

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



GÖLCÜK GÖLETİ BALIKLARININ DERİ VE KAS
DOKULARINDA PAH SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GAMZE GÜLTOPU

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Duran KARAKAŞ

BOLU, TEMMUZ - 2023

KABUL VE ONAY SAYFASI

Gamze GÜLTOPU tarafından hazırlanan “**Gölcük Göleti Balıklarının Deri ve Kas Dokularında PAH Seviyelerinin Belirlenmesi**” adlı tez çalışması jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir. 17/07/2023

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Düzce Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Yakup ERMURAT
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim KÜRTÜL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Teze ilişkin Turnitin adlı programında enstitü müdürlüğünce belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı %30'u geçmemektedir.

Bu çalışma için Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Hayvan Araştırmaları Yerel Etik Kurulundan 2015/09 sayısı ile etik izin alınmıştır.

GAMZE GÜLTOPU

ÖZET

GÖLCÜK GÖLETİ BALIKLARININ DERİ VE KAS DOKULARINDA PAH SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GAMZE GÜLTOPU

BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)

BOLU, TEMMUZ - 2023

XIII+ 87

Bu tez kapsamında Bolu İlinde bulunan Gölcük Göleti Tabiat Parkındaki balıkların deri ve kas dokularındaki çok halkalı aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) mevsimsel değişimlere göre ve mangal, barbekü gibi çevresel kirlenmeye göre seviyelerinin belirlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada ortam ve canlılar üzerindeki en önemli kirlenmelerden olan PAH'ların yaz ve ısınma sezonu (kış) olmak üzere iki dönemde yapılmıştır. Gölcük Göleti balık dokuları ve referans çalışma alanlarındaki balık dokularında ölçülen PAH düzeyleri karşılaştırılmış ve mangallı piknik aktivitelerinin önemli bir PAH kaynağı olduğu ortaya konulmuştur. Gölet kompozit su örneklerinde ve sedimanlarında ölçülen PAH'ların gölette yaşayan balıklarda PAH bileşiklerinin birikim yapmasına neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan diagnostik (tanılama) oranı hesaplamalarına göre Gölcük Tabiat Parkı'nın ağırlıklı olarak mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan PAH'lardan etkilendikleri belirlenmiştir. Bu çalışmada yaz ve kış dönemlerinde ölçülen PAH miktarları referans alanlarından daha yüksek miktarda bulunmuştur. Çalışma sonucuna göre Gölcük Göletinde yapılan mangal aktivitesinden kaynaklanan PAH'ların balıkların deri ve kas dokularında birikim yaptığı ve mangalın PAH oluşumunda etkili bir kaynak olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Balık derisi, Balık kası, Mangal, Polisiklik Aromatik Hidrokarbon, Sediman

ABSTRACT

DETERMINATION OF PAHS LEVELS IN THE SKIN AND MUSCLE TISSUES OF GÖLCÜK LAKE FISH

MSC THESIS

GAMZE GÜLTOPU

BOLU ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)

BOLU, JULY 2023

XIII+ 87

Within the scope of this thesis, the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the skin and the muscle tissues of fish samples in Gölcük Lake taking place in the Gölcük Nature Park, in Bolu Province, were determined with respect to seasonal changes and environmental pollution factors such as barbecue and grilling activities. In this study, PAHs, which are the most important pollutants on the environment and living organisms, were carried out in two periods as summer and heating season (winter). The PAH levels measured in the fish tissues of Gölcük Lake and the fish tissues in the reference study areas were compared and it was revealed that the barbecue picnic activities are an important source of PAHs. It was concluded that PAHs measured in lake composite water samples and sediments cause bio-accumulation of PAH compounds in fish living in the pond. According to the diagnostic ratio calculations, it has been determined that Gölcük Nature Park is mainly affected by PAHs originating from barbecue picnic activities. In this study, the amount of PAH measured in summer and winter periods was found to be higher than the reference areas. According to the results of the study, it was determined that PAHs resulting from the barbecue activity in Gölcük Pond bio-accumulate in the skin and muscle tissues of the fish and that barbecue is an effective source in the formation of PAHs.

KEYWORDS: Fish skin, Fish muscle, Barbecue, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Sediment

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	ix
FOTOĞRAF LİSTESİ	x
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xi
TEŞEKKÜR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)	8
2.1 PAH'ların Yapıları ve Genel Özellikleri	9
2.2 PAH'lar ve Kaynakları	14
2.2.1 Piroolitik PAH'lar	15
2.2.2 Petrojenik PAH'lar	16
2.2.3 Biyolojik PAH'lar	17
2.3 PAH Toksikite.....	17
2.4 PAH Kaynakları (Mangal-Barbekü).....	23
2.4.1 Literatür Çalışmaları.....	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Örnekleme Alanları: Gölcük, Kozyaka, Gökçöy ve Aladağ Göletleri.....	34
3.2 Balık Örnekleme.....	38
3.2.1 Balıkların Analize Hazırlanması	39
3.2.2 Kalite Kontrol	46
3.2.3 Örneklerin Analizi	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	54
4.1 Gölcük Tabiat Parkı Meteorolojik Verileri.....	54
4.2 Balık Dokularında PAH Seviyeleri	57
4.2.1 Gölcük ve Referans Çalışma Alanlarının Karşılaştırılması.....	65
4.2.2 Gölcük Göleti Yüzeysel Su ve Sedimanlarındaki PAH Seviyelerinin Balıklardaki PAH'larla İlişkisi	67
4.3 PAH Diagnostik (Tanılayıcı) Oranları.....	70
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	74
6. KAYNAKLAR	77
7. EKLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. PAH bileşiklerinin hava, su, toprak ve canlılar üzerindeki döngüsü (Hussain vd., 2019)	4
Şekil 2.1. Hava kirleticilerinin sınıflandırılması.....	9
Şekil 2.2. PAH'ların sınıflandırılması	10
Şekil 2.3. US EPA öncelikli 16 PAH bileşiklerinin kimyasal yapıları (WHO, 1998; Hussein et al. 2020).....	12
Şekil 2.4. Kaynaklarına göre PAH sınıfları	15
Şekil 2.5. PAH'ların canlılarda toksisiteye neden olma döngüsü (Honda vd., 2020).....	16
Şekil 2.6. PAH'ların besin döngüsü.....	19
Şekil 2.7. Kömürün farklı sıcaklıklardaki piroliz ürünleri.....	24
Şekil 3.1. Gököy Baraj Gölü.....	36
Şekil 3.2. Balık örneklerinin analizlere hazırlanması	46
Şekil 3.3. PAH bileşiklerine ait eksternal kalibrasyon (asetonitril içerisinde) grafikleri	48
Şekil 3.4. PAH bileşiklerine ait standart ekleme kalibrasyon grafikleri.....	49
Şekil 4.1. Gölcük atmosferik örnekleme istasyonundan elde edilen 2020 yılı rüzgâr gülü.....	54
Şekil 4.2. Gölcük Tabiat Parkı aylık rüzgar gülleri	56
Şekil 4.3. Referans Çalışma ve Örnekleme Alanları	67
Şekil 4.4. Gölcük Göleti kompozit su örneklerinde PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimi	68
Şekil 4.5. Gölcük Tabiat Parkı piknik alanı yüzey toprak örneklerinde mevsimsel PAH değişimleri.....	68
Şekil 4.6. Gölcük Tabiat Parkı Gölcük Göleti yüzeysel sediman örneklerinde mevsimsel PAH değişimleri.....	69

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Öncelikli 16 PAH bileşiminin fiziksel ve kimyasal özellikleri (WHO,1998).....	13
Tablo 2.2. Balık dokularındaki PAH konsantrasyonu (Gomes vd., 2010).....	22
Tablo 3.1. NIST SRM 1647f Metot geri kazanım oranları (%).	51
Tablo 4.1. Örnekleme dönemine ait aylık meteorolojik ortalama değerler.....	55
Tablo 4.2. Farklı coğrafyalardaki farklı balık türleri üzerindeki PAH miktarının Gölcük Göleti balıkları ile karşılaştırılması	60
Tablo 4.3. Gölcük Göleti balık kas dokularında ölçülen toplam PAH'ların referans göller ve literatür ile karşılaştırılması.....	61
Tablo 4.4. Gölcük, Gököy, Kozyaka Göleti'ndeki balıkların kas ve deri dokularındaki PAH miktarları	63

FOTOĞRAF LİSTESİ

Sayfa

Fotoğraf 2.1. Etin mangal kömürü ve aleve maruz kalması ile PAH oluşumu	25
Fotoğraf 2.2. Mangal kömüründeki PAH'ın gıda ile teması.....	26
Fotoğraf 3.1. Gölcük Tabiat Parkı	35
Fotoğraf 3.2. Kış mevsiminde Gölcük Tabiat Parkı	36
Fotoğraf 3.3. Aladağ Göleti	37
Fotoğraf 3.4. Kozyaka Göleti.....	37
Fotoğraf 3.5. Tutulan Balık'ta Boy Ölçümü	40
Fotoğraf 3.6. Tutulan balıkta tartım	41
Fotoğraf 3.7. Balık kas doku örneği.....	42
Fotoğraf 3.8. Balık deri doku örneği.....	42
Fotoğraf 3.9. Balık doku örneklerinin homojenizasyonu	43
Fotoğraf 3.10. PAH analizi için hazırlanmış balık doku örneği	43
Fotoğraf 3.11. Balık doku örneklerinin ekstraksiyon sonrasında temizlenmesi (Cleanup).....	44
Fotoğraf 3.12. Temizleme işlemi yapılan örneklerin viallere alınması	44
Fotoğraf 3.13. Örneklerde saponifikasyon işlemi	45

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

AB	: Avrupa Birliği
Al₂O₃	: Alümina
An	: Antrasen
BaA	: Benzo(a) antrasen
BaP	: Benzo(a)piren
BbF	: Benzo(b)floranten
BghiPy	: Benzo(g,h,i)perilen
BkF	: Benzo(k)floranten
C₆H₁₄	: Hekzan
Chr	: Krizen
DahA	: Dibenzo(a,h)antrasen
DCM	: Diklorometan /CH ₂ Cl ₂
DMF	: Dimetilformamid
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EPA	: Çevre Koruma Kurumu
FAO	: Birleşmiş Milletler Tarım ve Gıda Örgütü
FDA	: Amerika İlaç ve Gıda Örgütü
Flu	: Floranten
HCAS	: Heterosiklik aminler
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
IcdP	: İndeno(1,2,3-cd)piren
Koc	: Organik karbon dağılım katsayısı
KOH	: Potasyum Hidroksit
Kow	: Sudan yağa geçiş potansiyeli
LOQ	: Kantitasyon limiti
LOQ	: Ölçme sınırı
MDL	: Method tayin limiti
Mw	: Moleküler ağırlık
N₂O₅	: Azot penta oksit

NA2SO4	: Sodyum Sülfat Tuzu
NASO4	: Sodyum Sülfat
NO	: Azot oksit
O3	: Ozon
OH-	: Hidroksit
ORP	: Redoks Potansiyeli
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
Phe	: Fenantren
PM	: Partiküler madde
PPB	: Part Per Billion
PPM	: Part Per Billion
Py	: Piren
RNA	: Ribonükleik Asit
SO2	: Kükürt dioksit
SRM	: Standart Referans Madde
TCL	: Toksik Konsantrasyon
TSP	: Toplam askıda partikül
UOB	: Uçucu organik bileşik
US EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
Ya	: Yaş ağırlık
YUOB	: Yarı uçucu organik bileşik

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sürecince kendisinden çok şey öğrendiğim benden desteğini hiçbir zaman esirgememiş olan, tecrübe ve bilgi birikimini tüm öğrencilerine sonuna kadar aktaran, hiç bir konuda egosu olmayıp büyüdükçe küçülen, bizleri her koşulda yüreklendiren, her daim bir baba gibi tüm içtenliği ve naifliği ile bizleri destekleyen danışman hocam Sn. Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a,

Bugünlere gelebilmemde çok büyük katkıları olan, her zaman arkamda olup maddi, manevi bana her koşulda sonsuz güvenip beni destekleyen canım ailemin her bir ferdine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bana her konuda güvenen sevgili eşim Özgür GÜLTOPU'ya,

Her daim yanımda olan kardeşim M. Anıl ve babam Hüseyin KISA'ya,

İkinci babam ve annem Ahmet Metin ve Ayşe GÜLTOPU'ya

Hayatım boyunca desteğini koşulsuz hissettiğim, bana her zaman bir arkadaş gibi davranan, her an yanımda olan sultanım, annem, iyikim...

sen olmasaydın yapamazdım. Bundan dolayı yüksek lisans tez çalışmamı değerli annem Yurdanur KISA ve canımdan çok sevdiğim evlatlarım;

Mehmet Yağız GÜLTOPU ve Hatice Tusem GÜLTOPU'ya ithaf ediyorum.

Saha çalışmaları ve deneysel çalışmalarda önemli katkıları bulunan Dr. Ercan BERBERLER'e, Prof. Dr. Hakan TÜRKER'e, Prof. Dr. Azra BOZCAARMUTLU'ya, Prof. Dr. Serpil YENİSOY KARAKAŞ'a, Serpil UYSAL'a ve Berna DURMUŞ'a teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK tarafından desteklenen, TÜBİTAK ÇAYDAG-115Y613 sayılı, "Gölcük Göleti Tabiat Parkı'nın Sürdürülebilir Kullanımına Yönelik Çalışma: Mevcut Durumun Belirlenmesi ve Rekreasyonel Aktivitelerin Tabiat Parkı ve Gölete Etkilerinin Araştırılması" adlı proje çalışmasının bir kısmından üretilmiştir.

1. GİRİŞ

Tabiat parkları, milli parklar ve korunan alanlar sürekli artan rekreasyonel aktiviteler ve ziyaretçi baskısına maruz kalmakta ve söz konusu alanlar toprak ve hava kaliteleri ile hidrojeolojik ve biyolojik özellikleri bakımından ciddi olumsuzluklara maruz kalmaktadırlar (Buckley, 1991; Serengil ve Özhan, 2006; Ravenscroft, 2007). Geçici konaklamalar ve eğlence amaçlı aktiviteler (mangallı piknikler, spor etkinlikleri) çevresel açıdan parkların doğal çevrelerinde negatif etkiler üretmektedirler. Bu alanlarda, ziyaretçiler ve rekreasyonel aktiviteler ile ilişkili çevresel bozulmaları en aza indirebilmek için; arazinin aktivitelere uygun olarak bölgelere ayrılması, erişim ve faaliyetlerin düzenlenmesi ve gözetilmeleri, hassas alanların fiziksel engellerle koruma altına alınması ve eğitim amaçlı olarak bilgilendirici ve uyarıcı levhaların kullanılması gibi önlemlerin alınması gereklidir (Buckley, 1991).

Yıllar içerisinde sanayileşme yavaş yavaş artarken teknoloji de bir anda hayatımızın odak noktası haline gelmiştir. Teknolojinin ve sanayileşmenin bu denli hızlı artışı ve yaşamımızdaki çok yoğun işleyişi ile beraber insan yaşamı ve kalitesi çok fazla etkilenmiştir. Bu etkileşim, olumlu ve olumsuz birçok yönü ile insan hayatında önemli etkiler yapmıştır. Teknoloji ve sanayileşme insan yaşamı ve kalitesini önemli derecede kolaylaştırmıştır ancak bunun sonucu olarak çevre sorunlarını da meydana getirmiştir. Çevre kirliliği doğrudan ve dolaylı olarak hava, su ve toprağı kapsamaktadır. Hava, su ve toprak hayatın vazgeçilmez unsurlarından olduğu için insanlar ve canlı organizmalar bu kirlleticilerle etkileşime geçerek onların toksik etkilerine maruz kalmışlardır.

Endüstriyel ve evsel atıklar, orman yangınları, tarım ilaçları, çöpler ve çöp deponi alanları, fosil yakıtların yanma ürünleri, sigara dumanı, sanayi ve baca gazlarından kaynaklı kirleticiler, kimyasal maddeler, volkanik patlamalar, motorlu taşıtlar, mangal ve barbekü gibi birçok kirleticiler kaynaktan salınan kirleticiler hava, su ve toprağı karışarak hatta gıdalara karışarak insan sağlığını tehdit etmektedir.

Çevresel kirleticilerin sağlık etkileri dikkate alındığında Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) çok önemli bir yer tutmaktadır. Yukarıda sayılan PAH kaynakları literatürde yoğun olarak çalışılmış ancak mangal emisyonlarından kaynaklanan PAH'lar neredeyse hiç çalışılmamıştır. Ağırlıklı olarak mangal ya da barbekü işlemlerinde tüketilen etler üzerinde çok yoğun çalışmalar yapılmıştır. Literatürde zayıf kalan bu alanı desteklemek amacı ile bu çalışma kapsamında yoğun biçimde mangal yapılan Gölcük Tabiat Parkı çalışma alanı olarak belirlenmiş ve aşağıda verilen çalışmalar yapılmıştır.

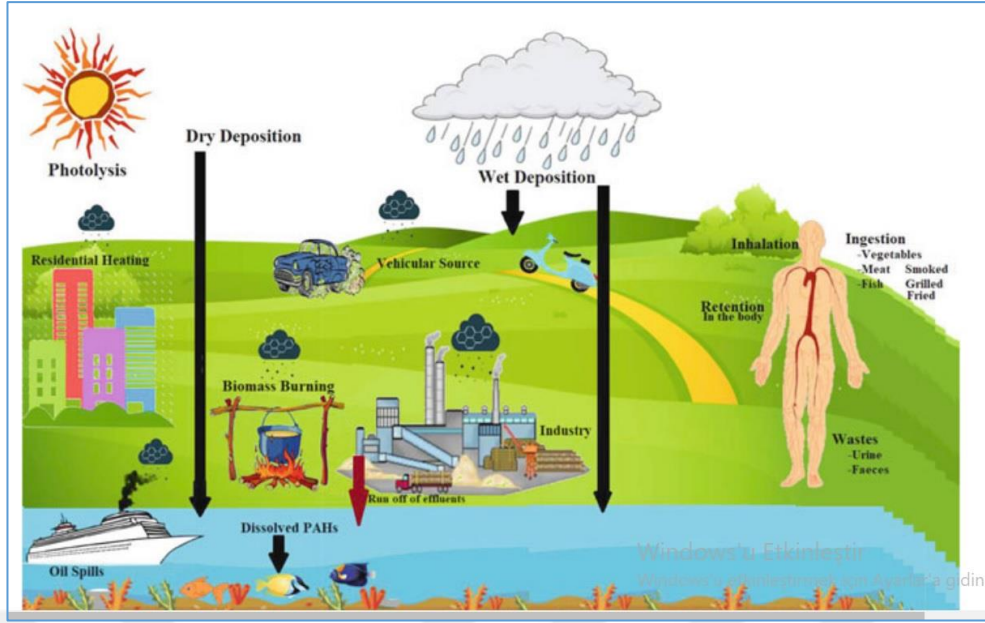
- Bolu ilinde bulunan Gölcük Göletindeki balıkların deri ve kas dokularındaki PAH seviyelerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.
- Balıklara ek olarak Gölcük göleti su ve sediman örneklerinde de PAH bileşikleri 2 dönemlik şekilde ölçülmüştür.
- PAH seviyelerinin mevsimlere göre değişimleri incelenmiştir.
- Mevsimlere göre PAH seviyelerine bakılırken; barbekü ve mangalın bu PAH değişimini hangi oranda arttırdığı ve doğal ortamında yaşayan canlıları nasıl etkilediği belirlenmiştir.
- Yapılan bu çalışma ile mangal yapımının çevresel ortamlarda PAH oluşumunu önemli derecede etkilediği gözlemlenmiş ve deneysel çalışmalarla kanıtlanmıştır. PAH'ların havadan suya geçerek Gölcük Göletinde bulunan balıkların deri ve kas dokularında birikim yaptığı gözlemlenmiştir.

Çevremizde farkında olarak veya olmayarak birçok madde ile karşılaşır ve etkileşimde bulunuruz. Bu karşılaşmalar bazen doğal afetler şeklinde olabilirken, (orman yangını, heyelan gibi.) bazende insan kaynaklı olmaktadır (Endüstriyel veya tarımsal faaliyetler gibi). Bu karşılaşmalarda insanları etkileyen en önemli faktörün başında partiküler maddeler gelmektedir. Partiküler madde (PM), parçacık çapı 0,002 ile 100 µm arasında değişen, havada asılı halde bulunan katı veya sıvı taneciklerdir. Partiküller; tanecik boyutları, koyuluğu, kimyasal bileşimi ve sağlık etkileri potansiyeline göre geniş çaplı değişiklikler göstermektedirler (Arı, 2008). Büyük partiküllere insan vücudu tepki verip onları doğal savunma mekanizması tarafından uzaklaştırabilirken, daha küçük partiküller ne yazıkki canlılarla daha fazla kalıcı etkileşime girmektedir. Bu kalıcı etkileşimin sonucu

olarak yağ, kas, deri, organlar gibi dokulara kadar ilerleyebilmektedirler. Bu ilerlemenin sonucu olarak oradaki dokularda kalıcı etkiler bırakabilmektedirler. Bu şekilde besin zincirinde biyobirikim sağlayıp bu kirleticilerin neden olduğu hastalıklar nesilden nesile aktarılmaktadır.

Organik kirleticiler, asit yağmurları gibi inorganik içerikli kirleticilerin bile önüne geçmişlerdir. Bu kirleticilerin başında PAH'lar gelmektedir. Bunun sebebi partiküler maddelere tutunup, atmosferde uzak mesafeye rüzgar yardımı ile taşınabilir olmalarıdır. Atmosfere doğrudan emisyonlarla veya toprak yüzeyinden buharlaşma ile karışmaktadırlar. Bulutlardaki su damlacıklarının süpürme etkisi ile bu maddeler, kuru ve yağ çökeltme olaylarıyla tekrar yeryüzüne geri dönmektedirler (Grynkiewicz vd., 2002).

PAH'lar çevremizdeki ortamlarda çok uzun seneler bozulmadan kalabilen, bu özelliklerinden dolayı besin zincirinde geniş bir yer kaplayıp canlılarda biyoakümülyasyon gösteren ve zehirli etkileri nedeniyle sağlık sorunlarına yol açan bileşiklerdir (Dickhut vd., 2000). PAH bileşiklerinin bazıları ve bunların türevleri hücre bölünmesini kontrol eden mekanizmalar üzerinde geri dönüşü olmayan hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör oluşumuna, dolayısıyla kansere yol açmaktadırlar. PAH'lar yağlı dokuda çözünebildiklerinden biyoakümülyasyon vasıtasıyla besin zincirine girebilmektedirler. Özellikle benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(b+k) fluoranthene (BbF and BkF) ve benzo(a)pyrene (BaP) canlılar üzerinde olası kanserojenik etkileri olan PAH bileşikleri olarak bilinmektedirler (Gaga, 2004; Arı, 2008). PAH bileşiklerinin hava, su, toprak ve canlılar üzerindeki döngüsü Şekil 1.1' de özetlenmiştir (Hussain vd., 2019).



Şekil 1.1. PAH bileşiklerinin hava, su, toprak ve canlılar üzerindeki döngüsü (Hussain vd., 2019)

PAH Bileşikleri hava, su ve toprakta bir döngü şeklinde varlıklarını sürdürmektedirler. Atmosferde uygun maddeleri buldukları zaman ise hızlıca bağlanıp yeni PAH bileşikleri oluşturmaktadırlar. Atmosfere salınan PAH'lar rüzgarın etkisiyle uzun ve/veya kısa mesafe taşınımına kaynaklarından çok uzaklara taşınabilmektedirler. Hatta atmosferden kuru ve yağ çökme olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin üzerine çökelmektedirler. Yüzeysel sularında PAH'lar uçuculaşma, fotoliz, oksidasyon, biyobozunma, partikül madde üzerine adsorbsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler. Sedimana karışan PAH'lar yine biyobozunma ve sucul organizmaların bünyesine alınma olaylarıyla giderilirler. Topraktaki PAH'lar benzer şekilde uçuculaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca topraktaki PAH'lar yeraltı sularına sızarlar ve farklı mesafelere taşınabilirler (ATSDR, 1995; Walker, 2001).

PAH'ların doğadaki bulunışları çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su dağılım katsayısı (K_{ow}) ve organik karbon dağılım katsayısı (K_{oc}) ile belirlenmektedir. PAH bileşikleri genel olarak suyu çok sevmedikleri için suda az çözünmektedirler. PAH bileşikleri yağlı ortamlarda çözünmektedirler. Henry sabiti, denge durumunda olan bir kimyasal maddenin sudaki ve havadaki derişimlerini gösteren ve bu kimyasalın uçuculuk potansiyeli ile ilgili bilgi veren

bir değerdir. K_{oc} , kimyasalın toprak veya sedimanda bulunan organik karbon üzerine tutunma potansiyelini gösterir. K_{ow} kimyasalın sudan yağa (organic faza) geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır (Esen, 2006). PAH'lar atmosferde gaz fazında veya partiküller üzerine tutunmuş halde bulunurlar. PAH'ların etkileşimi bileşiklerin buhar basıncına, atmosfer sıcaklığa, PAH derişimine, bileşiğin partikül madde üzerine adsorblanma eğilimine (K_{oc}) ve partiküllerin yapısı ile doğru orantılıdır. Naftalin (Np), asenaften (Anp), asenaftalin (Ane), antrasen (AN), floren (Flr), fenantren (Phe) gibi iki veya  halkalı bileşikler atmosferde çoğunlukla gaz fazında bulunma eğilimi içerisindedirler. Dört halkalı PAH bileşikleri (floranten (Flu), piren (Py), krizen (Chr), benzo(a)antrasen (BaA) her iki fazda, beş ve daha fazla halkaya sahip PAH bileşikleri ise (benzo(a)piren (BaP), benzo(g,h,i)perilen (BghiP)) baskın olarak partikül fazında bulunmaktadırlar (Baek vd., 1991).

Meteorolojik koşullar PAH Bileşiklerinin havada asılı kalma süreleri ve taşınma mesafelerini büyük oranda etkiler. Bu taşınımınlar parçacıkların boyutuna, kuru ve yaş okelme olaylarına verdiği tepkiler ile doğru orantılıdır. PAH'ların partikül fazında olanlarının yaklaşık %95'i 3,3 μm 'den küçük parçacıklara tutunmuş olarak bulunmuştur. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferdeki kalış süresi kısa kuru okelme hızları yavaş ve yetersiz yaş okelme özelliklerinden dolayı birkaç gün ile sınırlanırılabilirler. Tüm bu etkenlerden dolayı atmosferik partikül fazdaki PAH bileşikleri uzun mesafelere taşınabilmektedirler (ATSDR, 1995). Gaz fazındaki PAH'ların atmosferdeki bozunma ve dönüşümleri NO_x , N_2O_5 , OH, O_3 , SO_2 ve peroksiasetilnitrat (PAN) molekülleriyle girdiği reaksiyonlar ve fotolizle gerçekleşir. Bu reaksiyonların sonucunda oksi-, hidroksi-, nitro- ve hidroksinitro-PAH bileşikleri oluşur. Bu bozunma ürünlerinden bazıları mutajeniktir. Ozon (O_3) ve peroksiasetilnitratla PAH'ların reaksiyonları sonucunda dion'lar (dione), azot oksitle reaksiyonları sonucunda ise dinitro PAH bileşikleri oluşur. Kkrtdioksitle reaksiyonun ürünü ise sulfonik asit'tir. Gaz fazında PAH'ların en önemli yutağı OH radikalleri ile girdiği reaksiyonlardır (ATSDR, 1995; Halsall vd., 2001; Dachs vd., 2002; Arı, 2008). "Partikül fazdaki PAH bileşikleri NO_2 , O_3 ve SO_3 ile girdikleri reaksiyonlar sonucunda farklı bileşiklere dnşrlir. Bu reaksiyonlarda ışık katalizi yoktur. Işık katalizliğinde ise fotoliz sonucu kuinonlar (quinones), ketonlar ve asitler gibi oksidasyon

ürünlerine dönüşürler. Kirli bir havada partikül fazdaki PAH'ların yok olmasından sorumlu olaylar başta fotoliz ve bunu takiben NO₂, N₂O₅ ve HNO₃'le girdikleri reaksiyonlardır (ATSDR, 1995; Arı, 2008).

PAH'ların gaz ve partikül dağılımları incelendiğinde havada bulunan bir çok organik bileşiğin buhar basınçlarının belli bir aralıkta olması, bu bileşiklerin hem gaz hem de partikül fazda olduğunu açıkça gözler önüne sermiştir. Bu tarzdaki bileşikler genel olarak yarı uçucu organik bileşikler (YUOB) olarak adlandırılmaktadır ve molekül kütlesi büyük alkanları, PAH'ları, organoklorlu bileşikleri, fitalik esterler, aldehitler ketonlar gibi bileşikleri içermektedir. Bu bileşiklerin havada ki dağılımların bilinmesi, bunları yorumlamada ve ölçümlemede büyük önem arz etmektedir. Örneğin Kadowoki'nin 1994 yılında Japonya'da yaz ve kış mevsimlerinde yaptığı çalışmada C21-C28 alkan derişimlerinde gözlenen farklılıkların emisyonlardaki farklılıklardan ziyade alkanların sıcaklığa bağlı gaz partikül dağılımlarındaki farklılıklardan kaynaklandığını tespit etmiştir (Kadowoki, 1994). Yapılan çalışmalardaki bileşenlerin, yarı uçucu bileşenler gibi, PAH'ların gaz partikül dağılımlarının bilinmesi, atmosferik kimyalarının anlaşılmasının yanında toksikolojik davranışları açısından da oldukça önemlidir (Finlayson ve Pitts, 2000). PAH'ların atmosferden yağ ve kuru çökeltmelerinde, atmosferde kalış sürelerinde bir kilit noktası gören en önemli etken gaz/partikül dağılımı, buhar basıncı, dış sıcaklık, toplam askıda partikül (TSP) unsurları tarafından kontrol edilir (Offenberg ve Baker., 2002).

