

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PAH TANI ORANLARI UYGULAMASI İLE BOLKAR DAĞLARI ALPİN
GÖLLERİ'NDE ANTROPOJENİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İmran Eren ÇELİK

Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı

Gemi ve Deniz Teknolojisi Programı

HAZİRAN 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PAH TANI ORANLARI UYGULAMASI İLE BOLKAR DAĞLARI ALPİN
GÖLLERİ'NDE ANTROPOJENİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İmran Eren ÇELİK
(508191103)**

Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı

Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Sevil Deniz Yakan DÜNDAR

HAZİRAN 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 508191103 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İmran Eren ÇELİK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “PAH TANI ORANLARI UYGULAMASI İLE BOLKAR DAĞLARI ALPİN GÖLLERİ'NDE ANTROPOJENİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Sevil Deniz Yakan DÜNDAR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Burak KARACIK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Esra Billur BALCIOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 01.06.2022
Savunma Tarihi : 01.07.2022





aieme,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans süresi boyunca bilgi birikimini, tecrübelerini, desteklerini esirgemedi paylaşan, bana sadece bir öğrenci olarak değil, bir arkadaş gibi değer veren ayrıca tez döneminde karşılaştığım engelleri çözmemde kılavuzluk eden, emek harcayan değerli hocam Dr. Sevil Deniz Yakan DÜNDAR'a,

İstanbul Teknik Üniversitesi, Ekotoksikoloji Laboratuvarı'ndaki çalışmalara katılmamı sağlayan, paylaştığı bilgilerle ufkumu açan hocam Prof. Dr. Oya OKAY'a,

Yüksek lisans süresi boyunca her ihtiyacımda destek olan, laboratuvaru tanımamda ve öğrenmemde büyük etkisi olan hocam Arş. Gör. Oktay Eren Türeyen'e,

Bolkar Dağları'ndaki ekpedisyonları gerçekleştiren ve numunelerin kullanımına izin veren, analiz çalışmalarına vesile olan Dr. Öğr. Üyesi Korhan Özkan'a teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2022

İmran Eren ÇELİK
(Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Anlam ve Önemi	1
1.2 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	4
1.2.1 PAH kaynakları	8
1.2.2 PAH'ların ekotoksik etkileri	9
1.2.3 PAH'ların insan sağlığına etkileri	10
1.3 PAH Kaynaklarının Belirlenme Yöntemleri	11
1.3.1 PAH profil dağılımları	11
1.3.2 PAH tanı oranları	13
2. YÖNTEM	17
2.1 Örneklerin Toplanması	17
2.2 Örneklerin Analiz İşlemleri	19
2.2.1 Ekstraksiyon	20
2.2.2 Silika kolonu ile saflaştırma	21
2.2.3 HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) kalibrasyonu	22
2.2.4 HPLC analizi	23
3. ANALİZ SONUÇLARI	25
4. PAH TANI ORANLARI UYGULAMASI	35
5. SONUÇ VE ÖNERİ	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	47



KISALTMALAR

IUCN	: Dünya Doğa ve Doğal Kaynakları Koruma Birliği
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
US EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
POM	: Polisiklik Organik Madde
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
İSKİ	: İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Müdürlüğü
NAP	: Naftalin
ACE	: Asenaften
ACY	: Asenaftilen
FL	: Floren
ANT	: Antrasen
PHE	: Fenantren
FLA	: Floranten
PYR	: Piren
BaA	: Benzo(a)Antrasen
CHR	: Krisen
BbF	: Benzo(b)Floranten
BkF	: Benzo(k)Floranten
BaP	: Benzo(a)Piren
BghiP	: Benzo(g,h,i)Perilen
IcdP	: Indeno(1,2,3-cd)Piren
DbahA	: Dibenzo(a,h)Antrasen
KVH	: Kardiyovasküler Hastalık
DMA	: Düşük Moleküler Ağırlıklı

YMA : Düşük Moleküler Ağırlıklı
K : Kıyı Kesim
İ : İç Kesim
MDL : Tespit sınırı



SEMBOLLER

K_{ow} : Oktanol-Su Katsayısı
K_{oc} : Organik Karbon Katsayısı





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Öncelikli 16 PAH ve fizikokimyasal özellikleri.....	6
Çizelge 1.2 : Aynı moleküler ağırlığa sahip PAH'lar	13
Çizelge 1.3 : PAH tanı oranları (Tobiszewski ve Namiesnik, 2012)	15
Çizelge 2.1 : Göl sediment örneklerinin toplandığı dağ ve göl ile niteliği.....	17
Çizelge 2.2 : Örnekleme yapılma tarihi, koordinatlar ve irtifalar	19
Çizelge 2.3 : HPLC analiz koşulları.....	23
Çizelge 3.1 : Her bileşiğin tespit sınırı (MDL).	25
Çizelge 3.2a : Analiz sonuçları 1.	27
Çizelge 3.2b : Analiz sonuçları 2.	28
Çizelge 4.1 : PAH tanı oranları uygulaması sonuçları.	35
Çizelge 4.2 : Her göl için Σ DMA/ Σ YMA oranı.....	37



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	: Toros Kurbağası (<i>Rana Holtzi</i>) (Ulukışla Kaymakamlığı, 2022).....	2
Şekil 1.2	: İSKİ, İçme suyu ve arıtma tesisleri aylık ortalama analiz raporu, Nisan 2022.	5
Şekil 1.3	: PAH'lara maruz kalmanın kısa ve uzun dönemli sağlık etkilerini gösteren akış şeması (Kim vd., 2013)	11
Şekil 1.4	: Petrojenik kökenli PAH'ların dağılımı (Rocha ve Palma, 2019)	12
Şekil 1.5	: Pirojenik kökenli PAH'ların dağılımı (Rocha ve Palma, 2019)	12
Şekil 2.1	: Örnekleme noktalarının haritası, Bolkar Dağı gölleri kırmızı ve Aladağ gölleri mavi renk ile gösterilmektedir, sol altta yer alan beyaz okun ucu kuzey yönü işaret etmektedir.	18
Şekil 2.2	: Cam balonda birleştirilmiş ekstraktlar.	20
Şekil 2.3 (a)	: Silika kolonu ile saflaştırma işlemi.	21
Şekil 2.3 (b)	: Silika kolonu ile saflaştırma işlemi yakın çekimi.	21
Şekil 2.4	: HPLC analizine hazır örnekler	22
Şekil 3.1	: Bolkar Dağları analizi yapılan göl sedimenti PAH profil dağılımı. ...	29
Şekil 3.2	: Bolkar Dağları, göl sedimenti PAH profil dağılımı (Alagöl-K numunesindeki antrasen göz önünde bulundurulmadan).	30
Şekil 3.3	: Her göl sedimenti örneklerinin PAH profil dağılımları (Alagöl İ-K, Sakallı Gölü İ-K, Karagöl İ-K, Karagöl 2 İ-K, Yarıkgöl İ-K, Çinigöl İ-K).....	31



PAH TANI ORANLARI UYGULAMASI İLE BOLKAR DAĞLARI ALPİN GÖLLERİ'NDE ANTROPOJENİK ETKİLERİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Bolkar Dağları karasal iklim ile Akdeniz iklimi arasında geçiş iklimi özellikleri gösteren, Türkiye'deki eşsiz yaban hayatına sahip bölgelerden biridir. Endemik türlerle beraber sayısız türe habitat oluşturmaktadır. Endemik bir kurbağa türü olan Toros Kurbağası (*Rana Holtzi*) bu bölgede yaşamaktadır. Bolkar Dağları çevresinde çokça şehirleşme barındıran, çeşitli enerji santrallerine uzak olmayan, zaman zaman çeşitli insan aktivitelerinin yapıldığı antropojenik etkilerin çok olmasının beklendiği bir bölgedir.

Bolkar Dağları'nda yapılan ekpedisyonlarda Alagöl, Sakallı Gölü, Karagöl, Karagöl 2, Yarıkgöl, Çinigöl'den 24 sediment örneği toplanmıştır. 24 örneğin 12'si göllerin iç kesimlerinden 12'si kıyı kesimlerinden. Toplam 24 örneğin yarısı 12'paralel örnektir. Analizde ayrıca her paralel grup için birer şahit örnek kullanılmıştır.

Analizler İTÜ Ekotoksikoloji laboratuvarında yapılmıştır. Öncelikli kirletici olarak 16 ana PAH US EPA tarafından belirlenmiştir. Ancak asenaftilen sadece UV dedektör bulunan cihazla saptanabildiğinden dolayı floresan dedektöre sahip HPLC cihazında belirlenemediği için bu çalışmada 15 ana PAH analizi yapılabilmektedir.

Tez giriş, yöntem, analiz sonuçları, PAH tanı uygulamaları, sonuçlar ve öneri olmak üzere 5 ana başlıktan oluşmaktadır. Giriş bölümünde ekpedisyon yapılan bölgenin önemine, tezin amacına, ana PAH'ların özelliklerine, ana PAH'ların kaynaklarına ve kaynakların belirlenme yöntemlerine yer verilmiştir. Yöntem bölümünde İTÜ Ekotoksikoloji laboratuvarında yapılan analize yer verilmiştir. Analiz sonuçlarında çıkan değerler değerlendirilmiştir. Çıkan değerlere göre PAH profil dağılımları incelenmiştir.

Analizde tespit edilememiş PAH'lar mevcuttu. Antrasen tüm göllerde iç kısımdan da kıyı kısımdan da alınan örneklerde 0 çıkmışken sadece Alagöl-K numunesinde çok yüksek bir değer çıkmıştır. O yüzden analiz değerlendirilirken 0 kabul edilerek değerlendirme yapılmıştır. Analiz sonuçlarında bölgenin PAH aralığı çok yüksek değerlere varmıyordu. Numunelerdeki PAH'lar ayrı ayrı toplanıp profil dağılımı incelendiğinde petrojenik veya pirojenik karakteristikte bir dağılım görülemedi. Moleküler ağırlığı düşük olan 2-3 halkalı PAH'lar ile 5-6 halkalı yüksek moleküler ağırlıklı PAHlar oransal olarak fazlaydı. Her göl için PAH profil dağılımları ayrı ayrı incelendiğinde genel bir benzerlik olmamasının yanında, kıyı kesimden alınan numunelerin PAH profil dağılımları birbirine benziyor; iç kesimden alınan numunelerin PAH profil dağılımları birbirine benziyor; aynı gölden alınan numunelerin PAH profil dağılımları birbirine benziyor, gibi bir ilişkiye rastlanılamadı.

Analiz sonuçları bölümünde PAH profil dağılımları da incelenmiştir fakat 4. bölümde, asıl değerlendirmeyi yapabilmek için PAH tanı oranları uygulaması yapılmıştır. Bu çalışmada literatürden alınan bulgusu tespit edilebilecek 15 PAH'ın kullanıldığı, karakteristik olarak kaynağın pirojenik mi petrojenik mi olduğunu belirlemeye yarayan PAH tanı oranları uygulanmıştır. Öncelikle analiz sonuçlarında her PAH tipi ayrıca toplanmış oranlar toplam değerlere uygulanmıştır. Petrojenik ya da pirojenik baskınlık tespit edilememiştir. Ayrıca $\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$ her ayrı göl örnekleme için uygulandığında, 6 petrojenik, 6 pirojenik kaynak belirlenmiştir. Bu şekilde de bir baskınlık tespit edilememiştir. Ancak bu uygulamada tutarlılık gözlenmiştir. LA/(FLA+PYR) ve IP/(IP+BghiP) oranı sonuçları değer aralıklarına göre 3 kaynak seçeneğini nitelemektedir ve bu kaynak seçenekleri aynıdır. Ancak iki orana göre de niteledikleri kaynak farklı çıkmıştır. Bu ise değerlerde bir tutarsızlığı işaret etmektedir.

Çalışma yapılan alanın potansiyel bir kirliliğe sahip olduğu ve bu kirliliğin pirojenik eksende antropojenik olması düşünülmektedir. Ancak çalışmanın sonunda varılan sonuçlar beklenildiği gibi bir risk olmadığını işaret etmektedir.



DETERMINATION OF ANTHROPOGENIC EFFECTS IN ALPINE LAKES OF BOLKAR MOUNTAINS BY APPLICATION OF PAH DIAGNOSTIC RATIOS

SUMMARY

The Bolkar Mountains are one of the regions with unique wildlife in Turkey, showing the characteristics of a transitional climate between the continental climate and the Mediterranean climate. Along with endemic species, it creates habitats for countless species. The Taurus Toad (*Rana Holtzi*), an endemic frog species, lives in this region. The Taurus frog is a special species that is considered as a different frog species, its distribution areas have decreased significantly, and it has been in the critically endangered species category since 2008.

