

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



MANGALLI PİKNİK AKTİVİTELERİNDEN KAYNAKLANAN
PARTİKÜL VE GAZ FORMLARINDAKİ POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON (PAH) BİLEŞİKLERİNİN SEVİYELERİNİN
BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

ESLEM ÇINAR EROL

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Duran Karakaş

BOLU, HAZİRAN - 2024

KABUL VE ONAY SAYFASI

Eslem ÇINAR EROL tarafından hazırlanan **MANGALLI PİKNİK AKTİVİTELERİNDEN KAYNAKLANAN PARTİKÜL VE GAZ FORMLARINDAKİ POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBON (PAH) BİLEŞİKLERİNİN SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ** adlı tez çalışması jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir. 28/06/2024

Jüri Üyeleri

İmza

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

.....

Üye
Doç. Dr. Berrin TOPUZ
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Demet ARSLANBAŞ
Kocaeli Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Betül Tuba GEMİCİ
Bartın Üniversitesi

.....

Üye
Doç. Dr. Üyesi Murat SOLAK
Düzce 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 çalışmada;

- 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 çalışmada 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.

.....

ESLEM ÇINAR EROL

ÖZET

**MANGALLI PİKNİK AKTİVİTELERİNDEN KAYNAKLANAN
PARTİKÜL VE GAZ FORMLARINDAKİ POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON (PAH) BİLEŞİKLERİNİN SEVİYELERİNİN
BELİRLENMESİ
DOKTORA TEZİ
ESLEM ÇINAR EROL
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)

BOLU, HAZİRAN - 2024

XIV + 79

Bu tez çalışması, Bolu İl'inin güneyinde, şehir merkezine 13 km uzaklıkta ve 1217 m yükseltide yer alan Gölcük Tabiat Parkı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada atmosferik örneklemelere 12 Şubat 2020 tarihinde başlanmış, 7 Mart 2020 tarihine kadar TSP örnekleri toplanmıştır. 8 Mart 2020 tarihinden, 20 Kasım 2020'ye kadar PM_{2,5} örneklemeleri yapılmıştır. Çalışma süresince toplamda 25 TSP ve 161 günlük (24 saatlik) PM_{2,5} örnekleri toplanmış ve örnekler, ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 16 PAH bileşiğinin partikül ve gaz fazı bileşikleri için analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında yine 12 Şubat 2020 tarihinden 19 Ekim 2020 tarihine kadar 14 adet haftalık toplam çökelme (bulk) örnekleri toplanmış ve 16 PAH bileşiği için analiz edilmiştir. Çalışma süresince saatlik ozon ve meteorolojik veriler de ölçülmüştür. PAH sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve PAH'lar için kaynak paylaşım sonuçları EFECT (Yol Tozu Zenginleştirme Faktörü Elemental Karbon İzleyici Yöntemi) yardımı ile belirlenmiştir. Literatürde ilk defa mangal emisyonları için PAH tanı oranları belirlenmiştir. PAH bileşiklerinin gaz-partikül dağılımlarında BbF, AN, IcdP ve Py'nin sırası ile %94,4, %93,7, %61,6 ve %58,2'sinin partikül formunda olduğu görülmüştür. Ane, Phe, Np, Anp, BkF, BaP, Flu, DahA, BaA, Flr, BghiP ve Chr'nin sırası ile %90,9, %77,0, %75,1, %71,2, %70,4, %70,3, %69,8, %59,2, %59,1, %58,0, %57,3 ve %55,3'ü gaz fazında bulunmuştur. Toplam çökelme örneklerinde toplam PAH bileşikleri akıplarının Gölcük Tabiat Parkı'nda, Gebze'de yapılan çalışmadan 4,5 kat daha yüksek olduğu bulunmuştur. EFECT Sonuçlarına göre; Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen PAH bileşiklerinin neredeyse tamamının mangal emisyonlarından kaynaklandığı, BkF, BaA, Phe, IcdP, Flr, ve Flu bileşiklerinin sırası ile yalnızca %5,18, %1,68, %1,48, %0,66, %0,41 ve %0,16 kadarının trafik kaynaklı oldukları belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Barbekü emisyonu, Polisiklik Aromatik Hidrokarbon, EFECT, PAH tanı oranı, Toplam çökelme

ABSTRACT

**DETERMINATION OF LEVELS OF PARTICULATE AND GASEOUS
PAH COMPOUNDS EMITTED FROM
BARBECUE ACTIVITIES
PHD THESIS
ESLEM ÇINAR EROL
BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
(SUPERVISOR: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)**

BOLU, JULY 2024

XIV + 79

This thesis study was carried out in Gölcük Nature Park, located in the south of Bolu Province, 13 km away from the city center and at an altitude of 1217 m. In this study, atmospheric sampling started on February 12, 2020, and TSP samples were collected until March 7, 2020. PM_{2.5} samples were collected from March 8, 2020 to November 20, 2020. A total of 25 TSP and 161 daily (24-hour) PM_{2.5} samples were collected during the study, and the samples were analyzed for particulate and gas phase compounds of 16 PAH compounds classified as priority pollutants by the US Environmental Protection Agency (EPA). Within the scope of the study, 14 weekly total bulk samples were collected from February 12, 2020 to October 19, 2020 and analyzed for 16 PAH compounds. Hourly ozone measurement results and meteorological data were also collected during the study. PAH results were evaluated statistically and source apportionment results for PAHs were determined with the help of EFECT (Road Dust Enrichment Factor Elemental Carbon Tracer Method). For the first time in the literature, PAH diagnostic ratios for barbecue emissions have been determined. It was observed that 94.4%, 93.7%, 61.6% and 58.2% of BbF, AN, IcdP, and Py were in particle form, respectively. Ane, Phe, Np, Anp, BkF, BaP, Flu, DahA, BaA, Flr, BghiP and Chr percentages in the gaseous phase were 90.9%, 77.0%, 75.1%, 71.2%, 70.4%, 70.3%, 69.8%, 59.2%, 59.1%, 58.0%, 57.3% and 55.3% respectively, were found in the gas phase. Total fluxes of PAH compounds in bulk deposition samples were found to be 4.5 times higher in Gölcük Nature Park than in the study conducted in Gebze. According to EFECT results, almost all of the PAH compounds measured in the atmosphere of the Nature Park originate from barbecue emissions, only 5.18%, 1.68%, 1.48%, 0.66%, 0.41%, 0.16% of BkF, BaA, Phe, IcdP, Flr, and Flu compounds, respectively, were caused by traffic emissions.

KEYWORDS: Barbecue emission, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, EFECT, PAH diagnostic ratio, Bulk deposition

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	x
FOTOĞRAF LİSTESİ	xi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xii
TEŞEKKÜR	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Literatür Özetleri	6
2.2 Isıl İşlemlerle Pişirilmiş Gıdalarda Üretilen Kanserojenler.....	8
2.3 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	13
2.4 PAH'ların Atmosferdeki Döngüsü	15
2.5 PAH'ların Sağlık Üzerine Etkisi	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1 Örneklem Alanı.....	18
3.2 Örneklem Yöntemleri	19
3.3 Laboratuvar Analizleri.....	21
3.3.1 Atmosferik Toplam Çökeltme Örneklemeleri ve Yapılan Analizler.....	21
3.3.2 TSP ve PM _{2,5} Partikül Madde Örneklemeleri ve Yapılan Analizler.....	23
3.3.3 TSP, PM _{2,5} ve Bulk Çökeltme Örneklerinde PAH Tayinleri.....	25
3.3.4 Ozon (O ₃) ve Meteorolojik Parametreler	29
4. BULGULAR	30
4.1 Meteorolojik Veriler	30
4.2 TSP ve PM _{2,5} PAH Bileşikleri	31
4.3 Atmosferik Partikül ve Gaz Fazı PAH Bileşikleri.....	31
4.3.1 Partikül Faz PAH'lar	32
4.3.2 Gaz Fazı PAH'lar	35
4.3.3 Toplam PAH (Partikül + Gaz Fazı).....	36
4.4 Toplam Çökeltme (Bulk) Örneklerinde PAH.....	38
4.5 TSP Modundaki PAH'lara EFECT Metodunun Uygulanması.....	40
5. TARTIŞMA	45
5.1 Ozon (O ₃) ve Meteoroloji	45
5.2 PAH Bileşiklerinin Gaz-Partikül Dağılımları.....	53

5.3 PAH'ların İstatistiksel Sonuçları ve Ozon İlişkileri	54
5.3.1 PAH'ların İstatistiksel Dağılımları	54
5.3.2 PAH'ların Kısmi Korelasyonları ve Ozon İlişkileri	55
5.4 PAH'ların Halka Sayılarına Göre Ozon İlişkileri	62
5.5 PAH'ların Toplam Çökelme Akıları	63
5.6 Tanı (Diagnostik) Oranlar	64
5.7 EFECT Kaynak Paylaşım Sonuçları	69
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
6.1 Sonuçlar	73
6.2 Öneriler	75
7. KAYNAKLAR	76



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Isıl işlem görmüş ve pişirilmiş gıdalarda üretilen kanserojenler (Jägerstad ve Skog, 2005).....	10
Şekil 2.2. PAH'ların atmosferdeki döngüsü (Ergönül ve Kaya, 2015).	16
Şekil 3.1. Hava örnekleme istasyonu.....	19
Şekil 3.2. Toplam çökeltme örnekleme istasyonunun şematik çizimi	20
Şekil 3.3. PAH bileşiklerine ait standart ekleme kalibrasyon grafikleri.....	27
Şekil 5.1. Örnekleme süresi boyunca saatlik O ₃ konsantrasyon değişimleri* ..	46
Şekil 5.2. Günlük ortalama O ₃ konsantrasyonlarının sıcaklık (°C) ile değişimi	47
Şekil 5.3. Aylık ortalama O ₃ konsantrasyonları ve sıcaklık ilişkisi.....	48
Şekil 5.4. Ortalama günlük O ₃ konsantrasyonları ile yağış miktarı arasındaki ilişki	49
Şekil 5.5. Gölcük atmosferik örnekleme istasyonundan elde edilen 2020 yılı rüzgârgülü.....	50
Şekil 5.6. Aylık rüzgargülleri.....	52
Şekil 5.7. Atmosferik PAH bileşiklerinin gaz-partikül dağılımları	53
Şekil 5.8. Flr/(Flr+Py) vs AN/(AN+Phe) tanı oranları	68
Şekil 5.9. Flr/(Flr+Py) vs BaP/BghiP tanı oranları.....	68
Şekil 5.10. Bolu tabiat parkı atmosferinde ölçülen PAH bileşiklerine ait kaynak paylaşım sonuçları.....	70

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Hazırlanan yiyeceğe ve kullanılan ızgara türüne bağlı olarak gaz ve partikül fazdaki polisiklik aromatik hidrokarbonların (ng/m^3) ortalama konsantrasyonları (Badyda vd., 2022).....	12
Tablo 2.2. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından listelenen 16 öncelikli PAH bileşikleri (Lu vd., 2024).....	15
Tablo 3.1. Standart ekleme kalibrasyon denklemleri ve % geri kazanım sonuçları	29
Tablo 4.1. Gölcük Tabiat Parkı'nda örnekleme süresince ölçülen meteorolojik verilerin aritmetik ortalama değerleri ve rüzgar yönleri	31
Tablo 4.2. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen partikül faz PAH bileşiklerine ait ortalama, ortanca, minimum ve maksimum değerler (ng/m^3)*.32	32
Tablo 4.3. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen partikül faz PAH bileşiklerinin TSP ve PM _{2,5} fraksiyonlarındaki aritmetik ortalama değerleri (ng/m^3)	34
Tablo 4.4. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen gaz fazı PAH bileşiklerinin istatistiksel sonuçları (ng/m^3).....	35
Tablo 4.5. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen gaz fazı ve partikül fazı PAH bileşikleri toplamına (toplam PAH) ait istatistiksel sonuçlar (ng/m^3).	37
Tablo 4.6. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen PAH bileşiklerinin toplam çökme akılarına ait istatistiksel sonuçlar ($\text{mg PAH/m}^2\cdot\text{yıl}$)	39
Tablo 4.7. EFECT metoduna girdi olarak kullanılan trafik kaynak profilleri..	41
Tablo 4.8. Mangallı piknik emisyonlarının TSP modundaki PAH katkıları*..	44
Tablo 5.1. Partikül faz PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler (ng/m^3)	56
Tablo 5.2. Bireysel partikül PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ve O ₃ ile olan korelasyonları	57
Tablo 5.3. Gaz fazı PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler (ng/m^3).....	58
Tablo 5.4. Bireysel gaz fazı PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ve O ₃ ile olan korelasyonları	59
Tablo 5.5. Toplam PAH'ların (partikül + gaz fazı) konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler (ng/m^3)	60
Tablo 5.6. Toplam PAH'ların (partikül + gaz fazı) kendi aralarındaki ve O ₃ ile olan korelasyonları	61
Tablo 5.7. Farklı halka sayılarındaki partikül PAH bileşiklerinin O ₃ ilişkisi ..	62
Tablo 5.8. Farklı halka sayılarındaki gaz fazı PAH bileşiklerinin O ₃ ilişkisi ..	62
Tablo 5.9. Farklı halka sayılarındaki toplam PAH (partikül + gaz fazı) bileşiklerinin O ₃ ilişkisi	62
Tablo 5.10. PAH tanı oranları ve olası kaynaklar	67
Tablo 5.11. EFECT yöntemi ile elde edilen kaynak paylaşım sonuçları	72

FOTOĞRAF LİSTESİ

Sayfa

Fotoğraf 3.1. Bulk çökelme örneklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonları.....	22
Fotoğraf 3.2. Bulk çökelme örneklerinin temizleme kolonundan geçirilmesi.	22
Fotoğraf 3.3. TSP ve PM _{2,5} örnek filtrelerin yarı otomatik sokslet cihazında ekstraksiyonları	24
Fotoğraf 3.4. PUF örneklerinin manual sokslet sistemle ekstraksiyonları	25



KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

AN	: Antrasen
Ane	: Asenaften
Anp	: Asenaftelen
BaA	: Benzo [a] antrasen
BaP	: Benzo [a] piren
BbF	: Benzo [b] floranten
BghiP	: Benzo [g, h, i] perilen
BkF	: Benzo [k] floranten
Chr	: Krisen
CO	: Karbon Monoksit
DahA	: Dibenzo [a, h] antrasen
DCM:PE	: Dikolorometan:petrol eteri
EC	: Elementel karbon
EFFECT	: Yol Tozu Zenginleştirme Faktörü-Elemental Karbon İzleyici Yöntemi
EXH	: Eksoz
Flr	: Floren
Flu	: Floranten
HCA	: Heterosiklik Aminler
HPAH	: Ağır Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
IcdP	: İndeno [1, 2, 3-cd] piren
LPAH	: Hafif Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
N-EXH	: Eksoz dışı
NO_x	: Azot Oksitler
Np	: Naftalin
O₃	: Ozon
OK	: Organik karbon
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
Phe	: Fenantren
PM	: Partiküler Madde

PUF	: Poliüretan Sünger
Py	: Piren
RDRS	: Yol Tozu Resüspansiyonu
TSP	: Toplam Asılı Partikül Madde
UOB	: Uçucu Organik Bileşikler
US EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı



TEŞEKKÜR

Doktora süresince ve tez çalışması boyunca bana her zaman destek olan, yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve birikimlerini aktaran, sabrı ve profesyonelliği bu araştırma sürecini benim için oldukça değerli kıldığı için, çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a, tez izleme komite jüri üyelerim Doç. Dr. Berrin TOPUZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Demet ARSLANBAŞ'a, tez savunma jüri üyelerim, Dr. Öğr. Üyesi Betül Tuba GEMİCİ ve Doç. Dr. Murat SOLAK'a, Analiz çalışmaları sırasında yardımları için Atmosferik Araştırma Laboratuvarı arkadaşlarımdan Berna DURMUŞ ve Dr. Ercan BERBERLER,

Beni hayatım boyunca aldığım her kararda destekleyen canım ailem, bugünlere gelebilmem için verdiğiniz emeklere ve bana olan inancınız için, babam Ramazan ÇINAR, annem Serap ÇINAR ve kardeşim Taha Yarkın ÇINAR'a,

Son olarak sevgili eşim, hayat arkadaşım, meslektaşım, hayatımın her alanında olduğu gibi, bu tez sürecinde de bana güvenip desteklerini esirgemediğin için, canım eşim Halil EROL'a

Sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK CAYDAG tarafından 115Y613 kodu ile desteklenmiştir.

1. GİRİŞ

Sanayisi bulunmayan Bolu İl'inin, tavukçuluk sektöründen sonra gelen en önemli gelir kaynaklarından birini turizm amaçlı kullanılan orman içi dinlenme alanları oluşturmaktadır. Orman içi dinlenme alanlarından en önemlilerinden biri Gölcük Tabiat Parkıdır. Yapay bir gölet olan Gölcük Göleti, Gölcük Tabiat Parkı içerisinde yer almakta ve Türkiye'nin her bölgesinden gelen yoğun ziyaretçi akınına uğramaktadır. Bolu halkı da dahil olmak üzere Türkiye'nin hemen her yerinden ziyaretçi çeken bu tabiat parkı çoğunlukla piknik yapmak için tercih edilmektedir. Yapılan piknikler sonucu Tabiat Parkı'nın hava ve su kalitesinde bozulmalar gözlemlenmiştir. Bu neticede Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü ile Bolu Yerel yönetimleri, üniversitemizden parktaki mevcut durumun ortaya konması, hava ve su kalitesindeki bozulmaların nedenlerinin belirlenmesine yönelik olarak bilimsel destek istemeleri üzerine çalışma başlatılmıştır. Çok yoğun bir şekilde yapılan mangallı piknik aktiviteleri nedeniyle tabiat parkı atmosferinde bozulmaların nedenleri belirlenecektir.

Türkiye'de ve dünyada genel olarak mangallı piknik aktivitesi çokça yapılmaktadır. Bu aktivite sonucunda oluşan hava kalitesindeki bozulmalar göz önünde bulundurulmalıdır. Günümüzde ızgara etlerin (tavuk, et, balık vb.) tercih edildiği pikniklerde, et üzerinde biriken PAH gibi kanserojen bileşikler oluşmaktadır.

Bu tez çalışması ile mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan partikül ve gaz formlarındaki polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) bileşiklerinin atmosferdeki partikül, gaz ve toplam PAH (partikül + gaz) fazındaki seviyeleri belirlenmiştir. Çalışmada barbekü işlemi (mangal) sonucunda atmosfere salınan PAH konsantrasyonlarına bakılmıştır. Bunlara ek olarak meteorolojik (rüzgar yönü vs.) verilerine bakılmıştır.

Bu tez çalışmasında;

- 1) Mangallı piknik emisyonlarından kaynaklanan PAH bileşiklerinin seviyeleri belirlenmiştir.
- 2) Çalışmada, "Mangallı piknik aktiviteleri sonucu sanayi bölgelerinde ölçülen değerlere yakın seviyelerde PAH'ların atmosfere salındığı" hipotezi değerlendirilmiş olup toplam PAH bileşikleri akıların Gebze gibi Türkiye'nin en kirli atmosferine sahip çalışma alanı sonuçlarından bile yüksek bulunmuştur.
- 3) Partikül, gaz fazı ve toplam PAH bileşiklerinin atmosferdeki dağılım modları belirlenmektedir. Ayrıca Ozon (O₃) için atmosferdeki dağılım modları belirlenmektedir. Bunlara bakılarak O₃ ile parçalanarak mı yoksa ozonun parçaladığı heterosiklik bileşiklerin ve diğer uçucu organik bileşiklerin yeni PAH'ların oluşumuna mı neden olduğu araştırılmıştır.
- 4) Partikül PAH ve Toplam PAH'lar (Partikül + Gaz fazı) için literatürde ilk defa PAH tanı oranları ve mangal emisyonları için kaynak profilleri geliştirilmiştir.
- 5) Bu tez çalışmasında EFECT metodu kullanılmış ve verimli bir şekilde çalışmıştır. Çalışmanın başlangıcında, örnekleme alanında yalnızca mangallı piknik aktivitelerinin kirletici kaynak olduğu düşünülmüştü. Bu düşünce EFECT sonuçlarıyla doğrulanmış ve Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde trafikten salınan PAH düzeylerinin ihmal edilebilecek düzeylerde olduğu anlaşılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Bolu İl'inin tavukçuluk sektöründen sonra en önemli gelir kaynağını turizm amaçlı kullanılan orman içi dinlenme alanları oluşturmaktadır. Orman içi dinlenme alanlarından en önemlilerinden biri Gölcük Tabiat Parkıdır. Yapay bir gölet olan Gölcük Göleti, Gölcük Tabiat Parkı içerisinde yer almakta ve Türkiye'nin her bölgesinden gelen yoğun ziyaretçi akınına uğramaktadır. Tabiat Parkı'nın hava ve su kalitesinde gözlemlenen bozulmalar neticesinde Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü ile Bolu Yerel yönetimleri üniversitemizden parktaki mevcut durumun ortaya konması ve hava ve su kalitesindeki bozulmaların nedenlerinin belirlenmesine yönelik olarak bilimsel destek istemeleri üzerine bu çalışma başlatılmıştır. Çalışmanın amaç ve hedefleri kısaca aşağıdaki şekildedir.

Projenin, daha çok çözüme yönelik olan hedefleri için yeterli kalite ve miktarda veriler elde edilmiş; kirlilik kaynakları ve nedenleri belirlenebilmiştir. Proje sonucunda, yerel yönetimlerin ihtiyacı olan bilimsel veriler sağlanabilmiştir.

Çok yoğun bir şekilde yapılan mangallı pikniklerin, gölet suyuna ve park hava kalitesine olan kirlletici katkıları belirlenmiş, gölet ve Tabiat Parkı'nın sürdürülebilir bir şekilde kullanılabilmesi için hazırlanacak olan yönetim planlarına bilimsel destek sağlayabilecek düzeyde veri elde edilerek proje ile sosyo-ekonomik sonuçlarla katkıda bulunulacaktır.

Daha önce 1965 ve 1992 yıllarında olmak üzere iki defa Gölcük Göleti'nin suyu tamamen boşaltılmış ve çamurları temizlenmiştir. Gölet su seviyesindeki ciddi düşüş ve aşırı otlaşma devam ettiğinden raporun öneriler kısmında yine benzer bir uygulama önerilmiştir. Projenin, öneri aşamasındaki diğer bir amacı da barbekü işlemleri nedeniyle; atmosfere, toprağa ve atmosferik çökeltme nedeniyle gölet üzerine ne kadar geldiğini belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda yeterli kalite ve miktarda veri elde edilmiş ve tez çalışması olarak değerlendirilmiştir.

Çalışma, Bolu İl'inin güneyinde, şehir merkezine 13 km uzaklıkta ve 1217 m yükseltide yer alan Gölcük Tabiat Parkı'nda gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada atmosferik örneklemelere 12 Şubat 2020 tarihinde başlanmış, 7 Mart 2020 tarihine kadar Toplam Asılı Partikül Madde (TSP) örnekleri

toplanmıştır. TSP örnekleme cihazının aşırı gürültülü olması nedeni ile 8 Mart 2020 tarihinden, 20 Kasım 2020'ye kadar PM_{2,5} örneklemleri yapılmıştır. Çalışma süresince toplamda 25 TSP ve 161 günlük (24 saatlik) PM_{2,5} örnekleri toplanmış ve örnekler, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılmış olan 16 PAH bileşiği için analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında yine 12 Şubat 2020 tarihinden 19 Ekim 2020 tarihine kadar 14 adet haftalık toplam çökelme (bulk) örnekleri toplanmış ve 16 PAH bileşiği için analiz edilmiştir. Örneklemler süresince meteorolojik veriler ve saatlik ozon (O₃) konsantrasyonları da sırasıyla, otomatik meteoroloji sensörü ve O₃ monitörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bunlara ek olarak, grubumuzca yeni geliştirilen EFECT (Yol Tozu Zenginleştirme Faktörü Elemental Karbon İzleyici Yöntemi) metodu kullanılarak PAH bileşikleri için trafik kökenli PAH katkıları ve kaynak profilleri belirlenmiştir. Dünyada ilk defa trafik kaynaklı yol tozu resüspansiyonu (RDRS), eksoz (EXH) eksoz dışı (N-EXH) emisyonları ayırabilen ve her bir kaynağın atmosferdeki partiküler madde (PM) içerisinde yer alan kirleticilere (metaller, PAH vb.) katkılarını belirleyebilen EFECT metodu kullanılmıştır.

Günümüzde, gerçek dünyada trafik kökenli Kaynak Profilleri çalışmalarının azlığı söz konusudur ve bu da alıcı ortam (reseptör) modellemelerinde önemli bir sorundur. Literatürde, trafikteki hareketlilik nedeniyle yol üzerinde birikmiş olan ve yol tozu olarak adlandırılan tozların atmosfere kaldırılmasının (road dust resuspension) atmosferdeki partiküler fazdaki kirleticilerin konsantrasyonlarına ne kadar katkıda bulunduğu; ABD EPA kapsamında geliştirilen ampirik denklem (EPA AP-42 emisyon faktörleri) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak asfaltlı ve asfaltsız yollar ve formülasyonlar için farklı farklı denklemler ve sabit girdi değişkenleri kullanılmakta ve yöntemi uygulamada daha karmaşık hale getirmektedir. Dünyadaki farklı coğrafyaların toprak kompozisyonları, trafik altyapıları, araç kaliteleri ve kullanılan yakıtların kaliteleri ve değişkenliği dikkate alındığında, örneğin, ABD EPA verilerinin Türkiye için kullanılması çok gerçekçi sonuçlar vermeyecektir. Ancak, EFECT metodunda çalışma bölgesinde kaynaklar doğrudan ayrılabilmekte ve her bir kaynak için geliştirilmiş olan kaynak profilleri kullanılarak gerçek zamanlı yol tozu katkıları belirlenebilmektedir. Bu çalışmada,

atmosferik partikül ve gaz fazındaki PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına trafik kaynaklı olarak yol tozu resüspansiyonu ve eksoz emisyonlarından kaynaklanan katkılar belirlenmiştir.

