



Antropojenik Kaynaklı Gadolinyum (Gd)'un Ankara Çayındaki Kirlilik Düzeylerinin Araştırılması

Program Kodu: 3001

Proje No: 117Y313

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Ali ALKAN

Araştırmacı(lar):

Doç. Dr. Nigar ALKAN

Bursiyer(ler):

Bahtiyar YANAR

MAYIS 2019

TRABZON

ÖNSÖZ

Yüksek teknoloji ve gelişime duyulan ihtiyaç, beraberinde bugüne kadar dikkat çekmeyen ancak çevre ve sağlık açısından tehdit unsuru potansiyeli taşıyan mikro düzeydeki kirleticilerin farkına varılması, mevcut durumlarının ortaya konulması ve önlem alınması ihtiyacını doğurmuştur.

Söz konusu mikro kirleticilerden birisi olan ve başta sağlık sektörü olmak üzere endüstriyel teknolojik ürünler üretiminde kullanılan Gadolinyum (Gd)'un çevresel örneklerdeki düzeyleri ile ilgili olarak ülkemizde yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Gadolinyumun en önemli antropojenik kaynakları arasında sağlık sektöründeki manyetik rezonans uygulamalarının yer alması ve OECD verilerine göre dünyada cihaz ve uygulama sayısı bakımından ülkemizin en üst sıralarda bulunması nedeniyle bu çalışmanın yapılması hedeflenmiştir. Bir pilot çalışma niteliğinde planlanan bu çalışma için ülkemizin gerek nüfus yoğunluğu gerekse endüstri/sağlık sektörü kapasitesi açısından en önemli şehirleri arasında yer alan Ankara ili seçilmiştir. Ankara ilinin arıtılmış atıksularının da deşarj edildiği, Ankara Çayı ile kollarında Gd düzeylerinin belirlenmesine katkı sağlamayı amaçlayan “Antropojenik Kaynaklı Gadolinyum (Gd)'un Ankara Çayındaki Kirlilik Düzeylerinin Araştırılması” projesinin gerçekleşmesi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumunun (TÜBİTAK) destekleriyle mümkün olmuştur.

Bu projenin yürütülmesinde sağladığı altyapı ve idari destekten dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü Müdürlüğü'ne teşekkürlerimizi sunarız.

Projede örnekleme çalışmalarındaki desteklerinden dolayı Dr. Atilla ÖZDEMİR'e, çalışmaya ilave numuneler alınması sürecindeki katkılarından dolayı Ankara Su ve Kanalizasyon Genel Müdürlüğü, Atıksu Arıtma Tesisleri Dairesi Başkanı Erol AYKAR'a teşekkürü borç biliriz.

Bu projenin yeni açılmış bir kurum olan KTÜ, Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü Müdürlüğü'nün dış kaynaklı ilk projesi olması nedeniyle, projenin iş ve işleyişindeki desteklerinden dolayı Enstitü Müdürü Prof. Dr. Ahmet Cemal DİNER'e, Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı, Muhasebe Kesin Hesap ve Raporlama Şube Müdürlüğü personeli Emrah ÖZBEK'e ve Mühendislik Fakültesi idari personeli Cemal SEZGİN'e teşekkür ederiz.

Bu proje çalışması süresince emeği geçen herkese en içten teşekkürlerimizi sunarız.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
TABLolar LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
3. GEREÇ VE YÖNTEM	10
3.1 Çalışma Alanı	10
3.2 Sahada Yapılan Ölçümler ve Örneklemeler	11
3.3 Su Kalite Parametreleri	13
3.3.1 Kimyasal Analizler	13
3.3.2 Su Numunelerinde Gadolinyum (Gd) Analizleri.....	13
3.4 Sediman Analizleri	13
3.4.1 Sediman Tane Boyutu Analizleri.....	13
3.4.2 Sedimanda Gadolinyum (Gd) Analizleri	13
3.4.2 Sedimanda Yapılan Diğer Kimyasal Analizler	13
3.5 İstatistiksel Değerlendirme	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	15
4.1 Yerinde Ölçülen Fizikokimyasal Su Kalite Parametreleri	15
4.2 Laboratuvarda Su Numunelerinde Yapılan Kimyasal Analizler	18
4.3 Su Numunelerinde Gadolinyum (Gd) Analizleri	24
4.4 Sediman Tane Boyutu Analizleri	27
4.5 Sedimanda Gadolinyum (Gd) Analizleri	30
4.6 Sedimanda Yapılan Diğer Kimyasal Analizler	33

4.7 Sonuçların İstatistiksel Değerlendirmesi.....	37
5. SONUÇ	40
6. KAYNAKLAR.....	42

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. Örnekleme istasyonlarına ait konumsal bilgiler	10
Tablo 2. Bugüne kadar farklı akarsularda ölçülen Gd derişimleri	26
Tablo 3. Sediman kalite sınıfları ve zenginleşme faktörleri	31

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Çalışma sahası (Ankara Çayı ve kolları)	11
Şekil 2. Örnekleme istasyonları ve proje ekibi	12
Şekil 3. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi sıcaklık değişimleri	16
Şekil 4. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi pH değişimleri.....	16
Şekil 5. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi elektriksel iletkenlik değişimleri	17
Şekil 6. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi çözünmüş oksijen değişimleri	17
Şekil 7. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi çözünmüş reaktif fosfor değişimleri.....	18
Şekil 8. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi toplam fosfat değişimleri	19
Şekil 9. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi nitrat değişimleri	19
Şekil 10. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi nitrit değişimleri.....	20
Şekil 11. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi amonyum değişimleri.....	21
Şekil 12. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi AKM değişimleri.....	22
Şekil 13. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi toplam sertlik değişimleri	22
Şekil 14. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi sülfat değişimleri.....	23
Şekil 15. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi kimyasal oksijen ihtiyacı değişimleri....	23
Şekil 16. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar döneminde ölçülen Gd derişimleri	24
Şekil 17. İstasyonlardaki hesaplanan REE/PAAS oranları	27
Şekil 18. İstasyon (1) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı	28
Şekil 19. İstasyon (2) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı	28
Şekil 20. İstasyon (3) ilkbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı	28

Şekil 21. İstasyon (4) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı	29
Şekil 22. İstasyon (5) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı	29
Şekil 23. İstasyon (6) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı	29
Şekil 24. İstasyon (7) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı	30
Şekil 25. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde Gd değişimleri.....	31
Şekil 26. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde Gd zenginleşme faktörleri	32
Şekil 27. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinin REE eğrileri.....	32
Şekil 28. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde pH değişimleri	33
Şekil 29. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde EC değişimleri	34
Şekil 30. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde ORP değişimleri.....	34
Şekil 31. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde TOK değişimleri	35
Şekil 32. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde fosfor değişimleri	36

ÖZET

Kirleticilerin insan aktiviteleri sonucunda doğal ekosistemlerde artış göstermesiyle önemli çevresel sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Sağlık sektörü başta olmak üzere yüksek teknolojik uygulamalardaki kullanımı sonucunda Gadolinyum (Gd) bazlı bileşiklerin sebep olduğu kirlilik konusunda yapılan araştırmalar son dönemlerde oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Bu proje ile antropojenik kökenli Gadolinyum (Gd)'un pilot akarsu olarak seçilen Ankara Çayındaki çevresel kirlilik risk durumunun belirlenmesi ve antropojenik kirlilik göstergesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Proje kapsamında Ankara Çayı'nda üç (3) istasyon ve kollarında (Çubuk Çayı, Hatip Çayı, İncesu Deresi, Ova Çayı) birer istasyon olmak üzere toplam 7 ayrı istasyonda ilkbahar ve sonbahar dönemlerinde alınan su ve sediman örneklerinde Gd düzeyleri belirlenmiştir. İstasyonlarda ayrıca bazı su ve sediman kalite parametreleri ölçülmüştür.

Akarsularda sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik ve çözünmüş oksijen parametreleri yerinde ölçülmüştür. Su numunelerinde nitrat, nitrit, amonyum, fosfat, sülfat, kimyasal oksijen ihtiyacı spektrofotometrik yöntemlerle, toplam askıda katı madde ise gravimetrik olarak tayin edilmiştir. Suda Gd düzeyleri örnekleme anında 0,45 µm filtrelerden süzölmüş numuneler kullanılarak ICP-MS tekniği ölçölmüştür. Sediman örneklemelelerinde tane boyutu analizleri klasik elek analizi ile ıslak eleme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. 63 µm tane boyutunun altındaki sediman numunelerinde Gd düzeyleri çözünürleştirme işleminden sonra ICP-MS ile tayin edilmiştir. Sediman numunelerinde ayrıca pH, EC ve ORP, TOK, TP düzeyleri klasik yöntemlerle ölçölmüştür.

Ankara Çayı'nda belirlenmiş istasyonlardan (5, 6 ve 7 nolu istasyonlar) alınan su örneklerinde Gd derişimlerinin, çayın yan kollarındaki istasyonlarda ölçölen Gd derişimlerine göre oldukça yüksek olduğu belirlenmesine rağmen sediman numunelerinde Gd derişimleri bakımından istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık tespit edilememiştir. Ankara Çayı'nda özellikle 6. İstasyonda ölçölen ortalama Gd derişiminin ($0,347 \pm 0,057$ µg/L) dünyadaki çoğu akarsuda belirlenen derişimlerden daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur.

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ve Yerüstü Su Kaynakları Yönetmeliği'ne göre Ankara Çayı'nda temel su kalite parametreleri yönünden birçok parametrenin (Çözönmüş oksijen, nitrat, nitrit, amonyum, fosfat, AKM, KOI) 3. ve 4. sınıf su kalite kriterlerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Bu proje sonucunda (Gd)'un antropojenik kirliliğin izlenmesinde indikatör parametreler arasına ilave edilebileceği ortaya konulmuştur.

ABSTRACT

Significant environmental problems can arise as pollutants increase in natural ecosystems as a result of human activities. Research on pollution caused by Gadolinium (Gd) based on compounds as a result of its use in high technological applications, especially in the health sector, has recently become very interesting. This project aims to investigate the determination of the environmental pollution risk situation of anthropogenic Gadolinium (Gd) and its possibility of use as an anthropogenic pollutant indicator in the Ankara Stream selected as the pilot stream.

Within the scope of the project, Gd levels were determined in water and sediment samples taken in spring and autumn periods in a total seven different stations three stations in Ankara Stream and one for each in its tributaries (Çubuk Stream, Hatip Stream, İncesu Creek, Ova Stream). Some water and sediment quality parameters were also measured at the stations.

Temperature, pH, electrical conductivity and dissolved oxygen parameters were measured in situ. Nitrate, nitrite, ammonium, phosphate, sulphate and chemical oxygen demand were determined by spectrophotometric methods and total suspended solids were determined gravimetrically. Gd levels were measured by ICP-MS technique using samples filtered from 0,45 µm filters at the time of sampling in water samples. The grain size analyses of sediment samples were carried out by wet sieve analysis with conventional sieve analysis. Gd levels were determined by ICP-MS after digestion of sediment samples passing through 63 µm particle grain size. Also pH, EC, ORP, TOC and TP levels were measured by classical methods in sediment samples. Although the Gd concentrations measured in the water samples taken from the stations in the Ankara Stream (station 5, 6 and 7) were found to be quite high compared to the Gd concentrations measured in the stations at the tributaries of Ankara Stream, there was no statistically significant difference between the stations in terms of Gd concentrations in the sediment samples. This study showed that the average Gd concentration ($0,347 \pm 0,057$ µg/L) measured at the 6th station was higher than the concentrations determined in most streams in the world. According to the regulations, it has been determined that many parameters (Dissolved oxygen, nitrate, nitrite, ammonium, phosphate, TSS, COD) are above the 3rd and 4th class water quality criteria in Ankara Stream. As a result of this project, it was revealed that Gd can be used as indicator parameter in the monitoring of anthropogenic pollution.

1. GİRİŞ

Gadolinium (Gd) lantanit grubu metallerin önemli bir üyesidir. Lantanitler, Lantan (La; Z=57)'dan Lutesyum'a (Lu; Z=71) kadar 15 elementten oluşmaktadır (Antonina vd. 2013; Gonzalez vd. 2014). Lantanitlerin en yaygın değerlikleri; çözünür olduklarında (+3) olmakla birlikte bazıları (+2) ve (+4) oksidasyon durumu gösterebilmektedir (Gonzalez vd. 2014; Hissler vd. 2015).

Lantanidler, itriyum (Y) ve skandiyum (Sc) ile birlikte nadir toprak elementleri (REE; Rare Earth Elements) olarak da adlandırılabilir ve rüzgâr türbinleri, elektrikli otomobil motorları, tıbbi teşhis ve petrol arıtımı gibi anahtar teknolojilerin geliştirilmesi için stratejik öneme sahiptirler (Gonzalez vd. 2014; Kulaksız ve Bau, 2013).

Lantanidlerin önemli bir üyesi olan Gadolinium, gelişmiş ülkelerde yakın gelecek için potansiyel kirleticiler arasında önemi kavranmaya başlanan bir elementtir. Çevresel açıdan yüksek risk potansiyeline sahip olan Gadolinium'un en önemli antropojenik kaynakları arasında MRG (Manyetik Rezonans Görüntüleme) uygulamaları bulunmakta ve OECD verilerine göre; uygulama/cihaz sayısı bakımından ülkemiz ilk sırada yer almaktadır (OECD, 2015).

Gadolinium içeren bileşikler yüksek kararlılıkları nedeniyle atıksu arıtma tesislerinde uzaklaştırılamamaktadır. Potansiyel olarak yüksek risk düzeyine sahip ülkemiz su kaynaklarında ve sedimanda antropojenik Gadolinium (Gd) zenginleşme düzeylerinin belirlenmesi oldukça önem taşımaktadır.

Gadolinium ve etkileri konusunda ülkemizde farkındalığın artırılması, tehlikenin önlenmesi noktasında tedbir alınması ve yeni teknolojik uygulamalarla ilgili araştırmalar için veri sağlaması gibi katkılara ihtiyaç bulunması bu çalışmayı gerekli kılmıştır.

Proje kapsamında Gadoliniumun zenginleşme düzeyinin belirlenmesi sonucu, su kaynaklarında antropojenik etkilerin belirlenmesinde Gd'un indikatör olarak kullanılabilirliğinin ortaya konulması ülkemizde ilk kez yürütülen bu projeye ayrıca özgünlük katmaktadır.

Manyetik rezonans görüntüleme (MRG) uygulamalarında kontrast madde olarak insan vücuduna alınan ve idrarla atılan Gadolinium bileşikleri kanalizasyon atıklarıyla arıtma tesislerine ulaşmakta ancak tamamına yakını arıtma tesislerinde tutulmadan alıcı ortamlara karışmaktadır. 2014 yılı OECD verilerine göre ülkemiz MRG sistemleri ve uygulama sayısı yönünden birinci sırada yer almaktadır (OECD, 2015).

Bu projenin amacı; başta sağlık sektörü olmak üzere teknolojik gelişmeler sonucunda kullanım oranı her geçen gün artan Gadolinium (Gd)'un, pilot akarsu olarak seçilen Ankara Çayında

çevresel kirlilik risk durumunun belirlenmesi ve antropojenik kirlilik göstergesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.

Bu amaçla proje kapsamında;

- Yüksek nüfus yoğunluğuna sahip, sağlık sektöründe gelişmiş sistemlerin fazlaca kullanıldığı Ankara ilinin hastane/kanalizasyon atık sularının da arıtıldıktan sonra verildiği Ankara Çayı ile bu akarsuyun kollarında su ve sedimanda Gd düzeylerinin belirlenmesi,
- Su kaynakları ve sedimanda Gd zenginleşme seviyelerinin ortaya konulması,
- Antropojenik faaliyetlerle ilişkili olarak su ve sedimandaki kalite parametrelerinin Gd ile ilişkilerinin irdelenmesi ve
- Ülkemizde farkındalık seviyesi düşük olan Gd'un çevresel riski konusunda farkındalığın artırılması hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Gadolinyum (Gd) Bileşikleri ve Kullanım Alanları

Nadir toprak elementleri esaslı madencilik ve lantanitlerin çevresel zenginleşmesi son yıllarda özel ilgi görmektedir. Çoğu araştırmada, bu elementler diğer metallerin madenciliği ile ilişkili çevre sorunları izleyici olarak kullanılmış ancak kendi çevresel etkileri, Cu, Zn, Cd ve Pb gibi elementlere kıyasla düşük olarak algılanmıştır. Bununla birlikte son çalışmalar, hidrosfer ve musluk suyundaki nadir toprak elementleri seviyelerinin artmakta olduğunu, bu elementlerin toprakta, bitkilerde ve maden bölgelerinde likenlerde biriktiklerini ve denizkestanesi embriyogenezisini etkileyebileceklerini ve insan sağlığı risk değerlendirmelerinde de etkileri olabileceğini göstermiştir (Gonzalez vd. 2014; Tai vd. 2010).

Nadir toprak elementleri, endüstriyel ve tarımsal uygulamaların bir sonucu olarak akarsu, atık su ve sucul ekosistemlerde tespit edilmiştir. Tıbbi uygulamalar nedeniyle, göllerde, haliçlerde, kıyı sularında, yeraltı suları ve musluk suyunda antropojenik Gd anomalileri bildirilmiştir. Lantanitler, memelilere karşı hafif toksisitesi nedeniyle çevresel endişe kaynağı olarak görülmektedir. Bununla birlikte, toksisite; uygulama yoluna, kimyasal formuna ve deney hayvan modeline bağlıdır. Son yıllarda lantanitler daha fazla ilgi görmesine karşın, sucul ortamdaki biyotaya etkisi hakkında çok az şey bilinmektedir (Gonzalez vd. 2014).

Gadolinyum (Gd) oksit, kızıl ötesi emici otomotiv camı, petrol sıvısı kırma katalizörü, mikrodalga uygulamaları ve renkli tüp fosforlu ekranlar gibi birçok farklı yüksek teknoloji uygulaması için kullanılır. Ayrıca optik cam imalatında ve elektronik endüstrisinde kullanılabilir. Yoğun nüfuslu ve sanayileşmiş ülkelerde, belirgin pozitif Gd anomalisi, elementin fosfat gübresi ve/veya tıbbi teşhis için manyetik rezonans görüntülemede kontrast madde olarak kullanılan Gd komplekslerinin kullanımından ileri gelen antropojenik bir kaynağı olduğunu düşündürmektedir (Di Leonardo vd. 2009).

Manyetik rezonans görüntüleme (MRG), 1980'li yılların başından beri tanınal görüntüleme için vazgeçilmez bir yöntem haline gelmiştir (Hatje vd. 2016; Kulaksiz ve Bau, 2011; Moller vd. 2002; Thomsen, 2017). MRG teşhislerinde veya manyetik rezonans anjiyografinin detay ve berraklık artırmak için (Rogosnitzky ve Branch, 2016) Gadolinyum (Gd) bazlı kontrast madde kullanımı hastaneler, özel klinikler ve medikal/radyoloji uygulamalarında önemli yer tutmaktadır (Dokumacı, 2012; Hissler vd. 2014; Moller vd. 2002; Petelet-Giraud vd. 2009; Rogosnitzky ve Branch, 2016; Thomsen, 2017). Kontrast madde kullanım oranları rutin tetkikler içerisinde yaklaşık %25'lik bir paya sahiptir (Dokumacı, 2012). MRG incelemelerinde kullanılan kontrast maddelerin önemli bir bölümü gadolinyum içeren ajanlar olup (de Campos

ve Enzweiler, 2016) uygulamalardaki Gadolinyum (Gd) bazlı kontrast madde kullanım oranı % 33-50 düzeyindedir (Thomsen, 2017).

Gadolinyum (Gd)'un MRG'de Kullanılma Nedeni / Kullanım Miktarları

MRG esnasında manyetik alanın varlığında, dokulara radyo frekansı ile birlikte titreşim uygulanır. Gadolinyum bazlı kontrast maddeler, (Gd^{3+}) paramanyetik özelliklerinden dolayı protonların T1 gevşeme süresini kısaltarak sinyal/gürültü oranını artırır ve böylece MRG sinyallerinde artış sağlar (Rogosnitzky ve Branch, 2016; Thomsen, 2017).

Gadolinyum bileşikleri hasta ve klinik duruma ve hastanın vücut ağırlığına göre belirlenerek uygulanabilir. Çeşitli Gd bileşikleri karın, kafa ve omurga MRG kontrolleri için kg vücut ağırlığı başına 0,1 mmol Gd olacak (65 kg ağırlığındaki bir kişi için yaklaşık 1 g Gd) şekilde oral veya intravenöz yollarla kullanılmaktadır (Moller vd. 2002; Türk Radyoloji Derneği, 2012).

Onaylanmış Gadolinyum esaslı kontrast maddeler önerilen dozlarda kullanıldığında güvenlidir. Ancak 10 yıla yakın bir süredir Gadolinyum esaslı kontrast maddelerin kullanımı ile nefrojenik sistemik fibrozis (nefrojenik sistemik skleroz, NSF) gelişimi arasındaki ilişki şiddetli böbrek yetmezliği olan birçok hastada ortaya konulmuştur. Bu durum NSF gelişimindeki potansiyeli azaltmak için klinik uygulamalarda değişikliklere yol açmıştır. Böbrek yetmezliği olmayan hastaların, kemik, beyin ve ciğer dahil olmak üzere çeşitli dokularında Gadolinyum birikimi ile ilgili yeni raporlar yayınlanmıştır (Rogosnitzky ve Branch, 2016; Türk Radyoloji Derneği, 2012).