Yaşam boyunca insanlar bir çok uyarıcı ile karşı karşıya kalınmaktadır. Antropojenik etkilerle veya çevresel faktörler ile atmosferde bir çok reaksiyon gerçekleşmekte ve bu hayat döngüsü içinde kirleticilerin etkisine sıklıkla maruz kalınmaktadır. Bu kirleticilerin en başında gelen PAH'lar öyleki sofraların veya yaşam tarzına bağlı olarak ülkemizde olduğu gibi değişmez başrol oyuncusu olan mangalın içine kadar girmekte, mangal dumanı ile akciğerlere kadar inip sağlığı olumsuz yönde etkilemektedir.

2. POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)

Sanayi ve endüstrinin gelişmesi ile teknolojik gelişmelerde büyük bir hız kazanmıştır. Tüm bu gelişmelerin ışığında insanlar yaşamlarını kolaylaştırmak için birçok ürün meydana getirirken bu ürünlerin veya bunlardan oluşan yan ürünlerin etkisiyle birçok sentetik, kimyasal, ağır metal organik kirleticiler tarafından bozunmaktadır. Bu kirleticilerin bazıları Poliklorlu bileşikler, dioksinler, pestisitler, PAH'lar ve kurşun gibi toksik kirleticilerdir. Meydana çıktıkları alanların çok fazla uzağında bulunan hatta kutuplardaki buzulların içinde bile görülebilmektedirler (Gaga, 2004; Esen, 2006).

Hava kirleticileri doğal veya insan kaynaklı olarak birçok şekilde çevreye yayılabilirler. Yanardağ faaliyetleri, volkanik patlamalar, şimşek, orman yangınları, çöl tozları, doğal afetler (deprem, heyelan, tsunami, toz fırtınaları, sel, fırtına), ağaç, bitki ve hayvanların doğal çürüme kaynaklı olarak çevreye yayılması olarak adlandırılabilir.

İnsan kaynaklı hava kirleticileri ise; Trafik, endüstriyel (çöp yakma, çimento fabrikaları, asfalt üretimi, petrol rafinerisi, demir çelik üretimi, vs...) mangal, barbekü, evsel ısıtma vb... şeklinde ortaya çıkmaktadırlar.

Doğal Afetler kendi içinde 3 ana gruba ayrılmaktadır:

“1.Grup: Tsunami, Volkanlar, Deprem, Heyelan, Fırtına, Sel

* Örneğin; Türkiye’de ki büyük Marmara Depremi, Japonya'nın Kuzey Pasifik kıyısında meydana gelen tsunami.

2. Grup: Yapay Kaynaklı Santral Patlamaları, Kimyasal Yangınlar, Sızıntı Kaynaklı Petrolün Yarattığı Kirlilik.

* Örneğin; Ukrayna’da meydana gelen Çernobil ve Japonya’ da meydana gelen Fukuşima Santral Patlamaları, Meksika Körfezi’nde meydana gelen Petrol Sızıntısı.

3. Grup: İç savaş, terör, ekonomik kriz, sanayide oluşan sorunlar nedeniyle kentlerde ki atık uzaklaştırma düzeninin bozulması.

* Örneğin; Ortadoğu Balkanlar ve Afrika’da savaş malzemelerinden kaynaklı gaz ve kimyasal atıklar’’ (Özel, 2020).

Bu çevresel kirlenmelerden dolayı her türlü organik ve inorganik kirlenmelerle birlikte Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH’lar)’da hayatımızın her alanında bize eşlik etmektedirler. Hava kirlenmeleri Şekil 2.1’de doğal ve antropojenik (insan kaynaklı) şeklinde sınıflandırılarak özetlenmiştir.



Şekil 2.1. Hava kirlenmelerinin sınıflandırılması

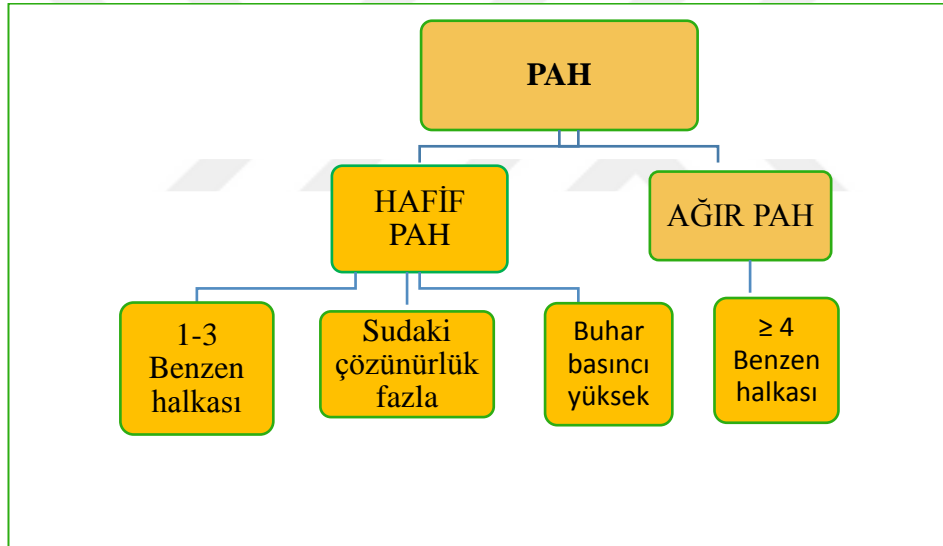
2.1 PAH’ların Yapıları ve Genel Özellikleri

PAH bileşikler iki ya da daha fazla benzen halkasına sahip hidrofobik karakterli organik bileşiklerdir (Zhang vd., 2006). PAH bileşikler halkalı yapılar içeren büyük bir bileşik grubudur ve çoğunlukla organik maddelerin ve yakıtların tam yanmaması sonucu oluşmakta ve genellikle herhangi bir ortamda birden fazla veya 16 tanesinin de bir arada olduğu kombinasyonlar şeklinde bulunmaktadır (Karakaş vd., 2004). PAH bileşiklerinden iki - dört kadar halkaya sahip olanları hafif bileşikler (light PAHs) ve 4’ten fazla halkaya sahip olan bileşikler ise ağır PAH bileşikler (heavy PAHs) olarak isimlendirilmektedirler. Doğal veya insan kaynaklı olabilirler. Yanardağ faaliyetleri, orman yangınları, volkanik patlamalar, depremler, tsunami, heyelan, fırtına, sel, çöl tozları, ağaç bitki ve hayvanların

çürümesi, şimşekler doğal kaynaklı hava kirleticilerine birer örnek teşkil etmektedir.

Çöp yakma, çimento fabrikaları, petrol rafinerisi, kok ve asfalt üretimi, alüminyum-demir-çelik üretimi, kömür, odun gibi katı yakıtlar, fosil yakıtlar, trafik, mangal-barbekü, insan kaynaklı orman yangınları, sigara, fabrika bacalarından filtrelenmeden salınan gaz etkileşimleri insan kaynaklı hava kirleticilerine örnek teşkil etmektedir.

PAH'lar hidrofobiktirler bundan dolayı suda çok az çözünürler. Yağlı dokuyu sevdiği için, yağ tutucu karakterleri fazladır ve yağlı dokularda birikim yaparlar. PAH bileşikleri yapısal olarak hafif ve ağır molekül ağırlıklarına sahip bileşikler olarak gruplandırılırlar (Şekil 2.2)



Şekil 2.2. PAH'ların sınıflandırılması

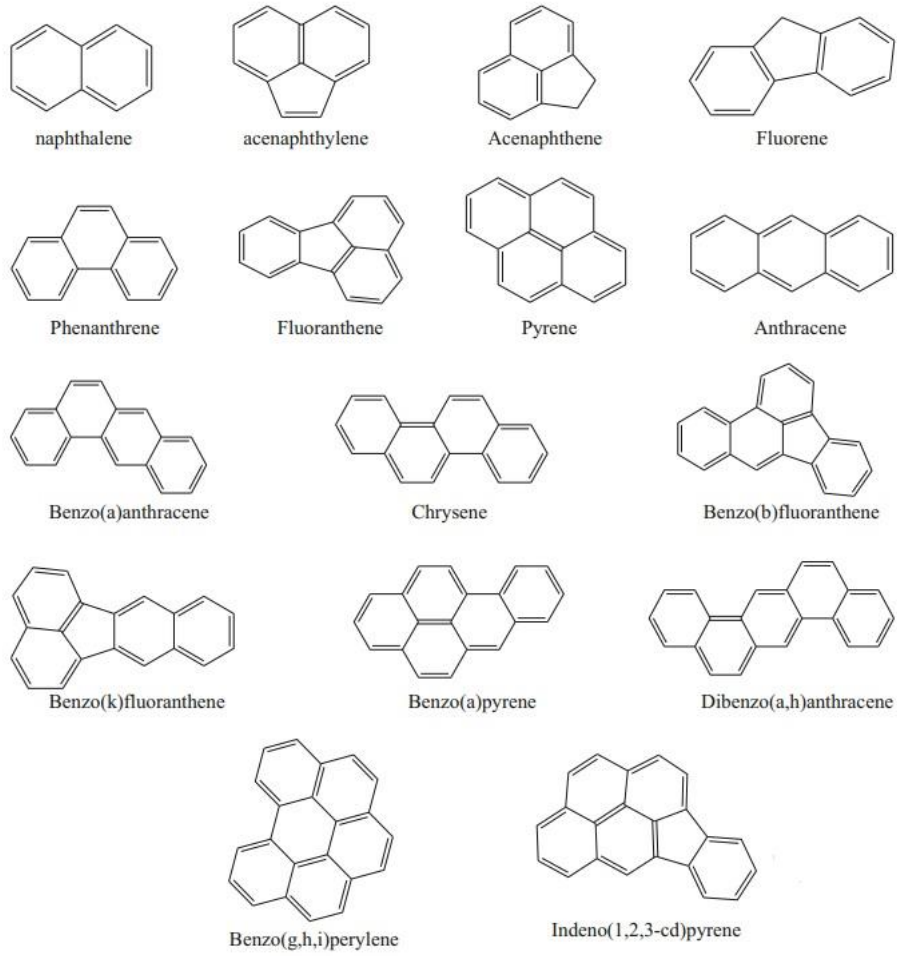
PAH'lar toprakta, suda, havada ve gıda örneklerinde bulunabilirler. Molekül ağırlıkları arttıkça, sudaki PAH çözünürlüğü azalmaktadır fakat molekül ağırlığının artması ile toksisite ve kanserojen özellikler de artmaktadır. Et veya diğer yiyecekleri ızgara, mangal ve barbeküde pişirmek veya yanacak şekilde yüksek sıcaklıklarda pişirmek PAH oluşumunu arttırmaktadır. Yanmanın tam olarak gerçekleşmemesi sonucunda oluşan PAH'lar genellikle tek bir bileşik değil yanma ürünününün kompleks bir karışımı olarak ortaya çıkmaktadır.

Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşikleri bulunmaktadır. Bunlardan 16 adet PAH bileşikleri ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılmışlardır. Bu bileşikler; Naftalin (Np), Asenaften (Ane), Fenantren (Phe), Floranten (Flu), Benzo[α]antresen (BaA), Benzo[b]floranten (Bbf) , Benzo[a]piren (BaP), İndeno[1,2,3 -cd]piren (IcdP), Asenaftelen (Anp), Floren (Flr), Antrasen (An), Piren (Py), Krisen (Chr), Benzo(k)floranten (Bkf), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA), Benzo[g,h,i]perilen (BghiP)' den oluşmaktadır.

Saf bileşik halinde PAH'lar;

- Renksiz, beyaz, açık sarı, yeşil renkli, katı halde hafif hoş bir kokuya sahiptirler.
- Pestisit, boya ve plastik yapımında kullanılırlar.
- $PAH + Oksit / Nitrik Asit \xrightarrow{rxn} Nitro \text{ Türevleri}$
- $PAH + Kükürtdioksit / Sulfirik asit \xrightarrow{rxn} Sulfirik \text{ ve Sulfonik asit formları}$ oluştururlar.

Öncelikli PAH bileşiklerinin kimyasal yapıları Şekil 2.3'de, fiziksel ve kimyasal özellikleri de Tablo 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.3. US EPA öncelikli 16 PAH bileşiklerinin kimyasal yapıları (WHO, 1998; Hussein et al. 2020)

Tablo 2.1. Öncelikli 16 PAH bileşiminin fiziksel ve kimyasal özellikleri (WHO,1998)

Bileşik İsmi	Kısaltma	Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlük (mg/L)
Naftalin	Np	C10H8	128,16	81	218	32
Asenaftelin	Anp	C12H8	152,2	92-93	280	3,93
Asenaften	Ane	C12H10	152,2	95	279	3,4
Floren	Flr	C13H10	166,2	115-116	295	1,9
Fenantren	Phe	C14H10	178,2	100,5	340	1,1
Antrasen	An	C14H10	178,2	216,4	342	0,05-0,07
Floranten	Fhu	C16H10	202,3	108,8	375	0,26
Piren	Py	C16H10	202,3	150,4	393	0,14
Benzo(a) antrasen	BaA	C18H12	228,3	160,7	400	0,01
Krizen	Chr	C18H12	228,3	253,8	448	0,002
Benzo(b)floranten	BbF	C20H12	252,32	168,3	481	0,0015
Benzo(k)floranten	BkF	C20H12	252,32	215,7	480	0,0008
Benzo(a)piren	BaP	C20H12	252,32	178,1	496	0,0038
İndeno(1,2,3-cd)piren	IcdP	C22H12	276,34	163,6	536	0,062
Dibenzo(a,h)antrasen	DahA	C22H14	278,35	266,6	524	0,0005
Benzo(g,h,i)perilen	BghiPy	C22H12	276,34	278,3	545	0,00026

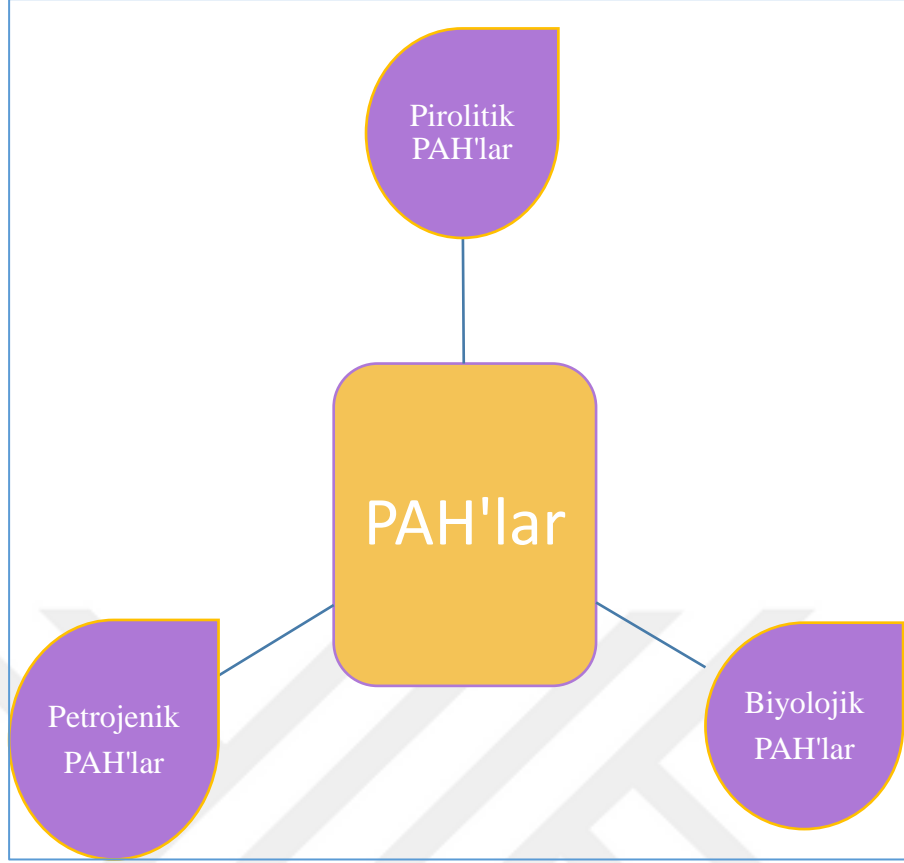
2.2 PAH'lar ve Kaynakları

PAH'lar organik maddelerin tam yanmamasından kaynaklanan ve çevrede her türlü ekosistemde gruplar halinde bulunabilen organik kirleticilerdir. Havada çok farklı kombinasyonlar oluşturabilirler. Kaynaklarına göre PAH'lar Pirolitik, Petrojenik ve Biyolojik olarak gruplandırılmaktadırlar. Buldukları çevreye ve o çevrede yaşayan canlılar ile etkileşime geçerek onların vücutlarında eser miktarlarda biyobirikim yaparlar ve bu biyobirikim hayat boyu artarak devam eder. Rüzgarın etkisi ile çevreye dağılır ve yağmurların etkisi ile toprağa ve sulara geçerler. Çevresel faktörler ile çok geniş alanlara yayılırlar ve atmosferde değişik kombinasyonlara girerek etki alanlarını arttırlar. Bu şekilde bir döngü içinde hep canlı yaşamının içinde kalmaya devam ederler.

Birbiri ile çok yakın fiziksel ve kimyasal özelliğe sahip olan PAH bileşiklerinin konsantrasyon oranları tahmini olarak yapılmaktadır. Otomobil gazının yanması sonucunda oluşan PAH'lar incelendiğinde düşük moleküler ağırlığa sahip oldukları görülmüştür. Odun ve kömür kullanımı sonucunda oluşan PAH'larda yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar ve ağır yağlar ön plana çıkan yanma ürünleri olmuştur. PAH'ların termal kararlılığında ki farklılıklardan dolayı, pirolitik ve petrojenik kaynakları ayırt edebilmek için tanı (diognastic) oranları geliştirilmiştir.

Örneğin, AN/(AN+Phe) oranı pirolitik kaynaklar için daha yüksek, petrojenik kaynaklar için daha düşüktür (Evansa vd., 2016; Yunker vd., 1996).

Çevresel ortamlara salınım kaynaklarına göre PAH'lar 3 sınıfa ayrılırlar ve bu sınıflandırılma basit biçimde Şekil 2.4 ile pirolitik (yanma kaynaklı), petrojenik (petrol istasyonları, rafineriler veya araçlardan petrol buharlaşması sonucu salınan PAH'lar) ve biyolojik PAH'lar olarak açıklanmıştır.



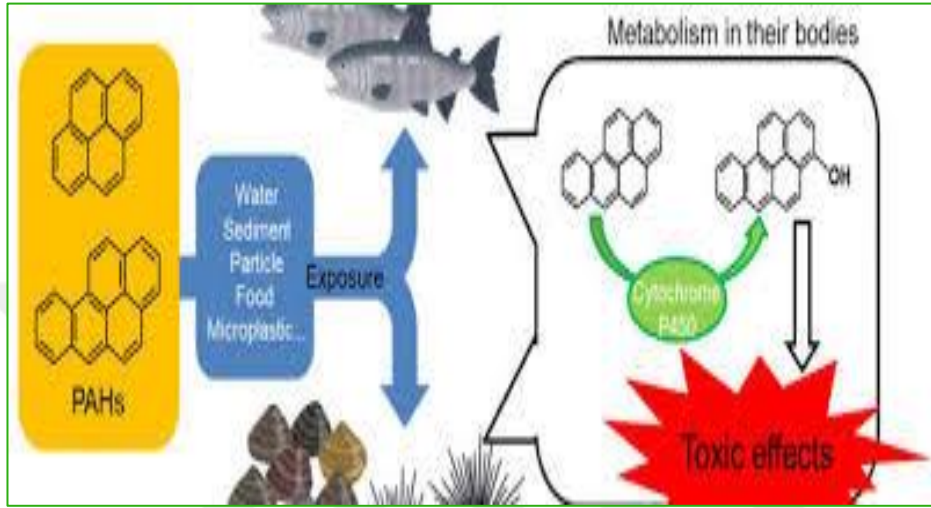
Şekil 2.4. Kaynaklarına göre PAH sınıfları

2.2.1 Piroolitik PAH'lar

Piroolitik PAH'lar organik maddelerin 500 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda, oksijenin yetersiz olduğu durumlarda, eksik yanmasından kaynaklanmaktadır. Organik maddeler; genellikle fosil yakıtlardan ve biyokütle ve benzeri her türlü organik içerikli materyalleri kapsamaktadır.

Yağ, protein ve karbonhidrat içeren yiyeceklerin 500 °C ile 900 °C arasında ki yüksek sıcaklıklara maruz kalmasıyla piroliz işlemi oluşur ve burada yağ, protein ve karbonhidratların içeriğinde PAH bileşikleri oluşur. Ayrıca mangal ve barbekü yapılırken kullanılan kömür ve odun ateşinin yüksek sıcaklıklarda yanarken yiyeceğin yağ damlalarının sıcak kömür ve odun ateşinin üzerine düşmesiyle meydana gelen reaksiyonlar sonucunda PAH bileşikleri açığa çıkmaktadır (Rose vd., 2015; Kılıç vd., 2016).

Tüm bu etkenlerin sonucunda mangal ve barbekü işlemlerindeki kömürün yanması ile açığa çıkan PAH'larında Pirolitik PAH'lar kaynaklı olduğu görülmektedir. PAH bileşiklerinin canlılarda toksisiteye neden olma döngüsü Şekil 2.5'de verilmiştir (Honda vd., 2020).



Şekil 2.5. PAH'ların canlılarda toksisiteye neden olma döngüsü (Honda vd., 2020)

2.2.2 Petrojenik PAH'lar

Petrojenik PAH'lar çok daha düşük sıcaklıklarda (150 °C gibi) organik maddelerin uygun sıcaklık ve basınca maruz kalması nedeniyle oluşmaktadır. Bu nedenle, petrol ve fosil yakıtlar içlerinde PAH ihtiva ederler. PAH içerikleri yakıtların elde edildikleri kaynaklara ve rafinasyon işlemlerine bağlı olarak değişiklikler gösterebilmektedirler. Petrojenik PAH bileşikleri ağırlıklı olarak düşük molekül ağırlıklı (3 veya daha az halkalı) gruplar şeklinde bulunmaktadır.

İnsanların petrol ve petrol ürünlerini keşfetmesiyle, özellikle sanayi devriminden sonra petrol türevlerini işleyip kullanabilmesiyle % 50'si deniz yoluyla taşınan petrolün bazen kazalar yolu ile bazen de sondaj yapılırken sebep olunan patlamalar sonucu ya da ham petrol üretimi ve rafinasyonu sırasında kontrolsüz salınımlar, ulaşım, rezervuarlarından doğal sızıntı, tatlı su ve karasal

akış gibi nedenlerden dolayı kirliliklere sebep olmaktadır (Diez vd., 2007; Lara ve Martin, 2007). Arıtımı çok iyi sağlanmadan boşaltılan atık sular, yeryüzünde akararak ya da toprak yüzeyinden sızarak yüzeydeki su oluşumlarıyla yeniden birleşen su ve yağmur suyu, deniz araçları, petrol arama ve çıkarma işlemleri (Haynes vd., 2000), yağ veya petrol döküntüleri (Golomb vd., 2001) ve emisyonların sucul ortamlara ıslak/kuru çökelmeleri (Shi vd., 2005) alıcı su ortamlarındaki başlıca PAH kaynakları arasında yer almaktadır. Bu kaynaklar, ham yağın, petrol ürünlerinin doğrudan deşarjı ve cadde tozlarının (araçlardan sızan yağlar) kanalizasyonla taşınımıyla ilişkilirse petrojenik kaynak, fosil yakıtların eksik yanmasıyla ilişkilirse pirolitik kaynak olarak sınıflandırılmaktadır (Guo vd., 2007; Doong vd., 2004).

2.2.3 Biyolojik PAH'lar

Biyolojik PAH'lar, sucul ortamlardaki dip çamurlarda (sediment) birikmiş olan biyojenik öncüllerin (diterpenler, triterpenler, steroidler, pigmentler ve kinonlar) mikroorganizmalar tarafından kullanılması ile oluşmaktadır (Laflamme vd., 1978; Wakeham vd., 1980). Bahsi geçen öncüllerin kaynaklarını karasal ve sucul kaynaklı bitkiler, hayvanlar, bakteriler ile makro ve mikro alglerden gelmektedirler (Ventakesan vd., 1988; Wang vd., 2008).

PAH bileşiklerinin bazıları doğada doğrudan bulunur. Bu bileşikler doğal bir biçimde doğada kendiliğinden biyosentez sonucu oluşabilirler. Doğada PAH üretimine mikroorganizmaların katkısının çok fazla olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu mikroorganizmaların oksijen içeren aromatlara de fazlaca katkısı bulunmaktadır. Abietik asitin bulunduğu kozalaklı ağaç reçinelerinin yanması sonucu veya diyajenez yani kaya oluşum evrelerinde tortu ve tortul kayaların çok az sıcaklık ve basınç altında başka bir kayaca dönüşmesi esnasında ortamda biyolojik PAH'lar açığa çıkmaktadır (Wen vd., 2000).

2.3 PAH Toksikite

Doğal veya insan kaynaklı olarak organik bileşiklerin eksik yanmasından kaynaklanan PAH'lar (Poli-aromatik hidrokarbonlar) iki veya daha fazla benzen halkalarına sahip hidrofobik özellikteki organik bileşiklerdir (Zhang vd., 2006; Wcisło, 1998; Wang vd., 2010). PAH'ların molekül ağırlıkları ile sudaki

çözünürlükleri ters orantılı olduğu için PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Fakat molekül ağırlığının artması ile toksik ve kanserojen özelliklerinin de arttığı görülmüştür (Wenzl vd., 2006; Ferrarese vd., 2008). PAH'lar toprak, su, hava ve besin maddelerinde bulunmaktadır (Danyi vd., 2009; Phillips, 1999; Bartos vd., 2009; Zhang vd., 2009). PAH'ların mutajenik, toksik ve kanserojen etkilerinin olduğu birçok çalışmada kanıtlanmıştır (Wang vd., 2010; Nieva-Cano vd., 2001; Tsai vd., 2002; Liang vd., 2006). Hayatın her alanında farkında olmadan sıklıkla rastlanılan PAH'lar insan sağlığını önemli derecede tehdit etmekte ve yaşam kalitesini düşürmektedir. PAH'lar 3.3 µm'den küçük parçacıklar üzerine % 92-95 oranında tutunurlar. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferde kalış süreleri çok kısadır, kuru çökme hızları birkaç gün ile sınırlıdır.

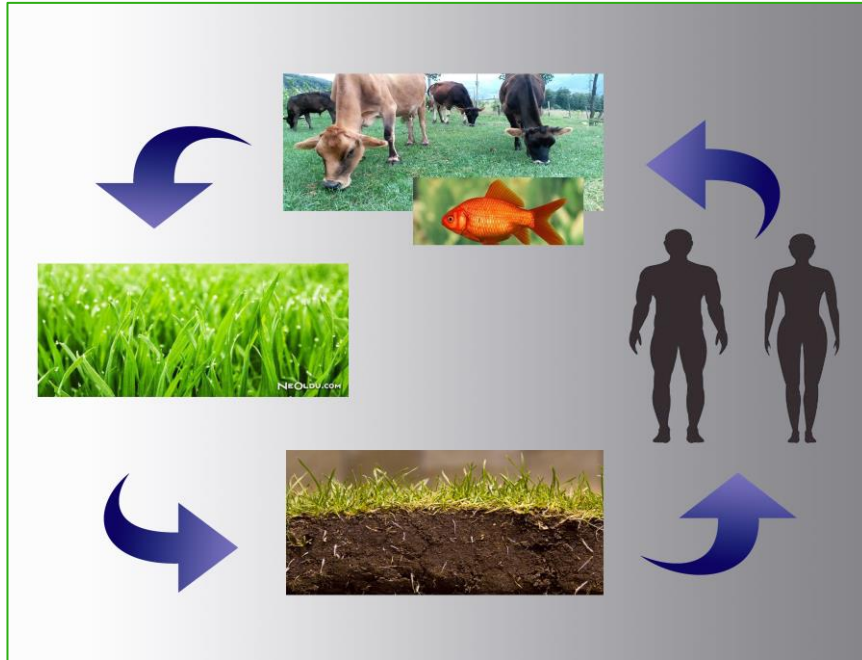
Böylece farklı ortam atmosferine taşınan gaz ve partikül (PM) fazındaki PAH'lar farklı yöntemler ile farklı alıcı ortamlara çökerek gerek deri yoluyla gerekse solunum yoluyla canlı bünyelerine girebilmekte ve bundan dolayı da canlılar arasında oldukça tehlike arz etmektedir (Paloluoğlu, 2008). İnsan vücudu büyük partikülleri savunma mekanizması ile vücuttan atabilirken çok küçük partiküller büyük sağlık problemlerine yol açmaktadır. Akciğerlerden alveollere kadar inip solunum mekanizmasında büyük tahriplere yol açmaktadır.