EFFECT (Yol Tozu Zenginleştirme Faktörü Elemental Karbon İzleyici Yöntemi), metodunun özellikle trafik kaynaklı eksoz, eksoz-dışı ve yoltozu resüspansiyonu gibi 3 önemli kaynağı ayırabilmesi ve bu kaynakların atmosferik konsantrasyonlara olan katkılarının belirlenmesi açısından literatürdeki bilimsel boşlukları doldurabilecek birincil standart yöntem olabileceği öngörülmektedir.

EFFECT'in, majör ve eser elementler için RDRS, EXH ve N-EXH araç emisyon kaynaklarının gerçek dünyadaki kaynak katkılarını ölçmek için TSP verilerine başarıyla uygulandığı çalışma 2023'te yayınlanmıştır (Karakaş vd., 2023).

EFFECT, yol tozu yeniden süspansiyonu (rdrs) ve emisyon (em) kaynaklarının tünel atmosferindeki partikül maddeye temel katkılarını belirlemek için kullanılabilecek iki aşamalı bir protokoldür ve aşağıda maddeler halinde aşamaları açıklanmıştır:

- 1) **İlk aşama:** Yol Tozu Zenginleştirme Faktörlerini (EF_{rd}) hesaplamak için arka plan (background) toprağı olarak tünel yol tozu ve referans element olarak yol tozundaki Karbonat Karbonu (CC) kullanılmaktadır. Varsa, CC yerine Kalsiyum (Ca) veya Silikon (Si) metalleri de kullanılabilmektedir.
- 2) **İkinci aşama:** Eksoz çıkışı EC: Elementel karbon, yalnızca eksozdan salınan katkılar tahmin etmek için izleyici element olarak kullanılmıştır (Egzoz Elemental Karbon İzleyicisi: ECT).

Ayrıca bu tez çalışmasında ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler grubunda yer alan 16 adet PAH bileşikleri incelenmiştir. Bunlar; Naftalin (Np), Asenaftelen (Anp), Asenaften (Ane), Floren (Flr), Fenantren (Phe), Antrasen (AN), Floranten (Flu), Piren (Py), Benzo [a] antrasen (BaA), Krisen (Chr), Benzo [b] floranten (BbF), Benzo [k] floranten (BkF), Benzo [a] piren (BaP), Dibenzo [a,h] antrasen (DahA), Benzo [g,h,i] perilen (BghiP), İndeno [1,2,3-cd] piren (IcdP). Yapılan analizler ve bulgular aşağıda detaylandırılacaktır.

2.1 Literatür Özeti

Bir çalışmada; kaslı yiyecekleri ızgara yapmak, heterosiklik aromatik aminler (HCA'lar) ve PAH gibi pişirme sırasında toksik maddelerin üretimine yol açan yüksek sıcaklıkları içermektedir. Bu iki mutajen grubunun gerçekçi maruz kalma düzeylerini elde etmek için aynı numunelerin benzer ayırma/tespit teknikleri kullanılarak analizleri yapılmıştır. HCA'lar ve PAH'lar, 200°C'de odun ve hindistan cevizi kabuğu kömürü ile ızgara edilmiş iyi pişmiş et ve balık örneklerinde ölçülmüştür. Kantitatif HCA'lar ve PAH'lar profilleri, aynı tür kömür kullanan sığır eti ve somon için farklı olduğu gözlemlenmiştir. Somon örneklerinde daha yüksek seviyelerde HCA ve PAH bulunmuştur. Her iki kömür türüyle ızgara yapılan sığır eti örneklerinde HCA'lar ve PAH'lar için önemli bir fark gözlenmezken, hindistancevizi kabuğu kömürüyle ızgara yapılan somon, normal odun kömürüyle ızgara yapılan somona göre önemli ölçüde daha düşük HCA ve PAH miktarları sergilediği görülmüştür. Aynı kömürle sürekli mangal yapmak, ızgara süresi boyunca düşen yağın yanmasının daha yüksek HCA ve PAH oluşumuna katkıda bulunduğunu göstermiştir. Tek bir öğünde yüksek miktarda HCA ve PAH alınabileceğinden, mangalda pişmiş yiyeceklerin alımına dikkat gösterilmelidir. Sonuç olarak kömür tipinin HCA'lar ve PAH'ların oluşumu üzerindeki etkisi görülmüştür. Hindistan cevizi kabuğu kömürü, yağlı kas yemeklerini ızgara yapmak için daha güvenli olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı kömürle sürekli mangal yapmak HCA ve PAH oluşumunu arttırmakta olduğu gözlemlenmiştir (Viegas vd., 2012).

Başka bir çalışmada, Çin de bulunan Xinjiang şehrinde barberkü dumanına açık havada maruz kalmanın yol açabileceği potansiyel insan sağlığı tehlikeleri incelenmiştir. Çalışma açık havada barbekü satıcısından yola çıkarak gerçekleşmiştir. Barbekü dumanında PM_{2,5}, PM₁₀ ve PAH'ların oluşumu belirlenmiş; insanın maruz kalma yolları olarak soluma, deri teması ve gıda alımının göreceli önemi incelenmiş ve açık hava barbekü ortamlarında barbekü dumanına maruz kalmayla ilişkili potansiyel insan sağlığı riskini değerlendirmiştir. Havadaki PM ve PAH'lar pişirme işlemlerinden kaynaklanan başlıca kirletici olan BaP'nin, sağlık açısından en büyük endişe yaratan PAH olduğu sonucuna varılmıştır (Wu vd., 2015).

Larsson ve ark. (1983), ızgara yiyeceklerdeki PAH seviyelerinin pişirme yöntemine ve kullanılan ısı kaynağının türüne büyük ölçüde bağlı olduğunu, kızartma ve elektrikle kızartmanın PAH üretimine yol açmadığını belirlemiştir. Kömürde ızgara yapmak, yiyecekteki yağın türüne ve içeriğine bağlı olarak yüksek PAH seviyelerine yol açabilmektedir. Odun ateşinde pişirilen ve alevlerle doğrudan temas halinde olan yiyeceklerin aşırı yüksek PAH seviyelerine neden olabileceği sonucuna varılmıştır (Rose vd., 2015).

Barbekü türünün (tel ve taşlı) ve pişirme seviyelerinin (az pişmiş, orta, iyi pişmiş ve çok iyi pişmiş) dana bifteklerinde HCA'lar ve PAH'lar oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tel mangalda pişirilen numunelerdeki toplam HCA miktarlarının, taş mangalda pişirilen numunelerden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Numunelerin toplam HCA içerikleri nd (tespit edilemeyen değer) ile 13,52 ng/g arasında değişmektedir. PAH'lar açısından, BaA (0,34 ng/g'ye kadar), Chry (0,28 ng/g'ye kadar), BbF (0,39 ng/g'ye kadar), BkF (0,90 ng/g'ye kadar), BaP (0,29 ng/g'ye kadar) ve Bghip (0,43 ng/g'ye kadar) belirlenirken DahA ve IncdP tespit edilmemiştir. Taş mangalda pişirilen numunelerdeki toplam PAH miktarları tel mangalda pişirilen numunelerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Örneklerin toplam PAH miktarları nd (tespit edilemeyen değer) ile 2,63 ng/g arasında değişmektedir. Toplam HCA + PAH miktarları tespit edilemeyen düzeyler ile 14,39 ng/g arasında değişmekte olduğu sonucuna varılmıştır. Kısacası en yüksek toplam PAH miktarı taş mangalda pişirilen örneklere ait olup en yüksek toplam HCA miktarı tel mangalda pişirilen örneklere aittir. Ayrıca örneklerin hiçbirinde MeAαC, DahA ve IncdP tespit edilmemiştir (Oz ve Yüzer, 2016).

Kızartma, ızgara, mangal ve kavurma işlemlerinin gıdalardaki 27 farklı PAH oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Deneyler sırasında PAH oluşumuna dair çok az sonuca ulaşılmıştır. Deneylerde kullanılan hammaddelerle karşılaştırıldığında, ısı kaynağından uzaklığa, pişirme ortamlarına ve pişirme koşullarının yoğunluğuna bakılmaksızın tüm numune türleri için PAH konsantrasyonlarında çok az artış olduğu veya hiç artış olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte, odun kömürü ile odun talaşı ile mangal yapmak çoğu gıdada benzo[a]piren (BaP) oluşumuyla sonuçlanmış, yalnızca sığır eti burgerleri için, odun kömürü üzerinde barbekü

yapmak (talaş kullanılmadan) en yüksek seviyeleri göstermiştir. Genel olarak, yiyecek ısı kaynağına daha yakın mangalda pişirildiğinde PAH seviyeleri artmıştır. Briket üzerinde pişirilen sosisler ve kömürde pişirilen sığır eti köftesi, sığır eti ve somon balığı için PAH konsantrasyonu, gıda ısı kaynağına daha yakın olduğunda daha düşük çıkmıştır. Pişirme süresi %50-100 oranında uzatıldığında sığır eti köftesindeki konsantrasyonlar düşmesine rağmen, pişirme süresi bazı gıdalardaki PAH'ların orta düzeyde artmasına neden olabilmektedir (Rose vd., 2015).

Yukarıda, tez çalışmasına benzer çalışmalar araştırılarak özetlenmiştir. PAH oluşumlarına sebep olan ve barbekü işleminde kullanılan odun, kömür vb. maddelerin katkıları raporlanmıştır. Pişirme süresinin uzunluğunun PAH konsantrasyonlarında artışa neden olduğu görülmüştür. Ayrıca pişirilen gıdanın ateşe olan mesafesinin önemli olduğu ve pişirilen etin ısı kaynağına yakın pişirildiğinde PAH seviyelerinde artış olduğu sonucuna varılmıştır. Pişirme esnasında PAH'lar ile birlikte HCA bileşiklerin de oluştuğu gözlemlenmiştir. Literatürde, sağlığa olan etkileri ve açık havada dahi olsa solunum yoluyla insanlarda maruziyetlerin artışına neden olduğu raporlanmıştır.

2.2 Isıl İşlemlerle Pişirilmiş Gıdalarda Üretilen Kanserojenler

Isıl işlem ile pişirilen gıdalarda üretilen çeşitli (PAH, HCA, NOC, akrilamid) kanserojen maddeler bulunmaktadır. İnsan sağlığını tehdit eden bu kanserojenler için çalışmalar yapılmıştır. Isıl işlemi gıdaya uygulama yöntemlerinde farklı yolların kullanılması da kanserojenlerin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Aşağıda özetlenmiş haliyle pişirmenin amacı ve pişirme esnasında oluşan kanserojen bileşikler anlatılmıştır.

Pişirmenin amacı; bakteriyolojik açıdan güvenli, optimum duyuşal özelliklere sahip ve olası zararlı maddeleri minimum düzeyde tutan yiyecekler üretmektir. Yüksek sıcaklıklarda pişirme ve gıda işlemenin çeşitli türde genotoksik maddeler veya "pişirme toksidantları" ürettiği gösterilmiştir. Günümüzde bu maddelerin insan sağlığı üzerindeki etkilerine ilişkin endişeler giderek artmaktadır. Maruziyet, beslenme alışkanlıkları ve pişirme uygulamalarındaki

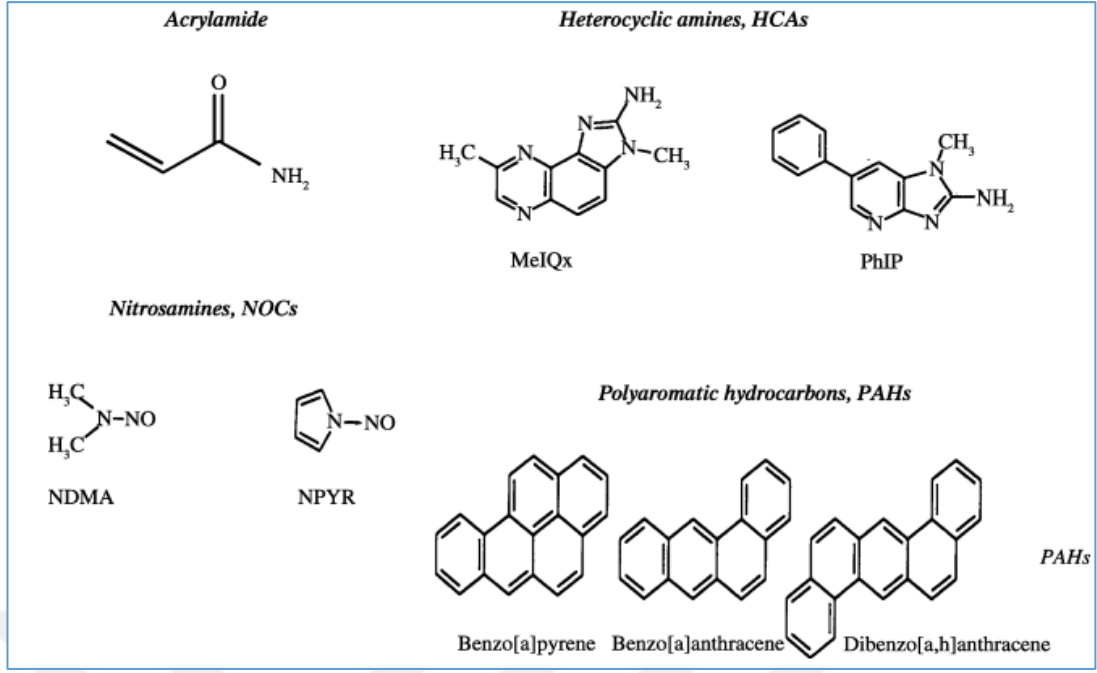
farklılıklar nedeniyle bireyler arasında farklılık göstermektedir (Jägerstad ve Skog, 2005).

1960'lı ve 1970'li yıllarda, uzun vadeli hayvan çalışmalarında tümör üreten iki sınıf gıda toksik maddesi olan PAH'lar ve *N*-nitroso bileşiklerine (NOC'ler) odaklanmıştır. Bu bileşikler gıdanın işlenme türleri olarak kütleme, kurutma, tütüleme, kavurma, rafinaj, fermentasyon sonucunda oluşmaktadır. Aynı zamanda hava kirliliğinin bir sonucu olarak gıdalarda bulunmaktadır (Jägerstad ve Skog, 2005).

1970'lerin sonlarında, Japon bilim adamları tarafından ızgara veya ızgarada pişirilmiş et ve balıkta yeni, oldukça mutajenik bir bileşik sınıfı olan heterosiklik aminler (HCA'lar) tanımlanmıştır. Ames testini kullanıp ve son derece yüksek mutajenik etki gösteren birkaç bileşik tespit ettiler; PAH'lardan ve NOC'lerden 100 ila 100 000 kat daha yüksektir. HCA'lar tanımlandıktan ve sentezlendikten sonra, uzun süreli hayvan çalışmalarında tümörlerin tetiklenmesinde orta derecede aktif olduğu gösterilmiştir. HCA'lar ayrıca et ve balıkta tavada kızartma, kavurma/pişirme, mangalda pişirme, derin yağda kızartma, tütüleme ve ızgara sırasında da oluşmaktadır (Jägerstad ve Skog, 2005).

Isıl işleme üretilen en son tespit edilen gıda toksik maddesi akrilamiddir. Gıda maddelerinde akrilamid ile ilgili endişeler, Nisan 2002'de İsveçli bilim adamlarının, yüksek sıcaklıklara ısıtılan karbonhidrat açısından zengin gıdalarda bu potansiyel kanserojen bileşiğin beklenmedik derecede yüksek seviyelerini bildirmesiyle ortaya çıkmıştır (Jägerstad ve Skog, 2005).

Yukarıda belirtilen toksik madde sınıfları (PAH'lar, NOC'ler (Nitrözaminler), HCA'lar ve akrilamid), Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından değerlendirilmiş ve pişmiş gıdalarda bulunan bu gıda kaynaklı toksik maddelerin birçoğunun zararlı olduğu sonucuna varılmış olup muhtemelen insanlar için kanserojen etkiye sahiptirler (Jägerstad ve Skog, 2005). Şekil 2.1'de ısıtıl işlem görmüş ve pişirilmiş gıdalarda üretilen kanserojen bileşiklerini göstermektedir (Jägerstad ve Skog, 2005).



Şekil 2.1. Isıl işlem görmüş ve pişirilmiş gıdalarda üretilen kanserojenler (Jägerstad ve Skog, 2005).

Barbekü yapmak dünyadaki en popüler açık hava yemek pişirme aktivitelerinden biridir ve günlük bir aktivite olmasa da barbekü (mangal) aynı zamanda potansiyel sağlık riskleriyle birlikte büyük bir dış mekan hava kirliliği kaynağıdır. Aile ve arkadaşlarla yapılan toplantılar ve kutlamalarla ilişkilendirilmenin yanı sıra, kömür ızgaraları hem restoranlarda hem de atıştırmalık büfelerinde daha popüler hale gelmektedir. Kömür yüksek sıcaklıklarda yakıldığında yayılan kirletici maddeler gıdaları kirletebilir ve havaya yayılabilmektedir. İnsanlar kullanım sırasında genellikle ızgara etrafında toplandıklarından, solunabilen veya cilt tarafından emilebilen yüksek miktarda kirletici maddeye maruz kalmaktadırlar (Figueiredo vd., 2024).

Gelişmekte olan ülkelerde odun kömürü, düşük maliyeti, kolay depolanması ve yüksek ısı değeri nedeniyle hala en çok tercih edilen pişirme yakıtıdır. Yüksek çalışma sıcaklığı ve yiyeceğin alevle doğrudan teması, ızgarayı kızartma, buharda pişirme veya tütsüleme gibi diğer pişirme tekniklerinden ayırmaktadır. Sonuç olarak, yiyeceklerin kendine özgü bir dokusu ve dumanlı bir tadı bulunmaktadır. Ancak ızgarada pişirmek aynı zamanda alveollerde kolayca birikebilen, kardiyovasküler ve solunum yolu hastalıklarına neden olabilen potansiyel olarak

tehlikeli maddelerin oluşumuyla ilgili soruları da gündeme getirmektedir. Yemek pişirme dumanına maruz kalmanın şeflerde, aşçılarda ve diğer gıda endüstrisi çalışanlarında solunum yolu kanseri görülme sıklığını artırdığına dair kanıtlar vardır (Figueiredo vd., 2024).

Piştirme faaliyetlerinden kaynaklanan PM emisyonları, yüzlerce organik bileşiği kapsayan karmaşık bir kimyasal bileşim sergilemektedir. Bunlar, diğerlerinin yanı sıra karboksilik ve dikarboksilik asitleri, sakkaritleri, fenolik bileşikler, PAH'ları ve bunların türevlerini, doymuş ve doymamış yağ asitlerini ve heterosiklik aminleri içermektedir. Piştirme yöntemleri, malzemeler ve hatta piştirme yakıtı, bu kaynaklardan salınan kirleticilerin miktarının ve bileşiminin belirlenmesinde büyük ölçüde önemli bir rol oynamaktadır. PAH'lar barbekü dumanında bulunan zararlı kimyasallar arasındadır. Çalışmalar, ızgara yiyeceklerde genotoksik ve kanserojen PAH'lar keşfetmiştir; geleneksel kömürlü ızgaralar, gazlı veya elektrikli ızgaralarla karşılaştırıldığında en yüksek konsantrasyonları üretmektedir. Yüksek sıcaklıklarda pişirmek, odun veya odun kömürü gibi organik malzemelerin eksik yanması gibi PAH'lar üretebilmektedir. PAH'lar akciğerlere kolayca emilip mutajenik ve kanserojen oldukları için kansere yakalanma riskini artırdıkları bilinmektedir. Eksik yanmanın yanı sıra alev fazında daha fazla artış ve düşüşler, barbekü süreci boyunca elde edilip et veya balıktan elde edilen yağ ve sos doğrudan ısıtma yüzeyine düştüğünde PAH üretimi arttırmaktadır (Figueiredo vd., 2024).

Yapılan bir çalışmada, gaz ve katı faz parçacıklarındaki 16 PAH miktarı ölçülmüş olup ve bunların kütle konsantrasyonları (ng/m^3), gaz ve katı (partikül) fazlara bölünerek özetlenmiştir (Tablo 2.1). Izgara emisyonlarındaki PAH konsantrasyonlarındaki değişiklikler; kullanılan yakıt türüne (elektrik, gaz, topak kömür ve kömür briket), yiyecek türü (et ve sebze), açık/kapalı ızgara, sıcaklık düzeyine ve ayrıca örnekleyici ile ızgara cihazı arasındaki mesafeye bağlı olmaktadır (Badya vd., 2022).

Tablo 2.1. Hazırlanan yiyeceğe ve kullanılan ızgara türüne bağlı olarak gaz ve partikül fazdaki polisiklik aromatik hidrokarbonların (ng/m³) ortalama konsantrasyonları (Badyda vd., 2022).

Izgara tipi	Ölçüm yeri	ΣPAH'lar
Elektrik	Arka plan	696,93
	Kişisel	817,15
	Boş ızgara	696,93
	Sebzeler	1841,61
	Et	4251,93
Gaz	Arka plan	418,30
	Kişisel	396,06
	Boş ızgara	3181,37
	Sebzeler	4154,18
	Et	1442,16
Topak kömür	Arka plan	642,17
	Kişisel	1158,38
	Boş ızgara	34.928,48
	Sebzeler	23.940,22
	Et	48.189,17
Kömür briket	Arka plan	1984,10
	Kişisel	8825,14
	Boş ızgara	57.540,09
	Sebzeler	245.807,06
	Et	382.020,39

Tarih boyunca çoğu kültürde barbekünün özel bir yeri olmuştur. Bugün dünyanın her yerinden insanlar bu geleneği sürdürse de Amerikalılar özellikle yaz aylarında arka bahçelerinde barbekü yapmak en büyük alışkanlıklarından biri olmuştur. Amerika’da barbekü ızgara pazarının değeri 2015’te 2,19 milyar dolardan 2021’de yaklaşık 2,75 milyar ABD dolarına ulaşmıştır. Gazlı ızgara, ABD’de en sık sahip olunan ızgara türüdür ve onu klasik kömür ızgara takip etmektedir. Ayrıca, kömür ızgaraları birçok ülkedeki restoranlarda, büfelerde ve diğer lokantalarda giderek daha popüler hale gelmektedir. Popülerliğine rağmen, barbekü ve özellikle

de kömürle ızgara yapmak büyük bir dış hava kirliliği kaynağı olmaktadır. Izgara yiyeceklerdeki kimyasalların yutulmasının tehlikelerine ek olarak, dumanın solunması veya cilt tarafından emilmesi de bir sağlık riskidir. Barbekü dumanı, kanserojen olan ve akciğerlerde kolayca emilen PAH'lar dahil olmak üzere çok çeşitli bileşikler içermektedir. Kömürde kızartılmış et pişirme işlemlerinden yayılan partiküllere bağlı organik bileşiklerin, insan bronş epitel hücrelerinde oksidatif stresi ve inflamatuvar tepkileri indükleyebildiği gösterilmiştir. Bu tepkilerin ve bunların potansiyel mekanizmalarının, trafikten kaynaklanan emisyonlardan kaynaklanana oldukça benzer olduğu bulunmuştur. Moleküler ve biyokimyasal çalışmalar, pişirme dumanına maruz kalmanın, diğer mekanizmaların yanı sıra reaktif oksijen türlerinin üretilmesi, gen hasarı, hücrenin hayatta kalması ve çoğalmasında rol oynayan proteinlerin inhibisyonu yoluyla akciğer kanserine yol açabileceğini göstermiştir (Alves vd., 2022).

Çoğu çalışma, kapalı mekandaki ticari ızgaralardan ve mutfaklardan kaynaklanan kirletici emisyonlara odaklanmışken, açık havada barbekü dumanına maruz kalma ve ilgili sağlık tehlikeleri büyük ölçüde göz ardı edilmiştir (Alves vd., 2022).

2.3 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

PAH'lar, insan aktiviteleri (sanayi, trafik, mangal yakmak gibi) ve doğal kaynaklar (volkanlar ve doğal orman yangınları gibi) sonucu oluşur ve atmosfere salınırlar. Çevrede (hava, su, toprak) PAH bileşiklerinin yüzlerce türü bulunmaktadır. Bu çalışmada, yalnızca karbon ve hidrojen içeren ve ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 16 PAH bileşiklerinin partikül ve gaz formları tayin edilmiştir. PAH bileşikleri 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.

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) çözünebilen (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 birçok 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 birikmektedir (Lawley vd., 2008; Chen ve Chen, 2005). HCA 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).

Tablo 2.2'de bu tez çalışmasında araştırılan PAH bileşiklerinin isimleri, kütlelerine göre ve kanserojen etkilerine göre sınıflandırılmaları verilmiştir (Lu vd., 2024). İnsanlar için kanserojen etkilerinin belirlenmesinde kullanılan IARC sınıflandırmasındaki terimlerin anlamları şu şekildedir; Grup 1: insanlar için kanserojendir. Grup 2A-Grup 2B: insanlar için muhtemelen kanserojendir. Grup 3: insanlar için kanserojen olduğu sınıflandırılmaz.

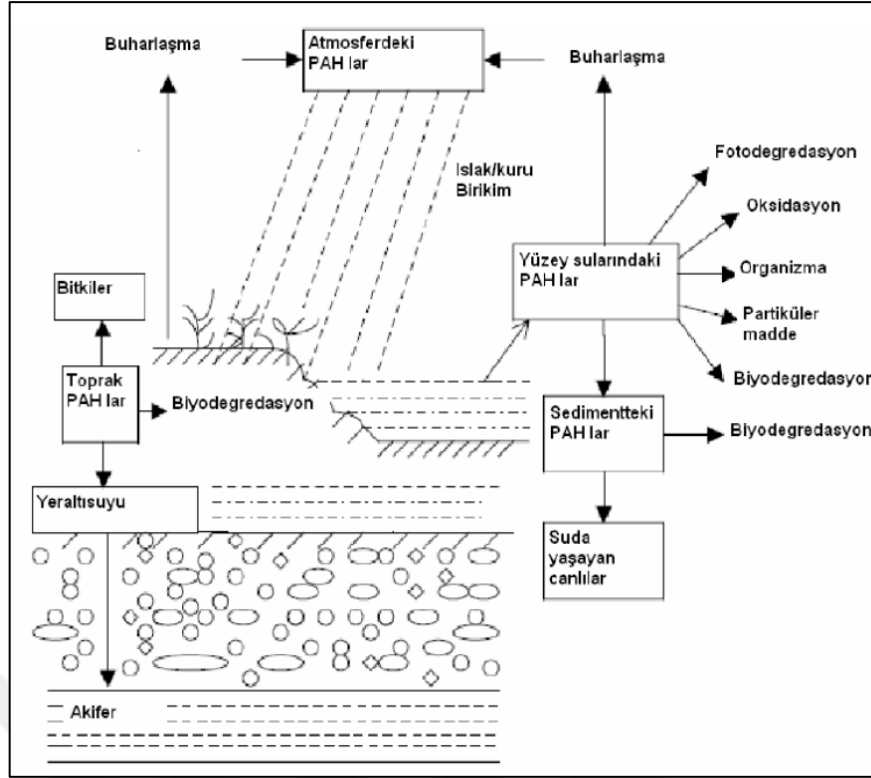
Tablo 2.2. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından listelenen 16 öncelikli PAH bileşikleri (Lu vd., 2024).

