

T.C ORMAN VE SU İŞLERİ BAKANLIĞI

**SU ÇERÇEVE DİREKTİFİNE GÖRE SEDİMANIN
KİMYASAL İZLENMESİ VE TÜRKİYE'DEKİ
UYGULAMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ**

UZMANLIK TEZİ

HAZIRLAYAN: BAHAR AYŞE AYDIN

ANKARA, 2014

**SU ÇERÇEVE DİREKTİFİNE GÖRE SEDİMANIN
KİMYASAL İZLENMESİ VE TÜRKİYE'DEKİ
UYGULAMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ**

UZMANLIK TEZİ

**HAZIRLAYAN:
BAHAR AYŞE AYDIN**

**DANIŞMAN:
BİLAL DİKMEN**

ANKARA, 2014

**T.C. ORMAN VE SU İŞLERİ BAKANLIĞI
SU YÖNETİMİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ**

BAHAR AYŞE AYDIN

**SU ÇERÇEVE DİREKTİFİNE GÖRE SEDİMANIN KİMYASAL
İZLENMESİ VE TÜRKİYE'DEKİ UYGULAMALARIN
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**TEZ DANIŞMANI
BİLAL DİKMEN
İZLEME VE SU BİLGİ SİSTEMİ DAİRE BAŞKANI**

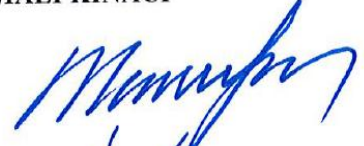
BU TEZ ORMAN VE SU İŞLERİ UZMAN YÖNETMELİĞİ GEREĞİ HAZIRLANMIŞ OLUP
JÜRİMİZ TARAFINDAN UZMANLIK TEZİ OLARAK KABUL EDİLMİŞTİR.



TEZ JÜRİSİ BAŞKANI: PROF. DR CUMALİ KINACI

ÜYE:

Maruf ARAS



ÜYE:

Bilal DİKMEN



ÜYE:

Mertkan ERDEMLİ



ÜYE:

Taner KİMENÇE



ANKARA 2014

ÖNSÖZ

Uzmanlık tezimi hazırlama sürecinde manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme, danışmanım Bilal DİKMEN'e, mesai arkadaşlarıma, özellikle Muhammet AZLAK'a ve uzmanlık tezime katkısı olan herkese teşekkür ederim.

TEMMUZ 2014

Bahar Ayşe AYDIN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
YÖNETİCİ ÖZETİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Sedimanda Kirlenme	3
1.2. Sediman Kalite İzleme Metotları	4
2. SU ÇERÇEVE DİREKTİFİ	7
2.1 Sedimanın Su Çerçeve Direktifindeki Yeri	8
2.1.1 Su Çerçeve Direktifi Klavuz Doküman No:25	9
3. SEDİMANDA KİMYASAL İZLEME	10
3.1 Amaç	10
3.2 Sedimanda İzlenecek Maddelerin Seçimi	10
3.2.1 Oktanol-Su Ayrışım Katsayısı (K_{ow})	10
3.2.2 Sedimanda İzlenecek Öncelikli Maddelerin Seçimi	11
3.2.3 Sedimanda İzlenecek Metallerin Seçimi	14
3.3 Sediman Örneklemesi İçin İzlenen Stratejiler.....	15
3.3.1 Örnekleme İstasyonlarının Seçimi	17
3.4 Sedimanda İzleme Sıklığı	19
4. SEDİMANDAN NUMUNE ALINMASI	22
4.1 Sediman Örnekleme Derinliği.....	22
4.2 Alınacak Örneğin Hacmi.....	23
4.3 Numune Alma Ekipmanları	24
4.3.1 Ekipman Çeşitleri.....	25
4.3.1.1 Kepçe Sistemleri	27
4.3.1.2 Tüp Şeklinde Numune Alma Sistemleri	29
4.3.1.3 Elle Çalıştırılan Numune Cihazı	30
4.3.1.3.1 Piston Tüp Sistemi	31
4.3.1.3.2 Beeker Numune Alıcısı	32
4.3.1.4 Düşürülerek Çalışan Karot Numune Alıcı (Gravity Corer)	33
4.3.1.5 Kutu Karot Sistemi (<i>ing box corer</i>)	34
4.4 İzleme Noktasından Alınacak Yinelenecek Numune Sayısının Belirlenmesi.....	35
4.5 Askıda Katı Maddelerin ve Yeni Çökelmiş Sedimanların Toplanması	36
4.6 Numunenin Elektren Geçirilmesi	37
5 NUMUNENİN TAŞINMASI	40
5.1 Numune Kaplarının Temizlenmesi	41
5.2 Numunelerin Korunması ve Saklanması.....	43
5.3 Sedimanın Analiz Edilecek Fraksiyonu	45
6 SEDİMANIN NORMALİZASYONU VE KOFAKTÖRLER	47
6.1 Normalizasyon Prosedürleri.....	47
6.1.1 Fiziksel Normalizasyon.....	47
6.1.2 Kofaktörler Kullanılarak Yapılan Normalizasyon	48
6.1.2.1 İz Elementlerin Normalizasyonu.....	48
6.1.2.2 Toplam Organik Karbonun Normalizasyonu.....	49
7 SEDİMANDA ANALİZLER	50

7.1 Sedimanda pH Ölçümü	50
7.2 Redoks Potansiyeli	50
7.3 Sedimanda Renk Ölçümü.....	50
7.3 Analizlerden Önce Uygulanan Ön İşlemler	52
7.3.1 Dondurarak Kurutma İşlemi	52
7.3.2 Hava (Fırında) ile Kurutma İşlemi	53
8 ANALİTİK METOTLAR	54
8.1 Ekstraksiyon Yöntemleri.....	56
8.1.1 Soxhlet Ekstraksiyonu.....	56
8.1.2 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu (Pressurized Liquid Extraction, PSE).....	59
8.1.3 Mikrodalga-Destekli Solvent Ekstraksiyonu (Microwave-Assisted Extraction, MAE).....	62
8.2 Organik Bileşiklerin Analizi	63
8.3 Sedimandaki PBBlerin (Poliklorlu Bifeniller) Analizi	64
8.3.1 Ekstraksiyon	65
8.3.2 Analiz	65
8.4 Sedimanda PAHların Analizi.....	65
8.4.1 Ekstraksiyon	67
8.4.2 Analiz	68
8.5 Sedimanda Metallerin Analizi.....	68
8.5.1 Hidroflorik Asit (HF) İle Parçalama	69
8.5.2 Güçlü Asit Kullanarak Parçalama	70
8.5.3 Nitrohidroklorik Asit (altın suyu) ile Ekstraksiyon	70
8.5.4 Analiz	70
8.5.4.1 Metallerin eş zamanlı ekstraksiyonu-Asit uçucu Sülfidler Analizi (SEM-AVS Analysis)	71
8.6 PBDElerin Sedimanda Analizi.....	72
8.6.1 Ekstraksiyon İşlemi.....	73
8.6.2 Deriştirme İşlemleri	75
8.6.3 Analiz	76
8.7 Sedimanda Hexabromocyclodekanların (HBCD) Analizi.....	78
8.7.1 Ekstraksiyon ve Deriştirme	79
8.7.2 Analiz	79
8.8 Dioksinler; Furanlar ve Dioksin Benzeri PCBlerin Sedimanda Analizi.....	80
8.8.1 Analiz	80
8.9 Perfluorinatlı Bileşiklerin (PFC) Sedimanda Analizi	80
8.10 Tributiltin Bileşiklerinin Sedimanda Analizi.....	82
9 SEDİMANDA KALİTE STANDARTLARININ BELİRLENMESİ	84
10 KALİTE GÜVENÇE VE KALİTE KONTROL PROSEDÜRLERİ.....	88
11 AVRUPA BİRLİĞİ ÜLKELERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	90
11.1 Avrupa Sediman Ağı, Sednet (<i>ing, European Sediment Network</i>)	90
11.2 Avrupa Birliği Ülkelerinde Sedimanın Nehir Havza Yönetim Planlarında Sediman.....	90
11.2.1 Tuna Nehri Havzası;	90
11.2.2 Ren Nehri Havzası	93
11.2.2.1 Ren Nehri Havzası Sediman Yönetim Planı Özeti	94
11.2.3 Elbe Havzası;	97
12 TÜRKİYE'DE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	99

12.1 Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi.....	99
12.1.1 Ergene Havzası	100
12.1.2 Gediz Havzası	102
12.2 Kıyı-Tema Projesi	105
12.3 Bitki Koruma Ürünlerinin Kullanımı Neticesinde Meydana Gelen Su Kirliliğinin Tespiti ve Madde veya Madde Grubu Bazında Çevresel Kalite Standartlarının Belirlenmesine İlişkin Proje (BİKOP)	106
12.4 Su Kalitesi Konusunda Kapasite Geliştirme Teknik Yardım Projesi	108
12.5 Türkiye’de Belirlenen Belirli Kirlenici Listesi	109
13 DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	111
14 SONUÇLAR	114
15 KAYNAKLAR	116
EK 1 SU KİRLİLİĞİ KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ NUMUNE ALMA VE ANALİZ METODLARI TEBLİĞİNDE YER ALAN NUMUNE ALMA TUTANAĞI	120
EK 2 SEDİMANDAN ARAZİDE NUMUNE ALINIRKEN DOLDURULMASI GEREKEN NUMUNE ALMA TUTANAĞI.....	121
EK 3 TÜRKİYE İÇİN BELİRLENEN TASLAK BELİRLİ KİRLİTİCİ LİSTESİ	123
EK 4 KİMYASAL ANALİZLER İÇİN STANDART SEDİMAN ÖRNEKLEME TALİMATLARI.....	127
Özgeçmiş	134

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Sedimanın Çevredeki Rolü	2
Çizelge 1.2 Sedimanda Kalite İzleme Metotları	4
Çizelge 2.1 SÇD Zaman Çizelgesi.....	7
Çizelge 3.1 Öncelikli Maddeler için Önerilen İzleme Matrisleri	12
Çizelge 4.1 Önerilen Sediman Numune Hacimleri.....	23
Çizelge 4.2 Sedimanların Yüzeyinden Numune Alınması için önerilen cihazları	25
Çizelge 4.3 Sediman Tipi ve Tavsiye Edilen Numune Alıcıları.....	25
Çizelge 5.1 Tavsiye Edilen Numune Miktarı, Kap, Bekleme Süresi.....	43
Çizelge 7.1 EPA Metotları Karşılaştırması.....	53
Çizelge 8.1 PAH Çeşitleri.....	67
Çizelge 8.2 PBDE Türlerinin K_{ow} Değerleri	73
Çizelge 8.3 Sedimanda Birikme Potansiyeli olan PFClerin isimleri ve Formülleri ..	82
Çizelge 9.1 Sedimanda Kalite Standardı Belirlemek için Yöntemler.....	85
Çizelge 10.1 2009/90/EC Suların Kimyasal Analizi ve İzlenmesi için Teknik Spesifikasyonlar Direktifi	89
Çizelge 11.1 ICPR Hedef Değerlerine göre Sediman Kalite Sınıfları.....	97
Çizelge 11.2 Sediman Kirlenmesinin Değerlendirmesi.....	97
Çizelge 12.1 Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi Aşamaları	100
Çizelge 12.2 Ergene Havzasında Sedimanda İzlenmesi Gereken Belirli ve Öncelikli Kirleticiler	102
Çizelge 12.3 Gediz Havzasında Sedimanda İzlenmesi Gereken Belirli ve Öncelikli Kirleticiler	105
Çizelge 12.4 Projenin 3. aşamasında sedimanda izlenecek parametre listesi.....	106
Çizelge 12.5 BİKOP Kapsamında Sedimanda Belirlenen Kirleticiler Listesi.....	108
Çizelge 12.6 Teknik Yardım Projesi Kapsamında Sedimanda İzlenecek Parametreler	110
Çizelge 12.7 Türkiye Taslak Belirli Kirleticilerden Sedimanda İzlenmesi Gerekenler	111

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 Van Veenhapper	27
Şekil 4.2 Vinç Yardımı ile Çalışan Kepçe	27
Şekil 4.3 Elle Çalıştırılan Numune Alma Cihazı	31
Şekil 4.4 Uzun Çubuklu Beeker Numune Alıcısı	32
Şekil 4.5 Düşürülerek Çalışan Numune Alma Cihazı	33
Şekil 4.6 Kutu Karot Sistemleri	33
Şekil 4.7 Multi-Karot Sistemi	35
Şekil 4.8 Çökeltme Havuzları	35
Şekil 4.9 Elekler	37
Şekil 4.10 Sedimanın Su ile Islatılması	37
Şekil 5.1 Amber Şişe ve Cam Şişeler	38
Şekil 6.1 Kirletici ile Kofaktör Arasındaki İlişki	47
Şekil 7.1 Munsel Çizelgesi	50
Şekil 7.2 Munsel Çizelgesi Rakamlar ve İşaretler	50
Şekil 7.3 Dondurarak Kurutma Cihazı	51
Şekil 8.1 Soxhlet Ektraktör Cihazı.....	55
Şekil 8.2 PSE Sistemi	59
Şekil 8.3 PSE’de Ekstraksiyon Basamakları	60
Şekil 8.4 MAE’de Kapalı ve Açık Kap Sistemi	63
Şekil 8.5 Kuderna Danish ve Turbo Van Sistemleri	76
Şekil 8.6 Döner Buharlaştırıcı ve Syncore Sistemi	77
Şekil 8.7 PVT İnjesiyon Sistemi	78
Şekil 8.8 Wrist Action Shaker	83
Şekil 11.1 Tuna Nehri Havzası	90
Şekil 11.2 Ren Nehri Havzası.....	95
Şekil 12.1 Ergene Havzası Temel Baskı Haritası	102
Şekil 12.2 Gediz Havzası Temel Baskılar	104

KISALTMALAR

- AAS:** Atom Absorpsiyon Spektroskopisi
AB: Avrupa Birliği
AKM: Askıda Katı Madde
AVS: Asit uçucu Sülfidler
BMNH: Büyük Menderes Nehri Havzası
CIS: Ortak Uygulama Stratejileri
ÇKS: Çevre Kalite Standartları
ECD: Elektron yakalama dedektörü
ECNI: Elektron Yakalama Negatif İyonizasyonu
Eh: Redoks Potansiyeli
EqP: Parçalama Dengesi Konsantrasyonları
GC: Gaz Kromatografisi
GPC: Jel geçirgenlik Kromatografisi
HBCD: Hexabromosiklodekan
HDPE: Yüksek yoğunluklu polietilen
HPLC: Yüksek-Performanslı Sıvı Kromatografisi
HRMS: Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
INAA: Nötron aktivasyon analizi
ICP-AES: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
K_d : Adsorpsiyon Katsayısı
K_{oc} : Organik Karbon-Su Ayrışım Katsayısı
K_{ow} : Oktanol Su Ayrışım Katsayısı
MAE: Mikrodalga Destekli çözgen (Solvent) Ekstraksiyonu
NHYP: Nehir Havza Yönetim Planı
OECD: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
MS: Kütle Spektrometresi
PAH: Poliaromatik Hidrokarbon
PBDE: Polibromlu Difenil Etherler
PCB: Poliklorlu Bifeniller
PCDD: Poliklorlu dibenzo-p-dioxinler
PFC: Perfluorinatlı Bileşikler
PP: Polipropilen
PSE: Basınçlı Çözgen (Solvent) Ekstraksiyonu
PTFE: Politetraloroethilen
PVT: Sıcaklık Programlı Buharlaştırma İnjeksiyon
SÇD: Su Çerçeve Direktifi
SEM: Metallerin Eş Zamanlı Ekstraksiyonu
SKS: Sediman Kalite Standardı
SedNet: Avrupa Birliği Sediman Ağı
TBT: Tributiltin Bileşikleri
YAS: Yer altı suyu
WFD: Water Framework Directive
XRF: X-ışını floresansı

ÖZET

SU ÇERÇEVE DİREKTİFİNE GÖRE SEDİMANIN KİMYASAL İZLENMESİ VE TÜRKİYE'DEKİ UYGULAMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ülkemizde su kalitesi izleme konusunda bir çok kurum ve kuruluş tarafından çalışmalar yürütülmektedir. Ancak, araştırma maksatlı çalışmalar dışında sediman izlemesi yapılmamakta ve yürütülen bu çalışmalar Su Çerçeve Direktifine uygun sediman kimyasal izlemesini kapsamamaktadır. Sedimanda biriken kimyasallar, suyun ekolojik ve kimyasal durumunun bozulmasına sebep olabileceği için, su kalitesi izleme programlarının içerisinde sedimanın kimyasal olarak izlenmesinin de yer alması gerekmektedir. Su Çerçeve Direktifi kapsamında sedimanda kimyasal izlenmenin nasıl yapılması gerektiği, izleme istasyonlarının seçimi, sedimanda izlenecek kimyasallar ve kimyasalların analiz yöntemleri kılavuzlar aracılığıyla açıklanmıştır. Bu çalışma kapsamında, Su Çerçeve Direktifi ve ilgili kılavuz dökümanlar incelenerek, sedimanın kimyasal izlenmesine yönelik teknik detaylar açıklanmıştır. Avrupa Birliği ülkelerinde yapılan çalışmalar gözden geçirilmiş, elde edilen bilgiler ışığında Türkiye'de yapılan çalışmalardaki eksiklikler tespit edilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında, Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi kapsamında kimyasal izleme yapılan Ergene Havzası ve Gediz Havzası'nda sedimanda birikmesi muhtemel olan kirleticiler belirlenmiş, bunun yanı sıra Türkiye için belirlenen taslak belirli kirletici listesindeki kimyasallar incelenerek, sedimanda birikme potansiyeli olan kirleticiler tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmalara ek olarak, Türkiye'de yapılacak Su Çerçeve Direktifine göre sedimanda kimyasal izleme çalışmaları için bir rehber niteliğinde olacağı düşünülen, "Kimyasal Analizler için Standart Sediman Örnekleme Talimatları" dokümanı hazırlanmıştır. Ülkemizde izleme çalışmalarında kullanılan sedimandan numune alma tutanağının eksiklikleri tespit edilmiş olup, arazi çalışmalarında kullanılmak üzere yeni numune alma tutanağı oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sediman, Su Çerçeve Direktifi, su kalitesi, kimyasal izleme

ABSTRACT

CHEMICAL MONITORING OF SEDIMENT UNDER WATERFRAME WORK DIRECTIVE AND THE ASSESMENT OF APPLICATIONS IN TURKEY

In our country, studies about water quality monitoring are carried out by some institutions and organizations, however; except research studies, chemical monitoring of sediment are not held on and these studies do not comprise chemical monitoring of sediment under Waterframe Work Directive (WFD). Since accumulation of chemical substances in sediment can lead to the deterioration of ecological and chemical status of water, chemical monitoring of sediment should also take place at water quality monitoring programes. Selection of monitoring stations and chemical parameters that will be monitored in sediment, technical specifications regarding to analysis of these chemicals in the scope of WFD, are explained with the aid of guidance documents. In the concept of this study, by examining WFD and related guidance documents, technical specifications related to chemical monitoring of sediment were explained. By reviewing studies conducted in EU countries, the drawbacks in Turkey were detected. Moreover, for Gediz and Ergene Basins, in which chemical monitoring of surface waters were done in the scope of Basin Monitoring and Determining Reference Points Project, the chemical parameters that have tendency to accumulate in sediment were determined and the chemicals that have the potential accumulate in sediment in the draft list of spesific pollutants for Turkey were idendified. Also, it is thought that the document “Sediment Sampling Manual for Chemical Analysis” prepared in the scope of this study, will be a guide to chemical monitoring of sediment studies in Turkey. By detecting the deficiencies of used sampling record sheet for sediment sampling, the new sediment sampling record sheet to use in field is prepared.

Keyword: Sediment, Water Framework Direktive, Water Quality, Chemical Monitoring

YÖNETİCİ ÖZETİ

Tez kapsamında Su Çerçeve Direktifine göre sedimanda kimyasal izleme konusu ele alınmıştır. Tezin amacı SÇD'ye göre sedimanda kimyasal izleme prosedürlerinin anlatılması, Türkiye'de sedimanda kimyasal izleme çalışmaları için standardizasyonun sağlanması için alt yapının oluşturulması ve Türkiye'deki eksiklikler belirlenerek, izlenmesi gereken adımların tespit edilmesidir.

Bu kapsamda, Su Çerçeve Direktifi ve ilgili kılavuz dökümanlar incelenerek, sedimanın kimyasal izlenmesine yönelik teknik detaylar açıklanmıştır.

Tezin ilk bölümünde sediman ve sedimanda kirlenme konusunda genel bilgi verilerek, sedimanda kimyasal izlemenin neden yapılması gerektiğine ve Su Çerçeve Direktifine değinilmiştir. Sedimanda izlenmesi gereken maddelerin, örnekleme istasyonlarının seçimi üzerinde durulmuştur.

Sedimanda izlenecek maddelerin seçimindeki en önemli kriter ilgili maddenin sudaki çözünbilme özelliğidir. Maddenin suda ne kadar çözüneceği, söz konusu maddenin hidrofobik özelliğine bağlıdır. Kimyasal maddelerin hidrofobik özelliği octanol-su ayrılma katsayısı (Kow) ile ölçülebilir. Pratik bir kural olarak, $\log Kow > 5$ olan kimyasal maddeler sedimanda ya da askıda katı madde (AKM) de izlenmelidir. $\log Kow < 3$ olan kimyasal maddeler ise suda izlenmelidir. Sedimanda izlenecek metallerin seçimi için Kow gibi bir katsayı ile belirlemek mümkün değildir. Bu sebepten dolayı, izlenecek metaller seçilirken bölgesel kirleticiler dikkate alınmalıdır. Ağır metallerin toksit değerleri ve su dibinde birikme potansiyeli yüksek olduğundan, sedimanda kalite izlemeleri çalışmalarında ağır metallere yer verilmesi gerekmektedir. Sedimanda izlenmesi gereken metaller seçilirken dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise sedimanın doğal yapısında yer alan metallerdir. Örneğin demir sedimanın doğal yapısında bulunmaktadır, yapılan analiz sonuçlarında yüksek çıkacaktır. Fakat demir konsantrasyonunun yüksek çıkması, araştırmanın yapıldığı bölgedeki sedimanda demire bağlı kirlenme olduğunu göstermez. Bu sebepten, demir ya da alüminyum gibi sedimanın doğal yapısında bulunan metallerin, sedimanda kimyasal izleme çalışmalarında yer alması uygun değildir.

Sedimanda örnekleme istasyonlarını seçerken öncelikle dikkat edilmesi gereken örneklemenin yapılacağı sediman, ilgili su kütlesini temsil ediyor olmalıdır. Ayrıca örnekleme alanındaki homojenlik, pilot bir alan belirlenilerek, örnekleme yapılacak alanın boyutuna göre enlemesine bir veya daha fazla kesitler alınarak kontrol edilmelidir. İnce parçacık oranı daha fazla olan yumuşak sedimanın bulunduğu yerler ve akış hızının düşük olduğu bölgeler örnekleme alanı olarak daha çok tercih edilmelidir.

Direktif 2013/39/EU'ya göre ÇKS'lerin uyarlanabilirliği açısından, teknik bilgi ya da uzman görüşü yoksa, izleme sıklığının, minimum yılda bir kez olması gerekmektedir. Dinamik su kütlelerinde, yılda birkaç kez izleme gerekebilir.

Su kütlesindeki sedimanın örnekleme derinliğinin doğru seçilebilmesi için gereken en önemli kriter örnekleme alanındaki birikim hızıdır. Teorik olarak, sediman üzerindeki birikim hızı ne kadar yavaş olursa, sediman üzerinden alınacak tabakanın kalınlığı da o kadar ince olmalıdır.

Sedimandan numune alma ekipmanları ise genel olarak kepçe ve karot sistemleridir. Kepçe sistemleri Örnek hacimleri fazla, sedimen büyük tanecik boyutuna sahipse, Sediman yüzeyi genişse tercih edilmelidir. Karot sistemi ise Diplerdeki sedimanın karakterizasyonu önemli olduğunda, bulunan, geçmişte sedimanda birikmiş kirleticilerin ve yüzeyde yeni birikmiş sedimandaki kirleticilerin belirlenerek karşılaştırma yapmak için, sedimanda dikey kirletici dağılımı görülmesi istendiğinde, sediman yumuşak ve küçük parçacıklı ise kullanılmalıdır. Her iki sistemin de birbirine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır.

Numunenin taşınması ve saklanması için kullanılan kaplar, numunede analizi yapılacak maddeye göre değişiklik göstermektedir. Örneğin organik bileşik analizleri için amber şişler tercih edilirken, metaller için polietilen kaplar tercih edilmelidir. Diğer analizler içinse çoğunlukla cam kaplar tercih edilmelidir.

Numuneler alındıktan sonra analiz öncesinde, yanlış sonuçlar elde etmemek için kofaktörler kullanılarak normalizasyon işlemleri yapılmalıdır. Normalizasyon işleminden sonra her bir kimyasal parametre grubuna özgü yöntemler kullanılarak

sedimanda analiz işlemleri gerçekleştirilir. Analiz işlemlerinden önce, numuneye dondurularak ya da hava ile kurutma işlemleri ile ekstraksiyon işlemleri uygulanır.

Sedimanda Çevre Kalite Standardı (ÇKS) belirleme yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler uygulanarak sedimanda ÇKS değerleri hesaplanmalıdır.

Tez kapsamında ayrıca Avrupa Birliği ülkelerinde yapılan çalışmalar gözden geçirilmiş, elde edilen bilgiler ışığında Türkiye’de yapılan çalışmalardaki eksiklikler tespit edilmiştir. Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi kapsamında kimyasal izleme yapılan Ergene Havzası ve Gediz Havzası’nda sedimanda birikmesi muhtemel olan kirleticiler belirlenmiş, bunun yanı sıra Türkiye için belirlenen taslak belirli kirletici listesindeki kimyasallar incelenerek, sedimanda birikme potansiyeli olan kirleticiler tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmalara ek olarak, Türkiye’de yapılacak Su Çerçeve Direktifine göre sedimanda kimyasal izleme çalışmaları için bir rehber niteliğinde olacağı düşünülen, “Kimyasal Analizler için Standart Sediman Örnekleme Talimatları” dokümanı hazırlanmıştır. Ülkemizde izleme çalışmalarında kullanılan sedimandan numune alma tutanağının eksiklikleri tespit edilmiş olup, arazi çalışmalarında kullanılmak üzere yeni numune alma tutanağı oluşturulmuştur.

Tezin son kısmında ise Türkiye’de SÇD’ye uygun sedimanda kimyasal izleme alt yapısını oluşturmak için uygulanması gereken öneriler listelenmiş olup, yapılması gerekenler adım adım belirtilmiştir.

1. GİRİŞ

Son yıllarda gittikçe artan nüfus ile sayıları fazlalaşan endüstri merkezlerinin sonucu olarak, doğaya verilen kirletici miktarı da artmıştır. Bu kirleticilerin, doğrudan ya da dolaylı olarak doğaya bırakılması, doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Kirletici maddelerin son durak olarak özellikle sucul ortamlara bırakılması ise su kirliliği konusunu gündeme getirmektedir.

Sularda bulunan askıdaki katı maddelerin, yer çekimi, yoğunluk ya da suyun akış hızı gibi faktörlerden etkilenerek, suyun dibine çökmesine sedimentasyon denir. Suyu bırakılan kirletici maddeler nehir yatağında yer alan sedimanda birikme potansiyeli gösterir. Bu sebepten, su kalitesi konusunu ele alırken su ile sedimanı bütünlük bir şekilde değerlendirmek gerekmektedir.

Sediman doğal sularda değişen miktarlarda birikinti materyallerinin yığılarak, dip çamurunun oluşması anlamına gelmektedir. Sucul sistemlerde değişik karakterli materyalleri bünyesine alan sedimanlar, coğrafi ve doğal sebeplerden oluşan erozyonla, su içindeki ölü alglerin, organik ve inorganik maddelerin, dip kısma çökerek birikmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. [1]

Sediman nehir havzasında sadece belirli bir bölgeye ait olmayıp, taşınım özelliği de göstermektedir. Bu nedenle; sediman, nehirlerin önemli ve dinamik bir parçasıdır. Ovalarda yüzey sularının akışının azalması sonucu, taşınan sediman nehir yatağına çöker ve çökme oluşur. Bu olay ayrıca sellerde, su basmalarında, rezervuarlarda ve göllerde de gerçekleşir. Askıda kalan sediman çoğunlukla nehirlerin mansabında ve kıyı bölgelerinde birikir. Sediman suyun akış hızındaki küçük varyasyonları ve sedimentasyonu ayarlayarak, doğal nehir hidrodinamiğinde nehirlerdeki dinamik dengeyi sağlar. Nehir mansabında, gelgit olayları sonucunda sediman taşınımı hem nehir akış yönünde hem de tersine gerçekleşir, bu da akarsularda yer alan sediman ile deniz tortularının karışımına neden olmaktadır. Kısacası, erozyon nehir havzasının membasında; transfer, birikim ve hareketsizlik ise havzanın orta kısımlarında meydana gelmektedir. Havzanın alt kısımlarında kalan bölgelerde ise, sediman denize doğru taşınmakta, mansapta ve kıyıda çökerek birikmektedir.

Sedimanın ekolojide de ayrı bir değeri vardır. Birçok canlı için habitat ve çevre oluşturmaktadır. Örneğin sedimanda kendine yer edinmiş ve sedimandan beslenen canlılar arasında; amphipod, yumuşakçalar, solucanlar gibi sucul canlılar yer almaktadır. Ayrıca sediman bu canlılar için nutrient kaynağı olduğundan, dolaylı olarak besin zincirine de katkı sağlamaktadır. Çünkü sedimanda gerçekleşen mikrobiyal süreçler nütrientlerin tekrardan oluşmasını sağlar, bu sayede tüm su kütlelerinde besin döngüsünün gerçekleşmesi için önemli işlevleri yerine getirir. Sediman sadece hayvanlar için değil aynı zamanda insanlar için de yararlı sosyo-ekonomik bir kaynaktır. Yüzyıllardır insanlar nehirlerdeki bereketli olan sedimanı tarımda mineral kaynağı olarak kullanmıştır. Sediman ayrıca hasar görmüş kıyılarda, hendeklerde, arazi ıslahında dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Kısacası, sağlıklı bir nehrin yaşam kaynağı için sedimana ihtiyacı vardır. Çizelge 1.1’de kaynak olarak sedimanın rolü yer almaktadır.

Çizelge 1.1. Sedimanın Çevredeki Rolü [2]

Çok fazla sediman	Çok az sediman	Kaynak olarak sediman
Kanalların tıkanması	Sahillerin yıpranması	Yapı malzemesi
Nehirlerin dolması ve taşkın riski	Irmak kenarlarının bozulması	Sahiller için kum
Kayalıkların düzleşmesi	Nehir profilinde bozulmalar	Sulak alanları iyileştirici
Bulanıklık		Tarımda toprak zenginleştirici

Sanayi devriminden itibaren antropojenik etkilerden dolayı, kimyasallar içeren atıksuların deşarjlarının artmasıyla birlikte, sediman kalitesinde hızlı bir düşüş meydana gelmiştir. 20.yüzyılın ikinci yarısından itibaren, sediman atık yönetim konusu olmakla birlikte, sedimanın kalitesinin yönetimi gündeme gelmeye başlamıştır. Fakat, Su Çerçeve Direktifi ile birlikte sedimana bakış açısı değişmiştir.

Sedimanın tamamının atık olarak ele alınmasından çok, nehirlerdeki önemli fonksiyonları yerine getirmesine dikkat çekilip, sedimana karışan maddelerin atık olarak değerlendirilmesi söz konusu olmuştur. Bütüncül bir yaklaşımla, nehir havza yönetiminde sedimanın yer alması gerekliliği gündeme gelmiştir.

Bu çalışma kapsamında, öncelikle sedimanda kimyasal izleme için örnekleme çalışmalarının nasıl yapılması gerektiği ile ilgili teknik detaylara yer verilmiştir. Sonrasında, alınan örneklere uygulanması gereken ön işlemler ile analiz için kullanılacak analitik metotlara değinilmiştir. Tüm bu süreçte uygulanması gereken kalite güvence ve kalite kontrol prosedürleri açıklanmıştır. Ayrıca, Avrupa Birliği ülkelerinde yapılan çalışmalar incelenerek, Türkiye’de yapılan çalışmalardaki eksiklikler tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında ayrıca, Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi kapsamında kimyasal izleme yapılan Ergene Havzası ve Gediz Havzası’nda sedimanda birikmesi muhtemel olan kirleticiler belirlenmiştir. Diğer taraftan, Türkiye için belirlenen taslak belirli kirletici listesindeki kimyasallar incelenerek, sedimanda birikme potansiyeli olan kirleticiler tespit edilmiştir. Türkiye’de yapılacak olan Su Çerçeve Direktifine göre sediman izleme çalışmalarında, arazide kılavuzluk sağlaması amacıyla, çalışma kapsamında “Kimyasal Analizler için Standart Sediman Örnekleme Talimatları” dokümanının hazırlanmıştır.

1.1 Sedimanda Kirlenme

Sediman, birçok tehlikeli kimyasallar için potansiyel alan oluşturmaktadır. Sanayi devrimi ile birlikte birçok kimyasal yüzey sularına deşarj edilmektedir. Bu kimyasallardan bazıları özelliklerin dolaylı, sedimana yapışmaktadır. Bu yüzden, su kalitesinde artış olsa bile, nehirlerin dibinde bulunan sedimanda geçmişteki kirlenmelere hala rastlanır. Bu gibi durumlarda, eğer nehirlerin dip kısmında yer alan sediman, çeşitli doğa olayları sonucunda aşınırsa ve akıntı boyunca taşınmaya başlarsa, nehir için kirliliğin ikinci kaynağı olur. Bu taşınımlar nehir mansabına ulaşır ve burada yer alan kirlenmemiş sedimana karışır. Bu yüzden, denize yakın yerlerdeki sedimanda kirlilik miktarında seyrelme meydana gelebilir.

1.2. Sediman Kalite İzleme Metotları

Sediman kalitesi bir çok farklı yaklaşımlar kullanarak izlenebilir. Bu yaklaşımlardan bazıları aşağıda yer almaktadır;

1. Sediman kimyası
2. Bentik Topluluk Sağlığı
3. Biyo-akümülyasyon testleri
4. Toksikite Belirleme Yaklaşımı
5. Sediman Kalite Denemesi

Sediman kalite izlemedeki beş yaklaşımın avantaj ve dezavantajları ise Çizelge 1.2’de sunulmuştur.

Çizelge 1.2 Sedimanda Kalite İzleme Metotları[3]

Sediman Kalite İzleme Metodu	Avantajlar	Dezavantajlar / Sınırlar
Sediman Kimyası	<ul style="list-style-type: none">✓ Kimyasal konsantrasyondaki mevcut veriyi sağlar✓ Kolay toplanır	<ul style="list-style-type: none">✓ Akuatik organizmalara etkisini ölçemez✓ Etkilerin nedenlerini ayırtıramaz✓ Kontaminanlarının karışımını izleyemez✓ Biyo-bulunurluğu fazlasıyla belirler✓ Ekolojik gerçekliği yoktur
Bentik Topluluk Sağlığı	<ul style="list-style-type: none">✓ Sucul organizmaların etkisini ölçer✓ Kontaminant karışım etkilerini izler✓ Yere özel etkileri ölçer✓ Ekolojik gerçekliği vardır	<ul style="list-style-type: none">✓ Etkilerin nedenlerini belirlemez✓ Metotlarda uzlaşma yoktur✓ Sonuçları yorumlamak zordur✓ Değişkenlerin kontrolü yoktur.
Biyo-akümülyasyon testleri	<ul style="list-style-type: none">✓ Biyo-konsantre bileşik	<ul style="list-style-type: none">✓ Sucul organizmaların

	karışımların izlenmesi ✓ İlgili özel maddelere yönelir	akut ve kronik etkilerini ölçemez ✓ Tosisite nedenlerini ölçemez ✓ Metodlar standardize değil
Toksisite Belirleme Yaklaşımı	✓ Direk olarak, akuatik organizma etkilerini ölçer ✓ Toksisitenin nedenlerini belirler ✓ Karışımların toksisitesini izler veya izlemez	✓ Metodlar iyi gelişmemiş ve teorisi iyi anlaşılmamıştır ✓ Bentik olmayan organizmalara tipik olarak uygulanır
Sediman Kalite Denemesi	✓ Sedimanın sucul organizmaya etkisini ölçer ✓ Kontaminanların karışımlarını izler ✓ Bazı yaklaşımları birleştirir (biyolojik ve kimyasal) ✓ Çevresel önemi tanımlar ✓ Tekrarlanabilir.	✓ Yaklaşımlar arası uzlaşma olmadığından, bu da sonuçları yorumlamayı zorlaştırır ✓ Etkilerin nedenleri tam olarak belirlenemez ✓ Bir bölgeden alınan kimyasal özel çalışma sonuçları başka bir alana uygulanamaz

Bunun gibi farklı sediman izleme tekniklerinin avantaj ve dezavantajları vardır. Sediman izleme teknikleri belirlenirken genel sorular şunlar olmalıdır: Sediman izleme yaklaşımları standardize edilebilir mi? İzleme yaklaşımı kanıtlanmış bilimsel prensiplere dayanıyor mu? İdealde, arzu edilen tek standardize bir sediman kalite izleme yaklaşımının tüm bu sorulara yanıt verebilmesidir. Ayrıca mevcut sediman kalite yönetiminin temelini oluşturan sediman kalite izleme yöntemleri laboratuvar, arazi ve teorik temellere dayanmalıdır.

