

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



REKREASYONEL AKTİVİTELERİN GÖLCÜK TABİAT
PARKINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

MELİKE BÜŞRA BAYRAMOĞLU KARŞI

BOLU, MAYIS - 2017

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



REKREASYONEL AKTİVİTELERİN GÖLCÜK TABİAT
PARKINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

MELİKE BÜŞRA BAYRAMOĞLU KARŞI

BOLU, MAYIS - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Melike Büşra BAYRAMOĞLU KARŞI tarafından hazırlanan
“**REKREASYONEL AKTİVİTELERİN GÖLCÜK TABİAT PARKINA
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**” adlı tez çalışması 29.05.2017 tarihinde
Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği
Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Gülen GÜLLÜ
Hacettepe Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Hakan PEKEY
Kocaeli Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Azra BOZCAARMUTLU
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Yrd. Doç. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

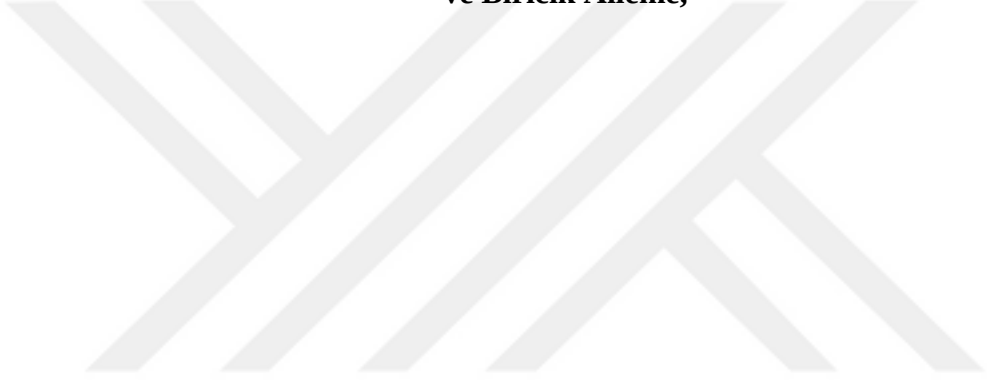
.....

29.05.2017

Prof. Dr. Duran KARAKAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Hayatımı eşsiz kılan Sait'e
ve Biricik Aileme,**



ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

1. Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 2. Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 3. Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 4. Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 5. Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

MELİKE BÜŞRA BAYRAMOĞLU KARŞI

ÖZET

**REKREASYONEL AKTİVİTELERİN GÖLCÜK TABİAT PARKINA
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI
DOKTORA TEZİ
MELİKE BÜŞRA BAYRAMOĞLU KARŞI
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)**

BOLU, MAYIS - 2017

Gölcük Tabiat Parkı Türkiye'nin Batı Karadeniz Bölgesi'nde bulunan Bolu ili sınırları içerisinde yer alan, senede yaklaşık 400 bin kişinin rekreasyonel amaçla ziyaret ettiği bir yerdir. Son yıllarda Tabiat Parkında bazı ağaç çeşitlerinin kuruması, gölde alg büyümesi gibi sebeplerden ötürü yerel yönetimler acil eylem toplantıları düzenlemiştir. Bu çalışma kapsamında Tabiat Parkı'nın sürdürülebilir kullanımını sağlamak amacı ile mevcut kirlilik kaynaklarının, kirlilik dağılımlarının araştırılması ve ölçülmesi amaçlanmıştır. Bölgeden iki farklı mevsimde 21 farklı noktadan yüzey toprak örnekleri toplanmış ve bu numunelerde polisiklik aromatik hidrokarbon konsantrasyon seviyeleri, iyon miktarları ve yağ konsantrasyonları ölçülmüştür. Yüzey toprak örneklerinde tespit edilen PAH konsantrasyon seviyeleri 2016 yılı Haziran ayında 12 - 2003 ng/g KA arasında değişirken, 2016 yılı Kasım ayında toplanan örneklerde 84 - 3125 ng/g KA arasında tespit edilmiştir. Yağ konsantrasyonları Haziran ayı örneklerinde 2,0-28,0 mg/g KA, Kasım ayında 0,8-8 mg/g KA değerlerinde ölçülmüştür. Göl yüzeyi yaklaşık 50 eşit gride bölünerek bu gridlerden yüzey su örnekleri ile sediman (dip çamur) örnekleri toplanmıştır. Su örneklerinde göl su kalitesini belirlemek amacı ile fiziksel parametreler, besin girdilerini belirlemek için anyon-katyon tayini ve mangal etkisini görmek amacıyla yağ tayinleri yapılırken sediman örneklerinde PAH ve yağ tayini yapılmıştır. Su örneklerinde tespit edilen yağ konsantrasyonu 1,2-41,1 mg/L arasında, anyonlar 294,5-503,6 µeq/L değerleri arasında, katyonlar 1892-1970 µeq/L değerleri arasında ölçülmüştür. Sediman örneklerinde tespit edilen PAH konsantrasyon seviyeleri metot tayin limiti-3820 ng/g KA arasında, yağ konsantrasyonu ise 0,4-20 mg/g KA arasında bulunmuştur. Ayrıca haftalık atmosferik toplam çökeltme örnekleri toplanarak, bu örneklerde PAH ve anyon-katyon tayini yapılarak lokal atmosferik yollarla göle gelen kirlilik düzeyleri belirlenmiştir. Ölçülen anyonların - akıları 2755-13300 mg Anyon/m² yıl değerleri arasında, katyonların akıları ise 827-11545 mg Katyon/m² yıl değerleri arasında bulunmuştur. Ölçülen parametreler doğrultusunda kirlilik dağılım haritaları çizilerek sonuçlar görselleştirilmiştir. Bu sayede mevcut kirlilik düzeyleri ve taşınım yolları belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Rekreasyonel Aktivite, Gölcük Tabiat Parkı, PAH, Yağ, Toplam Çökeltme, Sediman, Toprak

ABSTRACT

INVESTIGATION OF EFFECTS OF RECREATIONAL ACTIVITIES ON THE GOLCUK NATIONAL PARK

PHD THESIS

MELİKE BÜŞRA BAYRAMOĞLU KARŞI

ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF

NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)

BOLU, MAY 2017

Golcuk Natural Park takes place in the borders of Bolu, Turkey, which is located in Western Black Sea Region. Yearly, approximately 400 thousand people visit the park for recreational purposes. Recently, local governmental authorities have organized emergency action meetings to discuss the problems like uncontrollable plant growths in the lake and the deaths of some trees. At two different seasons 21 different surface soil samples were collected and polycyclic aromatic hydrocarbon concentration levels, ionic quantities and fat concentrations were determined. The PAH concentration levels determined in surface soil samples changed from 12 to 2003 ng/g dwt in June. In November samples the PAH concentrations were changed from 84 to 3125 ng/g dwt. The fat concentrations were found in the range of 2.0 to 28,0 mg/g dwt in June 2016 and 0.8-to 8,0 mg/g dwt in November 2016. The surface of the lake was divided into approximately 50 equal grids and surface water samples and sediment (bottom mud) samples were collected from the grids. In order to determine the lake water quality; physical parameters, to estimate the nutrient inputs; the anion-cation fluxes and to estimate the effects of barbecue activities on the park fat concentrations were measured. Sediment samples were analyzed for only PAHs compounds and fats. The fat concentrations detected in the surface water samples ranged from 1.2 to 41.1 mg/L, the anions concentrations were changed between 294.5 and 503.6 µeq/L and the cations concentrations were changed from 1892 to 1970 µeq/L. PAH concentration levels detected in sediments were between method detection limit to 3820 ng/g dwt and the fat concentrations were changed between 0.37 and 19.97 mg/g dwt. In addition, atmospheric bulk deposition samples were collected weekly and analyzed for PAHs and major ions. Using the bulk deposition results the way of local pollutant transport to the lake was determined. Fluxes of local atmospheric anions changed between 2755 and 13300 mg Anion/m².year, and the cations fluxes were changed between 827 and 11545 mg Cation/m².year. Pollution distribution maps were prepared to visualize the pollutant distribution. Present state of the pollution and the local transport methods to the lake were determined in this study.

KEYWORDS: Recreational Activities, Golcuk National Park, PAH, Fat, Bulk Deposition, Sediment, Soil

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvi
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xix
TEŞEKKÜR	xxiii
1. GİRİŞ.....	24
2. KONUNUN KAPSAMI	26
2.1 Gölçük Gölü Tabiat Parkı (Çalışma Alanı).....	27
2.1.1 Gölçük Tabiat Parkı Kirlilik Problemleri	28
2.2 Tez Kapsamında Ölçümü Yapılan Kirleticilerin Tanımı ve Özellikleri.....	31
2.2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar).....	31
2.2.1.1 PAH'ların Tanımı.....	31
2.2.1.2 PAH'ların Kaynakları	32
2.2.1.3 PAH'ların Özellikleri.....	33
2.2.1.4 PAH'ların Tayin Yöntemleri.....	35
2.2.1.5 Pişirme Yönteminin PAH Oluşumuna Etkisi.....	36
2.2.2 Anyonlar ve Katyonlar.....	37
2.2.2.1 Anyonların ve Katyonların Tayin Yöntemleri	37
2.2.2.2 Anyonların ve Katyonların Taşınımları	38
2.2.3 Yağlar.....	38
2.2.3.1 Yağların Tanımı	38
2.2.3.2 Yağların Kaynakları	38
2.2.3.3 Yağların Özellikleri.....	39
2.2.3.4 Yağların Tayin Yöntemleri	40
2.2.3.5 Yağ Çeşitleri.....	41
2.2.4 Yapılan Örneklemelerin Amacı	41
2.2.4.1 Su Örneklemelerinin Amacı.....	41
2.2.4.2 Sediman Örneklemelerinin Amacı.....	44
2.2.4.3 Yüzey Toprak Örneklemelerinin Amacı.....	45
2.2.4.4 Atmosferik Toplam Çökeltme Örneklemelerinin Amacı.....	45
2.3 Kullanılan Analitik Yöntem ve Teknikler	47
2.3.1 Kromatografi.....	47
2.3.1.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	47
2.3.1.1.1 HPLC Cihazının Avantajları.....	48

2.3.1.1.2	HPLC Cihazının Bölümleri	48
2.3.1.2	İyon Kromatografisi	51
2.3.1.2.1	İyon Kromatografisi Yönteminin Üstünlükleri	51
2.3.1.2.2	İyon Kromatografisinin Kullanım Alanları	52
2.3.1.2.3	İyon Kromatografisinin Çalışma Prensibi	52
2.3.2	Spektroskopi	53
2.3.2.1	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre	54
2.3.2.1.1	FT-IR Cihazının Çalışma Prensibi	55
2.3.2.1.1	FT-IR Cihazı ile Yapının Aydınlatılması	55
3.	LİTERATÜR TARAMASI	58
3.1	Türkiye’de Yapılan Benzer Çalışmalar	58
3.2	Dünya’da Yapılan Benzer Çalışmalar	60
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	65
4.1	Çalışma Alanı	65
4.2	Yüzey Toprak Örneklemeleleri	68
4.2.1	Yüzey Toprak Örneklerinin Toplanması	69
4.2.1.1	Referans Göller Yüzey Toprak Örnekleri	69
4.2.2	Yüzey Toprak Örneklerinde Nem Tayini	70
4.2.3	Yüzey Toprak Örneklerinde Anyon Katyon Tayini	71
4.2.3.1	Anyon Katyon Tayini Kalibrasyon Ayrıntıları	72
4.2.4	Yüzey Toprak Örneklerinde PAH Tayini	75
4.2.4.1	Clean-up’ların Yapılması	76
4.2.4.2	PAH Tayini Kalibrasyon Ayrıntıları	78
4.2.4.2.1	Veri Kalitesi	79
4.2.5	Yüzey Toprak Örneklerinde Yağ Tayini	82
4.2.5.1	Yağ Tayini Kalibrasyon Ayrıntıları	83
4.2.5.1.1	Yağ Tayini Yöntem Optimizasyonu	85
4.3	Su Örneklemeleleri	88
4.3.1	Su Örneklerinin Toplanması	88
4.3.1.1	Göletin Su Girdileri	88
4.3.2	Su Örneklerinde Anyon Katyon Tayini	90
4.3.3	Su Örneklerinde Yağ Tayini	90
4.4	Sediman Örneklemeleleri	91
4.4.1	Sediman Örneklerinin Toplanması	91
4.4.2	Sediman Örneklerinde Nem Tayini	92
4.4.3	Sediman Örneklerinde PAH Tayini	92
4.4.3.1	Clean-up’ların Yapılması	92
4.4.4	Sediman Örneklerinde Yağ Tayini	93
4.5	Atmosferik Toplam Çökelme Örneklemeleleri	93
4.5.1	Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinin Toplanması	94
4.5.1.1	Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinde Anyon Katyon Tayini	94
4.5.2	Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinde PAH Tayini	95
5.	BULGULAR VE TARTIŞMA	99
5.1	Yüzey Toprak Örneklerinin Sonuçları	99
5.1.1	Yüzey Toprak Örneklerinin Nem Tayini Sonuçları	99
5.1.2	Yüzey Toprak Örneklerinin PAH Sonuçları	101
5.1.2.1	Yüzey Toprak Örneklerinin PAH Diagnostik Oranları	157
5.1.3	Yüzey Toprak Örneklerinin Anyon-Katyon Tayini Sonuçları ..	159

5.1.4	Yüzey Toprak Örneklerinin Yağ Tayini Sonuçları.....	172
5.1.5	Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Sonuçları	190
5.1.5.1	Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Nem Tayini Sonuçları	191
5.1.5.2	Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin PAH Tayini Sonuçları	191
5.1.5.3	Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Anyon-Katyon Tayini Sonuçları	193
5.1.5.4	Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Yağ Tayini Sonuçları	194
5.2	Gölcük Göleti Yüzey Su örnekleri	195
5.2.1	Yüzey Suyu örneklerinin fiziksel ölçüm sonuçları	196
5.2.2	Su Örneklerinin Anyon-Katyon Tayini Sonuçları	204
5.2.2.1	Su girdilerinin ve kaynak sularının sonuçları	209
5.2.2.2	Yüzey Toprak Örnekleri Anyon Sonuçları ile Gölet Suyu Anyon Sonuçlarının Kıyaslanması.....	212
5.2.2.3	Yüzey su örneklerinde yağ sonuçları	219
5.3	Sediman Örneklerinin Sonuçları	220
5.3.1	Sediman Örneklerinin Nem Tayini Sonuçları	221
5.3.2	Sediman Örneklerinin PAH Sonuçları.....	222
5.3.2.1	Sediman Örneklerinin PAH Diagnostik Oranları	268
5.3.3	Sediman Örneklerinin Yağ Sonuçları	269
5.4	Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinin Sonuçları	272
5.4.1	Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinin Anyon-Katyon Tayini Sonuçları.....	272
5.4.1	Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinin PAH Tayini Sonuçları	276
6.	SONUÇ VE ÖNERİLER	284
7.	KAYNAKLAR.....	288
8.	EKLER.....	303
EK A.	Yüzey Toprak Örnekleri Sonuçları	303
EK B.	Su Örnekleri Sonuçları	314
EK C.	Sediman Örnekleri Sonuçları	321
EK D.	Atmosferik Toplam Çökelme Örnekleri Sonuçları	328
9.	ÖZGEÇMİŞ.....	330

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bolu ili haritası (Coğrafya harita, 2017).....	26
Şekil 2.2. Gölcük Göleti Tabiat Parkı yaz görünümü (Türkiye Kültür Portalı, 2017).....	27
Şekil 2.3. Gölcük Gölü Tabiat Parkı kış görünümü (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2017).	28
Şekil 2.4. Göletteki alg büyümesi	29
Şekil 2.5. Gölcük’e dikilen nilüferler (Bolu Olay, 2013).	30
Şekil 2.6. Gölcük’e özel bakım (Bolu Olay, 2017).....	31
Şekil 2.7. Gölet kirliliği.	33
Şekil 2.8. Öncelikli kirleticiler olarak belirlenmiş PAH’ların molekül yapıları (Alver vd., 2012).	35
Şekil 2.9. Çalışma da kullandığımız HPLC’ nin diyagramı (Agilent Technologies, 1999).	49
Şekil 2.10. İyon kromatografisi cihazının diyagramı (Pacmanfull, 2017).....	52
Şekil 2.11. Titreşim hareketleri (Kimyaevi, 2016).	54
Şekil 2.12. IR Spektroskopi cihazının diyagramı (McCluskey, 2000).	55
Şekil 2.13. Bazı fonksiyonel grupların kızılötesi bölgede yaptığı absorbanlar (Sparknotes, 2017)	56
Şekil 2.14. Büten-2,3-dion’a ait örnek FT-IR spektrumu (Sparknotes, 2017).	57
Şekil 4.15. Çalışma alanı ve örnekleme noktaları haritası	66
Şekil 4.16. 01.05-30.06.2016 ortalama sıcaklık ve toplam yağış miktarları	67
Şekil 4.17. 01.10-30.11.2016 ortalama sıcaklık ve toplam yağış miktarları	67
Şekil 4.18. Yüzey toprak örneklerini toplarken (Haziran-2016)	70
Şekil 4.19. Nem tayini yapıış görseli	71
Şekil 4.20. İyon kromatografisi görseli	72
Şekil 4.21. İyon kromatografisinde kullanılan anyon standartlarına ait kalibrasyon grafikleri	73
Şekil 4.22. İyon kromatografisinde kullanılan katyon standartlarına ait kalibrasyon grafikleri	74
Şekil 4.23. Clean-up görseli.....	76
Şekil 4.24. Kullanılan HPLC görseli	77
Şekil 4.25. Tüm örneklerden alınan 200 µL’lik matrislerin birleştirilmesi ile elde edilen yeni matris kullanılarak Standart Ekleme Yöntemi uygulanmış örnek kromatogram (3,0 ppm).....	81
Şekil 4.26. Kullanılan FTIR’ın görseli	83
Şekil 4.27. Yağ tayini için kullanılan kalibrasyon grafiğı	84
Şekil 4.28. Yağ standartları üst üste çakıştırılmış yüzde transmittans (sol) ve absorban spektrumları (sağ).....	85
Şekil 4.29. Süre optimasyonu grafiğı	86
Şekil 4.30. Asit miktarı optimizasyonu grafiğı	87
Şekil 4.31. Su girişleri ve içme suyu kaynakları.....	89
Şekil 4.32. Göl suyu ve sedimanı örnekleme (Kasım 2016).	90
Şekil 4.33. FTIR örnek hücresinin görseli	91
Şekil 4.34. Sediman örneklerinin clean-up aşaması görselleri	92
Şekil 4.35. FTIR örnek hücresinin önden, yandan ve arkadan görünüşü	93

Şekil 4.36. Atmosferik toplam çökeltme örnekleme alanı görseli.....	94
Şekil 4.37. Atmosferik toplam çökeltme örnekleme alanı görseli.....	95
Şekil 4.38. PAH örnek hazırlama sıvı-sıvıekstraksiyonu görseli	96
Şekil 4.39. PAH standardı kromatogramı	98
Şekil 5.40. Yüzey toprak örnekleme noktaları	99
Şekil 5.41. 1 ve 2 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	106
Şekil 5.42. 3 ve 4 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	107
Şekil 5.43. 5 ve 6 numaralı noktaya ait Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	108
Şekil 5.44. 7 ve 8 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	109
Şekil 5.45. 9 ve 10 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	110
Şekil 5.46. 11 ve 12 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	111
Şekil 5.47. 13 ve 14 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	112
Şekil 5.48. 15 ve 16 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	113
Şekil 5.49. 17 ve 18 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	114
Şekil 5.50. 19, 20 ve 21 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)	115
Şekil 5.51. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri Np, Anp, Ane ve Flr histogram grafikleri	118
Şekil 5.52. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri Phe, An, Flu ve Py histogram grafikleri	119
Şekil 5.53. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri BaA, Chr, BbF ve BkF histogram grafikleri	120
Şekil 5.54. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri BaP, DahA, BghiPy ve IcdP histogram grafikleri	121
Şekil 5.55. Kasım ayı yüzey toprak örnekleri Np, Anp ve Flr histogram grafikleri	123
Şekil 5.56. Kasım ayı yüzey toprak örnekleri Phe, An, Flu ve Py histogram grafikleri	124
Şekil 5.57. Kasım ayı yüzey toprak örnekleri BaA, Chr, BbF ve BkF histogram grafikleri	125
Şekil 5.58. Kasım ayı yüzey toprak örnekleri BaP, DahA, BghiPy ve IcdP histogram grafikleri	126
Şekil 5.59. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Np konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda), yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Anp konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)	127
Şekil 5.60. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Ane konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve Flr konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)	130

Şekil 5.61.	Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Phe konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve An konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)	132
Şekil 5.62.	Yüzey toprak Kasım ayı Flu konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritası (yukarıda) ve yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Py konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda).....	135
Şekil 5.63.	Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BaA konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve Chr konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)	137
Şekil 5.64.	Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BbF konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve BkF konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)	139
Şekil 5.65.	Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BaP konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve DahA konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)	141
Şekil 5.66.	Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BghiPy konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve IcdP konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)	143
Şekil 5.67.	Yüzey toprak örnekleri Haziran ve Kasım ayı diagnostik oranlara göre PAH kaynakları	159
Şekil 5.68.	Haziran ayı yüzey toprak örneklerinin Σ Katyon ile Σ Anyon ilişkisi ($\mu\text{g/g KA}$)	162
Şekil 5.69.	Kasım ayı yüzey toprak örneklerinin Σ Katyon ile Σ Anyon ilişkisi ($\mu\text{g/g KA}$)	163
Şekil 5.70.	Yüzey toprak örneklerinde anyonların ve katyonların Haziran ve Kasım ayı örnekleme dağılımı ($\mu\text{g/g KA}$)	165
Şekil 5.71.	Haziran ve Kasım ayı yüzey toprak örneklerinde ölçülen nitrit konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları ve sülfat konsantrasyonu (yukarıda) ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları (aşağıda)	167
Şekil 5.72.	Haziran ve Kasım ayı yüzey toprak örneklerinde ölçülen amonyum konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları (yukarıda) ve fosfat konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları (aşağıda).....	169
Şekil 5.73.	Haziran ve Kasım ayı yüzey toprak örneklerinde ölçülen nitrat konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları	171
Şekil 5.74.	Yüzey toprak örneğine ait (YT11-5) FT-IR spektrumu	174
Şekil 5.75.	Yüzey toprak örneklerine ait yağ tayini sonuçları grafiği	174
Şekil 5.76.	Yüzey toprak örnekleri Haziran ve Kasım ayı yağ sonuçları dağılım modları	176
Şekil 5.77.	Rekreasyonel aktivitelerin oluşturduğu duman fotoğrafları (Atlas Dergisi, 2013).....	177
Şekil 5.78.	Haziran ve kasım aylarında ölçülen yağ konsantrasyonu (mg/g KA) dağılım haritaları	178
Şekil 5.79.	Yüzey toprak örnekleri toplam PAH konsantrasyonları seviyeleri (ng/g KA) ile toplam yağ konsantrasyon seviyeleri (mg/g KA) kıyaslama grafiği – Haziran (Grafik logaritmik ölçeklerle çizilmiştir).	179
Şekil 5.80.	Yüzey toprak örnekleri toplam PAH konsantrasyonları seviyeleri (ng/g KA) ile toplam yağ konsantrasyon seviyeleri (mg/g KA)	

kiyaslama grafiği – Kasım (Grafik logaritmik ölçeklerle çizilmiştir).	180
Şekil 5.81. 2-3 ve 4 halkalı PAH bileşiklerinin Haziran ve Kasım ayı %95 güven aralığında ortanca değeri ve box whisker grafikleri.....	185
Şekil 5.82. 5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin Haziran ve Kasım ayı %95 güven aralığında ortanca değeri ve box whisker grafikleri.....	186
Şekil 5.83. Yüzey toprağındaki yağların Haziran ve Kasım ayı %95 güven aralığında ortanca değeri ve box whisker grafikleri.....	187
Şekil 5.84. Referans göller örnekleme yerleri	190
Şekil 5.85. Referans göllerin ve Gölcük göleti yüzey topraklarının ortanca değeri halka sayılarına göre yüzde PAH dağılımları	193
Şekil 5.86. Göl su örnekleme noktaları.....	195
Şekil 5.87. Göl pH haritası.....	196
Şekil 5.88. Göl sıcaklık (°C) haritası	198
Şekil 5.89. Göl çözünmüş oksijen (mg/L) haritası	199
Şekil 5.90. Göl ORP (mV) haritası	200
Şekil 5.91. Göl tuzluluk (ppm) dağılım haritası	201
Şekil 5.92. Göl iletkenlik (µS) ve TDS (ppm) dağılım haritası	202
Şekil 5.93. Göl derinlik (m) haritası	203
Şekil 5.94. Göl suyundaki amonyum konsantrasyon (µeq/L) dağılım haritası	207
Şekil 5.95. Göl suyundaki nitrat konsantrasyon (µeq/L) dağılım.....	207
Şekil 5.96. Göl suyundaki sülfat konsantrasyon (µeq/L) dağılım haritası.....	208
Şekil 5.97. Göl suyunda anyonların ve katyonların yüzde dağılımı	209
Şekil 5.98. Tabiat Parkında bulunan gölet su girdilerinin halka gruplarına göre PAH yüzde dağılım grafikleri (g PAH/yıl)	210
Şekil 5.99. Yüzey toprak örnekleri Haziran (sol üst) ve Kasım (sol alt) nitrat konsantrasyonu (µg/g KA) dağılım haritaları ile göl suyu nitrat dağılım haritaları (sağ) (µeq/L).....	213
Şekil 5.100. Yüzey toprak örnekleri Haziran (sol üst) ve Kasım (sol alt) sülfat konsantrasyonu (µg/g KA) dağılım haritaları ile göl suyu sülfat dağılım haritaları (sağ) (µeq/L).....	214
Şekil 5.101. Yüzey toprak örnekleri Haziran (sol üst) ve Kasım (sol alt) fosfat konsantrasyonu (µg/g KA) dağılım haritaları ile göl suyu amonyum dağılım haritaları (sağ) (µeq/L).....	215
Şekil 5.102. Göl yüzey suyu yağ konsantrasyonu (mg/mL) dağılım haritası ..	220
Şekil 5.103. Sediman örnekleme noktaları	221
Şekil 5.104. 2-10 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)	225
Şekil 5.105. 11-18 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)	228
Şekil 5.106. 19-26 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)	231
Şekil 5.107. 27-34 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)	234
Şekil 5.108. 35-42 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)	237
Şekil 5.109. 43-50 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)	240

Şekil 5.110. 51-55 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)	242
Şekil 5.111. Sediman örneklerinde tespit edilen Np bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	244
Şekil 5.112. Sediman örneklerinde tespit edilen Anp bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	245
Şekil 5.113. Sediman örneklerinde tespit edilen Ane bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	245
Şekil 5.114. Sediman örneklerinde tespit edilen Flr bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	246
Şekil 5.115. Sediman örneklerinde tespit edilen Phe bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	247
Şekil 5.116. Sediman örneklerinde tespit edilen An bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	248
Şekil 5.117. Sediman örneklerinde tespit edilen Flu bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	248
Şekil 5.118. Sediman örneklerinde tespit edilen Py bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	249
Şekil 5.119. Sediman örneklerinde tespit edilen BaA bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	250
Şekil 5.120. Sediman örneklerinde tespit edilen Chr bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	250
Şekil 5.121. Sediman örneklerinde tespit edilen BbF bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	251
Şekil 5.122. Sediman örneklerinde tespit edilen BkF bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	252
Şekil 5.123. Sediman örneklerinde tespit edilen BaP bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	252
Şekil 5.124. Sediman örneklerinde tespit edilen DahA bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	253
Şekil 5.125. Sediman örneklerinde tespit edilen BghiPy bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	253
Şekil 5.126. Sediman örneklerinde tespit edilen IcdP bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası	254
Şekil 5.127. Sediman örneklerinde Np, Anp, Ane, Flr, Phe ve An bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri	257
Şekil 5.128. Sediman örneklerinde Flu, Py, BaA ve Chr bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri	257
Şekil 5.129. Sediman örneklerinde BbF, BkF, BaP ve DahA bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri	258
Şekil 5.130. Sediman örneklerinde BghiPy ve IcdP bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri	259
Şekil 5.131. Sediman örnekleri Np, Anp, Ane ve Flr dağılım modları	260
Şekil 5.132. Sediman örnekleri Phe, An, Flu ve Py dağılım modları	261
Şekil 5.133. Sediman örnekleri BaA, Chr, BbF ve BkF dağılım modları	262
Şekil 5.134. Sediman örnekleri BaP, DahA, BghiPy ve IcdP dağılım modları	263
Şekil 5.135. Sediman örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerinin Box-Whisker grafikleri	264
Şekil 5.136. Sediman örnekleri diagnostik oranlara göre PAH kaynakları	269

Şekil 5.137. Sediman örnekleri yağ tayini aritmetik ortalama, geometrik ortalama ve ortanca değeri	270
Şekil 5.138. Sediman örnekleri yağ dağılım haritası	271
Şekil 5.139. Atmosferik toplam çökelme örnekleri toplam anyon ($\mu\text{eq/L}$) – toplam katyon ($\mu\text{eq/L}$) korelasyonu	274
Şekil 5.140. 2-5 numaralı atmosferik toplam çökelme örneklerinde PAH' ların halka sayılarına göre dağılımları	277
Şekil 5.141. 6-9 numaralı atmosferik toplam çökelme örneklerinde PAH' ların halka sayılarına göre dağılımları	279
Şekil 5.142. 10-13 numaralı atmosferik toplam çökelme örneklerinde PAH' ların halka sayılarına göre dağılımları	280



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Ölçümü yapılan PAH bileşikleri.....	33
Çizelge 2.2. Göller, göletler, bataklıklar ve baraj haznelerinin ötrofikasyon kontrolü sınır değerleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).....	43
Çizelge 4.3. Örneklem detayları.....	65
Çizelge 4.4. Anyon katyon tayinlerinde kullanılan kalibrasyon denklemleri ve R^2 değerleri.....	74
Çizelge 4.5. Anyon ve katyon tayini algılama ve tayin limiti değerleri (Bayramoğlu vd., 2015).	75
Çizelge 4.6. HPLC çalışma şartları.....	77
Çizelge 4.7. PAH bileşiklerine ait yüzey toprak örneklerinde kullanılan kalibrasyon grafiği denklemleri	78
Çizelge 4.8. PAH bileşiklerinin hesaplanan kantitasyon ve metot tayin limitleri değerleri (Bayramoğlu vd., 2015).	79
Çizelge 4.9. PAH bileşikleri yöntem yüzde geri kazanım değerleri (Karakas vd., 2004).....	80
Çizelge 4.10. Kalibrasyon stok çözeltisinin hazırlanışı	83
Çizelge 4.11. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması	84
Çizelge 4.12. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri PAH tayini için kullanılan kalibrasyon denklemleri ve R^2 değerleri	96
Çizelge 5.13. Yüzey toprak örnekleri kodları.....	100
Çizelge 5.14. Yüzey toprak Haziran ve Kasım ayı örnekleri nem tayini sonuçları	100
Çizelge 5.15. Yüzey toprak örneklemelerinin PAH tayini özet sonuçları	101
Çizelge 5.16. Toplam PAH değerinin Haziran ve Kasım aylarında değişimi	102
Çizelge 5.17. Haziran ve Kasım toplam PAH verilerinin dağılım testi (goodness of fit test) istatistikleri	103
Çizelge 5.18. Yüzey toprakları Haziran ayı PAH istatistiksel sonuçları	104
Çizelge 5.19. Yüzey toprakları Kasım ayı PAH istatistiksel sonuçları	105
Çizelge 5.20. Yüzey toprak örneklerinin gruplandırılması.....	146
Çizelge 5.21. Birinci ve 2. Grup yüzey topraklarının ortalama ve ortanca değerleri.....	148
Çizelge 5.22. Üçüncü ve 4. Grup yüzey topraklarının ortalama ve ortanca değerleri.....	149
Çizelge 5.23. Gruplara ve örneklem zamana göre 2-3 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi	150
Çizelge 5.24. Gruplara ve mevsimlere göre 4 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi.....	150
Çizelge 5.25. Gruplara ve örneklem zamana göre 5 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi	150
Çizelge 5.26. Gruplara ve örneklem zamana göre 6 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi	151
Çizelge 5.27. Jenerik kirlletici sınır değerleri listesi ve Gölcük yüzey toprak PAH değerleri (TKKY, 2010).	151
Çizelge 5.28. Yüzey toprak örneklerinde PAH tayini literatür kıyaslaması...	154

Çizelge 5.29. Üç adet aynı et numunesi çeşitli yakıtlarla mangalda pişirildiğinde içerisinde oluşan ortalama PAH konsantrasyonları $\mu\text{g/kg}$ (Stumpe-Viksna vd., 2008).	155
Çizelge 5.30. Mangalda çeşitli yakıtlarla pişirilmiş farklı tür etlerde tespit edilen PAH konsantrasyonu $\mu\text{g/kg}$ (Reinik vd., 2007, Mottier vd., 2000).....	156
Çizelge 5.31. PAH diagnostik oranları (Tobiszewski, Namiesnik, 2012).	157
Çizelge 5.32. Haziran ve Kasım ayı diagnostik oranlara göre muhtemel kaynakların tespit edildiği örneklerdeki yüzde dağılımlar.....	158
Çizelge 5.33. Yüzey toprak örnekleri Haziran ayı anyon-kasyon sonuçları özet istatistiksel bilgiler	161
Çizelge 5.34. Yüzey toprak örnekleri Kasım ayı anyon-kasyon sonuçları özet istatistiksel bilgiler	161
Çizelge 5.35. Yüzey toprak örneklemelerinin toplam anyon-kasyon değerleri.....	162
Çizelge 5.36. Noktaların ayrı ayrı toplam Haziran (YT6) ve Kasım (YT11) anyon-kasyon değerleri.....	164
Çizelge 5.37. Potasyumun ve amonyumun nitrit, nitrat, sülfat ve fosfat ile korelasyon katsayılarının kare değerleri	172
Çizelge 5.38. Yüzey toprak örneklerine ait yağ sonuçları özet istatistiksel bilgiler	173
Çizelge 5.39. Yüzey toprak örnekleri 2-3 halkalı PAH bileşikleri tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri sonuçları	181
Çizelge 5.40. Yüzey toprak örnekleri 4 halkalı PAH bileşikleri tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri sonuçları	181
Çizelge 5.41. Yüzey toprak örnekleri 5 halkalı PAH bileşikleri tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri	182
Çizelge 5.42. Yüzey toprak örnekleri 6 halkalı PAH bileşikleri tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri	182
Çizelge 5.43. Yüzey toprak örnekleri yağ sonuçları tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri sonuçları.....	183
Çizelge 5.44. Yüzey toprakları halka sayılarına göre PAH grupları ve yağ sonuçları bazı istatistiksel verileri	188
Çizelge 5.45. Yüzey toprakları PAH, yağ, anyon, kasyon Haziran ayı sonuçları Pearson korelasyonu.....	189
Çizelge 5.46. Yüzey toprakları PAH, yağ, anyon, kasyon Kasım ayı sonuçları Pearson korelasyonu.....	189
Çizelge 5.47. Referans göller yüzey toprakları örnekleme detayları.....	190
Çizelge 5.48. Referans göller yüzey topraklarına ait yüzde nem değerleri	191
Çizelge 5.49. Referans göller yüzey toprakları PAH sonuçları	191
Çizelge 5.50. Referans göller yüzey toprakları bazı iyonlara ait aritmetik ortalama ve ortanca değerleri ($\mu\text{g/g KA}$)	193
Çizelge 5.51. Gölcük Tabiat Parkı yüzey toprakları bazı iyonlara ait aritmetik ortalama ve ortanca değerleri ($\mu\text{g/g KA}$)	194
Çizelge 5.52. Referans göller yüzey toprakları ile Gölcük Tabiat Parkı yüzey toprakları yağ sonuçları ($\mu\text{g/g KA}$)	194
Çizelge 5.53. Göl suyunda ölçülen fiziksel parametrelerin ortalama, minimum ve maksimum değerleri	196

Çizelge 5.54. Gölcük Göleti su kalite sınıflandırılması (SKKY, 2004).	204
Çizelge 5.55. Su örnekleri iyon analizi özetlenmiş sonuçlar	205
Çizelge 5.56. Su örnekleri iyon analizi sonuçlarına H^+ ve HCO_3^- iyonlarının ilavelerinin kıyasları	205
Çizelge 5.57. Anyonların toplamının katyonların toplamına oranlar	206
Çizelge 5.58. Göl suyu numunelerinde ölçülen katyonların bazı değerleri ($\mu eq/L$).....	208
Çizelge 5.59. Su girişi numunelerine ait toplam PAH değerleri g/yıl	211
Çizelge 5.60. Su girişlerine ait debi, kg iyon/gün ve pH değerleri.....	211
Çizelge 5.61. Besin iyonlarının yüzey toprakları Haziran ve Kasım ayı ile yüzey suları bazı istatistiksel verileri	216
Çizelge 5.62. Yüzey toprak örnekleri ile su örneklerinin Pearson korelasyonu	218
Çizelge 5.63. Sediman örneklerinin yüzde nem miktarları.....	222
Çizelge 5.64. Sediman örneklerinde yapılan PAH tayinine ait bazı sonuçlar	222
Çizelge 5.65. Sediman örneklerine ait noktasal toplam PAH konsantrasyon (ng/g KA) değerleri ve standart sapmaları	223
Çizelge 5.66. Sediman örnekleri PAH tayini literatür kıyaslaması (Jiang vd., 2009).....	256
Çizelge 5.67. Sediman örnekleri PAH istatistiksel sonuçları	266
Çizelge 5.68. Sediman örnekleri PAH korelasyonları	267
Çizelge 5.69. Sediman örnekleri yağ tayini özet sonuçları (mg/g KA)	269
Çizelge 5.70. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri, örnekleme detayları	272
Çizelge 5.71. Atmosferik toplam çökeltme örneklerinde tespit edilen anyon ve katyon konsantrasyonları (mg/mL)	273
Çizelge 5.72. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri $\sum Anyon$ ($\mu eq/L$) , $\sum Katyon$ ($\mu eq/L$) ve $\sum Anyon/ \sum Katyon$ oranları	274
Çizelge 5.73. Atmosferik toplam çökeltme örneklerinde iyon miktarları (mg İyon/ $m^2.yıl$)	275
Çizelge 5.74. Atmosferik toplam çökeltme örneklerinin PAH tayini özet sonuçları	276
Çizelge 5.75. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri toplam PAH konsantrasyon değerleri (ng/mL) ve standart sapmaları (Sonuçlar hacim ağırlıklı ortalamalar değildir)	277
Çizelge 5.76. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri PAH akıları (mg/ $m^2.yıl$)	282
Çizelge 8.77. Yüzey toprak örnekleri PAH tayini sonuçları-1 (ng/g KA).....	303
Çizelge 8.78. Yüzey toprak örnekleri PAH tayini sonuçları-2 (ng/g KA).....	305
Çizelge 8.79. Yüzey toprak örnekleri PAH tayini sonuçları-3 (ng/g KA).....	307
Çizelge 8.80. Yüzey toprak örnekleri anyon tayini sonuçları $\mu g/g$ KA	309
Çizelge 8.81. Yüzey toprak örnekleri katyon tayini sonuçları $\mu g/g$ KA	311
Çizelge 8.82. Yüzey toprak örneklerine ait yağ tayini sonuçları (mg/g KA) .	313
Çizelge 8.83. Su örnekleri oşinografik parametrelerinin sonucu.....	314
Çizelge 8.84. Su örnekleri iyon sonuçları $\mu eq/L$	317
Çizelge 8.85. Su örnekleri yağ tayini sonuçları (mg/L).....	320
Çizelge 8.86. Sediman örnekleri PAH sonuçları-1 ng/g KA	321
Çizelge 8.87. Sediman örneklerinde PAH sonuçları-2 ng/g KA	324
Çizelge 8.88. Sediman örneklerinin yağ tayini sonuçları mg/g KA	327
Çizelge 8.89. Atmosferik toplam çökeltme örneklerinin anyon katyon tayini sonuçları ($\mu eq/L$)	328

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ACN	: Asetonitril
AKM	: Askıda katı madde
Anp	: Asenaftelen
Ane	: Asenaften
An	: Antrasen
Å	: Amstrong
ATSDR	: Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
BaA	: Benz(a)antrasen
BaP	: Benz(a)piren
BbF	: Benz(b)floranten
BghiPy	: Benz(g,h,i)perilen
BkF	: Benz(k)floranten
Br⁻	: Bromür
C	: Karbon
C₂Cl₄	: Tetrakloroetilen
Ca⁺²	: Kalsiyum iyonu
Chr	: Krisen
Cl⁻	: Klorür
Cl₂	: Klor molekülü
cm⁻¹	: Dalga sayısı
ÇO	: Çözünmüş oksijen
DAD	: Diyot dizi dedektörü

DahA	: Dibenzo(a,h)antrasen
DCM	: Diklormetan
DMF	: Dimetilformamid
EMS	: Toplam koliform sayısı
F⁻	: Florür
FLD	: Floresans dedektör
Flr	: Floren
Flu	: Floranten
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi - kütle spektroskopisi
GPS	: Global Positioning System
gr	: Gram
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCA	: Heterosiklik aminler
HCl	: Hidroklorik asit
HCO₃⁻	: Bikarbonat
HEM	: Hekzanla ekstrakte edilebilen maddeler
HeNe	: Helyum Neon
Hg	: Civa
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HPLC DAD	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi DAD dedektör
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi
IC	: İyon kromatografisi,
IcdP	: Indeno[cd-1,2,3]piren
K	: Potasyum
K⁺	: Potasyum

KA	: Kuru ağırlık
km	: Kilometre
km²	: Kilometrekare
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
L	: Litre
m	: Metre
m²	: Metrekare
Ma	:Molekül ağırlığı
Mg⁺²	: Magnezyum
mL	: Mililitre
MS	: Kütle spektroskopisi
N	: Azot
N₂	: Azot molekülü
Na⁺	: Sodyum
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat
ng/L	: Nanogram/litre
NH₄⁺	: Amonyum
nm	: nanometre
NO₂⁻	: Nitrit
NO₃⁻	: Nitrat
Np	: Naftalin
O₂	: Oksijen molekülü
P	: Fosfor
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
Phe	: Fenantren
PO₄⁻³	: Fosfat
ppb	: Milyarda bir

ppm	: Milyonda bir
Py	: Piren
SO₄⁻²	: Sülfat
THF	: Tetrahidrofuran
TPH	: Toplam
µg/l	: Mikrogram/litre
µl	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV DAD	: Ultra viyole (diyot dizi) dedektör
YUOB	: Yarı uçucu organik bileşik

TEŞEKKÜR

Öncelikle benimle birlikte canla başla çalışan, gece gündüz demeden yardım çağırma canı gönülden cevap veren, benim için en güzelini isteyen biricik hocam, danışmanım, ağabeyim Prof. Dr. Duran KARAKAŞ' a sonsuz teşekkür ederim.

Bilgileri ile önüme ışık tutan jüri üyelerim Prof. Dr. Hakan PEKEY'e ve Prof. Dr. Gülen GÜLLÜ hocalarıma ve imkânlarını benden esirgemeyen, sorunlarımızda her zaman yanımda olan hocam Prof. Dr. Serpil YENİSOY KARAKAŞ'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında beni yalnız bırakmayan, canı gönülden yardım eden, destek olan özverili, çalışkan arkadaşım Arş. Gör. Ercan BERBERLER' e, laboratuvar çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Akif ARI' ya, Uzm. Hatice KARADENİZ'e, Ferhat YILMAZ'a, Köksal BİLALOĞLU' na, Müşerref ÖZBAKIR'a, Melike DÖRTER'e, Ceyhun YURDABAK'a, Mesai Arkadaşlarıma, Uzm. Şebnem KURHAN'a , Müdürüm Prof. Dr. Gülsün AKDEMİR EVRENDİLEK' e teşekkür ederim.

Örneklemelelerde bize destek veren Bolu Belediyesi İtfaiye Müdürlüğüne, Müdürü Mehmet DUMAN' a, itfaiye personeli Sercan SUBAY' a, projemizi destekleyen Bolu Belediye Başkanlığı'na, Milli Parklar İl Müdürlüğü'ne, Orman ve Su İşleri Bakanlığı IX: Bölge Müdürlüğü- Bolu Şube Müdürlüğü'ne, Şube Müdürü Kemal CAN' a ve projemizin finansal desteği için Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Projeler Koordinasyon Merkezi'ne teşekkür ederim.

Desteklerini hep hissettiğim biricik dostum Didem EVREN' e çok teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım sırasında beni hiç yalnız bırakmayan, maddi manevi hiçbir desteğini benden esirgemeyen, örneklemelerimde bile bana eşlik eden, günlük hayatta çoğu sorumluluğu üzerimden alan biricik eşim, sevdiğim SAİT'e, canım kızım ELİF EYLÜL' e, hep yanımda olduklarını hissettiğim, bana her zaman, her koşulda destek olan canım babam ZEKİ' ye, bir tanem anneciğim NERMİN'e, biricik kardeşim FEYZA' ma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Bolu İli' nin en gözde dinlence yerlerinden birisi olan Gölcük Tabiat Parkı son yıllardaki yoğun ziyaretçi akını ve kuraklık nedeniyle ciddi şekilde olumsuz yönlere etkilenmiştir. Yerel yönetimler, tehlikeyi fark ettikleri için özellikle tabiat parkındaki Gölcük Göleti' nin sürdürülebilir kullanımı için toplantılar organize etmiş ve sorunları çözüme yönelik olarak acil ve uzun vadeli eylem planları hazırlamışlardır. Doğal alanların korunması günümüzde ciddiye alınması gereken konuların başında gelmektedir. Doğal alanların korunması ve rekreasyonel amaçlı kullanım dengesinin sağlanması için birçok yöntem geliştirilmiş ve uygulanmaktadır (Müderrişoğlu vd., 2005).