PAH'ların kanser ile ilişkisi ilk olarak 1775 yılında Londra'da bulunan St. Barthollomew's Hospital'da cerrah olarak çalışan Percivall Pott'un testis kanserine yakalanan işçilerin bu kansere baca temizleme işi yaparken yakalandığını farketmesiyle açığa çıkmıştır. Bacaları temizlerken çıkan is ile farkında olmadan etkileşime giren çalışanların derilerine, PAH'ların isten geçmesi olarak gözlemlenmiştir. Bu gözlem kanserin çevresel etkenler sonucu oluştuğunun en önemli kanıtı olmuştur. Bu olaydan yüz yıl sonra ise Volkman ve Bell Almanya ve İskoçya'da Parafin endüstrisinde çalışan insanlarda testis kanserine rastlamışlar ve Pott'un buluşunu onaylamışlardır (Lunch vd., 2005). Laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda yağ, katran, is, duman gibi kimyasalların özellikle benzo(a)preni (BaP) içeren zengin PAH kaynağı olduğu bulunmuştur (Douben, 2003).

PAH'ların östrojen hormonunu arttırarak tümör oluşturduğu ve kanserojenik etkiye neden olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bilinen en toksik

kirleticilerin başında PAH'lar gelir ve bunlar suyu önemli derecede kirletirler. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) her ortamda karşımıza çıkabileceği gibi su ortamında kalıcı kabiliyete sahip kirleticilerdir (Fourati vd., 2018; Recabarren-Villalón vd., 2019). PAH'ların molekül ağırlığının (Mw) artması ile beraber, bununla doğru orantılı ilerleyen Oktanol-su katılım katsayısı olan (K_{ow})'de artar. Fizikokimyasal olan bu özellikler tüm ekotoksikolojik etkileri etkiler (Bandowe ve Meusel, 2017).

PAH'lar su, toprak ve hava döngüsünden kaynaklı meteorolojik olaylarında katkısı ile toprak, su ve havada sirkülasyon içindedir. Dolayısıyla bu döngü içinde bulunan canlı ve cansız varlıkları etkilemektedir. Balıklar, su kirliliğinden kolayca etkilenir. PAH'lar balıklarda biyobirikim yapmaya başlar. İnsanlar ise kirli havayı soluyarak ya da kirlenmiş su veya gıda tüketerek toksik ve kanserojen etkiye maruz kalmaktadırlar. Ayrıca besin zinciri sayesinde insan vücuduna PAH'ların geçişi meydana gelmektedir (Sinaee vd., 2013). PAH'ların besin döngüsü ve besin zincirinin en üstünde yer alan insanlara ulaşımı Şekil 2.6 ile özetlenmiştir.



Şekil 2.6. PAH'ların besin döngüsü

İnsan hayatında toprak, su ve diğer canlıların etkisi o kadar büyüktür ki yaşam döngüsünde olumlu ve olumsuz yapılan her etkinin dönütleri ile karşı karşıya gelmektedir. Su ortamı ve onu kullanan canlılara atmosferik çökeltmenin çok fazla etkisi olmaktadır. Yüzeysel suya atmosferik çökeltme yoluyla giren kirleticiler genelde partiküllerin yüzeyine tutunurlar veya çözünerek suda kalırlar. Suda yaşayan canlılar, bu kirleticileri ya temas yoluyla veya beslenme nedeniyle vücutlarına alırlar. Bunlardan özellikle toksik ve kanserojen yapıda olanlar canlı vücudunda birikmekte ve beslenme zincirinde artan konsantrasyonlarda insana kadar gelebilmektedir (Paloluoğlu, 2008). Havada çok fazla görülen birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır. (Lodovici vd., 2003). Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen PAH'lar deri yoluyla veya solunum yoluyla canlı bünyesine girebilmektedirler. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı'nın (IARC) yaptığı sınıflandırmaya göre belirli PAH bileşikleri kanserojen ve mutajen olarak belirtilmektedir. PAH'lar başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler. Hayvanlar üzerinde geçmişte yapılan araştırmalarda ise mutajenik ve kanserojenik etkilerinin yanında farklı toksik özelliklerinin de olduğu görülmüştür (Castellano vd., 2003). PAH'ların DNA'daki sarmal yapıyı bozarak bazı genetik değişikliklere sebep oldukları da belirtilmektedir. İnsan vücudu PAH'ları yok etmek için yükseltger ve böylelikle suda çözünebilir hale getirir. Meydana gelen bu oksidatif metabolizma ile yüksek verimli diol epoksit türevleri oluşur. Oluşan bu diol epoksit türevleri DNA ile kimyasal tepkime verir ve bu tepkime sonucunda DNA+PAH oluşurken arada oluşan kimyasal bağ kanseri meydana getirir (Naegelive vd., 2005). Ayrıca PAH bileşikleri kompleks yapıları için insanlar bir çok PAH bileşiğine aynı zamanda maruz kalabilir.

PAH bileşiklerinin bazı türleri ve bunların metabolitleri hücre bölünmesini kontrol eden mekanizmalar üzerinde onarılamaz hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör oluşumuna, dolayısıyla kansere yol açmaktadırlar. PAH'lar yağlı dokuda çözünebildiklerinden biyoakümülyasyon vasıtasıyla besin zincirine girebilmektedirler. Özellikle BaA, Chr, BbF, BkF ve BaP insanlar üzerinde olası kanserojenik etkileri olan PAH bileşikleri olarak bilinmektedirler (Gaga, 2004), (Paloluoğlu, 2008).

PAH'lar yağlı dokularda çözündüklerinden canlılarda yağ içeren tüm dokularda bulunabilirler. Çoğunlukla karaciğer, yağ ve böbrekte depolanma eğilimindedirler. Ayrıca Adrenalin bezlerinde, yumurtalıklarda ve dalakta da depolanırlar (ATSDR, 1995; Alver vd., 2012). Balıklarda da insanlarda görülen tüm etkileri göstermektedirler. Balıklarda üremede bozukluk, büyümede bozukluk, anormal yumurtlama, mukoza salgısının zarar görmesi, yüzgeçlerde bozulmalar, balık solungaçlarına petrol bulaşması sonucunda solunumun engellenmesi, kanser ve tümör etkileri bulunmuştur (Paloluoğlu, 2008).

PAH'lar su, toprak, ve hava döngüsünden kaynaklı meteorolojik olaylarında katkısı ile toprak, su ve havada sirkülasyon içindedir. Bu döngünün içinde bulunan tüm canlı ve cansız organizmalar bu durumdan etkilenmektedir. İnsanlar kirli havayı soluyarak ya da kirlenmiş su veya gıdayı tüketerek toksik ve kanserojen etkiye maruz kalmaktadırlar. Gaz ve Partikül fazında bulunan PAH'lar insan vücuduna, yiyecekler ile içme suyu vasıtasıyla, deri yoluyla ve solunum yoluyla girmektedir. PAH'lar lipofilik oldukları için vücutta yağ içeren bütün dokulara girebilmekte ve bu dokularda birçok farklı maddeye dönüşebilmektedir. PAH'lar büyük miktarlarda böbrekler, karaciğer, yağlı dokuda; küçük miktarlarda ise dalakta, adrenal bezlerde ve yumurtalıklarda depolanmaktadır. Vücuda giren PAH'ların büyük bir çoğunluğu birkaç gün içerisinde dışkı ve idrarla atılmaktadır. Ayrıca yapılan bir araştırmaya göre bir fare hamilelik süresi zarfında yüksek dozda BaP içeren yiyeceklerle beslendiği zaman bu farenin döllerinde, doğum hataları ve vücut ağırlığında azalma gibi durumların ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Aynı etkiler insanlarda da ortaya çıkmıştır. BaP'in en büyük kaynağı volkanlar ve ham petroldür. Laboratuvarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki; PAH içeren havanın solunduğu durumlarda; solunum sistemi tümörleri (özellikle akciğer kanserleri), PAH içeren yiyecekler yenildiği zaman sindirim sistemi tümörleri (mide kanseri) PAH içeren maddeler ile deri temas ettiği zaman cilt kanserleri oluşmaktadır. Bu maddelere cilt üzerinde maruz kaldığında, siğiller ve çabuk çoğalan tümörler ortaya çıkmaktadır. Mesleki çalışmalarda is gibi maddelere maruz kalınmasının sonucunda üreme yolları ile ilgili kanserler oluşmaktadır (Örneğin; baca temizleyicilerinde testis kanseri). Kömür, katran, asfalt, alüminyum üretiminde çalışan işçilerde deri kanserleri, idrar torbası kanserleri, akciğer kanserleri, astıma benzer belirtiler, kanda bulunan ve

bağışıklıkta rol oynayan moleküllerin miktarlarında azalmalar ortaya çıkmaktadır. Tütün dumanının içindeki polisiklik aromatik hidrokarbonlar, akciğer kanserinin temel nedenlerinden biridir. PAH, vücutta DNA'yla etkileşen metabolitler oluşturarak, tümör oluşumuna sebep olabilecek mutasyonları meydana getirmektedir. Araştırmalar metabolit konsantrasyonunun ilk nefesten yaklaşık 15-30 dakika sonrasında zirve yaptığını göstermiştir. Bu sonuç, sigaranın dakikalar içerisinde genleri etkilemeye başlayabileceğini işaret etmektedir. PAH'lar havada toz partiküllerinin yüzeyine yapışık veya buhar olarak bulunurlar. PAH'lar güneş ışığı ve havadaki diğer kimyasallarla reaksiyona girerek uzun sürede parçalanmış ürünlere dönüşebilirler. Mangalda pişen ürünlerde, tavada kızartılan yiyeceklerde ve kurutulmak amacıyla tütülenmiş yiyeceklerde yapılan çalışmalar göstermiştir ki etler kozalak ateşi ile pişirildikleri zaman 21-84 µg Py, 2-31 µg BaP; odun kütükleri ile pişirildiklerinde 20-450 µg Py, 6-212 µg BaP; Biftek alevde pişirildiği zaman 30 µg Py, 4 µg BaP; Sığır etinden yapılmış köfteler mangalda kızartıldıkları zaman 7-8 µg Py, 3-11 µg BaP oluşturmaktadır. Piren (Py) ve BaP insanlar için kanserojen olan PAH'lardır (Bostan, 2021).

Sucul ekosistemde çok fazla negatif etkiye sebep olan PAH'lar, Balık dokularında biyoakümülyasyona sebep olurlar. Balık dokularında biyobirikme neden olan PAH'lar hücre zarının bölünmesi gibi birçok olumsuz etkiyi tetikler (Behera vd., 2018). Bu yüzden balıklar üzerinde toksisite araştırılmıştır. Bu araştırmalar su kütlelerinde, toprakta, tortuda ve havada birçok kişi tarafından yapılmıştır (Duttagupta vd., 2020; Kumar vd., 2013; Sharma vd., 2008; Ellickson vd., 2017). Balıklar PAH etkileşimine karşı savunmasızdırlar. Kontamine, minimal, orta ve yüksek PAH'lar için kirlenmiş ve değerleri Tablo 2.2'deki şekilde sabitlenmiştir.

Tablo 2.2. Balık dokularındaki PAH konsantrasyonu (Gomes vd., 2010)

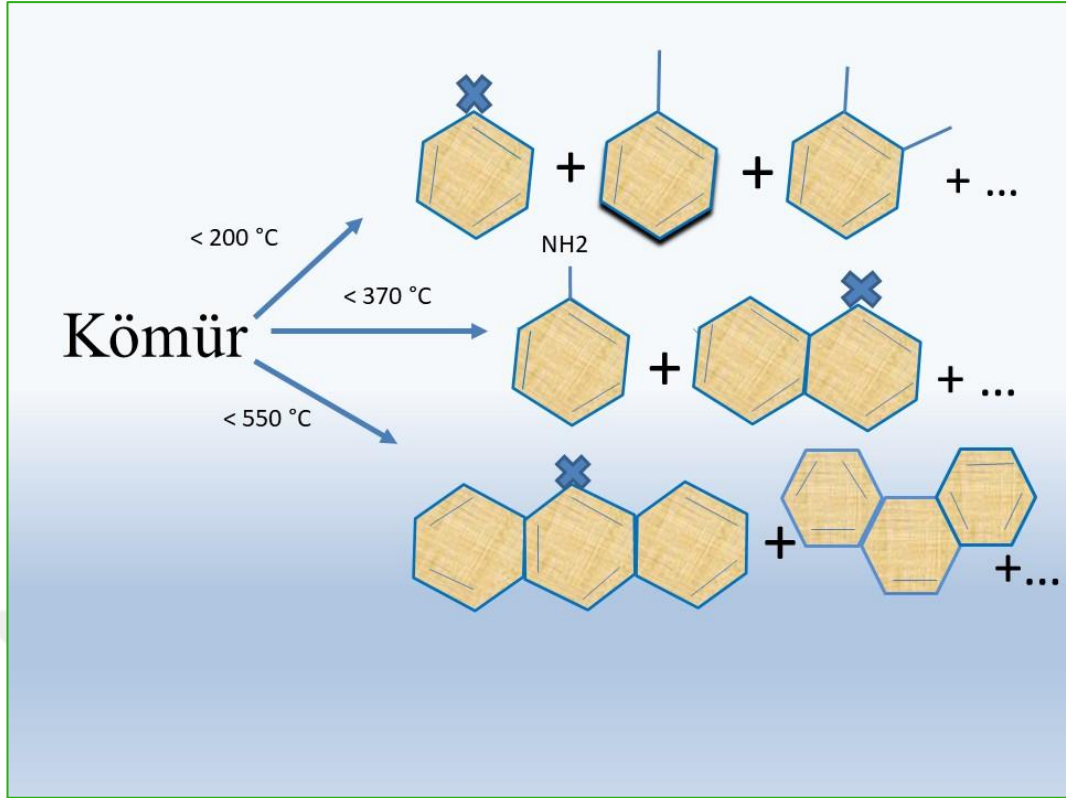
Balık dokuları PAH konsantrasyonu (µg/kg veya ng/gr) olarak	
Kirlenmemiş	<10
En az kirlenmiş	10-99
Orta derecede kirlenmiş	100-1000
Yüksek kirlenmiş	>1000

2.4 PAH Kaynakları (Mangal-Barbekü)

Kültürümüzün vazgeçilmez unsurlarından olan mangalın kökeni ateşin bulunması ile yaklaşık olarak 1-1,5 milyon yıl öncesine dayanmaktadır. Eski çağlarda yaşayan insanların ateşi bulup avladıkları hayvanların etlerini pişirmesi ile birlikte mangal kültürü nesilden nesile aktarım sağlamıştır.

Etin içeriğinde bulunan yağlar, karbonhidratlar ve proteinler mangal ateşinde pirolize olur (Organik maddelerin yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda termal kırılmaya uğraması) ve PAH'ları oluşturur. Pişirme esnasında mangala damlayan yağlar mangalın içindeki odun ve kömür ile etkileşime girer ve buradaki yağların eksik yanması sonucunda oluşan PAH bileşiklerinin duman vasıtasıyla ete yapışmasını sağlarlar.

Burada PAH oluşumunda pişirme sıcaklığı, ısı kaynağı ile besinin temas edip etmediği, veya ne kadar temas ettiği, uzun süreli pişirmeler, yüksek sıcaklıklar, etin kömür veya odun dumanında boğulması gibi etkenler PAH risklerini arttıran önemli unsurlardandır. Şekil 2.7'de kömürün farklı sıcaklıklardaki pirolizi sonrası açığa çıkan halkalı bileşikler görselleştirilmiştir.



Şekil 2.7. Kömürün farklı sıcaklıklardaki piroliz ürünleri

Yapılan çalışmalar PAH'ların barbekü ve mangal gibi kömür ve odun ızgaralarında yüksek miktarlarda ortaya çıktığını gözler önüne sermiştir.

Etteki yağ miktarının fazla olması pişirme sırasında daha çok yağ açığa çıkmasını sağlar ve alevle etkileşen bu yağlar PAH'ları meydana getirir. Ayrıca mangal yaparken odun ve kömürün kor olmasını beklemeden pişirme işlemine başlamak PAH miktarını arttırmaktadır. Bu durumda ana PAH kaynağını yakıtlar oluşturmaktadır.



Fotoğraf 2.1. Etin mangal kömürü ve alev maruz kalması ile PAH oluşumu

Barbekü Endüstrisi Derneğine göre ABD’de yetişkinlerin %70’i ızgara veya ızgara dumanına maruz kalmaktadırlar. Ancak mangal yapmak çok miktarda PAH açığa çıkmasına neden olur. Bu kansorejen bileşikler solunum yolu hastalıklarına, deri hastalıklarına, DNA mutasyonlarına neden olurlar. Zeng ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada; barbeküye yatkın kişiler ızgaradan yiyecek yemeseler bile cilt ve soluma ile önemli derecede PAH’a maruz kalmışlardır.

Bu sonucun doğruluğunu kanıtlamak için gönüllü ekipler oluşturulmuş ve bu ekiplerin açık havada mangal dumanına ve yiyeceklere farklı derecelerde maruz kalmaları sağlanmıştır. Gönüllülerden alınan idrar örnekleri analiz edildikten sonra araştırmacılar PAH maruziyetinin en büyük miktarının ızgara yiyecekler tüketmek olduğu sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte cilt mazuritesi 2. sırada, mangal dumanı soluma etkisi ise 3. sırada yer almıştır (İnovatif Kimya Dergisi, sf 27, Çevre Bilimi ve Teknolojisi, phys.org). İnsansal aktiviteler ve doğal kaynaklar (volkanlar ve doğal orman yangınları gibi) nedeniyle çevreye salınan yüzlerce türü bulunan PAH bileşiklerinden yalnızca karbon ve hidrojen içeren, ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler grubunda yer alan 16 adet PAH bileşiklerinin farklı örneklerde seviyeleri belirlenmiştir. Dünyada sadece Kanada hükümeti barbekü kömürlerini (charcoal) tehlikeli atık olarak sınıflandırmıştır. Fotoğraf 2.2’ de ısı kaynağı ve et arasındaki etkileşim gösterilmektedir.



Fotoğraf 2.2. Mangal kömüründeki PAH'ın gıda ile teması

Bu çalışmada, PAH'lara ek olarak kaynak ve seviyeleri belirlenen diğer kirleticiler; yağ (fat), civa ve majör iyonları kapsamıştır. Yüzey sularında yağ ve gres gibi kirleticilerin ince film tabakası oluşturarak ışık geçirgenliğini etkileyebileceği, havaların soğuması ile de katlaşıp dibe çökeceği veya askıda kalarak arıtma sistemlerine zarar verebileceği literatürden bilinmektedir. Yağlar veya yağ-gres benzeri suda çözünmeyen maddeler (hidrofobik) göl tabanına çökerek sedimanda birikmekte ve sediman kompozisyonunu ve fiziksel özelliklerini değiştirdiğinden biyolojik aktiviteleri olumsuz yönde etkilemektedirler (EPA, 2014).

Yapılan bilimsel araştırmaların sonuçları neticesinde PAH'ların mutasyon ve kansere neden olduğu kanıtlanmıştır. BaP, PAH kirlenmesinin indikatörü olarak görülmektedir. Kasım ayında yapılan ölçümlerde PAH bileşiklerinin normal dağılım göstermesi Gölcük Tabiat Parkı'nın PAH kaynağı açısından en önemli etkeninin rekreasyonel aktiviteler ve mangallı piknikler olduğunu açığa çıkarmıştır (Karşı, 2017).

2.4.1 Literatür Çalışmaları

Tabiat parkları, milli parklar ve korunan alanlar sürekli artan rekreasyonel aktiviteler ve ziyaretçi baskısına maruz kalmakta ve söz konusu alanlar toprak ve hava kaliteleri ile hidrojeolojik ve biyolojik özellikleri bakımından ciddi olumsuzluklara maruz kalmaktadırlar (Buckley, 1991; Serengil ve Özhan, 2006; Ravenscroft, 2007). Geçici konaklamalar ve eğlence amaçlı aktiviteler (mangallı piknikler, spor etkinlikleri) çevresel açıdan parkların doğal çevrelerinde negatif etkiler üretmektedirler. Yapılan bilimsel araştırmaların sonuçları neticesinde PAH'ların mutasyon ve kansere neden olduğu kanıtlanmıştır. BaP, PAH kirlenmesinin indikatörü olarak görülmektedir. Kasım ayında yapılan ölçümlerde PAH bileşiklerinin normal dağılım göstermesi Gölcük Tabiat Parkı'nın PAH kaynağı açısından en önemli etkeninin rekreasyonel aktiviteler ve mangallı piknikler olduğunu açığa çıkarmıştır (Karşı, 2017).

Bu çalışmada, üst paragrafta kısaca özetlenen rekreasyonel aktivitelerden kaynaklanan önemli kirletici gruplardan bir tanesini Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) oluşturmuştur. PAH bileşiklerinden yalnızca karbon ve hidrojen içeren, ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler grubunda yer alan 16 adet PAH bileşiklerinin farklı örneklerde seviyeleri belirlenmiştir. Kanseri Araştırma Fonu/Amerikan Kanseri Araştırma Enstitüsü (WCRF/AICR) 2007 yılında bir rapor yayınlamış yiyeceklerde ve diğer işlenmiş et ürünlerindeki (füme, ızgara vb) tüketimine yönelik olarak limitler önermiş ancak HCA ve PAH'lar ile alakalı olarak herhangi bir tavsiyede bulunmamıştır (WCRF/AICR, 2010). Fakat PAH'lar ortamda yaygın bir dağılım göstermektedirler.

Füme veya mangalda et ve balık gibi yiyecekler yüksek oranlarda PAH içermektedir. Sinan Bostan'ın 2021 yılındaki yüksek lisans tezinde mangalda pişirme yönteminin tavada pişirme ve elektrikli ızgarada pişirme gibi diğer pişirme tekniklerine göre daha yüksek düzeyde PAH içerdiği gösterilmiştir. Bunun sonucu olarak da gıdadaki yağın ısı kaynağına yakınlığı ve dumana direkt temasının PAH'ları daha fazla açığa çıkardığı sonucu ile ilişkilendirmiştir. Kömür

korlarına damlayan yağların PAH miktarını arttırdığı söylenmiştir (Bostan, 2021). Yağlı et ısıtıldığında, yağlar dumanda PAH'lar üreten ve PAH'ın besinin yüzeyine yapışarak tutunmasını sağlayan hidroperoksit veya sikloheksen bileşiklerine ayrılmaktadır (Zhang vd., 2018). Yüksek Sıcaklıkta yiyecekte termal olarak ayrılan yağlar kimyasal değişim geçirerek PAH oluşumuna sebebiyet vermektedir (Lijinsky 1991, Bostan 2021). Gıdalarda ki PAH oranları çevresel faktörlere, bu etkilere maruz kalınma sürelerine ve yanma sıcaklığı ve dumanlanma sürelerine bağlıdır (Moret vd., 1997).

Ağır PAH bileşikleri, hafif PAH bileşiklerine göre çok daha kararlı yapılara ve toksik özelliklere sahiptirler (Wenzl vd., 2006). Diğer taraftan, hafif PAH bileşikleri ağır olan bileşiklere göre suda çok daha fazla çözünebilirler ve çok daha uçucudurlar. PAH'lar yağlarda (özellikle hayvansal yağlarda) çözünebilir (lipofilik) bileşiklerdir ve özellikle molekül kütleleri arttıkça, yağda çözünme özellikleri de artmaktadır (Wild ve Jones, 1994). Izgara ile pişirilmiş gıdalarda ve füme (tütsülenmiş) gıdalarda kanserojen PAH bileşiklerinin bulunduğu bir çok çalışma ile ortaya konmuştur (Chen ve Lin, 1997; Wu vd., 1997; Phillips, 1999; Mottier vd., 2000; Farhadian vd., 2010; Domingo ve Nadal, 2015; Haiba vd., 2019; Sahin vd., 2020). Mangal üzerinde ve özellikle de direk alevde pişirilen tüm ızgara etler, ateş üzerine damlayan yağların yanması sonucu yüksek düzeylerde PAH içeren alevlere maruz kalmakta (Cross ve Sinha, 2004; Agerstad ve Skog, 2005) ve ısı miktarı (dolayısı ile yüksek sıcaklıklarda) arttıkça da artan konsantrasyonlarda PAH bileşikleri oluşmaktadır. Oluşan bu PAH bileşikleri de alevden etlerin yüzeylerine tutunup, daha hidrofobik olan yağlı kısımlarda birirmektedir (Lawley vd., 2008; Chen ve Chen, 2005). Heterosiklik aminler (HCAs) ve PAH içeren gıdalara yönelik olarak dünyada ve Türkiye'de herhangi bir mevzuat bulunmamaktadır ancak Dünya Kanseri Araştırma Fonu/Amerikan Kanseri Araştırma Enstitüsü (WCRF/AICR) 2007 yılında bir rapor yayınlamış ve raporda beslenmeye yönelik olarak kırmızı et ve diğer işlenmiş et ürünlerindeki (füme, ızgara vb) tüketimine yönelik olarak limitler önermiş ancak HCA ve PAH'lar ile alakalı olarak herhangi bir tavsiyede bulunmamıştır (WCRF/AICR, 2010).

Sikorski'nin 2005 yılında yaptığı bir çalışmada ise duman oluşum sıcaklığının ve dumana maruz kalma sürelerinin etkisinden bahsedilmiş olup

dumanlanma sıcaklığının 300-400 °C'ye düşürülmesi bile PAH oluşumunu %90 azalttığı gösterilmiştir.

Bu çalışmada sazan ve kadife balıkları ile çalışılması nedeni ile literatür çalışmalarında da aynı balık türleri üzerinde yapılmış olan araştırmalar seçilmeye çalışılmıştır.

Sazan balıkları sıcak, durgun ve yavaş akan suları, kumlu ve çamurlu bitki örtüsü ile kaplı zeminleri tercih ederler. Ani sıcaklık farklarına da uyum sağlayabilirler (Muus vd., 1976; Siglar vd.,1958). Genç sazanlar küme oluşturmazlar. Derin olmayan kısımlarda tek başlarına dolaşmayı severler. Yaşlı sazanlar ise gruplar halinde gezerler. 30 metrenin altında ki derinliklerde sazana az rastlanır. Akşam ve sabah saatlerinde kıyılara, hatta bu kıyılarında sığ olan kısımlarına gelmeyi seven sazan balıkları nadiren derin yerlerde bulunurlar. Genellikle göç etmezler ve buldukları sularda hayatlarının tamamını geçirirler. Volga Nehri gibi yerlerde yaşayan popülasyonlar, nehir boyunca hareket ederler ve tatlı su ile karışan deniz suyuna yani deltalara gelirler. İlkbaharda üreme, sonbaharda kışlama göçü yaparlar. Kış aylarında suların derin yerlerinde geçirecek kış dinlenmesi yaparlar (Bagenal, 1978; Muus, 1975; Slastenenko, 1956). Sazanlar asıl olarak kıyı ve taban faunasıyla ve bitkisel besinlerle beslenirler. Diğer balıklar, su canlıları ve planktonlarla beslenirler. Akşam vaktinin girmesi ile balıklar hareketlenir ve besin ararlar (Muus, 1976; Çetinkaya, 1989).

Kadife balıkları sonbaharda çamurların altına girerler ve kış uykusuna yatarlar. Sürüler halinde dolaşırlar ve ilk bahara kadar çamurdaki kış uykusundan uyanmazlar. Çevre koşulları ve çevre şartlarına çok iyi uyum sağlarlar (Hoş, 2005).

Literatürde, çalışma amaçlarımıza uygun örnekleme alanı ve örnek türleri fazlaca yer almadığından, herkes tarafından kirlilik düzeyi bilinen Kocaeli İli'ne bağlı Gebze İlçesi'nde yapılmış olan çalışma sonuçları ile karşılaştırma yapmanın daha anlamlı olacağı düşünülmüştür. Gebze atmosferi trafik, sanayi ve Gebze kent atmosferine ilaveten Türkiye sanayisinin kalbi durumundaki tüm sanayileşmiş illerin (İstanbul, Kocaeli, Yalova) ve özellikle dünyaca kirlilik düzeyi bilenen Dilovası atmosferinin etkisinde kalmaktadır. Gebze atmosferinden kaynaklanan çökeltme akı sonuçlarının mangallı pikniklerden salınan PAH bileşiklerinin

atmosferik çökme akıları ile karşılaştırıldığında, mangallı piknik aktivitelerinin ne düzeylerde PAH salınımlarına neden oldukları önceki çalışmalarımızda (Bayramoğlu Karşı, 2017; Bayramoğlu Karşı vd., 2019) net olarak ortaya konulmuştur.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışma kapsamında yapılan örnekleme ve analiz yöntemleri bu paragrafta özetlenmiş, takip eden bölümlerde detayları verilmiştir. Piknik alanı ve gölette iki dönemde (ısınma sezonu ve yaz dönemi olmak üzere) örnekleme yapılmıştır. Birinci dönem örnekleme (yaz dönemi) 10.07.2019-12.07.2019 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Örnekleme döneminde piknik alanında koordinatları ile 25 noktadan yüzey toprak örnekleri, Gölcük Göleti'nin yine koordinatları önceden belirlenmiş noktalarından 50 kompozit su örnekleri (yüzeyden 0,5m derinlikten ve orta derinlikten alınan eşit miktarlardaki örnekler karıştırılıp, örnekleme sırasında analizler için gerekli miktarlarda kompozit örnekler ayrılmış ve kaplarına alınarak etiketlenmiştir) ve 50 yüzey sediman örnekleri toplanmıştır. Örnekleme sırasında kompozit su örneklerinin oşinografik parametreleri bir diğer örnekleme noktasına geçmeden, problar yardımı ile ölçülmüş ve koordinatları ile birlikte kaydedilmiştir. Örnekleme ikinci gününde gölete ağ atılmış ve son gününde ağ toplanarak proje için izin verilen sayıda balık örnekleri ayrılmış ve fazladan yakalanan balıklar tekrar gölete bırakılmıştır. Örnekleme tamamlanmasının ardından, referans çalışma alanlarından yüzey toprak, yüzey su, sediman ve balık örnekleme gerçekleştirilmiştir. Birinci örnekleme döneminde Kozyaka örnekleme, ikinci örnekleme döneminde de Sazlı Göl örnekleme yapılmamıştır.