Gadolinyum (Gd)'un Toksisitesi

Gd^{3+} , iyonik yarıçap bakımından Ca^{2+} ye çok benzer boyuta sahip bir toksik ağır metal lantinitir. Bu benzerlik Ca^{2+} ye ihtiyaç duyulan biyolojik proseslerin yarışmalı inhibisyona yol açarak toksisiteye neden olmaktadır. Gd^{3+} gibi lantanid iyonları, kalsiyum bağlayıcı enzimlere bağlanarak voltaj bağımlı kalsiyum kanallarını etkilemek suretiyle istenmeyen biyolojik etkilere yol açabilmektedir (Martino vd. 2016; Rogosnitzky ve Branch, 2016; Thomsen, 2017). Serbest Gd (III) iyonları oldukça toksiktir ve dolaşım sistemine enjekte edilecek 0,1 mmol kg^{-1} serbest Gd (III), (örneğin $GdCl_3$) bir insanın ölümüne neden olabilir (Thomsen, 2017). Bu nedenle MRG yapılacak hastalarda kontrast ajanların güvenle kullanılabilmesi ancak Gd^{3+} 'un direkt toksisitesinin önlenilebileceği merkezi bir paramanyetik Gd^{3+} içeren ligand ile güçlü organik şelatlayıcı maddelerin (örn., Poliaminokarboksilik asit şelatlayıcı maddeleri) şelat oluşumu ile mümkün olabilmektedir (Hatje vd. 2016; Rogosnitzky ve Branch, 2016).

Sulu "serbest" Gd^{3+} 'nın yüksek toksisitesi nedeniyle, Gd^{3+} iyonunu son derece kararlı bir organik komplekste bağlayarak vücuttan kantitatif atılımını sağlayan birçok Gd-bazlı suda

çözünür kontrast maddeler (Gd-CA) geliştirilmiştir (Kulaksız ve Bau, 2011). FDA (Food and Drug Administration) ve EMA (European Medicines Agency) onaylı Gadolinyum bazlı kontrast maddeler; gadopentetik (Gd-DTPA) ve gadobenik asit bileşiklerinin çok kararlı komplekslerini temsil etmektedirler (Moller vd. 2002). Bu ürünler arasında Gadobenat (MultiHance; Byk Gulden, Germany), gadobutrol (Gadavist), gadodiamit (Omniscan; Nycomed Pharma, Denmark) gadopentetat (Magnevist; Schering, Germany), gadoterate (Dotarem; Laboratoire Guerbet, France), gadoteridol (ProHance; Byk Gulden, Germany), gadoversetamide (OptiMARK), gadoxetate (Eovist), ve gadofosveset (Ablavar, yalnızca ABD) gibi çeşitli ticari Gd bileşikleri yer almaktadır (Rogosnitzky ve Branch, 2016).

Tıbbi Teşhis Amaçlı Kullanılan Gadolinyum (Gd)'un Çevreye Salınımı

MRG uygulamalarında insan kan dolaşımına enjekte edilen kontrast maddeler, hastalara uygulanmasından birkaç saat sonra çözünürlüğü yüksek ve stabil organometalik Gd şelatları halinde böbrekler yoluyla idrarla kolayca insan vücudundan atılmaktadır (de Campos ve Enzweiler, 2016; Hatje vd. 2016; Kulaksız ve Bau, 2007). Bu nedenle kullanılan Gadolinyum bileşiklerinin çoğu hastane kanalizasyon sistemi ve ardından belediye atık su arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Moller vd. 2002; Petelet-Giraud vd. 2009). Bu bileşikler yüksek kararlılıkları nedeniyle düzenli arıtma yöntemlerinden etkilenmemekte ve atık su arıtma tesislerinde (AAT) uzaklaştırılamamaktadır (de Campos ve Enzweiler, 2016; Thomsen, 2017). Teglmann vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışma sonucunda su arıtımı sırasında Gd bazlı kontrast maddenin yalnızca % 10'dan azının uzaklaştırılabileceği bildirilmiştir (Thomsen, 2017). Dolayısıyla nehirler ve göllere atıksu arıtma tesislerinden yapılan deşarj ile ulaşan bu mikrokirletici bazı nehirlerde antropojenik kökenli büyük pozitif Gd anomalilerine neden olmaktadır. Bu komplekslerin bilinmemekle birlikte uzun süre hidrosferde kaldığı kabul edilmektedir (Hatje vd. 2016; Kulaksız ve Bau, 2007).

Gadolinyumla (Gd) İlgili Çevresel/Ekolojik Çalışmalar

Doğal sularda antropojenik nadir toprak elementleri ile ilgili ilk rapor, Almanya'daki nehirlerde anormal derecede yüksek Gd konsantrasyonları tespit edildiğinde 1990'ların ortalarında yayınlanmıştır (Bau ve Dulski, 1996). Bazı nehir sularında Gd için bildirilen pozitif anomalilerin büyüklüğünün, nadir toprak elementlerinin doğal parçalanma sürecinden kaynaklanacak olma olasılığını ortadan kaldırdığını ve ölçülen bu yüksek Gd zenginleşmesinin nedeninin medikal teşhislerde (manyetik rezonans görüntüleme, MRG) kullanılan ve atıksu arıtma tesislerinden (AAT) temiz su deşarjı ile yüzey sularına ulaşan Gd esaslı kontrast ajanlar (Gd-DTPA)²⁻ olduğu bildirilmiştir (Kulaksız ve Bau, 2007). O zamandan beri dünya çapında nehirler, göller, yeraltı

suyu, musluk suyu ve kıyı deniz suyunda antropojenik Gd anomalileri görülmektedir (Kulaksız ve Bau, 2013).

Her yıl, tonlarca Gd'un deniz ve iç sulara salındığı bilinmektedir. Gd-bazlı kontrast maddelerle kirlenmiş yüzey suları ile sulanan alanlarda yetişen bitkiler ve bu suları içen hayvanlar yoluyla insan gıda zincirine ulaştığı tespit edilmiştir (Thomsen, 2017). Berlin'in (Almanya) yüzey sularında antropojenik Gd zenginleşmesinin göstergesi olan ve jeojenik zemin değerleri ile karşılaştırıldığında 10^3 kat daha yüksek pozitif Gd varlığı tespit edilmiştir. Söz konusu çalışmada Havel ve Spree nehirlerinde antropojenik gadolinyum (Gd_{ant}) düzeyinin Berlin'i geçtiğinde sistematik olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. Atıksu arıtma tesislerinden gelen atıklardaki yüksek Gd_{ant} derişimi ve Berlin'in oldukça düz kırsalındaki düşük akış hızı (<1 km/d) ile Gd_{ant} seyreltilmesini sağlayacak yan kolların olmayışı nedeniyle en yüksek Gd miktarları Havel nehrinde ölçülmüştür. 1999 yılında Berlin'de nehirlerle bırakılan toplam antropojenik Gadolinyum (Gd_{ant}) miktarı 60 kg olarak hesaplanmış ve Almanya'da her yıl 1160 kg'ın üzerinde Gd kullanıldığının tahmin edildiği bildirilmiştir. Almanya'da kullanılan toplam Gd miktarının Berlin'de kullanılan miktara oranı, ülke toplam nüfusunun şehir nüfusuna oranına yaklaşık olarak karşılık geldiği (1160:60 oranı yaklaşık 19 etmekte ve bu oran Almanya'nın toplam nüfusunun Berlin'in nüfusuna oranına yaklaşık olarak karşılık gelmektedir: 80 milyon:3,5 milyon=23) ifade edilmiştir (Moller vd. 2002).

Sucul ekosistemlerde antropojenik Gd anomalilerinin başlıca kaynağının, paramanyetik özelliklerinden dolayı manyetik rezonans görüntülemeye (MRG) tıbbi tanıda kullanılan Gd (DTPA) gibi suda çözünür Gd esaslı kontrast ajanlar olduğu bildirilmiştir (Hatje vd. 2016).

Sazan balığının (*Cyprinus carpio*) 0,50 mg/L derişimde 5-45 gün aralığında Gd' a maruz bırakılması ile biokonsantrasyon değerleri iskelet, kas doku, solungaç ve iç organlarda sırasıyla 5; 3.5; 14; ve 105 olarak tespit edilmiştir (Qiang ve Xiao-rong, 1994).

Doğal olarak oluşmuş iki çöktürme havuzunda kurbağa larvaları dokularında element birikimi üzerine yapılan çalışmada Gd'un $0,37 \pm 0,039$ mg/kg (yaş ağırlık) düzeylerine kadar çıkabildiği belirlenmiştir (Johansen, 2013).

Barber vd. (2006) tarafından Arizona'da Phoenix yakınlarında bulunan bir sulak alanda (Tres Rios Demonstration Constructed Wetlands) yapılan bir çalışmada su, *Gambusia* ve *Tilapia* balıklarında (*Tilapia mossambica* ve *Gambusia affinis*) major ve iz elementlerin konsantrasyonu, taşınımı ve biokonsantrasyon faktörleri belirlenmiştir. Çalışmada Gd derişimleri suda 0,046-0,093 $\mu\text{g/L}$ düzeylerinde, *Gambusia* ve *Tilapia* balıklarında (tüm balık)

ise ($<0,009$ mg/kg) şeklinde tespit edilmiştir. Tilapia ciğer dokusunda Gd derişimi $0,021$ mg/kg olarak belirlenmiş ve ciğer dokusu için BCF değeri 460 olarak hesaplanmıştır.

Dört deniz keşanesi türünün gelişimi üzerine Gd etkisi araştırılmış, Gd ile muamele sonucunda larvalarda iskelet gelişiminde değişimler ve inhibisyonlar görölmüştür. Gd duyarlılığının türden türe büyük değişiklik göstermekle birlikte EC değerlerinin 56 nM'dan 132 mM aralığında değiştiğı belirlenmiştir. Birçok deniz canlısı türünün planktonik gelişme evresinde bir iskelet oluşturması ve deniz keşanesi türlerinde çok düşük konsantrasyonlarda bile Gd'nin güçlü olumsuz etkilerinin görölməsi nedeniyle Gd kirliliğinin ele alınması gereken bir konu olduğı vurgulanmıştır (Martino vd. 2016).

Bakteri ve yosunlarda lantanitlerin ekotoksitesini belirlemek amacıyla yürütölen bir çalışmada toksisitenin artan atom numarasıyla zaman zaman arttığı ancak türler arasında değişkenlik tespit edilemediğı belirtilmiştir. İncelenen üç lantanitin (Ce, Lu, Gd) toksisitesi göz önünde bulundurulduğunda, rotifer ve cnidarians en hassas türler, kabuklu hayvanların ise en az hassas türler olduğı belirlenmiştir (Gonzalez vd. 2015).

Sucul ortamda hastane atıkları kaynaklı Gadolinyum ile ilgili olarak yürütölen bir çalışmada, hastane atık suyunda Gd derişiminin $8,5-30,1$ $\mu\text{g/L}$ düzeylerinde ve teorik Gd emisyonunun ise yılda $2,1-4,2$ kg arasında olduğı belirlenmiştir. Farklı günlerde ölçölen Gd derişimlerinin $1-55$ $\mu\text{g/L}$ düzeylerinde bulunduğı ve ölçölen derişimler, su debisi ve toplam yıllık su kullanımından hareketle yıllık ortalama derişimlerin $10,5$ $\mu\text{g/L}-20,5$ $\mu\text{g/L}$ düzeylerinde olduğı tespit edilmiştir. Tüketim verilerine dayanarak, Alman hastanelerinden toplam Gd girdisinin yılda yaklaşık 132 kg olduğı tahmin edilmiştir. Kanalizasyon arıtma tesislerinde herhangi bir eliminasyon bulunmaması halinde, bu miktardan kaynaklı olarak Almanya yüzey sularındaki Gd'nin doğal konsantrasyonunun litre başına $0,003-0,004$ μg artacağı öngörölmüştür. Bu nedenle manyetik rezonans görüntölemede kullanılan Gd bileşiklerinin, yüzey sularındaki antropojenik Gd anomalilerinden biri olarak kabul edilmesi gerektiğı bildirilmiştir (Kummerer ve Helmers, 2000).

MRG ve Ülkemizdeki Durum

FDA (ABD, Gıda ve İlaç Kurumu) tarafından ilk Gd bazlı kontrast maddenin (Magnevist®) 1988'de onaylanmasından bu yana dünya çapında 100 milyondan fazla Gd kontrastlı MRG uygulaması yapıldığı ve sonuç olarak nehirler, göller, kıyı suları, yeraltı suları ve musluk sularında antropojenik Gd anomalileri tespit edildiğı bilinmektedir (Kulaksiz ve Bau, 2011).

2013 yılı verilerine göre Türkiye'de bulunan MR cihaz sayısı 798 adet olup bu sayı 2002 yılına (52) göre yaklaşık 16 kat artmıştır. MR cihazlarının % 35 'i kamu ve % 65 'i özel hastanelerde bulunmaktadır (Mertler vd. 2015). Ülkemizde Sektörlere Göre Yataklı Tedavi Kurumlarında

2014 yılı için MR Cihazlarının Görüntüleme Sayıları; Sağlık Bakanlığı Hastaneleri (6.151.819 adet), üniversite hastaneleri (1.335.565 adet) ve özel hastaneler (2.772.124 adet) olmak üzere toplam sayının 10.259.508 olduğu belirlenmiştir (Sağlık Bakanlığı, 2015).

İktisadi İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı'nın (OECD) raporuna göre, Türkiye, manyetik rezonans görüntüleme (MRG) uygulaması sıklığında birinci, bilgisayarlı görüntülemede (BT) ise Fransa'dan sonra ikinci sırada yer almaktadır (OECD, 2015).

2016 yılı nüfus sayımına göre ülkemizin en kalabalık ikinci şehri olan Ankara'da 5.346.518 kişi yaşamaktadır. 2014 yılı verilerine göre ise Ankara ilinde 89 hastane ve çok sayıda özel tıbbi görüntüleme merkezleri de mevcuttur (Sağlık Bakanlığı, 2015). Şehrin atıksuları, yağmur kanallarından farklı, ayrı kanallarıyla toplanarak Aski Tatlar Atıksu Arıtma tesisine taşınmaktadır. Tesise gelen atıksu, kaba ve ince ızgaralar ile kum tutuculardan oluşan ön arıtma ünitesinden geçtikten sonra, yüzen ve askıdaki katı maddeleri bertaraf etmek için ön çökeltme tanklarına alınmakta ve daha sonra aktif çamur esasına dayalı biyolojik arıtımın yapıldığı havalandırma tanklarına alınan atıksuyun organik kirleticilerinden arındırılması sağlanmaktadır. Son olarak, biyolojik olarak arıtılmış olan su, son çökeltme tanklarına sevk edilerek aktif çamurdan ayrıştırılıp temizlenmiş olarak Ankara Çayı'na verilmektedir (URL 1).

Uzunluğu 186 km olan Ankara Çayı, Çubuk, İncesu ve Hatip (Bent Deresi) ve Ova çaylarının birleşmesiyle oluşmaktadır (Ankara Büyükşehir Belediyesi, 2013). İç Anadolu Bölgesi'nin Yukarı Sakarya Bölümü'nde yer alan Ankara Çayı, Sakarya nehri ile Karadeniz'e dökülmektedir.

Kulaksız ve Bau (2007) tarafından son derece gelişmiş sağlık sistemi olan ülkelerde yüksek nüfuslu kentsel alanlardan boşalan nehirlerin büyük bir pozitif Gd anomali taşımasının beklendiği ifade edilmiştir. Ayrıca antropojenik Gd anomalisinin boyutunun, nehir havzasındaki nüfus yoğunluğuna, sağlık sisteminin seviyesine (yani, MRG'nin popülasyonun büyük bir bölümüne ulaşılabilirliği) ve atıksu arıtma tesislerinden gelen Gd ile kontamine deşarjların, kontamine olmamış doğal nehir deşarjı oranına bağlı olduğu vurgulanmıştır (Kulaksız ve Bau, 2007). Bazı Avrupa ülkelerinde atık su arıtma tesisleri (Cyril, 2013) ve yüzey sularında Gd anomalileri belirlenmiş olmakla birlikte ülkemiz su kaynakları üzerinde Gd miktarları ve risk düzeyleri ile ilgili yürütülen çalışmalara literatürde rastlanmamıştır.

Bu çalışma ile gerek nüfus yoğunluğu gerekse sağlık sektörü kapasitesi yönünden ülkemizin en önemli şehirleri arasında yer alan Ankara ilinin arıtılmış atıksularının karışmakta olduğu su kaynaklarında Gd düzeylerini belirlemeye yönelik pilot bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışma kapsamında özellikle Ankara ilinin atık sularının (arıtıldıktan sonra) deşarj

edildiği Ankara Çayı ve kolları ile atık su arıtma tesisi giriş ve çıkışı dahil olmak üzere su ve sediman örneklemeleri yapılmış ve toplanan bu numunelerdeki Gd düzeyleri ölçülmüştür.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Çalışma Alanı

Proje kapsamında çalışmalar pilot bölge olarak seçilen Ankara Çayı ve kollarında yürütülmüştür. Ankara Çayı, Porsuk Çayı, Mudurnu Çayı, Koca Çay, Kirmir Çayı, Çark Suyu ve Darıçay Deresi ile Sakarya nehrini besleyen önemli su kaynaklarından birisidir. Sakarya Nehri havzası içerisinde yer alan Ankara Çayının ortalama debisi $11,9 \text{ m}^3/\text{s}$ ' dir (Yaykiran, 2016). Ankara'nın, hastane/kanalizasyon atık suları, şehir merkezinin 45 km batısında Tatlar Köyü (Sincan) civarında bulunan ASKİ Tatlar atıksu arıtma tesisinde toplanmaktadır. Ülkemizin en büyük atıksu arıtma tesisi olan bu tesiste arıtılan sular, Ankara Çayına deşarj edilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada pilot bölge olarak Ankara Çayı seçilmiştir.

Örneklemler, Ankara Çayı ve en önemli kolları olan Çubuk Çayı, Hatip Çayı, İncesu Deresi, Ova Çayı ile Atıksu arıtma tesisinde arıtılmış suların Ankara Çayına deşarj noktasının öncesi ve sonrasında belirlenmiş istasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında belirlenen istasyonlarda su ve sediman örneklemleri yapılmıştır.

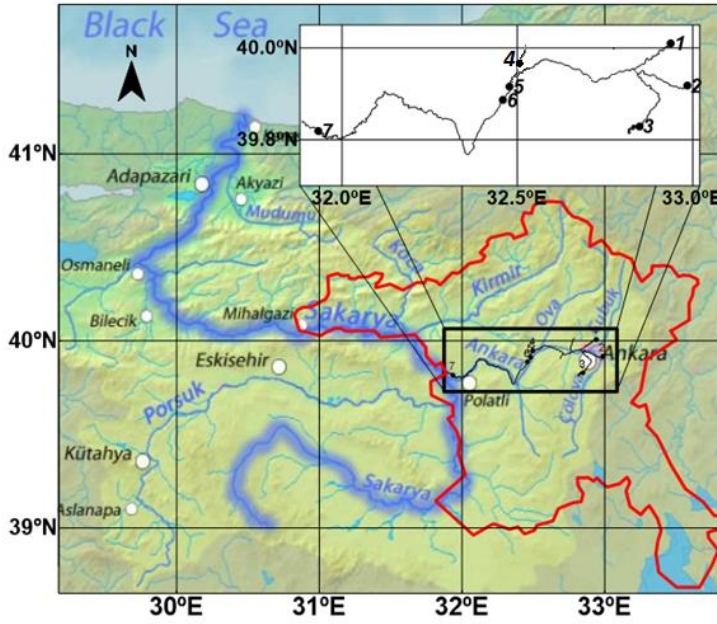
Örneklemler akarsu debilerinin daha yüksek olduğu ilkbahar dönemi (Mayıs) ile daha düşük olduğu (kirlenici düzeylerinin potansiyel olarak daha yüksek olması beklenen) yaz/sonbahar dönemini (Eylül) kapsayacak şekilde 2 ayrı dönemde yapılmıştır. Örnekleme yapılan istasyonlar ve konumları ile ilgili bilgiler Tablo 1 ve Şekil 1'de verilmiştir. İstasyonlar ve saha çalışmalarına ait fotoğraflar ise Şekil 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Örnekleme istasyonlarına ait konumsal bilgiler

İSTASYON NO	ENLEM	BOYLAM	YER
1	40°00'36.5"N	32°56'16.0"E	Çubuk Çayı
2	39°55'01.3"N	32°59'03.0"E	Hatip Çayı
3	39°49'45.8"N	32°50'52.1"E	İncesu Deresi
4	39°56'50.0"N	32°29'47.3"E	Ova Çayı
5	39°54'54.8"N	32°28'41.2"E	Ankara Çayı (1) Tatlar Atıksu arıtma tesisi (Öncesi)
6	39°53'08.6"N	32°27'36.3"E	Ankara Çayı (2) Tatlar Atıksu arıtma tesisi (Sonrası)
7	39°49'05.9"N	31°55'58.8"E	Ankara Çayı (3) (Sakarya Irmağı Birleşim Noktası Öncesi)
Ek 1	39°58'28.0"N	32°35'13.0"E	Çubuk Çayı (Sincan Organize Sanayi öncesi)
Ek 2			Atıksu arıtma tesisi giriş suyu
Ek 3			Atıksu arıtma tesisi çıkış suyu

Arıtma tesisi proje kapsamında değerlendirilmiş olmamakla birlikte ilk dönem örneklemesinin ardından elde edilen sonuçlardan hareketle ikinci dönem örneklemesine üç örnekleme istasyonu daha ilave edilmiştir. Bu ilave örneklerden ikisi Ankara Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü'nden alınan izinle Atıksu Arıtma tesisi giriş suyu (anlık) ile çıkış suyuna ait 24 saatlik kompozit numunedir. İlave edilen bir diğer örnekleme noktası ise

5 nolu istasyondan önce yer alan Sincan Organize Sanayinin menbaa yönünde 16 km ilerisinde bulunmaktadır.