Bileşik adı	Kısaltma	Molekül formülü	Halka sayısı	Sınıflandırması*	IARC Sınıflandırması
Naphthalene	Np	C ₁₀ H ₈	2	LPAHs	2B
Acenaphthylene	Ane	C ₁₂ H ₈	3	LPAHs	-
Acenaphthene	Anp	C ₁₂ H ₁₀	3	LPAHs	3
Fluorene	Flr	C ₁₃ H ₁₀	3	LPAHs	3
Phenanthrene	Phe	C ₁₄ H ₁₀	3	LPAHs	3
Anthracene	AN	C ₁₄ H ₁₀	3	LPAHs	3
Fluoranthene	Flu	C ₁₆ H ₁₀	4	LPAHs	3
Pyrene	Py	C ₁₆ H ₁₀	4	LPAHs	3
Benz[<i>a</i>]anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	4	LPAHs	2B
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	4	LPAHs	2B
Benzo[<i>b</i>]fluoranthene	BbF	C ₂₀ H ₁₂	5	HPAHs	2B
Benzo[<i>k</i>]fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂	5	HPAHs	2B
Benzo[<i>a</i>]pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	5	HPAHs	1
Indeno[1,2,3- <i>c</i> , <i>d</i>]pyrene	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	5	HPAHs	2B
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	DahA	C ₂₂ H ₁₄	6	HPAHs	2A
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	BbgiP	C ₂₂ H ₁₂	6	HPAHs	3

*Halka sayısı 2-4 arasında olan PAH bileşikleri LPAH (Hafif PAH), 5-6 arasında olan PAH bileşikleri ise HPAH (Ağır PAH) olarak adlandırılmıştır.

2.4 PAH'ların Atmosferdeki Döngüsü

PAH bileşikleri atmosfere salındıktan sonra atmosferdeki partiküler maddelere tutunurlar. Bu bileşiklerin atmosferde bulunma süreleri ve farklı yerlere taşınmaları partikül çapına, meteorolojik koşullara ve atmosfer fizikine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, partikül çapı 1 µm'nin altında olan partiküle tutunan PAH bileşiğinin atmosferde O₃ ve diğer oksidanlar tarafından fotodegradasyonu birkaç gün ile altı hafta arasında değişirken, daha büyük bir partiküle tutunmuş PAH bileşiğinin fotodegradasyon süresi birkaç gün sürmektedir (Ergönül ve Kaya, 2015).



Şekil 2.2. PAH'ların atmosferdeki döngüsü (Ergönül ve Kaya, 2015).

Şekil 2.2'de görüldüğü üzere atmosfere salınan PAH bileşikleri kuru (yer çekiminin etkisiyle ve yüzeylerce absorblanarak tutulması) ve ıslak (yağmur, kar) birikimle kara ve su yüzeyine taşınırlar. Su yüzeyine taşınan PAH'ların bir kısmı buharlaşarak tekrar atmosfere geri dönmektedir, diğer kısmı fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyona uğramaktadır, bir kısmı canlı bünyesine alınıp, bir kısmı suda askıda kalmaktadır. Geri kalan kısmı ise sedimentte birikmektedir. Sedimentte biriken PAH'ların bir kısmı biyolojik olarak bozulup, kalan kısmı da suda yaşayan canlılar bünyesine almaktadır. Kara yüzeyine ulaşan PAH'ların bir kısmı su yüzeyinde olduğu gibi buharlaşır, bir kısmı biyolojik bozunmaya uğrar, geri kalan kısmı yer altı sularına karışmaktadır. Su yüzeyinde bulunan PAH'lar için en önemli bozunma prosesleri bakterilerce gerçekleştirilen fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyondur. Suda bulunan PAH'ların sadece %33'ü suda çözülmüş halde bulunmaktadır. Suda çözülmüş halde bulunan PAH'lar en hızlı fotooksidasyonla bozulmakta; yüksek sıcaklık, oksijen miktarı ve solar radyasyon ise bu prosesin hızını arttırmaktadır (Ergönül ve Kaya, 2015).

2.5 PAH'ların Sağlık Üzerine Etkisi

PAH'ların sağlık üzerine etkileri ilk olarak 1775'te Londra'daki St Bartholomew Hastanesinde Percival Pott'un baca temizleyicilerinde skrotum kanseri insidansının yüksek olduğunu belirttiği gözlemleri, kimyasalların kansere neden olabileceğini göstermiştir. Daha sonra 1920'de Japon işçiler farelerin derisinde bulunan kurum kalıntılarının cilt kanserine neden olduğunu keşfetmişlerdir. 1929 yılında ise kurum kalıntılarından ilk saf kimyasal kanserojen dibenzo(a,h)antrasen, Kennaway tarafından izole edilmiştir. 1953'te Doll, geniş epidemiyolojik ve istatistiksel analizlere dayanarak, sigara içmenin akciğer kanserinin başlıca nedeni olduğunu kanıtlamış ve sigaradan elde edilen duman ve katranın birçok PAH bileşiğini içerdiği belirlenmiştir (Simko vd., 2002). Amerikan Ulusal Araştırma Konseyi, besinlerde daha çok benzo[a]piren, benz[a]antrasen ve dibenz[a]antrasen bileşenlerinin bulunduğunu bildirmektedir. Bu bileşiklerin hayvanlarda oral yolla alınması halinde kanserojen etkisinin olduğu bildirilmektedir. Daha çok tütün tüketimi ve çalışma alanında PAH bileşiklerine maruziyetin orta yutak, akciğer, idrar yolları ve gastrointestinal kanserlerine neden olabileceği bildirilmektedir. Yine insanlarda kolon kanseri ve PAH bileşikleri arasında bağlantı olabileceğine dair kanıtlar bulunmaktadır Bununla birlikte PAH kanser ilişkisini kanıtlayan kesin sonuçlar da bulunmamaktadır (Ekici vd., 2012).

PAH'lar suda çözünürlükleri ve buharlaşma özelliklerine göre çevrede hava ve su yoluyla taşınabilmeleri ve dolaşabilmeleri mümkün olmaktadır. Hava partiküllerine tutulmuş veya buhar olarak havada bulunan bileşikler rüzgâr yoluyla uzun mesafelere taşınabilir, solunum ve deri yoluyla insan vücuduna girebilmektedir. Yine içme suyunun ve yiyeceklerin bu sebeplerle PAH'lar ile kontaminasyonu söz konusu olabilmektedir. PAH'lar yağ içeren bütün vücut dokularımıza girebilir ve karaciğer, yağ ve böbrekte depolanabilmektedirler. Küçük miktarları adrenal bezlerinde, yumurtalıklarda ve dalakta depolanmaktadır (Alver vd., 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Örnekleme Alanı

Çalışma alanı, Gölcük Tabiat Parkı, toplam 150 hektarlık bir alandan oluşmaktadır. Gölcük Göleti: 40° 39'N ve 31° 37'E koordinatlarında yer alan yapay bir gölettir. Gölcük Gölet'inin en derin yeri, bu çalışmada 5,8 m olarak tespit edilmiştir ancak 2004 yılında en derin yerin 7,0 m olduğu rapor edilmiştir (Külköylüoğlu ve Dügel, 2004). Göletin toplam yüzey alanı 5,6 ha, uzunluğu yaklaşık olarak 470 m ve eni ise ortalama olarak 150 m'dir. Gölcük Tabiat Parkı Bolu'nun Abant Tabiat Parkı'ndan sonra en gözde orman içi dinlenme yerlerinden bir tanesidir ve yoğun şekilde beşeri baskı altında kalmaktadır. Gölcük Tabiat Parkı'na gelen ziyaretçi sayısı 2013 yılında 131.715'ken 2014 yılının ilk 9 ayında 225.232'ye kadar yükselmiştir (Bolu Doğa Koruma ve Milli Parklar Şube Müdürlüğü verileri). Bolu İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü tarafından açıklanan 2019 yılı ziyaretçi verilerine göre ise Abant Tabiat Parkı'nı 910 bin 435 kişi, Gölcük Tabiat Parkı'nı 571 bin 40 kişi, Yedigöller'i 252 bin 247 kişi, Göksu'yu 7 bin 454 kişi, Sülüklü Gölü 14 bin 415 kişi, Kıbrısık Karagöl'ü 5 bin 958 kişi, Beşpınarlar'ı 2 bin 521 kişi ve Sünnet Göl'ünü de 24 bin 590 kişi ziyaret etmiştir (<https://bolu.ktb.gov.tr/>). Veriler 2013 yılından 2019 yılı sonuna kadar (6 yılda) ziyaretçi sayısında yaklaşık olarak 4,5 kat artış olduğunu göstermiştir. Çalışma alanında (Gölcük Tabiat Parkı), yürüyüş parkurları, manzara seyir terasları, piknik alanları, bungalovlar, bir konukevi, bir kır gazinosu, bir kafeterya, bir mescit, dört WC, bir adet çocuk parkı, bir adet voleybol sahası ve beş adet çeşme bulunmaktadır. Gölcük Tabiat Parkı'nda yapılan rekreasyonel aktivitelerin başlıcalarını piknik yapmak (mangal), gölet çevresinde yürüyüş, bisiklet veya elektrikli araçlarla gölet çevresinde gezinti ve yoğun olmasa da olta balıkçılığı oluşturmaktadır.

Hava örnekleme istasyonu 12 Şubat 2020 tarihinden itibaren aktif hale getirilmiştir. Gölcük Tabiat Parkı'na konuşlandırılan hava örnekleme istasyonu 2 m yüksekliğinde, 4m x 4m alana sahip kafesli telden oluşan çit içerisine kurulmuştur. İstasyona ait bazı resimler Şekil 3.1'de verilmiştir. Kabin içerisinde otomatik Ozon monitörü, split klima, meteorolojik veri ve kamera kayıt ünitesi ve

bir adet sürekli güç kaynağı (UPS) bulunmaktadır. Kabin dışında ise partikül madde (toz) örnekleyici cihaz, meteoroloji istasyonu ve toplam çökeltme örnekleme sistemleri yer almıştır. Kabin içerisindeki sıcaklığın 20-25 °C aralığında tutulabilmesi için split klima kullanılmıştır.



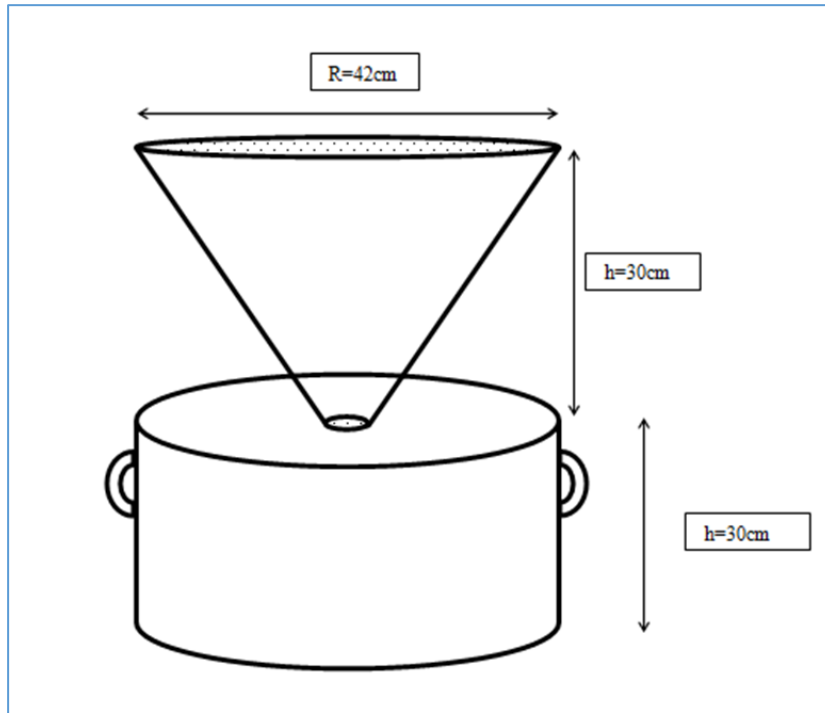
Şekil 3.1. Hava örnekleme istasyonu

3.2 Örneklem Yöntemleri

Örneklem istasyonu yerleşim alanı olarak piknik alanı ve Gölet arasında konuşlandırılmıştır. Parkta yıllık olarak çok kararlı (çok düşük rüzgar hızı) bir hava durumu olsa da hakim rüzgar yönü istasyon üzerinden piknik alanına doğrudur. Hava örnekleme istasyonu ziyaretçilerin istenmeyen müdahalelerini önlemek amacı ile piknik için ayrılan alanın sınırında, gölet ve cami arasında kalan açık alana kurulmuştur. Toz örneklemeleri için Thermo Andersen marka GPS II model PUF (poliüretan sünger) örnekleyici kullanılmıştır. PUF örnekleyici cihazı ile atmosferde bulunan TSP boyutlarındaki partiküller daha önceden 4 saat süre ile kül fırınında 900 °C'de yakılmış olan kuvarz filtreler üzerine toplanmıştır. Gaz fazı PAH bileşiklerini toplamak için kuvarz filtreyi takip eden cam kartuş içerisine

önceden temizlenmiş PUF yerleştirilmiş ve 0,225 m³/dk hava çekiş hızında 12 Şubat – 07 Mart 2020 tarihleri arasında 24 saatlik örneklemeler yapılmıştır. Ancak, PUF örnekleycisinin aşırı gürültülü çalışması ziyaretçileri ve bungalovlarda yatılı kalan misafirleri rahatsız ettiğinden, 08 Mart 2020 tarihinden 05 Nisan 2020 tarihine kadar PM_{2,5} örnekleri toplanmaya başlamıştır. Karantina süresince örnekleme yapılamamış ve normalleşme döneminin başlaması ile 13 Haziran 2020 tarihinden itibaren örneklemelere tekrar başlanmıştır. PM_{2,5} boyutundaki partikül örneklemeleri için Tecora marka Echo PM model örnekleyci kullanılarak 24 saatlik örneklemelere devam edilmiştir. Gaz fazı PAH bileşiklerini tutabilmek için yine kuvarz filtreden sonra eklenmek üzere alüminyumdan bir hazne yaptırılmış ve cihaza eklenmiş, PUF içeren cam kartuş bu hazneye yerleştirilmiştir.

Haftalık toplam çökeltme örneklemeleri için paslanmaz çelikten imal edilmiş 40 cm çapında bir huni ve huninin monte edildiği yaklaşık 6 litrelik hacimde bir paslanmaz çelik örnek toplama haznesi kullanılmıştır. Ziyaretçilerin müdahalelerini engellemek amacı ile yine çit içerisine ve yerden 2,5 m yüksekliğe sabitlenmiştir (Şekil 3.2). Meteoroloji istasyonu da yine çit içerisinde yaklaşık 3 m yüksekliğe monte edilmiştir.



Şekil 3.2. Toplam çökeltme örnekleycisinin şematik çizimi

Saatlik O₃ ölçümleri için, altyapımızda bulunan O₃ monitörünün bakım ve arıza giderinin çok yüksek olması nedeni ile Eskişehir Teknik Üniversitesi'nden ödünç alınan ve kalibrasyon ve bakım masrafı çok daha düşük olan Environnement SA marka, O341M model O₃ analizörü kullanılmıştır. Saatlik O₃ ölçümleri ve meteorolojik verilerin toplanmasına pandemi dönemi dahil kesintisiz olarak devam edilmiştir.

3.3 Laboratuvar Analizleri

3.3.1 Atmosferik Toplam Çökeltme Örneklemeleri ve Yapılan Analizler

Atmosferik toplam çökeltme örnekleri mümkün olduğunca haftalık sürelerle toplanmıştır. Ancak özellikle kış aylarında yol durumunun uygun olmadığı zamanlarda ve karantina sürecinde bazı örnekler 15 günlük olarak toplanmıştır. 12.02.2020 tarihinden başlayarak 19.10.2020 tarihine kadar toplam çökeltme (bulk) örnekleri toplanmıştır. Her örnek için bir adet saha blank (kör) örneği de hazırlanmış ve örneklerle birlikte analiz edilmişlerdir. Toplamda 15 bulk çökeltme örneği ve 14 saha blank örneği toplanmıştır. Örnekler laboratuvara getirildiklerinde ilk olarak toplam hacimleri ölçülmüş ve hemen arkasından pH değerleri belirlenmiştir. Daha sonra PAH tayinleri için yeterli miktarlarda örnek ayrılmıştır.

Toplam çökeltme örneklerindeki PAH bileşikleri de sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile yapılmıştır. 500 mL'lik kompozit su örneği üzerine 15 mL diklorometan (DCM) eklenmiş ve 4 dk boyunca çalkalanmıştır. Faz ayrımı için 10 dk 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 °C'de yaklaşık 3-4 mL kalıncaya kadar konsantre edilmiştir. Dönel buharlaştırıcı balonu 2 mL DCM ile yıkanarak konsantre edilen örneğe eklenmiş ve örnekler temizleme kolonlarından geçirilmiş ve son hacimler 1,0 mL kalıncaya kadar yüksek saflıkta azot gazı ile uçurulmuştur. Üzerine 50 µL dimetilformamid (DMF) eklendikten sonra tüm DCM uçurulmuş (PAH'lar DMF içerisinde çok daha iyi çözünmektedirler ve aynı zamanda DMF azot gazı ile uçmamaktadır) üzerine 950 µL asetonitril eklenerek son hacim 1,0 mL'ye

tamamlanmıştır. Örneklerin analizleri HPLC-DAD (UV/VIS) sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bulk çökelme örneklerinin deneysel aşamalarını gösteren bazı resimler aşağıda verilmiştir.



Fotoğraf 3.1. Bulk çökelme örneklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonları



Fotoğraf 3.2. Bulk çökelme örneklerinin temizleme kolonundan geçirilmesi

3.3.2 TSP ve PM2,5 Partikül Madde Örneklemeleri ve Yapılan Analizler

Park atmosferinde, mangal dumanları ve yerden kalkan tozlardan kaynaklanan TSP önceden 900 °C’de yakılmış, ağırlığı bilinen kuvarz filtreler üzerine toplanmıştır. Atmosferik örneklemeler 12 Şubat 2020 tarihinde başlatılmış ve 7 Mart 2020 tarihine kadar devam etmiştir. Sekiz Mart 2020 tarihinden sonra 20 Kasım 2020 tarihine kadar PM2,5 örneklemeleri yapılmıştır. Çalışma süresince toplamda 25 TSP ve 161 günlük (24 saatlik) PM2,5 örnekleri toplanmıştır.

TSP ve PM2,5 örnekleri ile aynı anda PUF’lar kullanılarak gaz fazındaki PAH bileşikleri tutulmuştur. Üzerinde TSP ve devamında PM2,5 boyutunda toz örneklerinin bulunduğu filtreler önce laboratuvarında boş filtrelerde uygulanan yöntemle dengeye getirilmiş, tartılarak toz miktarları belirlenmiştir.

Daha sonra her filtre farklı analizler için parçalara ayrılmıştır ve yüzey alanları ve kütleleri belirlenmiştir. Örnek filtreler neşter yardımı ile temiz kabin içerisinde, filtrelenmiş pozitif hava basıncı altında (laminar flow kabin, hava giriş kısmında HEPA filtrelerine ek olarak aktif karbon içeren bir kartuş filtre ile desteklenmiş) yaklaşık olarak 3 parçaya ayrılmıştır (PUF örnekleyicisine ait TSP filtreleri daha büyük olduklarından yaklaşık 4 eşit parçaya ayrılmıştır). Parçalardan bir tanesi iyon tayinlerinde, bir tanesi EK/OK tayinlerinde ve sonuncu parça ile EK/OK tayinlerinden artan parçalar da PAH tayinlerinde kullanılmıştır. Kesilen parçalardan geçen örnek hava miktarı; kesilen parçanın yüzey alanının filtrenin kesilmeden önceki etkin yüzey alanına (etkin yüzey alanı: Örnek havanın geçtiği aktif yüzey alanıdır, filtrenin yaklaşık 4-5 mm’lik kısmı conta altında kalmakta ve oradan örnek hava geçmemektedir) bölünmesi ve toplam hava hacmi ile çarpılması ile hesaplanmıştır.

TSP ve PM2,5 filtrelerinde PAH tayinleri için yarı-otomatik sokselet ekstraksiyon sistemi kullanılmıştır. Thimble içerisine alınan filtre örneği (yalnızca PM2,5 örneklerinde; PAH için ayrılan parça ve EK/OK tayinlerinden artan parçaların birleşiminden oluşan örnek) 60 mL 1:4 oranında karıştırılmış DCM:PE (diklorometan:petrol eteri) karışımı ile 115 °C’ de 20 dk daldırma, 40 dk yıkama (reflux) ve 60 dk çözücülerin geri kazanımları olacak şekilde ekstrakt edilmiştir.

Daha sonra, temizleme, uçurma ve çözücü değiştirme yöntemleri uygulanarak örnekler analize hazır hale getirilmişlerdir.

Filtre örnekleri ile paralel olarak örneklemede kullanılan PUF'ların büyük olmaları, yarı-otomatik sokslet cihazının thimble haznesine sığmamaları nedeniyle PAH ekstraksiyonları altışarlı setler şeklinde manuel sokslet sistemi ile 24 saatlik sürelerle gerçekleştirilmiştir. PUF örnekleri 250 mL 1:4 oranında karıştırılmış DCM:PE (dikolorometan:petrol eteri) karışımı ile ekstrakt edilmişlerdir. Filtre ve PUF örneklerinin deneysel işlemlerini gösteren bazı seçilmiş fotoğraflar aşağıda verilmiştir.



Fotoğraf 3.3. TSP ve PM_{2,5} örnek filtrelerin yarı otomatik sokslet cihazında ekstraksiyonları



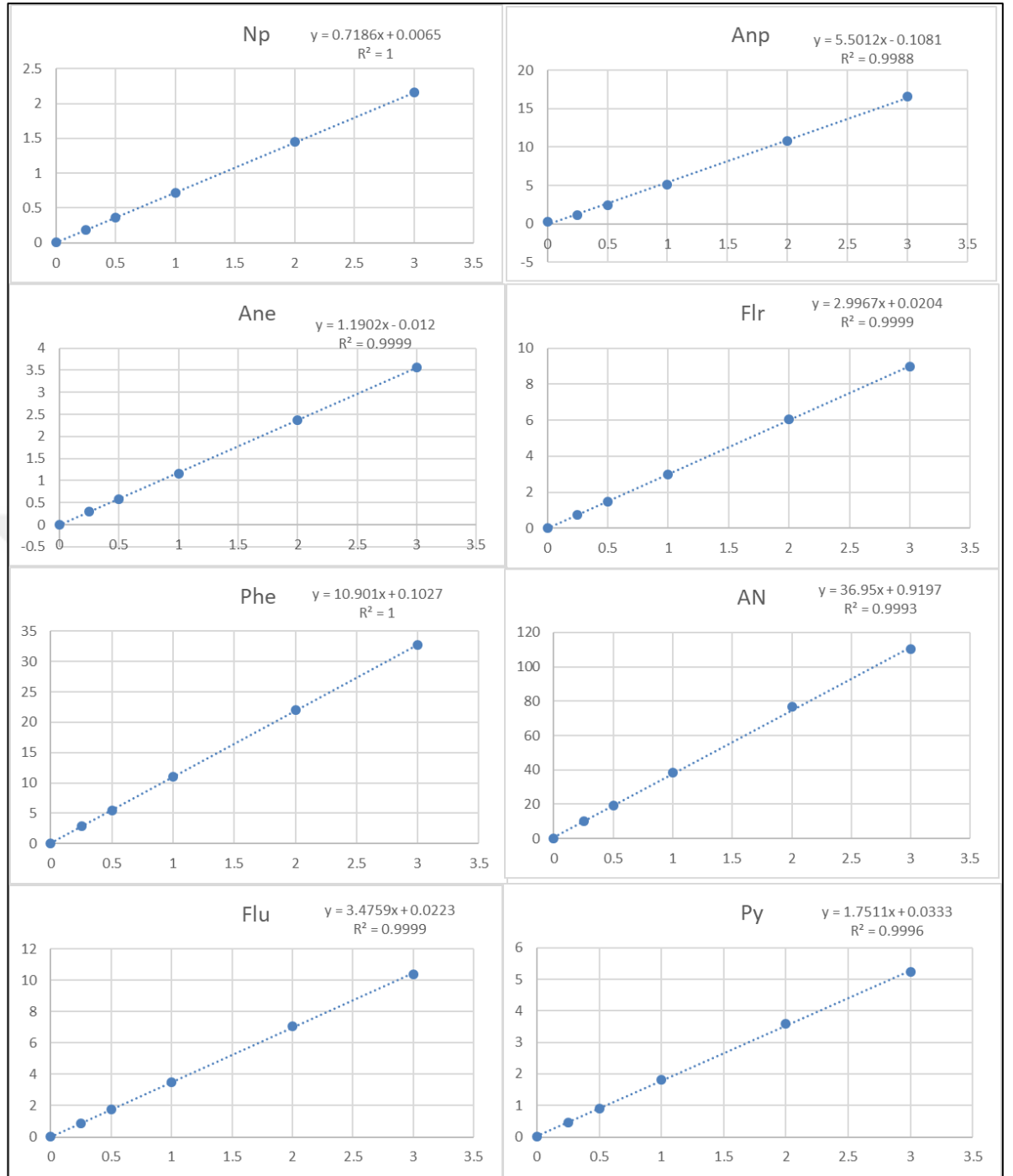
Fotoğraf 3.4. PUF örneklerinin manual sokslet sistemle ekstraksiyonları