It is a region where there is a lot of urbanization around the Bolkar Mountains, not far from various power plants, and where various human activities are carried out from time to time, where anthropogenic effects are expected to be high.

During the expedition in the Bolkar Mountains, 24 sediment samples were collected from Alagöl, Sakallı Lake, Karagöl, Karagöl 2, Yarıkgöl, Çinigöl. 12 of the 24 samples are from the deep areas of the lakes and 12 of them are from the coastal areas. Half of the 24 total samples are 12 parallel samples. In the analysis, a blank sample was used for each parallel group.

Analyzes were made in ITU Ecotoxicology laboratory. There are 16 major PAHs identified as priority pollutants by the US EPA. However, since acenaphthylene can only be detected with a device with a UV detector, it cannot be detected in an HPLC device with a fluorescent detector, so 15 main PAH analyzes can be performed in this study.

The thesis consists of 5 main titles: introduction, method, analysis results, PAH diagnosis applications, results and suggestions. In the introduction, the importance of the region, the purpose of the thesis, the characteristics of the main PAHs, the sources of the main PAHs and the methods of determining the sources are given. There are two main sources of PAHs in particular. One of them is petrogenic sources and the other is pyrogenic sources. Petrogenic sources can be both natural and anthropogenic, such as oil spills and fossils. While pyrogenic sources can also be by natural effects, they affect more by anthropogenic effect. Large industrial establishments, urbanization-induced vehicle traffic and house heating, and smoking, especially indoors, can be given as examples. In the method section, the analysis made in the ITU Ecotoxicology laboratory is included. The values obtained in the analysis results were evaluated. PAH profile distributions were examined according to the values obtained.

There were undetected PAHs such as benzo(g,h,i)perylene (BgHiP), dibenzo(a,h)anthracene (DbahA) in the analysis. The method of detection limit (MDL)

of some PAHs such as phenanthrene, dibenzo(a,h)anthracene especially naphthalene are found high. Their results are not enough reliable. Benzo(k)fluoranthene (BkF), which is known to be PAHs originating from combustion, was found to be high, while PAHs known to originate from combustion such as benzo(a)pyrene (BaP) and benzo(b)fluoranthene (BbF) were found to be low. While 0 was found in the samples taken from the inner part and the coastal part of all lakes for anthracene, a very high value was found only in the Alagöl-K sample. Therefore, when evaluating the analysis, it was accepted as 0 and the evaluation was made. In the analysis results, the PAH interval of the region did not reach very high values.

When the PAHs in the samples were collected separately and the profile distribution was examined, a distribution with petrogenic or pyrogenic characteristics could not be seen. Low molecular weight PAHs with 2-3 rings and high molecular weight PAHs with 5-6 rings were proportionally higher. When the PAH profile distributions for each lake are examined separately, there is no general similarity like that PAH profile distributions of inland samples are similar or PAH profile distributions of the samples taken from the same lake are similar to each other.

PAH profile distributions were also examined in the analysis results section, but in the 4th section, PAH diagnostic ratios were applied to make the actual evaluation. In this study, PAH diagnostic ratios were applied to determine whether the source was pyrogenic or petrogenic, in which 15 PAHs with detectable findings from the literature were used. First of all, in the results of the analysis, the ratios of each PAH type were also applied to the total values. No petrogenic or pyrogenic dominance was detected. In addition, when $\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$ was applied for each separate lake sample, 6 petrogenic and 6 pyrogenic sources were determined. In this way, no dominance was detected. However, consistency has been observed in this practice. $\text{LA}/(\text{FLA}+\text{PYR})$ and $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$ ratio results characterize 3 source that are indicated according to their value ranges and these sources are the same. However, according to the two ratios, the source they described was different. This indicates an inconsistency in the values.

It was thought that the study area had a potential pollution and this pollution was anthropogenic on the pyrogenic axis. However, the results obtained at the end of the study indicate that there is no risk as expected.

If the problems can be kept to a minimum in the analysis process, that is, there is no problem in the values, the results show that the use of PAH diagnostic ratios are not much reliable. When using PAH diagnostic rates, degradation factors of compounds should also be included in the assessment and results should be evaluated accordingly.

After the expeditions, in the summer period of 2021, a great fire, which is accepted as the biggest fire in Turkey in Manavgat in the Mediterranean Region, reached an area of 88000 hectares in 10 days (Esengil, 2021). The samples that can be collected as a result of the expeditions that can be made today will show very different results. It is thought that continuous monitoring studies may be necessary in the region in order to examine the impact of serious fires on natural life.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Anlam ve Önemi

Bolkar Dağları ve Aladağlar, Anadolu'nun güneyinde bulunan Alp-Himalaya kıvrım sisteminin uzantısı olan Toros Dağları'nın en yüksek bölümlerini oluşturan bölgelerdir. Bolkar Dağları kuzeybatı-güneydoğu yönünde uzanırken, Aladağlar kuzey kuzeydoğu-güney güneybatı yönünde uzanır ve bu dağlar Gülek Boğazı ve Çakıtsuyu Vadisi ile birbirinden ayrılır (Altın, 2006). Niğde, Karaman, Mersin, Adana, Konya illeriyle çevrili olan dağlar coğrafi yapısı ve konumu itibari ile karasal iklim ile Akdeniz iklimi arasında geçiş iklimi özellikleri gösteren bir bölge olduğu için Türkiye'deki en eşsiz yaban hayatı alanlarından biridir, endemik türlerle beraber sayısız türe habitat oluşturmaktadır (Doğa Derneği, 2021). Endemik bir kurbağa türü olan Toros kurbağası (*Rana holtzi*) Bolkar Dağları'nda bulunan ve bu çalışmada da numune alınmış göller olan Karagöl (Maden Gölü) ve Çinigöl çevresinde yaşamaktadır (Doğa Derneği, 2021; Guarino ve Erismis, 2008). Toros kurbağası farklı bir kurbağa türü olarak değerlendirilen, yayılış alanları önemli ölçüde azalmış, 2008 yılından beri kritik tehlike altındaki türler kategorisinde bulunan özel bir türdür. "Kritik tehlike altında" kategorisi Dünya Doğa ve Doğal Kaynakları Koruma Birliği'nin (IUCN) tanımlamasıdır. Bir türün neslinin doğada son derece yüksek bir seviyede yok olma riski olması anlamındadır (Kaya vd., 2005; Yıldız ve Göçmen 2012). Şekil 1.1'de Toros kurbağası görülmektedir (Ulukışla Kaymakamlığı, 2022).



Şekil 1.1. Toros Kurbağası (*Rana holtzi*) (Ulukışla Kaymakamlığı, 2022).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), birden fazla aromatik halkanın birleşmesi ile oluşan büyük bir kimyasal gruptur (Kim vd., 2013). PAH'lar 100'den fazla farklı kombinasyonda bulunabilse de bazı PAH'lar kanserojenik ve mutajenik özelliklerinden dolayı insan sağlığı için tehlikelidir ve Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency-US EPA) tarafından öncelikli kirletici olarak 16 PAH vurgulanmaktadır (ATSDR, 2009). PAH'ların antropojenik kaynakları olarak, kömür ve petrol yanması, biyokütle yakılması, petrol yayılmasına sebep olan kazalar söylenebilir; çevreye doğal yollardan PAH salınımı ise volkanik patlamalar ve orman yangınları vasıtasıyla olur (Zhang vd., 2008). Petrojenik kaynaklı ve pirolitik kaynaklı olarak doğaya salınabilen PAH'ların genel olarak düşük ağırlıklı olanları daha uçucudur ve atmosferde gaz fazda bulunur, dört veya daha fazla halkalı olan daha ağır PAH'lar ise atmosferde partikül fazda bulunur ve atmosferik taşınım aracılığı ile daha uzak bölgelere etki gösterebilirler (Kim vd., 2013, Zhang and Tao, 2009, Killin vd., 2004). PAH'lar hidrofobik özellikleri dolayısıyla suda az çözünürler ve su içerisindeki askıda katı maddelere adsorbe olarak su dibine çökebilir ve bu yüzden sediment yapısında bolca

bulunabilirler (Viñas vd., 2010). Bu nedenle sedimentler bir depo özelliği gösterebilmektedirler. Sedimentteki PAH miktarlarını ve kaynaklarını belirlemek, bölgeye olan antropojenik etkileri belirleyebilmek açısından kılavuz özelliği gösterebilir. Sediment içerisinde bulunan PAH'ların analizi, belirli PAH kaynaklarının tarihsel faaliyetleri hakkında bilgi verebilir (Tobiszewski, 2014). Bu kirleticilerin önemini doğru bir şekilde değerlendirmek için ve yaratacağı riske karşı kontrol mekanizmaları geliştirebilmek için öncelikle bu kirleticilerin bu bölgede varlığına sebep olan etkileri belirlemek ve anlamak gerekir.

Toros dağları düşük sıcaklık ve aldığı yüksek yağış miktarı sebebiyle atmosferik iletimin etkisine yüksek seviyede maruz kalan bir bölgedir ve bundan dolayı atmosferik kirleticiler için yutak özelliği gösterebilmektedir (Kukucka vd., 2009). Toros dağlarına yakın, Türkiye'nin büyük şehirlerinden biri olan Mersin, 1957'den beri bir petrol rafinerisine sahiptir; ayrıca bu kent 20 yıldan fazla bir süre işletmede olan bir termik kömür santraline de sahip olmuştur (Turgut vd., 2017). Farklı amaçlara hizmet eden tüm bu kuruluş ve alanlar potansiyel PAH kaynaklarıdır ve Bolkar Dağları ya da genel olarak Toros Dağları bölgesinde bu konuda yeterli çalışma yapılmamıştır. Atmosferde yer alan PAH konsantrasyonu tespit edilmiş; ancak göl dibinde ve çevresinde yer alan sedimentten herhangi bir ölçüm yapılmamıştır. Ayrıca bölge dağ yürüyüşü, kampçılık, offroad (arazi yarışı) gibi sosyal etkinlikler ve spor etkinliklerine ev sahipliği yapmaktadır, yakın mesafelerinde şehirleşme olan bir bölgedir ve ek olarak yöre halkının yaz ayları bölgeyi yayla faaliyetleri için kullanmasından dolayı farklı antropojenik etkilere de maruz kalmaktadır (Esen, 2021).

Bu çalışma ile göl sedimenti örneklerindeki organik kirletici PAH'lar aracılığıyla Toros Dağları Alpin Göllerinde antropojenik etkilerin belirlenmesi amaçlanmaktadır. PAH'ların hidrofobik özelliklerinin etkisi ile çökme potansiyelinin ve organik maddece zengin sediment ortamında birikme potansiyelinin yüksek olması açısından, dönemsel farklılıkları en aza indirmek ve örnekleme yapılan zaman dilimi dışında geçmişe yönelik tespitleri doğru bir şekilde yapabilmek adına örnekleme için sediment ortamının daha uygun olduğu düşünülmektedir.

1.2 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Polisiklik organik madde (POM) terimi, genellikle üç ya da daha çok kaynaşmış aromatik halka içeren tüm organik yapıları içeren büyük bir bileşik sınıfını tanımlar. Bu yapılar karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt elementlerini içerebilir. Yedi adede kadar kaynaşmış halka içeren POM tanımlanmıştır ve teorik olarak milyonlarca POM bileşiği oluşturulabilir; bununla birlikte, yalnızca yaklaşık 100 tür tanımlanmış ve incelenmiştir. İçerisinde sadece karbon ve hidrojen bulunduran polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) POM'un en yaygın alt sınıfını oluştururlar (WHO, 2010).