Şekil 1. Çalışma sahası (Ankara Çayı ve kolları)

3.2 Sahada Yapılan Ölçümler ve Örneklemeler

İstasyonlarda; sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik ve çözülmüş oksijen parametreleri örnekleme anında Hach Lange HQ40 D model su analiz seti ile elektroanalitik olarak yerinde ölçülmüştür. Su kalite parametreleri ve Gd analizleri için su numuneleri akarsularda teleskopik numune alma aparatı yardımıyla yüzeyin hemen altından alınmıştır. Asitle ön temizleme yapılmış HDPE şişelere alınan/süzülen su numuneleri laboratuvara ulaştırılıncaya kadar soğuk taşıma kaplarında muhafaza edilmiştir (de Campos ve Enzweiler, 2016; Petelet-Giraud vd. 2009).

Gadolinium suda çoğunlukla çözülmüş formda olduğundan su numuneleri alındıktan hemen sonra örnekleme istasyonunda el tipi vakum pompa sistemi yardımıyla 0,45 µm gözenek çaplı filtrelerden süzülüş ve % 1'lik ultrapure HNO₃ ile asitlendirilerek pH 2'nin altına düşürülmüştür (Hissler vd. 2015; Hissler vd. 2014). Sonuçların güvenilirliğini artırmak amacıyla atıksu arıtma tesisi öncesi ve sonrasındaki örneklemeler her 30 dakikada bir olmak üzere 2 saatlik kompozit numune olarak alınmıştır. İstasyonlardan alınan numunelerde Gd analizleri oldukça düşük tayin sınırları değerlerine sahip ICP-MS sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sediman örneklemeleri bileşim bakımından % 30 dan fazlası silt ve kil içeren ince materyal olacak şekilde 1-3 cm kalınlığındaki üst tabakadan sediman grap yardımıyla gerçekleştirilmiştir (EPA, 2001). Toplam örnek sayısının en az %10'u kadar örnek iki paralel olarak alınmıştır. Alınan sediman örnekleri plastik torbalara konularak karanlıkta ve giobuzluk içerisinde laboratuvara taşınmıştır.



Şekil 2. Örneklemeye istasyonları ve proje ekibi

3.3 Su Kalite Parametreleri

3.3.1 Kimyasal Analizler

Su numunelerinde nitrat; 4500-NO₃- E. (kadmiyum İndirgeme metodu), amonyak; 4500-NH₃ F. (Fenat metodu), nitrit;4500-NO₂- B. (kolorimetrik metod) ve fosfat ise 4500-P E. (Ascorbik asit metodu) ile analiz edilmiştir. Toplam sertlik; 2340 C. EDTA ile titrimetrik olarak, toplam askıda katı madde ise 2540 D. metoduna göre etüvde 103–105°C’de kurutularak gravimetrik olarak ölçülmüştür (APHA, 2011). Sülfat analizleri kit kullanılarak turbidimetrik olarak Hach DR 3900 ile spektrofotometrik olarak yapılmıştır.

3.3.2 Su Numunelerinde Gadolinyum (Gd) Analizleri

Su numuneleri örnekleme anında 0,45 µm filtrelerden el tipi vakum pompası ile süzülerek alınmış ve ultrapure nitrik asit ile pH’sı 2’nin altına düşürülmüştür. Numunelerde Gd analizleri hizmet alımı ile yapılmış ve ölçümler ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Metodun lantanitler için tayin limitleri Gd (64) başta olmak üzere La (57), Ce (58), Pr (59), Nd (60), Eu (63), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), Yb (70), Lu (71) için 0,01 µg/L ve Sm (62) için ise 0,02 µg/L olarak verilmiştir.

3.4 Sediman Analizleri

3.4.1 Sediman Tane Boyutu Analizleri

Sediman numuneleri karıştırılarak homojenize edildikten sonra iki kısma ayrılmıştır. Birinci kısım sediman numunesi, 63 µm, 125 µm, 250 µm, 500 µm, 1 mm ve 2 mm gözenek çapına sahip elekler kullanılarak (Udden 1914, Wentworth 1922) metoduna göre sedimanda tane boyu analizleri yapılmıştır. 63 µm altındaki sediman numunesi Gd ve diğer lantanitlerin analizi için kullanılmıştır.

3.4.2 Sedimanda Gadolinyum (Gd) Analizleri

Yaklaşık olarak 30-50 g sediman numunesi (<63 µm) asitle temizlenmiş petri kaplarına konularak 50°C 3-4 gün boyunca sabit tartıma gelinceye kadar bir etüvde kurutulmuştur. Bu kurutulmuş sediman örnekleri homojenize edilmiş ve bu numunelerde asitle parçalama işlemi sonrası Gd ve diğer metal analizleri ICP-MS tekniği gerçekleştirilmiştir (ICP-MS ölçümleri için hizmet alımı yapılmıştır).

3.4.2 Sedimanda Yapılan Diğer Kimyasal Analizler

Sediman örneklerinde pH, EC ve ORP ölçümleri 500 µm tane boyutu altındaki sediman numunesi 1/5 oranında saf su ile sulandırılarak 30 dakika bekletildikten sonra ilgili sensörler kullanılarak Hach HQ40 D ile ölçülmüştür.

Toplam organik karbon (TOC) analizleri, 500 µm gözenek çaplı eleklerden geçirilmiş sediman örnekleri kullanılarak Walkley ve Black (1934) yöntemi ile titrimetrik olarak yapılmıştır. Bu amaçla 0,2-0,5 g sediman örneği alınarak 10 mL 1N $K_2Cr_2O_7$ ile muamele edilmiş daha sonra 20 mL derişik H_2SO_4 ilave edilerek karıştırıldıktan sonra 30 dakika beklenerek hacim saf su ile 200 mL'ye seyreltilmiştir. Ardından H_3PO_4 ve 0,2 gr NaF ilave edilerek difenilamin indikatörlüğünde 0,5N $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ile titre edilerek sarf edilen miktar üzerinden sedimandaki toplam organik karbon miktarı hesaplanmıştır.

Sediman numunelerinde toplam fosfor analizi için sediman 550 °C'de kül fırınında yakıldıktan sonra 1 saat HCl ile ısıtıcı tabla üzerinde kaynatılmıştır. Saf suyla seyreltilen materyalin süzülmesi sonucu elde edilen süzüntüde fosfor analizi amonyum molibdat/kalay klorür yardımıyla spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir (Bray ve Kurtz, 1945).

3.5 İstatistiksel Değerlendirme

Bu çalışmada elde edilen verilerin istatistiksel açıdan değerlendirilmesinde Statsoft Statistica (Version 12) paket programı kullanılmıştır. Örnekleme dönemleri arasındaki karşılaştırmalar t testi, istasyonlar arasında karşılaştırmalar ise varyans analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında ölçülen su ve sediman kalite parametreleri ile Gd derişimleri arasındaki ilişkiler korelasyon analizleri ile ortaya konulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu proje kapsamında Ankara Çayı ve kollarında belirlenmiş olan istasyonlarda ilkbahar ve sonbahar olmak üzere iki ayrı dönemde su ve sediman örneklerinde Gadolinyum analizleri yanında temel kalite parametreleri ölçülmüş ve elde edilen bulgular bölümler halinde aşağıda verilmiştir. İncesu deresinin kuruması nedeniyle sonbahar döneminde 3 nolu istasyonda ölçüm ve örnekleme yapılamamıştır.

İlk dönem örneklemesinin ardından elde edilen sonuçlardan hareketle ikinci dönem örneklemesine üç ayrı örnekleme istasyonu daha ilave edilmiştir. Ek istasyonlardan alınan örneklerden ikisi, Ankara Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü'nden alınan izinle Atıksu Arıtma tesisi giriş suyu (anlık) ile çıkış suyuna ait 24 saatlik kompozit numunedir. Çalışmaya ilave edilen bir diğer örnekleme noktası ise 5 nolu istasyondan önce yer alan Sincan Organize Sanayinin menbaa yönünde 16 km ilerisinde yer almaktadır.

Ülkemizde su kalite sınıfları, 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı resmi gazetede yayınlanan ve **Çevre ve Şehircilik Bakanlığı** tarafından yürütülen **Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği** Tablo 1: Kıtaçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri (Değişik tablo 1:RG-13/2/2008-26786) ile belirlenmektedir (Resmi Gazete, 2004).

Yerüstü sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, korunması ve iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esaslar ise **Tarım ve Orman Bakanlığı** tarafından yürütülen ve 30.11.2012 tarih ve 28483 sayılı resmi gazete yayınlanmış olan **Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği** ile belirlenmiştir. Yönetmeliğin EK-5 (Değişik:RG-10/8/2016-29797) Yerüstü Su Kütlelerinde Bazı Parametreler İçin Çevresel Kalite Standartları ve Kullanım Maksatları bölümünde (Tablo 2) Kıtaçi Yerüstü Su Kaynaklarının Genel Kimyasal ve Fizikokimyasal Parametreler Açısından Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri verilmiştir (Resmi Gazete, 2012).

Projede elde edilen su kalitesi ile ilgili sonuçlar ilgili yönetmelikler esas alınarak değerlendirilmiştir.

4.1 Yerinde Ölçülen Fizikokimyasal Su Kalite Parametreleri

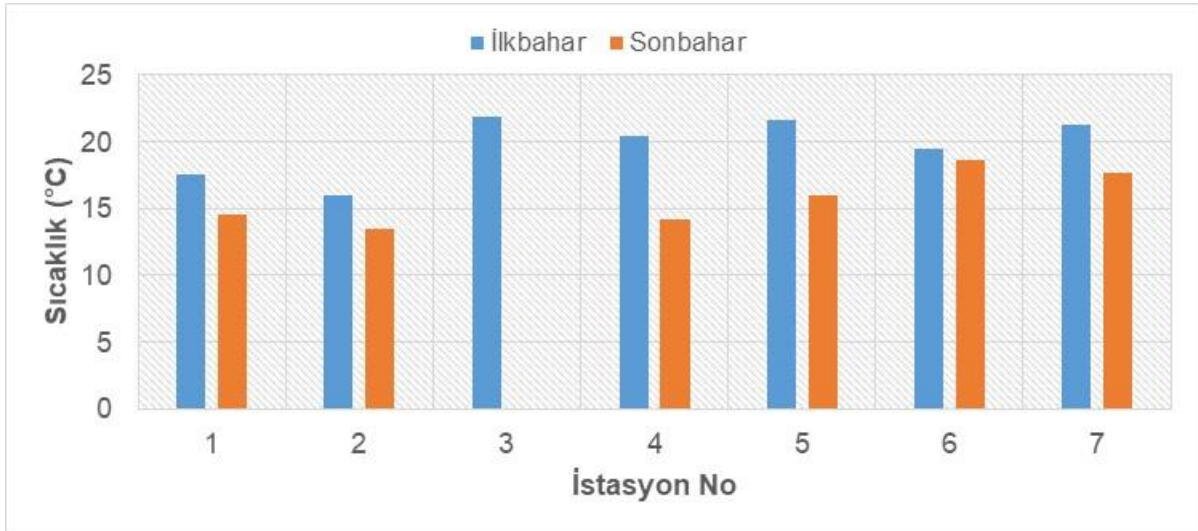
Sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik ve çözünmüş oksijen parametreleri örnekleme anında yerinde ölçülmüş olup elde edilen bulgular Şekil 3-6'da verilmiştir.

İstasyonlarda ortalama ve (minimum - maksimum) sıcaklık değerleri sırasıyla ilkbahar dönemi için 19,7°C (16 °C – 21,8 °C) ve sonbahar dönemi için 15,7°C (13,4 °C – 18,6 °C) olarak tespit edilmiştir (Şekil 3).

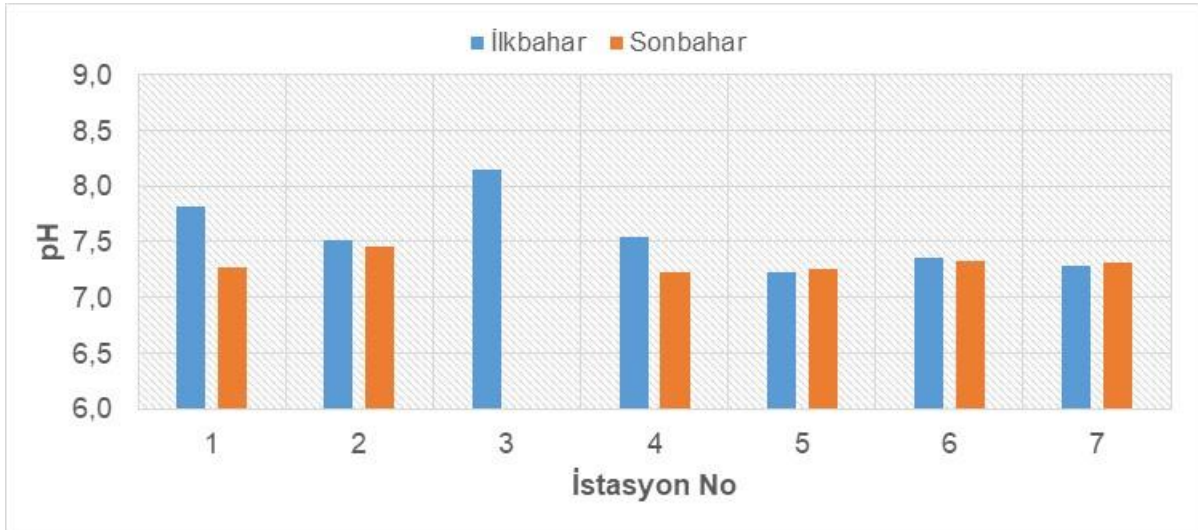
Ortalama olarak ilkbahar döneminde 7,55 ve sonbahar döneminde ise 7,30 olarak ölçülen pH için minimum ve maksimum değerler ise ilbaharda 7,22-8,14 ve sonbaharda ise 7.23-7,45 aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4).

İstasyonlarda elektriksel iletkenlik ortalaması ilkbahar döneminde 1415 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve sonbahar döneminde ise 1247 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 5).

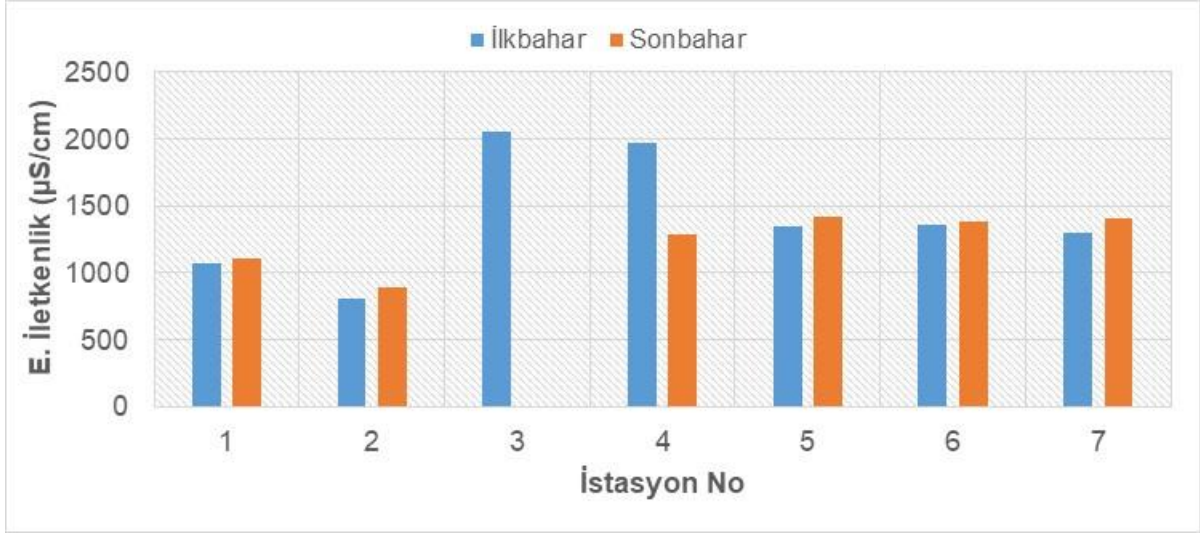
Çalışmada çözünmüş oksijen derişimlerinin hem ilkbahar hem de sonbahar döneminde istasyonlar arasında önemli farklılıklar gösterdiği ve ilkbahar döneminde 0,73-8,42 mg/L sonbahar döneminde ise 0,15-9,30 mg/L arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 6).



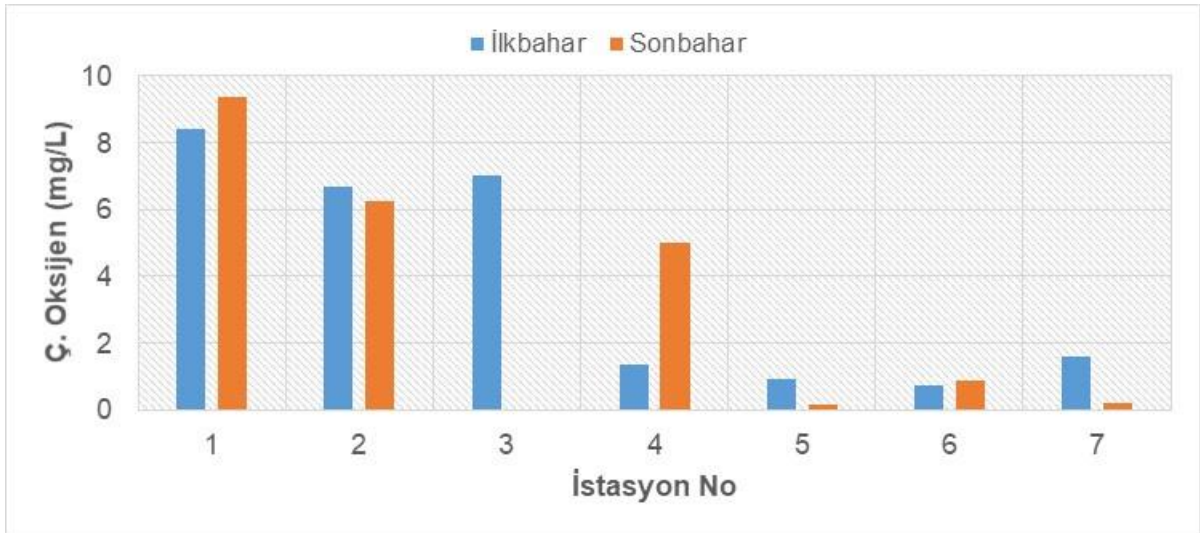
Şekil 3. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi sıcaklık değişimleri



Şekil 4. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi pH değişimleri



Şekil 5. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi elektriksel iletkenlik değişimleri



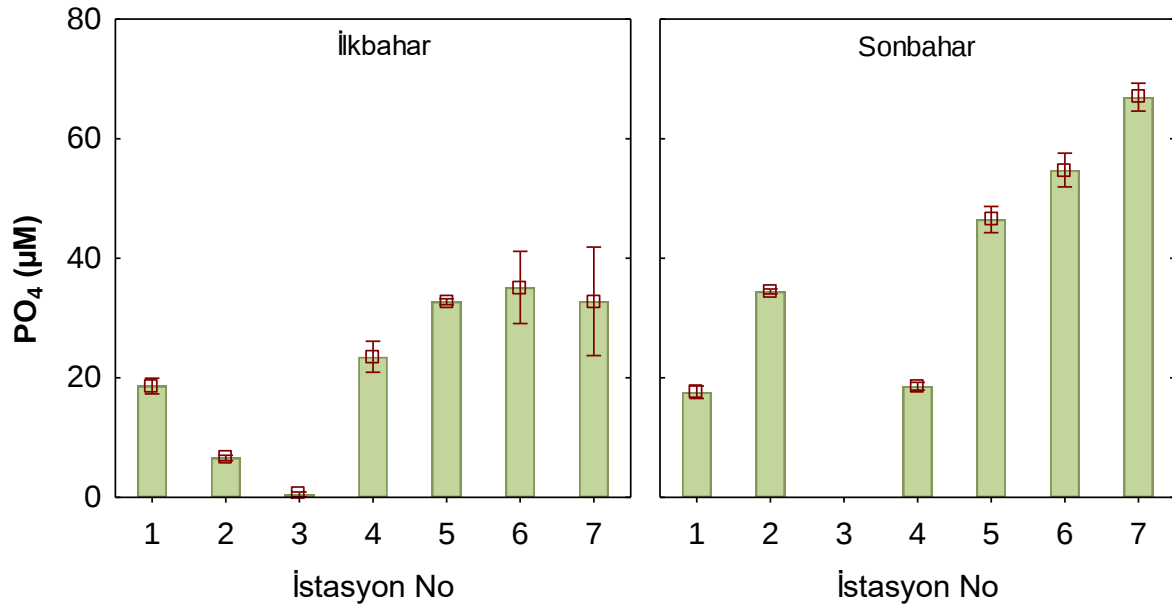
Şekil 6. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi çözülmüş oksijen değişimleri

Elde edilen bulgular Su Kirliliği Kontrolü yönetmeliğe göre değerlendirildiğinde tüm istasyonlardaki sıcaklık değerlerinin su kalite sınıf 1’de yer aldığı tespit edilmiştir. pH yönünden tüm istasyonların hem Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) hem de Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (YSKY)’ne göre su kalite sınıf 1 kategorisinde yer aldığı belirlenmiştir (Şekil 4). Elektriksel iletkenlik yönünden sadece YSKY’de bir sınıflandırma mevcuttur. İstasyonların hiçbirinde her iki örnekleme döneminde de sınıf 1 kalitesinde sonuç bulunamamıştır. 2 nolu istasyon sınıf 2 (iyi) kalitesinde diğer tüm istasyonlar ise sınıf 3 (orta) kategorisindedir (Şekil 5). Yönetmeliklere göre çözülmüş oksijen düzeyi açısından 1 nolu istasyon her iki dönemde de sınıf 1 (Çok iyi), 2 ve 3 nolu istasyon sınıf 2 (iyi), 5, 6 ve 7 nolu istasyonlar ise sınıf 4 (zayıf) kategorisinde yer almaktadır. Ova Çayının oksijen düzeyleri açısından sonbahar döneminde

sınıf 3 (orta) ilkbahar döneminde ise sınıf 4 (zayıf) kategorisinde bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 6).