3.3.3 TSP, PM_{2,5} ve Bulk Çökeltme Örneklerinde PAH Tayinleri

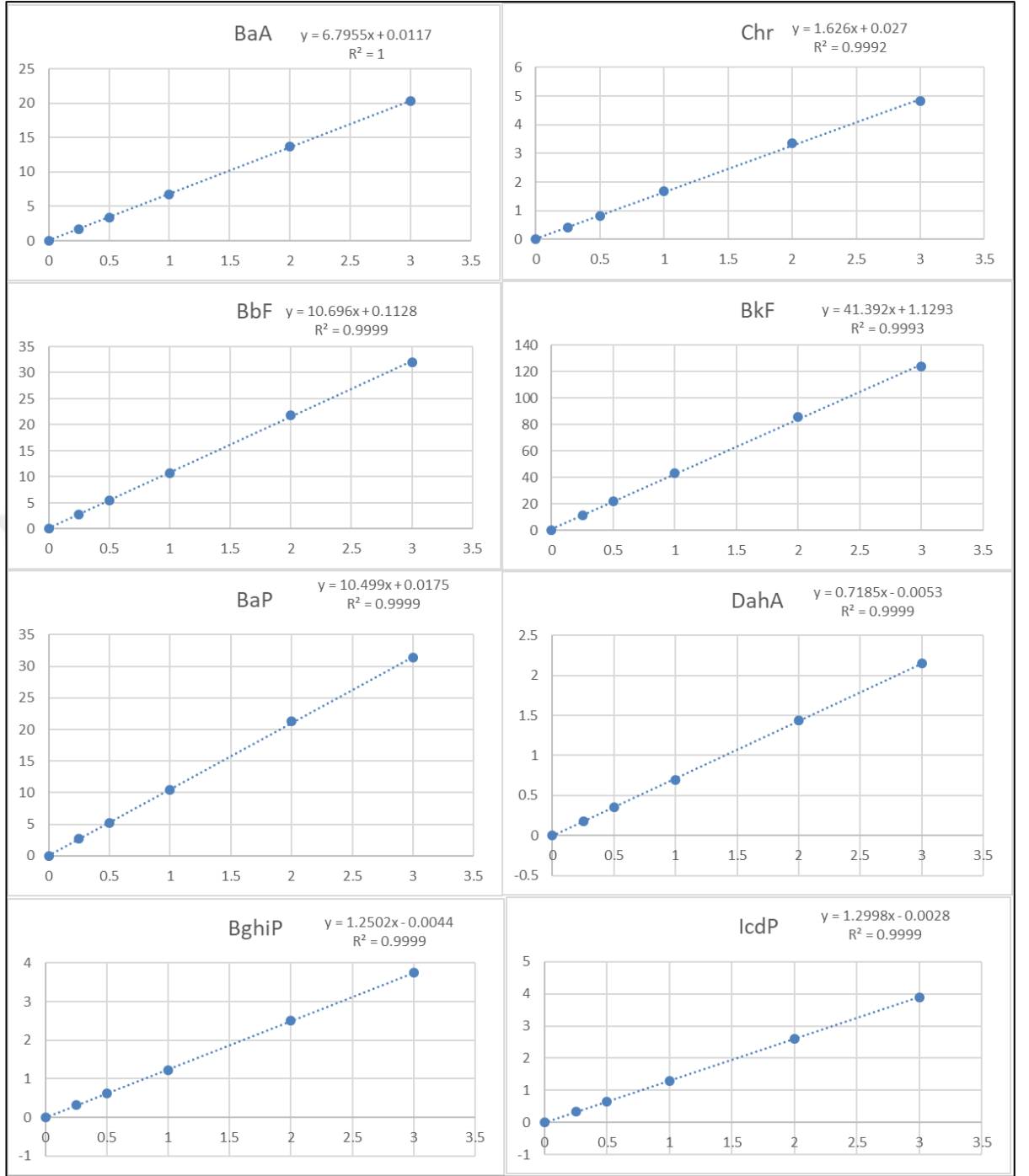
Filtre ve PUF örneklerinde bulunan 16 PAH bileşikleri HPLC-DAD sistemi kullanılarak tayin edilmiştir. Cihaz kalibrasyonu için Dr. Ehrenstorfer GmbH PAH-Mix 9 (10 ng/ μ L: 10 ppm) kullanılmıştır. Çalışmada eksternal kalibrasyon ve standart ekleme kalibrasyon eğrileri arasında eğim farkı gözlemlenmesi, yani örneklerin matris etkileri olduğu anlaşıldığından hesaplamalarda Standart Ekleme Metodu kullanılmıştır. Standart ekleme kalibrasyon grafikleri 16 PAH bileşiği için aşağıda verilmiştir (Şekil 3.3). Standart ekleme kalibrasyonunda her bir PAH bileşiği için 0,25, 0,50, 1,0, 2,0 ve 3,0 ppm konsantrasyonlarda olacak kadar PAH-Mix 9 stok çözeltisi eklenmiş ve asetonitril ile 1 mL'ye tamamlanmıştır. Metot doğruluğunu test etmek için Standard Reference Material (SRM) 1647f: Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Acetonitrile kullanılmıştır. Kalibrasyon denklemleri ve PAH geri kazanım hesaplamaları aşağıdaki tablolarda özetlenmiştir. Tablo 3.1'de görüleceği üzere PAH bileşiklerinin geri kazanım oranları %94.3 (BaP) ve %123.2 (AN) aralığında bulunmuş ve sonuçlar literatürde kabul edilen %80 - %120 kabul edilen aralıkta çıktığı için örneklerdeki PAH sonuçları için herhangi bir düzeltme yapılmamıştır. PAH bileşiklerine ait standart

ekleme kalibrasyon eğrilerinde R^2 değerleri 0,999 – 1,0 aralığında çıkmıştır (Şekil 3.3 ve Tablo 3.1). Yine Tablo 3.1’de görüleceği üzere PAH bileşikleri için tayin limitleri 0,0010 (BaP) – 0,106 mg/L (Anp) arasında çıkarken LOQ (kantitasyon limitleri) değerleri 0,0030 mg/L (AN) – 0,25 mg/L (Anp) aralığında çıkmıştır.

Bu çalışmada, farklı örnek matrislerinin tamamında (toprak, göl dip çamuru, filtre ve PUF) kullanılan PAH analiz metodunun uygulanması sonucu analitlerde (PAH bileşiklerinde) kayıp veya kirlenme olup olmadığını belirlemek amacıyla yönelik olarak her farklı örnek matrisine Surrogate standart eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemlerine başlamadan önce örneklerle 10 ppm’lik CPAchem marka 1-Fluoronaphthalene standart çözeltisinden eklenmiş ve analiz sonucunda geri kazanımlar hesaplanmıştır. Surrogate geri kazanım oranı $\%80,5 \pm 22,1$ olarak bulunmuştur. Literatürde bu değer genellikle çok daha düşük seviyelerde bulunurken, çalışmamızda oldukça yüksek değerde bulunmuştur. Bu sonuca göre örneklerin analize hazırlanmaları sırasında önemli bir PAH kaybının olmadığı ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.3. PAH bileşiklerine ait standart ekleme kalibrasyon grafikleri



Şekil 3.3 (Devamı)

Tablo 3.1. Standart ekleme kalibrasyon denklemleri ve % geri kazanım sonuçları

PAH Bileşikleri	Denklemler	Analiz Sonuçları	Sertifika Değerleri (mg/L)	% Geri Kazanım	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Naphthalene	$y = 0.7186x + 0.0065$	20.9584	19.71	106.3	0,097	0,23
Acenaphthylene	$y = 5.5012x - 0.1081$	16.8600	14.87	113.4	0,106	0,25
Acenaphthene	$y = 1.1902x - 0.012$	22.7062	20.59	110.3	0,034	0,080
Fluorene	$y = 2.9967x + 0.0204$	5.0082	4.62	108.4	0,028	0,064
Phenanthrene	$y = 10.901x + 0.1027$	3.9365	3.56	110.6	0,0027	0,0063
Anthracene	$y = 36.95x + 0.9197$	1.0844	0.88	123.2	0,052	0,0030
Fluoranthene	$y = 3.4759x + 0.0223$	8.8379	7.56	116.9	0,0054	0,013
Pyrene	$y = 1.7511x + 0.0333$	9.0298	8.44	107.0	0,016	0,037
Benz[a]anthracene	$y = 6.7955x + 0.0117$	4.2998	4.02	107.0	0,0047	0,011
Chrysene	$y = 1.626x + 0.027$	3.8921	3.64	106.9	0,018	0,041
Benzo[b]fluoranthene	$y = 10.696x + 0.1128$	4.5640	4.12	110.8	0,025	0,058
Benzo[k]fluoranthene	$y = 41.392x + 1.1293$	5.3677	4.63	115.9	0,0081	0,019
Benzo[a]pyrene	$y = 10.499x + 0.0175$	4.5637	4.84	94.3	0,0010	0,0069
Dibenz[a,h]anthracene	$y = 0.7185x - 0.0053$	3.6128	3.54	102.1	0,042	0,098
Benzo[ghi]perylene	$y = 1.2502x - 0.0044$	3.5300	3.61	97.8	0,047	0,11
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	$y = 1.2998x - 0.0028$	4.5878	4.2	109.2	0,0027	0,0063

3.3.4 Ozon (O₃) ve Meteorolojik Parametreler

Çalışmada Environnement SA marka, O3 41M model otomatik O₃ analizörü kullanılmıştır. Altı aylık süre boyunca saatlik ortalamalar şeklinde 24 saatlik ölçümler (monitörleme) yapılmıştır. Analizör UV (253,7 nm) absorpsiyon prensibi ile çalışmakta olup havada 0,1 – 10 ppm aralığında O₃ ölçümleri yapmaktadır. Saatlik ortalama O₃ konsantrasyonları hem cihazın kendi hafızasında hem de bağlı bulunduğu bilgisayarda kesintisiz olarak depolanmıştır.

Çalışmada, TFA Nexus Meteoroloji İstasyonu kullanılmıştır. Meteoroloji istasyonu ile otomatik olarak saatlik-günlük sıcaklık, rüzgar hızı ve yönü, nem, basınç ve yağış miktar ve şiddeti gibi meteorolojik parametrelerin ortalama değerleri elde edilmiştir.

4. BULGULAR

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

4.1 Meteorolojik Veriler

Gölcük Tabiat Parkı örnekleme alanında kurulmuş meteoroloji istasyonu ile elde edilen meteorolojik veriler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir. Meteorolojik ölçümler nisan ayında başlamış ve aralık ayı sonuna kadar devam etmiştir. Tablodan da görüleceği üzere, örnekleme alanında oldukça kararlı hava şartları hakimdir. Rüzgar hızı çok düşüktür ve (Aralık ayı hariç) 0,33 - 0,75 km/h aralığında değişmiştir. Bu kadar düşük rüzgar hızı nedeni ile mangallı piknik aktivitelerden açığa çıkan dumanlar park dışına taşınamamakta ve dumanların taşıdığı kirleticiler de park içerisinde çökmektedir. Örnekleme alanında ortalama hava sıcaklığı en düşük olarak Aralık ve Kasım aylarında (2,33 ve 2,83 °C) gözlemlenmiştir (Tablo 4.1). Çok düşük hızda da olsa rüzgarların ağırlıklı olarak kuzey-doğu (KD) yönünden estiği görülmüştür. Çalışma alanındaki hakim rüzgar yönü de esme frekanslarından KD olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Gölçük Tabiat Parkı'nda örnekleme süresince ölçülen meteorolojik verilerin aritmetik ortalama değerleri ve rüzgar yönleri

	Ortalama Sıcaklık (°C)	Minimum/ Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Rüzgar Hızı (km / saat)	Maksimum Rüzgar Hızı (km / saat)	Rüzgarın 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	2,20	KB
Haziran 2020	15,0	8,03 / 20,9	0,68	1,83	KKB
Temmuz 2020	18,2	13,5 / 21,3	0,56	0,80	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	13,0	5,67 / 20,3	0,75	1,78	B
Kasım 2020	2,83	-1,95 / 6,67	0,33	1,50	B
Aralık 2020	3.33	-2.78 / 7.80	1,36	4.07	KB

*kuzey-doğu (KD), kuzey-batı (KB), kuzey-kuzeybatı (KKB), güney-güneydoğu (GGD)

4.2 TSP ve PM_{2,5} PAH Bileşikleri

Gölçük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen partikül faz ve gaz fazı 16 PAH bileşiklerine ait genel istatistiksel sonuçlar (TSP ve PM_{2,5} birlikte) Tablo 4.2' de, TSP ve PM_{2,5} fraksiyonlarında ölçülen sonuçların ayrı ayrı aritmetik ortalamaları da Tablo 4.3' te verilmiştir.

4.3 Atmosferik Partikül ve Gaz Fazı PAH Bileşikleri

Örnekleme sırasında partikül fazındaki PAH bileşikleri filtre üzerinde, gaz fazı PAH bileşikleri ise PUF içerisine absorplanarak tutulduklarından partikül ve gaz fazı PAH bileşikleri ayrı ayrı değerlendirilebilmiştir.

4.3.1 Partikül Faz PAH'lar

TSP ve PM_{2,5} hava örnekleycilerle kuvarz filtreler üzerine toplanan aerosoller (partikül maddeler) PAH analizlerine tabii tutulmuş ve atmosferdeki partikül faz PAH bileşikleri tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2' de istatistiksel parametreler şeklinde özetlenmiştir.

Tablo 4.2. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen partikül faz PAH bileşiklerine ait ortalama, ortanca, minimum ve maksimum değerler (ng/m³)*

PAH Bileşikleri	Ortalama	Ortanca	Min	Mak
Np	7,27 ± 23,9	1,39	0,081	273,0
Anp	2,80 ± 6,84	0,44	0,0094	56,0
Ane	2,63 ± 5,60	0,65	0,0050	33,5
Flr	3,15 ± 5,90	1,33	0,0097	30,7
Phe	0,17 ± 0,50	0,041	0,00035	6,00
AN	3,73 ± 5,82	1,44	0,093	35,4
Flu	0,44 ± 0,77	0,19	0,0066	7,03
Py	1,05 ± 4,02	0,38	0,039	51,0
BaA	0,25 ± 0,54	0,10	0,0080	5,69
Chr	0,86 ± 2,00	0,33	0,033	17,8
BbF	4,63 ± 7,03	2,36	0,032	53,8
BkF	0,24 ± 0,42	0,095	0,0010	2,90
BaP	0,30 ± 0,61	0,050	0,0032	5,08
DahA	0,52 ± 1,48	0,14	0,016	16,7
BghiP	0,40 ± 1,76	0,085	0,0085	22,7
IcdP	0,13 ± 0,24	0,060	0,0050	1,67
Σ(16 PAH)	28,5 ± 37,3	16,8	2,60	299,0

*Örnekleme süresince ölçülen tüm TSP ve PM_{2,5} partikül faz (filtre) PAH bileşiklerine ait konsantrasyonlardan hesaplanmıştır.

Mangallı piknik aktivitelerinde yakılan mangal kömürleri ve ızgara yapılan etlerden kaynaklanan PAH bileşiklerinin baskın olarak hafif (2-4 halkalı PAH bileşikleri: Np, Anp, Ane, Fl, Phe, AN, Flr, Py, BaA ve Chr) ve daha uçucu PAH bileşiklerinden oluştuğu görülmektedir. Bu bileşiklere ek olarak atmosferik partiküllerde 5-halkalı (ağır PAH bileşiği) BbF, naftelenden (Np) sonra en yüksek ortalama konsantrasyonda bulunmuştur. PAH bileşikleri doğada veya kaynakta her zaman gruplar şeklinde bulunduklarından ve çok farklı kaynaklardan benzer oranlarda salındıklarından kaynak belirleme çalışmalarında iz bileşikleri (marker veya kaynağa ait iz bileşeni) belirleyebilmek oldukça zordur. Ancak bu çalışma çok baskın şekilde, yalnızca mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan emisyonlardan etkilendiklerinden belirli PAH grupları veya oranları mangallı piknik aktivitelerinin iz bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılabilir. Bu yönü ile bakıldığında, bu çalışmada elde edilen verilerin literatüre önemli bilimsel katkılar sağlayabileceği açıktır. Avrupa Birliği direktiflerinde 4-PAH olarak isimlendirilen BaP, BaA, BbF ve Chr (Zelinkova ve Wenzl, 2015) ve ABD EPA tarafından insanlar için muhtemel kanserojen bileşikler olarak tanımlanan ve 7-PAH olarak bilinen BaA, BaP, BbF, BkF, Chr, DahA ve IcdP bileşiklerinin seviyelerinin irdelenmesi çok daha önemlidir. Sağlık açısından hafif PAH bileşiklerinin (Np ve Chr arasındaki 3-4 halkalı bileşikler) daha az riskli PAH grupları olduğu düşünülür ancak tam aksine bu hafif bileşiklerinde sinerjetik etkilerle zaten kanserojenik etkileri olan PAH bileşiklerinin bu etkilerini çok daha artıracak bilinmektedir (Philips, 1999; Maerteens vd., 2004; Orecchio vd., 2009; Ciecierska ve Obiedzinsky, 2013; Bayramoğlu Karşı vd., 2023). Bu çalışmada, 4-PAH ve 7-PAH grupları içerisinde en yüksek ortalama değere $4,63 \pm 7,03 \text{ ng/m}^3$ ile BbF bileşiğinde rastlanmıştır. Bunun dışında kalan bileşiklerin ortalama değerleri $0,13 \text{ ng/m}^3$ (IcdP) – $0,86 \text{ ng/m}^3$ (Chr) değerleri arasında değişmiştir.

TSP ve PM_{2,5} örneklerinin analiz sonuçları ayrı ayrı değerlendirildiğinde Tablo 4.3'teki ortalama değerler bulunmuştur.

Tablo 4.3. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen partikül faz PAH bileşiklerinin TSP ve PM_{2,5} fraksiyonlarındaki aritmetik ortalama değerleri (ng/m³)

PAH Bileşikleri	TSP (ng/m ³)	PM _{2,5} (ng/m ³)
Np	1,86 ± 2,98	8,20 ± 25,7
Anp	0,32 ± 0,49	3,22 ± 7,32
Ane	2,34 ± 3,67	2,68 ± 5,85
Flr	0,80 ± 1,62	3,54 ± 6,25
Phe	0,035 ± 0,045	0,19 ± 0,54
AN	1,64 ± 2,17	4,08 ± 6,15
Flu	0,63 ± 0,89	0,40 ± 0,75
Py	1,32 ± 2,49	1,00 ± 4,22
BaA	0,42 ± 0,62	0,23 ± 0,53
Chr	0,78 ± 0,77	0,87 ± 2,14
BbF	4,73 ± 7,10	4,62 ± 7,05
BkF	0,30 ± 0,32	0,23 ± 0,43
BaP	0,25 ± 0,32	0,31 ± 0,64
DahA	1,10 ± 1,21	0,43 ± 1,51
BghiP	0,73 ± 0,58	0,34 ± 1,89
IcdP	0,26 ± 0,41	0,10 ± 0,19
Σ(16 PAH)	17,5 ± 17,8	30,3 ± 39,4

Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde toplanan TSP ve PM_{2,5} partikül fraksiyonlarında toplam PAH (Σ(16 PAH)) ortalamalarına bakıldığında, her ne kadar örnekler paralel olarak toplanmamış olsa da, PAH bileşiklerinin toplamlarına göre genelde partikül PAH'ların ince fraksiyonlarında zenginleştikleri (Toplam PAH ortalamaları için TSP sonuçlarına göre PM_{2,5} sonuçları yaklaşık olarak 2 kat daha yüksektir) görülmektedir. Ancak ortalama toplam bileşiklerinin PM_{2,5} fraksiyonunda daha yüksek seviyelerde görülmesine neden olan bileşikler hafif PAH bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin PM_{2,5} ortalama değerlerinin TSP ortalama değerlerine oranları, sırası ile, Np, Anp, Flr, Phe ve AN

için 4,4, 10, 4,4, 5,4 ve 2,5'tir. Çok halkalı yani ağır molekülü PAH bileşikleri her iki PM fraksiyonda benzer seviyelerde ölçülmüşlerdir (Tablo 4.3).

4.3.2 Gaz Fazı PAH'lar

TSP ve PM_{2,5} örnekleme cihazlarına monte edilmiş olan PUF içerisinde toplanan gaz fazı PAH bileşiklerine ait sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen gaz fazı PAH bileşiklerinin istatistiksel sonuçları (ng/m³).

PAH Bileşikleri	Ortalama	Ortanca	Min	Mak
Np	27,2 ± 46,7	9,60	0,29	216,4
Anp	25,3 ± 56,4	3,42	0,0018	247,8
Ane	45,0 ± 56,0	25,5	0,18	328,2
Flr	15,4 ± 31,2	1,06	0,032	274,7
Phe	0,62 ± 1,12	0,34	0,0070	11,7
AN	0,108 ± 0,27	0,012	0,00043	2,25
Flu	2,21 ± 3,64	1,43	0,0015	30,7
Py	2,97 ± 11,1	0,19	0,0077	75,2
BaA	0,99 ± 4,33	0,14	0,0028	38,0
Chr	3,54 ± 12,7	0,43	0,0077	121,1
BbF	0,086 ± 0,26	0,0070	0,00026	2,16
BkF	0,72 ± 0,87	0,45	0,0015	5,28
BaP	0,60 ± 0,71	0,44	0,0012	6,42
DahA	0,73 ± 1,33	0,27	0,029	11,7
BghiP	0,45 ± 1,39	0,14	0,0049	16,7
IcdP	0,48 ± 2,63	0,033	0,0010	29,4
Σ(16 PAH)	126,5 ± 146,2	62,4	1,96	640,2

*Örnekleme süresince ölçülen tüm TSP ve PM_{2,5} gaz fazı (PUF) PAH bileşiklerine ait konsantrasyonlardan hesaplanmıştır.

Gaz fazındaki PAH bileşiklerinden ilk 4 tanesinin (Np, Anp, Ane ve Flr) ortalamaları, partikül fazlarındaki ortalamalarına göre yaklaşık olarak 10 kat daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Beklendiği gibi gaz fazında daha yüksek düzeylerde bulunmuşlardır. 2-4 halkalı hafif PAH bileşikleri (Np ve Chr arası) için genelleme yapıldığında, antresen (AN) hariç tüm bileşiklerin gaz fazında daha yüksek oldukları görülmektedir. Ağır PAH bileşiklerine (5-6 halkalı) bakıldığında ise 5-halkalı bileşikler olan BbF, BkF ve BaP'nin partikül ve gaz fazlarındaki ortalamalarının benzer olduklarını, yine 5-halkalı PAH bileşiklerinden birisi olan DahA bileşiğinin partikül fazında 2 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. 6-halkalı PAH bileşiklerinden BghiP ve IcdP bileşikleri partikül fazında sırası ile, 2 ve 3 kat daha yüksek düzeylerde gözlemlenmişlerdir. PAH bileşiklerinin gaz-partikül fazlarındaki davranışları literatür sonuçları ile uyum göstermişlerdir.

4.3.3 Toplam PAH (Partikül + Gaz Fazı)

Örnekleme istasyonunda aynı örnekler için bulunan partikül ve gaz fazı PAH konsantrasyonları eklenerek toplam PAH konsantrasyonları belirlenmiştir. PAH bileşiklerini yalnızca partikül veya gaz fazı olarak değerlendirmek sonuçlarda ciddi eksikliklere neden olacağından, rapor edilecek değerlerin kesinlikle gaz ve partikül fazlardaki miktarların toplamı olarak ifade etmek daha doğru olacaktır. Yalnızca partikül faz PAH örneklemelerinde (PUF kullanılmadan) gaz fazı olamayacağından, partikül faz PAH sonuçları da literatürde sıkça raporlanmaktadır.

Tablo 4.5. Gölçük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen gaz fazı ve partikül fazı PAH bileşikleri toplamına (toplam PAH) ait istatistiksel sonuçlar (ng/m³).

PAH Bileşikleri	Ortalama	Ortanca	Min**	Mak**
Np	34,4 ± 53,4	13,7	0,59	276,0
Anp	28,0 ± 56,8	5,56	0,096	251,4
Ane	47,7 ± 56,7	28,4	0,36	332,0
Flr	18,6 ± 33,8	2,95	0,063	276,2
Phe	0,79 ± 1,23	0,44	0,018	12,0
AN	3,84 ± 5,82	1,59	0,11	35,5
Flu	2,65 ± 3,73	1,91	0,025	31,0
Py	4,02 ± 11,9	0,78	0,085	79,6
BaA	1,25 ± 4,51	0,32	0,033	40,2
Chr	4,40 ± 13,0	1,04	0,13	121,3
BbF	4,72 ± 7,03	2,48	0,034	53,84
BkF	0,96 ± 1,04	0,61	0,033	6,00
BaP	0,90 ± 1,01	0,62	0,010	7,62
DahA	1,26 ± 2,16	0,43	0,11	17,8
BghiP	0,85 ± 2,36	0,26	0,031	24,2
IcdP	0,61 ± 2,64	0,10	0,0080	29,5
Σ(16 PAH)	155,0 ± 160,0	86,4	5,29	695,1

*Örnekleme süresince ölçülen tüm TSP ve PM_{2,5} örneklerinde ölçülen partikül ve gaz fazı bireysel PAH bileşiklerinin toplamlarından (G+P) hesaplanmıştır.

**Min: veri setinde görülen en küçük konsantrasyonu ** Mak: veri setinde görülen en yüksek konsantrasyonu göstermektedir.

Gölçük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen gaz fazı ve partikül fazı PAH bileşikleri sonuçlarından da açıkça görüleceği üzere mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan PAH bileşikleri baskın olarak hafif bileşikleri içermektedir (Tablo 4.5).

4.4 Toplam Çökelme (Bulk) Örneklerinde PAH

Yaz ve kış örnekleme dönemlerini kapsayacak şekilde haftalık periyotlarla toplanan toplam çökelme (bulk: yağış ve kuru çökelme toplamı) sonuçları mg PAH/m².yıl olarak (yıllık toplam atmosferik çökelme (ıslak + kuru çökelme akısı)) Tablo 4.6' da özetlenmiştir.