Bu alışma kapsamında ise, Su ereve Direktifi'ne göre sedimanda kimyasal izlemeye yer verilecektir. Yukarıda yer alan tüm sorulara cevap veremiyor olsa da, gene de ülkemizde yapılan sedimanda kalite izlemelerinin standardize olmasına yardımcı olacaktır.

2. SU ÇERÇEVE DİREKTİFİ (SÇD)

Su kalitesinin yeterli düzeyde olup olmayacağı, Avrupa'nın gelecekteki en önemli kaygılarından bir tanesini oluşturmaktadır. Bu sebeple, AB'nin son zamanlardaki politikaları arasında Su Çerçeve Direktifi (SÇD) yer almaktadır. SÇD'nin uygulama kapsamına sediman-su sisteminin havza bazında entegre yönetimine de yer verilmiştir.

SÇD, Avrupa'da yüzey sularının, kıyı sularının, yer altı sularının ve geçiş sularının korunması için bir çerçeve oluşturmayı amaçlamaktadır. SÇD, nehirler, minimum 1 mile kadar olan kıyı suları, liman ve kanal gibi yapay su kütleleri dahil olmak üzere tüm su kütlelerine uyarlanabilmekle birlikte, su kalitesinin korunması ve iyileştirilmesi ve de suyun sürdürülebilir kullanımı için global ve entegre yaklaşım sunarak, suların iyi duruma ulaşabilmesi için gerekli olan kalite standartlarını sağlamayı amaçlar. Ayrıca SÇD, su ile ilgili olan tüm AB mevzuatlarının uygulanması için koordinasyon sağlayarak, çevresel amaçları yerine getirebilmek için bir çerçeve oluşturur.

SÇD çeşitli zaman aralıkları sunmaktadır. (Çizelge 2.1) Bunların arasında her bir nehir havzası için "Havza Yönetim Planları"nın hazırlanması ve bu planların her 6 yılda bir revize edilmesi yer almaktadır. Ayrıca SÇD'ye göre tüm su kütlelerinin 2015 yılına kadar "iyi ekolojik durum" ve "iyi kimyasal durum"a ulaştırılması gerekmektedir. Buradaki "iyi ekolojik durum" hedefinden kasıt; değiştirilmemiş, doğal su kütlelerinde, su kalitesinde çok az bir düşüş demektir. İnsan aktiviteleri tarafından değiştirilmiş su kütleleri içinse daha esnek hedefler yer almaktadır.

Çizelge 2.1 SÇD Zaman Çizelgesi [4]

Yıl	Konu	Referans
2000	▪ Direktifin yürürlüğe girmesi	Madde 25
2003	▪ Direktifin ulusal mevzuata aktarımı	Madde 23
	▪ Ulusal sınırlar dahilindeki nehir havzalarının ve bunlarla ilgili yetkili otoritenin belirlenmesi	Madde 24, Ek 3
2004	▪ Nehir havzalarını etkileyen baskı ve etkilerin analizi, suyun ekonomik kullanımının karakterizasyonu ve nehir havzasındaki korunan alanların kayıt altına alınması	Madde 5&6, Ek II, Ek III
2006	▪ İzleme ağının kurulması	Madde 8
	▪ Sürece halkın katılımı ile ilgili adımların atılması	Madde 14

	▪ Ekolojik sınıflandırma sistemleri ile ilgili olarak ortak interkalibrasyon programının uygulanması	Madde 2 (22), Ek V
2008	▪ Taslak Nehir Havzası Yönetim Planının sunulması	Madde 13
2009	▪ İzleme sistemi ve nehir havzasının karakterizasyonunun sağladığı verilerle Su Çerçeve Direktifinin çevresel hedeflerinin maliyet etkin olarak yerine getirilebilmesi için gereken” Önlemler Programı”nın oluşturulması	Madde 11, Ek III
	▪ Tüm nehir havzaları için büyük ölçüde değiştirilmiş su kütlelerinin de belirlendiği “Nehir Havzası Yönetim Planları”nın oluşturulması ve yayınlanması	Madde 13&4.3
2010	▪ Su kaynaklarının sürdürülebilirliğinin geliştirilmesi amacıyla su fiyatlandırma politikalarının uygulanmasının sağlanması	Madde 9
2012	▪ Önlemler programının kullanıma hazır hale getirilmesinin sağlanması	Madde 11
2015	▪ Önlemler programını uygulayarak çevresel hedeflere ulaşılmasının sağlanması	Madde 4
	▪ İlk yönetim döngüsünün tamamlanması	
	▪ İkinci Nehir Havzası Yönetim Planı ve ilk Taşkın Riski Yönetim Planlarının hazırlanması	
2021	▪ İkinci yönetim döngüsünün tamamlanması	Madde 4&13
2027	▪ Üçüncü yönetim döngüsünün tamamlanması	Madde 4&13
	▪ Çevresel hedeflerin gerçekleştirilmesi için son tarih	

2.1 Sedimanın Su Çerçeve Direktifindeki Yeri

Nehirlerin doğal ve gerekli kısmı olduğu halde ve sediman kalitesi yönetiminde önemli bir rolü olmasına rağmen, sediman SÇD’de belirgin olarak yer almamaktadır. Fakat SÇD’nin yürürlüğe girmesiyle birlikte lokal sediman yönetimi havza bazında olmaya başlamıştır. Ayrıca Avrupa Sediman Ağı (SedNet: The European Sediment Network) sürdürülebilir sediman yönetiminin havza yönetim planlarına entegre edilmesi gerektiğini altını çizerek vurgulamaktadır. [2]

SÇD ile sediman yönetimi arasındaki bir diğer bağlantı da, nehir havzalarındaki baskı ve etkiler incelenirken ortaya çıkmaktadır. Önemli olan sadece şimdiki zamanda olan veya gelecekteki oluşabilecek baskı ve etkileri belirlemek değil, aynı zamanda geçmiştekileri de belirleyebilmektir. Geçmişteki baskı ve etkilerin belirlenmesi ise ancak sediman kalitesinin incelenmesi ile mümkün olmaktadır. Sedimanda geçmişteki aktivitelerden dolayı oluşmuş kirlenme veya sedimandaki fiziksel değişimler bunlara örnektir.

Sedimanın su yönetimi ile ilişkisine, daha çok Avrupa Birliği Ortak Uygulma Stratejileri (CIS) proseslerinde yer verilmiştir. Çevre Kalitesi Standartları hakkında kılavuz doküman ile, sediman ve biyotanın izlenmesine dair kılavuz dökümana ek olarak, iklim değişikliği hakkında SÇD kılavuz dokümanda da (Kılavuz Doküman No.24 ‘İklim değişikliğinde nehir havza yönetimi’), gelecekte oluşacak sediman kalitesindeki değişimlerin önemi vurgulanmaktadır.

SÇD’de sedimana çeşitli atıflarda bulunulmuştur. Ancak bu atıflar suların kimyasal kalitesi ile ilgilidir. Örneğin;

- Madde 2 (35) (tanımlar) ‘Çevre Kalite Standartları’ belirli bir kirleticinin ya da kirletici grubunun, insan sağlığını ve çevreyi korumak için sudaki, sedimandaki ya da biyotadaki aşılması gereken konsantrasyon miktarıdır.
- Madde 16 (7), Komisyona, öncelikli maddelerin sudaki, sedimandaki ya da biyotadaki konsantrasyonlarına uygulanabilecek kalite standartları için öneriler sunmayı gerektirir.
- Ayrıca SÇD Ek 5’in 1.2.6 Üye Devletler tarafından kimyasal kalite standartlarının oluşturulması prosedüründe “Su biyotasının korunması için EK VIII’de 1. ila 9. noktalarda sayılan kirleticilere ilişkin çevresel kalite standartlarının belirlenmesinde, Üye Devletler aşağıdaki hükümlere uygun hareket edeceklerdir. Standartlar su, sediman ya da biyota için belirlenebilir.” ifadesi yer almaktadır. [5]

2.1.1 Su Çerçeve Direktifi Kılavuz Doküman No:25

Su Çerçeve Direktifi’nin 25 numaralı Su Çerçeve Direktifi kapsamında Sediman ve Biyotanın İzlenmesi hakkındaki kılavuz dökümanında sedimanın kimyasal izlenmesine kapsamlı yer verilmiştir.

Bu dökümana göre her bir nehir havzasındaki su kalitesinin durumunu kapsamlı ve tutarlı şekilde belirlemek için, sedimanın ya da biyotanın izlenmesi matrix olarak kullanılabilir. [6]

3. SEDİMANDA KİMYASAL İZLEME

3.1 Amaç

Sedimanda yapılan izleme çalışmalarındaki amaçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Kimyasal kirleticilerin dağılımını ve kimyasal kirleticilerin yüzey sedimanlarla olan ilişkilerini belirlemek için sedimanda izleme yapılır. Böylelikle kirleticilerin yüksek konsantrasyonda olduğu bölgeler saptanır ve kirlilik kaynağının konumu ile kirliliğin derecesinin yorumlanmasına olanak sağlanır. Belirlenen bir zaman aralığında kirleticilerin sedimandaki konsantrasyonlarındaki değişimler tespit edilir.
- Tekrarlanan örnekleme çalışmaları ile, belirli bölgelerdeki sedimanların fiziksel özellikleri ile sedimanda yer alan kimyasalların zamansal değişimi belirlenir. Böylelikle sediman kalitesindeki değişimler saptanır.
- Yüzey ve dip sedimanların izlenmesi ile sedimanda meydana gelen kimyasal ve fiziksel özelliklerin zamansal değişimlerinin geriye dönük olarak değerlendirilmesi yapılır.
- Özel ve belirli konularda çalışmalar yapmak için de sedimanda izleme yapılabilir. Örneğin kirleticilerin organizmalar üzerine etkisini kanıtlamak için sediman kullanılır.

3.2 Sedimanda İzlenecek Maddelerin Seçimi

Sedimanda izlenecek maddeler seçilirken maddenin, sedimanda birikme potansiyeli dikkate alınır. Bunun için oktanol-su ayrışım katsayısı kullanılır.

3.2.1 Oktanöl-Su Ayrışım Katsayısı (K_{ow})

Oktanöl-su ayrışım katsayısı, kimyasal maddelerin organik ve inorganik fazda çözünme oranlarını belirten katsayıdır. Aşağıda formülü yer alan oktanöl-su ayrışım katsayısı kimyasalın oktanoldaki konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonuna oranıdır. Sedimanda izlenecek maddelerin seçiminde ilgili maddenin oktanöl-su

ayrışım katsayısı dikkate alınır. Çünkü bu oran kimyasalın ne kadarının suda ne kadar kısmının sedimanda birikebileceği hakkında tutarlı tahmin yapmayı sağlar.

$$K_{ow} = \frac{C_{oktanol}}{C_{su}} \quad [6]$$

3.2.2 Sedimanda İzlenecek Öncelikli Maddelerin Seçimi

Sedimanda izlenecek maddelerin seçimindeki en önemli kriter ilgili maddenin sudaki çözünme özelliğidir. Ne kadar az suda çözünür ise, o kadar çok tercih edilir. Çünkü suda az çözünen maddelerin sedimanda adsorblanma olasılığı daha fazladır. Maddenin suda ne kadar çözüneceği, söz konusu maddenin hidrofobik özelliğine bağlıdır. Kimyasal maddelerin hidrofobik özelliği octanol-su ayrılma katsayısı (K_{ow}) ile ölçülebilir. Bu katsayı ayrıca kirleticinin ne kadar kısmının sedimanda birikme olasılığı olduğunu öngörmede kullanılır. Kirleticinin sedimanda tutunma potansiyeli ise organik karbon-su ayrışım katsayısı olan K_{oc} ile gösterilir.

Pratik bir kural olarak, $\log K_{ow} > 5$ olan kimyasal maddeler sedimanda ya da askıda katı madde (AKM) de izlenmelidir. $\log K_{ow} < 3$ olan kimyasal maddeler ise suda izlenmelidir. Örneğin Hexachlorobenzenin (HCB; $\log K_{ow} = 5.7$) K_{ow} değeri ve sediman tarafından adsorblanma potansiyelinden dolayı su yerine sedimanda izlenmesi tercih edilmelidir. Atrazine ise ($\log K_{ow} = 2.5$) sudaki çözünme özelliğinden dolayı suda izlenmelidir.

$\log K_{ow}$ değeri 3 ve 5 arasında olan kimyasal maddeler ise sedimanda ya da askıda katı madde de izlenmelidir, hangisinde izleneceğine dair seçim yapılması opsiyonel olup, genellikle kirlenme derecesine göre karar verilir. Örneğin, eğer suda ya da AKM'deki hidrofobik madde bilinmiyorsa ya da miktarı az ise, sedimanda izleme olabilir. [6]

Çizelge 3.1'de öncelikli maddeler için $\log K_{ow}$ değerleri önerilen izleme matrisleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.1 Öncelikli Maddeler için önerilen izleme matrisleri [6]

	Öncelikli Maddeler	Log K _{ow}	Su	Sediman/AKM
1.	Alachlor	3.0	✓	O
2.	*Anthracene	4.5	O	O
3.	Atrazine	2.5	✓	X
4.	Benzene	2.1	✓	X
5.	*Brominated diphenyl ethers ^a	6.6	X	✓
6.	*Kadmiyum ve bileşikleri	uygulanmaz	O	✓
7.	*C10-13-chloroalkanes	4.4-8.7	X	✓
8.	Chlorfenvinphos	3.8	O	O
9.	Chlorpyrifos (-ethyl, -methyl)	4.9	O	O
10.	1,2-Dichloroethane	1.5	✓	X
11.	Dichloromethane	1.3	✓	X
12.	*Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	7.5	X	✓
13.	Diuron	2.7	✓	X
14.	Endosulfan	3.8	O	O
15.	*Fluoranthene	5.2	X	✓
16.	*Hexachlorobenzene	5.7	X	✓
17.	*Hexachlorobutadiene	4.9	O	O
18.	*Hexachlorocyclohexane ^b	3.7-4.1	O	O
19.	Isoproturon	2.5	✓	X
20.	*Kurşun ve bileşikleri	uygulanamaz	O	✓
21.	*Civa ve bileşikleri	n.a.	X	O

22.	Naftalin	3.3	O	O
23.	Nikel ve Bileşikleri	uygulanamaz	uygulanamaz	uygulanamaz
24.	Nonilfenoller ^d	5.5	✓	✓
25.	Oktilfenol ^d	5.3	✓	✓
26.	*Pentaklorabenzen	5.2	X	✓
27.	Pentaklorafenol	5.0	O	O
28.	*Polyaromatik Hidrokarbonlar	5.8-6.7	X	✓
29.	Simazin	2.2	✓	X
30.	*Tributylin bileşikleri	3.1-4.1	O	O
31.	Triklorabenzen	4.0-4.5	O	O
32.	Triklorometan	2.0	✓	X
33.	Trifluralin	5.3	X	✓
34.	*Dikofol	4.08-5.02	O	O
35.	*Perfluorooctane sulfonik asit ve türevleri (PFOS)	uygulanamaz	O	O
36.	*Quinoxifen	4.66	O	O
37.	*Dioxins ve dioxin-benzeri bileşikler	6.8	X	✓
38.	Aklonifen	4.37	O	O
39.	Bifenox	4.15	O	O
40.	Sibutrin	3.95	O	O
41.	Cypermethrin	6.6	X	✓
42.	Diklorvos	1.9	✓	X
43.	*Hexabromocyclodecanes (HBCDD)	5.07		
	α-HBCDD	5.12	O	✓
	β-HBCDD	5.47		
	γ-HBCDD			

44.	*Heptaklor ve heptaklor epoxide	5.44-6.10	O	✓
45.	Terbutrin	3.48	✓	O
2008/105/EC Direktifinde yer alan öncelikli maddeler; (SÇD kılavuz No 25'te bu maddelere yer verilmiştir)				
1.	DDT (DDE, DDD dahil)	6.0-6.9	X	✓
2.	Aldrin	6.0	X	✓
3.	Endrin	5.6	X	✓
4.	Isodrin	6.7	X	✓
5.	Dieldrin	6.2	X	✓
6.	Tetrakloraetilen	3.4	O	O
7.	Tetraklorametan	2.8	✓	X
8.	Trikloraetilen	2.4	✓	X

✓ Tercih edilen Matrix O=Opsiyon X=Tavsiye edilmeyen

^aBis(pentabromophenyl)ether, octabromo türevleri ve pentabromo türevleri de dahil

^bHCH (tüm izomerleri)

^cMethylciva

^dNonyl- ve Octylphenoller, phenolic hydroxyl ile hidrojen bağları oluşturabildikleri için klasik K_{ow} katsayısına göre değerlendirilmezler.

*2013/39/EU Direktifinde sedimanda izleme için önerilen parametreler.

3.2.3 Sedimanda İzlenecek Metallerin Seçimi

Sedimanda izlenecek metallerin seçimi için K_{ow} gibi bir katsayı ile belirlemek mümkün değildir. Bazı durumlarda, sediman ve biyota ilgili metalin izlenmesi için matris olabilir. Bu sebepten dolayı, izlenecek metaller seçilirken bölgesel kirleticiler dikkate alınmalıdır. Sedimanda metallerin seçimi ile ilgili herhangi bir zorunluluk yoktur fakat yine de Direktif 2013/39/EU dikkate alınmalıdır.

Ağır metallerin toksit değerleri ve su dibinde birikme potansiyeli yüksek olduğundan, sedimanda kalite izlemeleri çalışmalarında ağır metallere yer verilmesi gerekmektedir.

Sedimanda metallerin birikme potansiyeli ile ilgili literatürde yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Metallerle ilgili çalışmalarda, metallerin yüzeyde adsorblanma miktarları önemli kriter oluşturmaktadır. Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile suda çözünmüş maddelerin teması ile gerçekleşmektedir. Adsorbsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide (metaller için suda çözünmüş) kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Literatürde belirlenen K_d (Adsorpsiyon Katsayısı) dağılım katsayısı değerleri denge halinde belirlenmiş olduğu için, bir maddenin katıdaki konsantrasyonunun çözünmüş haldeki konsantrasyonuna oranı K_d değerinden büyükse, maddenin denge halinde olmadığı ve katıda biriktiği, K_d değerinden küçükse, maddenin çözünmüş hale geçtiği anlaşılmaktadır. Metaller için de literatürde belirli sıcaklıkta belirlenen K_d değerleri kullanılarak ilgili metalin su ile AKM ya da sediman arasındaki hareketleri hakkında bilgi edinilebilir. [7,8]

$$Kd = \frac{\text{Adsorbe olmuş metal konsantrasyonu } \left(\frac{mg}{kg}\right)}{\text{çözünmüş metal konsantrasyonu } \left(\frac{mg}{L}\right)}$$

K_d değerleri sadece inorganik maddeler için kullanılır. [8]

Sedimanda izlenmesi gereken metallere seçilirken dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise sedimanın doğal yapısında yer alan metallerdir. Örneğin demir sedimanın doğal yapısında bulunmaktadır, yapılan analiz sonuçlarında yüksek çıkacaktır. Fakat demir konsantrasyonunun yüksek çıkması, araştırmanın yapıldığı bölgedeki sedimanda demire bağlı kirlenme olduğunu göstermez. Bu sebepten, demir ya da alüminyum gibi sedimanın doğal yapısında bulunan metallerin, sedimanda kimyasal izleme çalışmalarında yer alması uygun değildir.

3.3 Sediman rnekleme için izlenen stratejiler

Sedimandaki izlemede stratejisi, izleme programının amacına göre çeşitlilik gösterir.

Sedimanın izlenmesindeki örnekleme stratejileri için iki temel yaklaşım kullanılabilir; olasılığa dayanan örnekleme (*eng probabilistic design*) ya da hedefe yönelik örnekleme (*eng targeted design*).

Olasılığa dayanan örnekleme: Örnekleme için olasılığa dayanan strateji izleneceği zaman örnekleme alanında, izleme noktaları rastgele seçilir. Bu örnekleme çeşiti genel olarak yayılı kaynakların karakterizasyonu yapılacağı zaman kullanılmalıdır. Hedefe yönelik örnekleme ise gözetimsel, operasyonel ve araştırmacı izlemede SÇD'nin uygulanması için daha uygundur.

Hedefe yönelik örnekleme: Örnekleme için hedefe yönelik örnekleme yaklaşımı izlenecekse, öncelikle baskı analizi ve bulunan noktasal kaynaklar belirlenir. İzleme noktaları belirlenirken, baskı analizi ve noktasal kaynaklar ile suyun derinliği, taban topoğrafyası, sedimanın yapısı (kil, kum, çakıl), ulaşım kolaylığı gibi faktörler göz önüne alınır.

Genel olarak hedefe yönelik örnekleme;

- Örneklemenin yapılacağı sınırlar belirlenmişse,
- Araştırmanın amacı, bölgede kirlenmenin olup olmadığını incelemek ise. SÇD Kılavuz Doküman No:19'da da belirttiği üzere "Farklı bölgelerde kirlenme seviyelerini karşılaştırmak ve kirlenmenin olası kaynaklarını belirlemek için yapılan izlemelerde sediman ve biyota kullanılması, izleme maliyetinin düşük olmasını sağlar. Ayrıca, izleme programlarındaki belirli kimyasallar için yapılan ilk yüzeysel izlemelerde sediman ve biyotanın kullanılması, sulardaki örnekleme sayısını düşürebilir. İlk yapılacak yüzeysel izleme, hangi bölgelere dikkat edilmesi gerektiğini belirlemeye yardımcı olacaktır. Böylelikle bu bölgelerden alınan su örneklerine daha titizlikle yaklaşılabilecektir". [9]
- Belirli bir durum ya da bölge için bilgi gerekliyse,
- Zaman ya da bütçe sıkıntısı olduğu zamanlarda,

kullanılması daha uygundur.

Trend analizi yapılacaksa, uygulanacak izleme stratejisinin, sedimanın incelenmesi ve analizi için kullanılan yöntemlerin, önceki uygulanan izleme programları ile uyumlu olduğundan ve sürerliliğinin sağlandığından emin olunmalıdır. Eğer herhangi bir değişiklik yapılacak ise de, uzun süreli veri alınabileceğinden emin olunduktan sonra yapılmalıdır.

3.3.1 Örneklemeye İstasyonlarının Seçimi

Örneklemenin yapılacağı sediman, ilgili su kütlesini temsil ediyor olmalıdır. Bunun için, örnekleme yapılacak alandaki kirlilik kaynaklarının, hidrolojik ve jeomorfolojik özelliklerin önceden araştırılıp, gerekli bilgilerin elde edilmiş olması gerekmektedir.

Örnekleme başlamadan önce, örneklemenin yapılacağı yere turizm, kazı vb hiçbir şekilde müdahale olunmayacağından emin olunmalıdır.

Sediman suya göre daha az değişkendir, fakat daha fazla heterojendir. Örneklemeye alanındaki homojenlik, pilot bir alan belirlenilerek, örnekleme yapılacak alanın boyutuna göre enlemesine bir veya daha fazla kesitler alınarak kontrol edilmelidir. Her bir kesit için beş tane izleme noktası belirlenmelidir. Her bir izleme noktasından, beş ya da daha fazla temsili numune alınıp, elekten geçirilip analiz edilmelidir. Homojenlik testleri Anova/F-testi kullanılarak yapılır. Aynı kesitlerden alınan numuneler ve aynı kesit farklı izleme noktalarından alınan numunelerin homojenlikleri ölçülür. Eğer aynı kesit, farklı izleme noktalarından alınan örnekten aynı sonuçlar elde edilirse, söz konusu kesit tek bir örnekleme alanı olarak düşünülebilir.

Homojenliğin kontrol edildiği bölgelerde, örnekleme bölgelerinin tanımlanması ve bu bölgelerden alınacak numune sayılarının belirlenmesi gerekir. Sediman fiziksel olarak heterojen ve ince parçacıklardan meydana geldiğinden, elde edilen verilerin istatistiksel analizler kullanılarak parçacık oranına göre normalize edilmesi gerekmektedir.

Homojen bir su kütlesinde, izleme noktalarının düzenli dağılımına gerek yoktur. Örneğin çok temiz gölde, örnekleme noktasının sayısı çok az olabilir. Fakat, ilgili bölgede deşarj varsa ve sıcak nokta olarak belirlenmişse ya da morfolojik

özelliklerde değişim varsa, izleme noktası sayısı, gerekli incelemeleri yapabilmek için oldukça fazla olmalıdır.

Su kütlesinin genel değerlendirmesi yapılırken, endüstriden gelen noktasal kaynakların olduğu durumlar, özel dikkat gerektirir. Deşarj olan su kütlelerinde izleme yapılırken, örnekleme noktaları, deşarj noktasından sonra akıntı yönünde mansapa doğru seçilmelidir. Akarsu kollarında ise ana kola göre ya da göle göre daha farklı sediman karakterlerine rastlanabilir. Bu sebepten, tam karışımın sağlandığı yerlerden numune alınmasına dikkat edilmelidir.

İnce parçacık oranı daha fazla olan yumuşak sedimanın bulunduğu yerler örnekleme alanı olarak daha çok tercih edilir. Çakıl, kaya, topaklanmış sediman ya da kalın taneli kumların olduğu yerler ise genellikle örnekleme için tercih edilmez. Kural olarak uygun örnekleme için alınan sedimanın en az %5'lik kısmı küçük ve ince parçacıklı (<63µm) olmalıdır.

Sedimanın yer almadığı nehirlerde ise, AKM veya yeni birikmeye başlamış olan sediman da ince parçacıkları toplamak için kullanılabilir. Genel olarak örnekleme alanlarının seçiminde uygulanması gereken kriterler şunlardır;

- Nehirlerde ve geçiş sularında akış rejimleri çok fazla olduğundan, nehir yatağında parçacık birikmesi gözlenmez. İnce taneli sedimanlar genellikle nehir akış hızının düşük olduğu nehrin kenarları, nehirde yer alan oyuklar, haliçler vb. yerlerde birikir.
- Askıda katı dinamiğinin karışık olduğu doğal kıyılarda (örn gelgit olayları, erozyon, çökelmenin yoğun olduğu yerler) örnekleme noktaları gelgit olayından en az etkilenen, tek yönlü akışın olduğu yerler seçilmelidir.
- Göllerde ve rezervuarlarda, en yüksek enerji dağılımı nehrin girişlerine ve kıyılara (dalga hareketi) yakın yerlerde olur. Bu yüzden, bu bölgelerde sediman birikimine fazla rastlanmaz.
- Kıyı sularında, gelgit olayının çok görüldüğü yerler örnekleme için tercih edilmez. Sedimantasyonun olduğu yerler, koy ya da körfez gibi yerler daha çok tercih edilir.

Amaç, kimyasallara bağlı kirlenmenin zamana bağlı değişiminin değerlendirilmesi söz konusu olduğunda, bölgeleri en iyi temsil edecek uygun sayıda noktalar seçilir. Bu noktalar gözetimsel izleme için tercih edilebilen noktalar olmalı, yıllarca kullanılabilinmeli ve bu noktalara erişebilirlik kolay olmalıdır. Ayrıca izleme noktaları ve örnekleme alanları hatasız olarak coğrafi koordinatlarla tanımlanmalıdır. (Referans noktasının da belirtilmesi gerekmektedir.) Son olarak örnekleme alanı birden fazla örneklemeyi sağlayabilecek kadar büyük olmalıdır.

3.4 Sedimanda İzleme Sıklığı

Sedimanın izleme sıklığı yüzey sularına göre daha azdır. Çünkü, sedimentasyon oranı (genellikle 1-10 mm/yıl) az olduğundan dolayı, sedimanda yer alan kirlenmenin konsantrasyon değerindeki değişimler, suya göre oldukça duranıdır. Fakat türbülant akışın çok olduğu bölgelerde, sedimanda kirlenme değerlerinde daha fazla değişkenlikler görünür.

Direktif 2013/39/EU'ya göre ÇKS'lerin uyarlanabilirliği açısından, teknik bilgi ya da uzman görüşü yoksa, izleme sıklığının, minimum yılda bir kez ve trend analizi için de her yıl yılda bir kez olmak üzere üç yıl boyunca olması gerekmektedir.

Su kütlelerinin hidrolojik rejimi ve sedimentasyon hızı da dikkate alınarak, sediman numuneleri, sedimandaki değişimleri de yansıtabilecek sıklıkta toplanmalıdır. Nehirler, rezervuarlar, nehir mansapları, haliçler ve bazen göller, yıl içerisinde hidrodinamik özellikleri çok fazla değişebilir. Ne kadar fazla değişim meydana geleceği tahmin edilir ya da gözlenirse, izleme sıklığı da o oranda artırılır.

Dinamik su kütlelerinde, yılda birkaç kez izleme gerekebilir. Fakat normalizasyon tekniklerinin uygulanması ile sedimanın özelliklerindeki değişimlerin etkisi azaltılabilir. Örneğin, akış rejimlerinin değişmesi ile meydana gelen sedimanın parçacık boyutundaki değişim ya da dağılım normalizasyon teknikleri ile azaltılır.

Örneklemenin akış hızının ve su deşarjlarının en az olduğu dönemlerde örnekleme yapılması önerilir. Akış hızının az olduğu yaz mevsimi örnekleme çalışmaları için uygundur. Ayrıca, kış dönemlerinde biyokarışım oranı az olduğundan, kış dönemleri

de örnekleme için tercih edilir. İzleme programlarının zamanlaması her yıl aynı zamanlarda ve örneklemenin, mümkünse, aynı akış rejiminde yapılması önerilir.

Su akış hızındaki mevsimsel değişimlerden dolayı, birikim hızının arttığı ve sediman miktarının değişim gösterdiği, taşkın, kar erimeleri gibi olayların olduğu bölgelere dikkat edilmelidir. Taşkın sırasında ya da taşkından hemen sonra örnekleme çalışması yapılmamalıdır.

Yıl boyunca, sıcak noktalardaki izleme noktalarındaki sedimanın kirlilik konsantrasyonunda çok fazla değişimler gözlemlendiyse ya da bekleniyorsa, izleme sıklığı arttırılmalıdır.

Akış hızından dolayı sedimanın tamamında kum, çamur yüzdesi gibi fiziksel değişimler meydana geldiğinde, sedimanda izleme yapılırken dikkat edilmelidir. Böyle durumlarda sedimanın tamamı ele alındığında kirlilik konsantrasyonlarında değişimler meydana gelir. Ayrıca, sedimanda kirlilik yükünün artmasına sebep olan herbisit kullanılan dönemler dikkate alınmalıdır. Normalizasyon metotları ile sedimandaki fiziksel değişimlerin etkilerini azaltmak mümkündür. Herbisitler için ise izleme sıklıkları arttırılmalıdır.

İzlenen parametrelerin sonuçları, kalite hedeflerinin çok altında olduğu durumlarda izleme sıklıkları azaltılabilir. Aynı durum, sediman kalitesinde önemli düşüş gözlemlenmediği ya da beklenmediği durumlarda da uygulanabilir.

Sediman kalitesinin trendini belirlemek için yapılan izlemelerde, istatistiksel analizler için çok fazla veriye ihtiyaç vardır. SÇD'nin raporlama döngüsünü 6 yılda bir olduğu halde, önerilen yaklaşım, SÇD'nin ilk döngüsü için ve daha doğru istatistiksel sonuçlar çıkarıp trend analizi yapabilmek için, her yıl izlemenin yapılıp, gerekirse ve uygun görülürse sonraki yıllar izleme sıklığının azaltılması daha uygundur. 12 ya da 18 yıl sonra bile trend analizi için ilk 6 yılda elde edilen veriler kullanılmaya devam edilecektir. Kısacası, SÇD'nin ilk döngüsü (6 yıl) için yılda en az 1 kez sedimanda izleme yapılmalıdır.

Trend analizi için askıda katı maddelerin örnekleme sıklığı yılda en az dört kez yapılmalıdır. Yılın ortası trendi izlemek için daha çok tercih edilir, çünkü yılın bu

zamanlarda yapılan izlemelerde daha az hatalı sonuçlar elde edilir. Çünkü bu dönemlerde yapılan çalışmalarda, yüksek su seviyesinin olduğu zamanlarda izleme çalışmalarının yapılması engellenmiş olur. [6]

4. SEDİMANDAN NUMUNE ALINMASI

Sedimanandan numune alınmasına dair ISO 5667 serileri belirleri standartlar sunmaktadır. Sedimandan numune alınması ile ilgili standartlar aşağıda yer almaktadır.

- ISO 5667-12 Dip Sedimentlerinden Alma Kılavuzu
- ISO 5667-17 Askıdaki Çökeltilerden Numune Alma Kılavuzu'dur.
- ISO 5667-19 Deniz Çökeltilerinden Numuna Alma Kılavuzu

Su Çerçeve Direktifi'nin kılavuz no 25'e göre de sedimandan numune alınması ISO 5667 standartlarına göre olmalıdır. Fakat, her ne kadar bu ilgili dökümanlarda çeşitli örnekleme standartları yer alsada, en doğru prosedür/ekipman her zaman için örnekleme yerindeki koşullara bağlı olarak değişebilmektedir. Örnekleme yerleri birbirinden oldukça farklı olduğu durumlarda, örnekleme yapacak personelin uygun prosedür ve ekipmanı seçebilmek için yeterli bilgi birikimi ve tecrübe sahibi olması gerekmektedir. Ayrıca, lojistik gereksinimlere ve suyun derinliğine göre de örneklemenin teknik yöntemleri değişmektedir. Örnek alınacak sedimana fiziksel olarak hiçbir müdahale de bulunulmamış olmasına dikkat edilmelidir.

Örnek alınırken, toplanan sedimanın rengi, homojenliği (tabakalaşma olup olmadığı), herhangi bir canlının varlığı (biyokarışımının göstergesi), yüzey yapısı, koku ya da herhangi bir kirlenmenin olup olmadığı (yağ gibi) bilgilerini içeren bir rapor tutulmalıdır.

Örnekleme sırasında, eleme, homojenleştirme, dondurarak kurutma vb ön işlemlerde ve numunenin saklanması sırasında, numunede kirlenmenin olmadığına emin olunmalıdır. Ayrıca, oksidasyon, fotodegradasyon sırasında başka kaynaklardan gelen kirletici miktarları minimuma indirilmelidir.

4.1 Sediman Örnekleme Derinliği

Sediman izlemesi genellikle sedimanın en üst katmanından alınan örnekle yapılır, çünkü bu katman gerçek biriken madde miktarını ve kirliliğin gerçek durumunu en

iyi temsil eder. Ayrıca ekosistemin korunması SÇD'nin en temel amacıdır ve sedimanın en üst katmanları bentik organizmalar için habitat sağlar. Sedimanın 5-10 cm'lik kısmı sedimantasyon ile çökelen maddelerin bulunduğu, biyokarşımın meydana geldiği katmandır. Sediman ve AKM, yemek için kaynak olmakla birlikte resüspansiyon ile de sulara dinamik etkileşim sağlar.

Su kütlesindeki sedimanın örnekleme derinliğinin doğru seçilebilmesi için gereken en önemli kriter örnekleme alanındaki birikim hızıdır. Teorik olarak, sediman üzerindeki birikim hızı ne kadar yavaş olursa, sediman üzerinden alınacak tabakanın kalınlığı da o kadar ince olmalıdır. Sabit sedimantasyon hızının olduğu ve bozulmamış sedimanlarda (oligotrofik göller gibi), sedimanın en üst tabakasından ve ince tabaka halinde örnekleme yapılabilir. Çünkü bu tabaka en son meydana gelen birikimleri içerir.(0.5-1 cm derinliğinde)

Pratikte, biyokarşımın ve fiziksel bozulmaların önemli olmadığı durumlar haricinde, örnekleme yapılırken sedimanın bozulmamış kısmından numune alınmasına dikkat edilmelidir. Genel olarak, birikim hızına bağlı olarak sedimanın en üst katmanından 1 ile 5 cm arası derinlikten örnekleme yapılması önerilir. Her bir izleme noktası için örnekleme derinliği belirlenmelidir. Sedimanda çok fazla bozulma olduğu ve nehir akış hızının yüksek olduğu bölgelerde örnekleme derinliği 5 cm'den daha fazla olabilir. Tekrarlanan numune alımlarında ve yıllarca yapılacak örneklemelemlerde, karşılaştırmaların yapılabilmesi için örnekleme derinliğinin sabit olmasına dikkat edilmelidir.

