mavi midye *Mytilus edulis*'i de kapsayan çeşitli deniz organizmalarında PCDD-PCDD/F konsantrasyonunu ölçmek için deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, midyelerdeki PCDD/F konsantrasyonu, Norveç için geçerli olan 0,2 ng TEQ/kg yaş ağırlık değerinin üstündedir (Miyata ve diğ., 1994; Haynes ve Toohey 1995; Moon ve diğ., 2000.) Norveç'in 3 farklı şehrinde yapılan araştırmada Σ PCDD-PCDD/F değerleri 8-114 pg/g arasında değişmektedir.

Türkiye'de midyede dioksin ölçümü ilk kez İstanbul Boğazı'nda O.S. Okay, B. Karacık, Serden Başak, B. Henkelmann, S. Bernhöft, K.-W. Schramm tarafından gerçekleştirilmiştir. İstanbul Boğazı'ndan toplanan midyelerde yapılan ölçümlerde PCDD/F değerleri 0,98–1,01 pg g^{-1} yaş ağırlık arasında bulunmuştur. Bulunan

konsantrasyon değerleri Avrupa Komisyonu tarafından deniz ürünleri için belirlenen limit değerlerin üstünde bulunmamıştır. İzmit Körfezi'nde midyede dioksin çalışılması açısından çalışmamız ilk olma özelliği taşımaktadır. İzmit Körfezi, evsel atık, yoğun gemi trafiği ve antropojenik faaliyetler nedeniyle kirlilik yükü yüksek olan bir körfezdir. Oysa körfezin yenilenme kapasitesinin ve su sirkülasyonunun, kendi dengesini kurması için yetersiz olduğu rapor edilmektedir (Morkoç ve diğ., 2000).

1.11. Dioksinlerin Toksikokinetikleri

1.11.1. Emilim

Dioksin ve benzeri kirleticiler sindirim, deri ve solunum yolu ile vücuda alınan; bileşiğin türüne, dozuna, emilim yoluna ve ortama bağlı olarak emilim oranı değişen bileşiklerdir. İnsanlar dioksinleri %90 gıda yolu almaktadırlar.

Dioksin bileşikleri yağda iyi çözündüklerinden ortamdaki yağ oranı ile emilim arasında pozitif yönde bir ilişki vardır. Ağız yolu ile bitkisel yağda çözdürülerek verildiğinde %90 oranında emilirken, diyetle karıştırıldığında bu oran %50-60'a kadar düşmektedir. Hayvan türleri arasında sindirim kanalındaki biyoyararlanımları açısından çok büyük farklılıklar bulunmamaktadır (Hu ve Bunce, 1999; IARC, 1997; IARC, 1998; USEPA, 1994; USEPA, 1999).

Bileşiklerin klor iyonu sayısı ve bağlanma şekli, zehir etkisinde olduğu gibi emilimlerinde de oldukça etkilidir. Daha az klor atomuna sahip dioksinlerin emilimleri 8 ve 10 klor atomuna sahip üyelerin emilimlerinden daha iyidir. Ayrıca; klor iyonlarının bileşiğe lateral olarak bağlanması da (örnegin; 2, 3, 7 ve 8. karbon atomu pozisyonuna bağlı olduklarında) bileşiğin yağda çözünürlüğü ve dolayısı ile emilim oranını artırmaktadır (IARC, 1997; IARC, 1998; IARC, 2003).

Dioksinlerin deri yoluyla emilimleri mesleki yada kaza yoluyla meydana gelmekte oldukça yavaş ve doza bağımlıdır. Hayvan ve *in vitro* çalışmalar, bileşiklerin deriden çok yavaş emildiğini ve ratlarda emilimin yaşla ilişkili olduğunu göstermiştir. Buna

göre genç ratlarda yaşlılara göre emilim daha iyi olmaktadır (ATSDR, 1998; IARC, 1997) Bunlara ilaveten; deriden uygulanan dozun büyük bir kısmı derinin korneum tabakasında yakalanmaktadır. Bu bileşiklere maruz bırakılan ratlarda 3 gün sonra uygulanan dozun yaklasık %10–40 kadarının emildiği ve geri kalan kısmınında stratum korneum tabakasında alıkonulduğu bildirilmiştir (IARC, 1997; USEPA, 1994)

Dioksine solunum yoluyla maruz kalınma ve emilimi hakkında veriler yetersizdir. Konuyla ilgili yapılan çalışmalarda, ratlarda trakea içi tek doz TCDD uygulanmasıyla dozun %95'nin emildiği bildirilmiştir (ATSDR, 1998; Environment Agency, 2003).

1.11.2. Dağılım

Dioksinlerin sindirim sisteminden emildikten sonra vücuda dağılımı öncelikle lenf sistemi ile olmaktadır (IARC 1997; USEPA 2003). Emilen bileşikler daha sonra kana geçerek bütün organlara kolayca ulaşabilmektedirler. İnsan plazmasında dioksin tasıyıcıları, serum lipitleri ve lipoproteinlerdir Lipofilik özellikleri sayesinde emilimden sonra birkaç saat içerisinde karaciğer ve yağ dokuda yüksek yoğunlukta birikim göstermektedirler (Environment Agency 2003; USEPA, 1999). Karaciğerde dioksinlerin diğer dokulara göre daha yüksek düzeylerde olması burada bulunan AhR reseptörlerinin aktivitesinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Emond ve diğ., 2004). Karaciğer ve yağ dokuda bulunan depo edilmiş bu bileşiklerin yeniden dağılıma uğrayarak akciğer, dalak, timus ve vücudun diğer organlarına dağıldığı bildirilmektedir (Weber ve diğ., 1993). Ayrıca, gebelerde plasenta aracılığıyla dioksin benzeri bileşiklerin fötusa da geçebildigi bildirilmiştir (USEPA, 1999).

1.11.3 Metabolizma

Dioksin bileşiklerinin metabolizmaları bileşik ve canlının türüne göre büyük ölçüde farklılıklar göstermektedir. Bunun yanı sıra bu bileşikler genel olarak oksidasyon, klorun indirgenmesi ve konjugasyon aracılığında metabolize edilmektedirler. USEPA (1999), birçok memeli türünde mikrozomal monooksijenaz sistemi (CYP1A1)

tarafından TCDD'nin yavaş olarak metabolize edildiği bilinmektedir. Bu olaylar sonucunda oluşan polar metabolitler glukuronik asit ve glutasyon ile konjuge edilerek kolayca atılabilecek şekillere sokulabilmektedir (ATSDR 1998; Hu ve Bunce, 1999; IARC, 1997; Van Leeuwen ve Younes, 2000). Metabolizmaları sonucu oluşan metabolitlerin ana bileşikten daha az zehirli oldukları bildirilmiştir (Hu ve Bunce, 1999; USEPA, 1999).

1.11.4. Atılım

Dioksinler vücuttan büyük oranda safra ile daha az miktarda da idrar yoluyla atılmaktadır. Ayrıca, memelilerde laktasyon da bu bileşiklerin vücut yükünü azaltmaktadır. Özellikle laktasyondaki ratlarda yapılan bir çalışmada TCDD'nin yarı-ömrününün %50 azaldığı bildirilmiştir (ATSDR, 1998; IARC, 1997). Dioksin ve benzeri bileşiklerin yarı ömürleri bileşik çeşidine ve canlı türüne göre farklılık göstermektedir. Örnegin; TCDD'nin yetişkin insanlardaki yarı ömrü, ortalama 7,5-7,6 yıl iken ratlarda 19 gün civarında olduğu bildirilmiştir (EC, 2001; FSA, 2001; WHO, 2001).

Ayrıca, obezite, karaciğer hastalıkları gibi çeşitli hastalıklar, dioksinin yarılanma ömrünü arttırarak vücutta kalış sürelerini ve zehirliliğini arttırmaktadır. Genel olarak; bu bileşiklerin yarı ömürlerinin farelerde 12, ratlarda 20, eşeklerde 73, kobaylarda 90, domuzlarda 94, maymunlarda 365 gün olduğu rapor edilmiştir (Environment Agency, 2003; Geyer ve diğ., 2002). Diğer dioksin konjenerlerinin ise insanlardaki yarı ömürlerinin 2,9-26,9 yıl arasında değiştiği bildirilmiştir (Hu ve Bunce, 1999; USEPA, 1999).

1.12. Dioksinlerin Zehir Etkileri

Dioksinlerin hayvanlarda toksik etkileri ile ilgili yapılan çok sayıda çalışmada başta karaciğer, mide-bağırsak, kan, deri, canlı ağırlık, endokrin sistem, bağışıklık sistemi, sinir sistemi, üreme sistemi ve gelişme üzerine etkileri ortaya konulmaya çalışılmıştır (Mitrou ve diğ. 2001) Hayvanlarda gözlemlenen toksik etkiler oldukça çeşitlidir. Dioksinlerin spesifik olarak Wasting Sendromu, hepatotoksitite, klorakne, enzim

indüksiyonu, iç salgı dengesizlikleri, karaciğerde vitamin A depolarının azalması, lipit peroksidasyon, nörotoksitite gibi toksik etkilere neden olduğu gösterilmiştir (USEPA, 2003). Buna karşılık insanlarda görülen toksik etkilerin sınırlı olduğu ve konu ile ilgili detaylı veriler bulunmadığı bilinmektedir.

İnsanlarda dioksin toksititesi ile ilgili veriler daha çok endüstriyel kaynaklı kazasal zehirlenmeler ve bulaşma olaylarını takiben yüksek düzeylerde zehire maruz kalan topluluklarda görülmektedir. Bunlarda ise ortaya çıkan en belirgin semptom bir çeşit deri hastalığı olan kloraknedir. Daha düşük dozlarda dioksine maruz kalma ile ilgili çalışmalar ise maruz kalma ile ilgili yetersiz bilgiler, diğer zehirlerin olaya karışması ve meydana gelen olaylardaki vaka sayılarının azlığından dolayı sınırlı kalmıştır (Schecter ve diğ. 2006);(USEPA, 1999).

1.12.1. Akut toksitite

Hayvanlarda TCDD'nin öldürücü dozu cinsiyet, uygulama yolu ve hayvanların yaşlarına göre değişkenlik gösterdiğinden hem türler hem de ırklar arasında geniş ölçüde farklılar gösterebilmektedir. En geç 7–50 gün sonra meydana gelen ölüm olayları, TCDD'nin neden olduğu zehirlenmenin tipik özelliklerinden biri olan akut zehirlenmeye maruz kalma nedeniyle olmaktadır.

TCDD'nin glikoneogenezisi inhibe etmesi, iştahın azalması, canlı ağırlık kaybı (Wasting sendrom) ve sonrasında ölüm meydana gelmektedir. Maruz kalmadan sonra ilk hafta içindeki ölümler kobay, tavşan ve Suriye altın hamsterlerinde gözlenmiştir. En duyarlı tür olan erkek Hartley kobayları ile erkek Suriye altın hamsterleri arasında LD50 değeri için bildirilen TCDD dozları arasında 8000 kattan daha fazla bir farklılık mevcuttur (USEPA, 2003). Ratlarda dioksin kaynaklı ölümlerin başlıca üç sebebi Wasting Sendromu, hemoraji ve anemi olarak sıralanmaktadır. Ratlarda Wasting sendromu için vücut ağırlığı kaybının minimum eşik değerinin %25 olduğu bildirilmiştir (USEPA, 1999; USEPA, 2003). Ratlar deney hayvanları içerisinde üçüncü duyarlı türler olup ırkların LD50 değerleri arasında 300 kattan büyük farklılıklar olduğu bildirilmiştir (USEPA, 2003).

TCDD'nin akut toksititesindeki cinsiyet farklılıkları ile ilgili çelişkiler olmakla birlikte dişilerde erkeklerden daha zehirli olabildikleri bu durumun da dioksinlerin dişilerin dokularında daha fazla birikmesi ve yarı ömürlerinin daha uzun olmasından kaynaklandığı bildirilmektedir. Akut toksititede hayvanın yaşı ile ilgili farklılıklar için bilgiler şu an için yetersizdir (USEPA, 2003).

1.12.2. Subkronik ve kronik toksitite

Doğrudan subkronik dozların kaşılaştırılmasıyla ilgili yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Yapılan çalışmalarda toksik etki göstermeyen subkronik dozları ratlarda 1 ng, farelerde 100 ng ve kobaylarda 0,6 ng TCDD/kg/gün olduğu bildirilmiştir. TCDD üzerine yapılan farklı uzun dönem çalışmalar sonucunda ratlarda belirti göstermeyen kronik seviyesi ortalama 1 ng/kg/gün olarak hesap edilmiştir (USEPA, 2003). Tablo 1.15 ve 1.16'de çeşitli ülkelerede insan yağ ve kanında bulunan dioksin seviyeleri verilmiştir.

Tablo 1.15 Çesitli ülkelerde insan yağ dokusunda PCDD/PCDF seviyesi (Schecter ve diğ. 1991)

Ülke	Ortalama doku seviyesi (ppt I-TEQDF)	Örnek sayısı
ABD	24 (27 ppt TEQDF-WHO98)	15
Almanya	69 (79 ppt TEQDF-WHO98)	4
Çin	18	7
Japonya	38 (43 ppt TEQDF-WHO98)	6
Kanada	36 (ppt TEQDF-WHO98)	46
Güney Vietnam	30	41
Kuzey Vietnam	4	26

Tablo 1.16 Çesitli ülkelerde insan kanında CDD/CDF seviyesi (Schecter ve diğ. 1992a,1994a)

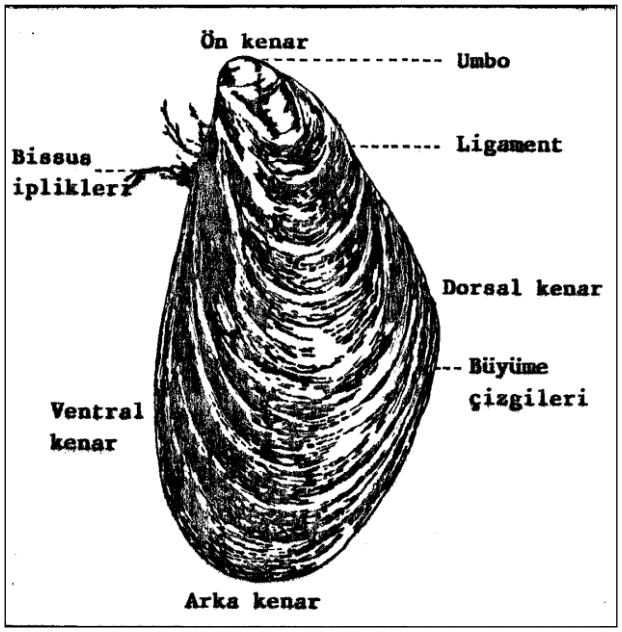
Ülke	Ortalama kan seviyesi (ppt I-TEQDF), lipid	Örnek sayısı
ABD	41 (50 ppt TEQDF-WHO98)	100
Almanya	42 (49 ppt TEQDF-WHO98)	85
Güney Vietnam(Ho Chi Minh)	28	50
Güney Vietnam (Dong Nai)	49	33
Kuzey Vietnam(Hanoi)	12	32
Guam	32	10
Sovyetler Birliği (St. Petersburg)	17	50
Sibirya	18	8
Japonya	31 (35 ppt TEQDF-WHO98)	50-100

1.13. Araştırmada Kullanılan *Mytilus galloprovicialis* 'in Genel Özellikleri ve Sistematikteki Yeri

1.13.1. *Mytilus galloprovincialis* genel özellikleri

Sistematikteki yeri;
Şube : Mollusca
Sınuf: Bivalvia
Takım : Filibranchiata
Aile : Mytilidae
Cins : Mytilus
Tür : *Mytilus galloprovincialis* (Lamarck, 1758)

Bu çalışmada *Mytilus galloprovincialis* kullanılmıştır, bu tür çok fazla renk ve şekil çeşitlerine sahip olmasına rağmen anatomik olarak bariz farklılıklar göstermemektedir. Kabukları ekolojik koşullara bağlı olarak, siyah, mor, kahverengi ve kahverenginin çeşitli tonları arasındadır. Elips şeklindeki kabuğun arka tarafı oval, ön tarafı üçgen benzeri bir yapıya sahip ve kısadır. Şekil 1.5' te midyenin morfolojik yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.5: *Mytilus galloprovincialis* genel görünüşü (Cangal, 1991)

Midyelerde ayak, kaslı, bezli ve koyu kahverengi renktedir. Vücuda oranla daha küçük olan ayaklar azda olsa kısa mesafelerde midyelere hareket sağlamaktadır. Midyelerin üreme organları tüm vücuda yayılmış kanal ve kanalcıklardan meydana gelmiştir. Testis, krem renli iken, ovaryum pembemsidir. Yumurta bırakma süresi ve miktarı, bulundukları suyun sıcaklık, tuzluluk ve besin içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Midyeler su içerisinde süspanse halde bulunan mikroorganizmalarla beslenmektedirler. Kendilerini bir yere bağlayarak yaşayan midyelere akıntılar olumlu ve olumsuz olarak etki etmektedir. Suyun dip tabakasının akıntıya maruz kalması sonucu, oksijen ve plankton bolluğu artarırken, kuvvetli akıntılarda midyelerin larvalarının bağlanmasını engeller. Midyelerin büyümesi için gereken optimum tuzluluk %0,15–0.25 arasındadır, büyüme, gelişme ve cinsel aktiviteleri doğrudan etkileyen optimum sıcaklık ise 2–30 ºC arasındadır (Cangal, 1991).

1.4. Araştırmada Kullanılan Balıkların Genel Özellikleri ve Sistematikteki Yeri

1.4.1. *Mugil cephalus* (Linnaeus, 1758) (Has Kefal)

1.4.1.1. Sistematikteki yeri

Alem: Animalia
Şube: Chordata
Sınıf: Pisces
Takım: Teleostei
Aile: Mugilidae
Cins: Mugil
Tür: *Mugil cephalus*

1.4.1.2. Ekolojik özellikleri

Kefal balıkları tropik ve ılıman bölgelerde az tuzlu ve tatlı sularda yaşayabilen türleridir. Bu balıklar ısı, oksijen, tuzluluk gibi ekolojik faktörlere çok toleranslıdır. Tuzluluğu % 60 tuzlu lagünler ile tatlı sularda yaşayabilmektedir. Sıcaklığı 3 °C'den 35 °C'ye kadar değişen sulara uyum sağlarlar. Beslenmek üzere denizden sahile,

nehire lagünlere göç ederler. Hayvansal ve bitkisel gıdalarla beslenirler, besinlerini eklem bacaklı, kurt, yumuşakça, çürümekte olan organik maddeler ve bitkisel organizmalar oluşturur. Denizlere üreme göçü yapan (Katadrom) balıklardır. Kefal balığı türleri birbirlerine çok benzer. Vücutları genellikle torpil şeklinde ancak yanlardan hafif yassılaşmış olup parlak renkli pullarla örtülüdür. Kuyruk yüzgeci çataldır. Ömürleri 14–15 yıldır.



Şekil 1.6: *Mugil cephalus* genel görünüşü (MEB, 2006)

1.4.1.3. Biyolojik özellikleri

Sularımızda yaşayan kefal balıkları türlerini birbirinden ayıran noktalar ise, gözün etrafı ve göz merceğinin büyük bir kısmı yağ kapağı ile kaplı göğüs yüzgeci kaidesindeki üçgen pul iyi gelişmiş, başın üstten görünüşü vücuttan daha enli ise has kefal; üst dudak geniş, üzerinde bir sıralı ve dikey konumlu ince kıvrıntılar bulunuyorsa dudaklı kefal; başın ön kısmında bulunan pullar 2-8 kanallı ise mavraki; baş pulları başın ön kısmında burun deliklerinin hizasına kadar uzanıyor, göğüs yüzgecinin kaidesinde siyah bir leke bulunuyorsa plutarina; solungaç kapağı üzerinde sarı bir leke bulunuyorsa altınbaş kefali olarak adlandırılırlar. Şekil 1.6' da *Mugil cephalus* genel görünüşü verilmiştir.

1.4.1.4. Üremeleri

Kefal balıkları sahilden biraz uzakta 100-150 m derinliğe kadar olan deniz suyunda yumurta bırakırlar. Kefal balıkları sahilden biraz uzakta 100-150 m derinliğe kadar

olan deniz suyunda yumurta bırakırlar. Yumurtalar pelajik olup 4-5 gün içerisinde açılır. Kefal balıklarının cinsî olgunluğa erişmesi türlere göre farklılık gösterir. Küçük boylu kefal türlerinde (dudaklı kefal, mavraki) erkekler 3-4 dişiler 5-6 yaşlarında cinsî olgunluğa ulaşırlar. Daha büyük boylu olan kefal türlerinde (altınbaş kefali, has kefal) erkekler 6-7, dişiler 7-8 yaşlarında cinsî olgunluğa ulaşırlar (MEGEP, 2006).

1.4.2. *Scomber japonicus* (Houttuyn, 1782) (Kolyoz)

1.4.2.1. Sistematikteki yeri

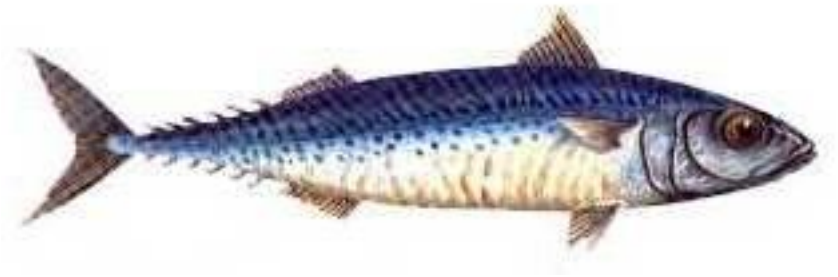
Alem: Animalia
Şube: Vertebrata
Sınıf: Osteichthyes
Takım: Teleostei
Aile: Scombridae
Cins: Scomber
Tür: *Scomber japonicus*

1.4.2.2. Ekolojik özellikleri

Kolyos balıkları Scombridae ailesinin Scomber cinsinde toplanan, vücudu füze şeklinde uzamış, hareketli balıklardır. Sıcak ve ılık denizlerin yüzey sularında bazen açık denizlerin 250 m derinliklerinde sürüler hâlinde yaşarlar. Yüzeyde yaşayan etçil ve göçmen balıklardır. Hamsi, çaça gümüş gibi balıklarla beslenirler. Cinsî olgunluğa 3 yaşında ulaşırlar. Kasım-aralık aylarında Karadeniz'den İstanbul Boğazı ve Marmara'ya kışı geçirmek için gelirler. Mart-nisan aylarında ise beslenmek üzere Karadeniz'e geçerler. Yumurtladıktan sonra zayıflamış olanlarına çiroz, haziran sonundan ağustos sonuna kadar küçük sürüler halinde gezenlerine lipari boyları 12 16 cm arasında olanlarınada uskumru ve kolyos vanozu adı verilir. Akdeniz, Ege, Marmara ve Karadeniz'de bulunurlar. Ömürleri 7–8 yıl kadardır. Boyları 50 cm'e kadar ulaşabilir, genellikle 30–35 cm'dir. Balık larvaları, yavru balıklar ve yumuşakçalarla beslenirler.

1.4.2.3 Biyolojik özelikleri

Uzun füze şeklinde ve yanlardan yassılaşmış bir vücuda sahiptir. Vücudu örten pullar küçüktür. İkinci sırt ve anüs yüzgeçlerinin gerisinde 5 adet yalancı yüzgeç vardır. Ağız büyüktür. Dişleri küçük, sivri ve arkaya doğru kıvrılmıştır. Başı çıplaktır. Yüzme kesesi vardır. Vücudun sırt bölgesinde düzensiz ağ teşkil edecek şekilde koyu mavisiyahımsı çizgiler bulunur. Karnın yan tarafları ise yeşilimsi gri beneklerle kaplıdır. Şekil 1.7' de *Scomber japonicus'* un genel görünüşü verilmiştir.



Şekil 1.7: *Scomber japonicus* genel görünüşü (URL 2)

1.4.2.4. Üremeleri

Yumurtlama zamanları martın ikinci yarısından haziranın ikinci yarısına kadardır. Yaklaşık 400.000 kadar yumurta bırakırlar. Yumurtaları suda yüzer (pelajik). Yumurta çapları 0.85–1.20 mm arasındadır. Yumurtadan çıkan yavrular haziran ortasında 8–10 cm uzunluğa ulaşırlar ve haziranın ikinci yarısından ağustos sonuna kadar, boğaz suyunun yüzey kesiminden Karadeniz'e çıkarlar. Su kirliliği ve ekolojik bozulmalar sebebiyle uskumru balıklarının doğal stokları çok azalmıştır (MEGEP, 2006).

1.4.3. *Mullus surmuletus* (Linnaeus, 1758 (Tekir)

1.4.3.1. Sistematikteki yeri

Alem: Animalia

Şube: Vertebrata

Sınıf: Osteichthyes

Takım: Teleostei

Aile: Mullidae

Cins: Mullus

Tür: *Mullus surmuletus*

1.4.3.2. Ekolojik özellikleri

Perciformes takımının mullidae ailesinden olan bu balıklar ılık ve sıcak denizlerin derinliği 200- 300m'ye kadar olan sahillerinde sürü hâlinde bulunurlar. Dipleri kumlu, çamurlu ve kayalık bölgelerde yaşarlar. Etçil balıklardır. Besinlerini kurt, istakoz, yengeç yavrularıyla, küçük balıklar oluşturur. Yavrular ise planktonla beslenir. Ortalama 12 – 15cm olmakla beraber en çok 40 cm'e kadar büyürler. Su ısısının artmasıyla derinlerden sahile mevsimsel göçler yapar. 10–12 yıl yaşayabilirler.

1.4.3.3. Biyolojik özellikleri

Vücudu kırmızı ve pembe renkli olup uzun sarı bantları vardır. Sırtı yeşilimsidir. Karnının alt kısmı sarı ya da pembedir. Başı büyüktür. Vücudunun uzunluğu baş boyunun 4 -4,3 katı kadardır. Ağız küçük ve eğridir. Üst çenede diş yoktur, alt çenede vardır. Alt çenede bir çift bıyık vardır. Vücut pulları iri olup biraz ovalanınca kolayca dökülürler. *Mullus surmuletus* genel görünüşü şekil 1.8' de gösterilmiştir.



Şekil 1.8: *Mullus surmuletus* genel görünüşü (MEB, 2006)

1.4.3.4. Üremeleri

Cinsî olgunluğa 1–2 yaşlarında ulaşır. Ençok 10–12 yıl yaşarlar. Yumurtlama periyodu Marmara Denizi'nde mayıs başından temmuz sonuna kadar devam eder. Yapışkan yumurtalarını 10 – 60 m derinlere bırakır. Yumurtası pelajiktir ve yumurta çapları 0,80–0,90 mm arasındadır. Yumurtadan çıkan larvalar 1–2 ay pelajik yaşadıktan sonra, erginlerin özelliğini kazanır ve diplere inerler. Gençlik safhasının 45–50 mm. olduğu zamanki döneminde ergine ait kırmızı renk meydana gelir (MEGEP, 2006).

1.4.4. *Merlangius merlangus* (Linnaeus, 1758) (Mezgit)

1.4.4.1. Sistematikteki yeri

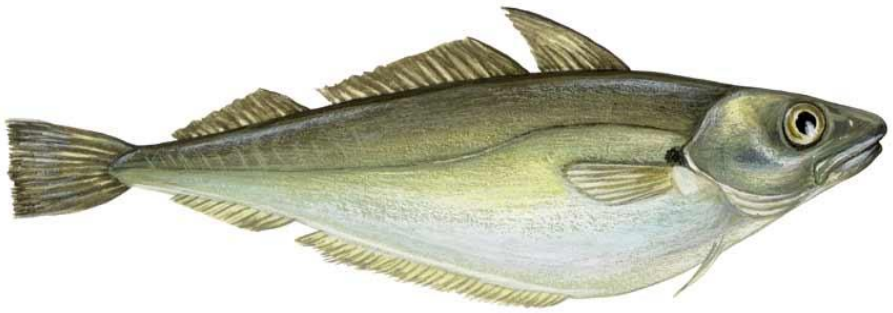
Alem: Animalia
Şube: Vertebrata
Sınıf: Osteichthyes
Takım: Teleostei
Aile: Gadidae
Cins: Gadus
Tür: *Merlangius merlangus*

1.4.4.2. Ekolojik özellikleri

Mezgit balıkları gadidae ailesinde toplanırlar. Ilıman ve oldukça soğuk denizlerde, derinliği 200–300 m olan sularda yaşayan dip balıklarıdır. Etçil balıklar olup gündüzü derinlerde geçirirler ve uskumru, sardalya, hamsi gibi balıklarla beslenmek üzere geceleri su yüzeyine çıkarlar. Dipte yaşayan küçük dip balıkları, böcek ve kabuklularla beslenirler. Üremek için sonbahardan itibaren sahillere gelirler.

1.4.4.3. Biyolojik özellikleri

Vücudu ince, uzun ve küçük sikloid pullarla örtülüdür. Başının uzunluğu yüksekliğinden fazladır. Alt çenesi üst çenesinden geridedir. Gözleri büyüktür.Alt çenede kısa bir bıyık bulunur. Yüzgeçlerinde dikenli ışınlar bulunmaz. Üç adet sırt yüzgeci ve iki adet anüs yüzgeci vardır. Karın yüzgeçleri göğüs yüzgeçlerinin biraz önündedir. Kuyruk yüzgeci ya kesik ya da biraz oyukcadır. Karın kısmı parlak beyaz ve vücudunun diğer kısımları ise boz-mavi ya da sarı-gridir. Göğüs yüzgecinin kaidesi üzerinde siyah bir leke bulunur. Etçil balıklardır. Besinlerini hamsi, çaça gibi balıklar ile dipte yaşayan küçük balıklar, karides, yengeç ve balık yumurtaları oluşturur. Ege ve Batı Akdeniz'de yaygın olarak bulunurlar. *Merlangius merlangus* 'un genel görünüşü Şekil 1.9' da verilmiştir.



Şekil 1.9: *Merlangius merlangus* genel görünüşü (URL 3)

1.4.4.4. Üremeleri

Üremeleri, yumurtlama periyodu Marmara Denizi'nde ocak-haziran; Karadeniz'de kasım-mayıs ayları arasındadır. Yumurtlama genellikle 30m derinlikteki su tabakalarında olmaktadır. Yumurtalarının çapı 0,90–1,20mm arasında olup pelajiktir. Planktonla beslenen larvalar sonbahar aylarında dibe doğru inmeye başlarlar. Karadeniz'in doğu bölgesinin pelajik sahalarında temmuz ve ağustos aylarında 0–100 m derinliklerde yavrularına rastlanmaktadır (MEGEP, 2006).

1.4.5. *Gaidropsarus mediterraneus* (Linnaeus, 1758) (Gelincik)

1.4.5.1. Sistematikteki yeri

Alem: Animalia
Şube: Chordata
Sınıf: Actinopterygii
Takım: Gadiformes
Aile: Gadidae
Cins: Gaidropsanis
Tür: *Gaidropsarus mediterraneus* (URL 4)

1.4.5.2. Ekolojik özellikleri

Deniz kenarından 120m derinliğe kadar olan taşlık ve yosunlu zeminlerde yaşarlar. Kış mevsiminde derinlere doğru göç ederler. Korktukları zaman ve ya gece olduğunda kuma gömülürler. Bu türe; Akdeniz'de, Karadeniz'in batı kıyısında, kuzey-batı Afrika'da ve Avrupa'nın batı kıyılarında rastlanır.