Gölcük Göleti'nin buz tutması nedeni ile Ocak ve şubat aylarında örnekleme yapılamamış ancak mart ayı itibari ile buzların çözünmesiyle birlikte, ısınma sezonu örnekleme 13.03.2020 tarihinde başlamıştır. Bu örnekleme döneminde de yine piknik alanından, yaz döneminde örnekleme yapılan 25 noktadan yüzey toprak örnekleri toplanmıştır. Örnekleme ikinci gününde kalan gölet su ve sediman örnekleri ile balık örnekleri toplanmıştır. İkinci örnekleme döneminde Gököy Göleti'nden sadece balık örnekleri, Kozyaka Gölet'inden de yüzey toprak, yüzey su, sediman ve balık örnekleri toplanmıştır.

Nem tayinleri için düşük sıcaklıklarda kurutulmuş 3, 10, 16, 19 ve 24 numaralı örneklerden yaklaşık olarak 20'şer gr alınmış ve etüvde 105°C 'de 1 gece bekletildikten sonra desikatörde dengeye gelmesi beklenmiştir. Sabit tartıma gelinceye kadar işlem etüvde aynı sıcaklıkta 1 saat aralıklarla tekrar edilmiş ve son tartımlar belirlenmiştir. Yüzey toprak örneklerindeki nem oranı birinci

dönemde $1,65 \pm 1,14$; ikinci dönemde $1,00 \pm 1,13$ olarak belirlenmiş ve kuru ağırlık hesaplamalarında bu düzeltme faktörü kullanılmıştır. Örnekler daha önce etüvde düşük sıcaklıklarda (35 oC) bir gece bekletildiğinden dolayı %nem oranı düşük çıkmıştır.

Gölcük Göleti'nden koordinatları önceden belirlenmiş olan 50 noktadan kompozit su örneklemeleri yapılmıştır. Yüzey (0-0,5 m) ve orta derinliklerde (örnekleme bölgesine göre değişen derinliklerde: 1m, 2m, 3 m ve 4 m gibi) proje kapsamında ARITSAN Firmasına ürettirilen dikey su örnekleycisi ile örnekler alınıp karıştırılarak kompozit örnekler hazırlanmıştır. Kompozit su örnekleri hazırlanır hazırlanmaz örneklerin pH ve oşinografik parametreleri multi-problar (Orion 4 Star pH-Meter) yardımı ile bot üzerinde ölçülmüş, kaydedilmiş, sediman örneği de alındıktan sonra bir sonraki örnekleme noktasına geçilmiştir. Kompozit örneklerde pH, sıcaklık, ORP (oksidasyon-redaksiyon potansiyeli), iletkenlik, TDS (toplam çözünmüş katı madde), tuzluluk, çözünmüş oksijen ve % oksijen değerleri belirlenmiştir. Örnekleme sırasında 1,0 litrelik kompozit örnek iyon ve yağ tayinleri için cam kavanozları alınmış, 1,0 litrelik kompozit örnek de PAH tayinleri için polietilen örnek kaplarına alınmış ve etiketlenmişlerdir. Örnekler laboratuvara geldiği anda cam kavanozdan iyon analizleri için yaklaşık 50 mL örnek ayrılmış ve kalan örnekten 500 mL'si sülfürik asit ile asitlendirildikten sonra (pH <2,0) yağ analizleri için karanlıkta saklanmışlar ve örnek saklama süresinin kısıtlı olması nedeniyle diğer analizlerden önce örneklerde yağ tayinleri yapılmıştır. Gölet su örneklerinin iyon tayinleri Kompozit su örneklerinden 15 mL örnek 0,22 mikron gözenekli selüloz asetat filtrelerden süzölmüş, anyon ve katyon tayinleri için yüzey toprak örneklerinde kullanılan yöntemle analiz edilmişlerdir.

Gölet su örneklerinin PAH tayinleri su örneklerinin PAH ekstraksiyonları sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile yapılmıştır. 500 mL'lik kompozit su örneği üzerine 15 mL DCM eklenmiş ve 4 dakika boyunca çalkalanmıştır. Faz ayrımı için 10 dakika süre ile bekletilmiş ayırma hunisinin alt kısmında yer alan faz dönel buharlaştırıcı balonuna alınmıştır. Her örnekte bu işlem toplamda 3 defa tekrar edilmiş ve toplamda 45 mL ekstrakt elde edilmiştir. Toplanan ekstraktlar dönel buharlaştırıcıda 35 oC' de yaklaşık 3-4 mL kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Dönel buharlaştırıcı balonu 2 mL DCM ile yıkanarak konsantre edilen örneğe eklenmiş ve örnekler yüzey toprak örneklerinde olduğu şekilde temizleme kolonlarından geçirilmiş ve son hacimler 1,0 mL kalıncaya kadar yüksek saflıkta

azot gazı ile uçurulmuştur. Üzerine 50 µL DMF eklendikten sonra tüm DCM uçurulmuş (DMF azot gazı ile uçmamaktadır) üzerine 950 µL asetonitril eklenerek son hacim 1,0 mL' ye tamamlanmış ve HPLC-DAD sisteminde analize hazır hale getirilmiştir.

Gölcük Göleti ve referans örnekleme göl/göletlerinden toplanan balık örnekleri, balıklar henüz canlı durumda iken kafalarına sert cisimle vurularak öldürülmüş ve hemen neşter ile karınları yarılarak önce safraları enjektör yardımı ile alınarak koyu renk cam viallere alınmış, etiketlenmiş ve sıvı azot devarına konulmuştur. Daha sonra sırası ile safra (enjektörle çekilip kahverengi vialle alınmıştır), karaciğer, deri ve kas örnekleri alınmış, polietilen naylonlara ve arkasından da alüminyum folyolara sarılarak etiketlenmiş ve sıvı azot devarı içerisinde tutulmuşlardır. Laboratuvara getirilen örnekler analizlere kadar -80 oC' de tutulmuştur. Analizlere başlarken, önce buzdolabında +4 oC' de çözünmeleri beklenen ve daha sonra da oda sıcaklığına gelinceye kadar laminar flow temiz kabin içerisinde paketleri açılmadan bekletilen balık örneklerinin oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelen örneklerden neşterle toplam civa ve PAH tayinleri için örnekler ayrılmış ve yeniden naylon poşetlere alınmış, alüminyum folyolara sarılarak etiketlenmiş ve buzdolabında saklanmıştır.

Proje kapsamında değerlendirilmek üzere Etik Kurul'dan, referans alanlar düşünülemediğinden, toplam 10 balık için izin alınmıştır. Bu kısıtlı örnek sayısından dolayı az sayıda balık örneği çalışılmış ancak yapılabilecek maksimum düzeyde tekrar (replicate) örnekleri hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Gölcük Göleti'nde yaz döneminde 2 ve kış döneminde 2 Sazan balığı (Adi sazan veya Pullu sazan olarak isimlendirilmektedir. Latince ismi *Cyprinus carpio*) örnekleri toplanmıştır. Her iki örnekten de safra, kas, deri ve karaciğer örnekleri alınmış ve toplam civa (kas, deri ve karaciğer dokularında), PAH (yalnızca deri ve kas dokularında) tayinleri yapılmıştır.

Referans göletlerden; Gököy Göleti'nden (örnekler Sazan yetiştirme çiftliğinden sağlanmıştır.) Yaz sezonunda 2 sazan, ısınma sezonunda da 2 sazan örneği alınmıştır. Gölcük Göleti balıkları ile aynı cins balıklar örneklenmiştir. Kozyaka Göleti'nden 26.09.2020 tarihinde 2 adet, boyları 16,5-24 cm ve ağırlıkları 49,4 -171,3 gr aralığında değişen sazan balık örnekleri (adi sazan) olta yardımı ile toplanmıştır.

Dört mevsim harika doğasıyla yaz, kış, su sporları ve doğa yürüyüşlerinin yapılabildiği zengin bitki örtüsüne sahip, büyük küçük birçok göl ve göleti içinde barındıran, gökyüzüne kadar uzanan ormanlarıyla doğanın kalbi Bolu, turistler için vazgeçilemez bir durak ve dinlenme noktası özelliğindedir. Özellikle yoğun şehir trafiğinde büyük beton yığınlarının içinde, çocuğunu parka bile çıkaramayan büyük şehir hayatının temposundan yorulmuş olan insanların sıklıkla dinlenmek ve eğlenmek için tercih ettikleri bir cazibe merkezi niteliğindedir. Stratejik konumu nedeniyle de Ankara ve İstanbul arasında oluşu hafta sonu bile insanlar tarafından özellikle çocuklu aileler tarafından tercih edilme nedenleri arasındadır. Tüm bu sebeplerden ötürü örnekleme noktaları olarak en çok tercih edilen dinlenme duraklarından Gölcük, Gölköy, Kozyaka ve Aladağ Göleti (Sazlı Göl) seçilmiştir. Bu mangal ve dinlenme alanlarının özellikleri Örnekleme Alanları kısmında detaylı irdelenmiştir.

Kullanılan sodyum sülfat reaktifleri analitik dereceli veya daha yüksektir. Asetonitril, n-heksan, diklorometan, Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, MO, ABD) elde edilmiştir. On altı PAH bileşiği (Naftalin, Np, Asenaftil, Ane; Asenaften, Anp; Floren, Grip; Fenantren, Phe; Antrasen, An; Floranten, Flr; Piren, Py; Benz (a) antrasen, BaA; Krizen, Chr; Benzo (b) floranten, BbF; Benzo (k) floranten, BkF; Benzo (a) piren, BaP; Dibenz (a, h) antrasen, DahA; Benzo (g, h, i) perilen, BghiPi ve İndeno (1,2,3-cd) piren (IcdP) karışım standardı Dr. Ehrenstorfer, gmbh'den alınmıştır. Asetonitril PAH-mix-9, kalibrasyon standartlarını hazırlamak için uygun miktarları çözerek kullanılmıştır.

3.1 Örnekleme Alanları: Gölcük, Kozyaka, Gölköy ve Aladağ Göletleri

Gölcük Bolu şehir merkezinin 13 km güneyinde bulunan yapay bir set gölüdür. Gölün çevresi yaklaşık olarak 1300 m, gölün yüzeyi 4,5 hektar ve yüksekliği ise 1217 m'dir. Ailelerin sıklıkla tercih ettiği mangal ve dinlenme alanıdır. Gölcük Göletinin etrafında Çam, Kayın, Gürgen, Köknar ve değişik türlerde ağaçlar bulunmaktadır. Buradaki atmosfer dört mevsim boyunca yoğun şekilde ziyaretçileri çekmektedir. Gölün etrafında lokanta, kır lokantası, kafeterya, büfe, mescit, bungolov tipi konaklama tesisleri bulunmaktadır. Gölcük Göleti kıyısına kadar araçlar girememekte ve Tabiat Parkı girişinde yer alan otoparkta

park edilmektedirler. Göl ve etrafı ‘‘Tabiat Parkı’’ olarak Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından koruma altına alınmıştır. Gölçük Tabiat Parkı’nda piknik alanları ve yürüyüş parkurları gibi rekreasyonel potansiyele sahip alanlar bulunmaktadır. 1958 yılında, Gölçük mevki, Orman İçi Dinlenme Yeri olarak ayrılmış ve tescil edilmiştir.



Fotoğraf 3.1. Gölçük Tabiat Parkı



Fotoğraf 3.2. Kış mevsiminde Gölcük Tabiat Parkı



Şekil 3.1. Gököy Baraj Gölü

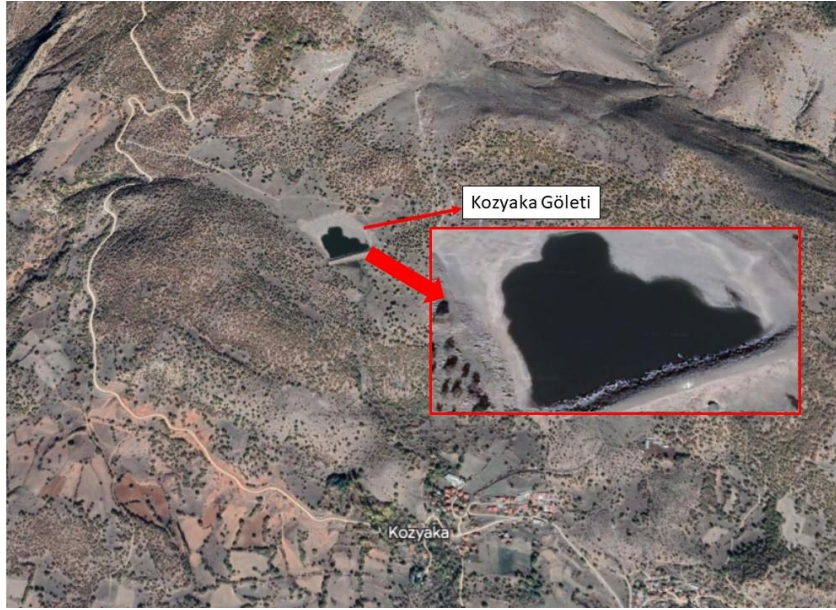
Gököy Barajı, Bolu'da, Büyüksu Çayı üzerinde, sulama ve taşkın kontrolü amacı ile 1965 - 1970 yılları arasında inşa edilmiş bir barajdır. Toprak gövde dolgu tipi olan barajın gövde hacmi 1.534.000 m³, akarsu yatağından yüksekliği 21,50 m, normal su kotunda göl hacmi 24,00 hm³, normal su kotunda göl alanı 1,31 km²'dir.

Yaz sıcağında şehire yakınlığı ve orman içi göl kenarı serinlik atmosferinden dolayı çok fazla ziyaret edilmekte ve yoğun trafik ve insansal baskılara maruz kalmaktadır.



Fotoğraf 3.3. Aladağ Göleti

Aladağ Göleti; Bolu'nun 30 km. güneyinde, Aladağ yaylaları ve İzcilik Kampı yanında yer almaktadır. Gölün alanı 8 hektar olup, göl çevresinde ve yaylalar arasında yürüyüş, mangallı piknik, su sporları ve olta balıkçılığı en çok tercih edilen rekreasyonel aktivitelerdir. Yine burası da Gököy Barajı gibi yoğun insansal baskı altındadır.



Fotoğraf 3.4. Kozyaka Göleti

Kozyaka Göleti; Bolu ilinin Seben ilçesindedir. Tez kapsamındaki diğer çalışma alanlarına göre insansal baskı altında kalmayan tek çalışma alanıdır. Gölet hayvanların sulanması ve yangın söndürme amaçlı olarak yapılmış bir set gölüdür.

3.2 Balık Örneklemeleri

Proje kapsamında değerlendirilmek üzere Etik Kurul'dan, referans alanlar düşünülmediğinden, toplam 10 balık için izin alınmıştı. Bu kısıtlı örnek sayısından dolayı az sayıda balık örneği çalışılmış ancak yapılabilecek maksimum düzeyde tekrar (replicate) örnekleri hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Gölcük Göleti'nde yaz döneminde 2 ve kış döneminde 2 Sazan balığı (Adi sazan veya Pullu sazan olarak isimlendirilmektedir. Latince ismi *Cyprinus carpio*) örnekleri toplanmıştır. Her iki örnekten de safra, kas, deri ve karaciğer örnekleri alınmış ve PAH (yalnızca deri ve kas dokularında) tayinleri yapılmıştır.

Referans göletlerden; Gököy Göleti'nden (örnekler Sazan yetiştirme çiftliğinden sağlanmıştır) yaz sezonunda 2 sazan, ısınma sezonunda da 2 sazan örneği alınmıştır. Gölcük Göleti balıkları ile aynı cins balıklar örneklenmiştir. Kozyaka Göleti'nden 26.09.2020 tarihinde 2 adet, boyları 16,5-24 cm ve ağırlıkları 49,4 - 171,3 gr aralığında değişen sazan balık örnekleri (adi sazan) olta yardımı ile toplanmıştır. Gölcük, Gököy ve Kozyaka Sazan balık örneklerinin tamamında kas, deri ve karaciğer örnekleri alınmıştır. Ancak balık sayılarının sınırlı, karaciğerlerinin de çok küçük olması nedeniyle karaciğerlerde PAH tayinleri yapılamamış, kas ve deri dokularında çok tekrarlı PAH tayinleri yapılmıştır.

Aladağ Göleti'nde sazan balığı bulunamadığından yalnızca kadife balıkları yakalanabilmiş ve bu yüzden Aladağ örnekleme alanı tez kapsamına dahil edilmemiştir.

Gölcük Göleti ve referans örnekleme göl/göletlerinden toplanan balık örnekleri, balıklar henüz canlı durumda iken kafalarına sert cisimle vurularak öldürülmüş ve hemen neşter ile karınları yarılarak önce safraları enjektör yardımı ile alınarak koyu renk cam viallere alınmış, etiketlenmiş ve sıvı azot devarına

konulmuştur. Daha sonra sırası ile safra (enjektörle çekilip kahverengi vialere alınmıştır), karaciğer, deri ve kas örnekleri alınmış, polietilen naylonlara ve arkasından da alüminyum folyolara sarılarak etiketlenmiş ve sıvı azot devarı içerisinde tutulmuşlardır. Laboratuvara getirilen örnekler analizlere kadar $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de tutulmuştur. Analizlere başlarken, önce buzdolabında $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de çözümleri beklenen ve daha sonra da oda sıcaklığına gelinceye kadar laminar flow temiz kabin içerisinde paketleri açılmadan bekletilen balık örneklerinin oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelen örneklerden neşterle toplam civa ve PAH tayinleri için örnekler ayrılmış ve yeniden naylon poşetlere alınmış, alüminyum folyolara sarılarak etiketlenmiş ve buzdolabında saklanmıştır. Ödenek yetersizliği nedeni ile balık safra örneklerinde PAH metabolitleri ölçümleri gerçekleştirilememiştir.

3.2.1 Balıkların Analize Hazırlanması

Gölcük, Kozyaka, Gököy (DSİ) ve Aladağ göletlerinden 2019-2020 yılları arasında yaz ve kış sezonu olmak üzere çalışmalar yapılmış, Milli Parklar görevli personelleri ile beraber tarafımızca balık numuneleri alınmıştır. Alabalık ve Kadife balıkları üzerinde çalışmalar yapılarak, bu balıkların deri ve kas dokularında biriken PAH miktarları belirlenmiştir.

Tutulan balıkların büyüklükleri uygun olanları incelenmek üzere seçilmiştir. Uygunluğu sağlamayan balıklar doğal yaşam alanlarına geri bırakılmıştır. Balık numuneleri tek tek tartılmış ve tek tek etiketlenerek işlem yapılmak üzere laboratuvara getirilmiştir.



Fotoğraf 3.5. Tutulan Balık'ta Boy Ölçümü



Fotoğraf 3.6. Tutulan balıkta tartım

Öncelikle tazyikli su altında iyice temizlenerek kan, çim, toprak, mukoza salgısı, pul vb. materyallerden ayrıştırılmıştır. Temizlenen balıklar daha sonra anüsten baş kısmına kadar kesilmiştir. Tüm iç organları hassasiyetle temizlenmiş ve böbrekleri çıkartılmıştır. Hiçbir iç organ parçasının kalmamasına özen gösterilmiş, numuneler hassas bir şekilde temizlenmiştir.

Daha sonra kas ve deri dokuları ayrıştırılmış ve 10'ar gramlık parçalar tartılarak karışım kaplarına alınmıştır.



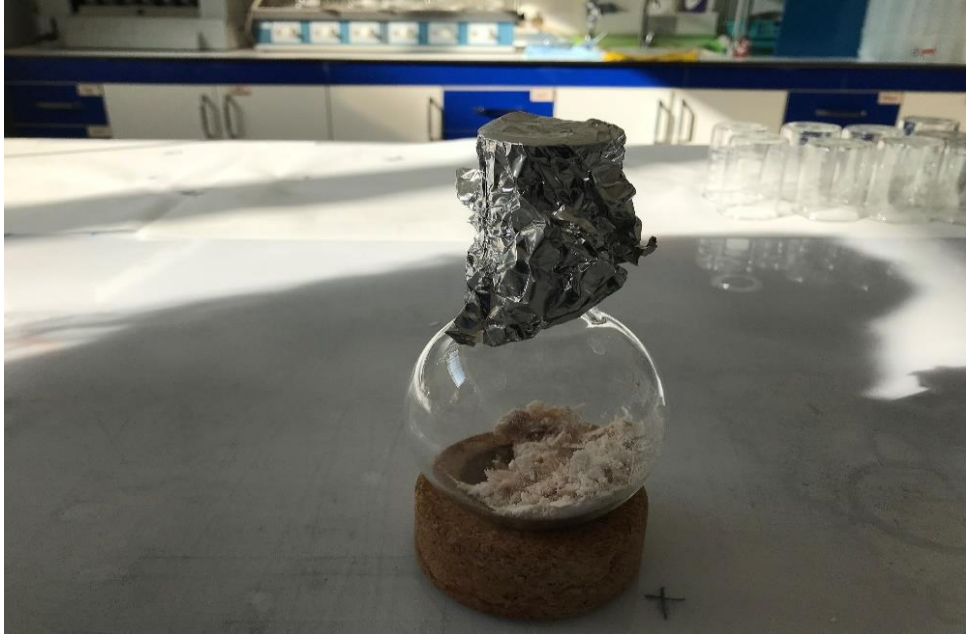
Fotoğraf 3.7. Balık kas doku örneği



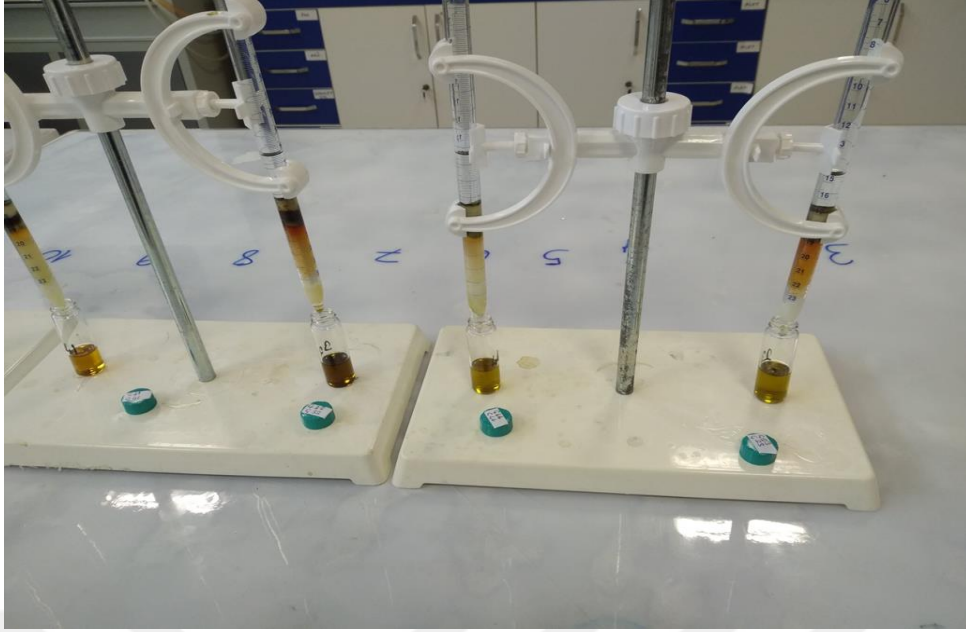
Fotoğraf 3.8. Balık deri doku örneği



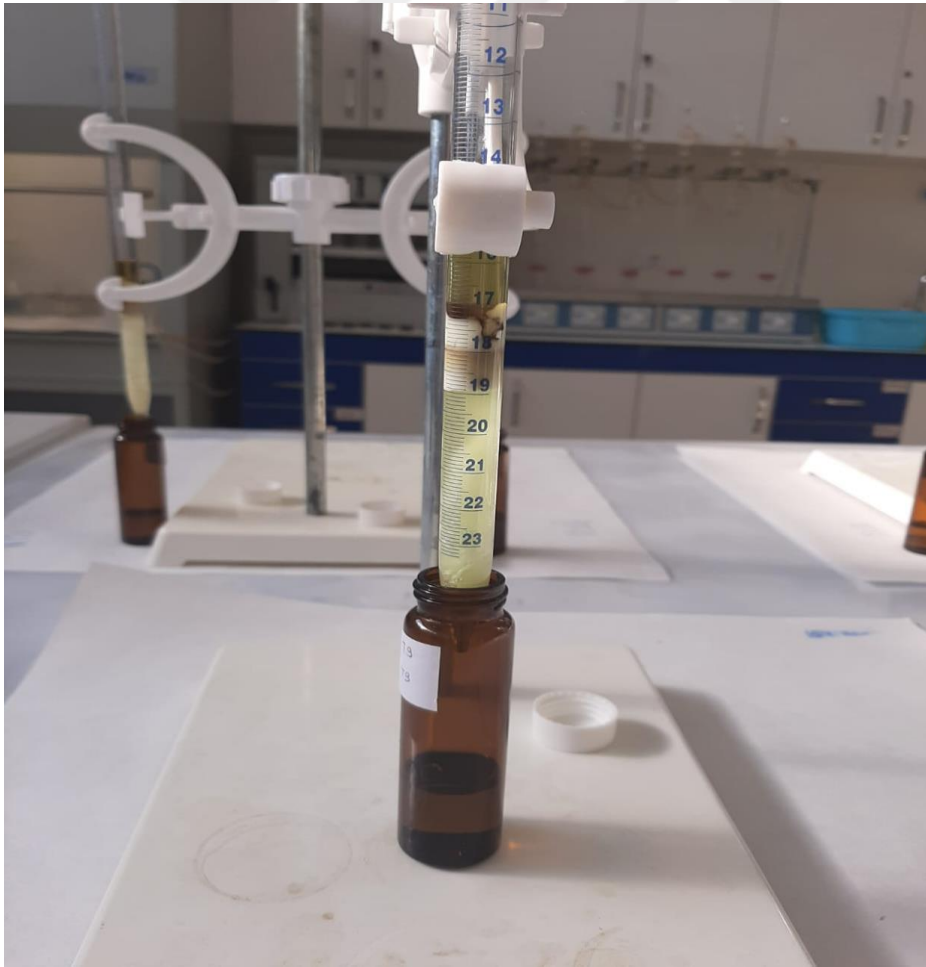
Fotoğraf 3.9. Balık doku örneklerinin homojenizasyonu



Fotoğraf 3.10. PAH analizi için hazırlanmış balık doku örneği



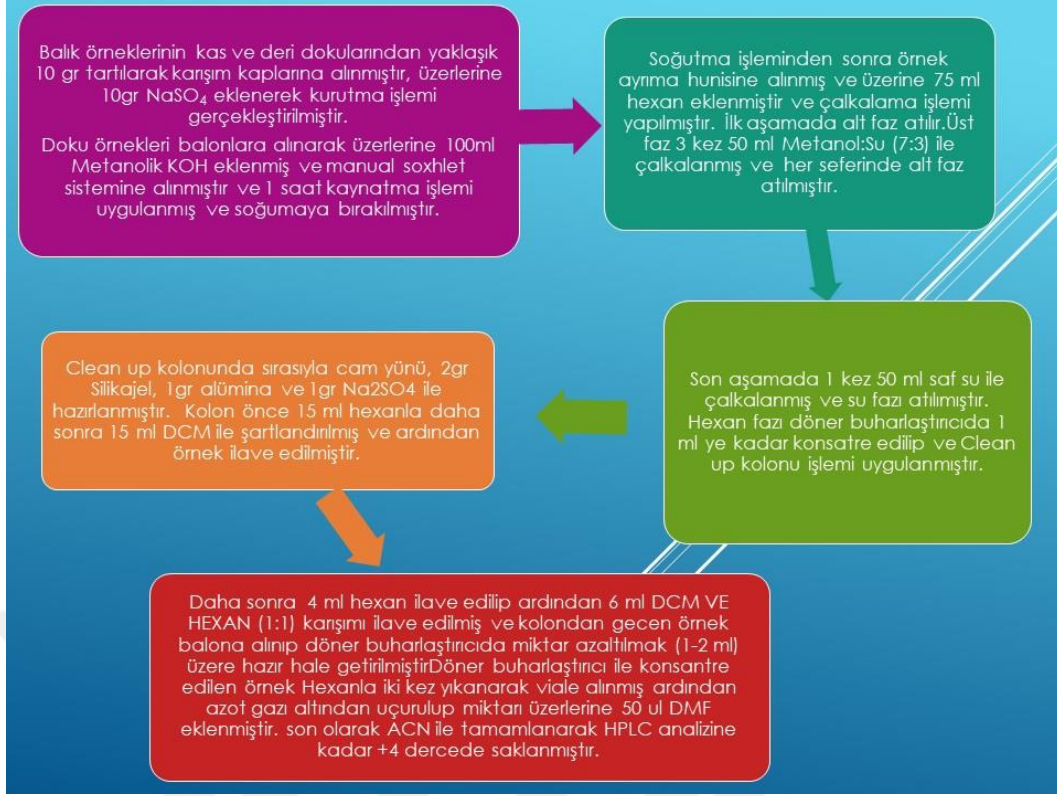
Fotoğraf 3.11. Balık doku örneklerinin ekstraksiyon sonrasında temizlenmesi (Cleanup)



Fotoğraf 3.12. Temizleme işlemi yapılan örneklerin viallere alınması



Fotoğraf 3.13. Örneklerde saponifikasyon işlemi



Şekil 3.2. Balık örneklerinin analizlere hazırlanması

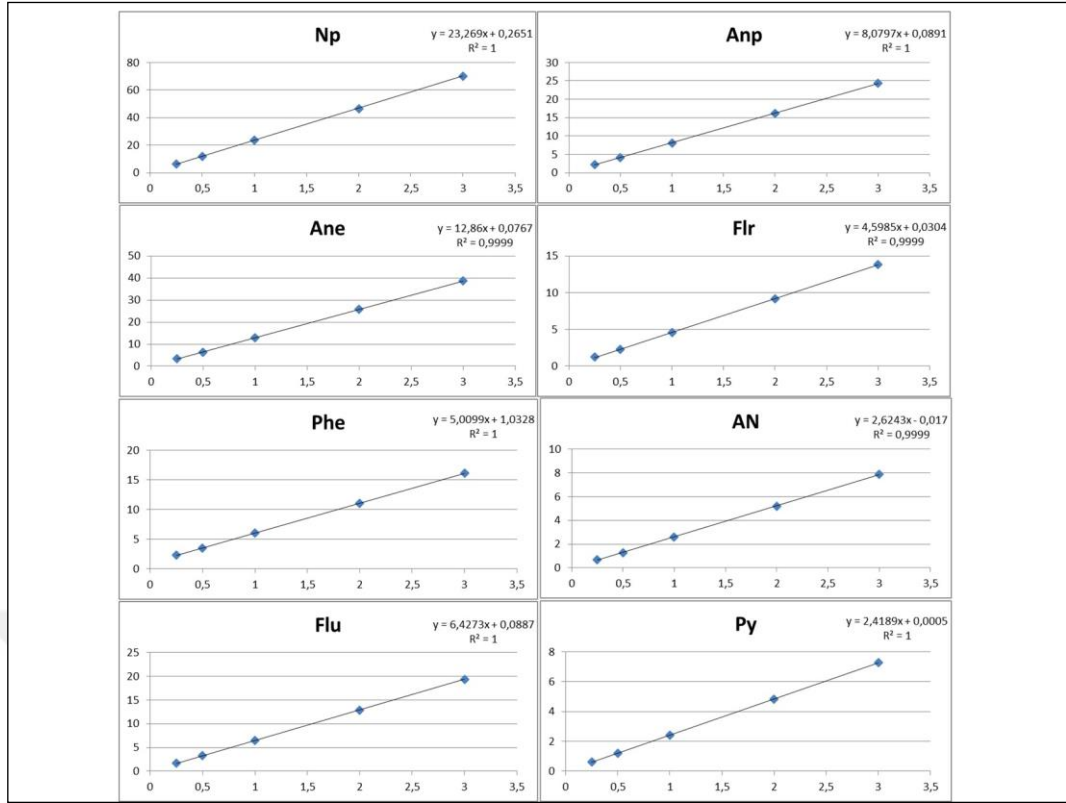
3.2.2 Kalite Kontrol

Bu raporda, istatistiksel hesaplamalar Statgraphics Centurion XV.II programı ile yapılmıştır. Ayrıca belirtilmediği sürece tüm istatistiksel işlemlerde %95 güven aralığı kullanılmıştır.