Sedimanın iç kısımlarından örnekleme yapılması istendiği zaman, belirli aralıklarla olacak şekilde çeşitli örnekleme derinlikleri seçilmelidir. [10]

4.2 Alınacak Örneğin Hacmi

Örnekleme sırasında alınması gerekerek numunenin hacmi genellikle;

- Tahmin edilen tehlikeli maddelerin miktarına (mikro kirleticiler için örnek hacmi iz elementler için olandan daha fazla olmalıdır.)
- Kirleticileri biriktiren sedimandaki ince parçacıkların oranına

- Örnek üzerinde yapılacak analiz sayısına (nütrientler, iz metaller, organik mikro kirleticiler, ko-faktörler gibi)
- Her bir analiz için kaç tane tekrar yapılacağına,

bağlıdır.

Yüzey sediman örnekleme için, örnekleme tekrarlanması, numune hacmini arttırabilir. Fakat dikey olarak yapılan örnekleme, sedimanın dilim hacimleri belirli sınırdadır. Oyma bıçağı ile yapılan örnekleme, numune hacmi oldukça düşüktür. Su Çerçeve Direktifi Kılavuz Doküman No 25'te Çizelge 4.1'de yer alan numune hacimleri önerilmektedir.

Çizelge 4.1 Önerilen sediman numune hacimleri

Analiz Tipi	Hacim
İz Elementler	50 ml
Organik mikro kirleticiler	200 ml

Çizelge 4.1'deki miktarlar ise şartlara göre değişim göstermektedir. Bunlar sadece önerilen hacimlerdir, numune alınırken sedimanın gözenekli yapısı da mutlaka dikkate alınmalıdır. Örneğin, kum tortularının çok fazla olduğu sediman analiz edilecekse, gerekli analizler için yeterli miktarda ince sediman için örnekleme hacminin yüksek olması gerekir.

4.3 Numune Alma Ekipmanları

Cam kapların iç yüzeylerinin görünür olması ve mikrobiyolojik numune alma çalışmalarında plastik malzemedeki daha kolay sterilize edilmesi gibi avantajları olmasına rağmen numune alma çalışmaları için cam kaplarla birlikte polietilen, polipropilen, polikarbonat kaplar da kullanılmaktadır.

Cam kapların bileşiminde sodyum, potasyum, bor ve silisyum bulunduğu için bu elementleri içeren numuneler ile iz metal içeren numunelerin alınmasında cam kap

kullanılması yerine polietilen kaplar tercih edilmelidir. Organik bileşenlerin tayininde ise cam kaplar kullanılmalıdır. Ön deneyler yalnızca izin verilebilir seviyede bulaşmayı gösterdiğinde bu kaplar kullanılmalıdır.

Numune kaplarının temizlenmesi ile ilgili kurallar TS 5106 ISO 5667-3'e göre yapılmalıdır. Her durumlarda uyulması gereken hususlarla ilgili olarak numuneyi alan laboratuvarla görüşülmelidir.

4.3.1 Ekipman Çeşitleri

Sediman örneklemelelerinde çoğu zaman kepçe ile tüp şeklinde numune alıcılarının kullanıldığı numune alma sistemleri kullanılmasına rağmen bazı sığ sularda kaşıkla ya da oyma bıçağı ile de sedimanın yüzeylerinden numune alınması mümkündür.

Numunenin alınması için seçilecek cihazda öncelikle numuneyi alacak personelin güvenliği düşünülmelidir. Sonrasında örneklemenin yapılacağı alana olan ulaşılabilirlik değerlendirilmelidir.

Kepçe ve tüp şeklindeki numune alıcılarının, değişik koşullar için tasarlanmış, çeşitleri mevcuttur. Genel olarak bu cihazların pratikte kullanımı;

- Suyun derinliğine,
- Numunenin hacmine,
- Sedimanın cinsine,
- Üretim malzemesine,
- Kullanım kolaylığına
- Yüzeyden mi, dipten mi numune alınacağına göre değişir.

Çizelge 4.2'de su derinliğine ve numunenin hacmine göre ekipman tavsiyelerinde bulunulmuştur. Küçük kepçeler ve tüp şeklindeki numune alıcılar, genellikle 250 ml içindir. Çizelge 4.3'te ise sediman tipine göre tavsiye edilen numune alma cihazları gösterilmektedir.

Çizelge 4.2: Sedimanların Yüzeyinden Numune Alınması için önerilen cihazlar [11]

Su Derinliği	Kepçe Sistemi	Elle çalıştırılan numune alma sistemi	Düşürülerek çalışan sistem	Kutu karot sistemi
0-3 m	X	X	-	-
3-25 m	X	-	X	X
>25 m	X	-	X	X
Örnek Hacmi				
<1-2 dm ³	X	X	X	X
>2 dm ³	X	-	-	X

Çizelge 4.3: Sediman Tipi ve Tavsiye Edilen Numune Alıcı [11]

Sediman Tipi	Numune Alıcı
Çakıl	Kepçe sistemleri; iri partiküller daha ağır kepçeleri gerektirebilir.
Kum	Hem kepçe hem de karot numune alma sistemleri kullanılabilir. Bir kum yatağı çok sert olabilir ve bu, hafif kepçeler ve elle çalışan karot numune sistemleri ile bu alanlardan numune almayı zorlaştırır. Böyle durumlarda büyük kütleli kepçeler ile ağır ve mekanik karot numune alıcıları gerekebilir.
Kil	Karot numune alıcısını gerektirebilir. Çünkü kepçeler kil tabakasına kolayca giremez.
Turba	Numune almak için zor bir ortamdır, elle çalışan karot numune alma sistemleri, veya özel bir turba burgusu kullanmak gerebilir.
Yığınlaşmış dip sedimanı	Hem kepçe hem de karot numune alma sistemleri kullanılabilir. Kepçe kullanılırsa numune alınan yere dalma derinliğini tayin etmek mümkün değildir.
Yığınlaşmamış	Kepçe sistemleri yumuşak tabaka boyunca battığından uygun

dip sedimanı	değildir. Karot numune alma sistemleri daha iyidir fakat, bir çerçeve oldukça derinde kullanıldığı zaman yumuşak sediment tabakası boyunca çerçevenin batmasını önlemek için tedbir alınmalıdır. Bunu önlemek için çerçevenin ayaklarına büyük plakalar takarak daha fazla destek verilebilir. Düşerek çalışan numune alıcılar bu yatak tipi için uygun değildir.
--------------	---

Kum: 0.06-2.0 mm çapa sahip parçacıklardır. Parmaklar arasında ovuşturulduğunda bozulmaz. Yapışkan değildir.

Kil: Parçacık boyutu 0.004 mm'den daha küçük çapa sahiptir. Killi toprak yoğun ve yapışkandır.

Turba: Bitkilerin ve hayvansal atıkların ve yosunlar ve bataklık sazlarının su dibine çökerek, su altında hava ile ilişkisi kesilmiş bir ortamda yıllarca çürüyüp birikmesinden oluşan malzemedir.[12]

Sedimanın derinlerinden numune almak, geçmişteki kontaminasyon değerleri hakkında bilgi verir. Özellikle sediman üzerinde birikimin çok olduğu, biyokarışım ve fiziksel bozulmaların az olduğu bölgelerde, bu yaklaşım iyi sonuçlar ortaya çıkarabilmektedir. Karot sistemleri kullanılarak en diplerden numune alınabilir.

4.3.1.1 Kepçe Sistemleri

Kullanılan örnekleme sistemi sediman yüzeyinden uygun derinliğe inebilecek, yapılacak analizler için yeterli hacimde numune alabilecek olmalıdır. Sedimanda yatay olarak profil elde edilmek istenilirse tercih edilir.

Kepçe sistemleri kil ve/veya kum ve çakıl içeren sediment yataklarından numune almak için uygundur. Turba, kil veya akıntılı alanlardaki çakıl yataklarından numune almak için uygunse değildir. En yaygın kullanılan kepçe sistemi Van Veenhapper olarak da bilinen makaslı kepçedir. Bu örnekleme sistemi sayesinde istenilen derinlikten numune alınabilir, sistem hem sığ hem de derin sularda ve yavaş ve hızlı akıntının olduğu alanlarda kullanılabilir.

Çok sayıda çeşitleri vardır. Şekil 4.1'de yüzey alanı yaklaşık 250 cm² olan, elle çalışan, yaklaşık 5 kg'lık küçük kepçe sistemine örnek yer almaktadır. Şekil 4.2'de ise daha fazla numune hacmi gerektiği durumlarda kullanılan ve vinç yardımı ile çalışan büyük kepçe sistemi yer almaktadır.



Şekil 4.1 Van Veenhapper [13]



Şekil 4.2 Vinç yardımı ile çalışan kepçe[14]

Sistem, numune alırken kapanan üst kısmı açık, ayrı menteşeleri olan iki haznedenden oluşur. Kepçe ağız açık ve kilitli halde suya bırakılır. Kepçe indirilirken, suyun dip kısmına yaklaşıldığı zaman indirme hızı azaltılır. Dip yüzeye yaklaştıkça, hızın azaltılması önemlidir çünkü hızlı indirildiği zaman dalga oluşabilir, bu dalga da sediman yüzeyindeki ince parçacıkları savurabilir. Sediman yatağına ulaştığı zaman haznelerin kapatılabilmesi için genellikle yerçekimi etkisinde kilit serbest bırakılır. Bu işlemle sediman yüzeyinden numune alınır. Kepçelerin sedimanın iç kısmına girdiğinden emin olmak ve yüzey katında bir kaybın önüne geçmek için, kepçe geriye yavaş çekilmelidir. Kepçe geri çekilirken numune kovalarda toplanır ve bu esnada kendi kendine kapanır. Küçük modeller bir vince gerek duyulmadan elle de çalıştırılabilir. Kepçe sudan çıkarıldıktan sonra, temiz bir tepsinin üzerine koyulmalıdır. Kepçeler açılmadan önce, mümkünse, sediman içerisindeki su çekilmelidir. Bu çekilme işlemi yapılırken, sedimanın küçük partiküllerinin de su ile birlikte gelmediğinden emin olunmalıdır. Sonrasında kepçe sistemi açılıp, numune temiz bir tepsi üzerine dökülmelidir. Kepçe fırçalanarak veya yüksek basınçlı su ile temizlendikten sonra bir sonraki numune alma işlemi için hazırlanabilir.

Makas kepçe kullanılarak örnekleme yapmanın olumsuz tarafları da bulunmaktadır.

- Makas kepçe ile alınan bir numune genelde bozular.
- İnce kısımlarının yıkanıp uzaklaştırılması ile hata artar.
- Herhangi bir aletin batma derinliği yatağın yapısına bağlı olduğu için batma derinliği kepçe ile örnekleme yapıldığında bilinmez. Örneğin, kepçe ince bir

kil tabakasında batabildiğinden, taban sedimanının hangi derinliğinden numune alındığı bilinmez.

- Çok yumuşak sedimanlarda ise kepçe çok derinlere batabilir, bu sebepten dolayı sedimanın hedeflenen üst yüzeyinden yeterli miktarda numune alınamaz.
- Sert yüzeylerden yeteri miktarda tortu toplanamaz.
- Taşlar kepçelerin arasına girip, kapanmasını önleyebilir.

Kepçenin yapı malzemesi olarak da genellikle paslanmaz çelik kullanılır. Böylelikle, numuneye nikel ve krom karışımı en aza indirgenmiş olur. Bazen çelik kaplama olan kepçeler de kullanılır. Fakat böyle durumlarda pas ve boya gibi kirlilik yüklerinin, özellikle iz metaller analizi yapılırken, numuneye karışmadığından emin olunmalıdır.

4.3.1.2 Tüp Şeklinde Numune Alma Sistemleri

Sediman tipinden dolayı kepçe sisteminin kullanılmadığı durumlarda ya da sedimanın dikey profilinin incelenmesi istendiğinde tüp şeklindeki numune alma sistemleri kullanılır. Bu sistemlere karot sistemleri adı da verilir.

Karot sistemleri aşağıdaki durumlar için kullanılır;

- Sedimanın derinliklerindeki kontaminasyonun karakterizasyonu gerektiği zaman,
- Sedimanda dikey olarak, kontaminasyon değişiminin geçmişe yönelik profil değişimi istendiği zaman,

Bir kepçe sistemi kullanılmadığı zaman numune alma cihazının seçimi için aşağıdaki şartların karşılanması gerekebilir:

- Tabaka seçimine imkan vermesi
- İstenilen su derinliğinden numune almaya imkan vermesi.

Tüp şeklinde numune alma sistemleri, sedimanın içine dolduğu bir boş tüpü itme prensibine dayanır. Böylece sediman tüpün içine dolar. Tüpün yatağın dışına

çıkarılması ile numune elde edilir. Bu numune alma prensibi farklı şekillerde kullanılır.

Tüp şeklinde numune alıcılar ile alınan numunelerde kepçe sistemine kıyasla çok daha az bozulma olur. Ayrıca bu sistemler sediman tabakasını tanımlamak için de kullanılabilir.

Tüp şeklinde numune alma sistemleri, kumlu yataklarda uygun olabilir. Ayrıca, kil çeşitleri ve yumuşak turba maddeleri için de tüp şeklinde numune alıcıların kullanıldığı numune alma sistemleri uygundur. İri taneli sedimanların bulunduğu yerlerden de örnekleme yapmak için de özel tipleri bulunmaktadır.

Yalnız tüp şeklinde numune alıcıların kullanıldığı sistemlerde “tıkanma” durumu meydana gelebilir. Tıkanmanın miktarı; tüpün çapı, yatağın bileşimi ve girme hızı gibi bazı değişkenlere bağlıdır. Her alanın farklı olmasından dolayı bu olayın tekrarlanma zamanını tahmin etmek zordur.

Numune alma esnasında tüpün çevresindeki hareket azlığı ve tüpün merkezindeki sıkışmayı gösteren tabakadaki bozulmaların gözlenmesi ile bilgi edinilebilir. Genelde, tabandan yukarı doğru içbükey bir görünüm meydana gelir. Bu oluşumun sonuçları, oluşumun sebeplerine ve numunenin tüpte kalma süresine göre değişir. Tabakalama çalışmaları bu olay tarafından hızla engellenebilir. Farklı teknikler örneğin daha geniş çapı olan bir numune tüpü kullanarak bu problem çözülür. İçi yağlanmış numune tüpünün kullanılması sadece bunu izleyen deneyi yapacak olan laboratuvarın uygun bulunduğu durumlarda uygulanır.

Alınan numune, bir kaşıkla veya sediment yeterince katıysa bir spatül ile kolayca alınabilir. Numune alımında kimyasal analizleri etkilemeyecek malzemedan yapılmış tüp şeklinde numune alma cihazları kullanılmalıdır.

4.3.1.3 Elle Çalıştırılan Numune Cihazı

Çakıllı sedimanlarda elle çalıştırılan numune sistemi uygun olmaktadır. Genellikle yüzey sedimanların örneklenmesinde kullanılan yöntemdir. Kıyıda 4 m'den daha uzakta çubuklar kullanarak çalışıldığı zaman alınan numuneler uygun olmayabilir. Genellikle kısa ve 8 cm çapında plastik tüpler kullanılır. Bu cihazda tüp, çubuklar

vasıtasıyla sediment yatağının içine elle itilir. Eğer gerekliyse, üst kısımdaki hava dışarıdaki su ile değiştirilir, kauçuk tıpa takılır ve numune alınır. Temiz bir kap numune alındıktan sonra hemen altına yerleştirilir, numunedeki su alınır ve üst kısımdaki 5 cm'de yer alan sediman toplanır. Sedimanı dışarı çıkarmak için piston kullanılabilir. Elle çalıştırılan numune cihazları ile akış hızına bağlı olarak en fazla 3 m derinlikteki sularda örnekleme yapılabilir ve yatak maddesinin yapısına bağlı olarak girme miktarı genelde en fazla 2 m'dir. Elle çalıştırılan numune cihazının çeşitli örnekleri vardır. Bunlardan en çok kullanılanları;

- Pistonlu tüp sistemi
- Beeker Numune Alıcısı

4.3.1.3.1 Piston Tüp Sistemi

Paslanmaz çelikten veya şeffaf plastikten yapılmış pistonlu tüp sediment yatağına itilir. Tüp yatağına yerleştirilirken aynı anda sedimentin tüpün içine girmesini sağlamak üzere piston çekilir. Pistonun çekilmesi ile emme gübü oluşur, böylelikle sediman tübün içine dolar. Genelde, haznenin dolmasından dolayı numuneler sıkışabilir. Uzun çubukların kullanımı 3 m'ye kadar derinlikteki suda kıyıda uygun çalışmaya imkan verir. Ayrıca derinliği en çok 3 m olan sularda demirlemiş gemilerden de numuneler alınabilir Piston tüp sistemi için örnek Şekil 4.3'te verilmektedir. Bu sistem çoğu sediman tipinde kullanılabilir. Ayrıca piston karot sisteminin 20 m göllerde kullanılması için özel modelleri de vardır.



Şekil 4.3 Elle çalıştırılan numune alma cihazları [15]

4.3.1.3.2 Beeker Numune Alıcısı

Numune tüpü, numune tüpü taşıyıcısı ve kesici baş arasında kelepçeyle bağlanır. Numune alma noktasındaki su derinliği belirlenir ve yeterli sayıda uzun çubuk karot tüpüne bağlanır. Kesici baştaki lastik tıkaç kesici başın içindeki yuvasına girer. Karot tüpü hemen hemen sedimentin üstüne kadar indirilir. Tüp sediment yatağına itildiği zaman tüpün içindeki basıncın azaltılması için karotdaki piston ayarlanır. Böylece numune tüpün içine kolayca girebilir.

Tüp istenen derinliğe ulaştığı zaman kesici baştaki lastik tıkaç çekilerek kesici baştaki yuvasına yerleşmesi sağlanır. Karot tüpü sedimentin hemen hemen üstüne indirilir. Karot tüpündeki tüp yatağına girecek şekilde piston ayarlanır. Tüpteki basınç düşürülür. Bu durumda numune tüpe kolayca girer.

Tüp uygun derinliğe ulaştığında kesici baştaki lastik tıkaç tüpün ağzını kapatacak şekilde şişirilir. Beeker numune alıcısı çekilir ve numune tüpü uzaklaştırılır. Alt kısmı bir tıkaçla kapatılır. Üst kısmı ise pistonla kapatılır. Numune artık taşıma ve diğer işlemler için hazırdır. Uzun çubuklu beeker numune alıcısı için örnek Şekil 4.4'te verilmektedir.



Şekil 4.4 Uzun Çubuklu Beeker Numune Alıcısı [16]

4.3.1.4 Düşürülerek Çalışan Karot Numune Alıcı (Gravity Corer)

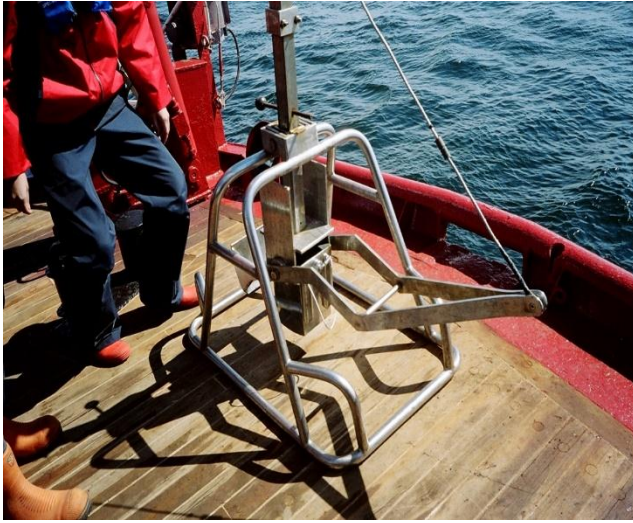
Düşürülerek çalışan karot numune alıcılarının çalışma prensibi ile elle çalışan karot sistemleri benzerdir, fakat düşürülerek çalışan karot numune alıcıları daha derin sulardan örnekleme yapmak için kullanılır. Bottan serbestçe düşebilecek ve sedimana girebilecek şekilde ağırlıklı bir taşıyıcıya karot tüpü monte edilir. Bu ağırlık sayesinde karot tüpü sediman içerisine itilir. Genellikle numune alma sırasında numunenin dökülmesini engellemek için tüpün üst kısmında vana bulunur, Metot hızlı ve etkili olduğundan botun sabit kalmasına gerek yoktur. Fakat kullanılan ağırlık sebebiyle, çoğunlukla vinç gerekmektedir. Karot uzunlupu belirli olduğundan, örnek profilleri belirli ölçüde belirlenir. Yığınlaşmamış sedimanlarda bu metodun kullanımı uygun değildir. Düşürülerek çalışan numune alıcısına örnek Şekil 8’de verilmektedir. Şekil 4.5’te düşürülerek çalışan numune alma cihazı için örnek verilmektedir.



Şekil 4.5 Düşürülerek Çalışan Numune Alma Cihazı [17]

4.3.1.5 Kutu Karot Sistemi (*ing box corer*)

Sediman-su arayüzünün altında ya da üstünde detaylı inceleme yapılmak istendiği zaman bu sistem kullanılır. Bu sistem, 15-20 cm boyutlarında dörtgen ve 15-60 cm derinliğinde kutu şeklinde karottan oluşur. (Şekil 4.6)



Şekil 4.6 Kutu Karot Sistemleri [18]

Bu sistemin avantajı, sedimanın yüzeyine ve faunaya zarar vermez. Sistem ağır ve çoğunlukla gemilerden çalıştırıldığı için derinliği 3 m'den fazla olan sularda da kullanılabilir. Genellikle karot tüpünün boyutu en fazla 1 m'dir, bu sebepten dolayı derin profile sahip örnekler için kullanımı sınırlıdır. Sistemin operasyonu için uzman personel gereklidir.

Genellikle izleme noktası başına bir tüp numune alınır. Tp içerisinde sediman katmanları arasında kronoloji vardır. Tekrarlanan numuneler, birbirine yakın toplanmış olsa bile, bazen sedimantasyon geçmişi ve sediman derinlikleri birbirinden farklı olabilir. Bu sebepten dolayı, multi-karot sistemi (tüplerin paralel ve aradaki mesafenin çok az olduğu (şekil 4.7) kullanılmadığı sürece tekrarlanan numunelerin birleştirilerek alınması önerilmez.



şekil 4.7 Multi-karot sistemi [19]

Ayrıca, bu sistemin içerisine 5 cm çapında tüpler yerleştirilerek, alt örnekleme de yapılabilir. Alt rnekleme yapılırken, kenar etkilerini azaltmak için malzeme karotun tam ortasından alınmalıdır. Alt rnekleme dağılımı yüzeye yakın yerler olmalıdır. Sedimanın st kısmı 3-6 dilime dilimlenmiş olmalıdır (1-3 cm kalınlığında) ve alt kısmından da örnek referans için toplanmalıdır.

4.4 İzleme Noktasından Alınacak Yinelenen Numune Sayısının Belirlenmesi

Analitik verilerde meydana gelen değişikliklerin etkisini görmek için bir izleme noktasından birden fazla numune alınması gerekmektedir. Her bir izleme noktasından alınan örnek sayısının (birbirinden bağımsız olacak şekilde) 3 ile 5 arasında olmalıdır.

Kalite güvence ve kalite kontrolüne örnekleme sırasında da dikkat edilmelidir, çünkü örnekleme de ölçüm sürecinin bir parçasıdır. Rutin olarak sediman kalitesi izlenmesinde uygulanan izleme prosedürlerinin de validasyonları yapılmalı ve

örnekleme kalitesi kontrol edilmelidir. Validasyon, rutin durumlarda örnekleme kalitesini değerlendirmeyi sağlar. Ayrıca örneklemin ölçüm belirsizliğine (analizler dahil) olan etkisi de validasyon ile değerlendirilir. Validasyon için pilot bölgeden, mümkün olduğu kadar zaman aralığı kısa tutularak aynı izleme noktasından 6 ile 10 kez yinelenen örnekler alınır. Genel olarak, tekrarlanabilirlik bu yöntem ile değerlendirilir. Her bir örnek üzerinde yapılan tekrarlanan analizler ile de analitik yöntem değerlendirilir. Kompozit numune ise, araştırma alanındaki değişimi belirlemeyi engelleyeceği için özellikle pilot bölgelerde tercih edilmez.

Örneklemin kalite gereklilikleri ne olursa olsun, örnekleme prosedüründeki kalite performansı her zaman kontrol altında tutulmalıdır. Kalite performansını aynı seviyede tutmak için, uygulanan prosedürlerin aynı ve validasyonu yapılmış olmalıdır. Örnekleme ise aynı noktalardan yapılmalıdır. Kalite kontrol validasyonda olduğu gibi, örnek sayısı çoğaltılarak ve kalite kontrol grafikleri oluşturularak yapılabilir. Örnekleme kalite kontrolünün sıklığı, örnekleme alanının boyutuna ve planlanan örnekleme sıklığına göre değişkenlik göstermektedir.

4.5 Askıda Katı Maddelerin ve Yeni Çökelmiş Sedimanların Toplanması

Santrifüj pomplar ve çökertme havuzları (Şekil 4.8) ya da uygun tutucularla askıda katı maddeler toplanabilir.



Şekil 4.8 Çökeltme Havuzları [20]

Ayrıca askıda katı maddeler filtrasyon yolu ile de toplanabilir. Fakat filtrasyon yolu ile toplanan numunenin miktarı genellikle az olmaktadır, bu sebepten dolayı özellikle

organik maddelerin analizleri için yeterli miktarda numunenin alınmadığı durumlar olmaktadır.

Santrifüj pompaları ile numune alınması genellikle birkaç saati tutmaktadır, biriktirme havuzlardan ise genellikle aylık ve kompozit numuneler alınır. Aslında sedimentasyon tutucular ya da kutular da, askıdaki ve en son çökülen sedimanı örneklemek için, suda iki ya da dört hafta kalabilir. Bu örnekleme sisteminin avantajı, alınan numunenin en son çökelmiş katmanı temsil etmiş olduğudur. Özellikle yavaş akışın olduğu nehirlerde trend analizi için kullanılabilir.

Çökeltme havuzları, AKM'leri su fazından tam olarak yeteri kadar ayıramaz, çok küçük parçalar tamamen toplanamayabilir. Santrifüj pompalar ile yapılan örnekleme de ise tam tersi durum geçerlidir, AKM'ler sulardan tamamen ayrılabilir, fakat sentrifüj pomplarda da partikül boyutunda değişim meydana gelebilir. Bu gibi özellikler örnekleme metodolojileri seçilirken düşünülmelidir.

4.6 Numunenin Elekten Geçirilmesi

Numune alındıktan hemen sonra, yapraklardan, taş parçalarından ve bentik organizmalardan kurtulmak için 2 mm'lik elekten geçirilerek ön eleme işlemi yapılmalıdır. Eleme işlemi yapılmazsa, numunenin taşınması, saklama, dondurma ya da ultrasonik işlemler sırasında biyotik materyaller bozunabilir ve sedimanla birleşip, sedimanın parçası gibi olabilir. Eğer arazide eleme işlemi yapılamıyorsa, laboratuvarında mutlaka yapılmalıdır. İdeal olarak uygulanan elekler genellikle 63 µm'dir. Fakat bazen daha ince partiküllerin analizlerini yapmak için 20 µm'lik elekler de tercih edilebilir. Böyle durumlarda numunenin 3 kısımda analizi yapılmış olur; 63 µm'den büyük olarak, 63-20 µm arası olanlar ve 20 µm'den küçük olanlar. Şekil 4.9'da sediman için kullanılan elekler yer almaktadır.



Şekil 4.9 Elekler [21]

Eleme işlemi sırasında, su kullanılması gerekiyorsa, sediman su dengesini bozmamak için, ıslak eleme işlemi ortamda bulunan su ile yapılmalıdır. Tuzlu sulardan alınan numunelerin ıslatılması gerektiği zaman mutlaka ortamdaki su ile ıslatılmalıdır, eğer laboratuvarında bu işlemi yapmak gerekiyorsa aynı tuzluluk oranında su hazırlanmalıdır.

Sedimanda yer alan alüvyon gibi ince kum ve kil karışımını ayırmak için 63 μm 'lık gözleri olan elekler kullanılmalıdır. Kil kururken topaklanabileceği için, sediman ıslakken elekten geçirilmelidir. Eğer gerekiyorsa ortamdaki su kullanılarak, sedimanın kuruması engellenmelidir. (Şekil 4.10) Eğer topaklanma meydana gelirse, topakların açılması için 2 saat su ile ıslatılmalıdır.



Şekil 4.10 Sedimanın su ile ıslatılması [22]

Eleme işleminden sonra, tüm suyu uzaklaştırmak için sentrifüj sistemi kullanılabilir.

Elekler genel olarak korozyon önleyici pirinçten yapılmaktadır. Günümüzde, organik analizler için paslanmaz çelik olanları kullanılmaktadır. İz metaller analizleri içinse plastik elekler tavsiye edilmektedir. PVC, naylon, poliester olan kaplar da kullanılabilir.

5 NUMUNENİN TAŞINMASI

Numuneler, numune alma ekipmanında muhafaza kabına aktarılırken, planlanan analize uygunsa, anaerobik şartların devam ettiğinden emin olunmalıdır. Anaerobik şartların devamı temelde kullanılan cihaza bağlı olacaktır. Buna ilave olarak, iz organikler çalışılacaksa, bazı plastik malzemelerin kullanımı alt numune alma esnasında bozucu etki yaratabilir. Benzer şekilde iz metallerle çalışılıyorsa metal spatül kullanmaktan sakınılmalıdır. Numune aktarma malzemesinin tipi ve bileşimi arazi raporunda belirtilmelidir.

Organik analizler için olan numuneler, ağzı geniş amber (Şekil 5.1), alüminyum, politetraloroethilen (PTFE) ya da paslanmaz çelikten yapılmış kaplarda, iz elementler analizi için plastik kaplar ya da cam şişelerde taşınmalıdır. İnorganik bileşikler için polyethylene, teflon ve sert cam kullanılabilir. Metal analizleri için toplanan numuneler ise plastik şişelerde saklanmalıdır. Islak ve kuru sedimanlar polyethylene, polypropylene ya da plastik kaplarda saklanabilir. Biyolojik analizler için toplanmış sediman için ise plastik ya da cam kaplar kullanılmalıdır. Civa analizleri içinse numuneler borosilikat cam ya da kuvars şişelerde saklanmalıdır.



Şekil 5.1 Amber şişe ve cam şişeler

Taşınma sırasında oksidasyonu ve uçucu asitik sulfitin uçmasını engellemek için, örnekleme kapları mümkün oldukça boşluk bırakılmayacak şekilde doldurulmalıdır.

Numuneler 4°C ve altında buzdolabında taşınmalıdır ve mümkün olan en kısa sürede laboratuvara nakledilmelidir. Numuneleri bir aydan fazla muhafaza etmek gerektiğinde, donarken koloidleri etkileyebilen fiziko-kimyasal değişimler gözönünde bulundurularak, bu işlem bir derin dondurucuda yapılmalıdır. Örneğin, özel laboratuvar numune hazırlama teknikleri kullanıldığında su tutma özelliklerinde değişimler olabilir.

Karotların taşınması ise biraz daha zordur, çünkü karotun bütünlüğünün yol boyunca korunması gerekmektedir. Eğer karot, yatay konumda taşınırsa, sediman/su ara yüzeyi karışabilir. Dikey konumda taşınırsa da, yol boyunca oluşan titreşim sedimanı sıkıştırma eğiliminde olacaktır. Mümkünse, karotun içerisindeki numune alt örneklerle ayrılıp, arazide elekten geçirilmelidir. Ayrıca, donmuş karot numunelerinin donu çözülmeden önce tabakalara bölünürse katmandaki değişimlerden kaçınılabılır.

Numunler yaklaşık 1 hafta boyunca 4°C'de saklanabilir, eğer 3 ay boyunca numunelerin muhafaza edilmesi gerekiyorsa, -20°C'ye kadar soğutulup, dondurulmalıdır. Fakat dondurma işlemi sedimanın tane boyutunun dağılımında değişikliklere sebep olabileceği için çok gerekmedikçe numune dondurulmamalıdır.

Uçucu asitik sülfid analizi yapılacak ise, dondurma işleminin uçucu asitik sülfid üzerindeki etkisi önemsiz olduğu halde, sediman 4°C'de muhafaza edilmesi tercih edilir. Uçucu asitik sülfid analizleri için, şayet 4°C'de saklandıysa, numunenin alınması ile analiz arasında iki haftadan daha fazla süre olmamalıdır.

Bütün muhafaza aşamaları ve alandaki sıcaklık bir arazi raporuna kaydedilmelidir. Alandaki fiziksel ve kimyasal parametreler mümkünse numune alındıktan hemen sonra yerinde tayin edilmelidir. Örneğin; pH, redoks potansiyeli gibi parametreler örnekleme sırasında belirlenmelidir.

5.1 Numune Kaplarının Temizlenmesi

Her durum için sediman numunelerinin taşınması için kullanılacak kaplar, öncesinde seyreltilmiş nitrik asit ya da hidroklorik asit ile temizlenmeli ve sonrasında temiz su ile çalkalanması gerekmektedir. Örnekleme işlemleri başlamadan önce de sedimanın koyulacağı kaplar, numune alınmadan önce, sedimanın üzerindeki su ile

çalkalanmalıdır. Organik madde oranı yüksek sedimanlar örneklenecekse, küflenmenin olmaması için, numune alınmadan önce kurutulmalıdır.

Numune kapları, numuneye herhangi bir yabancı maddenin karışmasını engellemek için laboratuvarında uygun bir şekilde temizlenmelidir. Minimum temizleme prosedürü ise numune kaplarının içerisinde sabunlu su ile yıkanıp, sıcak su ve son olarak da iyonize edilmiş ya da saf su ile yıkanmalıdır. İnorganik maddelerin analizi yapılacak ise, numune kapları ya seyreltilmiş nitrik asit solüsyonu ya da solventlerle (metil alkol, diklorometan vb) temizlenip, sonrasında ise saf su ile çalkalanmalıdır. Organik analizler içinse son olarak kaplar kurutulmalıdır. Organik analizler için örneğin boro silicate cam şişelerin 550°C'lik fırınlarda bekletilmesi yeterlidir. İnorganik analizler için alınmış sediman numunelerin bulunduğu teflon ve polyethylene kapların temizlenmesi içinse;

- Kaplar öncelikle HCl reaktifi ile doldurulur,
- Çözelti 1 hafta boyunca oda sıcaklığında ya da 80°C'de (teflon) tutulur,
- 1 hafta sonrasında boşaltılıp, saf su ile çalkalanır,
- Sonrasında nitrik asit reaktifi ile doldurulur,
- Çözelti 1 hafta boyunca oda sıcaklığında ya da 80°C'de (teflon) tutulur,
- 1 hafta sonrasında boşaltılıp, saf su ile çalkalanır,
- Kurutulur ve araziye gönderilir.

Organik analizler için olan sediman numunelerinin bulunduğu kapların temizlenmesi;

- Yüksek basınçlı çeşme suyu ile yıkanır,
- Bir kez Kromik asit (H_2CRO_4) ile yıkanır,
- Sabun ve su ile bir kez yıkanır,
- Organik içermeyen su ile 3 kez çalkalanır,
- Aseton ile 3 kez çalkalanır,
- İki defa hexane ile çalkalanır,
- Kapakları kapatılmadan 360°C'de 6 saat boyunca kurutulur. [23]

5.2 Numunelerin Korunması ve Saklanması

Numune alındıktan sonraki ilk birkaç saat içerisinde örnekte değişimler meydana geleceği için, bu saatler en kritik zamanlardır. Bu sebepten, numunelerin korunması işlemine örnek alınır alınmaz başlanmalıdır. Numunelerin korunması tekniğinin seçimi genel olarak örneğin toplanma sebebine bağlıdır. Genel uygulanacak bir koruma yöntemi yoktur, uygulanacak analize göre farklılık gösterir.