1.4.5.3. Biyolojik özellikleri

Vücut uzun, yanlardan biraz basık ve ağız küçüktür. Baş uzun ve küçük olup, pul yokur. Seksüel dimorfizm görülür. Erkekte, vücut üzerinde 3 adet parlak zikzak çizgi bulunur, dişide dorsal kısım yeşilimsi, karın kısmı ise açık renktedir. Vucüt uzunlukları genelde 15–20 cm'dir. *Gaidropsaru smediterraneus* 'a ait genel görünüş Şekil 1.10 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.10: *Gaidropsarus mediterraneus* genel görünüşü (URL 5)

1.4.5.4. Üremeleri

Eşeysel olgunluğa 1 yaşında ulaşırlar. Üreme zamanı sonbahardadır. (Öztürk, 2003)

1.4.6. *Scorpaena porcus* (Linneaus, 1758) (İskorpit)

1.4.6.1. Sistematikteki yeri

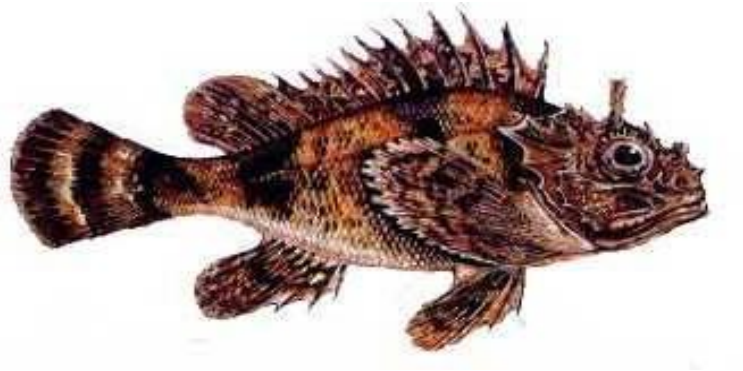
Alem: Animalia
Şube: Chordata
Sınıf: Actinopterygii
Takım: Scorpaeniformes
Aile: Scorpaenidae
Cins: Scorpaena
Tür: *Scorpaena porcus* (URL 6)

1.4.6.2. Ekolojik özellikleri

40m derinliğe kadar olan kayalık zeminli denizlerde yaşarlar, karnivordurlar. Doğu Atlas Okynusu'ndan Kanarya Adalarına kadar Akdeniz, Ege ve Karadeniz'de yayılış gösteririler.

1.4.6.3. Biyolojik özellikleri

Baş kısmı büyük olup pullar sikloit tiptedir. Vücutta 24, yanal çizgi boyunca 65–70 pul bulunur. Vücut kahverengimsidir, başta pul yoktur. Gövde genel olarak koyu bir renktedir, dorsal yüzgeç ise kahverengi ve beneklidir. Diğer yüzgeçler ise, kahverengi ve açık renkte lekelerle kaplıdır. Şekil 2.9'da *Scorpaena porcus* 'un genel görünüşü verilmiştir (Öztürk, 2003).



Şekil 1.11: *Scorpaena porcus* genel görünüşü (URL6)

1.4.6.4. Üremeleri

Scorpaena porcus türü ile yapılan çeşitli çalışmalarda üreme mevsiminin, Marmara Denizi'nde haziran ve temmuz aylarında Ünsal ve Oral (1996); Karadeniz (Sinop Yarımadası)'de haziran, temmuz ve ağustos aylarında (Koca, 1997); Akdeniz ve Atlantik'te yazın, Tunus sularında (Gabez Körfezi) haziran, temmuz ve ağustos aylarında Bradai ve Bouain (1991), Doğu Adriyatik'te yaz aylarında Jardas ve Pallaoro (1996); Ege Denizi'nde (İzmir Körfezi) Mart ve Ağustos ayları arasında, Akdeniz'de mart ve ağustos, mayıs ve ağustos ayları arasında olduğu bildirilmiştir. (Çelik ve Bircan, 2004).

1.4.7. *Solea solea* (Linnaeus, 1758) (Dil Balığı)

1.4.7.1. Sistematikteki yeri

Alem: Animalia
Şube: Chordata
Sınıf: Actinopterygii
Takım: Pleuronectiformes
Aile: Soleidae
Cins: Solea
Tür: *Solea solea* (URL 7)

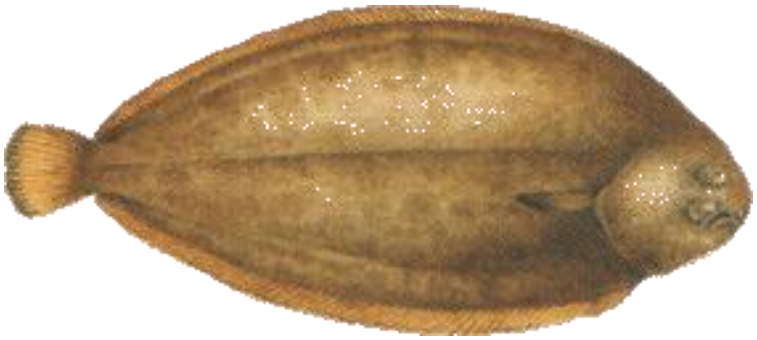
1.4.7.2. Ekolojik özellikleri

Subtropikal bölgeleri, 8^{0} - 24^{0}C arası sıcaklıkları sever. *Solea solea* ların çoğu sıcak denizlerde kalır. Dünyada dilbalığının yayılma alanı Atlantik ve Akdeniz kıyılarıdır. *Solea solea* özellikle dibi kumlu-çamurlu zeminlerde yaşayan bir balıktır. Kıyılarımızı çevreleyen dört denizde de bulunan *Solea solea* özellikle kıyı bölgelerde ve küçük körfezlerde tutulmaktadır. *Solea solea* az yakalamasına rağmen yüksek fiyata alıcı bulmaktadır. Bu bakımdan balıkçılarımız için oldukça önem taşıyan bir türdür. Bu yüzden de özellikle kültürü yapılmaktadır.

1.4.7.3. Biyolojik özellikleri

Solea solea vücudu oval, yan yüzen bir balıktır. Lateralden yassılaşmış vücutta gözler sağ taraftadır. Üstteki göz daha önde bulunur. Kafasının ön tarafında bir burun ve ince bir ağız vardır. Kafası ağzından sonra uzanarak düzgün bir yay çizer. Kafasının ve ağzının etrafında bir dizi ince flament bulunur. Balık sol yüzeyinin üstüne yatar. Sırt yüzgeci başın önünde başlar ve gövdenin kenarından dolaşarak kuyruktakiyle birleşir. Anüs yüzgeci de aynı derecede uzundur ama solungaç kapağının gerisinden başlar. Sırt, kuyruk ve anüs yüzgeçleri tam bir kenar oluşturur. Başın altı, bir araya sıkışmış küçük beyaz kıvrımlarla kaplıdır. Kuyruk ve pelvik yüzgeçlerin kenarları genellikle beyazdır. Bu yüzgeçlerin arka tarafı grimsi kahverengidir ve siyah lekeler vardır. Karın yüzgeçleri siyah bir uç ile diğerlerinden ayrılır. Sırt yüzgecinde 72–89, anüs yüzgecinde 60–72, karın yüzgecinde 6–10 ışın bulunur. Yanal çizgi bütün vücut boyunca düz olarak uzanır ve başta bir kavis yapar. 120-145 puldan oluşur. Üst yüzeyin rengi sarı, grimsi kahve ya da koyu kahverengine kadar değişir. Üzerinde iyice aralıklı daha koyu renkli benekler, lekeler veya koyu çizgiler bulunur. Karın yüzgeçleri üzerindeki siyah lekeler karakteristiktir. Zemine bakan yüz ise beyaz veya beyaza yakındır. Daha ilginç cinslerden biri Amerika'nın Atlas Okyanusu kesiminde yaşayan çıplak dildir. Üzerinde zebranın ki gibi şekiller, kırmızımsı kahverengi sık çapraz çizgiler vardır. Şekil 1.12'de *Solea solea* balığına ait genel görünüş verilmiştir.

Maksimum boyları 35 cm , maksimum ağırlıkları ise 3 kg dır. Dişiler aynı yaştaki erkeklerden daha gelişmiştir. Dış görünüş ve renk bakımından erkek ve dişi birbirine benzer.



Şekil 1.12: *Solea solea* genel görünüşü (URL 12)

1.4.7.4. Üremeleri

Üreme periyodu oldukça uzun olan *Solea solea* Akdeniz'de aralık'tan eylül'e kadar yumurta bırakmaktadır. Atlantik'te ise şubat sonundan hazirana kadar yumurtlayabilmektedir. Cinsel olgunluğa 3–6 yaşlarından başlayarak erişen Solea solea'lar üreme periyotlarında ara ara yumurtlarlar. Üreme sahillere yakın ve 50 metreye kadar olan derinliklerdeki sularda olur. Yumurtalar ve ilk zamanlarda da larvalar pelajiktir. Çapları bulundukları bölgelere göre farklılık gösteren Solea solea yumurtaları küresel olup çok yağ damlalıdır.

Belirli bir dişiden elde edilen yumurta miktarı hakkında kesin bir bilgi bulunmamasına rağmen Soleidae familyası formlarının oldukça fazla miktarda yumurta verdiği bilinir. Her olgun dişi yarım milyon kadar yumurta döker. Dilbalığı yumurtaları soğuk denizlerde daha iyi gelişme gösterir. Büyüme su sıcaklığı ile büyük ölçüde ilişkilidir. Sıcaklığın artması gelişmeyi olumlu yönde etkilemekte buna karşın ani sıcaklık değişiklikleri seri halde ölümlere yol açmaktadır. Larval dönemleri 90 gündür. (URL 8)

BÖLÜM 2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Çalışma Alanı

Bu çalışmada antropojenik, endüstriyel ve evsel atıklar nedeniyle kirliliğe en çok maruz kalan alanlardan biri olan İzmit Körfezi'nden belirli dönemlerde alınan canlı organizmalar ve sediment örnekleri incelenmiştir. İzmit Körfezi Marmara Denizi'nin doğusunda yer almaktadır. Yaklaşık 45 km uzunluğa ve 1.8–9 km'ler arasında değişen genişliklere sahip yarı kapalı bir basendir (Ünlü ve Alpar, 2004). Dar geçitlerle Doğu, Merkez ve Batı Basenlerine ayrılmaktadır. Bölgede nüfus yoğunluğu her geçen gün artmakta buna bağlı olarak ev ve sanayi atıkları İzmit Körfezini giderek artan oranlarda etkilemektedir. Oysa körfezin yenilenme kapasitesinin ve su sirkülasyonunun, kendi dengesini kurması için yetersiz olduğu rapor edilmektedir (Morkoç ve diğ., 2000).

Kocaeli, Marmara Bölgesi'nde Asya ve Avrupa'yı birbirine bağlayan bir kavşak konumundadır. Yüzölçümü 3.505 km² olan Kocaeli İlinin nüfusu 1.522.408'dir. 2008 Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi verilerine göre; 2008–2009 döneminde Kocaeli, Türkiyedeki tüm illerden toplam 60 bin 432 kişi göç almıştır. Kocaeli'nde Kara ve demiryolu ağları ile yapılan taşımacılık özellikle Avrupa ve Ortadoğu'ya yapılmakta olup, limanlar ile yapılan deniz taşımacılığı da önemli bir boyuta ulaşmıştır. Kocaeli Sanayi Odasına bağlı yaklaşık 2200 sanayi kuruluşu faaliyetini sürdürmektedir. Sanayi kuruluşları ağırlıklı olarak Gebze, İzmit ve Körfez ilçelerinde toplanmıştır. 2009 yılı verilerine göre ise, 500 büyük sanayi kuruluşunun 82'si Kocaelinde yer almaktadır. Kocaeli'nde 7'si aktif olmak üzere 13 adet organize sanayi bölgesi, 2 adet serbest bölge ve 3 teknopark bulunmaktadır.

Kocaeli- Gebze IV. (İstanbul Makine Ve İmalat Sanayicileri) OSB; 1996 yılında 50 sanyici tarafından kurulmuştur. Köseler ve Demirciler köy sınırları içinde yer almaktadır.

Gebze Kömürcüler Organize Sanayi bölgesi; 2003 yılında Tavşancıl Beldesinin 2 km. kuzeybatısı, Dilovası Kavşağı'na 6km uzaklıkta kurulmuştur.

Gebze Güzeller Oraganize Sanayi Bölgesi, 2001 yılında Gebze Organize Sanayi Bölgesi yakınlarında kurulmuştur.

Gebze Dilovası Organize Sanayi Bölgesi, 15 Ağustos 2002 tarihinde faaliyete geçmiştir. Cam, seramik, akaryakıt, doğalgaz, kâğıt, ambalaj, matbaa, kereste, metal, metal ürünleri, nakliye ve tarım ürünleri alanında 23 sanayi kuruşuna sahiptir.

Kocaeli Gebze V. Organize Sanayi Bölgesi, 1998 yılında boya, ilaç, organik ve inorganik madde üretimi, plastik deterjen ve kozmetik üretimi yapılmaktadır.

Gebze VI. (İMES) Organize Sanayi Bölgesi, 1999 yılında faaliyete geçmiştir. Makina, elektrik-elektronik ve otomotiv alanında hizmet vermektedir.

Gebze Plastikçiler Organize Sanayi Bölgesi, 1998 yılında faaliyete geçmiştir. Gıda, dokuma, plastik, kimya, petrokimya v.s alanında toplam 63 sanayi kuruluşuna sahiptir.

Arslanbey Organize Sanayi Bölgesi, İzmit merkez, Aslanbey beldesinde kurulmuştur. Makine kalıp sanayi, lastik, plastik sektöründe hizmet vermektedir.

Tosb Taysad Organize Sanayi Bölgesi, 1991 yılından beri otomotiv parçası üretimi alanında faaliyet göstermektedir.

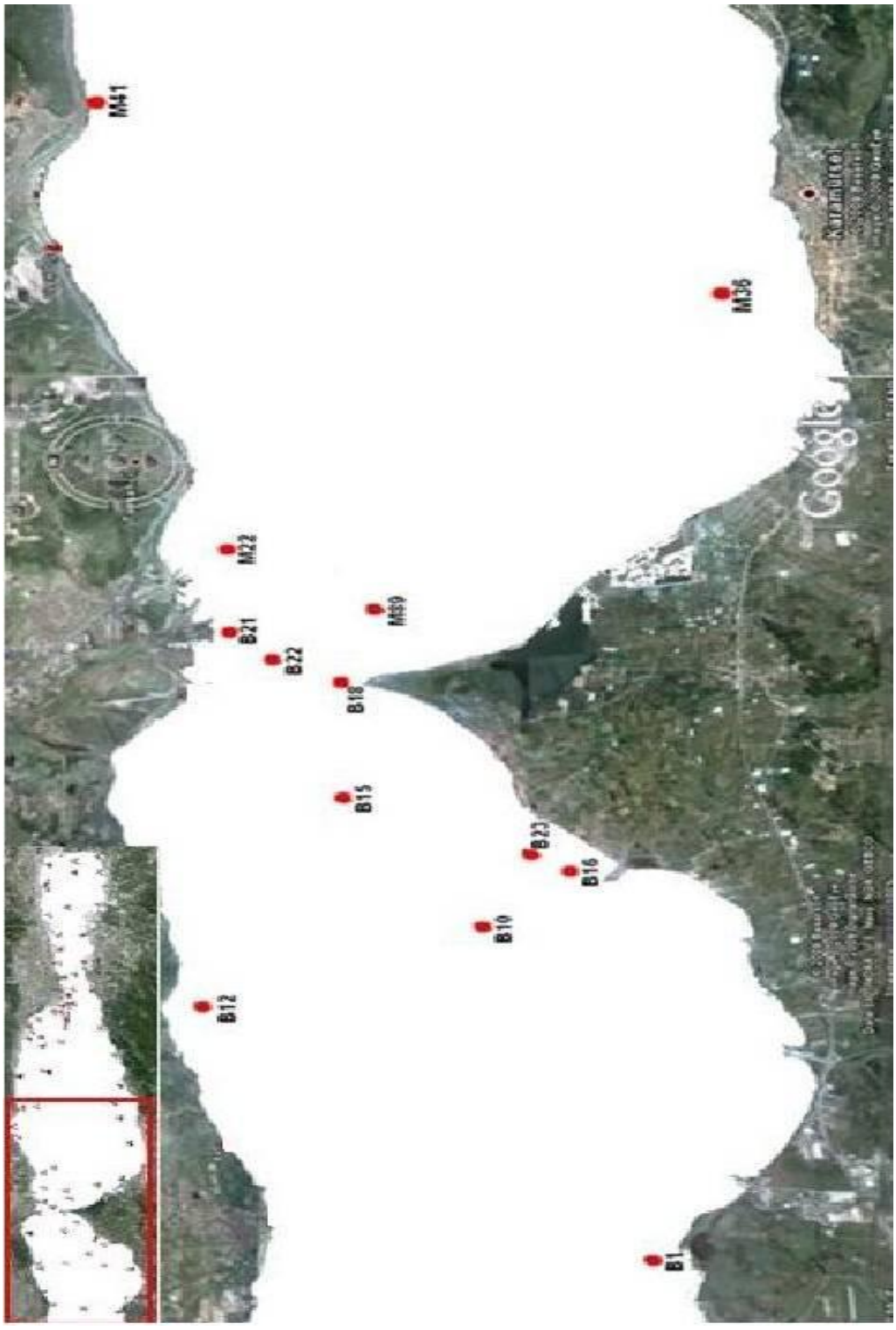
Gebze Organize Sanayi Bölgesi, 1989 yılında çok kısa sürede tamamlanarak faaliyete geçmiştir. Makine-kimya- otomotiv yan sanayi, gıda, ambalaj, sanayi ve tıbbi gaz alanında sektörleşmiştir. Kocaeli'nde en büyük sanayi kuruluşu ve ihracatta en büyük pazar payına sahip kuruluş TÜPRAŞ'tır. İzmit'te faaliyet gösteren ve çevre kirliliğine sebeplerinden biri de katı atık yakma tesisleridir (URL 1).

Dilovası, Kocaeli Yarımadası'nın güney kıyı şeridinde yaklaşık 2000 hektarlık bir alan üzerinde kurulmuştur. Batısında Gebze ilçesine bağlı Muallimköyü, doğusunda Tavşancıl Beldesi, kuzeyinde Tavşanlı ve Çerkeşli köyleri güneyinde ise İzmit Körfezi bulunur. Dilovası Gebze'ye 8 km, İstanbul il sınırına 10 km, İzmit'e 25km uzaklıktadır. Tavşanlı Deresi diye bilinen 12km uzunluğundaki Dilderesi, Dilovası sınırları içinden geçerek İzmit Körfezi'ne dökülür (URL 11). Şekil 2.1' de Dilovası bölgesinden sediment örneği alınan alanın resmi görülmektedir.

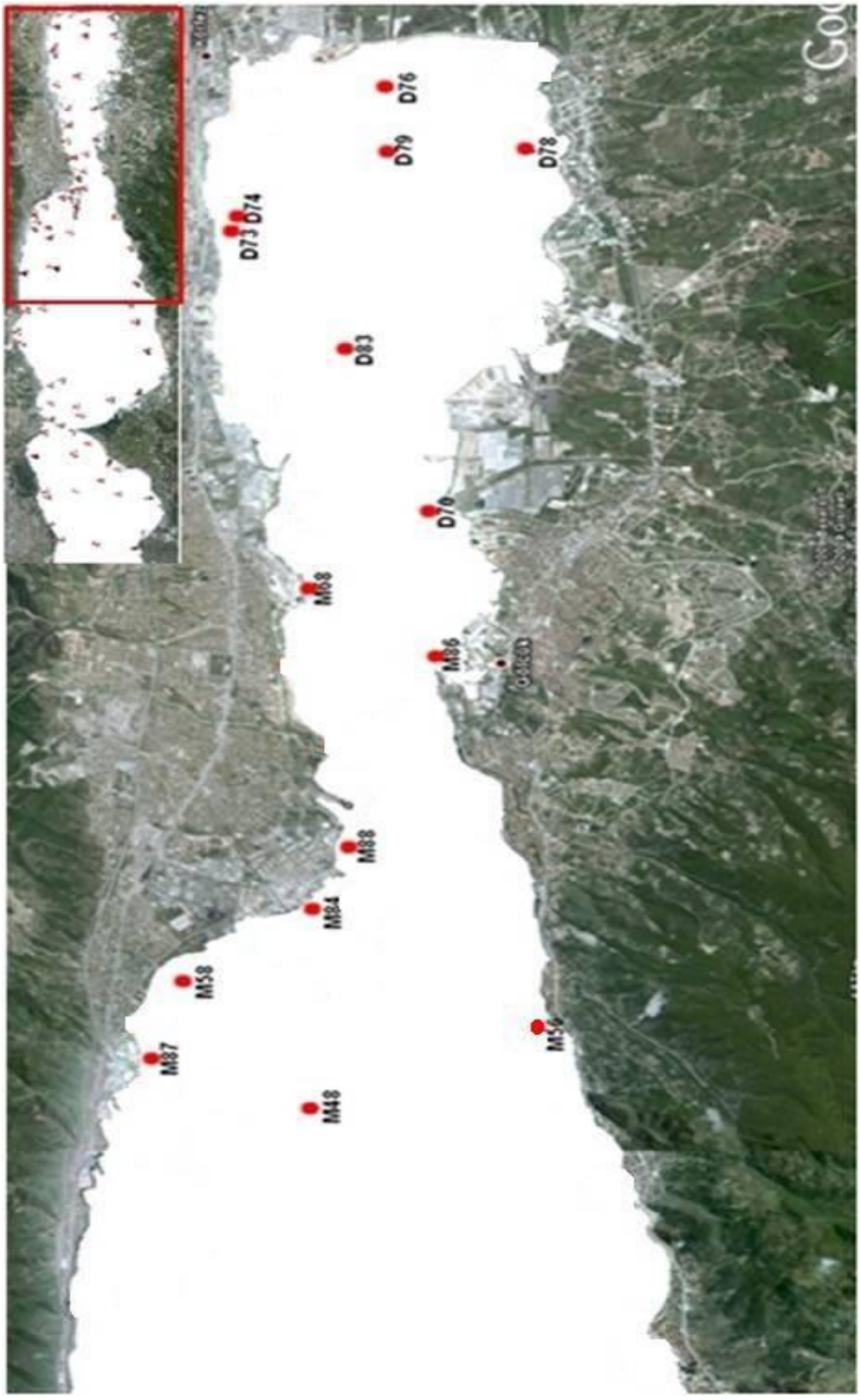


Şekil 2.1 Dilovası'nda sediment örneği alınan alan

Çalışmalar 2008 yılının İlkbahar ayında başlamıştır, numunelerin türüne göre canlı organizmalar için mevsimlik, sediment örnekleri için aylık, mevsimlik ve 2 haftalık periyotlar halinde sürdürülmüştür. 2 istasyondan 7 adet dip balığı ve İzmit Körfezi'nin Doğu, Merkez ve Batı Basenlerinden 3 aylık periyotlarla Kocaeli Belediyesi'ne ait Çevre Koruma botu ile 10-150m derinlikte 27 noktadan Van-Veen Grab ile dip sedimenti örneği alınmıştır. Şekil 2.2:'de alınan dip sedimenti örneklerinin alındığı noktalar harita üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Dip sedimenti alınan noktalar



Şekil 2.2 (Devam): Dip sedimenti alınan noktalar

İzmit Körfezi'nin güney ve kuzey sahil şeridinde bulunan Hersek, Hereke ve Sekapark'tan 3 aylık periyotlarla *Mytilus galloprovincialis* örnekleri toplanmıştır. *Mytilus galloprovincialis'*in alındığı noktalar Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3: *Mytilus galloprovincialis* örneklerinin alındığı noktalar

Hereke, İzmit Körfezi'nin kuzeyinde yer almaktadır. Kara ve deniz ulaşımının sıklıkla kullanıldığı bir bölgedir. Yüksekliği 200m'yi geçmemektedir. Hem Akdeniz hemde Karadeniz iklimi hakimdir (URL 12).

Sekapark, Kocaeli'nin merkez ilçesi olup, İzmit Körfezi'nin doğu ucuna yakın bir kıyı yerleşkesi konumundadır. Yerleşke Marmara Bölgesi'nde, Türkiye'nin Asya ile Avrupa arasındaki en önemli geçiş güzergâhı üzerinde kurulmuştur. 1930'lu yıllarda Seka Kağıt Fabrikası kurulmuş ancak 2004 yılında fabrika kapatılmıştır, bölgede o dönemlerde bulunan bir boru fabrikası da kapatılmıştır. Sekapark, deniz, demir ve karayolunun yoğun olarak kullanıldığı bir bölgedir. Kentsel/endüstriyel dönüşüm projesi kapsamında yenilenerek halka açık bir alana dönüştürülmüştür (Oğuz ve diğ., 2010). Hersek, İzmit Körfezi'nin batısında yer almaktadır. Hersek Burnu ile Dilovası arasındaki mesafe oldukça kısadır. Bölgede, denizcilik ve Gemi İnşaatı'nın yanı sıra tersaneler oldukça yoğun olarak faaliyet göstermektedir (URL 13).

İzmit Körfezi'nin güneyinde yer alan Ereğli Beldesi ve kuzeydoğusunda yer alan Marina'dan 6 ayda bir olarak toplam 3 Kefal *Mugil cephalus* (Linneaus, 1758); 4 Dil balığı *Solea solea* (Linneaus, 1758); 1 Kolyoz *Scomber japonicus* (Houttuyn, 1782); 1 İskorpit *Scorpaena porcus* (Linnaeus, 1758); 4 Tekir *Mullus surmuletus* (Linneaus, 1758); 2 Gelincik *Gaidropsarus mediterraneus* (Linneaus, 1758); 8 Mezgit *Merlangius merlengus* (Linnaeus, 1758) alınmıştır.

Çalışmadaki sediment, midye ve balık numuneleri EPA 8280 metoduna göre hazırlanmış ve GS/MS cihazında analiz edilmiştir.

Örnekler türlerine göre analize hazır hale gelene kadar genel olarak aşağıdaki basamaklar izlenmiştir.

- Numunelerin alınması ve analize kadar saklanması
- Girişimlerin engellenmesi için kullanılacak olan cam malzemelerin temizlenmesi
- Metotta kullanılacak olan çözeltilerin hazırlanması
- Numunelerin Ekstraksiyon İçin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu
- Ekstraktın Ayırma Öncesi Yoğunlastırılması
- Numune Ekstraktının Asit -Baz ile Yıkanması
- Clean up Uygulaması
- Son Yoğunlaştırma

2.2. Numunelerin Toplanması ve Analize Kadar Saklanması

2.2.1. Sediment ve dip sedimenti numunelerin alınması ve saklanması

Dil İskelesi Bölgesi'nde Poliport Limanı'nda Temmuz 2008 yılında kurulan trap (tuzak) düzeneği yardımıyla 2 haftalık dönemlerle örnekleme yapılmıştır. 2008–2010 yılları arasında toplamda 30 sediment örneklemesi gerçekleştirilmiştir. Sediment örnekleri polietilen şişelerde toplanmış, özel araçla laboratuara taşınmış ve aynı gün içerisinde alüminyum folyoya alınarak, etiketlenip analiz yapılıncaya kadar +4ºC'de saklanmıştır. Şekil' 2.2 de sediment almak için kurulan sediment trap düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Sediment Trap'in genel görünüş

İzmit Körfezi'nin Doğu, Merkez ve Batı Basenleri'nde, Kocaeli Büyükşehir Belediyesi'ne ait Çevre Koruma teknesi ile toplam 27 noktadan Van-Veen Grab yardımıyla 10-150 m derinlik arasında dip sedimenti örnekleri alınmıştır. Alınan örnekler, polietilen kaplara alınarak, D (Doğu), M (Merkez) ve B (Batı) olarak etiketlenmiştir. Örnekler laboratuara getirilip, analize hazırlanıncaya kadar +4ºC'de saklanmıştır.

2.2.2. Midye örneklerinin alınması ve saklanması

Mytilus galloprovincialis örnekleri İzmit Körfezi'nin güney ve kuzey kıyılarında bulunan Hereke, Sekapark ve Hersek noktalarından 3 ay arayla alınmıştır. Örnekler, sahil şeridinde kayaların üstünden, iskelelerin bacaklarından her boy (3±2, 4±2, 5±2, 6±2 ve 7±2 cm) grubuna ait 30'ar adet toplanmıştır. Midyeler alındıkları anda deniz suyu ile yıkanarak üzerlerindeki organizmalardan temzilenmişlerdir. Toplanan midyeler, alüminyum folyoya sarılarak, etiketlenip, buzluklarda poşetlerle laboratuara

taşınmıştır. Laboratuara taşınan midyeler, boy uzunlukları 0,5 mm hassasiyete sahip Verinier kumpas ile ölçüldükten sonra metal büstri yardımıyla açılarak, yumuşak dokunun tamamı alınmıştır. 2 mm gözenek açıklığına sahip porselen huniler yardımıyla suyu uzaklaştırılan midyelerin, 0,001 g hassasiyetli terazi ile yaş et ağırlığı ölçülmüştür. Daha sonra örnekler, alüminyum folyoyla sarılarak, etiketlenip analize hazır hale getirilmek üzere +4ºC'de saklanmıştır. Midyelere ait boy ve yaş et ağırlık ölçümleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1: PCDD/F analizinde kullanılan midyelere ait boy ve yaş et ağırlıkları

		Adet	Ortalama Boy (cm)	Yaş Ağırlık (gr)
YAZ'08	Sekapark	100	6.70±0.83	276.38
	Hersek	101	6.57±0.81	238.52
	Hereke	88	5.32±0.75	329.11
GÜZ'08	Sekapark	94	4,89	191,09
	Hersek	120	5,36±0.91	275,41
	Hereke	79	6,20±0.76	276,77
KIŞ'09	Sekapark	191	5.05±0.76	416.53
	Hersek	143	5.28±0.80	353.71
	Hereke	193	5.15±0.64	317.20
BAHAR'09	Sekapark	158	5.18±0.76	378.93
	Hersek	98	5.51±1.21	383.24
	Hereke	134	5.68±0.73	372.10
YAZ'09	Sekapark	80	5.18±0.90	145.00
	Hersek	80	5.20±0.90	232.49
	Hereke	82	4.73±1.05	145.00
GÜZ'09	Sekapark	82	4.79±0.70	144.60
	Hersek	82	5.02±1.03	130.00
	Hereke	82	5.03±0.93	140.93
KIŞ'10	Sekapark	81	4.79±0.95	146.39
	Hersek	80	5.14±1.08	209.94
	Hereke	86	4.91±1.11	189.98

2.2.3. Balık örneklerinin toplanması ve saklanması

Ereğli ve marinadan alınan balıkların boy ölçümleri yapıldıktan sonra, metal büstri yardımıyla fleto yapılmıştır, yumuşak dokunun tamamı alınarak, alüminyum folyoya sarılarak, etiketlenip analize hazır hale gelinceye kadar +4ºC'de saklanmıştır. Balık numunelerine ait boy ölçümleri ve yaş et ağırlıkları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: PCDD/F analizinde kullanılan balıklara ait uzunluk ve yaş et ağırlık ölçümleri

Tarih	Balık Türü	Adet	Ağız-Kuyruk Sonu (cm)	Ağız-Kuyruk Ortası (cm)	Ağız-Kuyruk Başlangıcı (cm)	Ağız-Operkulum (cm)	Kuyruk Birleşmiş (cm)	Toplam Yaş Ağırlık (gr)
	Mezgit	4	13.80	13.26	12.26	3.54	-	47.43
10.12.2009	Tekir	4	13.48	12.43	11.13	3.03	-	41.32
	Dilbalığı	4	17.95	15.55	-	3.18	-	37.75
2010 Mart	Mezgit	4	16.65	15.25	3.9	16.4	-	28.83
30.05.2010	Kefal	3	23.33	21	19.27	4.17	15.50	131.51
	Kolyoz	1	26.93	24.73	23.83	5.67	27.17	81.5
06.06.2010	İskorpit	1	19	-	14.5	6	19	41.92
12.07.2010	Gelincik	2	16.17	-	14.67	3	16.17	65.00

2.3. Girişimlerin Engellenmesi İçin Kullanılacak Olan Cam Malzemelerin Temizlenmesi

Analiz boyunca kullanılan her türlü cam malzemenin analiz sonuçlarını etkileyecek herhangi bir girişimin oluşmaması için hassas bir temizleme işleminden geçirilmesi gerekir. EPA tarafından önerilen ve bu çalışmada da kullanılan temizleme işlemi sürecinde her kullanımdan önce cam malzemelerin temizliği tekrar tekrar yapılır. Cam malzemeler ilk olarak ılık ve bol köpüklü deterjanlı bir su içerisinde dikkatlice yıkanır. Yıkanan cam malzeme bol su ile durulandıktan sonra saf su ile yıkanır. Saf su ile yıkanan cam malzemeler kurumak için 50–60 ºC deki etüv içerisine yerleştirilir. Etüvün düşük sıcaklıkta tutularak cam malzemelerde yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek aktif bölgelerin oluşumu engellenir ve bu yolla oluşabilecek konjener kayıplarının önüne geçilir. Etüvden alınan cam malzemeler soğuduktan sonra ilk olarak aseton daha sonra da hekzan ile çalkalanarak kurumaya bırakılır. Solventin tamamı uçtuktan sonra cam malzemelerin üzeri kullanılmamış aluminyum folyo ile örtülür ve cam malzeme örtülü kısımları alta gelecek şekilde analize kadar saklanır.