4.2 Laboratuvarında Su Numunelerinde Yapılan Kimyasal Analizler

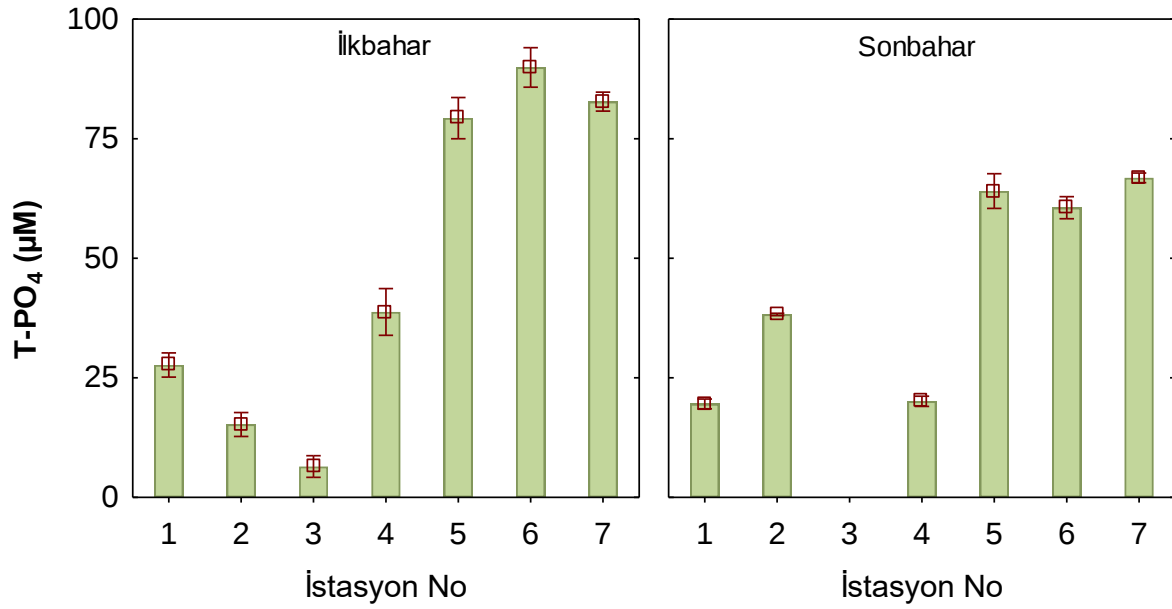
İstasyonlardan ilkbahar ve sonbahar dönemlerinde alınmış olan su numunelerinde çözünmüş reaktif fosfor (Şekil 7), toplam fosfat (Şekil 8), nitrat (Şekil 9), nitrit (Şekil 10) amonyum (Şekil 11), askıda katı madde (Şekil 12), toplam sertlik (Şekil 13), sülfat (Şekil 14), kimyasal oksijen ihtiyacı Şekil 15’ te verilmiştir.



Şekil 7. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi çözünmüş reaktif fosfor değişimleri

Bu çalışmada ortalama çözünmüş reaktif fosfor derişimleri µM cinsinden 1 nolu istasyonda 18,2±0,8; 2 nolu istasyonda 20,5±15,3; 3 nolu istasyonda 0,5±0,2; 4 nolu istasyonda 21,1±2,8; 5 nolu istasyonda 39,6±7,6; 6 nolu istasyonda 44,9±11,0 ve 7 nolu istasyonda 49,9±18,9 olarak ölçülmüştür.

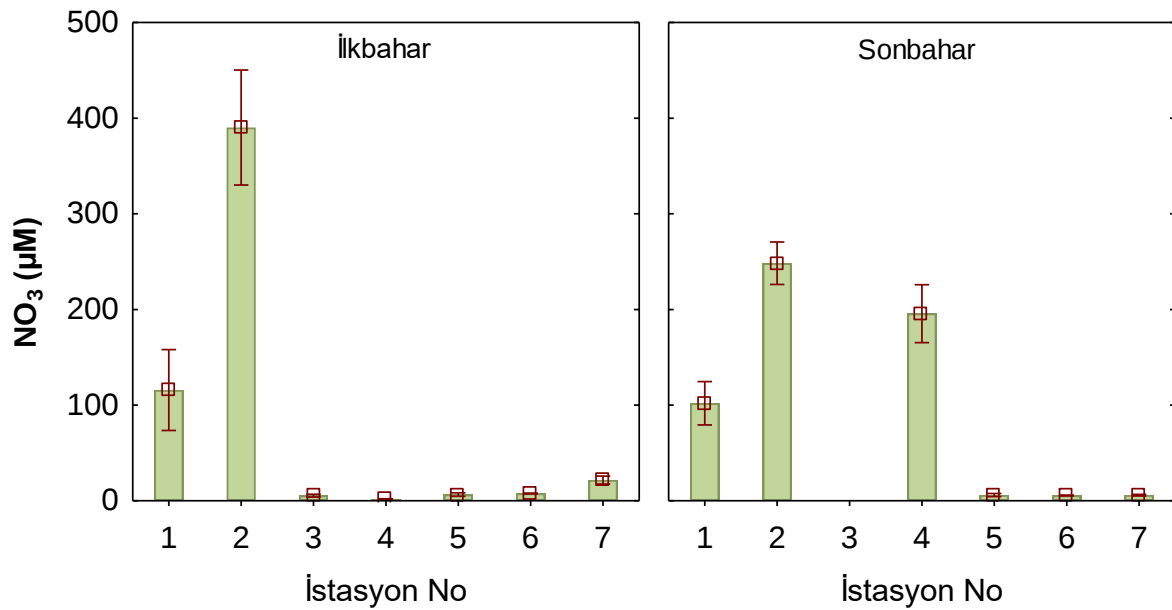
Fosfor yönünden YSKY kriterlerine göre sadece İncesu deresindeki ölçülen değerler sınıf 1 kategorisinde olup Çubuk çayı her iki dönemde sınıf 3 kategorisinde yer almıştır. Hatip çayı ilkbahar döneminde 3, sonbahar döneminde ise sınıf 4'te yer almıştır. Ova çayı ilkbahar döneminde 4, sonbahar döneminde ise sınıf 3'te yer almıştır. Ankara çayı üzerinde belirlenmiş olan tüm istasyonlarda (5, 6 ve 7 nolu istasyonlar) ise fosfor değerleri sınıf 4 (zayıf) kategorisindedir (Şekil 7).



Şekil 8. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi toplam fosfat değişimleri

Ortalama toplam fosfor derişimleri µM cinsinden 1 nolu istasyonda 23,6±4,5; 2 nolu istasyonda 26,8±12,6; 3 nolu istasyonda 6,5±1,1; 4 nolu istasyonda 29,4±10,4; 5 nolu istasyonda 71,7±8,5; 6 nolu istasyonda 75,2±16,1 ve 7 nolu istasyonda 74,8±8,8 olarak ölçülmüştür.

Yönetmelikte TP açısından limitler su kalite sınıflarına göre 1 için 0,02 mg/L (0,64 µM), 2 için 0,16 mg/L (5,16 µM), 3 için 0,65 mg/L (20,98 µM) ve 4 için >0,65 mg/L (>20,98 µM) olarak belirlenmiştir. Projede elde edilen sonuçlara göre 4, 5 ve 6 nolu istasyonlar fosfor ve toplam fosfat yönünden 4. Kalite sınıfı için belirlenmiş limit değerin oldukça üzerindedir (Şekil 8).

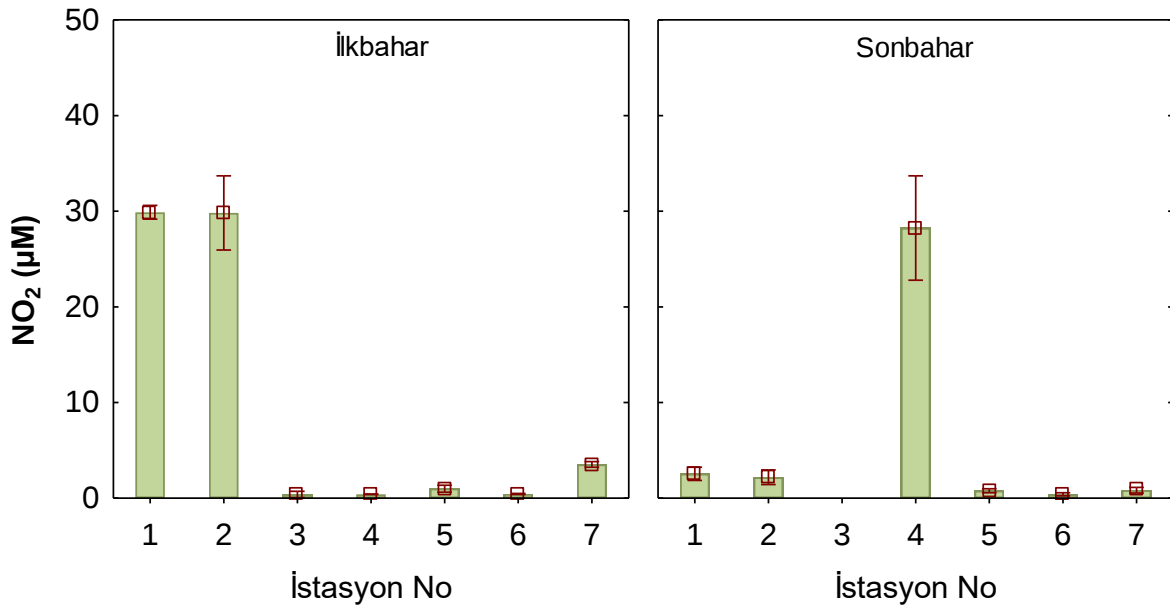


Şekil 9. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi nitrat değişimleri

Bu çalışmada ortalama nitrat değerleri μM cinsinden 1 nolu istasyonda $108,9 \pm 17,0$; 2. Nolu istasyonda $319,3 \pm 80,3$; 3 nolu istasyonda $108,9 \pm 17,0$; 4 nolu istasyonda $98,6 \pm 106,6$; 5 nolu istasyonda $6,2 \pm 0,8$; 6 nolu istasyonda $6,6 \pm 1,1$ ve 7 nolu istasyonda $13,9 \pm 8,8$ μM olarak tespit edilmiştir.

Yönetmelikte nitrat için ($\text{NO}_3\text{-N}$ cinsinden) limitler su kalite sınıflarına göre 1 için 5 mg/L ($80,64$ μM), 2 için 10 mg/L ($161,27$ μM), 3 için 20 mg/L ($322,54$ μM) ve 4 için >20 mg/L ($>322,54$ μM) olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ilkbahar döneminde 2 nolu istasyon 4. sınıf, 1 nolu istasyon 2. sınıf, diğer istasyonlar ise 1. sınıf su kalitesi kategorisinde yer aldığı belirlenmiştir. Sonbahar döneminde ise 2 ve 4 nolu istasyonlar 3. sınıf, 1 nolu istasyon 2. sınıf ve diğerlerinin de 1. sınıf su kalitesinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 9).

Girgin (1997) tarafından bu projedeki çalışma alanını kapsayan bölgede yapılmış olan araştırmada Ankara Çayı ve kollarında nitrat yönünden çalışılan istasyonların tamamına yakını 1. sınıf su kalitesi kategorisinde (<5 mg/L) bulunduğu bildirilmiştir (Girgin, 1997).

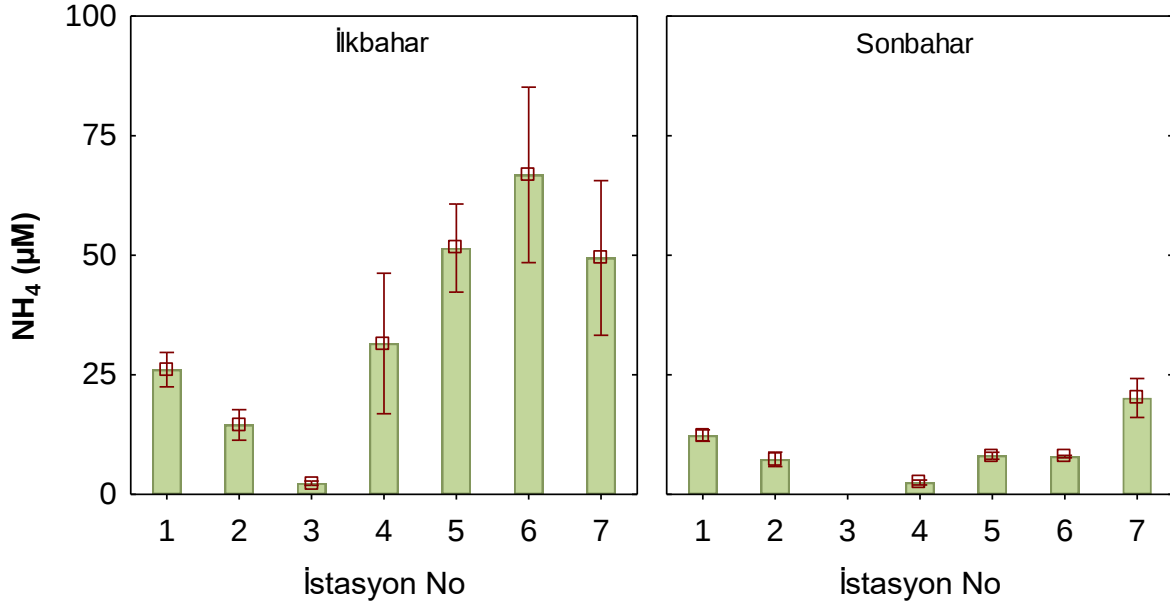


Şekil 10. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi nitrit değişimleri

Bu çalışmada ortalama nitrit derişimleri μM cinsinden 1 nolu istasyonda $16,22 \pm 14,97$; 2. Nolu istasyonda $16,01 \pm 15,19$; 3 nolu istasyonda $0,39 \pm 0,16$; 4 nolu istasyonda $14,33 \pm 15,35$; 5 nolu istasyonda $0,89 \pm 0,18$; 6 nolu istasyonda $0,43 \pm 0,06$ ve 7 nolu istasyonda $2,18 \pm 1,48$ olarak ölçülmüştür.

Yönetmelikte nitrit yönünden ($\text{NO}_2\text{-N}$ cinsinden) limitler su kalite sınıflarına göre 1 için 0,002 mg/L ($0,1428$ μM), 2 için 0,01 mg/L ($0,7138$ μM), 3 için 0,05 mg/L ($3,5689$ μM) ve 4 için $>0,05$ mg/L ($>3,5689$ μM) olarak belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre ilkbahar

döneminde 1, 2 ve 7 nolu istasyonlar 4. sınıf, 5 nolu istasyon 3. sınıf, 3,4 ve 6 nolu istasyonlar ise 2. sınıf su kalitesi kategorisinde bulunmuştur. Sonbahar döneminde ise istasyonlara göre su kalitesi sınıfları, 4 nolu istasyon 4. sınıf, 1, 2, 5, ve 7 nolu istasyonlar 3. sınıf ve 6 nolu istasyonun ise 2. sınıf olarak belirlenmiştir (Şekil 10).



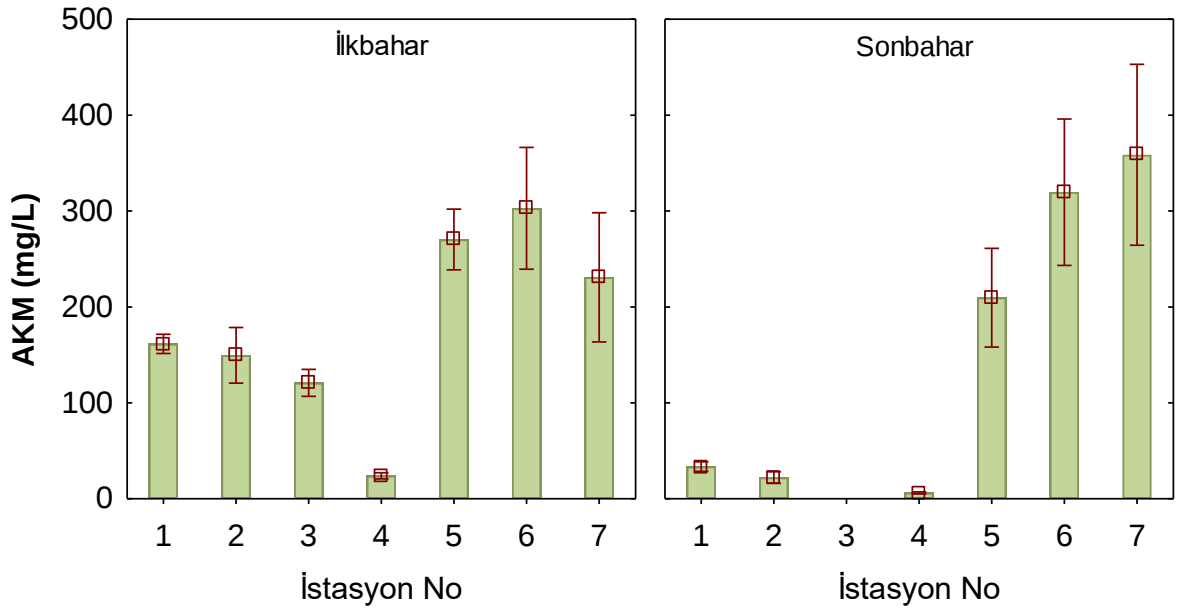
Şekil 11. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi amonyum değişimleri

Bu çalışmada ortalama amonyum derişimleri µM cinsinden 1 nolu istasyonda $18,2 \pm 7,6$; 2 nolu istasyonda $10,9 \pm 4,1$; 3 nolu istasyonda $2,4 \pm 0,2$; 4 nolu istasyonda $17,0 \pm 16,6$; 5 nolu istasyonda $29,8 \pm 24,0$; 6 nolu istasyonda $37,4 \pm 32,8$ ve 7 nolu istasyonda $34,8 \pm 16,9$ olarak ölçülmüştür.

Yönetmelikte amonyum için ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ cinsinden) limitler su kalite sınıflarına göre 1 için 0,2 mg/L (11,08 µM), 2 için 1 mg/L (55,43 µM), 3 için 2 mg/L (110,85 µM) ve 4 için >2 mg/L (>110,85 µM) olarak belirlenmiştir.

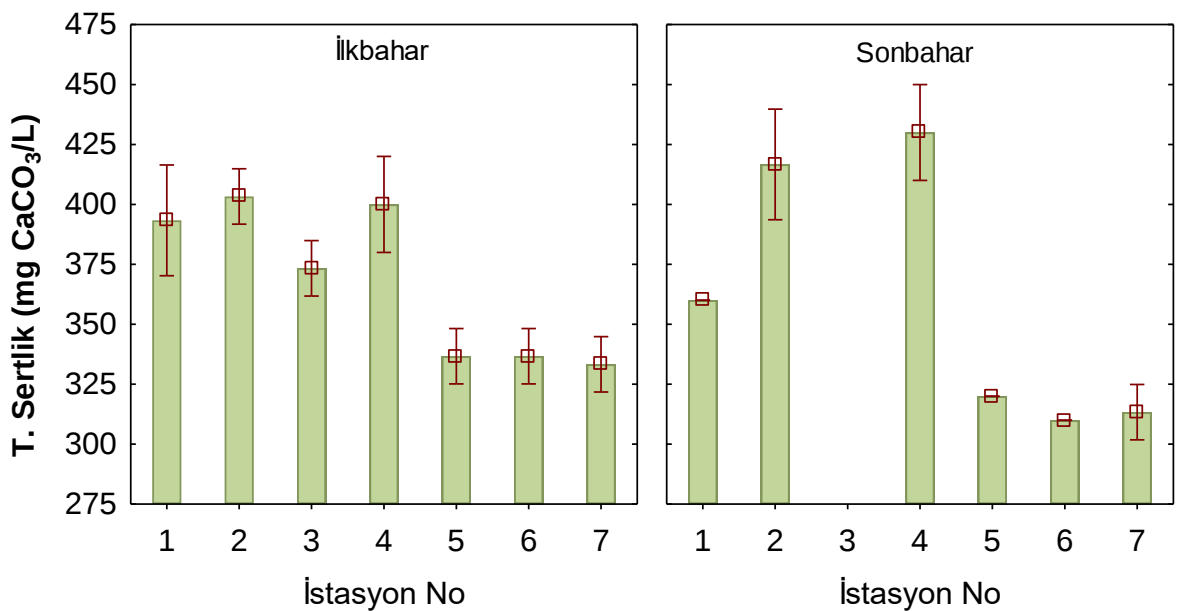
İlkbahar dönemi sonuçlarına göre 6 nolu istasyon 3.sınıf, 1, 2, 4, 5 ve 7 nolu istasyonlar 2. sınıf ve 3 nolu istasyon ise 1. sınıf su kalitesine sahiptir. Sonbahar döneminde ise 1 ve 7 nolu istasyonlar 2. sınıf diğer istasyonlar ise 1. sınıf su kalitesinde olduğu belirlenmiştir (Şekil 11).