Gebze, Türkiye'nin en kirli atmosferine sahip olarak bilinmektedir. Bunun başlıca sebebi sanayi bölgesi olmasından kaynaklanmaktadır. Gebze gibi sanayisi bulunan bölgelerde PAH bileşiklerinin toplam çökelme akılarının yüksek olması beklenen bir durumdur. Fakat çalışma alanımız olan ve çoğunlukla mangal aktiviteleri için tercih edilen Gölcük Tabiat Park'ının, Gebze sonuçları ile karşılaştırdığımızda buradaki değerlerden bile yüksek çıktığı görülmüştür.

Burada, "Mangallı piknik aktiviteleri sonucu sanayi bölgelerinde ölçülen değerlere yakın seviyelerde PAH'ların atmosfere salındığı" hipotezimiz değerlendirilmiştir. Gölcük Tabiat Park'ı ile Gebze için toplam PAH bileşikleri akılarının sonuçlarına bakılarak, Gölcük Tabiat Park'ının yaklaşık 4,5 kat yüksek çıktığı sonucuna varılmıştır.

Bu iki çalışma arasında geçen (17-18 yıl) bir zaman farkı bulunmaktadır. Fakat sanayinin daha da gelişmiş olduğunu, trafikteki araç filosunda çok daha fazla aracın yer alması dikkate alındığında Gebze atmosferinde PAH düzeylerinin artmış olabileceği kabul edilmelidir. Bu karşılaştırmadaki önemli olan mangallı piknik aktivitelerinin çok küçük ve korunan doğal bir alanda, en kirli alıcı ortamdaki PAH çökelme akılarından daha yüksek düzeylerde PAH kirliliğine neden olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.6. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen PAH bileşiklerinin toplam çökeltme akılarına ait istatistiksel sonuçlar (mg PAH/m².yıl)

PAH Bileşikleri	Bu çalışma Ortalama	Bu çalışma Ortanca	Bu çalışma Min	Bu çalışma Mak	2017_Gölcük* Ortalama	2003_Gebze** Ortalama
Np	9,70 ± 15,5	1,12	0,090	44,3	11,2 ± 13,7	0,39 ± 0,41
Anp	2,52 ± 4,19	0,50	0,019	15,3	4,57 ± 3,97	0,23 ± 0,46
Ane	36,9 ± 48,1	8,97	3,46	164,4	1,77 ± 0,00	7,45 ± 43,4
Flr	18,1 ± 26,7	2,79	0,52	87,0	5,06 ± 4,94	0,055 ± 0,077
Phe	0,32 ± 0,76	0,020	0,0043	2,81	7,97 ± 6,20	1,24 ± 2,20
AN	0,19 ± 0,30	0,023	0,0043	1,06	53,5 ± 24,2	0,98 ± 2,46
Flu	3,20 ± 5,87	0,18	0,012	20,1	17,4 ± 14,3	2,23 ± 4,20
Py	4,01 ± 5,66	0,54	0,088	15,6	13,1 ± 15,3	2,81 ± 17,0
BaA	0,43 ± 0,47	0,21	0,0094	1,32	4,02 ± 0,36	0,35 ± 0,67
Chr	1,98 ± 3,19	0,35	0,062	11,2	4,71 ± 0,46	0,37 ± 0,62
BbF	1,44 ± 2,83	0,039	0,0043	9,35	12,4 ± 9,52	0,39 ± 0,91
BkF	0,74 ± 1,38	0,027	0,0038	3,77	28,9 ± 25,5	0,45 ± 0,82
BaP	0,27 ± 0,43	0,027	0,0083	1,25	9,33 ± 3,71	0,34 ± 0,62
DahA	1,28 ± 1,72	0,30	0,098	5,81	10,1 ± 15,1	0,14 ± 0,27
BghiP	0,44 ± 0,59	0,090	0,016	2,06	11,4 ± 11,9	0,18 ± 0,22
IcdP	0,47 ± 0,68	0,17	0,0091	2,22	28,1 ± 13,7	0,30 ± 0,75
Σ(16 PAH)	82,0±108,0	14,6	5,06	298,0	87,5 ± 43,6	17,9 ± 1,86

*Bayramoğlu Karşı vd., 2019

**Karakas vd., 2004

4.5 TSP Modundaki PAH'lara EFECT Metodunun Uygulanması

Tez çalışmasının son aşaması olarak TSP fazı PAH bileşiklerine EFECT metodu uygulanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekildedir. Bu bölümde verilen tüm kaynak profilleri ve PAH verileri Bolu Dağı Tünel'inde yapılan çalışmadan elde edilmiştir. Söz konusu çalışma Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi BAP tarafından, 2017.33.01.1231 kodu ile desteklenmiştir.

Ek olarak, PAH kaynak profillerinin belirlenmesinde partikül ve gaz fazı PAH bileşiklerinin toplamaları kullanılmıştır. Çünkü PAH bileşikleri doğada buhar ve katı faz dengede olacak şekilde birlikte bulunmaktadır. Yalnızca partikül veya gaz fazı PAH'lara uygulanması durumunda doğru sonuçlar elde edilemeyecek ve gerçekte olması gerekenden çok farklı sonuçların bulunmasına neden olacaktır.

Yol tozu referans elementi olarak; eser ve majör elementlerde olduğu gibi Karbonat karbonu (KK) kullanılmıştır. KK, termal-optik OK/EK analizöründen elde edilen OK termogramlarının manuel olarak integre edilmesiyle hesaplanmıştır. EFECT uygulanarak, 16 Öncelikli kirletici PAH bileşiğinin kaynak paylaşım sonuçları belirlenmiştir. Bu hali ile PAH'lar için yapılan bu çalışma hem kaynak belirleme ve hem de kaynak katkılarının hesaplanması bakımından, bilgimiz dahilinde, literatürde bir ilktir. EFECT için input (girdi) olarak kullanılan Trafik Kaynak Profilleri Tablo 4.7' de verilmiştir.

Tablo 4.7. EFECT metoduna girdi olarak kullanılan trafik kaynak profilleri

Kaynak profilleri	rdrs	eksoz	eksoz-dışı
Np	0.000859	0.000975	0.000258
Ane	0.000211	0.00076	6.31E-05
Anp	0.000697	0.001461	0.000162
Flr	0.001664	0.001024	0.000337
Phe	0.000847	0.002615	0.000258
AN	0.000179	0.000556	4.09E-05
Flu	0.000506	0.00171	0.000215
Py	0.001026	0.000249	0.000382
BaA	0.003052	0.001343	0.00133
Chr	3.94E-05	0.000903	0
BbF	0.000515	0.000352	0.000352
BkF	0.019726	0.014716	0.000234
BaP	2.85E-05	0.001007	0
DahA	2.26E-05	0.001416	0
BghiP	5.57E-05	0.000364	1.28E-05
IcdP	0.000134	0.002895	0

Tablo da EFECT metodunda girdi (input) olarak kullanılan kaynak profilleri yer almaktadır. Yol tozu resüspansiyonu, eksoz ve eksoz-dışı kaynakların PAH katkıları (X_{rdrs} , X_{eksoz} , $X_{eksoz-dışı}$), her bir kaynağın iz bileşiği veya elementine bölünerek tabloda verilen kaynak profilleri hesaplanmıştır. İkinci kolonda her bir PAH bileşiği için verilen kaynak profilleri, yol tozu resüspansiyonu katkısı sonucu oluşan konsantrasyonların (X_{rdrs}) yol tozunda bulunan KK konsantrasyonuna bölünerek hesaplanmıştır. Eksoz ve eksoz-dışı kaynak profillerinin oluşturulmasında da X_{eksoz} ve $X_{eksoz-dışı}$ değerleri sırası ile, eksozdan salının elementel karbona (EK) ve eksoz-dışı kaynaktan gelen OK değerlerine bölünerek hesaplanmıştır.

Bu üç kaynak profilinin belirlenmesinde kullanılan denklemler yol tozu kaynak profili için denklem (4.1)' de verilmiştir. Eksoz emisyon kaynak katkısı için

denklem (4.2)'de verilmiştir. Daha fazla detay için Karakaş vd. (2023) kullanılabilir.

Yol Tozu Kaynak Profili

$$X_{kp} = \frac{X_{rd}}{KK_{rd}} \quad (4.1)$$

Burada X_{kp} yol tozu kaynak profilini, X ilgili bireysel PAH bileşimini, X_{rd} yol tozundaki PAH bileşiminin konsantrasyonunu ($\mu\text{g/g}$ yol tozu), KK_{rd} ise yol tozunda ölçülen karbonat karbonunu ($\mu\text{g KK/g}$ yol tozu)'nu temsil etmektedir.

Yol tozu resüspansiyonundan kaynaklanan PAH katkısı (X_{rdrs}) her bir örnek için yukarıdaki denklemin referans elementinin (KK) TSP (atmosferde ölçülen) konsantrasyonu ile çarpılması gerekmektedir.

$$X_{rdrs} = \frac{X_{rd}}{KK_{rd}} \times KK_{TSP} \quad (4.2)$$

Eksoz Emisyonu Kaynak Katkısı

$$X_{eksoz} = \frac{X_{emisyon}^2 \times EK_{TSP}}{X_{TSP} \times EK_{eksoz}} \quad (4.3)$$

Bu denklemde, yine X ilgili bireysel PAH bileşimini, X_{eksoz} araç eksozundan salınan ilgili bireysel PAH bileşiklerinin konsantrasyonunu ($\mu\text{g/m}^3$) (eksoz kaynak katkısı), $X_{emisyon}^2$ eksoz-dışı ve eksozdan gelen ilgili bireysel PAH bileşiminin konsantrasyonunu ($\mu\text{g/m}^3$), EK_{TSP} TSP modundaki atmosferik elementel karbonun (EK) ölçüm sonucunu ($\mu\text{g/m}^3$), X_{TSP} TSP modundaki atmosferik bireysel PAH

bileşiminin ölçüm sonucunu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), E_{eksoz} ise eksozdan salınan elementel karbonun konsantrasyonunu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) göstermektedir. Denklem (4.3)'ün eksozdan salınan EK değerlerine bölünmesi ile eksoz emisyon kaynak katkısı hesaplanmaktadır.

Eksoz-Dışı Emisyonu Kaynak Katkısı

$$X_{\text{eksoz-dışı}} = X_{\text{emisyon}} - X_{\text{eksoz}} \quad (4.4)$$

Bu denklemde, $X_{\text{eksoz-dışı}}$ yol tozu resüspansiyonu ve eksoz emisyonları dışında kalan kaynaklardan gelen ilgili bireysel PAH bileşiminin konsantrasyon katkılarını ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) göstermektedir. X_{emisyon} eksoz ve eksoz-dışı kaynakların katkılarının toplamına eşittir. Yani $X_{\text{emisyon}} = X_{\text{eksoz}} + X_{\text{eksoz-dışı}}$ demektir. Aynı zamanda $X_{\text{emisyon}} = X_{\text{TSP}} - X_{\text{rdrs}}$ demektir. Dolayısı ile X_{emisyon} 'dan X_{eksoz} değerleri çıkartıldığında $X_{\text{eksoz-dışı}}$ katkıları hesaplanabilecektir. X_{eksoz} yukarıda açıklandığı üzere araçların eksozlarından salınan ilgili bireysel PAH bileşiminin konsantrasyonunu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) göstermektedir. Eksoz-dışı kaynak katkısı hesaplanabilmesi için Denklem (4.4)'ün eksoz-dışı kaynakta bulunan organik karbon (OK)'a bölünmesi gerekmektedir.

Basitçe söylemek gerekirse, eksoz-dışı kaynaklardan gelen bireysel PAH bileşiklerinin konsantrasyonları atmosferde ölçülen (TSP modundaki) bireysel PAH konsantrasyonlarından yol tozu resüspansiyonu ve eksoz emisyon katkılarının toplamının çıkartılması ile elde edilmektedir.

Yukarıda özetlenen ve EFECT için girdi olarak kullanılan kaynak profilleri her bir örneğe uygulanmış ve kaynak paylaşım tablosunda verilen kaynak katkıları belirlenmiştir. Bu kaynak katkılarının toplamı ölçülen TSP konsantrasyonlarından çıkartılarak mangallı piknik aktivitelerinden kaynaklanan bireysel PAH katkıları belirlenmiştir (Tablo 4.8).

Tablo 4.8. Mangallı piknik emisyonlarının TSP modundaki PAH katkıları*

PAH Bileşikleri	Barbekü %	Trafik %
Np	99.92	0.08
Anp	99.96	0.04
Ane	99.99	0.01
Fl	99.59	0.41
Phe	98.52	1.48
AN	99.96	0.04
Flu	99.84	0.16
Py	99.92	0.08
BaA	98.32	1.68
Chr	99.98	0.02
BbF	99.93	0.07
BkF	94.82	5.18
BaP	99.94	0.06
DahA	99.96	0.04
BghiP	99.97	0.03
IcdP	99.34	0.66

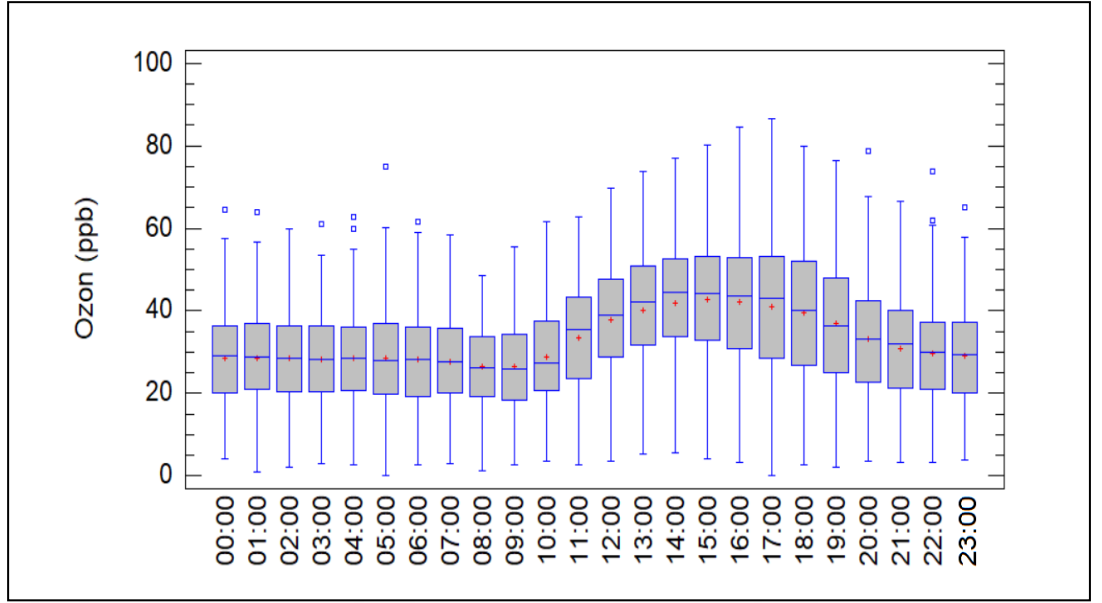
*Tabloda verilen mangal emisyonu kaynak katkıları, mangal emisyonundan gelen PAH konsantrasyonlarının TSP modunda ölçülen konsantrasyonlarına oranlanması ile hesaplanmıştır.

5. TARTIŞMA

5.1 Ozon (O₃) ve Meteoroloji

O₃ meteorolojik parametrelere, özellikle güneşlenme şiddetine ve sıcaklığa önemli ölçüde bağımlı bir ikincil kirleticidir. Her ne kadar O₃ konsantrasyonları güneşlenme şiddetiyle artsa da bununla birlikte azot oksit ve O₃ öncülü uçucu organik bileşiklerinin (UOB) konsantrasyonları da oldukça önemlidir. UOB ve NO₂ kirleticileri atmosferik O₃ oluşumundaki temel bileşenlerdir. Bugün için bilinen bir gerçek, troposferik O₃ oluşumuna neden olan en önemli birincil kirleticilerin azot oksitler (NO_x: NO + NO₂) ve uçucu organik bileşikler olduğudur. Güneş ışığının da etkisiyle gerçekleşen ve zincirleme reaksiyonlarla devam eden fotokimyasal bir süreçle troposferde O₃ oluşumu ve birikimi gerçekleşmektedir (Tan vd., 2018). Reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan ya da hızlandıran etken güneş ışığı olduğundan, yaz aylarında bu sorun daha belirgin hale gelmektedir.

18 Şubat 2020- 15 Aralık 2020 tarihleri arasında, O₃ otomatik analizöründen elde edilen konsantrasyonların saatlik ortalamaları Şekil 5.1’de verilmiştir. Saatlik O₃ konsantrasyonları incelendiğinde, maksimum konsantrasyonlar genellikle birim yüzey alanına etkiyen güneşlenme şiddetinin daha fazla olduğu öğleden sonraki saatlerde gözlenmiştir. O₃ konsantrasyonlarının gün içi dağılımı, bilinen şekliyle gözlemlenmiş ve dünyanın farklı bölgelerinde gerçekleştirilen pek çok çalışmada da benzer eğilim raporlanmıştır (Lou vd., 2000; Solomon vd., 2000; Ribas vd., 2004; Gao vd., 2007; Shan vd., 2008).



Şekil 5.1. Örnekleme süresi boyunca saatlik O₃ konsantrasyon değişimleri*

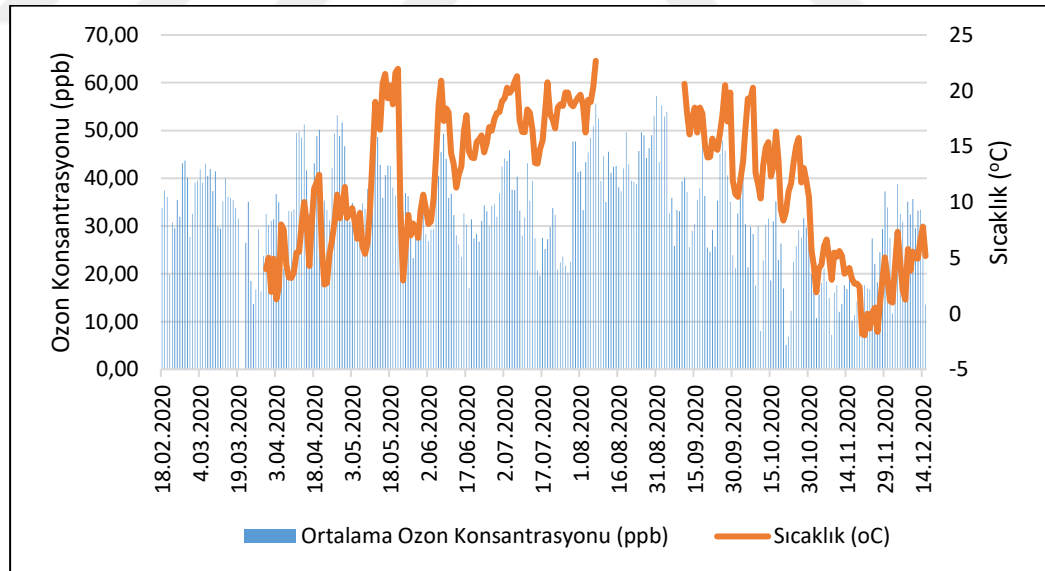
*Şekil Box-Whisker çizimi olduğundan, dikdörtgenler içerisinde veya kenarında olan kırmızı + işaretleri ilgili gazın ortalama değerini, dikdörtgen kutuyu yatay olarak bölen çizgi de yine aynı gazın ortanca değerini göstermektedir. Kutucukların üzerlerinde yer alan küçük kareler aşırı değerleri gösterirken, içerisinde + işareti bulunan küçük kareler de çok aşırı değerleri göstermektedir.

Otomatik analizörden alınan günlük ortalama O₃ konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek ve en düşük günlük ortalama O₃ konsantrasyonlarının sırasıyla 31 Ağustos 2020 (57,2 ppb) ve 21 Ekim 2020 (5,6 ppb) tarihlerinde ölçüldüğü görülmüştür. 1 Ağustos 2020 ve 31 Ağustos 2020 tarihleri arasında ise bir aylık veri kaybı yaşandığı için ölçümleri yapılamamıştır (Bkz. Şekil 5.2). Ortalama saatlik O₃ konsantrasyonu ise 33,0 ppb'dir. O₃ konsantrasyonlarının güneşlenme şiddetinin ve sıcaklığın maksimum olduğu ağustos aylarında en yüksek seviyelerde olması beklenen bir durumdur. Bolu ili Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi kampüsünde 2017-2018 yılları arasında yürütülen başka bir TÜBİTAK projesinden elde edilen sonuçlarda en yüksek konsantrasyon 49,5 ppb ve en düşük konsantrasyon da 3,6 ppb olarak bulunmuştur (TÜBİTAK 114Y632 nolu proje).

Iber yarımadasında 1100 m yükseklikteki dağlarla çevrili kırsal geri alan vadide (%68'i ormanla kaplı) yapılan çalışmada (Gómez vd., 2020) en yüksek O₃ konsantrasyonu 35 ppb ve en düşük O₃ konsantrasyonu ise 29 ppb olarak

bulunmuştur. Baltimor (ABD)'da 25 örnekleme alanında yapılan çalışmada, ozon konsantrasyonları ormanlık ve açıklık alanda ölçülmüştür (Yli-Pelkonen vd, 2017).

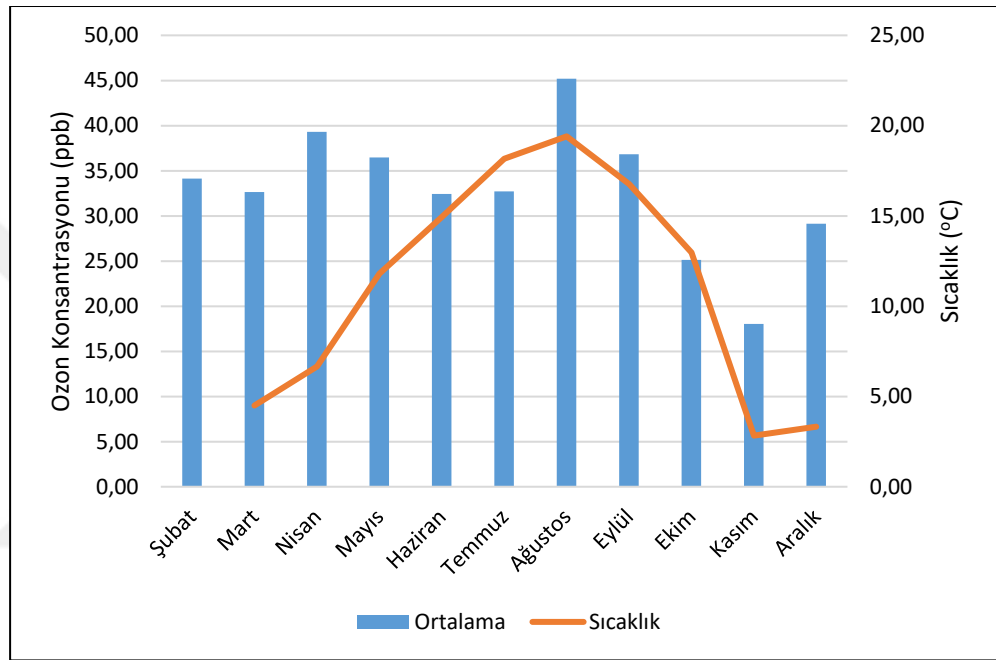
Trafik etkisi aynı kaldığı iki alandan ormanlık alanda 21,5 ppb O_3 konsantrasyonlarının açıklık alana göre 23 ppb azaldığı görülmüştür. Japonya'da ormanlık alanlarda yürütülen başka bir çalışmada en yüksek O_3 konsantrasyonu 47 ppb ve en düşük O_3 konsantrasyonu ise 31 ppb olarak ölçülmüştür (Kanda ve Wakamatsu, 2018). O_3 konsantrasyonları benzer yerdeki çalışmalarla uyumlu olarak bulunmuştur. O_3 konsantrasyonlarının ormanlık alanlarda düşük çıkmasının en önemli nedeni üretilen ozonun sürekli şekilde yüksek oranlarda bulunan daha reaktif biyogenik UOB'lerle olan (tüketimi) reaksiyonlarıdır. Biyogenik UOB'ler, literatürde ormanlık alanlar için verilen çalışmalarda olduğu gibi fotokimyasal reaksiyonlarla O_3 oluşumuna neden olduğu gibi üretilen ozonun bir kısmının tüketilmesinde de rol oynayabilmektedir. Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde biyogenik UOB etkilerine mangallardan kaynaklanan CO'te eklendiğinde ölçülen O_3 seviyelerinin çok doğal olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.2. Günlük ortalama O_3 konsantrasyonlarının sıcaklık ($^{\circ}C$) ile değişimi

Aylık ortalama O_3 konsantrasyonları mevsimsel bir değişim göstermekte, en yüksek ortalama konsantrasyonlar ağustos ayında ölçülürken minimum

konsantrasyonlara ekim ve kasım aylarında rastlanmaktadır (Şekil 5.3). Güneşlenme şiddetinin önemli ölçüde arttığı yaz aylarında ölçülen O₃ konsantrasyonlarının diğer zamanlara göre daha yüksek seviyelerde olması ise beklenen bir bulgudur. Ancak temmuz ayında sıcaklık artışına paralel olarak beklenen O₃ konsantrasyonlarındaki artış gözlemlenememiştir. Haziran ve temmuz aylarında sıcaklık artışı ile güneşlenme şiddeti paralel olarak artmamıştır.