2.4. Metotta Kullanılacak Olan Çözeltilerin Hazırlanması

Carbopack C/ Celite Karısımı: 5 gram Carbopack C ile 22 gram Celite bir beher içerisinde homojen bir şekilde karıştırılır ve 130 ºC'deki bir etüvde 12 saat kurutulur. Karışım kullanıma kadar desikatörde saklanır.

- Metilen Klorür Metanol Toluen Karışımı (v/v; 15/4/1): 75 mL Metilen Klorür, 20 mL Metanol ve 5 mL Toluen bir erlen içerisinde karıştırılır.
- Metilen Klorür/Siklohekzan Karışımı (v/v; 1/1): 25 mL Metilen Klorür ile 25 mL Siklohekzan bir erlen içerisinde karıştırılır.
- Silika jel: 150gr silikajel aluminyum folyo içerisinde, 190 ºC'de etüvde 24 saat aktive edilir. Aktifleştirilmiş silikajel cam bir kap içerisinde saklanır.
- Susuz Sodyum Sülfat: Yaklaşık 250 gr Sodyum Sülfat geniş bir tepsi içerisinde 400 ºC sıcaklıkta bir etüvde aktif hale getirilir.
- Sodyum Hidroksit Emdirilmiş Silikajel: 50g aktif silika jel ve 1 M NaOH çözeltisinin 25g karıştırılır ve topaklar dağılana kadar homojen hale getirilir ve oda sıcaklığında, cam bir kapta saklanır.
- 1:1 Oranında Hekzan-Metilen Klorür Karışımı: 125 mL hekzan ve 125 mL metilenklorür ekstraksiyondan hemen önce ekstraksiyon balonu içerisinde karıştırılır.
- 1 M NaOH Çözeltisi: 40g NaOH 1000 mL'lik balon joje içerisinde saf suyla çözülür ve çözelti saf su ile 1000 mL'ye tamamlanır.
- % 5'lik NaCl: 50g NaCl 1000 mL'lik bir balon joje içerisinde bir miktar saf suda çözülür ve çözelti saf suyla 1 litreye tamamlanır.
- % 1 Oranında Toluen İçeren Metilen Klorür Çözeltisi: 10 mL Metilen Klorür ile 0.1 mL Toluen bir erlen içerisinde karıştırılır.
- Sülfürik Asit Emdirilmiş Silikajel: Aktifleştirilmiş 60g silikajele 40g konsantre sülfürik asit karıştırılır ve oda sıcaklığında cam bir kapta saklanır.

2.5. Numunelerin Ekstraksiyon İçin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu

2.5.1. Sediment numunelerinin ekstraksiyon için hazırlanması ve ekstraksiyonu

PCDD/F analizi yapılacak sediment numunesi 50 mL'lik falkon santrifüj tüpüne alınır. 5000 rpm'de 5dk. süreyle santrifüj edilir, santrifüj edilen numunenin suyu uzaklaştırıldıktan sonra, 25–50 gr numune tartılarak bir behere konulur ve tartılan numunenin 2 katı kadar susuz sodyum sülfat numuneye eklenir cam baget yardımıyla karıştırılarak numune kurutulur. Hazırlanan numune kartuşa aktarılır, numuneye internal standart eklenerek üzeri cam yünü ile kapatılır.

Hazırlanan kartuş, sokslet aparatına (sokslet ve içinde kaynama boncukları olan 500 ml'lik balondan oluşur) yerleştirilir ve 250 ml Toluen sokslet aparatına eklenir. Sokslet aparatı, soğutucuya bağlanır ve ısıtıcı açılıp ekstraksiyon başlatılır. 48 saat sonunda ekstraksiyon sonlandırılır ve sistem kapatılarak soğumaya bırakılır. Soğutucu, sokslet aparatında bulunan tüm solvent balonda toplanır, sokslet aparatı kartuşlu ve kartuşsuz olarak ekstraksiyon solventi ile yıkanarak çözeltilerde balonda toplanır. Balonda bulunan tüm solvent 500ml'lik evaporasyon balonuna aktarılır. Ekstraksiyon balonu da ekstraksiyon solventi ile yıkanarak yıkama çözeltisi de evaporasyon balonuna aktarılır.

2.5.2. Midye ve balık numunelerinin ekstraksiyon için hazırlanması ve ekstraksiyonu

PCDD/F analizi yapılacak 25–50 gr numune tartılarak bir behere konulur ve tartılan numunenin 2 katı kadar susuz sodyum sülfat numuneye eklenir cam baget yardımıyla karıştırılarak numune kurutulur. Hazırlanan numune kartuşa aktarılır, internal standart eklenerek üzeri cam yünü ile kapatılır.

Hazırlanan kartuş, sokslet aparatına yerleştirilir ve 250 ml Metilenklorür-Hekzan sokslet aparatına eklenir. Sokslet aparatı, soğutucuya bağlanır ve ısıtıcı açılıp ekstraksiyon başlatılır. 16 saat sonunda ekstraksiyon sonlandırılır ve sistem

kapatılarak soğumaya bırakılılır. Soğutucu, sokslet aparatında bulunan tüm solvent balonda toplanır, sokslet aparatı kartuşlu ve kartuşsuz olarak ekstraksiyon solventi ile yıkanarak çözeltilerde balonda toplanır. Balonda bulunan tüm solvent 500ml'lik evaporasyon balonuna aktarılır. Ekstraksiyon balonu da ekstraksiyon solventi ile yıkanarak yıkama çözeltisi de evaporasyon balonuna aktarılır.

2.6. Ekstraktın Ayırma Öncesi Yoğunlaştırılması

Ekstraktın konsantre edilmesi için Evaporatörün tüm bağlantıları tamamlandıktan sonra, evaporatörün su banyosu 50 ºC'ye ayarlanır, ekstraktın bulunduğu balon evaporatöre bağlanır. Balondaki ekstrakt 10 ml olana kadar evaporasyona devam edilir. İşlem sonunda balona hava verilerek düzenekten ayrılır. Evaporasyon balonundaki ekstrakt ayırma hunisine aktarılır, evaporasyon balonu iki kere ekstraksiyon solventi ile yıkanarak yıkama çözeltisi de ayırma hunisine eklenir. Midye ve balık numunelerinde ise balondaki ekstrakt 20 mL olana kadar evaporasyona devam edilir.

2.7. Numune Ekstraktının Asit -Baz ile Yıkanması

2.7. 1. Sediment numunelerinin asidik silika jel ile ayırma işlemi

Evaporasyon balonuna 40g asidik silika jel (40g H_2SO_4 + 60g silika jel) ve 120 ml Hekzan eklenir. Evaporasyon balonu mekanik sallayıcıya yerleştirilir ve 2 saat süreyle karıştırma işlemine devam edilir. Karıştırma işlemi sonunda balonun içindeki solvent – silika jel karışımı sodyum sülfatlı filtreden 250 ml'lik evaporasyon balonuna süzülür. Evaporasyon balonu hekzan ile yıkanarak yıkama çözeltileri de süzüntüye eklenir. Balondaki solvent 1–2 ml kalana kadar evapore edilir.

2.7.2. Midye ve balık numunelerinin asit-baz ile yıkanması

Ayırma hunisindeki ekstrakta 40 mL sülfirik asit eklenir ve 2 dk. süreyle çalkalanır, çalkalama işlemi bittikten sonra solvent ve asitin tam olarak ayrılması sağlanır, asit tabakası ayrıldıktan sonra ayırma hunisindeki alt tabaka atılır ve solvente tekrar 40

mL asit eklenerek çalkalanır, aynı işlem 3 kez tekrarlanır. 3. kez tekrarlanan işlemin ardından, ayırma hunisindeki alt tabaka atılarak, solvent, cam yünü ve sodyum sülfat içeren bir filtreden süzülür, ayırma hunisi hekzanla yıkanır ve filtreden süzülerek solvente eklenir. Filtreden süzülen solvent, tekrar ayırma hunisine konularak, 40 mL % 5' lik NaCl çözeltisi eklenir, 2 dk. süreyle çalkalandıktan sonra solvent ve sulu fazın ayrılması sağlanır. Ayırma hunisindeki sulu faz atıldıktan sonra, kalan solvent cam yünü ve sodyum sülfat içeren filtreden süzülür ve ayırma hunisi hekzanla yıkanır ve filtreden süzülerek solvente eklenerek 250 mL'lik balonuna alınır, filtre ve huni hekzanla yıkanarak evaporasyon balonunda toplanır.

Evaporasyon balonundaki solvent, 2–3 mL kalana kadar evapore edilir. Balondaki solvent, önceden işaretlenmiş santrifüj tüpüne pastör pipetiyle aktarılır. Evaporasyon balonu 2–3 mL hekzan ile iki kere yıkanır ve yıkama çözeltileri de santrifüj tüpüne eklenir. Tüpün içindeki solvent 100 µl' ye kadar uçurulur. Tüpteki solvente hekzan ekleyerek hacim 2 mL'ye tamamlanır.

2.8. Clean up Uygulaması

2.8.1. Silika jel clean up işlemi

Teflon vanalı 30 cm uzunluğunda 15 mm çapında bir cam kolonun tabanına ekstraksiyon kartuşlarının solventle yıkanması aşamasında kartuşun içerisine yerlestirilmek suretiyle temizlenen cam pamuklarından bir miktar sıkıştırılır. Cam yünü yerleştirildikten sonra 1 gr silika jel, 2 gr bazik silika jel, 4 gr asidik silika jel, 2 gr silika jel ve 2 gr sodyum sülfat konulur, Silika jel kolonunun altına 250ml'lik evaporasyon balonu yerleştirilir. Hazırlanan silika jel kolonundan ilk olarak 10 ml hekzan geçirilir, hekzan sodyum sülfat tabakasının 1–2 mm üzerinde iken, numune hekzana eklenir. Çözeltinin içinde bulunduğu balon 3 kez yıkandıktan sonra, yıkama çözeltisi de kolona eklenir. Kolondan 100ml hekzan geçirilerek, tüm hekzanlar evaporasyon balonunda toplanır. Evaporayon balonundaki numune 35 ºC' de 1–2 ml'ye kadar konsantre edilir.

2.8.2. Karbon clean up işlemi

İçine cam yünü yerleştirilen serolojik pipete 0,55g aktif karbon konulduktan sonra tekrar cam yünü ile kapatılarak hazırlanan karbon kolonundan sırasıyla;

- 5 ml Toluen,
- 2 ml Metilen Klorür- Metanol-Toluen,
- 1 ml Metilen Klorür- Siklohekzan,
- 5 ml Hekzan, geçirilerek kolon yıkanır.

Hekzan kolon dolgusunun 1-2 ml üzerindeyken, silika jel kolonunda temizlenen numune eklenir ve kolon sırasıyla;

- 3 ml Hekzan
- 2 ml Metilen Klorür- Siklohekzan
- 2 ml Metilen Klorür- Metanol-Toluen, ile yıkanır ve bu solventler atılır veya Dioksin benzeri PCB' leri analiz etmek için toplanır.

Kolon ters çevrilerek altına 50 ml'lik evaporasyon balonu konulur, kolondan 20 ml toluen geçirilir ve toplanan toluen 50 ºC'de 2 ml'ye kadar evapore edilir.

2.9. Son Konsantrasyon İşlemi

50 ºC'de 2 ml'ye kadar evapore edilen konsantrat cam santrifüj tüpüne transfer edilir ve azotla 100µl'ye kadar uçurulur. Evaporasyon balonu 3 kez %1'lik toluen içilen Metilen Klorür ile yıkanarak yıkama çözeltileride santrifüj tüpüne eklenir. Santrifüj tüpündeki konsantrat tekrar 100 µl'ye uçurulur. Numunenin konulacağı vial kapağı kapatılarak boş olarak tartılır. Konsantrat viale aktarılır, santrifüj tüpü 100µl hekzan la yıkanarak yıkama çözeltisi de viale eklenir ve 100µl'ye kadar uçurulur. Santrifüj tüpü tekrar 100µl hekzan la yıkanıp yıkama çözeltisi viale eklenerek, vialdeki çözelti tekrar 100µl' ye uçurulur. Konsantrata 10µl nonan eklenir ve son olarak konsantrat 50µl'ye uçurulur. Vialin kapağı kapatılıp tartım sonucu kaydedilir, vial etiketlenerek, teflon ve alüminyum folyaya sarılarak analize kadar derin dondurucuda saklanır.

Numunelere, GC/MS'te analiz edilmeden önce recovery standart ekleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.10. Çevresel Örneklerin PCDD/F Analizinde GC/MS Koşulları

HRGC/LRMS, sediment, toprak, kül gibi çevresel numunelerin yanı sıra, balık, süt, et, midye gibi gıda ürünlerinin PCDD/F seviyelerinin belirlenmesinde başvurulan önemli bir ölçüm tekniğidir. Geniş bir kullanım ve uygulama alanına sahip olan bu sistemin genel kullanım şekilleri; herhangi bir karışım içerisindeki uçucu ve yarı uçucu organik bileşenlerin tanımlanması ve miktar tayinlerinin yapılması, molekül ağırlığından yararlanarak bilinmeyen bir organik bileşiğin kompozisyonunu oluşturma olarak sıralanabilir. Kimya, biyoloji ve tıp alanlarında çeşitli madde ve kirleticilerin tayininde kullanılmaktadır. GC/MS'te SIM Seçilmiş İyon Görüntüleme Modu ve 13C ya da 37Cl etiketli PCDD/F bileşikleri, miktar tayinleri için kullanılırlar.

Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi dioksin analizinde çok fazla kullanılır. Kullanılan MS metodu düşük çözünürlüklü (LRMS), yüksek çözünürlüklü (HRMS) ve tandem LRMS (MS/MS) şeklinde olabilir. Kullanılan en yaygın iyonizasyon tekniklerinden olan NCI, iyon oluşturma özelliği ve elektron yakalama eğilimi oldukça yüksek bir tekniktir. NCI tekniği, diğer iyonizasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında, yüksek elektron ilgisi ve/veya termal elektron yakalama bölgelerine sahip bileşenler için yaklaşık 3 kat daha düşük ölçüm limitleri sağlayabilmektedir. Çevresel örneklerdeki PCDD/F düzeylerinin belirlenmesinde genellikle EPA 8280, 8290 ve 1613 standart metotlar olarak kullanılırlar. Numunelerin analize hazırlanma işlemi oldukça önem taşımaktadır. Dioksinlerin, diğer organik maddelerden ayrılabilmesi için, öncelikle analizde kullanılacak olan cam malzemelerin ve kimyasal maddelerin kontamine olmamasına dikkat edilmelidir. Tam bir ayrışma sağlanabilmesi için, numunelerin ekstraksiyon ve Clean up aşamalarından geçmesi gerekmektedir. Toprak, sediment ve açık yakma sonucu olusan kül ve uçucu küllerin ekstraksiyonu için uygun olarak tanımlanmış ekstraksiyon işlemi sokslet ekstraksiyonudur. Bu işlem sırasında en sık kullanılan solventler ise; toluen, hekzan, diklorometan, diklorometan-aseton (1/1; v/v) 2

propanol-diklorometan (1/1; v/v) ve benzendir ve ekstraksiyon süreleri 12 – 60 saat aralığında değişmektedir. Canlı numuneleri (et, balık v.b) ekstraksiyon işleminden önce dokuların parçalanması için dondurulur. Ardından numune daha iyi bir ekstraksiyon sürecinin gerçeklesmesi ve ileri aşamalardaki girişimlerin önüne geçebilmek adına suyu absorblayan sodyum sülfat ile karıştırılarak homojen hale getirilir. Bu homojen karısım bir süre bekletildikten sonra solventle ekstrakte edilir. Süt ve kan numunelerinin dışında tüm biyolojik numunelerin ekstraksiyonu Dean Stark aparatının kullanıldığı sokslet ekstraksiyonu ile ekstrakte edilir (Singh and Kulshrestha, 1997).

Bizim çalışmamızdaki esas basamakları, ekstraksiyon, evaporasyon işlemleri, numunenin yoğunlaştırılması ve temizlenmesi oluşturmaktadır. Hasas ve doğru sonuçlar alabilmek için, numunelerin hazırlanmasından ölçülmesine kadar her aşamada oldukça titiz ve dikkatli çalışılmalıdır aksi takdirde meydana gelen girişimler elde edilecek sonuçları etkileyebilir.

PCD/F'lerin analizine kullanılan cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler ile özellikleri Tablo 2.3 de verilmiştir.

Tablo 2.3: PCDD/F'lerin analizinde kullanılan cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler

Cihaz, malzeme, kimyasal madde adı	Özellikleri
GC-MS	HP 6890GC/ HP 5973N MS Elektron çarpıştırma ve Kimyasal İyonizasyon Modüllü (Çalışmada Chemical Ionization Modülü kullanıldı)
GC-MS Kolonu	DB-5 Dioxin Uzunluk:60 m; Çap:0.25 mm; Film kalınlığı:0.25 µm Sıcaklık limitleri: 40^{o}C-270^{o}C
Standart Çözelti 1	Cerilliant EDF 5008 Matrix Spiking Solution
Standart Çözelti 2	Cerilliant EDF 5006 Calibration Solution
Standart Çözelti 3	Cerilliant ED 901-A 2,3,7,8 TCDD Solution
Standart Çözelti 4	Cerilliant ED 980 OCDD Solution
Standart Çözelti 5	Cerilliant EF 982 OCDF Solution
Standart Çözelti 6	Cerilliant EDF 2520 Method 8280 İnternal Standard solution
Standart Çözelti 7	Cerilliant EDF 2521 Method 8280 Recovery Standard solution
Helyum gazı ve tüpü	Boss Marka (GC-MS'de kullanılmak üzere) Yüksek saflıkta; 9.06 m^3 Taşıyıcı gaz olarak

Tablo 2.3(Devam): PCDD/F'lerin analizinde kullanılan cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler

Metan gazı ve tüpü	Bos Marka (GC-MS'de kullanılmak üzere) Yüksek saflıkta 12.5 m^3 CI iyon kaynağı için ayıraç gaz olarak
Ultrasonik banyo	VWR USC100T Marka Isıtmasız
Enjektörler	Enjeksiyon için: 10 µL'lik Kalibrasyon çözeltilerini hazırlamak için: 50 µL'lik ve 10 µL'lik
Sokslet ekstraksiyonu kartuşu	33x80mm,Macherey-Nagel, 050831/10
Mikroreaksiyon vialleri 0.3 mL	SUPELCO 3,3291
Mikroreaksiyon vialleri 0.1 mL	SUPELCO 3,3289
Santrfüj tüpü	Falcon-50 mL
Pastör pipeti-230 mm	ISOLAB, 108.03.002
Alüminyum oksit 90/nötral	MERCK, 1.01077.1000
Aseton	Lab. Scan/C01C11X/HPLC Grade
Carbopack C-80/100 mesh	SUPELCO, 10258
Celite 545 (0.02-0.1 mm)	MERCK, 1.02693.1000
Dikolorometan	MERCK, 1.02693.1000, HPLC
Hidroklorik asit %37	MERCK, 1.00314.2500, Extra Pure
Metanol	MERCK, 1.06009.2500,GR for Analysis
n-Hekzan	MERCK, 1.04.367.2500, GR for Analysis
n-Nonan	MERCK 1.06833.0005, GR for Analysis
Potasyum Hidroksit	MERCK 1.05029.1000, GR for Analysis
Siklohekzan	MERCK 1.09666.2500, GR for Analysis
Silikajel 60 (0.063-0.2 mm)	MERCK 11.07734.1000
Sülfürik asit %98	MERCK 1.00713.2500, Extra Pure
Sodyum hidroksit	MERCK 1.06462.1000, Pure
Sodyum sülfat (anhydrous)	MERCK 1.00314.2500, Extra Pure
Sodyum klorür	J.T. Baker, 1764
Toluen (%99.8)	Sigma Aldrich, 27.037.7, HPLC Grade

DB-5 Dioxin, çalışmada kullanılan kolondur, bunun dışında dioksin analizi için kullanılan diğer bazı kılcal kolonlar; Nordion-NB-54 (25 m), DB-Dioxin, DB-5-MS (60 m), Rtx2230 (polar) ve Supelco SP2332 (polar) şeklinde gösterilebilir. Fırın sıcaklığı ise, kullanıcı tarafından, çeşitli denemelerden sonra konjenerlerin ayrıldığı program olarak seçilir. NCI sisteminde en sık kullanılan ayırıcı gaz metandır, pahalı bir gaz olmasına karşın yüksek hassasiyete sahip olduğu için tercih edilir. Literatürdeki bilgiler ve bu çalışmadaki farklı denemelerle geliştirilen en uygun sıcaklık programı aşağıda verilmiştir:

Sıcaklık programı:

Başlangıç sıcaklığı :200 ^oC

Başlangıç bekleme süresi : 2 dakika

1. sıcaklık artışı :200 - 235 ^oC'ye 5 ^oC/dakika hızla

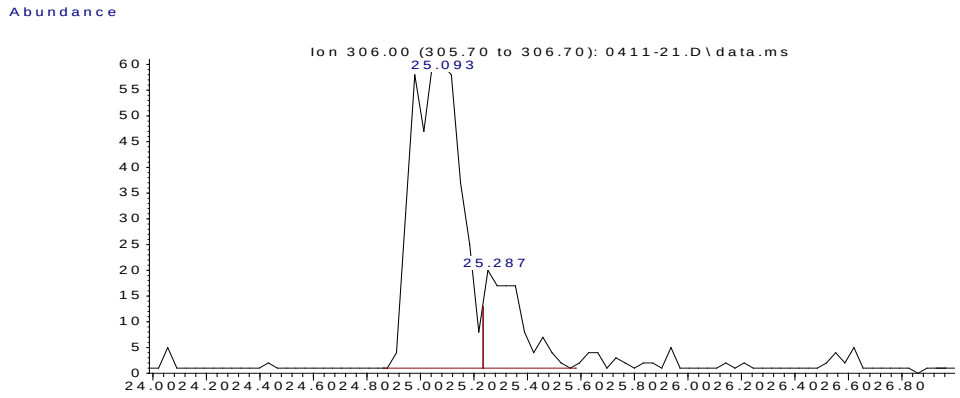
1. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi : 10 dakika

2. sıcaklık artışı : 235 – 275 ^{o}C'ye 2,5 ^{o}C/dakika hızla
2. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi : 5 dakika
3. sıcaklık artışı : 275^{o}C-285^{o}C'ye 2,5^{o}C/dakika hızla
3. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi : 5 dakika
4. sıcaklık artışı : 285^{o}C-310^{o}C'ye 2,5^{o}C/dakika hızla
4. sıcaklık artışı sonunda bekleme süresi : 2 dakika

Önceki bölümlerde elde edilen veriler ışığında bu çalışmada PCDD/F'lerin analizi için en uygun GC-MS analiz koşulları aşağıda verilmiştir:

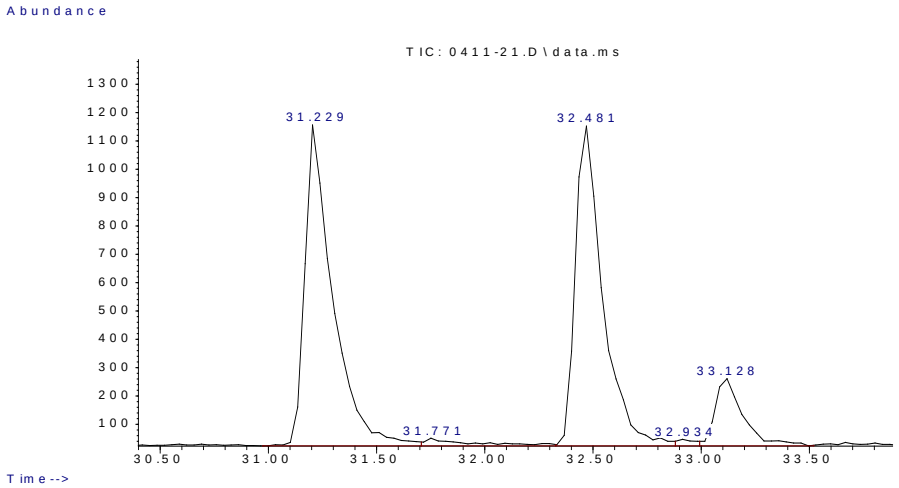
Kullanılan cihaz : HP 6890 GC-HP 5973N MS
GC'de kullanılan kolon : JW Scientific DB-5 (Sabit Akış)
Kolon akış türü : constant flow
MS İyonizasyon Yöntemi : Negatif kimyasal iyonizasyon (NCI);
Seçici iyon görüntüleme (SIM) modunda
Taşıyıcı gaz : Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı : 1.7 mL/dakika
Taşıyıcı gaz akış basıncı : 35.9 psi
CI için ayıraç gaz : Metan
Enjeksiyon sistemi : splitless
Enjeksiyon sıcaklığı : 270^{o}C
Enjeksiyon miktarı : 2µL
MS Source sıcaklığı :150^{o}C
MS quadropole sıcaklığı :106^{o}C
GC-MS ara yüz sıcaklığı : 270^{o}C

Bu çalışmada PCDD/F'lerin analizi için en uygun GC-MS analiz koşulları kullanılarak elde edilen nativ ve internal bileşenlere ait pik yerleri aşağıda ki kramotogramda gösterilmiştir. Cihaza kalibrasyonu için, 5 farklı konsantrasyonda etiketli ve etiketsiz standart çözeltiler enjekte edilmiş ve kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusallığı için R^2 değerleri 0,90-0,999 aralığında bulunmuştur.



2,3,7,8 TCDF

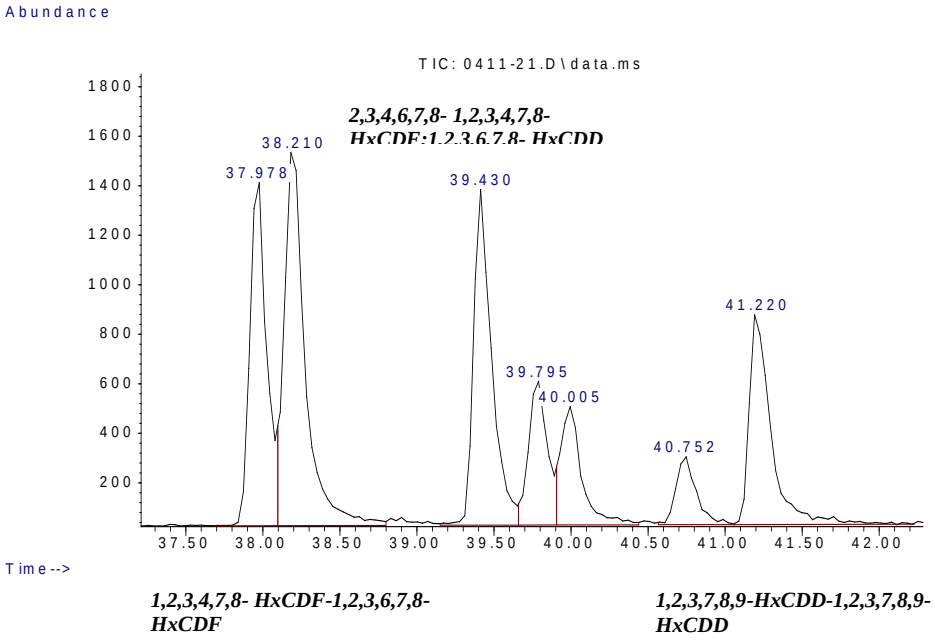
(a)



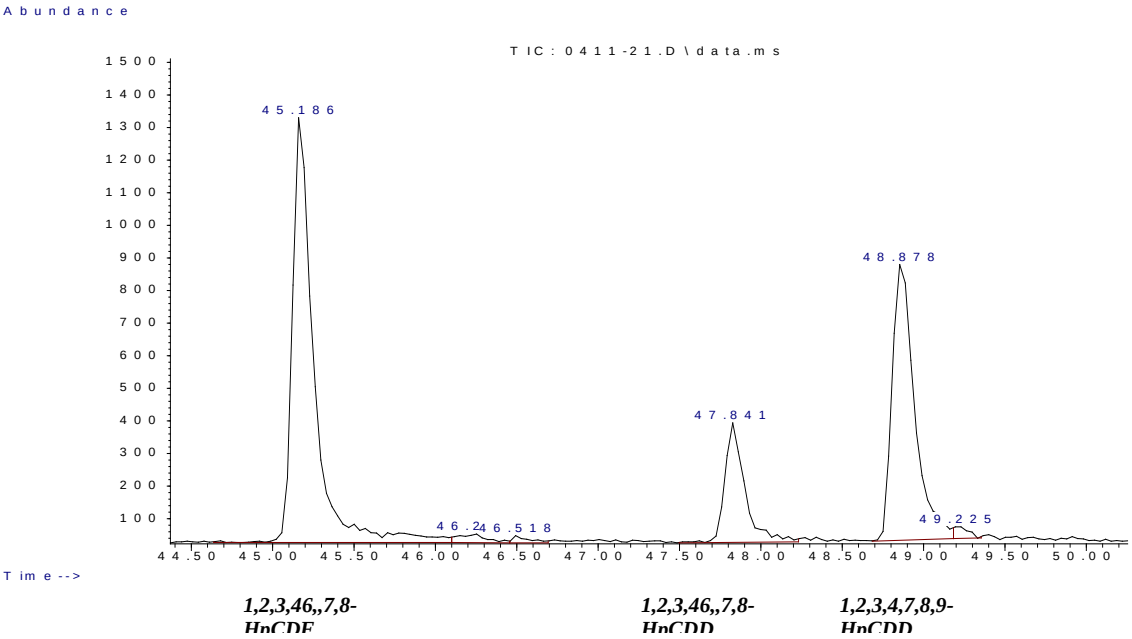
1,2,3,7,8-PCDF *2,3,4,7,8-PCDF* ***1,2,3,7,8-PCDD***

(b)

Şekil 2.5: 1 pg μl^{-1} PCDD/F standart solüsyonunda konjenerlere ait GC-NCI-MS kromotogramı (a=TCDF; b=1,2,3,7,8 PCDF; 2,3,4,7,8 PCDF, 1,2,37,8 PCDD; c=2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8 HxCDF, 1,2,3,6,7,8 HxCDD; 1,2,3,4,7,8-1,2,3,6,7,8 HxCDF; 1,2,3,7,8,9 HxCDD; d= 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8,9 HpCDD; e=OCDD, OCDF)