Bu tez çalışması; Gölcük Tabiat Parkı ve özellikle göletin sürdürülebilir kullanımına katkıda bulunmak için hazırlanmış ve çalışmanın amaçları aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

- Küçük bir alanda olmasına rağmen her mevsimde çok yoğun şekilde insan akınına uğraması nedeniyle gölet ve tabiat parkı ciddi bir kirlenmeye maruz kalmaktadır. Yapılan bu çalışma ile özellikle ziyaretçiler tarafından yine çok yoğun bir şekilde yapılan mangalların, gölet suyuna ve hava kalitesine olan kirlenici katkıları belirlenmiştir.
- Daha önce 1965 ve 1992 yıllarında olmak üzere iki defa suyu tamamen boşaltılmış ve çamurları temizlenmiş olan gölet için yakın zamanlarda yine benzer bir eylem planı üzerinde tartışmalar yapılmaktadır. Gölet ve çevresinde oluşan ekosistemi rahatsız etmeyecek farklı bir yöntemin belirlenebilmesi için göletteki mevcut durumun belirlenmesi yapılan tezin ilk hedefleri arasında yer almaktadır.
- Kalıcı organik kirlenitçilerin üyesi olan Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) hakkında bilinç ve farkındalığın oluşturulması ve gerekli önlemlerin alınmasında bilimsel destek sağlanması hedeflenmiştir. Tabiat Parkı içerisinde, meteorolojik veriler ve coğrafik

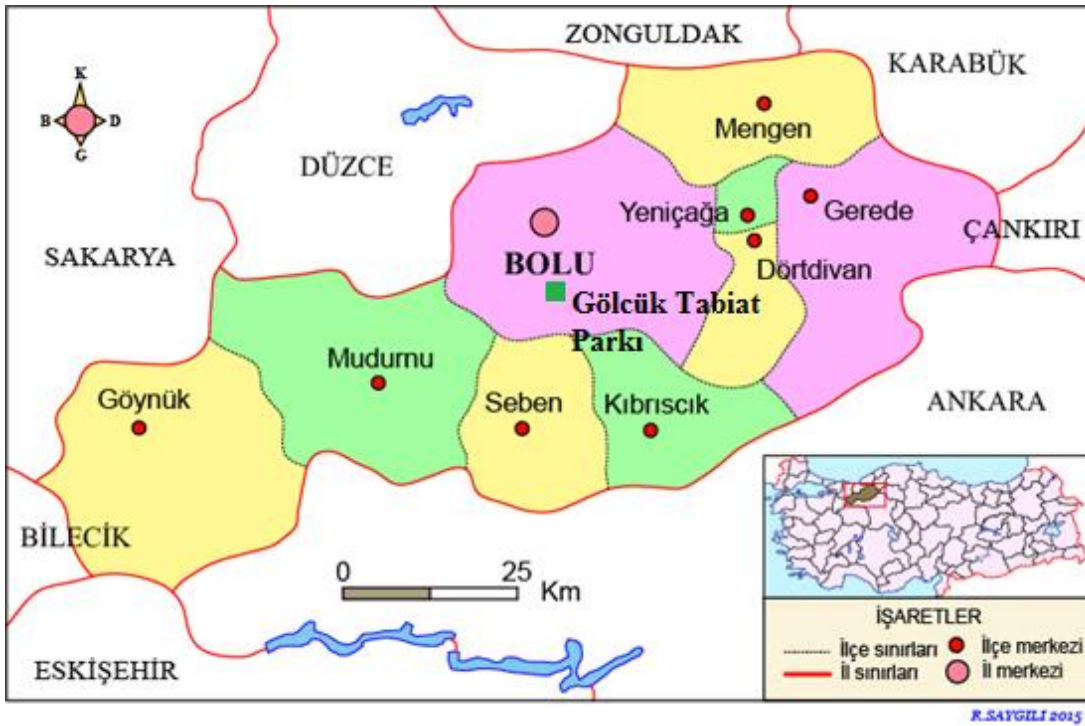
konum, ölçüm sonuçları ile birleştirilerek rekreasyonel aktiviteler için göl suyuna daha az kirletici katkısı sağlayacak alanlar ve önlemler belirlenmiştir.

- Tezin diğer bir amacı da mangallı piknik nedeniyle; atmosfere, toprağa ve atmosferik çökeltme nedeniyle gölet üzerine ne kadar PAH, besinlerin (azotlu ve fosforlu iyonlar) geldiğini belirlemektir.
- Gölete olan atmosferik ve karasal kaynaklı anyon ve katyon girdileri de belirlenerek, göletteki alg büyümesine neden olan azot ve fosfor kaynaklarının ve yüklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik olarak atmosferik toplam çökeltme örneklerinde ve piknik alanlarından toplanan yüzey toprak örneklerinde PAH, anyon ve katyonlar ölçülmüştür.

Bu çalışma ile piknik için izin verilen alanlardaki yüzeysel toprak örnekleri, Gölcük Göleti yüzey suları, dip çamuru (sediman) örnekleri toplanmıştır ve kirlilik düzeyleri ve olası kirlilik kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu örnekleme türlerine ek olarak atmosferik örnekleme yapılarak, Tabiat Parkı'nda muhtemel görülen tüm kirlilik kaynaklarının çalışılması hedeflenmiştir.

2. KONUNUN KAPSAMI

Bolu ili, Yurdumuzun Batı Karadeniz Bölgesinde, 30° 32' ve 32° 36' doğu boylamları, 40° 06' ve 41° 01' kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. 8458 km² alanı olan İlimizin batısında; Sakarya ve Düzce, güneybatısında; Bilecik ve Eskişehir, güneyinde; Ankara, doğusunda; Çankırı ve Karabük, kuzeyinde; Zonguldak illeri vardır. Bolu da merkez ilçe ile birlikte 9 ilçe, 4 belde ve 511 köy bulunmaktadır (Bolu Belediye Başkanlığı, 2017).



Şekil 2.1. Bolu ili haritası (Coğrafya harita, 2017).

Yörede morfolojik yapının karmaşıklığı, akarsu sayısının çokluğu, yükselti farklılıkları ve eğimin fazlalığı gibi faktörler çok sayıda gölün oluşmasına neden olmuştur. Havzaların ve çanakların yüzölçümlerinin küçüklüğü göllerin de küçük alanlı olması sonucunu doğurmuştur. Abant Gölü, Yeniçağa, Çubuk, Sünnet, Yedigöller, Karagöl, Sülüklügöl, Karamurat ve Gölçük en önemli göllerdir.

2.1 Gölcük Gölü Tabiat Parkı (Çalışma Alanı)

Bolu'nun 13 km güneyinde yapay bir set gölüdür. Merkez İlçesi sınırları içerisinde, ortalama 1.217 metre yüksekliğinde, köknar, kayın, gürgen ağaçları ile kaplı orman dağ-göl peyzajlarına sahip olan, bu kaynak değerleri yanında, yürüyüş parkurları, manzara seyir terasları, piknik alanları ve iklimatik özellikleri ile önemli bir rekreasyonel potansiyele sahiptir. Yüzeyi 45.000 m²'dir. Çevresi 1300 m'dir. Etrafı çam ağaçlarıyla çevrilidir ve etkileyici bir görüntüye sahiptir. Gölün çevresinde Orman ve Su İşleri Bakanlığı Misafirhanesi, 1 kır gazinosu ve 2 kafeterya bulunmaktadır. Ayrıca kamping için uygun alanlar mevcuttur. Bolu Belediyesince işletilmeye başlanan Gölcük'te bungalov tipi konaklama tesisleri faaliyete geçmiştir. Göl ve etrafı 'Orman İçi Dinlenme Yeri' olarak Milli Parklarca koruma altındadır.



Şekil 2.2. Gölcük Göleti Tabiat Parkı yaz görünümü (Türkiye Kültür Portalı, 2017).

Gölcük Göleti 1958 yılında 20 hektar olarak Orman içi Dinlenme Yeri olarak tescil edilmiştir. MPG.OİDY-O-02/38 sayılı olur ile 20.05.2002 tarihinde alanı

yaklaşık 38 hektar olarak düzenlenmiştir. 11.07.2011 tarihinde ise 903 sayılı olur ile statüsü Mesire Yeri'nden Tabiat Parkı olarak değiştirilmiştir ve Milli Parklar Kanunu kapsamına girmiştir (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2017).



Şekil 2.3. Gölcük Gölü Tabiat Parkı kış görünümü (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2017).

Orman ve Su İşleri Bakanlığı IX. Bölge Müdürlüğü'nün verilerine göre, 2010 yılındaki ziyaretçi sayısı 177.519 kişi olup kapıdan elde edilen gelir 243.715,00 TL' dir (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2017). Bolu Valiliği verilerine göre 2015 yılında 88 bin 316 araç ve 319 bin 461 kişi Gölcük Tabiat Parkı'nı ziyaret etmiştir (Bolu Valiliği, 2017).

2.1.1 Gölcük Tabiat Parkı Kirlilik Problemleri

Tabiat parkında göze çarpan iki önemli çevre sorunu; göletteki alg büyümesi ve park içerisindeki bazı ağaç türlerindeki (Kök nar) kurumadır. Buna ek olarak göletin derinliğindeki ciddi düşüş ile su kalitesindeki bozulmalar da toplantılarda yerel yönetimler tarafından üzerinde durulan sorunlar olmuştur.

Sanayisi bulunmayan Bolu İli'nin tavukçuluk sektöründen sonra en önemli gelir kaynağını orman içi dinlenme alanları (göller, göletler ve yaylalar) oluşturmaktadır. İl'in en önemli dinlenme alanlarından birisini de Gölcük Tabiat Parkı oluşturmaktadır. Yapay bir gölet olan Gölcük göleti aşırı düzeylerde ziyaretçi akınlarına maruz kalmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği üzere, Gölet ve Tabiat Parkı, Bolu Halkı ve turizmciler açısından büyük önem arz ettiğinden, tabiat parkı ve göletin sürdürülebilir kullanımına yönelik yerel yönetimlerce acil eylem planları oluşturulmuştur.



Şekil 2.4. Göletteki alg büyümesi

Gölcük Tabiat Parkı, Bolu ili ve halkı için önemli bir merkez olduğundan yerel ve ulusal basında da sık sık tabiat parkı ile ilgili haberler çıkmaktadır. Özellikle son zamanlarda gölet kirliliği ulusal basının dikkatini çekmiş ve yerel yönetimlerin yaptığı temizlik çalışmalarını Bolu halkı ile paylaşmışlardır.



Şekil 2.5. Gölcük’e dikilen nilüferler (Bolu Olay, 2013).

24 Haziran 2014 tarihinde Gölcük Tabiat Parkı’nda yapılan acil eylem toplantısında Bolu Belediyesi’nden, Milli Parklar İl Müdürlüğü’nden, Orman Bölge Müdürlüğü’nden, Orman ve Su İşleri Bakanlığı’ndan ve Abant İzzet Baysal Üniversitesi’nden Akademisyenlerin olduğu bir toplantı düzenlenmiştir. Toplantı sırasında Emekli Orman Bölge Şefi Kayhan Öz’den alınan bilgilere göre 1992 yılında gölü tamamen yosunlar kaplamış ve balıklar ölmüştür. Bunun üzerine göl boşaltılmış dibinde bulunan balçık temizlenmiş ve zeminine çakıl dökülmüş ve göl tekrar kullanıma açılmıştır. 09 Ağustos 2015 tarihinde Bolu Belediyesi tarafından İstanbul’dan getirilen yüzen ekskavatör ile gölün üzeri ve alt tabakasında bulunan yabani otlar yaklaşık 15 gün boyunca temizlemiştir (Bolu Olay, 2014, 2015).



Şekil 2.6. Gölcük'e özel bakım (Bolu Olay, 2017).

Bolu Belediyesi tarafından Gölcük Tabiat Parkı'nda temizlik çalışmalarının yapılması için suyun içerisinde sazlıkları kesebilmesi için özel bir bıçağı olan tekne kiralanmıştır. Tekne yardımı ile sazlıklar kesilmiştir; Bolu Belediyesi İtfaiye Müdürlüğü'nün zodyak botu ile kesilen sazlıklar kıyıya itilmiş ve son olarak dalgıçların da yardımı ile temizlik görevlileri tarafından gölden alınmıştır (Bolu Olay, 2015).

2.2 Tez Kapsamında Ölçümü Yapılan Kirleticilerin Tanımı ve Özellikleri

2.2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

2.2.1.1 PAH'ların Tanımı

Kalıcı organik kirleticiler, kimyasal ve biyolojik bozunmaya direnç gösterdikleri için salındığı ortamda uzun süre kalırlar ve bu yüzden besin zincirlerine aktarılıp biyolojik birikimle insan sağlığını etkilemenin yanı sıra çevreye de zarar veren poliklorlu bifeniller,

pestisitler, dioksin furanlar ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi birleşiklerdir (Berberler, 2013).

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), karbondan ve hidrojenenden oluşmuş, halkalı yapılar içeren büyük bir bileşik grubudur ve çoğunlukla organik maddelerin ve yakıtların tam yanmaması sonucu oluşan bileşiklerdir (Karakaş vd., 2004). Dört kadar halkaya sahip olan PAH bileşikleri; hafif bileşikler (light PAHs) ve 4'ten fazla halka içeren bileşikler ise ağır PAH bileşikleri (heavy PAHs) olarak bilinmektedirler ve ağır PAH bileşikleri, hafif PAH bileşiklerine göre çok daha kararlı yapılara sahiptirler ve çok daha toksik özelliktedirler (Wenzl vd., 2006). Hafif PAH bileşikleri, ağır olan bileşiklere göre suda çok daha fazla çözünürler, daha uçucudurlar fakat yağlarda ağır PAH'lara nazaran çok daha az çözünürler (Wild ve Jones, 1994).

2.2.1.2 PAH' ların Kaynakları

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), genellikle 8 halkaya kadar aromatik halkalar içeren hidrokarbonlardan oluşup, atmosferde bulunma sebepleri temel olarak tam yanmamış fosil yakıtlardan kaynaklanmaktadır (Skrlikova vd., 2011). PAH' ların kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılması ve motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Başlıca doğal kaynakları volkanik aktiviteler ve orman yangınları olan PAH bileşikleri, doğal kaynaklara kıyasla çok daha yüksek miktarlarda insan aktiviteleri sonucu oluşmaktadır. PAH' lar üzerinde çok yoğun çalışmalar olmasına rağmen, bir çok çalışma spesifik yer veya özel örnek çeşitleri ile sınırlı kaldığından tam anlamıyla PAH oranlarını gösteren sınırlı sayıda çalışma yapılabilmektedir. (Yunker vd., 2002).



Şekil 2.7. Gölet kirliliği.

2.2.1.3 PAH’ların Özellikleri

Doğada yüzden fazla PAH bileşiği bulunmasına rağmen sadece 16 tanesi geniş dağılım ve kanserojen etkilerinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından birincil kirleticiler olarak seçilmiştir (Delhomme vd., 2007). Ayrıca, PAH bileşikler mutajenik ve kanserojenik özelliklerinden dolayı, Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı (ATSDR), Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi (IARC)’nin birincil kirleticiler listesindedirler (Rey-Salgueiro vd., 2008). Yarı uçucu organik bileşikler (YUOB) birikimleri ve sağlık etkileri sebebiyle en önemli kirleticilerden biri sayılırlar; polisiklik aromatik hidrokarbonlar da yarı uçucu organik bileşikler sınıfındadırlar ve trafik, ısınma, atıkların yakılması, yangın, tehlikeli maddelerin yakılması, çevresel yüzeylerden buharlaşma gibi çeşitli aktivite ve olaylar nedeniyle oluşan PAH’lar, kaynakları ve kimyasal, fiziksel özellikleri sebebiyle hava, su ve toprak gibi tüm çevresel ortamlarda bulunurlar (Taşdemir vd, 2007).

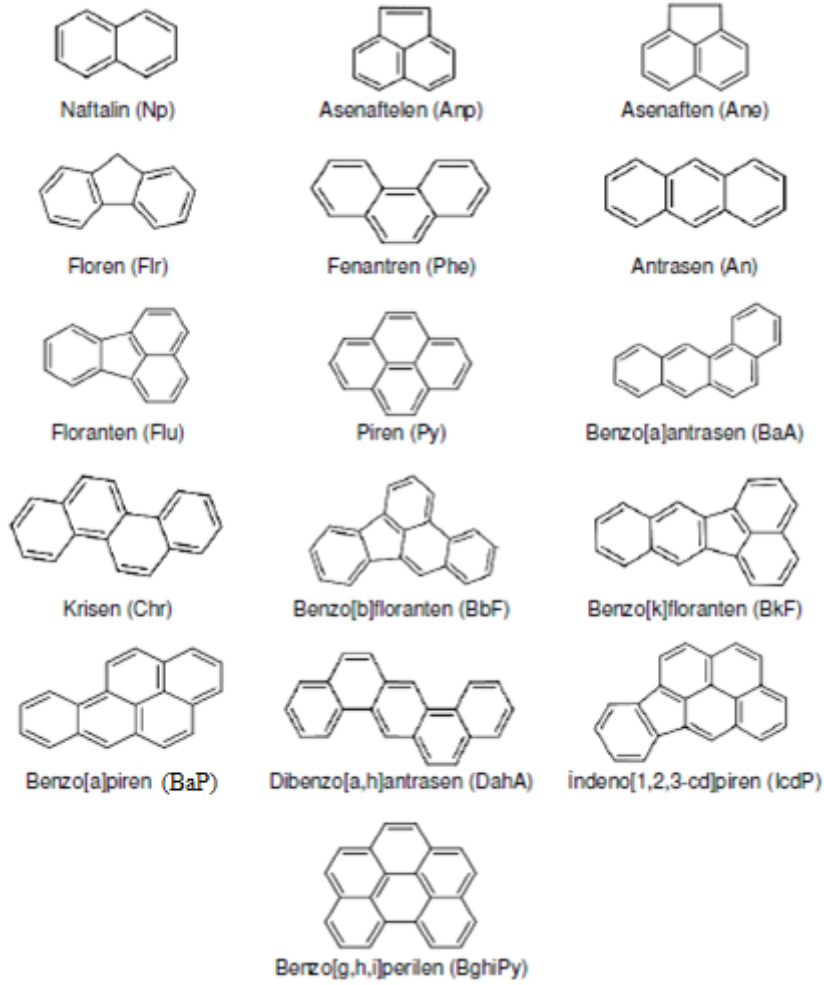
Çizelge 2.1. Ölçümü yapılan PAH bileşikleri

Sıra	PAH bileşiği	Kısaltması
1	Naftalin	Np

Çizelge 2.1. (Devam)

Sıra	PAH bileşiği	Kısaltması
2	Asenaftelen	Anp
3	Asenaften	Ane
4	Floren	Flr
5	Fenantren	Phe
6	Antrasen	An
7	Floranten	Flu
8	Piren	Py
9	Krisen	Chr
10	Benz(a)antrasen	BaA
11	Benz(b)loranten	BbF
12	Benz(k)loranten	BkF
13	Benz(a)piren	BaP
14	Dibenzo(a,h)antrasen	DahA
15	Benz(g,h,i)perilen	BghiPy
16	Indeno[cd-1,2,3]piren	IcdP

PAH' lar oluştuktan sonra sucul ortamlara; endüstriyel deşarjlarla, kentsel sızıntılarla, yanma işlemleriyle, petrol sızıntılarıyla, fosil yakıtların deşarjlarıyla, atmosferik emisyonlarla veya atmosferik çökelme ile karışabilirler (Karakaş ve Pekey, 2005).



Şekil 2.8. Öncelikli kirletici olarak belirlenmiş PAH'ların molekül yapıları (Alver vd., 2012).

2.2.1.4 PAH' ların Tayin Yöntemleri

PAH' lar atmosferde düşük konsantrasyonlarda bulunurlar ve bu sebeple analiz yöntemleri olarak hassas metodlar kullanılmaktadır. Örneklerin ekstraksiyonunun ve daha küçük bir hacimde konsantre edilmelerinin ardından PAH tayini kromatografik yöntemlerle yapılmaktadır. Literatüre göre PAH tayini için en yaygın kullanılan yöntemler gaz kromatografisi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisidir.

Gaz kromatografisi (GC) yönteminde genel prensip yüksek sıcaklıkta (200-270 °C) örneğin bulaştırılarak kolona verilmesi ve buradan gaz fazındaki mobil faz yardımı ile dedektöre ulaşmasıdır. Dedektöre gelen analitlerin sinyalleri dedektörün özelliğine

göre kaydedilir. GC sistemi için çok çeşitli dedektörler olmakla birlikte PAH tayinleri için genelde kütle spektroskopisi (MS) tercih edilmektedir. ISO' nın 12884 numaralı standardına göre ve EPA'nın TO 13 numaralı yöntemine göre de atmosferik gaz ve partikül fazı PAH' ların tayinleri için GC-MS tekniği önerilmiştir (ISO 12884, 2000, USEPA TO 13, 1999).

Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde (HPLC) sıvı formda olan örnekler kolona gönderilmektedir. GC' de olduğu gibi HPLC' de de çeşitli dedektörler bulunmaktadır. PAH tayini için floresans (FLD) veya UV (DAD) dedektörler kullanılabilir. Bu dedektörlerin hassasiyeti ve duyarlılığı çok yüksektir. USEPA'nın TO-13 numaralı yöntemine göre floresans yöntemler PAH tayini için yenilikçi yöntemlerdir (USEPA TO 13, 1999).

PAH analizlerinde GC' ye göre HPLC yönteminin bir takım üstünlükleri vardır.

- HPLC yönteminde, GC/GC-MS yöntemlerine göre daha az saflaştırma basamağı bulunur.
- PAH'lar molekül ağırlıkları yüksek, uçuculukları nispeten düşük moleküller olduğundan HPLC şartlarına daha uygundur.
- Sıvı kromatografisinin üstünlüğü floresans dedektörün (FLD) kullanımı ile artar.
- Sıvı kromatografisinde hem UV hem de FLD dedektör ile birlikte çalışılırsa floresans detektöre cevap vermeyen analitler de tayin edilmiş olurlar (Hanedar, 2009).

Bu çalışmada; yüzey toprak örneklerinde ve yüzey sediman örneklerindeki PAH tayinleri için HPLC-DAD tekniği kullanılmıştır.

2.2.1.5 Pişirme Yönteminin PAH Oluşumuna Etkisi

Izgara ile pişirilmiş gıdalarda ve füme (tütsülenmiş) gıdalarda kanserojen PAH bileşiklerinin bulunduğu bir çok çalışma ile ortaya konmuştur (Chen ve Lin, 1997;

Mottier vd., 2000; Phillips, 1999; Wu vd., 1997). Mangal üzerinde ve özellikle de direk alevde pişirilen tüm ızgara etler, ateş üzerine damlayan yağların yanması sonucu yüksek düzeylerde PAH içeren alevlere maruz kalmakta (Cross ve Sinha, 2004; Agerstad ve Skog, 2005) ve ısı miktarı (dolayısı ile yüksek sıcaklıklarda) arttıkça da artan konsantrasyonlarda PAH bileşikleri oluşmaktadır. Oluşan bu PAH bileşikleri de alevden etlerin yüzeylerine tutunup, daha hidrofobik olan yağlı kısımlarda birirmektedir (Lawley vd., 2008; Chen ve Chen, 2005). Heterosiklik aminler (HCAs) ve PAH içeren gıdalara yönelik olarak herhangi bir mevzuat (Dünyada ve Türkiye’de) bulunmamakta ancak Dünya Kanseri Araştırma Fonu/Amerikan Kanseri Araştırma Enstitüsü 2007 yılında bir rapor yayınlamış ve raporda beslenmeye yönelik olarak kırmızı et ve diğer işlenmiş et ürünlerinin (füme vs) tüketilmesinde limitasyonlar önermiş, ancak HCA ve PAH’lar ile alakalı olarak herhangi bir tavsiyede bulunmamıştır (WCRF/AICR, 2010).

2.2.2 Anyonlar ve Katyonlar

Bu çalışma kapsamında gölden toplanan su numunelerinde, göl etrafından toplanan yüzey toprak örneklerinde ve haftalık toplanan atmosferik toplam çökeltme örneklerinde anyon, katyon tayinleri yapılmıştır. Anyon, katyonların ölçüm amacı, göl suyuna taşınan özellikle azotlu ve fosforlu besin elementlerinin kaynak ve miktarlarının belirlenmesi, gerekli önlemlerin belirlenip yetkililerle paylaşılmasıdır.

2.2.2.1 Anyonların ve Katyonların Tayin Yöntemleri

Günümüzde kirleticilerin çok daha düşük konsantrasyonlarının tayin edilmek istenmesi, zaman kısıtlılığı problemleri klasik yöntemler olan gravimetrik ve volumetrik analiz yöntemlerini biraz geri planda bırakmıştır ve iyonların tayin edilebilmesi için en yaygın kullanım iyon değiştirme kromatografisi olarak yerini almıştır. Kullanılan analiz yöntemleri ve tetkikler bölümünde iyon kromatografisi ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.2.2 Anyonların ve Katyonların Taşınımları

Anyonlar ve katyonlar yağmur veya sulama suları ile taşınabilmektedirler. Taşınan suyun özellikleri bulunduğu ortama göre, izlediği güzergâhın özelliklerine göre değişebilir. Örneğin bir yağmur suyu yer altı suyuna karışmadan önce tarımsal ilaç kullanılan bir tarladan geçiyorsa temiz olan yeraltı kaynağını da pestisitlerle kirletmiş olabilir. Yağmur suları yağdıktan sonra anyon ve katyon taşınımını yaptığı gibi havada da bu taşıma işlemini yapabilmektedir. Atmosferde bulunan kirleticiler bulut içi taşınım ve bulut altı yıkama ile sucul ortamlara karışmaktadırlar (Bayramoğlu vd., 2015).

2.2.3 Yağlar

2.2.3.1 Yağların Tanımı

Yağ ve gres organik maddelerin karakteristik özelliklerini içeren suya çok az benzer olan maddelerdir; kirleticilerin yağ gres kategorisine dağılımı genellikle organik fazın su fazı ile ekstraksiyonu ile yapılan metotla belirlenir ve hidrokarbonlar, yağ asitleri, sabunlar, lipidler ve mumlar yağ gres sınıfında bulunurlar (Pintor vd., 2016).

Yağ ve gres parametresi yağ ve gres sınıfına girebilen serbest ve emülsiyon halinde bulunabilen çok çeşitli maddeleri içeren yağlar; evsel, petrol türevli veya diğer kaynaklı olabilirler (Besli, 2011).

2.2.3.2 Yağların Kaynakları

Yağların kaynakları

- Endüstriyel kaynaklar,
- Belediyelere ait kaynaklar ve

- Doğal kaynaklar olarak üç kısma ayrılırlar.

Endüstriyel kaynakların en başında petrol endüstrisi gelir. Yağ atıkları, rafineri, depolama, taşıma işlemleri sırasında veya bu tarz ürünlerin kullanıldığı endüstrilerde ortaya çıkarlar. Diğer bir ana kaynak metal endüstrileridir. Metal endüstrisinde yağ atıkları, metal işleme sırasında veya çelik üretiminde açığa çıkarlar (Acar, 2007).

Evsel yağlı atık suların oluşumunda yemek yapımı, çöpler ve temizlik işlemleri büyük rol oynarlar. Örneğin asfalt yıkama suları yağlı atık sulardır. Yağmur suları da binaların ve diğer yapıların yüzeylerini yıkadıkları için birçok hidrokarbon ve yağ içerirler (Acar, 2007).

Özellikle çam ağaçlarının bulunduğu yerlerde yağan yağmurlarla iğne yapraklılarda bulunan yağlar doğal ortamlara karışırlar.

2.2.3.3 Yağların Özellikleri

Su yaşamına, kanalizasyon sistemine ve alıcı ortamlara zararlı olan yağlar, sucul ortamların yüzeyinde bir film tabakası oluştururlar ve bu tabaka ışık ve oksijen transferini kısıtlar. Ayrıca canlılara ve sucul ortamda kullanılan araçlara bulaşarak daha geniş sucul alanların kirlenmesine sebep olurlar.

Yağlı bir ortamda yaşayan balıklar ortamdaki kirlilikten etkilenirler ve solunum yolları tıkanıklığı sorunları ile karşı karşıya kalırlar. Ayrıca yağların dibe çökmesiyle de dipteki canlı hayatı da tehlikeye girer (Acar, 2007).

Bitkisel ve hayvansal yağlar ile bileşenleri;

- Toksik olabilirler veya toksik ürünlere dönüşebilirler.
- Bitkileri ve hayvanları yağ ile sarıp oksijensiz bırakma gibi yıkıcı fiziksel etkilerde bulunabilirler.
- Kötü koku yayabilirler.
- Çevrede çok uzun yıllar kalabilecek ürünlere dönüşebilirler.

- Mevcutta bulunan ve gelecekteki gıda kaynaklarına, hayvan yetiştirme ve yaşam alanlarına zarar verebilirler.
- Arıtma ünitelerinde yüksek maliyetlerde zararlara yol açabilirler.
- Yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında, arıtma tesislerinde büyük yangınlara sebep olabilirler (USEPA, 2016).

Bilimsel çalışmalar ve sahada yapılan deneyler göstermektedir ki hayvansal ve bitkisel yağların sızıntıları vahşi yaşama zarar verebilir, vahşi yaşamı öldürebilir veya etkileri tahmin edilemez ürünler üretebilir. Yağlarla etrafı sarılmış bir yabani canlı hipotermiden, susuzluktan, açlıktan veya diyareden ölebilir. Sucul hayatlar sızan hayvansal ve bitkisel yağlar yüzünden yeterli oksijeni alamaz ve çok ciddi zarar görürler. Sucul ortama sızan hayvansal veya bitkisel yağlar, sucul ortama sızan petrol yağları ile aynı etkiyi verirler (USEPA, 2016).

2.2.3.4 Yağların Tayin Yöntemleri

Yağ ve gresin gravimetrik olarak analiz edildiği USEPA' nın 10056 numaralı metoduna göre dedekte edilebilen minimum miktar yaklaşık 5 mg/mL' dir (USEPA 10056, 2015). USEPA' nın 10056 numaralı metoduna göre; yağ ve gres ve toplam petrol hidrokarbonları (TPH) n-hekzanda çözülebilen maddeler içerir. Bu maddeler, sebze yağları, hayvansal yağlar, vakslar, sabunlar, gresler gibi gerçekte uçucu olmayan hidrokarbonlardır. Yağ ve gres gravimetrik olarak ölçülürken hekzan ile ekstrakte edilir ve ardından hekzan uzaklaştırılır. (Hekzan ile ekstrakte edilebilen madde (HEM)). Kalıntı tartılır ve yağ gres miktarı mg/mL olarak hesaplanır. TPH'ler tayin edilirken örnekten içerikler n-hekzan ile ekstrakte edilerek ayrılır; ardından TPH türü olmayan maddeler silika jel ile muamele edilerek silika jel üzerinde absorblanması sağlanarak uzaklaştırılır; daha sonra da hekzan uzaklaştırılır ve HEM'ler vb kalıntı tartılarak toplam petrol hidrokarbonlarının miktarı hesaplanır (USEPA 10056, 2015).

Çamur, toprak ve sediman örneklerinde, yağ ve gres USEPA' nın 9071 B metoduna göre de tayin edilmektedir. Bu metoda göre HCl ile asitlendirilen örnek magnezyum sülfat veya sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra sokselet aparatı yardımı

ile n-hekzan ile örnekler ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sonucunda hekzan uzaklaştırılıp yağ-gres için tartım alınır (USEPA 9071 B, 1998).

Gelişen teknoloji ile geliştirilen enstrümental yöntemler sayesinde yağların daha hassas analiz yöntemleri oluşturulmuştur. FT-IR spektrofotometre cihazı ile öncesinde C-H bağı içermeyen çözücülerle ekstrakte edilen örneklerde ki yağ miktarını tayin etmek mümkündür. Kullanılan analitik yöntem ve teknikler bölümünde FT-IR spektrofotometresi ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.2.3.5 Yağ Çeşitleri

Yağ kavramı; hayvansal yağları, bitkisel yağları, deniz memelilerinin yağları, tohum, fındık, çekirdek yağları, katı yağları, gresleri, petrol yağları, çamur yağları, sentetik yağları, mineral yağları, atık yağları kapsar. Petrol yağları, gaz yağı, mineral yağı, çamur yağı rafine yağları, petrol kökenli yağları içeren yağlardır. Petrol kökenli olmayan yağlar, hayvanların, bitkilerin ve deniz memelilerinin içerdiği katı yağlar, yağlar ve greslerdir. Hayvansal yağ, petrol kökenli olmayan yağ yani hayvan, balık veya deniz memelilerinin yağlarıdır. Bitkisel yağ, petrol kökenli olmayan, bitkisel kökenli olan, bitki köklerinden, tohumlardan, meyvelerden, fındıklardan, çekirdeklerden gelen yağlardır (EPA, 2005).

Araştırma kapsamında çalışılan yağlar, mangal kaynaklı yağları içerdiğinden çoğunlukla hayvansal yağlar (fat) olup, petrol kökenli olmayan yağlardır.

2.2.4 Yapılan Örneklemelerin Amacı

2.2.4.1 Su Örneklemelerinin Amacı

Genelde antropojenik faaliyetler sonucu suyun fiziksel, kimyasal veya biyolojik özelliklerinde meydana gelen olumsuz değişimler su kirliliği olarak tanımlanır. Su

kirliliğine neden olan temel kirleticiler kaynakları kanalizasyon, tarımsal gübre, ilaçlar, hayvansal atıklar ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklar olarak adlandırılabilirler.

Su kalitesi, sucul türlerin fizyolojik durumlarını, türlerin verimliliğini, bileşimini etkiler. Kirleticiler, akarsu ve göl ekosistemlerinin bozulmasına, su canlılarının ölmesi sonucu biyolojik çeşitliliğin azalmasına ve çeşitli çevresel problemlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Suyun pH değerinin ölçülmesi ile göl suyunun alkali veya asidik olduğu belirlenmektedir. pH değeri sudaki canlı yaşamını önemli derecede etkiler; pH yüksek çıkarsa amonyak ve azot bileşiklerinin zararlı etkilerinin arttığı bilinmektedir. Örneğin pH değeri yüksek ise ortamdaki amonyum iyonu amonyak haline dönüşür ve balıklar için toksik etki yaparlar. Suda bulunan oksijen miktarı suyun sıcaklığına, su yüzeyindeki atmosferik gazın kısmi basıncına, çözünmüş tuz miktarına ve biyolojik olaylara bağlıdır (Taş, 2006).

Çözünmüş oksijen (ÇO), su içerisinde çözünmüş halde bulunan oksijen derişimi anlamındadır ve genellikle mg/L ile ifade edilir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre kıta içi yüzeysel su kaynaklarının I. Sınıf kalitede olması için çözünmüş oksijen miktarının 8 mg/L değerinin üzerinde olması gerekmektedir (SKKY, 2004).

Bulanıklık, askıda bulunan kil, silis, organik maddeler, organizmalar, çökelek halindeki kalsiyum karbonat, alüminyum hidroksit ve demir hidroksit gibi maddelerden dolayı oluşur. Sudaki bulanıklık güneş ışığının geçişini engelleyerek sucul canlıların yaşam koşullarını zorlaştırır.

İletkenlik; sudaki iyon derişimine, türüne ve suyun sıcaklığına bağlıdır. İletkenlik $\mu\text{S}/\text{cm}$ birimiyle ifade edilir. Sıcaklık arttıkça sularda çözünmüş iyonlarda artar ve dolayısı ile iletkenlik artar. Yeraltı sularının iletkenliği geçerken temas ettikleri kayaların özelliklerine, yüzeye çıkana kadar takip ettikleri yolun özelliklerine göre değişirken, yüzey sularının iletkenliği ortalama olarak 50-1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ değerlerindedir.

Endüstriyel atık sular, kullanıldığı sektöre göre özellikleri değişen oldukça güç bozulan organik maddeler ve çeşitli toksik bileşikler içerirken evsel atık sular organik madde, mikroorganizma, azot ve fosfor gibi çeşitli bileşenleri barındırmaktadırlar. Organik madde içeriği yüksek atık sular çözünmüş oksijeni çok tüketeceği için oksijensiz ayrışma meydana gelir. Evsel atık sularda en önemli kaynak deterjanlardır. Deterjanlar yapısında bulunan yüzey aktif maddeler ve fosfat çevre üzerinde çok fazla olumsuz etkiye sahiptir. Evsel ve endüstriyel atık suların yüzeysel sulara deşarjı sonucunda bu sulardaki klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}), nitrat (NO_3^-) ve fosfat (PO_4^{3-}) derişimleri yükselir.

Tarımsal verimi artırmak için kullanılan gübreler, ilaçlar, pestisitler yağmur ve sulama suyu ile taşınarak yeraltı ve yüzey sularına karışabilmektedir. Azot miktarı yüksek olan gübrelerin kullanılması sonucunda nitrat ve nitrit kirliliği meydana gelmektedir. Pestisitler karıştığı sularda balıklara ve diğer canlılara bile bulaşmakta ve toksik etkisi sebebiyle ekolojiye zarar vermektedir.

Suda bulunan iyonlar, kaynağı ister kayaçlardan, ister başka bir dış etkenlerden olsun değişik etkilere maruz kalırlar; bunun sonunda azalabilirler, artabilirler, çökebilirler veya bozunabilirler. Bu davranışlarının sonucunda da suyun iyonik bileşimi zamanla değişebilir.

Çizelge 2.2. Göller, göletler, bataklıklar ve baraj haznelerinin ötrofikasyon kontrolü sınır değerleri (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

İstenen özellikler	Kullanım alanı	
	Doğal koruma alanı ve rekreasyon	Çeşitli kullanımlar için (doğal olarak tuzlu, acı ve sodalı göller dahil)
pH	6,5-8,5	6-10,5
KOİ (mg/L)	3	8
ÇO (mg/L)	7,5	5
AKM (mg/L)	5	15
Toplam koliform sayısı (EMS)/100 mL	1000	1000
Toplam azot (mg/L)	0,1	1
Toplam fosfor (mg/L)	0,005	0,1
Klorofil-a (mg/L)	0,008	0,025

Bütün bitkiler (su bitkileri de dahil) gelişmek için 15-20 kadar besin elementlerine ihtiyaç duyarlar. Bunların başlıcaları C, N, P, K, S ve bazı eser elementlerdir. Su bitkileri ihtiyacı olan bu elementleri sudan veya havadan alırlar. Eğer bu elementlerce su çok zengin ise bitkilerin aşırı büyümesi gözlenebilir. Buna ötrofikasyon yani bitkilerin anormal çoğalması denir.

Ötrofikasyon normal olarak kirlenmiş doğal sularda görülen bir olaydır. Antropojenik aktiviteler sonucunda sulara bol miktarda besin elementi girdisi olmaktadır. Bunun sonucu bitkiler aşırı gelişir ve bu aşırı gelişme zararlı olmaya başlar; çünkü sudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalır. Bu da canlıların ölmesine sebep olur. Bununla da kalmaz etrafa istenmeyen kokular yayılır. Fosforun yıkanarak sularda birikmesi sonunda bazı yosun türleri artar. Buda yüksek respirasyon (solunum) ve oksijen tüketimine yol açarak bitki ve hayvan türlerinin azalmasına neden olur. Göller, göletler, bataklıklar ve baraj haznelerinin ötrofikasyon kontrolü sınır değerleri Çizelge 2.2 ile verilmiştir.

Bu çalışmada; su örneklemeleri ile göletin mevcut su kalitesinin anlaşılması, kirlilik seviyesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2.2.4.2 Sediman Örneklemelerinin Amacı

Sedimanlar kirleticiler için bir bataklık değil aynı zamanda üst katmanındaki su ile çok yakından bağlantılı bir kaynak olarak ta görev yapar ve bu bağlamda kontamine olmuş sedimanların ve kirleticili yüklü sedimanların araştırılması son yılların önemli çalışma konusu olmuştur; kirlenmiş sedimanların riskleri ile ilgili bilgi, bileşiklerin sedimana ve sediman su yüzeyindeki taşınım ölçümleri birincil öncelik kazanmıştır (Belles vd., 2017).

Hareketlerinin düşük olması ve kalıcı özellikleri sebebiyle PAH'lar çevre arşivleri olarak kullanılırlar. Yüksek zamansal çözünürlükleri sebebiyle sediman kolları tarihsel PAH çökmesinin yeniden yapılandırılması için kullanılırlar. Göllerden alınan sediman kolları atmosferik kontaminasyonun yanı sıra toplandığı bölgenin kirlenme geçmişini de gösterir, geçmişinde olan tek bir yangın bile tespit

edilebilir. Bu nedenle son 20 yılda nehirlerden, göllerden alınan sediman korlarındaki PAH dağılımının incelenmesi çalışmaları artmıştır. Tarihsel atmosferik girdiyi tahmin etmek için ve özel kaynağı tespit etmek için sediman korlarında PAH çalışmaları yapılmaktadır (Warner vd., 2016).

Sediman örneklemeleri ile gölün kirlilik dağılım haritaları oluşturulmuş ve sıcak noktalar belirlenmiştir. PAH kirlenmesinin kontrolsüz akışlarla mı, yoksa park atmosferindeki taşınım ile mi (çökelme) olduğu tartışılmıştır.

2.2.4.3 Yüzey Toprak Örneklemelerinin Amacı

Yüzey toprak örneklemelerinin asıl amacı; rüzgar erozyonu, yağmur ve sızıntı sularının yüzey topraklarının üzerinden akarak göle girdi oluşturup oluşturmadığının veya ne kadar kirlletici girdisi yaptığının tespit edilmesidir. Bu amaçla gölün etrafında bulunan farklı noktalardan örnekler alınmıştır. Bu örneklemelerin yeri seçilirken özellikle göle doğru eğimli bölgeler seçilmiştir.

2.2.4.4 Atmosferik Toplam Çökelme Örneklemelerinin Amacı

Hava kirliliği solunum ve astıma bağlı olarak akciğer fonksiyonlarında akut azalma, yaşlılarda zatürre, erken doğum ve yeni doğan ölümleri gibi birçok olumsuz etkiye sahiptir (Akyüz, 2008). Son yirmi yıl boyunca üye ülkelerdeki hava kalitesini artırmak için bir çok Avrupa Direktifi geliştirilmiştir ve buna ek olarak yerel yönetimler ve bölgesel yönetimler hava kirliliğini azaltmak için bir çok yönergeyi kabul etmişlerdir (Salvador vd., 2015). Kentsel bölgelerdeki kötüleşen hava kirliliği hızlanan şehirleşmeden dolayıdır ve insan sağlığına oldukça zararlıdır (Guo vd., 2014).

Atmosferdeki önemli kirlletici gruplarından olan organik kirlleticiler atmosfere karışırlar ve uzun mesafe taşınım ile fiziksel ve kimyasal dönüşüme uğrarlar ardından karasal ve/veya sucul ortamlara kuru veya yağ çökelme ile dönerek zarar verirler (Köprü vd., 2012). Atmosferik çökelme yağ ve kuru çökelme olmak üzere ikiye ayrılır bu ikisinin toplamına ise toplam (bulk) çökelme adı verilir (Bülent vd., 2003). Yağ ve

kuru çökelmedeki kirleticilerin, çevreye ve insan sağlığına etkileri son 20 yıldır çalışmaların artmasına sebep olmuştur (Al-Khashman, 2009).

Çökelme atmosferde bulunan partikülleri ve çözünmemiş gaz kirleticileri temizlemek için en etkili yıkama yöntemidir ve atmosferik kirleticilerin yıkanması yağmurun pH değerini ve kimyasal kompozisyonunu etkiler (Huang vd., 2008). Bulutlar ve yağış, aerosol aktivasyonu ve heterojen çekirdeklenme sayesinde oluşan bulut formlarının ıslak çökmesiyle kirleticilerin uzaklaştırılmasında kritik rol oynarlar. Bu durum mevcut bulutların, bulut içeriğinden gelen (rainout) veya bulut altı yıkamasıyla (washout) yada her ikisiyle gerçekleşir ve asit yağmurları ile olumsuz çevresel etkiler yüzeysel çökelpmenin miktarından ve bileşiminden etkilenirler (Queen vd., 2008). Bulut, yağış olayı ile kirletici konsantrasyonunu etkileyebilir; yağmur damlacıkları bulut içi taşınım veya bulut altı yıkamalarda rol alabilirler (Queen vd., 2008). Yağmurda asitlik ve iyon konsantrasyonları bileşenlerinin hidrolojik sistemi içine fiziksel katkısına ve bulut oluşumu ve bulut altı yıkama sırasında olan kimyasal dönüşümüne bağlıdır (Mouli vd., 2004). Yağmur suyu kimyası bulut dinamikleri ile bir seri bulut içi taşınım ve bulut altı yıkama gibi mikrofiziksel atmosferik reaksiyonların arasında olan karmaşık bir etkileşimdir (Al-Khashman vd., 2009).

PAH'ların atmosferik konsantrasyonlarının ölçümü ve izlenmesi hava kalitesi yönetimi için önemli parametrelerden birisidir (Goriaux vd., 2006). Yağışla gelen yüksek konsantrasyon değerlerindeki PAH'lar denizlere ve karasal alanlara ulaşarak ciddi çevre yıkımına sebep olurlar. Bu yüzden yağışlardaki PAH'ların incelenmesi ekolojiye olan potansiyel ve çevrenin kaderine olan etkileri hakkında bilgi sahibi olmak için önemlidir (Yan vd., 2012). Yağmur suyu atmosferdeki gazlardan başka havadaki toz ve diğer maddeleri de çözmesi sonucu Na^+ , K^+ , Mg^{+2} gibi katyonların yanı sıra Cl^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- gibi anyonları da içerir. Yağmur suları yer altına süzülürken, içerisinden geçtikleri jeolojik formasyonlara bağlı olarak bu yapıları oluşturan kimyasal bileşikler suda çözünbilme derecelerine göre bünyelerine dahil ederek toksik özellikler kazanırlar.

Atmosferik toplam çökelme örneklemeleri ile park atmosferinden gölete olan kirletici akıları hesaplanmıştır.

2.3 Kullanılan Analitik Yöntem ve Teknikler

2.3.1 Kromatografi

Kromatografi 20. yüzyılın başlarında 1906 yılında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından bulunmuştur. Tswett, çözeltileri ince boyutta kalsiyum karbonat içeren bir kolondan geçirerek klorofil ve ksantogil gibi bitki pigmentlerini ayırmak için kromatografi tekniğini kullanmıştır (Çam ve Hişil, 2008).

Kromatografi; bir karışımdaki bileşikleri birbirinden ayırmak ve maddeleri saflaştırmak için kullanılan bir analitik yöntemdir. Kromatografide temel prensip, bir karışımdaki çeşitli maddelerin hareketli bir faz yardımı ile sabit bir faz üzerinden yürütülmeleri ve sabit fazla etkileşimleri doğrultusunda farklı hızlarda hareket ederek ayrılmalarıdır. Bu ayrılma sonucunda sabit fazdan çıkan bileşenlerin derişimleri uygun bir biçimde ölçülür ve zaman veya hareketli fazın kullanılan hacmine karşı y-ekseninde işaretlenerek kromatogram adı verilen grafikler elde edilir. Kromatogramdaki pikin yeri kullanılarak kalitatif, pik alanı veya yüksekliği kullanılarak ta kantitatif analiz yapılabilir.

Farklı bileşiklerin kromatografik sistemde farklı hızlarda ilerlemeleri polarite, çözünürlük, uçuculuk, moleköl büyüklüğü gibi özelliklere bağlıdır.

Bu çalışmada anyon ve katyonların tayini için iyon kromatografisi, PAH' ların tayini için de yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılmıştır.

2.3.1.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, HPLC, sıvı kromatografi yönteminin özel bir uygulamasıdır. Sabit faz olarak kullanılan malzemenin parçacık boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit fazın yüzey alanı büyür ve böylece kolon etkinliği arttırılmış olur. Yüksek basınç uygulanarak sabit faz

üzerinden hareketli faz yardımı ile geçirilen örnekler kolona tutunmalarına göre ayrılıp dedekte edilirler. HPLC ile kalitatif ve kantitatif analiz yapmak mümkündür.

2.3.1.1.1 HPLC Cihazının Avantajları

HPLC analitik ayırma teknikleri amacı ile en yaygın kullanılan cihazdır. Kimya, biyokimya, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp, gıda, tarım gibi bir çok kullanım alanı mevcuttur. Çevre sıcaklığında termal olarak kararsız bileşikler ve yüksek polarlıktaki bileşikler herhangi bir türevlendirme olmaksızın ayrılabilir ve analiz edebilir. Yaygın kullanıma sebepleri duyarlılığı, kantitatif tayinlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen bileşiklerin ayrılmasına uygunluğudur.

HPLC'nin diğer sıvı kromatografi türlerine göre üstünlükleri;

- HPLC kolonu rejenerasyon olmaksızın pek çok kez kullanılabilir.
- Kolonlarında gerçekleşen ayırma eski yöntemlere göre çok çeşitlidir.
- Kullanıcının becerisine bağımlılığı düşüktür.
- Tekrarlanabilirliği yüksektir.
- Nicel analiz yapmak mümkündür.
- Analiz süresi kısadır.
- Duyarlılık yüksektir (Kullanılan detektöre bağlı olarak).