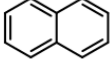
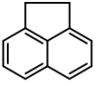
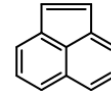
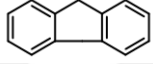
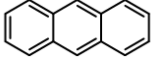
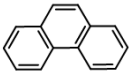
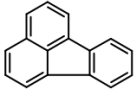
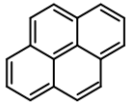
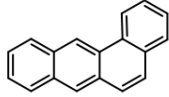
PAH'lar, iki ya da daha fazla kaynaşmış aromatik (benzen) halkaya sahip büyük bir organik bileşik grubudur. Doğada 100'lerce PAH bulunabilirken Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından kanserojenik ve mutajenik özelliklerinde dolayı 16 PAH öncelikli kirletici olarak belirlenmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar (iki ve üç halkalı) atmosferde ağırlıklı olarak buhar fazında bulunurken, çok halkalı PAH'lar (beş halkalı veya daha fazla) büyük ölçüde partiküllere bağlıdır (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012). Orta moleküler ağırlıklı PAH'lar (dört halkalı), atmosferik sıcaklığa bağlı olarak buhar ve partikül fazları arasında bölünür (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012). Dört adede kadar halka içeren PAH'lar hafif PAH'lar olarak adlandırılır ve dörtten fazla halka içerenler ağır PAH'lardır (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012). Tütün içimi veya odun yakma gibi daha düşük sıcaklıktaki yanma, hafif PAH'lar üretme eğilimindeyken, yüksek sıcaklıktaki endüstriyel işlemler tipik olarak daha ağır PAH'lar üretir (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012). Ağır PAH'lar, hafif PAH'lardan daha kararlı ve daha toksiktir (Kuppusamy vd., 2016; Li vd., 2016). Toplam kanserojenik potansiyele katkısı en çok olan PAH ise benzo[a]piren'dir (B[a]P) (%51-64 aralığında raporlanmıştır (Ohura vd., 2004)). Bundan dolayı B[a]P genellikle kanserojen PAH'lara toplam maruziyet için bir belirteç olarak kullanılır (WHO, 2010). Şekil 1.2'de İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Müdürlüğü'nün (İSKİ) Nisan 2022 tarihli su kalite raporundan bir kesit görülmektedir (İSKİ, 2022). Kesitte görüldüğü üzere aylık olarak takip edilen kirleticiler arasında polisiklik aromatik hidrokarbonlar bulunmasına rağmen, benzo(a)piren bileşiği ayrıca takip edilmektedir.

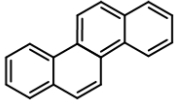
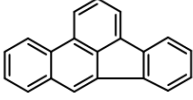
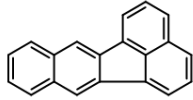
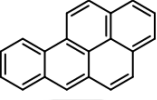
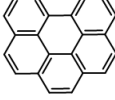
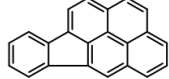
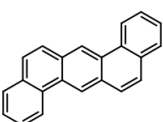
KİMYASAL PARAMETRELER		
Akrilamid	µg/L	0,1
Antimon	µg/L	5,0
Arsenik	µg/L	10
Benzen	µg/L	1
Benzo (a) piren	µg/L	0,01
Bor	mg/L	1
Bromat	µg/L	10
Kadmiyum	µg/L	5
Krom	µg/L	50
Bakır	mg/L	2
Siyanür	µg/L	50
1,2-dikloreten	µg/L	3
Epikloridin	µg/L	0,1
Florür	mg/L	1,5
Kurşun	µg/L	10
Civa	µg/L	1
Nikel	µg/L	20
Nitrat	mg/L	50
Nitrit	mg/L	0,5
Toplam Pestisistler	µg/L	0,5
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar	µg/L	0,1
Selenyum	µg/L	10
Tetrakloreten	µg/L	10
Triklöreten		
Toplam Trihalometanlar	µg/L	100
Vinil Klorür	µg/L	0,5

Şekil 1.2. İSKİ, İçme suyu arıtma tesisleri aylık ortalama analiz raporu, Nisan 2022.

PAH'lar suda nispeten düşük çözünürlüğe sahip hidrofobik karakterli bileşiklerdir (örneğin 25°C'de B[a]P'nin suda çözünürlüğü 3,8 µg/L'dir). Lipofilik yapılarından dolayı (örneğin B[a]P log K_{ow} = 6.04) çoğu organik çözücude çözünürler. Bir bileşiğin oktanol ve sudaki çözünürlüklerinin birbirine oranını gösteren katsayı K_{ow} (oktanol-su ayrışım katsayısı) katsayısıdır. K_{ow} katsayısı bileşiğin canlılardaki biyokonsantrasyonu (bileşiğin, canlı tarafından alınıp dokularında biriktirilmesi) ve bileşiğin sudaki çözünürlüğü faktörleriyle ilişkilidir. Bu oranın artması canlıların yağlı dokularında bileşiğin birikme miktarının artması anlamına gelmektedir (Yılmaz, 2014). K_{oc} ise bir kimyasalın toprağa/sedimente bağlanma eğiliminin, toprak/sediment organik karbon içeriği için düzeltilmiş bir ölçüsüdür. PAH'lar, toprağa/sedimente adsorpsiyonlarından sonra düşük hareketliliğe sahiptir (örneğin B[a]P log K_{oc} = 6.6–6.8). Bu nedenle, bir kez çevreye salındıklarında suda düşük çözünürlükleri, yüksek oktanol-su (K_{ow}), organik karbon katsayıları (K_{oc}) ve yüksek erime ve kaynama noktaları nedeniyle PAH'lar partikül madde, toprak ve tortularla ilişkili olma eğilimindedir (WHO, 2000). Çizelge 1.1'de öncelikli 16 PAH ve fizikokimyasal özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Öncelikli 16 PAH ve fizikokimyasal özellikleri.

Bileşik	Kısaltma	Molekül Yapısı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Suda Çözünürlük (g/m ³)	log K _{ow}	Log K _{oc}
Naftalin	NAP		C ₁₀ H ₈	128	31.00	3.37	3.11
Asenaften	ACE		C ₁₂ H ₁₀	154	38.00	3.92	3.79
Asenaftenilen	ACY		C ₁₂ H ₈	152	16.00	4.00	3.83
Floren	FL		C ₁₃ H ₁₀	166	1.90	4.18	4.15
Antrasen	ANT		C ₁₄ H ₁₀	178	0.05	4.54	4.41
Fenantren	PHE		C ₁₄ H ₁₀	178	1.10	4.57	4.22
Floranten	FLA		C ₁₆ H ₁₀	202	0.26	5.22	4.74
Piren	PYR		C ₁₆ H ₁₀	202	0.13	5.18	4.82
Benzo(a)antrasen	BaA		C ₁₆ H ₁₂	228	0.011	5.91	5.66

Krisen	CHR		C18H12	228	0.0016	5.65	5.37
Benzo(b)floranten	BbF		C20H12	252	0.0015	5.80	5.89
Benzo(k)floranten	BkF		C20H12	252	0.0008	6.00	5.89
Benzo(a)piren	BaP		C20H12	252	0.0038	6.04	5.71
Benzo(g,h,i)perilen	BghiP		C22H12	276	0.0002	6.58	6.14
Indeno(1,2,3-cd)piren	IcdP		C22H12	276	0.0003	6.50	6.01
Dibenzo(a,h)antrasen	DbahA		C22H14	278	0.0006	6.75	5.97

Atmosferde, PAH'lar doğrudan fotolize maruz kalabilir, ancak partiküllere adsorpsiyonu bu süreci geciktirebilir. PAH'lar ayrıca ozon, hidroksil radikalleri, nitrojen dioksit ve kükürt dioksit gibi kirleticilerle reaksiyona girerek sırasıyla diyonlar, nitro- ve dinitro-PAH'lar ve sülfonik asitler oluşturur (WHO, 2000). PAH'lar ayrıca topraktaki bazı mantarlar ve mikroorganizmalar tarafından bozunabilir.

1.2.1 PAH kaynakları

Pirojenik, petrojenik ve biyolojik olmak üzere üç ana PAH kaynağı bulunmaktadır. Piroliz olarak nitelenen süreçte, organik maddeler düşük oksijenli veya oksijensiz koşullarda yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında pirojenik PAH'lar oluşur. Kömürün kok ve kömür katranına yıkıcı damıtılması veya petrol artıklarının daha hafif hidrokarbonlara termal olarak parçalanması, kasıtlı olarak meydana gelen pirolitik işlemlerdir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016). Ayrıca, motorlu taşıtlarda motor yakıtlarının eksik yanması, orman yangınlarında ve şöminelerde odunun eksik yanması ve ısıtma sistemlerinde akaryakıtların eksik yanması kasıtsız olarak diğer pirojenik PAH kaynaklarıdır. Pirojenik süreçlerin meydana geldiği sıcaklıklar, yaklaşık (350°C ila 1200°C'den fazla) aralığındadır (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016). Pirojenik PAH'lar genellikle şehirleşmiş bölgelerde ve ana PAH kaynaklarına yakın yerlerde daha yüksek seviyelerde bulunur.

Organik maddelerin eksik yanması sırasında PAH'ların oluşabileceği iyi bilinmektedir. PAH'lar ayrıca petrol ürünlerinde bulunur. Ham petrolün olgunlaşması ve benzeri işlemler sırasında oluşan PAH'lara petrojenik PAH denir. Bu tür petrojenik PAH'lar, ham petrol ve ham petrol ürünlerinin yaygın olarak taşınması, depolanması ve kullanılması nedeniyle yaygındır. Petrojenik PAH'ların başlıca kaynaklarından bazıları, okyanus ve tatlı su petrol sızıntılarını, yer altı ve yer üstü depolama tankı sızıntılarını ve çok sayıda küçük benzin, motor yağı ve ulaşım ile bağlantılı ilgili maddelerin salınımını içerir.

Öte yandan pirojenik ve petrojenik kaynaklara oranla daha az PAH salınımına sebep olan biyolojik kaynaklı PAH'lar da mevcuttur. Belirli bitkiler ve bakteriler tarafından sentezlenebilirler veya bitkisel bir maddenin bozunması sırasında oluşabilirler (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

Bunun dışında PAH kaynakları doğal ve antropojenik kaynaklar olarak da sınıflandırılabilir. PAH oluşumunun doğal kaynaklarına orman ve çalı yangınları, volkanlar, bakteri ve alg sentezi, petrol sızıntıları, petrol hidrokarbonları içeren tortul kayaçların erozyonu örnekleri verilebilir. PAH'ların antropojenik kaynakları olarak ise büyük endüstriyel işlemler içeren büyük nokta kaynaklar, sigara kullanımı, araç kullanımı dolayısıyla otomotiv emisyonları, ev ısıtma sistemleri gibi kaynaklar yaratan yerleşim yerleri, petrol sızıntıları, kanalizasyon çamuru, katran gibi atık malzemeler örnek

verilebilir. Genellemenin yapılması, biyogenik/diyagenetik kökenli PAH'lar (özellikle perilen) ekosistemlere doğal süreçlerle girer (Fang vd., 2007), pirojenik ve petrojenik PAH'lar çevreye doğal olarak da girebilirler; fakat esas olarak insan faaliyetlerinin bir sonucu olarak dahil edilebilir. Doğal ve antropojenik kaynaklar arasında çevreye en fazla PAH maruziyeti yaratan kaynak organik yanma sürecidir.

Oluşum sıcaklığı PAH kaynaklarının tanımlanmasında bir yol gösterici olabilir. Daha yüksek oluşum sıcaklıkları, daha düşük sıcaklık prosesleri altında oluşturulan PAH'lardan daha az alkillenmiş zincire sahip PAH'lar üretme eğilimindedir. Örneğin, çok yüksek sıcaklıklarda hızla oluşan bir elektrik santrali atık suyundaki PAH'lar bir ham petrol sızıntısının alanında bulunan PAH dağılımından farklı bir PAH modeline sahip olacaktır (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

1.2.2 PAH'ların ekotoksik etkileri

PAH'ların suda yaşayan organizmalar üzerindeki toksisitesi, foto oksidasyondan ve metabolizmadan etkilenir. Genellikle ultraviyole ışık varlığında daha toksiktirler. PAH'lar, su yaşamı ve kuşlar için orta ila yüksek düzeyde akut toksisiteye sahiptir. Topraktaki PAH'lar karasal omurgasızlar üzerinde tümörler oluşturabilirler ve üremelerine, gelişimlerine ve bağışıklıklarına olumsuz etkilerde bulunabilirler; fakat toprağın aşırı derecede kontamine olduğu durumlar dışında bu tip toksik etkiler oluşturmaları olası değildir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