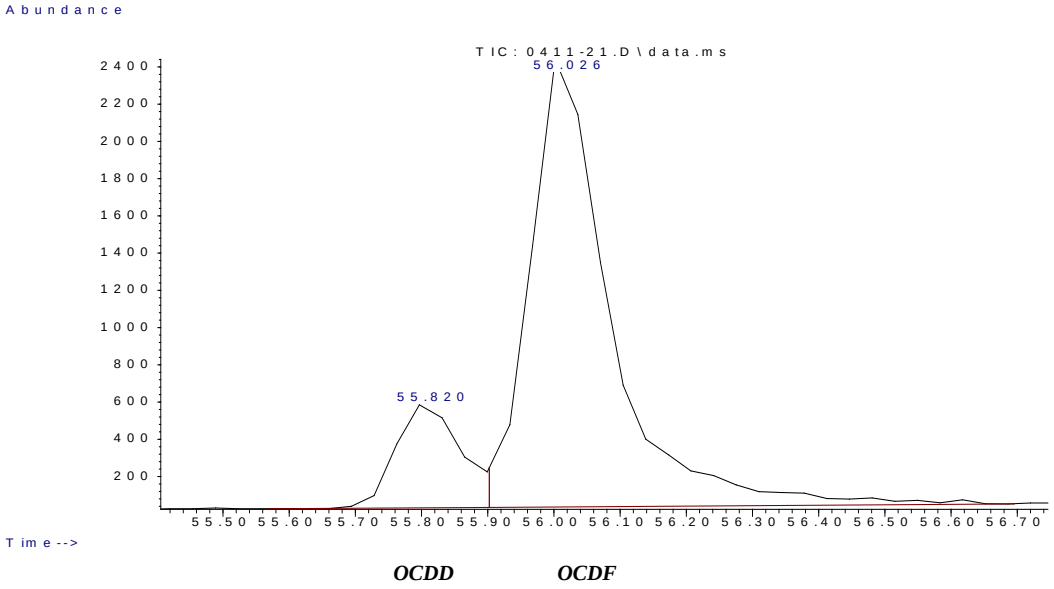


(c)



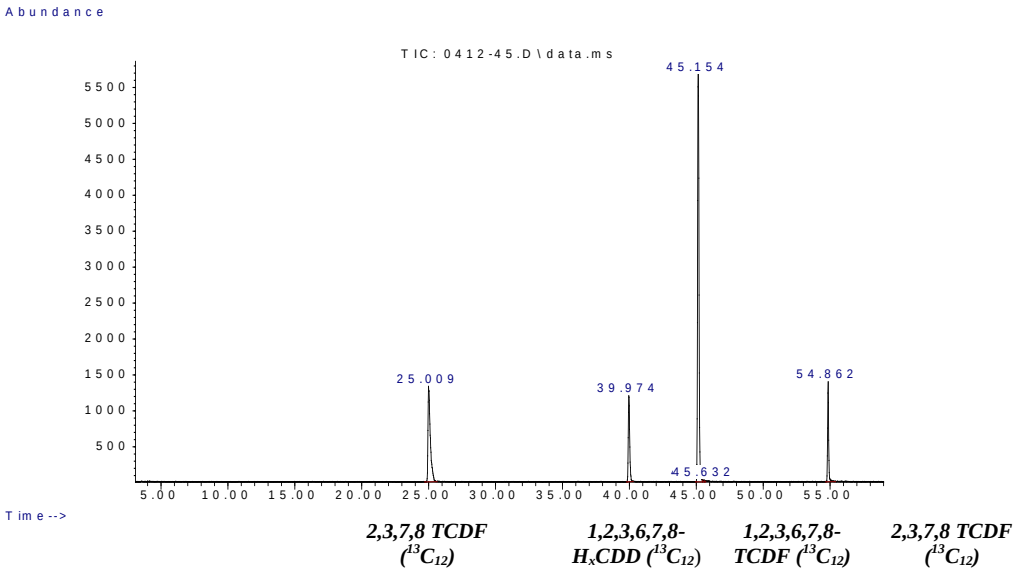
(d)

Şekil 2.5 (Devam): 1 pg μl^{-1} PCDD/F standart solüsyonunda konjenerlere ait GC-NCI-MS kromotogramı (a=TCDF; b=1,2,3,7,8 PCDF; 2,3,4,7,8 PCDF, 1,2,37,8 PCDD; c=2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8 HxCDF, 1,2,3,6,7,8 HxCDD; 1,2,3,4,7,8-1,2,3,6,7,8 HxCDF; 1,2,3,7,8,9 HxCDD; d= 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8,9 HpCDD; e=OCDD, OCDF)



(e)

Şekil 2.5 (Devam): 1 pg μl^{-1} PCDD/F standart solüsyonunda konjenerlere ait GC-NCI-MS kromotogramı (a=TCDF; b=1,2,3,7,8 PCDF; 2,3,4,7,8 PCDF, 1,2,37,8 PCDD; c=2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8 HxCDF, 1,2,3,6,7,8 HxCDD; 1,2,3,4,7,8-1,2,3,6,7,8 HxCDF; 1,2,3,7,8,9 HxCDD; d= 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-1,2,3,4,7,8,9 HpCDD; e=OCDD, OCDF)



Şekil 2.6: 10 pg μl^{-1} PCDD/F standart solüsyonunda konjenerlere ait GC-NCI-MS kromotogramı

Etiketlenmemiş 17 adet PCDD/F için, iç standarta bağlı olarak hesaplanan bağıl tepki faktörü (RF_n) ve iç standarttaki etiketlenmiş PCDD/F'ler için geri kazanım standartına bağlı olarak hesaplanan bağıl tepki faktörleri (RF_m) aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır.

$$RF_n = \frac{A_x \times Q_{is}}{Q_x \times A_{is}} \quad (2.1)$$

$$RF_m = \frac{A_{is} \times Q_{rs}}{Q_{is} \times A_{rs}} \quad (2.2)$$

Burada :

A_x : Etiketlenmemiş PCDDs/PCDFs için nicel birleşik iyon çoklukları toplamı,

A_{1s} : Etiketlenmiş iç standartlar için nicel iyonların birleşik iyon çoklukları toplamı,

A_{rs} : Etiketlenmiş düzeltme standartları için nicel iyonların birleşik iyon çoklukları toplamı,

Q_{1s} : Enjekte edilen iç standart miktarı (pg),

Q_{rs} : Enjekte edilen düzeltme standardının miktarı (pg),

Q_x : Enjekte edilen etiketlenmemiş PCDD/PCDF analitinin miktarı (pg) olarak alınır.

Gaz kromotografi pikleri için, PCDD yada PCDF bileşimlerinin konsantrasyonu aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanır,

$$C_x = \frac{A_x \times Q_{is}}{A_{is} \times W \times \overline{RF_n}} \quad (2.3)$$

Burada;

C_x :Etiketlenmemiş PCDD/PCDF türevlerinin (yada homolog bir seri dahilinde birlikte elutre edilen isomer grubu) konsantrasyonu (pg/g),

A_x :Etiketlenmemiş PCDD/PCDF ler için nicelik iyonlarının birleşik iyon çoklukları miktarı,

A_{is} :Etiketlenmiş iç standartlar için nicelik iyonlarının birleşik iyon çoklukları miktarı,

Q_{is}: Ekstraksiyondan önce numuneye ilave edilen iç standardın miktarı (pg)

W : Numunenin (katı yada organik sıvı) gram cinsinden ağırlığı yada sulu bir numunenin mL cinsinden hacmi,

$\overline{RF_n}$: Analit için hesaplanan ortalama bağıl tepki faktörü.

PCDD/F konjenerlerine ait geri kazanım oranı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\text{Geri Kazanım Oranı} = \frac{A_{is} \times Q_{rs}}{Q_{is} \times A_{rs} \times \overline{RF_m}} \times 100 \qquad (2.4)$$

Burada;

A_{is} : Etiketlenmiş iç standartlar için nicelik iyonlarının birleşik iyon çoklukları miktarı ,

A_{rs} : Etiketlenmiş düzeltme standartları için nicelik iyonlarının birleşik iyon çoklukları miktarı,

Q_{is} : Ekstraksiyondan önce numuneye ilave edilen iç standardın miktarı (pg),

Q_{rs} : HRGC/HRMS analizinden önce temizlenmiş numune kalanına ilave edilen düzeltme standardının miktarı (pg),

$\overline{RF_m}$: Uygun düzeltme standardına bağlı olarak etiketlenmiş iç standart için hesaplanmış ortalama bağıl tepki faktörü.

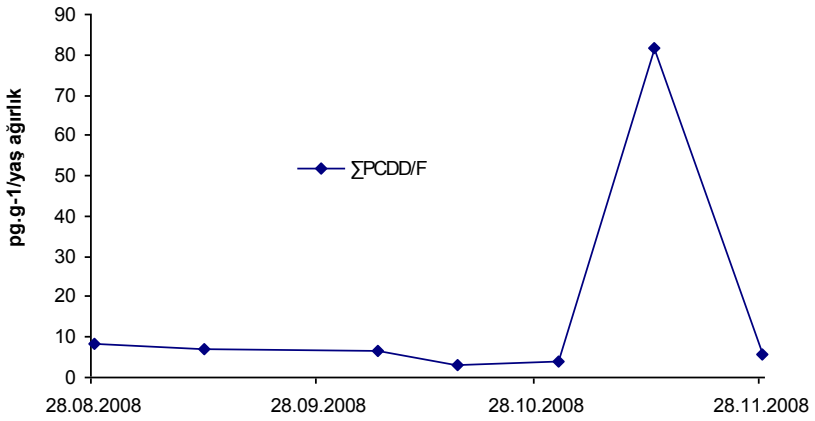
Çalışmamızda elde edilen geri kazanım oranı % 30-110 arasında hesaplanmıştır.

BÖLÜM 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

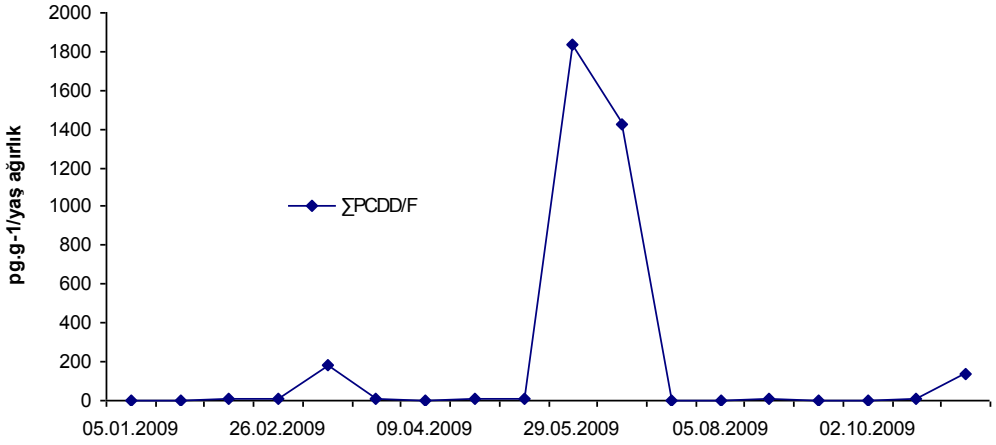
3.1. Sediment Örneklerine Ait Bulgular

Yapılan analizler sonucu dip sedimentlerinde Σ PCDD/F konsantrasyonu 4.75-1719.751 $pg.g^{-1}$ kuru ağırlık arasında bulunmuştur. En düşük değer Merkez Baseni'nde M 89 noktasında 4.75 $pg.g^{-1}$ kuru ağırlık; en yüksek değer ise yine Merkez baseninde M 41 noktasında 1719.751 $pg.g^{-1}$ kuru ağırlık olarak elde edilmiştir. Diliskelesi'nden alınan sediment numunelerinde dioksin ve furan konsantrasyonu 4.75-1719.751 pg.g-1 kuru ağırlık arasında hesaplanmıştır. En yüksek değerler 2009 yılı Mayıs ayında elde edilirken en düşük değer 2009 yılı Ocak ayında elde edilmiştir.

Konjener dağılımına baktığımızda dip sedimenti örneklerinde Σ konjener sıralaması %48 Σ 1,2,3,4,6,7,8 HPCDF > % 35 Σ OCDF > % 7.34 Σ 1,2,3,4,7,8, HxCDF > % 6.44 Σ OCDD şeklinde iken Dilderesi'nden alınan mevsimlik sediment örneklerinde Σ konjener dağılımı % 45 Σ 1,2,3,4,7,8, HxCDF > % 29 Σ 1,2,3,4,6,7,8 HPCDF > % 6.20 OCDD > % 4.59 OCDF şeklindedir. Literatürle karşılaştırıldığında sanayi faaliyetlerinin özellikle petrokimya ve metal sanayinin, bunun yanı sıra tarım ilaçlarının yoğun olarak kullanıldığı, gemi trafiğinin ve nüfusun çok olduğu ülkelerde sedimentlerde bulunan konjener sıralamasıyla uyumludur. Dilderesi ve dip sedimentlerine ait Σ PCDD/F konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 3.1-3.2'de gösterilmiştir.

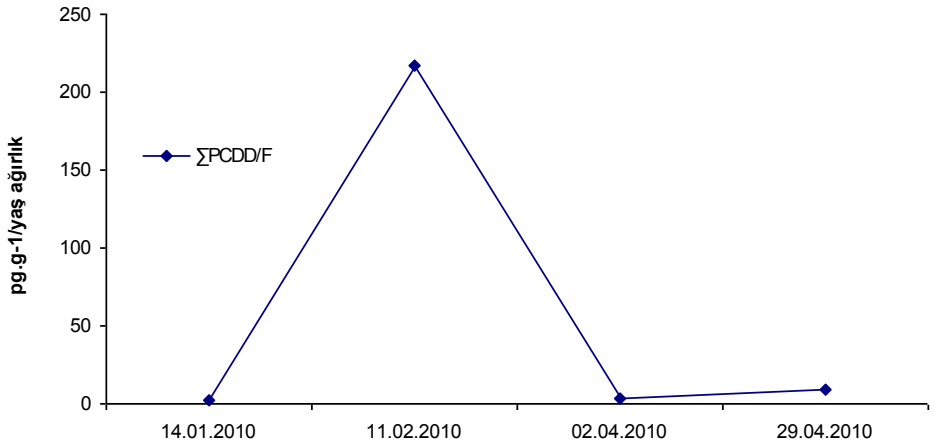


(a)



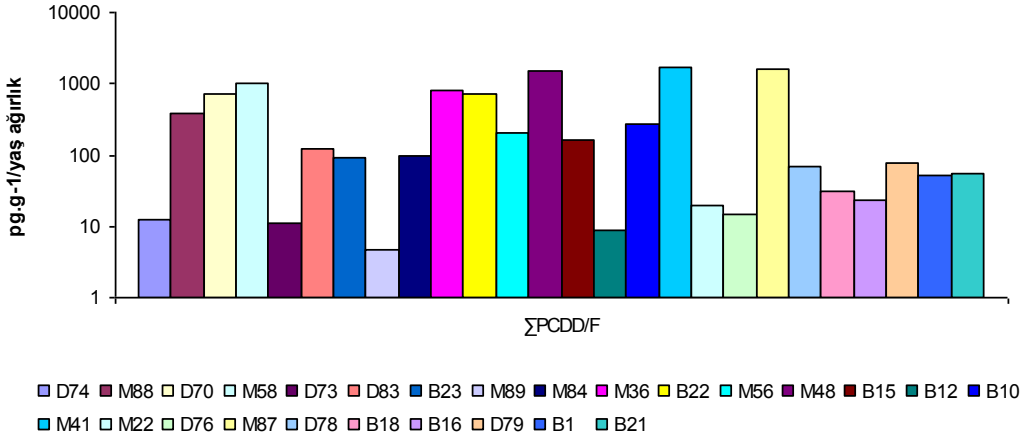
(b)

Şekil 3.1: Dilderesi sediment örneklerindeki Σ PCDD/F konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi (a=2008; b=2009; c=2010)



(c)

Şekil 3.1(Devam): Dilderesi sediment örneklerindeki Σ PCDD/F konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi (a=2008; b=2009; c=2010)



Şekil 3.2: Dip sediment örneklerindeki Σ PCDD/F konsantrasyonunun istasyonlara göre değişimi

Baltık Denizi'nin batısında yoğun tarım faaliyetlerinin olduğu, pestisit kullanımının yaygın olduğu ve drenaj sularıyla kirlenen Arkona baseni'nde 1997 yılında (Rappe ve diğ.,) yaptığı çalışmada PCDF ve PCDD konsantrasyonu; 730-1052 $pg.g^{-1}$ kuru ağırlık 720-750 $pg.g^{-1}$ kuru ağırlık olarak hesaplanmıştır. Fransa'da yoğun atropojenik, sanayi ve tarımsal faaliyetlere maruz kalan Akdeniz'in en büyük lagünlerinden olan Thau Lagünü'nde yapılan çalışmada yüzey sedimentlerindeki Σ PCDD/F oranı 3 ve 14 WHO-TEQ pg/ g^{-1} kuru ağırlık'tır. Bölgede rüzgârlar çok şiddetli olmakla beraber kuzey-batı yönlerinde esmektedir ve kontaminantların taşınmasında oldukça etkilidir (Jimenez ve diğ., 2008). İki tane önemli akarsu tarafından taşınan evsel ve endüstriyel atıklara maruz kalan Çin'de Daliao Nehir Baseni'nde 30 ayrı yerden aldıkları sedimentlerde ve İsveç sahillerinde sedimentler üzerinde yapılan diğer bir çalışmada Σ PCDD/F miktarı 0.28-29.01 ng TEQ kg^{-1} kuru ağırlık (Zhang ve diğ; 2008) ve 7 pg/ TEQ g^{-1} yaş ağırlık olarak bulunmuştur (Sundgvist ve diğ., 2009). Çin'de Pan ve diğ., (2008)'nin yaptıkları çalışmada PCDD/F konsantrasyonu, 10.7-428 ng kg^{-1} kuru ağırlık bulunmuştur. Yine Pan ve diğ., (2010) yılında Çin'de Shandang bölgesinde ΣPCDD/F konsantrasyonu 0.11-0.80 pg TEQ/ g^{-1} kuru ağırlık olarak hesaplanmıştır. Tarımsal, sanayi, petrol rafineri, elektrik santrali ve antropojenik faaliyetlerin olduğu Tokyo Körfezi'nde sedimentlerde bulunan Σ PCDD/F miktarı 1700-11.000 pg/g^{-1} kuru ağırlık'tır (Sakurai ve diğ., 2000). Isosaari ve diğ., (2002) kırsal alanda yapmış oldukları çalışmada toplam dioksin miktarı, 1.2 ng TEQ/kg kuru ağırlık olarak bulunmuşken, 2009 yılında Zhang ve diğ., Pearl Nehri Deltası'nda yaptığı çalışmada endüstriyel alandan alınan sedimentteki PCDD/F kirliliği 2.63 ng TEQ kg^{-1}'dır.

Yoğun gemi trafiğinin yanısıra Karadenizden gelen kirleticilere özellikle Danube Nehri ile klorlu, yoğun endüstriyel ve tarımsal atıklara maruz kan İstanbul Boğazı'nda ölçülen WHO-TEQ değerleri ise 0.01-17.8 pg/g (yaş ağırlık)'tır (Okay ve diğ., 2009). Hong Hong'ta bulunan Viktoria Liman'ı evsel ve sanayi atıklarının boşaltıldığı bir limandır. Pearl River Delta ise, sanayi kuruluşlarının metal ve kalıcı organik kirleticileri boşalttığı bir alandır ayrıca bu delta sulak alanlar sisteminden gelen değişik tipte atıklarına maruz kalmaktadır. Bu alanda ölçülen dioksin seviyesi 5000-6900 pg/g^{-1} kuru ağırlık'tır (Müller ve diğ., 2002). 1987-1999 yılları arasında

Kore kıyılarında 27 endüstriyel alandan alınan sedimentlerde yapılan çalışmada TEQ konsantrasyonu 3-9400 pg/g yaş ağırlık bulunmuştur (Oh ve diğ., 2003).

Vietnam'da Agent Orange kullanımın etkilerinin ölçülmesi için Shiozaki ve diğ., (2009), nin yaptığı çalışma sonucunda sedimentte bulunan toplam PCDD/F konsantrasyonu 250-1800 pg/g kuru ağırlık olarak hesaplanmıştır.

New York' da "Green Lake" den alınan oldukça fazla tabakalanmış sedimentlerde atmosferik depolanmayla bağlantılı olan PCDD konsantrasyonları elde edilmiştir. Göl sedimentlerinde 1860-1865 yıllarında toplam PCDD konsantrasyonları 7 ppt olarak tanımlanabilmiştir. Tüm PCDD"lerin yaklaşık %98'i OCDD olarak belirlenmiştir. 1923'ten sonra sediment profilindeki dioksin konsantrasyonları güçlü bir artış göstermiş ve 1984'e kadar artmaya devam etmiştir ve son olarak o yıllarda maksimum konsantrasyon 900 ppt'den büyük olarak analiz edilmiştir. Bu toplam konsantrasyonun % 75' ini OCDD'nin oluşturduğu kaydedilmiştir (ATSDR, 1998). Japonya Matsuyama'da nisan 1995 ile aralık 1997 arasında kıyı bölgesinden, nehir ve göletten sediment örnekleri toplanmıştır. Kuru ağırlık olarak toplam PCDD/F konsantrasyonu kıyı bölgesinde 2.0 ile 16 ng/g (n=3) aralığında değişmekte olup ortalama 8.1 ng/g, nehirde 0.95 ile 4.3 ng/g (n=22) aralığında olup ortalama 2.0 ng/g ve gölette 0.77 ile 3.1 ng/g (n=3) aralığında olup ortalama 2.3 ng/g olarak belirlenmiştir. PCDF homolog kompozisyonları tüm örneklerde değişirken tüm sedimentlerde toplam PCDD seviyesine en çok katkı OCDD ve TCDD konjenerlerinden olmuştur (Seike ve diğ., 1998).

Başka bir çalışmada Saginaw nehri ve körfezinden ve güney Huron Gölü'nden alınan yüzey sediment örneklerinde en kontrollü bölgelerde dahil olmak üzere hepsinde PCDD görülmüştür. Kentsel alanlara yakın yerlerde toplanan sedimentlerde en yüksek göl ortalarında, açıktan alınan sedimentlerde ise en düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir. Bu durum bu örneklerdeki PCDD'lerin çoğunun antropojenik kaynaklı olduğunu işaret etmektedir.

Kontrol bölgelerinde bulunan PCDD'lerin kaynağı muhtemelen sadece atmosferik olmasına rağmen kentsel alanlara yakın yerlerde bulunan PCDD'lerin kaynağı

atmosferik depolamayla olduğu kadar nokta kaynaklı endüstriyel girişlerle de ilgili olabilirler. 1940'dan önceki eski sedimentlerde PCDD bulunamamıştır. Bu nedenle araştırmacılar çevredeki dioksin birikiminin yakın zamanlardaki bir olay olduğu ve endüstriyel aktivitelerle ilgili olduğunu ileri sürmüşlerdir. Büyük göllerden alınan yüzey sedimentlerinin her yerinde PCDD görülmüştür. En baskın konjener olarak OCDD belirlenmiştir (560–4800 ppt/kuru ağırlık). Sedimentler aynı zamanda oldukça yüksek konsantrasyonlarda HpCDD de içermektedir. Daha az klorlu konjenerler de sediment örneklerinde görülmüştür (ATSDR, 1998).

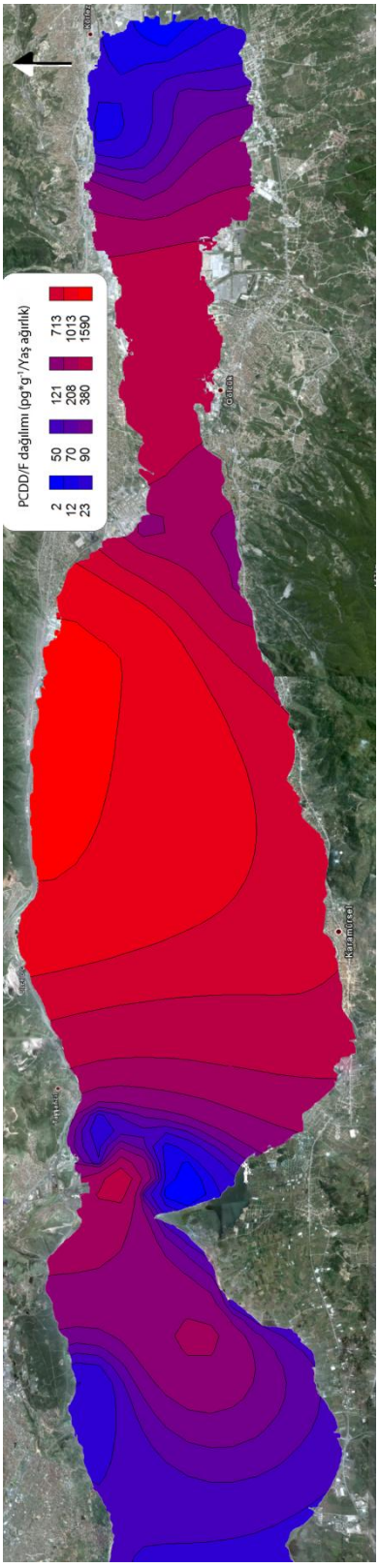
Kocaeli'de ise kuzey, kuzeybatı ve güneydoğu olmak üzere rüzgâr gülü 3 tane yöne sahiptir. Rafineri ve petrokimya tesislerinin sıralandığı kuzey şeridinden esen şiddetli rüzgarlar, tesislerin neden olduğu dioksinleri ilin güney ve güneydoğu kısmına taşınmasına neden olmaktadır (Aslan Kılavuz, 2010). Ayrıca, İzmit Körfezi yoğun gemi trafiğinin yaşandığı çeşitli liman kuruluşlarının bulunduğu bir alandır, bölgede çeşitli sanayi kollarına sahip organize sanayi bölgeleri de bulunmaktadır.

Çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlar, Baltık Denizi'nde metal kirliliğinin yanı sıra, drenaj suları ile kirlenen Arkona Baseni'nde elde edilen sonuçlardan (Rappe ve diğ., 1997) yüksek çıkmıştır. İzmit Körfezi'de organize sanayi bölgelerinin yoğun olduğu bir alandır ve burada bulunan demir-çelik fabrikalarının yoğun endüstriyel atıklarına maruz kalmaktadır. Demir-çelik fabrikalarının yanı sıra İzmit Körfezi'nin güneyinde büyük bir kağıt fabrikası yer almaktadır aynı şekilde kağıt endüstrisi atıklarına maruz kalan İsviçre sahillerinde (Sundgvist ve diğ., 2009) elde edilen bulgular bizim çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlardan düşük çıkmıştır. Fransa'nın yoğun antropojenik ve endüstriyel kirliliğine maruz kalan Akdeniz'in en büyük lagünlerinden biri olan Thau Lagünü'nde yapılan çalışmanın sonuçları (Jimenez ve diğ., 2008), yaklaşık 1.5 milyon insanın yanı sıra çeşitli kollarda faaliyet gösteren sanayi kuruluşlarının atıklarına maruz kalan İzmit Körfezi'nde elde ettiğimiz bulgulardan düşük çıkmıştır. Okay ve diğ., 2009 yılında Karadeniz'den özellikle Danube Nehri ile klorlu kirleticilerin taşındığı endüstriyel ve tarımsal kirleticilerle kirlenen İstanbul Boğazı'nda yaptığı çalışmanın sonuçları, Dilderesi ve Doğu Kanalının taşıdığı evsel ve endüstriyel kirlilik ile her geçen gün kirlilik yükü artan İzmit Körfezi'nde elde ettiğimiz bulgulardan düşük çıkmıştır. Bununla birlikte çok

fazla tabakalaşmış sedimentlerde yapılan çalışmalar ve nüfus yoğunluğunun yanı sıra sanayi kuruluşlarının çok daha yoğun olduğu alanlarda yapılan çalışmalardan bizim çalışmamızın sonuçları düşük çıkmıştır.

Sonuç olarak sedimentlerdeki PCDD/F profilleri genellikle kaynağın veya kaynakların kirliliğini yansıtmaktadır. HxCDD, HpCDD ve OCDD'lerin sedimentlerdeki yüksek konsantrasyonları endüstriyel prosesler ve deşarjlar veya kentsel akışlar yoluyla oluşan antropojenik girişlerin sonucunda olmaktadır ve genellikle klorinasyon arttıkça konsantrasyonlar artmakta fakat kaynaktan uzaklaştıkça azalmaktadır (ATSDR, 1998).