2.3.1.1.2 HPLC Cihazının Bölümleri

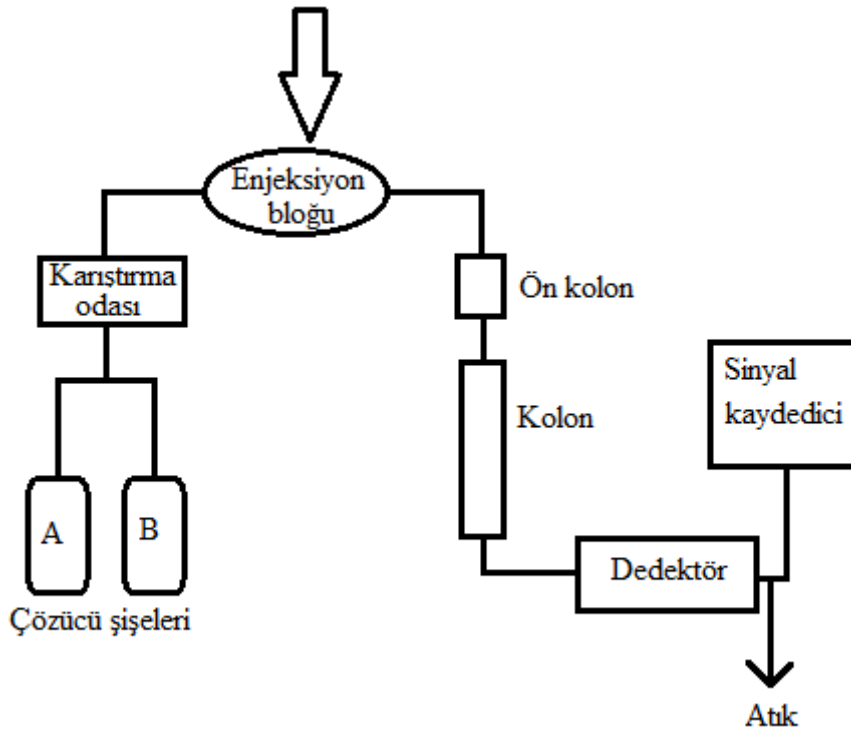
HPLC temel olarak 3 bölümden oluşur.

1. Mobil faz (hareketli faz) dağıtma bölümü
2. Ayırma kolonu
3. Dedektör ve kaydedici sistem

Mobil faz dağıtma bölümü: HPLC cihazında en az bir tane cam veya paslanmaz çelikten yapılmış mobil faz haznesi bulunur. Mobil faz içindeki çözünmüş gazları uzaklaştırmak için değişik sistemler kullanır. Ayrıcı mobil faz içerisinde olan toz ve parçacıkları süzmek için genellikle 0,22 µm nükleopor gözenekli filtre kullanılan filtrasyon sistemleri de kullanılır.

Hareketli faz sadece bir çözücü kullanılarak yapılıyorsa isokratik akış, iki veya daha fazla çözücünün dereceli olarak akış programı oluşturulduğunda basamaklı (gradient) akış adını alır.

HPLC’ de yüksek basınç kolon girişine pompa yardımı ile uygulanan basınç ile sağlanır. Pompanın performansı, sonuçların tekrarlanabilirliğini, gözlenebilme sınırını ve çözünürlüğü etkiler. Pompaların çözücü oranlarını da değiştirebilecek şekilde programlanabilmesi önemlidir ve etkin bir ayırma sağlar.



Şekil 2.9. Çalışma da kullandığımız HPLC’ nin diyagramı (Agilent Technologies, 1999).

Ayırma kolonu: HPLC kolonları yüksek basınca dayanması için paslanmaz çelikten yapılırlar. İç çapları düzgündür ve uzunlukları değişkendir.

İyi bir kolonun;

- Dolgu maddesi kararlı olmalı,
- Hareketli faza ve örnek çözeltisine karşı kararlı olmalı,
- Düzgün dağılmış geniş yüzey alanına sahip olmalı,
- Yüksek basınçtan ve yüksek akış hızlarından etkilenmemelidir.

Kolon verimini;

- Kolon dolgu maddesi,
- Ortalama parçacık çapı,
- Kolonu doldurmak için kullanılan teknikler,
- Kolonun iç çapı ve
- Kolonun iç yüzeyinin geometrisi etkiler.

Dedektör: Örnek, hareketli faz ile birlikte kolon boyunca sürüklenerek detektöre taşınır. Analizin amacına göre UV absorpsiyon, kırılma indisi, floresans veya elektrokimyasal dedektörler kullanılır.

İdeal bir dedektör;

- Düşük gürültü seviyesine sahip olmalı, böylelikle bileşiklerin düşük miktarları tespit edilebilmelidir (daha düşük metot tayin limiti sağlar).
- Hızlı ayrılan pikleri kaydetmek için hızlı cevap zamanına sahip olmalıdır.
- Hareketli (mobil) fazın akış hızı, sıcaklık ve faz bileşimindeki derişimlere karşı olabildiğince duyarsız olmalıdır.
- Bütün çözünenlere cevap vermelidir.

UV absorpsiyon dedektörü, kolondan ayrılarak detektöre ulaşan bileşiklerin mor ötesi bölgede yaptığı absorbansın ölçümüne dayanır. Tek dalga boyunda çalışan dedektörler kullanabildiği gibi bir monokromatör ile çeşitli dalga boylarını seçerek

alışan dedektörler de vardır. Tek dalga boyunda çalışan dedektörlerde ışık kaynağı olarak 254 nm’de ışıma yapan Hg lambası kullanılırken, çeşitli dalga boylarını ölçebilen dedektörde döteryum lambası kullanılır.

UV dedektörün karakteristikleri;

- Örneklerin UV – görünür bölgede absorbsiyon yapması gerekir.
- Band genişletme etkisi küçük olmalıdır.
- Güvenilirdir ve operasyonu kolaydır.
- Örnek çözeltiyi bozmaz.
- Hareketli faz akış hızından ve sıcaklıktan etkilenmez.

2.3.1.2 İyon Kromatografisi

İyon-değıştirme kromatografı (IC) oğu zaman iyon kromatografisi olarak kısaltılır. İyon değıştirici reçinelerin kullanımına dayanan iyonların ayrılması ve tayini için modern ve etkili bir yöntemdir.

2.3.1.2.1 İyon Kromatografisi Yönteminin Üstünlükleri

İyon kromatografisinin diğerkromatografik yöntemlere göre çeşitli üstünlükleri vardır. Bunlar:

- Birçok inorganik iyon için tayin sınırının yaklaşık 1-5 µg/L (ppb) arasında olması iyon kromatografisi yönteminin yüksek duyarlılıkla analizin gerçekleştirilebildiğini göstermektedir.
- Rutin analizler için kesinlik yaklaşık %3, bir iç standart kullanımı ve analizin dikkatli yapılmasıyla bağıl standart sapma %1’den daha düşük elde edilebilmektedir.
- Bir numunedeki birbirinden farklı iyonlar tek basamakta kolayca belirlenebilmektedir.

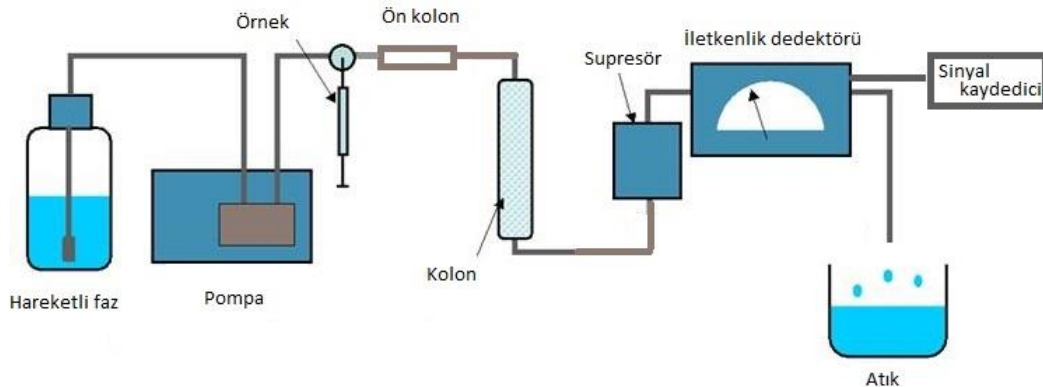
- Diğer analitik yöntemlerde analiz sonuçlarında karışıklığa neden olan matriks etkisine iyon kromatografisinde rastlanmamaktadır.

2.3.1.2.2 İyon Kromatografisinin Kullanım Alanları

Endüstriyel atıkların, içme suyu ve atıksulardaki kirliliklerin, hava kirliliğine neden olan faktörlerin belirlenmesinde, adli tıpta, toksikolojide, endüstriyel proseslerde ara ürünlerin kontrollerinin yapılmasında, gıda ve içecek analizlerinde, karışımlardaki bileşenlerin saflaştırılmasında, çeşitli numunelerdeki inorganik anyonların ve katyonların, aminlerin, aminoasitlerin ve karbonhidratların belirlenmesinde iyon kromatografisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.1.2.3 İyon Kromatografisinin Çalışma Prensibi

İyon ve polar moleküllerin elektrik yüklerine dayanarak ayrımını sağlar. Sabit faz, kovalent bağlı pozitif veya negatif fonksiyonel grupları taşıyan jel veya rezinden oluşur. Katyon değiştirici resin, negatif yüklü grupları, anyon değiştirici resin pozitif yüklü grupları taşır. Hareketli faz ise resinin tersi yük taşıyan tamponlanmış sulu çözeltilerdir. Proteinleri, üzerlerinde taşıdıkları net yüke göre ayırır.



Şekil 2.10. İyon kromatografisi cihazının diyagramı (Pacmanfull, 2017)

Modern iyon kromatografisi yöntemiyle, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Br^- ve F^- gibi anyonlar veya Na^+ , NH_4^+ , K^+ ve Ca^{+2} gibi katyonların tayini için cihaza iletkenlik dedektörü bağlanmıştır. İlerleyen zamanlarda hareketli fazdan gelebilecek iletkenlik sinyallerini azaltmak ve analitin sinyalini artırmak için suppressor kolon sistemi geliştirilmiştir.

Elektrik iletkenlik dedektörü: Elektriksel iletkenlik dedektörü (İyon-değiştirici kromatografide de kullanılır) hareketli fazın iletkenliğini ölçer. Ortamın kendi iletkenliğinden ileri gelebilecek iletkenlikler uygun elektronik düzenlemelerle giderilmelidir. Hareketli fazda tampon olması halinde dedektörde bir taban sinyali meydana gelir; bu durumda ölçme başarısız olur. Elektrikli kondüktivite dedektörü çözelti ve solventteki tüm iyonları algılar.

Elektriksel kondüktivite dedektörün algılayıcısı, diğer tüm dedektör algılayıcılar arasında en basit olanıdır. Sistemde, içinde iki elektrot bulunan uygun bir akış hücresi vardır; elektrotlar, bir Wheatstone köprüsünün bir koluna impedans komponenti olacak şekilde yerleştirilirler. İyonlar algılayıcı içinde hareket ettiklerinde elektrotlar arasındaki impedans değişeceğinden, köprüden buna eşdeğer miktarda bir dengeleme sinyali meydana gelir. Ancak bu sinyal hücredeki iyon konsantrasyonuyla doğrusal olarak değişen bir sinyal değildir; bu nedenle elektronik devre tarafından modifiye edilerek doğrusal sinyal şekline dönüştürülür ve kaydedilir.

2.3.2 Spektroskopi

Spektroskopik incelemelerde, örneğe ışın gönderilir ve örneğe gelen ışın sayesinde maddenin verdiği tepki gözlemlenir. Gönderilen ışın ya da tanecik araştırmanın türüne göre proton, nötron, elektron, atom veya herhangi bir molekül olabilir. Spektroskopik incelemelerde, maddeler üzerine radyo dalgaları, mikrodalga ve X ışınları gibi ışıınımlar da gönderilebilmektedir. Bu durum, spektroskopinin inceleme alanının ne denli geniş bir alan olduğunun göstergesidir (Gül, 2017).

Bu çalışmada, yağların tayini için aşağıda detaylı olarak açıklanan Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FT-IR) spektrometri sistemi kullanılmıştır.

2.3.2.1 Fourier Dönüümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometre

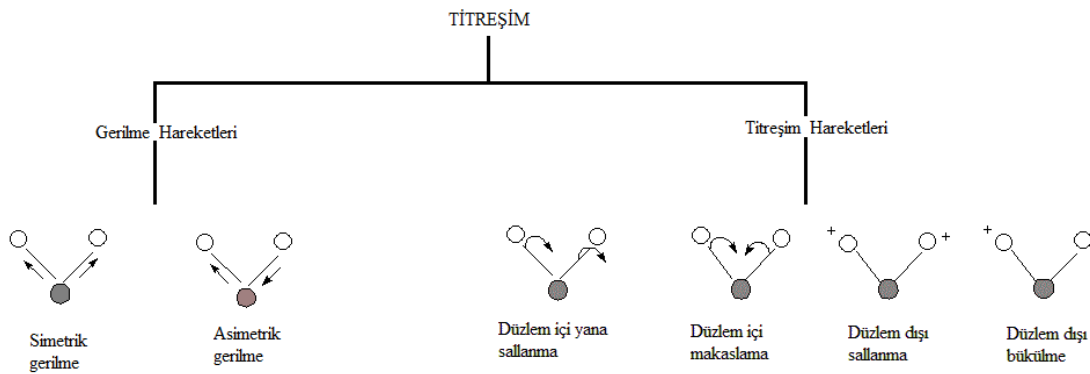
Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır.

Kızılötesi spektroskopisi basit ve güvenilir bir ölçüm tekniğı olduğundan hem araştırmada hem de sanayide sıklıkla kullanılmaktadır. IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğın yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğın alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair nitel bilgiler elde edilebilmektedir.

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğının periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler, gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. Moleküllerde titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişleri gerçekleştirecek fotonlar, elektromanyetik ışımının kızıl ötesi bölgesinde yer alırlar.

Titreşim hareketleri ikiye ayrılır.

1. Gerilme hareketleri: Bağ uzunluğu değişir.
2. Eğilme hareketleri: Bağ açısı değişir.

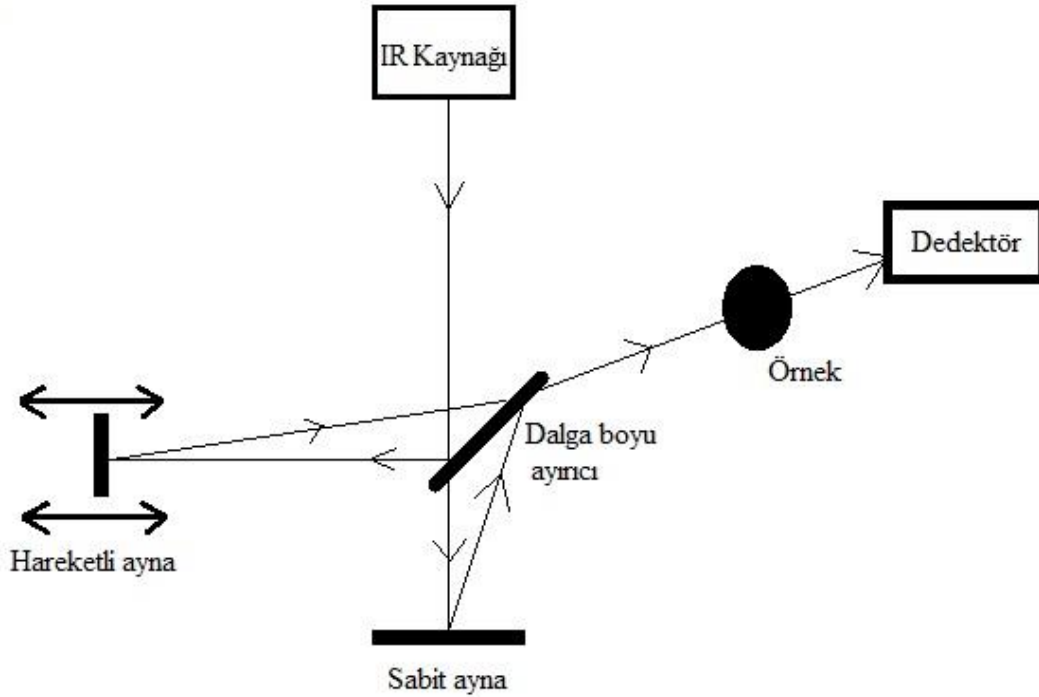


Şekil 2.11. Titreşim hareketleri (Kimyaevi, 2016).

2.3.2.1.1 FT-IR Cihazının Çalışma Prensibi

Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilmektedir.

Işık kaynağından dalgaboyu ayırıcıya gönderilen ışın sabit ve hareketli aynaya ulaşır. Işınlarda burada yansiyarak dalgaboyu ayırıcıya tekrar ulaşır. Işın buradan örneğe gönderilir. Işın örnek ile etkileştikten sonra dedektöre ulaşır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür.



Şekil 2.12. IR Spektroskopi cihazının diyagramı (McCluskey, 2000).

2.3.2.1.1 FT-IR Cihazı ile Yapının Aydınlatılması

IR spektroskopisi yöntemiyle, bir maddenin yapısının incelenmesi için, incelenecek madde saflaştırıldıktan sonra spektrumu kaydedilir. Spektrumdaki piklerin dalga sayısı değerleri belirlenir ve bu dalga sayısı değerleri korelasyon tabloları ile karşılaştırılarak o molekülde hangi kimyasal bağların bulunduğu belirlenir. Spektrumdan elde edilen bilgiler o molekülün element analizi, fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi bilgilerle birleştirilerek molekülün yapısı belirlenir. En son olarak da elde edilen spektrum bilinen bileşiklerin aynı koşullarda çekilmiş, bilinen madde spektrumlarıyla karşılaştırılır ve maddenin hangi madde olduğuna karar verilir.

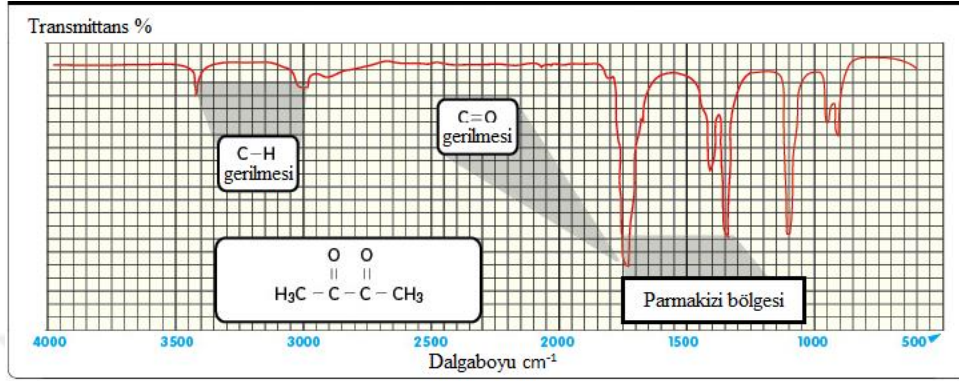
4000 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} (Belirgin Fonksiyonel Grup Bölgesi): IR spektrumlarında 4000 cm^{-1} – 1300 cm^{-1} arasında izlenen pikler molekülde bulunan çeşitli fonksiyonel gruplara ait piklerdir. Spektrumun bu bölgesinin değerlendirilmesiyle o molekülde hangi fonksiyonel grupların olup olmadığı anlaşılabilir. Bu nedenle bu bölgeye belirgin fonksiyonel grup bölgesi denir.

Fonksiyonel grup	Dalgaboyu	Fonksiyonel grup	Dalgaboyu
$\text{C}-\text{O}-\text{H}$	3000-3500 cm^{-1}	$-\text{C}\equiv\text{N}-$	2200-2400 cm^{-1}
$\text{R}-\text{N}-\text{H}$	3000-3500	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2200-2400
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	3000-3300	$\text{C}=\text{O}$	1680-1840
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3000-3300	$\text{C}=\text{C}$	1550-1680
$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ R	2850-3000		1550-1680
		$-\text{C}-\text{O}-$	1080-1210

Şekil 2.13. Bazı fonksiyonel grupların kızılötesi bölgede yaptığı absorpsiyonlar (Sparknotes, 2017)

1300 cm^{-1} – 400 cm^{-1} (Parmak izi bölgesi): 1300 cm^{-1} – 400 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise molekülün yapısından çok etkilenir. Bu bölgede gözlenen piklerin tümü, incelenen moleküle özgüdür. Yani spektrumun bu bölgesi incelenen molekülün

parmak izi gibidir. Bu nedenle spektrumun bu bölgesine parmak izi bölgesi denir ve bu bölgede gözlenen piklerin her birinin hangi titreşime ait olduğu kolaylıkla belirlenemeyebilir.



Şekil 2.14. Bütan-2,3-dion'a ait örnek FT-IR spektrumu (Sparknotes, 2017).

3. LİTERATÜR TARAMASI

3.1 Türkiye’de Yapılan Benzer Çalışmalar

Tunceli’de bulunan Uzunçayır Baraj Göl’ünde yapılan çalışmada gölün fiziksel ve kimyasal bazı parametreleri ölçülmüştür. Ölçülen parametreler (minimum, ortalama ve maksimum) su sıcaklığı (1,1-12,8- 29,4 °C), pH (7,7-8,1-8,6), çözünmüş oksijen (5,5-9,7-14,7 mg/L), BOİ₅ (1-1,5-2 mg/L), asidite (101-154,3-285 mg/L), toplam sertlik (12,5-26,4-67,6 mg/L), toplam alkanite (66-132,1-198 mg/l), iletkenlik (148-276,9-381 µS/cm), askıda katı madde (0,03-1,04-3,03 mg/L) olarak bulunmuştur (Boztuğ vd., 2012).

Doğu Anadolu Fay Kuşağı üzerinde bulunan tektonik bir göl olan Hazar Gölü’nde 1994 yılında yapılmış bir çalışma da dokuz farklı noktadan beş ay boyunca örnekler toplanmış ve gölün su kalitesi incelenmiştir. Göl sınıf olarak I ve III. Sınıf kalitede olmasına rağmen ölçülen fosfat değerleri 0,15-2,21 ppm çıkmıştır. Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre ötrofikasyon kontrolü sınır değerlerinin üzerinde olup su kalitesi IV olarak bulunmuştur (Ünlü vd., 2008).

Büyük Menderes Nehri’nin su kalitesini belirlemek amacı ile yapılan çalışmada, DSI (Devlet Su İşleri)’nin 21. Bölge Müdürlüğü tarafından 66 noktadan 1992 yılından beri alınan veriler kullanılmıştır. Sülfat ortalama değeri 486,9 mg/L, kalsiyum ve magnezyum maksimum değerleri sırasıyla 174,4 mg/L ve 116,7 mg/L olarak bulunmuştur (Küçük, 2007).

Demircioğlu’nun 2011 yılında Marmara Denizi’nde yaptığı çalışma da 2 yıl boyunca 10 farklı noktadan tortu örneği alınmış ve GC-MS yöntemi ile PAH tayinleri yapılmıştır. Toplam PAH’ların en yüksek konsantrasyonları Haliç ve Tuzla (1694-2154 ppm), İzmit’te (825-1081 ppm) gözlemlenmiştir (Demircioğlu, 2011).

Şubat 2013 – Ağustos 2014 tarihleri arasında İstanbul’da kentsel ve kırsal özelliklerdeki 35 farklı bölgeden dört mevsimi kapsayacak şekilde toplanan toprak örneklerindeki PAH ve OCP kirleticilerinin, İstanbul topraklarında mekânsal

dağılımlarını ve hava-toprak arası geçişlerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen çalışmada analizler GC-MS ile yapılmıştır ve 16 PAH bileşiğinin ortalama konsantrasyonu 21,76 ng/g KA olarak bulunmuştur (Kıstaubayeva A., 2015).

Kocaeli Gebze’de Mart 2006 – Mart 2007 tarihleri arasında yapılan bir çalışmada toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır ve bu örneklerde GC-MS/MS yöntemi ile PAH tayini yapılmıştır. Mevsimler olarak PAH bileşiklerinin de değişim gözlenmemiştir. Tüm PAH bileşiklerinin toplam ortalama değerleri yaş çökeltme örneklerinde 10,06 µg/m².gün bulunurken 0,42 kuru çökeltme µg/m².gün olarak bulunmuştur. Yapılan faktör analizi çalışmaları işi çökelmelerdeki PAH kaynakları kömür, doğalgaz ve trafik olarak belirlenmiştir (Binici, 2008).

2005 yılında Denizli’de Menderes nehrinin farklı noktalarından alınan su örneklerinde HPLC ile PAH tayini yapılmış ve sonuçların insan sağlığını etkilemeyecek değerlerde olduğu raporlanmıştır (Ardağ vd., 2005).

Samsun ve çevre illerinde içme sularında yapılan bir çalışma kapsamında içme suyu kaynağı olan ırmaktan su numuneleri alınmış ve HPLC/FLD ile bazı PAH’ lar tayin edilmiştir. Toplam PAH derişimi Samsun ili için 2,73 ± 1,51 ng/L, Ordu, Giresun, Çorum, Amasya, Kastamonu ve Sinop illeri için sırası ile 5,85 ± 3,82 ng/L; 3,79 ± 1,27 ng/L; 1,08 ± 0,62 ng/L; 2,42 ± 1,04 ng/L; 1,92 ± 0,35ng/L; 4,07 ± 2,33 ng/L olarak bulunmuştur (Bağçevan, 2011).

Güner (2009)’in yılında yaptığı çalışmada İstanbul’da bulunan bir botanik bahçesinden 2007 Aralık ve 2008 yılı Kasım ayları arasında toplanan toprak örneklerinde PAH tayini yapılmıştır. 2-3 halkalı PAH’ların toplam konsantrasyonu 55,32±69.32 µg/kg KA, 4-6 halkalıların toplam konsantrasyonları 76.03±72.90 µg/kg KA ve 7 halkalı PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonları da 49.0±48.29 µg/kg KA olarak bulunmuştur.

1992-1993 yılları arasında Akdeniz’ e kıyısı olan Antalya’nın kırsal bölgesinde günlük yüksek hacimli örnekleyici ile örnek toplayan Doğan vd., (2010), 1995-1997 yılları arasında da Karadeniz’e kıyısı olan Amasra’nın kırsal bölgesinde aynı örnekleme yapılmıştır ve bu örneklerde iyon kromatografisi yöntemiyle sülfat ve

nitrat iyonları ölçülmüştür. Akdeniz istasyonunda sülfatın aritmetik ortalaması 5540 ng/m³ çıkarken Karadeniz istasyonunda 4860 ng/m³ olarak bulunmuştur. Akdeniz istasyonunda nitratın aritmetik ortalaması 1180 ng/m³ çıkarken Karadeniz istasyonunda 920 ng/m³ olarak bulunmuştur (Doğan vd., 2010).

İstanbul'un dört farklı bölgesinde (Topkapı, Bağcılar, Maltepe ve Göztepe) yaş çökeltme örnekleri toplanan çalışma, Ocak 2001-Mayıs 2001 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Ocak 2001- Aralık 2001 döneminde sadece bir istasyonda (Göztepe) yaş çökeltme ile toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır. Çalışma boyunca toplamda 54 yaş, 21 tane toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır. Örnekleme yapılan tüm bölgeler için pH ortalama değeri 5,26 bulunurken, yağışlarda tespit edilen Ca²⁺ ve SO₄⁻² konsantrasyonlarının da yüksek olduğu bulunmuştur. Ölçülen anyonların ortalama konsantrasyonları SO₄⁻² 2 7,48 mg/L, Cl⁻ 2,59 mg/L, NO₃⁻ 1,36 mg/L olarak, katyonların ortalama konsantrasyonları Ca⁺² 3,48 mg/L, Na⁺ 1,45 mg/L, K⁺ 0,76 mg/L, NH₄⁺ 0,6 mg/L, Mg²⁺ 0,35 mg/L olarak bulunmuştur. (Akkoyunlu ve Tayanc, 2003).

3.2 Dünya’da Yapılan Benzer Çalışmalar

Yan ve arkadaşlarının 2012 yılında Shanghai’ da yaptıkları çalışmalara göre Nisan-Eylül ayları arasında 2009 yılında toplanan 163 yaş çökeltme örneği SPME (katı faz mikro enjeksiyon) yöntemi ile analize hazırlanmış, GC-MS ile dedekte edilmiş ve yağmur başına düşen toplam PAH miktarı 74-980 ng/L olarak hesaplanmıştır.

Skrdlíková ve arkadaşlarının 2011 yılında Çek Cumhuriyeti’nde bulunan Brno şehrinde, yarı kırsal bölgede, 2006-2008 yılları arasında 18 ay boyunca yaptıkları yaş çökeltme örneklemede yağmurdaki PAH konsantrasyonları 2,8 – 571 ng/L arasında çıkmıştır.

Fransa’nın Strasbourg (kentsel) ve Erstein (kırsal) şehirlerinde Delhomme ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmalarda 2002 ve 2003 yıllarının belirli ayların da yaş çökeltme örnekleri toplanmıştır ve PAH tayinleri yapılmıştır. Yağmur örnekleri SPE ile analize hazırlanıp HPLC-FLD ile dedekte edilmiştir. Strasbourg’ ta

sonuçlar 3,0-1596,45 ng/L arasında çıkarken Erstein’da sonuçlar 0,15-79,60 ng/L arasında çıkmıştır.

Jie Jiang ve arkadaşlarının 2009 yılında Tayvan’ın kuzeybatı kıyısında yaptığı çalışmada 57 adet yüzey sediman örnekleri toplanmıştır ve 28 PAH bileşiği ölçülmüştür. Toplam PAH’ların konsantrasyonları 15-907 ng/g KA çıkan sediman örneklerinin PAH kirletici kaynakları da petrol kaynaklı, taşıt emisyonları ve kömürün yakılması olarak belirlenmiştir.

Tao ve arkadaşlarının 2004 yılında Çin’in Tianjin bölgesinde bulunan iki farklı noktada yaptıkları çalışmada toprak örnekleri toplanmıştır. Topraklar bir yığın topraklar halinde ve bir de bitki köklerine sarılı bulunan topraklar olmak üzere iki çeşit toplanmıştır ve bu örneklerde 16 PAH bileşiklerini tayin edilmiştir. Bölgelerde yığın topraklarda tespit edilen PAH konsantrasyonu 1,08 µg/g ve 6,25 µg/g bulunurken bitki köklerine sarılı topraklar da 2,25 µg/g ve 7,82 µg/g olarak bulunmuştur.

Norveç’in merkezinde ve güneyinde yüzey topraklarında PAH seviyelerine bakılmış ve 4-5 halkalı PAH bileşiklerinin konsantrasyon seviyeleri merkezde düşük çıkarken güney toprak örneklerinde yaklaşık 10 kat yüksek çıkmıştır. Nedeni ise hava kalitesi verileri ile karşılaştırıldığında güneydeki uzun menzilli atmosferik taşınım olarak açıklanmıştır (Aamot vd., 1996).

Trapido’nun 1996 yılında Estonya’nın farklı antropojenik kirlilik içeren alanlarında (Tallinn, PaÈrnu, Kohtla-JaÈrve) 147 yüzey toprak örneğinde PAH tayinleri yapılmıştır. Toprakların hepsinde PAH konsantrasyon seviyeleri 11,2-153000 mg/kg KA arasında bulunmuştur. Tallinn, PaÈrnu ve Kohtla-JaÈrve bölgelerinde PAH konsantrasyonları sırasıyla 2240, 7665 ve 12390 mg/kg KA olarak bulunmuştur.

Slovakya Ziar bölgesi yakınlarındaki bir alüminyum fabrikasının emisyonlarından etkilenen farklı yüksekliklerde bulunan (1320 m, 1780 m, 2180m) üç orman toprağı kor ve yüzey toprağı olarak 20 PAH bileşiğini analiz etmek için toplanmıştır. Düşük moleköl ağırlıklı PAH bileşiklerinin (Np, Anp, Ane, Flr, Phe, An) konsantrasyonları en alçakta bulunan örnekleme noktasında kor örneğinde 366 µg/kg, yüzey toprak örneğinde 726 µg/kg, 2. örnekleme noktasındaki kor örneğinde 677

$\mu\text{g/kg}$, yüzey toprak örneğinde $699 \mu\text{g/kg}$ ve en yüksekte bulunan örnekleme noktasındaki kor örneklerinde $2261 \mu\text{g/kg}$, yüzey toprak örneklerinde $1467 \mu\text{g/kg}$ olarak bulunmuştur (Wilcke vd., 1996).

Budzinski ve Arkadaşlarının yaptığı çalışmada Gironde'den Şubat-Ekim 1993'te yüzey sediman örnekleri toplanmıştır ve GC-MS ile PAH tayini yapılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonları $1000-2000 \text{ ng/g}$ KA olarak tespit edilmiştir. Yapılan kaynak tespiti sonucunda kontaminasyonun pirolitik kaynaklı olduğunu ancak dominant çıkan perilen konsantrasyonu ile organik maddelerden gelen biyolojik kaynaklı PAH oluşumları olduğu tespit edilmiştir (1997).

Polonya'da Belediyeye ait katı atık depolama alanı yakınındaki bir bölgeden toprak örnekleme yapılmıştır. Bu bölgeden toplam 12 yüzey toprak numunesi toplanmış ve bu numunelerde 16 PAH konsantrasyonu araştırılmıştır. ΣPAH 'ların konsantrasyonu 892 ila $3514 \mu\text{g/kg}$ arasında değişirken ortalama değerleri $1974 \mu\text{g/kg}$ olarak bulunmuştur. Analiz sonuçlarına göre depolama alanındaki yüzey topraklarındaki PAH'ların pirojenik kaynaklardan olduğu belirlenmiştir (Melnik vd., 2015)

İngiltere' nin kuzeydoğusunda yapılan çalışmada yarı kentsel toprak kor örnekleri alınmıştır ve örneklerde toplam PAH ve PCB (poliklorlubifeniller) konsantrasyonları gaz kromatografisi elektron yakalama detektörü ile ölçülmüştür.

Hijosa-Valsero ve arkadaşlarının (2016) İspanya'da yaptığı çalışmada 53 farklı sığ göllerden alınan su ve sediman örneklerinde PAH, pestisit analizleri yapılmıştır. Göl sularında çıkan bazı sonuçların ortalamaları pH, $8,4 \pm 0,9$, iletkenlik, $296 \pm 331 (\mu\text{S/cm})$, amonyum $47 \pm 215 (\mu\text{g/L})$, nitrat $80 \pm 142 (\mu\text{g/L})$, $\Sigma(\text{PAH})$ $0,79 \pm 0,59 (\mu\text{g/L})$ ve sedimanda $\Sigma(\text{PAH})$ $129 \pm 616 (\mu\text{g/L})$ şeklinde bulunmuştur.

Çin'de bulunan Yangtze Nehri'nde yapılan çalışmada 77 noktadan yüzey sediman örnekleri toplanmıştır ve PAH konsantrasyon seviyeleri $27,2-621,6 \text{ ng/g}$ (kuru ağırlık) olarak belirlenmiştir (Wang vd., 2016).

Huang ve arkadaşlarının (2014) yaptığı ölçümlerde Michigan Gölü'nün (ABD) kıyından uzak kesimlerinden olmak üzere 24 bölgeden yüzey sediman örnekleri toplanmıştır. Ölçtükleri 14 PAH bileşiklerinin toplam miktarı 213-1291 ng/g KA aralığında değişmiş ve bu sonuçlar 20-30 yıl öncesinde raporlanan sonuçlardan 2-10 kat daha az olarak bulunmuştur.

Organik kontaminasyonların göl sediman kalitesine etkilerinin araştırılması için yapılan bir çalışmada Çin'de bulunan 52 gölden sediman örnekleri toplanmıştır ve bu örneklerde yarı uçucu organik bileşiklerin konsantrasyonlarına bakılmıştır. Sonuçlara göre örneklerde çıkan PAH konsantrasyonları 17-6633 ng/g olarak bulunmuştur (Li vd., 2017).

Eylül 2015' te Yangzonghai Gölü' nde (Çin) yapılan çalışmalarda gölden sediman kor örnekleri toplanmış ve HPLC/DAD/FLD ile PAH' lar tayin edilmiştir. Sonuçlara göre PAH konsantrasyon sevipleri 1950-1980 yıllarına kadar artış göstermiş o tarihten günümüze doğru düşüş eğilimine geçmişlerdir (Yuan vd., 2017).

Tibet Platosunda bulunan göllerden 5 tanesinden sediman kor örnekleri alınmıştır ve örneklerde PAH tayini yapılmıştır. Çalışmalara göre 1950'lerden önceki yıllarda pek fazla PAH olmamakla birlikte bu trend 1980'lere doğru hafif artış, 1990'lara doğru hızlı artış şeklinde gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan benzer çalışmalara göre yıllara göre konsantrasyon farklılığı ölçüm yapılan bölgedeki sanayileşme ve gelişme süreçlerinin farklılığına bağlanmıştır (Yang vd., 2016).

Kuzey Çin'de yapılan bir çalışmada toplamda 46 adet PAH bileşiği deniz suyunda, yüzey sediman örneklerinde ve istiridyede ölçülmüştür. Sonuçlar sırasıyla kışın 136–621 ng/L (KA), 172–4700 ng/g (KA), 60.0– 129 ng/g (YA) ve yazın 65.0– 1130 ng/L (KA), 71.1–1090 ng/g (KA), 72.8–216 ng/g (YA) olarak bulunmuştur (Hong vd., 2016).

Huaihe Nehri'nde yapılan bir çalışmada (2016), 3 farklı zamanda, 16 farklı noktadan yüzey suyu örnekleri toplanmıştır ve PAH tayini yapılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonu 79,94 – 421,07 ng/L arasında ortalamaları 140,37 ng/L şeklinde bulunmuştur (Liu vd., 2016).

Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan bir çalışmada 3 sene boyunca atmosferik toplam çökelme örneklerinde GC-MS yöntemi ile PAH tayini yapılmıştır. Kentsel bölgede çıkan sonuçlar(2261 mg/m² yıl) kıyı kesimlerine ve yarı kırsal alanların sonuçlarına (73,6 mg/m² yıl) göre oldukça yüksek tespit edilmiştir. Sonbahar ve kış aylarında tespit edilen PAH miktarları yaz ve ilkbahar aylarında tespit edilen miktarların birkaç kat fazlasıdır (Schifman ve Boving, 2015).

Ocak 2007 – Aralık 2011 tarihleri arasında İspanya'nın Malaga bölgesinde yapılan aylık çalışmada toplam çökelme örnekleri toplanmıştır. Örneklerin ortalama pH değeri 6,4, majör anyonlar klorür ve sülfat, majör katyon sodyum ve kalsiyum olarak bulunmuştur (Dueñas vd., 2012).

Çin'in kuzeydoğusunda bulunan Pearl Nehri civarında yapılan çalışmada 2 yıl boyunca yağmur örnekleri toplanmıştır. Toplanan yağmurların %96'sının pH değeri 5,6'dan düşük, en baskın asidik anyon 140 µeq/L ile sülfat, ana nötralizasyon katyonları olarak ta kalsiyum ve amonyum 94,8 µeq/L ve 41,2 µeq/L olarak bulunmuştur (Shen vd., 2013).

Tayland' da (Chiang Mai) yarı kırsal bölgede 2005 yılının Ağustos ayı ile 2006 yılının Temmuz ayları arasında 122 adet günlük yağış örnekleri toplam ve yaş çökelme olarak toplanmıştır. Anyon ve katyonların tayinleri iyon kromatografisi yöntemi ile belirlenmiştir. İyonların hacim ağırlıklı ortalama değerleri hesaplanmış, toplam çökelme sonuçları ile yaş çökelme sonuçları birbirleri ile kıyaslanmıştır. Örneğin nitrat iyonu toplam çökelme değeri 1,70±0,57 iken yaş çökelme sonucu 1,64±0,60 bulunmuş; toplam çökelenin yaş çökelme değerine oranı 1,04 olarak hesaplanmıştır. Diğer iyonlar içinse bu oran değerleri 0,95 ile 1,13 arasında değişmektedir (Chantara ve Chunsuk, 2008).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Çalışma Alanı

Bu çalışma kapsamında Gölcük Tabiat Parkı alanında, yüzey toprak, su, sediman ve atmosferik toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır. Örneklerde PAH, anyon katyon, yağ gibi kirleticiler ölçülmüştür ve Tabiat Parkı'na rekreasyonel aktivitelerin etkileri araştırılmıştır.

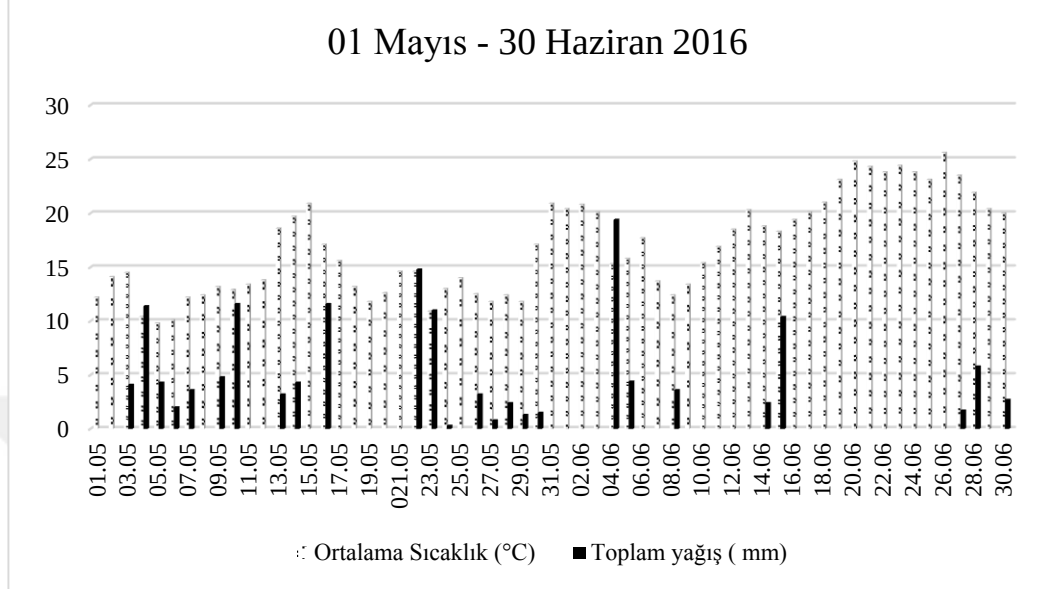
Çizelge 4.3. Örnekleme detayları

Örnek	Kod	Örnekleme tarihi	Sayısı	Nem	Fiziksel özellik	PAH	Yağ	Anyon Katyon
Gölet yüzey suyu	S-	22.11.2016	50		√		√	√
Gölet su girişleri	SG-	15.3.2017	3		√	√		√
Referans göl toprak	RF-T-	15.3.2017	9	√		√	√	√
Sediman	SD-	22.11.2016	54	√		√	√	
Yüzey toprak Haziran	YT6-	22.6.2016	21	√		√	√	√
Yüzey toprak Kasım	YT11-	11.11.2016	21	√		√	√	√
Atmosferik toplam çökeltme	AC-	10.01.2017'den itibaren haftalık	12		√	√		√

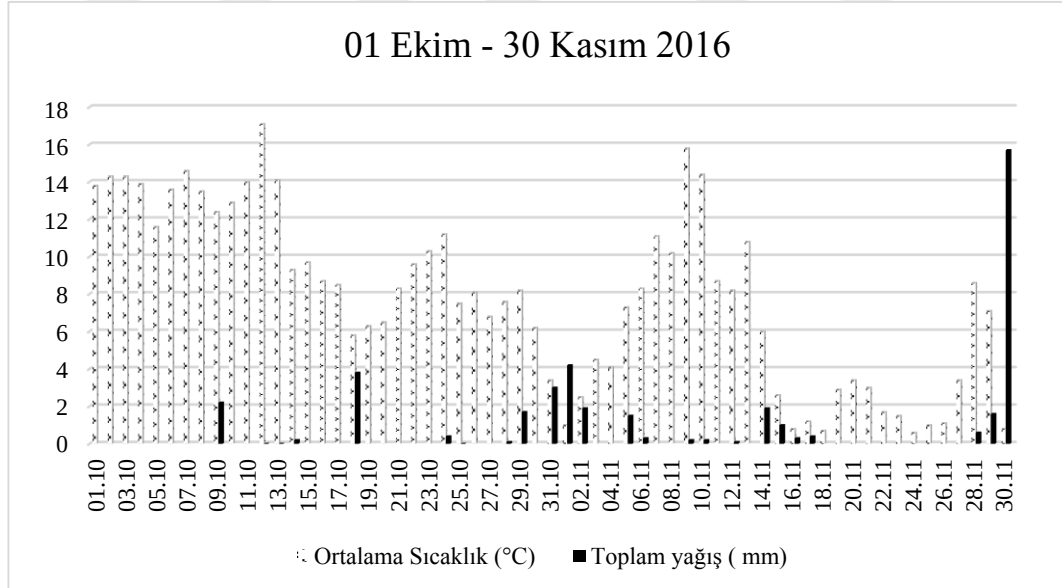


Şekil 4.15. Çalışma alanı ve örnekleme noktaları haritası

Bolu İli'ne ait meteorolojik istasyonundan temin edilen bilgilerle örnekleme dönemlerini temsil etmesi amacıyla 01 Mayıs-30 Haziran 2016 ve 01 Ekim – 30 Kasım 2016 tarihleri için sıcaklık ve yağış grafikleri Şekil 4.16 ve 4.17 ile verilmiştir.



Şekil 4.16. 01.05-30.06.2016 ortalama sıcaklık ve toplam yağış miktarları



Şekil 4.17. 01.10-30.11.2016 ortalama sıcaklık ve toplam yağış miktarları

Yüzey toprak Haziran ayı örnekleri 22.06.2016 tarihinde toplanmıştır. Örnekleme tarihinden 1 hafta önce 10,4 mm, bu yağışın bir önceki günde de 2,4 mm yağış olmuştur. Örnekleme günü öncesi 1 hafta boyunca ortalama sıcaklık 19 °C düzeylerinde seyretmiştir. Örneklemeden bir hafta önce gerçekleşmiş olan yağış

miktarı yüzey akışlara neden olabilecek düzeydedir ve örneklemelerde yüzey toprak kompozisyonunda değişimlere neden olmuş olabileceği düşünülmüştür. Ancak toplanan örneklerin 0-15 cm derinliğe kadar toplanmış olması örneklerde olması muhtemel kompozisyon değişimlerinin düzeyini en aza inmesine katkı sağlamıştır.

Yüzey toprak Kasım ayı örnekleri 11.11.2016 tarihinde toplanmıştır. 09 ve 10 Kasım 2016 tarihlerinde 0,2 mm yağış gerçekleşmiştir. Örneklem günü öncesi 1 hafta boyunca ortalama sıcaklık 10,8 °C'dir. Haziran örneklemesi ile karşılaştırıldığında, yağışlardan çok daha az etkilenen örnekler olduğu gibi yağış miktarlarının da yüzeyde bir akışa neden olamayacak kadar az olduğu düşünülmüştür. Ancak, özellikle PAH ve yağlar dikkate alındığında, Haziran ayındaki ziyaretçi yoğunluğunun dikkate alınması da gerekmektedir. Yoğun mangal aktivitesinin seyrek ve az düzeylerdeki yağışlardan kaynaklanacak değişimlerin gözlemlenmesini engelleyeceği düşünülmüştür.