Sıcaklık, numunenin alınmasından son analize kadar geçen süre içerisinde, numuneyi etkileyen en önemli faktörlerin başında gelir. Diğer bir etken ise, laboratuvar ortamındaki havada bulunan kirleticilerin adsorplanmasıdır. Kirleticilerin bozulması ve buharlaşması da birçok hataya sebep olabilir.

Laboratuvarda, elekten geçirilmiş sedimanlar -20°C 'de dondurulup, dondurularak kurutma işlemi yapılabilir.

Hava ile kurutma işlemi yüksek kontaminasyon riski olduğundan sedimanın muhafazası için uygun bir yöntem değildir. Ayrıca örnekleri parçalamak zor olabilir. Bu da sedimanın mineral yapısına zarar verebilir. Eğer dondurularak kurutma işlemi yapılmıyorsa, numuneler $25-30^{\circ}\text{C}$ 'de mümkünse eleme işleminden hemen sonra fırında kurutulabilir. Bu işlem sırasında PAHlar gibi uçucu ya da yarı uçucu bileşiklerin kaybolması söz konusu olabilir. Bu sebepten dolayı kurutma işlemi serin sıcaklıklarda yapılmalıdır ($<30^{\circ}\text{C}$). İnorganik bileşenlerin analizinden önce (metaller gibi), sediman örnekleri 105°C 'de kurutulabilir. (civa hariç, civa için kurutma işlemi $<50^{\circ}\text{C}$ 'de olmalıdır.) [24]

Dondurularak kurutulmuş ya da kuru sediman örnekleri için, döndürülerek sıkıştırılan kapakları olan ağzı geniş şişeler tercih edilmektedir.

Civa analizleri için, numuneler asitle yıkanmış, borosilikat cam ya da kuvars şişelerde saklanmalıdır, çünkü civa plastik kapların duvarlarından dışarıya çıkabilir. Organokalaylar için, numunelerin saklanması tercihen amber şişelerde yapılır fakat, polikarbonat ya da alüminyumdan yapılmış şişeler de uygundur. Dondurulmuş kuru sedimanın, eğer karanlık ve serin yerde tutulursa, analizden önce maksimum bekleme süresi yaklaşık 180 gündür. (civa için 30 gün)

Dondurularak kurutulmuş sedimanın analizden sonra kalan kısmı tekrar orijinal numune kabında saklanmalıdır. Bu kap, neme karşı hava geçirmez kapak ile sıkı kapatılmış olmalıdır.

Çeşitli analizler için minimum numune miktarı ile kapları, saklama tekniği ve süresi Çizelge 5.1’de verilmektedir. Burada verilen miktarlar tavsiye edilen numune başına miktarlar olup, değişim gösterebilmektedir.

Çizelge 5.1 Tavsiye edilen numune miktarı, kap, bekleme süresi [25]

Parametre	Minimum Numune Miktarı (gram, ıslak ağırlık)	Kap	Saklama Tekniği	Saklama Süresi
Parçacık boyutu	100-150	Cam ya da Polietilen	Buzdolabı 4°C	6 Ay
Uçucu Organikler	50	Cam (boşluk bırakmadan)	Buzdolabı 4°C	14 Gün
Yarı uçucu organikler	100	Cam	Dondurucu -18°C	1 Yıl
			Buzdolabı 4°C	14 Gün
Organokalaylar	100	Cam	Dondurucu -18°C	1 Yıl
			Buzdolabı 4°C	14 Gün
Methyl Civa	100	Teflon ya da cam	Dondurucu -18°C	28 Gün
Civa	50	Polietilen, cam, ya da teflon	Dondurucu -18°C	28 Gün
			Buzdolabı 4°C	28 Gün
Metaller	250	Polietilen	Dondurucu -18°C	2 Yıl
			Buzdolabı 4°C	6 Ay

Mikrobiyoloji	100	HDPE (karartılmış)	Buzdolabı	24 Saat
Biyoanaliz	7 lt	Cam ya da polietilen	Buzdolabı (ışıktan korunmalıdır)	2 Hafta

Kumlu Sedimanlar ıslak sedimanlara göre daha çok miktar gerektirir. Eğer kalite kontrol sağlanırsa, numune miktarında değişim olabilir.

Ekstraksiyon işlemi yapılırsa, saklama süreleri uzatılabilir.

Numuneyi dondurmak, civa analizleri için saklama süresini 6 aya kadar uzatabilir.

Sedimanda Arazide numune alınırken mutlaka numune alma tutanağı doldurulmalıdır. Sediman örnekleme çalışmalarında doldurulması gereken numune alma tutanağının bir örneği ise Ek 2’de yer almaktadır.

5.3 Sedimanın Analiz Edilecek Fraksiyonu

Sediman çok küçük kilerden (<2 µm)’den çakıl taşlarına kadar bir çok boyutta parçacığı içinde barındırmaktadır. Bu parçaların üzerleri çoğunlukla kirletici ve bileşiklerin olduğu organik maddelerle kaplıdır. Tane boyutu ne kadar küçük olursa, o kadar yüzey alanı fazla olur, yüzey alanı fazla olduğunda da o kadar çok kirletici için tutunacak alan olmuş olur. Sonuç olarak, çok daha küçük tanelere sahip sedimanlarda daha fazla kirletici barınabilir.

Küçük partikül boyutuna sahip materyaller (inorganik ya da organik) ve beraberindeki kirleticiler, düşük hidrodinamik enerjiye sahip yerlerde birikirler. Yüksek hidrodinamik enerjiye sahip yerlerde, ince partiküller büyük sediman parçaları ile karışır, tane boyutu da büyüyünce kirletici tutma kapasiteleri azalır. Sonuç olarak, tane boyutu, organik madde miktarı ile doğal ve antropojenik birleşiklerin sedimanda dağılımını etkileyen en önemli faktördür. Bu sebepten dolayı, çeşitli tane boyutlarına sahip sedimanlarda kirleticilerin dağılımının karşılaştırılmasının doğru olarak yapılabilmesi için ve tane boyutu etkisini azaltabilmek için, sedimandaki tane boyutunun dağılımının normalize edilmesi gerekmektedir. Böylelikle bölgeler arası kirlilik karşılaştırmaları yapılabilir.

Mekansal kirletici dağılımını görmek için sedimanın tümünü analiz ederken (<2 mm olan kısmını), sonuç haritaları ancak homojen bileşimi olan sedimanlar için (örneğin sedimnın tamamı çamur ya da kum) tam olarak kirlilik dağılımını gösterebilir. Tane boyutunun değişim gösterdiği bölgelerde ise, kirlilik konsantrasyonları küçük

parçacık boyutuna sedimanların dağılımı ile orantılı olacaktır ve anthropogenik kaynaklar gibi diğer kaynaklardan oluşan etkiler ise tane boyutu etkisi ile gizlenmiş olacaktır. Eğer araştırma yapılacak yerdeki numune çoğunlukla küçük tane boyutuna sahipse (>80%), tane boyutunun etkisi ihmal edilebilir.

Trend izlemesi yapıldığı durumlarda da, tane boyutundaki çok fazla değişimler, zamansal değişimlerin etkisinin önüne geçebilir.

Analiz için kullanılacak tane boyutunun seçilmesi, sedimanın ne için analiz yapılacağına da bağlıdır. Ölçüm sonunda, ölçülecek parametrenin miktarının sedimanın tane boyutuna göre değişimi de elde edilebilmelidir.

20 μm 'den daha küçük partikülleri toplamak için eleme işlemi tane boyutundaki değişimleri azaltmaya yardımcı olur. Fakat, çoğu bölgelerde, izleme programlarında kil-ince kum (alüvyon) oranını gösterebileceğinden 63 μm 'den daha küçük tanelerin izlenmesi yaygındır. Sonuç olarak, tane boyutunun etkilerini azaltmak için önerilen prosedür, 63 μm 'dan daha küçük taneleri toplamaktır. Bu tavsiye, eleme işlemini gerektirir ve çevreden numuneye kontaminasyon riskini de artırır.

Bazı su kütlelerinde, nehirlerin mansapı gibi, 20-63 μm tane boyutuna sahip sediman partikülleri ihmal edilemeyebilir. Böyle durumlarda, 63 μm 'den daha küçük eleme yapıldığı halde çeşitli co-faktörler belirlenmesi gerekebilir.

63 μm 'den daha küçük tane boyutlu partiküllerin normalizasyonu için önerilen eleme işlemine alternatif prosedürler, numuneye kontaminasyon riskini azalttığı için önerilebilir. Tuzlu sedimanlarda çevreden gelen kontaminasyonlar biraz daha tolere edilebildiği için, kimyasal maddeler (organik ve inorganikler) 2 mm'den daha küçük tane boyutuna sahip sediman partiküllerinde analiz edilebilir ve 100% 63 μm 'den daha küçük tane boyutuna sahip numunelere normalize edilebilir. Güvenilir sonuçlar elde etmek için, örneğin 63 μm 'e normalize edilecekse, numunenin minimum %10'luk kısmının tane boyutu 63 μm ve aşağısı olmalıdır. Ayrıca, bu alternatif yöntemle, analiz edilecek sedimanın gerçek tane boyutunun dağılımı ölçülmelidir.

6 SEDİMANIN NORMALİZASYONU VE KOFAKTÖRLER

Normalizasyon, sedimandaki kirlilik konsantrasyonundaki dağılımının insan etkilerinden mi kaynaklandığı yoksa doğal olarak (tane boyutundan, organik maddelerden ve toprağın minerallerinden) mı olduğunu ayırt etmek için yapılır. Normalizasyon, tanecik boyutu ve numunelerdeki sediman konsantrasyonunu dikkate alarak veri setleri arasındaki uyumsuzlukları giderir.

İz metaller ve organik kirleticilerin miktarları tanecik boyutu ve organik karbon miktarına göre değişim gösterir. Örneğin, metaller ve organik kirleticiler küçük taneciklere bağlanma kapasitesi büyük topaklanmış olanlara göre daha fazladır. Bu gibi faktörler sedimandaki kirletici konsantrasyonundaki dağılımının değişken ya da daha az çıkmasına sebep olabilir. Sonuç olarak daha iyi bir değerlendirme ve trend analizi yapabilmek için normalizasyonun yapılması gerekmektedir.

6.1 Normalizasyon Prosedürleri

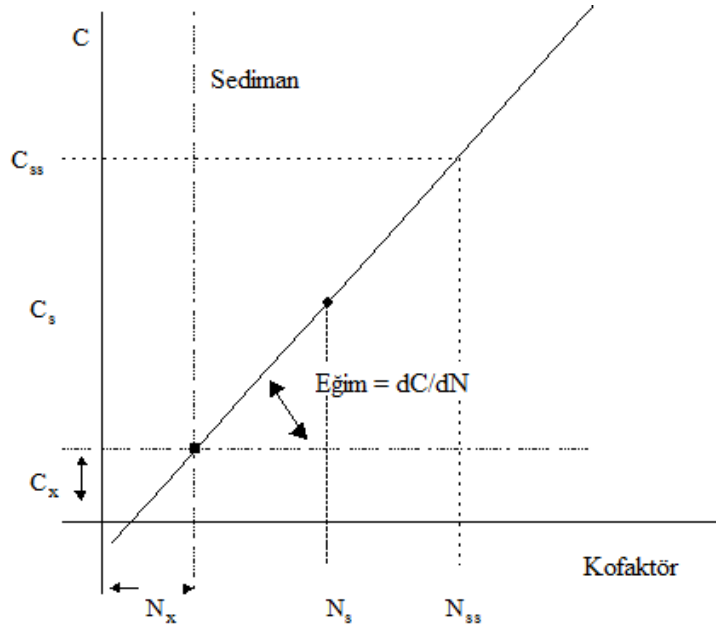
Değişken sediman bileşimlerini düzeltmek için genel olarak iki yaklaşım uygulanır;

6.1.1 Fiziksel Normalizasyon

Alınan numunenin tanecik boyutlarına göre eleme işlemi uygulanarak ayrılmasıdır. Örneğin tanecik boyutu $<20 \mu\text{m}$, $<63 \mu\text{m}$ şeklinde numuneyi ayırmak, tanecik boyutundan kaynaklanan kirlilik konsantrasyonundaki değişimlerin azalmasını sağlar. Çünkü eleme işlemi ile insani faaliyetler sonucu oluşan kirliliklerin yer almadığı büyük parçacıklar ayrılmış olacaktır. Küçük tanecik boyutlarında yapılan analizler sonuçları da karşılaştırılabilir olacaktır. Bu yöntem hem metaller hem de organik kirleticilere uygulanabilir. Fakat bu yöntemle sadece fiziksel etkilerden kaynaklanan değişimler azaltılmış olacaktır için, bu işlem sonrasında sedimanın jeokimyasal yapısından kaynaklanan etkilerin azaltılması için kofaktörler kullanılarak da düzeltme yapılması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı, eleme işlemi normalizasyon için ilk aşama olarak düşünülebilir ve sonrasında kofaktörler kullanılarak düzeltme işlemi yapılmalıdır.

6.1.2 Kofaktörler Kullanılarak Yapılan Normalizasyon

Sediman analizleri sonrası elde edilen veriler raporlanırken, eleme işleminden sonra kalan sedimanın bileşimindeki jeokimyasal bazlı farklılıklardan oluşan hataların düzeltilmesi için kofaktörler kullanılarak normalizasyon yapılmalıdır. Ayrıca, ham veri kirleticinin miktarı/sediman miktarı şeklinde raporlanacağı için, kofaktörlerle birlikte normalizasyon gereklidir. Normalizasyon, kirliliğin, bağlanma kapasitesi yüksek olan sediman bileşenin arasındaki ilişkinin belirlenmesi ile yapılır. Örneğin sedimanın bağlama kapasitesinin tanecik boyutu ile arasındaki ilişki kullanılır. Kirlilik miktarının tanecik boyutuna göre hesaplanır. ($<2 \mu\text{m}$, $<20 \mu\text{m}$ ya da $<63 \mu\text{m}$ gibi) Sonrasında da kofaktörelere göre doğrusal interpolasyon ile kirlilik miktarının normalizasyonu yapılır. Şekil 6.1'de grafiksel olarak normalizasyon gösterilmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere, kirlilik miktarının kofaktöre göre grafiği çıkartılıp, elde edilen doğrusal çizgiden eğim hesaplanıp, interpolasyon ile normalizasyon işlemi yapılabilir. [26]



Şekil 6.1 Kirletici ile kofaktör arasındaki ilişki [26]

6.1.2.1 İz Elementlerin Normalizasyonu

Elenmiş küçük tane boyutuna sahip iz elementlerin analizi için normalizasyon, alüminyum ya da lityum (ya da ilgili kısımda hangi element zenginse) kofaktör

olarak kullanılarak yapılır. Çünkü her iki metal de, sedimanda meydana gelen diyajenetikten (sedimanın yapısında meydana gelen fiziksel, kimyasal ya da biyolojik değişimler. Örn, sedimanı meydana getiren taneciklerin mineral yapısındaki değişimler. Hava koşulları ile meydana gelen yüzeysel değişimler buna dahil değildir.) ya da güçlü redoks tepkimelerinin etkilerinden etkilenmezler. Örneğin kil minarelleri Alüminyum (Al) ve Lityum (Li) bakımından zengindir, kum ise değildir. Volkanik kayaların buzul aşındırma sonucu oluşan sedimanda Al miktarı yüksek olduğu için, kofaktör olarak Al kullanmak bu gibi durumlarda yanlış sonuçlar verebilir. Bu sebeple, genellikle Li ile yapılan normalizasyonlarda Al'a göre daha doğru sonuçlar elde edilir.

İz element için, kofaktör de dahil olmak üzere sedimanın tamamı analiz edilir. Tanecik boyutu dağılımını temsil eden kofaktöre göre iz metal konsantrasyonu normalize edilir. (numunedeki normalize edilen miktar – saf kumdaki normalize miktarı ya da $>63 \mu\text{m}$ 'deki kısımdaki normalize miktarı) Böyle durumlarda, Al ya da Li tanecik boyutunu temsil etmek için kullanılır. Fakat, kumlu kısımda Al miktarı bölgeden bölgeye farklılık gösterdiği için, bu metot kullanılmadan önce Al ile tanecik boyutu arasında istatistiksel olarak anlamlı ilişki kurulmalıdır.

6.1.2.2 Toplam Organik Karbonun Normalizasyonu

Sedimandaki organik bileşiklerin analizi için, en yaygın kullanılan normalizasyon metodu, toplam organik karbon (TOK) kullanılarak yapılanıdır. Kil ve ince kum(örn alüvyon) mineralleri organik maddeler ile kaplıdır, iri olan parçacıklar ise, daha az yüzey alanına sahip olduğundan, nispeten daha az miktarda TOK içerirler. Bu sebeple, en çok kullanılan normalize değeri organik bileşiğin TOK'a oranıdır. Fakat, numunedeki organik madde her zaman için tam olarak tanımlanmamış olabilir ve söz konusu organik madde değişik özelliklere sahip farklı materyallerden oluşuyor olabilir. Ayrıca, organik maddenin yapısı bölgelere göre farklılık gösteriyor olabilir.

Klorlu bileşikler, PAHlar gibi lipofilik (yağ sever) maddeler için normalizasyon sırasında TOK kullanmak etkili olabilir, fakat daha polar bağlarla parçacıklara bağlanan bileşikler için normalizer olarak TOK'ın kullanılması çok geçerli olmayabilir. [27,28]

7 SEDİMANDA ANALİZLER

Çalışmanın bu bölümünde sedimandaki analizlere yer verilmiştir. Öncelikle sedimanda pH, redoks potansiyeli gibi ön işlem gerektirmeyen analizler anlatılacak olup, sonrasında analitik metotlar ise 8.Bölümde anlatılacaktır.

7.1 Sedimanda pH Ölçümü

Sedimanın pH değeri, ilgili numunenin toksik değerinin tahmin edilebilmesi için önemlidir, bu sebeple ölçülmelidir ve pH ölçümü numune alındığında arazide yapılmalıdır. Sedimanda pH ölçümü için iki tane yöntem mevcuttur. Bunlardan birincisi numune alınır alınmaz, pH elektrodunun daldırılması ile yapılandır. Bu yöntemde pH elektrodu sediman örneğine yaklaşık 2 cm kadar batırılması ile ölçülür.

İkinci yöntem ise 10 gram sediman alınır ve 25 ml damıtılmış su ilave edilip, $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 60 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. 2 saat kadar çökeltme için bekletildikten sonra pH metre kullanılarak ölçüm yapılır.

7.2 Redoks Potansiyeli

Sedimanın redoks potansiyeli (Eh), bu parametrenin kararsız doğasından dolayı, numune alınır alınmaz ölçülmelidir. Redoks potansiyeli platinyum elektrodu ve pH/milivolt metre kullanılarak ölçülebilir. Elektrodun, numuneye 2 cm batırılması ile ölçüm işlemi yapılır, elektrot değeri sabitlendiğinde, okunan değer not edilir.

Her ölçümden sonra elektrotlar damıtılmış su ile yıkanmalıdır.

7.3 Sedimanda Renk Ölçümü

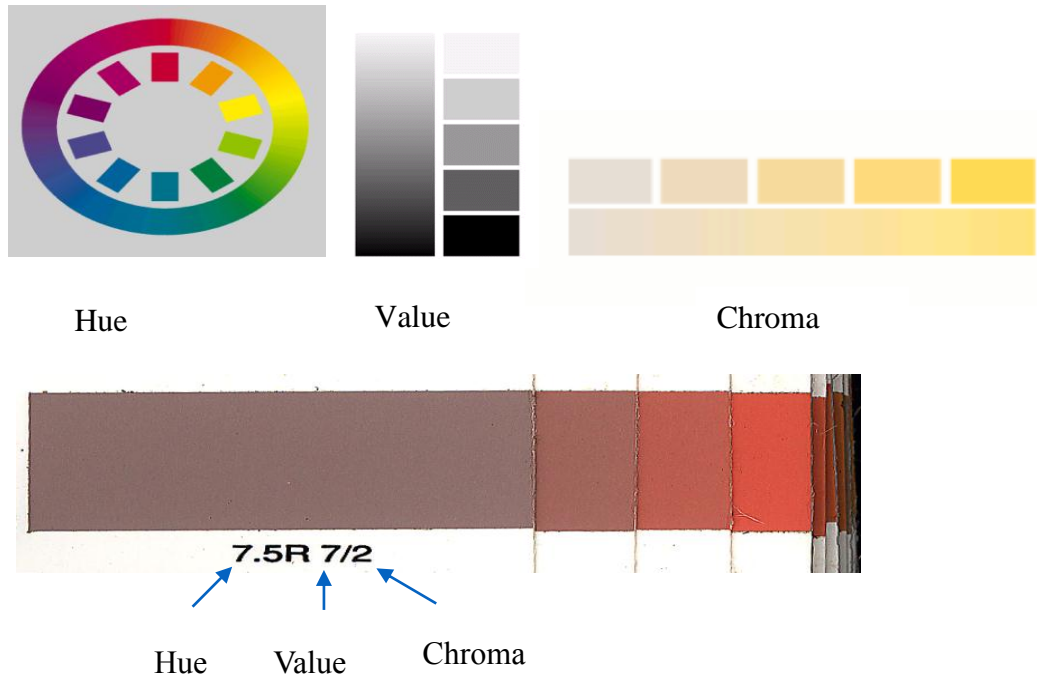
Sedimanın rengi, sedimanın kompozisyonu ve kimyasal durumu hakkında fikir sahibi olmamızı sağladığından dolayı arazide renk ölçümünün yapılması gerekmektedir.

Sediman renk ölçümü için Munsell Çizelgeleri kullanılır. (Şekil 7.1) Bu çizelge global renk kartıdır ve bu kartta bulunan her rengin Munsell kodu, sedimanın rengini tanımlayan üniversal rakamlar ve işaretler sisteminden oluşur. Munsell çizelgelerine göre sedimanın rengi üç parametre ile tanımlanır. Bunlar Hue, Value ve Chroma

olup, her birinin sayı değerleri vardır. Hue hangi renk olduğunun göstergesidir. (rneğin kahverengi, siyah vb) Value açık renk ya da koyu renkliğini tanımlar. Chroma ise rengin canlılığının ne kadar olduğunu belirtir. Şekil 7.2’de örnek izelge ve Munsell kod sistemi yer almaktadır. [29]



Şekil 7.1: Sediman numuneleri renk tespiti için kullanılan Munsell izelgesi [30]



Şekil 7.2 Munsell izelgesi rakamlar ve işaretler

7.3 Analizlerden Önce Uygulanan Ön İşlemler

Sediman numunelerine analizlerden önce genellikle kurutma işlemleri ile ekstraksiyon işlemleri uygulanır. Kurutma işleminden önce ve sonra kuru sedimanın/ıslak sedimana oranını belirlemek için tartılmalıdır.

Uygulanan 2 çeşit kurutma işlemi vardır;

- Dondurarak Kurutma
- Hava ile kurutma

7.3.1 Dondurarak Kurutma İşlemi (*ing freze drying*)

Dondurarak kurutma işlemi suyun süblimasyon ile ortamdaki uzaklaştırma yöntemidir. Sedimandaki organik bileşiklerin analizinden önce uygulanması gerekir. Dondurarak kurutma işleminden önce, tercihen 1 gün öncesinde numuneler laboratuvarında tamamen -20°C 'lere kadar dondurulmalıdır. Cihazın derecesi yaklaşık -55 , -60°C 'lere ayarlanır ve çalıştırılır. Aynı zamanda vakum pompası çalışır ve düşük basınçta süblimleşmeye uğrayan su numuneden uzaklaştırılır. Suyun buharlaşma ile numuneden rahat uzaklaşması için, numune kapında yeterli sayıda deliğin yer alması gerekmektedir. (Şekil 7.3)



Şekil 7.3 Dondurarak kurutma cihazı

Dondurarak kurutma işlemi birçok analizden önce hava ile kurutma işlemine göre daha çok tercih edilir, çünkü bu işlemde yüksek sıcaklıklar yer almadığı ve ısı açığa çıkmadığı için, sedimanın fiziksel yapısına zarar vermez ve organik bileşikler bozulmaya uğramaz.

Dondurarak kurutma işleminin dez avantajı ise işlem süresinin uzun oluşudur. Sediman için yaklaşık 24 saattir, büyük hacimli ve yüksek su miktarı içeren numunelerin kurutulması ise 2-3 günü bulabilir.

Dondurulmuş sedimanlar oda sıcaklığına eritilir, büyük parçalarından kurtulmak için eleme işlemi uygulanır. Sonrasında önceden temizlenmiş kaplara alınarak, paslanmaz çelik spatulayla karıştırılarak homojenize edilir ve numuneler tartılır. [31,32]

7.3.2 Hava (Fırında) ile Kurutma İşlemi

Numunenin kurutmak için koyulacağı kap, daha önceden 105°C'de fırında kurutulmuş ve desikatörde minimum 30 dakika soğutulmuş olmalıdır. 1-2 gram sediman örneği bu kaplara alınarak minimum 24 saat boyunca 105°C'lik fırında kurutulur ve desikatörde 30 dakika süresince soğuma işlemi için bekletilir ve sonrasında tartılır. Başlangıçtaki numune ile işlem sonrası numune arasındaki fark %4'ten az olana kadar işlem tekrarlanır. [33]

8 ANALİTİK METOTLAR

Analizler için metot seçileceği zaman standart yöntemlerin kullanılması tavsiye edilmektedir, çünkü standart metotların laboratuvarlar arası validasyonları yapılmıştır. Ayrıca seçilecek olan analiz metotlarından yeterli kalite düzeyinde veri elde etmek için düşük deteksiyon limitleri olmalıdır. EPA'nın sediman analizleri için önerdiği çeşitli standartları mevcuttur. Bunlar;

- EPA 3015 A Mikrodalga Destekli Sulu Numunelerin ve Ekstraktların Asitli sıvı ile Ekstraksiyonu
- EPA 3051 A Mikrodalga Destekli Sedimanların, Çamurların, Toprak ve Petrollerin Asitli Sıvı ile Ekstraksiyonu
- EPA 3052 Mikrodalga Destekli Silisli ve Organik Bazlı Matrislerde Asitli Sıvı ile Ekstraksiyon

Yine de tüm standart metotlar 2009/90/EC Direktifi ile belirtilen minimum performans kriterlerini sağlamamaktadır.

Seçilen metot ayrıca analiz için ne kadar sediman kullanılması gerektiğini de belirtmelidir.

Çizelge 7.1'de bu üç EPA metotları için karşılaştırma verilmiştir.

Çizelge 7.1 EPA Metotları Karşılaştırma [37]

Metot	3015 A	3051 A	3052
Başlık	Mikrodalga Destekli Sulu Numunelerin ve Ekstraktların Asitli sıvı ile Ekstraksiyonu	Mikrodalga Destekli Sedimanların, Çamurların, Toprak ve Petrollerin Asitli Sıvı ile Ekstraksiyonu	Mikrodalga Destekli Silisli ve Organik Bazlı Matrislerde Asitli Sıvı ile Ekstraksiyon

Amaç	Mikrodalga ile ısıtma ve nitrik asit ya da alternatif olarak nitrik asit ve hidroklorik asit ile ekstraksiyon işlemi yapılır. Bu metot ile numunenin tamamen ayrışması beklenmemelidir.	Mikrodalga ile ısıtma ve nitrik asit ya da alternatif olarak nitrik asit ve hidroklorik asit ile ekstraksiyon işlemi yapılır. Bu metot ile numunenin tamamen ayrışması beklenmemelidir.	Asit bileşiminin uygun seçilmesi durumunda tüm numunenin ayrışması
Numuneler	Sulu numuneler, içme suyu, AKM içeren atıksular,	Sediman, çamur, toprak ve petrol	Kül, biyolojik dokular, petrol, petrol kirliliği olan toprak, sediman, çamur ve toprak
Elementler	Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Sr, Tl, V, Zn	3015 A ile aynı	3015 A ile aynı
Numune Ağırlığı	45 mL	0,5 g toprak, sediman, çamur 0,25 g yağ ve kirlenmiş toprak için	3051 A ile aynı
Reaktifler	5 mL HNO ₃ ya da 4 mL HNO ₃ + 1 mL HCl	10 mL HNO ₃ ya da 9 mL HNO ₃ + 3 mL HCl	9 mL HNO ₃ + 3 mL HF HF miktarı 0 ile 5 mL arasında değişebilir. HCl, H ₂ O ₂ ya da su kullanılabilir

Sıcaklık	170 °C ± 5 °C	175 °C ± 5 °C	180 °C ± 5 °C
Süre	20 dk	10 dk	15 dk – 19.5 dk

Burada yer alan ekstraksiyon işlemlerinin tamamı mikrodalga destekli çözgen yöntemidir. Bu yöntem ileri teknolojiye sahiptir. Günümüz laboratuvarlarında mikrodalga destekli yöntemlere alternatif olarak farklı yöntemler de kullanılmaktadır. Bu yöntemler Bölüm 8.1’de anlatılmaktadır.

8.1 Ekstraksiyon Yöntemleri

Standartlar içerisinde toprak için tanımlanmış solvent ekstraksiyon yöntemleri kuru sedimanlar için de kullanılabilir. EPA tarafından uyarlanan çeşitli ekstraksiyon yöntemleri vardır. Bunlar;

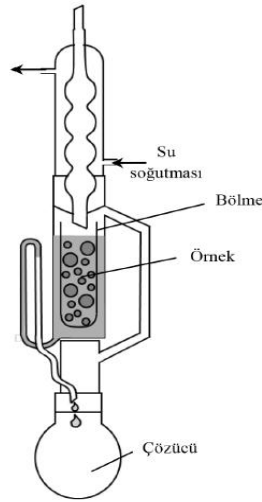
- Soxhlet Ekstraksiyonu
- Mikrodalga Destekli çözgen (Solvent) Ekstraksiyonu (MAE)
- Basınçlı Çözgen (Solvent, Sıvı) Ekstraksiyonu (PSE)

Kullanılan MAE ve PSE, Soxhlet Ekstraksiyonuna göre daha ileri teknolojiye sahiptir.

8.1.1 Soxhlet Ekstraksiyonu

1879 yılında F. Soxhlet tarafından geliştirilen ve 1980’lerin ortalarına kadar çok popüler olan Soxhlet ekstraksiyonu günümüzde hala rutin laboratuvarların çoğunda kullanılmaktadır. Epa Method 3540 C Soxhlet Ekstraksiyonu hakkında prosedürleri içermektedir.

Soxhlet ekstraksiyonu özel bir cihazda gerçekleştirilir (Şekil 8.1). Katı veya yarı-katı numuneler için uygundur. Soxhlet ekstraktörü, en eski ekstraksiyon sistemlerinden biridir ve hala geniş ölçüde kullanılmaktadır. Soxhlet ekstraktörü, bir solvent şişesi, orta çemberde bir sıvı akış borusu (sifon), soğutulmuş bir kondansör (yoğuşturucu) ve ısıtma sisteminden meydana gelmiştir.



Şekil 8.1: Soxhlet Ektraktör cihazı [39]

Katı örnek, orta çemberin içindeki ekstraksiyon bölümünün içine yerleştirilir. Solvent bunun altındaki solvent şişesinin içine konur. Solvent kaynama sıcaklığının üzerinde ısıtılır ve kaynayan solventten gelen buharlar yoğunlaşmanın olduğu kondansatöre hareket eder; yoğunlaşır, örneğe doğru damlar. Solvent örneği ıslatır ve daha sonra solvent seviyesi akış borusunun tepesine ulaşır ulaşmaz, solvent tüm örnek bölümünü boşaltarak, solvent şişesine geri damlamaya başlar. Böylece sıcak solvent birkaç kere örnek içerisinde sirküle olur. Ekstrakte olan analitler solvent şişesinin içinde kalırken, yalnızca temiz solvent buharlaştığından, her dolaşımında taze solvent kullanılır. Tipik ekstraksiyon zamanları 6 saatten 24 saate kadardır ve oldukça büyük solvent hacimleri (100-500 mL) gereklidir. Ekstraksiyon solventleri genellikle saf organik solventler veya bunların karışımlarıdır. Soxhlet ekstraksiyonu, esas olarak organik bileşiklerin katı örneklerden ekstraksiyonunda kullanılır. Bileşikler, solventin kaynama sıcaklığında termal olarak kararlı olmalıdır. Eşzamanlı ekstraksiyona izin veren Soxhlet cihazı çok düşük maliyetle temin edilebilir. Yöntemin kullanılması esnasında karşılaşılan problemler örnek bölümünün temizliğinden kaynaklı olabilir. Kullanmadan önce, temiz bir solventle ekstrakte ederek temizlemek en iyisidir.

Geleneksel Soxhlet ekstraksiyonu bazı avantajlara sahiptir. Örnek, sürekli olarak solvent ile temas halindedir. Böylece matriksten analitin uzaklaştırılması artar. Distilasyon balonuna uygulanan ısıyla, ekstraksiyon kavitesine ulaşıldığından,

sistemin sıcaklığı oda sıcaklığından daha yüksek olur. Sistem bu yüksek sıcaklıkta değişmeden kalır. Ayrıca, özütlemeyen sonra filtrasyona gerek kalmaz ve örnekten üretilen madde miktarı, birkaç eşzamanlı ekstraksiyon paralel olarak gerçekleştirilerek artırılabilir. Düşük maliyetli basit ekipman kullanılması buna olanak sağlar. Dahası, Soxhlet ekstraksiyonu az uğraş gerektiren basit bir sistemdir. En son kullanılan alternatiflerinin çoğundan (mikrodalga destekli ekstraksiyon, süperkritik sıvı ekstraksiyonu gibi) tek seferde daha fazla miktarda örnek kütlesi ekstrakte edilebilir.

Soxhlet ekstraksiyonunun diğer katı örnek hazırlama teknikleriyle karşılaştırıldığında en önemli dezavantajları, uzun zaman gerektirmesi ve büyük miktarda organik solvent kullanmasıdır. Çok miktarda solventin zararsız hale getirilmesi yalnızca pahalı değil, aynı zamanda çevresel problemlerin kaynağıdır. Örnekler genellikle solventin kaynama noktasında uzun süre ekstrakte edilir. Bu da termal olarak kararsız olan hedef türlerin bozunmasına yol açabilir. Büyük miktarlarda solvent kullanıldığından, ekstraksiyon sonrası buharlaştırma/deriştirme basamağı zorunludur.

Aynı temel prensibe dayanan Soxhlet ekstraktörlerinin modern versiyonları geliştirilmiştir. Bunlar, basınçlı Soxhlet ekstraksiyonu, otomatikleştirilmiş Soxhlet ekstraksiyonu, ses dalgaları destekli Soxhlet ekstraksiyonu ve mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyonudur. Bu geliştirilen modern versiyonlar, soxhlet cihazının bazı dezavantajlarını gidermiştir;

1. Basınçlı Soxhlet ekstraksiyonunda, örnek kartuşuna uygulanan basıncın artmasıyla, solventin katı örneğe nüfuz etmesi kolaylaşmıştır. Bunun sonucu ekstraksiyon zamanı kısalmış ve solvent hacmi de azalmıştır. Bununla beraber yüksek basınçta çalışmak, deneysel kurulumu zorlaştırmaktadır.

2. Otomatikleştirilmiş Soxhlet ekstraksiyonunda kullanılan farklı özellikteki birkaç ekstraktörün ortak amacı: ekstraksiyon süresini kısaltma, ekstraktant (ekstraksiyon yapan madde) hacmini azaltma ve birkaç örneğin eş zamanlı ekstraksiyonuna olanak sağlamaktır. Bu cihazların en önemli kusuru yüksek maliyet ve çok yönlü olmamasıdır.

3. Dış enerjilerle ekstraksiyonun desteklenmesi (ultrasonik enerji ve mikrodalga kullanımı) Soxhlet ekstraksiyonunun eksiklerinin giderilmesi için en iyi alternatiftir.