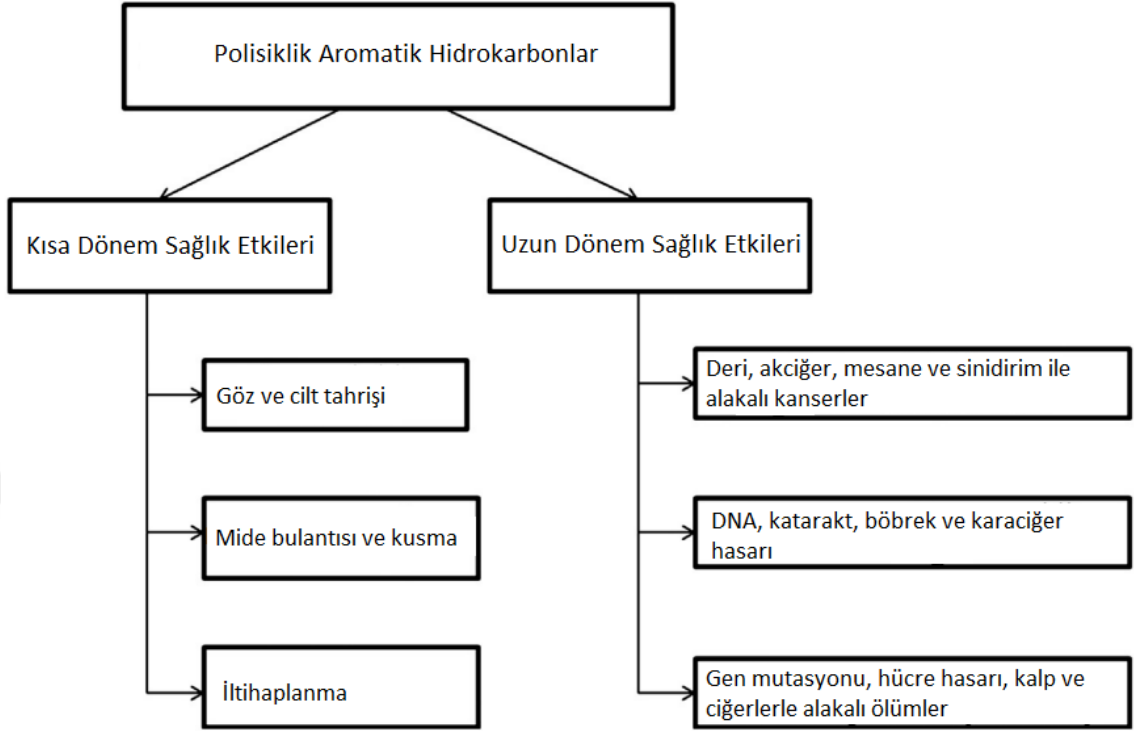
Memeliler, PAH'lara solunum, deri teması ve yutma gibi çeşitli yollarla maruz kalabilir. Öte yandan bitkiler, kökleri aracılığıyla topraktan PAH'ları emebilir ve onları diğer bitki kısımlarına aktarabilir. Alım oranları genellikle konsantrasyon, suda çözünürlük ve bunların fizikokimyasal durumu ile toprak tipi tarafından yönetilir. PAH kaynaklı fitotoksik etkiler nadirdir. Bazı bitkiler, PAH etkilerine karşı koruma sağlayabilecek maddeler içerir. Diğer bitkiler, büyüme hormonları olarak işlev gören PAH'ları sentezleyebilir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

PAH'lar çevrede orta derecede kalıcı olan ve biyolojik olarak birikebilen bileşiklerdir. Balıklarda ve kabuklu deniz hayvanlarında biyobirikimden dolayı PAH'lar aldıkları ortama göre daha çok birikebilir. Aktif örnekleyiciler olarak midyelerin kullanılması hususunda çeşitli çalışmalar mevcuttur (Serpe vd., 2010; Okay vd., 2014; Karacık vd.,

2009). Biyobirikim karasal omurgasızlarda da gösterilmiştir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

1.2.3 PAH'ların insan sağlığına etkileri

İnsanlar, soluma, deriye dokunma ve yutma gibi farklı yollarla PAH'ları tüketebilir. PAH'ların insan sağlığı üzerindeki etkisi, öncelikle maruz kalma süresine ve yoluna, kişinin maruz kaldığı PAH'ların hacmine veya konsantrasyonuna ve PAH'ların nispi toksisitesine bağlıdır. Birçok PAH'a yaygın olarak karsinogenler, mutajenler ve teratojenler olarak atıfta bulunulur ve bu nedenle insan sağlığı ve insanların esenliği için önemli bir tehlike oluşturur. Deri, akciğer, pankreas, yemek borusu, mesane, kolon ve meme, uzun süreli PAH maruziyeti nedeniyle tümör gelişimine yatkın çok sayıda organdır. PAH maruziyeti, akciğer kanseri riskinin yanı sıra kardiyovasküler hastalık (KVH) riskini artırabilir. Klinik öncesi çalışmalar, PAH maruziyeti, oksidatif stres ve damar sertliği arasında bir ilişki bulmuştur. Ek olarak, araştırmalar işyerinde PAH maruziyeti ile KVH ve mortalite artışı arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir (Mallah vd., 2022). PAH'ların insan sağlığı üzerinde kısa dönemli ve uzun dönemli etkileri olabilir, PAH'lara maruz kalmanın kısa ve uzun dönemli sağlık etkilerini gösteren akış şeması Şekil 1.3'te verilmiştir.

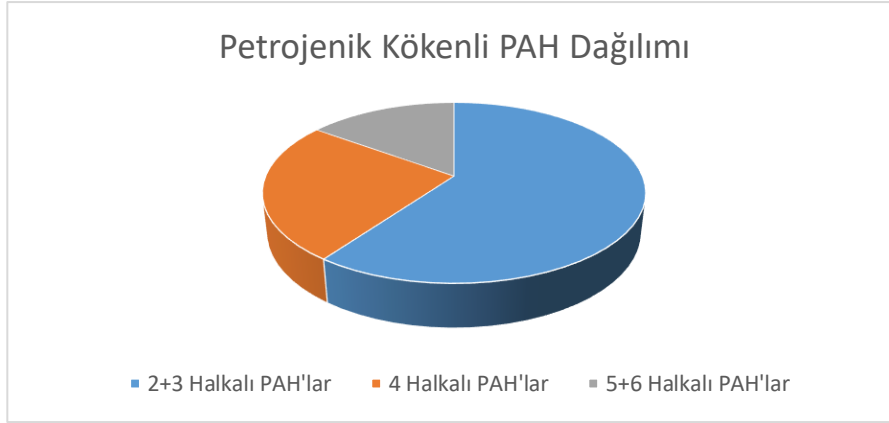


Şekil 1.3. PAH'lara maruz kalmanın kısa ve uzun dönemli sağlık etkilerini gösteren akış şeması (Kim vd., 2013).

1.3 PAH Kaynaklarının Belirlenme Yöntemleri

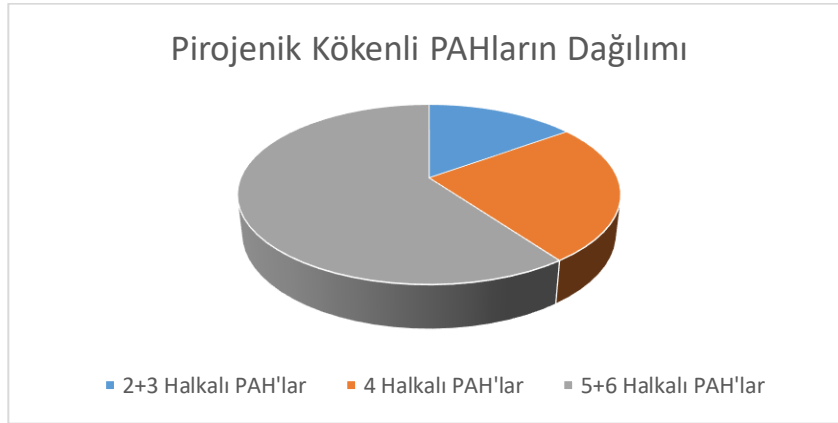
1.3.1 PAH profil dağılımları

PAH'ların dağılımı ile kaynakların tanımlanması, içeriğinin halka sayısına göre değerlendirilebilir, örneğin petrol ürünleri (petrojenik kökenli) esas olarak 2-3 halka PAH içerir, geri kalanlar daha düşük seviyelerdedir (Rocha ve Palma, 2019). Petrojenik kaynaklı PAH'ların dağılımı Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.4. Petrojenik kökenli PAH'ların dağılımı (Rocha ve Palma, 2019).

Şekil 1.5 pirojenik PAH'ların dağılım özelliklerini göstermektedir. Görülmektedir ki 4 ve 5-6 halkalı olanlar gibi yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar, floranten ve piren ile birlikte 2-3 halkalı olan PAH'lara göre çok daha fazladır (Stogiannidis ve Laane, 2015).



Şekil 1.5. Pirojenik kökenli PAH'ların dağılımı (Rocha ve Palma, 2019).

Karışık kaynaklı PAH dağılımı ise çeşitli dağılımlarda, herhangi bir PAH baskınlığı olmadan olabilir.

1.3.2 PAH Tanı Oranları

Belirli bir kaynak için PAH emisyon profili, PAH'ları üreten süreçlere bağlıdır (Manoli vd., 2004). Odun yakma gibi daha düşük sıcaklıktaki işlemler sırasında genellikle düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar oluşurken, motorlarda yakıtların yanması gibi yüksek sıcaklıklı işlemler daha yüksek moleküler ağırlıklı PAH bileşiklerini yayar (Mostert ve diğerleri, 2010). Örneğin benzo(b)floranten (BbF), benzo(k)floranten (BkF) gibi 5 halkalı yüksek moleküler ağırlığa sahip PAH'lar fosil yakıt yanması için tipik göstergelerdir (Wilcke, 2003). Yüksek sıcaklıklarda yanan organik bileşikler, daha kararlı PAH'lar oluşmasına sebep olur. Bu PAH'lar daha az alkilenir ve molekülleri, petrojenik PAH'lardan daha fazla aromatik halka içerir (Hwang vd., 2003).

PAH tanı oranları uçuculuktaki farklılıklar, suda çözünürlük, adsorpsiyon vb. gibi faktörlerin etkisini en aza indirmek için genellikle belirli bir moleküler kütle içindeki PAH'lar ile oranlamaları yapılan bir yöntemdir (McVeety ve Hites, 1988). Çizelge 1.2'de bu çalışmada analizi yapılmış aynı moleküler ağırlığında olan PAH'lar görülmektedir.

Çizelge 1.2. Aynı moleküler ağırlığa sahip PAH'lar.

Bileşik	Kısaltma	Molekül Ağırlığı (g/mol)
Naftalin	NAP	128
Asenaften	ACE	154
Floren	FL	166
Antrasen	ANT	178
Fenantren	PHE	
Floranten	FLA	202

Piren	PYR	
Benzo(a)antrasen	BaA	228
Krisen	CHR	
Benzo(b)floranten	BbF	252
Benzo(k)floranten	BkF	
Benzo(a)piren	BaP	
Benzo(g,h,i)perilen	BghiP	276
Indeno(1,2,3-cd)piren	IP	
Dibenzo(a,h)antrasen	DbahA	278

Tanı oranları kullanılarak PAH emisyon kaynaklarının araştırılması, araştırılan alanda mevcut olan her bir emisyon kaynağı için oranların belirlenmesi ile devam etmelidir (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012). PAH emisyon profillerinin kaynağını belirlemede PAH tanı oranları kullanılmıştır. (Yunker vd., 2002; Tobiszewski ve Namieśnik, 2012; Zhao vd., 2014; Pang vd., 2022; Wang vd., 2008). Ravindra ve arkadaşlarının 2008’de yaptığı çalışmada PAH tanı oranları dizel ve benzin yanma emisyonunu ayırt etmek için kullanılmıştır. Tanı oranları, Yunker ve arkadaşlarının 2002’de yaptığı çalışmada ise farklı ham petrol işleme ürünlerini ve çalı, sava, ot yangınları dahil olmak üzere biyokütle yakma işlemlerini ayırt etmek için kullanılmıştır. Çizelge 1.3’te literatürden alınmış tipik tanı oranları görülmektedir.

Çizelge 1.3. PAH tanı oranları (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012).

PAH Oranı	Değer Aralığı	Kaynak	Referans
$\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$	<1 >1	Pirojenik Petrojenik	Zhang vd., 2008
$\Sigma\text{YANMA}/\Sigma\text{PAHlar}$	~1	Pirojenik	Ravindra vd., 2008a
$\text{FL}/(\text{FL}+\text{PYR})$	<0.5 >0.5	Petrol Emisyonu Dizel Emisyonu	Ravindra vd., 2008b
$\text{ANT}/(\text{ANT}+\text{PHE})$	<1 >1	Petrojenik Pirojenik	Pies vd., 2008
$\text{FLA}/(\text{FLA}+\text{PYR})$	<0.4 0.4-0.5 >0.5	Petrojenik Fosil yakıt yanması Ot, odun, kömür yanması	De La Torre-Roche vd., 2009
$\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CHR})$	0.2-0.35 >0.35	Kömür yanması Araç emisyonları	Akyüz ve Çabuk, 2010
$\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CHR})$	<0.2 >0.35	Petrojenik Yanma	Yunker vd., 2002

IP/(IP+BghiP)	<0.2	Petrojenik	Yunker vd., 2002
	0.2-0.5	Petrol Yanması	
	>0.5	Ot, odun, kömür yanması	
Bbf/BkF	2.5-2.9	Alüminyum ergitme emisiyonu	Tobiszewski ve Namieśnik, 2012
BaP/BghiP	<0.6	Trafik dışı emisyenlar	Katsoyiannis vd., 2007
	>0.6	Trafik emisyenları	

Σ DMA/ Σ YMA: DMA 2 ve 3 halkalı PAH'ların toplamı, YMA 4 ve 5 halkalı PAH'ların toplamıdır.