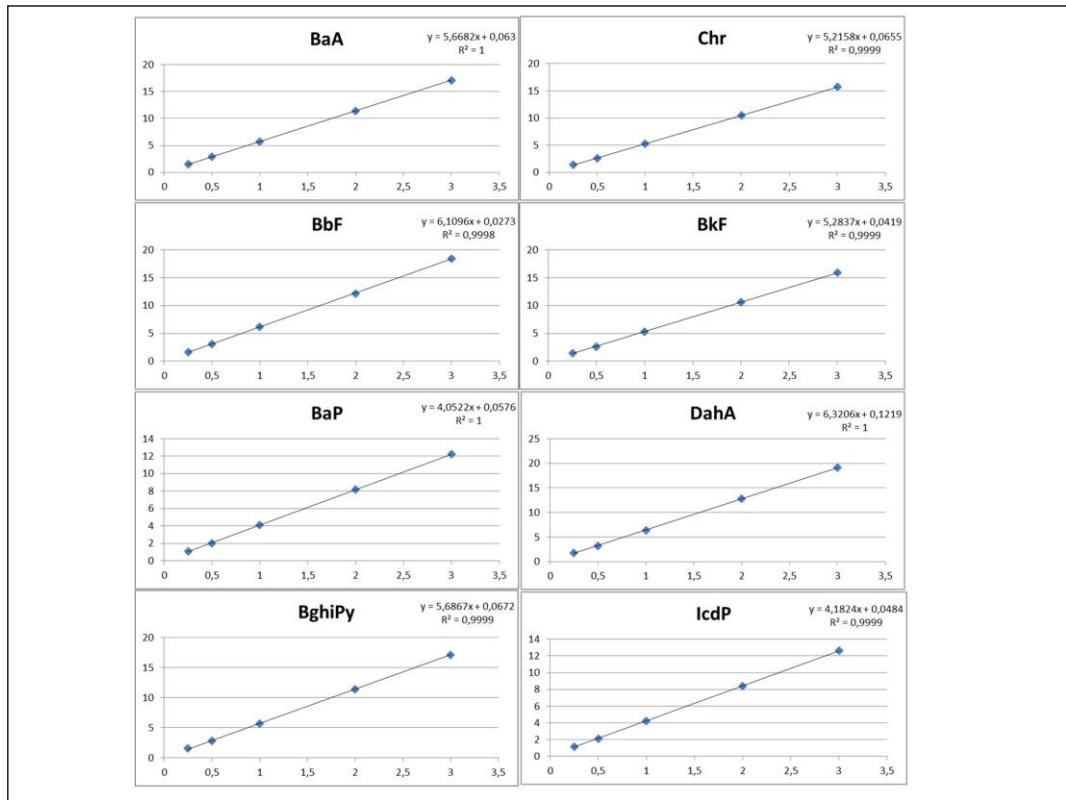
Örneklere PAH tayinleri yukarıdaki bölümlerde verilmişti. Bu bölümde genel olarak PAH tayinlerinde kullanılan kalibrasyon yöntemleri, metod tayin limitleri (MDL), geri kazanım değerleri ve kalite kontrol amaçlı yapılan çalışmalar verilecektir. Yüzeysel toprak, yüzeysel sediman, kompozit su örnekleri için eksternal (dış) kalibrasyonla HPLC-DAD (UV dedektörü), PM, balık ve toplam çökeltme örnekleri için ise standart ekleme yöntemi ile kalibre edilen HPLC-DAD-FLD (UV ve Floresans dedektörleri) sistemi kullanılmıştır. Eksternal ve standart ekleme kalibrasyonlarında PAH-Mix 9 (10 µg/mL, in Acetonitrile, Dr. Ehrenstorfer GmbH) 16 PAH bileşiği içeren standart kullanılmıştır. PAH'lar için

metot geri kazanımlarını belirleyebilmek için NIST SRM 1647f (Priority Pollutant PAHs in Acetonitrile, Gaithersburg, MD, ABD) kullanılmıştır.

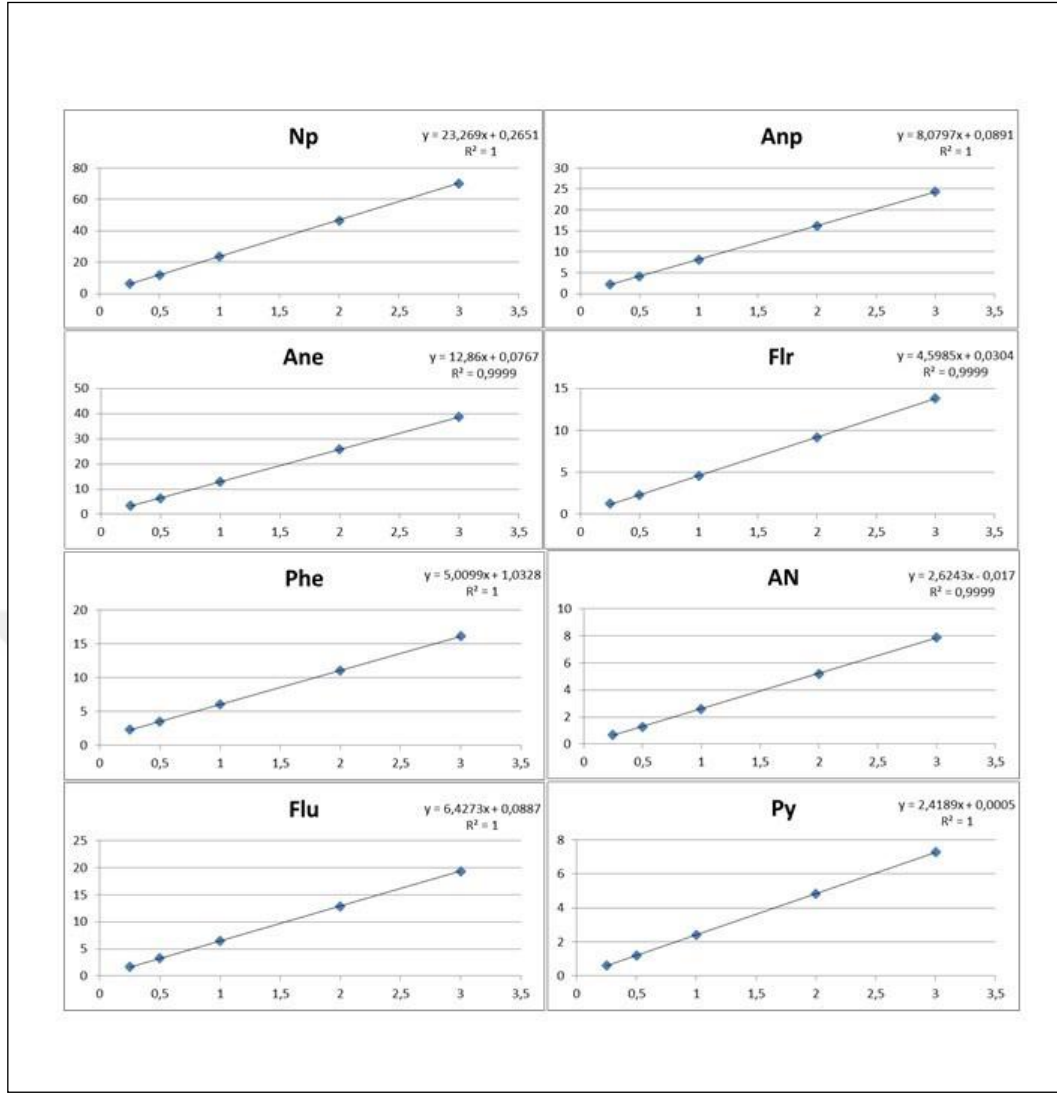
Sediman, yüzey toprak ve su örnekleri için eksternal kalibrasyon (asetonitril içerisinde hazırlanan kalibrasyon standartları ile) ve HPLC-DAD (UV) sistemi, atmosferik PM örnekleri, balık ve toplam çökeltme örnekleri için HPLC-FLD (Floresan detektör) ve DAD, standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Standart ekleme yönteminde ortak örnek matrisi hazırlayabilmek için analize hazır tüm örneklerden 250 µL örnekler alınmış ve vortekste karıştırıldıktan sonra üzerlerine standartlar eklenmiştir. External kalibrasyonda 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 ve 3,0 ppm kalibrasyon düzeyleri asetonitril içerisinde hazırlanırken; standart ekleme yönteminde numune matrisi üzerine 0,0, 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 ve 3,0 ppm olacak şekilde ara standarttan eklemeler yapılmıştır. PAH bileşiklerinin tayinlerinde kullanılan eksternal ve standart ekleme yöntemleri ile hazırlanan kalibrasyon grafikleri sırası ile aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Her iki kalibrasyon yönteminde de tüm bileşiklerin kalibrasyon eğrisine ait korelasyon katsayısı kareleri 0,99'dan büyük olarak bulunmuştur.



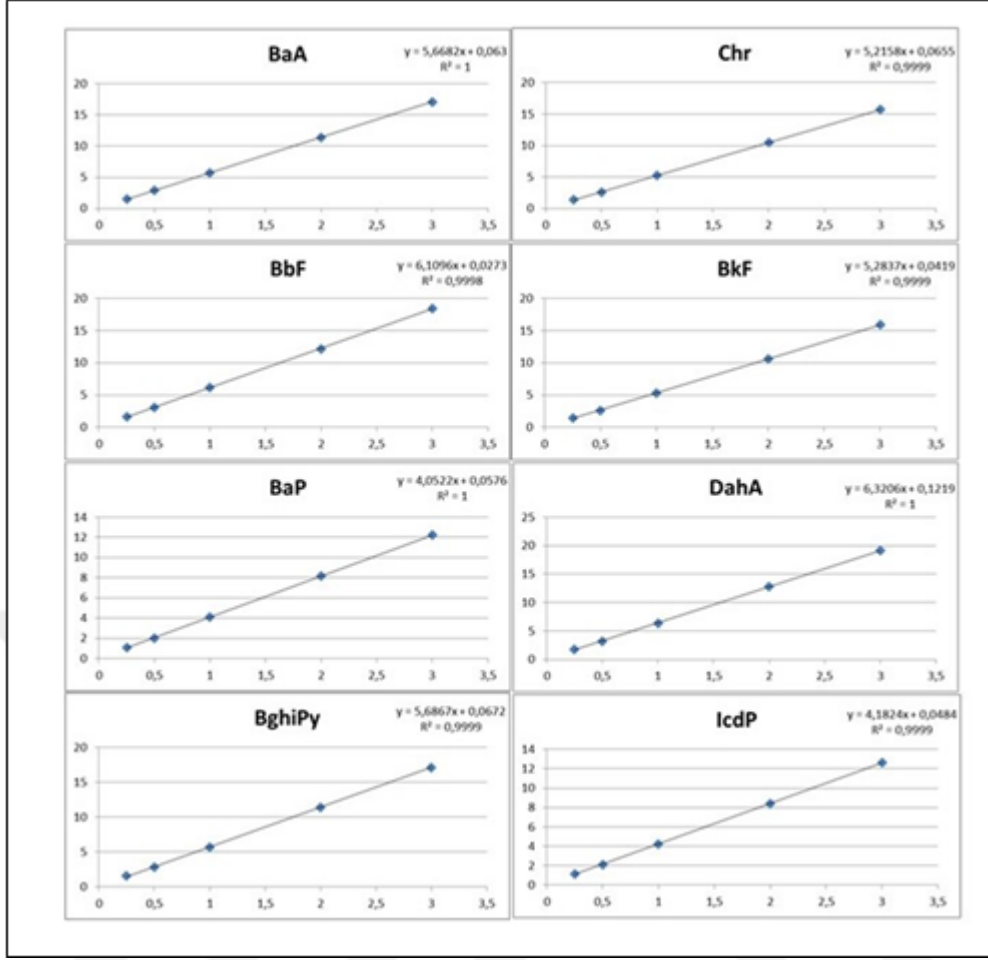
Şekil 3.3. PAH bileşiklerine ait eksternal kalibrasyon (asetonitril içerisinde) grafikleri



Şekil 3.3 (Devam)



Şekil 3.4. PAH bileşiklerine ait standart ekleme kalibrasyon grafikleri



Şekil 3.4 (Devam)

Metot geri kazanımının belirlenmesi için; hazırlanmış olan standart ekleme kalibrasyon denkleminde hesaplanan SRM 1647f sertifika ve ölçülen değerleri, % geri kazanımları, metot tayin (LOD) ve kantitasyon limitleri (LOQ) **Tablo 3.1**'de verilmiştir. Metot geri kazanım oranları literatürde kabul edilen %80 - %120 geri kazanım aralığına uygun olarak bulunmuştur. Bileşiklerden yalnızca antresen (AN) için bulunan geri kazanım oranı %123,2 ile bu sınırın dışında kalmıştır. Geri kazanım oranlarının kabul edilen aralıklarda bulunması nedeni ile, antresen sonucu dahil, örnek sonuçlarında geri kazanım düzeltmeleri yapılmamıştır ancak saha blank örneklerine karşı düzeltmeler yapılmıştır.

Yüzey toprak ve sediman örneklerinde bitkisel kalıntılardan kaynaklanan pozitif girişimlerin giderilmesi için, örneklerin analize hazırlanması aşamasında temizleme işleminden önce saponifikasyon işlemleri yapılmıştır. Örneklerde saponifikasyon işleminden kaynaklanabilecek PAH kayıplarının olup olmadığını takip etmek amacıyla yönelik olarak rastgele seçilen 18 adet toprak örneğine ve 20 adet sediman örneğine 10 ppm'lik surrogate standarttan (1-Fluoronaphthalene) 100 µL eklenmiş ve daha sonra temizleme işlemi ve takip eden örnek hazırlama basamakları uygulanmıştır. Analizler sonrasında surrogate standart geri kazanım değerleri topraklar için $80,5 \pm 22,1$, sedimanlar için de $80,5 \pm 25,5$ olarak bulunmuştur. Bu geri kazanım sonuçlarına göre saponifikasyon işleminin önemli düzeylerde PAH kaybına neden olmadıkları anlaşıldığından raporlanan sonuçlar üzerinde herhangi bir düzeltme yapılmamıştır.

Tablo 3.1. NIST SRM 1647f Metot geri kazanım oranları (%).

PAH Bileşikleri	SRM-1647f Sertifika (mg/L)	Analiz Sonuçları (mg/L)	Geri Kazanım (%)	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Np	19,71 ± 0,32	20,96	106,3	0,097	0,23
Anp	14,87 ± 0,22	16,86	113,4	0,106	0,25
Ane	20,59 ± 0,40	22,71	110,3	0,034	0,08
Flr	4,62 ± 0,08	5,01	108,4	0,028	0,064
Phe	3,56 ± 0,05	3,94	110,6	0,0027	0,0063
AN	0,88 ± 0,03	1,08	123,2	0,052	0,003
Flu	7,56 ± 0,14	8,84	116,9	0,0054	0,013
Py	8,44 ± 0,16	9,03	107	0,016	0,037
BaA	4,02 ± 0,07	4,3	107	0,0047	0,011
Chr	3,64 ± 0,07	3,89	106,9	0,018	0,041
BbF	4,12 ± 0,06	4,56	110,8	0,025	0,058
BkF	4,63 ± 0,08	5,37	115,9	0,0081	0,019
BaP	4,84 ± 0,10	4,56	94,3	0,001	0,0069
DahA	3,54 ± 0,09	3,61	102,1	0,042	0,098
BghiP	3,61 ± 0,10	3,53	97,8	0,047	0,11
IcdP	4,2 ± 0,08	4,59	109,2	0,0027	0,0063

PAH tayinlerinde surrogate standart 1-Fluoronaphthalene (CPA Chem Ltd, CAS: 321-38-0, 10 µg/mL, in Acetonitrile) kullanılmıştır. Kompozit su örneklerinin pH ve oşinografik parametreleri multi-problar (Orion 4 Star pH-Meter) ile ölçümü yapılmıştır.

3.2.3 Örneklerin Analizi

Analize hazırlanmış olan balık örneklerinin kas ve deri dokularından yaklaşık 10 gr tartılarak karışım kaplarına alınmıştır, üzerlerine 10gr sodyum sülfat (NaSO₄) eklenerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra doku örnekleri balon jodelere alınmıştır ve üzerlerine 100 ml Metanolik KOH eklenmiştir. Manual soxhlet sistemine alınmıştır ve 1 saat kaynatma işlemi uygulanıp soğumaya bırakılmıştır. Soğutma işleminden sonra örnek ayrımına hunisine alınmış ve üzerine 75 ml hexan eklenmiştir ve çalkalama işlemi yapılmıştır. Burada faz ayrımı meydana gelmiştir.

İlk aşamada alt faz atılmıştır. Üst faz 3 kez 50 ml (7:3) oranında ki Metanol: Su ile çalkalanmış ve her seferinde alt faz atılıp üst faz ile işlemler devam ettirilmiştir.

Son aşamada 1 kez 50 ml saf su ile çalkalanmış ve su fazı atılmıştır. Hexan fazı döner buharlaştırıcıda 1 ml ye kadar konsantre edilmiştir ve Clean up kolonu işlemi uygulanmıştır.

Clean up kolonunda sırasıyla cam yünü, 2gr Silikajel, 1gr alümina ve 1gr Na₂SO₄ ile hazırlanmıştır. Kolon önce 15 ml hexanla daha sonra 15 ml DCM ile şartlandırılmış ve ardından örnek ilave edilmiştir.

Daha sonra 4 ml hexan ilave edilip ardından 6 ml DCM VE HEXAN (1:1) karışımı ilave edilmiş ve kolondan geçen örnek balona alınıp döner buharlaştırıcıda miktar azaltılmak (1-2 ml) üzere hazır hale getirilmiştir.

Döner buharlaştırıcı ile konsantre edilen örnek Hexanla iki kez yıkanarak vialle alınmış ardından azot gazı altından uçurulup miktarı üzerlerine 50 ul DMF

eklenmiştir. Son olarak ACN ile 1 ml ye tamamlanarak HPLC analizine kadar +4 dercede saklanmıştır.

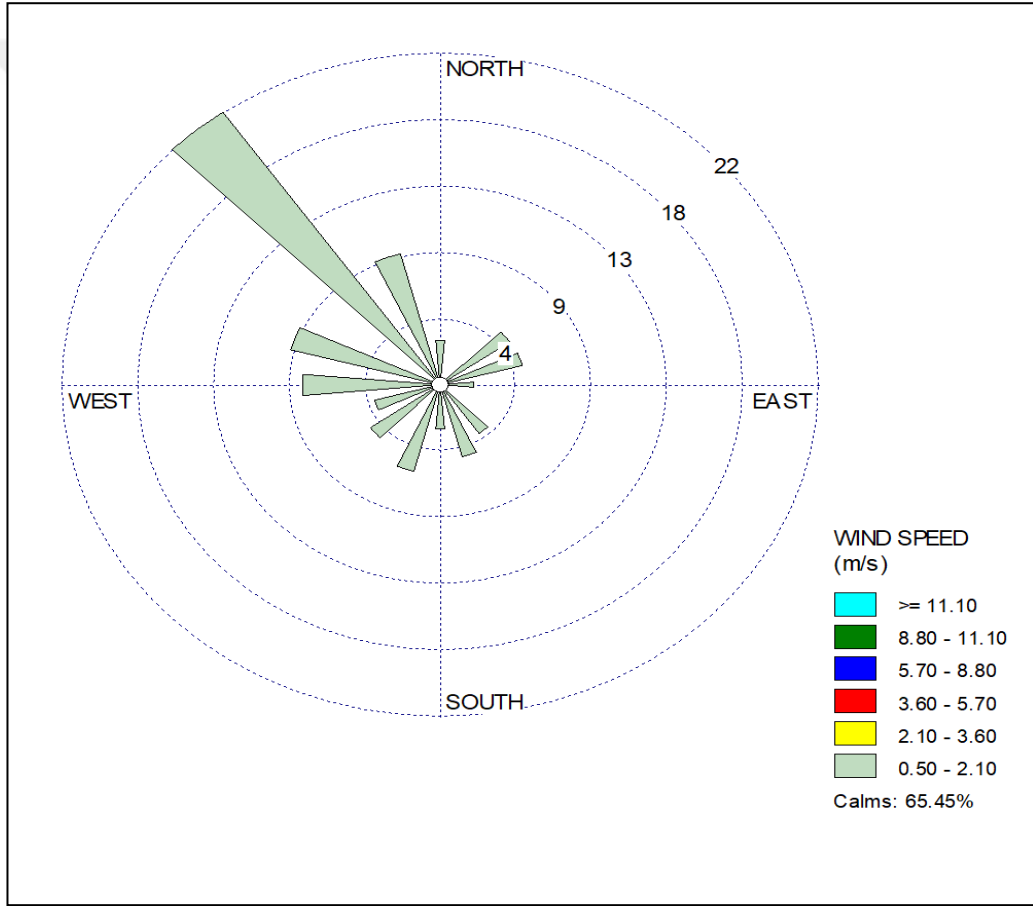
Son olarak hazırlanan örnekler HPLC Cihazı ile analiz edilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Gölcük Tabiat Parkı Meteorolojik Verileri

Örnekleme süresince Gölcük Tabiat Parkı'nda kurulu bulunan istasyonda meteorolojik veriler de toplanmıştır. Örnekleme alanda, örnekleme süresince ölçülmüş olan rüzgâr verilerinden elde edilen rüzgârgülü Şekil 4.1' de verilmiştir. Örnekleme süresince ölçülen sıcaklık verileri ve ortalama rüzgâr hız ve yönleri Tablo 4.1'de, aylık rüzgârgülleri de Şekil 4.2' de verilmiştir.