8.1.2 Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu (Pressurized Liquid Extraction, PSE)

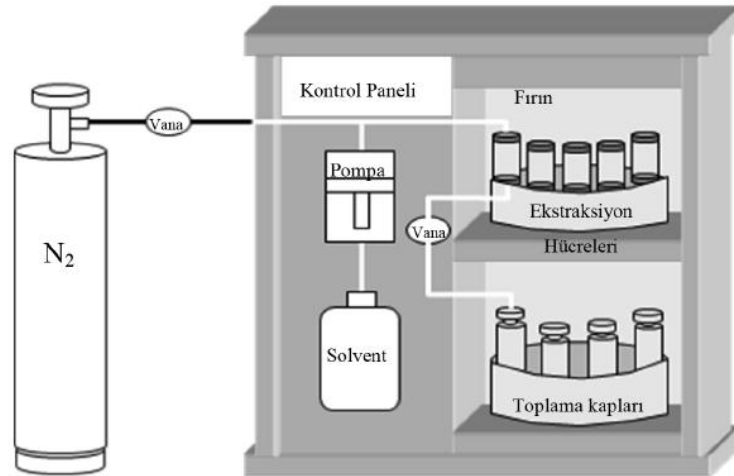
Hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu olarak da adlandırılır. Örneği, sızdırmaz bir yüksek basınç ortamında tutarak, geleneksel solventler için daha yüksek sıcaklıklar kullanılmasına izin veren bir ekipman kullanır. Yükseltilmiş basınç, solventin daha yüksek sıcaklıklarda sıvı halde bulunmasını sağlar. PSE’de verim ve seçiciliği etkileyen kritik faktörlerden biri ekstraksiyon sırasında uygulanan sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıkların kullanımı, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı ve dipol çekim gibi analit-örnek matriksi etkileşimlerinin bozulmasına yardımcı olarak ekstraksiyon verimini artırır. Termal enerji kullanımı benzer moleküller arasındaki kohezyon ve farklı moleküller arasındaki adhezyon kuvvetlerinin üstesinden gelinmesine yardımcı olur. Bu durumda geri bırakma (desorpsiyon) süreci için gerekli aktivasyon enerjisi azalır. Yükseltilmiş sıcaklık solventin, çözünenin ve matriksin yüzey gerilimini düşürür. Bu yüzden örneğin ıslanması artar. Solvent yüzey geriliminde azalma, solvent kavitesinin daha kolay oluşmasını sağlar. Böylece analitlerin solventte daha hızlı çözünmesine izin verilir. Artan sıcaklık sıvı solventin viskozitesini azaltır ve matriks partiküllerinin içine girmesini kolaylaştırır. Sıcaklık, güçlü analit ve matriks etkileşimlerinin bozulmasına yardım eder ve denge zamanını kısaltan difüzyon hızlarını artırır. Bu durum özellikle difüzyon kontrollü örneklerde daha hızlı ekstraksiyonlara izin verir. PSE’nin temel özelliği, gerekli solvent miktarını önemli ölçüde azaltırken, ekstraksiyon sürecinin hızını artıran yüksek difüzyon sınırları kullanmasıdır. Yükseltilmiş sıcaklık nedeniyle ekstraksiyon kinetiği de daha hızlıdır. PSE’nin amacı, yüksek sıcaklık ve basınç kullanarak sıvı ekstraksiyonunu geliştirmektir.

Yüksek sıcaklık ve basınç, solventin örnek matriksinin içine nüfuz etme kabiliyetini artırır. Genellikle ekstraksiyon, solventin atmosferik kaynama noktasının üstündeki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Analitlerin yayılma gücü ve çözünürlüğü, artan sıcaklıkla artmaktadır. Bu ekstraksiyonu daha hızlı ve daha etkin yapmaktadır. Ekstraksiyon sırasında uygulanan basıncın temel avantajı, sıcaklık kaynama noktasının üzerine çıksa bile solventin sıvı durumda kalmasıdır. Ekstraksiyon

esnasında yüksek basınç, solventin analite ulaşmasını engelleyen, matrikste bulunan hava kabarcıkları ile ilgili problemleri kontrol eder. Bu koşullar analitin çözünürlüğünü ve matriksten desorpsiyon kinetiğini artırır. Bu yüzden tüm süreç Soxhlet ekstraksiyonundan daha hızlıdır. Isıtma sonrasında ekstraksiyon hücresi, solventin normal kaynama sıcaklığının altına kadar soğutulur. Daha sonra hücreye yüksek basınç uygulanır. Bu basınç, solvent ve ekstrakte edilen materyali bir filtreden geçerek dışarıya çıkmaya zorlar. Ekstraksiyon kinetiğini artıran 200°C'ye kadar yükseltilmiş sıcaklıkların kullanılmasından dolayı, solventin kaynamasını önlemek için 20 MPa kadar basınç gereklidir. Gerekli solvent miktarı, geleneksel sıvı ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan miktardan daha azdır.

Bununla birlikte olası en yüksek sıcaklık ve basınç, mutlaka en yüksek verimle sonuçlanmaz. Bozucu etki de yapabilir. Ayrıca ekstraksiyon verimini etkileyen birkaç değişken daha vardır. Bunlar; ekstraksiyon zamanı, solvent seçimi, solvent hacmi ve yüklenen örnek miktarıdır. Orijinal örneğin bileşimine (organik bileşim, su içeriği, partikül boyutu ve heterojenite) ek olarak, örnek ön hazırlama teknikleri de (kurutma, öğütme gibi) sonucu etkileyebilir.

Tipik bir PSE sistemi, bir fırın, ekstraksiyon hücresi, pompa ve basınç altında tutan sistem, birkaç vana ve toplama kaplarından oluşur (Şekil 8.2).



Şekil 8.2: PSE Sistemi

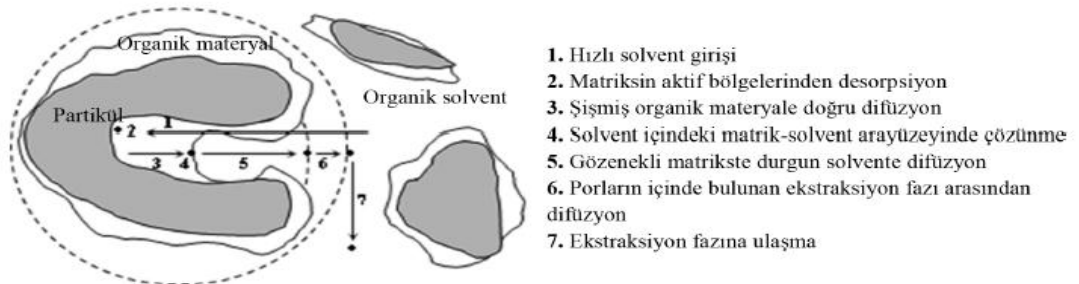
Statik ekstraksiyon modü şu basamakları içerir:

1. Ekstraksiyon hücreğine örneğin yüklenmesi
2. Hücrenin organik solvent ile doldurulması
3. Hücrenin sıcaklık ve basıncının ayarlanması
4. Örneğin belirli bir zaman ekstrakte edilmesi
5. Basıncın serbest bırakılarak solventin toplama kabına transfer edilmesi ve tüm ekstraktın toplama kaplarına ulaşmasını sağlamak için hücrenin temiz solventle yıkanması
6. Uygun bir gaz kullanarak örnekten solvent atıklarının temizlenmesi

Son ekstraktı deriştirmek için buharlaştırma basamağı gereklidir.

Örnek ekstraksiyon hücreğine yüklenmeden önce, genellikle önişlem uygulanır. Numuneye hava ile kurutma (24-48 saat) ya da dondurarak kurutma işlemleri uygulanır. Örneğin kurutulması önemlidir. Çünkü örnekteki su ekstraksiyon verimini düşürür.

Sediman partikülü için PSE'deki ekstraksiyon basamakları Şekil 8.3'de verilmektedir.



Şekil 8.3 PSE'de Ekstraksiyon Basamakları [40]

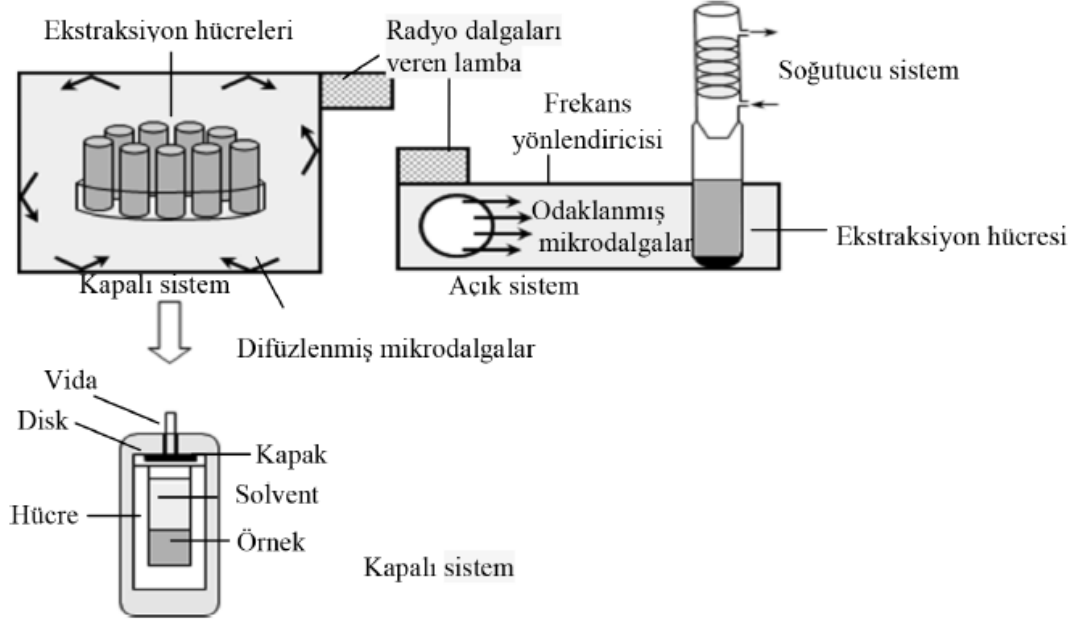
8.1.3 Mikrodalga-Destekli Solvent Ekstraksiyonu (Microwave-Assisted Extraction, MAE)

Mikrodalgalar yüksek frekanslı elektromanyetik dalgalardır (300-300000 MHz). Mikrodalga enerji kullanılarak ısıtmanın prensibi, iyonların iletimi ve dipol rotasyonu yoluyla molekül üzerine mikrodalga'nın direkt etkisi temeline dayanır. Çözeltinin iyon akışına direnci sürtünme ile sonuçlanır ve böylece çözelti ısınır. MAE'de mikrodalga ışıması, ekstraksiyon solventini ve böylece de örneği ısıtmak için kullanılır. Başarılı bir ekstraksiyon gerçekleştirmek için uygun solvent seçimi çok önemlidir. Seçilen solventlerde mikrodalga ışımasını absorplaması, solventin matrisle etkileşimi ve analitin solventteki çözünürlüğü göz önüne alınmalıdır. Daha büyük dipol momente sahip olan solvent, mikrodalga ışıması altında daha hızlı ısınacaktır. Örneğin hekzan gibi nonpolar bir solvent) ısınmayacak, oysa dipol momente sahip aseton birkaç saniye içinde ısınacaktır. Eğer ekstraksiyonda hekzan ve toluen gibi nonpolar solventler gerekliyse, solventleri su metanol ve aseton gibi yüksek bir dipol momente sahip polar solventlerle karıştırmak önerilir. Seçilen solvent çok kuvvetli ısınmaya neden olursa, bileşiklerin degradasyonundan kaçınılamaz. Bu yüzden yaygın uygulama, yalnızca biri mikrodalga ışımayı absorplayan ikili karışımların (örneğin hekzan-aseton, 1:1) kullanımudur. Diğer önemli faktörlerden biri de, ekstraksiyon solventi ile ekstraktın analizinde kullanılan analitik metodun uyumluluğudur. Gaz kromatografik analizler için daha az polar solventler, sıvı kromatografik analiz için daha polar solventler tercih edilir. MAE hemen hemen her durumda ekstraksiyon sonrası temizleme basamağı gereklidir.

Ekstraksiyon genellikle kapalı bir kaptaki gerçekleştirilir. Bu durumda basınç artar ve solvent kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklara ısıtılabilir. Çoğu solvent için (aseton, aseton-hekzan, diklormetan aseton gibi) kabın içindeki sıcaklık, solventin kaynama noktasının 2-3 katıdır. Temel olarak iki tip MAE sistemi kullanılabilir: Kapalı kap sistemi (kontrollü sıcaklık ve basınç altında) ve açık kap sistemi (atmosfer sıcaklığında). Her iki sistem de Şekil 8.4'te gösterilmiştir. Kapalı kap sisteminde hücreler eşzamanlı olarak ısıtılırken, açık sistemde kaplar sıralı olarak ısıtılır. Kapalı kaplarda, ekstraksiyon sonrasında kap açılmadan önce sıcaklığın düşmesini beklemek gereklidir. Bu ekstraksiyon süresini yaklaşık 20 dakika artırır. Her iki sistem ekstraksiyon verimlerine göre karşılaştırıldığında, sedimanda

poliaromatik hidrokarbonların ekstraksiyonunda, benzer performans göstermişlerdir. [41]

Kapalı kap teknolojisi, PSE teknolojisiyle çok benzerdir. Her iki sistemde de solvent ısıtılır ve basınç uygulanır. Temel fark, ısıtmadır. Biri mikrodalga, diğeri geleneksel fırın ısıtmasıdır (Şekil 8.4). PSE’de, etkili parametrelerin sayısı azalır. Bu nedenle bu tekniğin uygulanması pratikte daha basittir.



Şekil 8.4 MAE’de kapalı ve açık kap sistemi [41]

Kullanılan kapalı kap MAE sistemleri, bir manyetron tüp (çok kısa radyo dalgaları veren bir lamba), içinde döner bir tablada ekstraksiyon kaplarının bulunduğu fırın, sıcaklık ve basıncın kontrolü için izleme cihazları ve birkaç elektronik bileşenden oluşmaktadır. Ekstraksiyon süreci, ekstraksiyon hücresine örneğin yüklenmesiyle başlar. Mikrodalga ışımaya uygulanır ve solventi ayarlanan değerlere ısıtmak için, ön-ekstraksiyon basamağı başlatılır. Normal olarak ısıtma 2 dakikadan daha az bir zaman alır. Daha sonra örnek ışınlanır ve genellikle 10-30 dakika aralığında ekstrakte edilir.

8.2 Organik Bileşiklerin Analizi

Uçucu bileşikler için yapılacak nemli numunelerin ekstraksiyonunda özel önlemler alınmalıdır. Örneğin dondurarak yapılan kurutma (freeze-drying) işleminden

kaçınılmalıdır. Islak sedimanların ekstraksiyonunda, öncelikle su ile karışabilen (aseton gibi) ekstraktın kullanılması gerekir. Sonrasında, pentan ya da heksan gibi daha az polar ekstrakt kullanılmalıdır. Bu prosedür ile organoklorlu pestisitler, PAHlar, PBDEler ve klorlu benzenler gibi polar olmayan öncelikli maddelerde iyi sonuçlar elde edilmektedir.

Uçucu bileşiklerin ekstraksiyonu için alternatif ekstraksiyon metodu purge-and-trap ya da headspace teknolojisidir.

Yarı uçucu organik bileşikler için analitik metotlar sedimandan solvent ekstraksiyonu gerektirir. Ayrıca numunede;

- Biyolojik makromoleküller
- İndirgenmiş sülfür
- Yağ ya da gres

varsa sedimanda daha detaylı temizleme işlemleri gerekmektedir.

Yarı uçucu ve uçucu organik kirleticiler için önerilen deteksiyon metodu capillary-column gas kromatografi (GC) ile kütle spektrometresi (MS) kullanılmasıdır. Organohalojenli bileşiklerin belirlenmesi için, elektron yakalama dedektörlü GC (ECD) kullanılabilir. GC/MS kullanılarak yapılan bir çok metotlar organik bileşikler için önerilir, çünkü bu tarz analizler numuneye yabancı madde karışması gibi problemler azaltır.

Uçucu olmayan organik bileşikler için genellikle HPLC metodu ile birlikte flüoresan ve elektrokimyasal gibi seçici algılama yöntemleri gerekir.

8.3 Sedimandaki PCBlerin (Poliklorlu Bifeniller) Analizi

Sedimanda PCBlerin analizi genellikle organik solventlerle ekstraksiyon, temizleme (sülfürden temizleme) ve elektron yakalama ya da kütle spektrometresi deteksiyonu ile çalışan gaz kromatografi cihazı ile ayırma işlemlerini içerir. Metodun performansını kontrol etmek amacıyla kalite kontrol prosedürleri önerilir.

Bu analiz işlemi ayrıca organoklorlu bileşikler (DDTler ve metabolitleri, klorobenzenler ve hexachlorocyclohexaneler gibi) için de kullanılabilir.

PCBlerin analizini yapmak için alınan numuneler, kap malzemesi üzerine kirleticinin olası adsorpsiyonu sebebiyle, plastik kaplarda (polyethylene ya da polytetrafluorethene hariç) saklanmamalıdır. Numuneler, solventle yıkanmış alüminyum ya da cam şişelerde saklanmalıdır. Ama genellikle cam şişeler kırılmaya daha yatkın olduğundan alüminyum kaplar önerilmektedir. Numuneler kapalı kaplarda taşınmalıdır ve 25°C sıcaklık aşılmamalıdır. Eğer numuneler alındıktan sonra 48 saat içerisinde analiz edilmeyecekse, numuneler uzun süre saklanmayacaksa 4°C'de muhafaza edilmelidir. Numunelerin saklanması birkaç ayı bulacaksa, numuneler dondurulmalıdır. (< -20°C)

8.3.1 Ekstraksiyon

Organik solvent kullanılarak PCB'lerin numuneden, analiz öncesi ekstraksiyonu sağlanmalıdır. Düşük konsantrasyon elde etme ihtimali göz önünde bulundurularak, ekstraksiyon için yaklaşık 100 gram numune kullanılmalıdır.

Dondurularak kurutulmuş sediman numuneleri için, Soxhlet, basınçlı solvent ya da mikrodalga destekli solvent ekstraksiyonları tercih edilir. Soxhlet ekstraksiyonu için PCB'lerin ekstraksiyonu sırasında, polar ve apolar solvent karışımı kullanılmalıdır. Örnek olarak hekzanın içerisinde %25 oranında aseton tercih edilebilir.

Ön işleminde kurutma işlemi uygulanmamış, nemli sedimanlar içinse, organik solventlerle numuneyi karıştırıp, sonrasında Ultra-Turrax karıştırıcı ile karıştırılıp, sonrasında da ultrasonik yöntemi ile ekstraksiyon işlemi yapılabilir.

8.3.2 Analiz

PCBlerin analizi için GC-MS kullanılabilir. Taşıyıcı gaz olarak ise hidrojen ya da helyum tercih edilir. İyi bir PCB analizin olabilmesi için GC-MS'de kapıları kolon tercih edilmelidir. Ayrıca GC-ECD'de sıkça kullanılan yöntemler arasındadır.

8.4 Sedimanda PAHların Analizi

Polycyclic aromatik hidrokarbonlar (PAHlar) yağlı ürünlerden, tamamlanmamış yanma proseslerinden ve insani faktörlerden dolayı oluşmaktadır.

Sedimandaki PAHların analizi; organik solventler kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemleri, temizleme, ultraviyole veya fluorescence dedektörlü yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), alev iyonizasyonlu gaz kromatografik ayırma (GC-FID) ya da kütle spektrometrelili gaz kromatografi cihazları ile gerçekleştirilir.

PAH analizleri için alınan numunelerin taşıma ve saklama koşulları PCBlerle benzerlik göstermektedir. Aynı şekilde plastik kaplar kullanılmamalı, numune alındıktan 48 saat içerisinde analiz gerçekleştirilemeyecek ise 4°C’de saklanmalı ve uzun dönem saklamak gerekiyorsa da -20°C veya altındaki sıcaklıklara dondurulup, saklanmalıdır.

PAHlar ışıl bozunmaya karşı hassas olduğundan dolayı, örnekleme ve analiz işlemleri sırasında direk güneş ışığına maruz bırakılmamalıdır. Kesinlikle amber cam kullanılmalıdır.

Sedimanda izlenebilir PAH çeşitleri Çizelge 8.1’de verilmektedir. Bu Çizelgede listelenen tüm PAHların izlenmesine gerek yoktur, izleme programının amacına göre uygun seçimin yapılması gerekmektedir.

Çizelge 8.1 PAH çeşitleri [26]

Bileşik Adı	Moleküler Ağırlık	Bileşik Adı	Moleküler Ağırlık
Naphthalene	128	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophene	234
C ₁ -Naphthalenes	142	C ₁ -benzonaphthothiophenes	248
C ₂ -Naphthalenes	156	C ₂ -Fluoranthenes/Pyrenes	230
C ₃ -Naphthalenes	170	Benz[a]anthracene	228
C ₄ -Naphthalenes	184	Chrysene	228
Acenaphthylene	152	2,3-Benzanthracene	228
Acenaphthene	154	C ₁ - Benz[a]anthracene/Chrysene	242
Biphenyl	154	C ₂ - Benz[a]anthracene/Chrysene	256
Fluorene	166	C ₃ - Benz[a]anthracene/Chrysene	270
C ₁ -Fluorenes	180	Benzo[a]fluoranthene	252
C ₂ -Fluorenes	194	Benzo[b]fluoranthene	252
C ₃ -Fluorenes	208	Benzo[j]fluoranthene	252
Dibenzothiophene	184	Benzo[k]fluoranthene	252

C ₁ -Dibenzothiophenes	198	Benzo[e]pyrene	252
C ₂ -Dibenzothiophenes	212	Benzo[a]pyrene	252
C ₃ -Dibenzothiophenes	226	Perylene	252
Phenanthrene	178	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276
Anthracene	178	Benzo[ghi]perylene	276
C ₁ - Phenanthrenes/Anthracenes	192	Dibenz[a,h]anthracene	278
C ₂ - Phenanthrenes/Anthracenes	206	Benzo[k]fluoranthene	252
C ₃ - Phenanthrenes/Anthracenes	220	Cyclopenta[cd]pyrene	226
Fluoranthene	202	Naphtho[2,1-a]pyrene	302
Pyrene	202	Dibenz[a,e]pyrene	302
C ₁ -Fluoranthenes/Pyrenes	216	Dibenz[a,i]pyrene	302
Benzo[b]naphtho[2,1- d]thiophene	234	Dibenz[a,l]pyrene	302
Benzo[b]naphtho[1,2- d]thiophene	234	Dibenz[a,h]pyrene	302

8.4.1 Ekstraksiyon

Nemli sediman örneklerinden PAH ekstraksiyonları işlemi PCBlerde olduğu gibi Ultra Turrex karıştırma sistemi kullanılarak yapılabilir. Fakat, PAHların ekstraksiyonu için 3 kez aynı işlemin tekrarlanması önerilir. Solvent olarak ise, aseton, metanol gibi su ile karışabilen solventler kullanılır.

Ayrıca Soxhlet ve PSE ekstraksiyon işlemleri hem nemli hem de kuru sedimanlardan PAHların ekstraksiyonu için uygulanabilir.

Nemli numunelerden PAHların Soxhlet ile ekstraksiyonu iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada numuneye aseton gibi polar solvent kullanılarak suyun sedimandan ekstraksiyonu sağlanır. İkinci aşamasında ise, daha az polar hatta polar olmayan solvent ya da solvent karışımı (aseton/hekzan) kullanılır. PAHların ekstraksiyonu polar olmayan solvente yapılır.

Nemli numunelerin PSE ile ekstraksiyonu sırasında su içermeyen sodyum sülfat ile öncelikle su ortamdan uzaklaştırılır. İkinci aşamasında çeşitli ekstraksiyon solventleri ile (aseton, metanol, hekzan vb) kullanılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilir.

8.4.2 Analiz

GC-MS ya da floresans deteksiyonlu HPLC ile PAHların ekstraktan deteksiyonu mümkündür. Temel PAHların analizi için HPLC daha çok tercih edilen metottur, fakat, GC-MS ile tüm PAHların analizi mümkündür.

PAHlar geniş kaynama aralığına sahip olduğundan, GC-MS'te 25-50 m uzunluğunda, 0.15mm ile 0.3 mm arasında iç çapa sahip kolona ihtiyaç vardır. Kapilari kolon ve taşıyıcı gaz olarak ise helyum tercih edilir.

8.5 Sedimanda Metallerin Analizi

Metaller sedimanın ince parçacıklarında, kum fraksiyonunda ya da iri tanelerinde bulunabilir. Fakat, doğal ve antropojenik olaylar sonucu biriken kirleticiler çoğunlukla sedimanın ince tanecikli kısımlarında birikir.

Metal analizlerinden önce çeşitli asitler kullanılarak, ekstraksiyon yerine parçalama işlemi uygulanmalıdır.

Ekstraksiyon ile parçalama arasındaki fark;

Ekstraksiyon belirli maddeyi karışım ya da bileşikler içinde elde etmektir. İlgili maddenin özelliği değişir ya da değişmez. Parçalama ise maddeleri kimyasal ayrıştırma işlemidir. Söz konusu maddenin özelliğinde değişim meydana gelir.

Sedimandaki toplam metal miktarı, analiz öncesi Hidroflorik asit (HF) ile sediman örneklerinin tamamen çözünmesi ya da nötron aktivasyon analizi (INAA) ve X-ışını floresans analizi gibi bozucu kullanılmadan ve parçalama işlemi yapılmadan da sedimandaki toplam metal miktarı belirlenebilir. HF uygulanması iz metallerin konsantrasyon değerlerinin normalden daha yüksek çıkmasına sebep olabilir bu sebeple konsantre Nitrik asit+hidroklorik asit ya da nitrohidroklorik asit (altın suyu) gibi asitler kullanılarak yapılan kısmi parçalama işlemleri, genellikle sedimanın küçük parçacıklarında yer alan metallerin ölçümünde tercih edilebilir. Fakat, sedimanın iri tanelerindeki metal analizleri için bu yöntem uygulanırsa, tüm metallerin ekstraksiyonu sağlanamaz. Ayrıca civa için analiz yapılacaksa, ekstraksiyon işlemi hidroklorik asit (HCl) kullanılarak yapılmalıdır.(25) Ayrıca

uygulanması gereken ekstraksiyon yöntemi son olarak uygulanacak deteksiyon tekniğine de bağlıdır.

8.5.1 Hidroflorik Asit (HF) İle Parçalama

HF parçalama işlemleri politetraloretillen (PTFE) ya da asite dayanıklı kaplarda yapılmalıdır. İlgili kaplar metal içermemeli ve asite karşı dirençli olmalıdır. Kuru örnekler (0,1-1 g) dikkatlice tartılıp, çeker ocak altında asitler eklenmelidir. Asit olarak HF tercih edilebileceği gibi HF ve nitrik asit, perklorik asit gibi asitler de kullanılabilir. Genellikle asit eklenmiş karışımlar, sedimandaki organik maddelerin varlığı ile oluşabilecek çeşitli reaksiyonlarından dolayı meydana gelen problemleri engellemek için 1 saat ya da 1 gece bekletilir. Eğer perklorik asit kullanılacaksa, bu asitin organik maddeler ile tepkimesi patlayıcı olabileceği için dikkatli olunmalıdır. HF ve perklorik asit uygulamalarında özel olarak tasarlanmış çeker ocaklar kullanılmalıdır.

HF'nin aşındırıcı ve toksit özelliği olduğundan, asit işi bittikten sonra numuneden uzaklaştırılmalı ya da ölçüm yapılacak cihaza muhtemel zararlı etkisi azaltılmalıdır. Asit, toksit buharlarından arındırılmak için kaynatılabilir ya da borik asit ile nötrleştirilebilir. (H_3BO_3).

Numuneler, programlanabilir ısıtıcı bloğunda ısıtılarak, buharlaşma ile HF'den arındırılabilir. Alternatif olarak, mikrodalga parçalama işlemi sediman için daha hızlı parçalama işlemi gerçekleştirmektedir. Mikrodalga işlemleri kapalı sistemleri kullanarak basınç ve sıcaklığın etkisiyle sediman parçalama işlemini hızlandırmaktadır. Mikrodalga kullanılarak yapılan parçalama işleminde HF numune içerisinde kaldığından, sonlarında borik asit eklenmelidir. Analizden önce solüsyon ultra saf su eklenerek, borik asitin çökmesi için 24 saat bekletilmelidir.

HF buharlaştırma yöntemi ile uzaklaştırılacaksa, numune içerisindeki civanın kaybolmamasına dikkat edilmelidir.

8.5.2 Güçlü Asit Kullanarak Parçalama

HF ile parçalama işlemine benzer yöntem izlenir. Örneğin, 10 ml HNO₃ ve 10 ml ionize edilmiş su 500 mg numuneye uygulanır. Mikrodalga destekli parçalama tekniği tercih edilir, alternatif olarak da yüksek basınç ve sıcaklık kullanılabilir.

Kullanılan metot kontrol edilmelidir. İstenilen performans, parçalama işlemi numunedeki tüm Al ve Li'nı çözdüğü zaman gerçekleşir. HF ve INAA kullanılarak yapılan paralel analiz ile metotun kontrolü yapılabilir. Metotun kontrolü yapılırken, test edilen numunenin kalın taneler içermiyor olmasıdır. Bunun için, test numunesinin analizden önce 20 µm ya da en azından 63 µm'lık elekten geçirilmiş olması gerekmektedir. Güçlü asit ile parçalama yöntemi geçmişten günümüze altın suyu kullanılmaktadır. Fakat altın suyundaki HCl asit, ICP de çoklu element analizlerinde, reaksiyona girerek çeşitli ara maddelerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sebepten sadece nitrik asit kullanılarak parçalama işlemi yapılmaktadır ama bu yöntem küçük parçacıklarda etkili olmaktadır.

8.5.3 Nitrohidroklorik Asit (altın suyu) ile Ekstraksiyon

Bu ekstraksiyon işlemi sedimanın arta kalan iri tanelerinin bulunduğu kısma uygulanır ve ekstraksiyon işlemi için nitrik asit ve hidroklorik asit kullanılır. Bu işlemde 1 gram kadar örneğe 15 mL HCl ve 5 mL HNO₃ eklenerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletilir. Sonrasında, örnek sıcak plaka üzerinde, kum banyosunda 50 °C'de 5 saat boyunca ısıtılır ve 130°C'de 3 saat boyunca geri aktarılır. Sonrasında örnek filtre edilir ve damıtılmış su ile yıkanır ve kaplara koyulur. Ayrıca nitrik asit kullanılarak, metallerin sedimanın küçük parçacıklarının arasından ekstraksiyonu yapılır. Yaklaşık 20 gram kadar kuru sediman üzerinde 50 ml damıtılmış su ilave edilerek, oda sıcaklığında (25 °C), 2 saat boyunca çalkalanır. Sonrasında filtre edilerek %1 lik nitrik asit ilave edilir.

8.5.4 Analiz

Parçalama işleminden sonra elde edilen solüsyondaki metalleri analiz etme işlemi bir çok işlem uygulayarak yapılabilir. Fakat genellikle, spektrometrik ya da spektroskopik algılama yöntemleri kullanılır. Metallerin analizi için kullanılan en

yaygın yöntem alev veya grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisidir. Ayrıca analiz öncesi parlama işlemi gerektirmeye Nötron aktivasyon analizi (INAA) ve X-ışını floresans analizi (XRF) de metal miktarını belirlemek için kullanılan yöntemler arasındadır.

Son zamanlarda indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ya da kütle spektrometresi (ICP-MS) gibi cihazlar kullanılarak, birçok metal çeşiti için çok daha hızlı analiz sonuçları elde edilmektedir.

Analitik tekniği seçilirken, yapılan izleme programının gerekliliklerini karşılayacak ve deteksiyon limitlerini sağlayacak olmasına dikkat edilmelidir.

8.5.4.1 Metallerin eş zamanlı ekstraksiyonu-Asit uçucu Sülfidler Analizi (SEM-AVS Analysis)

Bu analiz işleminde öncelikle 6 M HCl solüsyonuna sediman numuneleri koyulur, çıkan H₂S gazı NaOH solüsyonunda toplanır. Asit karışımı, foto iyonizasyon dedektörlü gaz kromatografi kullanılarak analiz edilir. Bu prosedürle Asit uçucu sülfidler analiz edilmiş olur.

Numuneden ekstraksiyonu yapılmış olan hidroklorik asit, ICP-MS kullanılarak Kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinko analizi EPA Metot 200.8 kullanılarak yapılabilir. Atom absorpsiyon spektroskopisi (AAS) kullanılarak da civanın analiz işlemi gerçekleştirilir. Bu prosedürler de metallerin eş zamanlı ekstraksiyonu (SEM) yapılmış olur.

Numunedeki toplam metal konsantrasyonunu belirlemek içinse EPA 200.4 kullanılır. Bu metotta parçalama işlemi kullanılır. Nitrik, perklorik, hidrofluorik asitler kullanılarak sediman Teflon kaplarda parçalanır. Ekstraktlar SEM ile aynı yöntemler kullanılarak analiz edilir. Toplam metal için olan numuneler ayrıca ICP-MS kullanılarak antimon, arsenik, berilyum, krom, selenyum ve talyum analizleri de yapılır. Gümüş analizi ise, EPA 200.9 Metodu ile grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak yapılır. [42]

8.6 PBDElerin Sedimanda Analizi

PBDElerin sedimanda analizi sırası genellikle organik solventlerle ekstraksiyon, temizle ve gaz kromatografik ayırma ve kütle spektrometresi yöntemleri ile algılama işlemleri içerir.

Polibromlu difenil etherler (PBDEler) elektrikli ekipmanlarda, tekstiller ve mobilyada yanmayı geciktirmek için kullanılır. PBDElerin yaklaşık 209 adet türü bulunmaktadır. PBDElerin türleri, PBDE'de yer alan brom sayısı ve molekülde bromun yerine göre çeşitlilik göstermektedir. Moleküler ağırlıkları ise 249'dan 960 daltonlara kadar yer alır.

PBDEler hidrofobik maddelerdir ve bu özelliklerinden dolayı sedimanda birikebilirler. Yüksek oktanol su ayırma kat sayıları vardır. ($\log K_{ow} > 4$) Çizelge 8.2'de sedimanda izlenmesi önerilen PBDEler ile oktanol-su katsayıları verilmektedir.

Çizelge 8.2: PBDE türlerinin K_{ow} değerleri [26]

PBDE Türleri	Brom sayısı	İsim	K_{ow}
BDE17	3	2, 2, 4-tribromodiphenyl ether	5.74
BDE28	3	2, 4, 4'-tribromodiphenyl ether	5.94
BDE47	4	2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether	6.81
BDE66	4	2, 3', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether	6.73
BDE77	4	3, 3', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether	6.73
BDE100	5	2, 2', 4, 4', 6-pentabromodiphenyl ether	7.24
BDE119	5	2, 3', 4, 4', 6-pentabromodiphenyl ether	6.71-7.66
BDE99	5	2, 2', 4, 4', 5-pentabromodiphenyl ether	7.32
BDE85	5	2, 2', 3, 4, 4'-pentabromodiphenyl ether	7.37
BDE154	6	2, 2', 4, 4', 5, 6'-hexabromodiphenyl ether	7.82
BDE153	6	2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexabromodiphenyl ether	7.90
BDE138	6	2, 2', 3, 4, 4', 5'-hexabromodiphenyl ether	7.91
BDE190	7	2, 3', 4, 4', 5, 5', 6-heptabromodiphenyl ether	9.44-8.36
BDE183	7	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-heptabromodiphenyl ether	8.27
BDE209	10	Decabromodiphenyl ether	10.33

Çizelge 8.2’de yer alan, BDE28, 47, 85, 99, 100, 153, 154 sedimanda çoğunlukla bulunan PBDElerdir. BDE 209 ise, ölçülmesi zor parametre olduğu için, daha az sıklıkla ölçülür fakat, ölçüldüğü zamanki ölçüm sonuçları yorumlandığında, sedimanda yer alan baskın PBDE türüdür. Deniz örneklerinde ise daha çok BDE66 ve BDE85’e rastlanılmaktadır, bu sebepten dolayı PBDE’nin bu türleri de analiz edilmelidir.

Örnekleme ve kısa süreli saklama işlemlerinde PBDElerin olası absorplanması ihtimaline karşı plastik materyalden yapılmış kaplar kullanılmamalıdır. (sert polietilen (*ing hard polyethylene, HPE*), polipropilen (PP) ya da politetrafloroethene kısa süreli, (1-2 günlük) ya da -20°C’ye dondurulursa kullanılabilir.) Numuneler solventle yıkanmış alüminyum kaplar da ya da cam şişelerde saklanmalıdır. Tüm kaplar, kullanımdan önce solvent ile temizlenip, 450 °C’lik fırınlarda ısıtılmalıdır.

Numuneler kapalı kaplarda taşınmalıdır ve taşınma sırasında 25°C aşılmamalıdır. Eğer numuneler 24 saat içerisinde analiz edilecekse, saklama sıcaklığı 4 °C olabilir. Aylar boyunca saklama ise sadece dondurulduğu (<-20 °C) zaman ve kuru numunelerde mümkündür.