Gölet yüzey suları ve sediman örnekleri 22.11.2016 tarihinde toplanmıştır. 16 Kasım 2016'da 0,3 mm, 17 Kasım 2016 tarihinde de 0,4 mm yağış gözlenmiştir. Örneklem günü öncesi 1 hafta boyunca ortalama sıcaklık 0,3 °C düzeylerinde seyretmiştir. Gölet yüzey suyu örneklemelerinde, kontrolsüz akışa neden olamayacak kadar yağış olması doğrudan karasal bir katkının olmayacağı anlamına gelmektedir. Ancak örneklem öncesine ait 0,3 ve 0,4 mm'lik yağışlarla atmosfer kaynaklı kirlleticilerin çökelmiş muhtemeldir. Genelme yapılacak olursa, her iki yüzey toprak örneklemeleri ve göl yüzey su örneklemelerinde örneklerin kompozisyonlarını ciddi düzeylerde etkileyebilecek düzeylerde yağışlar olmamıştır, başka bir deyimle, örnekler çalışılan alıcı ortamı önemli ölçüde temsil edebilecek özelliklerde toplanabilmiştir.

4.2 Yüzey Toprak Örneklemeleri

Yağış ve sızıntı sularıyla göle kirlilik girdilerinin olup olmadığının araştırılması amacı ile yüzey toprak örnekleri toplanmıştır. Gölün etrafından özellikle eğimli bölgelerden olmak üzere, 21 farklı noktadan yüzey toprak örnekleri kuru havalarda, Haziran ve Kasım aylarında (2016), olmak üzere iki kez toplanmıştır.

4.2.1 Yüzey Toprak Örneklerinin Toplanması

Çelik kürek ile alınan örnekler, alüminyum folyolara sarıldıktan sonra ağzı kilitli poşetlere konulmuştur ve koordinatları GPS ile not edilmiştir.

Arazide etiketlenip poşetlenen örnekler laboratuvara getirildiğinde çakıl, bitki kökü, izmarit gibi çöplerden temizlenmiştir. Ardından topraklar havan yardımı ile homojenize edilmiştir. Toprak örneklerinin homojenizasyonu aşamasında içerdiği nem miktarından dolayı çamurlaşan örnekler bir gece etüvde 35 °C’de bekletilmiştir. İlk örnekleme Haziran 2016’da, ikinci örnekleme ise Kasım 2016’da aynı noktalardan yapılmıştır.

4.2.1.1 Referans Göller Yüzey Toprak Örnekleri

Bolu il sınırlarında, etrafında yerleşim yeri olmayan, herhangi bir yol geçmeyen, direkt ve indirekt kirletici kaynaklarından uzak bölgelerde yer alan 3 farklı gölün her birinden üçer tane yüzey toprak örnekleri toplanmış ve bu çalışmada bu referans yerlere ait toprak örnekleri RF-T, olarak kodlanmıştır. Referans göllerin etrafından toplanan toprak örneklerinde PAH, anyon, katyon ve yağ tayinleri gerçekleştirilmiştir. Referans göllerin etrafından toplanan toprakların analizleri Gölcük Tabiat Parkı yüzey toprak örnekleri ile aynı prosedürlerle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.18. Yüzey toprak örneklerini toplarken (Haziran-2016)

4.2.2 Yüzey Toprak Örneklerinde Nem Tayini

Örneklerden rastgele seçilen 20 tanesinde klasik yöntemle nem tayini yapılmıştır. Sabit tartıma getirilen kaplara tartılan örnekler 105°C’de bir gece bekletilmiştir. Daha sonra desikatörde oda sıcaklığına gelmesi beklenen örneklerin son tartımları yapılmış ve nem miktarları hesaplanmıştır.



Şekil 4.19. Nem tayini yapılış görseli

4.2.3 Yüzey Toprak Örneklerinde Anyon Katyon Tayini

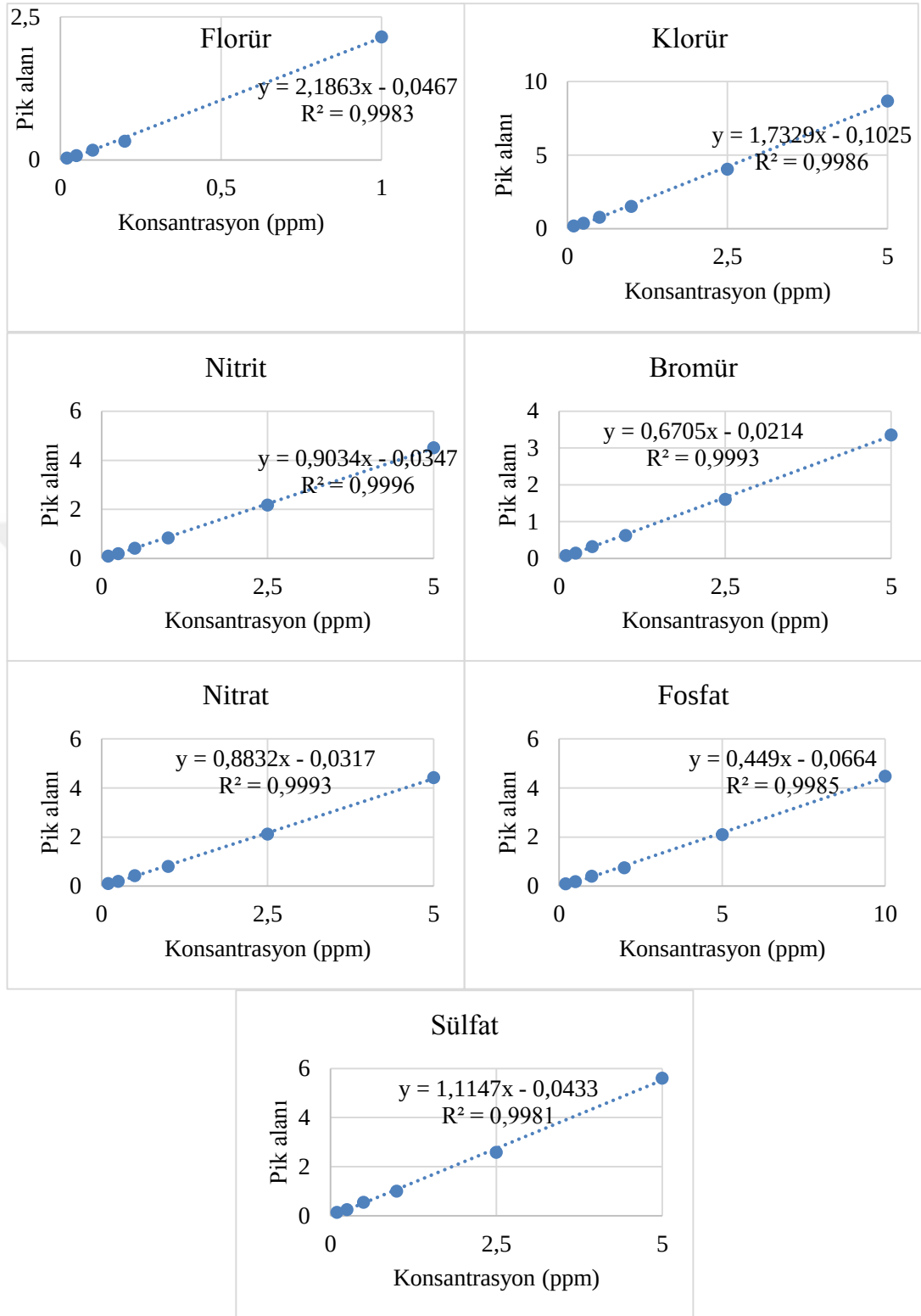
Topraktaki anyon ve katyon miktarının tayini için yaklaşık 15 gram tartılan homojenize örnekler behere alınmıştır ve üzerlerine 15 mL saf su eklenmiştir. Otuz dakika ultrasonik banyoda oda sıcaklığında bekletilen örnekler 0,22 μm gözeneklere sahip selüloz asetat filtrelerden süzölmüştür. F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} tayinleri, “AİBÜ - Bilimsel Endüstriyel Teknolojileri Geliştirme Uygulama Merkezi’nde (BETUM)” bulunan Dionex marka, ICS-1100 model iyon kromatografisi kullanılarak yapılmıştır.



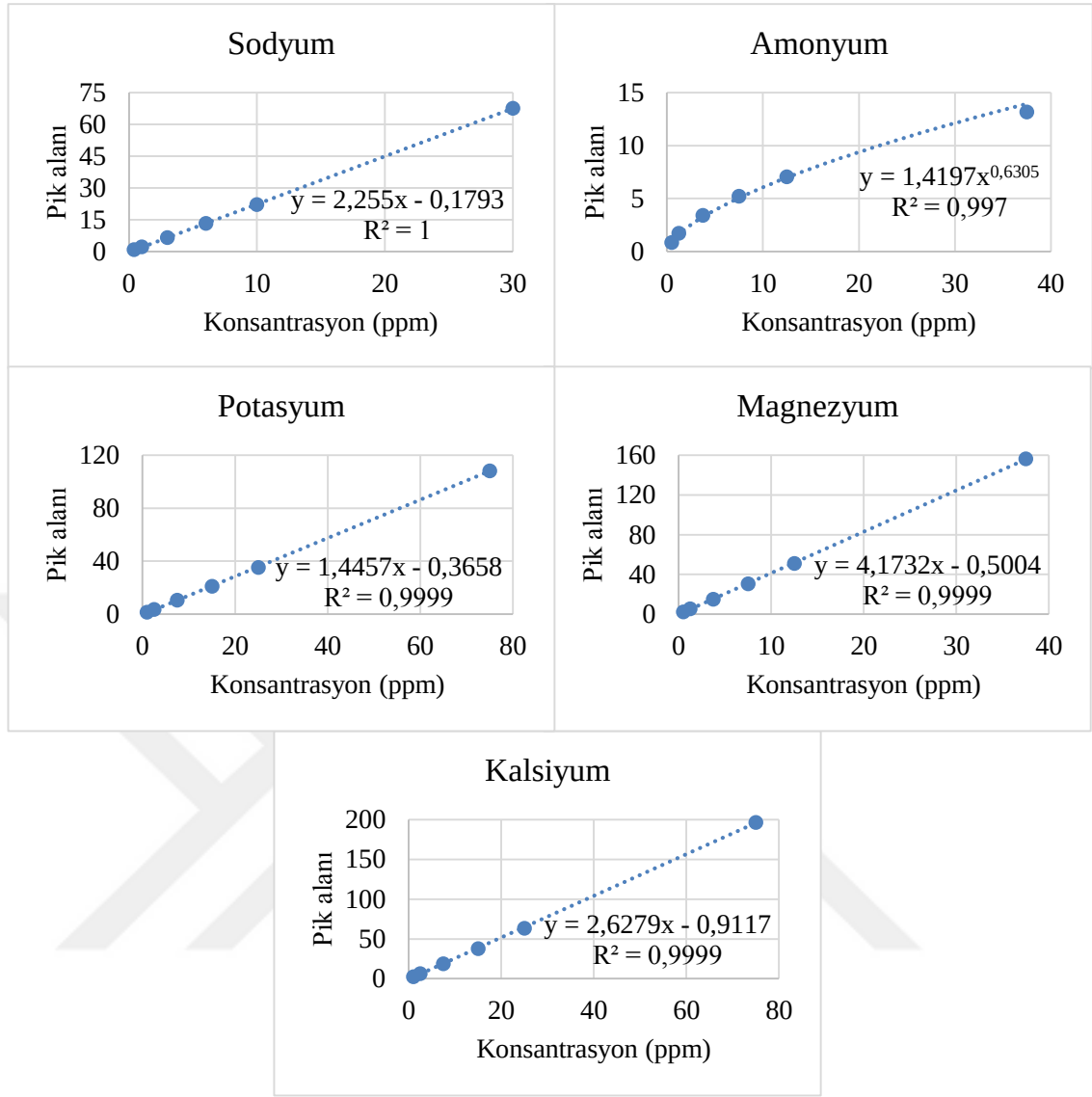
Şekil 4.20. İyon kromatografisi görseli

4.2.3.1 Anyon Katyon Tayini Kalibrasyon Ayrıntıları

Anyon ve katyon tayini için F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} iyonlarının 0,1 ile 75 ppm arasında değişen konsantrasyonlarda standartlar, kullanılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.



Şekil 4.21. İyon kromatografisinde kullanılan anyon standartlarına ait kalibrasyon grafikleri



Şekil 4.22. İyon kromatografisinde kullanılan katyon standartlarına ait kalibrasyon grafikleri

Kalibrasyon eğrilerine ait denklemler ve R^2 değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Lineer (amonyum hariç, üstel hazırlanmıştır) kalibrasyon eğrilerinin R^2 değerleri 0,998 ile 1,000 arasında değişmiştir.

Çizelge 4.4. Anyon katyon tayinlerinde kullanılan kalibrasyon denklemleri ve R^2 değerleri

İyon	Denklem	R^2
Florür	$y = 2,1863x - 0,0467$	$R^2 = 0,9983$
Klorür	$y = 1,7329x - 0,1025$	$R^2 = 0,9986$
Nitrit	$y = 0,9034x - 0,0347$	$R^2 = 0,9996$
Bromür	$y = 0,6705x - 0,0214$	$R^2 = 0,9993$
Nitrat	$y = 0,8832x - 0,0317$	$R^2 = 0,9993$

Çizelge 4.4. (Devam)

İyon	Denklem	R ²
Fosfat	$y = 0,449x - 0,0664$	$R^2 = 0,9985$
Sülfat	$y = 1,1147x - 0,0433$	$R^2 = 0,9981$
Sodyum	$y = 2,255x - 0,1793$	$R^2 = 1$
Amonyum	$y = 1,4197x^{0,6305}$	$R^2 = 0,997$
Potasyum	$y = 1,4457x - 0,3658$	$R^2 = 0,9999$
Magnezyum	$y = 4,1732x - 0,5004$	$R^2 = 0,9999$
Kalsiyum	$y = 2,6279x - 0,9117$	$R^2 = 0,9999$

İyon analizinin tayin limiti ve kantitasyon limiti daha önceki çalışmalarda en düşük konsantrasyonlu standartın 7 kez okutulması ile elde edilen sonuçların standart sapmasının sırası ile 3 ve 10 ile çarpılması ile hesaplanmıştır. Metot algılama ve tayin limiti değerleri Çizelge 4.5 ile verilmiştir.

Çizelge 4.5. Anyon ve katyon tayini algılama ve tayin limiti değerleri (Bayramoğlu vd., 2015).

İyonlar	Metot algılama limiti (MDL) (µg/g)	Tayin limiti (LOQ) (µg/g)
F ⁻	0,05	0,17
Cl ⁻	0,70	2,30
NO ₂ ⁻	0,40	1,40
Br ⁻	0,40	1,40
NO ₃ ⁻	0,40	1,40
SO ₄ ⁻²	0,95	3,20
PO ₄ ⁻³	0,30	1,10
Na ⁺	0,03	0,09
NH ₄ ⁺	1,02	3,38
K ⁺	0,004	0,014
Mg ²⁺	0,02	0,07
Ca ²⁺	0,04	0,14

4.2.4 Yüzey Toprak Örneklerinde PAH Tayini

PAH tayini için topraklardan yaklaşık 25 gram örnek ağzı kapaklı santrifüj tüplerine alınmıştır ve üzerlerine 20 mL THF eklenmiştir. Karışımın sağlanması için ikişer dakika vortekste tutulan örnekler 2 saat 40°C’de ultrasonik banyoya koyulmuştur. İki saatin sonunda tüp üzerlerindeki berrak çözücü dibi yuvarlak balona

alınmıştır ve tüpün üzerine 3 mL daha THF eklenmiştir. Vortekste bir dakika karıştırılan örnekler 15 dakika daha ultrasonik banyoda ekstraksiyona bırakılmıştır. Bu sürenin sonunda tüp üzerindeki berrak çözücü tekrar alınmıştır ve bir önceki ile birleştirilmiştir. Balona birleştirilen üst fazlar dönel buharlaştırıcı yardımı ile 38 °C’de yaklaşık 1 mL olana kadar konsantre edilmiştir (Karakaş vd., 2004).

4.2.4.1 Clean-up’ların Yapılması

Örneklerin temizlenmesi için clean-up işlemi yapılmıştır. Bunun için çapı 1 cm olan kolonların en dibine n-hekzan ile yıkanmış ve kurutulmuş cam yünü konulmuştur. Cam yününün üzerine 2 gr silika jel (yüksek saflıkta, pore çapı 60 Å, 70-230 mesh) ve 1 gr susuz Na₂SO₄ konulmuştur. Kolon sırasıyla 15 mL n-hekzan, 15 mL DCM ile yıkanmıştır. Yıkama işlemlerinde kolonun kurumaması çok önemlidir. Dibi yuvarlak balonda, dönel buharlaştırıcı yardımı ile 1 mL’e konsantre edilen örnek kolona yüklenmiş ve balona 1 mL daha THF ilave edilir, hafifçe çalkalandıktan sonra hızlı bir şekilde bu miktarda kolona eklenmiştir. Bu aşamadan sonra kolon 4 mL n-hekzan ile yıkanır. Daha sonra 6 mL n-hekzan:DCM (1:1) karışımı ile örnekler cam tüplere toplanmıştır.



Şekil 4.23. Clean-up görseli

Örnekler, yüksek saflıktaki azot atmosferi altında 1 mL kalana kadar uçurulmuştur Yaklaşık 1 mL kalınca içersine 50 µL DMF eklenmiş ve vorteks karıştırıcıda 30 saniye karıştırılıp DMF hariç tüm çözücü kurutuluncaya kadar uçurulmuştur ve üzerlerine 950 µL ACN eklenmiştir (Karakas vd., 2004).



Şekil 4.24. Kullanılan HPLC görseli

PAH bileşikleri, HPLC-DAD tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. PAH tayinlerinde, Agilent marka 1100 serisi yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanılmıştır. HPLC çalışma şartları Tablo 5'te verilmiştir (Köprü vd, 2012).

Çizelge 4.6. HPLC çalışma şartları

Parametreler	Açıklama
Kolon	Zorbax Eclipse PAH 4.6x250mm, 5 µm
Dedektör	DAD
Dalgaboyu	220 nm
Enjeksiyon hacmi	20 µL
Fırın Sıcaklığı	40°C
Mobil Faz	Su:Asetonitril 0-0,66 dak 60:40 akış: 2 mL/dak 0,66-36 dak 0:100 akış: 2 mL/dak 36-48 dak 60:40 akış: 2 mL/dak 38-40 dak 60:40 akış: 2 mL/dak

4.2.4.2 PAH Tayini Kalibrasyon Ayrıntıları

PAH tayini için, Dr. Ehrenstorfer (GmbH) marka PAH-Mix 9 (100 ng/μL) standardı kullanılmıştır. PAH tayini için 0, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ve 3000 ppb'lik (μg/L) standartlar hazırlanmıştır. Standardı hazırlamak için, analize hazır halde olan örneklerden 200 μL'lik porsiyonlar alınıp birleştirilmesiyle elde edilen matriks kullanılmıştır. Kalibrasyon için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. İçerisinde standart olmayan matriks sıfır ekleme olarak kabul edilmiştir. Sıfır ekleme analiz edilip pik alanları hesaplanmıştır ve bu alanların değerleri standartların alan değerlerinden çıkartılmıştır. Bu yöntem ile standartların ve örneklerin kromatogramları arasındaki farklar minimuma indirilerek daha doğru sonuçlar elde edilmiştir. Böylelikle bazı bileşikler için piklerin gelme zamanları değişiminin, farklı matriks etkilerinden dolayı kaymalarının önüne geçilmiştir. Öncelikli PAH bileşikleri için hazırlanan kalibrasyon eğitlerine ait denklemler ve R² değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. PAH bileşiklerine ait yüzey toprak örneklerinde kullanılan kalibrasyon grafiği denklemleri

Bileşik	Denklem	R ²
Naftalin	$y = 0,2885x$	$R^2 = 0,9991$
Asenaftilen	$y = 0,1042x$	$R^2 = 0,9995$
Asenaften	$y = 0,1956x$	$R^2 = 0,9993$
Floren	$y = 0,0618x$	$R^2 = 0,9989$
Fenantren	$y = 0,0692x$	$R^2 = 0,9989$
Antrasen	$y = 0,0376x$	$R^2 = 0,9966$
Floranten	$y = 0,0859x$	$R^2 = 0,9936$
Piren	$y = 0,0381x$	$R^2 = 0,9962$
Benzo(a)antrasen	$y = 0,0837x$	$R^2 = 0,9989$
Krizen	$y = 0,0786x$	$R^2 = 0,999$
Benzo(b)loranten	$y = 0,0941x$	$R^2 = 0,9991$
Benzo(k)loranten	$y = 0,0786x$	$R^2 = 0,999$
Benzo(a)piren	$y = 0,0511x$	$R^2 = 0,9985$
Dibenzo(a,h)antrasen	$y = 0,0907x$	$R^2 = 0,999$
Benzo(ghi)perilen	$y = 0,0988x$	$R^2 = 0,999$
Indeno[cd-1,2,3]piren	$y = 0,0668x$	$R^2 = 0,9922$

Çalışmalar sırasında 6 adet laboratuvar kör örnekleri hazırlanmıştır. Kör örnekler, numune ile aynı işlemlerden, aynı sıra ile geçirilmiştir ve sonuçları düzeltmelerde kullanılmıştır.

4.2.4.2.1 Veri Kalitesi

PAH bileşiklerinin metot tayin limitleri ve kantitasyon limiti, örnek matrisinde spike ile hazırlanmış 50 ppb'lik standardın 10 defa ölçülmesi ile elde edilen standart sapmanın sırası ile 3 ve 10 ile çarpılması ve bulunan değerlerin kalibrasyon denkleminde yerine konulması sonucu bulunmuştur.

Çizelge 4.8. PAH bileşiklerinin hesaplanan kantitasyon ve metot tayin limitleri değerleri (Bayramoğlu vd., 2015).

Bileşik	Metot Algılama limiti (MDL) ng/g	Tayin limiti (LOQ) ng/mL	Bileşik	Metot Algılama limiti (MDL) ng/g	Tayin limiti (LOQ) ng/mL
Np	0,87	2,90	BaA	1,4	4,6
Anp	1,10	3,68	Chr	0,03	0,10
Ane	0,29	0,95	BbF	0,76	2,52
Flr	0,33	1,10	BkF	0,06	0,23
Phe	0,59	1,98	BaP	0,01	0,05
An	1,97	6,56	DahA	0,06	0,21
Flu	2,12	7,04	BghiPy	0,04	0,15
Py	0,42	1,4	IcdP	0,01	0,04

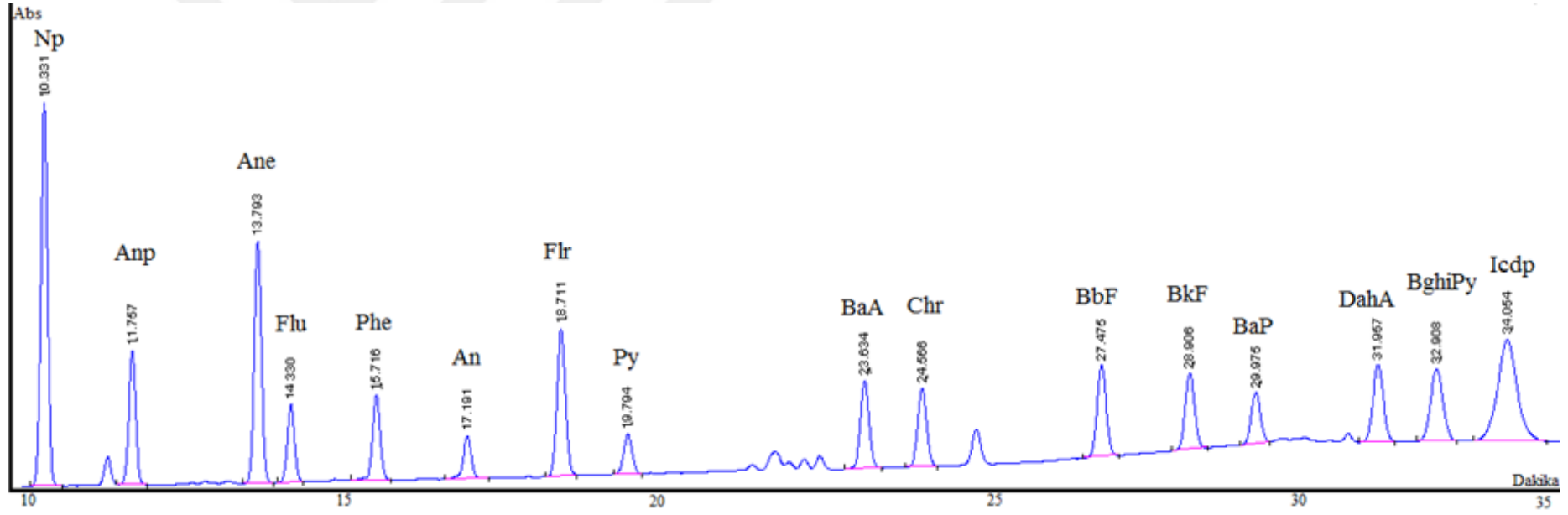
Standart referans madde olarak, NIST SRM 1647d (Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) 50 ve 20 kat seyrettilerek üç adet örneğe eklenmiştir ve aynı örnek hazırlama prosedürü takip edilerek HPLC/DAD ile PAH tayinleri yapılmıştır. Çıkan sonuçlardan örneğe ait PAH değerleri çıkartılmış ve böylelikle PAH bileşikleri için yüzde geri kazanım değerleri hesaplanmıştır (Karakaş.,2004). Spikeli ve spike edilmemiş örneklerin hazırlanması ile yapılan geri kazanım sonuçları tüm bileşikler için %81 - %100 arasında bulunmuştur (Çizelge 4.9). Laboratuvarında bulunan SRM 1648a (Urban Particulate Matter) kullanılmış ancak son kullanım tarihi yaklaşık olarak 1,5 yıl öncesinde tamamlandığından, bir çok bileşik için geri kazanımlar düşük, bazı bileşikler için de 90-110 aralığında bulunmuştur ve

çizelgede verilen değerlerle uyum göstermiştir. Geri kazanım değerlerinin ortalamaları, standart sapma değerleri ile relatif standart sapma değerleri Çizelge 4.9 ile verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere en yüksek ortalama yüzde geri kazanım değerine sahip olan bileşik %99,7 ile Flr, en düşük % 81,3 ile Np'dir.

Çizelge 4.9. PAH bileşikleri yöntem yüzde geri kazanım değerleri (Karakas vd., 2004).

Bileşik	%Geri Kazanım	%RSD
Np	81,3 ± 11,9	14,60
Anp	94,4 ± 6,3	6,69
Ane	94,0 ± 8,5	9,03
Flr	93,4 ± 9,4	10,02
Phe	90,1 ± 5,1	5,70
An	98,0 ± 2,8	2,89
Flu	99,7 ± 0,3	0,35
Py	98,3 ± 2,9	2,94
BaP	96,0 ± 5,7	5,89
Chr	94,0 ± 8,5	9,03
BbF	97,0 ± 4,2	4,37
BkF	98,5 ± 2,1	2,15
BaP	99,0 ± 1,4	1,43
DahA	95,0 ± 7,1	7,44
BghiPy	92,5 ± 10,6	11,47
IcdP	95,0 ± 7,1	7,44

Kullanılan yöntemden elde edilen standart ekleme kromatogramı 3 ppm için Şekil 4.25'te verilmiştir. Örnek matrisi ile, kalibrasyon standartlarının matrislerini aynı yapabilmek amacı ile standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Böyle bir durumda, örnek içerisindeki PAH bileşikleri neye maruz kalıyorsa, standart çözelti içerisindeki PAH bileşikleri de o etkilere maruz kaldığından özellikle baseline'dan kaynaklanan hatalar en aza indirilmektedir.



Şekil 4.25. Tüm örneklerden alınan 200 μ L'lik matrislerin birleştirilmesi ile elde edilen yeni matris kullanılarak Standart Ekleme Yöntemi uygulanmış örnek kromatogram (3,0 ppm)

4.2.5 Yüzey Toprak Örneklerinde Yağ Tayini

Yağ tayini için 50 mL'lik santrifüj tüpüne yaklaşık 20 gram toprak örneği konmuş, üzerine 2,5 mL %50'lik H_2SO_4 eklenerek $pH \leq 2$ olacak şekilde asitlendirilmiştir. Asitlendirme yapıldığında vorteks karıştırıcıda 1 dakika karıştırılmıştır. Ardından üzerlerine 10-15 mL C_2Cl_4 eklenmiştir ve 1 saat 50 °C'de ultrasonik banyoda tutulmuştur. Örneklerin üzerlerinden şırınga ile çekilen C_2Cl_4 fazı FT-IR'ın sıvı ölçüm hücrelerine enjekte edilmiştir. Yağ tayinleri "AİBÜ - Yenilikçi Gıda Teknoloji Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi' nde (YENİGIDAM)" bulunan Shimadzu marka IR Prestige21 model FT-IR kullanılarak yapılmıştır.

Tez çalışmasında, asidik ortamda yağ moleküllerinin esterleştirilmesi gerektiğinden örnekler %50'lik sülfürik asit çözeltisi ile $pH \leq 2$ olacak şekilde asitlendirilmiştir. C-H bağlarının gerilme frekans değerleri ölçülerek yağ tayinleri yapılmıştır.

- Alifatik $-CH_3$ 'te bulunan -CH bağı gerilimi 2960 cm^{-1}
- Alifatik $-CH_2$ 'te bulunan -CH bağı gerilimi 2930 cm^{-1}
- Aromatik -CH bağı gerilimi $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir (Farmaki vd., 2007).

Standartların ve örneklerin $3020-2800\text{ cm}^{-1}$ değerleri arasındaki maksimum pik yükseklik değerleri kullanılarak kantitatif analizler yapılmıştır.



Şekil 4.26. Kullanılan FTIR'ın görseli

4.2.5.1 Yağ Tayini Kalibrasyon Ayrıntıları

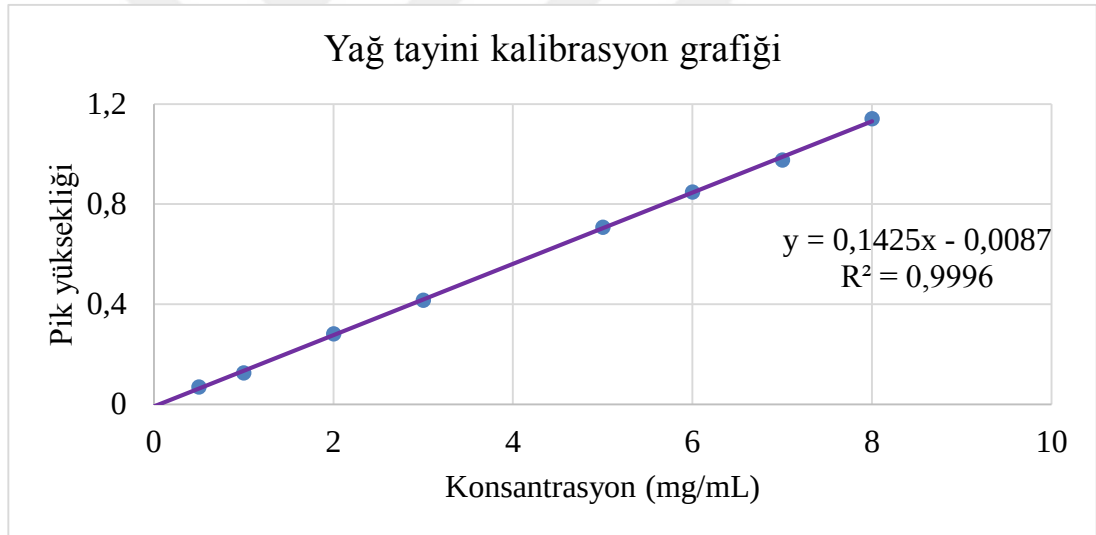
Örneklerin yağ (bitkisel, hayvansal yağ (fat)) tayinleri yukarıda bahsedildiği gibi FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Yağ tayinleri için öncelikle stok isooktan ve oktanoik asit karışımı kullanılarak kalibrasyon stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan sıvı örnekler ışık yolu 100 mm olan küvet yardımı ile ölçülmüştür. Örneklerin; 400 – 4000 cm^{-1} arasında, Happ-Genzel filtreleme tekniğiyle çözünürlük değeri 8 cm^{-1} ve tarama sayısı 20 olacak şekilde yüzde transmittans değerleri ölçülmüştür.

Çizelge 4.10. Kalibrasyon stok çözeltisinin hazırlanışı

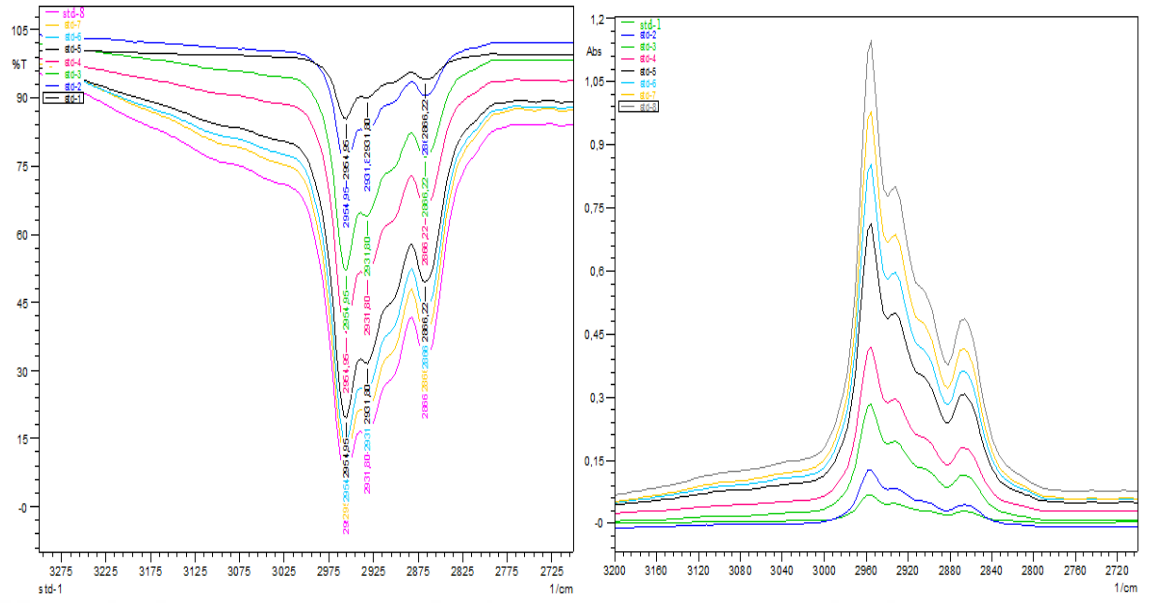
Kimyasal	Yoğunluk (g/L)	Alınan miktar (mL)	Alınan hacmin ağırlık karşılığı (mg)	10 mL olarak hazırlanan kalibrasyon stok çözeltisi (A) konsantrasyonu
İsooktan	690	0,72	496,8	496,8+500,5 = 9973 mg 1000 mg/10mL= 100 mg/mL A
Oktanoik asit	910	0,55	500,5	

Çizelge 4.11. Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması

Standart	A'dan alınacak hacim (mL)	Toplam hacim (mL)	Konsantrasyon (mg/mL)
Std1	0,05	10	0,5
Std2	0,1	10	1
Std3	0,2	10	2
Std4	0,3	10	3
Std5	0,5	10	5
Std6	0,6	10	6
Std7	0,7	10	7
Std8	0,8	10	8



Şekil 4.27. Yağ tayini için kullanılan kalibrasyon grafiği

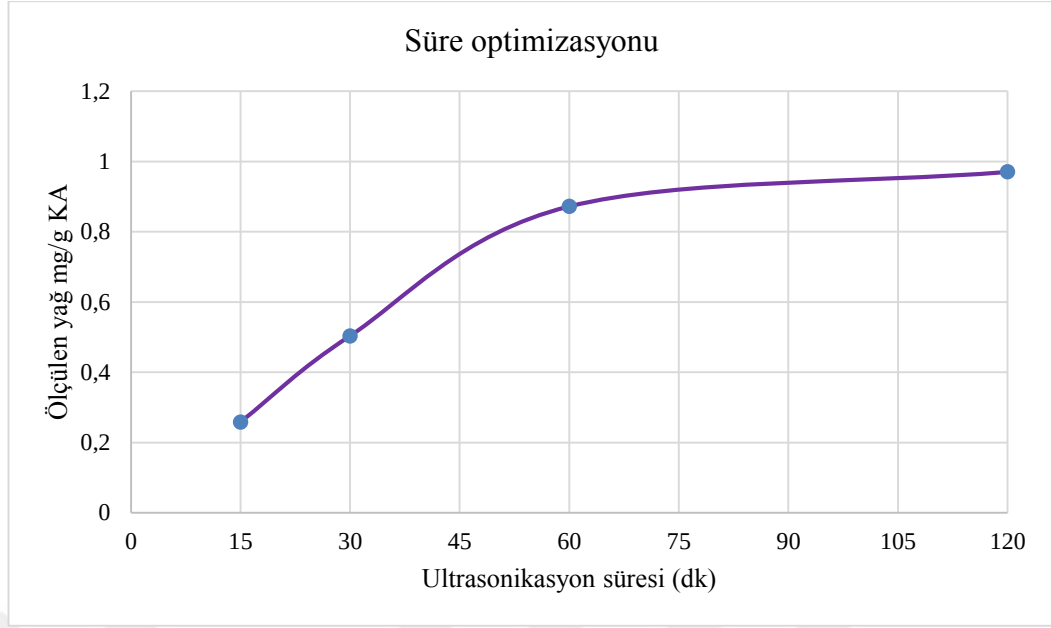


Şekil 4.28. Yağ standartları üst üste çakıştırılmış yüzde transmittans (sol) ve absorbans spektrumları (sağ).

4.2.5.1.1 Yağ Tayini Yöntem Optimizasyonu

Toprak ve sediman örneklerinde FT-IR ile yağ tayini yapabilmek için yöntem geliştirilmiştir. Bu doğrultuda örnek hazırlama aşamasında yapılan her işlem ayrı ayrı optimize edilmiştir.

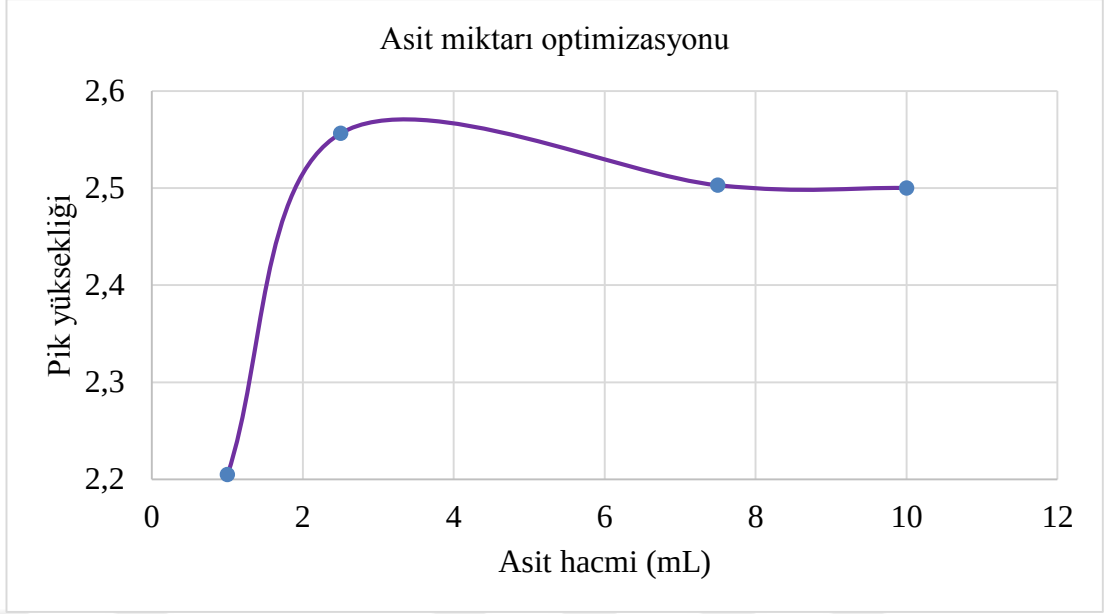
Örneklerin, ultrasonik banyoda tutulma süreleri optimize edilmiştir. Bunun için aynı örnek 4 adet eşit porsiyonlarda tartılmış ve aynı sıra ile aynı işlemlere tabi tutulmuşlardır. Ardından FT-IR spektrumları çekilen örneklerin pik yükseklik değerleri kıyaslanarak, ultrasonik su banyosunda tutulması gereken optimum süreler belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Süre optimizasyonu grafiği

Örnekler, 15, 30, 60 ve 120 dakika ultrasonik banyoda ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Grafikten de anlaşıldığı üzere 60 dakikalık ekstraksiyon süresinin bu yöntemle yapılan yağ tayini için yeterli olduğu bulunmuştur.

Örneklere eklenmesi gereken asitin hacmi de optimize edilmiştir. Bunun için aynı örnek 4 adet aynı porsiyonlarda tartılmış ve aynı sıra ile aynı işlemlere tabi tutulmuşlardır. Ardından FT-IR spektrumları çekilen örneklerin pik yükseklik değerleri kıyaslanarak, eklenmesi gereken asit hacmi (mL) bulunmuştur. Su örneklerinde 3-4 damla asit yeterli olurken, toprak ve sediman örneklerine eklenecek asit karbonatların çözünmesinde harcanacağından, esterleşmeye yetecek düzeyde ($\text{pH} \leq 2$) asitin örnekte kalması gerekmektedir. Bu yüzden de bu optimizasyon önemlidir.



Şekil 4.30. Asit miktarı optimizasyonu grafiği

Asit miktarının optimizasyonu için, yukarıda bahsedildiği üzere, bir toprak örneğinden eşit ağırlıklarda 4 adet örnek tartılmıştır. Aynı işlemlere tabi tutulup içlerine son konsantrasyonu örneğin içerdiği yağ hariç 20 mg/L olacak şekilde standart eklendikten sonra içlerine sırası ile 1, 2,5, 7,5 ve 10 mL %50'lik sülfürik asit eklenmiştir. Analiz işlemleri aynı sıra ile devam ettirilmiş, ardından FT-IR ile ölçümleri yapılmıştır. Böylelikle örneklerle eklenmesi gereken optimum asit hacmi belirlenmiştir. Toprak ve sediman örneklerine 2,5 mL asit eklenerek analizler yapılmıştır.

En düşük kalibrasyon seviyesi olan 0,5 mg/mL'lik standardın pik yükseklik değerlerinin standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Standart sapma değerinin 3 ile çarpılması ile tayin limiti (LOD) 0,179 mg/mL olarak, 10 ile çarpılması ile de kantitasyon limiti (LOQ) 0,596 mg/mL olarak hesaplanmıştır. Metot tayin limiti de 0,179 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Yöntemin tekrarlanabilirliği test edilmiştir. Bunun için aynı örnekten beş tane aynı miktarlarda örnekler tartılıp içlerine eşit miktarda standart spike edilmiştir ve örneklerle aynı koşullarda analizleri gerçekleştirilmiştir. Pik yükseklikleri ölçülerek kantitatif olarak analiz edilen örneklerin sonuçlarının ortalama değerleri ve standart

sapma değerleri hesaplanmıştır. Yüzde relatif standart sapma değeri (%RSD) 8,90 olarak bulunmuştur.

4.3 Su Örneklemeleri

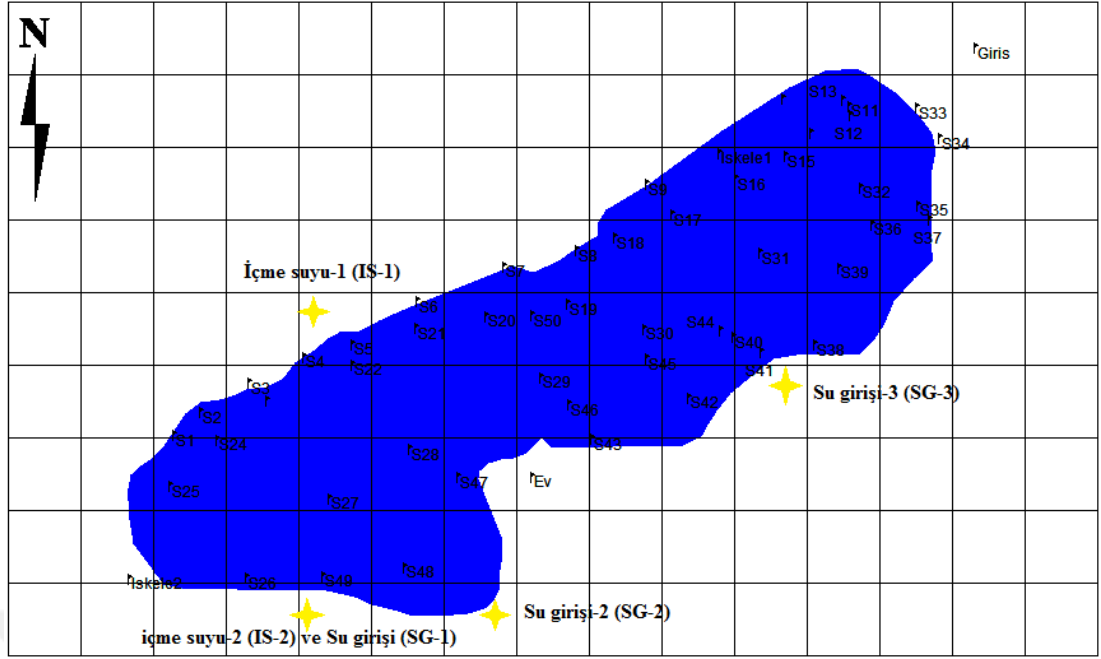
Göl suyunun kirlilik seviyelerinin belirlenmesi amacı ile yüzey su örnekleri toplanmıştır. Göl yüzeyi yaklaşık olarak 50 eşit parçaya (gride) ayrılmıştır. Su örneklerinin analizlerinde fiziksel parametreler sahada prop yardımı ile ölçölmöş, iyon konsantrasyonları ve yağ tayinleri ise laboratuvarda yapılmıştır.

4.3.1 Su Örneklerinin Toplanması

Örneklemme noktalarından (her bir gridden) 1 L yüzey su örnekleri toplanmıştır. Örneklerin toplandığı noktalar GPS ile kaydedilmiştir. Örnekler alınırken oşinografik parametreler probalar vasıtasıyla anlık olarak ölçölmöştür. Alınan örnekler ağzı kapaklı polietilen şişelere konulmuştur ve etiketlenmiştir.

4.3.1.1 Göletin Su Girdileri

Gölete boru hatları ile verilen 2 adet kaynak suyu ve bir tanede gölete doğrudan deşarj yapan kaynak bulunmaktadır. Bu su girdilerinin gölete verdiği besin yükünü ve taşıdığı polisiklik aromatik hidrokarbon konsantrasyon seviyesini belirlemek için bu girdilerden de örnekler toplanmış, su deşarj debileri ölçölmöştür. Örnek yerleri ve kodları şekil 4.31 ile gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Su girişleri ve içme suyu kaynakları

Gölet etrafından bulunan 2 adet su girişinden numuneler deiyonize su ile çalkalanmış plastik kapaklı şişelere toplanmış ve etiketlenmiştir. Laboratuvara getirildikten sonra hemen pH ölçümleri yapıp analizlere kadar +4 °C’de muhafaza edilmiştir. Bu örneklerde anyon, katyon tayini yapılması için yaklaşık olarak 15 mL örnek 0,22 µm gözenekli selüloz asetat filtrelerden süzölmüş ve iyon kromatografisi cihazı ile analizleri yapılmıştır. PAH tayini için Başlık 4.5.2’de anlatılan yöntem izlenmiştir.



Şekil 4.32. Göl suyu ve sedimanı örnekleme (Kasım 2016).