Σ YANMA: FLA, PYR, BaA, CHR, BkF, BbF, BaP, IcdP and BghiP bileşiklerinin toplam miktarıdır (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012, Ravindra vd., 2008a).

Oranlara ait bileşikler genellikle aynı molar kütle ve benzer fizikokimyasal parametrelere sahiptir, bu nedenle benzer çevresel akıbet ile karakterize edilirler (Tobiszewski, 2014).

2. YÖNTEM

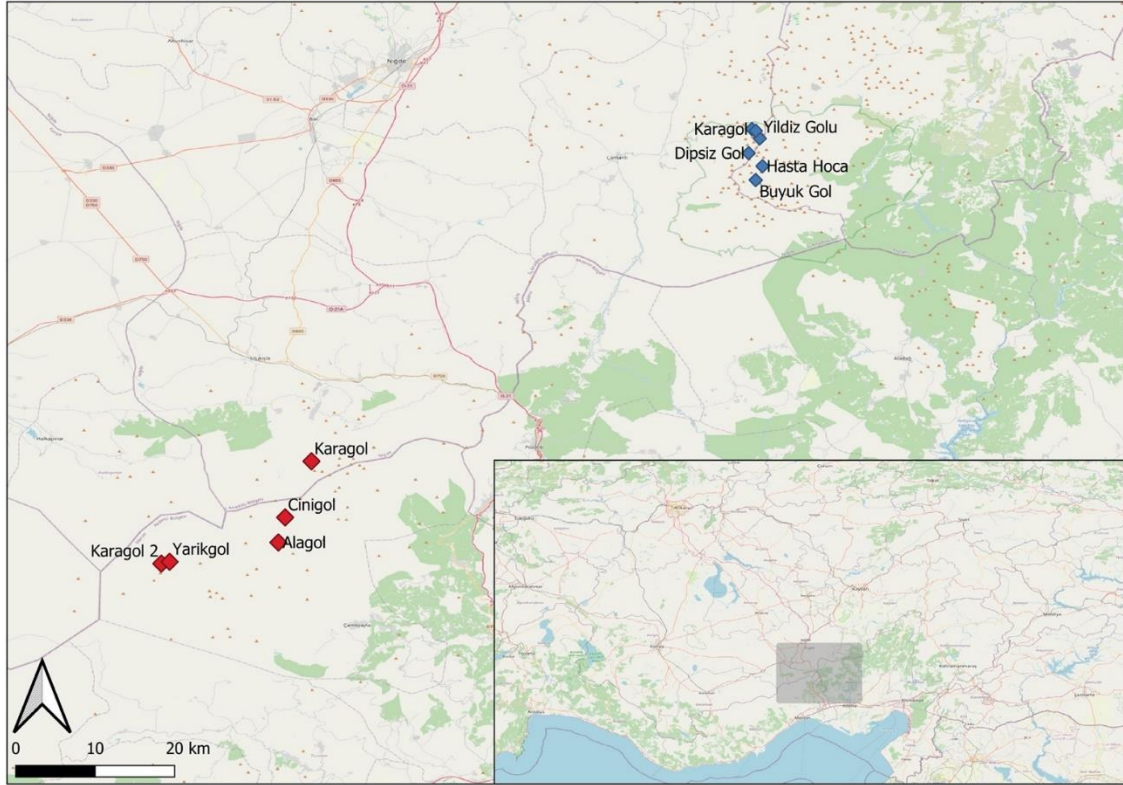
2.1 Örneklerin Toplanması

Bolkar Dağları ve Aladağlar'da Çizelge 2.1 ve Şekil 2.1'de özeti görülen örnekleme (12 göl) noktalarından 2019 ve 2020 yıllarında gerçekleştirilen ekspedisyenler kapsamında yüzey sedimenti örnekleri toplanmıştır. Littoral bölgeden alınan örnekler 20-40 gr ağırlığında olacak şekilde 20 cm su derinliğinden alınmıştır. Lojistik ve çevresel şartlar imkân verdiğinde derin göllerde bir yer çekimi karotiyeri kullanılarak gölün en derin noktasından yüzey sedimenti örnekleri toplanmıştır. Sediment örnekleri alınmadan önce kullanılacak çelik spatula hekzan ile temizlenmiş, işlem böyle yapılmıştır. Ardından temizlenmiş alüminyum folyo içerisinde yerleştirilerek muhafaza edilmiştir. Örnekler -18 °C'de dondurularak saklanmıştır. Örnekler, -18 °C'lik ortama getirilene kadarki sürede arazide +4 °C'de saklanmıştır.

Çizelge 2.1. Göl sediment örneklerinin toplandığı dağ ve göl ile niteliği.

Dağ	Göl	Örnek
Bolkar	Karagöl	kıyı, iç
Bolkar	Çinigöl	kıyı, iç
Bolkar	Karagöl 2	kıyı, iç
Bolkar	Yarıkgöl	kıyı, iç

Bolkar	Alagöl	kıyı, iç
Bolkar	Sakallı	kıyı, iç
Aladağlar	Karagöl	kıyı
Aladağlar	Yıldız gölü	kıyı
Aladağlar	Çömce gölü	kıyı
Aladağlar	Dipsiz (Cagılan Göl)	kıyı
Aladağlar	Büyük Göl	kıyı
Aladağlar	Hasta Hoca	kıyı



Şekil 2.1. Örnekleme noktalarının haritası. Bolkar Dağı gölleri kırmızı ve Aladağ gölleri mavi renk ile gösterilmektedir. Sol altta yer alan beyaz okun ucu kuzey yönü işaret etmektedir.

Şekil 2.1’de görülen örnekleme noktalarının örnekleme yapılma tarihi, koordinatları ve irtifası Çizelge 2.2.’de görülmektedir.

Çizelge 2.2. Örnekleme yapılma tarihi, koordinatlar ve irtifalar.

Dağ	Yer	Tarih	Enlem (K)	Boylam (D)	İrtifa (m)
Bolkar	Karagol	22.09.2019	37.40246	34.55714	2587
Bolkar	Cinigol	22.09.2019	37.32284	34.51995	2520
Bolkar	Karagol 2	24.09.2019	37.25720	34.34491	2737
Bolkar	Yarikgol	24.09.2019	37.25985	34.35654	2728
Bolkar	Alagol	25.09.2019	37.38726	34.51041	2898
Bolkar	Sakalli	25.09.2019	37.38092	34.51215	2911
Aladağlar	Karagol	24.08.2019	37.874045	35.180360	2876
Aladağlar	Yildiz golu	24.08.2019	37.860587	35.190373	3100
Aladağlar	Comce golu	24.08.2019	37.871464	35.185239	2965
Aladağlar	Dipsiz (Cagılan gol)	25.08.2019	37.840170	35.176042	3000
Aladağlar	Buyuk Gol	26.08.2019	37.801229	35.185274	3050
Aladağlar	Hasta Hoca	27.08.2019	37.822075	35.191468	3050

2.2 Örneklerin Analiz İşlemleri

Sediment örneklerindeki PAH analizleri İTÜ Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi Ekotoksikoloji Eğitim ve Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Analiz işlemleri için izlenmiş yöntem ekstraksiyon, saflaştırma ve analiz aşamalarını içermektedir.

2.2.1 Ekstraksiyon

Ağırlığı 1-2 gram arasında değişen sediment örnekleri bir cam kap içerisinde tartılır. Sediment örneği 60 mL'lik cam şişelere aktarılır. Örnek ve malzeme miktarına göre 2 ya da 3 paralel örnek çalışılır. Şahit örnekler de deney setine dahil edilir. Cam şişe içerisine 20 uL 10.000 µg/L konsantrasyonunda 9-10 dimetil antrasen işlem standardı (surrogate) çözeltisi eklenir. Daha sonra örnek üzerine 32 mL aseton:hekzan (1:3) karışımı ilave edilerek 15 dakika boyunca ultrasonik banyoda 40°C'de ekstrakte edilir. Ardından cam kap içerisindeki ekstrakt başka bir cam balona aktarılır. Bu işlem cam balonda birleştirilmek üzere toplam 3 kez tekrarlanır. Şekil 2.2'de cam balonda birleştirilmiş ekstraktlar görülmektedir.



Şekil 2.2. Cam balonda birleştirilmiş ekstraktlar.

Daha sonra, döner buharlaştırıcı kazan sıcaklığı 40°C ve döner buharlaştırıcı dönüş hızı en fazla 120 rpm olarak ayarlanır ve iç basınç kademeli olarak düşürülerek toplanan ekstraktların miktarı döner buharlaştırıcıda 1-2 mL'ye kadar azaltılır. Ardından, temizleme işleminde, silika jel kolonunda istenmeyen maddeler örnekten uzaklaştırılır.

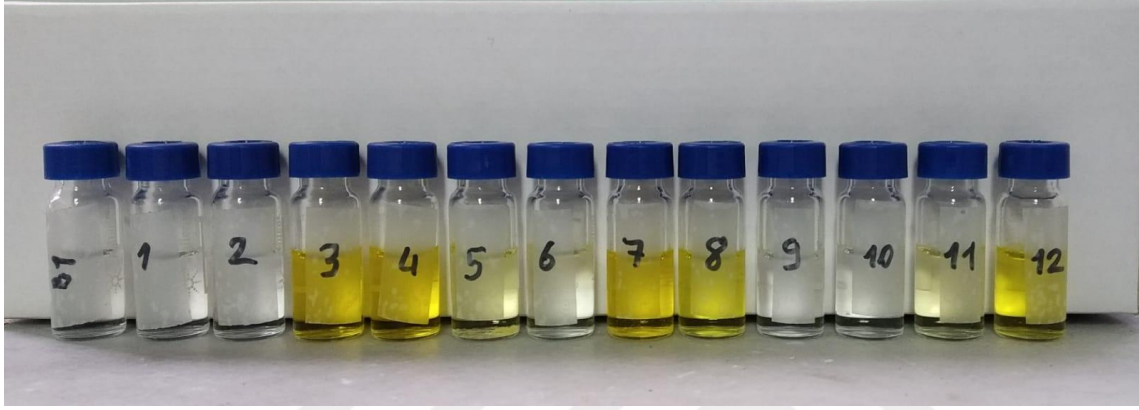
2.2.2 Silika kolonu ile saflaştırma

Kullanılacak silika jel kullanım öncesinde 16 saat boyunca 130 °C’de bekletilir. 10 gram silika jel, daha önce hacminin üçte biri oranında diklorometan ile doldurulmuş cam kolona (10 mm iç çap, 25 cm uzunluk) kademeli olarak eklenir. Kolon 40 mL hekzan ile yıkanır (2 mL/dakika hızla) ve hekzan atılır. Bir önceki aşamada miktarı azaltılmış olan örnekler, hazırlanmış olan kolonlara eklenir, üzerine 25 mL hekzan ilave edilir ve eluant atılır. Daha sonra kolona 25 mL hekzan:diklorometan (3:2) karışımı eklenir ve kolondan çıkan eluant toplanır. Kolondan toplanan eluantın miktarı döner buharlaştırıcı kullanılarak 1-2 mL’ye indirilir. Azaltılmış örnek 1 ml’lik amber renkli HPLC şişeciklerine aktarılır, 100 µL N-N-dimetilformamid eklenerek iyice karışması sağlanır ve azot gazı altında kuruluğa kadar (yaklaşık 50 µL) uçurulur. Örnek üzerine 950 µL asetonitril ilave edilerek yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) analizi için hazır hale getirilir. Şekil 2.3a’da ve Şekil 2.3b’de silika kolonu ile saflaştırma işlemi görülmektedir.



Şekil 2.3 (a) Silika kolonu ile saflaştırma işlemi **(b)** Silika kolonu ile saflaştırma işlemi yakın çekimi.

Şekil 2.3 (a)'da 25 mL hekzan:diklorometan (3:2) karışımı eklendikten sonra, eluantın toplanma aşaması görülmekte iken şekil 2.4'te eluant atılmak üzere örneği eklenmiş kolon aşaması görülmektedir. Şekil 2.4'te ise yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) analizine hazır örnekler görülmektedir.



Şekil 2.4. HPLC Analizine hazır örnekler.

2.2.3 HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografisi) kalibrasyonu

Analizler kalibrasyonu yapılmış HPLC sistemi (Agilent Technologies 1260 Infinity) ile gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon 10, 25, 50, 100, 200 ve 500 µg/L olacak şekilde 6 farklı konsantrasyonda hazırlanmış 16 PAH karışım standardı cihaza verilerek yapılmıştır (Yılmaz, 2020). Analizlerin gerçekleştirildiği laboratuvarında bulunan HPLC sistemi floresan detektöre sahiptir. Asenaften bileşiği sadece UV dedektör bulunan cihazla saptanabildiğinden dolayı bu analizde ölçülememiştir.