Dip sedimentlerinde ∑ PCDD/F dağılımına ait harita Map Viewer 7 programı ile çizilmiştir. Bu haritada kırmızı rengin yoğun olduğu yerler ∑ PCDD/F konsantrasyonun yüksek olduğu alanlardır. İzmit Körfezi'nin kuzeyinde yer alan Körfez ilçesi ve karşısında yer alan Değirmendere ve Karamürsel'e doğru kirlilik yayılmaktadır. İzmit Körfezi'nin batısında yer alan Dilovası Bölgesi yine kirliliğin yüksek olduğu bir bölgedir. Haritada mavi ile gösterilen alanlar dioksin/furan konsantrasyonun az olduğu alanlardır. Dip sedimentleri için hazırlanan gradiyen harita Şekil 3.3'te gösterilmiştir.
Çalışmanın sonucunda dip sedimenti ve Dilovası'ndan alınan deniz sedimentlerine ait PCDD/F konsantrasyonları Tablo 3.1–3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.3 : Dip sedimentlerine ait gradiyen harita

Tablo 3.1: Dip sedimenti örneklerine ait PCDD/F değerleri (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	D74	D70	M58	D73	D83	B23	M89	M84
Konjenerler								
2,3,7,8 TCDD	***0,09***	***0,06***	***0,12***	***0,12***	***0,10***	***0,10***	***0,11***	***0,07***
1,2,3,7,8 PCDD	***0,09***	***0,06***	0,12	***0,12***	**90,96**	***0,10***	***0,11***	***0,07***
1,2,3,4,7,8 HxCDD	***0,05***	***0,03***	**0,06**	***0,06***	***0,05***	***0,05***	***0,05***	***0,04***
1,2,3,6,7,8 HxCDD	***0,05***	***0,03***	***0,06***	***0,06***	***0,05***	***0,05***	***0,05***	***0,04***
1,2,3,7,8,9 HxCDD	***0,09***	***0,06***	***0,12***	***0,12***	***0,10***	***0,10***	***0,11***	***0,07***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	***0,07***	***0,05***	***0,10***	***0,10***	***0,08***	***0,08***	***0,09***	***0,06***
OCDD	1,62	**10,30**	**12,21**	**1,15**	**4,45**	**16,76**	**0,63**	**4,31**
2,3,7,8 TCDF	***0,09***	***0,06***	***0,12***	***0,12***	***0,10***	***0,10***	***0,11***	***0,07***
1,2,3,7,8 PeCDF	***0,02***	***0,02***	***13,55***	***0,03***	***0,03***	***0,02***	***0,03***	***0,02***
2,3,4,7,8 PeCDF	***0,02***	***0,02***	***0,03***	***0,03***	**7,49**	***0,02***	***0,03***	***0,02***
1,2,3,4,7,8 HxCDF	***0,02***	***0,01***	***124,61***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	**0,64**	***0,01***
1,2,3,6,7,8 HxCDF	***0,02***	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,01***
2,3,4,6,7,8 HxCDF	***0,02***	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	**0,73**	***0,01***
1,2,3,7,8,9 HxCDF	***0,03***	***0,02***	***0,04***	***0,04***	***0,03***	***0,03***	***0,03***	***0,02***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	8,48	**677,60**	**239,90**	**8,06**	**13,94**	**64,36**	**1,34**	**42,60**
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	***0,03***	***0,02***	***0,04***	***0,04***	***0,03***	***0,03***	***0,03***	***0,02***
OCDF	1,58	**13,81**	**622,82**	**0,97**	**3,64**	**8,42**	**0,49**	**48,27**
WHO05-TEQa	0,32	6,94	15,75	0,38	93,49	0,89	0,42	0,62
WHO05-TEQb	0,55	7,10	16,05	0,68	93,64	1,13	0,68	0,80
WHO05-TEQc	0,09	6,78	15,46	0,08	93,35	0,65	0,15	0,44
∑PCDD/F	12,37	702,17	1013,94	11,08	121,11	90,28	4,6	95,71

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

Tablo 3.1 (Devam) Dip sedimenti örneklerine ait PCDD/F değerleri (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	M36	B22	M56	M48	B15	B12	B10	M41	M22
Konjenerler									
2,3,7,8 TCDD	***0,14***	***0,21***	***0,11***	***0,12***	***0,10***	***0,09***	***0,11***	***0,08***	*0,09*
1,2,3,7,8 PCDD	***0,14***	*0,21*	0,11	0,12	*0,10*	***0,09***	***0,11***	***0,08***	*0,94*
1,2,3,4,7,8 HxCDD	***0,07***	*0,11*	0,05	0,06	*0,05*	***0,05***	*0,05*	*0,04*	*0,24*
1,2,3,6,7,8 HxCDD	***0,07***	***0,11***	***0,05***	***0,06***	***0,05***	***0,05***	***0,05***	***0,04***	*0,12*
1,2,3,7,8,9 HxCDD	***0,14***	***0,21***	***0,11***	***0,12***	***0,10***	***0,09***	***0,11***	***0,08***	*1,18*
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	***0,11***	***0,17***	***0,09***	***0,10***	***0,08***	***0,08***	***0,08***	***0,06***	*0,15*
OCDD	**82,05**	**68,37**	**14,70**	**39,34**	**29,21**	**1,71**	**57,91**	**21,35**	**3,74**
2,3,7,8 TCDF	***0,14***	***0,21***	***0,11***	***0,12***	***0,10***	***0,09***	***0,11***	***0,08***	*0,15*
1,2,3,7,8 PeCDF	**24,98**	***0,05***	***0,03***	***0,03***	***0,02***	***0,02***	***0,03***	***0,02***	*0,24*
2,3,4,7,8 PeCDF	***0,04***	***0,05***	***0,03***	***0,03***	***0,02***	***0,02***	***0,03***	***0,02***	*0,24*
1,2,3,4,7,8 HxCDF	**179,31**	**63,97**	**24,58**	**78,58**	***0,02***	**0,57**	**77,91**	**189,41**	*0,94*
1,2,3,6,7,8 HxCDF	***0,03***	***0,04***	***0,02***	**27,38**	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	*0,12*
2,3,4,6,7,8 HxCDF	***0,03***	**19,68**	***0,02***	*0,02*	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	*0,81*
1,2,3,7,8,9 HxCDF	***0,04***	***0,06***	***0,03***	***0,04***	***0,03***	***0,03***	***0,03***	***0,02***	*0,75*
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	**451,80**	**518,97**	**156,84**	**927,60**	**120,62**	**4,49**	**95,72**	**1128,70**	**0,81**
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	***0,04***	***0,06***	***0,03***	***0,04***	***0,03***	***0,03***	***0,03***	***0,02***	*3,74*
OCDF	**62,48**	**41,34**	**11,98**	**431,14**	**8,53**	**1,12**	**34,89**	**362,53**	**5,40**
WHO05-TEQa	23,59	14,10	4,30	20,31	1,46	0,34	9,04	30,53	1,61
WHO05-TEQb	23,94	14,61	4,57	20,61	1,69	0,57	9,30	30,72	1,64
WHO05-TEQc	23,24	13,59	4,03	20,01	1,22	0,10	8,78	30,34	0,03
∑PCDD/F	801,61	713,82	208,89	1504,9	159,1	8,57	267,21	1702,57	19,66

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

Tablo 3.1 (Devam) Dip sedimenti örneklerine ait PCDD/F değerleri (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	D76	M87	D78	B18	B16	D79	B1	B21	M88
Konjenerler									
2,3,7,8 TCDD	*0,10*	*0,20*	*0,11*	*0,12*	*0,10*	*0,23*	*0,16*	*0,26*	***0,07***
1,2,3,7,8 PCDD	*1,21*	*2,47*	*1,42*	*1,52*	*1,25*	*2,84*	*2,02*	*3,29*	***0,07***
1,2,3,4,7,8 HxCDD	*0,24*	*0,49*	*0,28*	*0,30*	*0,25*	*0,57*	*0,40*	*0,66*	***0,03***
1,2,3,6,7,8 HxCDD	*0,24*	*0,49*	*0,28*	*0,30*	*0,25*	*0,57*	*0,40*	*0,66*	***0,03***
1,2,3,7,8,9 HxCDD	*0,97*	*1,98*	*1,14*	*1,22*	*1,00*	*2,27*	*1,61*	*2,63*	***0,07***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	*0,78*	*1,58*	*0,91*	*0,98*	*0,80*	*1,82*	*1,29*	*2,11*	***0,05***
OCDD	**7,22**	**114,78**	**25,31**	**16,62**	**13,63**	**25,15**	**36,17**	**26,86**	**8,05**
2,3,7,8 TCDF	*0,97*	*1,98*	*1,14*	*1,22*	*1,00*	*2,27*	*1,61*	*2,63*	***0,07***
1,2,3,7,8 PeCDF	*0,12*	*0,25*	*0,14*	*0,15*	*0,13*	*0,28*	*0,20*	*0,33*	***0,02***
2,3,4,7,8 PeCDF	*0,12*	*0,25*	*0,14*	*0,15*	*0,13*	*0,28*	*0,20*	*0,33*	***0,02***
1,2,3,4,7,8 HxCDF	*0,16*	*0,32*	*0,18*	*0,20*	*0,16*	*0,36*	*0,26*	*0,42*	***0,01***
1,2,3,6,7,8 HxCDF	*0,12*	*0,25*	*0,14*	*0,15*	*0,13*	*0,28*	*0,20*	*0,33*	***0,01***
2,3,4,6,7,8 HxCDF	*0,16*	*0,32*	*0,18*	*0,20*	*0,16*	*0,36*	*0,26*	*0,42*	***0,01***
1,2,3,7,8,9 HxCDF	*0,13*	*0,26*	*0,15*	*0,16*	*0,13*	*0,30*	*0,21*	*0,34*	***0,02***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	*0,09*	**46,04**	**4,49**	**2,29**	*0,09*	*3,07*	**1,57**	**7,08**	**163,85**
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	*0,15*	*0,30*	*0,17*	*0,18*	*0,15*	*0,34*	*0,24*	*0,39*	***0,02***
OCDF	**1,79**	**1418,81**	**34,23**	**5,13**	**4,21**	**37,13**	**3,99**	**6,70**	**207,73**
WHO05-TEQa	1,66	8,13	2,10	*2,13*	*1,73*	*4,01*	*2,79*	*4,59*	1,87
WHO05-TEQb	3,32	3,01	1,72	*1,84*	*1,51*	*3,43*	*2,44*	*3,98*	2,03
WHO05-TEQc	0,01	5,11	0,38	*0,28*	*0,21*	*0,57*	*0,35*	*0,62*	1,70
∑PCDD/F	14,57	1590,77	70,41	30,89	23,57	78,12	50,79	55,44	380,13

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

Tablo 3.2: Dil Deresi sediment örneklerine ait PCDD/F değerleri (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	28.08.2008	12.09.2008	06.10.2008	17.10.2008	31.10.2008	13.11.2008	28.11.2008	05.01.2009	15.01.2009
Konjenerler									
2,3,7,8 TCDD	**0,10**	**0,17**	**0,10**	**0,09**	**0,10**	**0,06**	**0,07**	**0,06**	**0,07**
1,2,3,7,8 PCDD	**0,10**	**0,17**	**0,10**	**0,09**	**0,10**	**0,06**	**0,07**	**0,06**	**0,07**
1,2,3,4,7,8 HxCDD	**0,05**	**0,08**	**0,05**	**0,05**	**0,05**	**0,03**	**0,04**	**0,03**	**0,03**
1,2,3,6,7,8 HxCDD	**0,05**	**0,08**	**0,05**	**0,05**	**0,05**	**0,03**	**0,04**	**0,03**	**0,03**
1,2,3,7,8,9 HxCDD	**0,10**	**0,17**	**0,10**	**0,09**	**0,10**	**0,06**	**0,07**	**0,06**	**0,07**
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	**0,08**	**0,13**	**0,08**	**0,07**	**0,08**	**0,05**	**0,06**	**0,05**	**0,05**
OCDD	**1,33**	**1,34**	**1,03**	**0,46**	**0,59**	**5,18**	**0,84**	**0,49**	**1,98**
2,3,7,8 TCDF	**0,10**	**0,17**	**0,10**	**0,09**	**0,10**	**0,06**	**0,07**	**0,06**	**0,07**
1,2,3,7,8 PeCDF	**0,03**	**0,04**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,01**	**0,02**
2,3,4,7,8 PeCDF	**0,03**	**0,04**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,01**	**0,02**
1,2,3,4,7,8 HxCDF	**0,99**	**1,91**	**1,13**	**0,02**	**0,02**	**0,01**	**0,78**	**0,01**	**0,01**
1,2,3,6,7,8 HxCDF	**0,02**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**
2,3,4,6,7,8 HxCDF	**0,02**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,01**
1,2,3,7,8,9 HxCDF	**0,03**	**0,05**	**0,03**	**0,03**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	**5,00**	**2,51**	**3,54**	**1,77**	**2,33**	**74,67**	**3,35**	*0,01*	*0,01*
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	**0,03**	**0,05**	**0,03**	**0,03**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**
OCDF	**0,28**	**0,21**	**0,33**	**0,17**	**0,26**	**1,45**	**0,30**	*0,02*	**0,48**
WHO05-TEQa	0,41	0,63	0,40	0,25	0,27	0,91	0,29	0,14	0,16
WHO05-TEQb	0,66	1,03	0,66	0,29	0,52	1,06	0,46	0,29	0,33
WHO05-TEQc	0,15	0,22	0,15	0,02	0,02	0,75	0,11	0,00	0,00
∑*PCDD/F*	8,34	7,18	6,77	3,09	3,92	81,76	5,79	0,96	2,97

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

Tablo 3.2 (Devam): Dil Deresi sediment örneklerine ait PCDD/F değerleri (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	04.02.2009	26.02.2009	12.03.2009	26.03.2009	09.04.2009	30.04.2009	14.05.2009	29.05.2009	25.06.2009
Konjenerler									
2,3,7,8 TCDD	**0,06**	**0,06**	**0,05**	**0,11**	**0,08**	**0,08**	**0,10**	**0,31**	**0,17**
1,2,3,7,8 PCDD	**0,06**	**0,06**	**0,05**	**0,11**	**0,08**	**0,08**	**0,10**	**0,31**	**0,17**
1,2,3,4,7,8 HxCDD	**0,03**	**0,03**	**0,03**	**0,05**	**0,04**	**0,04**	**0,05**	0,15	*0,08*
1,2,3,6,7,8 HxCDD	**0,03**	**0,03**	**0,03**	**0,05**	**0,04**	**0,04**	**0,05**	**0,15**	**0,08**
1,2,3,7,8,9 HxCDD	**0,06**	**0,06**	**0,05**	**0,11**	**0,08**	**0,08**	**0,10**	**0,31**	**0,17**
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	**0,05**	**0,05**	**60,11**	**0,09**	**0,06**	**0,06**	**0,08**	**0,25**	**0,13**
OCDD	**2,09**	**1,59**	**2,38**	**3,29**	**0,32**	**0,35**	**0,42**	**105,43**	**82,59**
2,3,7,8 TCDF	**0,06**	**0,06**	**0,05**	**0,11**	**0,08**	**0,08**	**0,10**	**0,31**	**0,17**
1,2,3,7,8 PeCDF	**0,02**	**0,02**	4,83	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,03**	**0,08**	**0,04**
2,3,4,7,8 PeCDF	**0,02**	**0,02**	**0,01**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,03**	**0,08**	**0,04**
1,2,3,4,7,8 HxCDF	**0,01**	**0,01**	**46,00**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**691,76**	**965,40**
1,2,3,6,7,8 HxCDF	**0,01**	**0,01**	**8,93**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**200,03**	**291,24**
2,3,4,6,7,8 HxCDF	**0,01**	**0,01**	**0,01**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,06**	**0,03**
1,2,3,7,8,9 HxCDF	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,03**	**0,09**	**0,05**
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	*0,01*	**9,82**	**47,70**	*0,01*	**1,82**	**5,94**	**5,35**	**755,51**	**0,30**
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	**0,02**	**0,02**	**12,87**	**0,03**	**0,02**	**0,02**	**0,03**	**0,09**	**0,05**
OCDF	**2,40**	**0,54**	**1,84**	**0,82**	**0,07**	**0,21**	**0,41**	**79,51**	**85,27**
WHO05-TEQa	0,16	0,26	6,98	0,27	0,21	0,25	0,31	97,54	126,12
WHO05-TEQb	0,32	0,41	7,84	0,54	0,41	0,44	0,57	98,29	126,53
WHO05-TEQc	0,00	0,10	6,12	0,00	0,02	0,06	0,05	96,79	125,72
∑*PCDD/F*	4,96	12,41	184,96	4,93	2,81	7,1	6,94	1834,43	1425,98

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

Tablo 3.2 (Devam): Dil Deresi sediment örneklerine ait PCDD/F değerleri (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	13.07.2009	05.08.2009	03.09.2009	17.09.2009	02.10.2009	04.11.2009	20.11.2009	14.01.2010
Konjenerler								
2,3,7,8 TCDD	***0,05***	***0,09***	***0,08***	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,7,8 PCDD	***0,05***	***0,09***	***0,08***	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,4,7,8 HxCDD	**0,03**	*0,05*	*0,04*	***0,04***	***0,04***	***0,04***	***0,03***	***0,03***
1,2,3,6,7,8 HxCDD	***0,03***	***0,05***	***0,04***	***0,04***	***0,04***	***0,04***	***0,03***	***0,03***
1,2,3,7,8,9 HxCDD	***0,05***	***0,09***	***0,08***	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	***0,04***	***0,07***	***0,07***	***0,06***	***0,06***	***0,07***	***0,05***	***0,05***
OCDD	**0,43**	**0,61**	**0,86**	**0,35**	**0,71**	**0,68**	**1,94**	**0,39**
2,3,7,8 TCDF	***0,05***	***0,09***	***0,08***	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,7,8 PeCDF	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,01***
2,3,4,7,8 PeCDF	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,01***
1,2,3,4,7,8 HxCDF	***1,62***	***0,02***	***0,09***	***0,08***	***0,08***	***0,09***	***0,01***	***0,06***
1,2,3,6,7,8 HxCDF	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,01***	***0,01***	***0,02***	***0,01***	***0,01***
2,3,4,6,7,8 HxCDF	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,01***	***0,01***	***0,02***	***0,01***	***0,01***
1,2,3,7,8,9 HxCDF	***0,02***	***0,03***	***0,03***	***0,02***	***0,02***	***0,03***	***0,02***	***0,02***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	**1,81**	*0,01*	**3,91**	**1,33**	**1,30**	**6,12**	**136,47**	**1,36**
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	***0,02***	***0,03***	***0,03***	***0,02***	***0,02***	***0,03***	***0,02***	***0,02***
OCDF	**0,15**	**0,07**	**0,13**	**0,08**	**0,07**	**0,26**	**0,88**	**0,06**
WHO05-TEQa	0,31	0,22	0,26	0,21	0,20	0,28	1,52	0,16
WHO05-TEQb	0,61	0,45	0,48	0,40	0,39	0,50	1,67	0,31
WHO05-TEQc	0,02	0,00	0,04	0,01	0,01	0,06	1,37	0,01
∑PCDD/F	4,39	1,38	5,6	2,36	2,68	7,76	139,75	2,3

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır

Tablo 3.2 (Devam): DilDere'si sediment örneklerine ait PCDD/F değerleri ($pg.g^{-1}$/yaş ağırlık)

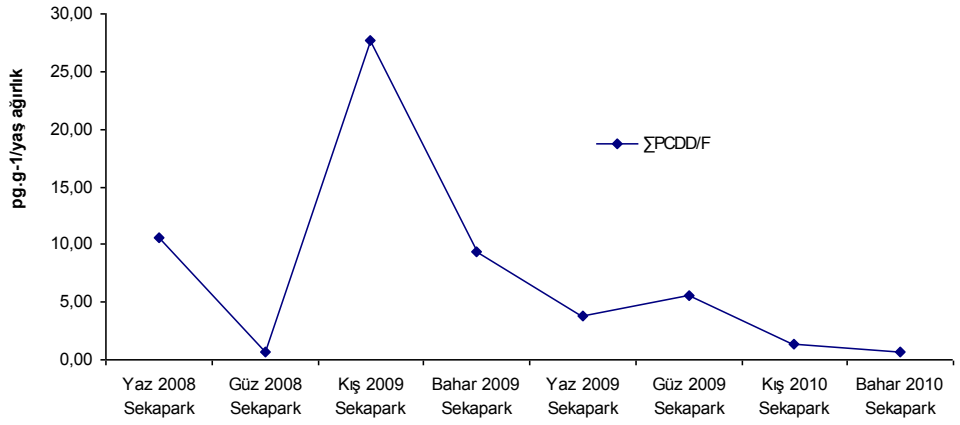
Noktalar	11.02.2010	02.04.2010	29.04.2010
Konjenerler			
2,3,7,8 TCDD	*0,09*	*0,06*	*0,08*
1,2,3,7,8 PCDD	*0,09*	*0,06*	*0,08*
1,2,3,4,7,8 HxCDD	**0,04**	*0,03*	**0,04**
1,2,3,6,7,8 HxCDD	*0,04*	*0,03*	*0,04*
1,2,3,7,8,9 HxCDD	*0,09*	*0,06*	*0,08*
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	*0,07*	*0,05*	*0,06*
OCDD	**27,69**	**0,83**	**1,71**
2,3,7,8 TCDF	*0,09*	*0,06*	*0,08*
1,2,3,7,8 PeCDF	*0,02*	*0,02*	*0,02*
2,3,4,7,8 PeCDF	*0,02*	*0,02*	*0,02*
1,2,3,4,7,8 HxCDF	*87,54*	*0,07*	*4,32*
1,2,3,6,7,8 HxCDF	*0,02*	*0,01*	*0,02*
2,3,4,6,7,8 HxCDF	*0,02*	*0,01*	*0,02*
1,2,3,7,8,9 HxCDF	*0,03*	*0,02*	*0,02*
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	**94,04**	**1,42**	**2,43**
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	*0,03*	*0,02*	*0,02*
OCDF	**6,92**	**0,09**	**0,28**
WHO05-TEQa	9,92	0,18	0,65
WHO05-TEQb	10,14	0,34	0,84
WHO05-TEQc	9,70	0,01	0,46
∑PCDD/F	216,84	2,86	9,32

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

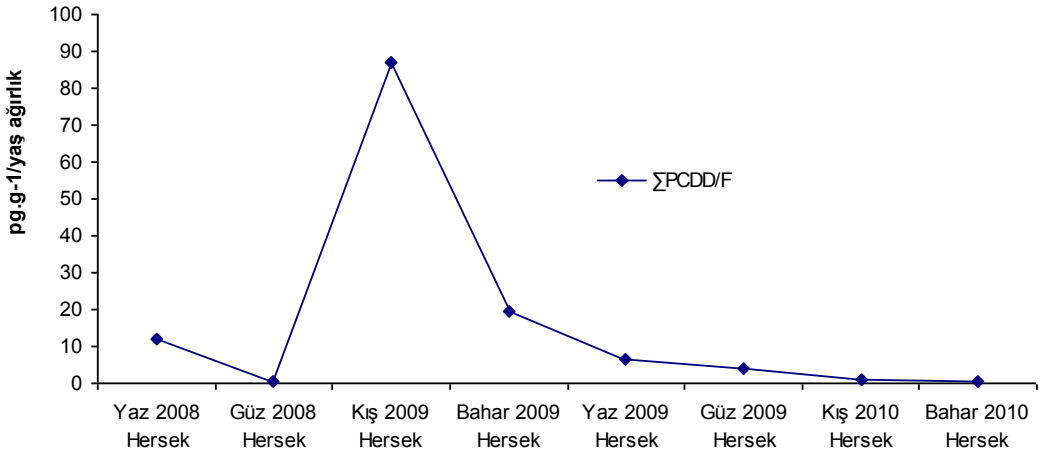
3.2. Hersek, Hereke, Sekapark'tan Alınan Midyelere Ait Bulgular

Yaptığımız çalışmada Σ PCDD/F konsantrasyonu Kış'09>Bahar'09>Yaz'08 olarak hesaplanmıştır. Midyelerde hesaplanan PCDD/F konsantrasyonu 0.62-86.84 pg/g yaş ağırlık yaş ağırlık'tır. 2009 yılı Kış aylarında Hersek'te en yüksek dioksin konsantrasyonu 86.84 $pg.g^{-1}$ yaş ağırlık, en düşük konsantrasyon ise 2008 yılı Güz aylarında Sekapark'ta 0.62 $pg.g^{-1}$ yaş ağırlık olarak bulunmuştur. Bahar'09'da ise en yüksek dioksin konsantrasyonu 20.59 $pg.g^{-1}$ yaş ağırlık olarak Hereke, en düşük 9.40 $pg.g^{-1}$ yaş ağırlık olarak Sekapark'ta hesaplanmıştır. Konjener dağılımına baktığımızda Sekapark ve Hereke'de baskın konjener OCDD iken Hersek'te OCDF olmuştur. Konjener sıralaması, Sekapark istasyonunda midyelerde Σ OCDD > Σ 2,3,7,8 TCDF > Σ 1,2,3,6,7,8 HxCDD > Σ 1,2,3,7,8 HxCDD, Hersek istasyonunda ise Σ OCDF > Σ OCDD > 2,3,7,8 TCDF > Σ 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD iken Hereke istasyonunda Σ OCDD > Σ 1,2,3,7,8 PCDD > Σ 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD > Σ 1,2,3,6,7,8 HxCDD şeklindedir. Sekapark, Hersek ve Hereke'den alınan midye örneklerine ait Σ PCDD/F konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi Şekil 3.4-3.6'te verilmiştir.

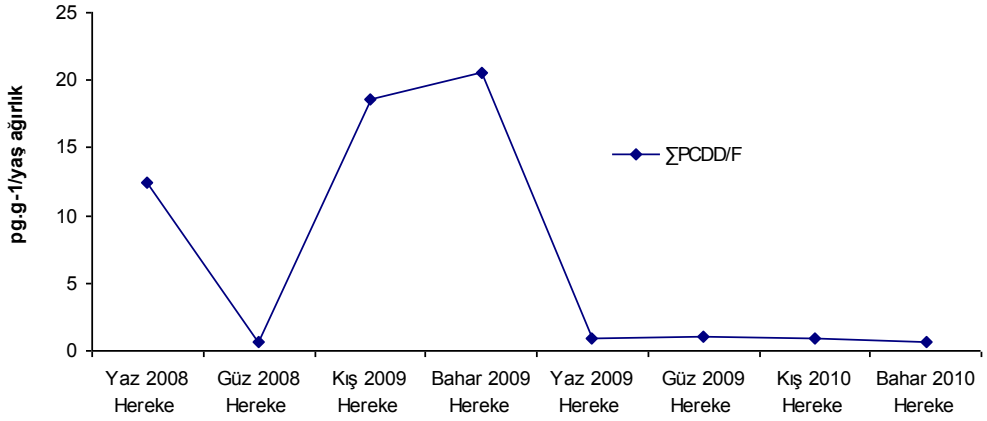
2008 yılı Bahar döneminde Vinsan-Sekapark –Plaj yolu; Hereke –Tavşancıl- Tüpraş; Eskihisar; Değirmendere'den midye örnekleri alınmıştır. Σ PCDD/F konsantrasyonu en yüksek İstasyon olan Değirmendere'de 14.20 $pg.g^{-1}$ yaş ağırlık'tır. Bu istasyonlarda baskın konjenerler OCDD ve OCDF'dir. Bu istasyonlara ait Σ PCDD/F konsantrasyon değişimi Şekil 3.7'de verilmiştir.



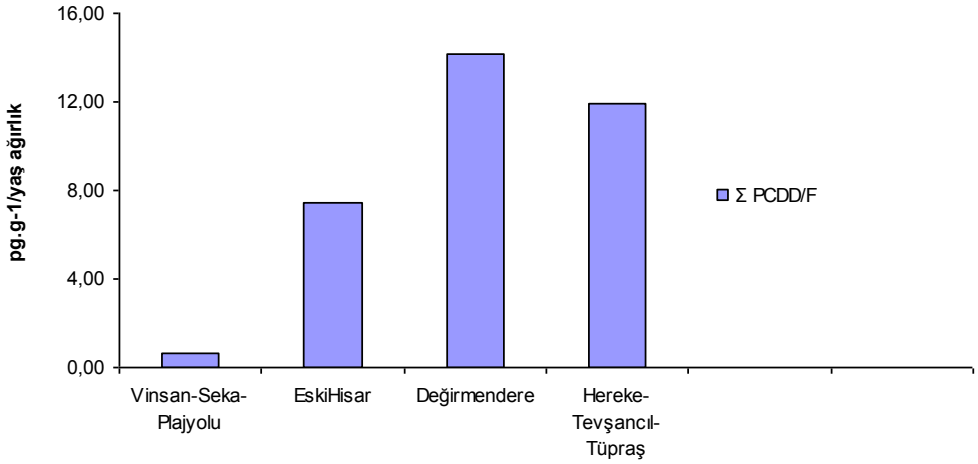
Şekil 3.4: Sekapark'tan alınan midye örneklerinde Σ PCDD/F miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 3.5: Hersek'ten alınan midye örneklerinde Σ PCDD/F miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 3.6: Hereke'den alınan midye örneklerinde Σ PCDD/F miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 3.7: Vinsan-Seka-Plajyolu; Eskihisar, Değirmendere ve Hereke-Tevşancıl-Tüpraş'tan alınan midye örneklerinde 2008 yılına ait Σ PCDD/F miktarının değişimi

Fransa'nın sahil şeridinde 3 ayrı istasyonda 1995-2005 yılları arasında C. Munschy ve diğ.,' nin *M. galloprovincialis ve M. edulis* ile yaptığı çalışmada İngiliz Kanalı'nda, Atlantik ve Akdeniz kıyılarında PCDD/F konsantrasyonu 0.052 (alt limit), 0.089 (üst limit) pg TEQ/ g yaş ağırlık olarak hesaplanmıştır. Yine Fransa'da yarı kapalı bir alan olan ve gemi trafiği, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin yanı sıra antropojenik kirliliğe maruz kalan Thau Lagünü'nde midyelerde yapılan çalışmalarda PCDD/F konsantrasyonu 13-21 pg g^{-1} kuru ağırlık olarak hesaplanmıştır (Jimenez ve diğ., 2008). 1987–1999 yılları arasında Güney Kore'nin Doğu Batı ve Güney sahillerinde sanayi bölgelerinde 27 farklı alandan alınan midyelerde yapılan analiz sonuçlarında PCDD/F değerleri 3–9400 pg TEQ/gr yaş ağırlık olarak belirlenmiştir (OH. J. R ve diğ., 1987-1999). Koistinen ve diğ., (1997)'nin 1995 yılında Finlandiya'nın nehir ve göllerinde yapılan çalışmada midyede bulunan PCDD oranı Vanaja Gölü'nde 17-370 pg/g lipit ağırlık, Kymijoki Nehri'nde ise <50-11.000 pg/g lipit ağırlık olarak bulunmuştur; Batı Baltık Denizi'nde ve Bedford Liman'ında (Belluci ve diğ. 2000), toplam PCDD/F değeri 0.10 – 17.50; 10 – 761 pg/TEQ/g; (Nieuwoudt ve diğ., (2009), Güney Afrika'da yaptığı çalışmada dioksin seviyesini 4.00 - 183 pg/TEQ/g olarak bulmuşlardır. Amerika'da çeşitli endüstri atıkları ile kirlenen Kentucky Gölü'nde 2007 yılında midyelerde hesaplanan ortalama PCDD/F oranı 193 pg TEQ/g yağ ağırlık'tır.

Bir başka çalışmada (Bayarri ve diğ, 2001) Adriyatik Denizi'nin Kuzey, Merkez ve Güney kesimlerinde deniz canlılarında yapmış olduğu PCDD/F analiz çalşmalarında taze ağırlık üzerinden yapılan hesaplamalarda 0.11 pg TEQ/g, Kuzey; 0.16 pg TEQ/g, Merkez; 0.24 pg TEQ/g Güney'de bulunmuştur. En düşük PCDD/F değerine ise, orta şiddette antropojenik etkiye maruz kalan kuzey kesiminde rastlanmıştır. Knutzen ve diğ., (2003) yılında Norveç'te yapmış olduğu çalışmalar sonunda midyede bulunan PCDF/ PCDD oranları, 1.6-3 ng TEQ/kg yaş ağırlık olarak hesaplanmıştır. (Danis ve diğ., 2006), Belçika ve Hollanda sahillerinde *Mytilus edulis* 'te PCDD/F konsantrasyonlarını ölçmek için yaptıkları çalışmada 4 farklı istasyondan elde edilen veriler sonucunda dioksin konsantrasyonu 124-159 pg TEQ g^{-1} yağ olarak hesaplanmıştır. OCDD ise, en yoğun olarak bulunan konjener olmuştur. Carro ve diğ., (2008)'de İspanya'da *M. galloprovincialis* ile yaptıkları çalışma sonucu WHO-TEQ konsantrasyonlarını 0.08-1.62 pg/g^{-1} yaş ağırlık olarak

hesaplamışlardır. İstanbul Boğazı'nda *M. galloprovincialis* ile yapılan çalışmalar sonucunda bulunan toplam WHO-TEQ değerleri, 0.98-1.01 pg g^{-1} yaş ağırlık'tır (Okay ve diğ., 2008).

Literatürle karşılaştırdığımızda, çalışmamızın sonucunda bulduğumuz değerler, İzmit Körfezi ile benzer kirletici kaynaklarına sahip, Fransa'nın sahil şeridinde 1995-2005 yılları arasında Munschy ve diğ., yaptığı çalışmanın sonuçlarından yüksek çıkmıştır. Bayarri ve diğ., 2001 yılında Adriyatik Denizi'nin kuzey, güney ve merkez kesimlerinde yaptığı çalışmanın sonucunda en düşük değerleri orta şiddette antropojenik etkiye maruz kalan kuzey kesiminde elde etmişlerdir. Bizim çalışmamızda ise, 2004 yılında tüm sanayi kuruluşları kapatılarak Kentsel Dönüşüm Projesi dahilinde revise edilip park haline getirilip halkın hizmetine sunulan Sekapar'tan alınan midye örneklerinde hiçbir dönemde midyeler için belirlenen limit değer aşılmamıştır. Yine İspanya (Carro ve diğ., 2008) ve İstanbul Boğazı'nda (Okay ve diğ., 2009)'da yapılan çalışmalarda elde edilen değerler bizim çalışmamızda elde ettiğimiz değerlerden düşük çıkmıştır. Bunun yanı sıra, nüfus yoğunluğu fazla olan ülkelerde, gemi trafiğinin yüksek boyutlarda olduğu limanlarda, sanayi kuruluşlarının sayısı ve çeşiti fazla olan ülkelerde yapılan çalışmaların sonuçlarından bizim çalışmamızın sonuçları düşük çıkmıştır. Norveç ve Fransa sahillerinde atık yakma proseslerinin gelişmesi ve atıkların atılması ile getirilen düzenleme sonucu dioksin seviyesinde azalma meydan gelmiştir. Kocaeli ilinde dioksin emiyonlarının ölçülmesi ile ilgili 2002 yılında yapılan çalışmanın sonucunda bölgede geçmiş kaynaklı dioksin dozlarının 4-12 pg. kg^{-1} vücut ağırlığı.$gün^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu oran WHO ve US EPA'nın belirlediği değerlerin üstündedir. Bölgede bulunan İZAYDAŞ atık yakma tesisinin neden olduğu kirlenme ise, bu dozların yaklaşık olarak 1/5000'i civarında olduğu hesaplanmıştır (Karademir, 2002).

10.03.1995 22223 Resmi Gazete de yayımlanan Su Ürünleri Yönetmenliği'ne göre midyelerde bulunması gereken limit değer 4.0 pg WHO-TEQ g/ yaş ağırlıktır. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar kabul edilebilir limit değerin üstünde bulunmuştur. OCDD konjenerinin analizi yapılan numunelerde baskın olduğu gözlenmektedir ancak literatürde yapılan çalışmalarda da benzer konjener dağılımı

elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda midyelere ait PCDD/F konsantrasyonları Tablo 3.3-3.6'da verilmiştir.

PCDD/F bileşiklerinin mevsimsel konsantrasyon değişimleri üzerindeki genel kanı kış aylarındaki konsantrasyon düzeylerinin yaz aylarındakilere göre daha büyük olduğudur (U.S. EPA, 2003). Kış aylarında özellikle evsel ısınma gibi yanma kaynaklarının niceliksel artışı ve yaş birikimdeki artışın yanında fotoliz, kuru birikim, bazı kimyasal reaksiyonlar ve difüzyon gibi kayıp reaksiyonlarının düşüklüğü gösterilebilir. Ayrıca kış aylarının yaz aylarına oranla daha fazla termal inversiyon eğilimi göstererek emisyonları hapsetmesi de bu fark üzerine etkilidir (Lohmann ve Jones, 1998).