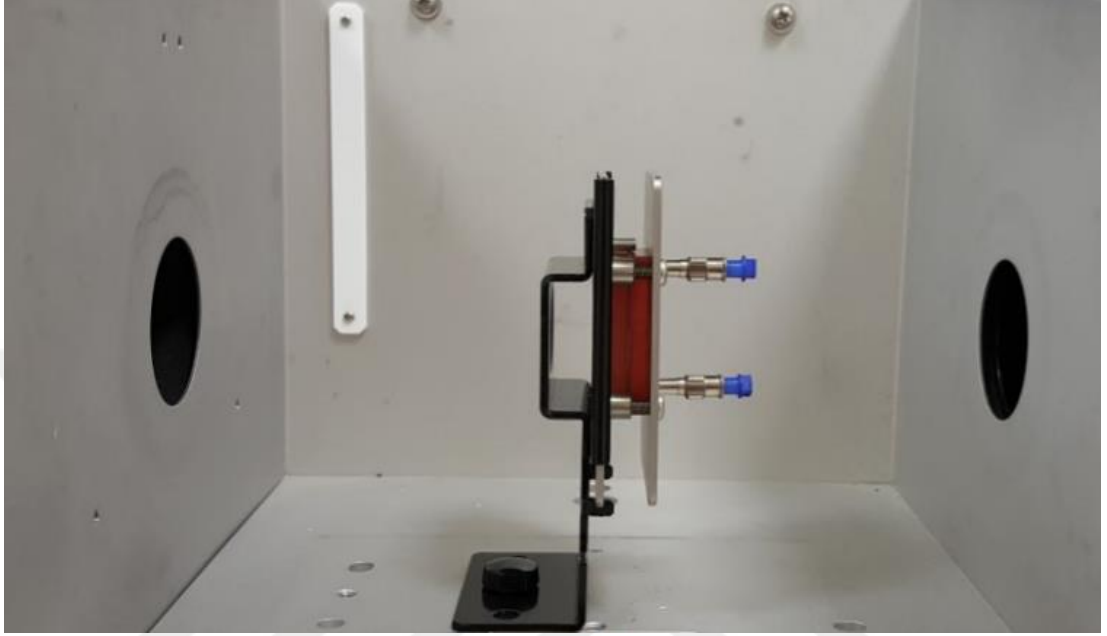
4.3.2 Su Örneklerinde Anyon Katyon Tayini

Su örneklerinde anyon katyon tayini yapılması için yaklaşık 15 mL örnek 0,22 µm gözenekli selüloz asetat filtrelerden süzölmüştür ve F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} tayinleri, Dionex marka, ICS-1100 model iyon kromatografisi kullanılarak yapılmıştır. Anyon ve katyon tayini için kullanılan kalibrasyon ayrıntıları Başlık 4.2.3.1’de ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

4.3.3 Su Örneklerinde Yağ Tayini

Yağ tayini için 50 mL su örneği %50’lik H_2SO_4 çözeltisi ile $pH \leq 2$ olacak şekilde asitlendirilmiştir. Asit çözeltisi damla damla suya eklenmiştir ve karıştırılmıştır. Asitlendirilen örnek ekstraksiyon balonuna alınmış ve üzerine 3 mL tetrakloroetilen ilave edilmiştir. Bir dakika boyunca çalkalanmış ve fazların ayrılması için dinlenmeye bırakılmıştır. Organik faz içerisinde yaklaşık 3 gr susuz Na_2SO_4 olan

behere alınmıştır. Su fazı için bu işlemler iki kez daha tekrarlanmıştır. Organik fazlar aynı beherde toplanmış ve 10 mL'lik balon jojeye süzülerek aktarılmıştır. Balon joje, C_2Cl_4 ile çizgiye kadar tamamlanmıştır. Yağ tayini FT-IR ile 3020-2800 cm^{-1} arasındaki maksimum pik yüksekliği kullanılarak yapılmıştır (Pisal 2010).



Şekil 4.33. FTIR örnek hücresinin görseli

4.4 Sediman Örneklemeleri

Göl (dip çamuru) sedimanları kirlilik seviyelerinin belirlenebilmesi amacıyla toplanmıştır. Göl yüzeyi yaklaşık 54 eşit gride ayrılmıştır. Her noktadan birer yüzey sediman örneği alınmıştır.

4.4.1 Sediman Örneklerinin Toplanması

Örneklerin toplandığı noktalar GPS ile kaydedilmiştir. Alınan örnekler alüminyum folyolara ve sonrasında da kilitli poşetlere konulmuş ve etiketlenmiştir.

4.4.2 Sediman Örneklerinde Nem Tayini

Örneklerden rastgele seçilen 10 tanesinde, klasik yöntemle nem tayini yapılmıştır. Sabit tartıma getirilen kaplara tartılan örnekler 105 °C’de bir gece bekletilmiştir. Daha sonra desikatörde oda sıcaklığına gelmesi beklenen örneklerin son tartımları yapılmış ve nem miktarları hesaplanmıştır.

4.4.3 Sediman Örneklerinde PAH Tayini

PAH tayini için çamurlardan yaklaşık 30 gram örnek ağzı kapaklı santrifüj tüplerine alınmıştır. Örneklerin ekstraksiyon süreci Başlık 4.2.4’te anlatılmıştır.

4.4.3.1 Clean-up’ların Yapılması

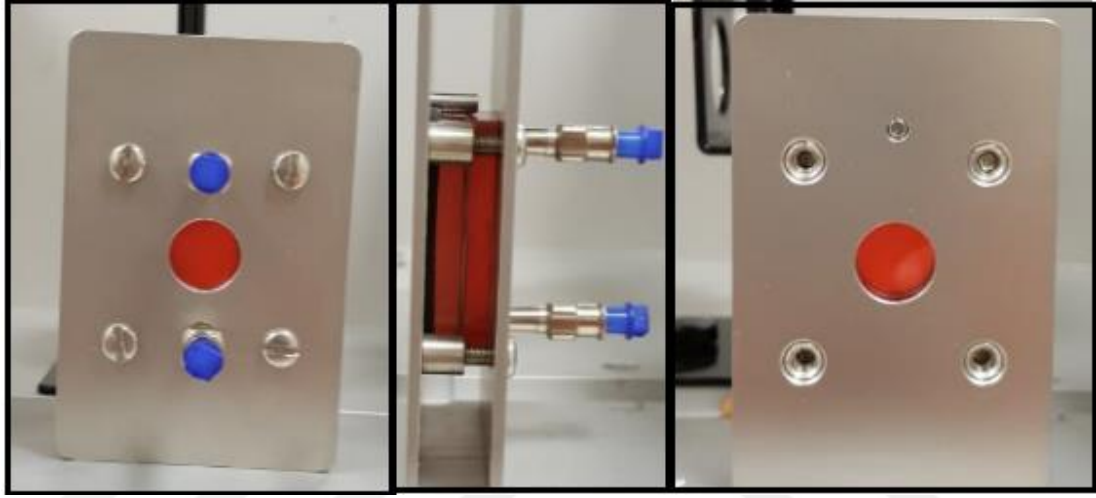
Sediman örneklerinde PAH tayini için, ekstraksiyondan sonra Başlık 4.2.4.1’de anlatıldığı gibi clean-up işlemleri yapılmıştır.



Şekil 4.34. Sediman örneklerinin clean-up aşaması görselleri

4.4.4 Sediman Örneklerinde Yağ Tayini

Yağ tayini için 50 mL'lik santrifüj tüpüne yaklaşık 15-20 gram tartılan sedimanlar 2,5 mL %50'lik H₂SO₄ ile pH ≤ 2 olacak şekilde asitlendirilmiştir. Asitlendirme yapıldığında vorteks karıştırıcıda 1 dakika karıştırılmıştır. Ardından üzerlerine 10-15 mL C₂Cl₄ eklenmiştir ve 1 saat 50 °C'de ultrasonik banyoda tutulmuştur. Yağ tayinleri Başlık 4.2.5'de anlatıldığı gibi FT-IR kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon ayrıntıları ise Başlık 4.2.5.1'de verilmiştir.



Şekil 4.35. FTIR örnek hücresinin önden, yandan ve arkadan görünüşü

4.5 Atmosferik Toplam Çökelme Örneklemeleri

Atmosferik toplam çökelme örnekleri, göle atmosferik olarak lokal kirliliğin taşınıp taşınmadığının veya ne kadar taşındığının belirlenmesi amacı ile toplanmıştır. Atmosferik toplam çökelme örnekleri haftalık olarak örneklenmiştir.



Şekil 4.36. Atmosferik toplam çökeltme örnekleme alanı görseli

4.5.1 Atmosferik Toplam Çökeltme Örneklerinin Toplanması

Piknik alanının merkez noktasına yerden 240 santimetre yüksekliğe (ziyaretçilerin istenmeyen müdahalelerini engellemek amacı ile 240 cm yüksekliğe yerleştirilmiştir) 46 cm çapında alüminyum kap yerleştirilmiştir. Her hafta kapta biriken örnekler 200 mL saf su ile yıkanarak ağzı kapaklı şişelere alınmıştır ve laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvarda pH ölçümleri yapılmıştır.

4.5.1.1 Atmosferik Toplam Çökeltme Örneklerinde Anyon Katyon Tayini

Anyon katyon tayini için 15 mL porsiyon ayrılmıştır, örnekler 0,22 µm gözenekli selüloz asetat filtrelerden süzölmüştür ve F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} tayinleri, Dionex marka, ICS-1100 model iyon kromatografisi kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon ayrıntıları Başlık 4.2.3.1’de verilmiştir.



Şekil 4.37. Atmosferik toplam çökelme örnekleme görseli

4.5.2 Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinde PAH Tayini

Hacmi 1 L olan örnekler ayırma hunisine alınmıştır ve üzerlerine 30 mL DCM ilave edilmiştir. Organik çözücünün ilavesinden sonra huniler 4 dakika boyunca çalkalanmış ve 10 dakika dinlenmeye bırakılmıştır. Organik faz bir behere toplanmıştır. Bu işlem iki kez daha tekrarlanmış ve bütün organik fazlar tek bir yerde toplanmıştır. Ekstraksiyon balonundan toplanan örnekler dönel buharlaştırıcı yardımı ile 2 mL'ye kadar konsantre edilmiştir. Konsantre edilen örnekler susuz sodyum sülfat kolonundan geçirilmiştir (US EPA 3510C, 1996).



Şekil 4.38. PAH örnek hazırlama sıvı-sıvıekstraksiyonu görseli

Örnekler yüksek saflıktaki azot atmosferi altında 1 mL kalana kadar uçurulmuştur. Yaklaşık 1 mL kalınca içerisine 50 μ L DMF (dimetilformamit) eklenmiş ve vorteks karıştırıcıda 30 saniye karıştırılıp yine saf azot gazı ile 50 μ L DMF kalıncaya kadar uçurulmuştur. Örnekler tüpten ACN ile yıkanarak viallere alınmış ve son hacim 950 μ L ACN eklenerek 1,0 mL'ye tamamlanmıştır.

PAH bileşikleri, HPLC-DAD tekniği kullanılarak tayin edilmiştir. PAH tayini için 100, 250, 500 ve 1000 ppb'lik standartlar asetonitril içerisinde hazırlanmış ve HPLC/DAD yöntemi ile analiz edilmiştir. Standart olarak 100 ng/ μ L konsantrasyon değerine sahip PAH mix standardı kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrileri ve korelasyon sabiti kareleri Çizelge 4.12'de verilmiştir.

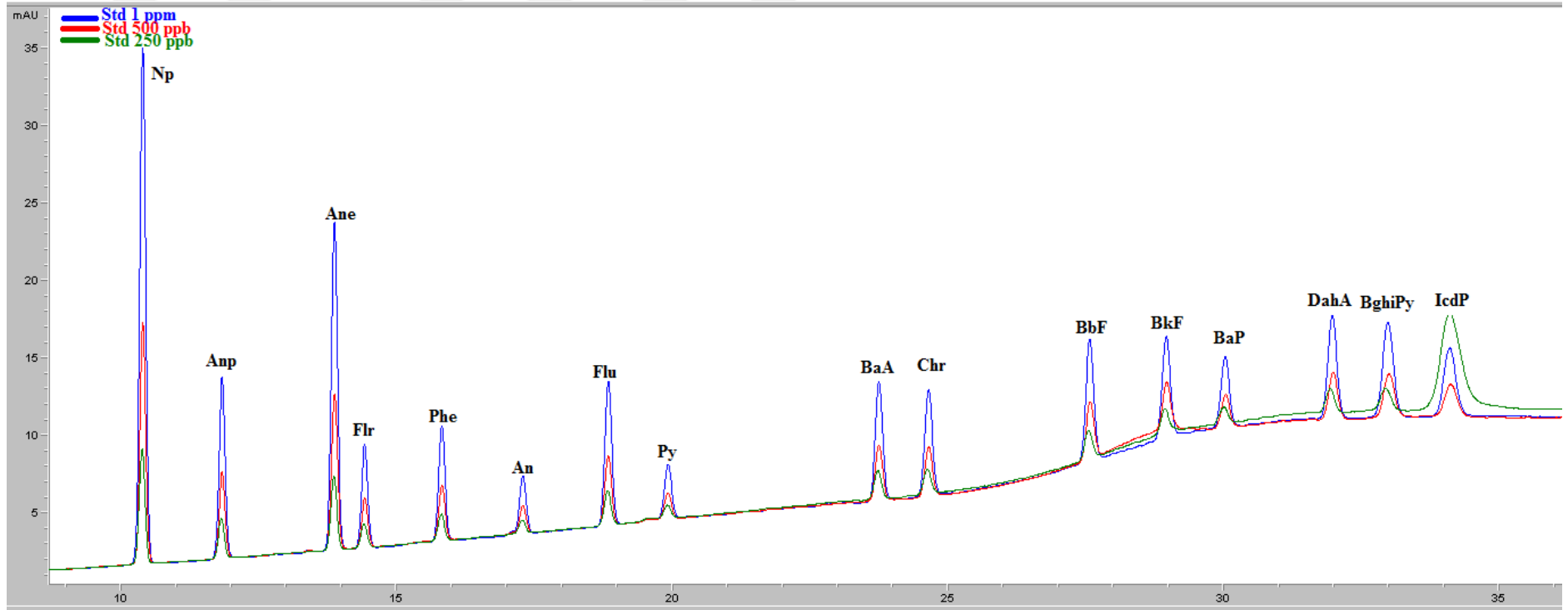
Çizelge 4.12. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri PAH tayini için kullanılan kalibrasyon denklemleri ve R^2 değerleri

Kısaltması	Kalibrasyon denklemi	R^2 değeri
Np	$y = 256,43x - 7,0323$	$R^2 = 0,9979$
Anp	$y = 92,883x - 2,2968$	$R^2 = 0,9993$
Ane	$y = 171,45x - 3,8866$	$R^2 = 0,9989$
Flr	$y = 54,833x - 1,09$	$R^2 = 0,9997$
Phe	$y = 62,385x - 1,2498$	$R^2 = 0,9996$
An	$y = 34,956x - 1,2618$	$R^2 = 0,9993$
Flu	$y = 85,498x - 2,3623$	$R^2 = 0,9999$

Çizelge 4.12. (Devam)

Kısaltması	Kalibrasyon denklemi	R ² değeri
Py	$y = 33,298x - 1,0396$	$R^2 = 0,9996$
BaA	$y = 74,79x - 2,0692$	$R^2 = 0,9984$
Chr	$y = 68,415x - 1,371$	$R^2 = 0,9986$
BbF	$y = 80,914x - 1,3823$	$R^2 = 0,998$
BkF	$y = 67,894x + 0,1822$	$R^2 = 0,9997$
BaP	$y = 51,081x - 2,3557$	$R^2 = 0,9984$
DahA	$y = 79,404x - 3,2657$	$R^2 = 0,9993$
BghiPy	$y = 89,958x - 4,2842$	$R^2 = 0,9959$
IcdP	$y = 71,634x - 1,8312$	$R^2 = 0,998$

Tüm bileşikler için R² değerleri 0,99'dan büyük çıkmıştır. Bileşiklere ait 250, 500 ve 1000 ppb'lik standartlara ait kromatogramlar üstüste çakıştırılmış olarak Şekil 4.39'da verilmiştir.

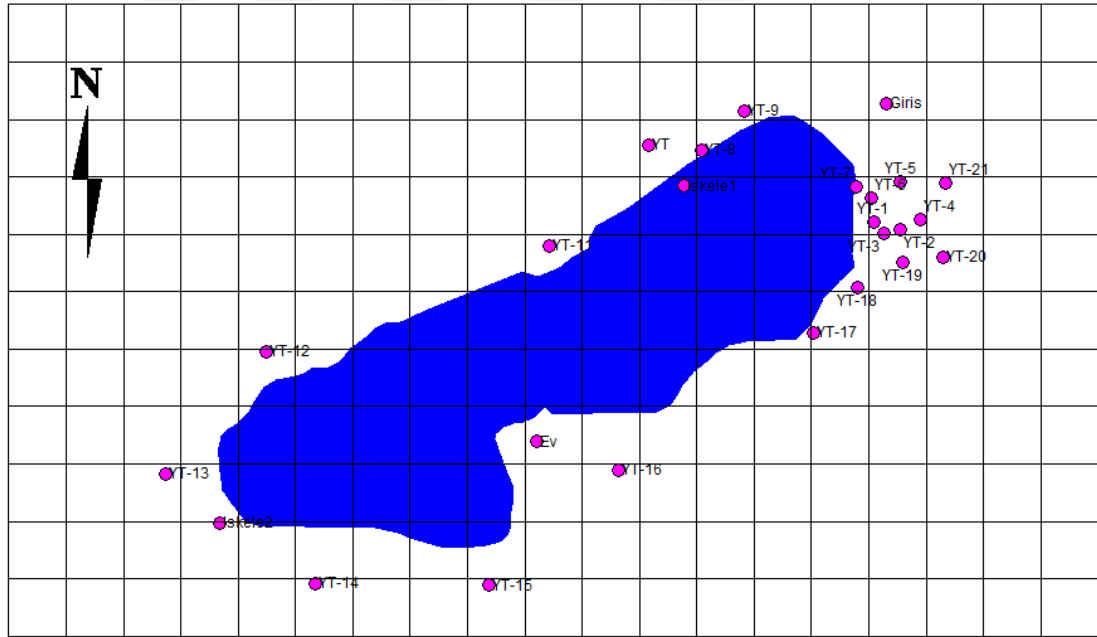


Şekil 4.39. PAH standardı kromatogramı

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Yüzey Toprak Örneklerinin Sonuçları

Piknik alanından özellikle göle doğru eğimi olan bölgelerden toplamda 21 noktadan Haziran ve Kasım aylarında olmak üzere iki kez yüzey toprak örnekleme yapılmıştır. Toplanan örneklerde nem, PAH, yağ ve anyon-katyon tayinleri yapılmıştır. Örnek kodlamalarında, Yüzey Toprak için YT, Haziran ayı için 6 rakamı, Kasım ayı için 11 rakamı ve örnekleme noktası için 1-21 rakamları kullanılmıştır. Örneğin 5 numaralı noktada, Haziran ayında yapılan yüzey toprak örnekleme sonucu YT6-5 olarak verilmiştir.



Şekil 5.40. Yüzey toprak örnekleme noktaları

5.1.1 Yüzey Toprak Örneklerinin Nem Tayini Sonuçları

Toplamda 42 adet olan yüzey toprak örneklerinin her setinde 10 numune olmak üzere toplamda yirmi tanesinde nem tayini yapılmıştır. Özellikleri benzeyen noktalar

için aynı nem değeri veya benzeyen noktaların sayısı birden fazla ise bu noktaların ortalaması alınarak ölçümü yapılmayan noktalar içinde % nem miktarları verilmiştir.

Çizelge 5.13. Yüzey toprak örnekleri kodları

Örnekleme noktası numarası	Verilen kod		Örnekleme noktası numarası	Verilen kod	
	Haziran	Kasım		Haziran	Kasım
1	YT11-1	YT11-1	12	YT11-12	YT11-12
2	YT11-2	YT11-2	13	YT11-13	YT11-13
3	YT11-3	YT11-3	14	YT11-14	YT11-14
4	YT11-4	YT11-4	15	YT11-15	YT11-15
5	YT11-5	YT11-5	16	YT11-16	YT11-16
6	YT11-6	YT11-6	17	YT11-17	YT11-17
7	YT11-7	YT11-7	18	YT11-18	YT11-18
8	YT11-8	YT11-8	19	YT11-19	YT11-19
9	YT11-9	YT11-9	20	YT11-20	YT11-20
10	YT11-10	YT11-10	21	YT11-21	YT11-21
11	YT11-11	YT11-11			

Çizelge 5.14. Yüzey toprak Haziran ve Kasım ayı örnekleri nem tayini sonuçları

Örnekleme noktası	YT6- (Haziran) % Nem	YT11- (Kasım) % Nem	Örnekleme noktası	YT6- (Haziran) % Nem	YT11- (Kasım) % Nem
1	17,8	3,3	12	7,1	13,8
2	17,8	3,3	13	7,1	16,0
3	17,8	3,3	14	7,1	16,0
4	17,8	3,3	15	7,1	16,0
5	17,8	3,3	16	7,1	16,0
6	17,8	3,3	17	27,4	24,0
7	17,8	3,3	18	27,4	31,9
8	17,8	3,3	19	27,4	39,9
9	13,4	18,7	20	18,4	5,8
10	13,4	18,7	21	18,4	5,8
11	13,4	18,7			

Örnekleme noktalarının genelinde Kasım ayı sonuçlarının Haziran ayından daha yüksek olduğu görülmektedir. Kasım ayında soğuk havadan ve yağışlardan dolayı özellikle gündüz erken saatlerde çiğ düşmesi sebebi ile toprağın daha nemli olması beklenen bir durumdur.

5.1.2 Yüzey Toprak Örneklerinin PAH Sonuçları

Çalışmadaki belli başlı sonuçlar aşağıdaki Çizelge 5.15'te özetlenmiştir.

Çizelge 5.15. Yüzey toprak örneklemelerinin PAH tayini özet sonuçları

Sonuç	YT- Haziran	YT- Kasım
ΣPAH_{15} mg/g KA	7,83	15,83
ΣPAH_{15} ng/g KA değeri en yüksek olan örnek	2003,3 $\pm$ 491,9 YT-Haziran-1	3125,4 $\pm$ 2172,8 YT-Kasım-17
ΣPAH_{15} ng/g KA değeri en düşük olan örnek	12,2 $\pm$ 2,1 YT-Haziran-15	83,9 $\pm$ 27,0 YT-Kasım-18
En sık gözlenen PAH bileşiği	21 kez Phe	20 kez IcdP
En az gözlenen PAH bileşiği	Anp ve Chr 5 kez	1 kez Ane
En yüksek ortalama ng/g KA değeri	315,7 $\pm$ 387,0 IcdP	651,80 $\pm$ 733,6 IcdP
En düşük ortalama ng/g KA değeri	0,4 $\pm$ 0,15 Np	1,3 $\pm$ 1,7 Np

PAH tayini yapılan 42 toprak örneğinde her bileşiğin miktarı toplandığında en düşük ortalama değere sahip olan PAH bileşiği iki örneklemede de naftalin çıkmıştır. IcdP ise hem Haziran hem Kasım ayı örneklemede en yüksek ortalama değere sahip PAH bileşiğidir. Haziran ayı örneklemede, en yüksek toplam PAH değerine sahip örnek 1 numaralı örnektir ($\Sigma\text{PAH}_{15} = 2003,3 \pm 491,9$ ng/g KA). Kasım ayı örneklemede, en yüksek toplam PAH değerine sahip örnek ise 17 numaralı örnek olarak bulunmuştur ($\Sigma\text{PAH}_{15} = 3125,4 \pm 2172,8$ ng/g KA). Yazın en sık gözlenen bileşik Phe, kışın ise IcdP'dir.

İki farklı ayda yapılan örnekleme sonucunda tespit edilen toplam 15 PAH bileşiğinin ng/g kuru ağırlıkları ve standart sapma değerleri kıyaslama yapabilmek için hesaplanmış ve Çizelge 5.16'da birlikte verilmiştir. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ve 17 numaralı örneklerde toplam PAH miktarı Kasım ayında, Haziran ayına göre daha az tespit edilmiştir. Diğer 7 örnekte (1, 2, 10, 18, 19, 20 ve 21) ise bu

durumun tam tersi gözlenmiştir. Gözlemlenen bu sonucun en önemli nedeni yaz aylarında, havaların soğuduğu sonbahar aylarına göre çok daha fazla yoğunlukta ziyaretçi olması ve daha çok mangal işlemlerinin yapılmasıdır.

Çizelge 5.16. Toplam PAH değerinin Haziran ve Kasım aylarında değişimi

Her bir noktadaki $\sum_{16}\text{PAH KA ng/g}$	YT Haziran	YT Kasım
1	2003,3	517,8
2	227,7	376,4
3	142,8	646,1
4	108,3	364,8
5	249,2	568,1
6	185,8	324,3
7	211,7	538,2
8	215,1	425,2
9	693,6	2120,7
10	829,1	528,0
11	396,7	675,0
12	161,6	503,1
13	278,0	1828,3
14	180,5	1388,4
15	12,7	333,6
16	243,8	998,3
17	168,3	3125,8
18	290,0	84,5
19	487,8	161,6
20	330,0	131,2
21	428,6	220,1

Çizelge 5.16’da verilen Haziran ve Kasım aylarına ait toplam PAH derişimlerinin, mevsimsel farklılık gösterip göstermediklerini belirlemek üzere dağılım testleri ve t-test’i yapılmıştır. Kolmogorov-Smirnov testi uygulanarak Haziran ve Kasım aylarına ait veriler için goodness of fit test yapılmış ve her iki dağılım modu da, %95 güven aralığında ($p > 0,05$) lognormal olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.17).

Çizelge 5.17. Haziran ve Kasım toplam PAH verilerinin dağılım testi (goodness of fit test) istatistikleri

Dağılım Modu	Lognormal	Lognormal
DPLUS	0,141	0,110
DMINUS	0,116	0,181
DN	0,141	0,181
<i>p</i> -Değeri	0,797	0,513

Çizelge 5.17’den de görüleceği üzere, veriler yaz ve kış sezonları için lognormal dağılım gösterdiklerinden, mevsimsel bir farklılık gösterip göstermediklerini belirlemek üzere veriler için medyan (ortanca) karşılaştırması yapılarak t-testi uygulanmış. T-testine ait istatistikler aşağıdaki şekilde özetlenmiştir:

Ortancaların Karşılaştırılması

Ortanca (Haziran) Set 1: 517,8

Ortanca (Kasım) Set 2: 243,8

Mann-Whitney (Wilcoxon) W test’ine göre;

Null hipotez: Ortanca (Haziran) = Ortanca (Kasım)

Alternatif Hipotez: Ortanca (Haziran) $\neq$ Ortanca (Kasım)

Averaj rank Haziran: 26,2

Averaj rank Kasım: 16,8

W = 122,0 ve *p*-değeri = 0,0137

Test sonucuna göre, *p*-değeri 0,05’ten küçük olduğundan null hipotez reddedilmelidir, başka bir açıklama ile *p*-değeri 0,05’ten küçük olduğundan Haziran ve Kasım örneklerine ait toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel açıdan, istatistiksel olarak önemli farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır (%95 güven aralığında). Bu farklılığın iki önemli nedenlerini ziyaretçi sayılarındaki mevsimsel farklılıklar ve fotokimyasal reaksiyonlar, yağışlar, hava sıcaklığı gibi meteorolojik verilerdeki farklılıklar oluşturmaktadır.

Yüzey topraklarında ölçülen PAH’ların istatistiksel sonuçları Çizelge 5.18 ve 5.19 ile özetlenmiştir.

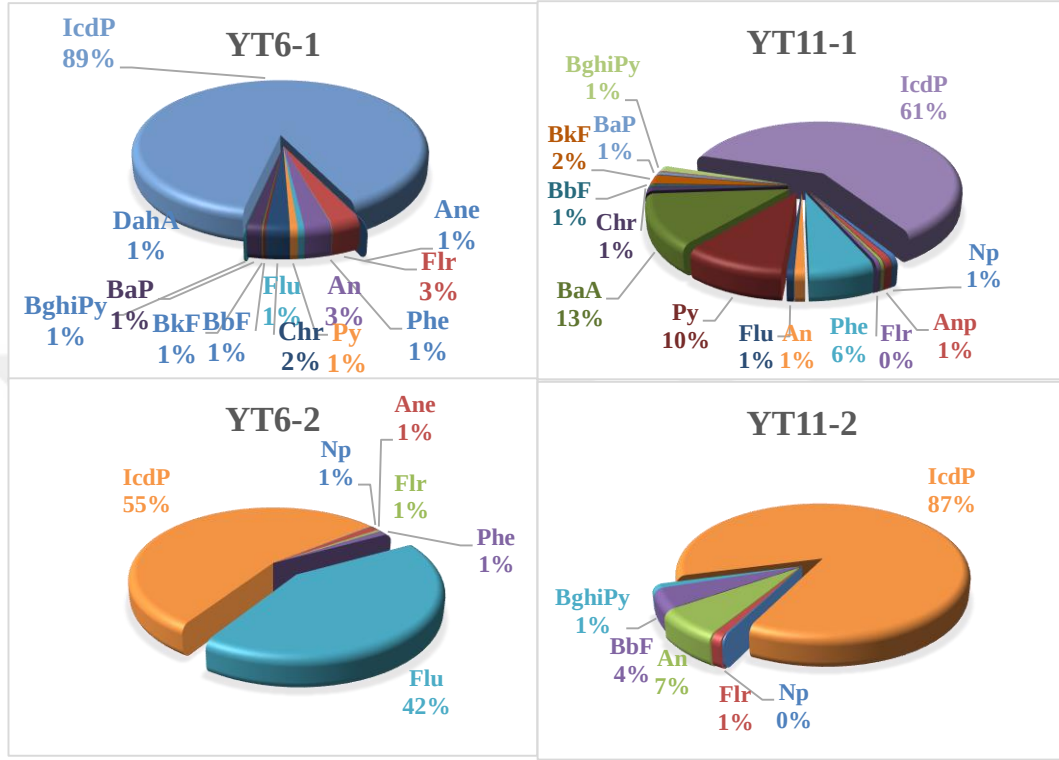
Çizelge 5.18. Yüzey toprakları Haziran ayı PAH istatistiksel sonuçları

YT6	Sıklık	Ortalama	Standart sapma	Varyasyon katsayısı	Minimum	Maksimum	Aralık	Skewness	Kurtosis
Np	19	0,4	0,2	41,02%	0,2	0,8	0,6	1,6	1,0
Anp	5	2,8	4,5	160,73%	0,2	10,7	10,4	1,9	1,9
Ane	8	1,9	3,4	176,52%	0,2	10,2	10,1	3,0	3,9
Flr	17	4,4	12,9	293,01%	0,4	54,5	54,1	6,9	14,1
Phe	21	4,5	1,8	40,56%	1,0	8,4	7,4	0,7	0,2
An	12	6,4	13,9	216,13%	0,7	50,2	49,5	4,8	8,1
Flu	19	19,2	25,4	132,01%	2,0	96,2	94,2	4,4	5,0
Py	8	20,0	41,1	206,01%	1,1	121,0	119,9	3,2	4,4
BaA	6	4,6	5,7	125,03%	0,7	14,2	13,5	1,3	0,0
Chr	5	15,3	17,5	114,52%	0,6	43,5	42,8	1,1	0,8
BbF	7	8,6	12,3	142,44%	0,5	29,8	29,3	1,4	-0,1
BkF	10	31,4	65,2	207,53%	1,2	213,1	211,9	3,8	5,7
BaP	17	7,4	7,3	98,58%	1,6	27,6	26,1	3,0	2,3
DahA	10	8,8	7,8	89,03%	1,1	20,3	19,3	0,6	-1,3
BghiPy	6	5,1	5,9	116,13%	0,3	14,8	14,5	1,1	0,0
IcdP	20	315,7	387,1	122,60%	78,6	1789,7	1711,0	6,0	10,9
Total	190	41,3	156,2	378,34%	0,2	1789,7	1789,5	47,6	244,0

Çizelge 5.19. Yüzey toprakları Kasım ayı PAH istatistiksel sonuçları

YT11	Sıklık	Ortalama	Standart sapma	Varyasyon katsayısı	Minimum	Maksimum	Aralık	Skewness	Kurtosis
Np	20	1,3	1,7	125,78%	0,3	7,6	7,3	5,7	10,1
Anp	6	12,0	12,4	102,76%	0,6	33,8	33,3	1,2	0,7
Ane	1	1,7			1,7	1,7	0,0		
Flr	16	6,6	7,7	116,64%	1,4	30,0	28,6	4,0	4,7
Phe	9	15,6	10,5	67,10%	4,6	33,0	28,4	1,2	-0,2
An	6	23,7	36,0	151,80%	1,3	95,4	94,1	2,2	2,5
Flu	13	67,5	87,6	129,66%	2,7	336,5	333,8	4,0	6,2
Py	10	36,7	64,7	176,25%	5,5	216,7	211,2	3,8	5,7
BaA	8	18,2	21,0	115,83%	1,0	65,5	64,5	2,3	2,4
Chr	8	6,5	4,9	74,93%	1,1	13,9	12,8	0,7	-0,7
BbF	4	8,2	7,2	87,92%	2,1	17,2	15,1	0,5	-1,0
BkF	7	10,8	8,3	76,97%	3,0	24,4	21,4	1,0	-0,4
BaP	6	7,7	6,5	84,09%	1,5	17,6	16,1	0,6	-0,6
DahA	3	5,0	3,2	63,86%	1,3	6,9	5,6	-1,2	
BghiPy	14	5,1	5,4	106,55%	0,7	22,2	21,6	4,2	6,9
IcdP	21	651,8	733,6	112,56%	59,2	3099,2	3040,0	4,3	5,3
Total	152	104,3	347,7	333,28%	0,3	3099,2	3098,9	30,0	106,7

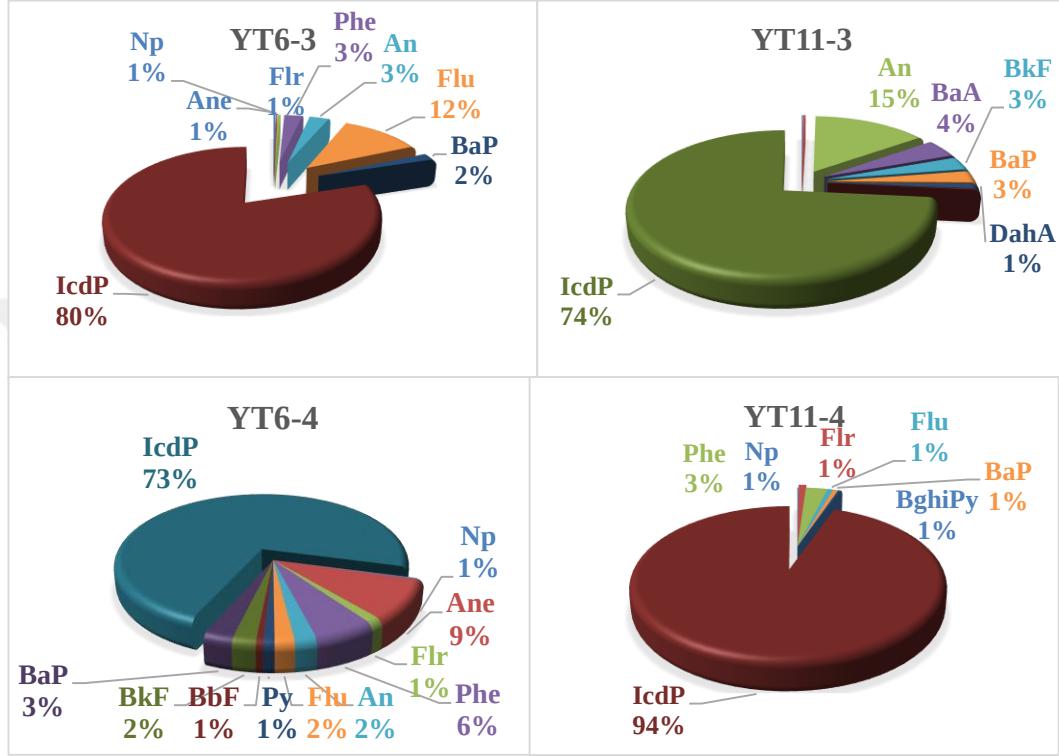
Haziran ve Kasım aylarında aynı noktalardan toplanan örneklerde ölçülen bireysel PAH bileşiklerinin her bir örnekleme noktasındaki kompozisyonları pay grafikleri olarak Şekil 5.41-5-50’ de verilmiş, örnekleme noktalarına göre genel değerlendirmeler ise bu bölümün sonunda yapılmıştır.



Şekil 5.41. 1 ve 2 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Bir (1) numaralı noktadan alınan yüzey toprak örneklerinde Haziran örnekleme noktasında toplamda 13, Kasım ayı örnekleme noktasında 16 PAH bileşiği gözlemlenmiştir. Bu noktada geçmişte sıkça mangallı piknik yapılmıştır ancak son 6 ayda burada mangal yakılması yasaklanarak; mangal alanı 1 numaralı noktadan yaklaşık 30 metre daha gölden geriye doğru alınmıştır. Haziran ayı örnekleme noktasında $\sum_{15} \text{PAH}$ $2003,3 \pm 491,8$ ng/g KA bulunurken Kasım ayı $\sum_{15} \text{PAH}$ $514,6 \pm 80,6$ ng/g KA olarak hesaplanmıştır. Haziran ayında Np, Anp, BaA tespit edilemezken Kasım ayında bu bileşikler ölçülmüştür. Kasım ayında 16 PAH bileşiğinin hepsi tespit edilmiştir. Bir numaralı nokta bütün örnekleme noktaları arasında haziran ayı toplam PAH konsantrasyon seviyesi en yüksek ölçülen noktadır.

Yüzey toprak örneğinin toplandığı 2 numaralı noktada Haziran ve Kasım aylarında sadece 6'şar adet (Haziran: Np, Ane, Flr, Phe, Flu ve IcdP, Kasım: Np, Flr, An, BbF, BghiPy, IcdP) PAH bileşiği tespit edilmiştir. Haziran ayı örneklemesinde $\sum_{15}PAH$ $227,4 \pm 61,2$ ng/g KA bulunurken Kasım ayı $\sum_{15}PAH$ $375,7 \pm 140,5$ ng/g KA olarak hesaplanmıştır.

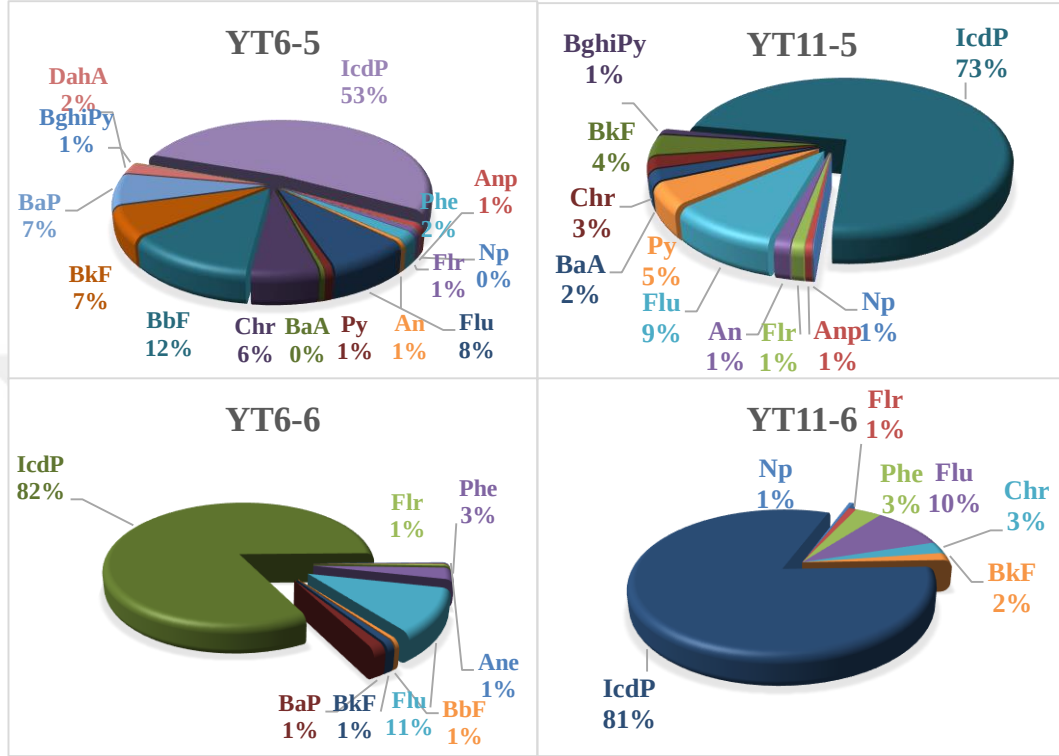


Şekil 5.42. 3 ve 4 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Üç numaralı örnekleme noktasında Haziran ayında Np, Ane, Flr, Phe, An, Flu, BaP ve IcdP tespit edilirken, Kasım ayında Np, Flr, An, BaA, BkF, BaP ve DahA, BghiPy ve IcdP bileşikler tespit edilmiştir. Haziran ayı örneklemesinde $\sum_{15}PAH$ $142,4 \pm 41,7$ ng/g KA bulunurken Kasım ayı $\sum_{15}PAH$ $645,2 \pm 162,1$ ng/g KA olarak hesaplanmıştır. Her iki ayda da tespit edilen Np, Flr, An, BaP ve IcdP Kasım ayı konsantrasyonları Haziran ayından daha yüksektir.

Haziran ayında 4 numaralı örnekleme noktasında 11 adet tespit edilmiştir. Ölçülen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}PAH$ $108,0 \pm 24,0$ ng/g KA'tır. Kasım ayında 7 adet PAH bileşiği gözlenmiştir. Ölçülen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}PAH$ $364,3 \pm 139,2$ ng/g KA'tır. Np, Flr, Phe, Flu,

BaP ve IcdP her iki örneklemede de tespit edilmiştir. Bu bileşiklerden BaP hariç diğerlerinin kasım ayı konsantrasyon değerleri Haziran ayı konsantrasyon değerlerinden yüksek tespit edilmiştir. BaP için bu durum tam tersi olarak gözlemlenmiştir.

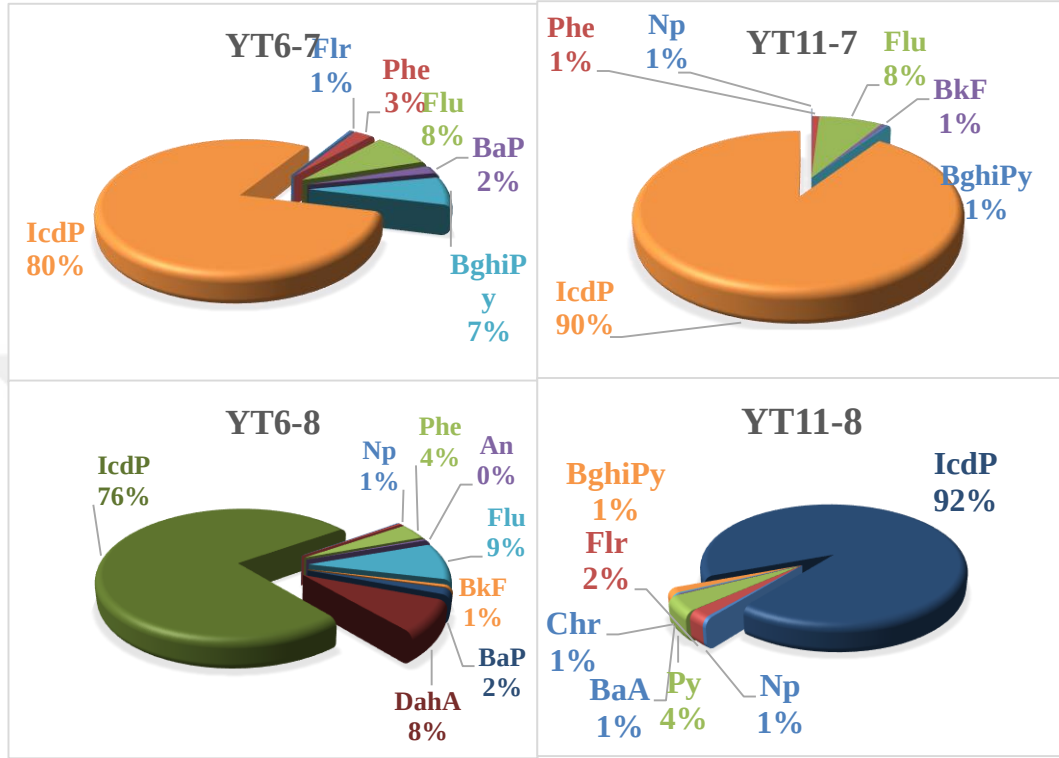


Şekil 5.43. 5 ve 6 numaralı noktaya ait Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Beş numaralı noktada yapılan Haziran ayı PAH ölçümleri sonucunda 16 bileşiğin hepsine rastlanmıştır ve bu bileşiklerin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $249,0 \pm 32,9$ ng/g KA'tır. Kasım ayında ise Ane, Phe, BbF, BaP ve DahA hariç diğer 11 PAH bileşiği tespit edilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $567,5 \pm 127,0$ ng/g KA'tır. Her iki örneklemede de ortak olarak tespit edilen Np, Anp, Flr, An, Flu, Py, BkF ve IcdP bileşiklerinin konsantrasyonları Kasım ayında Haziran ayından daha yüksek bulunmuştur.

Altı numaralı örnekleme noktasının Haziran ayı sonuçlarında Np, Ane, Flr, Phe, Flu, BbF, BkF, BaP ve IcdP bileşikleri tespit edilmiştir ve tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $185,5 \pm 53,0$ ng/g KA'tır. Kasım ayında Np, Flr, Phe, Flu, Chr, BkF ve IcdP bileşikleri tespit edilmiştir ve tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $263,0 \pm 322,7$ ng/g KA'tır.

Her iki örneklemede de tespit edilen Np, Flr, Phe, Flu, BkF ve IcdP konsantrasyon değeri Kasım ayında Haziran ayından daha yüksek bulunmuştur. Bu bileşiklerin örnek içerisindeki yüzde dağılımları 2 örnekleme dönemi içinde benzer oranlarda tespit edilmiştir.