2.2.4 HPLC analizi

PAH analizleri "Agilent Technologies 1260 Infinity HPLC" sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Alet özellikleri ve şartları Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. HPLC analiz koşulları.

Özellik	Şartlar
Pompa	Dörtlü
Örnekleyici	Otomatik
Dedektör	Floresans (FLD)
Koruma kolonu	ZORBAX Eclipse PAH, 4,6 x 12,5 mm, 5µm
PAH kolonu	ZORBAX Eclipse PAH 3,0 x 250 mm, 5µm
Akış Hızı:	0,850 mL/dk
Kolon sıcaklığı	25 °C
Enjeksiyon Hacmi	10 µL
Eksitasyon Dalga Boyu	260 nm
Emisyon Dalga Boyları	352 nm, 420 nm, 460 nm
Mobil Faz Gradient Programı	Su:Asetonitril % = 60:40 (0-17 dk), 0:100 (17-25 dk), 60:40 (27-30 dk)



3. ANALİZ SONUÇLARI

Bu çalışmada sadece Bolkar Dağları'nda bulunan Karagöl, Çinigöl, Karagöl 2, Yarıkgöl, Alagöl ve Sakallı göllerinden alınmış olan örneklerin analizleri yapılmıştır. Her gölün iç bölümünden ve kıyısından alınan örneklerin analizi yapılmıştır. Sağlıklı bir analiz sonucu elde edilmek için her bölgeden ikişer numune alınmıştır. Analiz sonuçlarına ilk olarak dimetilantrasen doğrulaması yapılmış ardından ağırlık doğrulaması yapılmıştır. Böylece her örnek sabit bir orijin belirlenerek sonucuna ulaştırılmıştır. Yapılan şahit örnek analizlerine göre belirlenen tespit sınırı (MDL – method of detection limit) naftalin bileşiği için çok yüksek olmakla birlikte fenantren, piren, dibenzo(a,h)antrasen bileşiklerinde de yüksek çıkmıştır. Çizelge 3.1'de her bileşik için MDL değerleri görülmektedir.

Çizelge 3.1. Her bileşiğin tespit sınırı (MDL).

Bileşik	MDL
Naftalin	87,45
Asenaften	0,00
Floren	0,00
Fenantren	5,10
Antrasen	0,00
Floranten	1,70

Piren	3,37
Benzo(a)antrasen	0,00
Krisen	0,00
Benzo(b)floranten	0,00
Benzo(k)floranten	0,00
Benzo(a)piren	0,00
Dibenzo(a,h)antrasen	5,87
Benzo(g,h,i)perilen	0,00
Indeno(1,2,3-cd)piren	0,00

Tabloda görülen değerler altında tespit edilmiş değerler yeterli güvenilirlik seviyesinde değildir. Tabloda görülen değerlere göre analiz sonuçlarına bakılırsa naftalin (NAP), piren (PYR) ve dibenzo(a,h)antrasen (DbahA) bileşikler MDL değerinin altında belirlenmiştir. Ayrıca analiz sonuçlarına göre DbahA bileşiği Alagöl–Kıyı, Karagöl–Kıyı, Yarıkgöl–İç’ten alınan örnekler dışında tespit edilememiştir. Çizelge 3.2a ve Çizelge 3.2b’de her bir bileşik ve hangi göl bölgesinde ne kadar olduğunu gösteren analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 3.2a Analiz sonuçları 1 (ng/g).

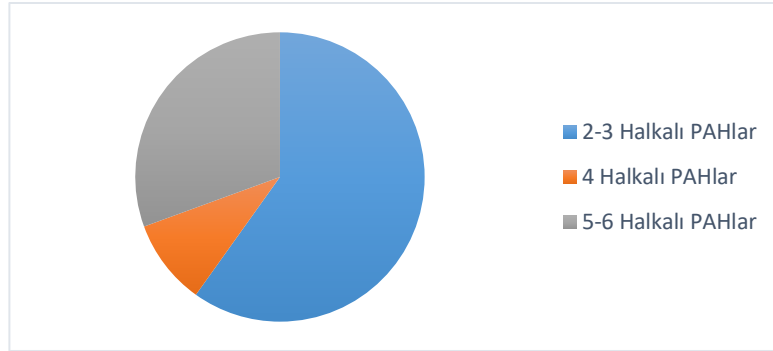
Bileşik	Alagöl - İ	Alagöl - K	Sakallı - İ	Sakallı - K	Karagöl2 - İ	Karagöl2 - K
NAP	0,00	13,82	30,82	13,78	2,66	0,00
ACE	3,94	6,61	11,65	7,07	2,64	2,07
FL	1,82	3,35	3,61	-	1,24	-
PHE	0,00	7,49	15,83	10,64	0,97	0,00
ANT	0,00	309,40	0,00	0,00	0,00	0,00
FLA	3,24	4,61	6,17	1,58	2,02	2,17
PYR	2,08	1,98	3,32	0,76	0,21	2,11
BaA	0,00	0,31	0,25	-	0,00	-
CHR	1,82	3,82	3,81	1,08	1,72	0,49
BbF	2,05	12,20	-	0,00	0,00	0,00
BkF	36,42	0,08	0,00	0,00	0,00	19,87
BaP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
DbahA	-	3,36	-	-	-	0,00
BghiP	5,34	5,56	9,87	2,59	1,02	-
IcdP	1,37	7,59	6,98	-	-	-
Toplam	58,7	380,16	92,32	37,50	12,48	26,72

Çizelge 3.2b Analiz sonuçları 2 (ng/g).

Bileşik	Karagöl - İ	Karagöl - K	Yarıkgöl - İ	Yarıkgöl - K	Çinigöl - İ	Çinigöl - K
NAP	8,00	1,03	0,00	3,72	0,00	9,66
ACE	6,10	4,81	2,15	4,15	3,17	6,46
FL	-	-	1,72	3,52	-	-
PHE	0,00	0,00	0,00	7,10	0,00	0,00
ANT	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FLA	2,12	0,14	4,61	0,00	4,61	6,95
PYR	1,35	0,00	3,39	0,27	2,69	2,70
BaA	0,00	0,00	0,13	0,00	0,40	0,00
CHR	0,00	-	0,95	0,00	2,73	5,07
BbF	0,00	3,11	0,00	0,00	-	4,47
BkF	0,00	0,00	58,51	73,81	5,11	0,00
BaP	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00
DbahA	-	-	0,00	-	-	-
BghiP	-	-	-	-	-	-
IcdP	0,00	-	0,71	-	0,47	0,00
Toplam	17,56	9,08	72,53	92,58	19,19	35,32

Tablolarda “İ” iç kısımlardan alınan sediment örneklerini, “K” ise kıyıdan alınan sediment örneklerini belirtmektedir. ”-” olarak gösterilen değerler bileşiğin tespit edilemediğini nitelemektedir. DbahA, BghiP, FL, IcdP bileşiklerinin çokça tespit edilemediği numune bulunmaktadır. Örneklerin toplandığı göller birbirine yakın konumda bulunan göllerdir. Bölgedeki sediment örneklerinde toplam PAH aralığı 9-380 ng/g arasındadır. Bu değer dağ göllerinden alınmış sediment örnekleri alınarak yapılan bir çalışmadaki aralıklara göre epey düşük bir miktardır (Fernandez vd., 1999) Fernandez ve arkadaşlarının Avrupa’daki yüksek rakımlı göllerindeki sediment örneklerini kullanarak yaptıkları 1999 yılındaki çalışmada Escura, Climera, La Caldera, Redo, Noir, Schwarsee ob Sölden, Gossenköllesee, Dlugi, Straolesnianske, Maam, Ovre Neadalsvatn, Arresjoen göllerinden iç bölgeden sediment numuneleri kullanılmıştır. Toplam PAH miktarı aralığı 180-18000 ng/g’dır (La Caldera-Starolesnianske).

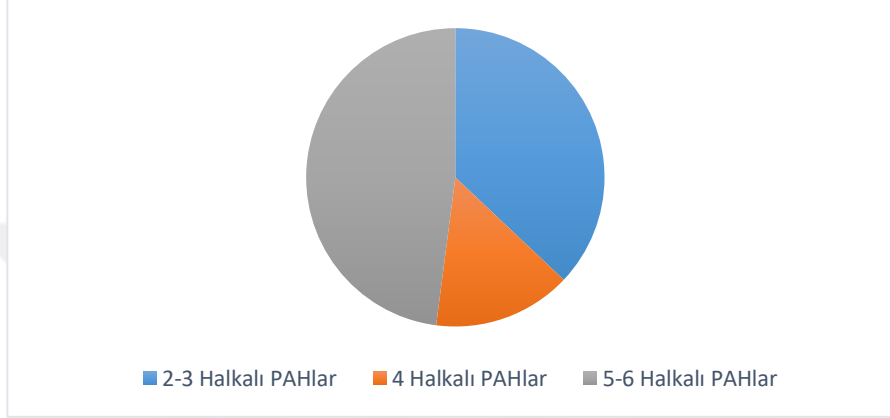
Analizi yapılan 6 gölde tespit edilen düşük, orta ve yüksek moleküler ağırlıklı PAH’lar sınıflandırılıp, toplam miktarları incelendiğinde Şekil 3.1’deki profil ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.1. Bolkar Dağları analizi yapılan göl sedimenti PAH profil dağılımı.

Şekilde görüldüğü üzere Bolkar Dağları gölleri sedimentlerinde 2-3 halkalı PAH’lar baskındır. Bu baskınlık kirliliğin kaynağının petrojenik olmasını göstermesine rağmen, pasta grafiğindeki oransal dağılım petrojenik kaynaklı bir profili nitelememektedir. Ancak çalışmada Tablo 3.2’de görüldüğü üzere antrasen tüm numunelerde hiç bulunmamasına rağmen sadece Alagöl-K numunesinde 0’dan farklı çıkmıştır. Bu değer analizde

belirlenmiş değerlere göre çok yüksek bir değerdir (309,40 ng/g). Bu değer doğruluğu konusunda şüphe duyulmaktadır. Bu değer göz önünde bulundurulmadan hazırlanmış profil dağılımı şekil 3.2 'te görülmektedir.

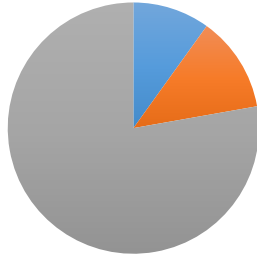


Şekil 3.2. Bolkar Dağları, göl sedimenti PAH profil dağılımı (Alagöl-K numunesindeki antrasen göz önünde bulundurulmadan.).

Bu düzeltmeyle beraber yüksek moleküler ağırlıklı (YMA) PAH'ların oransal artışı görülmektedir. Ancak 1. Bölüm'de bahsedilen profil dağılımlarına göre bu pasta grafiğindeki oransal dağılım da belli bir kaynağı nitelememektedir.

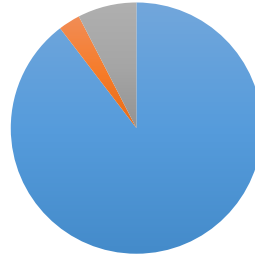
Benzo(a)piren, bir numune dışında (Yarıkgöl-İ, 0,38 ng/g) bölge göl sedimentinde hiç bulunamamıştır. Buna karşılık olarak benzo(k)floranten ise birkaç numunede ciddi miktarlarda belirlenmiştir. Alagöl-K numunesindeki antrasen miktarı gözönünde bulundurulmadığında bölgedeki göl sedimentinde miktarı en çok olan PAH benzo(k)floranten bileşiğidir (193,80 ng/g). Yukarıdaki bölümlerde bahsedildiği üzere 5 halkalı PAH'lar fosil yakıt yanması kaynaklıyken, aralarında korelasyon olmaması bir tutarsızlık olma ihtimalini göstermektedir. Bu durumun tersine düşük moleküler ağırlıklı (DMA) (2-3 halkalı) PAH'ların miktarlarında tutarlı bir ilişki görülmektedir. DMA bileşikler 15-85 ng/g aralığındayken, YMA bileşikler 0,38-193,8 aralığındadır. Şekil 3.3'te her göl örneği için PAH'ların profil dağılımları görülmektedir.