Numune ile temas halinde bulunan tüm malzemeler alüminyum ya da camdan yapılmış olmalıdır ve kullanımdan önce mutlaka temizlenmelidir. Cam ekipmanlarının da 24 saat boyunca PBDElerden arınması için 400 °C’lik fırınlarda ısıtılması tavsiye edilmektedir.

8.6.1 Ekstraksiyon İşlemi

PBDElerin yapı olarak PCB’lere benzerliklerinden dolayı, PCBlerin analizlerinde kullanılan yöntemler PBDElere de uygulanabilir. PBDElerin sedimandan ekstraksiyonu için birçok yöntem mevcuttur. Soxhlet, basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE) bunlardan en çok kullanılanlarıdır.

PBDElerin Soxhlet ekstraksiyonu işlemi sırasında, ekstraksiyon için hekzan/aseton ya da pentan/diklorometan gibi karışımlar kullanılır. Ekstraksiyon zamanı yaklaşık 6-24 saattir. Hekzan ve aseton PSE yöntemi ile de kullanılır. PSE’de ise numune başına ekstraksiyon süresi yaklaşık 10 dakikadır. Diklorometan ya da toluen gibi solventler

de PSE için kullanılabilir. PSE işlemi hem daha kısa sürede olduğundan hem de daha az solvent miktarı kullanıldığından Soxhlete tercih edilir, fakat hala çoğu laboratuvarlar da PBDElerin ekstraksiyonu için Soxhlet yöntemi kullanılmaktadır.

Sediman ekstratları genellikle PBDEler haricinde başka bileşikler de içermektedirler. Bu bileşiklerin analizden önce, yanlış sonuçlara elde etmemek için temizlenmesi gerekmektedir. Temizleme işlemleri için bir çok yöntem mevcuttur, hangisinin seçilmesi gerektiğine son ölçüm tekniğinin ne olduğuna ve duyarlılığına bağlıdır. En çok yaygın olarak kullanılan temizleme yöntemi alüminyum oksit ya da silisyum adsorpsiyon kromatografisidir. Bu yöntemde alüminyum oksit ya da silisyumdan ayırma işlemi için Iso-hekzan kullanılır. Jel geçirgenlik Kromatografisi (GPC) de yaygın olarak kullanılan diğer bir cihazdır. GPC yöntemi sülfürün ortamdan uzaklaştırılmasında etkilidir. Fakat, hangi metot ve solvent kullanılırsa kullanılsın, ayrıştırılan PBDEler, özellikle BDE209, kontrol edilmelidir. Jel geçirgenlik kromatografisi kullanıldığı zaman, çoğu zaman karışan maddeleri ayırmak için iki seri kolon kullanılır. Diklorometan/hekzan ya da siklohekzan/etil asetat gibi solvent karışımları, GPC’de eluent olarak kullanılabilir. GPC yönteminin dezavantajı ise, PBDEleri organohalojenli bileşiklerden ayırmak içinse ikinci bir aşama gerekmesidir. Avantajı ise, GPC’nin sülfürü ekstraktlardan ayırmak için kullanılabilir oluşudur. Silisyum kolonları kullanıldığında ise, PBDEler, daha polar olan ikinci fraksiyonda ayrışacaklardır. (organoklorlu pestisitler ile birlikte). PBDEler asitik ortamlarda daha kararlı olduklarından, silisyum kolonlarına temizleme işlemi sırasında asit uygulanabilir. Temizleme işlemi sırasında en yaygın olarak kullanılan asit de sülfürik asittir.

PSE ekstraksiyonunu uygulamanın bir avantajı ise, algılama metodu olarak kütle spektrometresi kullanılacaksa, temizleme işleminin ekstraksiyon ile birlikte oluşudur.

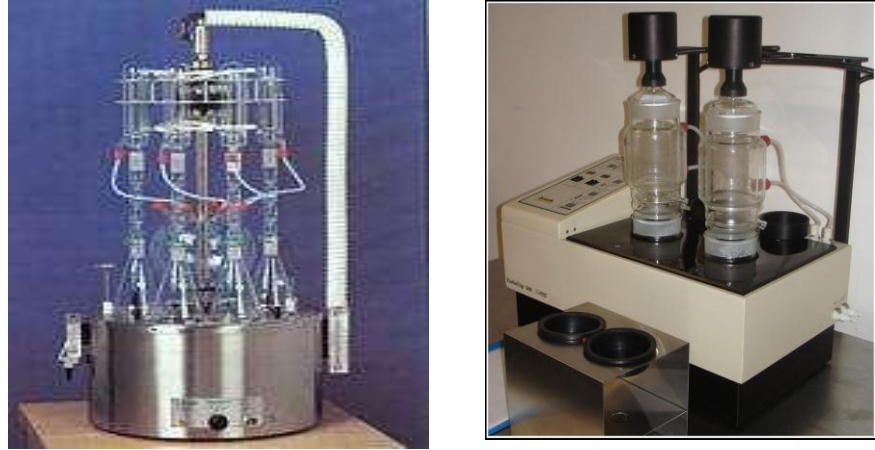
GC/MS analizler için, detektörü korumak için sülfür ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Sülfürü ortamdan uzaklaştırmak için, Soxhlet ekstraksiyonu sırasında ya da öncesinde bakır tozu ya da gaz eklenebilir. Ultrasonik işlemler de sülfürün ortamdan uzaklaştırılmasında etkili olabilir.

8.6.2 Deriştirme İşlemleri

Ekstraksiyon işlemi sonrasında, analitte yer alan solventlerin uzaklaştırılması için deriştirme işlemleri uygulanır. Günümüz laboratuvarlarında genel olarak uygulanan solvent uçurma sistemleri;

- Kuderna Danish sistemi
- Turbo Van Sistemleri
- Döner buharlaştırıcı (*ing rotay film evaporator*)
- Syncore sistemidir.

Numuneler, Kuderna Danish sistemi (Şekil 8.5) kullanılarak, güvenli bir Şekilde konsantre edilebilir.



Şekil 8.5 Kuderna Danish ve Turbo Van Sistemleri [43,44]

Kuderna Danish sistemine alternatif olarak, daha modern bir teknik olan Turbo-vap numune yoğunlaştırıcısı (Şekil 8.5) kullanılabilir. Bu sistem, Kuderna Danish'e göre daha hızlı sonuç vermektedir, fakat sistem kullanılırken dikkatli bir Şekilde optimize edilmelidir ve kayıpların önlenmesi için dikkatli izlenmelidir. (uçucular ve solvent aerosoller)

Döner buharlaştırıcı (*ing rotay film evaporator*), (Şekil 8.6) analitteki solvent hacmini azaltmak için kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu yöntemin uygulanması daha fazla zaman kaybettirir ama daha kolaydır. Eğer bu teknik uygulanacaksa, PBDElerin kaybını engellemek için, solventlerin buharlaşması düşük sıcaklıklarda (su banyosu sıcaklığı $<30^{\circ}\text{C}$) ve kontrollü basınçlarda gerçekleşmelidir. Döner buharlaştırıcı sistemi gibi rahat ve Turbo-vap sistemi kadar hızlı sistem olan Syncore Sistemi de kullanılmaktadır.



Şekil 8.6 Döner buharlaştırıcı ve Syncore Sistemi [45,46]

Syncore sisteminin avantajı, otomatik olarak durulama sisteminin olmasıdır. Bu yöntemde de, kayıpları önlemek için su banyosu sıcaklıkları en düşük seviyede tutulmalıdır. Analiti deriştirme işlemi sırasında, solventler temiz nitrojen gazı ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır.

Gaz kromatografi cihazındaki injeksiyon sırasında kullanılacak uygun solventler, hekzan, heptan, toluen ve iso-oktandır.

8.6.3 Analiz

İnjeksiyon;

PBDE'lerin belirlenmesinde Sıcaklık Programlı Buharlaştırma İnjeksiyon (PVT) sisteminin kullanılması önerilir. PVT, injeksiyon sistemi (Şekil 8.7) 250 μL 'ye kadar örnekleme çalışmalarına olanak veren bir tekniktir.



Şekil 8.7: PVT injeksiyon sistemi

Sistemin optimizasyonu iyi yapıldığı sürece, iyi sonuçlar elde edilmektedir. PBDEler için helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılabilir. Kolon olarak ise sadece kapilari kullanılmalıdır. PBDElerin geniş kaynama aralığı olduğundan ve PBDElerin yüzey-aktif özelliklerinden dolayı kolon uzunlukları 25-50 m, çapları ise 0.1-0.3 mm arasında olan kolonlar tercih edilir.

BDE209 da aynı yöntemle injeksiyon yapılabilir. Fakat diğer PBDElere göre çok daha yüksek pikler verir. Bu sebepten dolayı, BDE209 için, deteksiyon limiti diğer PBDElere göre 10 kat daha yüksek alınabilir. BDE209 için, tutunma süresi uzun olduğundan, daha kısa kolonlar tercih edilir.

Deteksiyon;

PBDElerin deteksiyonu için gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ya da GC-MS MS kullanılmalıdır. Sedimandaki PBDElerin belirlenmesi için bilinen en iyi yöntem elektron iyonizasyonu ile birlikte gaz kromatografi- yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresidir. (GC-HRMS) Ama bazı laboratuvarlarda düşük çözünürlüklü GC-MS ECNI modda kullanılır. Aslında tek bir yöntemin kullanılmaması gerekmektedir. Çünkü düşük bromlu PBDElerin (mono- ve di-BDEler) EI modda daha iyi duyarlılıkları vardır. Bu sebepten dolayı düşük bromların analizi yapılacağı zaman EI (elektron iyonizasyonu) modu kullanılmalıdır. Yüksek bromlu PBDElerin

deteksiyonu içinse (>3 brom) ECNI mod tercih edilmelidir. Bu yöntemler arasında, ECNI'nın deteksiyon limiti EI'ya göre 10 kat düşüktür. Çünkü ECNI'nın pozitif kimyasal iyonizasyondan (PCI) dolayı daha yüksek duyarlılığı vardır. Bu sebepten dolayı, GC-ECNI'ler, PBDElerin analizi için en sık kullanılan metottur. Amonyak ya da methane, kimyasal iyonizasyon kullanılırken reaktif gaz olarak kullanılabilir.

BDE209 ise GC analizlerinde bozulma gösterebilir. BDE209'dan önce oluşan anlamsız pikler ya da referans çizgisinde meydana gelen yükselme bozunmanın olduğunu gösterir. Bunun için şırınga ve injeksiyon sisteminin kılıfı düzenli aralıklarla değiştirilmelidir. Sonuç olarak çoğu laboratuvar BDE209 analizlerini yapmamaktadır.

8.7 Sedimanda Hexabromocyclodekanların (HBCD) Analizi

Sedimanda HBCD'lerin analizi genel olarak organik solventlerle ekstraksiyon, temizleme ve kütle spektrometrik (MS) deteksiyon ile gaz kromatografik ayırma ya da MS deteksiyonu ile birlikte sıvı kromatografik ayırma işlemlerini içerir.

HBCD'ler yaygın olarak köpüklerde alev önleyicisi olarak kullanılmaktadır, ayrıca tekstil boyalarında da kullanılmaktadır.

Teorik olarak, 16 tane stereoisomeri bulunmaktadır. Teknik olarak ise, α -, β -, γ -HBCD'leri bulunmaktadır. Bu 3 adet HBCD arasından sedimanda en çok bulunan γ -HBCD'dir. Biyotada çoğunlukla bulunan α -HBCD ve β -HBCD ise sedimanda seyrek de olsa rastlanılabilir. Bu sebepten dolayı sedimanda α -, β - ve γ -HBCD'lerinin analiz edilmesi önerilir. Ayrıca HBCD hidrofobik ve yüksek oktanol-su ayırma katsayısına sahiptir. (Log K_{ow} = 5.8) Bu sebepten dolayı, parçacık halinecek madde ile birleşip, sedimanda birikebilir.

HBCD'lerin örneklenmesi sırasında kap malzemesinin absorpsiyonundan dolayı plastik kaplar kullanılmamalıdır. (sert polietilen (*ing hard polyethylene, HPE*), polipropilen (PP) ya da politetrafloroethene kısa süreli, (1-2 günlük) ya da -20°C'ye dondurulursa kullanılabilir) Numuneler solventle yıkanmış alüminyum kaplar da ya da cam şişelerde saklanmalıdır. Numuneler kapalı kaplarda taşınmalıdır ve taşınma sırasında 25°C aşılmamalıdır. Eğer numuneler 24 saat içerisinde analiz

edilecekse, saklama sıcaklığı 4 °C olabilir. Aylar boyunca saklama ise sadece dondurulduğu (<-20 °C) zaman ve kuru numunelerde mümkündür.

HBCD'ler nemli sedimanlardan da ekstrakte edilebilir fakat, HBCD'lerin kuru sedimanlardan ekstraksiyonu daha kolaydır. Kurutma işlemi olarak dondurarak kurutma ya da kimyasal kurutma uygulanabilir.

Kimyasal kurutma, numunenin Na₂SO₄ ya da MgSO₄ ile öğütülmesi ile yapılır. Fakat öğütme işlemi ile ekstraksiyon arasında, tam bir dehidrasyonun sağlanması için, birkaç saat olması gerekmektedir. Çünkü, kalan su miktarı ekstraksiyon verimini düşürmektedir.

Analizden önce numunenin homojenliğinin tamamen sağlandığından emin olunmalıdır.

8.7.1 Ekstraksiyon ve Deriştirme

HBCD'lerin ekstraksiyon işleminde, PBDElerde olduğu gibi Soxhlet ya da PSE ekstraksiyon işlemleri kullanılır. Kullanılan solventler aynıdır. Ekstrakte edilen numunede HBCD'den farklı maddeler olduğu durumlardaki temizleme de PBDElerde olduğu gibi GPC kullanılabilir.

Deriştirme işlemi de PBDElerle benzerlik göstermektedir, Turbo Vap Sistemi uygundur. Fakat PBDEler ve PCBlerde Turbo Vap sistemlerinde buharlaştırma işlemi sırasında düşük sayıdaki bromlu/klorlu bileşiklerin kaybı olabilir, bu durum HBCD'ler için söz konusu değildir.

GC'deki injeksiyonda kullanılması uygun solventler, pentan, hekzan, heptan ve iso-oktandır.

8.7.2 Analiz

HBCD'lerin analizi yüksek çözünürlüğe sahip GC-MS ile yapılabilir. Fakat GC-MS ile HBCD'nin diastereoizomerleri ayrı ayrı tespit edilemez, sadece toplam değer elde edilir. Çünkü >160°C'lerde HBCD'lerin diastereoizomerleri birbirine dönüşür. Bu sebepten dolayı, üç ayrı diastereoizomerin tespiti için LC-MS yöntemi veya HPLC gereklidir.

8.8 Dioksinler; Furanlar ve Dioksin Benzeri PCBlerin Sedimanda Analizi

Poliklorlu dibenzo-p-dioxinler ve dibenzofuranlar (PCDD/Fs) yanma sonucunda yan ürün olarak ve endüstriyel prosesler sonucunda oluşmaktadır. PCDD/Fsler oldukça hidrofobik bileşiklerdir, bu sebepten ötürü sedimanda birikmeleri muhtemeldir.

PCDD/Fs lerin ekstraksiyonu için, EPA method 1613 B'de solvent olarak toluen kullanılarak 16-24 saat arası Soxhlet ekstraksiyon yöntemi önerilmektedir. Soxhlet ekstraksiyon yöntemine alternatif olarak da PSE'de PCDD/Fslerin ekstraksiyonu için kullanılabilir.

Turbo-Vap ya da Kuderna Danish sistemleri kullanılarak deriştirme işlemi yapılmalıdır.

PCDD/Fs miktarları genelde sedimanda az olduğu için Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ayırma işlemleri uygulanmalıdır. Ayrıca HPLC kullanılarak da aynı işlemi yapmak mümkündür.

8.8.1 Analiz

Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografi ve kütle spektrometresi kullanılarak PCDD/Fslerin miktarını belirlemek mümkündür.

EPA method 8280 B'de, PCDD/Fslerin sedimanda analizi için düşük çözünürlüklü kütle spektrometresinin kullanılabileceğine değinmiştir. Bu method, numunede PCDD/Fs miktarının 1,2,5 ya da 5.0 μ /kg'dan yüksek olabileceği durumlarda tercih edilmelidir. Daha düşük konsantrasyon değerleri içinse yüksek çözünürlüklü GC-MS tercih edilmesi daha uygundur.

8.9 Perfluorinatlı Bileşiklerin (PFC) Sedimanda Analizi

PFCler insan yapımı kimyasallardır ve genellikle boyaların yapımında kullanılır ve hidrofobik kimyasallardır. Sedimanda izleme için, PFSO ve PFOA en önemli PFClerdendir ve kesinlikle sedimanda izleme programında yer alması gerekmektedir. PFClerin açık isimleri Çizelge 8.3'te verilmektedir.

Çizelge 8.3 Sedimanda Birikme potansiyeli olan PFClerin isimleri ve formülleri [26]

İsim	Kısaltma	Formül	CAS Numarası
Perfluorobutanoic asit	PFBA	C ₃ F ₇ COOH	375-22-4
Perfluoropentanoic asit	PFPA	C ₄ F ₉ COOH	2706-90-3
Perfluorohexanoic asit	PFH _x A	C ₅ F ₁₁ COOH	307-24-4
Perfluoroheptanoic asit	PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	375-85-9
Perfluorooctanoic asit	PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	335-67-1
Perfluorononanoic asit	PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	375-95-1
Perfluorodecanoic asit	PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	335-76-2
Perfluoroundecanoic asit	PFU _n DA	C ₁₀ F ₂₁ COOH	4234-23-5
Perfluorododecanoic asit	PFDoDA	C ₁₁ F ₂₃ COOH	307-55-1
Perfluorotridecanoic asit	PFTriDA	C ₁₅ F ₂₅ COOH	72629-94-8
Perfluorotetradecanoic asit	PFTeDA	C ₁₃ F ₂₇ COOH	376-06-7
Perfluorohexadecanoic asit	PFH _x DA	C ₁₅ F ₃₁ COOH	67905-19-5
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	C ₄ F ₉ SO ₂ O ⁻	29420-49-3
Perfluorohexane sulfonate	PFH _x S	C ₆ F ₁₃ SO ₂ O ⁻	3871-99-6
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₂ O ⁻	1763-23-1
Perfluoro-1-decanesulfonate	PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₂ O ⁻	13419-61-9
Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	754-91-6

PFClerin analizi için numune kapları polypropylene, cam ya da paslanmaz çelikten yapılmış olmalıdır, kesinlikle teflon kaplar kullanılmamalıdır. Numune alımından sonra, örnekler -20°C'ye kadar soğutulmalıdır.

Ön işlem olarak, örnekteki suyun ortamdan uzaklaştırılması için dondurarak kurutma işlemi uygulanmalıdır. Bu işlem sırasında PFCler uçucu olduğunda, sıcaklık mutlaka 0°C'nin altında tutulmalıdır.

Analizden önce numunenin homojen olduğundan emin olunmalıdır.

PFClerin ekstraksiyon işlemi ise Wrist-Action Shaker cihazı kullanılarak yapılır. (Şekil 8.8)



Şekil 8.8: Wrist Action Shaker

PFClarin sedimanda ölçümü ultra yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve ardından kütle spektrometresi ile mümkündür.

8.10 Tributiltin Bileşiklerinin Sedimanda Analizi

Tributiltin bileşikleri yıllardır endüstrinin boya, malzeme, plastikler gibi çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. 2008 yılında, Uluslararası Denizcilik Örgütü TBT'nin denizle ilgili ekipman ve cihazların boyasında kullanımını yasaklamıştır. Bu yasak ile birlikte sularda TBT değerinde azalma görülmüştür, fakat sedimandaki konsantrasyon değerleri hala çevre için risk oluşturmaktadır. Çünkü TBT'lerin hidrofobik özellikleri vardır, bu sebepten ötürü sedimanda birikirler.

Butyltin bileşikleri katı parçacık ile güçlü bağ kurar. Ekstratı elde edebilmek için, butiltin bileşikleri sedimandan ayrılmalıdır, bir başka deyişle, bağlar yok edilerek, ekstraksiyon solventindeki çözünürlük maksimuma ulaşmalıdır. Özetle; tributiltin bileşiklerinin sedimanda analizi için ekstraksiyon ile kromatografik ayırma işlemleri uygulanır. TBT'lerin GC-MS ile ölçümü ve sonrasında etil ile türevleştirme işlemleri gerekir. Bu metot çok fazla zaman kaybına neden olduğundan sıvı kromatografisi ile yapılan işlemler daha hızlı sonuçlar verir.

Diğer organik bileşiklerde olduğu gibi tributiltin bileşikleri için de Soxhlet ve PSE ekstraksiyon işlemleri uygulanabilir. Soxhlet ekstraksiyonun da uygulanacak olan solvent, tributiltinler için orta polar solventleri ya da karışımları olmalıdır, asetik ya da hidroklorik asit gibi.

PSE ekstraksiyonu ile daha hızlı ekstraksiyon işlemi gerçekleşir. Ekstraksiyon işlemi için 0,5 molarlık asetik asit kullanılabilir.

PSE ekstraksiyon işleminden sonra LC-MS/MS cihazı kullanılarak analiz işlemi gerçekleşebilir. [47]

9 SEDİMANDA KALİTE STANDARTLARININ BELİRLENMESİ

SÇD, Ek 5’te yüzey suları, sediman ve biyota için, üye ülkelerin kalite standartlarını belirlemesi gerektiğinden bahsetmektedir, fakat sedimanda birikme olasılığı olmayan kimyasal maddeler için ÇKS değeri belirlemeye gerek yoktur. Bu nedenden dolayı, sedimanda kalite standardının belirlenmesine karar vermek için öncelikle kimyasal maddenin K_{ow} değerine bakılır. $K_{ow} \geq 3$ olan kimyasal maddeler için sedimanda kalite standardı değeri belirlenir. Ayrıca SÇD EK 5’te, sedimanda belirlenmesi gereken kalite standartları da dahil olmak üzere, ÇKS değerleri belirlenmeden önce risk analizi yapılması gerektiği de belirtilmektedir. 2013/39/EU sayılı direktifte de, üye ülkelerin, ulusal düzeyde sedimanda ÇKS değerlerini belirlenmesi gerektiğini, su kolonu için olan ÇKS değerlerini sedimanda kullanılmaması gerektiğini vurgulamaktadır.

Sediman için kalite standardı belirlemenin çeşitli yöntemleri vardır. Bu yöntemler avantajları ve dezavantajları ile birlikte Çizelge 9.1’te sunulmaktadır. Genellikle sedimanda kalite standartları belirlenirken, sedimandaki kirleticinin kimyası, ölçülmüş biyolojik etkilerle karşılaştırılıp, bazı karşılaştırmalı toksisite değerleri geliştirilir. Örneğin, organizmanın büyümesi, tekrar üretimi ve topluluk özellikleri sedimandaki kirleticilerin ölçülmüş miktarları ile karşılaştırılır ve o bölgede bilinen kirleticilerin toksisite sınır değerleri oluşturulur.

Çizelge 9.1: Sedimanda kalite standardı belirlemek için yöntemler [48]

Sediman Kalite Değerlendirme Yöntemleri	Avantajları	Dezavantajları /Sınırlama
Eleme Düzeyi Konsantrasyonu (SLC-Screening Level Concentration)	<ul style="list-style-type: none">✓ Büyük veri tabanı✓ Göreceli daha ucuz✓ Kolay toplanır✓ Genel Analizler	<ul style="list-style-type: none">✓ Biyo-bulunurluk çözülemez✓ Etkiler ölçülemez✓ Sebepler belirlenemez✓ Hesaplanabilir değil
Etki Aralıkları, Kısa ve Orta (Effects Ranges-Low and Median)(ERL & ERM)	<ul style="list-style-type: none">✓ Korelasyon etkilerinin büyük veri tabanı	<ul style="list-style-type: none">✓ Sebepler belirlenemez✓ Karışımların etkisini

	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Daha iyi hesaplama metodu ✓ Kural belirleme ana yapısına uygulanabilirliği ✓ Geniş jeolojik uygulama ✓ Akuatik organizmaya etkisini belirler ✓ Bazı karışımların etkilerini ölçer 	<p>ölçülebilir veya ölçülemez</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Biyo-bulunurluk çözülemez ✓ Hatalı artı ve eksiler oluşur ✓ Sadece iyonik olmayan bileşiklere uygulanır
<p>Parçalama Dengesi Konsantrasyonları (Equilibrium Partitioning oncentration) (EqP)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Su kalitesi veri tabanlarıyla ilişkilendirilir ✓ Teorisi iyi anlaşılır ✓ İyonik ve iyonik olmayan bileşiklere uygulanabilir ✓ Kural belirleme ana yapısına uygulanabilir ✓ Organizmaya etkisi direk ölçülebilir veya hesaplanır ✓ Toksikolojik prensiplere dayanır ✓ Sebepler belirlenir 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ EqP modelleri bazı iyonik olmayan bileşikler ve 5 ile 2 değerlikli metal için geliştirilmiştir ✓ Hatalı artı ve eksiler oluşur ✓ Analitik ölçümler genellikle zordur ✓ İlave bağlanma fazlarını açıklamaz ✓ Metal aktivitesini açıklamaz
<p>Görünür Etkilerin Eşik Değeri (Apparent Effects Thresholds) (AET)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Korelasyon etkilerinin büyük veri tabanı ✓ Ampirik oluşum 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sebepler belirlenmez ✓ Karışım etkileri ölçülür veya ölçülemez ✓ Biyo-bulunurluk çözülemez

		<ul style="list-style-type: none"> ✓ Hatalı artı ve eksiler oluşur ✓ Sadece iyonik olmayan bileşiklere uygulanır
Toplam PAH Modeli (ΣPAH)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Korelasyon etkileri büyük veri tabanı ✓ Kontaminant karışımını dikkate alır ✓ Geniş jeolojik uygulama 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sebepler belirlenmez ✓ Karışım etkileri ölçülür veya ölçülmez ✓ Biyo-bulunurluk çözülemez ✓ Hatalı artı ve eksiler oluşur ✓ Sadece iyonik olmayan bileşiklere uygulanır
Eşik ve Olası Etki Seviyeleri (Threshold and Probable Effects Levels)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Korelasyon etkilerinin büyük veri tabanı ✓ Geniş Jeolojik uygulama 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sebepler belirlenmez ✓ Karışım etkileri ölçülür veya ölçülmez ✓ Biyo-bulunurluk çözülemez ✓ Hatalı artı ve eksiler oluşur ✓ Sadece iyonik olmayan bileşiklere uygulanır
Uzlaşma (Consensus) (TEC/MEC/EEC)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Ampirik ve teorik oluşum ✓ Diğer metodların kuvvetine dayalı (EqP gibi) ✓ Karışımlara 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Metodlar standardize değil ✓ Teorisi iyi anlaşılammış ✓ Hatalı eksiler oluşur

	<p>kolaylıkla uygulanır</p> <ul style="list-style-type: none">✓ Kural belirleme ana yapısına uygulanabilir✓ Akuatik organizmalara etkisi ölçülür✓ Sebepler belirlenir	
--	---	--

Sediman kalite standartları (SKS) belirlemede sedimandaki toksisite değerleri olmadığında kullanılan yöntem ise EqP'dir. Bu yöntem, su kolonundaki kalite standardının, sedimandaki kalite standardına dönüştürülerek elde edilir. Organik karbon (K_{oc}) katsayısı bu dönüştürme işlemi sırasında kullanılır. Aşağıda yer alan formül kullanılır;

$$SKS = (K_{oc} / \text{sediman yoğunluğu}) (\text{ÇKS})$$

10 KALİTE GÜVENCE VE KALİTE KONTROL PROSEDÜRLERİ

Uygun kalite kontrol prosedürleri arasında analitik laboratuvarlar tarafından uygulanan metotların validasyonları, rutin kalite kontrol prosedürleri ve bağımsız dış kalite kontrol prosedürleri yer alır.

Analitik metotun validasyonu, kısaca ölçüm güvenilirliğinin, sapmasının vb belirlenmesidir. Klavuz Doküman No19- Ek III'te mevcut olan ve sediman için kullanılan sertifikalı referans malzemelerin listesi yer almaktadır. Bu listede sadece sedimandaki metaller, PAHlar ve klorlu pestisitler için referans maddelerine yer verilmiştir.

İç kalite kontrol prosedürleri laboratuvarlarda uygulanmalıdır. Örneğin, yenilenen numunelerin veya referans materyallerinin analizlere dahil edilmesi bu prosedürler arasındadır. Bu örneklerin sonuçlarının değerlendirilmesinde ise Shewhart grafikleri gibi standart istatistiksel metotlar kullanılmalıdır. Böylelikle kullanılan metotların istatistiksel olarak kontrol altında olduğundan emin olunabilir.

Dış kalite kontrol prosedürleri arasında ise laboratuvarlar arası karşılaştırma testleri yer almaktadır. SÇD'nin gerekliliklerini yerine getirmek için Yeterlilik Test Laboratuvarları kurulmuştur. Bu laboratuvarlar, karşılaştırılabilir ve uyumlu bir şekilde uygulanan yüksek-kalite yeterlilik testlerinin SÇD'nin gereklilikleri ile uygun olup olmadığını araştırmaktadır.

Kısacası, SÇD'ye göre sedimanda kimyasal izleme için üye ülkelerin yetkilileri tarafından belirlenmiş laboratuvarların analitik sonuçlarının kalitesinin ve karşılaştırılabilirliğinden emin olunmalıdır.

Komisyon direktifi olan 2009/90/EC, analitik metotların performansı için yasal dayanak sağlar ve kimyasal izleme için teknik spesifikasyonlar sunar. Bu direktife göre standart, (sertifikalı)referans materyallerin ya da düzenli laboratuvarlar arası karşılaştırma testlerine katılım önerilir. Bu Direktifin Madde 1, Madde 3 ve Madde 4'ünde de suların kimyasal izlenmesi sırasında uygulanan analiz yöntemleri ve analiz metotları için minimum performans kriterleri hakkında uyulması gereken kurallar yer almaktadır. Bu maddelerin açıklanması Çizelge 10.1'de verilmektedir. [50]

Çizelge 10.1 2009/90/EC Suların Kimyasal Analizi ve İzlenmesi için Teknik Spesifikasyon Direktifi ilgili maddeler

İlgili Maddeler	Açıklama
Madde 1	Bu direktif, Direktif 2000/60/EC Madde 8(3)'e uygun olarak Suların Kimyasal Analizi ve İzlenmesi için Teknik Spesifikasyonları ortaya koymaktadır. Bu direktif; suların, sedimanın ve biyotanın izlenmesi sırasında, üye ülkeler tarafından uygulanacak analiz metotları için minimum performans kriterleri ile analitik sonuçların kalitesini açıklamak için uygulanacak kuralları belirler.
Madde 3	Üye ülkeler 2000/60/EC Direktifinin altında gerçekleştirilen kimyasal izleme programları için kullanılan laboratuvar, arazi ve on-line metotlarını içeren tüm analiz metotlarının geçerliliğinin denetlenmesi ve EN ISO/IEC-17025 standardı ya da diğer uluslararası düzeyde kabul edilmiş eşdeğer standartlar ile uyumlu şekilde dokümente edilmiş olmalıdır.
Madde 4	Üye devletler tüm uygulanan analiz metotları için minimum performans kriterinin olduğunu, bu kriterin %50 ölçüm belirsizliğine dayalı ya da ilgili çevre kalite standardından daha aşağıda tahmin edildiğini ve limit of quantification ilgili çevre kalite standardının %30'una eşit ya da altında olduğundan emin olmalıdır. Verilen parametre için ilgili çevre kalite standardının olmaması durumunda, ya da 1.paragrafta belirtilen minimum performans kriterini sağlayan analiz metodunun olmaması durumunda, üye devletler izlemenin gereksiz, aşırı maliyet gerektirmeyen mevcut en iyi teknikler kullanılarak yapıldığından emin olmalıdır.

Avrupa Birliği ülkeleri laboratuvarlar arası karşılaştırma testleri en az yılda bir kez katılım sağlamaktadır. Sediman analizleri yapılan laboratuvarlar için karşılaştırma testlerini yapan laboratuvarlar arasında "CONTEST" yer almaktadır. Bu laboratuvar İngiltere'de yer almaktadır. Avrupa ülkeleri bu laboratuvara yılda bir kez numune yollayıp, laboratuvarlar arası karşılaştırma testlerinde yer almaktadır.

11 AVRUPA BİRLİĞİ ÜLKELERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Avrupa Birliği ülkelerinde sedimanda kimyasal izleme kapsamında çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışma kapsamında ise, Avrupa Birliği ülkelerinde havza bazında yürütülen çalışmalardan örnek verilmiştir. Ayrıca, sediman yönetiminin kordinasyonunu yapan Avrupa Sediman Ağı'na da değinilmiştir.

11.1 Avrupa Sediman Ağı, Sednet (*ing, European Sediment Network*)

SedNet Avrupa Birliği Komisyonu Araştırma Genel Müdürlüğü tarafından desteklenerek, tematik ağ olarak 2002 yılında kurulmuştur. SedNet'in temel amacı, kirleticilerin sedimana etkisi üzerine değerlendirmeler yapmak, kirleticiler için çözümler sunmak ve sedimanın sürdürülebilir yönetiminin sağlanması için Avrupa düzeyinde kordinasyonu sağlayarak bir ağ oluşturmaktır. Bu oluşturulan ağ ile de, iyi çevresel durum statüsüne ulaşmak için, Avrupa Birliği stratejilerinin içerisine sedimanla ilgili konuları eklemeyi ve sediman yönetimi için yeni yöntemler geliştirmeyi amaçlamıştır. SedNet, Avrupa'nın çeşitli yerlerinden, bilim uzmanlarını, yöneticileri ve endüstri alanından ilgili kişileri bir araya toplamaktadır. Odak noktası, tamamen sediman kalitesi ve miktarı üzerine olmakla birlikte, havza bazında, tüm su kütlelerindeki sedimanların ele alınması gerektiğini vurgulamaktadır. Nehir sistemi ve kirlemiş sedimanın nasıl ele alınması gerektiği ve sürdürülebilir yönetilmesi için strateji dokümanı hazırlamıştır.

2005 yılından itibaren ise, SedNet Avrupa Birliği Komisyonundan bağımsız çalışmaya başlamıştır. [51]

11.2 Avrupa Birliği Ülkelerinde Sedimanın Nehir Havza Yönetim Planlarında Sediman

11.2.1 Tuna Nehri Havzası;

Tuna Nehri Avrupa'nın ikinci en uzun nehridir; nehrin toplam uzunluğu 2,857 km olup, havzanın alanı ise 801,461 km²'dir. Havza 19 ülke tarafından paylaşılmaktadır. Bu ülkeler Macaristan, Avusturya, Romanya, Slovenya, Sloveky, Sırbistan, Bosna Hersek, Bulgaristan, Hırvatistan, Çek Cumhuriyeti, Moldova, Montenegro olmakla

birlikte, Almanya, Ukranya, İsviçre, İtalya, Polonya, Arnavutluk ve Makedonya'nın da bir kısmı bu havza içerisinde yer almaktadır. (Şekil 11.1)



Şekil 11.1 Tuna Nehri Havzası

Tuna Nehri Havzası Yönetim Planında dört önemli husus yer almaktadır. Bunlar; organik maddeler tarafından kirlenme, nütrientler, tehlikeli maddeler ve hidromorfolojik değişimlerdir. Bahsedilen konular, sediman yönetimini kısmen içerdiği için, ilk havza yönetim planına, sediman miktarını ve kalitesini etkileyen baskı ve etkiler hakkında genel bir ifadeye yer verilmiştir.

Nehir havza yönetim planına göre;

Tuna havzasında yer alan birçok geniş nehirde, sediman dengesi ya bozulmuş ya da ciddi şekilde değişime uğramıştır. Bu etkilerin sebebinin, 150 yıl boyunca nehir dibinin taranması, hidroelektiriğin gelişmesi, sel kontrolü gibi morfolojik değişimlerin olduğu belirtilmektedir.

Sedimanın öncelikli maddeler tarafından kirlendiği geçmişte tespit edilmiştir ve araştırılması gerekmektedir.

Sediman Kalitesi;

Tuna Havzasındaki sediman kalitesinin karakterizasyonu ise, Tuna Nehri araştırmaları Ortak Tuna Araştırması (*ing Joint Danube Survey*) 1 ve 2'ye dayanmaktadır.