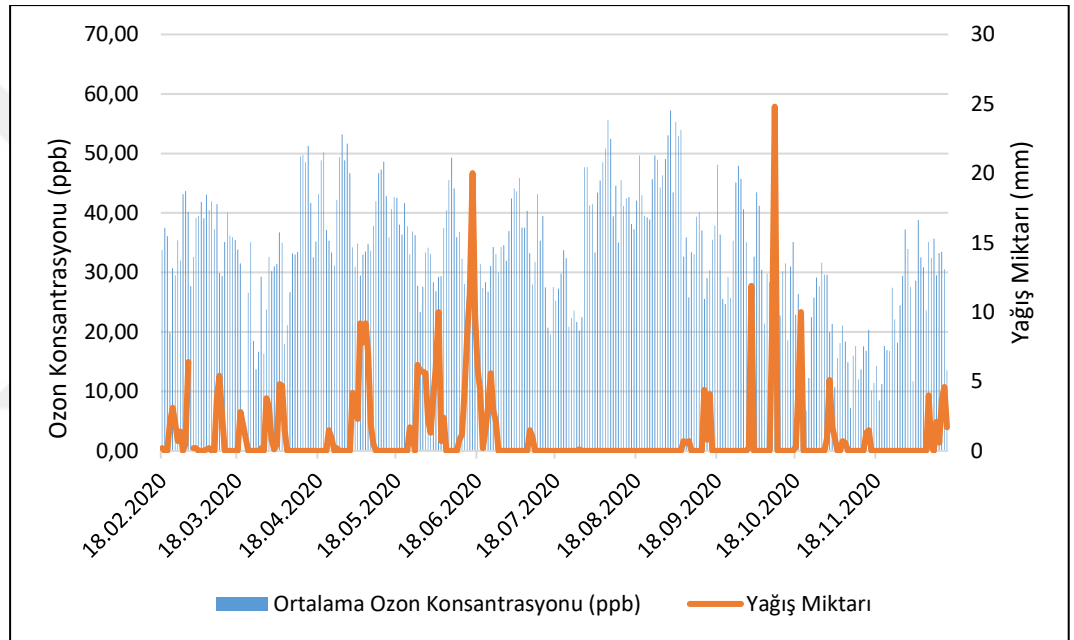


Şekil 5.3. Aylık ortalama O₃ konsantrasyonları ve sıcaklık ilişkisi

Özellikle haziran ayı yaz aylarının en yağışlı ayı olarak güneşlenme şiddeti çok az (kapalı/bulutlu) ve yağmurlu bir ay olmuştur (Şekil 5.4). Şubat, mart, nisan, mayıs aylarındaki O₃ konsantrasyonlarının haziran ve temmuz aylarındaki konsantrasyonlara yakın ya da fazla olduğu görülmektedir. Açık güneşli günlerde (güneşlenme şiddetinin fazla olduğu), fotokimyasal reaksiyonlarla O₃ üretiminin çok fazla arttığı bilinmektedir (Tan vd., 2018). Ozonun oluşum mekanizmasında yer alan güneşlenme şiddeti, ağaçlardan salınan biyojenik uçucu organik bileşiklerin ve NO_x konsantrasyonlarının birlikte yorumunu gerektirmektedir. Nisan ile ağustos ayları arasında güneşlenme şiddetinin artmasıyla, biyojenik UOB'lerinde ağaçlardan fazla miktarda salınmasıyla O₃ konsantrasyonları artmaktadır (Zemankova ve Brechler, 2010). Biyojenik emisyonlardan O₃ oluşumu

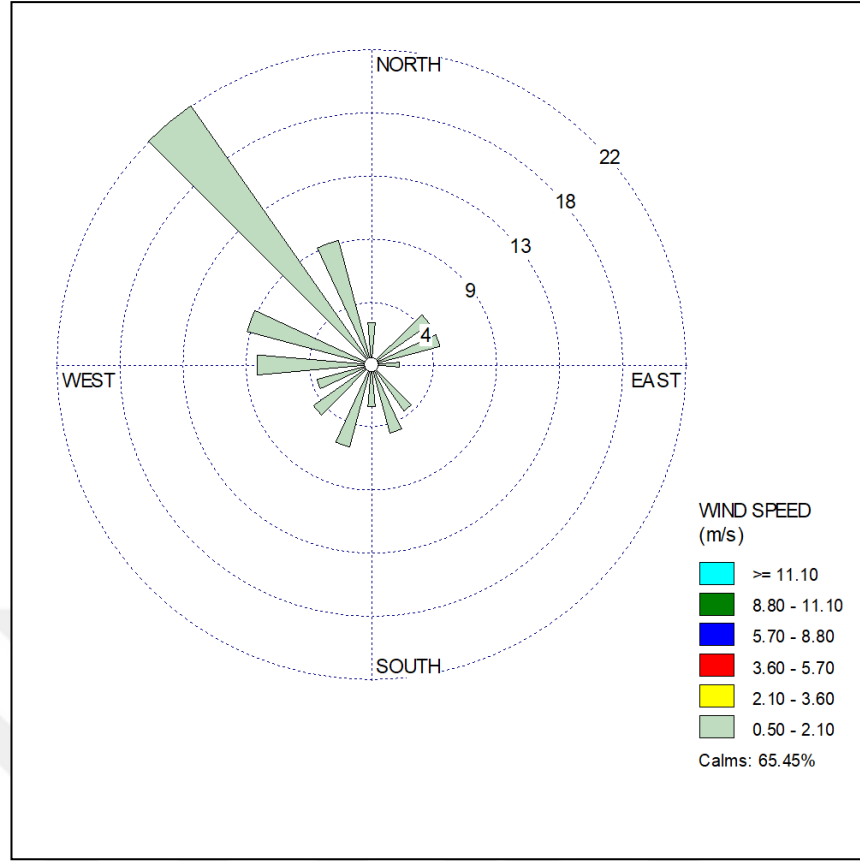
gerek UOB/NO_x oranlarının ve gerekse güneş ışığının yıl boyunca O₃ oluşumunu sağlayacak şekilde optimum seviyelerde olması nedeniyle Akdeniz bölgesinde özellikle üzerinde durulması gereken bir konu olarak araştırmacıların dikkatini çekmektedir (Calfapietra vd., 2008, Calfapietra vd., 2009).

Ekim ve kasım aylarındaki O₃ konsantrasyonlarının önemli seviyelerde azalması fotokimyasal reaksiyonların az olması ile ilişkilidir. Ancak sıcaklığın Aralık 2020’de beklenen seviyenin üstünde olması ve artış göstermesiyle O₃ konsantrasyonlarında da artış olmuştur.



Şekil 5.4. Ortalama günlük O₃ konsantrasyonları ile yağış miktarı arasındaki ilişki

Etkin rüzgâr yönü ve rüzgâr hızı, kirletici seviyesini etkileyen parametrelerdir. Şekil 5.5 incelendiğinde, rüzgâr hızının çoğunlukla durgun olması (%65,45) kirletici birikimini getirmektedir. Oluşan O₃ konsantrasyonlarının yüksek olmasında düşük rüzgar hızının da etkisi vardır. Yıl boyunca ortalama rüzgar hızları oldukça düşük seviyelerde (0,50-2,1 km/saat) ölçülmüş ve Gölcük Tabiat Parkı’nda rekreasyonel aktivitelerden kaynaklanan kirleticilerin çoğunlukla (ısınma sezonunda biraz daha az olmak şartıyla) birikim yaptığı ve kirleticilerin seyreltilmediği gibi park dışına taşınmadığı da görülmektedir.

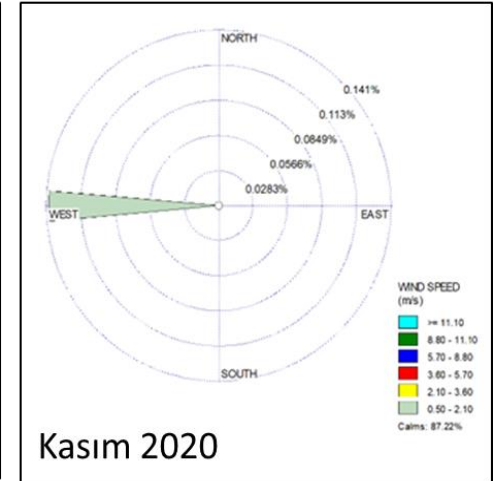
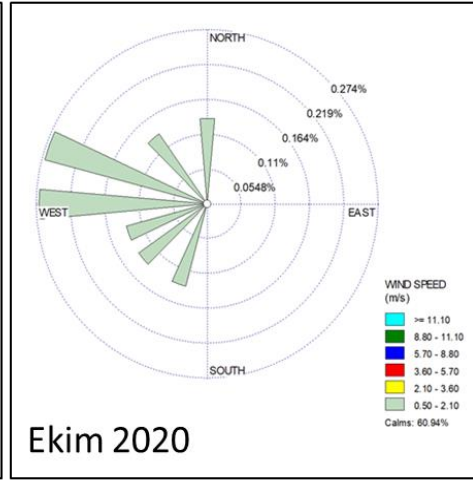
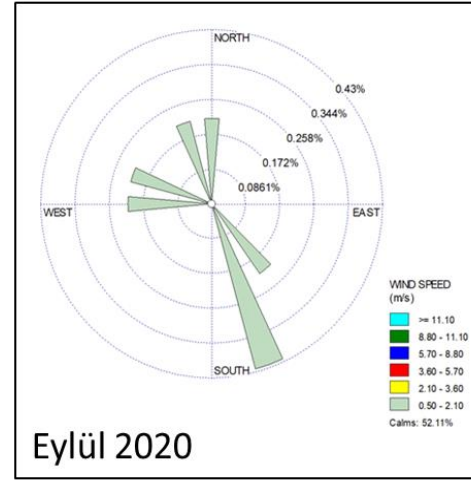
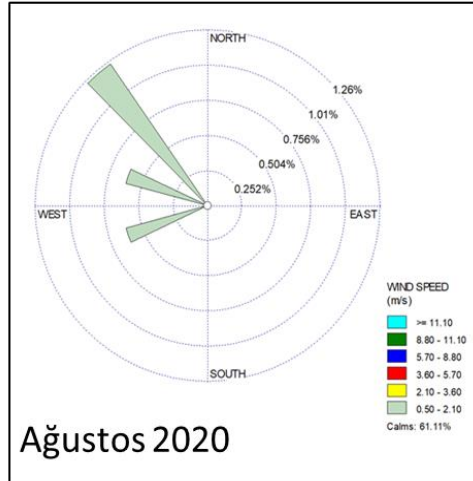
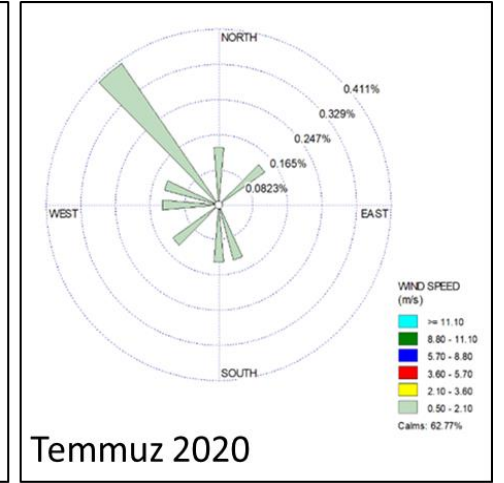
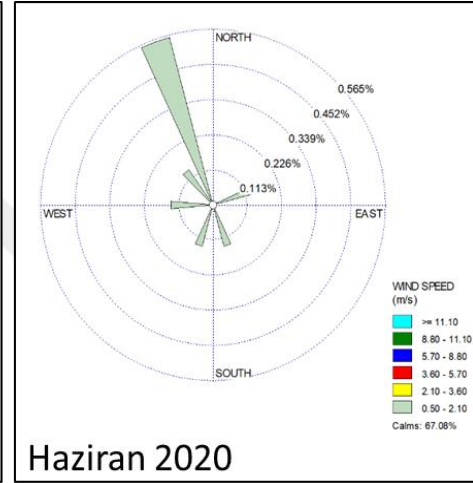
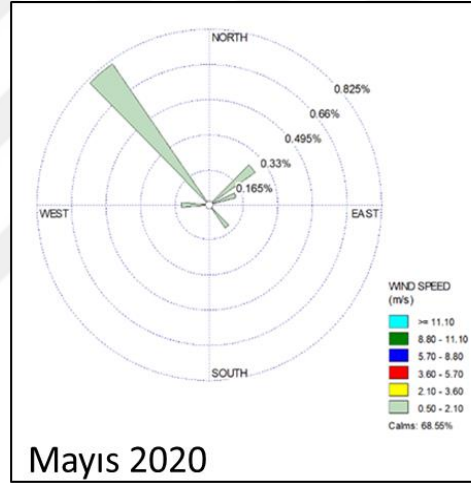
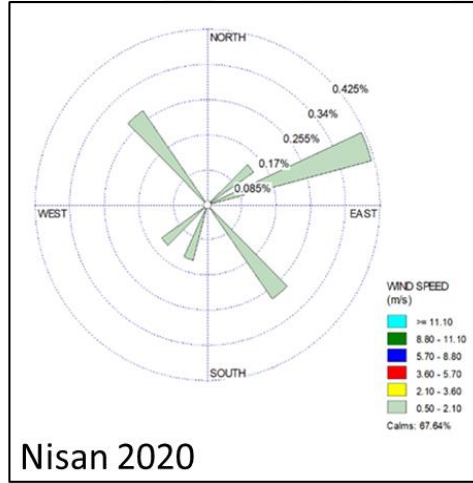


Şekil 5.5. Gölcük atmosferik örnekleme istasyonundan elde edilen 2020 yılı rüzgârgülü

Rüzgâr hızının düşük olması park içerisinde daha kararlı bir havaya neden olmakta ve kaynaktan salınan (mangallı piknikler) kirleticiler ve özellikle CO konsantrasyonu seyrelmeden ortamda kalmaktadır. CO oksitlenmesinde en önemli faktör O_3 olduğundan, üretilen O_3 doğrudan CO ile reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyonlar ozonun bir miktarının kullanılmasına ve konsantrasyonların da düşmesine neden olmaktadır. Örnekleme dönemine ait aylık rüzgârgülleri Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Aylık rüzgârgüllerinin de yıllık rüzgârgülünden ciddi bir farklılık göstermediği ancak nadiren rüzgâr yönünün değiştiği görülmektedir. Ancak park atmosferinde ölçülen rüzgâr hızları çok düşük olduğundan rüzgârın yön değiştirmesi kirletici dağılımını çok fazla etkileyememiştir. Düşük görölme durumlarından (frekans) dolayı rüzgârgüllerinde 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 yükselerek seyreltilmemelerine neden olmaktadır. Sonuç olarak, park atmosferinden uzaklaşamayan kirleticiler Gölcük Göleti ve diğer park alanlarına çökmekte ve hem bitki örtüsünde hem de Gölet'te ciddi olumsuzluklara neden olmaktadır.

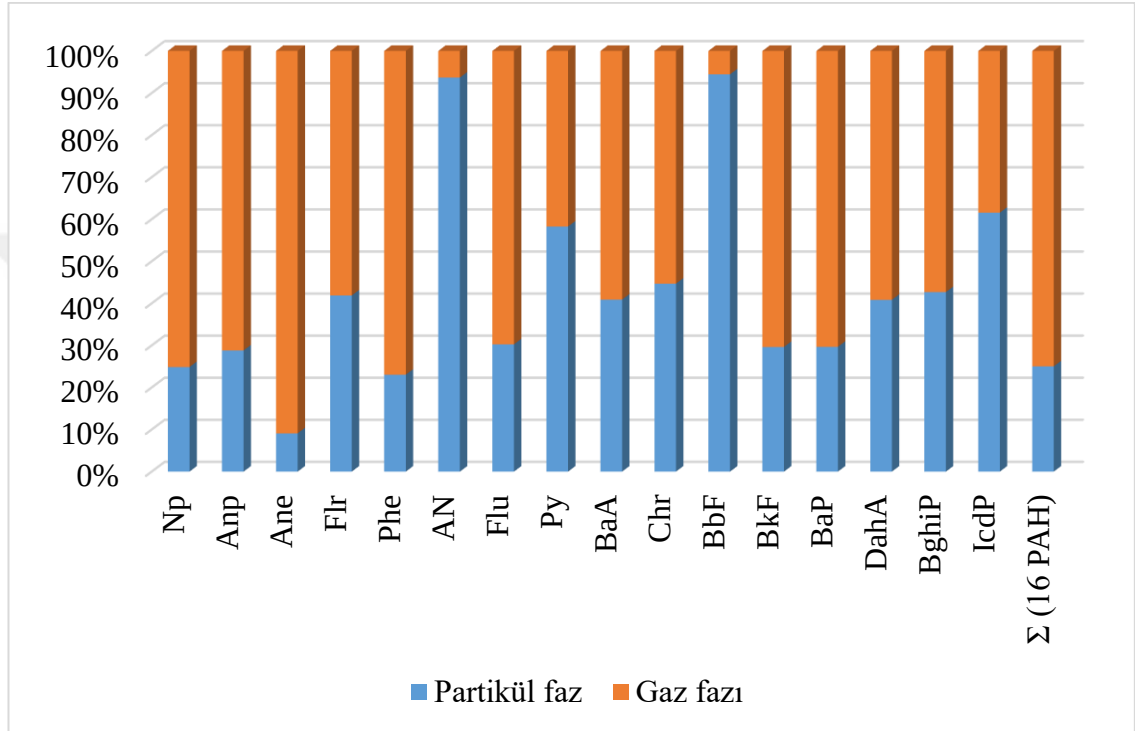




Şekil 5.6. Aylık rüzgargülleri

5.2 PAH Bileşiklerinin Gaz-Partikül Dağılımları

PAH bileşiklerinin ölçülen partikül ve gaz konsantrasyonları ayrı ayrı gaz + partikül PAH toplamlarına bölünerek yüzde değerleri hesaplanmış ve grafik olarak Şekil 5.7’ de verilmiştir.



Şekil 5.7. Atmosferik PAH bileşiklerinin gaz-partikül dağılımları

PAH bileşiklerinin ölçüm süresince toplanan örneklerdeki gaz-partikül dağılımları (Şekil 5.7) incelendiğinde, BbF, AN, IcdP ve Py’nin sırası ile %94,4, %93,7, %61,6 ve %58,2’sinin partikül formunda olduğu görülmektedir. Buna karşın, Ane, Phe, Np, Anp, BkF, BaP, Flu, DahA, BaA, Flr, BghiP ve Chr’nin sırası ile %90,9, %77,0, %75,1, %71,2, %70,4, %70,3, %69,8, %59,2, %59,1, %58,0, %57,3 ve %55,3’ü gaz fazında bulunmuştur. Bu sonuçlara göre PAH’ların çoğunluğunun gaz fazında çok daha fazla konsantrasyonlara sahip oldukları görülmüştür. Bu nedenle, özellikle kaynak içerisinde veya kaynağa çok yakın alanlarda yapılan örneklemelerde PAH tanı oranları hesaplamalarında ve PAH konsantrasyon seviyelerinin raporlanmasında toplam PAH değerlerinin kullanılmasının ne kadar önemli olduğu açığa çıkmaktadır.

5.3 PAH'ların İstatistiksel Sonuçları ve Ozon İlişkileri

Çalışma süresince ölçülen partikül, gaz fazı, toplam PAH (partikül + gaz fazı) ve O₃ için istatistiksel sonuçlar hazırlanmış ve Tablo 5.1, Tablo 5.3 ve Tablo 5.5'te verilmiştir. Yine aynı fazlardaki PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ve O₃ ile olan korelasyonları da Tablo 5.2, Tablo 5.4 ve Tablo 5.6' da verilmiştir. Bu bölümde amaç, PAH bileşiklerinin ortalama ve ortanca değerlerine bakılarak ne tür dağılım yaptıklarını belirlemek, kendi aralarındaki korelasyonları görmek ve O₃ ile parçalandıkları mı yoksa ozonun parçaladığı heterosiklik bileşiklerin ve diğer uçucu organik bileşiklerin yeni PAH'ların oluşumuna mı neden olduğu araştırılmıştır.

5.3.1 PAH'ların İstatistiksel Dağılımları

Tablo 5.1, 5.3 ve 5.5 incelendiğinde partikül, gaz fazı ve toplam PAH'lar için aritmetik ortalama ve ortanca değerlerinin birbirlerinden çok farklı oldukları görülmektedir. Hatta ortanca değerlerinin aritmetik ortalamalara göre çok daha düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Bu iki ortalamanın birbirlerinden bu kadar farklı olması PAH bileşiklerinin atmosferde normal dağılım göstermediklerini, dağılım modlarının Lognormal'e çok yakın oldukları görülmektedir ki bu da atmosferik ölçümlerde çok sık rastlanılan bir sonuçtur. Ancak, PAH konsantrasyonları yalnızca barbekü emisyonlarından gelmiş olsaydı, tek kaynak olacağı için dağılımın normal olması gerekirdi. Dağılımın normal olmaması PAH'ların aynı zamanda trafik kaynaklı olarak da salındığını göstermiştir. Bu gözlemi destekleyen sonuçlar EFECT metodu ile de ortaya konmuştur. O₃'a bakıldığında ise aritmetik ortalama ve ortanca değerlerinin hemen hemen aynı oldukları ve bu nedenle de ozonun Normal dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Herhangi bir mevzuat gereği PAH'ların ve ozonun konsantrasyonları raporlanacağı durumlarda, PAH'lar için ortanca değerlerin kullanılması, O₃ için ise eşit olduklarından her iki ortalamadan bir tanesinin kullanılması uygun olacaktır.

5.3.2 PAH'ların Kısmi Korelasyonları ve Ozon İlişkileri

Tablo 5.2, 5.4 ve 5.6'da verilen sonuçlara göre hemen hemen tüm PAH bileşikleri kendi aralarında istatistiksel olarak anlamlı korelasyonlar göstermişlerdir ($p < 0,05$, %95 güven aralığı). Ancak çoğunlukla korelasyon katsayıları çok düşük seviyelerdedir. Anlamlı istatistiksel sonuçların gözlemlenmesi beklenen bir durumdur çünkü tüm PAH bileşiklerine ait konsantrasyonlar aynı kaynak içerisinde toplanan örneklerden elde edilmiştir. Yüksek korelasyon katsayıları, Σ 16 PAH (toplam PAH) ile bu toplam PAH'ın kütlesine en çok katkıda bulunan hafif molekül ağırlıklı (LPAH) PAH'lar arasında görülmüştür.

O₃ ile bireysel veya toplam PAH bileşikleri arasında gözlemlenen istatistiksel olarak anlamlı korelasyonlar partikül faz PAH'larda, (Tablo 5.2) Py ve O₃ (-0,17); BaP ve O₃ (0,24) ve BghiP ve O₃ (-0,16) arasında görülmüştür. Ancak istatistiksel olarak anlamlı değildir.

Gaz fazı PAH'larda O₃ ile istatistiksel olarak anlamlı korelasyon veren bileşikler Ane (0,17), BbF (-0,15), BkF (0,15), BaP (0,15) ve IcdP (-0,25) olmuştur.

Toplam (gaz + partikül) PAH'larda O₃ ile anlamlı korelasyon gösteren bileşikler, Ane hariç, genellikle ağır moleküllü PAH'larda görülmüştür. Gözlemlenen sonuçlara göre Ane (0,18), Py (-0,16), BkF (0,17), BaP (0,27), DahA (-0,18), BghiP (-0,15), ve IcdP (-0,24) bileşiklerinin O₃ ile istatistiksel olarak anlamlı ilişki gösterdikleri belirlenmiştir.

PAH ve O₃ ilişkileri Bölüm 5.4'te daha detaylı olarak tartışılmıştır.