Alagöl - İ



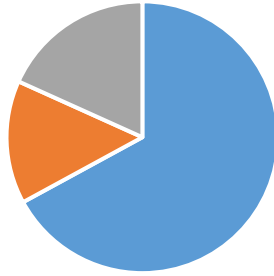
■ 2-3 Halkalı PAHlar ■ 4 Halkalı PAHlar
■ 5-6 Halkalı PAHlar

Alagöl - K



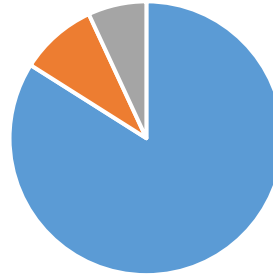
■ 2-3 Halkalı PAHlar ■ 4 Halkalı PAHlar
■ 5-6 Halkalı PAHlar

Sakallı - İ



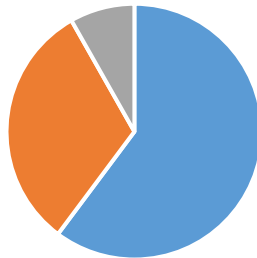
■ 2-3 Halkalı PAHlar ■ 4 Halkalı PAHlar
■ 5-6 Halkalı PAHlar

Sakallı - K



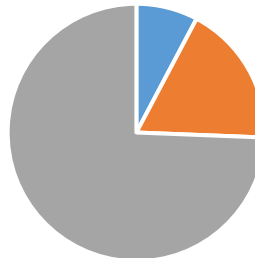
■ 2-3 Halkalı PAHlar ■ 4 Halkalı PAHlar
■ 5-6 Halkalı PAHlar

Karagöl2 - İ

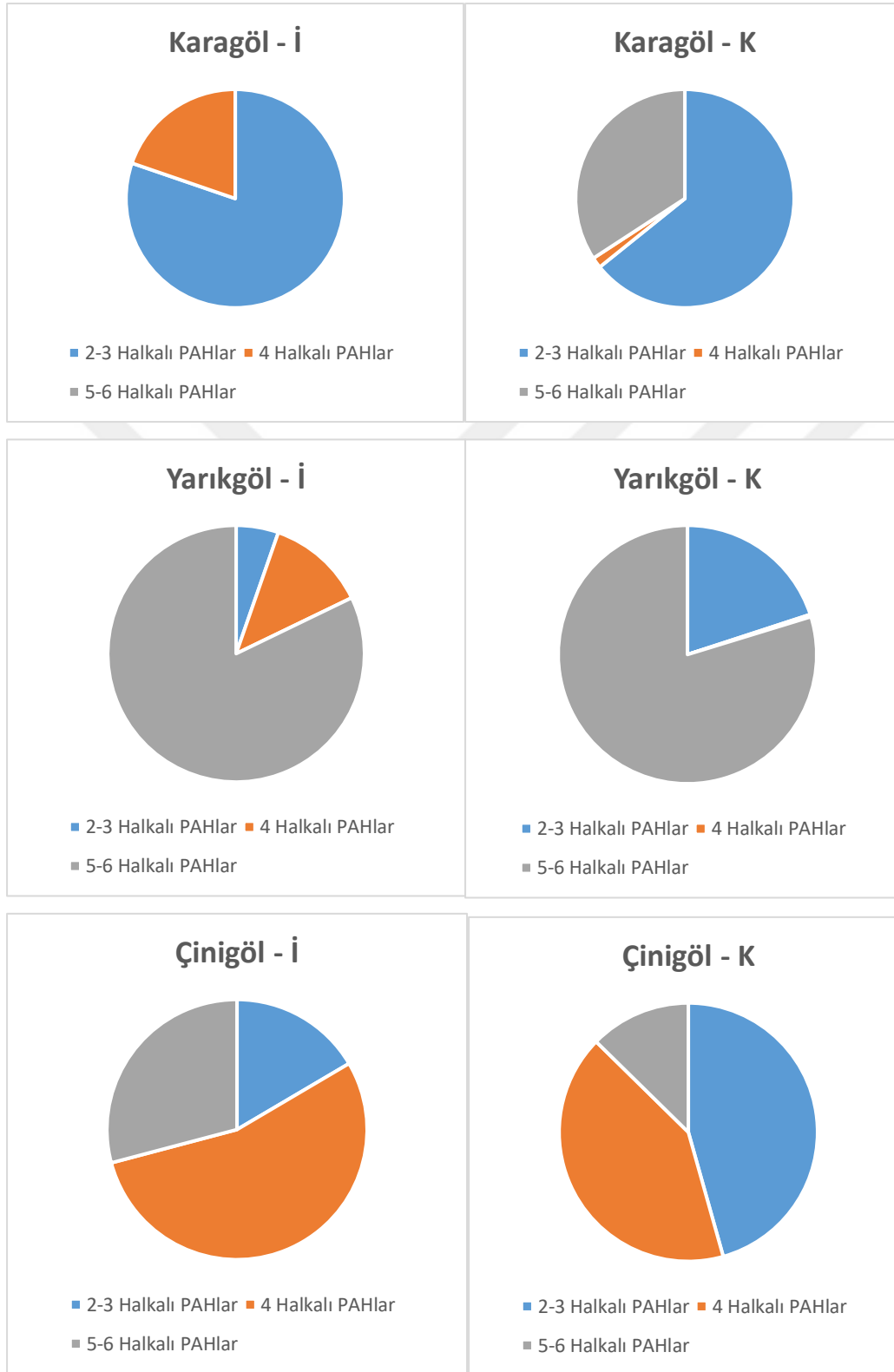


■ 2-3 Halkalı PAHlar ■ 4 Halkalı PAHlar
■ 5-6 Halkalı PAHlar

Karagöl2 - K



■ 2-3 Halkalı PAHlar ■ 4 Halkalı PAHlar
■ 5-6 Halkalı PAHlar



Şekil 3.3 Her göl sedimenti örneklerinin PAH profil dağılımları (Alagöl İ-K, Sakallı Gölü İ-K, Karagöl İ-K, Karagöl 2 İ-K, Yarıköl İ-K, Çinigöl İ-K).

Şekil 3.3.teki grafiklerde görüldüğü üzere Sakallı Gölü iç kesimden alınan örnek ile kıyı kesimden alınan örnekte korelasyon görülmektedir. 2-3 halkalı DMA PAH'lar baskın görülmektedir. Bunun dışında herhangi bir gölde benzer bir tutarlılık gözlenmemiştir. Buna ek olarak göl kıyılarında genelde benzer profil dağılımı vardır ya da iç kısımdan alınan örneklerde benzer profil dağılımı vardır gibi bir çıkarımda da bulunulamamaktadır. Bunların aksine Yarıkgöl-I ve Karagöl2-K örneklerinde benzer profil dağılımı görülmektedir.





4. PAH TANI ORANLARI UYGULAMASI

PAH tanı oranları uygulaması, bölüm 1’de bahsedildiği üzere, bileşiklerin fizikokimyasal benzerliklerinden faydalanılarak, genellikle aynı molar kütleyle sahip bileşiklerin oranlanmasıyla örneklemin PAH kaynağını tespit etmeye yarayan bir uygulamadır. Literatürde ana PAH’lar için de alkillenmiş PAH’lar için de tanı oranları oranları uygulaması bulunmaktadır (Zhao vd., 2014; Pang vd., 2022). Bu çalışmada 1. Bölümde Çizelge 1.3’de verilen PAH tanı oranları kullanılarak bir analiz yapılmıştır. Yapılan sonuçlara göre kaynak tespiti yapılarak antropojenik etkiler belirlenmiştir. Tespit edilen kaynağın çevredeki kirlilik kaynakları ile tutarlığı incelenmiştir. Çizelge 4.1’de bölgeden toplanan numunelerin toplam değerlerine göre tanı oranları sonuçları görülmektedir. Uygulanan oranlara göre sonuçlar göstermektedir ki pirojenik kaynaklı PAH kirliliği daha çoktur. Ancak bir baskınlık görülmemektedir. Örneğin FLA/(FLA+PYR) oranının 0.65 çıkması ot, odun kömür yanması kaynaklı bir kirliliği nitelemektedir (Yunker vd., 2002). Ancak ANT/(ANT+PHE) oranına göre ise petrojenik baskınlık görülmektedir.

Çizelge 4.1. PAH tanı oranları uygulaması sonuçları.

$\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$	<1	0.67	Pirojenik	Pirojenik
	>1		Petrojenik	
$\Sigma\text{YANMA}/\Sigma\text{PAHlar}$	~1	0.58	Yanma	-
FL/(FL+PYR)	<0.5	0.42	Benzin Emisyonu	Benzin emisyonu
	>0.5		Dizel Emisyonu	

ANT/(ANT+PHE)	<1	0.00	Petrojenik	Petrojenik
	>1		Pirojenik	
FLA/(FLA+PYR)	<0.4	0.65	Petrojenik	Pirojenik (Ot, odun kömür yanması)
	0.4-0.5		Fosil yakıt yanması	
	>0.5		Ot, odun, kömür yanması	
BaA/(BaA+CHR)	0.2-0.35	0.02	Kömür yanması	Petrojenik
	>0.35		Araç emisyonları	
BaA/(BaA+CHR)	<0.2		Petrojenik	
	>0.35		Yanma	
IP/(IP+BghiP)	<0.2	0.41	Petrojenik	Pirojenik (Petrol yanması)
	0.2-0.5		Petrol Yanması	
	>0.5		Ot, odun, kömür yanması	
Bbf/BkF	2.5-2.9	0.11	Alüminyum ergitme emisyonu	-
BaP/BghiP	<0.6	0.02	Trafik dışı emisyonlar	Trafik dışı emisyonlar
	>0.6		Trafik emisyonları	

Çalışma sonuçlarına göre $\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$ oranı 1'in altında 0.67 çıkmıştır. Büyük bir baskınlık olmamakla birlikte pirojenik kaynaklarının etkisinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak $\Sigma\text{YANMA}/\Sigma\text{PAHlar}$ oranının 1'e yakın bir değer çıkmaması yanma kaynaklı bir profili nitelememektedir. Bbf/Bkf oranının 2.5-2.9 arasında bir değerden çok düşük çıkması alüminyum ergitme ile alakalı bir emisyon olmadığını göstermektedir. Bölgeye yakın merkezde bu işlemi yapan bir sanayi kuruluşunun olmaması bu değer tutarlılığını desteklemektedir. FLA/(FLA+PYR) oranına göre çıkan değer ot, odun, kömür yanmasını gösterirken IP/(IP+BghiP) oranının 0.41 çıkması petrol yanmasını göstermektedir. İki oran da aynı kategori sınıflamasını yapmasına rağmen değerlerin gösterdiği sonuçlar farklı çıkmıştır.

Bölge zaten araç trafiğinin olmadığı bir lokasyondur. Zaman zaman offroad (arazi yarışı) etkinliklerinin düzenlendiği bir bölge olmasına rağmen trafik kaynaklı emisyonlar görülmemektedir. Anlaşılmaktadır ki uzun vadedeki tesiri çok düşüktür.

Çizelge 4.2. Her göl için $\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$ oranı.

Göl ismi	$\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$	Kaynak
		cinsi
Alagöl - İ	0.13	Pirojenik
Alagöl - K	1.19	Petrojenik
Sakallı - İ	4.57	Petrojenik
Sakallı - K	9.21	Petrojenik
Karagöl2 - İ	1.91	Petrojenik
Karagöl2 - K	0.08	Pirojenik
Karagöl - İ	4.07	Petrojenik

Karagöl - K	1.79	Petrojenik
Yarıkgöl - İ	0.06	Pirojenik
Yarıkgöl - K	0.25	Pirojenik
Çinigöl - İ	0.20	Pirojenik
Çinigöl - K	0.84	Pirojenik

Çizelge 4.2’de her göl için $\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$ oranı uygulanmıştır, Alagöl-İ, Karagöl2-K, Yarıkgöl-İ, Yarıkgöl-K, Çinigöl-İ, Çinigöl-K sonuçları pirojenik kaynaklı çıkarken; Alagöl-K, Sakallı-İ, Sakallı-K, Karagöl2-İ, Karagöl-İ, Karagöl-K sonuçları petrojenik kaynaklı çıkmıştır. Eşit sayıda pirojenik ve petrojenik kaynak belirlenmiştir. Ayrıca çoğu gölde aynı kaynak belirlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİ

Toros Dağları yüksek yağış miktarlarına sahip dolayısıyla atmosferik taşınımların etkisinde kalan bir bölgedir. Bu özelliğinden dolayı atmosferik kirleticilerden yüksek miktarda etkilenme potansiyeli olan bir bölgedir. Toros Dağları'nın bir bölgesini oluşturan Bolkar Dağları çevresinde 1957'den beri işletilen bir petrol rafinerisi bulunmaktadır. Ayrıca çevresinde bir dönem 20 yıldan fazla süre işletilmiş termik bulunmaktaydı. Bahsi geçen bu kuruluşlar potansiyel pirojenik PAH kaynaklarıdır. Bölgenin yakın mesafelerinde çokça şehirleşme olmasının yanında, çeşitli aktivitelere de ev sahipliği yapan bir bölgedir. Antropojenik etkilerin sonuçlarını göstermesi beklenen bir bölgedir.