Bu araştırmalarda, önemli miktarda 4-iso-nonyphenol ve di[2-ethyle-hexyl]phthalate alt sedimanlarda ve askıda katı maddede önemli ölçüde rastlanmıştır. (100 mg/kg lara kadar)

Yapılan ikinci Tuna Nehri araştırmasına göre, polychlorinated dibenzo-p-dioxinler ve dibenzofuranlar (PCDD/Fs) ve dioxin benzeri polychlorinated biphenyller (PCBler), Elbe nehri ile karşılaştırıldığında, çoğu kısımlarında daha az miktardadır. Sadece Pancevo'nun alt kısımlarında, PCDD/Fs lar, sediman için güvenli olan limit değerleri az miktarda aşmaktadır. PCBler ise Almanya sediman için olan çevre kalite standartları değerlerini aşmamaktadır. Tuna nehrindeki Polybromlu diphenylether (PBDE) içinse, önemli miktardaki konsantrasyon değerlerine rastlanmamıştır, hatta Hollanda daki nehirleri kıyasla daha az miktara sahiptir.

Polyaromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonlarının analizleri incelendiğinde ise; kaydedilen maksimum konsantrasyon değerleri bile AB tarafından önerilen askıda katı maddeler için olan ÇKS değerlerinin çok altındadır. Örneğin; Benzo(a)pyrene nin maksimum konsantrasyon değeri, ÇKS'ye göre 20 kat daha azdır, Benzo(k)fluoranthene nin maksimum konsantrasyon değeri ise, ilgili ÇKS'nin yaklaşık 1/5'idir. Katı halde en çok bulunan fluoranthe ve pyrene incelendiğinde ise, Tuna nehir havzasının üst kısımlarında, fluoranthe parametresinin, AB'nin tatlı sulardaki sediman için önerdiği ÇKS değerlerini aştığı tespit edilmiştir.

Tuna Nehri sedimanlarındaki Organoklorlu pestisitler konsantrasyonu incelendiğinde ise, bazı izleme noktalarında aldrin, chlorpyrifos, o,p'-DDD, p,p'DDE, o,p'-DDT, p,p-DDT, dieldrin, isodrin ve toplam triklorobenzen miktarları LOQ değerlerinin üzerindedir. Aldrine ve isodrine ise Tuna Nehir havzasının üst kısımlarında rastlanmıştır. Havzasının orta ve alt kısımlarında ise, çok az yerde orgaoklorlu pestisite rastlanmıştır. 2001 ve 2007 yıllarında yapılan çalışmalar kıyaslandığında ise organoklorlu pestisit miktarlarında azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın sebebi, bileşiklerin zaman içerisinde bozulması olabileceği gibi, seyrelme ile de

açıklanabilir. Seyrelme, daha az kirlenmiş ya da kirlenmemiş sediman ve tekrardan askıdaki hale geçme, karışma ve taşınma prosesleri sırasında meydana gelebilir. 2001 ve 2007 yıllarında yapılan araştırmadan elde edilen veriler, Tuna Nehrindeki sediman kirlenme trendini oluşturmaya yeterli olmasa da, organoklorlu pestisitler için açıkça iyileşme gözlenmektedir.

Ağır metallerin analiz sonuçlarına bakıldığında ise, arsenik, kadmiyum, bakır, nikel, çinko ve kurşun (akarsu kollarında sadece) izleme noktalarının üçte birinde uygulanan kalite hedeflerinin üzerinde çıkmıştır. (Alman kalite hedefleri bu değerlendirme için kullanılmıştır) Vah ve Velika Morava'nın yan kollarında ise yüksek civa konsantrasyonlarına rastlanmıştır. 2001 yılı ile 2007 yılında yapılan araştırmalar kıyaslandığında ise Sava, Tisza ve Velika Morava'nın kesiştiği yerlerde nikel miktarının artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, kadmiyum ve kurşun miktarının da Tuna havzasının alt kısımlarında artış gösterdiği tespit edilmiştir. [52]

11.2.2 Ren Nehri Havzası

Ren Nehri, Kuzey denizi ve Alplerin arasından akan, uzunluk ve havza alanı bakımından Orta Avrupa'nın en büyük ikinci nehridir. Şekil 11.2'de Ren Nehri Havzasının sınırları yer almaktadır. Ren nehri, 7 Avrupa Birliği Ülkesinden (İtalya, Avusturya, Fransa, Almanya, Lüksemburg, Belçika, Hollanda) 2 AB üyesi olmayan ülkeden (Lichtenstein ve İsviçre) geçmektedir. Taşımacılık, içme suyu, tarım amacıyla, dünyada en çok kullanılan nehirler arasındadır.



Şekil 11.2 Ren Nehri Havzası

Ren Nehri Havza Yönetim Planında da sedimana yer verilmiştir;

- ✓ Öncelikli maddeler açısından, sediman kirleticilerin birikeceği yer olabilir, bu da iyi kimyasal duruma ulaşmada uzun dönemde problem çıkartabilir.
- ✓ HCB, PCBler gibi, sediman kalitesini etkileyen kirleticidir. Bu konuda önlemler alınmaktadır.
- ✓ Baraj ve set yapımlarından dolayı sediman miktarının dağılımı Ren nehrinde değişmiştir. Su baskınları ve drenaj aktivitelerinden dolayı geçmişteki kirlenmiş sedimanlar Ren nehri havzasına dağılmıştır.[52]

11.2.2.1 Ren Nehri Havzası Sediman Yönetim Planı Özeti

Ren Nehrinin korunması için, Uluslararası Komisyon (*ing International Commission for the Protection of the Rhine (ICPR)*) tarafından 2009 yılının sonunda Sediman Yönetim Planı hazırlanmıştır. Bu strateji planı, sediman rejiminin hem miktar hem de

kalite bakımından ele almaktadır. Bu stratejide, belirli noktalardaki sedimanda kirlenme ve bu kirlenmenin su kütleleri etkilerini incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu yönetim planına göre uygun bir sediman yönetimi için;

- Dengeli sediman prosesleri (zarar vermeden drenaj aktiviteleri vb)
- Toprağı ve suyu korumak için sürdürülebilir sediman kalitesi gerekmektedir.

Yönetim Planının amaçları arasında aşağıda hususlar yer almaktadır;

- Miktar ve kalite açısından Ren Nehri Havzasındaki sediman miktarının ve sediman kirlenmelerinin envanterini çıkarmak
- Kontamine olmuş sedimanların sınıflandırmasını ve değerlendirilmesini yapmak
- Kontamine sedimanların iyileştirilmesi için önlemler önermektir.

Fakat Yönetim Planının asıl amacı iyi su kalitesi durumuna ulaşmak için büyük riskler taşıyan sedimanların belirlenmesi ve bu bölgelerde önlemlerin alınmasıdır. Ren Nehri havzasında 1996 yılından 2006 yılına kadar 90 izleme noktasında, sediman izleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kirlenmiş sedimanların sınıflandırılması ve değerlendirilmesi;

- Öncelikle, havzaya özgü kirleticiler belirlenmiştir ve bu kirleticiler tarafından kirlenmiş olan yerler tespit edilmiştir.
- İkinci adımda, araştırma alanlarındaki kontamine olmuş sedimanların miktarları tespit edilmiştir.
- Üçüncü adımda komtamine sedimanların taşınım sonucu ne kadarlık bir alandaki su kalitesi etkileyebileceği araştırılmıştır.

Yönetim Planında yer alan Ren Nehri Havzasında sedimanda izlenmesi gereken kimyasal kirleticiler listesi de yer almaktadır. Bunlar;

Ağır Metaller; Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd), Bakır (Cu), Nikel (Ni), Civa (Hg) ve Çinko (Zn)

Organik Mikrokirleticiler; heksaklorobenzen (HCB) ve Benzo (a) piren (PAHlar adına)

Polychlorinated biphenyls (PCBler, PCB 153 ve PCB toplamı (7 PCB)

Sedimandaki kirlenme miktarını değerlendirmek içinse; ICPR'nin hedef değerlerine göre Sediman Kalitesi Sınıflandırması yapılmış olup, 5 kategori yer almaktadır. İzlenen kimyasal maddeler ve kategoriler Çizelge 11.1 de yer almaktadır.

Çizelge 11.1 ICPR hedef değerlerine göre sediman kalite sınıfları

ICPR Hedef Değerleri	
	\leq ICPR hedef değeri
	$\leq 2 \times$ ICPR hedef değeri
	$\leq 4 \times$ ICPR hedef değeri
	$\leq 8 \times$ ICPR hedef değeri
	$> 8 \times$ ICPR hedef değeri

Çizelge 11.2 Sediman kirlenmesinin değerlendirilmesi

Kirlenici	Birim	ICPR hedef değerleri ile karşılaştırma için kategoriler				
Cd	mg/kg	≤ 1	$> 1 - 2$	$> 2 - 4$	$> 4 - 8$	> 8
Cu	mg/kg	≤ 50	$> 50-100$	$> 100-200$	$> 200-400$	> 400
Hg	mg/kg	$\leq 0,5$	$> 0,5-1$	$> 1-2$	$> 2-4$	> 4
Ni	mg/kg	≤ 50	$> 50-100$	$> 100-200$	$> 200-400$	> 400

Pb	mg/kg	≤ 100	> 100-200	> 200-400	> 400-800	> 800
Zn	mg/kg	≤ 200	> 200-400	> 400-800	> 800-1600	> 1600
Benzo(a)piren	mg/kg	≤ 0,4	> 0,4 - 0,8	> 0,8 - 1,6	> 1,6 - 3,2	> 3,2
HCB	µg/kg	≤ 40	> 40 - 80	> 80 - 160	>160- 320	> 320
HCB 153	µg/kg	≤ 4	> 4 - 8	> 8 - 16	>16 - 32	> 32
PCB (toplam 7)	µg/kg	≤ 28	> 28 - 56	> 56 - 112	> 112-224	> 224

Yönetim planında sediman miktarına göre de bir sınıflandırma yapılmıştır. Miktarına göre kirlenmiş sedimanda sınıflandırma öncelikle iki kategoriye ayrılmıştır.

Sorunlu Bölge:

Kirlenmiş sediman miktarı 1000 m³'ten daha fazla ve doğal ya da insan kaynaklı taşınım riski yoksa "sorunlu bölge" olarak adlandırılmaktadır.

Risk Taşıyan Bölge:

Risk yaşıyan bölgeler de sorunlu bölge de olduğu gibi kirlenmiş sediman miktarı 1000 m³'ten daha fazla olan alanlar dikkate alınmıştır. Sorunlu bölgeden farkı ise bu bölgede taşınım riskinin olmasıdır. Bu sınıfta kendi arasında 3 kategoriye ayrılmaktadır.

1. Doğal sebepler (sel ve taşkın gibi) nedeniyle taşınım riski (Tip A)
2. Rüzgar ya da geminin itme gücünden dolayı taşınım riski (Tip B)
3. Kullanıma bağlı olarak taşınım riski (Tip C) [53]

11.2.3 Elbe Havzası;

Elbe'nin ilk havza yönetim planı sediman konusunu hem kalitesi hem de miktarı bakımından ele almaktadır. Havza planında yer alan sediman konusundaki husular aşağıda sıralanmaktadır;

- Sediman nehirlerin önemli ve entegre bir parçasıdır.

- Nehirlerin ekolojik durumu değerlendirilirken sediman konusu da ele alınmalıdır. Önemli sediman konuları ise; sedimandaki kontaminasyon miktarı, bölgeden bölgeye kirlenmiş sedimanın taşınımı ve kirlenmenin sudan sedimana geçiştir.
- Sedimanda kirlenme riskleri ve yönetimi hakkında temel ve kapsamlı bir çalışma yürütülmelidir. [51]

12 TÜRKİYE’DE YAPILAN ÇALIŞMALAR

12.1 Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi

Avrupa Birliği uyum çalışmaları kapsamında Su Çerçeve Direktifi’ne paralel izleme ağının kurulması ve izlemenin yapılması veya yaptırılması amacıyla 2011 yılında başlayan ve devam eden projenin, 31.12.2016 tarihinde sonuçlandırılması planlanmaktadır. Projenin yürütücüsü Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğüdür.

Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi iki adet alt projeden oluşmaktadır. Birinci alt proje kapsamında, Türkiye’de 25 adet su havzasında bulunan yüzey, kıyı ve geçiş sularında izleme istasyonlarının ve noktalarının belirlenmesi çalışmalarının gerçekleştirilmesi, mevcut kirliliğin ve miktarın tespiti, ikinci alt proje kapsamında ise ülkemize özgü sucul flora ve fauna listelerinin oluşturularak, bu listelere uyumlu olarak ülkemiz koşullarına uygun biyolojik metrik ve indekslerin geliştirilmesi hedeflenmektedir.

Proje aşamalarında su kalitesinin izleneceği havzalar sırasıyla Çizelge...’da gösterilmektedir. İlk aşamada yer alan 5 havzada mevsimsel olarak yapılan su kalitesi izleme çalışmaları tamamlanmıştır. Sedimanda ise herhangi bir izleme yapılmamıştır.

Projenin ikinci aşamasında ise sedimanda kimyasal izleme yapılmaktadır. İzleme sıklığı mevsimler (yılda 4 kez) olmakla birlikte, sedimanda yalnızca ağır metaller izlenecektir. Projenin bu kısmının ilk örnekleme çalışması tamamlanmıştır. Projenin aşamalarında sırasıyla izleme yapılan havzalar ve izleme yapılacaklar Çizelge 12.1’de yer almaktadır.

Çizelge 12.1 Havza İzleme ve Referans Noktalarının Belirlenmesi Projesi Aşamaları

İlk Aşama	İkinci Aşama	Üçüncü Aşama	Dördüncü Aşama
Ergene Havzası	Kızılırmak Havzası	Asi Havzası	Kuzey Ege Havzası
Akarçay Havzası	Marmara Havzası	Seyhan Havzası	Burdur Havzası
Gediz Havzası	Antalya Havzası	Ceyhan Havzası	
	Küçük Menderes	Batı Akdeniz	

İzleme çalışmaları kapsamında yüksek çıkan öncelikli maddeler ve belirli kirleticiler Çizelge 12.2’de verilmiş olup, bu maddelerden bir sonraki dönemde sedimanda izlenmesi gerekenler belirlenmiştir.

Çizelge 12.2 Ergene Havzasında Sedimanda İzlenmesi Gereken Belirli ve Öncelikli Kirleticiler

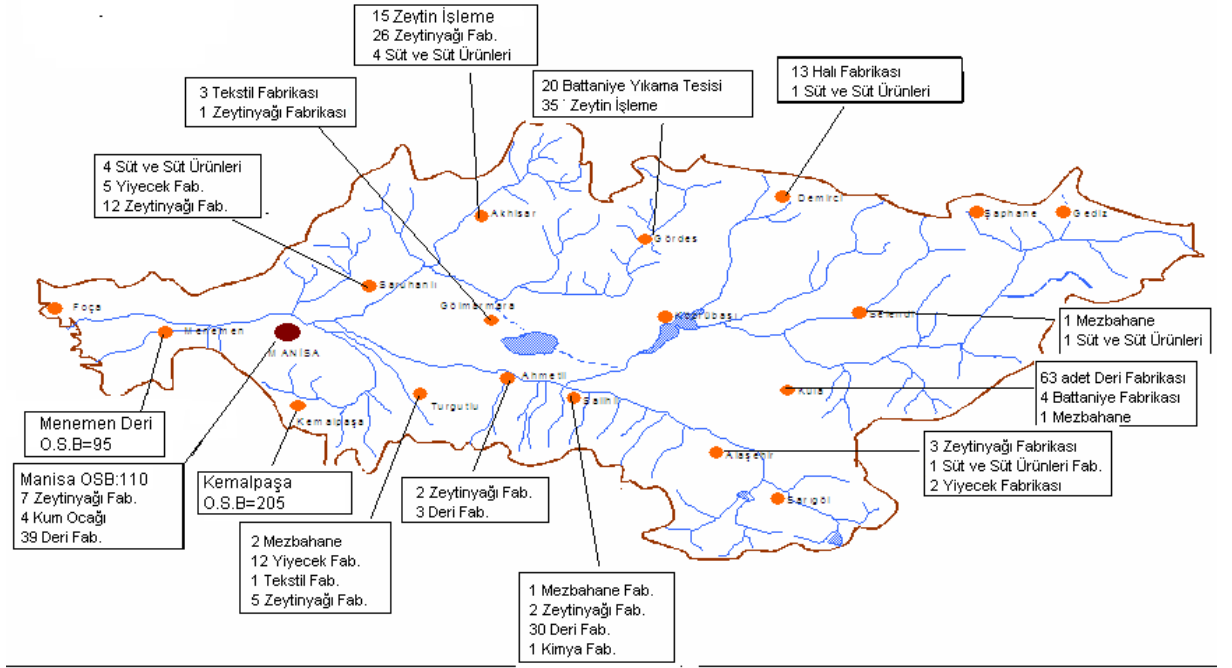
No	Kimyasal Maddeler	LogK _{ow}	Sedimanda İzlenmesi Gerekenler
1.	Kobalt	-	✓
2.	Vanadyum	-	✓
3.	Gümüş	-	✓
4.	Bakır	-	✓
5.	Baryum	-	-
6.	Çinko	-	✓
7.	Berilyum	-	-
8.	Kalay	-	✓
9.	Benzo(a)piren	6.33	✓
10.	Benzo(g,h,i)perilen	6.7	✓
11.	İndeno(1,2,3-cd)piren	6.9	✓
12.	Benzo(b)fluoranten	5.78	✓
13.	Benzo(k)fluoranten	6.11	✓
14.	Fluoranten	5.7	✓
15.	Aldrin	6,5	✓
16.	Dieldrin	5,4	✓

17.	Endrin	5,2	✓
18.	Beta_Endosulfan	3,55	-
19.	p'p-DDT	6,3	✓
20.	Dichlorvos	1,16	-
21.	isodrin	6,75	✓

12.1.2 Gediz Havzası

Havza yaklaşık 17,000 km²'lik alana sahip olmakla beraber; kuzeyde Kara, Dumanlı, Kılıç, Karaoğlan, Demirci, Simav, Güneyde Bozdağ, Çal, Çulha, Çallıbaba, Nif, Çatma, Mamut ve Yamanlar, Doğuda Uysal, Umurbaba, Murat, Koca ve Kışla Dağı su ayırım hattına, Batıda Ege Denizi'ne kadar uzanmaktadır. Havzanın başlıca akarasuları; Gediz Nehri, Gördez Çayı, Kum Çayı, Alaşehir Çayı, Murat Dağı Çayı, Demirci Çayı, Kemalpaşa Çayı, Selandi Çayı ve Derbent Çayıdır. Başlıca göller ise; Gölarmara ve Gölcük Gölüdür.

Havzadaki temel baskılar ise kentsel, endüstri (deri, gıda, tekstil) ve tarımdır. (Şekil 12.2)



Şekil 12.2 Gediz Havzası temel baskılar

Proje kapsamında bir yıllık süreçte, havzada;

- 17 adet nehirde
- 1 adet geçiş suyunda
- 3 adet kıyı suyunda

mevsimsel olarak 3'er aylık periyotlarda toplam 4 kez kimyasal ve 1 kez biyolojik örnekleme,

- 2 adet YAS kuyusunda ise 2 kez kimyasal örnekleme ve su seviye ölçümü

gerçekleştirilmiştir.

Yapılan izleme sonuçlarına göre Çevre Kalite Standartlarına göre sınıfta kalan kimyasallar listesi Çizelge 12.3'te sunulmaktadır. Sedimanda ise herhangi bir izleme yapılmamıştır.

Çizelge 12.3 Gediz Havzasında Sedimanda İzlenmesi Gereken Belirli ve Öncelikli Kirleticiler

No	Kimyasal Maddeler	LogK _{ow}	Sedimanda İzlenmesi Gerekenler
1.	Fluoranthene	5.7	✓
2.	Dichlorvos	1.16	-
3.	Benzo(k)fluoranten	6.11	✓
4.	Benzo(b)fluoranten	5.78	✓
5.	Benzo(a)piren	6.33	✓
6.	Benzo(g,h,i)perilen	6.7	✓
7.	Indeno(1,2,3-cd) piren	6.9	✓
8.	Pyrene	6.35	✓
9.	Arsenik	-	✓
10.	Bor	-	-
11.	Baryum	-	-
12.	Krom	-	✓
13.	Kobalt	-	✓
14.	Alüminyum	-	-

Sedimanda izlenmesi gereken kimyasal maddelerin yüksek çıktığı izleme noktaları sedimanda kimyasal izleme için izleme istasyonları olarak seçilip, yılda en az bir kez sedimanda kimyasal izleme yapılmalıdır. İzleme yılda bir kez yapılacağı zaman ise akış hızının en az olduğu yaz ya da kış dönemleri seçilmelidir.

Projenin 3.Aşaması olan 7 havzada ise sedimanda yılda iki kez izleme yapılacaktır. Sedimanda izlenecek parametre listesi ise Çizelge 12.4'da verilmektedir.

Çizelge 12.4 Projenin 3.aşamasında sedimanda izlenecek parametre listesi

Ağır Metaller	Al, Cu, Zn, Cr, Cd, Hg, Pb, As
Kalıcı Organik Kimyasalar	Aldrin, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hezazklorobenzen, Hezazklorosikloheksan, Pentaklorobenzen, Polychlorinated biphenyls (PCB), Endosülfan, Polibromlu difenileterler, DDT, Perflorooktan sülfonik asit and türevleri (PFOS), Pentaklorobenzen, Lindane (Gamma-Hexachlorocyclohexane), Klordan, Mireks, Toksafen, Klordekon, Hekza bromodifenil (HBB)
Renk	
Organik Madde	Organik Karbon
*PCB	3,3',4,4'-T4CB, 3,3',4',5'-T4CB, 2,3,3',4,4'-P5CB, 2,3,4,4',5-P5CB, 2,3',4,4',5-P5CB, 2,3',4,4',5'-P5CB, 3,3',4,4',5-P5CB, 2,3,3',4,4',5-H6CB, 2,3,3',4,4',5'-H6CB, 2,3',4,4',5,5'-H6CB, 3,3',4,4',5,5'-H6CB, 2,3,3',4,4',5,5'-H7CB

12.2 Kıyı-Tema Projesi

Kıyı ve geçiş sularında tehlikeli maddelerin tespitine ilişkin Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü Projesi olan “Ülkemiz Kıyı ve Geçiş Sularında Tehlikeli Maddelerin Tespiti ve Ekolojik Kıyı Dinamiği (KIYITEMA) Projesi” 10.08.2012 tarihinde başlamıştır.

Proje ile; Türkiye kıyılarını yansıtacak şekilde Akdeniz, Ege Denizi, Karadeniz ve Marmara Denizi kıyılarında seçilecek pilot alanlarda (İzmir-Nemrut ve Aliğa Körfezleri, Hatay-İskenderun Körfezi, İzmit Körfezi ve Samsun Limanı) bulunan nehir ağızlarında ve ülkemizde kıyı ve geçiş sularına deşarj yapan sektörleri temsil edecek şekilde belirlenecek pilot tesis ve şehirlerde; kıyı ve geçiş sularına deşarjı olan kentsel ve endüstriye atıksularda ve nehir ağızlarında bulunan veya bulunması muhtemel tehlikeli maddeler araştırılarak tespit edilecek, ekosisteme olan etkileri değerlendirilecek ve tespit edilen veriler doğrultusunda ortaya konularak çevresel kalite standartları belirlenecek ve bu doğrultuda kıyı ve geçiş sularına yapılacak deşarjlar için standartlar belirlenecektir.

Proje çerçevesinde, pilot tesislerin atıksularıyla ilgili alıcı su ortamı 1 yıl süre ile aylık olarak izlenmektedir.

Proje kapsamında sedimanda kimyasal izleme yapılmaktadır. İzlenen parametreler;

- ✓ PAHlar
- ✓ PCBler
- ✓ Pestisitler
- ✓ Ağır Metaller (Cr, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg)

12.3 Bitki Koruma Ürünlerinin Kullanımı Neticesinde Meydana Gelen Su Kirliliğinin Tespiti ve Madde veya Madde Grubu Bazında Çevresel Kalite Standartlarının Belirlenmesine İlişkin Proje (BİKOP)

Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen ve Su Kaynaklarının Kalite Kriterlerinin Belirlenmesi ve İyileştirilmesi Projesi'nin alt projesi olan BİKOP, 2012 yılı Kasım ayında başlamış olup, 2014 yılında tamamlanmıştır. Proje ile, Fırat-Dicle, Seyhan-Ceyhan ve Büyük Menderes Havzaları ile Amasya, Sakarya ve Manisa pilot illerinde bitki koruma ürünlerinin kullanımı neticesinde ortaya çıkan su kirliliğinin tespit edilmesi ve söz konusu kirleticiler için çevresel kalite standartlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Proje kapsamında, pilot havzalar ile pilot illerde geçmişte kullanılmış ve halen kullanılmakta olan bitki koruma ürünlerinin miktarlarının belirlenmesi amacıyla envanter çalışmaları yürütülmüş. Bu kapsamda sediman örnekleme de yapılmış olup, sedimandaki kirletici listeleri belirlenmiştir. Pilot bölgelere özgü söz konusu kirletici listesi Çizelge 12.5'te yer almaktadır.

Çizelge 12.5 BİKOP Kapsamında Sedimanda Belirlenen Kirletici Listesi

FIRAT-DİCLE	BÜYÜK MENDERES	SEYHAN-CEYHAN	MANİSA	SAKARYA	AMASYA
AKTİF MADDE	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE	AKTİF MADDE
carbendazim	azoxytrobin	acetamiprid	carbendazim	carbendazim	chloridazon
clopyralid	carbendazim	tebuconazole	acetamiprid	clopyralid	thiamethoxam

chloridazon	clopyralid	carbendazim	azoxytrobin	chloridazon	
acetamiprid	cyprodinil	clopyralid	clopyralid	acetamiprid	
difenoconazole	metolachlor	pencycuron	cyprodinil	pyridaben	
dimethoate	pyridaben	chloridazon	diflubenzuron	thiabendazole	
hexythiazox	terbutryn	fluopyram	hexythiazox	thiacloprid	
propiconazole	thiacloprid	pyridaben	imazalil	azoxytrobin	
clothianidin	acetamiprid	azoxytrobin	myclobutanil	fluopyram	
dimethomorph	Chlorantranilprole	buprofezin	penconazole	myclobutanil	
penconazole	fluopyram	thiabendazole	terbutryn	pyraclostrobin	
spiroxamine	penconazole	propiconazole	thiabendazole		
thiacloprid	clothianidin	terbutryn	thiacloprid		
profenofos	thiabendazole	pyraclostrobin	boscalid		
azoxytrobin	imazalil	boscalid	carbofuran		
Chlorantranilprole	difenoconazole	imazalil	cyflufenamid		
tebuconazole	hexythiazox	carbofuran	dimethomorph		
flutolanil	pirimicarb	penconazole	flusilazole		
prometrin	propiconazole	chlorpyrifos	pyraclostrobin		
thiabendazole	prochloraz	dizainon	quizafope ethyl		
metolachlor	prometrin	malathion	tebuconazole		
quizafope ethyl		profenofos			
chlorantranilprole		difenoconazole			
terbutryn		epoxyconazole			
thiamethoxam		dimethomorph			
epoxyconazole		prochloraz			
nicosulfuron					
boscalid					
imazalil					
prochloraz					
simazine					
cyprodinil					

Çizelge 12.5 incelendiğinde görüldüğü üzere proje kapsamında sedimanda pestisit analizleri yapılmıştır. İzleme sonucu ortaya çıkan pestisitler ise K_{ow} katsayıları yüksek olan ve sedimanda birikme potansiyeli yüksek olan maddelerdir.

12.4 Su Kalitesi Konusunda Kapasite Geliştirme Teknik Yardım Projesi

Su Kalitesi Konusunda Kapasite Geliştirme AB Projesi bileşenlerinden olan teknik yardım projesi, (EuropeAid/131199/D/SER/TR)” SÇD gereksinimlerine uygun olarak Büyük Menderes Nehri Havzasında (BMNH) bir yıl boyunca izleme (kimyasal, fizikokimyasal, biyolojik ve hidromorfolojik) yaparak, Türkiye'nin Su Çerçeve Direktifi'ni (SÇD) (2000/60/EC Mad.8/Ek V) uygulama kapasitesini güçlendirmeyi ve SÇD tarafından tanımlanan 'iyi yüzey suyu' durumunun sağlanmasını hedefler.

Projenin amacı, SÇD'nin yüzey suyu izleme gerekliliklerini (SÇD, Md.8/Ek V) BMNH'de bir yıllık bir pilot uygulamayla yerine getirerek Türkiye'nin SÇD'yi uygulama kapasitesini güçlendirmektir. BMNH'de uygulanacak olan su kalitesi izleme sistemi, SÇD tarafından belirlenen ve su kütlelerinin ekolojik, kimyasal ve genel durumlarının sınıflandırılmasını sağlayacak olan standartları kapsayacaktır. Böylece, Türkiye'deki su otoriteleri, su kaynaklarını korumak ve yönetmek adına bir kalite karar verme aracına sahip olacaklardır. Bunlara ek olarak, proje, ileriki zamanlarda BMNH'de uygulanacak SÇD uyumlu izleme programlarına destek olmak amacıyla, Türkiye'nin su yönetimi otoritelerine bilgi aktarımını amaçlamaktadır.

Projenin sonuçları arasında Büyük Menderes Nehir Havzası'ndaki yüzey suyu sistemlerinin ekolojik ve kimyasal durumu hakkında etkin sonuçlar alınabilecek şekilde optimize edilmiş bir izleme ağının tasarlanması ve kurulması yer almaktadır. BMNH'de uygulanacak yüzey suyu izleme programı, bir yıllık bir döngü içerisinde gerçekleşecek olan SÇD'nin biyolojik, fizikokimyasal, hidromorfolojik ve kimyasal kalite parametrelerinin örnekleme, analizi ve değerlendirilmesini sürecini kapsamaktadır. İzleme ağına BMNH'deki tüm yüzey suyu kategorileri (göller, nehirler, kıyı ve geçiş suları) dahil olacaktır.

Projede kimyasal izleme kapsamında sedimanda da izleme yapılması

planlanmaktadır. Öncelikli maddelerden ve sipesifik diğer kirleticilerden sedimanda izlenecek parametre listesi Çizelge 12.6’da yer almaktadır.

Çizelge 12.6 Teknik Yardım Projesi Kapsamında Sedimanda izlenecek parametreler

	Parametreler
Metaller	Cr, As, Cu, Zn, B, Pb, Ni, Sb, Sn, Co, V, Al
Öncelikli maddeler (2013/39/EU)	Toplam Poliaromatik Hidrokarbonlar, Pentaklorobenzen, Bromlu difenileterler, Kloroalkanlar (C10-C13), Flüoranten, Nonilfenoller, Oktilfenoller, Trifluralin
Belirli diğer kirleticiler (2013/39/EU)	DDT, Endrin, Aldrin, Dieldrin, Izodrin

12.5 Türkiye’de Belirlenen Belirli Kirletici Listesi

Türkiye’de taslak belirli kirletici listesi, Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen Tehlikeli Maddelerin Kirliliğ Kontrolü Projesi kapsamında belirlenmiş olup, henüz kesinleşmemiştir. Belirli kirleticilerin listesi ve sedimanda izlenmesi gerekenler Ek 3’te yer almaktadır. Sedimanda izlenmesi gerekenler ise Çizelge 12.7’da yer almaktadır. Sedimanda izlenmesi gereken metaller konusunda kesinlik olmadığından, ilk izlemede metallere de bakılması önerilir.

Çizelge 12.7 Türkiye Taslak Belirli Kirleticilerden Sedimanda İzlenmesi Gerekenler

Parametre	Cas No	Parametre	Cas No
PCB 180	35065-29-3	Benzo(a)floren	238-84-6
Dioktil fitalat (DnOP)	117-84-0	Endrin	72-20-8

PCB 153	35065-27-1	Dibutylkalay oksit	818-08-6
PCB 138	35065-28-2	Dieldrin	60-57-1
PCB 118	31508-00-6	3,6-dimetilfenantren	1576-67-6
DDT (toplam)	50-29-3	Piriprosifen	95737-68-1
PCB 101	37680-73-2	Perilen	198-55-0
İsodrin	465-73-6	Bor	7440-42-8
Aldrin	309-00-2	Gümüş	7440-22-4
Permetrin	52645-53-1	Kobalt	7440-48-4
Poliklorlubifeniller (PCB'ler)	1336-36-3	Arsenik	7440-38-2
2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen ; Pentaklorotoluen	877-11-2	Vanadyum	7440-62-2
4,4'-DDD	72-54-8	Çinko	7440-66-6
PCB 52	35693-99-3	Bakır	7440-50-8
2,4,6-tri-tert-butilfenol	732-26-3	Kalay	7440-31-5
Benzo(e)piren	192-97-2	PCB 31	16606-02-3
Tetrabromobisfenol A (TBBP-A)	79-94-7	PCB 28	7012-37-5
Tribromodifenil eter	49690-94-0	4,4'-Dibromodifenil eter	2050-47-7

13 DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında sedimanda kimyasal izleme konusunda Türkiye’de bir standardizasyonun sağlanması ve sedimanda izleme çalışmalarına alt yapı oluşturulması planlanmıştır.

Türkiye’de SÇD’ye uygun sedimanda kimyasal izleme alt yapısını oluşturmak için uygulanması gereken önerilen aşağıda listelenmektedir.

- Öncelikle Türkiye’de sediman konusu lokal olarak değil havza bazında ele alınmalıdır. Her bir havzaya özgü kirleticiler belirlendikten sonra, sedimanda birikme olasılığı olanların (hidrofobik özellikte olanlar) sedimanda izlenmesi gerekmektedir.
- Sediman izleme noktaları belirlenmesi ise, sedimanda birikebilen maddelerin hangi su kütlesinde olduğunu gösterecek olan örnekleme sonuçlarından sonra yapılmalıdır. Böylelikle gereksiz harcamalar engellenmiş olur.
- Sedimanda kontaminasyonun oluşabileceği alanlar belirlenirken; akışın miktarı ve kalitesi, toplam çözülmüş katı girdisinin birikim potansiyeli, yukarı hareketler (*ing up-wellings*) gibi suya ait bilgiler kullanılmalıdır.
- Türkiye’de yapılan çalışmaların büyük bir kısmında sedimanda sadece ağır metallerin izlendiği gözlemlenmiştir. Oysa ki sedimanda sadece ağır metaller değil başka kimyasal maddelerin de birikme özelliği vardır.
- SÇD kılavuz Doküman No 25’te sediman matriksinde izlenmesi önerilen kimyasal maddeler bulunmaktadır. Bu maddelerin de sedimanda izleme çalışmaları yaparken dikkate alınması gerekmektedir.
- Türkiye’de yapıp sunulan Havza Koruma Eylem Planlarında sadece havzadaki toprak yapısı hakkında bilgi verilirken sediman konusuna çok kısa değinilmektedir. Sedimanın kimyasal kalitesine dair herhangi bir bilgi yer almamaktadır. Avrupa Birliği ülkelerindeki Havza Koruma Eylem Planlarında ise sediman hakkında daha detaylı bilgiler yer almaktadır. Örneğin, havzanın çeşitli yerlerindeki sedimanın kirlenme miktarları, hangi kirleticilerin hangi bölgedeki sediman üzerinde yoğun olduğuna koruma eylem planlarında yer verilmiştir. Türkiye’deki Havza Koruma Eylem Planlarında ise bu gibi hususlar yer almamaktadır. Sedimanda izleme

yapıldıktan sonra ilgili hususların havza koruma eylem planlarında yer verilmesi gerekmektedir.