Özellikle oksijenin çok düşük olduğu 5, 6 ve 7 nolu istasyonlar ile atıksu arıtma tesisi girişinde (Ek 2) nitrat değerleri oldukça düşük ve amonyum derişimleri ise oldukça yüksektir. Havalandırma prosesi nedeniyle atık su arıtma tesisi çıkış suyunda (Ek 3) ise nitrat derişimi oldukça yüksektir.



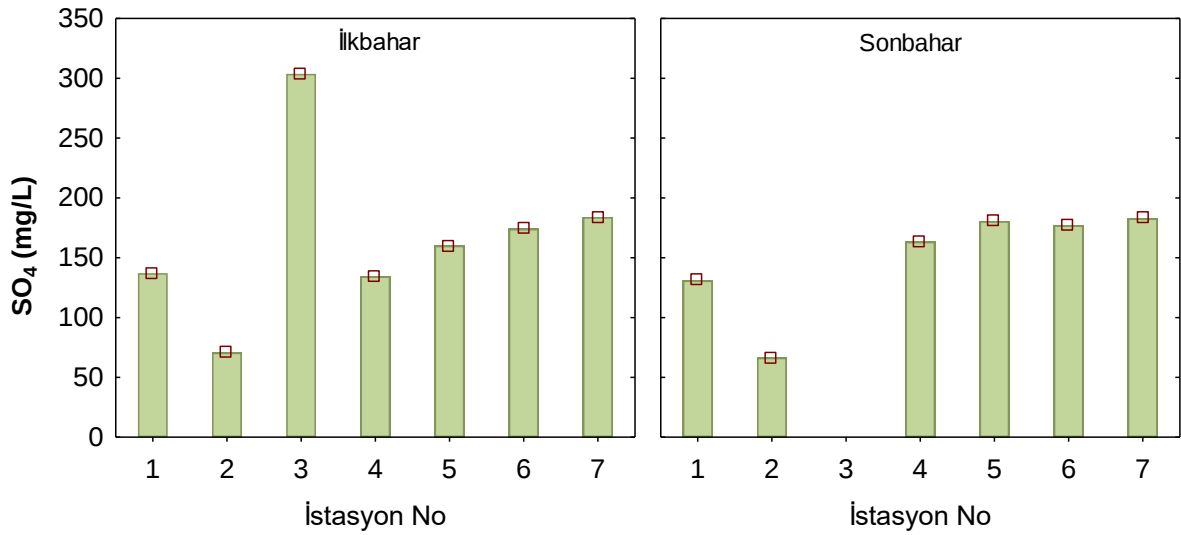
Şekil 12. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi AKM değişimleri

Su numunelerinde ortalama askıda katı madde (AKM) değerleri 1 nolu istasyonda $97,5 \pm 70,2$ mg/L, 2 nolu istasyonda $85,9 \pm 70,5$ mg/L, 3 nolu istasyonda $120,9 \pm 7,1$ mg/L, 4 nolu istasyonda $15,0 \pm 9,8$ mg/L, 5 nolu istasyonda $240,0 \pm 38,3$ mg/L, 6 nolu istasyonda $311,0 \pm 32,8$ mg/L ve 7 nolu istasyonda $282 \pm 77,6$ mg/L olarak tespit edilmiştir. Özellikle 5, 6 ve 7 nolu istasyonlardaki AKM değerlerinin çoğu sektör açısından endüstriyel atıksular için verilen limit değerlerin bile üzerinde olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra 1, 2 ve 3 nolu istasyonlarda ilkbahar dönemindeki AKM değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 12).



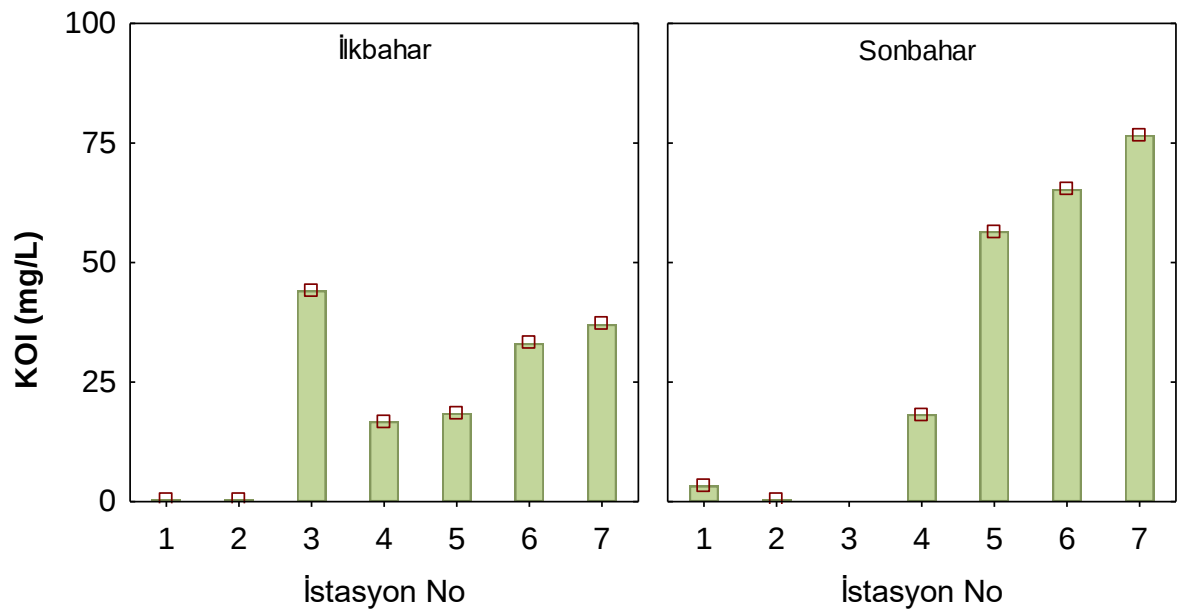
Şekil 13. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi toplam sertlik değişimleri

İstasyonlarda belirlenen toplam sertlik ortalama değerleri (mg CaCO₃/L cinsinden) 1 nolu istasyon için 376±20, 2 nolu istasyon için 410±11, 3 nolu istasyon için 373±6, 4 nolu istasyon için 415±19, 5 nolu istasyon için 328±10, 6 nolu istasyon için 323±15 ve 7 nolu istasyon için 323±12 mg/L olarak belirlenmiştir (Şekil 13). Toplam sertlik değerlerinin 5. İstasyon ve sonrasında nispeten daha düşük oluşu sertliği oluşturan elementlerin çözünmeyen tuzları formunda çökmesiyle açıklanabilir. Söz konusu istasyonlarda sedimanda Ca derişimleri diğer istasyonlara göre daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 14. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi sülfat değişimleri

Sülfat yönünden 3 nolu istasyon haricindeki istasyonların su kalite sınıfı her iki dönemde de 1 bulunmuş olmakla birlikte 3 nolu istasyonda kalite sınıfı 3 olarak tespit edilmiştir (Şekil 14).

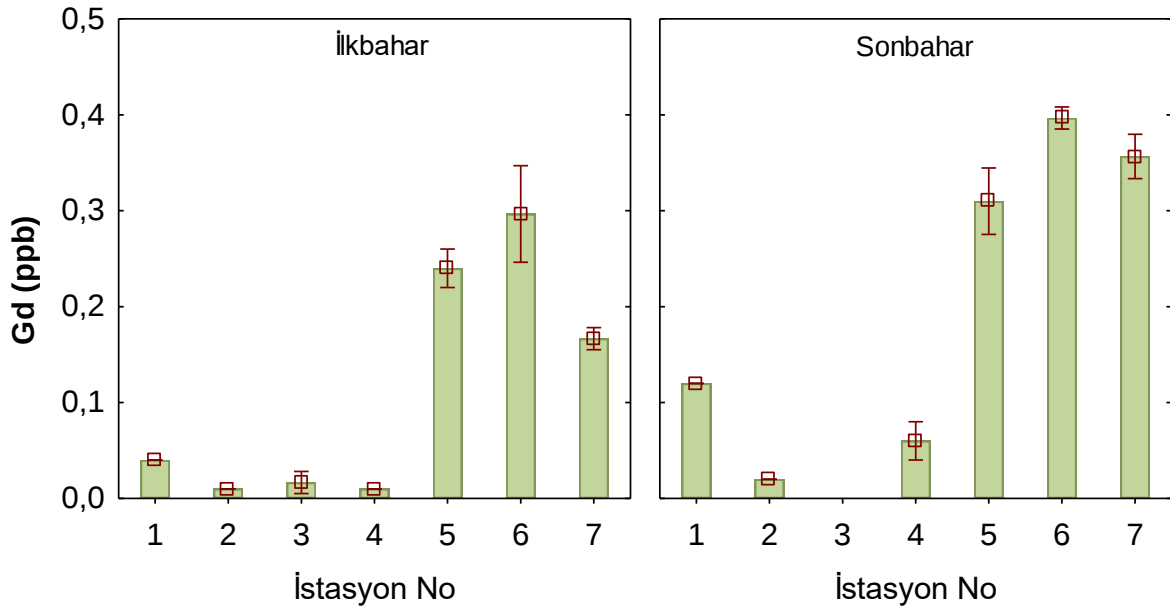


Şekil 15. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar dönemi kimyasal oksijen ihtiyacı değişimleri

İstasyonlarda belirlenen KOİ ortalama değerleri (mg/L cinsinden) 1 nolu istasyon için $1,9 \pm 1,9$, 2 nolu istasyon için $0,5 \pm 0,1$, 3 nolu istasyon için $44 \pm 1,2$, 4 nolu istasyon için $17,5 \pm 1,1$, 5 nolu istasyon için $37,5 \pm 26,8$, 6 nolu istasyon için $49,2 \pm 22,8$ ve 7 nolu istasyon için $56,8 \pm 28,0$ mg/L olarak belirlenmiştir (Şekil 15). Köksal vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada KOİ değerleri 94-143 mg/L aralığında bulunmuştur.

4.3 Su Numunelerinde Gadolinyum (Gd) Analizleri

Proje kapsamında ilkbahar ve sonbahar dönemlerinde örnekleme istasyonlarından alınan su numunelerinde ölçülen Gd derişimleri Şekil 16' da verilmiştir.



Şekil 16. İstasyonlarda ilkbahar ve sonbahar döneminde ölçülen Gd derişimleri

Su numunelerinde ortalama Gd derişimleri $\mu\text{g/L}$ (ppb) cinsinden; 1 nolu istasyonda $0,080 \pm 0,043$; 2 nolu istasyonda $0,015 \pm 0,005$; 3 nolu istasyonda $0,016 \pm 0,006$; 4 nolu istasyonda $0,035 \pm 0,028$; 5 nolu istasyonda $0,275 \pm 0,040$; 6 nolu istasyonda $0,347 \pm 0,057$ ve 7 nolu istasyonda $0,262 \pm 0,104$ olarak tespit edilmiştir. Metodun tayin sınırı $0,01 \mu\text{g/L}$ 'dir.

Ankara Çayında belirlenmiş istasyonlardaki (5, 6 ve 7 nolu istasyon) Gd derişimlerinin, çayı oluşturan en önemli yan kollardaki istasyonlarda ölçülen Gd derişimlerine göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Ankara Çayındaki Gadolinyumun antropojenik kökenli olduğunun bir göstergesi kabul edilebilir. İstasyonlarda sonbahar döneminde ölçülen Gd derişimlerinin ilkbahar dönemindeki derişimlere oranlara nispeten daha yüksek oluşu ise sonbahar döneminde azalan debi ile ilişkilendirilebilir.

Ankara Çayına 5 nolu örnekleme istasyonundan sonra ve 6 nolu örnekleme istasyonundan önce olmak üzere Ankara ilinin arıtılmış atıksuları deşarj edilmektedir. Ankara ilinin atıksuları şehir merkezinin batısında 45 km mesafede, Sincan İlçesi, Tatlar Köyü Mevkiinde yer alan Ankara Merkezi Atıksu Arıtma Tesisine ulaşmaktadır. Türkiye'nin en büyük Atıksu Arıtma Tesisini olan bu tesiste günde 765.000 m³/gün kapasite ile yıllık 250 milyon m³ atıksu arıtıldıktan sonra Ankara Çayına deşarj edilmektedir. Buradan hareketle tesisten Ankara Çayına deşarj edilen suyun yaklaşık 8 m³/sn düzeylerinde olduğu ifade edilebilir (URL 1).

Ayrık olarak toplanan Ankara atık sularınının 5 nolu istasyondan önce çaya karışmamasına rağmen bu istasyondaki Gd derişiminin yüksek oluşu akarsuda endüstriyel antropojenik etkilerin varlığının işaretidir. Bununla birlikte 5 nolu istasyonda yüksek olan Gd derişiminin istasyondan hemen sonra çaya önemli miktarda deşarj edilen arıtılmış atıksu ile seyreterek daha düşük düzeylere inmesi ihtimali söz konusu olmasına rağmen hem ilkbahar hem de sonbahar dönemi örneklemelerinde en yüksek Gd derişimleri 6 nolu istasyonda tespit edilmiştir. Bu durum ise Ankara Çayında endüstriyel Gadolinyum yanında kanalizasyon atıksuları aracılığıyla alıcı ortama ulaşan ve beklenildiği üzere atıksu arıtma tesisinde arıtilamayan evsel kökenli Gadolinyum varlığının göstergesi olarak yorumlanabilir. Projenin ikinci örnekleme döneminde atıksu arıtma tesisi giriş (anlık) ve çıkış suyunda (24 saatlik kompozit numune) yapılan ölçümler bu hipotezi desteklemektedir. Tesis giriş ve çıkış suyunda tespit edilen Gd düzeyleri sırasıyla 0,41 µg/L ve 0,50 µg/L olarak belirlenmiştir.

5 nolu istasyondaki yüksek Gd derişimlerinin kaynağınının Sincan OSB olması ihtimali göz önüne alınarak, ikinci örnekleme döneminde Çubuk Çayında 5 nolu istasyondan yaklaşık 16 km menbaa yönünde ilave bir örnekleme daha yapılmıştır. Bu örnekleme noktasından alınan numunelerde ölçülen Gd derişimi 0,35 µg/L'dir. Bu durum Ankara Çayındaki yüksek Gd derişiminin en önemli kaynaklarından birinin Çubuk Çayı güzergahındaki antropojenik etki olduğunun göstergesi olarak açıklanabilir. Söz konusu güzergahta kaçak endüstriyel/evsel atıksu deşarjları olma olasılığı yüksektir.

Ülkemizde bu çalışma dışında antropojenik Gd düzeyleri ile ilgili olarak yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Dünyanın farklı yerlerinde akarsularda yapılan çalışmalarda tespit edilmiş Gd değerleri Tablo 2'de verilmiştir (Ebrahimi and Barbieri, 2019).

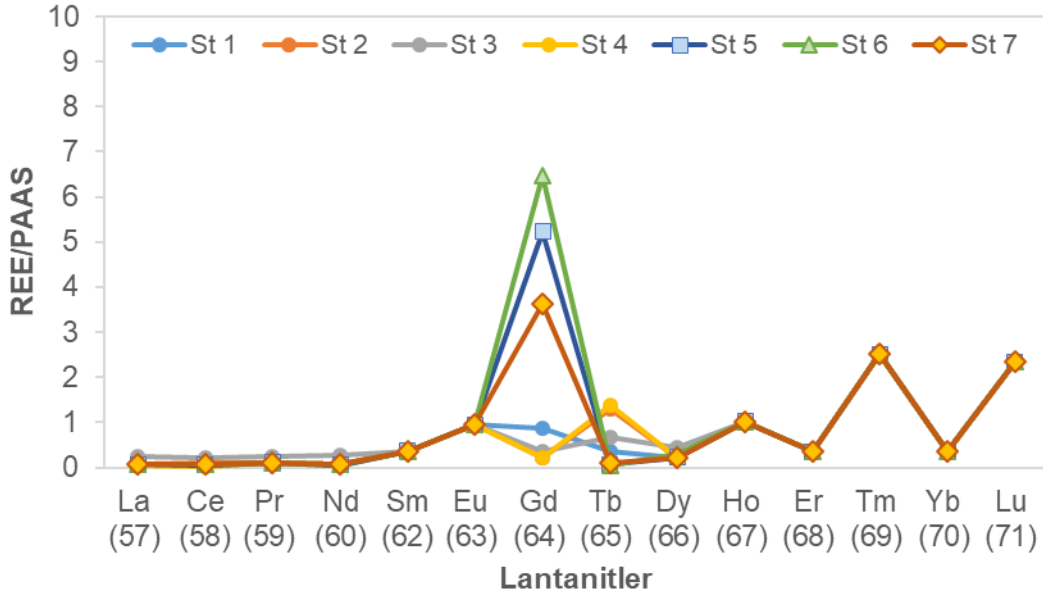
Bu çalışmada elde edilen ortalama Gd derişiminin daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen bulgularla karşılaştırıldığında Ankara Çayında özellikle 6. İstasyonda tespit edilen ortalama derişimin Almanya'nın Havel nehrinde ölçülen sonuçlar dışındaki tüm akarsularda tespit edilen derişimlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 2. Bugüne kadar farklı akarsularda ölçülen Gd derişimleri

Akarsu / Ülke	Filtrasyon	pH	Ölçüm Tekniğı	Ölçülen derişim	Derişim (µg/L)
Havel River, Germany	0,2 µm	1,8–2,0	1	3136 pmol/L	0,4924
Neuse River, USA	0,45 µm	-	2	25,4–342,0 pg/g	0,3420
Anhumas Creek, Brazil	0,22 µm	1,8–2,0	1	13,0–207,0 ng/kg	0,2070
Rhine River, Germany	0,2 µm	1,8–2,0	1	11,8–188,0 ng/kg	0,1880
Havel River, Germany	0,2 µm	1,9–2,1	1	675 pmol/L	0,1060
Gulpo str, South Korea	0,2 µm	2,0	2	573,0 pmol/L	0,0900
Tan stream, South Korea	0,2 µm	2,0	2	322,0 pmol/L	0,0506
Jungnang strm, S.Korea	0,2 µm	2,0	2	308,0 pmol/L	0,0484
Han River, South Korea	0,2 µm	2,0	2	45,9–209,0 pmol/L	0,0328
Wupper River, Germany	0,2 µm	1,9–2,1	1	207,0 pmol/kg	0,0325
Tama River, Japan	0,04 µm	< 1,5	1	25,0–155,0 pmol/kg	0,0243
Ems River, Germany	0,45 µm	1,8–2,0	1	154,0 pmol/L	0,0242
Gyeungan strm, S.Krea	0,2 µm	2,0	2	141,0 pmol/L	0,0221
Weser River, Germany	0,45 µm	1,8–2,0	1	115,7 pmol/L	0,0182
Elbe River, Germany	0,45 µm	1,8–2,0	1	94,8 pmol/L	0,0149
Tenpaku River, Japan	0,45 µm	1	1	14,0 ng/L	0,0140
Ara River, Japan	0,04 µm	< 1,5	1	26,2–66,2 pmol/kg	0,0104
Susquehanna River, USA	0,2 µm	2,1	1	62,6 pmol/L	0,0098
Tone River, Japan	0,04 µm	< 1,5	1	10,3–58,5 pmol/kg	0,0092
Shonai River, Japan	0,45 µm	1	1	8,9 ng/L	0,0089
Danube River, Austria	0,2 µm	1,8–2,0	1	48,6 pmol/L	0,0076
Spree River, Germany	0,2 µm	1,9–2,1	1	43,1 pmol/kg	0,0068
Rokytk creek, Czech Rc	0,2 µm	2,0	1	35,7 nmol/m ³	0,0056
River Thames, England	0,2 µm	1,8–2,0	1	28 pmol/L	0,0044

¹ ICP-MS, ² Q-ICP-MS

Sularda Gd anomalileri ve antropojenik gadolinyum katkısı, komşu nadir toprak elementleri kullanılarak belirlenmektedir. Nadir toprak elementleri (REE) bolluğunun Post Archael Australian Shale (PAAS) gibi değerlerle normalize edilerek kullanımı geleneksel bir uygulamadır. Normalizasyonda PAAS değerlerinin kullanımı, REE bolluğunun iyi bilinmesi ve bileşiminin dünya üst kabuk değerleriyle uyumlu olması nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Bireysel anomaliler her ikisi de normalize edilmiş ölçülen (REE_{meas}) ve enterpolasyonlu (REE*) bolluğun oranı ile ifade edilir (Kulaksiz ve Bau, 2013; Ebrahimi ve Barbieri, 2019). Lantanitlere ait normalize edilmiş değerler Şekil 17’de verilmiştir. Özellikle 5, 6 ve 7 nolu istasyonlarda Gd anomalisi oldukça belirgindir.