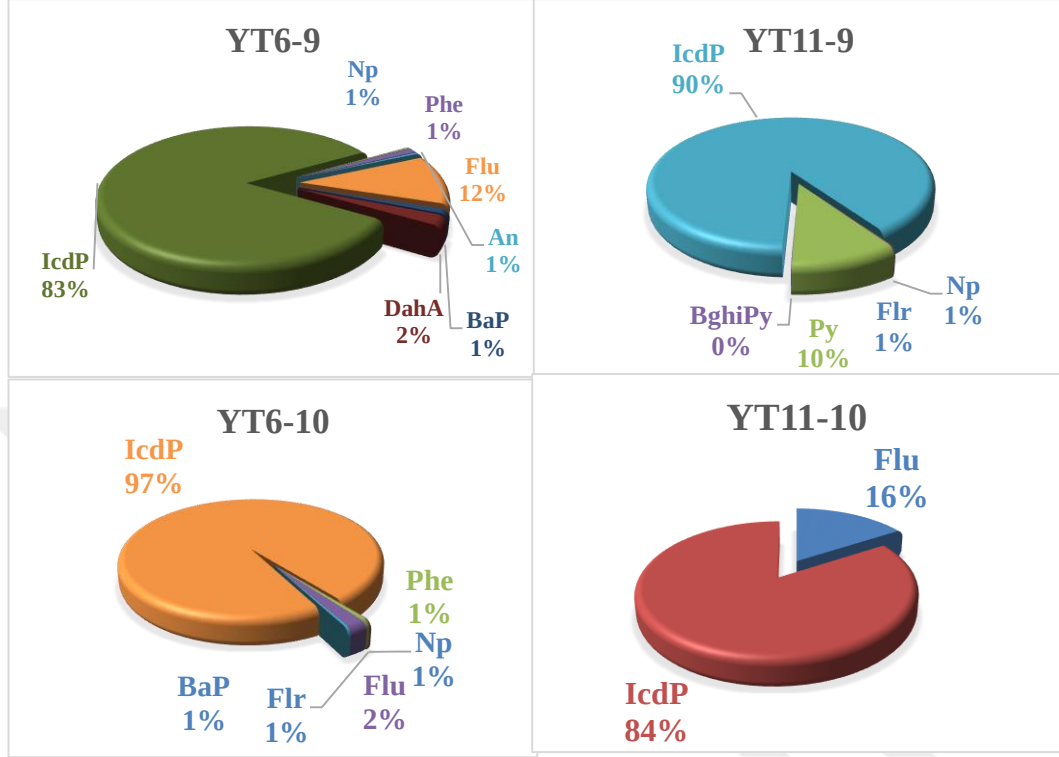


Şekil 5.44. 7 ve 8 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Yedi numaralı noktada yapılan Haziran ayı PAH ölçümleri sonucunda Flr, Phe, Flu, BaP, BghiPy ve IcdP tespit edilmiştir ve tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $211,7 \pm 65,7$ ng/g KA'tır. Kasım ayında ise ölçümü yapılan 16 PAH bileşiğinden Np, Phe, Flu, BkF, BghiPy ve IcdP bileşikleri tespit edilebilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $487,2 \pm 537,7$ ng/g KA'tır. Her iki örnekleme döneminde de tespit edilen Phe, Flu ve BghiPy konsantrasyonları Kasım ayında Haziran ayından daha yüksek bulunurken IcdP için bu durumun tam tersi söz konusudur.

Sekiz numaralı noktada yapılan Haziran ayı PAH ölçümleri sonucunda 16PAH bileşiğinden 9 tanesi tespit edilmiştir ve tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $215,0 \pm 55,9$ ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucunda tespit edilen PAH bileşikleri Np, Flr, Py, BaA, Chr, BghiPy ve

IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 423,1 $\pm$ 156,2 ng/g KA'tır. IcdP, Haziran ayında toplam kütlenin %76'sını oluştururken, Kasım ayında kütlenin %92'sini oluşturmuştur.

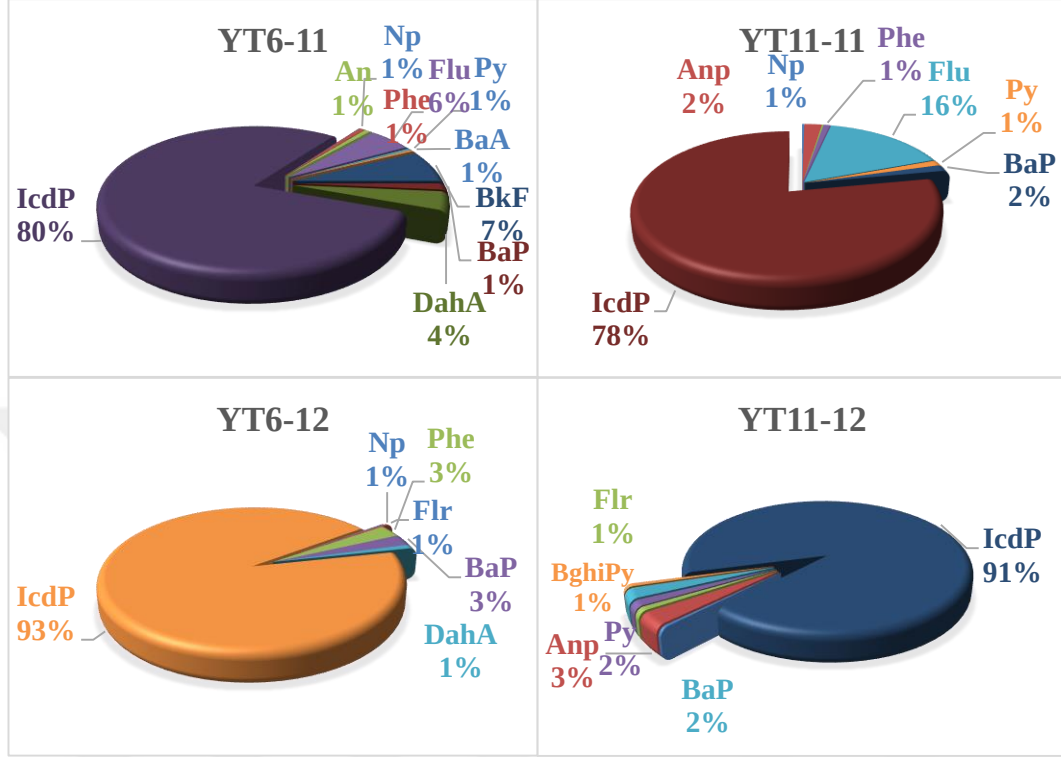


Şekil 5.45. 9 ve 10 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Dokuz numaralı noktada yapılan Haziran ayı PAH ölçümleri sonucunda, 9 tane PAH bileşiği tespit edilmiştir ve tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 693,2 $\pm$ 200,3 ng/g KA'tır. Kasım ayında ise Np, Flr, Py, BghiPy ve IcdP tespit edilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 2120,2 $\pm$ 918,6 ng/g KA'tır. Indeno[cd-1,2,3]piren bileşiği Haziran ayında toplam kütlenin %83'ünü oluştururken Kasım ayında %90'ını oluşturmuştur. Piren ise Haziran ayında tespit edilemezken Kasım ayında toplam kütlenin %10'unu oluşturmuştur.

On numaralı noktada yapılan Haziran ayı PAH ölçümleri sonucunda Np, Flr, Phe, Flu, BaP ve IcdP tespit edilmiştir ve tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 828,8 $\pm$ 357,0 ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucunda 10 numaralı noktada ölçümü yapılan 16 PAH bileşiğinden sadece Flu ve IcdP tespit edilmiştir ve tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam

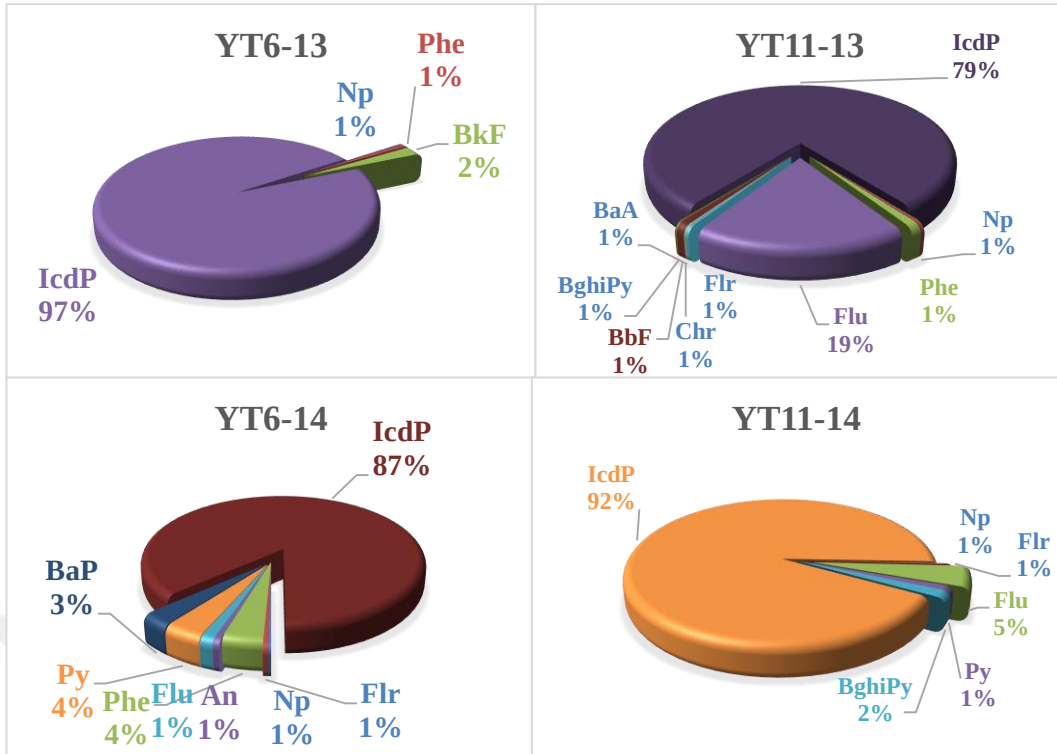
konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $528,0 \pm 254,3$ ng/g KA'tır. Her iki örnekleme döneminde de tespit edilen Flu bileşiği Haziran ayındaki toplam kütlenin %2'sini oluştururken Kasım ayında %16'sını oluşturmuştur.



Şekil 5.46. 11 ve 12 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Onbir numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre 10 tane PAH bileşiği tespit edilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $396,7 \pm 102,1$ ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucu tespit edilen PAH bileşikleri 8 tanedir ve toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $673,3 \pm 193,3$ ng/g KA'tır.

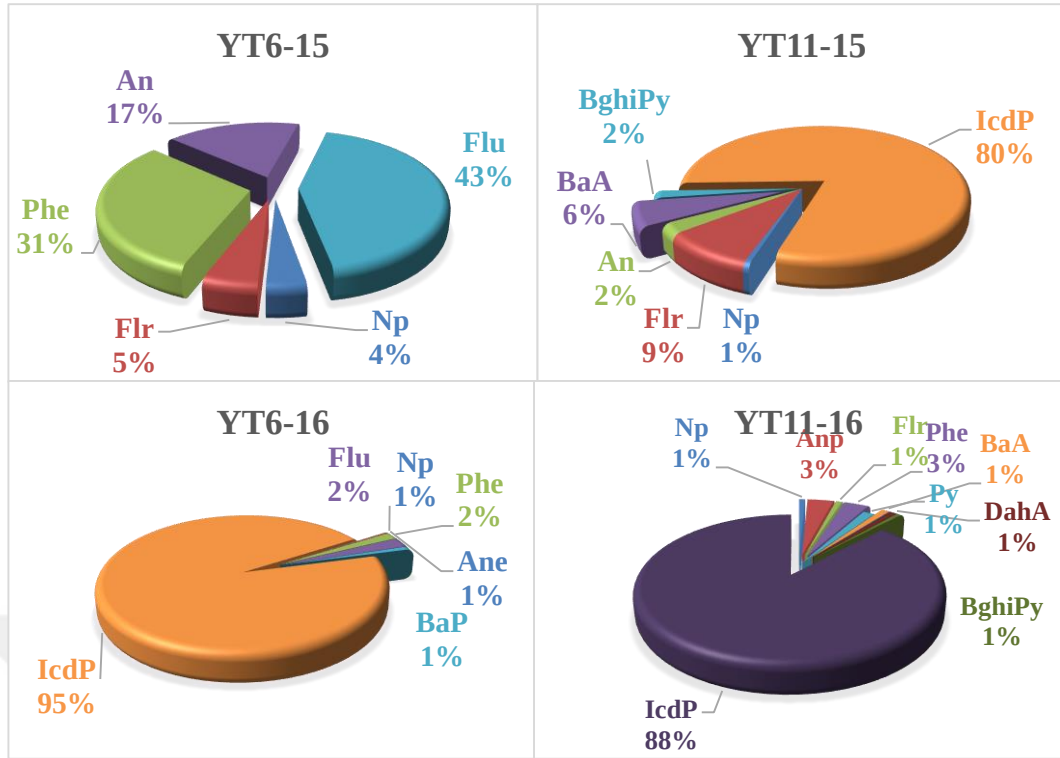
Oniki numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre tespit edilen bileşikler; Np, Flr, Phe, BaP, DahA ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $161,3 \pm 66,1$ ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucu tespit edilen PAH bileşikleri Np, Anp, Flr, Py, BaP, BghiPy ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $501,1 \pm 184,1$ ng/g KA'tır.



Şekil 5.47. 13 ve 14 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Onüç numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre tespit edilen bileşikler; Np, Phe, BkF ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $277,5 \pm 153,3$ ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örneklemler sonucu tespit edilen PAH bileşikleri Np, Flr, Phe, Flu, Py, Chr, BaA, BbF, BghiPy ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $1827,8 \pm 476,7$ ng/g KA'tır. Haziran ayında toplam kütlenin %97'sini IcdP oluştururken Kasım ayında %79'unu IcdP, %19'unu ise Flu oluşturmuştur.

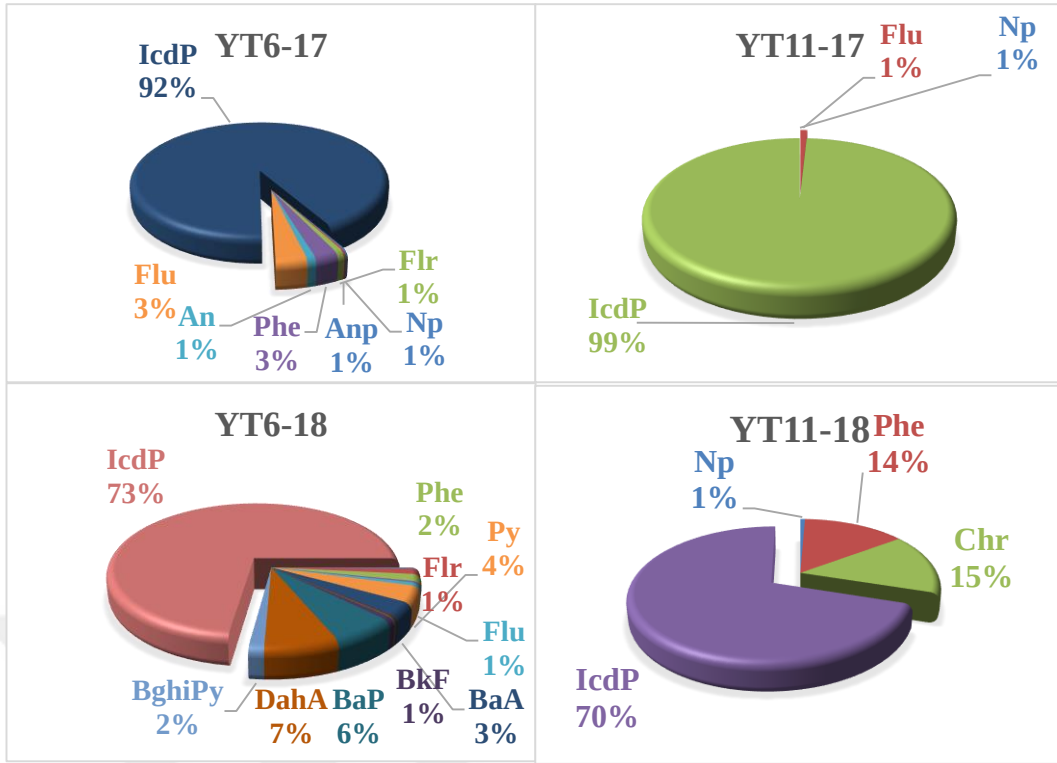
Ondört numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre tespit edilen bileşikler; Np, Flr, Phe, An, Flu, Py, BaP ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $180,0 \pm 57,6$ ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örneklemler sonucu tespit edilen PAH bileşikleri Np, Flr, Flu, Py, BghiPy ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $1388,0 \pm 563,4$ ng/g KA'tır.



Şekil 5.48. 15 ve 16 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Onbeş numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre tespit edilen bileşikler; Np, Flr, Phe, An ve Flu'dur. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $12,2 \pm 2,1$ ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucunda tespit edilen PAH bileşikleri Np, Flr, An, BaA, BghiPy ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $331,7 \pm 113,4$ ng/g KA'tır.

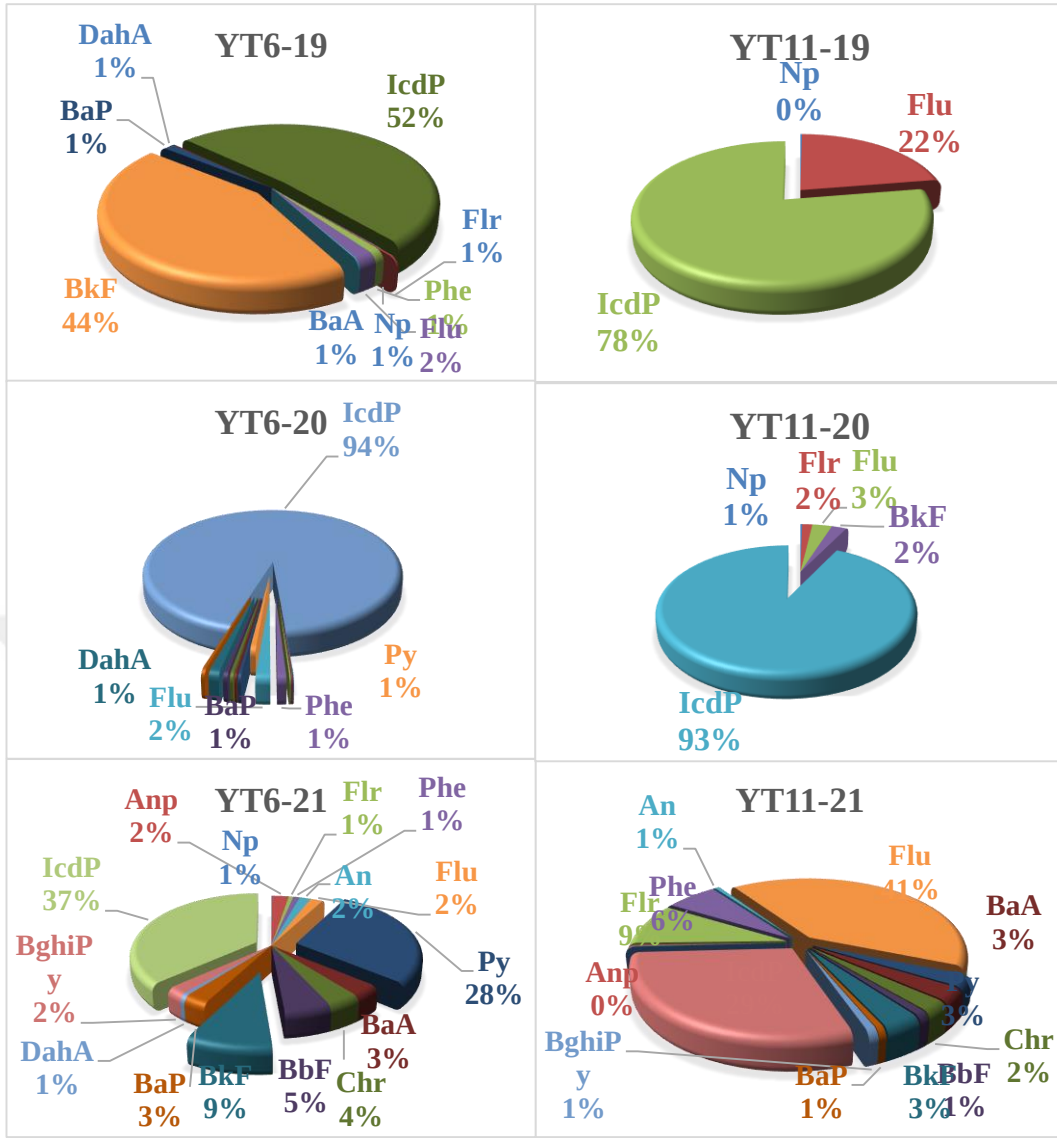
Onaltı numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre tespit edilen bileşikler; Np, Ane, Phe, Flu, BaP ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $243,7 \pm 102,2$ ng/g KA'tır. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucunda tespit edilen PAH bileşikleri Np, Anp, Flr, Phe, Py, BaA, Chr, DahA, BghiPy ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $990,7 \pm 288,0$ ng/g KA'tır.



Şekil 5.49. 17 ve 18 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Onyediy numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre tespit edilen bileşikler; Np, Anp, Flr, Phe, An, Flu ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 168,0 $\pm$ 62,3 ng/g KA'tır. Toplam PAH kütlesinin %92'sini IcdP oluşturmaktadır. Kasım ayında ise ölçümü yapılan 16 PAH bileşiğinden sadece 3 tanesi (Np, Flu ve IcdP) tespit edilebilmiştir. Tespit edilen bileşiklerin toplam konsantrasyon değeri ise 3125,4 $\pm$ 2173,0 ng/g KA'tır.

Onsekiz numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre 16 PAH bileşiğinden Anp ve Ane hariç diğer 14 tanesi tespit edilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 289,2 $\pm$ 57,2 ng/g KA'tır. Toplam kütlenin %73'ünü IcdP oluşturmuştur. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucu tespit edilen PAH bileşikleri Np, Phe ve Chr ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 84,0 $\pm$ 27,0 ng/g KA'tır. Toplam kütlenin %70'ini IcdP, %14'ünü Phe ve %15'ini Chr oluşturmaktadır.



Şekil 5.50. 19, 20 ve 21 numaralı noktalara Haziran-Kasım ayları PAH değerlerine ait yüzde dağılımları (ng/g KA)

Ondokuz numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre tespit edilen bileşikler; Np, Flr, Phe, Flu, BaA, BkF, BaP, DahA ve IcdP'dir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 487,3 $\pm$ 106,5 ng/g KA'tır. Ondokuz numaralı örneğin Haziran ayında kütlece %44'ünü BkF bileşiği oluştururken %52'sini IcdP oluşturmaktadır. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucunda ölçümü yapılan 16 PAH bileşiğinden sadece 3 tanesi (Np, Flu ve IcdP) tespit edilebilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 161,2 $\pm$ 63,3 ng/g KA'tır. Toplam kütlenin %78'ini IcdP, %22'sini ise Flu bileşiği oluştururken Np %1'den daha küçük bir orana sahiptir.

Yirmi numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre ölçümü yapılan 16 PAH bileşiğinden 13 tanesi tespit edilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 330,0± 88,8 ng/g KA'tır. Kasım ayı örneklerinde 16 PAH bileşiğinden sadece 5 tanesi(Np, Flr, Flu, BkF ve IcdP) tespit edilebilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 130,8± 59,3 ng/g KA'tır.

Yirmibir numaralı örnekleme noktası Haziran ayı sonuçlarına göre Ane hariç diğer PAH bileşikleri tespit edilmiştir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 428,0± 47,5 ng/g KA'tır. Kütlece baskın olan bileşikler, sırası ile, IcdP (%37), Py (%28) ve BkF (%9)'dir. Kasım ayında yapılan örnekleme sonucunda tespit edilen PAH bileşikleri ise Ane ve DahA hariç diğerleridir. Tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 219,8 ± 27,7 ng/g KA'tır. Kütlece Kasım ayında ölçülen PAH değerleri, Haziran ayı değerlerinden çok daha düşük olarak bulunmuştur.

Örneklerin bütününe bakıldığında 6 halkalı PAH bileşikleri olan BghiPy ve IcdP'nin genel olarak konsantrasyonlarının Kasım ayı örneklemeinde Haziran ayı sonuçlarına göre daha yüksek çıktığı görülmüştür. Bu bileşiklerin buharlaşma sıcaklığı 520-540 °C arasındadır. Ayrıca BghiPy, IcdP gibi yüksek molekül ağırlıklı PAH bileşikleri, sudaki az çözünürlükleri nedeniyle, yıkama ile de (yağış vb.) ortamdan taşınmaları zorlaşmaktadır. Çünkü PAH'ların molekül ağırlıkları artarken sudaki çözünürlükleri azalmaktadır.

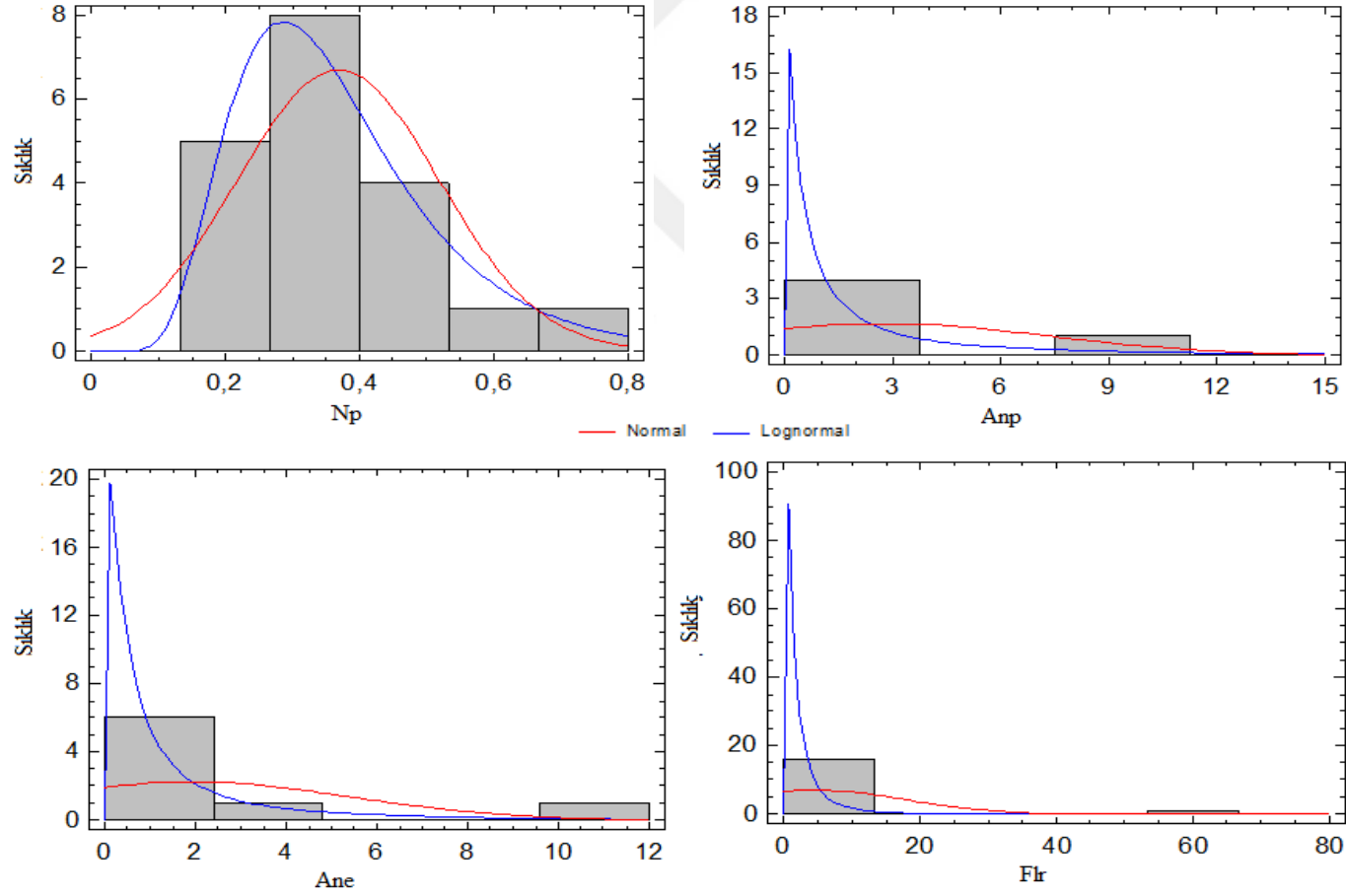
21 farklı noktadan alınan yüzey toprak örneklerinden Haziran ayında en yüksek toplam PAH konsantrasyonuna sahip örnekler 1, 10 ve 11; ölçülen konsantrasyon değerleri ise sırasıyla 2003,3 ng/g KA, 828,8 ng/g KA ve 396,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Kasım ayında en yüksek konsantrasyon seviyesine sahip 3 örnek 17, 9 ve 13; ölçülen değerler ise sırasıyla 3125,4 ng/g KA, 2120,2 ng/g KA ve 1827,8 ng/g KA olarak bulunmuştur.

Haziran ayında yapılan örneklemeinde 21 noktanın hepsinde Phe, 20 tanesinde IcdP ve 19 tanesinde Np, Flu bileşikleri tespit edilmiştir. Genel olarak Haziran ayında ölçülen konsantrasyon değerleri Kasım ayında ölçülen değerlerden daha düşük olarak bulunmuştur.

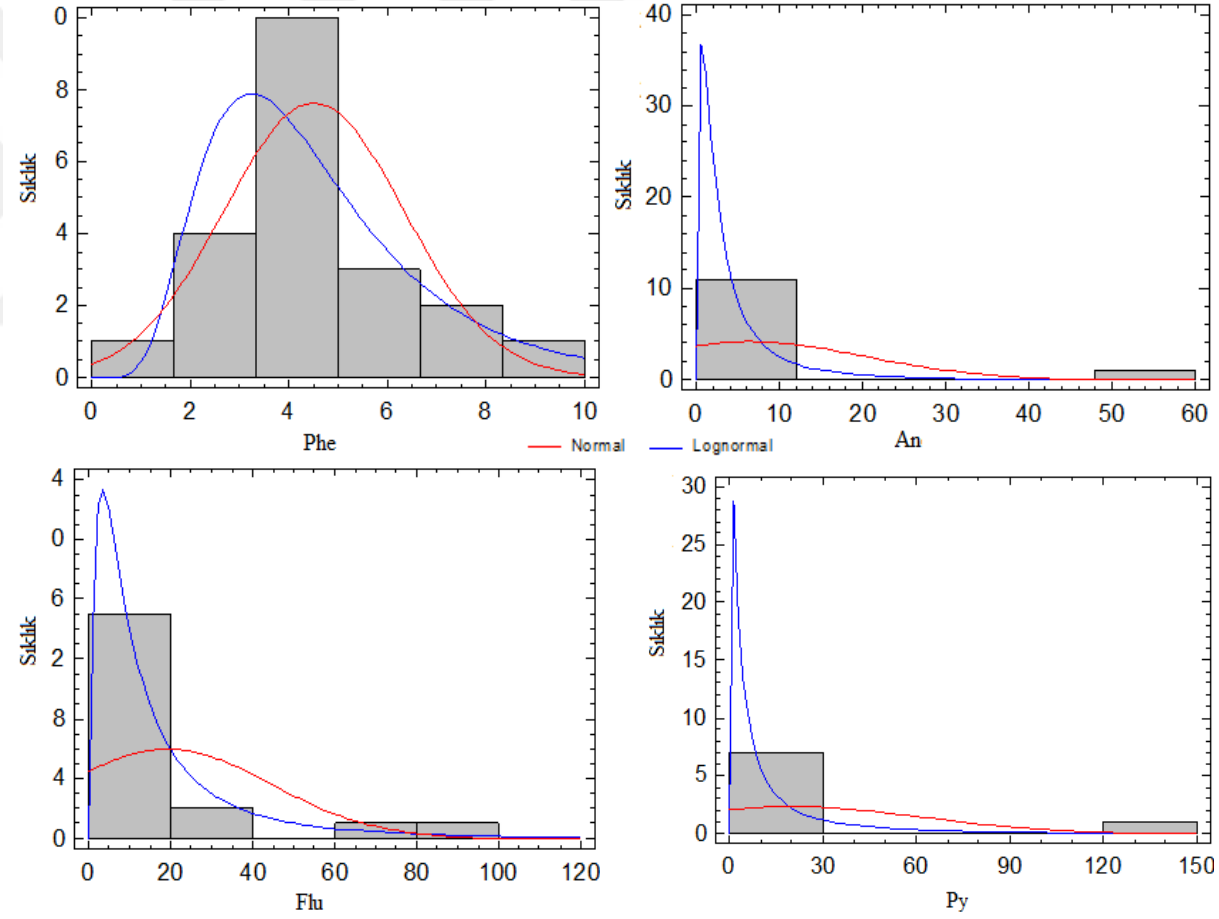
Kasım ayında gözlenme sıklığı en yüksek olan PAH bileşiği 21 kez ile IcdP'dir. En az gözlenen ise 1 kez ile Ane bileşiğidir.

Haziran ayında düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının Kasım ayı sonuçlarına göre az çıkmasının sebebi; düşük buharlaşma sıcaklığına, düşük molekül ağırlığına, atmosferik ozon ve güneş ışığına karşı daha az kararlı yapıya sahip olmaları olarak düşünülmüştür.

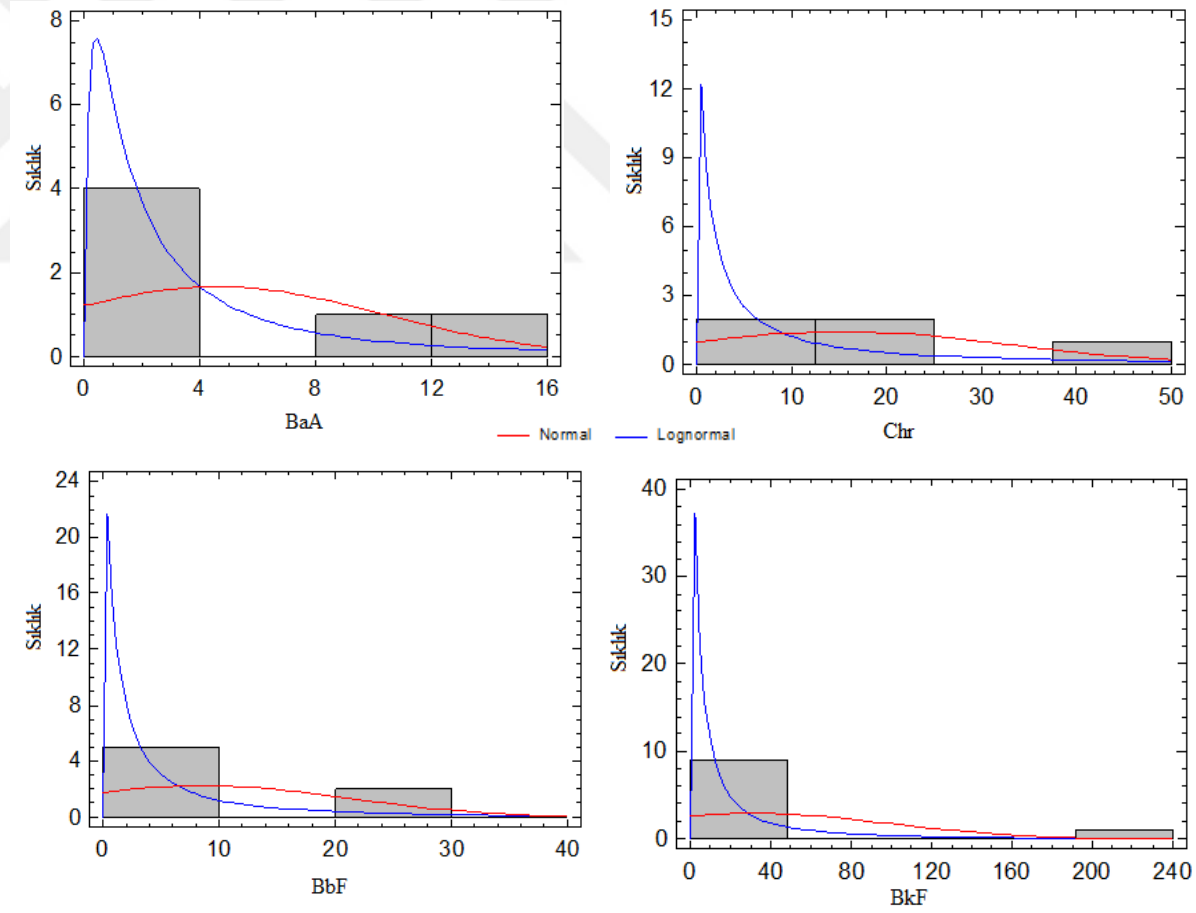
Yüzey toprak örnekleri PAH sonuçları dağılım modlarını incelemek için "Goodness of fit, Kolmogorov-Smirnov Test" yapılmıştır ve histogram grafikleri oluşturulmuştur. Bütün bileşikler için dağılım modları hesaplanmıştır. Bu bileşiklerden Np, Anp, Ane, Phe, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA ve BghiPy bileşikler $p > 0,05$, %95 güven aralığında normal dağılım gösterirken, Flr, An, Flu ve IcdP bileşikler $p < 0,05$, %95 güven aralığında log-normal dağılım göstermiştir. Statgraphics Centurion XV. II kullanılarak hazırlanan normalite test ve goodness of fit test sonuçları Şekil 5.51, 5.52, 5.53 ve 5.54'te verilmiştir. Haziran ayı sonuçlarına göre ölçümü yapılan 16 PAH bileşiğinden 12 tanesi normal dağılım göstermiş ve örnekleme alanının yalnızca tek tür kaynaktan yani mangaldan etkilendiğini, uzun mesafeli atmosferik taşınım ve Milli Park'ın girişine yakın otoparktan ciddi bir etkinin oluşmadığı öngörülmektedir. Normal dağılım göstermeyen Flr, An ve Flu bileşikler için, log-normal dağılım gösterme nedeninin birden fazla kaynaktan etkilenmekten çok bulunduğu ortamlara göre veya yaz ayı olması nedeniyle, maruz kaldığı güneş radyasyon durumuna göre ve bunlara ek olarak suda çözünürlüğü ve uçuculuğu da hesaba katıldığında, normal dağılım gösteren bileşiklere göre farklı bir dağılım göstermiş olması beklenen bir durumdur. Normal dağılım göstermeyen diğer bir bileşik olan IcdP bileşiği için, log normal dağılım gösterme nedeni, birden fazla kaynaktan etkilenmekten daha çok bulunduğu ortamda birikmesi ile alakalıdır. IcdP bileşiği buharlaşma sıcaklığı 540 °C civarındadır ve ortamda bir kez oluştuğunda zor uzaklaşır; bunun sebebi buharlaşma sıcaklığı ile birlikte artan molekül ağırlığı ile suda çözünürlüğünün azalması ve yıkama vb. mekanizmalarla ortamdan zor uzaklaşması ve forokimyasal bozunmalara karşı daha dayanıklı olması (Karakaş, 2004) ile açıklanabilmektedir.



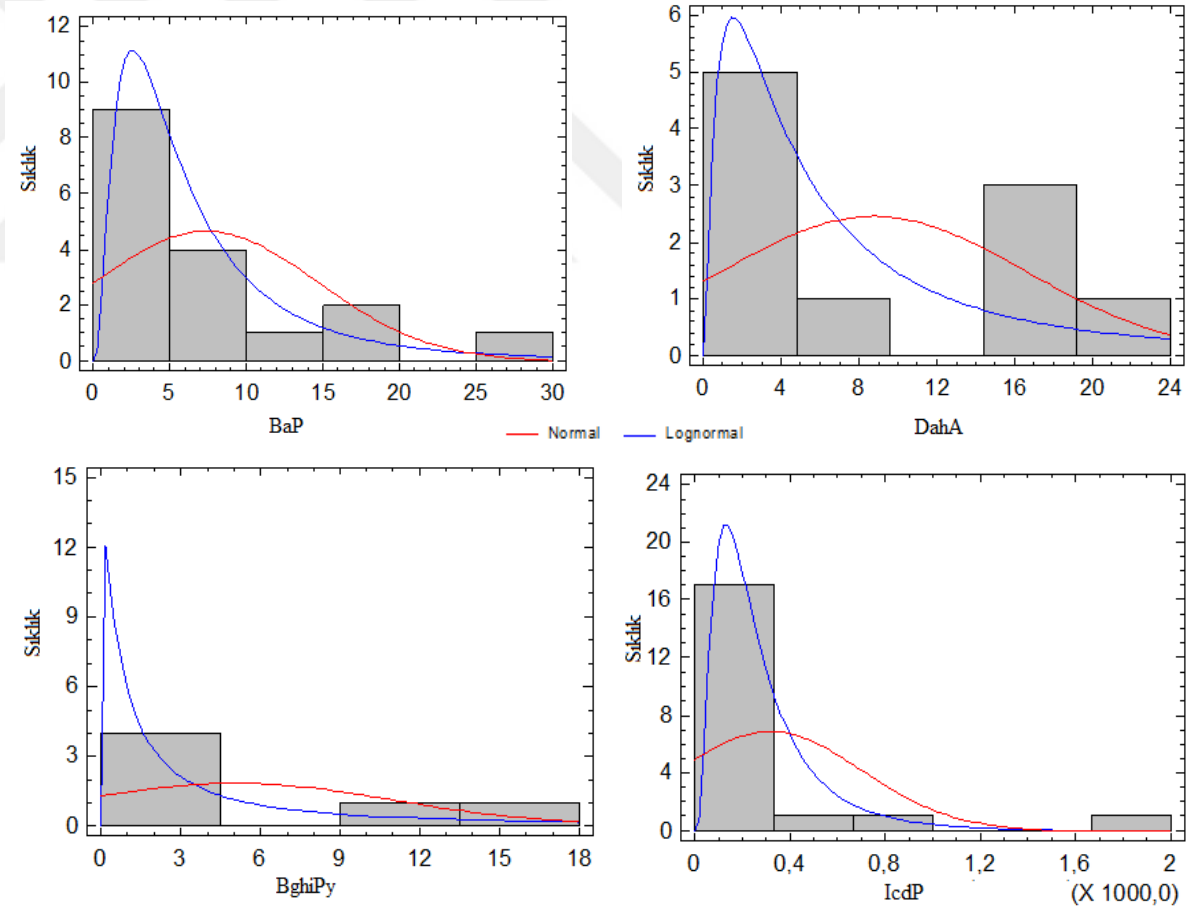
Şekil 5.51. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri Np, Anp, Ane ve Flr histogram grafikleri



Şekil 5.52. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri Phe, An, Flu ve Py histogram grafikleri



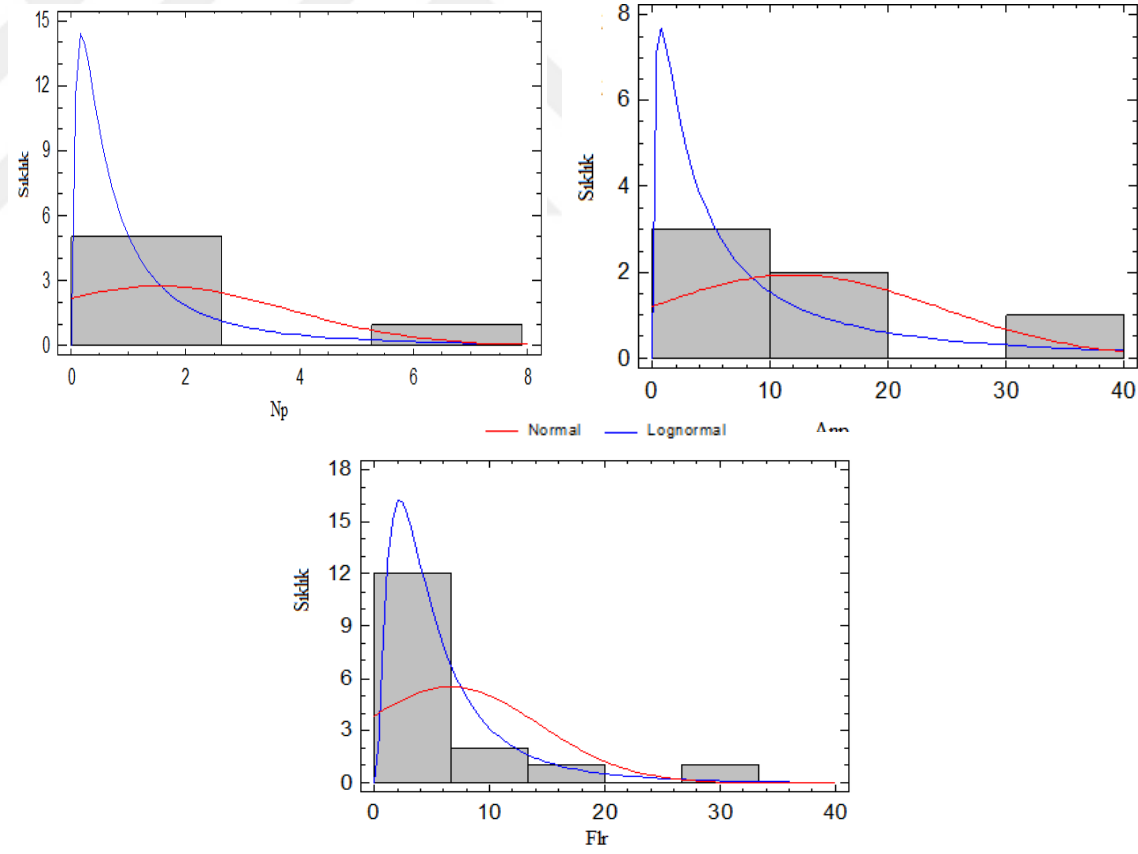
Şekil 5.53. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri BaA, Chr, BbF ve BkF histogram grafikleri



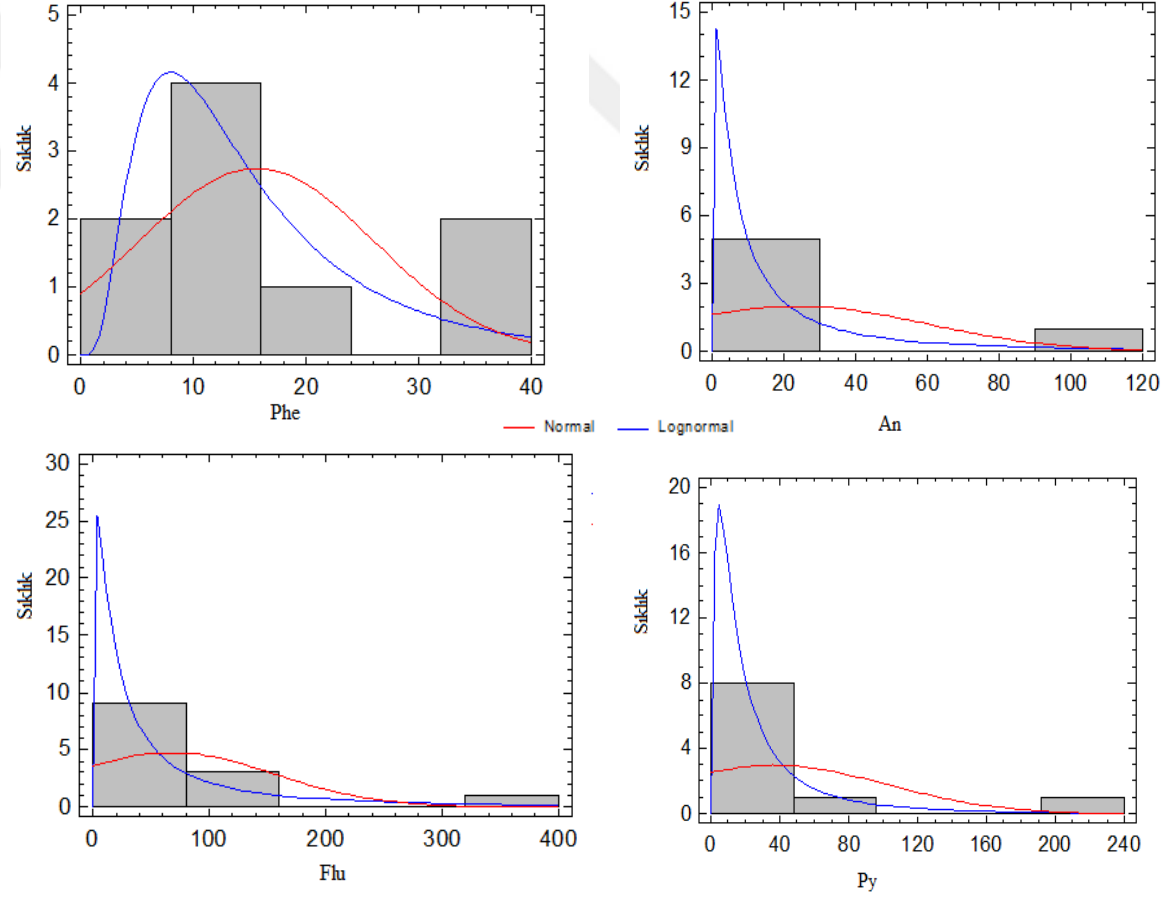
Şekil 5.54. Haziran ayı yüzey toprak örnekleri BaP, DahA, BghiPy ve IcdP histogram grafikleri

Haziran ayı yüzey toprak örneklerinde yapılan normalite ve “Goodness of fit, Kolmogorov-Smirnov Test”leri Kasım ayı örneklerinin sonuçlarını da uygulanmıştır. Kasım ayı verilerinde; An bileşiğine ait yeterli veri olmadığından dağılım modları hesaplanamamıştır. Kasım ayında dağılım modları incelenen IcdP hariç bütün bileşikler $p > 0,05$, %95 güven aralığında normal dağılım göstermiştir. IcdP ise $p < 0,05$ ve %95 güven aralığında normal dağılım göstermemiştir.