Bolkar Dağları ve Aladağ'larda yapılan ekpedisyonlarda kıyıdan ve iç bölgeden olmak üzere Bolkar Dağlarında bulunan 6 gölden 24 farklı örnek alınmıştır. Bu örneklerin 12 tanesi paralel örnektir. Ayrıca çalışmada her paralel örnek grubu için şahit örnek bulunmaktadır. İstanbul Teknik Üniversitesi Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi Ekotoksikoloji Eğitim ve Araştırma Laboratuvarı'nda, göllere ait sediment örneklerinin PAH analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara PAH tanı oranları uygulanmıştır.

Analiz sonuçlarında görülen dağılımlar sonucunda bölgedeki PAH kirleticilerinin baskın bir kaynağı görülememiştir. PAH profilleri genellikle belli, sabit bir ekseninde olmamıştır. Ayrıca uygulanan PAH tanı oranları uygulamasında pirojenik etmenlerin daha fazla

olduğu görülmekle birlikte bir baskınlık tespit edilememiştir. Buna ek olarak her göl için $\Sigma\text{DMA}/\Sigma\text{YMA}$ oranı uygulandığında pirojenik, petrojenik eşitliği görülmüştür.

Avrupa’da yüksek rakımlı göllerden alınan sediment örneklerinin incelendiği bir çalışma (Ferandez vd.; 1999) ile değer karşılaştırması yapıldığında, bu çalışma kapsamında analizi yapılan göl sediment numunlerinden çıkan PAH miktarı çok düşüktür. Fernandez ve arkadaşlarının çalışmasına görülen değer aralığı 180-18000 ng/g iken bu çalışmadaki aralık 9-380 ng/g’ dır.

Bolkar Dağları çok yağış alan bir bölge olmasına ve çevresinde potansiyel pirojenik kaynaklar olmasına rağmen analiz sonuçlarında yüksek değerlere rastlanılamamıştır ve pirojenik bir baskınlık görülmemiştir. Antropojenik etkiler genellikle araç emisyonları, büyük sanayi kuruluşları gibi pirojenik kaynaklı etkilerdir. Yüksek yağış alan bir yer olması sebebiyle atmosferik taşınımından çok etkilenecek çevredeki sanayi kuruluşlarının ve şehirleşmenin potansiyel etkisi dolayısıyla öngörülen durum sonuçlara yansımamıştır.

PAH tanı oranları çok çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır ve bazı çalışmalarda PAH tanı oranlarının sorgulanabilirliğinden bahsedilmektedir (Katsoyiannis vd., 2007; Tobiszewski ve Namieśnik, 2012; Santos vd., 2017). Çünkü bu oranların kullanımı, bozunma faktörlerinin olası müdahalesini değerlendirmeye çalışarak dikkatli bir şekilde yapılmalıdır (Santos vd., 2017). PAH tanı oranları uygulaması sonucunda farklı oranlarda farklı karakteristikler ortaya çıkması tutarsızlığı göstermektedir.

Ekpedisyonların yapıldığı tarihten sonra 2021 yaz döneminde Akdeniz Bölgesi’nde Manavgat ilçesinde Türkiye’de yaşanmış en büyük yangın kabul edilen, 10 gün içinde 88000 hektar alana ulaşan büyük bir yangın yaşanmıştır (Esengil, 2021). Günümüzde yapılabilecek ekpedisyonlar sonucunda toplanabilecek numuneler çok farklı sonuçlar gösterecektir. Yaşanan ciddi yangınların doğal yaşama etkisini incelemek adına bölgede sürekli izleme çalışmalarının gerekli olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S.** (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*, 25(1), 107-123.
- Akyüz, M., & Çabuk, H.** (2010). Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the total environment*, 408(22), 5550-5558.
- Altın, T.** (2006). Aladağlar ve Bolkar Dağları üzerinde görülen periglasial jeomorfolojik şekiller. *Türk Coğrafya Dergisi*, (46), 105-122.
- ATSDR** (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). “Case studies in environmental medicine, toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)”. <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf>. Son erişim tarihi: 15 Haziran 2021.
- Choi, H., Harrison, R., Komulainen, H., & Saborit, J. M. D.** (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons. In *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants*. World Health Organization.
- Esengil, R.**, 2021. Manavgat Orman Yangını Değerlendirme Notları, Çevre ve Kültür Değerlerini Koruma ve Tanıtma Vakfı, Antalya, Türkiye.
- Fang, M. D., Hsieh, P. C., Ko, F. C., Baker, J. E., & Lee, C. L.** (2007). Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan. *Marine pollution bulletin*, 54(8), 1179-1189.
- Fernández, P., Vilanova, R. M., & Grimalt, J. O.** (1999). Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environmental Science & Technology*, 33(21), 3716-3722.

Guarino, F. M., & Erismis, U. C. (2008). Age determination and growth by skeletochronology of *Rana holtzi*, an endemic frog from Turkey. *Italian Journal of Zoology*, 75(3), 237-242.

Hwang, H. M., Wade, T. L., & Sericano, J. L. (2003). Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmospheric Environment*, 37(16), 2259-2267.

Hylland, K. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) ecotoxicology in marine ecosystems. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 69(1-2), 109-123.

İSKİ (İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü), Nisan 2022. İçme suyu arıtma tesisleri aylık ortalama analiz raporu, İstanbul, Türkiye.

Karacık, B., Okay, O. S., Henkelmann, B., Bernhöft, S., & Schramm, K. W. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons and effects on marine organisms in the Istanbul Strait. *Environment international*, 35(3), 599-606.

Katsoyiannis, 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(8), 1337-1339.

Kaya, U., Çevik, İ. E., & Erişmiş, U. C. (2005). Population status of the Taurus frog, *Rana holtzi* Werner (1898), in its terra typica: is there a decline?. *Turkish Journal of Zoology*, 29(4), 317-319.

Killin, R. K., Simonich, S. L., Jaffe, D. A., DeForest, C. L., & Wilson, G. R. (2004). Transpacific and regional atmospheric transport of anthropogenic semivolatile organic compounds to Cheeka Peak Observatory during the spring of 2002. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D23).

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.

Kukucka, P., Klanova, J., Sanka, M., Holoubek, I. 2009. "Soil burdens of persistent organic pollutants—their levels, fate and risk. Part II. Are there any trends in PCDD/F levels in mountain soils?", *Environmental Pollution*, 157(12):3255–3263.

- Mallah, M. A., Changxing, L., Mallah, M. A., Noreen, S., Liu, Y., Saeed, M., ... & Zhang, Q.** (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: an updated review. *Chemosphere*, 133948.
- 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(9), 867-878.
- McVeety, B. D., & Hites, R. A.** (1988). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. *Atmospheric Environment* (1967), 22(3), 511-536.
- Mostert, M. M., Ayoko, G. A., & Kokot, S.** (2010). Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(5), 430-445.
- Ohura, T., Amagai, T., Fusaya, M., & Matsushita, H.** (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations. *Environmental science & technology*, 38(1), 77-83.
- Okay, O. S., Karacık, B., Güngördü, A. B. B. A. S., Ozmen, M., Yılmaz, A., Koyunbaba, N. C., ... & Schramm, K. W.** (2014). Micro-organic pollutants and biological response of mussels in marinas and ship building/breaking yards in Turkey. *Science of the Total Environment*, 496, 165-178.
- Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., ... & Camões, F.** (2011). Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere*, 83(11), 1588-1596.
- Pang, S. Y., Suratman, S., Latif, M. T., Khan, M. F., Simoneit, B. R., & Mohd Tahir, N.** (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of Southern Terengganu, South China Sea, Malaysia: source assessment using diagnostic ratios and multivariate statistic. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(11), 15849-15862.
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R.** (2008a). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric environment*, 42(13), 2895-2921.

Ravindra, K., Wauters, E., & Van Grieken, R. (2008b). Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment*, 396(2-3), 100-110.

Roberto, J., Lee, W. Y., & Campos-Díaz, S. I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 946-958.

Rocha, A. C., & Palma, C. (2019). Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil sediments: Application of different methods. *Science of the Total Environment*, 652, 1077-1089.

Santos, M. M. D., Brehm, F. D. A., Filippe, T. C., Reichert, G., & Azevedo, J. C. R. D. (2017). PAHs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pyrogenic sources: applicability in the Upper Iguassu Watershed-Parana, Brazil. *Rbrh*, 22.

Serpe, F. P., Esposito, M., Gallo, P., & Serpe, L. (2010). Optimisation and validation of an HPLC method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussels. *Food Chemistry*, 122(3), 920-925.

Stogiannidis, E., & Laane, R. (2015). Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 49-133.

Tobiszewski, M. (2014, February). Application of diagnostic ratios of PAHs to characterize the pollution emission sources. In *Proceedings of the 5th International Conference on Environmental Science and Technology. IPCBEE* (Vol. 69, pp. 41-44).

Tobiszewski, M., & Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental pollution*, 162, 110-119.

Tolosa, I., Bayona, J. M., & Albaigés, J. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environmental Science & Technology*, 30(8), 2495-2503.

Turgut, C., Mazmanci, M. A., Mazmanci, B., Yalçın, M., Karakuş, P. K., Atatanir, L., ... & Schramm, K. W. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined

by pine needles and semipermeable membrane devices along an altitude profile in Taurus Mountains, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(8), 7077-7087.

Viñes, L., Franco, M. A., Soriano, J. A., González, J. J., Pon, J., & Albaigés, J. (2010). Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. *Environmental pollution*, 158(5), 1551-1560.

Wang*, Z., Yang, C., Brown, C., Hollebone, B., & Landriault, M. (2008). A case study: distinguishing pyrogenic hydrocarbons from petrogenic hydrocarbons. In *International Oil Spill Conference* (Vol. 2008, No. 1, pp. 311-320). American Petroleum Institute.

WHO (World Health Organization). (2000). *Air quality guidelines for Europe*. World Health Organization. Regional Office for Europe.

Wilcke, W., Amelung, W., Krauss, M., Martius, C., Bandeira, A., & Garcia, M. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Organic Geochemistry*, 34(10), 1405-1417.

World Health Organization & International Programme on Chemical Safety. (1998). Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. World Health Organization.

Yildiz, M. Z., & Göcmen, B. (2012). Population dynamics, reproduction, and life history traits of Taurus frog, *Rana holtzi* Werner, 1898 (Anura: Ranidae) in Karagöl (Ulukışla, Niğde), Turkey. *Herpetologica Romanica*, 6, 1-40.

Yılmaz, A., 2014. Türkiye Kiyılarında Tersane Ve Marina Faaliyetlerinden Kaynaklanan Organik Kirletici Seviyelerinin Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yılmaz, A., 2020. Deniz alanlarında sediment-su etkileşiminin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry*, 33(4), 489-515.

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(3), 594-601.

Zhang, Y., & Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, 43(4), 812-819.

Zhang, Y., Dou, H., Chang, B., Wei, Z., Qiu, W., Liu, S., ... & Tao, S. (2008). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor straw burning and emission inventory updating in China. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1140(1), 218-227.

Zhao, Y., Hong, B., Fan, Y., Wen, M., & Han, X. (2014). Accurate analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs homologs in crude oil for improving the gas chromatography/mass spectrometry performance. *Ecotoxicology and environmental safety*, 100, 242-250.

Url-1 Doğa Derneği. “Bolkar Dağları Önemli Doğa alanları Kitabı”. <https://www.dogadernegi.org/wp-content/uploads/2018/11/akd054-bolkar-daglari-onemli-doga-alanlari-kitabi.pdf>. Son erişim tarihi: 2 Haziran 2021.

Url-2 Esen, Y. (2021, 1 Haziran). Bolkar Dağları dünyada tek ötmeyen kurbağaya ev sahipliği yapıyor. Haberler.com. <https://www.haberler.com/bolkar-daglari-dunyada-tek-otmeyen-kurbagaya-ev-14171573-haberi/> Son erişim tarihi: 2 Haziran 2021.

Url-3 <http://www.ulukisla.gov.tr>, Erişim Tarihi 29.05.2022.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : İmran Eren ÇELİK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Gemi İnşaatı ve Deniz Bilimleri Fakültesi, Gemi ve Deniz Teknolojisi Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- U4 Marine & Interior firmasında proje mühendisi olarak çalışmakta.
- 117Y099, “Butil Kauçuk Esaslı Makrogözenekli Sorbentlerin Saha ve Laboratuvar Çalışmalarında Pasif Örnekleyiciler Kullanılması Amacıyla Optimizasyonu”, 1001 Araştırma Projesinde 7 ay bursiyer olarak çalıştı.
- 119B497, “Geleğin Deniz Bilimcileri, Bilim ve Toplum” projesinde 2 hafta çalıştı.