Şekil 17. İstasyonlardaki hesaplanan REE/PAAS oranları

Nadir toprak elementleri ve Gd anomalilerinin hesaplanması için aşağıda örnekleri verilen çeşitli önermeler mevcuttur (Kulaksız ve Bau, 2013; Ebrahimi ve Barbieri, 2019).

$$\log Gd^*_{SN} = (4 \log Eu_{SN} + \log Nd_{SN})/3$$

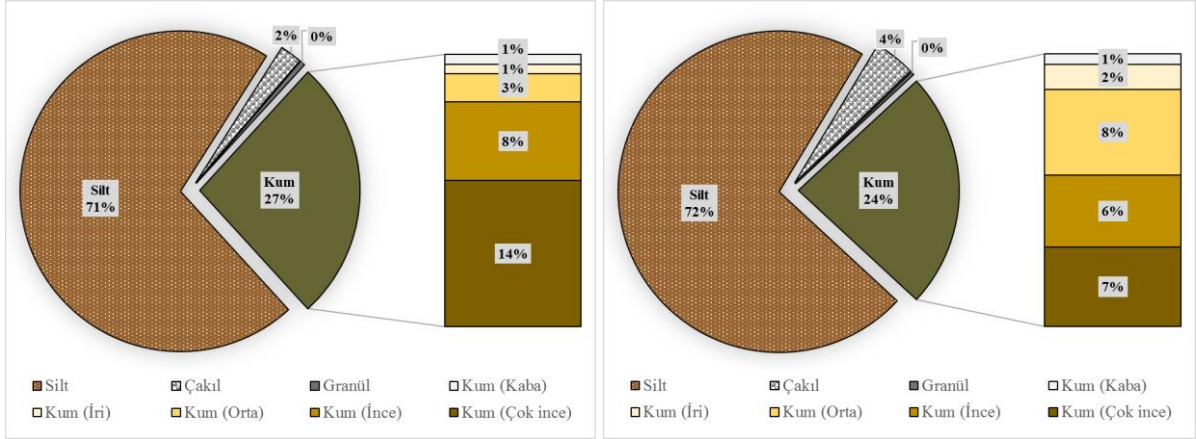
$$Gd_{SN}/Gd^*_{SN} = Gd_{SN} / (0,33Sm_{SN} + 0,67Tb_{SN})$$

$$Gd_{SN}/Gd^*_{SN} = Gd_{SN} / 10^{(2\log Sm - \log Nd)}$$

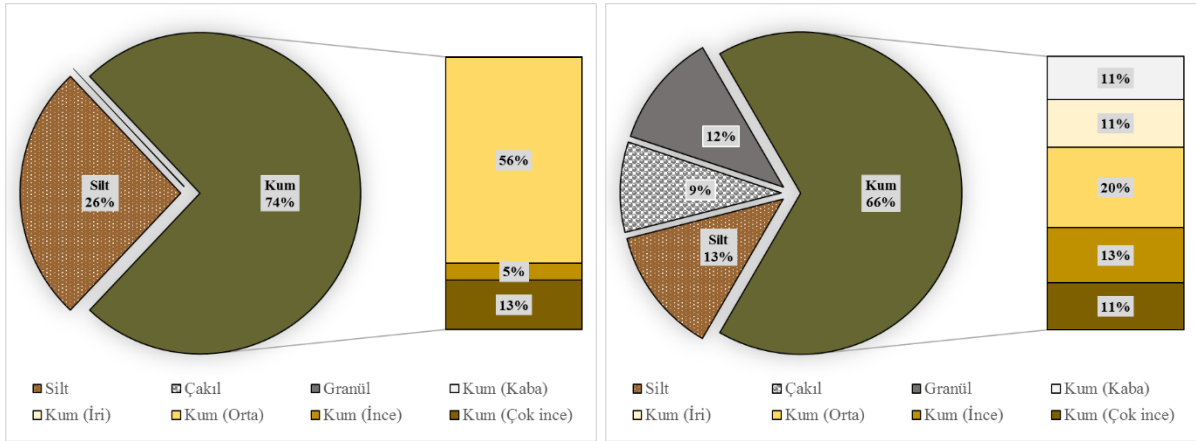
Burada $_{SN}$ alt indisi PAAS'a göre normalizasyonu üst indis * ise (ekstrapolasyon veya interpolasyon yapılmış) jeojenik background değerini ifade etmektedir. Eşitlikler kullanılarak hesaplanan Gd anomali değerlerinin 3,2-8,65 kat düzeylerinde olduğu belirlenmiştir. Proje kapsamında Gd sonuçları metod tayin limitinin çok üzerinde olmasına rağmen diğer lantanitlerin birçoğu tayin limit değeri olan 0,01 ppb değerinin altındadır. Bu nedenle anomali için minimum haricinde bir kantitatif değer ifade edilmemiştir.

4.4 Sediman Tane Boyutu Analizleri

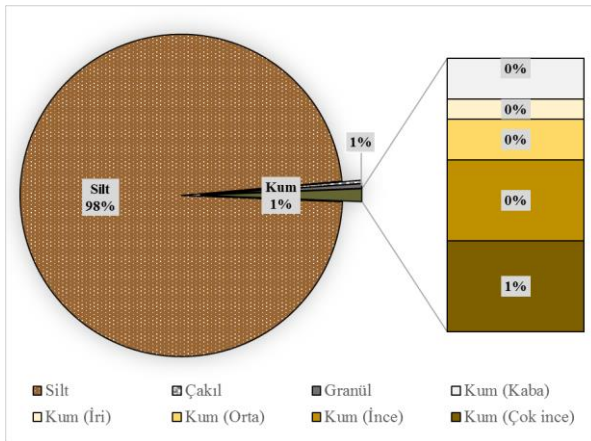
Sediman tane boyutu analizleri klasik elek analizi ile ıslak eleme yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve Udden-Wentworth ölçeği kullanılarak sınıflandırma yapılmıştır. İstasyonlardan 1. dönem (ilkbahar) ve 2. dönemde (sonbahar) alınan sediman örneklerinde tespit edilen kum, silt, kil oranları Şekil 18-24'te verilmiştir.



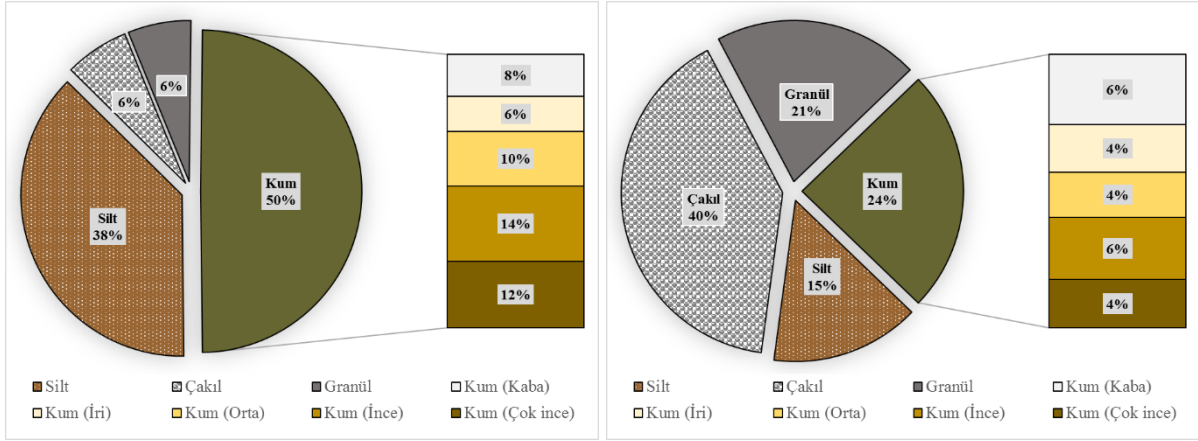
Şekil 18. İstasyon (1) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı



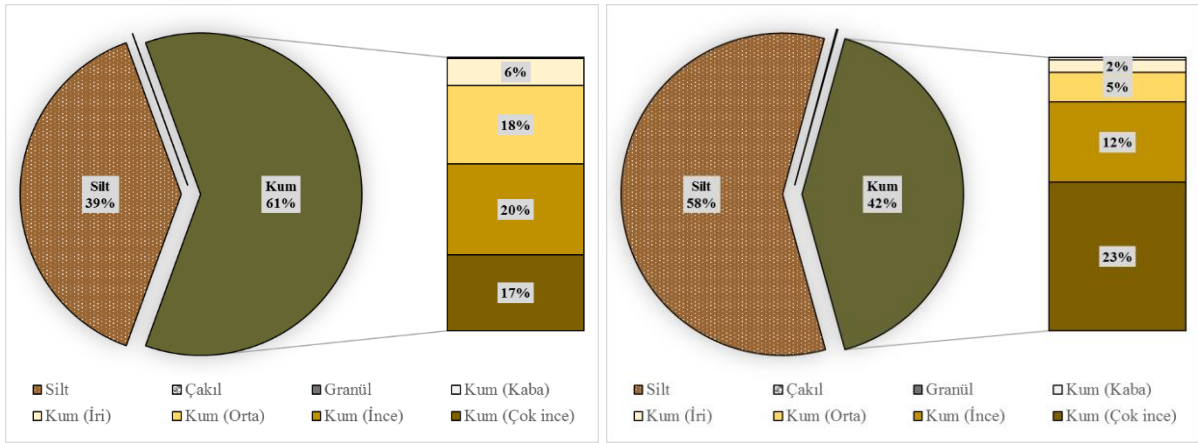
Şekil 19. İstasyon (2) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı



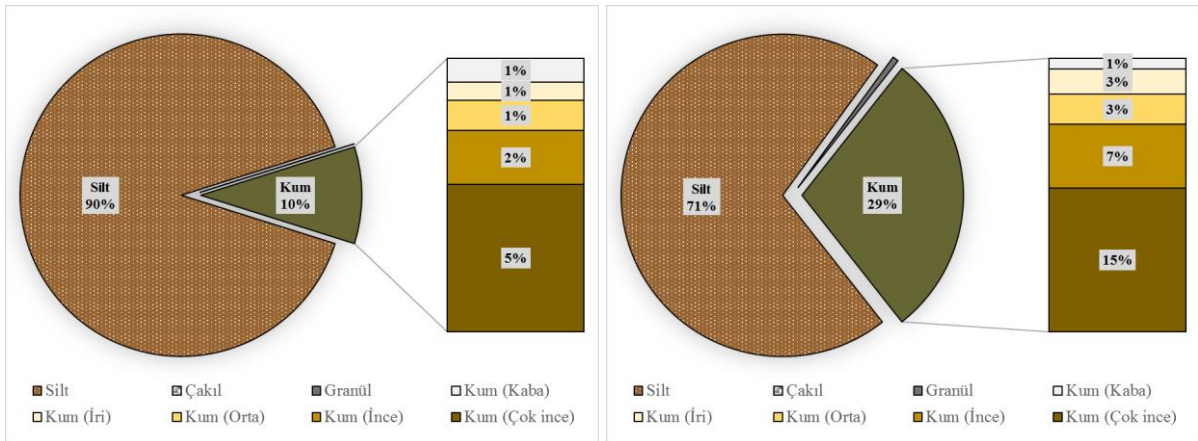
Şekil 20. İstasyon (3) ilkbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı



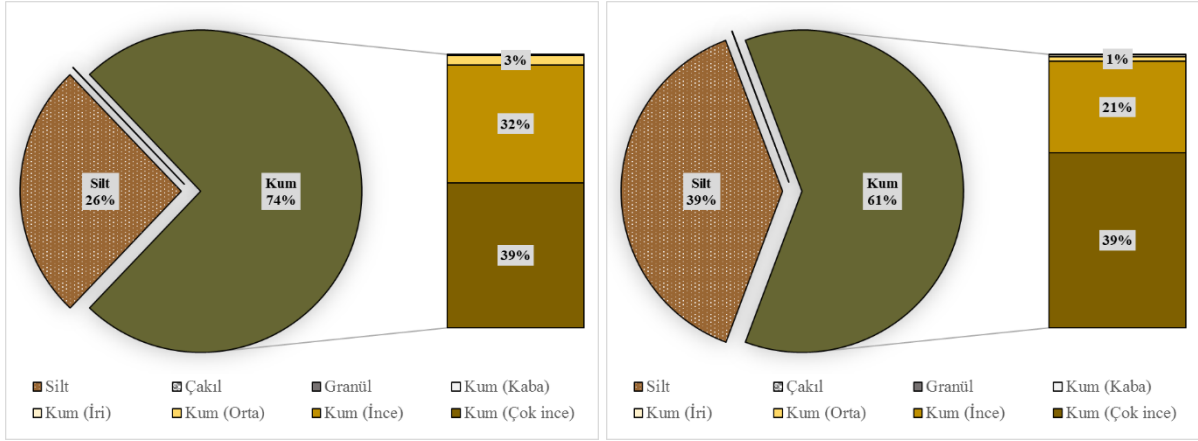
Şekil 21. İstasyon (4) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı



Şekil 22. İstasyon (5) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı



Şekil 23. İstasyon (6) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı



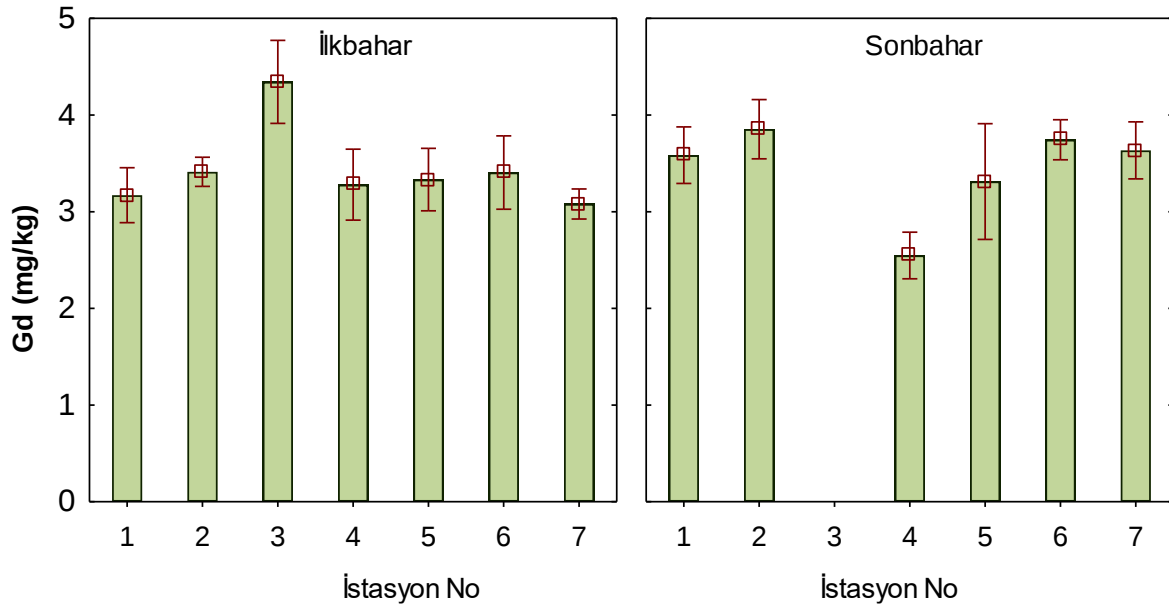
Şekil 24. İstasyon (7) ilkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde tane boyu dağılımı

1 nolu istasyonda alınan sediman örneklerinin %71-72 düzeyinde silt ve %24-27 oranında kum içerdiği belirlenmiştir (Şekil 18). 2 nolu istasyon örnekleri ilkbahar döneminde %26 silt ve %74 oranında kum içerirken, sonbahar dönemi sediman örneklerinde %13 silt ve %66 düzeylerinde kum içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 19). 3 nolu istasyonda sadece ilkbahar döneminde örnekleme yapılmış sonbahar döneminde kaynağın kuruması nedeniyle örnekleme yapılamamıştır. İlkbahar dönemi sediman dağılımında %98 düzeyinde silt ve %1 oranında kum içerdiği belirlenmiştir (Şekil 20). 4 nolu istasyonda ilkbahar döneminde %38 silt %50 kum olan oran sonbahar dönemi örneklerinde %15 silt ve %24 kum olarak belirlenmiştir. İkinci dönem örneklemede çakıl oranı % 40 düzeyindedir (Şekil 21). 5 nolu istasyonda alınan sediman örneklerinin %39-58 düzeyinde silt ve %61-42 oranında kum içerdiği belirlenmiştir (Şekil 22). 6 nolu istasyonun silt oranı ilkbahar döneminde %90, sonbahar döneminde ise % 71 olarak tespit edilmiştir. 6 nolu istasyonun kum oranı ilkbahar ve sonbahar dönemi için sırasıyla %10 ve % 29 olarak belirlenmiştir (Şekil 23). Silt ve kil oranları 7 nolu istasyonda %26-39 ve % 61-74 şeklindedir (Şekil 24). 3 nolu istasyondaki numune tane boyutu açısından diğer istasyonlara göre belirgin bir şekilde daha ince materyale sahiptir.

4.5 Sedimanda Gadolinyum (Gd) Analizleri

İlkbahar ve sonbahar dönemlerinde örnekleme istasyonlarından alınan sediman numunelerinde tespit edilen Gd derişimleri Şekil 25' te verilmiştir.

Sedimanda ortalama Gd derişimleri mg/kg cinsinden 1 nolu istasyonda $3,42 \pm 0,29$; 2 nolu istasyonda $3,63 \pm 0,37$; 3 nolu istasyonda $4,42 \pm 0,43$; 4 nolu istasyonda $2,94 \pm 0,49$; 5 nolu istasyonda $3,29 \pm 0,14$; 6 nolu istasyonda $3,52 \pm 0,24$ ve 7 nolu istasyonda $3,38 \pm 0,41$ olarak tespit edilmiştir.



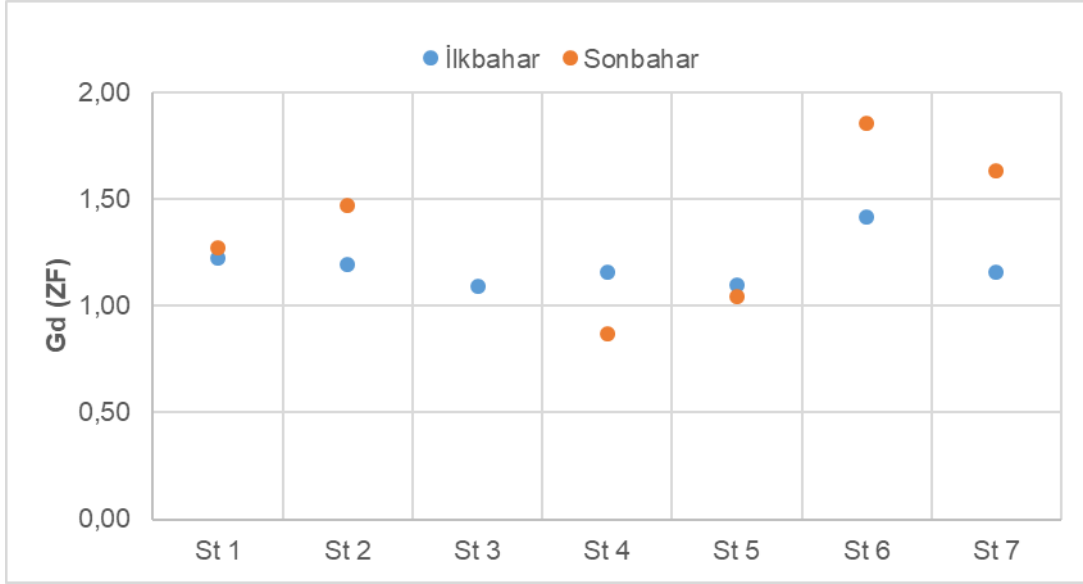
Şekil 25. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde Gd değişimleri

Zenginleşme faktörü (ZF) bir elementin yer kabuğunda bulunan miktarının Al, Fe, Mn gibi bolca bulunan elementlere göre normalize edilmesi sonucu artışını gösteren bir ifadedir. Zenginleşme faktörlerine karşılık gelen kirlilik dereceleri Tablo 3'te verilmiştir (Cukrov vd. 2011; Feng vd. 2011; Lianfeng vd. 2010).