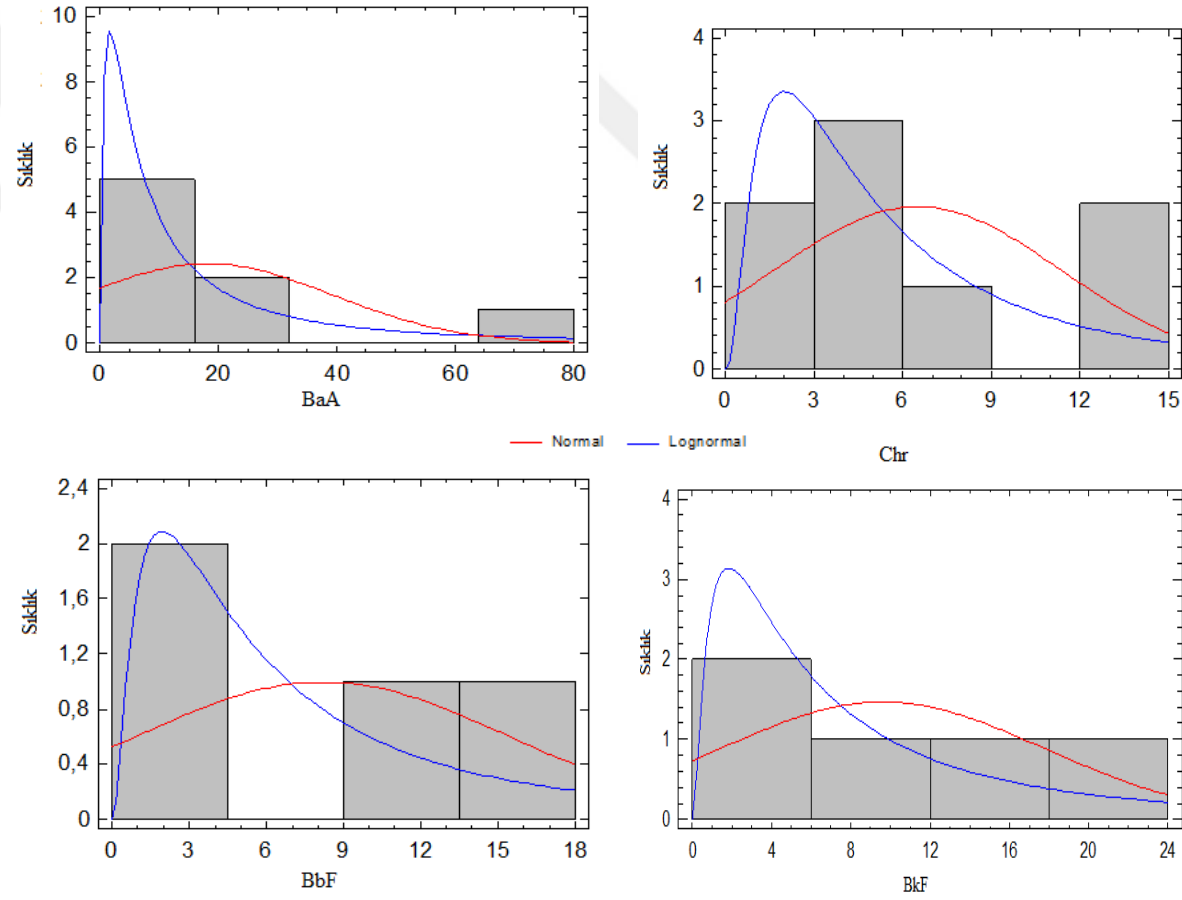
Bileşiklere ait dağılım modları Şekil 5.55, 5.56, 5.57 ve 5.58’de verilmiştir. Örnekleme döneminin soğuk sonbahar ayı olması, çok az güneş radyasyonunun olması PAH bileşiklerinin çevresel şartlardan çok fazla etkilenmeden kalabildiklerini göstermektedir. Bu da bileşiklerin normal dağılım göstermesinden anlaşılabilmektedir. Yukarıda da tartışıldığı üzere, Kasım ayında tüm PAH bileşiklerinin normal dağılım göstermesi, parkı etkileyen önemli tek kaynağın olduğunu göstermektedir. Özetlemek gerekirse Gölcük Tabiat Parkı’nda ölçülen PAH bileşiklerinin en önemli kaynağının rekreasyonel aktiviteler, özellikle mangallı piknikler olduğu anlaşılmaktadır. Haziran ayında An bileşiğinin çevresel faktörler nedeniyle log-normal dağılım gösterdiği belirlenmişti. Benzer bileşiklerin (hafif, uçucu ve suda daha fazla çözünebilen) Kasım ayında normal dağılım göstermeleri de An’ın yaz ayındaki log-normal dağılımını desteklemektedir.



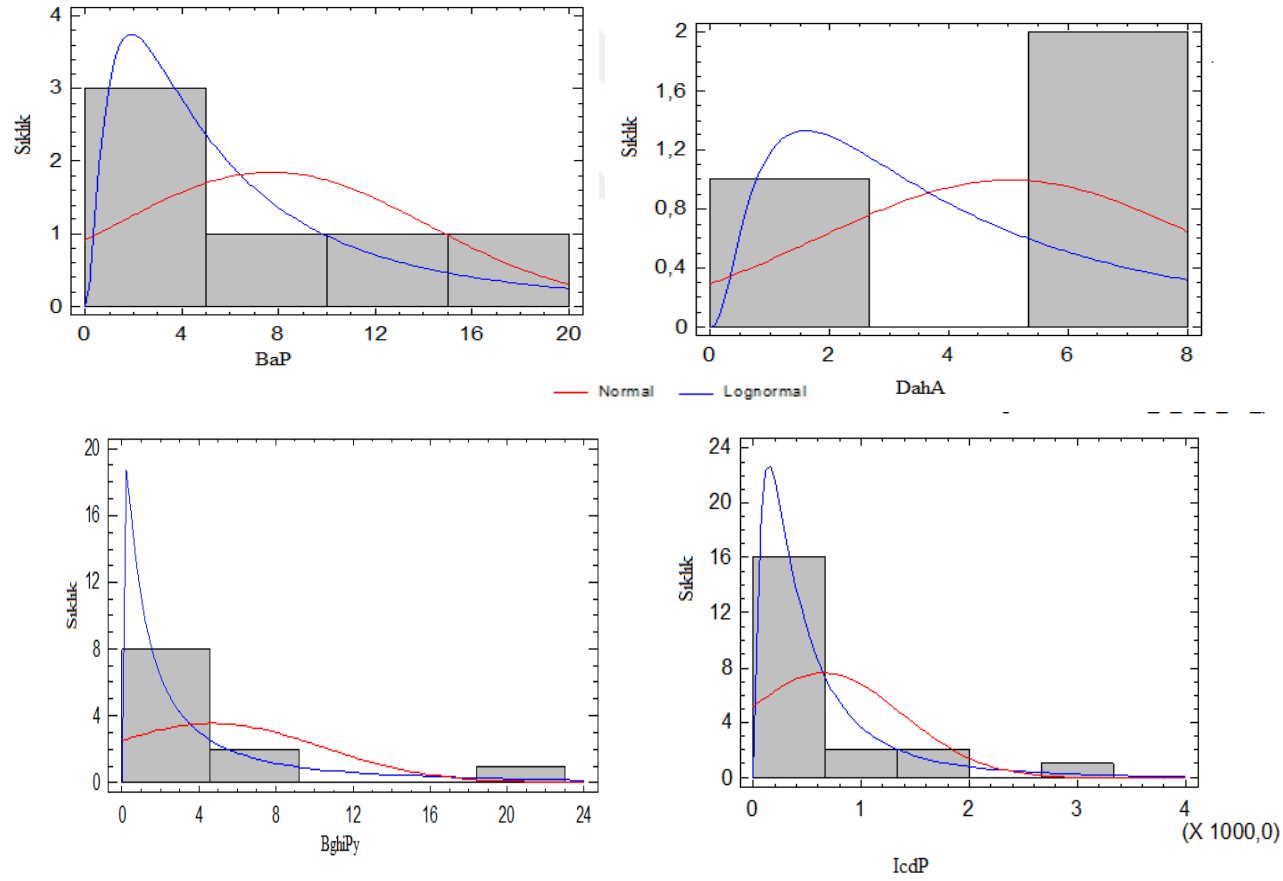
Şekil 5.55. Kasım ayı yüzey toprak örnekleri N_p , An_p ve Fl_r histogram grafikleri



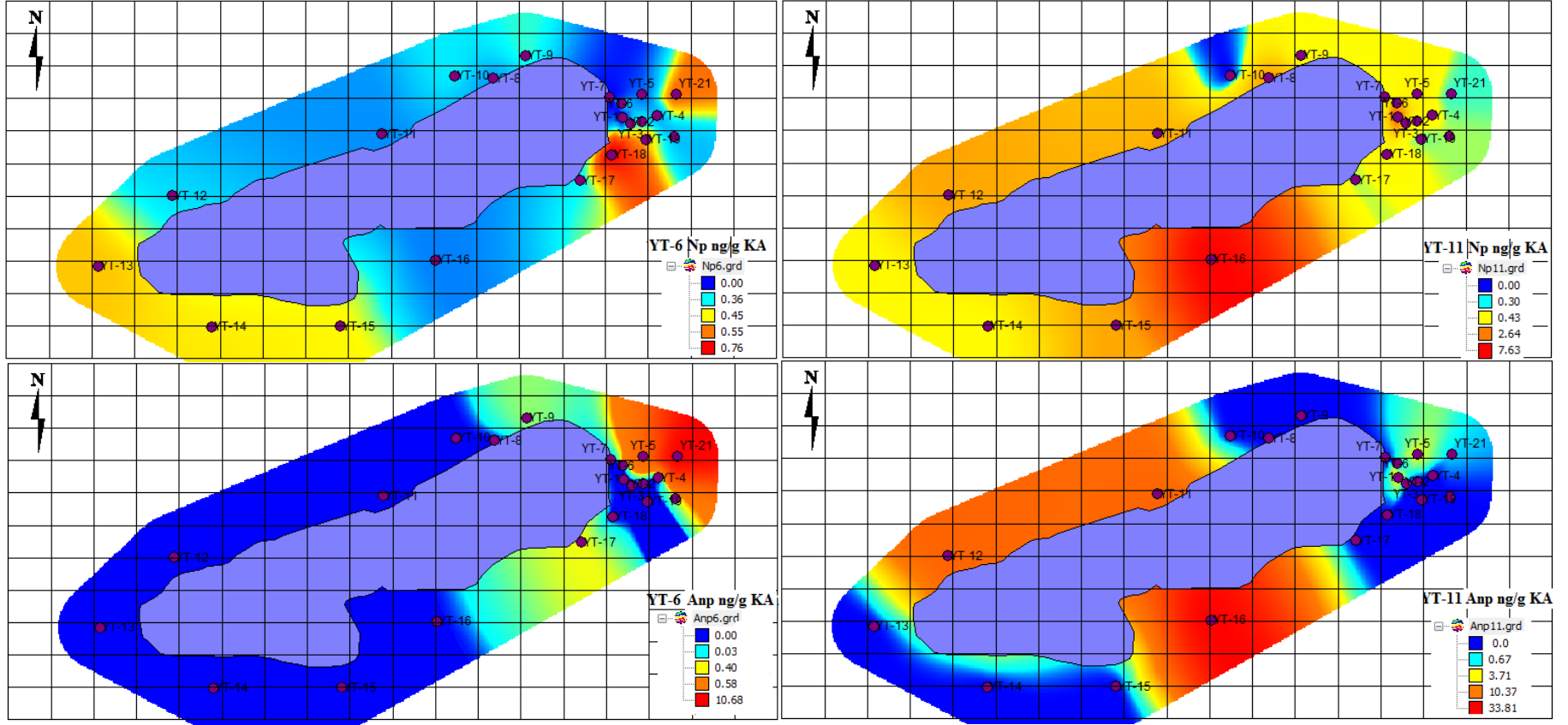
Şekil 5.56. Kasım ayı yüzey toprak örnekleri Phe, An, Flu ve Py histogram grafikleri



Şekil 5.57 Kasım ayı yüzey toprak örnekleri BaA, Chr, BbF ve BkF histogram grafikleri



Şekil 5.58. Kasım ayı yüzey toprak örnekleri BaP, DahA, BghiPy ve IcdP histogram grafikleri



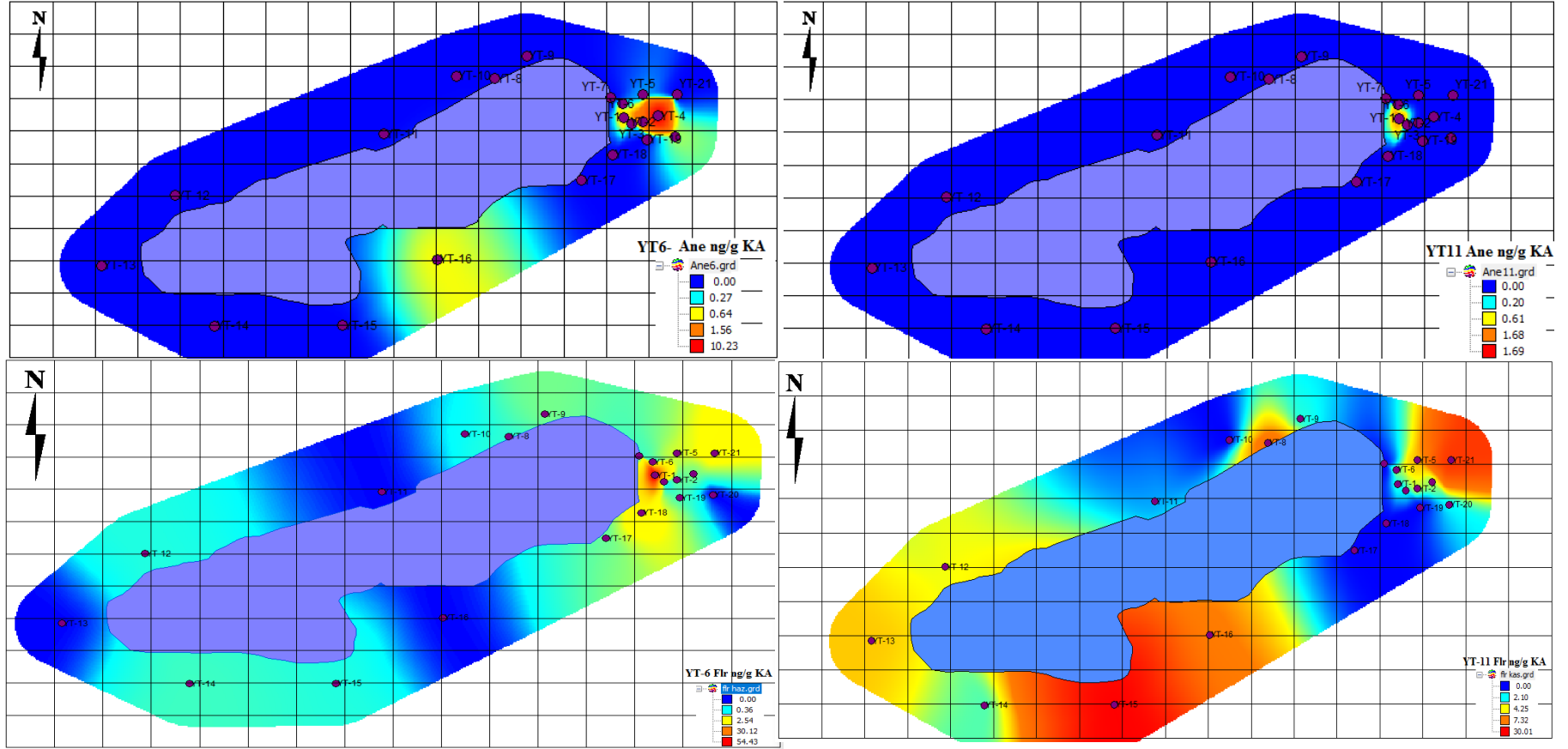
Şekil 5.59. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Np konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda), yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Anp konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

Yüzey toprak örneklerinde ölçülen PAH bileşikleri için, Haziran ve Kasım aylarına ait dağılım haritaları bileşikler bazında karşılaştırılmak üzere görselleştirilmişlerdir (çalışma kapsamında ki bütün haritalandırmalar MapInfo Proffesionals 9.5 programı kullanılarak yapılmıştır).

Haziran ayı Naftalin bileşiği dağılım haritasına bakıldığında göl çevresinde düşük konsantrasyonlarda olsa da hemen hemen her noktada tespit edildiği açıkça görülmektedir. Bu kadar uçucu özellikteki bir bileşiğin sıcak havalarda güneşli noktalarda bile çıkması örnekleme döneminde Np için taze kaynak olduğunun yani örnekleme yapıldığı zamanda Tabiat Park'ında mangal aktivitesi çok yoğun bir şekilde devam ettiğini göstermektedir (Şekil 5.59). Kasım ayı verilerinden elde edilen dağılım haritasına bakıldığında, yüksek Np konsantrasyonlarının gölün çok daha az güneş alabilen bölgelerinde olduğu gözlemlenmektedir. Np toplamda 20 farklı noktada 0,3 ile 7,6 ng/g KA konsantrasyon aralığında gözlenmiştir. Haziran ayı ile karşılaştırıldığında çok az sayıda piknik aktivitesi olmaktadır. Dolayısı ile Np değerlerinin mevsimsel özellik nedeni ile fotokimyasal değişime uğramamış, uçuculuğu nedeni ile lokal atmosferik çökeltme kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Asenaftilen (Anp) bileşiği yüzey toprak örnekleme Haziran ayı örneklerinin 5 tanesinde tespit edilmiştir (Şekil 5.59). Haziran ayında yoğun piknik yapılan bölgelerden olan 5 numaralı noktada 9, 17, 20 ve 21 numaralı noktalarda tespit edilmiştir. Kasım ayında gölün gölgede kalan güney kısmında bulunan 16 numaralı noktada yüksek konsantrasyonda tespit edilirken, 1, 5 ve 21 numaralı noktalarda düşük konsantrasyonlarda, gölün kuzey kıyı bölgesinde kalan güneşli kısmında ise 11 ve 12 numaralı noktalarda nispeten yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Haziran ayında tespit edilen en yüksek konsantrasyon 10, ng/g KA düzeyinde 21 numaralı noktada tespit edilirken, bütün noktalarda ortalaması $2,8 \pm 4,5$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Kasım ayında 6 örnekte tespit edilen Anp konsantrasyonları ortalama değeri $12,0 \pm 12,3$ ng/g KA'dır. Kasım ayında tespit edilen en yüksek konsantrasyon seviyesi gölgede kalan 16 numaralı noktada 33,8 ng/g KA olarak bulunmuştur. Anp konsantrasyon değeri Haziran ayında, Kasım ayında ölçülen değer yaklaşık olarak 3 katı kadar daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür.

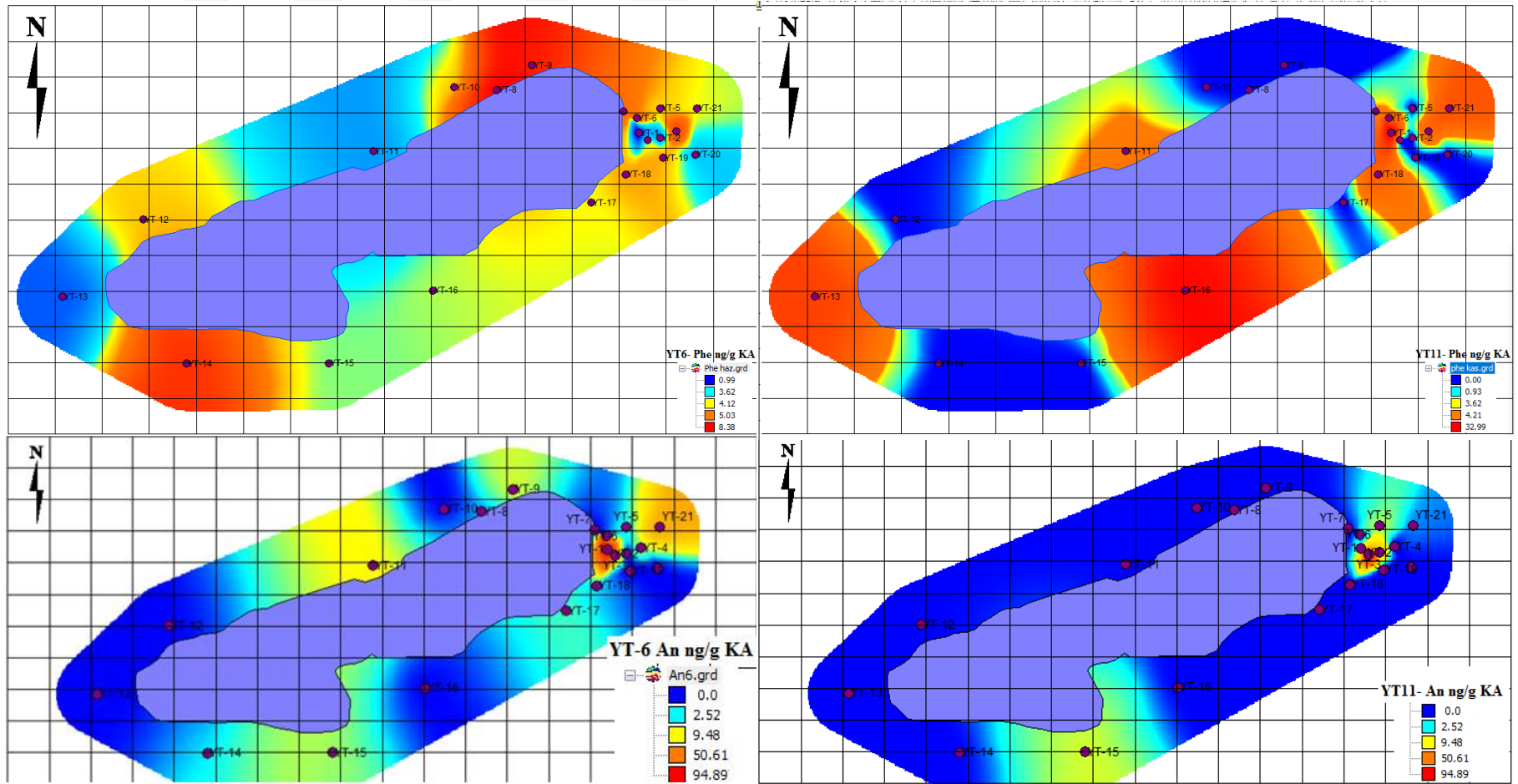
Dağılım haritalarında kırmızı renk aynı konsantrasyon seviyelerini temsil etmediğinden yorumlamada yanılgılara neden olmaktadır. Örneğin Haziran ayına ait kırmızı seviyedeki konsantrasyon 10 ng/gr KA iken, Kasım ayındaki kırmızı noktadaki Anp değeri yaklaşık olarak 30 ng/gr KA'tır. Muhtemelen Haziran ayındaki örnekleme noktası doğrudan üzerinde mangal yapılmış ve yağların damladığı bir nokta olması nedeni ile yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Normalde yaz aylarında daha yüksek uçuculukları, suda yüksek çözünürlükleri ve fotokimyasal reaksiyonlarda daha reaktif olmaları nedeniyle Anp gibi hafif molekül ağırlığına sahip PAH bileşikleri Kasım ayında daha yüksek seviyelerde beklenmektedir ve dağılım haritasında verilen lejantlar dikkatli incelendiğinde, Haziran ayındaki tek nokta hariç, bu durum net olarak görülebilmektedir. Yani solar radyasyonun düşük olduğu aylarda çok daha yüksek seviyelerde Anp olduğu görülebilmektedir (Şekil 5.59).



Şekil 5.60. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Ane konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve Flr konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

Asenaften bileşiği Haziran ayında yapılan yüzey toprak örneklemesinde 1, 2, 3, 4, 5, 6, 16 ve 20 numaralı örnekleme noktaları olmak üzere toplamda 8 noktada tespit edilmiştir. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon seviyesi 10,2 ng/g KA ile 4 numaralı örnekleme noktası iken, en düşük değeri ise 0,2 ng/g KA ile 5 numaralı örnekleme noktası olarak bulunmuştur. 8 örnekte ölçülen toplam Ane değeri, $15,6 \pm 3,4$ ng/g KA'dır. Kasım ayı örneklemesinde Ane sadece 1 noktada gözlenmiştir (1 numaralı örnekleme noktası 1,7 ng/g KA). Asenaften bileşiği Kasım ayında sadece tek bir noktada gözlenirken, Haziran ayında 8 noktada düşük seviyelerde tespit edilmiştir. Ane bileşiği diğeri PAH bileşikleriyle kıyaslandığında daha az noktada ve daha düşük konsantrasyonlarda bulunmuştur. Yoğun piknik dönemi olmasına rağmen Haziran ayında daha düşük konsantrasyonların tespit edilmesi yüksek ozon ve fotokimyasal reaksiyonlarla açıklanabilir. Kasım ayı sonuçlarında, piknik yapılmayan alanlarda bile bu daha uçucu hafif PAH bileşiklerine rastlanmış olması ve gölün tüm çevresinde tespit edilmiş olması, parktaki piknik aktivitelerinden kaynaklı kirleticilerin tüm alanı etkileyebildiğini de göstermektedir.

Haziran ayında yapılan yüzey toprak örneklemesinde Floren bileşiği, 11, 13, 16 ve 20 numaralı noktalar hariç diğeri 17 örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon seviyesi 1 numaralı noktada 54,5 ng/g KA, en düşük konsantrasyon seviyesi ise 10 numaralı örnekleme noktasında 0,4 ng/g KA olarak ölçülmüştür. Kasım ayında ise 7, 10, 17, 18 ve 19 numaralı noktalar hariç 16 noktada tespit edilmiştir. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon seviyesi 15 numaralı noktada 30,0 ng/g KA, en düşük konsantrasyon seviyesi ise 11 numaralı örnekleme noktasında 1,4 ng/g KA olarak ölçülmüştür. Haziran ayında ölçülen toplam Flr konsantrasyonu $75,1 \pm 12,9$ ng/g KA iken Kasım ayında ölçülen toplam Flr konsantrasyonu $105,7 \pm 7,7$ ng/g KA olarak bulunmuştur (Şekil 5.60).



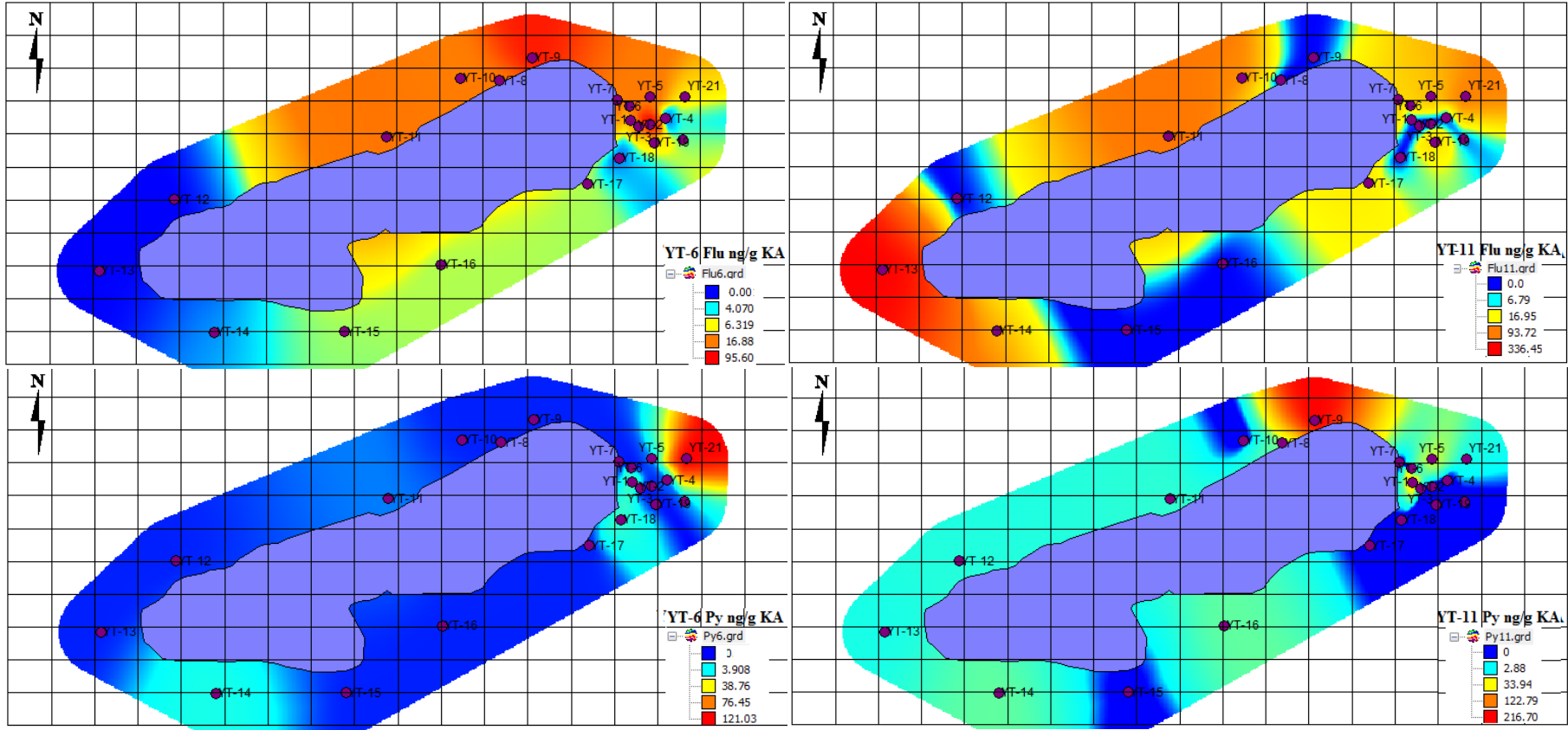
Şekil 5.61. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Phe konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve An konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

Fenantren bileşiği Haziran ayında toplanan 21 örneğin tamamında gözlemlenmiştir. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon değeri 8 numaralı noktada (8,4 ng/g KA), en düşük konsantrasyon değeri ise 1 numaralı noktada (1,0 ng/g KA) ölçülmüştür. Haziran ayı yüzey toprak örneklerinde ölçülen toplam Phe konsantrasyon değeri $94,7 \pm 1,8$ ng/g KA'dır. Kasım ayında toplanan örneklerin 9 tanesinde Phe 4,6 - 33,0 ng/g KA konsantrasyon seviyeleri arasında olmak üzere 1, 4, 6, 7, 11, 13, 16, 18 ve 21 numaralı noktalarda tespit edilmiştir. Haziran ayında ölçülen ortalama Fenantren konsantrasyonu $4,5 \pm 1,8$ ng/g KA'dır. Haziran ayında her noktada Phe tespit edilmesine rağmen toplam konsantrasyonlar karşılaştırıldığında Kasım ayında gözlenen 9 noktanın toplam konsantrasyon değeri Haziran ayındaki toplam konsantrasyonun yaklaşık 1,5 katı kadar daha yüksek olarak bulunmuştur (Şekil 5.61). Kasım ayında maksimum değerlerin tespit edildiği noktalardan biri mangal aktivitelerinin yoğunlukla yapıldığı 1 numaralı örnekleme noktası ve tabiat parkının gölgede kalan kısmında bulunan 16 numaralı örnekleme noktasıdır. Haziran ayında tüm noktalarda Fenantren bileşiğine rastlanması, üç halkalı bir PAH bileşiği olmasına rağmen diğer hafif PAH moleküllerine göre daha kararlı yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Çok daha fazla noktada görülebiliyor ancak dağılım haritasına bakıldığında, konsantrasyonların düşük olduğu (Kasım ayı sonuçlarına göre) görülecektir. Bunun nedeni de diğer bileşiklere göre her ne kadar daha kararlı bir bileşik olsa da yine fotokimyasal reaksiyonlarla konsantrasyonunda azalmalar olmasıdır.

Haziran ayı örneklemesinde Antrasen 12 farklı noktada ortalama değeri $6,43 \pm 13,9$ ng/g KA olarak tespit edilmiştir. Kasım ayında 1, 2, 3, 5, 15 ve 21 numaralı örnekleme noktalarında ortalama değeri $23,7 \pm 36,0$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Bir numaralı noktada tespit edilen konsantrasyon değeri Haziran ayında, Kasım ayında ölçülen değerin yaklaşık olarak 10 katı daha fazla düzeyde çıkarken, 3 numaralı noktada tespit edilen konsantrasyon değeri Kasım ayında, Haziran ayında ölçülen değerin yaklaşık 20 katı fazla çıkmıştır. Bahsi geçen bu noktalar, uzun yıllar boyunca çok yoğun mangallı piknik yapılan noktalara (1-8 numaralı noktalar) ait olduğundan, tespit edilen yüksek konsantrasyonların tüm alanda değil de belirli noktalarda ciddi kirliliğin birikim yaptığı ve toprağın iç kısımlarına sızdığı anlaşılmaktadır. Ayrıca bu yoğun kullanılmış alanın her noktası aynı seviyede Antrasen gibi bileşikleri

barındırmadığından, küçük boyutlu alanların doğrudan mangallardan damlayan yağlardan etkilenmiş olabileceğini de göstermektedir

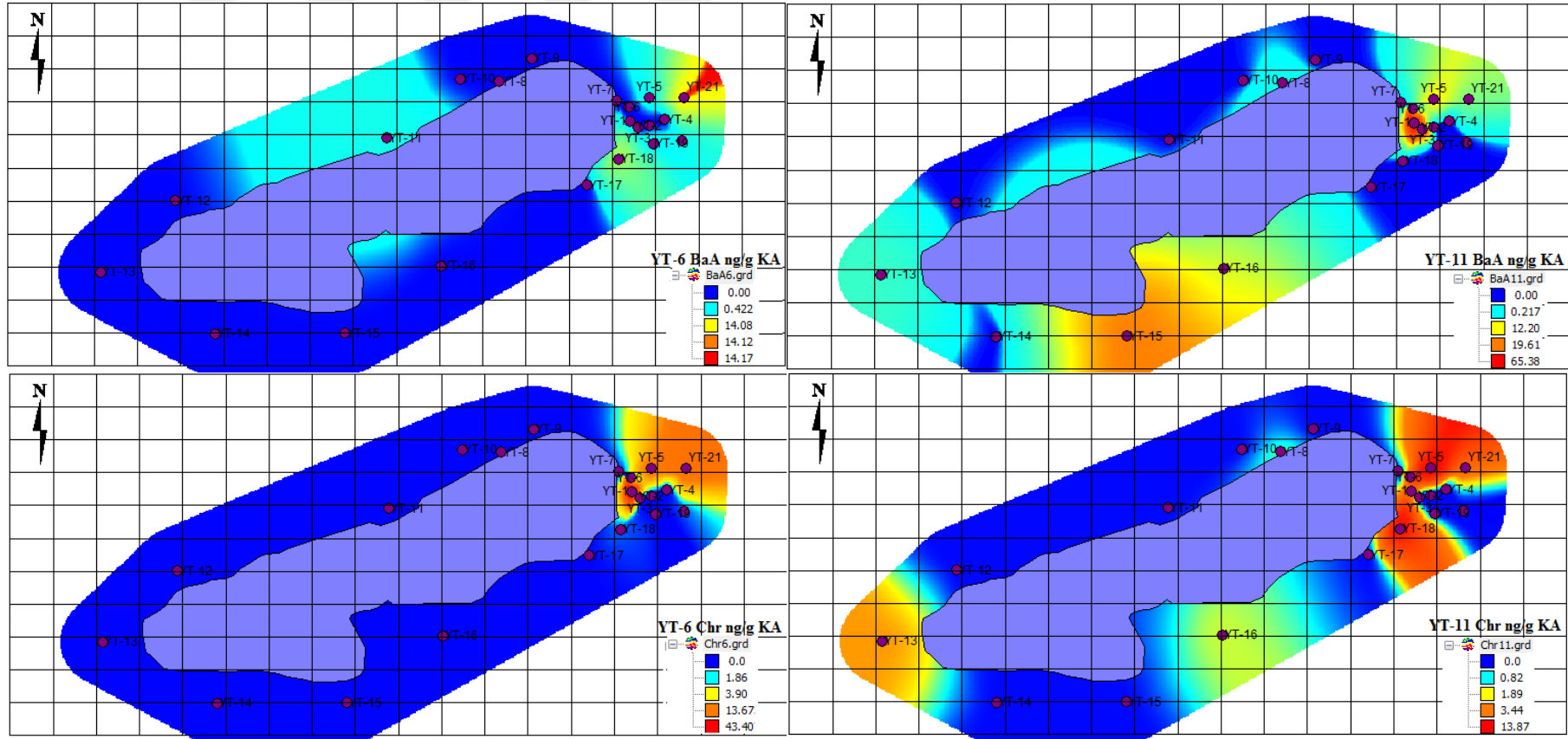




Şekil 5.62. Yüzey toprak Kasım ayı Flu konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritası (yukarıda) ve yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı Py konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

Dört halkaya sahip Floranten bileşiği Haziran ayında 21 örnekleme noktasının 19 tanesinde ortalama değeri $19,2 \pm 25,3$ ng/g KA olarak tespit edilmiştir. Kasım ayında 13 farklı noktada ortalama değeri $67,5 \pm 87,5$ ng/g KA olarak ve toplam değeri 877,8 ng/g KA olarak tespit edilmiştir. Floranten bileşiği Kasım ayında gölün nispeten daha güneşli olan kuzey bölgelerinde, piknik yapılan bölgelerde ve gölgede kalan kuzey batı kısımlarda tespit edilmiştir (Şekil 5.62).

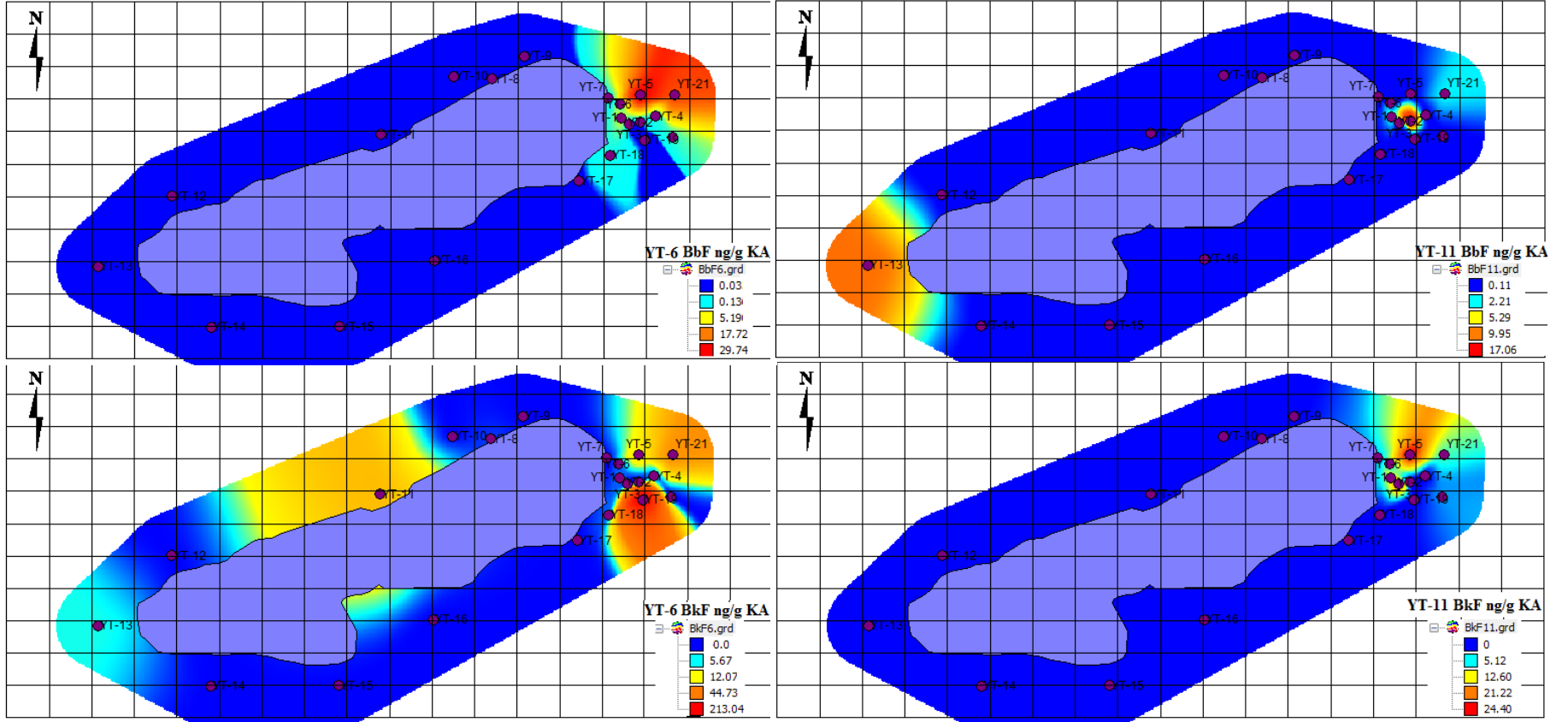
Piren bileşiği Haziran ayında gölün daha çok piknik yapılan taraflarında (doğu bölgesi) yüksek konsantrasyonlarda tespit edilirken, Kasım ayında güney doğu bölge hariç hemen hemen her noktada tespit edilmiştir. Piren Haziran ayında 8 örnekleme noktasında (1, 4, 5, 11, 14, 18, 20, 21) toplam konsantrasyon değeri 159,7 ng/g KA olarak bulunmuştur. Haziran ayında ölçülen en yüksek konsantrasyon 121,0 ng/g KA ile 21 numaralı örnekleme noktasıdır. Pirenin havaların sıcak olduğu, güneş ışınlarının bolca bulunduğu Haziran ayında yapılan örneklemede gölgede kalan noktalarda yüksek konsantrasyonlarda tespit edildiği gözlenmiştir. Kasım ayında 1, 5, 8, 9, 11, 12, 13, 17 ve 21 numaralı örnekleme noktalarında ortalama değeri $36,7 \pm 64,7$ ng/g KA, toplam konsantrasyon değeri 367,2 ng/g KA olarak bulunmuştur. Haziran ayında yalnızca gölgede kalan noktalarda görülürken, Kasım ayında güneş alan noktalarda da (11, 12 gibi) tespit edilmiştir. Düşük güneş ışığı intensitesi nedeni ile parkta sıcaklığında düşmesi ile fotokimyasal reaksiyonlarda etkin olamadığından her noktada Piren bileşiğine rastlanmıştır. Kasım ayında en yüksek Py konsantrasyonu 9 numaralı noktada (216,7 ng/g KA) gözlenmiştir. Piren'in kaynağının, lokal atmosferik taşınımların oluşturduğu düşünülmektedir. Park içerisinde çoğunlukla rüzgârsız bir ortam olduğundan, görsel olarak mangal dumanlarının gölün etrafını ve üzerini kapladığı gözlemlenebilmektedir. Bu duman tabakası ile birlikte PAH bileşiklerinin gölete ve parkın diğer alanlarına çökelediği düşünülmektedir.



Şekil 5.63. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BaA konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve Chr konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

Benzo(a)antrasen bileşiği Haziran ayında sadece 6 noktada düşük konsantrasyonlarda tespit edilirken, Kasım ayında daha fazla noktada tespit edilmiştir. Benzo(a)antrasen bileşiği Haziran ayında 5, 11, 18, 19, 20 ve 21 numaralı örnekleme noktalarında toplam konsantrasyon değeri 27,5 ng/g KA, ortalama değeri $4,6 \pm 5,7$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Kasım ayı sonuçlarına göre BaA; 1, 3, 5, 8, 13, 15, 16 ve 21 numaralı örnekleme noktalarında toplam değeri Haziran ayı sonuçlarından daha yüksek tespit edilmiştir. Toplam konsantrasyon değeri 145,3 ng/g KA, ortalama değeri $18,2 \pm 21,0$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Haziran ayında ölçülen en yüksek konsantrasyon değeri 14,2 ng/g KA ile 21 numaralı örnekleme noktasında ölçülürken Kasım ayında 65,5 ng/g KA 1 numaralı örnekleme noktasında ölçülmüştür. Çalışmada, dağılım haritalarında benzer dağılım gösteren veya birbirileri ile benzer seviyeler gösteren PAH bileşiklerine sık olarak rastlanamamıştır (Şekil 5.63). Bunun en önemi nedenlerinden bazıları, suda çözünürlükleri, toprakta adsorblanabilme veya oktanol-su partision katsayıları gibi her PAH bileşiğine ait özelliklerdir. Neredeyse kesin olan tek etken, park atmosferindeki atmosferik çökeltme olayıdır ancak bu durumda da göl yüzeyi ve çevresine taşınan PAH bileşikleri güneş ışınlarına maruz kalma veya fotokimyasal olaylar nedeniyle bozunmakta ancak belirli noktalarda, belirli PAH bileşiklerine rastlanmaktadır.