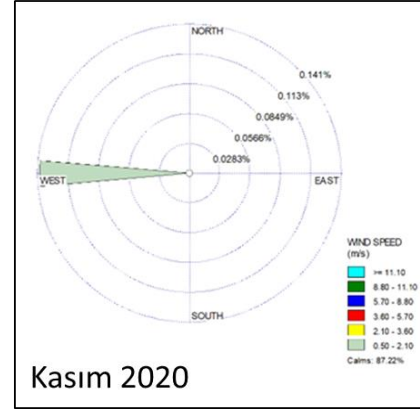
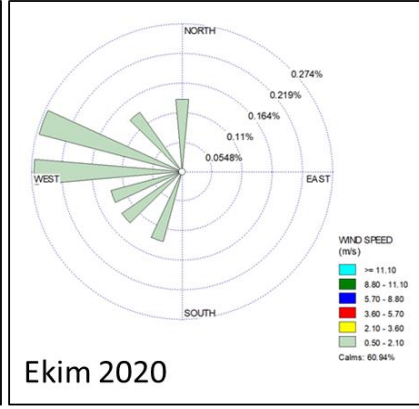
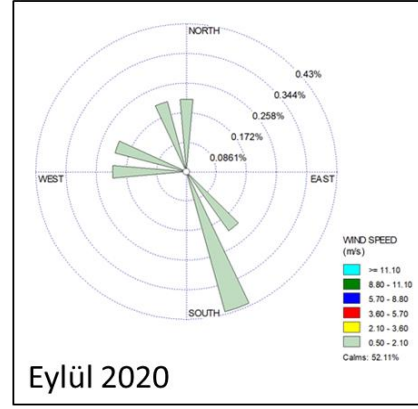
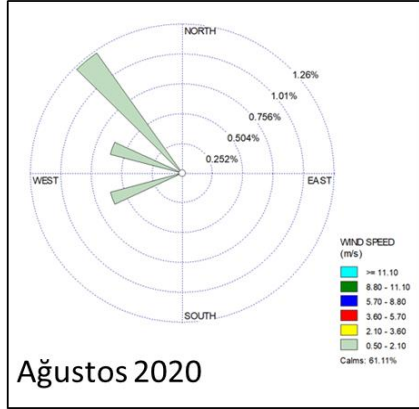
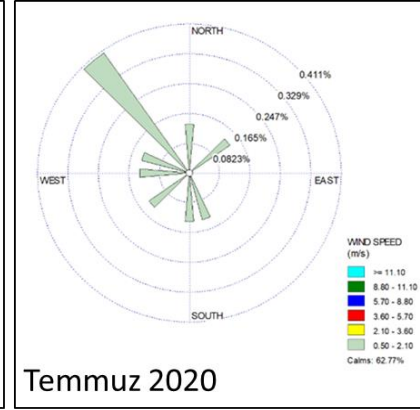
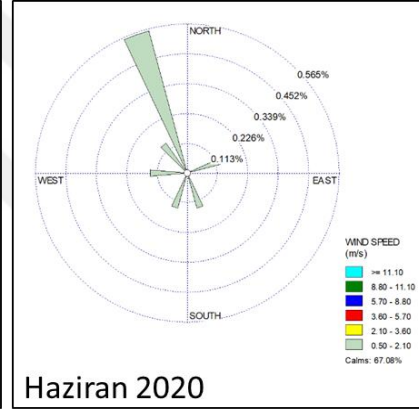
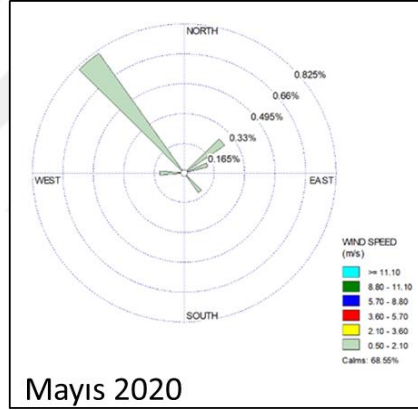
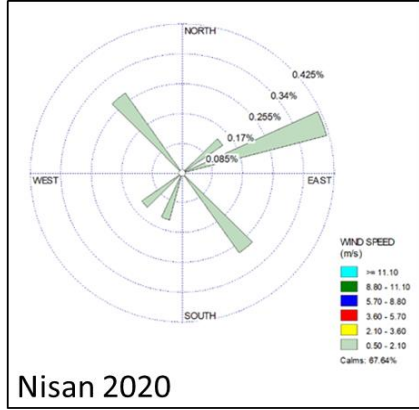


Şekil 4.1. Gölcük atmosferik örnekleme istasyonundan elde edilen 2020 yılı rüzgâr gülü

Tablo 4.1. Örnekleme dönemine ait aylık meteorolojik ortalama değerler

	Ortalama Sıcaklık (°C)	Minimum / Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Rüzgâr Hızı (km/sa)	Maksimum Rüzgâr Hızı (km / sa)	Rüzgârın En Çok Estiği Yön
Nisan 2020	6,67	1,29 / 12,5	0,69	1,25	KD
Mayıs 2020	11,8	2,98 / 22,0	0,73	2,2	KB
Haziran 2020	15	8,03 / 20,9	0,68	1,83	KKB
Temmuz 2020	18,2	13,5 / 21,3	0,56	0,8	KB
Ağustos 2020	19,4	16,3 / 22,7	0,57	0,87	KB
Eylül 2020	16,8	12,0 / 20,6	0,66	1,95	GGD
Ekim 2020	13	5,67 / 20,3	0,75	1,78	B
Kasım 2020	2,83	-1,95 / 6,67	0,33	1,5	B
Aralık 2020	3.33	-2.78 / 7,80	1,36	4,07	KB

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü üzere rüzgar hızı 0,5-2 m/s aralığında değişmekte, aylara göre de fazla değişim göstermemekte ve oldukça düşük seviyelerdedir. Park’ta çok kararlı, rüzgarsız bir atmosferin var olduğu görülmektedir. Bu durum, Park içerisinde daha kararlı bir havaya neden olmakta ve kaynaktan salınan (mangallı piknikler) kirleticiler ve özellikle karbon monoksit konsantrasyonu seyrelmeden ortamda kalmaktadır. Aylık rüzgargüllerinin de yıllık rüzgargülünden ciddi bir farklılık göstermediği ancak nadiren rüzgar yönünün değiştiği görülmektedir. Ancak park atmosferinde ölçülen rüzgâr hızları çok düşük olduğundan rüzgarın yön değiştirmesi kirletici dağılımını çok fazla etkileyememiştir. Düşük görülme durumlarından (frekans) dolayı rüzgargüllerinde görülmeyen ancak ısınma sezonunda görülen 1-2 günlük şiddetli fırtınalar dışında park atmosferi çoğunlukla durağan ve kararlıdır. Bu meteorolojik şartlar; mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan duman ve salınan kirleticilerin park ortamında birikmesine, kirleticilerin atmosferde yükselmediğinden veya rüzgar ile uzaklaştırılmadığından dolayı seyrelmeye maruz kalmadığı görülmektedir.



Şekil

4.2.

Gölcük

Tabiat

Parkı

aylık

rüzgar

gülleri

4.2 Balık Dokularında PAH Seviyeleri

Gölcük Göleti ve referans örnekleme alanlarından toplanan balıkların kas dokularında ölçülen ortalama toplam PAH düzeyleri hem kendi aralarında hem de literatür ile karşılaştırılmıştır (Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4).

Gölcük, Gölköy ve Kozyaka Sazan balık örneklerinin tamamında kas, deri ve karaciğer örnekleri alınmıştır. Ancak balık sayılarının sınırlı, karaciğerlerinin de çok küçük olması nedeniyle karaciğerlerde PAH tayinleri yapılamamış, kas ve deri dokularında çok tekrarlı PAH tayinleri yapılmıştır. Gölcük Tabiat Parkı içerisinde yer alan Gölcük Göleti'nden yakalanan balıkların kas ve derilerinde ölçülen PAH bileşikleri literatürde deniz ve nehir sularında yaşayan çeşitli türlerdeki balıkların dokularında ölçülen PAH'larla karşılaştırılmıştır (Tablo 4.2). Tablodan da görüleceği üzere, literatürde genel olarak balık dokusu olarak kas seçildiğinden çalışmamızdaki kas doku örneklerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırmalara dahil edilmiştir.

Tablo 4.2'de dünya genelinde yapılan bazı literatür çalışmaları taranmış ve PAH'ların etkilerinin farklı balık türleri üzerindeki sonuçları Gölcük Göleti'ndeki sazan balıkları ile karşılaştırılmıştır. Literatür taramaları mangallı piknik aktivitelerinin önemsenecek düzeylerde PAH salınımlarına neden oldukları, açığa çıkan PAH'ların balıkların kas dokularında birikim yaptığını göstermiştir. Gölcük Göleti adı sazan balık kaslarında ölçülen toplam PAH miktarları Basra Körfezi (Akhbarizadeh vd., 2019) ve Kuzey Adriyatik deniz balıklarının kaslarında ölçülen toplam PAH değerlerinden daha yüksek düzeylerde bulunmuştur. Ancak (Cheung vd., 2007) tarafından 3 farklı market balıklarına ait kas dokularında ölçülen toplam PAH miktarlarının Gölcük balık kas sonuçları ile benzer oldukları görülmüştür. Nijerya'nın Ogun ve Eyele Nehir'lerinden ve Brezilya'nın Paranagua Körfezi'nde toplanan balıkların kaslarında ölçülen toplam PAH düzeyleri Gölcük balık kas dokularına göre neredeyse 1000 kat daha büyük düzeylerde bulunmuştur. Bu yüksek konsantrasyonların, Ogun ve Eyele Nehir'lerinin endüstriyel kaynaklardan etkilenmelerinden kaynaklandığı rapor edilmiştir (Adewale vd.,2022). Paranagua Körfezi balıklarında yüksek toplam PAH sonuçlarına ise liman işletmesinin neden olduğu rapor edilmiştir (Froehner vd., (2018)). Güney Çin Denizi'nden toplanan 21 farklı balık türüne ait kas

dokularında ölçülen toplam PAH değerleri 199 – 606 ng/g aralığında bulunmuş ve çalışma sonuçlarımızdan 1-5 kat arasında daha yüksek seviyelerde raporlanmıştır. Balık örneklemelerinin yapıldığı yerin petrol ve gaz aktivitelerinin yoğun olduğu bir alan olması bu sonuçlara neden olmuştur (Yu vd., 2019).

Tablo 4.3’ de Gölcük çalışma alanına benzer göllerden toplanan balıkların kas dokularındaki bireysel PAH bileşikleri karşılaştırılmıştır. Gölcük balık örneklerinin kas dokularında kış örnekleme dönemi sonuçlarına göre ortalama olarak 1,7 kat daha yüksek toplam PAH ölçülmüştür. Yine Gölcük yaz dönemi örneklerindeki toplam PAH ortalama değerleri Poyang (Zhao vd., 2014), Darbandikhan Baraj Gölü (Rasheed, 2023) sonuçlarından daha düşük olarak belirlenmiştir. Özellikle Darbandikhan Gölü’nde kontrolsüz ve yoğun şekilde, eski bakımsız bot ve teknelerle balıkçılık yapılmasının yüksek PAH sonuçlarına neden olduğu belirtilmiştir (Rasheed, 2023). Gölcük ortalama toplam PAH değerleri Atlas Cove Jetty (Nijerya)’de ölçülen değerlerden 10-15 kat daha düşük düzeyde gözlemlenmiştir. Nijerya’da çalışılan alanın bir petrol depolama ve dağıtım merkezi olduğu belirtilmiş ve bu nedenle özellikle petrojenik PAH konsantrasyonlarının yüksek olduğu raporlanmıştır (Olayinka vd., 2019). Gölcük balık örneklerinin kas dokularında yaz döneminde ölçülen ortalama PAH değerlerinin Chaohu Gölü’n deki balıklarda ölçülen ortalama toplam PAH sonuçları ile karşılaştırılabilir olduğu ancak Gölcük kış örnekleme dönemindeki sonuçların aynı göl için raporlanan sonuçlardan 1,6 (Qin vd., 2021) ve 2,9 (Qin vd., 2020) kat daha düşük seviyede olduğu görülmüştür.

Gölcük Tabiat Parkı ve referans göller olarak seçilmiş olan Gököy Barajı ve Kozyaka Göleti için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları incelenerek mangal kaynaklı PAH’ların Gölcük Göleti balıklarında daha yüksek seviyelerde olup olmadığı araştırılmıştır. Dört mevsim yoğun ziyaretçi akınına uğrayan Gölcük Göleti PAH’lar dışında da ciddi bir kirlenmeye maruz kalmaktadır. Dinlenmeye ve eğlenmeye gelen konuklar tarafından yoğun bir biçimde yapılan mangallar gölet suyuna ve hava kalitesi üzerinde çok fazla kirlenmeye neden olmaktadır. Kalıcı organik kirlenmelerden olan PAH’ların mangal ortamı ile çevreye verdiği etkileri grubumuzca yapılmış olan bir önceki çalışma ile ortaya çıkarılmıştı (Bayramoğlu Karşı, 2017; Bayramoğlu Karşı vd., 2019). Mangallı

pikniklerin gölet üzerine ve göl içindeki canlı yaşam üzerine etkileri önceki araştırmalarımızda açıkça ortaya konulmuştur.

Gölcük balık kas dokularında yaz dönemi için ölçülen toplam PAH konsantrasyonlarının referans örnekleme alanı olan Gököy Barajı balık doku örneklerinde ölçülen değerlerden yaklaşık 1,14 kat daha düşük ölçölmüştür. Gölcük örneklerinde daha düşük toplam PAH gözlemlenmesinin ana nedenini Gököy Barajı'nın çok yüksek oranda kontrolsüz ziyaretçi ve trafik akınına maruz kalmasından ve Bolu Şehir atmosferinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Gölcük Tabiat Parkı'nda özellikle motorlu taşıtların emisyonları gölete kadar ulaşmamaktadır. Ancak, Gölcük gölet balık kas örneklerine ait kış örnekleme sonuçları referans örnekleme alanı olan Gököy Barajı ve Kozyaka Göleti balıklarına ait sonuçlardan sırası ile 3,2 ve 1,6 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu gözlem ile mangallı piknik emisyonlarından atmosfere salınan PAH'ların göleti ve dolayısı ile gölette yaşayan balıkları da etkilediğini göstermiştir.

Tablo 4.2. Farklı coğrafyalardaki farklı balık türleri üzerindeki PAH miktarının Gölcük Göleti balıkları ile karşılaştırılması

BALIK TÜRÜ	DENİZ/NEHİR	DOKU	∑PAHs	KONSANTRASYON	REFERANS
Lahoz balığı	Basra Körfezi (Batı Asya)	Kas	∑PAHs	4,65 ng/g	Akhbarizadeh vd., (2019)
21 farklı tür deniz balığı	Güney Çin Denizi	Kas	∑PAHs	199-606 ng/g	Yu vd., (2019)
3 farklı balık türü	Market balığı	Kas	∑PAHs	9,1 - 118 ng/g	Cheung vd., (2007)
Dil balığı	Kuzey Adriatik Denizi	Kas	∑PAHs	6,7 - 32 ng/g	Frapiccini vd., (2018)
8 farklı balık türü	Paranagua Körfezi, Brezilya	Kas	∑PAHs	26,52 – 2055,00 µg/g	Froehner vd., (2018)
Yayın balığı	Ogun Nehri, Nijerya	Kas	∑PAHs	40,39 ± 24,47µg/g	Adewale vd., (2022)
Sarotherodon melanotheron	Ogun Nehri Nijerya	Kas	∑PAHs	72,84 ± 31,02µg/g	Adewale vd., (2022)
Yayın balığı	Eleyele Nehri, Nijerya	Kas	∑PAHs	76,69 ± 42,72µg/g	Adewale vd., (2022)
Sarotherodon melanotheron	Eleyele Nehri, Nijerya	Kas	∑PAHs	59,22 ± 26,97µg/g	Adewale vd., (2022)
Adi Sazan	Gölcük/yaz	Kas	∑PAHs	116,5 ± 195,0 ng/g	Bu çalışma, (2023)
Adi Sazan	Gölcük/kış	Kas	∑PAHs	69,4 ± 52,3 ng/g	Bu çalışma, (2023)

Tablo 4.3. Gölcük Göleti balık kas dokularında ölçülen toplam PAH'ların referans göller ve literatür ile karşılaştırılması

BALIK TÜRÜ	YER	DOKU	∑PAHs, ng/g	REFERANS
İri Baş Sazan (<i>Aristichthys nobilis</i>)	Poyang Gölü, Güney Çin	Kas	132	Zhao vd., 2014
Gümüş Sazan (<i>Hypophthalmichthys</i>)	Poyang Gölü	Kas	89,6	
Mezopotamya yayın balığı (<i>Silurus Triostegus</i>)	Darbandikhan barajı, Kuzey Irak	Kas	187 (Yaz) 127 (Kış)	Rasheed, 2023
Afrika Orak balığı (<i>Drepane africana</i>) ve Kızıl Deniz Balığı (<i>Pomadasys Jubelina</i>)	Atlas cove Jetty, Nijerya (Petrol depolama ve dağıtım)	Kas	11,89-71,06 µg/g	Olayinka vd., 2019
Sazan, Kocabaş sazan (<i>Cyprinus carpio</i> and <i>Aristichthys nobilis</i>)	Chaohu Gölü, Çin	Kas	114	Qin vd., 2021
İri Baş sazan (<i>Aristichthys nobilis</i>)	Chaohu Gölü, Çin	Kas	200 ng/g	Qin vd., 2020
Adi Sazan (<i>Cyprinus carpio</i>)	Gölcük Göleti	Kas	116,5 ± 195,0 (Yaz) 69,4 ± 52,3 (Kış)	Bu çalışma
Adi Sazan (<i>Cyprinus carpio</i>)	Gölköy Göleti	Kas	133,3 ± 214,7 (Yaz) 21,9 ± 6,63 (Kış)	Bu çalışma

Adi Sazan (<i>Cyprinus carpio</i>)	Kozyaka Göleti	Kas	43,5 ± 17,2	Bu çalışma
--------------------------------------	----------------	-----	-------------	------------

Tablo 4.4. Gölcük, Gölköy, Kozyaka Göleti'ndeki balıkların kas ve deri dokularındaki PAH miktarları

PAH'lar	Gölcük Deri		Gölcük Kas		Gölköy Deri		Gölköy Kas		Kozyaka Deri	Kozyaka Kas
	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Güz	Güz
Np	9,43 ± 4,67	13,5 ± 17,8	8,40 ± 7,31	11,0 ± 4,37	3,68 ± 2,69	11,2 ± 9,74	12,5 ± 7,12	5,56 ± 2,72	20,0 ± 26,8	6,66 ± 2,87
Anp	7,81 ± 7,40	5,30 ± 5,10	88,4 ± 190,0	3,15 ± 4,63	3,54 ± 1,12	6,00 ± 5,50	107,5 ± 211,5	0,70 ± 0,75	41,0 ± 48,8	3,58 ± 3,44
Ane	5,14 ± 4,39	35,8 ± 48,0	10,7 ± 17,7	48,3 ± 45,5	4,18 ± 1,47	8,19 ± 7,54	7,11 ± 1,66	5,82 ± 2,72	52,6 ± 57,5	18,1 ± 17,9
Flr	5,77 ± 3,38	23,5 ± 20,4	7,27 ± 2,73	4,81 ± 3,20	2,21 ± 1,74	9,82 ± 5,32	4,35 ± 2,51	8,22 ± 5,94	10,2 ± 7,46	8,60 ± 6,72
Phe	0,10 ± 0,12	0,057 ± 0,067	0,12 ± 0,14	0,039 ± 0,032	0,021 ± 0,023	0,21 ± 0,35	0,011 ± 0,0055	0,026 ± 0,039	1,06 ± 2,34	0,24 ± 0,36
An	0,0071 ± ,0019	0,85 ± 0,91	0,013 ± 0,017	0,31 ± 0,35	0,036 ± 0,019	0,82 ± 1,43	0,034 ± 0,015	0,046 ± 0,032	5,20 ± 8,18	0,68 ± 1,25
Flu	0,043 ± 0,037	0,47 ± 0,46	0,14 ± 0,13	0,081 ± 0,047	0,13 ± 0,094	0,33 ± 0,41	0,12 ± 0,078	0,13 ± 0,16	1,96 ± 3,86	0,13 ± 0,17
Py	0,19 ± 0,084	2,79 ± 2,20	0,65 ± 1,20	0,82 ± 0,57	0,36 ± 0,090	2,91 ± 4,77	0,91 ± 0,51	0,85 ± 0,88	29,3 ± 31,6	4,82 ± 10,6
BaA	0,15 ± 0,16	0,16 ± 0,16	0,037 ± 0,024	0,064 ± 0,040	0,030 ± 0,0070	0,055 ± 0,014	0,044 ± 0,014	0,019 ± 0,013	7,31 ± 12,2	0,029 ± 0,019
Chr	0,27 ± 0,17	0,98 ± 1,23	0,11 ± 0,027	0,20 ± 0,092	0,11 ± 0,016	0,55 ± 0,88	0,16 ± 0,095	0,043 ± 0,031	30,9 ± 63,9	0,15 ± 0,090
BbF	0,015 ± ,0078	0,11 ± 0,16	0,015 ± 0,012	0,038 ± 0,020	0,0010 ± 0,0020	0,036 ± 0,015	0,022 ± 0,014	0,013 ± 0,0045	0,178 ± 0,13	0,017 ± 0,013
BkF	0,072 ± 0,065	0,027 ± 0,030	0,060 ± 0,035	0,010 ± 0,0039	0,016 ± 0,016	0,046 ± 0,065	0,020 ± 0,026	0,010 ± 0,0047	0,28 ± 0,39	0,010 ± 0,0051
BaP	0,066 ± 0,055	0,11 ± 0,10	0,11 ± 0,10	0,036 ± 0,021	0,019 ± 0,0027	0,063 ± 0,063	0,029 ± 0,0054	0,010 ± ,0069	0,25 ± 0,18	0,027 ± 0,023
DahA	0,49 ± 0,41	0,95 ± 1,15	0,24 ± 0,097	0,23 ± 0,055	0,25 ± 0,096	0,30 ± 0,20	0,22 ± 0,13	0,26 ± 0,24	1,24 ± 0,68	0,18 ± 0,14
BghiP	0,18 ± 0,074	0,67 ± 0,86	0,11 ± 0,048	0,15 ± 0,077	0,10 ± 0,052	0,14 ± 0,086	0,15 ± 0,095	0,097 ± 0,083	0,69 ± 0,35	0,096 ± 0,073
IcdP	0,14 ± 0,048	1,08 ± 1,74	0,074 ± 0,049	0,21 ± 0,14	0,12 ± 0,019	0,19 ± 0,15	0,12 ± 0,085	0,088 ± 0,059	0,70 ± 0,20	0,17 ± 0,10
Σ(16 PAH)	29,8 ± 14,5	86,3 ± 96,0	116,5 ± 195,0	69,4 ± 52,3	14,8 ± 3,77	40,8 ± 14,6	133,3 ± 214,7	21,9 ± 6,63	203,0 ± 113,6	43,5 ± 17,2

Tablo 4.4’de Gölcük Göleti balıklarının kas ve deri örneklerinde ölçülen bireysel PAH bileşiklerinin ortalamalarının referans gölet balık sonuçları ile karşılaştırılmaları verilmiştir.

Tablo 4.4’ e göre, balıkların deri dokusundaki ortalama toplam PAH konsantrasyonları kış örnekleme döneminde, yaz dönemi örneklerine göre yaklaşık olarak 3 kat daha yüksek seviyede bulunmuştur. Anp ve Phe konsantrasyonları kış döneminde 1,5 ve 1,8 kat düşmüş olsa da Np, Ane ve Flr bileşiklerinde sırası ile 1,4, 7,0 ve 4 kat artış gözlemlenmiştir. Yaz örnekleri balık deri dokularında Np, Anp, An ve Flr konsantrasyonları 5 ng/gr’dan büyük değerlerde ölçülmüş, Phe ve IcdP arasındaki tüm bileşiklerin konsantrasyonları 0,5 ng/gr’dan daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Fakat, kış örnekleme döneminde, yaz dönemine göre deri dokularındaki AN, Flu, Py, Chr, BbF, BaP, DahA, BghiP ve IcdP sırası ile 85, 10, 15, 3,6, 10, 1,7, 2, 3,7 ve 7,7 kat artmıştır. Phe 1,8 kat, BkF’ de 2 kat düşmüş şekilde bulunmuş, BaA’nin ise yaz-kış dönemlerinde değişim göstermediği görülmüştür.

Gölcük balık kas doku sonuçları incelendiğinde (Tablo 4.4), Np, Py, DahA BghiP konsantrasyonları istatistiksel olarak yaz ve kış dönemlerinde aynı seviyelerde bulunmuşlardır. Ancak, yaz döneminde kış dönemine göre Ane 4,5 kat, AN 24 kat, BaA 2 kat ve IcdP’ de 2,8 kat, BaA, Chr ve BbF 2 kat daha düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. Yaz örnekleme dönemindeki kas örneklerinde kış örneklerine göre yüksek konsantrasyonlarda belirlenen bileşikler; Anp (28 kat), Flr (1,5 kat), Phe (3 kat), Flu (1,7 kat), BkF (6 kat) ve BaP (3 kat) bileşiklerinden oluşmuştur. Ortalama toplam PAH konsantrasyonları ise yaz örneklerin de kışa göre 1,7 kat daha yüksek seviyelerde bulunmuştur.

Gölcük balık doku örnekleri (deri ve kas) toplam PAH’lar açısından değerlendirildiğinde PAH’ların balıkların literatürle uyumlu şekilde, deri dokusundan çok kas dokusunda birikim yaptıkları gözlemlenmiştir. Kas doku sonuçlarındaki yüksek standart sapma dikkate alındığında, kas dokusunda PAH’ların örnekler arasında homojen dağılmadığını göstermiştir.

4.2.1 Gölcük ve Referans Çalışma Alanlarının Karşılaştırılması

Gölcük deri ve kas ortalama toplam PAH konsantrasyonları, referans göllerde yakalanan balık dokuları ile karşılaştırılarak mangallı piknik aktivitelerinden atmosfere salınan PAH'ların önemli olup olmadıkları araştırılmıştır. Tablo 4.4'de verilen ortalama toplam PAH sonuçları incelendiğinde; Gölcük balıklarının deri dokularında belirlenen ortalama PAH değerlerinin hem yaz, hem de kış örneklerinde, referans göl olan Gököy balık deri örneklerinden 2 kat daha yüksek seviyede bulunmuştur. Kozyaka balık deri örneklerinde çok daha yüksek toplam PAH tayin edilmiştir ancak metod ve material bölümünde bahsedildiği üzere Kozyaka balık deri doku örnek sonuçları kirlenme nedeni ile değerlendirilmeye alınmamıştır.

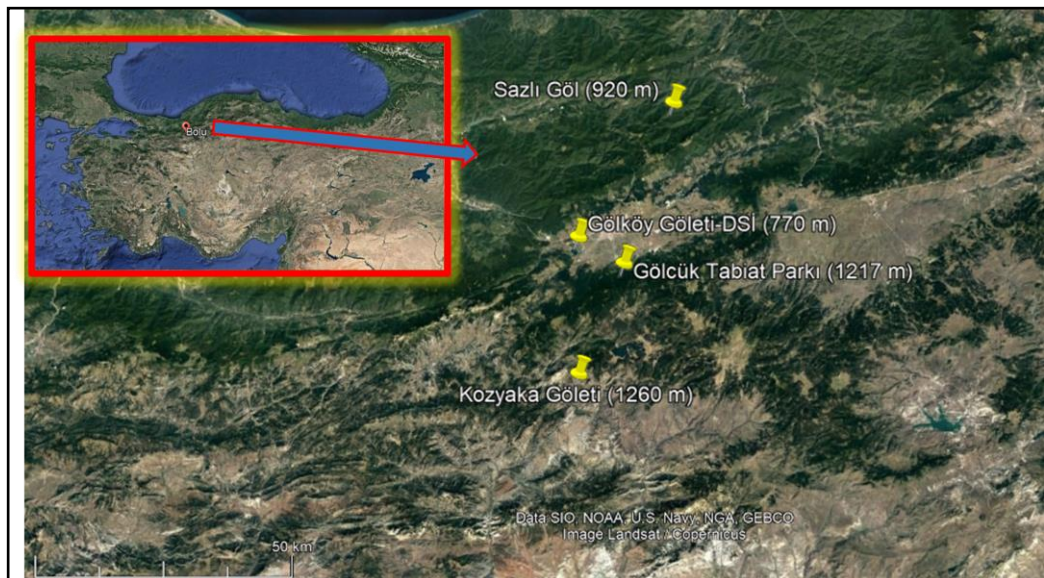
Gölcük göleti balık kas dokularındaki ortalama PAH değerlerinde, literatür karşılaştırmaları kısmında bahsedildiği üzere referans göl olan Gököy balık kas dokularında Gölcük balıklarına göre 1,15 kat daha yüksek toplam PAH gözlemlenmiştir. Ancak kış döneminde Gölcük balık kas dokularında Gököy balık kas dokularına oranla 2 kat daha yüksek toplam PAH gözlemlenmiştir. Kozyaka referans bölgesi ile karşılaştırıldığında, Gölcük balık kas dokularında belirlenen ortalama toplam PAH konsantrasyonlarının yaz ve kış dönemlerinde 2,7 kat ve 1,6 kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

Referans göl balık doku örnek sonuçlarından da görüleceği üzere mangallı piknik aktivitelerinin Gölcük gölet su kalitesini olumsuz yönde etkilediği ve bu etkinin referans göllere göre kıyaslandığında, içerisinde yaşayan balıklarda bile açıkça görülebileceği ortaya konmuştur.

Balık dokularında mevsimsel değişimler özetlendiğinde, Gölcük balık örneklerinin hem deri hem de kas dokularında ortalama konsantrasyonlar olarak kış sezonunda daha yüksek bireysel ve toplam PAH seviyelerine rastlanmıştır. Benzer mevsimsel değişim Gököy örneklerinde de gözlemlenmiştir ancak yukarıda bahsedildiği üzere Anp ve Ane bileşiklerine ait ortalama değerlerde, SRM geri kazanımları kabul edilebilir sınırlar içerisinde olsa da, analitik bir hatanın olabileceği düşünülmüştür. İki örnekleme arasındaki sürenin biyobirikimi

göstermeye yetmeyecek kadar kısa olduğu düşünülmüştü ancak çalışma sonucunda bunun doğru olmadığı görülmüştür. Tablo 4.4’de verilen bireysel PAH ortalama değerlerine bakıldığında Anp ve Ane bileşiklerinin ortalama toplam PAH konsantrasyonlarında önemli rol oynadıkları görülmektedir. Bu iki bileşik sonuçlarında görülen yüksek değerler dikkate alınmadığında, Gölcük Göleti balıklarının diğer referans alanlara ait balık örneklerinden daha fazla toplam PAH içerdikleri görülebilmektedir. Gököy balık örnekleri dikkate alındığında, Bolu kent atmosferinden etkilenmesine rağmen daha düşük PAH içermektedir. Bu durum da Gölcük Tabiat Parkı’ ndaki PAH kirliliğinin ciddiyetini göstermektedir. Atmosferik toplam çökeltme örneklerinde ölçülen PAH akıları da dikkate alındığında bu durum daha net olarak anlaşılmaktadır (Bayramoğlu Karşı vd., 2019).

Gölcük Göleti balık örneklerinin deri ve kas dokularında ölçülen ortalama PAH seviyeleri mangallı piknik aktivitelerinin çok önemli düzeylerde PAH salınımı yapan kaynaklar olduğunu göstermiştir. Mangallı pikniklerde PAH bileşikleri daha çok mangal kömürlerinden ve üzerine damlayan yağların (fat) tam yanmaması işleminden kaynaklanmaktadır. Mangal aktivitelerinin Tabiat Parkı’na olası etkisini netleştirebilmek adına benzer özelliklere sahip ancak çok daha az mangal yapılan veya yapılmadığı düşünülen referans çalışma alanları seçilmiş ve sonuçları yukarıda detaylıca çalışılmıştır. Gölcük Göleti ve seçilen diğer referans göletler çalışma hakkında bilgi vermesi açısından Şekil 4.3’ te verilmiştir.