Tablo 3. Sediman kalite sınıfları ve zenginleşme faktörleri

Zenginleşme Faktörü	Kirlilik Derecesi
ZF<2	Düşük düzeyde zenginleşme
ZF 2-5	Orta düzeyde zenginleşme
ZF 5-20	Önemli düzeyde zenginleşme
ZF 20-40	Çok yüksek düzeyde zenginleşme
ZF >40	Aşırı yüksek düzeyde zenginleşme

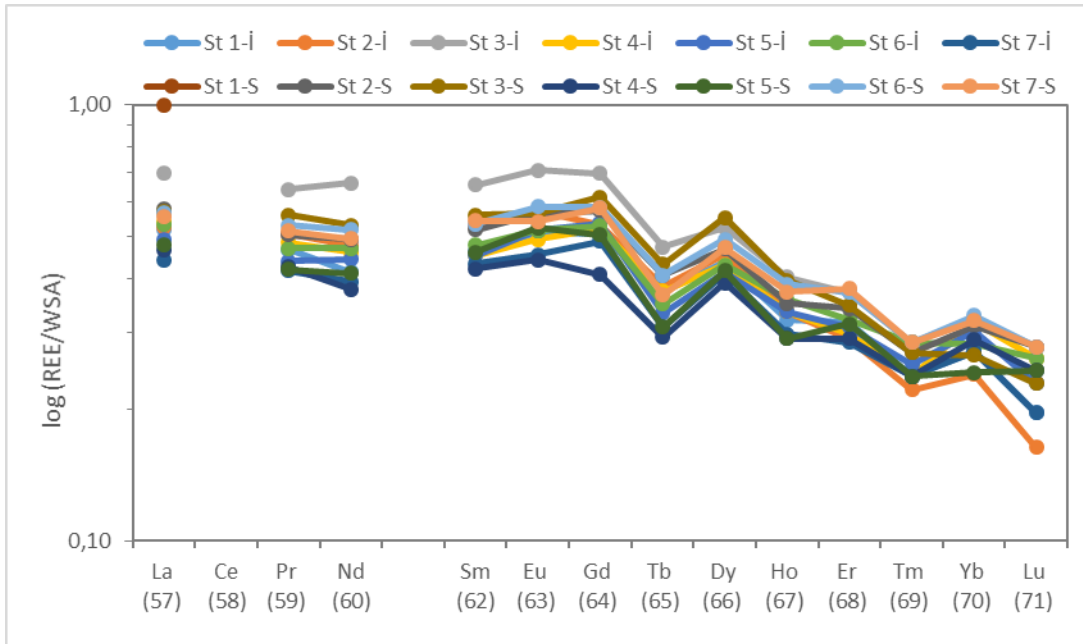
Projede sediman numunelerinde elde edilen Gd miktarlarının Al ile normalize edilmesiyle hesaplanan zenginleşme faktörünün istasyonların tamamında ZF<2 olduğu ve sedimanda zenginleşme olmadığı görülmektedir (Şekil 26). Bu durum Gd bileşiklerinin çözünürlüğünün yüksek olmasıyla ilişkilendirilerek açıklanabilir. ZF değerinin 1,5'in üzerinde olması azda olsa hem doğal hemde antropojenik etkinin göstergesi olarak değerlendirilmektedir (Cukrov vd. 2011; Feng vd. 2011; Lianfeng vd. 2010). Bu anlamda 6 ve 7 nolu istasyonların sonbahar dönemi sediman örneklerinde çok düşük düzeyde bir Gd zenginleşmesi belirlenmiştir (Şekil 26).



Şekil 26. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde Gd zenginleşme faktörleri

Nadir toprak elementlerinin (REE) yüzey sularında ve sedimandaki konsantrasyonları element bazında kayaç standartlarına göre normalize edildiğinde ve elde edilen normalize değerlerin atom numarasına göre grafikleri çizildiğinde farklı sediman fraksiyonları arasında ayrılımlarını ortaya çıkaran eğriler verdiği bildirilmektedir (Piper and Bau, 2013).

İlkbahar ve sonbahar dönemlerinde örnekleme istasyonlarından alınan sediman numunelerindeki nadir toprak elementlerinin atom numaralarına göre log normalize (World Shale Average) grafikleri Şekil 27’de verilmiştir.

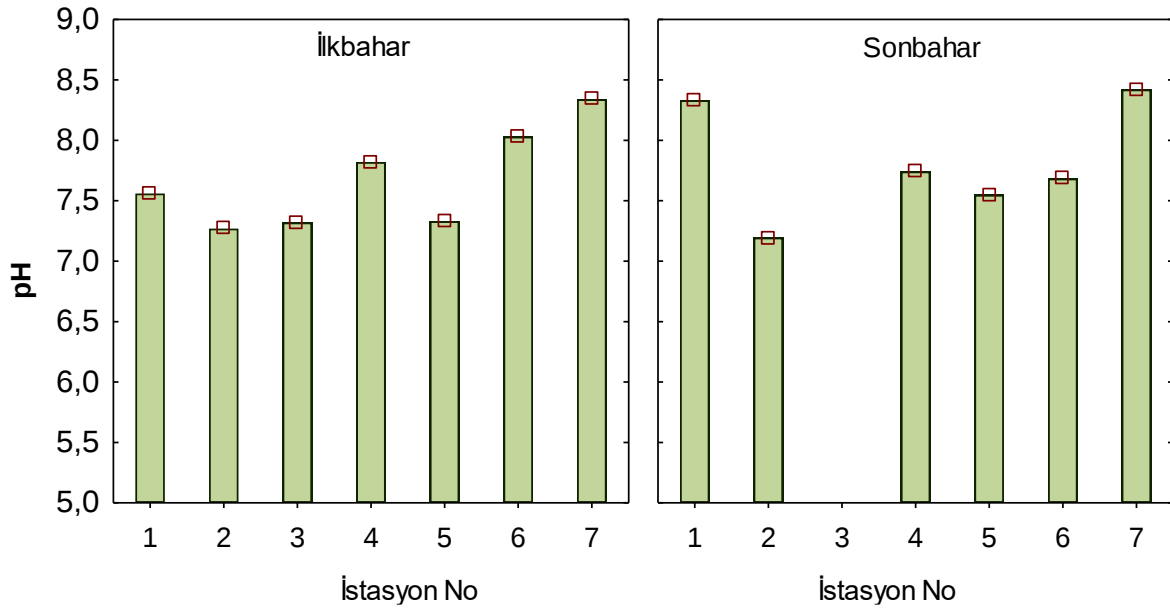


Şekil 27. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinin REE eğrileri

Litojen sediman fraksiyonu, genel olarak bölgesel kayaların kompozisyonunu temsil eden REE eğrileri sergileyen sediman kompozisyonuna sahiptir. Sedimandaki REE birikimi Oddo-Harkins Kuralına uygun olarak numaralandırıldığında çift atom numaralı elementlerin sıralı tek atom numaralı komşularına göre daha fazla miktarda bulunduğunu göstermektedir (Şekil 27).

4.6 Sedimanda Yapılan Diğer Kimyasal Analizler

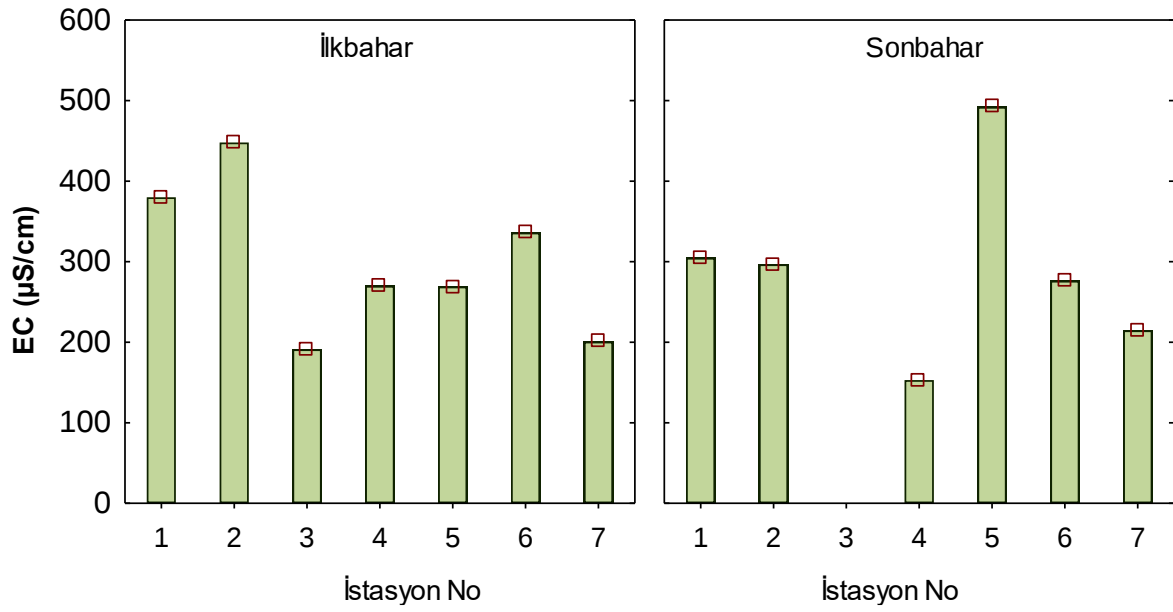
İstasyonlardan alınan sediman örneklerinde ölçülen pH, EC, ORP, toplam organik karbon (TOK) ve toplam fosfor (TP) derişimlerine ait sonuçlar sırasıyla şekil 28-32'de verilmiştir.



Şekil 28. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde pH değışimleri

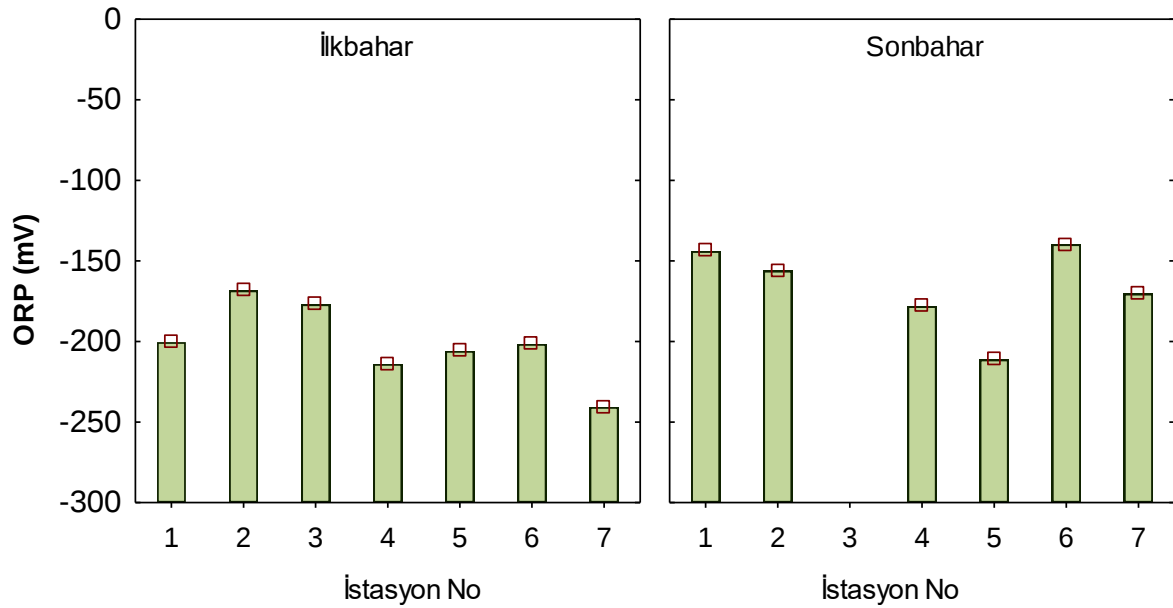
Sediman örneklerinde ortalama pH 7,23-8,38 aralığında değerler almıştır. En düşük pH 2 nolu istasyonda (7,19) en yüksek pH ise 7 nolu istasyonda (8,42) olarak ölçülmüştür (Şekil 28).

Sediman örneklerinde ortalama elektriksel iletkenlik (EC) değerlerinin istasyonlara göre 5 (380 $\mu\text{S/cm}$) > 2 (372 $\mu\text{S/cm}$) > 1 (342 $\mu\text{S/cm}$) > 6 (306 $\mu\text{S/cm}$) > 4 (211 $\mu\text{S/cm}$) > 7 (207 $\mu\text{S/cm}$) ve > 3 (191 $\mu\text{S/cm}$) şeklinde sıralandığı belirlenmiştir. Özellikle sonbahar döneminde en yüksek EC değerlerinin ölçüldüğü 5 nolu istasyon endüstriyel etkilerin karışımı sonrasında yer almaktadır (Şekil 29).



Şekil 29. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde EC değişimleri

Yüzey ortamlarındaki biyojeokimyasal reaksiyonların çoğunu yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları düzenler. Redoks potansiyeli (Eh), ortamdaki oksidanların ve indirgeyici maddelerin konsantrasyonundan hareketle belirlenir. İnorganik oksidanlar arasında oksijen, nitrat, nitrit, manganez, demir, sülfat ve CO₂ vb. yer alırken indirgeyiciler arasında çeşitli organik substratlar ve indirgenmiş inorganik bileşikler bulunur.

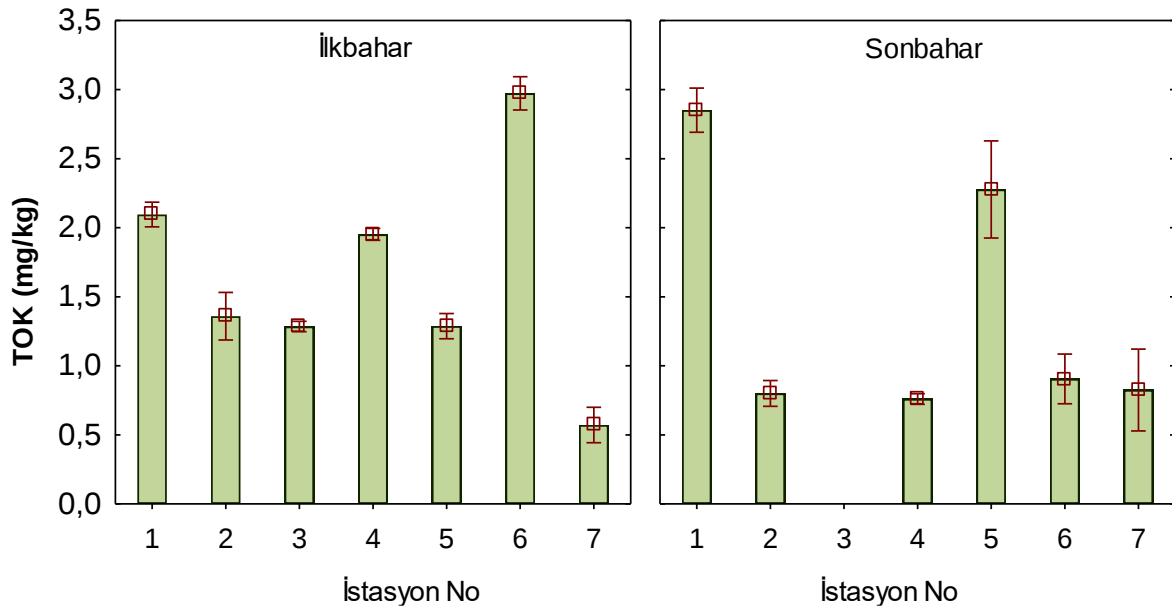


Şekil 30. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde ORP değişimleri

Sediman örneklerinde oksidasyon reduksiyon potansiyeli (ORP) ortalama değerleri (-139) ve (-240) mV aralığında bulunmuştur. En düşük ORP (-242) mV olarak 7 nolu istasyonda

ölçülmüştür. Sediman örneklerinde anoksik koşulların söz konusu olduğu belirlenmiştir (Şekil 30).

Sucul ortamlarda önemli rol oynayan organik madde biyojeokimyasal süreçleri, besin döngülerini, biyolojik kullanılabilirliği ve kimyasal taşınımı etkiler. Toplam organik karbon (TOK), karbon döngüsünün ve organik madde içeriğinin temel bileşenlerinden birisidir ve sedimandaki tüm organik madde içeriği hakkında bilgi sağlar. Organik karbon tayini, sedimanlardaki organik maddelerin varlığını tanımlamak için kullanılır. Organik karbon içeriği coğrafi konuma, nehirlere giren kirleticilere ve test edilen sedimanların katman derinliğine bağlıdır (Niemirycz vd. 2006). Sediman örneklerinde ilkbahar ve sonbahar dönemlerinde ölçülen TOK değerleri Şekil 31’de verilmiştir.

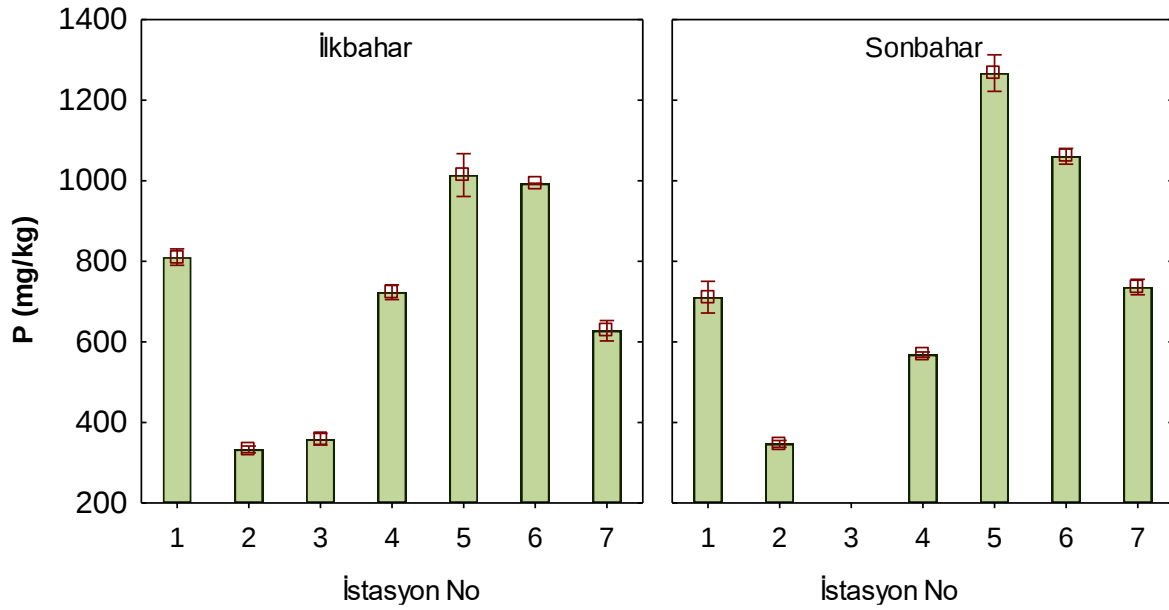


Şekil 31. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde TOK değişimleri

Sedimanda ölçülen TOK değerlerinin 0,42 – 3,11 mg/kg aralığında olduğu belirlenmiştir. En düşük ortalama TOK değeri 0,70 mg/kg olarak 7 nolu istasyonda, en yüksek ortalama TOK değeri ise 2,47 mg/kg olarak 1 nolu istasyonda tespit edilmiştir. Atıksu arıtma tesisi sularının karışım noktasının sonrasında yer alan 6 nolu istasyondaki yüksek TOK değerleri de dikkat çekicidir (Şekil 31). İstasyonlara göre TOK değerleri incelendiğinde 1 ve 6 nolu istasyonlarda nispeten daha yüksek TOK derişimleri tespit edilmiş olup genel anlamda ilkbahar dönemi sonuçlarının sonbahara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yüksek TOK derişimlerinin sediman tane boyu silt oranı ile paralellik göstermesi sediman yüzey alanının artışı ile ilişkilendirilebilir. Sedimanda ölçülen TOK değerlerinin sediman tane boyutu sınıflandırılmasında <63 µm altındaki tane boyutu değerleriyle korelasyonu 0,60 düzeyindedir.

İlkbahar dönemindeki nispeten yüksek TOK sonuçları ise besin elementlerinin yeterli düzeyde olması ve sıcaklığın biyolojik aktivitenin artışındaki rolü nedeniyle daha fazla organik madde üretimi ile ilgili olarak değerlendirilebilir.

Fosforun çeşitli yollardan ve yılın farklı zamanlarında nehirlerle karışmasında çok çeşitli doğal ve antropojenik kaynaklar katkıda bulunur. Atmosfer ve toprak aşınması gibi doğal kaynaklar antropojenik etkilerin olmadığı ya da az olduğu ortamlarda önemlidir. Evsel ve endüstriyel atık sular en önemli antropojenik girdilerdir. Tarımsal amaçlı kullanılan gübreler ve deterjanlar ise nehirlerdeki önemli fosfor girdi kaynakları arasında yer almaktadır. Metal işleme, gıda işleme, araç yıkama, endüstriyel temizlik ve sanitasyon gibi endüstriyel birçok sektörün de doğadaki fosfor artışında önemli payı mevcuttur (Withers ve Jarvie, 2008). Bu çalışmada sedimanda tespit edilen toplam fosfor düzeylerine ilişkin sonuçlar Şekil 32’de verilmiştir.



Şekil 32. İlkbahar ve sonbahar dönemi sediman örneklerinde fosfor değişimleri

Sedimanda toplam fosfor ortalama değerleri mg/kg cinsinden 1 nolu istasyon için 761 ± 61 , 2 nolu istasyon için 340 ± 11 , 3 nolu istasyon için 359 ± 14 , 4 nolu istasyon için 645 ± 86 , 5 nolu istasyon için 1141 ± 146 , 6 nolu istasyon için 1027 ± 39 ve 7 nolu istasyon için 681 ± 63 olarak belirlenmiştir. Sedimanda en yüksek P derişimi 1312 mg/kg olarak endüstriyel baskıları taşıyan 5 nolu istasyonda tespit edilmiştir. Bu durum fosforun endüstriyel kaynaklı olduğunun işaretidir. Özellikle 5, 6 ve 7 nolu istasyonlardaki sedimanda fosfor değişimlerinin söz konusu istasyonlarda su numunelerindeki Gd değişimleri ile paralellik göstermesi her iki elementin kaynağının benzerliği konusunda (Gd’un en önemli kaynakları arasında fosforlu gübrelerin yer alması) bir gösterge olarak değerlendirilebilir.