Tablo 5.1. Partikül faz PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler (ng/m³)

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	AN	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Σ16 PAH	O₃
Örnek sayısı	175	172	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	180
Ortalama	7,27	2,80	2,64	3,15	0,17	3,73	0,44	1,05	0,25	0,86	4,63	0,24	0,30	0,52	0,40	0,13	28,5	35,5
Ortanca	1,39	0,44	0,66	1,33	0,041	1,44	0,194	0,38	0,10	0,33	2,36	0,095	0,050	0,14	0,085	0,06	16,8	35,1
Std. S	23,9	6,84	5,59	5,90	0,50	5,82	0,77	4,02	0,54	2,00	7,03	0,42	0,61	1,48	1,76	0,24	37,3	8,46
Min	0,081	0,009	0,005	0,009	0,0004	0,093	0,007	0,039	0,008	0,033	0,032	0,001	0,003	0,016	0,009	0,005	2,60	13,7
Mak	272,9	56,0	33,5	30,7	6,00	35,5	7,03	51,0	5,69	17,8	53,8	2,90	5,08	16,7	22,7	1,67	299,0	55,6
Alt çeyrek	0,66	0,11	0,19	0,73	0,019	0,59	0,053	0,20	0,036	0,16	0,89	0,030	0,016	0,092	0,047	0,04	8,75	30,11
Üst çeyrek	4,70	1,98	2,19	2,74	0,13	3,91	0,47	0,94	0,22	0,86	5,23	0,26	0,38	0,27	0,18	0,11	34,4	41, 8
Orta çeyrekler	4,04	1,85	2,00	2,01	0,11	3,31	0,42	0,74	0,19	0,70	4,34	0,23	0,36	0,18	0,13	0,070	25,7	11, 7

Tablo 5.2. Bireysel partikül PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ve O₃ ile olan korelasyonları

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	AN	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	∑16 PAH	O ₃
Np	1																	
Anp	0,20	1																
Ane	0,40	0,26	1															
Flr	0,31	0,29	0,84	1														
Phe	0,11	0,25	0,07	0,09	1													
AN	0,10	0,14	0,44	0,41	0,18	1												
Flu	0,10	0,01	0,28	0,27	0,61	0,19	1											
Py	0,13	0,02	0,09	0,01	0,06	0,20	0,23	1										
BaA	0,10	0,04	0,14	0,07	0,71	0,09	0,77	0,17	1									
Chr	0,09	0,01	0,04	0,04	0,29	0,14	0,46	0,29	0,43	1								
BbF	0,06	0,001	0,02	0,01	-0,10	-0,04	0,17	-0,01	0,22	0,03	1							
BkF	0,04	-0,012	0,08	0,04	0,33	0,13	0,43	0,07	0,65	0,47	0,45	1						
BaP	0,21	-0,030	0,13	0,16	0,25	0,05	0,45	0,15	0,41	0,19	0,45	0,21	1					
DahA	0,25	0,02	0,08	-0,05	0,14	0,04	0,29	0,82	0,30	0,32	0,04	0,18	0,17	1				
BghiP	-0,05	0,05	0,03	-0,04	0,07	0,05	0,23	0,92	0,19	0,28	-0,006	0,10	0,11	0,89	1			
IcdP	-0,03	-0,11	-0,02	-0,02	-0,03	0,03	0,23	0,20	0,31	0,09	0,51	0,30	0,33	0,21	0,15	1		
∑16 PAH	0,85	0,43	0,69	0,61	0,19	0,41	0,33	0,26	0,27	0,23	0,25	0,23	0,34	0,30	0,19	0,12	1	
O ₃	-0,06	-0,12	0,06	0,06	0,01	-0,05	0,06	-0,17	0,06	0,06	0,14	0,11	0,24	-0,15	-0,16	0,01	-0,04	1

Tablo 5.3. Gaz fazı PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler (ng/m³)

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	AN	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Σ16 PAH	O₃
Örnek sayısı	176	176	176	175	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	180
Ortalama	27,2	25,3	45,0	14,0	0,62	0,11	2,21	2,97	0,99	3,54	0,086	0,72	0,60	0,73	0,45	0,48	126,5	35,5
Ortanca	9,60	3,423	25,5	1,05	0,34	0,012	1,43	0,19	0,14	0,43	0,007	0,45	0,44	0,27	0,14	0,033	62,4	35,1
Std. S	46,7	56,4	55,9	24,3	1,12	0,27	3,64	11,1	4,33	12,8	0,26	0,87	0,71	1,33	1,39	2,63	146,2	8,46
Min	0,29	0,0018	0,18	0,032	0,0068	0,0004	0,002	0,008	0,003	0,008	0,0003	0,001	0,001	0,029	0,005	0,001	1,96	13,7
Mak	216,4	247,8	328,2	100,0	11,7	2,25	30,7	75,2	38,0	121,1	2,16	5,28	6,42	11,7	16,7	29,4	640,2	55,6
Alt çeyrek	3,57	0,77	9,88	0,52	0,18	0,006	0,29	0,094	0,069	0,18	0,003	0,16	0,18	0,13	0,075	0,017	33,8	30,1
Üst çeyrek	22,5	9,56	57,5	12,9	0,52	0,047	2,76	0,45	0,38	1,36	0,026	0,91	0,76	0,74	0,40	0,058	163,15	41,8
Orta çeyrekler	18,9	8,79	47,7	12,4	0,34	0,041	2,47	0,36	0,31	1,18	0,023	0,75	0,58	0,62	0,33	0,041	129,2	11,7

Tablo 5.4. Bireysel gaz fazı PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ve O₃ ile olan korelasyonları

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	AN	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Σ16 PAH	O ₃
Np	1																	
Anp	0,82	1																
Ane	0,17	0,15	1															
Flr	0,74	0,76	0,14	1														
Phe	-0,03	-0,01	0,21	0,10	1													
AN	-0,03	-0,12	0,13	-0,05	0,27	1												
Flu	-0,03	-0,06	0,34	-0,01	-0,05	0,10	1											
Py	-0,05	-0,08	0,07	-0,02	0,23	0,77	0,16	1										
BaA	0,05	-0,03	0,40	0,09	0,64	0,32	0,05	0,22	1									
Chr	-0,02	-0,06	0,06	0,20	0,27	0,15	0,40	0,15	0,25	1								
BbF	0,09	0,08	0,12	0,19	-0,02	0,46	0,20	0,41	0,03	0,23	1							
BkF	-0,01	0,04	0,60	0,05	0,08	-0,10	0,40	-0,09	-0,09	-0,03	-0,07	1						
BaP	-0,06	-0,07	0,42	-0,04	0,13	0,16	0,28	-0,01	0,03	0,04	0,06	0,47	1					
DahA	0,08	-0,09	0,18	0,005	0,34	0,47	0,12	0,21	0,33	0,23	0,31	0,05	0,24	1				
BghiP	0,17	-0,03	0,23	-0,0003	0,24	0,40	0,03	0,14	0,46	0,10	0,13	-0,04	0,18	0,84	1			
IcdP	-0,03	-0,06	-0,06	-0,03	0,09	0,11	0,09	0,09	-0,03	0,004	0,16	-0,06	-0,08	0,37	0,31	1		
Σ16 PAH	0,82	0,82	0,58	0,80	0,25	0,12	0,17	0,12	0,34	0,17	0,20	0,25	0,13	0,15	0,19	-0,03	1	
O ₃	-0,02	-0,01	0,17	-0,01	-0,09	-0,10	0,13	-0,11	0,03	-0,06	-0,15	0,15	0,15	-0,14	-0,05	-0,25	0,04	1

Tablo 5.5. Toplam PAH’ların (partikül + gaz fazı) konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler (ng/m³)

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	AN	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Σ16 PAH	O₃
Örnek sayısı	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	180
Ortalama	34,4	28,0	47,7	18,6	0,79	3,84	2,65	4,02	1,25	4,40	4,72	0,96	0,91	1,26	0,85	0,61	155,0	35,5
Ortanca	13,7	5,56	28,4	2,95	0,44	1,59	1,91	0,78	0,32	1,04	2,48	0,61	0,62	0,43	0,26	0,10	86,4	35,1
Std. S	54,0	56,8	56,7	33,8	1,23	5,82	3,73	119,0	4,51	13,0	7,04	1,04	1,01	2,16	2,36	2,64	160,0	8,46
Min	0,59	0,096	0,36	0,063	0,018	0,11	0,025	0,085	0,033	0,14	0,034	0,033	0,01	0,11	0,031	0,008	5,29	13,7
Mak	275,9	251,4	332,0	276,2	12,0	35,5	31,0	79,6	40,2	121,3	53,8	6,00	7,62	17,8	24,2	29,5	695,1	55,6
Alt çeyrek	6,74	1,58	11,9	1,57	0,25	0,63	0,65	0,43	0,17	0,54	1,01	0,31	0,27	0,26	0,15	0,067	52,0	30,1
Üst çeyrek	30, 8	16,1	65,9	17,2	0,77	4,15	3,28	1,64	0,67	2,46	5,26	1,23	1,14	1,07	0,65	0,18	202,8	41,8
Orta çeyrekler	24,0	14,5	54,1	15,6	0,52	3,52	2,63	1,21	0,50	1,92	4,25	0,92	0,88	0,81	0,50	0,11	150,9	11,7

Tablo 5.6. Toplam PAH'ların (partikül + gaz fazı) kendi aralarındaki ve O₃ ile olan korelasyonları

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	AN	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Σ16 PAH	O ₃
Np	1																	
Anp	0,75	1																
Ane	0,22	0,18	1															
Flr	0,54	0,62	0,22	1														
Phe	-0,04	-0,03	0,22	0,44	1													
AN	0,16	0,14	0,24	0,23	0,15	1												
Flu	0,02	-0,03	0,39	-0,02	0,02	0,15	1											
Py	-0,04	-0,08	0,11	0,13	0,23	0,12	0,18	1										
BaA	0,02	-0,04	0,41	0,43	0,64	0,07	0,11	0,23	1									
Chr	-0,03	-0,05	0,14	0,23	0,28	0,006	0,43	0,15	0,32	1								
BbF	-0,01	-0,02	0,31	0,19	0,22	-0,04	0,22	0,16	0,22	0,32	1							
BkF	0,03	0,003	0,66	0,11	0,24	0,22	0,40	-0,01	0,07	0,11	0,41	1						
BaP	0,07	0,03	0,44	0,04	0,15	0,09	0,35	0,05	0,08	0,05	0,35	0,48	1					
DahA	0,06	-0,11	0,22	0,02	0,30	0,03	0,19	0,48	0,27	0,25	0,05	0,08	0,28	1				
BghiP	0,08	-0,07	0,21	0,005	0,20	0,04	0,06	0,42	0,30	0,12	0,001	-0,03	0,18	0,86	1			
IcdP	0,02	-0,06	-0,04	-0,02	0,12	-0,04	0,11	0,17	0,01	0,03	-0,02	-0,05	-0,03	0,37	0,32	1		
Σ16 PAH	0,85	0,79	0,61	0,75	0,25	0,29	0,23	0,15	0,33	0,20	0,23	0,32	0,25	0,17	0,16	0,014	1	
O ₃	-0,04	-0,02	0,18	-0,002	-0,08	-0,05	0,14	-0,16	0,04	-0,05	0,13	0,17	0,27	-0,18	-0,15	-0,24	0,02	1

5.4 PAH'ların Halka Sayılarına Göre Ozon İlişkileri

Tablo 5.7. Farklı halka sayılarındaki partikül PAH bileşiklerinin O₃ ilişkisi

Halka Sayısı	PAH Bileşikleri	Denklem	R ²
2-3 halkalı	$\sum(\text{Np, Anp, Ane, Flr, Phe, AN})$	$y = -0.2084x + 27.336$	0.0025
4 halkalı	$\sum(\text{Flu, Py, BaA, Chr})$	$y = -0.0618x + 4.7583$	0.0083
5 halkalı	$\sum(\text{BbF, BkF, BaP, DahA})$	$y = 0.1169x + 1.5561$	0.0151
6 halkalı	$\sum(\text{BghiP, IcdP})$	$y = -0.0353x + 1.7621$	0.0251
Toplam PAH	$\sum(16\text{-PAH})$	$y = -0.1886x + 35.412$	0.0017

Tablo 5.8. Farklı halka sayılarındaki gaz fazı PAH bileşiklerinin O₃ ilişkisi

Halka Sayısı	PAH Bileşikleri	Denklem	R ²
2-3 halkalı	$\sum(\text{Np, Anp, Ane, Flr, Phe, AN})$	$y = 0.9377x + 81.052$	0.003
4 halkalı	$\sum(\text{Flu, Py, BaA, Chr})$	$y = -0.1692x + 15.958$	0.0041
5 halkalı	$\sum(\text{BbF, BkF, BaP, DahA})$	$y = -0.0002x + 2.1471$	0.0000005
6 halkalı	$\sum(\text{BghiP, IcdP})$	$y = -0.0892x + 4.108$	0.0473
Toplam PAH	$\sum(16\text{-PAH})$	$y = 0.6514x + 105.86$	0.0013

Tablo 5.9. Farklı halka sayılarındaki toplam PAH (partikül + gaz fazı) bileşiklerinin O₃ ilişkisi

Halka Sayısı	PAH Bileşikleri	Denklem	R ²
2-3 halkalı	$\sum(\text{Np, Anp, Ane, Flr, Phe, AN})$	$y = 0.7016x + 110.99$	0.0014
4 halkalı	$\sum(\text{Flu, Py, BaA, Chr})$	$y = -0.2311x + 20.717$	0.0069
5 halkalı	$\sum(\text{BbF, BkF, BaP, DahA})$	$y = 0.1167x + 3.7032$	0.0127
6 halkalı	$\sum(\text{BghiP, IcdP})$	$y = -0.1245x + 5.8701$	0.062
Toplam PAH	$\sum(16\text{-PAH})$	$y = 0.4627x + 141.28$	0.0006

Halka sayılarına göre PAH bileşikleri ile atmosferik O₃ arasındaki üstel (e^x), doğrusal, logaritmik, polinom ve üs (xⁿ) ilişkilere bakılmış ve herhangi bir matematiksel ilişki bulunamamıştır. Tablo 5.7, 5.8 ve 5.9' da doğrusal ilişki

denklemleri ve R^2 değerleri verilmiştir. İstatistiksel olarak anlamlı bir ilişkiye rastlanılmamış ancak denklem eğimlerinin işaretlerine bakılarak ozonun bazı PAH gruplarında parçalanmaya, bazılarında ise tam tersine farklı halka sayılarında PAH oluşumlarına katkıda bulunduğu görülmektedir. Denklem eğimleri eksi olan PAH gruplarında ozonun yıkıcı etkileri olurken, pozitif işaretli eğimlerde ozonun yeni PAH bileşiklerine dönüşümlerde katkıda bulunduğu görülmektedir.

O_3 'un PAH gruplarında beklenenden çok daha az etkileşimde bulunmasının ana nedenini PAH kaynaklarının içerisinde rneklemeye yapılması nedeniyle sürekli üretilen PAH'ların doğrudan örnekleyici sisteme çekilmesi ve O_3 ve güneş işığı etkileşimlerine çok uzun süre maruz kalmamaları oluşurmaktadır. Çünkü O_3 ve PAH etkileşimleri güneş işığı altında fotokimyasal reaksiyonlarla çok daha hızlı ve etkili olmaktadır (Pehne vd., 2016). Hem PAH'lar hem de O_3 rneklemeye sistemine girdiği anda güneş işığı göremediğinden rneklemeye süresince herhangi ciddi bir etkileşimin olmadığı anlaşılmaktadır.

5.5 PAH'ların Toplam kelme Akıları

Gölcük 2017 rnekleri bu çalışmanın yapıldığı Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ancak rneklemeye istasyonu bu çalışmadaki rneklemeye istasyonuna göre yaklaşık olarak 50 m kadar daha piknik alanı içerisinde kalmaktadır fakat bu çalışmadaki istasyon gibi hakim rüzgar yönü nedeni ile doğrudan ve yoğun şekilde piknik alanından kaynaklanan emisyonlardan etkilenmemektedir. Her iki ölçüm istasyonu da Gölcük Göleti ve piknik alanı arasında yer almıştır. Gölcük 2017 alışması tamamen ısınma sezonunda toplanmış örnek sonuçlarını içerirken, bu çalışmadaki örnekler ısınma sezonu ve yaz sezonunu kapsamaktadır. Gebze 2003 alışması TÜBİTAK tarafından desteklenen (101Y111) proje kapsamında, Gebze TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) Kampüsünde gerçekleştirilmiştir (Karakaş vd., 2004).

Literatürde, alışma amaçlarımıza uygun rneklemeye alanı ve örnek türleri fazlaca yer almadığından, herkes tarafından kirlilik düzeyi bilinen Kocaeli İ'ine bağlı Gebze İlçesi'nde yapılmış olan çalışma sonuçları ile karşılaştırma yapmanın

daha anlamlı olacağı düşünülmüştür. Gebze atmosferi trafik, sanayii 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 çökeltme akıları ile karşılaştırıldığında, mangallı piknik aktivitelerinin ne düzeylerde PAH salınımlarına neden oldukları bulgular bölümün de net olarak görülebilmektedir. İki çalışma arasında 17-18 yıllık bir zaman farkı bulunsa da sanayinin daha da gelişmiş olması, trafikteki araç filosunda çok daha fazla aracın yer alması dikkate alındığında Gebze atmosferinde PAH düzeylerinin artmış olabileceği kabul edilmelidir. Bu karşılaştırmada önemli olan mangallı piknik aktivitelerinin çok küçük ve korunan doğal bir alanda, en kirli alıcı ortamdaki PAH çökeltme akılarından daha yüksek düzeylerde PAH kirliliğine neden olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.6 (Bulgular bölümü) incelendiğinde, toplam PAH bileşikleri akılarının Gölcük Tabiat Parkı'nda 4,5 kat daha yüksek olduğu ve daha da ilginç olanı insanlar için kanserojen olan ağır PAH bileşiklerine ait toplam çökeltme akılarının bile Gebze sonuçlarından çok daha yüksek oldukları bulunmuştur. Mangal yapılma aşamalarında, her ne kadar maruziyet süresi kısa olsa da çıkan dumanlara maruz kalan insanlarda ne denli önemli sağlık riskleri doğurabileceği bu sonuçlardan anlaşılabilmektedir.

5.6 Tanı (Diagnostik) Oranlar

PAH'ların tanı oranları son zamanlarda yaygın olarak kirlilik kaynaklarının tahmin edilmesi amacıyla yönelik olarak bir araç olarak kullanılmaktadır. Oranlar farklı çevresel ortamlarda belirlenen PAH'lar için geçerli olmaktadır. Örneğin, hava (gaz + parçacık fazı), su, sediman ve topraklar gibidir. Bu tanı oranları kullanılarak, petrol ürünlerinden, petrol yanmasından ve biyokütle veya kömür yakılmasından kaynaklanan PAH kirlilik kaynakları birbirilerinden ayırt edilebilmektedir.

Her bir tanı oranında yer alan PAH bileşikleri aynı molar kütleyle sahiptirler ve dolayısıyla benzer fizikokimyasal özelliklere sahip oldukları varsayılmaktadır. Çok sayıda çalışma, tanısal oranların, PAH'lardaki faz transferleri (partikül formdan gaz forma dönüşmesi) ve çevresel bozulmalar (güneş ışığında bozulmalar, O₃ ve NO_x gibi atmosferik oksidanlarca parçalanmalar) sırasında PAH bileşiklerinin kütlelerini koruyamadıklarını göstermektedir. PAH tanı oranları, kirlilik emisyon kaynaklarının tanımlanması için önemli bir araç olsa da PAH tanı oranlarının gelişigüzel uygulanması yakın zamanlarda eleştirilmeye başlamıştır (Galarneau, 2008; Katsoyiannis vd., 2007; Zhang vd., 2005). Bazı araştırma grupları da bu tanı oranlarını PAH'ların kütlelerinin veya konsantrasyonlarının sabit kalmadığının farkında olmadan kullanmışlardır.

Ancak, bu tez çalışması doğrudan emisyon kaynağında yapıldığından, PAH konsantrasyonlarının ve türlerinin çevresel etkenlerle değişime uğramadan örneklendiği açıkça ortadır ve bu yüzden de PAH tanı oranlarının bu çalışmada kaynak belirleme amacına yönelik olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Belirli bir kaynak için PAH emisyon profili, genellikle PAH'ların nasıl üretildiklerine bağlı olarak şekil almaktadır (Manoli vd., 2004). Düşük sıcaklıktaki işlemler sırasında (örneğin, odun yanması), genellikle düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar (LPAH) oluşurken, yakıtların motorlarda yanması gibi yüksek sıcaklıktaki işlemler daha yüksek moleküler ağırlıklı PAH bileşiklerinin (HPAH) oluşumlarına katkıda bulunmaktadırlar (Mostert vd., 2010).

Bu çalışmada ölçümleri yapılan partikül faz PAH'lar ve toplam PAH (partikül + gaz) için Tanı Oranları hesaplanmış ve Tablo 5.10'da ortalama ve ortanca değerler şeklinde verilmiştir.

Ancak, karşılaştırmalarda kullanılan literatür verileri daha çok çalışma alanları dikkate alınarak üretildiğinden, genel de trafik emisyonları ağırlıklı, daha çok trafik kökenli tanı oranları olarak rapor edilmişlerdir.

Partikül PAH tanı oranlarına bakıldığında;

Flr/(Flr+Py) oranına göre PAH'lar dizel yanması, AN/(AN+Phe) oranına göre pirojenik yani yüksek sıcaklıklarda üretilmiş PAH'lar, Flu/(Flu+Py) oranına göre petrojenik yani yanmamış veya buharlaşmış petrol kökenli kaynaklardan

geldiğini göstermektedir. Aslında bu oran 0,5'ten büyük olmalı ki mangal gibi biyokütle yanması sonucu oluşan PAH'ları temsil edebilmelidir. BaA/(BaA+Chr) oranına göre kömür (linyit) yanması kaynaklı oldukları görülmektedir. IcdP/(IcdP+BghiP) tanı oranına göre petrol yanması kaynaklı, BaP/BghiP tanı oranına göre trafik dışı kaynak olarak (mangal kaynaklı olabileceği görülmekte), ve LPAH/ Σ HPAH tanı oranlarına göre de yine petrojenik kaynaktan salındıkları görülmektedir. Halbuki örnekleri etkileyen ana kaynak mangallı piknik aktiviteleri olup, neredeyse PAH'ların çok önemli bir kısmı yakılan mangal kömürlerinden ve ateş üzerine etlerden damlayan su ve yağların yanması sonucu oluşmaktadır. Zaten, PAH tanı oranlarında yalnızca partikül PAH'ların kullanılması yeterli olmayacaktır, çünkü toplam (partikül + gaz fazı) PAH bileşikleri kullanılarak oranlar hesaplanmalı ve yorumlanmalıdır. Çünkü PAH'lar atmosferde partikül ve gaz fazlarının dengede olduğu bir formda bulunmaktadır. Bu nedenle, toplam PAH kullanılarak da PAH tanı oranları hesaplanmış ve aynı tabloda verilmiştir (Tablo 5.10).

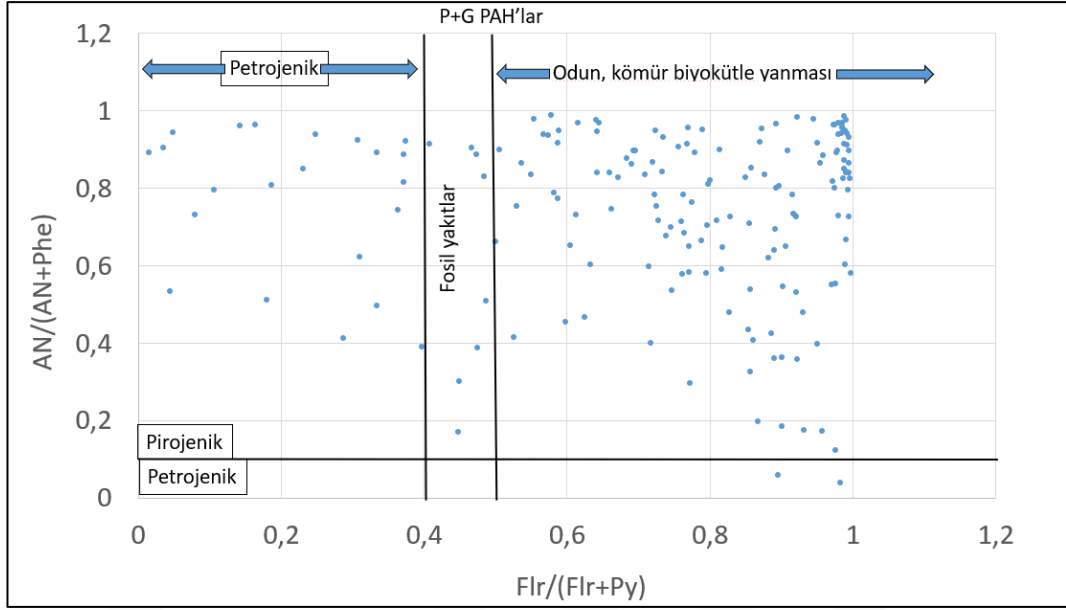
Toplam PAH'lar kullanılarak hesaplanan PAH Tanı Oranlarına göre;

Flr/(Flr+Py) oranına göre PAH'lar yine partiküllerde olduğu gibi dizel yanması kaynaklı, AN/(AN+Phe) oranına göre aynı şekilde yine partiküllerde olduğu gibi pirojenik yani yüksek sıcaklıklarda üretilmiş PAH'lar, Flu/(Flu+Py) oranına göre ot, odun, kömür yanması (biyokütle) gibi kaynaklardan geldiğini göstermektedir ki literatüre doğru olan tanı oranıdır. BaA/(BaA+Chr) oranına göre partiküllerde olduğu gibi kömür (linyit) yanması kaynaklı oldukları görülmektedir. IcdP/(IcdP+BghiP) tanı oranına göre petrol yanması kaynaklı, BaP/BghiP tanı oranına göre, partiküllerin tersine, trafik kaynaklı ve LPAH/ Σ HPAH tanı oranlarına göre de yine petrojenik kaynaktan salındıkları görülmektedir. Ancak, yukarıda da bahsedildiği üzere, bu çalışmada hesaplanan Tanı Oranları ağırlıklı olarak mangallı piknik emisyonlarından ve az da olsa trafik kaynaklı emisyonlardan etkilendikleri için, bulunan Tanı Oranları mangallı piknik aktivitelerine özgü olarak kabul edilerek literatüre katkı sağlanmış olacaktır.

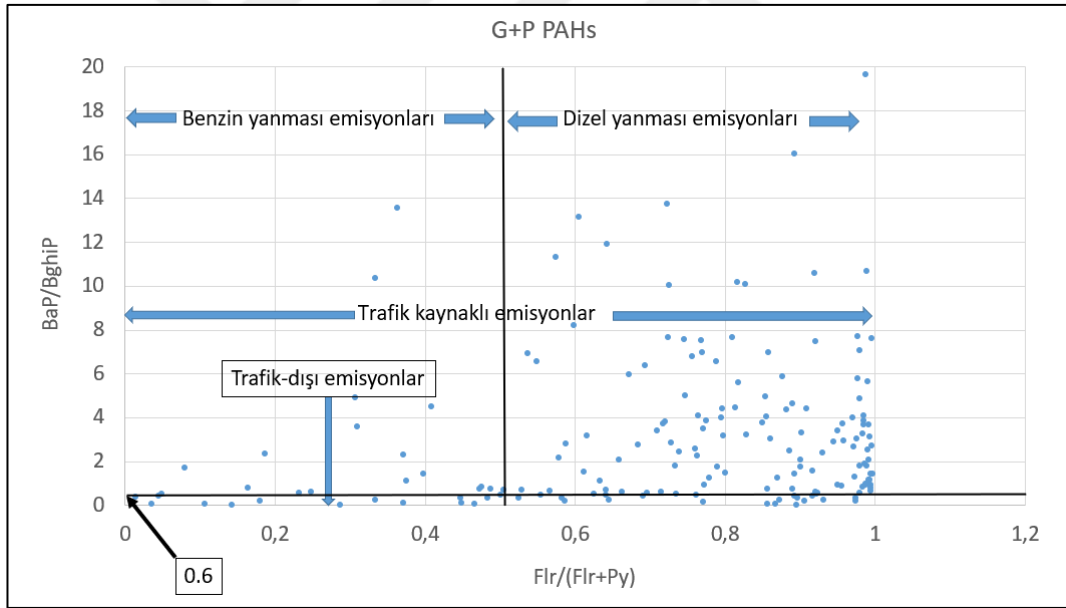
Tablo 5.10. PAH tanı oranları ve olası kaynaklar

Partikül PAH	Ort. $\pm$ Std S	Ortanca	Olası kaynak	Referans kaynak
Flr/(Flr+Py)	0.69 $\pm$ 0,25	0.77	>0,5: Dizel yanması <0,5: Benzin yanması	Ravindra vd., 2008
AN/(AN+Phe)	0.94 $\pm$ 0,09	0.97	> 0,1: Pirojenik < 0,4: Petrojenik	Pies vd., 2008
Flu/(Flu+Py)	0.34 $\pm$ 0,19	0.35	0,4-0,5: Fosil yakıt >0,5: Ot, odun, kömür yanması (biyokütle)	De La Torre-Roche vd., 2009
BaA/(BaA+Chr)	0.25 $\pm$ 0,16	0.22	0,2-0,35: Kömür yanması >0,35: Taşıt emisyonları <0,2: Petrojenik >0,35: Yüksek sıcaklıkta yanma (Combustion)	Akyüz ve Çabuk, 2010 Yunker vd., 2002
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.41 $\pm$ 0,24	0.41	<0,2: Petrojenik 0,2-0,5: Petrol yanması >0,5: Ot, odun, kömür yanması (biyokütle)	Yunker vd., 2002
BaP/BghiP	4.43 $\pm$ 13,6	0.37	<0,6: Trafik-dışı kaynaklar >0,6: Trafik kaynaklı emisyonlar	Katsoyiannis vd., 2007
* Σ LPAH/ Σ HPAH	5.08 $\pm$ 10,6	1.38	<1,0: Pirojenik >1,0: Petrojenik ~ 1,0: Yüksek sıcaklıkta yanma (Combustion)	Zhang vd., 2008
Toplam PAH (P+G)	Ortalama	Ortanca	Olası kaynak	Referans kaynak
Flr/(Flr+Py)	0.73 $\pm$ 0,25	0.79	>0,5: Dizel yanması <0,5: Benzin yanması	Ravindra vd., 2008
AN/(AN+Phe)	0.74 $\pm$ 0,222	0.81	> 0,1: Pirojenik < 0,4: Petrojenik	Pies vd., 2008
Flu/(Flu+Py)	0.58 $\pm$ 0,29	0.68	0,4-0,5: Fosil yakıt >0,5: Ot, odun, kömür yanması (biyokütle)	De La Torre-Roche vd., 2009
BaA/(BaA+Chr)	0.27 $\pm$ 0,15	0.27	0,2-0,35: Kömür yanması >0,35: Taşıt emisyonları <0,2: Petrojenik >0,35: Yüksek sıcaklıkta yanma (Combustion)	Akyüz ve Çabuk, 2010 Yunker vd., 2002
IcdP/(IcdP+BghiP)	0.33 $\pm$ 0,21	0.31	<0,2: Petrojenik 0,2-0,5: Petrol yanması >0,5: Ot, odun, kömür yanması (biyokütle)	Yunker vd., 2002
BaP/BghiP	3.36 $\pm$ 4,40	2.07	<0,6: Trafik-dışı kaynaklar >0,6: Trafik kaynaklı emisyonlar	Katsoyiannis vd., 2007
* Σ LPAH/ Σ HPAH	8.09 $\pm$ 11,5	3.50	<1,0: Pirojenik >1,0: Petrojenik ~ 1,0: Yüksek sıcaklıkta yanma (Combustion)	Zhang vd., 2008

* Σ LPAH: 2-3 halkalı PAH'ların toplamı. Σ HPAH: 4-6 halkalı PAH'ların toplamı



Şekil 5.8. $Flr/(Flr+Py)$ vs $AN/(AN+Phe)$ tanı oranları



Şekil 5.9. $Flr/(Flr+Py)$ vs $BaP/BghiP$ tanı oranları

PAH tanı oranlarını görsel olarak daha iyi görebilmek amacıyla yönelik olarak, $Flr/(Flr+Py)$ vs $AN/(AN+Phe)$ (Şekil 5.8) ve $Flr/(Flr+Py)$ vs $BaP/BghiP$ (Şekil 5.9) tanı oranları grafik üzerinde şematik olarak hazırlanmıştır. Şekil 5.8'e göre, 176 örnekten sadece 8 tanesi fosil yakıt yakılması kaynaklı olarak bulunmuş, yaklaşık 22 tanesi petrojenik ve kalanları da (146 örnek) biyokütle yanma emisyonu

kaynaklı olarak bulunmuştur. Dolayısı ile, grafik üzerinde şematik gösterimle örneklerin %83'ünün tanı oranları biyokütle (mangal emisyonları) yakılması kaynaklı emisyonlar olarak belirlenmiştir.