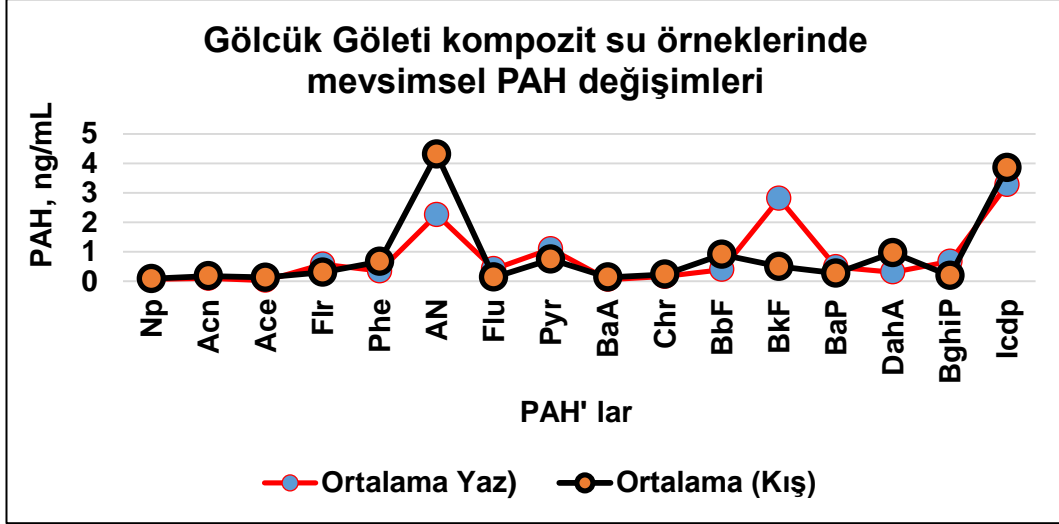


Şekil 4.3. Referans Çalışma ve Örnekleme Alanları

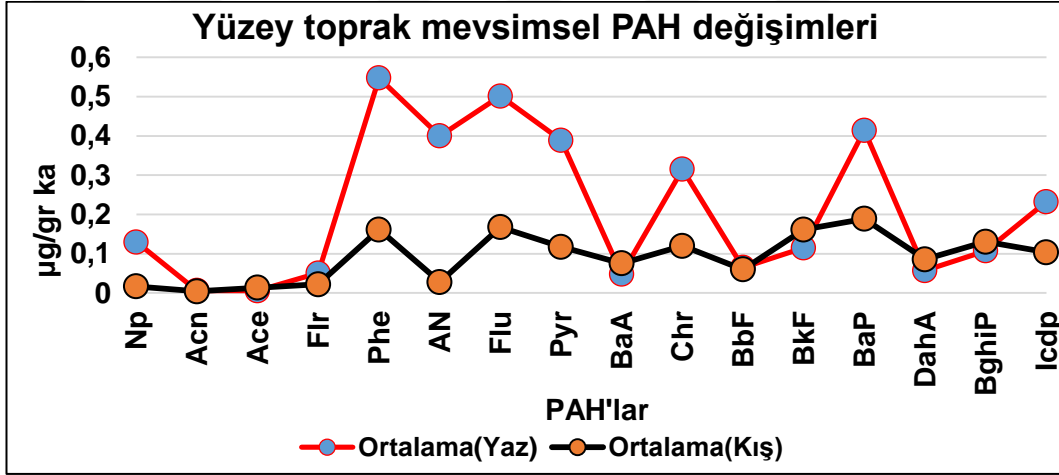
4.2.2 Gölcük Göleti Yüzeysel Su ve Sedimanlarındaki PAH Seviyelerinin Balıklardaki PAH'larla İlişkisi

Balık örneklerinde PAH düzeyleri araştırılırken içinde yaşadıkları göl suyu ve dip çamurlarının da (sediman) PAH düzeylerinin belirlenmesi gereklidir. Bu nedenle göl su örnekleri ve sedimanlarında ölçülen PAH düzeyleri de bu bölümde dikkate alınmıştır.

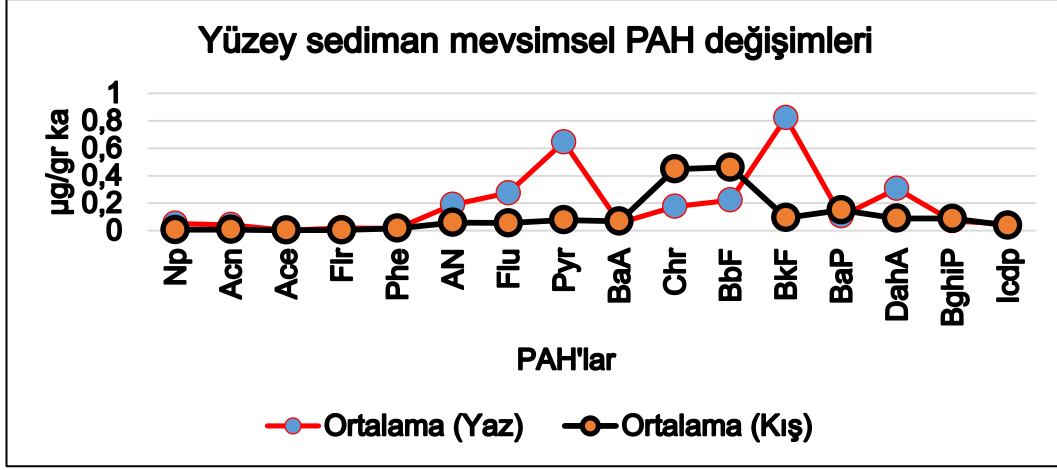
Gölcük Göleti kompozit su örneklerinde BkF ve An dışında kalan tüm PAH bileşikleri her iki mevsimde de benzer düzeylerde çıkmışlardır. Kış örneklerinde antresen (An) 2 kat yüksek değerlerde bulunurken, BkF' de tam tersine kış örneklerinde yaklaşık 5 kat daha düşük değerlerde ölçülmüştür (Şekil 4.4). PAH bileşikleri genelde gruplar olarak çevrede bulduklarından ve kaynaklardan da gruplar şeklinde salındıklarından tek başına bir veya sadece 2 bileşiğin farklı değişim göstermiş olmasını analitik kaynaklı olarak değerlendirmek daha doğru olacaktır. Sonuç olarak su örneklerinde bireysel PAH bileşiklerinin seviyeleri dikkate alındığında önemli bir mevsimsel değişim görülmemektedir ancak, toplam PAH ortalamalarına göre yaz döneminde yaklaşık 2 kat daha yüksek ortalama değer görülmüştür. Bu artışın nedeni de yaz döneminde An ve BkF bileşiklerinde görülen yüksek seviyeden kaynaklanmaktadır. Dolayısı ile bireysel PAH bileşiklerinde olduğu gibi mevsimsel toplam PAH değişimleri de yalnızca 1-2 bileşik kaynaklı olduğundan önemsiz kabul edilebilir.



Şekil 4.4. Gölcük Göleti kompozit su örneklerinde PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimi



Şekil 4.5. Gölcük Tabiat Parkı piknik alanı yüzey toprak örneklerinde mevsimsel PAH değişimleri



Şekil 4.6. Gölcük Tabiat Parkı Gölcük Göleti yüzeysel sediman örneklerinde mevsimsel PAH değişimleri

Gölcük Göleti'nde PAH birikimine neden olan tek kaynak atmosferik çökeltme değildir. Piknik yapılan alanlardan yağışlı havalardaki kontrolsüz akışlarda bir o kadar önemlidir. Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6 incelendiğinde görülecektir ki, kompozit su örneklerinde PAH bileşikleri ng/mL (veya ng/gr, suyun yoğunluğu 1 gr/mL kabul edildiğinde) düzeyindedir ve balık dokularında ölçülen konsantrasyonlarla birimsel olarak aynı fakat rakamsal olarak daha düşük seviyelerdedir. Ancak yüzey toprak ve yüzey sediman örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerinin 1000 kat daha büyük skalada, µg/gr düzeylerinde olduğu görülmektedir. Gölette yaşayan balıklar hem gölet suyu ve hem de sedimanla etkileşim içinde olduğundan, balıkların dokularında gözlemlenen PAH'ların kaynakları da ortaya çıkmış olmaktadır. Şekil 4.5 ve 4.6'dan da görüleceği üzere yaz dönemlerinde her iki ortamda da daha yüksek PAH konsantrasyonlarına rastlanılmaktadır. Yaz dönemindeki artış kış dönemine göre yüzey toprak örneklerinde daha belirgindir. Bunun nedeni, kış örneklemelerinde yerler karla kaplı olduğundan, karlar eridikçe yüzeye çöken PAH'ların kontrolsüz akışlarla gölete taşınmasından kaynaklanmaktadır.

Gölcük Göleti balık örneklerinin deri ve kas dokularında, gölet sedimanında ve yüzey toprak örneklerinde ölçülen PAH seviyeleri mangallı piknik aktivitelerinin çok önemli düzeylerde PAH salınımı yapan kaynaklar olduğunu göstermiştir.

4.3 PAH Diagnostik (Tanılayıcı) Oranları

Bir kaynaktaki PAH emisyon profilleri o kaynaktaki PAH üretim işlemine bağlıdır (Manoli vd., 2004). Odun yanması gibi düşük sıcaklıklardaki işlemlerde daha çok düşük molekül ağırlıklı PAH bileşikleri oluşurken, taşıt motorlarında olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda yakıt yakan işlemlerde daha yüksek molekül ağırlıklardaki PAH bileşikleri oluşurlar (Mostert vd., 2010). Bu çalışmada bilinen en önemli PAH kaynağı mangallarda yakılan mangal kömürü ve beraberinde yakılan odunlardır. Dolayısı ile, literatürde belirtildiği üzere Gölcük Tabiat Parkı'nda daha düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşiklerinin çok daha yüksek seviyelerde gözlemlenmesi gereklidir. Çalışma sonuçlarımız da bu eğilimi tamamen doğrulamıştır. Tabiat Parkı atmosferi, yüzey toprakları, göl yüzey suyu ve yüzey sedimanları ve hatta gölde yaşayan balıkların dokularında düşük molekül ağırlığındaki PAH bileşikleri çok daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bunun nedeni de yukarıda bahsedildiği üzere mangalda ızgara işlemlerinin odun yanması gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşen işlemler olmasıdır.

Balık dokularında ölçülen PAH bileşiklerinin kaynak türlerini belirlemek üzere literatürde kullanılan tanılayıcı (diagnostic) oranlar kullanılmıştır. Bu şekilde balık dokularında ölçülen PAH bileşiklerinin gerçekten düşük sıcaklıklarda PAH salınımı yapan kaynaklardan mı yoksa trafik emisyonu benzeri kaynaklardan mı geldikleri incelenmiştir.

Katsoyiannis vd. (2007) tarafından BaP/BghiP oranı trafik ve trafik dışı kaynakları ayırmak üzere kullanılmıştır. Çalışmaya göre, bu oran 0,6 değerinden küçük ise PAH'lar trafik kaynaklı olmayan emisyonlardan kaynaklanıyor, 0,6 değerinden yüksek ise de trafik kaynaklı emisyonlardan kaynaklanıyor şeklinde belirlenmiştir. Bu tanılama oranı çalışmadaki balık deri ve kas dokularındaki PAH bileşiklerine uygulandığında; Gölcük balık deri ve kaslarındaki BaP/BghiP oranları deri dokularında yaz sezonu için 0,367, kış sezonu için de 0,164 olarak hesaplanmıştır. Gölcük balıkları kas dokularında ise bu değerler; yaz için 1,00 ve kış için de 0,091 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlara göre Gölcük Tabiat Parkı'ndaki

balıkların kesinlikle trafik kaynaklı olmayan emisyonlardan yani mangallı piknik aktiviteleri sonucu park atmosferine salınan PAH'lardan etkilendikleri açığa çıkmaktadır. BaP/BghiP oranları referans alan olan Gölköy balıkları deri dokularında 0,19 (yaz), 0,45 (kış) olarak, kas dokularında ise 0,193 (yaz) ve 0,103 (kış) olarak hesaplanmıştır. Diğer referans alan olan Kozyaka balık derisinde bu oran 0,362 ve kas dokusunda ise 0,281 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu oranlara göre hem Gölcük ve hem de referans çalışma alanlarından örneklenen balıkların tamamen trafik dışı kaynaklardan gelen PAH bileşikleri ile kirlenmiş oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

Düşük molekül ağırlıklı (2-3 halkalı PAH bileşikleri) PAH bileşiklerinin toplamının yüksek molekül ağırlıklı (4-5 halkalı PAH bileşikleri) PAH bileşiklerinin toplamına oranı; pirojenik (yüksek sıcaklıklarda oluşan PAH'lar) ve petrojenik (daha düşük sıcaklıklarda oluşan veya herhangi bir ısıl olaya maruz kalmadan doğrudan petrol ve petrol türevlerinden atmosfere salınan PAH'lar) PAH bileşiklerinin kaynak ayırımlarında kullanılmaktadır (Zhang vd., 2008; Ravindra vd., 2008). $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$ oranı 1,0'den küçük ise pirojenik, 1,0'dan büyük ise de petrojenik veya daha düşük sıcaklıklarda oluşan PAH'lardan kaynaklanıyor anlamına gelmektedir. Dolayısı ile hem çalışma alanında hem de referans çalışma alanlarında bu oranın 1,0'den yüksek olması beklenmektedir. Çünkü çalışma alanlarında ana PAH kaynağını mangallı piknik aktiviteleri oluşturmakta ve bu kaynakta düşük sıcaklıklarda oluşan PAH salınımına neden olmaktadır.

Yapılan hesaplamalarda, Gölcük balık deri dokularında bu oran yaz için 21,8, kış için ise 14,1 olarak bulunmuştur. Gölcük balık kas dokularında ise yaz dönemi örneklerinde 84,4, kış dönemi örneklerinde ise 45,7 olarak bulunmuştur. Yine bu oranlar da Gölcük Tabiat Parkı'nda ağırlıklı olarak mangallı piknik aktivitelerinden oluşan ve atmosfere salındıktan sonra gölete çökelen ve yağışlar sonrası kontrolsüz akışlarla göl ortamına taşınan PAH'lardan etkilendiğini göstermektedir. Referans çalışma alanı balık dokularında da benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Gölköy referans alanı balık deri dokularındaki $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$ oranları 14,9 (yaz) ve 8,45 (kış) olarak

bulunurken, kas dokularında bu oran yaz için 86,2 ve kış için ise 15,3 olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar deri örnekleri kirlenmiş olsa da Kozyaka referans çalışma alanı balık derilerinde bu oran 1,82, kas dokularında ise 7,10 olarak tespit edilmiştir.

Yine literatürde, $IcdP / (IcdP + BghiP)$ oranı kullanılarak PAH kaynakları hakkında bilgi edinilmektedir (Yunker vd., 2002). Bu oran 0,2'den küçük ise PAH bileşiklerinin petrojenik yani düşük sıcaklıklardaki işlemlerden kaynaklandığı, 0,2-0,5 aralığında ise petrol yanması kaynaklı ve eğer bu oran 0,5 değerinden yüksek çıkarsa PAH kaynağının odun, ot veya kömür yanması kaynaklı olduğu belirtilmektedir. Çalışma sonuçlarına ait verilerin $IcdP / (IcdP + BghiP)$ oranları hesaplandığında Gölcük balık deri dokularındaki oranlar yaz için 0,438, kış için 0,617 aynı şekilde kas dokusu için de yaz örneklerinde 0,402 ve kış örneklerinde de 0,583 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda yaz dönemlerinde doku türü fark etmeksizin PAH'ların petrol yanması kaynaklı oldukları ancak kış dönemlerinde ise ot, odun, kömür vb. yakıtların yakılması kaynaklı oldukları görülmektedir. Yaz döneminde düşük oranların görülmesine, yani petrol yanması kaynaklı PAH'ların baskın olmasına Gölcük Göleti'nde yaz/sonbahar döneminde yapılan yüzer iş makinesi ile gölde ot temizleme işlemlerinin neden olabileceği düşünülmüştür. Referans alanlardan Gököy balık derileri için aynı oranlar deri dokularında hem yaz hem de kış sırası ile 0,545 ve 0,576 olarak hesaplanmıştır. Yani oran 0,5' ten büyük olduğundan PAH kaynağının ağırlıklı olarak ot, odun, kömür vb yakıtların yanmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Ancak kas doku örneklerinde de tam tersi bir sonuç gözlemlenmiştir. Gököy balık kas dokularında $IcdP / (IcdP + BghiP)$ oranı yaz dönemi için 0,462 ve kış dönemi için 0,476 olarak bulunmuştur. Her ne kadar bu oranlar 0,5 değerine yakın olsalarda petrol yanması kaynağının da önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Bu sonuç zaten beklenen bir durumdu çünkü Gököy çok kontrolsüz bir insan ve araç baskısına maruz kalmakta ve Gölcük Tabiat Parkı'na oranla Bolu şehir atmosferinden çok ciddi şekilde etkilenmektedir.

$IcdP / (IcdP + BghiP)$ oranı diğer referans alan olan Kozyaka balık deri ve kas dokularında sırası ile 0,504 ve 0,639 olarak hesaplanmıştır. Bu

sonuca göre Kozyaka referans çalışma alanının trafik kaynaklarından etkilenmediği, yalnızca ot, odun ve kömür yakılması kaynaklı emisyonlardan etkilendiği görülmüştür.

Yukarıda tartışılan tanılayıcı oranlara göre, Gölcük Tabiat Parkı'nın büyük oranda mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan PAH'lardan etkilendikleri, trafik veya endüstriyel herhangi bir kaynağın çalışma alanına bir etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. Ulaşılan bu sonuç ile mangallı piknik aktivitelerinin çalışma hipotezinde belirtilen tezi destekleyen sonuçlara ulaşıldığını göstermiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tabiat parkları, milli parklar ve korunan alanlar sürekli artan rekreasyonel aktiviteler ve ziyaretçi baskısına maruz kalmakta ve söz konusu alanlar toprak ve hava kaliteleri ile hidrojeolojik ve biyolojik özellikleri bakımından ciddi olumsuzluklara maruz kalmaktadırlar (Buckley, 1991; Serengil ve Özhan, 2006; Ravenscroft, 2007). Geçici konaklamalar ve eğlence amaçlı aktiviteler (mangallı piknikler, spor etkinlikleri) çevresel açıdan parkların doğal çevrelerinde negatif etkiler üretmektedirler. Bu alanlarda, ziyaretçiler ve rekreasyonel aktiviteler ile ilişkili çevresel bozulmaları en aza indirebilmek için; arazinin aktivitelere uygun olarak bölgelere ayrılması, erişim ve faaliyetlerin düzenlenmesi ve gözetilmeleri, hassas alanların fiziksel engellerle koruma altına alınması ve eğitim amaçlı olarak bilgilendirici ve uyarıcı levhaların kullanılması gibi önlemlerin alınması gereklidir (Buckley, 1991).

Çalışmada, üst paragrafta kısaca özetlenen rekreasyonel aktivitelerden kaynaklanan önemli kirletici gruplardan bir tanesini Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) oluşturmaktadır. İnsansal aktiviteler ve doğal kaynaklar (volkanlar ve doğal orman yangınları gibi) nedeniyle çevreye salınan yüzlerce türü bulunan PAH bileşiklerinden yalnızca karbon ve hidrojen içeren, ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler grubunda yer alan 16 adet PAH bileşiklerinin farklı örneklerde seviyeleri belirlenmiştir.

Tez çalışması ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Gölcük Göleti Tabiat Parkı'nda 16 PAH bileşiği birçok örnek matrisinde çalışılmıştır. Özellikle atmosferik toplam çökeltme sonuçlarına göre Gölcük atmosferik PAH çökeltme seviyelerinin sanayileşmiş şehir atmosferinden bile yüksek seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada gözlemlenen önemli sonuçlardan bir tanesi de PAH bileşiklerinin baskın olarak hafif PAH'lar olarak kabul edilen 2-4 halkalı PAH bileşiklerinden oluştuğu görülmüştür. Ancak kanserojen özellikleri ile bilinen ağır PAH bileşiklerinin de yine şehir atmosferi ile karşılaştırıldığında daha yüksek düzeylerde olduğu belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında Gölcük Göleti balıkları ve referans göllere ait balık dokularında (deri ve kas) ölçülen PAH değerleri de mangallı piknik aktivitelerinin önemli bir kirletici kaynağı olduğunu göstermiştir. Gölcük Göleti ve referans balık örneklerinin deri ve kas dokularında ölçülen seviyeleri kullanarak mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan PAH'ların balıkları da etkileyebildikleri ortaya çıkarılmıştır. Bu durum da Gölcük Tabiat Parkı'ndaki PAH kirliliğinin ciddiyetini göstermiştir. Mangallı pikniğin sonucu olarak bir çok PAH bileşiğine Gölcük Göleti'nde ve burada yaşayan balıkların deri ve kas dokularında rastlanmıştır.

Gölcük balık doku örneklerinde ve referans çalışma alanı balıklarına ait doku örneklerinde ölçülen PAH konsantrasyonları kullanılarak gözlemlenen PAH bileşiklerinin kaynakları tahmin edilmiştir. Uygulanan 3 farklı tanılama oranlarına göre de hem çalışma alanı (Gölcük Tabiat Parkı) ve hem de referans çalışma alanları balık örneklerindeki PAH'ların trafik veya herhangi bir endüstriyel emisyon kaynağından gelmediği, ağırlıklı olarak düşük sıcaklardaki işlemlerden (mangal yakılması gibi) kaynaklardan geldiğini göstermiştir. Tanılama oranları ile mangallı piknik aktivitelerinin önemli bir PAH emisyon kaynağı olduğu ortaya konulmuştur.

Gölcük Göleti su ve sediman kalitesini artırmaya yönelik olarak, kontrol edilemeyen yüzey akışlarını etkisiz hale getirmek için kontrolsüz akışların olduğu alanlarda veya göletin tüm kıyı şeridinde 12-15 cm yüksekliğinde, doğal materyaller kullanılarak, hendeklerin yapılması, hendeklerde biriken suların toplanarak göletin su deşarj çıkışına yönlendirilmesi en ekonomik ve en kolay yöntem olacağı görülmüştür. Fakat kontrolsüz akışlar göletin su ile beslenmesinde hayati bir öneme sahip ise o zaman hendeklerde toplanan yüzey akış sularının uygun bir yapay gölette doğal arıtım yöntemi ile arıtılarak gölete verilmesi yine istenmeyen kirleticilerin ve besin girdisinin engellenmesini sağlayacağı düşünülmektedir.

Gölcük Göleti mevcut durumda ciddi düzeylerde kirlenmiş ve önemli bir bölümünün kısa bir zaman içerisinde (8-10 yıl) tamamen otlarla kaplanacağı, su seviyesinin 2008 yılından bu yana neredeyse 2m daha sığlaştığı tespit edilmiştir. Yukarıda önerilen önlemler alınsa bile Gölcük Göleti'nin eski haline dönmesi

imkansız görülmektedir. Göletin çok daha uzun yıllar boyunca kullanımın sağlanabilmesi için gereken en önemli ve kesin çözümün, yerel yönetimlerimizin yetkileri ve bağlı buldukları bakanlıkların inisiyatifleri doğrultusunda; göletin daha önce 2 defa yapıldığı şekilde (1965 ve 1992 yıllarında) suyunun tamamen deşarj edilmesi, göl yatağındaki çamurun bitki artığı bırakmayacak şekilde temizlenmesi ile mümkün görülmektedir. Böyle bir çalışma yapıldığı durumda gölette baskın olarak yaşamakta olan sazan ve kadife balıkları için de gerekli işlemler uzmanlar ve yerel yönetimlerce planlanmalıdır.

Gölette tam bir temizlik yapıldıktan ve su toplamaya başladıktan sonra; göletteki kirlenmeyi ve otlaşmayı kontrol altına almada mekanik bitki temizleme yerine daha çevreci alternatif yöntemler kullanılmalıdır. Çalışma ekibi olarak otlama ile mücadelede sonuç vereceğine inandığımız “triploid” yani *kısır ot sazanı* kullanımı yönteminin uygun olacağı düşünülmektedir. Mücadelede kullanılacak sazanın kısır olmasının nedeni istilacı olabilecek türün yayılmasını önlemek amaçlıdır.

6. KAYNAKLAR

Bu tez çalışmasında APA atıf sistemi kullanılmıştır.

Abbas, I., Badran, G., Verdin, A., Ledoux, F., Roumié, M., Courcot, D., & Garçon, G. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. *Environmental Chemistry Letters*, 16(2), 439-475.

Abdel-Shafy HI, Mansour MSM. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*. s. 25-107-123.

Agarwal T. (2009). Concantration Level, Pattern and Toxic Pottential of PAHs İn Traffic Soil of Delhi, India. *J. Hazard. Mater*, 171:894-900.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1995). Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Agerstad, M. J., Skog, K. (2005). "Review genotoxicity of heat-processed foods." *Mutation Research*, 574, 156-172.

Allan J.D., Williams P.I., Morgan W.T., Martin C.L., Flynn C.L., Lee J., Nemitz E., Phillips G.J., Gallagher M.W., Coe H. (2010). "Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 647-68.

Alver E., Demirci A., Özcimder M. (2012). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. Kırıkkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Review Makale. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 3(1):45-52.

Alves C.A., Duarte M., Nunest T., Moreira R., Rocha S. (2014). Carbonaceous particles emitted from cooking activities in Portugal. *Global nest Journal*, Vol 16 (2), 411-419.

Arı A. (2008). Eskişehir atmosferindeki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) derişimlerinin ve kaynaklarının belirlenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi., Eskişehir.

Arslan P. (2009). Kirmir Çayı su, sediment ve balık (*squalius pursakensis capoeta baliki*) örneklerinde bazı antropojenik kirleticilerin tespiti ve ekotoksikolojik etkilerinin araştırılması. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara.

Ashayeri Y. N., Keshavarzi B., Moore F., Kersten M., Yazdi M., Lahijanzadeh A.R. (2018). Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and surface water from Shadegan wetland-Iran. A focus on source apportionment, human and ecological risk assessment and sediment-water Exchange. s. (148)1054-1066. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.055

ATSDR (Agency for toksik substance, disease registry), (1995). Toxical profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. US department of health and human services 1995.US Government printing office, s. 639-298.

Baek, S., O., Field, R., A., Goldstone, M., E., Kirk, P., W., Lester, J., N., Perry, R., (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior", *Water, Air and Soil Pollution*, 60 (3-4), 279-300.

Bandowe B. A. M., Bigalke M., Boamah L., Nyarko E., Saalia F. K., Wilcke W. (2014). Polycyclic aromatic compounds (PAHs and oxygenated PAHs) and trace metals in fish species from Ghana (West Africa): Bioaccumulation and health risk assessment *Elsevier Environment International* 65 (2014) 135-146 <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.01>

Bandowe B., A., M., Meusel, H. (2017). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.115>

Bates, T.S., Quinn, P.K., Coffman, D.J., Johnson, J.E., Middlebrook, A.M., (2005). “Dominance of organic aerosols in the marine boundary layer over the Gulf of Maine during NEAQS 2002 and their role in aerosol light scattering”. *Journal of Geophysical Research*, 110, D18202. DOI:10.1029/2005JD005797.

Bayramoğlu Karşı M.B., Berberler E., Karakaş D. (2019). “Polycyclic aromatic hydrocarbon and ionic compositions of atmospheric bulk deposition samples at a national park under the influence of intense barbecue smoke.” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99(5), 428-443. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1597868>.

Bayramoğlu M.B., Yenisoay Karakaş S ve Karakaş D. (2015). Bolu Şehir Merkezinde toplanan sıralı yağmur örnekleri kompozisyonu ile kirlilik taşınım mekanizmalarının belirlenmesi. 6. Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu ,7-9 Ekim 2015, İzmir

Bhave, P.V., Pouliot, G.A., Zheng, M., (2007). Source apportionment of primary carbonaceous aerosol using the community multiscale air quality model. In: Borrego, Carlos, Norman, Ann-Lise (Eds.), *Air Pollution Modeling and Its Application XVII*. Springer, New York, pp. 257-266.

Binici B. (2008). Yağmur suyunda PAH ve pestisit tayini ve alıcı ortam modellemesi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli.

Bostan S. (2021). Farklı pişirme yöntemlerinin Akçaabat Köftesinde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) oluşumuna etkisi. Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane.

Bozcaarmutlu A., Sapmaz C., Aygün Z., Arıncı E. (2009). “Assessment of Pollution in the West Black Sea Coast of Turkey Using Biomarker Responses in Fish.” *Marine Environmental Research*, 67, 167–176.

Buckley R. (1991). *Environmental Impacts of Recreation in Parks and Reserves*. In: *Perspectives in Environmental Management*. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-76502-5_13.

Calfapietra, C., Fares, S., Loreto, F. (2008). Volatile organic compounds from vegetation and their interaction with Ozone, Air pollution and climate change at contrasting altitude and latitude, ed: Schaub, M., Kaennel, Dobbertin, M., Steiner, D. 23rd IUFRO Conference for Specialists in Air Pollution and Climate Change Effects on Forest Ecosystems, Murten-Switzerland, 21.

Calfapietra, C., Fares, S., Loreto, F. (2009). “Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone”, *Environmental Pollution*, 157, 1478-1486.

Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M. ve Smith, D.J.T. (1999). “Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations.” *Atmospheric Environment*, 33, 2771—2781.

Çetinkaya O. (1989). Akşehir Gölü Sazan balıklarının popülasyon yapısı üzerinde bir araştırma. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.