Tablo 3.3: Sekapark'tan alınan midye örneklerine ait PCDD/F konsantrasyonları ($pg.g^{-1}$/yaş ağırlık)

Noktalar	Yaz 2008	Güz 2008	Kış 2009	Bahar 2009	Yaz 2009	Güz 2009	Kış 2010	Bahar 2010
Konjenerler								
2,3,7,8 TCDD	0,08	**0,03**	**0,03**	**0,03**	**0,07**	**0,03**	**0,06**	0,07
1,2,3,7,8 PCDD	0,08	**0,03**	**0,03**	**0,03**	**0,07**	**0,03**	**0,06**	0,07
1,2,3,4,7,8 HxCDD	0,08	**0,04**	**3,89**	**0,03**	**0,07**	**0,03**	**0,06**	0,04
1,2,3,6,7,8 HxCDD	0,08	**0,04**	**2,57**	**2,46**	**0,07**	**0,03**	**0,06**	0,04
1,2,3,7,8,9 HxCDD	0,16	**0,03**	**0,16**	0,17	**0,14**	**0,17**	**0,12**	0,07
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0,08	**0,06**	**0,03**	**0,03**	**0,07**	**0,03**	**0,06**	0,06
OCDD	**8,65**	**0,04**	**13,99**	**5,50**	**0,11**	1,68	**0,10**	0,04
2,3,7,8 TCDF	**0,08**	**0,08**	**0,03**	**0,03**	**2,95**	**2,98**	**0,58**	0,07
1,2,3,7,8 PeCDF	0,02	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,02
2,3,4,7,8 PeCDF	0,02	**0,02**	**1,04**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,02
1,2,3,4,7,8 HxCDF	0,02	**0,02**	**0,48**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,01
1,2,3,6,7,8 HxCDF	0,02	**0,02**	**0,37**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,01
2,3,4,6,7,8 HxCDF	0,02	**0,02**	**0,64**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,01
1,2,3,7,8,9 HxCDF	0,05	**0,02**	0,60	**0,05**	**0,04**	**0,05**	**0,04**	0,02
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0,65	**0,01**	**1,38**	**0,56**	**0,01**	**0,01**	**0,01**	0,01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	**0,05**	**0,02**	**0,63**	**0,05**	**0,04**	**0,05**	**0,04**	0,02
OCDF	**0,42**	**0,07**	**1,57**	0,08	**0,07**	**0,08**	**0,06**	0,03
WHO05-TEQa	0,23	0,19	1,10	0,47	0,48	0,52	0,22	0,19
WHO05-TEQb	0,45	0,39	1,29	0,93	0,66	0,74	0,44	0,37
WHO05-TEQc	0,01	0,00	0,91	0,02	0,30	0,30	0,00	0,00
∑***PCDD/F***	10,56	0,72	27,66	9,37	3,81	5,52	1,35	0,61

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

Tablo 3.4: Hersek'ten alınan midye örneklerine ait PCDD/F konsantrasyonları ($pg.g^{-1}$/yaş ağırlık)

Noktalar	Yaz 2008	Güz 2008	Kış 2009	Bahar 2009	Yaz 2009	Güz 2009	Kış 2010	Bahar 2010
Konjenerler								
2,3,7,8 TCDD	**0,07**	0,07	**4,19**	**0,07**	**0,07**	**0,07**	**0,07**	0,08
1,2,3,7,8 PCDD	**0,07**	0,07	2,47	**0,07**	**0,07**	**0,07**	**0,07**	0,08
1,2,3,4,7,8 HxCDD	**0,07**	0,04	3,80	1,29	**0,07**	**0,07**	**0,07**	0,04
1,2,3,6,7,8 HxCDD	**0,07**	0,04	2,95	3,61	**0,07**	**0,07**	**0,07**	0,04
1,2,3,7,8,9 HxCDD	**0,14**	0,07	0,09	2,77	**0,13**	**0,14**	**0,13**	0,08
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	**0,07**	0,06	**7,82**	**0,07**	**0,07**	**0,07**	**0,07**	0,06
OCDD	**9,92**	0,04	5,19	6,08	**3,12**	**2,62**	**0,11**	0,04
2,3,7,8 TCDF	**0,07**	0,07	3,05	2,50	**2,65**	**0,07**	**0,07**	0,08
1,2,3,7,8 PeCDF	**0,02**	0,02	3,13	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,02
2,3,4,7,8 PeCDF	**0,02**	0,02	1,50	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,02
1,2,3,4,7,8 HxCDF	**0,02**	0,01	1,11	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,02
1,2,3,6,7,8 HxCDF	**0,02**	0,01	1,48	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,02
2,3,4,6,7,8 HxCDF	**0,02**	0,01	1,75	**0,02**	**0,02**	**0,02**	**0,02**	0,02
1,2,3,7,8,9 HxCDF	**0,04**	0,02	1,83	2,45	**0,04**	**0,04**	**0,04**	0,02
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	**0,64**	0,01	1,21	0,54	**0,01**	**0,19**	**0,01**	0,01
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	**0,04**	0,02	1,80	**0,04**	**0,04**	**0,04**	**0,04**	0,02
OCDF	**0,47**	0,03	43,47	**0,07**	**0,07**	**0,25**	**0,07**	0,03
WHO05-TEQa	0,20	0,18	14,61	1,42	0,44	0,20	0,18	0,20
WHO05-TEQb	0,38	0,36	7,44	1,57	0,61	0,39	0,37	0,39
WHO05-TEQc	0,01	0,00	7,26	1,27	0,27	0,00	0,00	0,00
∑***PCDD/F***	11,77	0,61	86,84	19,66	6,51	3,8	0,92	0,68

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

Tablo 3.5: Hereke'den alınan midye örneklerine ait PCDD/F konsantrasyonları (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	Yaz 2008	Güz 2008	Kış 2009	Bahar 2009	Yaz 2009	Güz 2009	Kış 2010	Bahar 2010
Konjenerler								
2,3,7,8 TCDD	***0,08***	*0,08*	***0,08***	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,07***	*0,07*
1,2,3,7,8 PCDD	***0,08***	*0,08*	***6,15***	**14,45**	***0,07***	***0,08***	***0,07***	*0,07*
1,2,3,4,7,8 HxCDD	***0,08***	*0,04*	**0,08**	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,07***	*0,04*
1,2,3,6,7,8 HxCDD	**1,81**	*0,04*	**0,08**	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,07***	*0,04*
1,2,3,7,8,9 HxCDD	***0,16***	*0,08*	***0,16***	***0,15***	***0,13***	***0,16***	***0,14***	*0,07*
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	***0,08***	*0,07*	***0,08***	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,07***	*0,06*
OCDD	**8,71**	*0,04*	**9,05**	**4,78**	***0,11***	***0,12***	***0,11***	*0,04*
2,3,7,8 TCDF	***0,08***	*0,08*	**1,72**	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,07***	*0,07*
1,2,3,7,8 PeCDF	***0,02***	*0,02*	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	*0,02*
2,3,4,7,8 PeCDF	***0,02***	*0,02*	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	*0,02*
1,2,3,4,7,8 HxCDF	***0,02***	*0,02*	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	*0,01*
1,2,3,6,7,8 HxCDF	***0,02***	*0,02*	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	*0,01*
2,3,4,6,7,8 HxCDF	***0,02***	*0,02*	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	***0,02***	*0,01*
1,2,3,7,8,9 HxCDF	***0,05***	*0,03*	***0,05***	***0,05***	***0,04***	***0,05***	***0,04***	*0,02*
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	**0,82**	*0,01*	**0,86**	**0,58**	***0,01***	***0,01***	***0,01***	*0,01*
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	***0,05***	*0,03*	***0,05***	***0,05***	***0,04***	***0,05***	***0,04***	*0,02*
OCDF	**0,37**	*0,03*	**0,08**	***0,07***	***0,07***	***0,08***	***0,07***	*0,03*
WHO05-TEQa	0,40	0,21	6,47	14,58	0,18	0,21	0,19	0,18
WHO05-TEQb	0,62	0,42	6,60	14,71	0,36	0,43	0,38	0,37
WHO05-TEQc	0,19	0,00	6,33	14,45	0,00	0,00	0,00	0,00
∑PCDD/F	13,81	1,94	38,12	64,37	1,99	2,22	2,03	1,76

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

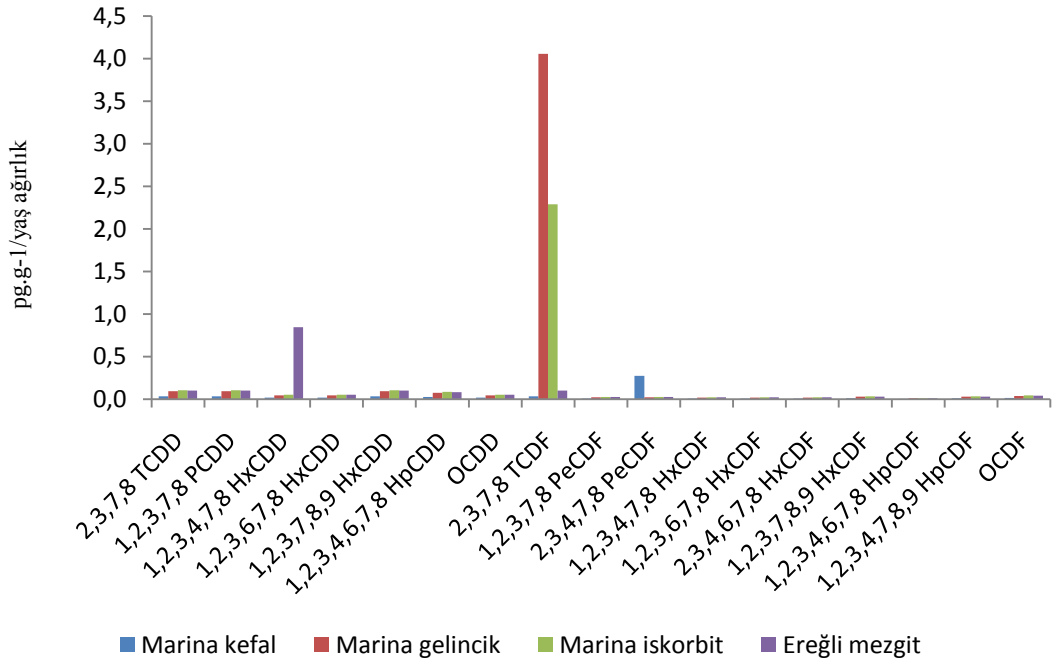
Tablo 3.6: Vinsan-Seka-Plajyolu; Eskihisar, Değirmendere ve Hereke-Tevşancıl-Tüpraş'tan alınan midye örneklerinde ait PCDD/F konsantrasyonları (pg.g^{-1}/yaş ağırlık)

Noktalar	Vinsan-Sekapark-Plajyolu	Değirmendere	Hereke-Tavşancıl-Tüpraş	Eskihisar
Konjenetler				
2,3,7,8 TCDD	***0,04***	***0,06***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,7,8 PCDD	***0,04***	***0,06***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,4,7,8 HxCDD	***0,09***	***0,06***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,6,7,8 HxCDD	***0,09***	***2,85***	***0,06***	***0,06***
1,2,3,7,8,9 HxCDD	***0,04***	***0,13***	***0,13***	***0,13***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	***0,03***	***0,06***	***0,06***	***0,06***
OCDD	***0,05***	**4,76**	**5,23**	**5,31**
2,3,7,8 TCDF	***0,17***	**2,08**	***0,06***	*0,06*
1,2,3,7,8 PeCDF	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,02***
2,3,4,7,8 PeCDF	***0,01***	***0,02***	***0,02***	***0,02***
1,2,3,4,7,8 HxCDF	***0,01***	**0,50**	***0,02***	***0,02***
1,2,3,6,7,8 HxCDF	***0,01***	**0,32**	***0,02***	***0,02***
2,3,4,6,7,8 HxCDF	***0,01***	**0,36**	***0,02***	***0,02***
1,2,3,7,8,9 HxCDF	***0,01***	***0,04***	**0,04**	***0,04***
1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	***0,01***	**1,01**	**0,38**	**0,54**
1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	***0,01***	***0,04***	***0,04***	*0,04*
OCDF	***0,04***	**1,82**	***5,62***	**0,90**
WHO05-TEQa	0,12	0,78	0,18	0,18
WHO05-TEQb	0,24	0,94	0,36	0,36
WHO05-TEQc	0,00	0,62	0,01	0,01
∑PCDD/F	0,64	7,43	14,20	11,90

a= orta değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerinin yarısı olarak verilmiştir.
b=üst limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları cihaz tanımlama limitlerine eşit olarak verilmiştir.
c=alt limit değer; tanımlanamayan konjenerlerin PCDD/F konsantrasyonları sıfır olarak verilmiştir.
Koyu olarak gösterilen değerler GC-MS/NCI ile tanımlanmıştır.

3.3. Balık Numunelerine Ait Bulgular

Çalışmanın sonucunda, İzmit Körfezi çevresinde toplanan balık örneklerinde dioksin bulunamamıştır. 31 Temmuz 2009 tarihinde marinadan alınan Gelincik Balığı'nda 2,3,7,8, TCDF oranı 4.05 $pg.g^{-1}$ yaş ağırlık iken iskorbit balığında bu oran 2.28 $pg.g^{-1}$yaş ağırlık olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8: Balık numunelerine ait konjener profili

Gomara ve diğ. (2005) İspanya'da 123 balık ve kabuklu deniz canlısı üzerinde yaptıkları çalışmada deniztarağı için üst limit değerini 0.05 pg TEQ/g; sardalye için 8.33, tuna balığı için 9.19 pg TEQ/g olara hesaplamışlardır.

Moon ve Choi (2009) Kore'de balıklarda yaptıkları dioksin analizi sonucu en yüksek TEQ konsantrasyonunu 4.20±2.23 pg TEQ/g yaş ağırlık konsantrasyonu ile kolyos balıklarında hesaplamışlardır. Karl ve diğ. (2002) yılında Almanya'da balıklarda dioksin miktarını araştırmışlardır. Almanya'da en fazla tüketilen Ringabalığında dioksin konsantrasyonu 0.317-3.163 ng TEQ/kg yaş ağırlık olark hesaplanmıştır. Kolyos balığında ise dioksin miktarı 0.147-0.663 ng TEQ/kg yaş ağırlık'tır.

Adu-kumi ve diğ. (2010) Ghana'da 3 gölde 23 balık (Tilapia ve Kedi balığı) üzerinde yaptıkları araştırmada diokin konsantrasyonu 0.3 pg TEQ g yaş'ta daha az bulunmuştur. Meksika'da Caranx (kral) balıklarında ortalama dioksin konsantrasyonu 0.3–1.6 pg g^{-1} olarak hesaplanmıştır Lopez ve Zamora (2007).

New York'da bulunan bir süpermarketten alınan et, balık ve süt ürünlerinde PCDF konsantrasyonları sırasıyla 0.14–7, 0.07–1.14 ve 0.3-5 ppt aralığında değişmiştir. Bu et, balık ve süt ürünleri örneklerindeki 2,3,7,8-TCDF konsantrasyonları ise 0.01–0.1, 0.02–0.73 ve 0.02-0.15 ppt aralığında değişmiştir (ATSDR, 1994).

Thelen ve diğerleri tarafından Hollanda'nın çeşitli bölgelerindeki mezbahalardan balık örnekleri toplanmıştır. Yağsız balık karışımında 48 pg I-TEQ/g yağ; yılan balığında ise 28 pg I-TEQ/g yağ dioksin konsantrasyonu bulunmuştur.

Hollanda'da yapılan bir diğer çalışmada 2001 ve 2004 yılları arasında toplanan gıda örneklerinde PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, balıklarda en yüksek konsantrasyonlar karides, yılan balığı ve ringa'da (>1.8 pg TEQ/g ürün) görülürken, en düşük konsantrasyonlar yağsız balıklarda elde edilmiş ve en düşük PCDD/F konsantrasyonu morina balığında görülmüştür (0.02 pg TEQ/g ürün) (De Mul, 2008).

Schecter ve diğerleri (1990, 1992) 1988 ve 1990 yılları arasında önceki Sovyetler Birliği bölgesinde kalan yerlerden topladıkları gıda örneklerinde PCDD/F seviyelerini belirlemişlerdir. Dört şehirde (Moskova, Irkutsk, Novosibirsk ve Baikalsk) bulunan market ve restoranlardan toplam 31 örnek toplanmıştır. Balık örnekleri bölgede yer alan yerel nehirlerden sağlanmıştır.

Bu çalışmada uzun süreden beri endüstrileşmiş bir şehir olan Moskova'nın dioksin değerleri ile daha yakın zamanda endüstrileşen Sibirya şehirlerinin dioksin değerleri karşılaştırılmıştır. Golyan balığı Baykal gölünden toplanmıştır. Çünkü bunların nehir yakınında bulunan kağıt fabrikasından etkilendiği düşünülmüştür. Moskova'daki numunelerin dioksin konsantrasyonları I-TEQ değerleri 0.02 ile 0.7 ppt/yaş ağırlık aralığında, Irkutsk'daki numunelerin dioksin konsantrasyonları 0.04 ile 0.8 ppt/yaş

ağırlık aralığında, Novosibirsk'daki numunelerin dioksin konsantrasyonları 0.005 ile 0.8 ppt/yaş ağırlık aralığında ve Baykal'dan alınan numunelerin dioksin konsantrasyonları 0.9 ile 1.4 ppt/ıslak ağırlık aralığında bulunmuştur (EPA, 2000a).

Moon ve Choi (2009) tarafından Kore'de yapılan çalışmada Kore halkı tarafından çok fazla tüketilen deniz ürünlerinde PCDD/F konsantrasyonları belirlenmiştir. Örneklerdeki PCDD/F konsantrasyonları 0.01 ile 6.76 pg TEQ/g arasında bulunmuştur. Örneklerdeki baskın konjenerlerin 2,3,4,7,8-PeCDF ve 2,3,7,8 TCDF olduğu görülmüştür. PCDD/F konsantrasyonlarının yağ içeriği yüksek olan balıklarda daha fazla olduğu gözlenmiştir (Moon and Choi, 2009).

Balık numunelerinde elde edilen değerler, literatürle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür.

BÖLÜM 4. SONUÇ ve DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, Marmara Denizi'nin doğusunda yer alan İzmit Körfezi'nden alınan sediment, midye ve balık örneklerinin PCDD/F analizi yapılmış ve bu örneklere ait dioksin miktarları belirlenmiştir. Çalışmada GS/MS cihazı ile ölçüm yapılmış ancak daha öncesinde cihazda analiz metotları geliştirilmiş ve bu örneklere ait tanımlama limitleri belirlenmiştir. Midye numunelerinin temizlenmesi, boy ölçüm işlemleri, Kocaeli Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Hdrobiyoloji laboratuarında, analiz öncesi hazırlanması ise, Kocaeli Üniversitesi, Çevre Mühendisliği GS/MS laboratuarında gerçekleştirlmiş ve PCDD/F analizi burada bulunan GS/MS cihazında yapılmıştır.

İzmit Körfezi'nin Doğu-Merkez-Batı Basenleri'nden alınan dip sedimenti numunelerindeki PCDD/F analizi sonucu Σ PCDD/F konsantrasyonu 8.85–1719.751 $pg.g^{-1}$ kuru ağırlık arasında bulunmuştur. Hesaplanabilir üst ve alt limit değerler ise 0.5-95.54/0-95.34 pg TEQ/g kuru ağırlık'tır.

Dilderesi'nden alınan sediment numuneleri için hesaplanabilir üst ve alt limit değerler ise, 0.29-130.43/0-129.605 $pg/TEQ/g^{-1}$ kuru ağırlık olarak hesaplanmıştır. 2009 yılı mayıs ve haziran aylarında alınan sediment numunelerinde sedimentler için belirlenen limit değer 20 $pg\ TEQ/g^{-1}$ kuru ağırlık (Evers ve diğ., 1996) aşılmıştır. Bu dönemde sediment tuzağının kurulduğu bölgede gemi trafiğinin ve bölgede nüfusun artması gibi nedenler bu dönemde dioksin ve furan konsantrasyonun arttırmıştır.

Literatürle karşılaştırdığımız zaman elde ettiğimiz WHO-TEQ cinsinden üst limit değerler, Fransa, Çin, Kore, Hong Kong, İsveç sahilleri ve İstanbul Boğazı'nda yapılan çalışmaların sonuçlarından Jimenez ve diğ., (2008); Zhang ve diğ., (2008); Okay ve diğ., (2009); Sundgvist ve diğ., (2009); Oh ve diğ., (2003) yüksek, diğerlerine göre ise düşüktür.

Midye örneklerinde ise belirlenen PCDD/F konsantrasyonu, 0.62–86.84 $pg.g^{-1}$ yaş ağırlık'tır. Sekapark, Hereke ve Hersek istasyonları için, hesaplanan üst limit

değerleri 0.24-14.71 pg/ TEQ/g^{-1} yaş ağırlık iken alt limit değerler 0-14.45 pg/ TEQ/g yaş ağırlık'tır. Mevsimsel olarak limit değerlerin dağılımına baktığımızda, Sekapark'ta hiçbir mevsimde midyelerdeki üst limit ve alt limit değerleri, midyeler için 10.03.1995 22223 Resmi Gazete de yayımlanan Su Ürünleri Yönetmenliği'ne göre midyelerde bulunması gereken limit değer olan 4.0 pg WHO-TEQ g/yaş ağırlık'ın üzerinde bulunmamıştır.

Hersek'te 2009 yılı Kış mevsiminde üst ve alt değer 7.44-7.26 pg/ TEQ/g^{-1} yaş ağırlık olarak hesaplanmıştır ve bu değerler belirlenen limit değerin üstündedir.

Hereke'de 2009 yılı Kış döneminde belirlenen alt ve üst limit değerler 6.33–6.60 pg/ TEQ/g^{-1} yaş ağırlık iken Bahar'09da hesaplanan alt ve üst limit değerler 14.45 ve 14.71'dir. Bu değerler midyeler için belirlenen limit değerin oldukça üstündedir.

Hereke-Tavşancıl-Tüpraş; Eskihisar, Değirmendere, Vinsan-Sekapark-Plajyolu istasyonlarında 2008 yılı Bahar dönemi için elde edilen PCDD/F konsantrasyonu 0.64-14.20 pg.g^{-1} yaş ağırlık olarak hesaplanmıştır. Belirlenen alt limit değerler, 0-0.01 pg/TEQ/g^{-1} yaş ağırlık iken üst limit değerler 0.24-0.94 pg/ TEQ/g^{-1} yaş ağırlık arasındadır. Hiçbir istasyonda midyeler için belirlenen limit değer aşılmamıştır.

Literatürle karşılaşırdığımızda elde ettiğimiz midyedeki dioksin ve furan konsantrasyonuna ait sonuçlar, İstanbul Boğazı, Fransa'nın sahil şeridi, Adriyatik Denizi ve Norveç'te yapılan çalışmaların sonucuna Okay ve diğ., (2009); Munschy ve diğ., (2005); Jimenez ve diğ., (2008); Bayarri ve diğ., (2001); Knutzen ve diğ., (2003) göre yüksek diğer çalışmalara göre ise düşüktür.

Dip sedimentlerinde elde edilen toplam dioksin ve furan konsantrasyonu en yüksek M 41 noktasında 1719.751 pg.g^{-1} kuru ağırlık olarak hesaplanırken, sedimentler için belirlenen limit değer olan 20 pg TEQ/g kuru ağırlık (Evers ve diğ.,1996) değeri D83, M41, M36, M48 noktalarında aşılmıştır (93.49; 30.53; 23.59; 20.31 pg TEQ/g kuru ağırlık).

Yaptığımız çalışma sonuçlarında limit değerlerin aşıldığı noktalar İzmit Körfezi'nde Dilovası ve Körfez hattı boyunca yer almaktadır. İlde 3 adet büyük lastik fabrikası, 3 adet araba üretim fabrikası, büyük bir kağıt fabrikası, petrokimya tesisleri ve Türkiye'nin en büyük petrol rafinerisi bulunmaktadır. Dilovası, Körfez ilçesinin batısında yer almaktadır. Boya, kimya, metal, demir-çelik, plastik, motorlu taşıt yapımı ve gemi trafiği yoğun limanlar gibi birçok sanayi kuruluşunu barındıran organize sanayi bölgesine sahiptir.

Sediment örneklerinde Σ PCDD/F konsantrasyonunun yüksek olduğu yerler olan Dilovası bölgesi, Körfez Bölgesi (M58, M48, M87) ve Hereke (M41) bölgesinde yüksek klorlu OCDD, OCDF ve HpCDF konjenerleri yoğun olarak bulunmaktadır. Körfez Bölgesinden alınan sediment numunelerinde konjener dağılımı benzer özellik göstermektedir. Her 3 noktada da (M58, M48, M87), OCDF, OCDD ve 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF baskın konjenerlerdir. Körfez bölgesi petro kimya tesislerinin yanı sıra Türkiye'nin en büyük rafineri tesisine ev sahipliği yapmaktadır ve olası kirletici kaynakların petrokimya tesisleri ve metal sanayi olduğu düşünülmektedir.

Sediment örneklerinde limit değerin aşıldığı bir başka nokta Hereke (M41)'dir. Hereke, demir ve karayolunun yoğun olarak kullandığı bir bölge olmasının yanı sıra bölgede demir-çelik fabrikası, ahşap sanayinin yanı sıra büyük bir çimento fabrikası yer almaktadır. PCDD/F'ler, özellikle sentetik boyalarla kaplı maddeler, transformatörler, metaller yüksek sıcaklıkta yakıldığında yüksek klor içerdiklerinden dolayı hava ve oksijenle temas sonunda dioksin oluşumu gözlenmektedir.

Midye örneklerinde limit değerlerin aşıldığı alanlar Hersek ve Hereke istasyonlarındır. Hersek istasyonu, İzmit Körfezi'nin güneyinde ve Dilovası Bölgesi'nin karşısında yer almaktadır aralarındaki mesafe oldukça kısadır. Bölgedeki kuzey, kuzeybatı ve güney yönünde esen rüzgarlar nedeniyle kirliliğin taşındığı düşünülmektedir. Bununla birlikte 2008 yılı bahar ayında midyelerde yapılan ölçümlerde en yüksek dioksin konsantrasyonu Değirmendere istasyonunda bulunmuştur. Değirmendere, yoğun sanayi faaliyetlerinin gerçekleştiği Körfez ilçesinin güneyinde yer almaktadır aynı şekilde bölgedeki rüzgarlarla kirliliğin taşındığı desteklenmektedir.

Kocaeli'nde 2010 yılında yumurtalar üzerinde yapılan dioksin belirleme çalışmalarında en yüksek değerlere Dilovası bölgesinde rastlanmıştır (Aslan, 2010). Yine aynı şekilde Değirmendere'den alınan et örneklerinde de yüksek düzeyde dioksin belirlenmiştir. Buradan alınan et örnekleri ve Dilovası'ndan alınan yumurta örneklerindeki konjener dağılımları benzerlik gösterdiğinden dolayı kirletici kaynaklarının aynı olduğu düşünülmektedir (Aslan, 2010).

Midye ölçümlerinde de en yüksek değerler Hereke ve Hersek'te bulunurken, kentsel dönüşüm projesi dahilinde sanayiden ve kirlilikten uzaklaştırılıp halka açılan Sekapark'ta hiçbir dönemde limit değerler aşılmamıştır.

Midyelerde ölçülen PCDD/F konsantrasyonları Kış aylarında diğer mevsimlere göre daha yüksek bulunmuştur. Kışın evsel ısınmanın artması, enerji kaynaklarının daha fazla kullanılması dioksin miktarını arttırmaktadır. Hereke'de Bahar'09 da hesaplanan alt ve üst limit değerleri, Kış'09'da hesaplanan değerlerden daha yüksek çıkmıştır. Endüstriyel prosesler ve trafiğin kirlenmeye önemli katkıları olduğu durumlarda mevsimsel değişimlerin ihmal edilebileceğini ileri sürmüşlerdir (Aslan Kılavuz, 2010).

Konjener dağılımına baktığımızda Furan kaynaklı konjenerlerin baskın olduğu görülmektedir. Furan içeriğinin fazla olması ise yanma kaynaklı kirliliğin göstergesidir. OCDF, OCDD, HpCDF, HxCDF'nin yanı sıra PeCDD ve TCDF konjenerleri hem sediment hemde midye örneklerinde ağırlıklı olarak bulunan konjenerler olmuştur. Bir çok çalışmada yüksek klorlu konjenerlerin baskın olması daha çok atmosferik kaynaklı, geçmiş birikimlerden dolayı olduğu ileri sürülmüştür (Pussemier ve diğ., 2004). OCDF, OCDD ve HpCDF konjenerleri, yanma prosesleri sonucu açığa çıkmaktadır. HxCDF konjeneri ise, Cl_2 içerikli organik kimyasalların kullanıldığı olaylar sırasında oluşabildiği gibi kağıt hamurunun ağartılması, atıksular, dizel araçların egzozlarında da bu konjenerlere rastlanmaktadır. PeCDF ve TCDF ise metal kaynaklı kirliliğin göstergesidir.

Balıklarda, Marina'dan alınan gelincik ve iskorpit balığında bulunan 2,3,7,8 TCDF dışında hiçbir konjenere rastlanmamıştır. Buda bölgede ani bir kirlenmenin varlığına işaret etmektedir.

Bölgede, PCDD/F'nin dönüşümünün bilinmesi, besin zincirine nasıl girdiği, maruz kalma yollarının belirlenmesi cinsiyet, yaş ve meslek gruplarına göre risk değerlendirmesinin yapılması bölgede yaşayan yerel halk için önemlidir. Midyelerde dioksin miktarının belirlenmesi için bölgede ilk olma özelliğini taşıyan bu çalışmanın dışında daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Abad E, Perez F, Lelerena J, Caıxach J, Rivera J., "Evidence For A Specific Pattern Of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans in Bivalves", ***Environmental Science & Technology*** / Vol. 37, No. 22, (2003).

Adu-Kumi, S., Kawano, M., Shiki, Y., Yeboah, P.,O., Carboo, D., Pwamang, J., Morita, M., Suzuki, N., "Organochlorine Pesticides (Ocps), Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (Dl-Pcbs), Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Polychlorinated Dibenzo Furans (PCDD/Fs) in Edible Fish From Lake Volta, Lake Bosumtwi and Weija Lake in Ghana", ***Chemosphere***, 81, 675-684, (2010).

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), ―Toxicological Profile for chlorodibenzofurans, ***Department of Health and Human Services***, U.S. Atlanta, (1994).

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)., "Toxicological profile for Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins", ***Agency for Toxic Substances and Disease Registry***, Atlanta, GA, (1998).

Aksu, A.E., Yaşar, D. and Uslu, O., "Assesment of Marine Pollution in İzmir Bay: Heavy Metal and Organic Compound Concentration in Surficial Sediments", ***Tr. J. of Engineering and Environment Sci***., 22: 387-415, (1998)

Anonymous., "Dioxin in dairy, In "Dairy Field: Helping Processory Manage The ChangingIndustry", ***Stagnito Communications Inc.***, USA, 14, (2000).

Anon., "Dioxin", (2009).

Arıkan, D., Yetim, H., Sağdıç, O., Kesmen, Z., "Gıdalarda Dioksin Kontaminasyonu ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri", ***Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi***, Cilt: 12, No: 2, (9-15), (2009).

Ashley, C.M., Simpson, M.G., Holdich, D.M., Bell, D.R., "2,3,7,8-Tetrachloro-p-dioxin is A Potent Toxin and Induces Cytochrome P450 in The Crayfish *Pacifastacus leniusculus*", ***Aquat. Toxicol***.,35, 157–169, (1996).