- Türkiye’de sedimanda izleme sonrası değerlendirme yapılabilmesi için sedimana özgü kalite standartlarının belirlenmesi gerekmektedir. Avrupa’nın birçok ülkesinde bu kalite standartları belirlenmiştir. Türkiye’de çevre kalite standartlarının belirlenmesinde ise EqP yöntemi kullanılabilir, çünkü bu yöntem teoriktir ve su için belirlenen ÇKS değerlerinden elde edilebilir.
- Sedimanın etkili ve bütüncül bir şekilde yönetimi için Ren Nehri Havzası sediman yönetim planı gibi Türkiye’de sediman yönetim planı hazırlanmalıdır. Böylelikle Türkiye’deki risk altında olan sedimanlar belirlenmeli; bu bölgelerde, SÇD’ye göre sedimanda kimyasal izleme yapılmalıdır.
- Türkiye’de sediman analizleri yapan laboratuvarların, laboratuvarlar arası karşılaştırma testlerine katılması gerekmektedir. Böylelikle laboratuvarlardaki kalite kontrolün yeterliliğinin ve laboratuvarlardan elde edilen sonuçların doğruluğunun güvenilirliği sağlanmış olacaktır. Bu karşılaştırma testleri ise SÇD kapsamında izlemenin doğru yapıp yapılmadığını kontrol eden laboratuvarlar tarafından yapılmalıdır. Türkiye yurtdışında bulunan bu laboratuvarlara numune göndermelidir.
- Türkiye’de yapılan kimyasal izlemelerde sediman konusu da bütüncül şekilde ele alınmalıdır. Su kalitesi izleme çalışmalarında sadece su matriksinin izlenmemesi gerektiği, sedimanda hidrofobik maddelerin izlenmesi gerektiği bilinmelidir. Ayrıca sedimanda çökelmiş kirleticilerin su matriksine geçebileceği gibi su matriksinden de sedimana çökebileceği bilinmelidir. Bu sebepten dolayı, su kalitesi izleme çalışmalarında sedimana yer verilmesi önem arz etmektedir.
- Türkiye’de sediman örnekleme çalışmalarında kullanılan ve Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinde Numune Alma ve Analiz Tebliğinde bulunan numune alma tutanağı Ek 1’de yer almaktadır. Sedimandan numune alınırken kullanılması gereken numune alma tutanağı ise EK 2’de yer almaktadır. İki numune alma tutanakları karşılaştırıldığında ise ülkemizde kullanılan numune tutanağında eksikliklerin olduğu fark edilmektedir. Öncelikle ülkemizde

kullanılan numune tutanaklarında sediman üzerindeki suyun derinliği, sediman örnekleme derinliği ve örnekleme ekipmanı gibi bilgiler yer almamaktadır. Ayrıca sedimanın pH, renk, koku ve parçacık boyutunun da numune alma tutanağında belirtilmesi gerekmektedir. Bu gibi bilgileri içeren numune alma tutanaklarının hazırlanıp, araziye giden ilgili teknik ekibe verilmesi gerekmektedir.

- Ülkemizde yapılan sediman örneklemelelerinde, arazide renk analizlerinde sadece sedimanın rengi, kahverengi, siyah vb yazılmaktadır. Rengin bu şekilde belirtilmesi yanlıştır. Munsell çizelgeleri kullanılarak renk tanımlaması yapılmalıdır.

14 SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında sedimanın kalitesi üzerinde durulmuş olup, SÇD'ye göre, sedimanda kimyasal izleme kapsamında sedimandan numune alınması, sediman için çevre kalite standartlarının hesaplanması, sedimanda izlenecek kimyasal maddelerin seçimi, saklama koşulları ve analiz metotları anlatılmıştır. Çalışmanın son kısmında ise AB'de yapılan örnekler incelenmiş olup, Tuna Nehri Havzası ve Ren Nehri havzası örnekleri sunulmuştur. Ayrıca Türkiye'de yapılan örneklere yer verilmiş olup, Gediz ve Ergene Havzaları için sedimanda izlenmesi gereken parametre listeleri çıkartılmıştır. Ayrıca, Türkiye'de belirlenen taslak belirli kirletici listesindeki kimyasal maddelerden sedimanda birikme olasılığı olanlar belirtilmiştir.

Genel olarak yapılan çalışmalar incelendiğinde, Türkiye'de sedimanda SÇD kapsamında kimyasal izleme yapılmamaktadır. Yapılan izleme çalışmaları lokal olup, SÇD'nin gerekliliği olan havza bazında sedimanda kimyasal izleme çalışmaları yapılmamaktadır. Sedimanda yapılan izlemelerde herhangi bir standart yoktur, izlenen parametreler ise genellikle ağır metallerdir.

Bu çalışma dahilinde sedimanda kimyasal izleme konusunda Türkiye'de bir standardizasyon geliştirilmesi ve izleme çalışmalarına alt yapı oluşturulması planlanmıştır. Bu sürece yardımcı olması amacıyla, sedimanda örnekleme çalışmaları sırasında uygulanması gereken prosedürleri içeren "Standart Sediman İzleme Talimatları" oluşturulmuştur. Ayrıca arazide izleme yapacak personele yardımcı olması amacıyla, bu talimatları içeren kitapçık hazırlanmıştır.

Sonuç olarak sedimanda verimli bir kalite izlemesi gerçekleştirmek için ve izlemede standardizasyonu sağlamak için aşağıda yer alan adımlar uygulanmalıdır;

Adım 1: Sudaki sedimanda kirlilik noktalarını belirlenmelidir.

Adım 2: Sedimandaki kirliliğin boyutu belirlenmelidir

Adım 3: Sedimandaki kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerini izlemek için metot ve protokol belirlenmelidir

Adım 4: Sediman kalitesinin zamanla değişim belirlenmeli ve değerlendirilmelidir.

Adım 5: Sediman verilerin saklandığı bir sistem kurulmalıdır.

Adım 6: Sedimandaki kirleticilerin içme suyu kaynaklarına ve deniz yaşamına yönelik tehlike oluşturduğu bölgeler tespit edilmelidir.

15 KAYNAKLAR

- [1] Bakan, G. (2000), “*Çevre Sedimantolojisi ve Sediman Kalite Kriter Çalışmaları*”, Çevre Bilim ve Teknoloji, 1(1), 14-23 TMMOB Çevre Mühendisleri Odası
- [2] Jos Brils (2008), “*Sediment monitoring and the European Water Framework Directive*”, Ann Ist Super Sanità, 44(3), 218-223
- [3] Bakan G, Arıman S , Özkoç H, “*Sediman Kalite İzleme ve Belirleme Çalışmalarında Uygulanan Metotlar*” V. Ulusal Çevre Müh. Kongresi, 1-4 Ekim 2003, Ankara, 126 -140.
- [4] Bahçeci, H., “*Su Çerçeve Direktifi Kapsamında Tatlı Sularda Su Kalitesinin Biyolojik İzlenmesi – Büyük Menderes Havzası Örneği*”, Çevre ve Orman Bakanlığı Uzmanlık Tezi, 2010.
- [5] Water Framework Directive, 2000/60/EC, 2000
- [6] Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance document No. 25, Chemical Monitoring of Sediment and Biota Under The Water Framework Directive, 2010, Draft Group
- [7] Katip, A., Karaer F., İleri S., Sarmaşık S. (2013) “*Uluabat Gölü'nde İz Metallerin Askıda Katı Madde İle Su Arasındaki Dağılımının Araştırılması*”, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 28(4), 865-874
- [8] Allison, J. D, and Allison T. L (2005): “*Partition Coefficients For Metals in Surface Water, Soil, And Waste*”, U.S. Environmental Protection Agency Office, USEPA 600/R-05/074
- [9] Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance document No. 19, Surface Water Chemical Monitoring, 2009, Draft Group
- [10] *Toxic Cleanup Program, (2008), “Sediment Sampling and Analysis Plan”*, Washington State Department of Ecology
- [11] ISO 5667-12 (2000) “*Dip Sedimentlerinden Numune Alma Kılavuzu*”
- [12] Ohio Environmental Protection Agency, 2001, “*Sediment sampling guide and methodologies*” (2nd Edition). Division of Surface Water.
- [13] Waterbodem, <http://www.waterbodem.nl/artikel.php?id=12>, erişim 09 Nisan 2014
- [14] Aquaiferconsultancy, <http://www.aquiferadvies.nl/en/index.php/sediment-sampling>, erişim 09 Nisan 2014

- [15] Wild Life Supply Company, <http://www.wildco.com/Hand-corer-Stainless-Steel-br-Liner-Type-with-case-20in.html>, erişim 09 Nisan 2014
- [16] Scientific, http://www.hoskin.ca/catalog/index.php?main_page=product_info&products_id=994, erişim 09 Nisan 2014
- [17] EP, (2006), “Methods For Sediment Sampling And Analysis” , United Nations Environment Programme
- [18] Amazon Paleo, http://amazonpaleo.blogspot.com.tr/2010_02_01_archive.html, erişim 09 Nisan 2014
- [19] OSIL, <http://www.osil.co.uk/TailoredSolutionsforMarine,Freshwaterandthe.aspx>, erişim 09 Nisan 2014
- [20] Minnesota Pollution Control Agency, http://stormwater.pca.state.mn.us/index.php/File:Spicer_temporary_sedimentation_basin.jpg, erişim 09 Nisan 2014
- [21] Rickly Hidrological Company, <http://www.rickly.com/sai/sieveset.htm>, erişim 12 Nisan 2014
- [22] Institute of Oceanology PAN & ARCFAC, <http://www.iopan.gda.pl/projects/WinAmp/winamp-metodology.html>, erişim 12 Nisan 2014
- [23] IAEA, (2003), Collection and preparation of bottom sediment samples for analysis of radionuclides and trace elements, International Atomic Energy Agency
- [24] ALS Environment, <http://www.caslab.com/Sediment-Testing/>, erişim 20 Nisan 2014
- [25] EPA (1997), “Recommended Guidelines For Sampling Marine Sediment, Water Column and Tissue in Puget Sound”, U. S. Environmental Protection Agency.
- [26] OSPAR, (2002) “*JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments*” Ospar Commision
- [27] Teresa C Michelsen, (1992) “*Organic Carbon Normalization Of Sediment Data*” Washington Department of Ecology Sediment Management Unit
- [28] Herut B, Sandler A. (2006) “*Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean*” Israel Oceanographic & Limnological Research
- [29] Chris Jenkins, (2003) “Automated digital mapping of geological colour descriptions”, *Geo-Marine Letts* 22(4), 181-7
- [30] The Society for Georgia Archaeology <http://thesga.org/2009/03/how-do-you-describe-a-color/> erişim 1 Temmuz 2014

- [31] Salata, G., Poyfair, T., Coronado, J., Degner, C. and Jording L. (2007) “*Increasing Extraction Efficiency of Organic Contaminants from Solid Substrates using Freeze Drying: A Case Study*” Columbia Analytic Services
- [32] Myrbo A., (2004) “*Limnological Research Center Core Facility Draft v.1.0 SOP series freeze-drying*”
- [33] Susanne J. McDonald, Donell. S. Frank, Juan. A. Ramirez, Bo Wang and James M. Brooks, (2005) “*Dry Weight Determination Of Sediments*” TDI-Brooks International/B&B Laboratories Inc
- [34] EPA (1996), “*Acid Digestion Of Sediments, Sludges, And Soils*” EPA Method 3050 B
- [35] EPA (2007), “*Microwave Assisted Acid Digestion Of Sediments, Sludges, Soils, and Oils*” EPA Method 3051 A
- [36] EPA (1996), “*Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices*” EPA Method 3052
- [37] Anton Paar Application Note, EPA methods 3015A, 3051A and 3052 “*www.anton-paar.com*” erişim 15 Nisan 2014
- [38] EPA (1996), “*Soxhlet Extraction*” Method 3540 C
- [39] Büyüktünel E. (2012), “*Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri*” Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi 32(2), 209-242
- [40] Bjorklund, E., Nilsson, T., Boward, S. (2000) “*Pressurised Liquid Extraction of Persistent Organic Pollutants in Environmental Analysis*” *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 19(7), 434
- [41] Saim N., Dean, J.R., Abdullah, M.P., Zakaria, Z., (1997) “*Extraction of polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Contaminated Soil Using Soxhlet Extraction, Pressurised and Atmospheric Microwave-Assisted Extraction, Supercritical Fluid Extraaction and Solvent Extraction*” *Journal of Chromatography*, 791 (1-2), 361.
- [42] Patton G.W., Cerecelius E.A. (2001) “*Simultaneously Extracted Metals Acid-Volatile Sulfide and Total Metals in Surface Sediment from the Hanford Reach of the Columbia River and the Lower Snake River*” U.S Department of Energy
- [43] Lab Wrench, <http://www.labwrench.com/?equipment.view/> erişim 05 Haziran 2014
- [44] LabX, <http://www.labx.com/v2/adsearch/> erişim 05 Haziran 2014
- [45] China Suppliers, “<http://hebinstrument.en.made-in-china.com/offer/GbyEodNTAzWi/Sell-New-Rotary-Evaporator-With-180dgree-RE-200A-.html>” 05 Haziran 2014

- [46] BUCHI “<http://www.buchi.com/us-en/Syncore-Analyst.11335.0.html>” 05 Haziran 2014
- [47] David S. Nichols, Timothy B. Jordan, Neil Kerr (2014) “*Determination of tributyltin in marine sediment and waters by pressurised solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*” *Anal Bioanal Chem* 406:2993–2998
- [48] McCauley, D.J., DeGraeve, G.M., Linton, T.K., (2000). “Sediment Quality Quilencies and Assessment: Overview and Research Needs”. *Environmental Science & Policy*, 3, 133-144.
- [49] Ohio, (2010), “*Guidance on Evaluating Sediment Contaminant Results*” Environmental Protection Agency
- [50] Commission Directive (2009) “*Technical Specifications for Chemical Analysis and Monitoring of Water Status*” Commission Directive 2009/90/EC
- [51] SedNet, (2009), “*Integration of Sediment in River Basin Management*” Report on the 2nd SedNet Round Table Discussion
- [52] ICPDR, Danube River Basin Management Plan “www.icpdr.org” International Commission for the Protection of the Danube River, erişim 15 Mayıs 2014
- [53] ICBR, (2009), “*Sediment Management Plan Rhine*” International Commission for the Protection of the Rhine
- [54] Williams A., (2013) “*Bureau Of Point And Non-Point Source Management Streambed Sediment Collection Protocol*” Department of Environment Protection, Pennsylvania.
- [55] AMPS, (2004), “*Discussion Document on Sediment Monitoring Guidance for the EU Water Framework Directive*” AMPS Subgroup on sediment monitoring
- [56] EPA (2001), “*Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual*” United States Environmental Protection Agency
- [57] Loos, R. (2012), “*Analytical methods relevant to the European Commission's 2012 proposal on Priority Substances under the Water Framework Directive*” Joint Research Center

**EK 1 SU KİRLİLİĞİ KONTROLÜ YÖNETMELİĞİ NUMUNE ALMA VE ANALİZ METODLARI TEBLİĞİNDE YER ALAN
NUMUNE ALMA TUTANAĞI**

NUMUNE ALMA TUTANAĞI						Tarih:
Numuneyi Alan Kurum _____ _____ Numuneye esas Resmi Talep Yazısının Tarihi : Sayısı :	Numune Alınan Yer	Tesisin Adı: _____ Tesisin Adresi: _____ _____ Tel: _____ Fax: _____ Vergi Dairesi: _____ Vergi No: _____	Numunenin	Cinsi : _____ Alınış Tarihi: ___/___/___ Saati: ___:___/___:___ Alma Noktası: _____ Alınış Amacı : _____ Şahit Numune Teslimi: <input type="checkbox"/> İstenmemiştir <input type="checkbox"/> İstenmiştir _____ adet numune alınmış olup, _____ adet şahit numune teslim edilmiştir.		
Hava Durumu: _____ Hava Sıcaklığı: _____ °C		Koordinatlar: _____				
Arazi Ölçümleri	Su/Atıksu Numunesi	SKKY Sektör Tablo No: _____ Alınış Şekli : <input type="checkbox"/> Anlık Numune Sıcaklığı: _____ °C pH: _____ Elekeriksel İletkenlik: _____ µS/cm Tuzluluk: ‰ : _____ <input type="checkbox"/> Kompozit 2 saatlik Oksijen Doygunluğu: _____ Derinlik: _____ m Debi: _____ <input type="checkbox"/> Kompozit 24 saatlik				
	Toprak Numunesi	Toprak kirliliğine sebep olan madde veya tesis vb.: _____ Ziraat Yapılıyor : <input type="checkbox"/> EVET(<input type="checkbox"/> Sulu <input type="checkbox"/> Kuru) <input type="checkbox"/> HAYIR Numunenin temsil ettiği tarla veya arazi büyüklüğü : _____				
	Katı Atık Numunesi	Cinsi: <input type="checkbox"/> Evsel <input type="checkbox"/> Endüstriyel <input type="checkbox"/> Evsel ve Endüstriyel				
	Yakıt Numunesi	Cinsi: _____				
Numune Kapları	Kap No	Numune Kabı Cinsi	Numune Miktarı	Bakılacak Parametre(ler)	Koruma Önlemi	Özel Notlar

İşbu tutanak tarafımızca imza altına alınmış olup, yukarıda nitelikleri belirtilen numune tesis sahibi veya vekil gözetiminde yerinde alınarak ambalajlanmış ve mühürlenmiştir.
Tutanağın ek sayfası vardır (... sayfa) yoktur

Yetkili İmzalar	Numune Alınan Yerin Sahibi veya Yetkilisi

**EK 2 SEDİMANDAN ARAZİDE NUMUNE ALINIRKEN DOLDURULMASI
GEREKEN NUMUNE ALMA TUTANAĞI**

Proje: _____

Örnekleme Tarihi: _____ Saat: _____

Örnekleme Yapan: _____

Hava Koşulları: _____

Numune Alma Yeri Tanımı:

Su Kütlesi Adı: _____ Nehir Uzunluğu: _____

Enlem: _____ Boylam: _____

Örnekleme Yeri Açıklama: _____

Ortam Bilgileri (Su):

İletkenlik: _____ Çözülmüş Oksijen: _____ pH: _____

Sıcaklık: _____ Debi _____

Sediman Örnekleme Bilgileri:

Sediman üzerindeki suyun derinliği: _____ Sediman Örnekleme Derinliği: _____

Örnekleme Ekipmanı: _____

Numune Tipi: Anlık numune _____ Kompozit numune _____

Şahit Numune Alındı mı? Evet Hayır Şahit Numune ID/İsim:

Tekrarlanan Numune Alındı Mı? Evet Hayır Tekrarlanan Numune ID/İsim:

Numune Bilgisi:

Sediman pH: _____

Renk (Munsell toprak rengi grafik sayısı): _____

Doku (Parçacık boyutu tanımı): _____

Koku: _____

Ek Yorumlar: _____

EK 3 TÜRKİYE İÇİN BELİRLENEN TASLAK BELİRLİ KİRLİTİCİ LİSTESİ

Türkiye’de belirlenen taslak belirli kirletici listesi ve bu maddelerin sedimanda birikme potansiyeli olanlar Çizelge A.1’de yer almaktadır.

Çizelge A.1 Türkiye’de belirlenen taslak belirli kirletici listesi

Parametre	Cas No	K _{ow}	Sedimanda İzlenmesi Önerilen
PCB 180	35065-29-3	8,27	✓
Dioktil fitalat (DnOP)	117-84-0	8,1	✓
PCB 153	35065-27-1	7,75	✓
PCB 138	35065-28-2	7,44	✓
PCB 118	31508-00-6	7,12	✓
DDT (toplam)	50-29-3	6,91	✓
PCB 101	37680-73-2	6,8	✓
İsodrin	465-73-6	6,75	✓
Aldrin	309-00-2	6,5	✓
Permetrin	52645-53-1	6,5	✓
Poliklorlubifeniller (PCB'ler)	1336-36-3	6,29	✓
2,3,4,5,6-Pentaklorotoluen ; Pentaklorotoluen	877-11-2	6,2	✓
4,4'-DDD	72-54-8	6,2	✓
PCB 52	35693-99-3	6,09	✓
2,4,6-tri-tert-butilfenol	732-26-3	6,06	✓
Benzo(e)piren	192-97-2	5,99	✓
Tetrabromobisfenol A (TBBP-A)	79-94-7	5,9	✓
Tribromodifenil eter	49690-94-0	5,88	✓
4,4'-Dibromodifenil eter	2050-47-7	5,83	✓
Perilen	198-55-0	5,82	✓
PCB 31	16606-02-3	5,69	✓
PCB 28	7012-37-5	5,62	✓
Piriprosifen	95737-68-1	5,6	✓
3,6-dimetilfenantren	1576-67-6	5,44	✓
Dieldrin	60-57-1	5,4	✓

Dibutylkalay oksit	818-08-6	5,33	✓
Endrin	72-20-8	5,2	✓
Benzo(a)floren	238-84-6	5,1	✓
Ksilen misk	81-15-2	4,9	
Piren	129-00-0	4,88	
Benzilbutilfitalat (BBP)	85-68-7	4,73	
1,2,4,5-tetraklorobenzen	95-94-3	4,6	
2,6-di-ter-butilfenol; 2,6-di-ter-siyer-butilfenol	128-39-2	4,5	
Dibutylfitalat (DBP)	84-74-2	4,5	
Diklofenak	15307-79-6	4,5	
Fenantren	85-01-8	4,46	
1-Kloronaftalin	90-13-1	4,24	
Trifenilkalay; Fentin	668-34-8	4,19	
Asetaklor; 2-kloro-N-(etoksimetil)-N-(2-etil-6-metilfenil)asetamid	34256-82-1	4,14	
Fentiyon	55-38-9	4,09	
p-(1,1-dimetilpropil)fenol	80-46-6	4,03	
17-beta-estradiyol	50-28-2	4,01	
Tributil fosfat	126-73-8	4	
Asenaften	83-32-9	3,92	
2-kloronaftalin	91-58-7	3,9	
1-metilnaftalin	90-12-0	3,87	
Propetamfos	31218-83-4	3,82	
Diazinon	333-41-5	3,81	
Triklosan	3380-34-5	3,8	
1,2,4-trimetilbenzen	95-63-6	3,78	
Propilbenzen	103-65-1	3,69	
17-alfa-etinilestradiyol	57-63-6	3,67	
Izopropilbenzen	98-82-8	3,66	
1,3-diklorobenzen	541-73-1	3,53	
Difenilamin	122-39-4	3,5	
Prokloraz; N-propil-N-[2-(2,4,6-triklorofenoksi)etil]-1H-imidazol-1-karboksamid	67747-09-5	3,5	
1,4-diklorobenzen	106-46-7	3,44	
1,3,5-trimetilbenzen; Mesitilen	108-67-8	3,42	
Bisfenol-A	80-05-7	3,32	

Fenitrotiyon (ISO); O,O-dimetil O-4-nitro-m-tolil fosforotiyoat	122-14-5	3,3	
Linuron	330-55-2	3,2	
Ksilen (o)	95-47-6	3,12	
4-Kloro-3-metilfenol; Paraklorometakresol	59-50-7	3,1	
Klorotalonil	1897-45-6	3,05	
Triadimenol; α -ter-bütül- β -(4-klorofenoksi)-1H-1,2,4-triazol-1-etanol	55219-65-3	2,9	
Azinfos-metil	86-50-0	2,75	
Karbondetraklorür	56-23-5	2,73	
Trikloroetilen (TRI)	79-01-6	2,71	
Dietil Fitalat	84-66-2	2,47	
2,6-ksilenol	576-26-1	2,36	
1-kloro-2,4-dinitrobenzen	97-00-7	2,17	
Demeton	8065-48-3	2,09	
Nitrobenzen	98-95-3	1,85	
4-kloroanilin	106-47-8	1,83	
2-amino-4-klorofenol	95-85-2	1,81	
1,1-Dikloroetan	75-34-3	1,79	
Kalay	7440-31-5	1,29	✓
Brom	7726-95-6	1,03	
Antimon	7440-36-0	0,73	
Arsenik	7440-38-2	0,68	✓
Silisyum	7440-21-3	0,53	
Alüminyum	7429-90-5	0,33	
Baryum	7440-39-3	0,23	
Bor	7440-42-8	0,23	✓
Gümüş	7440-22-4	0,23	✓
Kobalt	7440-48-4	0,23	✓
Krom	7440-47-3	0,23	
Titanyum	7440-32-6	0,23	
Vanadyum	7440-62-2	0,23	✓
n-bütüikalay triklorür	1118-46-3	0,18	
Kloroasetik asit	79-11-8	-0,17	
Serbest CN	57-12-5	-0,25	
Çinko	7440-66-6	-0,47	✓
Bakır	7440-50-8	-0,57	✓
Demir	7439-89-6	-0,77	

Toplam Hidrokarbonlar	n.a.	n.a	
Berilyum	7440-41-7	n.a	
EDTA	60-00-4	<1	

EK 4 KİMYASAL ANALİZLER İÇİN STANDART SEDİMAN ÖRNEKLEME TALİMATLARI

Amaç

Bu talimatın amacı, su kaynaklarında yer alan sedimanın kalitesinin izlenmesi için numune alınmasının ve arazide uygulanması gereken prosedürlerin belirli bir standartta olmasını sağlamaktır.

Arazide izleme noktalarının seçimi:

Sediman birikmesinin ve kirlenmesinin oluşabileceği yerler tespit edilmelidir. Bu yerler belirlenirken suyun hidrolojik bilgisi dikkate alınmalıdır.

- Su akışının miktarı,
- Toplam çözünmüş katı girdisinin birikim potansiyeli,
- Yukarı Hareketler (*ing up-wellings*)
- Nehrin morfolojisi,
- Sediman karakteristiği,
- Sediman üzerindeki suyun derinliği
- Sedimandaki kirliliğin boyutu ve niteliği

Sedimanda kirlilik oluşturabilecek potansiyel kirlilik kaynakları belirlenmelidir. Bu kaynaklar belirlenirken;

- Arazi kullanımının tarihsel değişimi
- Endüstrilerin türü, yoğunluğu ve boyutları
- Atık deşarj alanlarının yerleri
- Atık su arıtım tesislerinin yerleri
- Taşkın suyu ve kanalizasyon deşarj yerleri
- Arıtılmış atık suların miktarı, kalitesi ve deşarj yerleri
- Daha önceki izleme, değerlendirme ya da jeokimyasal incelemeler
- Geçmişteki atık boşaltım yerleri dikkate alınmalıdır.

Sedimanda İzleme Sıklığı ve Zamanı

Sedimanda izleme sedimentasyon ve suyun akış hızı ile değişmekle birlikte en az yılda bir kez olmalıdır. Örnekleme için akış hızının az olduğu yaz dönemleri tercih edilmelidir.

Numune Alınmadan Önce Yapılması Gereken Hazırlıklar

Numune Kaplarının Temizlenmesi

İnorganik Analizler için kullanılacak kapların temizlenmesi (teflon ve polyethylene)

- Kaplar öncelikle HCl reaktifi ile doldurulur,
- Çözelti 1 hafta boyunca oda sıcaklığında ya da 80°C'de (teflon) tutulur,
- 1 hafta sonrasında boşaltılıp, saf su ile çalkalanır,
- Sonrasında nitrik asit reaktifi ile doldurulur,
- Çözelti 1 hafta boyunca oda sıcaklığında ya da 80°C'de (teflon) tutulur,
- 1 hafta sonrasında boşaltılıp, saf su ile çalkalanır,
- Mümkün olan en temiz su ile kap doldurulur,
- Kurutulur ve araziye gönderilir.

Organik analizler için olan sedimanın koyulduğu kapların temizlenmesi;

- Yüksek basınçlı çeşme suyu ile yıkanır,
- Bir kez Kromik asit (H₂CrO₄) ile yıkanır,
- Sabun ve su ile bir kez yıkanır,
- Organik içermeyen su ile 3 kez çalkalanır,
- Aseton ile 3 kez çalkalanır,
- İki defa hexane ile çalkalanır,
- Kapakları kapatılmadan 360°C'de 6 saat boyunca kurutulur.

Ağır Metallerin Analizler için olan sediman numunelerinin alındığı kapların temizlenmesi;

- 10 % (v/v) nitrik asit ya da 16 % (v/v) hidroklorik asit ile yıkanır
- Sonrasında saf su ile birkaç kez çalkalanır.
- Kurutulur.

Diğer analizler için;

Ekipmanların temizlenmesi için 5 adım gereklidir;

- Deterjanla yıkanır
- Musluk suyu ile çalkalanır
- Aseton ile çalkalanır
- Saf su ile çalkalanır
- Kurutulur

Numune almadan önceki diğer hazırlıklar:

Sediment numunesinin alınmasına başlamadan önce, takip edilmesi gereken bazı adımlar vardır:

- Gerekli numune alma ve izleme ekipmanını edinmek.
- Ekipmanı arındırmak ve önceden temizlemek, çalışır halde olduğundan emin olmak.
- Uygunsa, planlamayı hazırlamak ve çalışan ekip, müşteriler ve düzenleyici kuruluşla koordine etmek.
- Sahaya özel güvenlik planına uygun olarak sahaya giriş yapmadan önce genel bir yerinde inceleme gerçekleştirmek.
- Numune alınacak noktalara bayrak, şamandıra vb işaretler koymak.
- Gerekirse, sahaya erişim, sahanın sınırları ve yüzeyde yer alabilecek engellere bağlı olarak önerilen bölgeler değiştirilebilir.

Arazide Ölçülmesi Gereken Parametreler

Numune alınırken, arazide ölçülmesi gereken parametreler aşağıda yer almaktadır.

- Sıcaklık
- pH
- Elektriksel İletkenlik (sediman üzerindeki suda)
- Çözülmüş Oksijen (sediman üzerindeki suda)
- Debi
- Renk (görünür)

Sediman örnekleme ve taşınması sırasında aşağıda yer alan önlemler alınmalıdır:

- Numune ve kap arasındaki etkileşim en aza indirilmelidir

- Numune ve dış ortam arasındaki etkileşim en aza indirilmelidir
- Analizi yapılacak maddenin ortamda yer almamasına dikkat edilmelidir
- Kapların uygun temizlenmiş olması gerekmektedir

Numune Alınması

Numune alma ekipmanları:

Sedimandan numune alma ekipmanları örnekleme amacına, numunenin alınacağı derinliğe ve sediman tipine bağlı olarak değişim göstermektedir.

Sedimandan numune alımında karot sistemi:

- Diplerdeki sedimanın karakterizasyonu önemli olduğunda,
- Diplerde bulunan geçmişte sedimanda birikmiş kirleticilerin ve yüzeyde, yeni birikmiş sedimandaki kirleticilerin belirlenerek karşılaştırma yapmak için,
- Sedimanda dikey kirlenme dağılımı görülmesi istendiğinde,
- Sediman yumuşak ve küçük parçacıklı ise kullanılmalıdır.

Sedimandan numune alımında kepçe sistemi:

- Sediman örnek hacimleri fazla ise
- Sediman büyük tanecik boyutuna sahipse
- Sediman yüzeyi genişse kullanılmalıdır.

Her durumda da numune alınmadan önce mutlaka numune alma ekipmanları örneğin bulunduğu su ile çalkalanmalıdır

Numune Derinliği

Sediman numunesi alınırken geçmişte sedimandaki kirlenme tespit edilmek istenmiyorsa minimum derinlik 1-5 cm olmalıdır, akış hızı yüksekse örnekleme 5 cm ve üzeri olabilir.

Alınan Numune Miktarı

Numuneden ne kadar alınması gerektiği, numunede analizi yapılacak maddeye göre değişmektedir. Önerilen miktarlar;

Parametre	Minimum Numune Miktarı (gram, ıslak ağırlık)	Kap	Saklama Tekniği	Saklama Süresi
Parçacık boyutu	100-150	Cam ya da Polietilen	Buzdolabı 4°C	6 Ay
Uçucu Organikler	50	Cam (boşluk bırakmadan)	Buzdolabı 4°C	14 Gün
Yarı uçucu organikler	100	Cam	Dondurucu -18°C	1 Yıl
			Buzdolabı 4°C	14 Gün
Organokalaylar	100	Cam	Dondurucu -18°C	1 Yıl
			Buzdolabı 4°C	14 Gün
Methyl Civa	100	Teflon ya da cam	Dondurucu -18°C	28 Gün
Civa	50	Polietilen, cam, ya da teflon	Dondurucu -18°C	28 Gün
			Buzdolabı 4°C	28 Gün
Metaller	250	Polietilen	Dondurucu -18°C	2 Yıl
			Buzdolabı 4°C	6 Ay
Mikrobiyoloji	100	HDPE (karartılmış)	Buzdolabı	24 Saat

Numune Kapları:

- Sedimanda organik kirleticilerin analizi yapılacaksa, alınan numuneler kahverengi borosilikat cam kaplarda saklanmalıdır.

- Uçucu bileşiklerin analizi yapılacak, numune alınırken ve analiz yapılırken uçucu gaz çıkışı önlenmelidir.
- Numunelerde PAH gibi fotoreaktif bileşiklerin analizi yapılacaksa, ışığı önlemek için, kahverengi cam kaplar ya da alüminyum folye kaplı kaplar tercih edilmelidir.
- Ağır metal ve inorganik maddelerin analizleri için polyethylene veya cam kaplar kullanılmalıdır.
- Numuneler alındıktan sonra etiketlenmelidir. Bu etiketlerde numune adı, çeşidi, tarih, ve zaman bilgileri olmalıdır.

Numunenin elekten geçirilmesi;

- Numune alındıktan hemen sonra, 2 mm'lik elekten geçirilmelidir.
- 63 µm ya da ince partiküllerin analizlerini yapmak için 20 µm'lik elekler de tercih edilmelidir.
- Eleme işlemi sırasında, su kullanılması gerekiyorsa, sediman su dengesini bozmamak için, ıslak eleme işlemi ortamda bulunan su ile yapılmalıdır.
- Eğer topaklanma meydana gelirse, topakların açılması için 2 saat su ile ıslatılmalıdır.

Numune Saklama Koşulları:

- Etiketleme sonrasında numuneler 4°C ve altındaki sıcaklık saklanmalıdır
- Mümkün olan en kısa sürede laboratuara analiz için gönderilmelidir.

Sağlık ve Güvenlik Önlemleri

- Tüm arazi personeli numune alırken eldiven kullanmalıdır.
- Bot kullanılırken örnekleme yapılacaksa mutlaka can yeleği giyilmelidir.
- Su kütlelerinden örnekleme yapılırken olası riskler değerlendirilip, gerekli tedbirler alınmalıdır.

Numune Tutanağında aşağıdaki hususlar yer almalıdır:

Ana Başlıklar
A - Numune yerinin tanımı (alanın adı)
B - Bir referans harita kullanarak suda numune alınan noktanın açıkça tanımlanması
C - Numune alma tarihi ve zamanı
D - Hava şartları (rüzgar, dalgalar, su hareketi)
E - Çevre sıcaklığı, numune alınan derinlikteki su ve sediment sıcaklığı
F - Numune alma tertibatı
G - Numunenin tipi: anlık veya bileşik
H - Bileşik numunelerin hazırlanmasında kullanılan nokta numunelerin sayısı
İ - Yüzeyden itibaren numune alma derinliği
J - Jeolojik açıklama ve numune üzerinde uzlaşılan sayım metodu kullanılarak sayılan tabakası sayısı
K - Renk
L - Koku (örneğin yağ, hidrojen sülfür)
M - Mevcut fauna
N - Sediment sıcaklığı
O - Numune alma cihazının girme derinliği ve karotun uzunluğu

SEDİMAN ARAZİ EKİPMANLARI KONTROL LİSTESİ

- Spatula
- Numune alma ekipmanı (karot, kepçe vb)
- Plastik numune kapları (metaller)
- Cam Numune Kapları
- Amberli cam numune kapları (organikler)
- Elekler < 63 µm
- Munsell renk çizelgesi
- Numune alma tutanağı
- Multimetre (Problar; çözülmüş oksijen, pH, Sıcaklık, İletkenlik)

BAHAR AYŞE AYDIN

Osmantemiz Mah 1027.Sok 4 Mevsim Apt No:7/5 Dikmen/ANKARA
Cep (532) 1648556 Ev (312) 4787613
baharraydin@gmail.com

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Tarihi : 04/02/1986
Doğum Yeri : Rastatt/Almanya
Uyruğu : TC
Medeni Hali : Bekar
Cinsiyet : Bayan
Sürücü Belgesi : B

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans **Orta Doğu Teknik Üniversitesi / Ankara**
Makine Mühendisliği (Mekanik Tasarım ve İmalat)
09/2012 – 01/2015 (Tahminen)

Lisans: **Orta Doğu Teknik Üniversitesi / Ankara**
Kimya Mühendisliği (CGPA: 3.02/4.00)
09/2004 – 06/2009

Lise: **Edirne Anadolu Lisesi / Edirne**
09/1997 – 06/2004

İŞ DENEYİMİ

07/2011- Halen çalışıyorum **Orman ve Su İşleri Bakanlığı / Ankara**
Uzman Yardımcısı

11/2010 – 07/2011 **Devlet Hava Meydanları İşletmesi / Ankara**
Hava Trafik Kontrolörü

07/2010 – 10/2010 **ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği/ Ankara**
Proje Asistanı

08/2008 – 09/2008 **Küçükbay Yağ Sanayi AŞ (Orkide Yağları) / İzmir**
Stajyer

08/2007 – 09/2007 **BASF Türk Kimya San. ve Tic. Ltd. Şti. / İzmir**
Stajyer

YABANCI DİL BİLGİSİ

İngilizce İleri seviye
Almanca Orta seviye

BİLGİSAYAR BİLGİSİ

MS Office (Word, Excel, Powerpoint...), FORTRAN77, Polymath, Cadkey, ChemCAD, SolidWorks

HOBİLER

Hobiler : Tenis, Tiyatro (Müjdat Gezen Sanat Merkezi)