Chen B. H. ve Chen Y. C. (2001). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the smoke from heated model lipids and food lipids, *Journal of agricultural and food chemistry*, 49,11,5238-5243.

Chen C.W., Chem C. F., Dong C. D. (2011). Composition and source apportionment of PAHs in sediments at river mouths and channel in Kaohsiung Harbor, Taiwan, 26;14;105-15

Chen, B. H., ve Lin, Y. S. (1997). “Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons during processing of duck meat.” *Journal of agriculture and Food Chemistry*, 45, 1394–1403.

- Chen, J., ve Chen, S. (2005). "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat." *Food Chemistry*, 90, 461–469.
- Chow, J.C., Watson, J.G. (2002). "Review of PM_{2.5} and PM₁₀ apportionment for fossilfuel combustion and other sources by the Chemical Mass Balance ReceptorModel." *Energy & Fuels*, 16, 222-260.
- Chuang, P.Y., Duvall, R.M., Bae, M.S., Jefferson, A., Schauer, J.J., Yang, H., Yu, J.Z., Kim, J. (2003). "Observations of elemental carbon and absorption during ACE-Asia and implications for aerosol radiative properties and climate forcing." *Journal of Geophysical Research*, 108, D23, 8634. DOI:10.1029/2002JD003254.
- Ciecierska, M., Obiedziński, M. W. (2013). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain." *Food Chemistry*, 141, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.006>.
- Cizdziel, J V., Hinners T.A., Heithmar E.M. (2002). "Determination of total mercury in fish tissues using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation." *Water, Air and Soil Pollution: FOCUS*, 135(1-4), 355-370.
- Cross A.J. Sinha R. (2004). "Meat-related mutagens/carcinogens in the etiology of colorectal cancer." *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 44 (1), 44–55.
- Dachs, J., Glenn, T., R., Gigliotti, C., L., Brunciak, P., Totten, L., A., Nelson, E., D., Franz, T., P., Eisenreich, S., J., (2002). Processes Driving the Short-Term Variability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Baltimore and Northern Chesapeake Bay Atmosphere, USA, *Atmospheric Environment*, 36, 2281-2295.
- De Brito, A.P.X., Ueno, D., Takahashi, S. and Tanabe, S. 2002. Organochlorine and butyltin residues in walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) from Bering Sea, Gulf of Alaska and Japan Sea. *Chemosphere*. 46, 401-411
- Darılmaz E. (2010). Assessment of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in selected fish species from İzmir bay Graduate School of Natural and Applied Sciences of Dokuz Eylül University In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Coastal Engineering Marine Sciences and Technology, İzmir.
- Demircioğlu, B. S. (2011). Determination of PAH pollution and anaerobic PAH degradation activity in Marmara Sea sediment. Institute of İstanbul Technical University Science and Technology. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Deveci İ. (2018). Farklı odun talaşları ile tüsülenen alabalıklarda polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) düzeylerinin araştırılması. Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Muğla.
- Dickhut, R., M., Canuel, E., A., Gustafson, K., E., Liu, K., Arzayus, K., M., Walker, S., E., Edgecombe, G., Gaylor, M., O., Macdonald, E., H., (2000). Automotive Sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region, *Environmental Science and Technology*, 34, 4635-4640.
- Diez, M.E. (2007). The role of coaching in working with dispositions. In M. E. Diez & J. Rath (Eds.), *Dispositions in teacher education* (pp. 205-220). Charlotte, NC: Information Age Publishing.
- Domingo J.L., Nadal M. (2015). "Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature." *Review Food Chemical Toxicology*, 86, 144-53. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2015.10.002>.
- Douben P.E.T. (2003). PAHs an ecotoxicological perspective. Introduction 1-6. Ed: P.E.T. Douben Wiley.
- Du Four, V.A., Van Larebeke, N., Janssen, C.R., (2004). "Genotoxic and mutagenicity of environmental air samples in Flanders, Belgium." *Mutation Research*, 558, 155-167.

Esen, F., (2006). Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları”, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa.

Farhadian A., Jinap S., Abas F., Sakar Z.I. (2010). “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat.” *Food Control*, 21 (5), 606-610. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2009.09.002>.

Farhadian A., Jinap S., Faridah A., Zaidul, I. S. M., (2012). Effects of marinating on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (benzo (a) pyrene, benzo (b) fluoranthene and fluoranthene) in grilled beef meat, food contamination. 28, 420-425.

Finlayson - Pitts, B.J. ve Pitts, J.N., (1986). *Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Techniques*”, Wiley.

Gaga, E., O., (2004). Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara. The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University Doktora Tezi, Ankara.

Gaga, E., O., Tuncel, S., G. (2003). Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Ankara precipitation water, air and soil pollution. s. 3, 131-139.

Golomb D., Barry E., Fisher G., Varanusupakul, P., Koleda M., Rooney T. (2001). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England Coastal waters. *Atmospheric Environment*. s.35-6245-6258. Doi:10.1016/S1352-2310(01)00456-3

Gomes A., Santos C., Almeida J., Elias M., Roseiro LC. (2013). Effect of fat content, casing type and smoking procedures on PAHs contents of Portuguese traditional dry fermented sausages. *Food Chem Toxicol*, 58, 369-374.

Gómez, M. C., Durana, N., García, J. A., de Blas, M., Sáez de Cámara, E., García-Ruiz, E., Gangoiti G., Torre-Pascual E., Iza, J. (2020). “Long-term measurement of biogenic volatile organic compounds in a rural background area: Contribution to ozone formation”. *Atmospheric Environment*, 224, 117315.

Goriaux, M., Jourdain, B., Wortham, H., Temime, B., Besombes, J. L., Marchand, N., Albinet, A., ve Leoz-Garziandia, E. 2006. “Field comparison of particulate PAH measurements using a low-flow denudeur device and conventional sampling systems.” *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6398–6404.

Grynkiewicz, M., Polkowska, Ż., Namieśnik, J. (2002). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland). *Atmospheric Environment* s. 36, 361-369.

Güler N. (2020). Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) ekstrasyonu ve HPLC ile tayinleri. Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Manisa.

Güngördü A. (2001). Sarıyar Baraj Gölü'nde yaşayan balıklarda çevresel kirleticilerin etkilerinin saptanması. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Malatya.

Guo, H. O. (2007). “Day of week effects on diurnal ozone/NOx cycles and transportation emissions in Southern California”, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 12, 292-305.

Haiba N.S., Asaal A.M., El Massry A.M., Ismail I., Basahi J., Hassan I.A. (2019). “Effects of “Doneness” Level on PAH Concentrations in Charcoal-Grilled Beef and Chicken: An Egyptian Study Case.” *Polycyclic Aromatic Compounds*, <https://doi.org/10.1080/10406638.2019.1602062>.

Halsall, C.J., Sweetman, A., J., Barrie, L., A., Jones, K., C., (2001). Modeling the Behaviour of PAHs During Atmospheric Transport From the UK to the Arctic, *Atmospheric Environment*, 35, 255-267.

Haynes D., Johnson J. E. (2000). Organochlorine, heavy metal and polyaromatic hydrocarbon pollutant concentrations in the great barrier reef (Australia) environment. A review, *Marine pollution bulletin*. s. 41, 267-278. doi:10.1016/S0025-326x (00)00134-X.

Hoş A. C. (2005). Abant Gölü'nde (Bolu) yaşayan *Salmo trutta abanticus tortonese* 1954 (Abant Alası) ve *Tinca tinca* Linnaeus, 1758 (Kadife Balığı)'nın biyoekolojik özellikleri üzerine bir araştırma. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Doktora Tezi, Ankara.

Houserová, P., Kubáň, V., Kráčmar, S., & Sitko, J. (2007). "Total mercury and mercury species in birds and fish in an aquatic ecosystem in the Czech Republic." *Environmental Pollution*, 145(1), 185–194. doi: 10.1016/j.envpol.2006.03.027

Hussain K., Hoque R. R., Balachandran S., Medhi S., Idris M. G., Rahman M., Hussain F. L. (2019). Monitoring and risk analysis of PAHs in the environment https://doi.org/10.1007/978-3-319-73645-7_29

Inovatif Kimya Dergisi. Çevre Bilimi ve Teknolojisi s.27, phys.org

Jazza H.S., Hussein A., Al-Adhub Y., Al-Saad H. T. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in muscles of two commercial fish species from Al-Kahlaa River in Missan Governorate, Iraq. 20. (3):121-126

Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Donahue N. M., Prevot A. S. H., Zhang Q., Kroll J. H., DeCarlo P. F., Allan J. D., Coe H., Ng N. L., Aiken A. C., Docherty K. D., Ulbrich I. M., Grieshop A. P., Robinson A. L., Duplissy J., Smith J. D., Wilson K. R., Lanz V. A., Hueglin C., Sun Y. L., Tian J., Laaksonen A., Raatikainen T., Rautiainen J., Vaattovaara P., Ehn M., Kulmala M., Tomlinson J. M., Collins D. R., Cubison M. J., Dunlea E. J., Huffman J. A., Onasch T. B., Alfarra M. R., Williams P. I., Bower K., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Salcedo D., Cottrell L., Griffin R., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S., Shimono A., Sun J. Y., Zhang Y. M., Dzepina K., Kimmel J. R., Sueper D., Jayne J. T., Herndon S. C., Trimborn A. M., Williams L. R., Wood E. C., Kolb C. E., Middlebrook A. M., Baltensperger U., Worsnop D. R. (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326, 1525-1529.

Douben W. P.E.T. (2003). PAHs an ecotoxicological perspective. Introduction 1-6. Ed: P.E.T.

Jones, A.M., Harrison, R.M., (2005). "Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites." *Atmospheric Environment*, 39, 7114-7126.

Kadowaki S., (1994). Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. behavior and origin of particulate n-Alkanes, *Environmental Science and Technology*, 28, 129-135,

Kanda, I., Wakamatsu, S. (2018). "Small-scale variations in ozone concentration in low mountains." *Atmospheric Environment*, 184, 98–109.

Karacak B. (2008). Determination of PAH pollution and some oceanographic characteristics through the İstanbul Strait (Bosphorus), İstanbul Technical University Institute of Science and Technology.

Karadeniz H., Öztürk F., Karakaş, D., Yenisoay-Karakaş S., (2015). "Bolu ili PM10 ve PM2.5 örneklerinin kompozisyonu." 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 364-374. 7-9 Ekim, İzmir.

Karakaş D., Pekey B., Telli-Karakoç F., Tolun L., Morkoç E., Tüfekçi H., Yakupoğlu G., Yakan H. (2004). "İzmit Körfezine giren kanserojenik polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH): Kaynak ve seviye tespiti." TÜBİTAK YDABAG 101Y111, Sonuç Raporu, Gebze, Kocaeli.

Karakaya N., Güngör K., Akgül S., Başkan O., Cebel H., Evrendilek F., Karakaş D., Farhoud H.J., Türkecan O. ve Yaşar S. 2014. “Yeniçağa Gölü’nün Ötrofikasyonuna Neden Olan Fosfor Kaynaklarının ve Kritik Kaynak Alanların Kütle Dengesi ve Fosfor Endeksi Yöntemleriyle Belirlenmesi.” TÜBİTAK 110Y204, Sonuç Raporu, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu.

Karşı Bayramoğlu. M. B. (2017). Rekreatyonel Aktivitelerin Gölcük Tabiat Parkına Etkilerinin Araştırılması. Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Doktora Tezi, Bolu.

Karşı Bayramoğlu. M. B., Berberler E., Karakaş D. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbon and ionic compositions of atmospheric bulk deposition samples at a national park under the influence of intense barbecue smoke, *International journal of environmental analytical chemistry*. 99.5,428-443. Doi: 1.1081/03067319.2019.1597868.

Katsyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.-Y. (2007). On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate *Chemosphere* 69, 1337-1339.

Kaya D. (2003). Bolu Abant Gölü’nde yaşayan *Tinca Tinca* (L.) ve *Salmo Trutta Abanticus* Tantonese ait hemotolojik, plazma ve serum biyokimya değerinin ölçülmesi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ankara

Kayali-Sayadi M.N., Rubio-Barroso S., Díaz-Díaz C.A., Polo-Díez L.M. (2000). “Rapid determination of PAHs in soil samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction.” *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368 (7), 697-701.

Kılıç Ö., Dinçer E. A., Erbaş M. (2016). Gıdalarda polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiklerinin bulunuşu ve sağlık üzerine etkileri.

Kim, K. H., Jahan, S. A., Kabir, E., & Brown, R. J. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment international*, 60, 71-80.

Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R. J., Rautiainen J., Sun J. Y., Zhang Y. M., Worsnop D. R. (2007). “Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes.” *Geophysical Research Letters*, 34 (13), L13801.

Köseler M. D. (2008) Büyükçekmece Gölü’nde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonunun belirlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Külköylüoğlu O., Dügel M. (2004). “Ecology and spatiotemporal patterns of Ostracoda (Crustacea) From Lake Gölcük (Bolu, Turkey).” *Archiv für Hydrobiologie*, 160 (1), 67-83.

Laflamme R.E., Hites R.A. (1978). The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.S42(3):289-303.

Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prévôt, S.H. (2007). “Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra.” *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1503-1522.

Lawley, R., Curtis, L., ve Davis, J. (2008). “The food safety hazard guidebook.” Sayfa 303, London (UK), RSC Publishing.

Li, G., Zhang, R., Fan, J., Tie, X. (2005). “Impacts of black carbon aerosol on photolysis and ozone.” *Journal of Geophysical Research*, 110, D23206. DOI:10.1029/2005JD005898.

Li, S., Chen, Y. N., Zhang, J., Song, K., Mu, G., Sun, C.,.....& Ji, M. (2018). The relationship of chromophoric dissolved organic matter parallel factor analysis fluorescence and polycyclic aromatic hydrocarbons in natural surface waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(2), 1428-1438.

- Lijinsky W. (1991). The formation and occurrence of polynuclear aromatic hydrocarbons associated with food. *Mutation research*, 259,252-261.
- Luo, C., St. John, J. C., Xiuji, Z., Lam, K. S., Wang, T., Chameides, W. L. (2000). "A nonurban ozone air pollution episode over eastern China: Observations and model simulations", *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105, 1889-1908.
- Maerteens, R. M., Bailey, J., White, P. A. (2004). "The mutagenic hazards of settled house dust: a review." *Mutation Research*, 567, 401–425. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2004.08.004>.
- Manoli, E., Kouras, A., Samara, C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.
- Moret S., Piani B., Bortolomeazzi R., Conte L. S. (1997). HPLC determination of polyaromatic hydrocarbons in olive oils. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung A*.205,116-120.
- Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot, S. (2010). Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 430-435.
- Mottier, P., Parisod, V., ve Turesky, R. J. (2000). "Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry." *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 1160–1166.
- Muus B.J. Dahlstram, P., (1976). *Süswasserfische*, BLV Best immungbuch, BLV veriafgesellschaft München, Bern, Wien s.224
- Nguetseng, R., Fliedner, A., Knopf, B., Lebreton, B., Quack, M., & Rüdell, H. (2015). "Retrospective monitoring of mercury in fish from selected European freshwater and estuary sites." *Chemosphere*, 134, 427–434. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.04.094.
- Nieva-Cano, M. J., Rubio-Barroso, S., Santos-Delgado, M.J. (2001). Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction with sample clean up analyst. 126 (8), 1326-1331.
- Noyan A. (1993). *Yaşamda ve Hamilelikte Fizyoloji*, sf. 88-882, Ankara.
- Offenberg, J. H., Baker, J. E. (2002). "The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." *Atmospheric Environment*, 36, 1205–1220.
- Offenberg, J., H., ve Baker, J., E., (2002). The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Atmospheric Environment*, 36,1205–1220.
- Olalade I.A., Lajide L.O., Amoo L.A. (2008). Occurrence and toxicity of hydrocarbon residue in crab from contaminated site. *J. Appl Sci Environment Managment* 2008,12(4):19-29
- Olayinka, O.O., Adewusi, A. A., Olujimi O.O., and Aladesida, A. A. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and health risk of fish, crab and shrimp around Atlas Cove, Nigeria. *Journal of Health and Pollution*, 9 (24). <https://doi.org/10.5696/2156-9614-9.24.191204>.
- Orecchio, S., Ciotti, V. P., Culotta, L. (2009). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources." *Food and Chemical Toxicology*, 47(4), 819–826. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.01.011>.
- Ouro-Sama, K.; Tanouayi, G.; Solitoke, H.D.; Barsan, N.; Mosnegutu, E.; Badassan, T.E.-E.; Agbere, S.; Adje, K.; Nedeff, V.; Gnandi, K. (2023). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Contamination in *Chrysichthys nigrodigitatus* Lacépède, 1803 from Lake Togo-Lagoon of Aného, Togo: Possible Human Health Risk Suitable to Their Consumption. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2023, 20, 1666. <https://doi.org/10.3390/ijerph20031666>

Özel S., (2020). Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Araştırma Makalesi, Sivas.

Paloluoğlu C. (2008). Erzurum şehir merkezinde polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) konsantrasyonlarının alansal dağılımı. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

Pandey S.K., Kima K-H., Kangb C-H., Myung C.J., Yoonc H. (2009). "BBQ charcoal as an important source of mercury emission." *Journal of Hazardous Materials* 162, 536–538.

Phillips, D. H. (1999). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet." *Mutation Research*, 443, 139–147. [https://doi.org/10.1016/S1383-5742\(99\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5742(99)00016-2).

Pöschl U. (2005). "Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects." *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7520-7540.

Qin N., He W., He Q., Kong X., Liu, W., Wang Q. Xu F. (2021). Multi-Media Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Lake Chaohu, the Fifth Largest Fresh Water Lake in China: Residual Levels, Sources and Carcinogenic Risk. *Atmosphere* 2021, 12, 1241. <https://doi.org/10.3390/atmos12101241>

Qin, N., He W., Liu W., Kong X., Xu F., Giesy J. P. (2020). Tissue distribution, bioaccumulation, and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms from Lake Chaohu, China. *Science of the Total Environment*, Volume 749, 20 December 2020, 141577.

Ramesh, A., Walker, S. A., Hood, D. B., Guillén, M. D., Schneider, K., & Weyand, E. H. (2004). Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons. *International journal of toxicology*, 23(5), 301-333.

Ravenscroft, N. (2007). "The environmental impact of recreation and tourism development: A review." *European Environment*, 2(2), 8–13. <https://doi.org/10.1002/eet.3320020205>.

Ravindra K, Sokhia R, Van Grieken R. (2008). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation." *Atmospheric Environment*, 42, 2895-2921.

Reis A., Rudnitskaya A., Blackburn G.J., Fauzi N.M., Pitt A.R., Spickett C.M. (2013). "A comparison of five lipid extraction solvent systems for lipidomic studies of human LDL." *Journal of Lipid Research*, 54 (7), 1812–1824.

Rasheed R.O. (2023). Seasonal Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Muscle Tissue of *Silurus triostegus* Heckel, 1843 from Derbendikhan Reservoir, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 43:3, 2144-2151, DOI: 10.1080/10406638.2022.2039237.

Ribas, A., Penuelas, J., (2004). "Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the northwestern Mediterranean basin", *Atmospheric Environment*, 38, 985-992.

Rose M., Holland J., Dowding A., Petch SGR., White S., Fernandes A., Mortimer D. (2015). Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. *Food chem.toxicol*, s.78, 1-9.

Sahin S., Ulusoy H.İ., Alemdar S., Erdogan S., Agaoglu S.(2020). "The Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Grilled Beef, Chicken and Fish by Considering Dietary Exposure and Risk Assessment." *Food Science of Animal Resources*, 40(5), 675–688. <https://doi.org/10.5851/kosfa.2020.e43>.

Sarica, J., Amyot, M., Hare, L., Blanchfield, P., Bodaly, R.A., Hintelmann, H., Lucotte, M. (2005). "Mercury transfer from fish carcasses to scavengers in boreal lakes: the use of stable isotopes of mercury." *Environmental Pollution*, 134, 13-22.

Saylor, R.D., Edgerton, E.S., Hartsell, B.E. (2006). "Linear regression techniques for use in the EC tracer method of secondary organic aerosol estimation. *Atmospheric Environment*, 40, 7546-7556.

- Serengil Y., Özhan S. (2006). "Effects of recreational activities on the soil and water components of a deciduous forest ecosystem in Turkey." *International Journal of Environmental Studies*, 63(3), 273-282. <https://doi.org/10.1080/00207230600773315>.
- Shan, W.P., Yin, Y.Q., Zhang, J. D., Ding, Y. P. (2008). "Observational study of surface ozone at an urban site in East China", *Atmospheric Research*, 89, 252-261.
- Shi Z., Tao S., Pan B., Fan W., He. X. C., Zuo Q. Wu S. P., Li B. G., Cao J., Liu W. X., Xu F. L., Wang X. J., Shen W. R., Wong P. K. (2005). Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental pollution*, s.134,97-111, doi: 10.1016/j.envpol.2004.07.014.
- Sikorski E. (2005). The effect of processing on the nutritional value and toxicity of foods. In Dabrowski M., Sikorski ZE, editors. *Toxins in food* Boca Raton FL: CRC press p.285
- Snyder S.M., Pulster E.L., Wetzel D. L. and Murawski S. A. (2015). PAH Exposure in Gulf of Mexico demersal fishes, post-deepwater horizon. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 8786–8795 doi:10.1021/acs.est.5b01870
- Solomon, P., Cowling, E., Hidy, G., Furiness, C. (2000). "Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe", *Atmospheric Environment*, 34, 1885-1920.
- Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S.N. (1999). "Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter." *Atmospheric Environment*, 33, 4849-4863.
- Svobodova', Z., Celechovska', O., Kola'ova', J., Randa'k, T., Z'la'bek, V. (2004). "Assessment of metal contamination in the upper reaches of the Ticha' Orlice river." *Czech Journal of Animal Sciences*, 49, 458-464.
- Szidat, S., Jenk, T.M., Synal, H.A., Kalberer, M., Wacker, L., Hajdas, I., Kasper-Giebl, A., Baltensperger, U. (2006). "Contributions of fossil fuel, biomass burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zürich as traced by ¹⁴C." *Journal of Geophysical Research*, 111, D07206. DOI:10.1029/2005JD006590.
- Tan, Z., Lu, K., Jiang, M., Su, R., Dong, H., Zeng, L., Xie, S., Tan, Q., Zhang, Y. (2018). "Exploring ozone pollution in Chengdu, southwestern China: a case study from radical chemistry to O₃-VOC-NO_x sensitivity". *Science of the Total Environment*, 636, 775–786.
- Taşkın Ö. S. (2010). Marmara Denizi İstanbul kıyılarında PAH ve organoklorlü pestisitlerinin HPLC ile tayini ve sediment jeokimyası. İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü Kimyasal Oşınagrafi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- TÜBİTAK 1001 projesi, (114Y632). (2019). Bolu Atmosferinde Gaz Fazı Kirleticilerin Uzun Vadeli, Alansal Değişiminin İncelenmesi: Yüksek Ozon Konsantrasyonlarına Biyojenik Uçucu Bileşiklerin Katkısı. Sonuç Raporu, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi.
- UNEP (United Nations Environment Program)/IOC, IAEA. (1992). "Regional Seas: Determination of petroleum hydrocarbons in sediments." *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, No. 20.
- USEPA (Environmental Protection Agency) (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-EPA fact sheet. Washington D. C. National Center for Environmental assessment, office of research and development
- Ventakesan MI. (1988) Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments a review. *Marine chemistry*. s25(1):1-27.
- Vigh, P., Mastala, Z., Balogh, K.V., (1996). "Comparison of heavy metal concentration of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) in a shallow eutrophic lake and a fish pond (possible effects of food contamination)." *Chemosphere*, 32, 691-701.

Vives I. Grimalt J.O., Fernandez P., Rosseland B. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland. *Science of the total environment* 324,67-77.

Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.s. 44-403-413.

Walker, C., H., (2001). *Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective*, CRC Press, New York

Wang D., He L., Wei S., Feng X. (2006). "Estimation of mercury emission from different sources to atmosphere in Chongqing, China." *Science of the Total Environment*, 366, 722–728.

Wang X., Hong H.S., Mu J.L., Lin J.Q., Wang S.H. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) metabolites in marine fishes as a specific biomarker to indicate PAH pollution in the marine coastal environment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous substances and environmental engineering*. s. 43-219-226.

Wcislo, E. (1998). Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs in Poland. A review. *Polish journal of environmental studies*, 7, 267-272.

WCRF/AICR, (2010). "Food, Nutrition, Physical Activity and the Prevention of Cancer: A Global Perspective 2007." Expert Report. <http://www.dietandcancerreport.org/> Son erişim tarihi: 21.09.2020.

Wenzl T., R. Simon, Kleiner, J., Anklam E., Kleiner J. (2006). "Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union." *Trends in Analytical Chemistry*, 25 (7), 716–725.

WHO, (World Health Organization). (2003). Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking water. Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality.

WHO, World Health Organization, (1988). Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202. International programme on chemical safety, World Health Organisation, Geneva.

Wild, S. R., Jones, K. C. (1994). "Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget." *Environmental Pollution*, 88, 91–108.

Wu, C. ve Yu, J. Z., (2016). "Determination of Primary combustion source organic carbon-to-elemental carbon (OC/EC) ratio using ambient OC and EC measurements: Secondary OC-EC correlation minimization method." *Atmospheric Chemistry and Physics, Discussions*, 1-25. DOI:10.5194/acp-2015-997, in review.

Wu, J., Wong, M. K., Lee, H. K., Shi, C. Y., ve Ong, C. N. (1997). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in rougan, a tradition Chinese barbecued food, by capillary gas chromatography." *Environmental Monitoring and Assessment*, 44, 577–585.

Yıldırım, A. (2010). Kirlenici kaynaklarının Yeşil Irmak Nehri'nde yaşayan sazan balıklarının bazı parametreleri üzerine etkileri. Gazi Osman Paşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Tokat.

Yılmaz F. (2017). Kuru çökme ve sıralı yağmur örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonların ve organoklorlu pestisitlerin araştırılması. Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Bolu.

Yli-Pelkonen, V., Scott, A. A., Viippola, V., Setälä, H. (2017). "Trees in urban parks and forests reduce O₃, but not NO₂ concentrations in Baltimore, MD, USA." *Atmospheric Environment*, 167, 73–80.

- Yu X.-Y., Cary R. A., Laulainen N. S. (2009). "Primary and secondary organic carbon downwind of Mexico City." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6793-6814.
- Yuan, Z.B., Yu, J.Z., Lau, A.K.H., Louie, P.K.K., Fung, J.C.H., (2006). "Application of positivematrix factorization in estimating aerosol secondary organic carbon in HongKong and its relationship with secondary sulphate." *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 25-34.
- Zelinkova, Z., Wenzl, T. (2015). "The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food – A Review." *Polycyclic Aromatic Compounds*, 35(2-4), 248–284. <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.918550>.
- Zemenkova, K., Brechler, J. (2010). "Emissions of biogenic VOC from forest ecosystems in central Europe: Estimation and comparison with anthropogenic emission inventory", *Environmental Pollution*, 158, 462-469.
- Zhang, C., Chen, X., Wang, J., Tan, L. (2017). Toxic effects of microplastic on marine microalgae *Skeletonema costatum*: Interactions between microplastic and algae. *Environ. Pollut.*, 220, 1282–1288.
- Zhang J. (2019). "Disturbance and Destruction of Outdoor Sports and Recreation to Ecological Environment." *Ekoloji*, 28(108), 1829-1833.
- Zhang JLG, XD, OI SH, Liu GQ, Peng XZ (2006). Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of the total environment*. s. 335-145-155.
- Zhang Q., Wan C., Wang C., Chen H., Liu Y., Li S., Lin D., Wu D., Qin W. (2018). Evaluation of the nonaldehyde volatile compounds formed during deep-fat frying process, *food chemistry*, 243,61-151.
- Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X. (2008). Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution* 153, 594-601.
- Zhang Z., Li J., Zhao X., Wang J., Wong G., Yu J. (2006). Calculating Ka and Ks Through Model Selection and Model Averaging. [https://doi.org/10.1016/S1672-0229\(07\)60007-2](https://doi.org/10.1016/S1672-0229(07)60007-2)
- Zhang, Q., Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Allan J. D., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M. R., Takami A., Middlebrook A. M., Sun Y. L., Dzepina K., Dunlea E., Docherty K., DeCarlo P. F., Salcedo D., Onasch T., Jayne J. T., Miyoshi T., Shimojo A., Hatakeyama S., Takegawa N.
- Zhang, Q., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L. (2005). "Hydrocarbon-likeand oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources andprocesses of organic aerosols." *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3289-3311.
- Zhang, R., Tao, J., Ho, K.F., Shen, Z., Wang, G., Cao, J., Liu, S., Zhang, L. (2012). "Characterization of Atmospheric Organic and Elemental Carbon of PM2.5 in a Typical Semi-Arid Area of Northeastern China." *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 792–802.
- Ziemba, L.D., Griffin, R.J., Cottrell, L.D., Beckmann, P.J., Zhang, Q., Varner, R.K., Sive, B.C., Mao, H., Talbot, R.W. (2010). "Characterization of aerosol associatedwith enhanced small particle of number concentrations in a suburban forestedenvironment." *Journal of Geophysical Research*, 115, D12206. DOI:10.1029/2009JD01