Aslan S., Korucu M. Karademir K., A., Durmuşoğlu E., "Kocaeli'nde Yerel Olarak Üretilen Yumurtalarda Dioksin ve Furan (PCDD/F) Seviyelerinin Belirlenmesi" 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, ***Yaşam Çevre Teknoloji***, İzmir, (2007).

Aslan, S., "Kocaeli'de Tüketilen Gıdalarda PCDD/F Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve Risk Değerlendirmesi", Doktora Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı,*** Kocaeli, (2010).

Atkinson R., "Atmospheric Lifetimes of Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans", ***Sci. Total Environ***, 104, (1991).

Baker, J., I., Hites, R., A., Siskiwit revisited: " Time trend of Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Deposition at Isle Royale, Michigan, ***Environ. Sci. Technol.,*** 34,2887, (2000).

Bakoğlu, M., Karademir, A., Durmusoglu, E., "Evaluation of PCDD/F Levels in Ambient Air and Soils and Estimation of Deposition Rates in Kocaeli, Turkey", ***Chemosphere***, 59, 1373-1385, (2005).

Ballschmiter, K., Buchert, H., Niemczuk, R., Munder, A., Smenv, M., "Automobile Exhausts Versus Municipal Waste Incineration as Sources of the Polydhloro Dibenzodioxins (PCDD) and -Furans (PCDF) Found in the Environment", **Chemosphere**, 15, 901-915, (1986).

Ballschmiter, K.H., Froescheis, O., Jarman, W.M., Caillet, G., "Contamination of The Deep-Sea", ***Mar. Pollut. Bull.*** 34 (5), 288–289, (1997).

Bawden, K., "Inventory of Dioxin Emissions in Australia", ***National Dioxins Program Technical Report*** ,3, (2004).

Bayarri, S., Baldassar, L., Iacovella, N., Ferrera, F., Domenico, A., "PCDDs, PCDD/Fs, PCBs and DDE in Edible Marine Species from the Adriatic Sea, ***Chemosphere*** 43, 601-610, (2001).

Beck, H., Eckart, K., Mathar, W., Wittkwoski R., "Levels of PCDFs and PCDDs in samples of human origin and food in the Federal Republic of Germany", ***ISS Dioxin***, 359-382, (1987).

Bellucci, L. G., Frignani, M., Raccanelli, S., Carraro, C., "Polychlorinated Dibenzo-pdioxins and Dibenzofurans in Surficial Sediments of the Venice Lagoon (Italy)", ***Marine Pollution Bulletin***, 40, 65-76, (2000).

Benisch, P.A., Hosoe, K., Sakai, S., "Bioanalytical Screening Methods for Dioxin and Dioxin-like Compounds—A review of Bioassay/Biomarker Technology", ***Environ. Int***., 27, 413–439, (2001).

Bignert, A., Olsson, M., de Wit, C., Litzén, K., Rappe, C. and Reutergårdh, L.,"Biological variation – An İmportant Factor To Consider İn Ecotoxicological Studies Based On Environmental Samples". ***Fresenius J. Anal. Chem***. 348:76, (1994).

Bradai, N., Bouain, A., "Reproduction de Scorpaena porcus (Linne, 1758) e-l de Scorpaena scrofa (Linne, 1758) (Pisces, Scorpaenidae) du Golfe de Gobes", ***Vol. XVII, NS*** : 167-180, (1991).

Bruggeman, W.A., Martrom L.B., Kooman, D., Hutzinger, O., ***Chemosphere***, 10,391-401, (1981).

Buser, H.R., Bosshardt, H.,P., "Identification of Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in Commercial Chlorophenol Formulations", ***Hyg***, 69, 191-199, (1978a)

Buser, H,R., Bossahrdt, H.P., Rappe, C. Identification of Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in Commercial Chlorophenol Formulations", ***Chemosphere***, 7, 165-172, (1978c).

Buser, H.R., Rappe, C., "Formation of Polychlorinated diben- zofurans (PCDFs) from the Pyrolysis of Individual PCB Isomers", ***Chemosphere***, 8, 157- 174, (1979).

Brzuzy, L.,R., Hites, R.,A., "Global Mass Balance for Polychlorinateddibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans", ***Environmental Science Technology***, 30: 1797-1804, (1996).

Canedo-Lopez, Y., Marcias-Zamaro, J., V., "Polychlorinateddibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Fish, From Four Different Regions of Mexico", ***Ciencias Marinas***, 33(2):217-227, (2007).

Cangal, H., "Trabzon Sahil Şeridindeki Midyelerde *Mytilus galloprovincialis* Lam. Büyüme, Gelişme Özellikleri ve Kondisyon Değişmeleri Üzerine Bir Araştırma", Yüksek Lisans Tezi, **Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkçılık Teknoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı**, Trabzon, (1991).

Carro, N., Garcia, I., Ignacio, M., Mouteira, A., "Spatial and Temporal Trends of Pcdds and Pcdfs in Bivalve Mollusc Coming From Galicia (2000–2005). Possible Relationship Between Biometric Parameters and Pcdds and Pcdfs Levels", ***Chemosphere***, 73, 43-49, (2008).

Caserini, S., Cernuschi, S., Giugliano, M., Grosso , M., Lonati, G., Mattaini, P., "Air and Soil Dioxin Levels at Three Sites in Italy in Proximity to MSW Incineration Plants", ***Chemosphere***, 54, 1279–1287, (2004).

Cheng, P. S., Hsu, M. S., Ma, E., Chou, U., Ling, Y. C., "Levels of PCDD/Fs in Ambient Air and Soil in the Vicinity of a Municipal Solid Waste Incinerator in Hsinchu", ***Chemosphere***, 52, 1389-1396, (2003).

Clark, R.B., "Marine Pollution", ***Oxford University Press***, Oxford, UK, (1997).

Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data., "Environmental Fate and Transport Technical Annex", Konu 3, (1992)

Courtney, DK., Gaylor, DW., Hogon, MD., Falk, HL., Bates, RR., Mitchell, I., "Teratogenic evaluation of 2,4,5-T", ***Science***, 1968: 864-866, (1970).

Çelik, Ş., E., Bircan, R., "Çanakkale Boğazı'ndaki Siyah İskorpit Balığı (*Scorpaena porcus* Linnaeus, 1758)'nın Üreme Özellikleri Üzerine Bir Araştırma", ***Fırat Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi***, 16(2), 327-335, (2004).

Çelik, İ., "Çevre ve Kanser", ***Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi, İç Hastalıkları Anabilim Dalı, Medikal Onkoloji Bölümü***, Ankara (2008).

Çiftçi O., "Elazığ ve Çevresinde Tüketilen Tereyağlarında, Dioksin ve Benzeri Bileşik Düzeylerinin Araştırılması", ***Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimler Dergisi***, 22 (5): 289 – 292, (2008).

Çiftçi, B., Fırat Nehir Sisteminde Yasayan Dikenli Yılan Balıgı (*Mastacembelus Mastacembelus*, Banks And Solander, 1794)'nın Kas Dokusunda Dioksin Miktarının Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Ürünleri Temel Bilimleri Ana Bilim Dalı***, Elazığ, 2008).

Çok, İ., Keski Donmez, M., Uner, M., Demirkaya, E., Henkelmann, B., Shen, H., Kotalik, J., Schramm, K.,W., "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and Polychlorinated Biphenyls Levels in Human Breast Milk from Different Regions of Turkey" ***Chemosphere 76*** , 1563–1571, (2009).

Dannenberger, D., Andersson, R., Rappe, C., "Levels and Patterns of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and Biphenyls in Surface Sediments from the Western Baltic Sea (Arkona Basin) and the Oder River Estuarine System", ***Marine Pollution Bulletin***, Vol. 34, No. 12, pp. 1016-1024, (1997).

De Mul, A., Bakker, M. I., Zeilmaker, M. J., Traag, W. A., Van Leeuwen, S. P.J., Hoogenboom, R. L.A.P., Boon P. E., Van Klaveren, J. D., "Dietary exposure to dioxins and dioxin-like PCBs in The Netherlands anno 2004", ***Regulatory Toxicology and Pharmacology***, 51, 278–287, (2008).

Department for Environment, Food and Rural Affairs and The Environment Agency., "Contaminants in Soil: Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans Dioxins, Furans and Dioxin-like PCBs" ***Environment Agency***, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD, (2003).

Dioxins and Dioxin-like PCBs in the UK Environment, Consultation Dokument, Nobel House, 20, (2002).

Durand, B., Bufourd, B., Vindelc, E. and Fraissed, D., "A Survey of PCDDs and PCDFs in French Long-life Half-Skimmed Drinking Milk", **J. Of Chromatography A**, 42 (6), 865-869, (2000).

Dyke, PH., Foan, C., Wenborn, M., Coleman, PJ., "A Review of Dioxin Releases To Land and Water In the UK", ***Sci Total Environ***, 207: 119-131, (1997).

Eiceman, G.A., Clement, R.E., Karasek, F.W., "Analysis of Fly Ash from Municipal Incinerators for Trace Organic Compounds", ***Anal. Chem***, 51,2343-2350, (1979).

Elijarrat, E., Caiyach, J., Rivera, J., De Torres, M., Cinebrada, A., "Toxic potency assessment of non- and mono-ortho PCBs, PCDDs, PCDFs and PAHs in the Northwestern Mediterranean sediments (Catalonia, Spain)", ***Environ. Sci. Technol***. 35, 3589–3594, (2001).

Emond, C., Birnbaum, L.,S., De Vito, M.,J., "Physiologically Based Pharmacokinetic Model for Developmental Exposures to TCDD in Rat", ***Toxicol Sci***., 80: 115-133, (2004).

European Commision (EC) Health&Consumer Protection Directorate-General, Opinion of the SCF on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food, ***EC Scientific Commitee on Food (SCF), SCF/CS/CNTM/DIOXIN/8 Final,*** Belgium, (2000a).

European Commission (EC) Health & Consumer Protection Directorate-General, "Dioxin Contamination of Feedingstuffs and Their Contribution to the Contamination of Food of Animal Origin", ***Scientific Committee on Animal Nutrition***, 2000b.

Europen Commission (EC)., "Opinion of the Scientific Committee on Food on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food", Updated Opinion Based on New Sientific Information Available Since the Adoption of the SCF Opinion of 22 November 2000. Adopted on 30 May 2001, CS/CNTM/DIOXIN/20 Final, ***European Commission***, Scientific Committee on Food, Brussels, (2001).

EPA (Environmental Protection Agency), "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Related Compounds Update: Impact on Fish Advisories", Washington, DC. **EPA**-823-F- 99-015, (1999).

Evers, E., H., G., Laane, R., W., P., M., Groeneveld, G., J., J., Olie, K., "Levels, Temporal Trends and Risk Of Dioxins and Related Compounds in The Dutch Aquatic Environment", ***Organohal. Comp***., 28, 117–122 (1996).

Fan, G., Cui, Z., Liu, J., "Interspecies Variability of Dioxin-Like PCBs Accumulation in Five Plants From The Modern Yellow River Delta", ***Journal of Hazardous Materials***, 163: 967–972, (2009).

Feil, VJ., Ellis, RL., "The USDA Perspective on Dioxin Concentrations in Dairy and Beef", ***J Anim Sci,*** 76: 152-159, (1998).

Fielder, H., " Sources of PCDD/PCDF and Impact on The Environment", ***Chemosphere,*** 32: 55-64, (1996).

Fries, GF., Paustenbach, DJ., "Evaluation of Potential Transmission of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin Contaminated Incinerator Emissions To Humans via Foods", ***J. Toxicol Environ Health***, 29: 1-43, (1990).

Fries, GF., "A Review of The Significance of Animal Food Products as Potential Pathways of Human Exposures to Dioxins", ***J Anim Sci***, 73: 1639-1650, (1995).

Focant, J., F., Eppe, G., Pirard, C., Massart, A., C., Andre, J., E., De Pauw, E., "Levels and Congener Distributions of PCDDs, PCDFs and non-ortho PCBs in Belgian Foodstuffs Assessment of Dietary Intake", ***Chemosphere***, 48, 167-179, (2002).

Food Standard Agency (FSA). "Statement on the Tolerable Daily Intake for Dioxins and Dioxin-like Polychloriated Biphenyls"., Committee on Toxicity of Chemicals in Food, Consumer Products and the Environment, ***Food Standards Agency***, London, (2001).

Geyer M., "Subunit H of The V-ATPase Binds to The Medium Chain of Adaptor Protein Complex 2 and Connects Nef to the Endocytic Machinery", ***J. Biol. Chem***., 277 (32): 28521–9, (2002).

Geyer, H.,J., Schramm, K.,W., Feicht, EA., Behechti, A., Steinberg, C., Bruggemann, R., Poiger, H., Henkelmann, B., Kettrup, A.," Half-lives of Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, and Octachlorodibenzo-p-dioxin in Rats, Monkeys, and Humans: A Critical Review. ***Chemosphere*** 48(6): 631-644, (2002).

Gizzi, F., Reginato, R., Benfenati, E., Fanelli, R., "PCDDs and PCDFs in Emissions from An Urban Incinerator: I. Average Peaks and Values", ***Chemosphere***, 11, 577-583, (1982).

Gladen, B. C., Schecler, A. J. Papke, O, Shkyryak- Nyzhnyk, Z.A., Hryhorczuk, D.O., Little, R.E., "Polyclorinated Dibenzo-p-Dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls in Breast Milk From Two Cities in Ukraine", ***J. of Toxicology and Environmental Health***, Part A, 58: 119-127, (1999).

Gomara, B., Bordajandi, L., R ,M., Fernandez, A., L. Herrero, L., Abad, E., Abalos, M., Rivera, J., Gonzales, M., J., "Levels and Trends of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Furans (PCDD/Fs) and Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Spanish Commercial Fish and Shellfish Products, 1995-2003", ***J. Agric. Food Chem***., 53, 8406-8413, (2005).

Gullett, B., Wikstrom, E., Touati, A., "PCDD/ Formation Rates From Fly Ash and Methane Combustion Carbon Sources", ***Organohalogen Compd***, 50, 292-296, (2001).

Güneş, G., "Dioksin ve Fruranların Oluşum Mekanizmaları ve Giderilme Teknolojileri", Yüksek Lisans Tezi, ***Yıldız Teknik Üniverstesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı,*** İstanbul, (2007).

Gürsoy O., "Poliklorlanmış Dibenzodioksin (Pcdds) Ve Furan (Pcdfs) Bileşikleri Ve Bunların Süt Ve Ürünlerindeki Önemi", ***Mühendislik Bilimleri Dergisi***, Cilt:7, No:2 (235-241), (2001).

Haynes, D., Toohey, D., “Temporal Variation İn Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Extractab le Organohalogens (EOX) and Heavy Metals in Commercially Cultured Mussels (Mytilus edulis) from Port Philip Bay, Victoria,Austalia”, ***Mar. Pollut. Bull***., 30,885–891, (1995).

Helling, C.S., Isensee, A.R., Woolson, E.A., Ensor, P.J.D., Jones, G.E., Plimmer, J.Rand Kearney, P.C., “ Chlorodioxins in Pesticides, Soils and Plants”, ***J. Environ Quality***, 2, 171-178, (1973).

Hong, S., Munschy, C., Kanan, N., Tixier, C., Tronczynski, J., Héas-Moisan, K., Shim, W.,-J., “PCDD/F, PBDE, and Nonylphenol Contamination in A Semi-enclosed Bay (Masan Bay, South Korea) And A Mediterranean Lagoon (Thau, France)”, ***Chemosphere***, Volume 77, Issue 6, Pages 854-862, (2009).

Hu, K., Bunce, N.,J., “Metabolism of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and related dioxin-like compounds” **J Toxicol and Environ Health**, Part B 2(2): 183 –210, (1999).

International Agency for Research on Cancer (IARC)., “2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-para-dioxin” **IARC monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans**, Volume: 69, (1997).

International Agency for Research on Cancer (IARC)., “An IARC Evaluation of Polychlorinated dibenzo-pdioxins and Polychlorinated Dibenzofurans as Risk Factors in Human Carcinogenesis”, ***Environ Health Perspect.***, 106(2): 755-760, (1998).

International POPs Elimination Network., “Contamination of Chicken Eggs from Baragay Aguadoin Philippines by Dioxins, PCBs and Hexacholorobenzene”, ***IPEN***, Czech Republic,1-30, (2005).

Isosaari, P., Pajunen, H., Vartiainen, T., “PCDD/F and PCB History in Dated Sediments of a Rural Lake”, ***Chemosphere*** , 47, 575–583, (2002).

International Programme on Chemical Safety, “Environmental Health Criteria 88– Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and Dibenzofurans”, ***IPCS***, (1989).

Jardas, I., Pallaoro, A., “Age and Growt of Black Scorpionfish Scorpaena porcus L. 1758 in the Adriatic Sea”, ***Rapp. Comm. Int. Mer. Medit.***, 33, 296, 1996.

Jensen, E., Bolger, P., M., “Exposure Assesment of Dioxins/Furans Consumed in Dairy Foods and Fish”, ***Food Additives and Contaminants***, 18, 395-403, (2001).

Jimenez, B., Gonzalez, M.J., Hernnandez L.M., “Presence of PCDDs and PCDFs in Food for Human Consumption : A Review “, ***Food Chemistry***, 39, 257-271, (1991).

Castro-Jime´nez, J., Deviller, G., Ghiani, M., Loos, R., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., Wollgast , J., Laugier, T., He´as-Moisan, K., Le´aute, F., Munschy, C., Tixier, C., Tronczyn´ski J., “PCDD/F and PCB Multi-Media Ambient

Concentrations, Congener Patterns and Occurrence in a Mediterranean Coastal Lagoon (Etang De Thau, France)", ***Environmental Pollution***, 156 , 123-135, (2008).

Juttner, I., Henkelmann, B., Schramm, K., W., Steinberg, C., E., W., Winkler, R., Kettrrup, A., " Occurance of PCDD/PCDF in Dated Lake Sediments of The Black Forest, Southwestern Germany", ***Environ. Sci. Technol***., 31,806, (1997).

Karademir, A., "Tehlikeli Atık Yakma Tesisi Dioksin Emisyonlarının Doğadaki Dağılımlarının Modellenmesi ve Risk Değerlendirmesi", Doktora Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İzmit, (2002).

Karl, H., Ruoff, U., Blüthgen, A., "Levels of Dioxins in Fish and Fishery Products on The German Market", ***Chemosphere*** ,49,765–773, (2002).

Keserci, Ö., Çokarar, S., "Dioksin ve Süt Teknolojisindeki Önemi" Lisans Tezi, **Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Süt Teknolojisi Bölümü**, Bornova, İzmir, (2000).

Kiviranta, H., Ovaskainen, M. L., Vartiainen, T., "Market Basket Study on Dietary Intake of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Finland", ***Environment International***, 30, 923– 932, (2004).

Kleeman, J. M., Olson, J.R., Chen, S., M., Peterson, R.E., "Metabolism and Disposition of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Rainbow Trout", ***Toxicol. Appl. Pharmacol***., 83, 391-401, (1986).

Kleeman, J.M.,Olson, J.R., Chen, S.M., Peterson, R.,E., "2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p- dioxin Metabolism and Disposition in Yellow Perch", ***Toxicol. Appl. Pharmacol***, 83, 402-41 l, (1986).

Knutzen, J., Bjerkeng, B., Næs, K., Schlabach, M., "Polychlorinated Dibenzofurans/dibenzo-p-dioxins (PCDF/PCDDs) and Other dioxin-like Substances in Marine Organisms from The Grenland fjords, S. Norway, 1975–2001: Present Contamination Levels, Trends and Species Specific Accumulation of PCDF/PCDD Congeners", ***Chemosphere,*** 52 (2003) 745–760, (1975-2001).

Koester, C.J and Hites, R.A., "Photodegradation of PCDDs and PCDF Adsorbed to Fly Ash" ***Environmental Science and Technology***, 26: 502-507, (1992).

Kok, H., Pulles, T., Quass, U., Juery, C., Mategovicova, J., "Dioxin Emission Of Candidate Countries", ***TNO-Report***, 13-25, (2005).

Koca, H., U., "Sinop Yöresinde Dip Ağları ile Avlanan İskorpit (Scorpaena porcus Linnaeus, 1758) Balığının Balıkçılık Biyolojisi Yönünden Bazı Özelliklerinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, ***Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, 36s, (1997).

Korucu, K., "Çevresel Örneklerdeki PCDD/F Konsantrasyonlarının GS/MS-NCI Yöntemiyle Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı***, Kocaeli, (2008).

Kwok, E.S.C., Atkinson, R. andA rey, J., "Atmospheric Chemical Loss Processes for PCDDs and PCDFs", ***Organohalogen Compound,*** 24, 163-166, (1995).

Lakind, J. S., Berlin, C.M., Park, C.N., Naiman, D. Q., and Gudka, N.J.,"Methodology for Characterizing Distributions of Incremental Body Burdens of 2, 3, 7, 8-TCDD and DDE From Breast Milk in Nort American Nursing Infants". ***J. Of Toxicology and Environmental Health***, Part A, 59, 605-639, (2000).

Lau, O., W., Wongb, S., K., ,"Contamination in Food From Packaging Material", ***J. Of Chromatography A,*** 882 (1-2), 255-270, (2000).

Li X., Penga P., Zhanga S., Mana R., Shenga G., Fua J., "Removal of Polychlorinated Dibenzo-ρ-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans by Three Coagulants in Simulated Coagulation Processes for Drinking Water Treatment", ***Journal of Hazardous Materials***, 162: 180–185, (2009).

Llobet, J., Domingo, J., Bocio, A., Casas, C., Teixidó, A., Müller, L., "Human Exposure to Dioxins Through the Diet in Catalonia, Spain: Carcinogenic and Non-carcinogenic Risk", ***Chemosphere***, 50, 1193-1200, (2003).

Lohse, J., "Distribution of organochlorine pollutants in North Sea sediments",***Water Sci. Technol.***,21, 273–278, (1991).

Longnecker, MP., Rogan, WJ., Lucier, G., "The Human Health Effects of DDT (Dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and An Overview of Organochlorines in Public Health", ***Annu Rev Public Health,*** 18: 211-244, (1997).

Loutfy, N., Fuerhacker, M., Tundo, P., Raccanelli, S., El Dien, A., G., Tawfic Ahmed, M., "Dietary Intake of Dioxins and Dioxin-like PCBs, Due to the Consumption of Dairy Products, Fish/Seafood and Meat from Ismailia City, Egypt", ***The Science of the Total Environment***, 370, 1-8, (2006).

Mai, T., A., "Sources and Fate of PCDDs and PCDFs In Rural and Urban Ecosystem and Food Chain in Southern Vietnam", Master Thesis, ***Ho Chi Minh University of Technology,*** Vietnam, (2005).

Marklund, S., Rappe, C., Andersson, R., Bergqvist, P.-A., Brohede, C., Hansson, M., Kjeller, L,-O., Lindström, G., Nygren, M., Svvanson, S.E., Tysklind, M., Wiberg, K., "Overview On Environmental Fate of Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans, Sources, Levels and Isomeric Pattern in Various Matrices", ***Chemosphere***, 16, 1603-1618, (1987).

Malisch, R., "Update of PCDD/PCDF Intake from Food in Germany", ***Chemosphere***, 37, 1687-1698, (1998).

Mckay, G., "Dioxin Characterisation , Formation and Minimisation During Municipal Solid Waste Incineration " : ***Review***, (2001).

MEB., "Denizcilik Balıkları" ***MEGEP***, Ankara, 69-85, (2006)

Meneses, M., Schuhmacher, M., Donimgo, J., L., "A Design of Two Simple Models to Predict PCDD/F Concentrations in Vegetation and Soils"., ***Chemosphere, in press***, (2000).

Mitrou, PI., Dimitriadis, G., Raptis, SA., "Toxic effects of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Related Compounds***", Eur J Intern Med***., 12(5): 406-411, (2001).

Miyata, H.,Takayam, K., Ogaki, J., Kashimo,T., Fukushima, S., "Monitoring of PCDDs in Osaka Bay Using Blue Mussels", ***Chemosphere***, 16,1817–18 22, (1987).

Moon, H.,-B., Choi, H.,-G.,Kim,S.-S., Lee, P.,-Y., Ok,G., "Monitoring of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in The Korean Coast Using Mussel and Oyster", ***Organohalogen Compd***. 46,526– 529, (2000).

Moon, H., Choi., H, "Human exposure to PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs associated with Seafood Consumption in Korea from 2005 to 2007", ***Environment International***, 35, 279–284, (2009).

Morkoç , E., Edinçliler, A., Tüfekçi, H., Tolun, L., Tüfekçi, V., Telli-Karakoç , F., "İzmit Körfezi İyileştirme Projesi", ***Sonuç Raporu***, Gebze, Kocaeli, Türkiye, (2000).

Mukerjee, D., "Health Impact of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins: a Critical Review", ***J Air Waste Manag Assoc***, 48: 157-165, (1998).

Munschy, C., Guiot, N., Héas-Moisan, K., Tixier, C., Tronczyjski J., "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) in Marine Mussels from French Coasts: Levels, Patterns and Temporal Trends from 1981 to 2005", ***Chemosphere***, 73, 945–95, (2008).

Müller, J., Gaus, C., Prange, J., Papke, O., Poon, K., Lam, M., H., W., Lam, P., Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Sediments from Hong Kong", ***Marine Pollution Bulletin***, 45, 372–378, (2002)

Neumann, J., Cornelis, C., De Fre, R., Mewers, M., Vıaene, P., Mensınk, C., Patyn, J., Verschaeve, L., Hooghe, R., Maes, A., Collıer, M., Schoeters, G., Van Cleuvenbergen, R. And Geuzens, P., "Health Risk Assessment of Dioxin Emissions from Municipal Waste Incinerators: The Neerlandquerter (Wilrijk, Belgium), ***Chemosphere***, 43, 909-923, (2001).

Neumann, HG., "Toxic Equivalance Factors, Problems and Limitations", ***Food Chemical Toxicol***, 34: 1045-1051, (1996).

Norwood, C., B., Hackett, M., Pruell, R., J., Butterworth, B., C., Williamson, K., J., Nauman, S., M., " Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and Dibenzofurans in Selected Estuarine Sediments", ***Chemosphere***, 18,553, (1989).

Oğuz, D., Saygı, H., Akpınar, N., "Kentiçi Endüstri Alanlarının Dönüşümüne Bir Model: İzmit/Sekapark", ***Coğrafi Bilimler Dergisi***, CBD 8 (2), 157-167, (2010).

Oh, J.,R., Ikonomou, M.,G., Fernandez, M.,P., Hong, S.,-H., PCB and PCDD/F Totals, TEQs, and Congener Patterns in Korean Coastal Marine Environments, 1987, 1988, 1990, and 1996–1999, ***Arch. Environ. Contam. Toxicol***. 44, 224–236, (2003).

Oh, J. E, Choi, S. D., Lee, S. J., Chang, Y.S., "Influence of A Municipal Solid Waste Incinerator on Ambient Air and Soil PCDD/Fs Levels", ***Chemosphere***, 64, 579–587, (2006).

Okay, O.,S., Karacık, B., Başak, S., Henkelmann, B., Bernhöft, S., Schramm, K.,-W., "PCB and PCDD/F In Sediments And Mussels of The Istanbul Strait (Turkey)", **Chemosphere,** 76, 159–166, (2009).

Olie, K., Vermeulen, P.L., Hutzinger, O., "Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands",***Chemosphere***, 6, 627-636, (1977).

Öztürk, D., "Hisarönü Körfezi (Muğla/Marmaris) Balık Faunası Üzerine Bir Araştırma", Yüksek Lisans Tezi, ***Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü***, (2003).

Özturan, M., Şimşek, M., Aydın, Ş., Sözeri, K., Dinçer, A., Türker, A., Gezgin, E., "İzmit Körfezi'nin Batimetrisi ve Dip Sediment Dağılımı", ***Deprem Sempozyumu***, Kocaeli, (2005).

Pan, J., Yang, Y-L., Chen, D-Z., Xu, Q., Tang, H., Li, Y., Nie, L., Jiang, K., Xi, D-L., "Distribution Characteristics and Source Analysis of Dioxins in Sediments and Mussels From Qingdao Coastal Sea", ***Chemosphere***, 70 , 1699–1706, (2008).

Pan, J., Yanga, Y., Geng, C.,. Yeung, L., W., Y., Cao, X., Dai, T., "Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans in Marine and Lacustrine Sediments From The Shandong Peninsula, China", ***Journal of Hazardous Materials***, 176 274–279, (2010).

Pandelova, M., Henkelmann, B., Roots, O., Simm, M., Järv, L., Benfenati, E., Schramm, K.,-W., "Levels Of PCDD/F And Dioxin-Like PCB İn Baltic Fish Of Different Age And Gender", ***Chemosphere 71***, 369–378, (2008).

Payne, J.F., Fancey, L.L., Rahimtula, A.D., Porter, E.L., "Review and Perspective on The Use of Mixed-Function Oxygenase Enzymes in Biological Monitoring", ***Comp. Biochem. Physiol***., 86C, 233–245, (1987).

Paumgartten, F. J. R., Cruz, C. M., Chahould, I., Palavinskas, R. and Mathar, W., "PCDDs, PCDFs, PCBs and Other Organochlorine Compounds in Human Milk From Rio de Janeiro, Brazil", ***Environmental Research***, Section A, 83: 293-297, (2000).

Pussemier, L., Mohimont, L., Huyghebaert, A., Goeyens, L., ―Enhanced Levels of Dioxins in Eggs From Free Range Hens; A Fast Evaluation Approach, ***Talanta***, 63, 1273–1276, (2004)

Ramons, L., Enjamat, E., Hernandez, LM., Alonro, L., Rivera, J., Gonzalez, Mj., "Levels of PCDDs and PCDFs In Farm Cows Milk Located Near Potential Contaminant Sources In Asturias (Spain). Comprasion With Levels Found In Central Rural Farms and Commerical Pasteurized Cows Milks", ***Chemosphere***, 35: 2167-2179, (1997).

Ramos, L., Eljarrat, E., Hernández, L. M., Rivera J. and González, M., J., "Levels of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Commercial Yoghurt Samples in Spain Comparison With Different Dairy Products", ***Analytica Chimica Acta***, 402 (1-2), 241-252, (1999).

Rappe, C., Gara, A., Buser, H.R., "Identification of Polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in Commercial Chlorophenol Formulations", ***Chemosphere***, 7, 981-991 (1978).

Rappe, C., Buser, H.R., Bosshardt, H.,P., ***CIPAC- Symposium***, Haziran 5/6, Baltimore, 1979.

Rappe, C., "Analysis of Polychlorinated dioxins and Furans", ***Environ. Sci. Technol***., 18, 78-90 (1984).

Rappe, C. ,Nygren, M. Lindström, G., Buser, H.R., BIaser, O., Wütrich, C., "Polychlorinated Dibenzofurans, Dibenzo-p-Dioxins and Other Chlorinated Contaminants in Cow Milk from Various Locations in Switzerland", ***Environ. Sci. technol***., 21, 964-970, (1987).

Rappe, C., Buser, H.R., "Halogenated Bipnhenyls, Terp-henyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products", R.Kimbrough, J.Jensen (Eds.), ***Elsevier Sci. Publ***., 71-102, (1989).

Rappe, C., Svvanson, S., Glas, B., Kringstad, K.P., De Sousa, F., Johansson, L., Abe, Z., "On The Formation of PCDDs and PCDFs in The Bleaching of Pulp", ***Pulp Paper Canada***, 90,42-47, (1989).

Roeder, RA., Garber, MJ., Schelling, GT., "Assesment of Dioxins in Foods From Animal Origins", ***J Anim Sci*** , 76: 142-151, (1998).

Rose, C., L., Rose N., L., Harlock, S., Fernandes, A., " A Historical Record of Polichlorinated Dibenzo-p-dioxin (PCDD) and Polychlorinated Dibenzofuran

(PCDF) Deposition to a Remote Lake Site in North-West Scotland, U.K., Sci. Total Environ., 198, 161, (1997).

Rowlands, JC., "Gustafsson JA. Aryl Hydrocarbon Receptor-Mediated Signal Transduction", ***Crit Rev Toxicol***, 27: 108-134, (1997).

Ryan, J.J., Lizoette, R, ,Sakuma, T., "Chlorinated dibenzo-p-dioxins Chlorinated Dibenzofurans and Pentachlorophenol in Canadian Chicken and Pork Samples", ***C J. Agric Food Chem***., 33, 1021-1026, (1985).