Fosfor, sediman ve biyotaya alınmakla daha az biyoelverişli olan partiküller ve organik fraksiyonlara dönüşebilir. Bunun tersine nehir sularının oksijeninin azalması ve indirgeyici koşulların oluşması sonucu (mikrobiyolojik aktivite ve yüksek organik madde girişiyle ilişkili olarak) sediman su arayüzeyinde Fe III fosfatların ve Fe III oksihidroksitlerin çözünmesiyle yüksek miktarda biyoelverişli çözünmüş reaktif fosfatın akarsu boyunca salınımı mümkündür (Withers ve Jarvie, 2008). Söz konusu şartların olduğu 5 nolu istasyondan sonra sedimanda fosfor derişiminin azalması ve buna paralel olarak sudaki fosfor derişiminin nispeten artışı bu durumla ilişkili olarak açıklanabilir. Sediman P etkileşimleri, daha çok Fe / Al absorpsiyon ve çökelme reaksiyonları tarafından kontrol edilir. Sedimandaki TP derişimlerinin Fe derişimleri ile 0,65 düzeyinde negatif, Al derişimleriyle 0,71 düzeyindeki pozitif korelasyonu bu düşüncüyü desteklemektedir.

Sediman partikül boyutunun fosfor sorpsiyonunda önemli bir kontrol sağladığı ve daha yüksek oranda kil partiküllere (<2 µm) sahip sedimanda, amorf Fe ve Al hidr (oksit)'lerin fosfor sorpsiyonu için daha geniş bir yüzey alanı oluşturduğu bilinmektedir (Withers ve Jarvie, 2008). Projede sedimandaki fosfor derişimlerinin sediman tane boyutuyla (özellikle 4 mm-0,63 µm arasındaki) çok yüksek düzeyde (0,90) korelasyon gösterdiği belirlenmiştir.

4.7 Sonuçların İstatistiksel Değerlendirmesi

Çalışmada elde edilen sonuçlar hem istasyonlar arası hem de örnekleme dönemleri arasındaki farklılıklar yönünden $p < 0,05$ düzeyinde istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

Çözünmüş oksijen bakımından 5, 6 ve 7 nolu istasyonlar diğer istasyonlardan önemli düzeyde daha düşüktür. 4 nolu istasyon çözünmüş oksijen bakımından 1 nolu istasyondan anlamlı bir şekilde farklılık içermekte olup diğer istasyonlarla benzerlik göstermektedir. 3 nolu istasyon elektriksel iletkenlik yönünden diğer istasyonlardan $p < 0,05$ düzeyinde önemli derecede daha yüksek bulunmuştur. Suda temel su kalite parametrelerinden sıcaklık ve pH yönünden istasyonlar arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak $p < 0,05$ düzeyinde önemli olmadığı belirlenmiştir.

Nitrat yönünden ilkbaharda 1 ve 2 nolu istasyon, sonbahar döneminde ise 1, 2 ve 4 nolu istasyon hem birbirinden hem de diğer istasyonlardan istatistiksel olarak önemli düzeyde farklılık içermektedir. İlkbahar döneminde 1 ve 2 nolu istasyon, sonbahar döneminde ise 4 nolu istasyon nitrit derişimleri diğer istasyonlardan istatistiksel olarak daha yüksektir ($p < 0,05$). Amonyum açısından ilkbahar döneminde 5, 6 ve 7 nolu istasyonlar diğer tüm istasyonlardan önemli düzeyde farklılık gösterirken sonbahar döneminde ise 1, 4 ve 7 nolu istasyonlar hem birbirinden hem de diğer istasyonlardan anlamlı derecede farklılık göstermektedir. TP derişimleri bakımından ilkbahar döneminde 5 ve 7 nolu istasyonlar dışında bütün istasyonlar birbirinden önemli derecede farklılık göstermektedir. Sonbaharda ise yine 5 ve 7 nolu

istasyonlar ile 1 ve 4 nolu istasyonlar arasındaki farklılıklar dışındaki tüm değerler birbirinden anlamlı düzeyde farklılık içermektedir. Çözünmüş reaktif fosfor derişimleri açısından 5, 6 ve 7 nolu istasyonlar her iki dönemde de diğer istasyonlardan önemli düzeyde daha yüksek bulunmuştur. AKM yönünden 5, 6 ve 7 nolu istasyonlar her iki dönem de diğer istasyonlardan önemli düzeyde yüksek iken 4 nolu istasyondaki sonbahar dönemi AKM sonuçları diğerlerinden önemli düzeyde daha düşüktür. 5, 6 ve 7 nolu istasyonlardaki toplam sertlik değerlerinin her iki dönem de diğer istasyonlardan önemli düzeyde daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Su numunelerindeki Gd derişimi açısından 5, 6 ve 7 nolu istasyonlar hem ilkbahar hem sonbahar döneminde diğer istasyonlardan istatistiksel olarak anlamlı bir şekilde daha yüksektir. Buna ilaveten ilkbahar döneminde 1 nolu istasyon, 2 ve 4 nolu istasyonlardaki derişimden istatistiksel olarak daha yüksektir.

Sediman numunelerinde istasyonlar arasında istatistiksel açıdan önemli düzeyde ($p<0,05$) olan aşağıdaki farklılıklar tespit edilmiştir.

7 nolu istasyon sediman örneklerinin pH açısından diğerlerinden önemli derece de daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 3 nolu istasyondaki sediman numunelerinin Al (% 3,5), Ni (239,8 ppm), ve Ga (9,3 ppm) derişimleri diğer istasyonlardan istatistiksel olarak anlamlı bir düzeyde daha yüksek bulunmuştur. Yine 3 nolu istasyondaki sediman numunelerinin Fe (% 4,59), ve Co (26,2 ppm) derişimleri 2 nolu istasyon hariç tüm istasyonlardan, Cr (153,8 ppm) ise 5 nolu istasyon haricindeki tüm istasyonlarda ölçülen değerlerden istatistiksel olarak daha yüksektir. 3 nolu istasyon sedimanlarındaki bu yüksek değerlerin bu istasyondan alınan sediman numunesinin tane boyutu dağılımı ile ilişkili olduğu görülmektedir (Şekil 20). 5 ve 6 nolu istasyonların sedimanlarında tespit edilen TP düzeylerinin ise 2 ve 3 nolu istasyonlardaki TP derişimlerinden anlamlı bir şekilde daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. 5 nolu istasyon sedimanlarındaki Hg düzeylerinin 6 ve 7 nolu istasyonlarla benzerlik göstermesine rağmen yan kollardan alınan sediman örneklerine göre istatistiksel olarak önemli ($p<0,05$) derecede yüksek oluşu 5 nolu istasyon öncesindeki bölgelerden kaynaklanan endüstriyel deşarjların açık göstergesidir.

Sediman numunelerinde ölçülen Gd derişimlerinin lantanitlerin tamamına yakını ile 0,90 düzeylerine varan çok yüksek pozitif korelasyonlar gösterdiği tespit edilmiştir. Gd düzeylerinin Fe ile yüksek (0,71) ve Co (69) ve Ni (0,57) orta düzeyde korelasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Sedimandaki Gd derişimlerinin Ca ve Mg elementleri ile ise orta düzeyde (-0,59) negatif korelasyona sahip olduğu ortaya konulmuştur. Kullanılan tane boyu sınıflandırma ölçülerinde sedimandaki Gd düzeyleri ile sediman tane boyutu arasında önemli bir bir

korelasyon tespit edilememiştir. Ayrıca sediman numunelerindeki Gd derişimleri bakımından istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık tespit edilememiştir.

Sedimanda ölçülen Gd derişimlerinin diğer lantanitlerle 0,90 gibi çok yüksek korelasyon değerlerine sahip olması sedimandaki Gd'un jeolojik kökenli olduğunun işareti olarak değerlendirilebilir. Tersine su numunelerinde Gd ve diğer lantanitler arasındaki korelasyonun bu denli yüksek olmayışı Gd'un su ortamında diğer lantanitlerden farklı olarak antropojenik kaynaklı olma olasılığını güçlendirmektedir.

5. SONUÇ

Nehirlere yönelik antropojenik girdilerinin kontrol edilmesi, Su Çerçeve Direktifi (SÇD) gereksinimlerinin karşılanması, yaşam alanlarının ve nehir suyu kalitesinin korunması ve iyileştirilmesi açısından önemlidir.

Gadolinyumun da içerisinde yer aldığı nadir toprak elementleri, yüksek teknolojik ürünlerin üretiminde önemli yer tutmakta ve endüstriyel açıdan nadir toprak elementlerine olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Buna bağlı olarak bu elementlerin çevresel açıdan mikrokirleticiler olarak tehdit unsuru olabilme potansiyeli de gün geçtikçe yükselmektedir.

Ülkemizde gerek nüfus yoğunluğu gerekse sağlık sektörü kapasitesi yönünden en önemli şehirleri arasında yer alan Ankara ilinin arıtılmış atıksularının deşarj edildiği Ankara Çayı ile kollarında mikrokirletici Gd düzeylerini belirlemeye yönelik pilot bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu projede elde edilen verilere dayalı olarak Ankara Çayının birçok parametre açısından atık su karakteri taşıdığı tespit edilmiştir. Havzada bu su kaynağı kullanılarak tarımsal üretim yapılmaktadır. Bu durum hem çiftçilerin sağlığı açısından hem de üretilen tarımsal ürünlerin ulaştığı ülkemizin tüm bölgelerindeki tüketiciler açısından büyük risk unsurudur. Yöre halkının önemli gelir kaynağı olan tarımın sürdürülebilir gelişimi ve çevreye olan duyarlılığın gereği olarak Ankara Çayı'nın rehabilitasyon çalışmalarının havza boyunca hızla tamamlanması ve koruyucu önlemlerin en kısa sürede alınması gereklidir. Çayın kirlilik yükünün azaltılması ve kirliliği oluşturan kaynakların tespiti için havza bazında su kütlelerinde önemli miktarda kirlilik meydana getiren veya yoğun deşarjlarla kirlilik meydana getirebilecek madde veya madde grupları belirlenerek bunlara ilişkin detaylı etki değerlendirmesi çalışmaları yapılmalıdır.

Ankara ili atık sularının nihai deşarj yeri Ankara çayı ve Sakarya Nehri aracılığıyla Karadeniz'dir. Ankara çayı ve kollarına kontrolsüz ve kaçak deşarjların önüne geçilmesi için ihtiyaç duyulan tüm tedbirlerin zaman kaybetmeksizin alınması gereklidir.

Atık su arıtma tesisinin gerekli yatırımlar yapılarak güncel ihtiyaçlara cevap verebilir, ileri teknolojik arıtmalara elverişli bir duruma getirilmesi sağlanmalıdır.

Bu çalışmanın ana hedefi olan Ankara Çayında antropojenik Gadolinyum probleminin varlığı sonuçlarla ortaya konulmuş olmasına rağmen kirletici kaynaklar ve anomali düzeylerinin ayrıntılı olarak belirlenmesi ve zenginleştirme teknikleri geliştirilerek optimize edilmesi önem arz etmektedir.

Doğal sularda nadir toprak elementleri (REE) için belirlenmiş bir yasal limit bulunmamasına rağmen Gadolinyum (Gd)'un antropojenik kirliliğin izlenmesinde indikatör parametreler arasına ilave edilebileceği bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

Avrupa İlaç Kurumu (European Medicines Agency:EMA) tarafından 2017 yılının sonunda MRG’de vücut taramalarında kullanılan lineer bazlı Multihance (gadobenic acid)’in ciğer taramalarında kısıtlanması, lineer bileşiklerden Omniscan (gadodiamide), Optimark (gadoversetamide), Magnevist (gadopentetic acid) ve Primovist (gadoxetic acid) ile makrosiklik yapıdaki Prohance (gadoteridol)’in kullanımının askıya alınması önerisinde bulunulmuştur (European Medicines Agency, 2017). Özellikle uygulama ve cihaz sayısı bakımından OECD ülkeleri arsında ilk sıralarda yer alan ülkemizde bu açıdan farkındalığın artırılması ayrıca önem ve aciliyet arz etmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Ankara Büyükşehir Belediyesi. (2013). Ankara'da Su Alt Yapısı (978-9944-473-62-0). Ankara.
- Antonina, A. N., Shazili, N. A. M., Kamaruzzaman, B. Y., Ong, M. C., Rosnan, Y., & Sharifah, F. N. (2013). Geochemistry of the Rare Earth Elements (REE) Distribution in Terengganu Coastal Waters: A Study Case from Redang Island Marine Sediment. *Open Journal of Marine Science*, 03(03), 154-159. doi:10.4236/ojms.2013.33017
- APHA, A., WEF. (2011). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. In E. W. Rice, A. D. Eaton, R. B. Baird, & L. S. Clesceri (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, D.C., New York.: American Public Health Association.
- Bau M, Dulski P. (1996) Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planetary Sci Lett.*143:245–255.
- Barber, L. B., Keefe, S. H., Antweiler, R. C., Taylor, H. E., & Wass, R. D. (2006). Accumulation of Contaminants in Fish from Wastewater Treatment Wetlands. *Environmental Science and Technology*, 40, 603-611.
- Bray RH, Kurtz LT (1945) Determination of Total, Organic and Available Forms of Phosphorus in Soils. *Soil Science* 59: 39-45.
- Cukrov, N., Franciskovic-Bilinski, S., Hlaca, B., and Barisic, D. (2011). A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Mar Pollut Bull.* 62 (1), 154–167.
- Cyris, M. (2013). Behavior of Gadolinium-based Diagnostics in Water Treatment. *Universität Duisburg-Essen*.
- de Campos, F. F., & Enzweiler, J. (2016). Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environ Monit Assess*, 188(5), 281. doi:10.1007/s10661-016-5282-7
- Di Leonardo, R., Bellanca, A., Neri, R., Tranchida, G., & Mazzola, S. (2009). Distribution of REEs in box-core sediments offshore an industrial area in SE Sicily, Ionian Sea: evidence of anomalous sedimentary inputs. *Chemosphere*, 77(6), 778-784. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.08.021
- Dokumacı, D. Ş. (2012). Manyetik rezonans görüntüleme kontrast maddeleri ve yan etkileri. *Harran Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 9(3), 119-125.

EPA, Environmental Protection Agency (Taft, R. A. and Jones, C. (2001) Sediment Sampling Guide and Methodologies.

Ebrahimi, P. and Barbieri, M. (2019) 'Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities', *Geosciences*, 9(2), p. 93. doi: 10.3390/geosciences9020093.

European Medicines Agency (2017). EMA's final opinion confirms restrictions on use of linear gadolinium agents in body scans Recommendations conclude EMA's scientific review of gadolinium deposition, Online. doi: 10.1016/j.rse.2010.12.006.

Feng, H., Jiang, H., Gao, W., Weinstein, M. P., Zhang, Q., Zhang, W., and Yuet, L. 2011. Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China. *J Environ Manage*. 92, 1185–1197.

Girgin, S. (1997) 'A Comparison of Diversity of Benthic Macroinvertebrates Using Different Indices in Ankara Stream', *Turkish Journal of Zooloy*, 21(January 1997), pp. 269–274.

Gonzalez, V., Vignati, D. A., Leyval, C., & Giamberini, L. (2014). Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry? *Environ Int*, 71, 148-157. doi:10.1016/j.envint.2014.06.019

Gonzalez, V., Vignati, D. A., Pons, M. N., Montarges-Pelletier, E., Bojic, C., & Giamberini, L. (2015). Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environ Pollut*, 199, 139-147. doi:10.1016/j.envpol.2015.01.02

Hatje, V., Bruland, K. W., & Flegal, A. R. (2016). Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environ Sci Technol*, 50(8), 4159-4168. doi:10.1021/acs.est.5b04322

Hissler, C., Hostache, R., Iffly, J. F., Pfister, L., & Stille, P. (2015). Anthropogenic rare earth element fluxes into floodplains: Coupling between geochemical monitoring and hydrodynamic sediment transport modelling. *Comptes Rendus Geoscience*, 347(5-6), 294-303. doi:10.1016/j.crte.2015.01.003

Hissler, C., Stille, P., Guignard, C., Iffly, J. F., & Pfister, L. (2014). Rare Earth Elements as Hydrological Tracers of Anthropogenic and Critical Zone Contributions: A Case Study at the Alzette River Basin Scale. *Procedia Earth and Planetary Science*, 10, 349-352. doi:10.1016/j.proeps.2014.08.036

Johansen, S. L. (2013). Element accumulation and levels of four biomarkers in common frog (*Rana temporaria*) tadpoles in two sedimentation ponds and a naturally occurring pond. Norwegian University Of Life Sciences.

- Köksal, G., Seçer, S., Polatsü, S., Demir, N., & Kırkağaç, M. (2004). Enerji Santrali Çevresi Ankara Çayı 'nda Su Kalitesi, Plankton, Bentosun incelenmesi ve Santralin Olası Etkilerinin Değerlendirilmesi. *Tarım Bilimleri Dergisi*, 10(4), 449-456. Doi:10.1501/tarimbil_0000001024
- Kulaksız, S., & Bau, M. (2011). Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environ Int*, 37(5), 973-979. doi:10.1016/j.envint.2011.02.018
- Kulaksız, S., & Bau, M. (2007). Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2), 361-371. doi:10.1016/j.epsl.2007.06.016
- Kulaksız, S., & Bau, M. (2013). Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43-50. doi:10.1016/j.epsl.2012.11.033
- Kummerer, K., & Helmers, E. (2000). Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 2000(34), 573-577.
- Lianfeng, W., Jiefang, D., Qiao, Y. and Xinyi, L. 2010. Geoaccumulation index and enrichment factor to assess heavy metal contamination in estuarine intertidal sediments and their adjacent arable soils in Dalian, Northeastern China. 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 18–20 June 2010, Chengdu, China.
- Martino, C., Bonaventura, R., Byrne, M., Roccheri, M., & Matranga, V. (2016). Effects of exposure to gadolinium on the development of geographically and phylogenetically distant sea urchins species. *Mar Environ Res*. doi:10.1016/j.marenvres.2016.06.001
- Mertler, A. A., Karadoğan, N., & Tatarhan, G. (2015). Türkiye’de Tıbbi Cihazların Sayısal Durumu ve OECD Ülkeleri İle Karşılaştırmaları. *Uluslararası Sağlık Yönetimi ve Stratejileri Araştırma Dergisi*, 1(1), 52-70.
- Moller, P., Paces, T., Dulski, P., & Morteani, G. (2002). Anthropogenic Gd in Surface Water, Drainage System, and the Water Supply of the City of Prague, Czech Republic. *Environ Sci Technol*, 36, 2387-2394.
- Niemirycz, E., Gozdek, J. and Koszka-Maróń, D. (2006) ‘Variability of organic carbon in water and sediments of the Odra River and its tributaries’, *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(4), pp. 557–563.
- OECD. (2015). “Medical technologies”, in *Health at a Glance 2015: OECD Indicators* (2074-31812074-319X). Paris.

- Petelet-Giraud, E., Klaver, G., & Negrel, P. (2009). Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *Journal of Hydrology*, 369(3-4), 336-349. doi:10.1016/j.jhydrol.2009.02.029
- Piper, D. Z. and Bau, M. (2013) 'Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions', *American Journal of Analytical Chemistry*, 04(10), pp. 69–83. doi: 10.4236/ajac.2013.410a1009.
- Qiang, T., & Xiao-rong, W. (1994). Bioaccumulation Of The Rare Earth Elements Lanthanum, Gadolinium And Yttrium In Carp (*Cyprinus Carpio*). *Environ Pollut*, 85, 345-350.
- Resmi Gazete (2004) Resmi Gazete Tarihi: 31.12.2004 Resmi Gazete Sayısı: 25687, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- Resmi Gazete (2012) Resmi Gazete Tarihi: 30.11.2012 Resmi Gazete Sayısı: 28483, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği, Tarım ve Orman Bakanlığı.
- Rogosnitzky, M.,& Branch, S. (2016). Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms. *Biometals*,29(3),365-376.doi:10.1007/s10534-016-9931-7 Sağlık Bakanlığı. (2015). Sağlık İstatistikleri Yıllığı 2014. Ankara
- Tai, P., Zhao, Q., Su, D., Li, P., & Stagnitti, F. (2010). Biological toxicity of lanthanide elements on algae. *Chemosphere* 80 (2010) 1031–1035, 80, 1031–1035. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.05.030
- Teglmann L, Wehe CA, Birka M. Speciation and isotope dilution analysis of gadolinium-based contrast agents in wastewater. *Environ Sci Technol* 2012;46:11929–11936.
- Thomsen, H. S. (2017). Are the increasing amounts of gadolinium in surface and tap water dangerous? *Acta Radiol*, 58(3), 259-263. doi:10.1177/0284185116666419 Türk Radyoloji Derneği. (2012). MRG ve BT İnceleme Standartları. Ankara.
- Udden, J.A., 1914, Mechanical composition of clastic sediments: Geological Society of America, Bulletin, v. 25, p. 655–744.
- Walkley A, Black LA (1934) An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the Chromic acid Titration method. *Soil Science* 37: 29-38.
- Wentworth, C.K., 1922, A scale of grade and class terms for clastic sediments: *Journal of Geology*, v. 30, p. 377–392.

Withers, P. J. A. and Jarvie, H. P. (2008) 'Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review', Science of the Total Environment, 400 (1–3), pp. 379–395. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.002.

Yaykiran, S. (2016) Sakarya Havzasının yüksek çözünürlüklü hidrolojik modelinin yapılandırılması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. doi: 10.13140/RG.2.2.33092.42887.

URL 1 (<http://www.aski.gov.tr/TR/ICERIKDETAY/Tatlar-Atiksu-Aritma-Tesisi/30/22>).