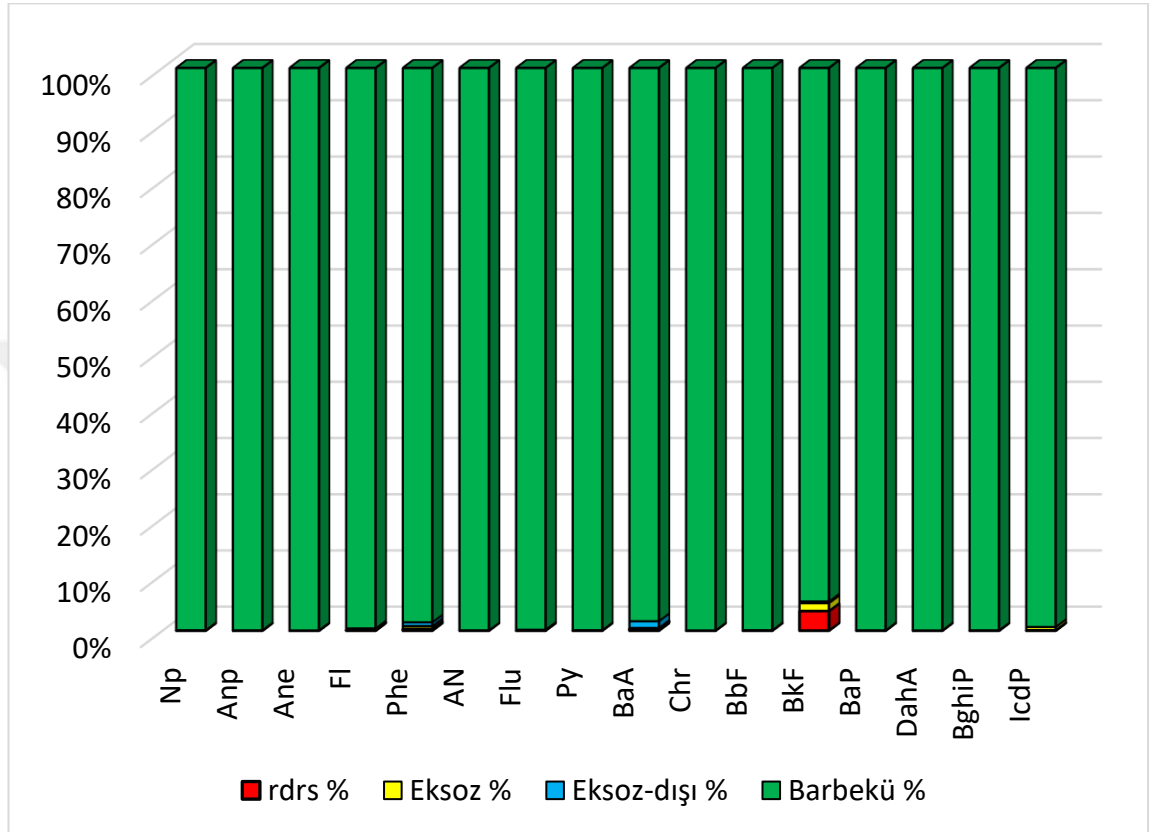
Flr/(Flr+Py) vs BaP/BghiP tanı oranlarına göre (Şekil 5.9) trafik dışı kaynaklardan gelen PAH'lar 176 örnekten yalnızca 36 örnekte görülmüştür. Ağırlıklı olarak dizel yanması kaynaklı PAH'lar oldukları görülmektedir. Literatür tanı oranları trafik kaynaklı ortamlarda yapılan çalışmalardan hazırlandığından dolayı sonuçlar da trafik kaynaklı olarak raporlanmıştır. Ancak, bu tez çalışmasında, Şekil 5.9'da görülen benzin ve dizel yanması emisyon kaynaklı olarak belirlenen alanlar aslında biyokütle yakılması sonucu oluşan PAH'ların tanı oranlarını göstermektedir. Dolayısı ile örneklerin %79,5'inden fazlası aslında biyokütle yakılması (mangal emisyonları) kaynaklıdır.

5.7 EFECT Kaynak Paylaşım Sonuçları

Gölcük Tabiat Parkı'nda ana kirletici kaynağı mangallı piknik aktiviteleri oluşturmaktadır. Dolayısı ile de çalışmanın başlangıcında mangallı piknik aktiviteleri dışında başka önemli bir kirletici kaynağın olmadığı düşünülmüştür. Örnekleme alınının ve aynı zamanda mangallı piknik yapılmasına izin verilen alanın park girişindeki araç park yerlerine çok yakın olması nedeniyle, trafik kaynaklı PAH'ların da gözlemlenebileceği kanaatine varılmıştır. Ancak, EFECT metodu kullanılarak yapılan kaynak paylaşım çalışmaları ciddi bir trafik kaynaklı PAH katkısının olmadığını göstermiştir. Bunun en önemli nedenini çalışma alanındaki çok düşük olan rüzgar hızına ve araç park yerinin örnekleme yapılan alana göre hakim rüzgar yönünün altında yer alması oluşturmaktadır.

EFECT Sonuçlarına göre; Tabiat Parkı atmosferinde ölçülen BkF, BaA, Phe, IcdP, Flr, ve Flu'nin sırası ile yalnızca %5,18, %1,68, %1,48, %0,66, %0,41 ve %0,16 kadarının trafik kaynaklı oldukları belirlenmiştir. Diğer tüm bileşiklere olan trafik kaynaklı PAH katkıları ihmal edilebilecek düzeylerde hesaplanmış ve bu katkılar %0,01 ile %0,08 arasında değişmiştir.

Trafik kaynaklı eksoz ve eksoz dışı kaynaklar; eksoz emisyonları, havaya kaldırılan trafik kaynaklı yol tozlarını ve yine araçlardan kaynaklanan eksoz dışı kirletici kaynakları kapsamaktadır.



Şekil 5.10. Bolu tabiat parkı atmosferinde ölçülen PAH bileşiklerine ait kaynak paylaşım sonuçları

Mangallı piknik aktiviteleri ve trafik kaynaklı emisyonların PAH kaynak katkıları Tablo 5.11 ve Şekil 5.10’ da verilmiştir. Tablo ve grafikten de anlaşılacağı üzere trafikten kaynaklanan PAH seviyeleri ihmal edilebilecek düzeylerde çıkmıştır. Ortalama yıllık rüzgar yönünü gösteren (Şekil 5.5) ve örnekleme dönemini kapsayan (2020 yılı) rüzgargülü incelendiğinde de çıkan sonuçların çok mantıklı olduğu anlaşılmaktadır. 2020 yılı rüzgargülüne göre Tabiat Parkı’nda esen rüzgarların %57’sinin kuzeybatı-kuzey ve kuzey-kuzeydoğu sektörlerinden estiği görülmektedir. Araç park yerinin düştüğü sektörden gelen rüzgar bu durumda önemsiz kalmaktadır.

Mangallı piknik aktivitelerinin PAH katkılarına bakıldığında tüm bileşiklerin neredeyse tamamının, %90'nın üzerinde, çoğunluğu %100 olmak üzere mangallı piknik emisyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar kullanılarak mangal emisyon kaynak profilinin oluşturulması oldukça sağlıklı ve güvenilir olacaktır. Herhangi bir alıcı ortamda, örneğin Gölcük Tabiat Parkı, tabloda verilen kaynak paylaşım değerlerinin marker bileşiklere (%100 olan herhangi bir bileşik) bölünmesi ile elde edilecek kaynak profilleri kullanılarak mangallı piknik aktivitelerinden gelen PAH bileşiklerine ait konsantrasyonlar EFECT metodu ile kolayca ve doğruya yakın bir şekilde tahmin edilebilmektedir.

Sonuç olarak EFECT metodu bu tez çalışmasında oldukça verimli bir şekilde çalışmış ve örnekleme alanında yalnızca mangallı piknik aktivitelerinin asıl kirletici kaynağı oluşturduğu, araçların park atmosferine ihmal edilebilecek düzeylerde PAH katkısında bulundukları belirlenmiştir.

Tablo 5.11. EFECT yöntemi ile elde edilen kaynak paylaşım sonuçları

PAH Bileşikleri	TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	rdrs ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	eksoz ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	eksoz dışı ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	rdrs %	eksoz %	eksoz dışı %	Mangal %
Np	4.20261	0.00089	0.00054	0.00187	0.0213	0.0130	0.0445	99.9
Anp	2.88877	0.00022	0.00042	0.00046	0.0076	0.0147	0.0159	100.0
Ane	39.13883	0.00073	0.00082	0.00118	0.0019	0.0021	0.0030	100.0
Flr	1.16863	0.00173	0.00057	0.00245	0.1481	0.0490	0.2094	99.6
Phe	0.28505	0.00088	0.00146	0.00187	0.3093	0.5127	0.6558	98.5
AN	1.82901	0.00019	0.00031	0.00030	0.0102	0.0170	0.0162	100.0
Flu	1.91023	0.00053	0.00096	0.00156	0.0276	0.0500	0.0815	99.8
Py	4.91588	0.00107	0.00014	0.00277	0.0217	0.0028	0.0563	99.9
BaA	0.80678	0.00318	0.00075	0.00965	0.3937	0.0930	1.1961	98.3
Chr	2.46405	0.00004	0.00050	0	0.0017	0.0205	0.0000	100.0
BbF	4.79641	0.00054	0.00020	0.002556	0.0112	0.0041	0.0533	99.9
BkF	0.58763	0.02053	0.00822	0.001696	3.4929	1.3996	0.2885	94.8
BaP	0.94523	0.00003	0.00056	0	0.0031	0.0596	0.0000	99.9
DahA	1.91309	0.00002	0.00079	0	0.0012	0.0414	0.0000	100.0
BghiP	1.14824	0.00006	0.00020	9.32E-05	0.0050	0.0177	0.0081	100.0
IcdP	0.26738	0.00014	0.00162	0	0.0523	0.6052	0.0000	99.3

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Örnekleme süresi boyunca saatlik O₃ konsantrasyonları ölçülmüş, ışık şiddetinin yoğun olduğu aylarda, NO_x ve UOB katkısı ile O₃ üretiminin arttığı belirlenmiştir. Her ne kadar mangal kömürü yakımından üretilen karbon monoksit ile reaksiyonu sonucu O₃ konsantrasyonları azalsa da benzer yerlerde yapılan çalışmalarla ve ormandaki ağaç ve bitki örtüsüne zarar verebilecek seviyede (40 ppb'den yüksek değerler) yüksek konsantrasyonlarda O₃ ölçülmüştür.

PAH bileşiklerinin ölçüm süresince toplanan örneklerdeki gaz-partikül dağılımları incelenmiş ve BbF, AN, IcdP ve Py'nin sırası ile %94,4, %93,7, %61,6 ve %58,2'sinin partikül formunda olduğu görülmüştür. Buna karşın, Ane, Phe, Np, Anp, BkF, BaP, Flu, DahA, BaA, Flr, BghiP ve Chr'nin sırası ile %90,9, %77,0, %75,1, %71,2, %70,4, %70,3, %69,8, %59,2, %59,1, %58,0, %57,3 ve %55,3'ü gaz fazında bulunmuştur. Bu sonuçlara göre PAH'ların çoğunluğunun gaz fazında çok daha fazla konsantrasyonlara sahip oldukları görülmüştür.

Partikül, gaz fazı ve toplam PAH'lar için aritmetik ortalama ve ortanca değerlerinin birbirlerinden çok farklı olmaları PAH bileşiklerinin atmosferde normal dağılım göstermediklerini, dağılım modlarının Lognormal'e çok yakın olduklarını göstermiştir. PAH konsantrasyonlarının yalnızca barbekü emisyonlarından kaynaklanmadığı normal dağılım göstermemelerinden anlaşılmaktadır. Dağılımın normal olmaması PAH'ların aynı zamanda trafik kaynaklı olarak da salındığını göstermiştir. Bu gözlemi destekleyen sonuçlar EFECT metodu ile de ortaya konmuştur. O₃ için ise aritmetik ortalama ve ortanca değerlerinin hemen hemen aynı oldukları ve bu nedenle de ozonun normal dağılım gösterdiği belirlenmiştir.

Toplam PAH bileşikleri akılarının Gebze gibi Türkiye'nin en kirli atmosferine sahip Gebze sonuçları ile karşılaştırıldığında Gölcük Tabiat Parkı'nda 4,5 kat daha yüksek PAH akıları gözlemlenmiştir. İnsanlar için kanserojen olan ağır PAH bileşiklerine ait toplam çökeltme akılarının bile Gebze sonuçlarından çok daha yüksek oldukları bulunmuştur. Mangal yapılma aşamalarında, her ne kadar

maruziyet süresi kısa olsa da çıkan dumanlara maruz kalan insanlarda ne denli önemli sağlık riskleri doğurabileceği bu sonuçlardan anlaşılabilmektedir.

Partikül PAH ve Toplam PAH'lar (partikül + gaz fazı) için literatürde ilk defa PAH tanı oranları oluşturulmuştur.

EFFECT sonuçlarına göre, Gölcük Tabiat Parkı atmosferinde PAH emisyonlarında tek önemli emisyon kaynağının mangallı piknik aktivitelerinin olduğu anlaşılmıştır. Trafikten salınan PAH düzeylerinin ihmal edilebilecek düzeylerde olduğu yalnızca, BkF, BaA, Phe, IcdP, Flr, ve Flu'nin sırası ile %5,18, %1,68, %1,48, %0,66, %0,41 ve %0,16 kadarının trafik kaynaklı oldukları belirlenmiştir.

6.2 Öneriler

Bilimsel açıdan yapılabilecek en önemli öneri örnekleme süreleri ile alakalıdır. Özellikle tüm kirleticiler Gölcük Tabiat Parkı'nda yalnızca mangallı piknik aktiviteleri vb. insan kaynaklı emisyonlar şeklinde olduğundan, kirleticilerin her gün için yalnızca bu aktivitelerin yapıldığı zaman aralığında örneklenmesi daha doğru ve kesin sonuçların elde edilmesini sağlayabilirdi. 24 saatlik örneklemelerin yapılması ile, örneğin rekreasyonel aktivitelerden kaynaklanan kirleticiler gündüz saatlerinde filtre üzerine toplanmışken, gece boyunca da emisyon kaynağı olmadığından bu gündüz örnekleri bir nevi seyreltilmiş olmaktadır. Çünkü kirletici emisyonları sırasında toplanan miktarlar sadece emisyon sürelerine bölünerek hesaplanmayıp 24 saatlik zamana bölünerek hesaplanmaktadır. Bu da emisyon kaynağındaki gerçek kirletici seviyelerinin doğru olarak tespit edilmesinde ciddi belirsizliklere neden olmaktadır. Sonuç olarak bu tür çalışmalarda örneklemelerin yalnızca emisyonlar olduğu sürelerle örneklenmeleri büyük önem arz etmektedir.

Sürdürülebilirliği sağlamak için mangal aktivitelerini Gölcük Tabiat Park'ının dışında bir alanda yapılması daha uygun olacaktır. Rüzgar alabilen ve açık bir alanda mangal yakılıp çıkan dumanın dağılması sağlanmalıdır. Ayrıca ızgara yaparken pişirilen et ürünlerinin (et, balık, tavuk vs.) yakılan kömür ile arasındaki mesafenin artırılması, en az 15 cm olması sağlanmalıdır. Çünkü pişirilen etlerden damlayan yağlar ve yağlı sular kızgın korlar üzerine damlamakta ve PAH oluşumlarına neden olmaktadır. Oluşan PAH'ların da duman ile birlikte pişirilen ete yapışması nedeniyle pişirilen etlerde PAH'larla kirlenmiş olmaktadır. İnsan sağlığı açısından mangal emisyonlarına (dumanlarına) maruz kalınmasından kaçınılmalıdır.

7. KAYNAKLAR

Bu tez çalışmasında APA atıf sistemi kullanılmıştır.

- 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.
- Alver, E., Demirci, A., & Özçimder, M. (2012). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 45-52.
- Alves, C. A., Evtugina, M., Vicente, E., Vicente, A., Gonçalves, C., Neto, A. I., Nunes, T., & Kováts, N. (2022). Outdoor charcoal grilling: Particulate and gas-phase emissions, organic speciation and ecotoxicological assessment. *Atmospheric Environment*, 285, 119240.
- Badyda, A. J., Rogula-Kozłowska, W., Majewski, G., Bralewska, K., Widziewicz-Rzońca, K., Piekarska, B., Rogulski, M., & Bihałowicz, J. S. (2022). Inhalation risk to PAHs and BTEX during barbecuing: The role of fuel/food type and route of exposure. *Journal of Hazardous Materials*, 440, 129635.
- 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.
- 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(5), 1478-1486.
- Chen, B. H., & Lin, Y. S. (1997). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons during processing of duck meat. *Journal of agricultural and food chemistry*, 45(4), 1394-1403.
- Chen, J., & Chen, S. (2005). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat. *Food chemistry*, 90(3), 461-469.
- Ciecierska, M., & Obiedziński, M. W. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain. *Food chemistry*, 141(1), 1-9.
- Cross, A. J., & Sinha, R. (2004). Meat-related mutagens/carcinogens in the etiology of colorectal cancer. *Environmental and molecular mutagenesis*, 44(1), 44-55.
- Domingo, J. L., & Nadal, M. (2015). Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature. *Food and Chemical Toxicology*, 86, 144-153.
- Ekici, L., Sağdıç, O., & Yetim, H. (2012). Et tüketimi ve kanser. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 28(2), 136-145.
- Farhadian, A., Jinap, S., Abas, F., & Sakar, Z. I. (2010). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat. *Food control*, 21(5), 606-610.
- Figueiredo, D., Vicente, E. D., Gonçalves, C., Lopes, I., Oliveira, H., & Alves, C. A. (2024). Outdoor charcoal combustion in barbecue grills: Potential cytotoxic, oxidative stress and mutagenic effects. *Atmospheric Environment*, 322, 120383.

- Galarneau, E. (2008). Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 42(35), 8139-8149.
- Gao, H. O. (2007). Day of week effects on diurnal ozone/NO_x cycles and transportation emissions in Southern California. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 12(4), 292-305.
- Gómez, M. C., Durana, N., García, J. A., de Blas, M., de Cámara, E. S., García-Ruiz, E., Pascual E. T. & Iza, J. (2020). Long-term measurement of biogenic volatile organic compounds in a rural background area: Contribution to ozone formation. *Atmospheric environment*, 224, 117315.
- Günç Ergönül, P., & Kaya, D. (2015). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve gıdalarda önemi. *Celal bayar üniversitesi fen bilimleri dergisi*, 11(2), 143-153.
- 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*.
- Jägerstad, M., & Skog, K. (2005). Genotoxicity of heat-processed foods. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 574(1-2), 156-172.
- Kanda, I., & Wakamatsu, S. (2018). Small-scale variations in ozone concentration in low mountains. *Atmospheric Environment*, 184, 98-109.
- Karakaş, D., Berberler, E., Bayramoğlu Karşı, M. B., Demir, T., Aslan, Ö., Karadeniz, H., Ağa, Ö., & Yenisoş Karakaş, S. (2023). Simultaneous quantification of real-world elemental contributions from the exhaust and non-exhaust vehicular emissions using road dust enrichment factor-elemental carbon tracer method (EFECT). *Atmosphere*, 14(4), 631.
- Karakaş, D., Pekey, B., Karakoç, F. T., Tolun, L., Morkoç, E., Tüfekçi, H., Yakupoğlu G., & Yakan, H. (2004). İzmit Körfezine Giren Kansorejenik. *Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH): Kaynak ve Seviye tespiti, TÜBİTAK Proje No: YDABAG-101Y111*.
- 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.
- Külköylüoğlu, O., & Dügel, M. (2004). Ecology and spatiotemporal patterns of Ostracoda (Crustacea) from Lake Gölçük (Bolu, Turkey). *Archiv für Hydrobiologie*, 160(1), 67-83.
- Lawley, R., Curtis, L., & Davis, J. (2012). *The food safety hazard guidebook*. Royal Society of Chemistry.
- Lu, J., Zhang, Y., Zhou, H., Cai, K., & Xu, B. (2024). A review of hazards in meat products: Multiple pathways, hazards and mitigation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Food Chemistry*, 138718.
- 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(D2), 1889-1908.
- Maertens, R. M., Bailey, J., & White, P. A. (2004). The mutagenic hazards of settled house dust: a review. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 567(2-3), 401-425.
- 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.
- Mottier, P., Parisod, V., & Turesky, R. J. (2000). Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(4), 1160-1166.

- 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.
- Oz, F., & Yuzer, M. O. (2016). The effects of cooking on wire and stone barbecue at different cooking levels on the formation of heterocyclic aromatic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in beef steak. *Food Chemistry*, 203, 59-66.
- Pehnec, G., Jakovljević, I., Šišović, A., Bešlić, I., & Vadić, V. (2016). Influence of ozone and meteorological parameters on levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air. *Atmospheric environment*, 131, 263-268.
- Phillips, D. H. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet. *Mutation research/genetic toxicology and environmental mutagenesis*, 443(1-2), 139-147.
- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T. A., & Hofmann, T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, 72(10), 1594-1601.
- Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric environment*, 42(13), 2895-2921.
- Ribas, À., & Peñuelas, J. (2004). Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin. *Atmospheric Environment*, 38(7), 985-992.
- 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/Mexikarbonborder region. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 946-958.
- Rose, M., Holland, J., Dowding, A., Petch, S. R., 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 and Chemical Toxicology*, 78, 1-9.
- Sahin, S., Ulusoy, H. I., 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.
- Shan, W., Yin, Y., Zhang, J., & Ding, Y. (2008). Observational study of surface ozone at an urban site in East China. *Atmospheric Research*, 89(3), 252-261.
- Šimko, P. (2002). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives. *Journal of chromatography B*, 770(1-2), 3-18.
- 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(12-14), 1885-1920.
- 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.
- Viegas, O., Novo, P., Pinto, E., Pinho, O., & Ferreira, I. M. P. L. V. O. (2012). Effect of charcoal types and grilling conditions on formation of heterocyclic aromatic amines (HAs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in grilled muscle foods. *Food and Chemical Toxicology*, 50(6), 2128-2134.
- 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: 21.05.2024.

- Wenzl, T., Simon, R., 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. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(7), 716-725.
- Wild, S. R., & Jones, K. C. (1994). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental pollution*, 88(1), 91-108.
- Wu, C. C., Bao, L. J., Guo, Y., Li, S. M., & Zeng, E. Y. (2015). Barbecue fumes: an overlooked source of health hazards in outdoor settings?. *Environmental Science & Technology*, 49(17), 10607-10615.
- 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.
- 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.
- Zelinkova, Z., & Wenzl, T. (2015). The occurrence of 16 EPA PAHs in food—a review. *Polycyclic aromatic compounds*, 35(2-4), 248-284.
- Zemankova, K., & Brechler, J. (2010). Emissions of biogenic VOC from forest ecosystems in central Europe: Estimation and comparison with anthropogenic emission inventory. *Environmental pollution*, 158(2), 462-469.
- Zhang, Q., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., & Jimenez, J. L. (2005). Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(12), 3289-3311.
- 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.