Safe, SH., "Polychlorinated Biphenyls (PCBs): "Environmental Impact, Biochemical and Toxic Responses and Implications for Risk Assessment", ***Crit Rev Toxicol***, 24: 87-149, (1994).

Sakin F., "Farklı Dozlarda 2,3,7,8-Tetraklorodibenzo-*P*-D ioksin Tarafından Ratlarda Beyin, Karaciğer**,** Böbrek Ve Kalp Gibi Dokularda Oluşturulan Oksidatif Stres Üzerine Likopen'in Koruyuculuğu", Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmakoloji ve Toksikoloji Ana Bilim Dalı**, Elazığ, (2008).

Sakurai, T., , Kim, J-G., Suzuki, N., Matsuoa, T., Lic, D-Q., Yao, Y., Masunagac, S., Nakanishi, J., "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Sediment, Soil, Fish, Shellfsh and Crab Samples From Tokyo Bay Area, Japan", ***Chemosphere*** , 40 627±640, (2000).

Saracci, R., Kogevinas, M., Bertazz, PA., "Cancer Mortality In Workers Exposed to Chlorophenoxy Herbicides and Chlorophenols" ,***Lancet,*** 338: 1027-1032, (1991).

Sarıkaya, R., Selvi, M., Akaya, N., Acar, M., Erkoç, F., "Farklı Konsantrasyonlardaki Gıda Boyalarının *Drosophila melanogaster (mwh x flr)*'de Yaşama Yüzdesi Üzerine Etkisi", ***SDÜ Fen Dergisi (E-Dergi),*** 5 (1): 38-46, (2010).

Schecter, A., Gallo, M., Scheuplein, R., Vander Heijden, K., "Biological Basis for Risk Assessment of Dioxins and Related Compounds", ***Banbury Report*** 35. Plainview, NY: Cold Spring Harbor Laboratory Pres., (1991).

Schecter, A., Papke, O., Ball, M., Masuda, Y., "Distribution of Dioxins and Dibenzofurans in Blood from Japon, Israel, Russia, Guam, Vietnam, Germany, and the USA" ***Organohalogen Compounds; Extended Abstracts.***,9:239-242, (1992a).

Schecter, A., Fürst, P., Fürst, C., Papke, O., Ball, M., Ryan, J., Cau, H.D., Dai, L.C., Startin, J., Samedy, M, Seng, Y.K., "Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in Human Tissue from General Populations; a Selective Review", Environmental Health Perspectives. Vol 102, Suppl 1: 159-171, (1992a).

Schecter, A., Birnbaum, L., Ryan, J.,J., Constable, JD., "Dioxins: An overview", ***Environ Res***., 101(3): 419-428, (2006).

Schlatter, C., "Chlorinated dibenzo-p-dioxins and –Furans: Problems in Analysis of Biomarkers", ***Clin Chem***., 40: 1405-1408, (1994).

Schuhmacher, M., Granero, S., Rivera, J., Muller, L., Llobet, J. M., Domingo, J.L., "Atmospheric Deposition of PCDD/Fs Near an Old Municipal Solid Waste Incinerator: Levels in Soil and Vegetation", ***Chemosphere***, 40, 593-600, (2000).

Schuhmacher, M., Rodriguez-Larena, M.C., Agramunt, M. C., Diaz-Ferrero, J., Domingo, J.L., "Environmental Impact of a New Hazardous Waste Incinerator in Catalonia, Spain: PCDD/PCDF Levels in Herbage Samples", ***Chemosphere***, 48,187–193, (2002b).

Seike, N.; Matsumoto, M.; Matsuda, M.; Kawano, M.; Wakimoto, T., ―Distribution and residue patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in coastal, river and pond water and sediments from Matsuyama, Japan, ***Organohalogen Compounds***, 39,97-100, (1998)

Sparschu, GL., Donn, FL., Rowe, VK., "Study of The Teratogenicity of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin in The Rat", ***Food Cosmet Toxicol***, 9: 405-412, (1971).

Stegeman, J.J., Brouwer, M., DiGiulio, R.T., Forlin, L., Fowler, B.M., Sanders, B.M., Van Veld, P., "Molecular Responses To Environmental Contamination: Enzyme and Protein Systems as Indicators of Contaminant Exposure and Effect" In: Huggett, R.J. (Ed.), ***Biomarkers for Chemical Contaminants. CRC Press***, Boca Raton, FL, pp. 87–206, (1992).

Stevens, JB., Gerbec, EN., "Dioxin In Agricultural Food Chain", ***Risk Anal***, 8: 329-335, (1988).

Sundqvist, K., L., Tysklind, M., Cato, I., Bignert, A., Wiberg, K., "Levels and Homologue Profiles of PCDD/Fs in Sediments Along The Swedish Coast of The Baltic Sea", ***Environ Sci Pollut Res***., 16:396–409, (2009).

Svensson, BG., Nilsson, A., Hansson, M., Rappe, C., Akesson, B., Skerfuing, S., "Exposure To Dioxins And Dibenzofurans Through The Consumption Of Fish"., ***N Engl J Med*** , 324: 8-12 (1991).

Şahbaz, F., Acar, J., "Dioksin ve Dioksinin Gıdalara Bulaşma Olasılıkları", ***Gıda***, 18 (4), 243-245, (1993).

Tame, N., W., Dlugogorski, B., Z., Kennedy, E., M., "Formation of Dioxins and Furans During Combustion of Treated Wood", ***Progress in Energy and Combustion Science***, 33: 384–408, (2007).

Tanyıldızı, S., Çiftçi, O., "The Determination Of Dioxin and Dioxin-like Compound Levels in Beef and Chicken Meat Samples Consumed in Turkey" ***Kafkas Univ Vet Fak Derg***., 16 (Kısım A): S 7-11, (2010).

Theisen, J., Funcke, W., Balfanz, E., König, J., "Determination of PCDFs and PCDDs in Fire Accidents and Laboratory Combustion Tests Involving PVC-Containing Materials" , ***Chemosphere***, 19, 423-428, (1989).

Tiernan, T.O., Taylor, M.L., Garrett, J.H., Van Ness, G.F., Solch, J.G., Deis, D.A., Wagel, D.J., "Chlorodibenzo- dioxins, Chlorodibenzofurans and Related Compounds in the Effluents From Combustion Processes", ***Chemosphere***, 12: 595-606, (1983)

Tysklind, M. and Rappe, C., "Photolytic Transformation of Polychlorinateddibenzop-dioksins and furans in Complex Mixtures", ***Organohalogen Compounds***, 1,385-388, (1990).

United States Environmental Protection Agency., "Method 8290: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)" , ***US EPA***, (1994)

United States Environmental Protection Agency., "Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I,II , II ", ***US EPA***, 600/P-00/001Cb, (2003).

United States Environmental Protection Agency, "Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I,II , II " , ***US EPA***, 600/P-00/001Cb, (2003).

United States Environmental Protection Agency (USEPA)., "Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and Related Compounds" External Review Draft. ***United States Environmental Protection Agency***, EPA/600/BP-92/001a-c, (1994).

United States Environmental Protection Agency (USEPA), Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Related Compounds Update: Impact on Fish Advisories. Office of Water, EPA- 823-F-99-015, (1999).

United States Environmental Protection Agency (USEPA)., "Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds National Academy Sciences (NAS) Review Draft. Part I: Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds. Volume 2: Properties, Environmental Levels, and Background Exposures, Chapter 2: Physical and Chemical Properties and Fate. Exposure Assessment and Risk Characterization Group National Center for Environmental Assessment" – Washington Office Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, (2003).

Ünlü, S., Ongan, D., Alpar, B., "PAH Contamination Sources in the Sediments of the Strait of Istanbul (Bosphorus), Turkey", ***Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology***, Springer-Verlag New York, LLC, ISSN: 0007-4861 (Paper) 1432-0800. DOI: 10.1007/s00128-004-0274-7, March 2004, ISSN: 0007- 4861, 72(3): 514-521, (2004).

Ünsal, N., Oral, M., "Marmara Denizi'ndeki Lipsoz Balığı (Scorpaena porcus Linnaeus, 1758)'nın, Büyüme ve Üremesi Üzerine Bir Araştırma", ***Tr. J. of Zoology***, ek sayı, 20: 303-308, (1996).

Van Leeuwen, FR., Younes, M., "Food Additives and Contaminants, Assessment of the Health Risk of Dioxins: Re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI)", ***Taylor & Francis***,
London, (2000).

Varınca, K., B., Güneş, G., Ertürk, F., "Hava Kirleticilerinin İnsan Sağlığı ve İklim DeğişikliğiÜzerine Etkileri", ***Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu UHAKS***, Konya, (2008).

Vikelsøe, J., Andersen, H., V., Bossi, R., Johansen, E., Chrillesen, M., " Dioxin in the Atmosphere of Denmark", ***NERI Technical Report,*** *No. 565 (2005).*

Vural H., "Gıda Kirliliği Açısından Dioksın ve Furan İzomerleri", **Hacettepe Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü**, Beytepe-Ankara.

Vural H., "Gıda Kirliliği Açısından Dioksin ve Furan İzomerleri", ***Ekoloji Çevre Dergisi,*** Sayı: 15: 45-49, (1995).

Wade, T.; Gardinali, P.; Jackson, T.; Sericano, J.; Chambers, L., "NOAA National Status and Trends Program: PCDD/PCDF Concentrations in Bivalves and Sediments", ***Organohalogen Compd.***, *29*, 1, (1996).

Wang, I.,-C., Lee, W.,-J., "Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxin, Polychlorinated Dibenzofurans And Polychlorinated Biphenyls İn Farmed Fish, Water, Sediment, And Feed", ***Journal Of Environmental Science And Health***, Part A, 45: 2, 201 — 210, (2010)

Watanabe, S., Kitamura, K., Nagahashi, M., "Effects of Dioxins on Human Health: a review", ***J Epidemiol***, 19: 1-13, (1999).

Ward, C.T. and Matsumura, F., "Fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in a Model Aquatic Ecosystem", ***Arc. Environ. Contam. Toxicol***., 7, 349-357, (1979).

Weber, L.,W., Ernst, S.,W., Stahl, B.,U., Rozman, K., "Tissue distribution and toxicokinetics of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rats after intravenous injection", ***Fundam Appl Toxicol*** 21(4): 523-534, (1993).

World Health Organization (WHO)., "Summary and Conclusions, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives Fifty-Seventh Meeting", Rome, (2001).

Yavuz, H., Özdemir, M., "İnsan Ve Hayvan Sağlığı Üzerine Dioksinlerin Etkileri", ***Türk Hij Den Biyol Derg***., Cilt 57, No 2, 99 – 108, (2000).

Zeyneloğlu, HB., Arici, A., Olive, DL., "Environmental toxins and endometriosis", ***Obstet Gynecol Clin North Am***, 24: 307-329, (1997).

Zhang, S., Peng, P., Huang, W., Li.,S., Zhang,.G., "PCDD/PCDF pollution in soils and sediments from the Pearl River Delta of China", ***Chemosphere*** 75, 1186–1195, (2009).

URL 1. Kocaeli Sanayi Odası, *Guide to citing Internet sources* [online], http://www.kosano.org.tr (**Ziyaret tarihi: 5 Ocak 2011)**

URL 2. Balık Türleri, *Guide to citing Internet sources* [online], http://www.mezatforum.com/forum/showthread.php?5600-Bal%FDk-**(Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2011)**

URL 3. Mezgit, *Guide to citing Internet sources* [online], http://www.fischgrosshandelahlen.de **(Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2011)**

URL 4. Gelincik Balığı, *Guide to citing Internet sources* [online], http://tr.wikipedia.org/wiki/Gelincik_(bal%C4%B1k **(Ziyaret Tarihi: 8 Ocak 2011)**

URL 5. Deniz Balıkları, *Guide to citing Internet sources* [online], http://www.scubaturk.8m.com/deniz_baliklari11.htm (**Ziyaret Tarihi: 8 Ocak 2011)**

URL 6. İskorpit, *Guide to citing Internet sources* [online], http://www.mailce.com/en-zehirli- baliklar.html **(Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2011)**

URL 7.DilBalığı, *Guide to citing Internet sources* [online], http://tr.wikipedia.org/wiki/Baya%C4%9F%C4%B1dilbal **(Ziyaret Tarihi: 8 Ocak 2011)**

URL 8. Erel, N. 2004 *Guide to citing Internet sources* [online], Ege Üniversitesi, http://sci.ege.edu.tr/~sukatar/Solea%20solea.htm **(Ziyaret Tarihi: 8 Ocak 2011)**

URL 9**.** Dil Balığı, *Guide to citing Internet sources* [online], http://www.bastionzeevis.nl/producten tekst_en.html **(Ziyaret Tarihi: 8 Ocak 2011)**

URL 10. Dilovası**,** *Guide to citing Internet sources* [online], http://tr.wikipedia.org/wiki/Dilovas%C4%B1,Kocaeli **(Ziyaret Tarihi: 19.01.2011)**

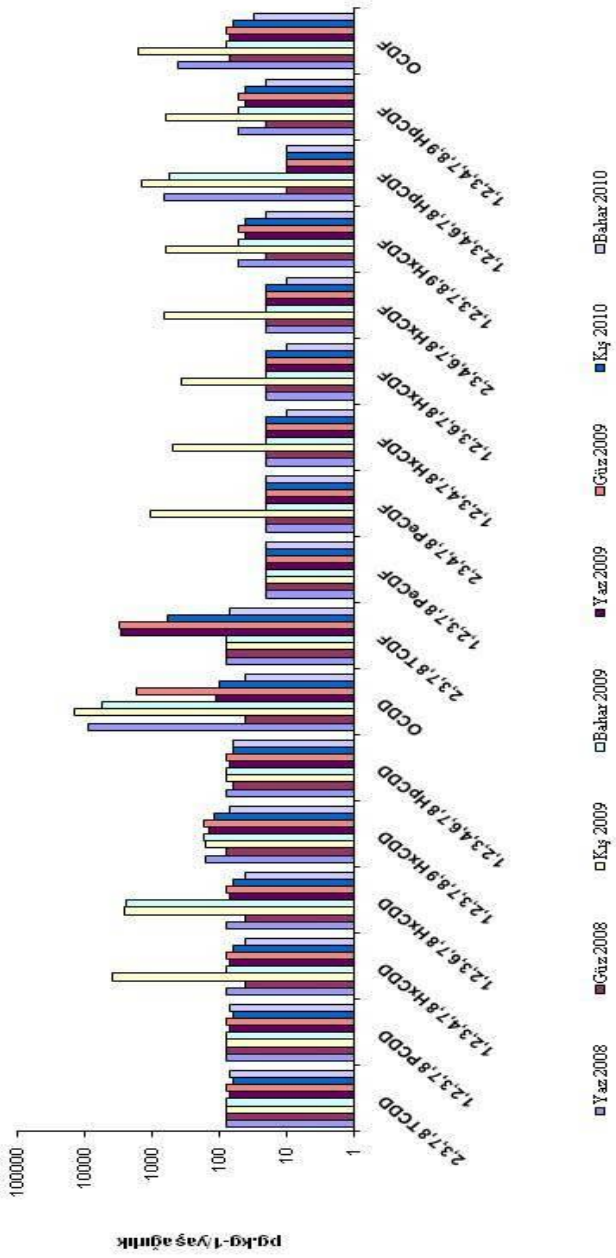
URL 11. Dilovası, *Guide to citing Internet sources* [online], http://www.dilovasi.org/ **(Ziyaret Tarihi: 19.11.2011)**

URL 12. Hereke, *Guide to citing Internet sources* [online], http://tr.wikipedia.org/wiki/Hereke,_K%C3%B6rfez **(Ziyaret Tarihi: 20.01.2011)**

URL 13. Hersek, *Guide to citing Internet sources* [online], http://tr.wikipedia.org/wiki/Hersek **(Ziyaret Tarihi: 20.01.2011)**

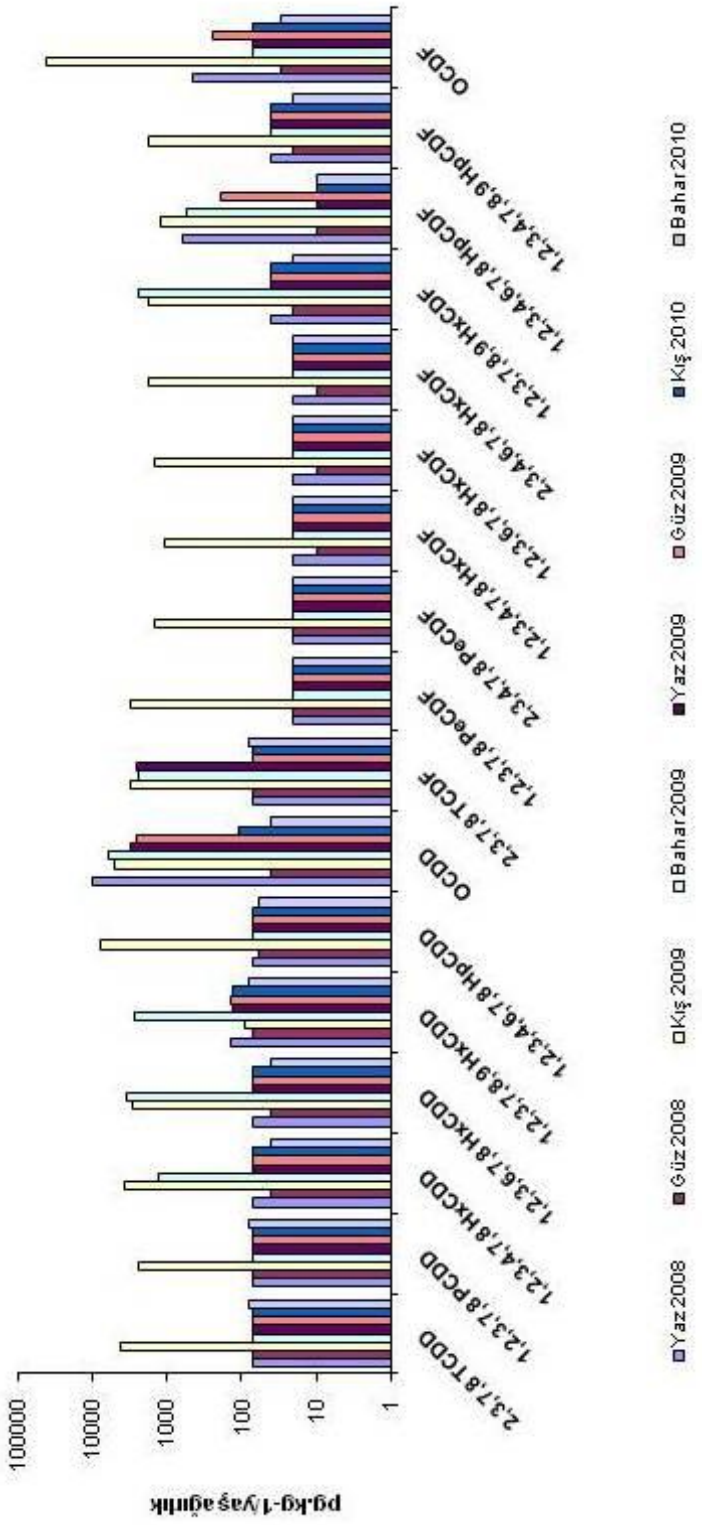
EKLER

EK-A



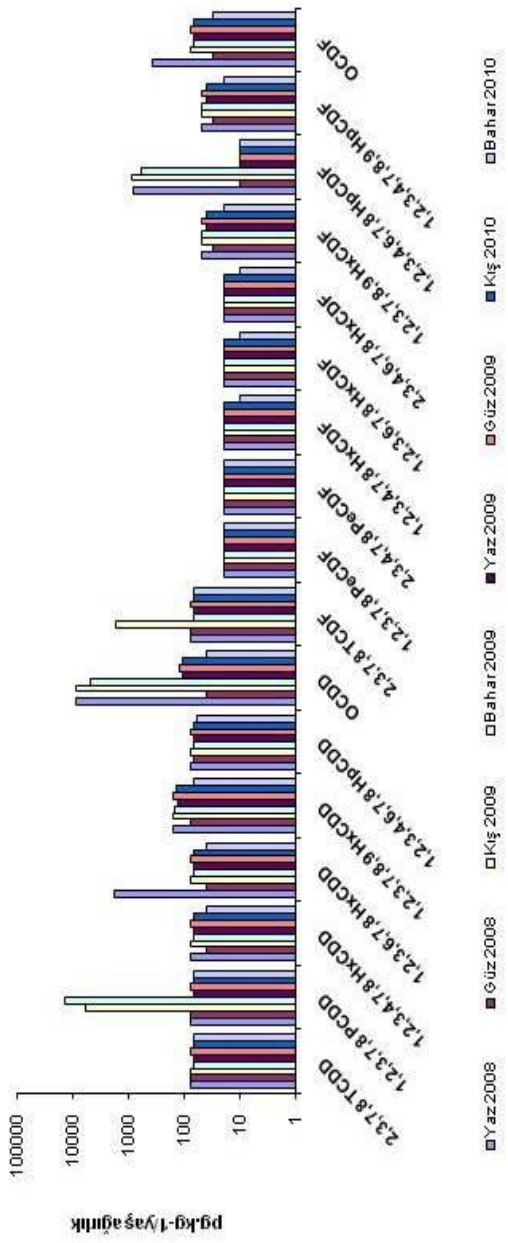
(y ekseni y= (a.ln x) + b formulüne göre düzenlenmiştir)

Şekil 1: Sekapark'tan alınan midyelere ait konjener profili



(y ekseni y= (a.ln x) + b formulüne göre düzenlenmiştir)

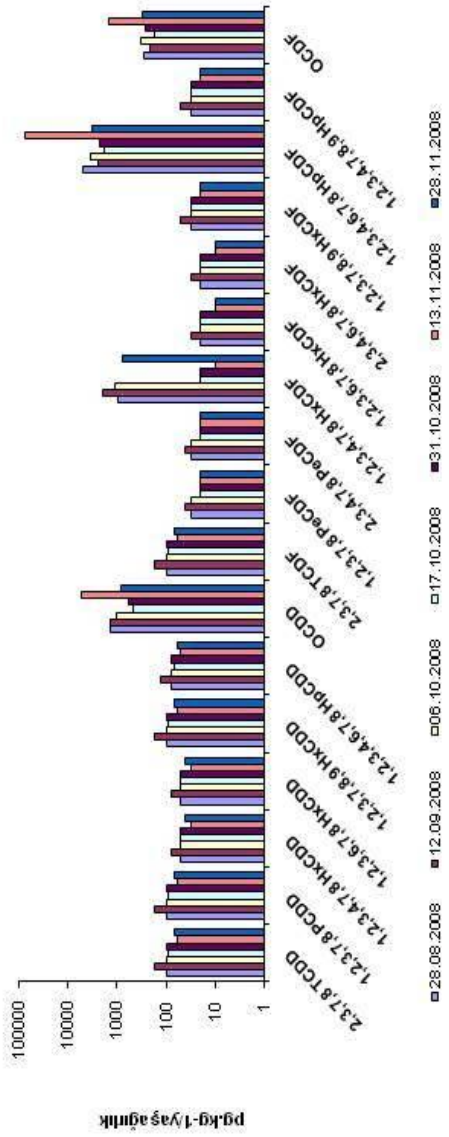
Şekil 2: Hersek'ten alınan midyelere ait konjener profili



(y ekseni y= (a.ln x) + b formulüne göre düzenlenmiştir)

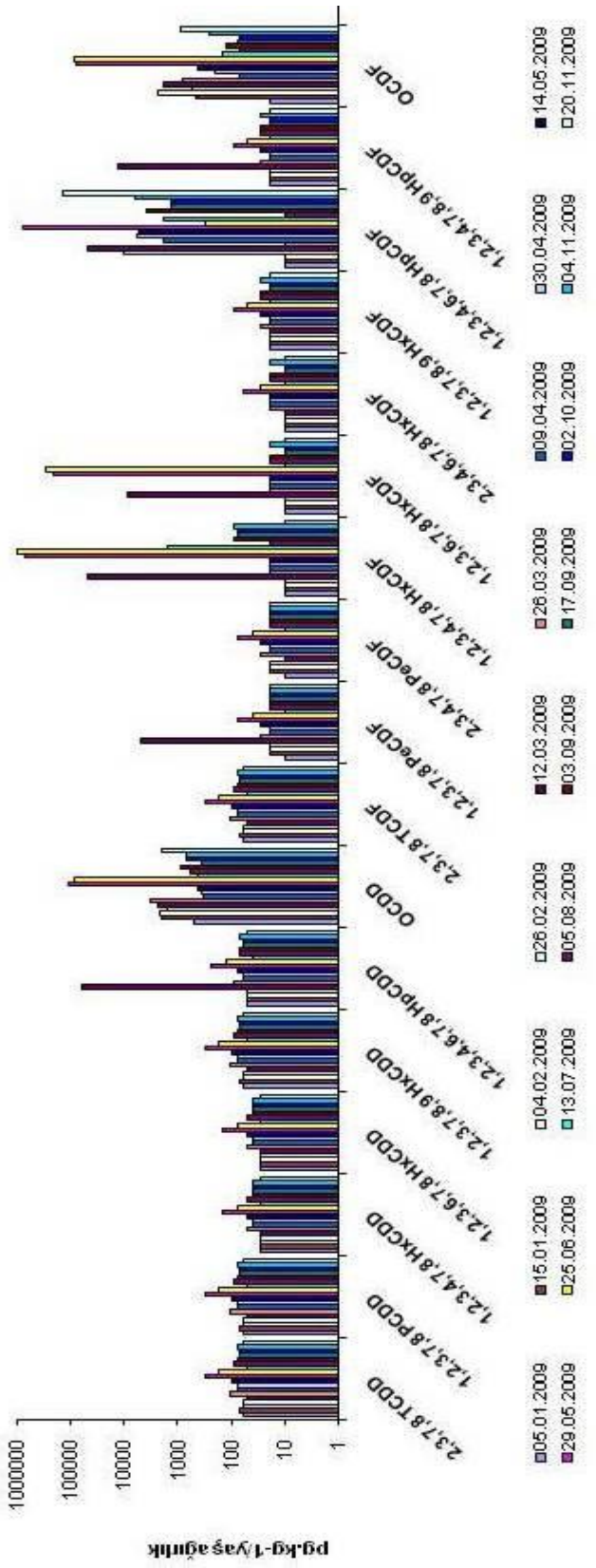
Şekil 3: Hereke'den alınan midyelere ait konjener profili

EK-B



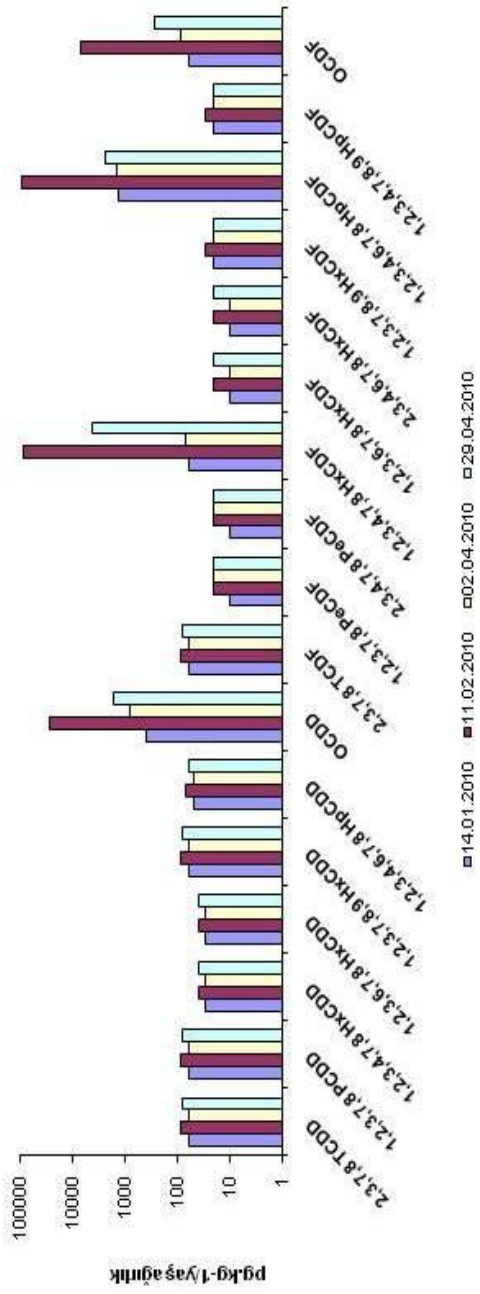
(y ekseni y= (a.ln x) + b formulüne göre düzenlenmiştir)

Şekil 4: 2008 yılı Dilderesi sediment konjener profili



(y ekseni y= (a.ln x) + b formulüne göre düzenlenmiştir)

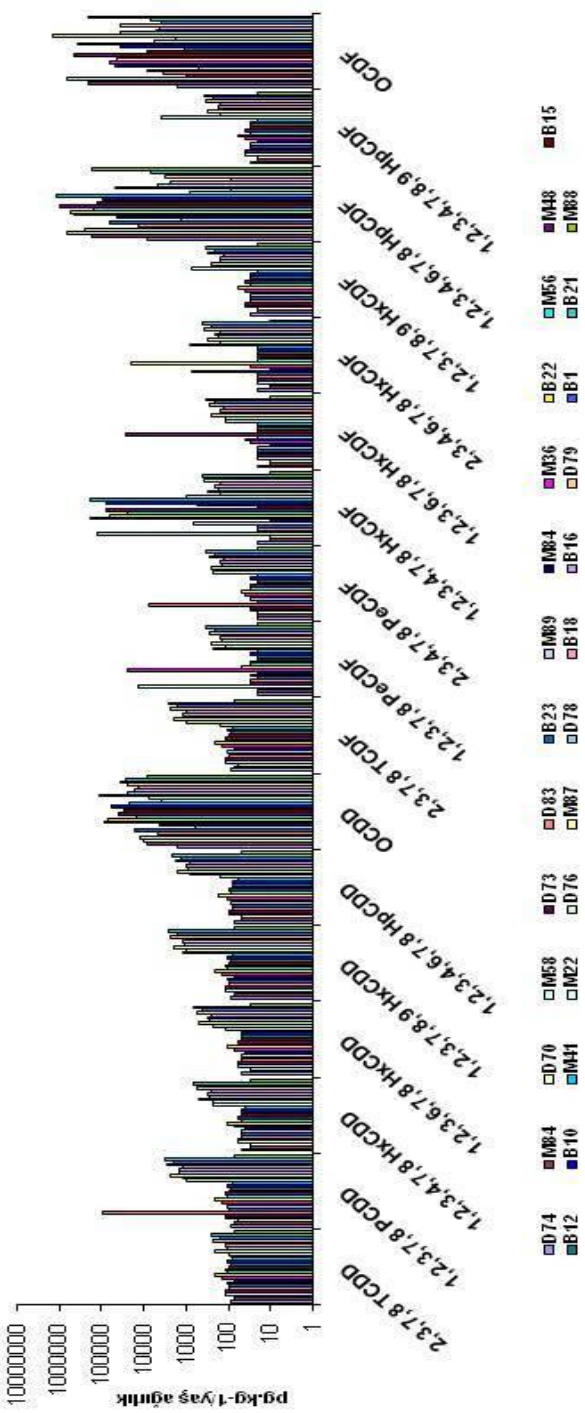
Şekil 5: 2009 yılı Dilderesi sediment konjener profil



(y ekseni y= (a.ln x) + b formulüne göre düzenlenmiştir)

Şekil 6: 2010 yılı Dilderesi sediment konjener profili

EK-C



(y ekseni y= (a.ln x) + b formulüne göre düzenlenmiştir)

Şekil 7: Dip sedimentlerine ait konjener profili

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2002-2006 yıllarında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü'nde 1 yılı İngilizce hazırlık olmak üzere 5 yıl lisans eğitimi aldı. 2005-2006 yılları arasında Socrates Erasmus Programı dahilinde Belçika Gent Üniversitesi'nde eğitim aldı. 2008 yılında Şubat ayında Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Bölümü Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.