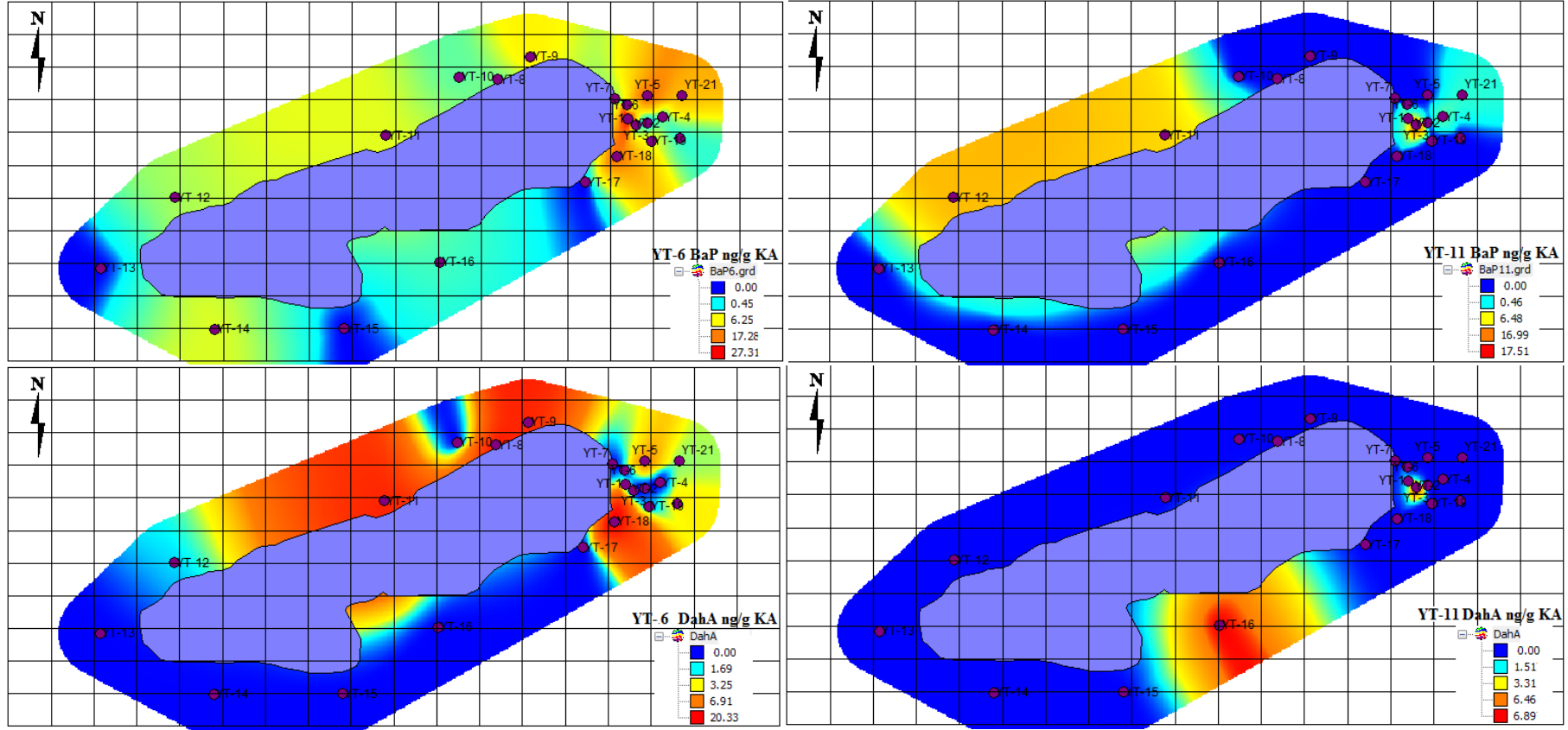
Krizen bileşiği Haziran ayında 21 örnekleme noktasının 5 tanesinde (1, 5, 18, 20 ve 21) toplam konsantrasyon değeri 76,34 ng/g KA, ortalama değeri $15,3 \pm 17,5$ ng/g KA olarak tespit edilmiştir. Kasım ayında, Haziran ayında tespit edilen noktalardan farklı olarak 6, 7, 13, 16 ve 18 numaralı noktalarda da tespit edilmiştir. Kasım ayında ölçülen Chr'nin toplam konsantrasyon değeri 52,0 ng/g KA, ortalama değeri $6,5 \pm 4,9$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Ölçülen bu değerlerin çoğunluğunun yeni piknik alanından hava yolu ile taşınıp çökelen kirleticiler oldukları düşünülmektedir.



Şekil 5.64. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BbF konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve BkF konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

Ölçümü yapılan 5 halkalı PAH bileşiklerinin ilki olan Benzo(b)floranten bileşiğinin Haziran ve Kasım ayı sonuçları, Kasım ayında görülen 13 numaralı nokta dahil edilmezse, benzerlik göstermektedir. Benzo(b)floranten bileşiği Haziran ayında 1, 4, 5, 6, 18, 20 ve 21 numaralı noktalarda tespit edilmiştir. Tespit edilen toplam konsantrasyon değeri 60,5 ng/g KA, ortalama değeri ise $8,6 \pm 12,3$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Kasım ayında ise 1, 2, 13, 20 ve 21 numaralı noktalarda toplam değeri 32,8 ng/g KA, ortalama değeri $8,2 \pm 7,2$ ng/g KA olarak ölçülmüştür. BbF bileşiği toplam konsantrasyon değeri Haziran ayında, Kasım ayının yaklaşık 2 katı kadar çıkmıştır. BbF bileşiği de yine, her iki örnekleme döneminde de, 2015 yılına kadar yoğun olarak kullanılan piknik alanındaki noktalarda tespit edilebilmiştir (Şekil 5.64).

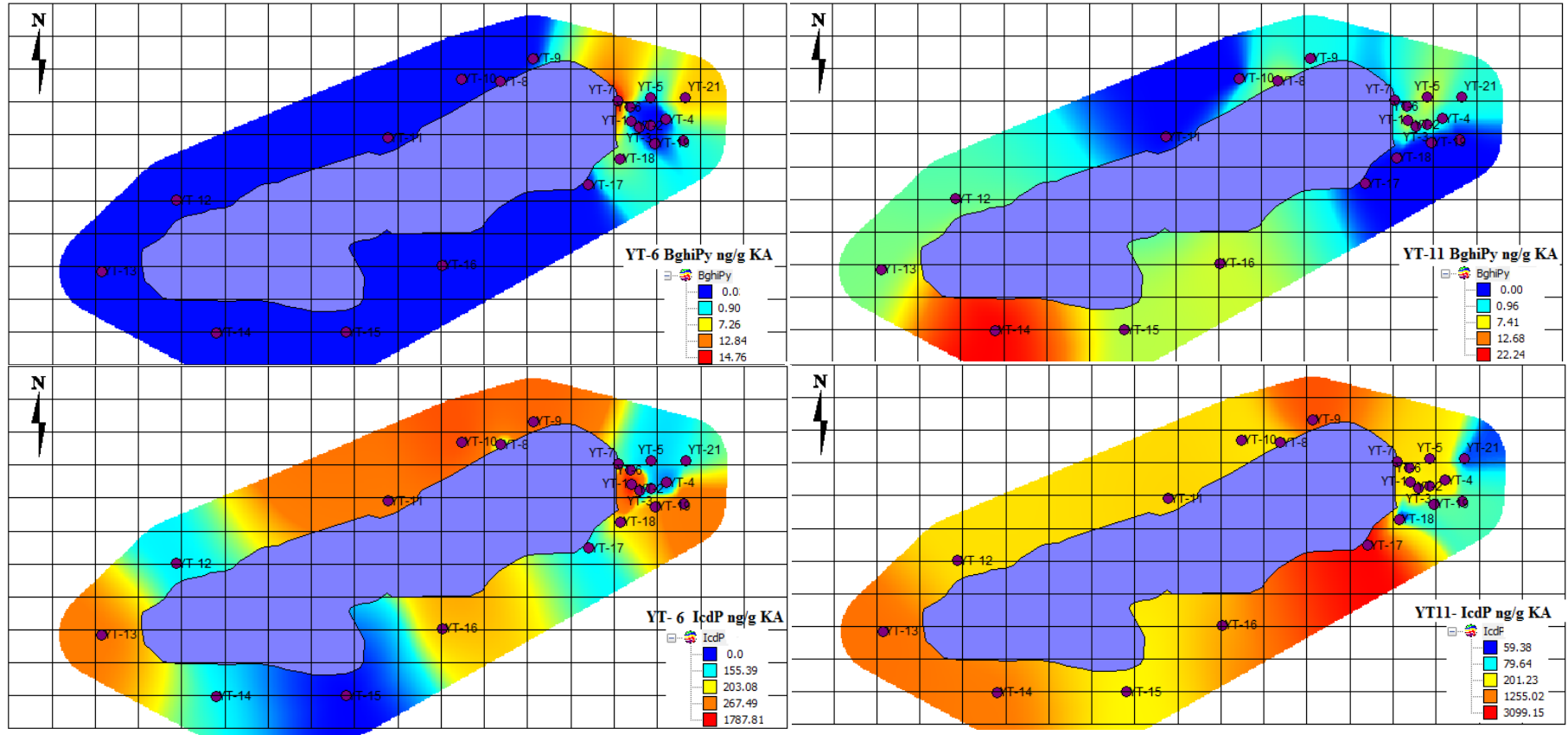
Beş halkalı PAH bileşiklerinden Benzo(k)floranten, BbF'nden farklı olarak Haziran ayında çok daha yüksek seviyelerde ve farklı noktalarda tespit edilmiştir. Haziran ayında 1, 3, 4, 5, 6, 19, 20 ve 21 numaralı noktalarda, Kasım ayında ise 1, 3, 5, 6, 7, 20 ve 21 numaralı noktalarda tespit edilmiştir. Kasım ayında tespit edilen en yüksek konsantrasyon değeri 5 numaralı noktada 24,4 ng/g KA iken, Haziran ayında 19 numaralı noktada 213,1 ng/g KA olarak bulunmuştur. Haziran ayında ölçülen BkF toplam konsantrasyon değeri Kasım ayında ölçülen toplam değer yaklaşık olarak 4 katıdır.



Şekil 5.65. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BaP konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve DahA konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

BaP literatürde yoğun olarak çalışılmış bir bileşik olduğundan, özellikle ozon nedeniyle en hızlı bozunabilen PAH bileşiği olarak bilinmektedir (Ringuet vd., 2012). Kasım ayında daha düşük konsantrasyonlarda ve az sayıda noktada tespit edilmesi yaz ayında üretilmiş BaP bileşiklerinin Kasım ayına kadar bozunmuş olabileceği sonucunu doğurmaktadır ki bu da literatür sonucunu destekleyen bir durumdur. İnsanlar için kanserojen olduğu bilinen ve ölçümü yapılan 16 PAH bileşiği içerisinde en tehlikeli PAH bileşiği olan Benzo(a)piren, Haziran ayında 17 farklı örnekleme noktasında toplam konsantrasyon değeri 125,8 ng/g KA, ortalama değeri $7,4 \pm 7,3$ ng/g KA olarak tespit edilmiştir. Haziran ayında tespit edilen en yüksek konsantrasyon değeri 1 numaralı noktada 27,6 ng/g KA olarak bulunurken, en düşük konsantrasyon değeri 1,55 ng/g KA ile 19 numaralı örnekleme noktasında bulunmuştur. Kasım ayında BaP; 1, 3, 4, 11, 12 ve 21 numaralı örnekleme noktalarında en yüksek konsantrasyon değeri 17,6 ng/g KA ile 3 numaralı örnekleme noktasında, en düşük konsantrasyon değeri 1,5 ng/g KA ile 21 numaralı örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Kasım ayında belirlenen BaP toplam konsantrasyon değeri, Haziran ayında ölçülen değer yaklaşık olarak üçte biri kadardır (Şekil 5.65).

Beş halkalı PAH grubunun son üyesi olan Dibenzo(a,h)antrasen (DahA) Haziran ayında 10 farklı örnekleme noktasında (1, 5, 8, 9, 11, 12, 18, 19, 20, 21), Kasım ayında ise 3 farklı örnekleme noktasında (1, 3 ve 16) tespit edilmiştir. Toplam konsantrasyon değeri Haziran ve Kasım aylarında sırası ile 87,6 ng/g KA ve 15,1 ng/g KA; ortalama değerleri ise $8,8 \pm 7,8$ ng/g KA ve $5,0 \pm 3,2$ ng/g KA olarak ölçülmüştür. DahA, hem konsantrasyon, hem de dağılım olarak BaP'ne çok benzer bir davranış göstermiştir.



Şekil 5.66. Yüzey toprak örneği Haziran ve Kasım ayı BghiPy konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (yukarıda) ve IcdP konsantrasyonu (ng/g KA) dağılım haritaları (aşağıda)

Altı halkalı 2 PAH bileşiğinden birincisi olan Benzo(g,h,i)perilen (BgHiPy), Haziran ayında sadece 6 noktada (1, 5, 7, 18, 20, 21) toplam konsantrasyon değeri 30,3 ng/g KA, ortalama değeri $5,1 \pm 5,9$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon değeri Haziran ayında 14,8 ng/g KA ile 7 numaralı örnekleme noktasında ölçülmüştür. Kasım ayında 14 farklı noktada (1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16 ve 21) toplam konsantrasyon değeri 70,8 ng/g KA, ortalama değeri $5,1 \pm 5,4$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon değeri 20,3 ng/g KA ile 14 numaralı örnekleme noktasında ölçülmüştür (Şekil 5.66). BgHiPy'nin toplam konsantrasyon değeri, çok daha fazla noktada tespit edilmiş olması nedeniyle, Kasım ayında, Haziran ayının yaklaşık 2 katı kadar fazla bulunmuştur. Altı halkalı PAH bileşiklerinden olan BgHiPy ve IcdP bileşiklerinin ozonla oksitlenme ve güneş ışığına karşı daha kararlı olduğu grubumuzun önceki çalışmasında ortaya konmuştur (Karakaş vd., 2004). Her iki örnekleme çalışmasında da yine 2015 yılına kadar uzun yıllar boyunca, en yoğun piknik yapılan alanda tespit edilen BgHiPy bileşiği, Kasım ayında farklı olarak parktaki konuk evinin güney batısında kalan bir noktada ve gölün yine güney tarafında kalan alanlarında yüksek konsantrasyonlarda belirlenmiştir. Haziran ayı dağılımı ile karşılaştırıldığında, Kasım ayında BgHiPy bileşiğinin gölün daha fazla güneş alabilen bölümü olan kuzey kıyılarında da tespit edildiği görülebilecektir.

Indeno[cd-1,2,3]piren bileşiği Haziran ayında 21 örnekleme noktasının sadece 15 numaralı noktası hariç diğer 20 noktada tespit edilmiştir. Toplam konsantrasyon değeri 6314,0 ng/g KA, ortalama değeri $315,7 \pm 387,1$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Kasım ayında ise noktaların hepsinde tespit edilen IcdP toplam konsantrasyon değeri 13687,7 ng/g KA, ortalama değeri $651,8 \pm 733,6$ ng/g KA olarak ölçülmüştür. IcdP; ölçümü yapılan 16 adet PAH bileşiği arasında 6 halkalı olan ikinci ve son bileşik olup, hem Haziran, hem de Kasım ayı örneklemelelerinde en yüksek toplam PAH konsantrasyon değerine sahip olan bileşiktir. Bu çalışma kapsamında ölçümü yapılan PAH bileşikleri arasında en yüksek molekül ağırlığına sahip olan bileşik olduğundan ve PAH'larda molekül ağırlığı arttıkça suda çözünürlük azaldığından ve buharlaşma sıcaklığı yükseldiğinden dolayı belirli noktalarda birikim yapmış gibi görünmektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip IcdP'nin ölçümü yapılan diğer PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon değerlerine kıyasla çok yüksek seviyelerde tespit edilmesinin

sebebi PAH'ların bahsedilen bu özelliklerinden ve ayrıca diğer tüm PAH bileşiklerine göre en kararlı bileşik olması ile açıklanabilir (Karakaş, 2004).

PAH bileşikleri, yüzey topraklarında depolandıklarında veya adsorplandıklarında bağlanmış oldukları toprak partiküllerinin büyüklükleri ve toprağın geçirgenliğine bağlı olarak mobil hale gelmektedir (Masih ve Taneja, 2006; Pandey vd., 2011). PAH bileşiklerinin çoğunluğu toprak partiküllerine yapışarak, toprağın ve bileşiğin özelliklerine bağlı olarak, olduğu yerde kalabilir veya toprağın uygun gözenek yapısı (Riccardi vd., 2013) ile daha derinlere veya uzaklara hareket edebilirler. PAH bileşiklerinin topraktaki sorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden birisi de söz konusu bileşiklerin oktanol-su partisyon katsayılarıdır. Bilindiği üzere, oktanol-su partisyon katsayısı (K_{ow}), herhangi bir organik maddenin sudaki çözünürlüğü ile ilişkili bir katsayıdır. K_{ow} katsayısı büyüdükçe, organik bileşiklerin suda çözünürlükleri düşmektedir ve buda PAH bileşiklerinin toprak partiküllerinde sorpsiyonunu artırmaktadır (Schwarzenbach vd., 1993). Dolayısı ile K_{ow} ve suda çözünürlük PAH bileşiklerinin yüzey topraklarındaki hareketliliklerini etkileyen önemli faktörlerdir. Buna ek olarak, toprağın iletkenliği de bu hareketlilikte önemli bir faktör olarak görülmektedir.

Bu çalışma sonucuna göre, yukarıdaki paragrafta özetlendiği üzere, PAH bileşiklerinin neden yakın noktalarda bile benzer davranışlar göstermedikleri daha rahat anlaşılabilmektedir. Özellikle göl çevresine yapılan müdahalelerle, kıyı şeridinin farklı zamanlarda farklı işlemlere maruz kalması (örneğin başka alanlardan toprak getirilip serilmesi, çim ekilmesi vs gibi) örnekleme alanındaki toprak türlerinin de farklı özelliklerde olmasına neden olmuştur. Bu durumda yine PAH bileşiklerinin örnekleme noktalarındaki dağılımlarında gözlemlenen farklılıkların açıklanmasına yardımcı olmaktadır. Yine dikkate alınması gereken diğer önemli bir faktörde, tüm örnekleme noktalarının gölete doğru akışların olabileceği eğimli alanlardan seçilmesidir. Bu negatif eğim nedeni ile PAH bileşiklerinin yağışlarla göle taşınması ve toprakta birikebilmeleri için yeterince uzun süre geçmemesi gözlemlenen sonuçları doğurmuş gibi görülmektedir.

Örnekleme noktaları özelliklerine göre gruplandırılmıştır. Buna göre 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 19, 20 ve 21 numaralı noktalar özellikle son 2 yıl boyunca yoğun mangallı piknik aktivitesine maruz kalan gruptur (1. Grup). İkinci grubu ise gölün kuzeyde

kalan güneşli şeridinde bulunun 9, 10, 11 ve 12 numaralı noktalar oluşturmaktadır. Üçüncü grup gölün güney batısında yer alan 13 ve 14 numaralı noktalar olurken 4. Grup ise özellikle 2015 yılı öncesinde yoğun mangal yapılan alanların başında gelen 15, 16, 17 ve 18 numaralı noktalardır.

Çizelge 5.20. Yüzey toprak örneklerinin gruplandırılması

1-Grup	2-Grup	3-Grup	4-Grup
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 19, 20, 21	15, 16, 17, 18	9, 10, 11, 12	13, 14
Yoğunlukla kullanılan mangallı piknik bölgeleri	Gölün güneyinde ve gölgede kalan noktalar	Gölün kuzeyinde ancak güneş alan bölümünde kalan noktalar	Gölün batısında gölgede kalan noktalar

Bu gruplandırma sonucunda bölgelerin PAH kirliliği gruplar bazında incelendiğinde Çizelge 5.21 ve 5.22 ortaya çıkmaktadır.

Birinci grup Haziran ve Kasım ayı sonuçları incelendiğinde (Çizelge 5.21) bütün PAH bileşiklerinin tespit edildiği görülmektedir. Ortanca değerlerine göre kıyaslandığında Kasım ayı sonuçlarının 16 PAH bileşiği içinde Haziran sonuçlarına göre 2-20 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Diğer gruplarla 1. Grup kıyaslandığında genel olarak yüksek ortanca değerlere sahip olduğu, bu grubu oluşturan noktaların yoğun mangallı piknik bölgeleri olmasından kaynaklanmaktadır.

İkinci grup yüzey topraklarında Haziran ayında bütün PAH bileşikleri gözlemlenmiştir ancak Kasım ayında Ane, BbF, BkF ve BaP tespit edilememiştir. Haziran ayında gözlemlenen 9 adet PAH bileşiği grup içerisindeki örnekleme noktalarının sadece birer tanesinde gözlenmiştir. Haziran ve Kasım ayı sonuçlarının ortanca değerleri kıyaslanırsa Kasım ayında tespit edilemeyen 4 adet PAH bileşiği hariç diğer 12 tanesinin de Kasım ayı sonuçlarının Haziran ayı sonuçlarına göre 2-30 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu grubu oluşturan noktaların mangallı piknik bölgesinde olması, Tabiat Parkı'nda hakim olan bir dumanın genelde gölün güney kıyılarında birikmesi, güneyde olsa da bu bölgedeki noktaların gölgede kalması, diğer

gruplarla kıyaslandığında bu gruba ait ortanca değerlerinin yüksek olmasını açıklamaktadır.

Üçüncü grup Haziran ve Kasım ayı sonuçları incelendiğinde (Çizelge 5.22) Haziran ayında Ane, Chr, BbF ve BghiPy'nin, Kasım ayında ise Ane, BaA, Chr, BbF, BkF ve DahA bileşiklerinin tespit edilmediği görülmektedir. Her iki dönemde de tespiti edilen bileşiklerin ortanca değerleri kıyaslandığı zaman 1. ve 2. Grup sonuçlarında olduğu gibi Kasım ayı sonuçlarının Haziran ayı sonuçlarından 1,5-15 kat daha fazla olduğu bulunmuştur.

Dördüncü grup yüzey topraklarında tespit edilebilen PAH bileşikleri diğer gruplara oranla daha düşük düzeylerde olmuştur. Bu grupta bulunan noktalar gölün batısında kalan, mangallı piknik için çok tercih edilmeyen bir bölgedir. Her iki örnekleme döneminde de tespit edilen PAH bileşiklerinin (Np, Flr, Phe, Flu, Py, IcdP) ortanca değerleri kıyaslandığında Kasım ayı sonuçlarının diğer üç grupta da olduğu gibi Haziran ayı sonuçlarından katlarca kez fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.21. Birinci ve 2. Grup yüzey topraklarının ortalama ve ortanca değerleri

	1. Grup-Haziran		1. Grup-Kasım		2. Grup-Haziran		2. Grup-Kasım	
	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca
Np	0,3 ± 0,1	0,3	1,0 ± 0,9	0,6	0,4 ± 0,2	0,4	2,6 ± 3,4	1,2
Anp	4,5 ± 5,5	2,4	2,7 ± 1,9	3,3	0,4 ± *	0,4	33,8 ± *	33,8
Ane	2,1 ± *	0,5	1,7	1,7	0,6 ± *	0,6		
Flr	6,6 ± 16,8	1,1	5,7 ± 5,8	3,4	1,9 ± 1,7	1,3	19 ± 15,6	19,0
Phe	4,5 ± 2,0	4,4	14,5 ± 10,9	11,0	4,2 ± 0,4	4,1	22 ± 14,2	22,0
An	11 ± 19,4	3,2	26,8 ± 39,4	7,4	1,6 ± 0,6	1,5	8,2 ± *	8,2
Flu	20,5 ± 25,9	17,0	32,5 ± 29,9	33,5	4,7 ± 1,8	5,5	26,2 ± *	26,2
Py	28 ± 52,3	2,0	25,1 ± 19,4	21,8	11 ± *	11,0	14,4 ± *	14,3
BaA	4,2 ± 6,6	1,0	22,6 ± 26,0	12,5	9,2 ± *	9,2	14,9 ± 6,4	14,9
Chr	18,9 ± 17,9	15,8	6,9 ± 4,8	5,5	0,7 ± *	0,7	7,2 ± 7,9	7,2
BbF	10 ± 12,9	2,9	7,3 ± 8,6	2,6	0,5 ± *	0,5		
BkF	39,6 ± 77,8	2,5	10,8 ± 8,3	7,3	2,1 ± *	2,1		
BaP	8,1 ± 8,6	3,7	6,1 ± 7,7	2,7	10 ± 11,5	10,0		
DahA	5,5 ± 6	3,1	4,1 ± 3,9	4,1	20,3 ± *	20,3	6,9 ± *	6,9
BghiPy	5,2 ± 6,5	1,3	3,4 ± 2,5	2,9	4,2 ± *	4,2	5,9 ± 0,4	5,9
IcdP	313,0 ± 494,0	157,0	302,7 ± 144,5	326,0	199,3 ± 39,6	211,4	1076,1 ± 1392,7	572,9

Çizelge 5.22. Üçüncü ve 4. Grup yüzey topraklarının ortalama ve ortanca değerleri

	3. Grup-Haziran		3. Grup-Kasım		4. Grup-Haziran		4. Grup-Kasım	
	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca
Np	0,3 ± 0,1	0,3	1,4 ± 0,8	1,7	0,5 ± 0,02	0,5	0,5 ± 00,8	0,5
Anp	0,2 ± *	0,2	15,1 ± 0,2	15,1				
Ane								
Flr	0,8 ± 0,5	0,6	2,7 ± 1,4	2,4	0,9 ± *	0,9	4,2 ± 1,9	4,2
Phe	4,9 ± 2,1	4,6	5,4 ± *	5,4	4,5 ± 3,7	4,5	18,4 ± *	18,4
An	2,7 ± 0,3	2,7			1,1 ± *	1,1		
Flu	39,5 ± 35,1	21,9	95,7 ± 16,4	95,7	2,3 ± *	2,3	200,1 ± 192,8	200,1
Py	1,6 ± *	1,6	77,3 ± 120,7	8,3	6,9 ± *	6,9	10,2 ± 6,1	10,2
BaA	1,4 ± *	1,4					2,7 ± *	2,7
Chr							3,1 ± *	3,1
BbF							10,8 ± *	10,8
BkF	28,8 ± *	28,8			6,1 ± *	6,1		
BaP	4,9 ± 1,9	4,9	10,8 ± 1,6	10,8	5,4 ± *	5,4		
DahA	11,4 ± 8,6	16,2						
BghiPy			2,5 ± 1,3	2,5			13,2 ± 12,8	13,2
IcdP	462,0 ± 288,3	446,6	832,2 ± 712,4	492,8	212,9 ± 80,0	212,9	1362,7 ± 110,4	1362,7

Yüzey toprak örneklerinin halka sayılarına göre sınıflandırılmış PAH sonuçlarının, örnekleme yerlerinin konumlarına göre 4 gruba ayrılmasıyla ve Haziran, Kasım ayı örnekleme ile ilişkilendirmek amacıyla çoklu anova testleri yapılmıştır. Gruplarda, PAH'ların halka sayısına göre sınıflandırıldıktan sonra ortanca değerleri kullanılmıştır. İki-3 halkalı PAH bileşikleri üzerinde mevsimsel değişimin %95 güven aralığında ($p < 0,05$) istatistiksel olarak etkili olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre mevsimsel değişimler en etkin faktör olarak rol almakta ve örnekleme bölgeleri faktörlerinin etkisini kapattığı görülmektedir. Diğer halka grupları için %95 güven aralığında ($p > 0,05$) mevsimselliğin ve gruplandırılmış örnekleme bölgelerinin istatistiksel olarak bir etkisi görülmemiştir (Çizelge 5.23, 5.24, 5.25 ve 5.26).

Çizelge 5.23. Gruplara ve örnekleme zamana göre 2-3 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamanın karesi	F-oranı	P-değeri
Ana etkiler					
A: Grup ortalama	76,4	3	25,5	1,43	0,389
B: Mevsim	198,9	1	198,9	11,1	0,045
Residual	53,6	3	17,9		
Toplam (düzeltilmiş)	328,9	7			

Çizelge 5.24. Gruplara ve mevsimlere göre 4 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamanın karesi	F-oranı	P-değeri
Ana etkiler					
A: Grup ortalama	10661,7	3	3553,9	0,87	0,54
B: Mevsim	12901,2	1	12901,2	3,16	0,17
Residual	12258,9	3	4086,3		
Toplam (düzeltilmiş)	35821,7	7			

Çizelge 5.25. Gruplara ve örnekleme zamana göre 5 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamanın karesi	F-oranı	P-değeri
A: Grup ortalama	85,3	3	28,4	2,81	0,209
B: Mevsim	17,2	1	17,2	1,70	0,283
Residual	30,4	3	10,1		
Toplam (düzeltilmiş)	132,9	7			

Çizelge 5.26. Gruplara ve örnekleme zamana göre 6 Halkalı PAH'ların değişimi çok yönlü anova analizi

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamanın karesi	F-oranı	P-değeri
Ana etkiler					
A: Grup ortalama	325349	3	108450	0,86	0,547
B: Mevsim	391750	1	391750	3,12	0,176
Residual	376849	3	125616		
Toplam (düzeltilmiş)	1,094E6	7			

Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (TKKY) göre yüzey topraklarında bulunan kirleticilerin sınır değerleri aşağıdaki Çizelge 5.27 ile verilmiştir.

Çizelge 5.27'te açıklandığı gibi PAH bileşikleri ile kontamine olmuş yüzey topraklarının maruziyet türüne göre sınır değerleri mevcuttur. Örneğin Benzo(a)piren bileşiğinin Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim ile maruziyetinde sınır değer 0,06 mg BaP/kg kuru topraktır.

Çizelge 5.27. Jenerik kirletici sınır değerleri listesi ve Gölçük yüzey toprak PAH değerleri (TKKY, 2010).

Kirletici	Bu çalışma YT6	Bu çalışma YT11	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)	Uçucu maddelerin dış ortamda solunması (mg/kg fırın kuru toprak)
Naftalin	0,3	0,6	1147 ^b	165
Asenaften	0,4	9,6	3441 ^b	-
Fluoren	1	3,6	2294 ^b	-
Antrasen	2,2	7,8	17203 ^b	-
Floranten	11,9	41,4	2294 ^b	-
Piren	4,5	14,4	1720 ^b	-
Benz(a)antrasen	1,3	11,4	0,6 ^e	-
Krizen	15,2	5,4	62 ^e	-
Benzo(b)floranten	1,1	6,7	0,6 ^e	-
Benzo(k)floranten	4,3	7,3	6 ^e	-
Benzo(a)piren	4,2	6,4	0,06 ^e	-

¹ Akifere olan mesafenin 3m'den az olması, akiferin çatlaklı veya karstik olması ya da kirlilik kaynağı alanının 10 hektar veya daha büyük olması koşullarından herhangi birinin geçerli olması halinde seyrelme faktörü SF "1" ; diğer durumlarda SF "10" olarak kabul edilmelidir.

^a Jenerik Kirletici Sınır Değerlerinin hesaplanmasında insan sağlığı üzerine riskler dikkate alınmıştır.

^b Bu değerlerin hesaplanmasında tehlike endeksi "1" olarak kabul edilmiştir.

^d Toprak doygunluk konsantrasyonu (C_{sat}).

^e Bu değerin hesaplanmasında kanser riski "10⁻⁶" olarak kabul edilmiştir.

^f Bu maruziyet yolu için toksikolojik değer bulunmamaktadır.

^g Bu değerin hesaplanmasında HBL değeri kullanılmıştır.

Haziran ve Kasım ayı sonuçlarının ortanca değerleri, TKKY’nde yer alan toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim sınır değerleri ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmaya göre her iki örnekleme döneminde tespit edilen IcdP, DahA, BaP, BbF, BaA konsantrasyonları ve Kasım ayında tespit edilen BkF konsantrasyonu yönetmelikte verilen sınır değerlerden yüksek bulunmuştur.

Çalışmada, Gölcük Tabiat Parkında 2015 yılına kadar mangallı piknik yapılan alanların yüzey topraklarından elde edilen PAH sonuçları, Türkiye ve Dünya’da yapılan yüzey toprak PAH sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.28). Karşılaştırmalar sonucunda Gölcük Göleti yüzey topraklarının PAH açısından kirli olduğu tespit edilmiştir. Melynk ve arkadaşlarının 2005 yılında Polanya katı atık depolaması sahası yanında bulunan yüzey toprak örneklerinde yaptıkları çalışma, Bortrey-Sam ve arkadaşlarının 2014 yılında Kumasi Metropolü yüzey topraklarında yaptıkları çalışma ve Zhang ve arkadaşlarının 2013 yılında Çin’in kentsel topraklarında yaptıkları çalışma sonuçları ile Gölcük Göleti yüzey topraklarında yapılan çalışma sonuçları çok benzer düzeylerde çıkmıştır. Bu çalışma sonucunda PAH konsantrasyonları, Dilovası kırsalı ve Aliağa kırsalı gibi kirletilmiş alanlardan alınan yüzey toprak örneklerinden yaklaşık 2- 2,5 kat daha düşük seviyelerde tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, Gölcük Tabiat Parkı yüzey topraklarının mangallı piknik aktiviteleri nedeniyle yüksek düzeylerde kirletildiği anlaşılmaktadır. Çizelge 5.28’de verildiği üzere kullanılan kömürler ve üretildikleri odun türlerinden PAH bileşiklerinin lokal atmosfere salındığı görülmektedir. Dolayısı ile Gölcük’te atmosfere salınan PAH bileşiklerinin tamamının yalnızca et ürünlerinin ateşe maruz kalmasından değil, pişirmede kullanılan kömürlerden de açığa çıktığı anlaşılmaktadır. Özellikle 5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin mevzuatta verilen sınır değerlerden yüksek bulunmuş olması, park yüzey topraklarının insanlar açısından en tehlikeli bileşiklerle ciddi düzeylerde kirlendiğini göstermektedir.

Çizelge 5.29’da verilen ve mangal kömürü üretiminde kullanılan odun türleri incelendiğinde, 4, 5 ve 6 halkalı 9 PAH bileşiği olarak Fındık ağacının çok yüksek (yaklaşık olarak 7740 µg PAH/kg odun) PAH emisyonu yaptığı görülmektedir. Fındık ağacını takip eden diğer odun türü ise 252,5 µg PAH/ kg odun’luk emisyon faktörü ile Erik ağacı olmuştur. Yaklaşık 200 µg PAH/kg odun ile de Titrek kavak ve Ladin ağacının önemli düzeylerde PAH emisyonuna neden olabilecekleri anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.30’da çeşitli et ve et ürünleri odun ve kömürle pişirilmiş ve sonuçlar listelenmiştir. BaA ve B_jF, B_kF, B_bF bileşikleri için yakıt olarak kömür kullanıldığında, oduna göre daha yüksek sonuçlar ölçülmüştür. Diğer PAH bileşikleri ve et türleri için dikkat çekici bir sonuca ulaşamamış ancak yavaş ve hızlı pişirilmiş deve etinde, yavaş pişirme nedeniyle 5-10 kat daha yüksek PAH konsantrasyonları tespit edilmiştir.

Çizelge 5.28. Yüzey toprak örneklerinde PAH tayini literatür kıyaslaması

Konum	PAH Sayısı	Aralık (ng/g)			Referans
			Haziran	Kasım	
<i>Gölcük Göleti Tabiat Parkı, Bolu, Türkiye, yüzey toprakları</i>	16	Toplam	7845	15860	Bu çalışma
		Range	84,5 - 3125,8	12,6 - 2003,3	
		Ort	373,5 ± 419,4	755,2 ± 762,0	
		Median	243,8	517,8	
Dilovası, Türkiye, kırsal, toprak		61-6726			Çetin (2016)
Polanya katı atık depolama sahası yanı yüzey toprakları	16	892-3514			Melynk vd. (2015)
Guwahati, Brahmaputra Vadisi kontamine topraklar	16	799,73-51299,67			Hussain ve Hoque (2015)
Kumasi Metropolü, Ghana yüzey toprakları	22	14,78-2084			Bortrey-Sam vd. (2014)
Çin, Yelta Nehri deltası yüzey toprakları	16	27-753			Yuan vd. (2014)
Güney Kore, endüstriyel topraklar	16	65-12000			Kwon ve Choi (2014)
Kentsel topraklar, Şangay	16	83,3-7220			Wang vd. (2013)
Bayreuth, Almanya, kentsel, toprak		0,16-186			Krauss ve Wilcke (2003)
Hunpu, Çin, kentsel, toprak		7,9-2231			Zhang vd. (2013)
Beijing, Çin, kentsel, toprak		93-13141			Peng vd. (2011)
Hatay, Türkiye, kırsal, toprak		4192 ± 6309			Odabaşı vd. (2010)
Hindistan Delhi şehri trafik bölgesindeki yüzey toprakları	16	1062-9652			Agarwal (2009)
Polanya tarım toprakları	16	80-7264			Maliszewska-Kordybach vd. (2008)
Özbekistan, Angren endüstriyel bölge toprakları	31	118-5913			Musa Bandowe vd. (2008)
Aliğa, Türkiye, kırsal, toprak		11-4628			Bozlaker vd. (2008)

Çizelge 5.29. Üç adet aynı et numunesi çeşitli yakıtlarla mangalda pişirildiğinde içerisinde oluşan ortalama PAH konsantrasyonları µg/kg (Stumpe-Viksna vd., 2008).

µg/kg	Elma	Kızılağaç	Kızılağaç ve Ardıç ağacı	Ladin ağacı	Akçaağaç	Fındık ağacı	Erik ağacı	Titrek kavak	Kuş kirazı	Üvez ağacı	Mangal kömürü
BaA	8,4	13,0	4,1	11,8	25,8	76,9	82,1	49,3	20,8	36,3	17,1
Chr	9,5	13,8	37,9	114,7	26,6	757	92,0	45,5	19,7	38,3	17,7
BbF+BjF	3,3	5,3	10,7	6,34	4,4	16,9	17,0	17,0	10,1	10,3	5,7
BkF	2,1	3,2	6,8	10,5	2,6	10,1	10,6	9,7	5,4	5,5	3,3
BaP	6,0	9,4	20,4	32,3	9,3	31,0	30,6	35,1	17,3	20,1	10,0
IcdP	2,6	4,2	9,8	13,8	3,0	13,1	9,2	20,9	9,3	10,4	5,1
DahA	0,4	0,6	1,4	2,08	0,6	1,8	1,2	2,8	1,4	1,7	0,8
BghiPy	3,0	5,0	10,2	15,4	3,7	15,9	9,7	24,0	10,7	10,0	5,0
Toplam	35,5	54,6	101,3	206,9	76,2	7736,6	252,5	204,1	94,7	132,6	64,7

Çizelge 5.30. Mangalda çeşitli yakıtlarla pişirilmiş farklı tür etlerde tespit edilen PAH konsantrasyonu µg/kg (Reinik vd., 2007, Mottier vd., 2000).

Et çeşidi	Domuz eti	Domuz eti	Sosis	Sosis	Tavuk	Tavuk	Hindi	Biftek	Deve eti hızlı pişirilmiş	Deve eti yavaş pişirilmiş
Yakıt türü	odun	kömür	odun	kömür	odun	kömür	Yakıt bilinmiyor	Yakıt bilinmiyor	Yakıt bilinmiyor	Yakıt bilinmiyor
Örnek sayısı	n=3	n=3	n=2	n=2	n=2	n=2	n=3	n=3	n=3	n=3
BaA	1,6-2,5	3	1,4-2,1	1,0-1,7	0,7-1,2	1,5-1,7	<0,20	TLA	0,44±0,03	2,49±0,14
BbF+BjF+BkF	1,7-3,8	4,3-5,1	2,6-2,7	2,7-3,5	2,2-2,6	3,0-3,6	TLA	TLA	0,82±0,07	5,38±0,05
BghiPy	0,5-1,5	1,8-2,3	1,3-1,4	1,4-1,5	1,2-1,4	1,5-1,8	TLA	TLA	0,45±0,08	4,60±0,24
BaP	0,7-1,0	1,0-1,8	0,6-0,8	0,5	0,3-0,5	0,8-1,0	TLA	TLA	0,32±0,02	2,81±0,04
Chr	2,4-6,2	4,7-6,2	1,5-2,3	1,5-3,5	0,9-1,6	2,2-3,1	<0,20	TLA	1,51±0,36	7,09±0,26
DahA	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7	TLA	TLA	TLA	0,37±0,03
IcdP	0,5-1,7	1,7-2,0	0,5	0,5	0,5-1,5	0,5-1,8	TLA	TLA	0,30±0,08	2,12±0,10

5.1.2.1 Yüzey Toprak Örneklerinin PAH Diagnostik Oranları

Polisiklik aromatik hidrokarbonların kirletici kaynaklarının belirlenmesi amacıyla literatürde yer alan bir takım oranlar kullanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında yapılan yüzey toprak örneklemelerinin PAH sonuçları, diagnostik oranlar açısından incelenmiştir ve Çizelge 5.31 ile verilen oranlar kullanılmıştır.

Çizelge 5.31. PAH diagnostik oranları (Tobiszewski, Namiesnik, 2012).

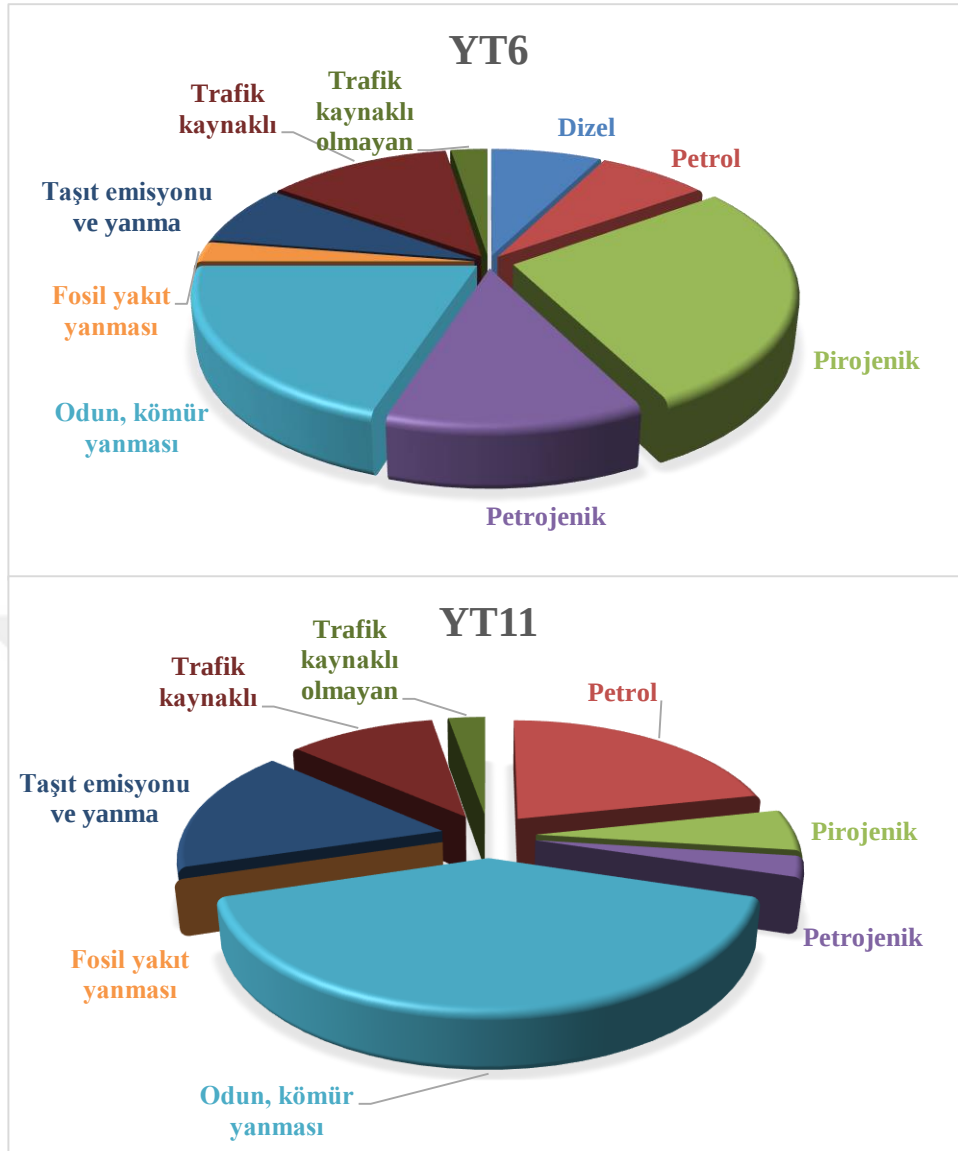
Flr/(Flr+Py)	<0,5 Petrol
	0,5> Dizel
BaA/(BaA+Chr)	0,2-0,35 Kömür yanması ; >0,35 ise Taşıt emisyonu
	<0,2 Petrojenik
	>0,35 Yanma
An(An+Phe)	<0,1 Petrojenik
	0,1> Pirojenik
IcdP/(IcdP+BghiPy)	<0,2 Petrojenik
	0,2-0,5 Petrol yanması
	>0,5 Odun, kömür yanması
Flu/(Flu+Py)	<0,4 Petrojenik
	0,4-0,5 Fosil yakıt yanması
	0,5> Odun, kömür yanması
BaP/BghiPy	<0,6 Trafik kaynaklı olmayan; >0,6 Trafik emisyonları

Yüzey toprak örneklerinin Haziran ve Kasım ayı verileri ile, her iki örnekleme dönemi için 21 örnekleme noktasından 15 tanesinde oran hesaplanabilmiştir. Onbeş örneğin %73'ü pirojenik, %53'ü odun, kömür yanması, %33'ü petrojenik ve trafik kaynaklı, %20'si dizel, petrol, taşıt emisyonu ve yanma, %7'si de fosil yakıt yanması ve trafik kaynaklı olmayan olarak bulunmuştur. Yüzdelere göre anlaşılacağı üzere bir örnekte birden fazla oran tespit edilmiştir. Kasım ayına ait 15 noktadaki kaynakların yüzde dağılımına göre; odun, kömür yanması diagnostik oranı tüm noktalarda

görülmüştür. Bu onbeş örnekte; petrol, taşıt emisyonu ve yanma, trafik kaynaklı, pirojenik, petrojenik ve trafik kaynaklı olmayan kaynakların diagnostik oranlarının tespit edilme yüzdeleri, sırası ile %53, %40, %27, %13, %7 ve %7 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Şekil 5.67 ile görselleştirilmiştir.

Çizelge 5.32. Haziran ve Kasım ayı diagnostik oranlara göre muhtemel kaynakların tespit edildiği örneklerdeki yüzde dağılımlar

Muhtemel kaynak türü	YT6	YT11
Dizel	20	0
Petrol	20	53
Pirojenik	73	13
Petrojenik	33	7
Odun, kömür yanması	53	100
Fosil yakıt yanması	7	0
Taşıt emisyonu ve yanma	20	40
Trafik kaynaklı	33	27
Trafik kaynaklı olmayan	7	7



Şekil 5.67. Yüzey toprak örnekleri Haziran ve Kasım ayı diagnostik oranlara göre PAH kaynakları

5.1.3 Yüzey Toprak Örneklerinin Anyon-Katyon Tayini Sonuçları

Bu çalışmada, 42 adet yüzey toprak örneği iyon kromatografisi yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu örneklerden 21 tanesi Haziran, 21 tanesi de Kasım ayında yapılan örneklemelemlerde toplanmışlardır.

Örneklerde çıkan anyon katyon değerlerinin minimum, maksimum, aritmetik ortalama, ortanca ve geometrik ortalama değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.33 ve 5.34'te verilmiştir. Toplam konsantrasyonlara göre; Sülfat ve Nitrat, Kasım ayında

Haziran sonuçlarına göre sırası ile 3,0 ve 3,85 kat daha yüksek değerlerde tespit edilirken, diğ er anyonlar ve amonyum hemen hemen aynı düzeylerde kalmıştır. Ortalama t urlerine g ore de benzer sonu lar g or ulebilmektedir.



Çizelge 5.33. Yüzey toprak örnekleri Haziran ayı anyon-kasyon sonuçları özet istatistiksel bilgiler

	Florür	Klorür	Nitrit	Nitrat	Fosfat	Sülfat	Sodyum	Amonyum	Potasyum	Magnezyum	Kalsiyum
Örnek sayısı	21	20	20	17	21	21	21	17	21	21	21
Aritmetik Ortalama	0,34	14,04	1,35	13,63	3,54	12,05	6,16	2,27	16,08	3,81	41,56
Ortanca	0,24	5,26	0,47	2,07	1,98	7,24	2,45	1,10	12,07	3,80	40,02
Geometrik Ortalama	0,25	7,03	0,56	2,50	1,88	8,64	2,87	1,08	11,62	3,44	40,04
Standart Sapma	0,31	24,14	2,23	36,16	4,85	11,34	9,79	3,08	13,11	1,77	11,35
Minimum	0,06	1,86	0,09	0,09	0,25	3,07	0,19	0,08	1,79	1,70	21,47
Maksimum	1,20	98,83	9,65	150,19	19,13	40,13	41,72	12,93	45,82	7,62	60,93

Çizelge 5.34. Yüzey toprak örnekleri Kasım ayı anyon-kasyon sonuçları özet istatistiksel bilgiler

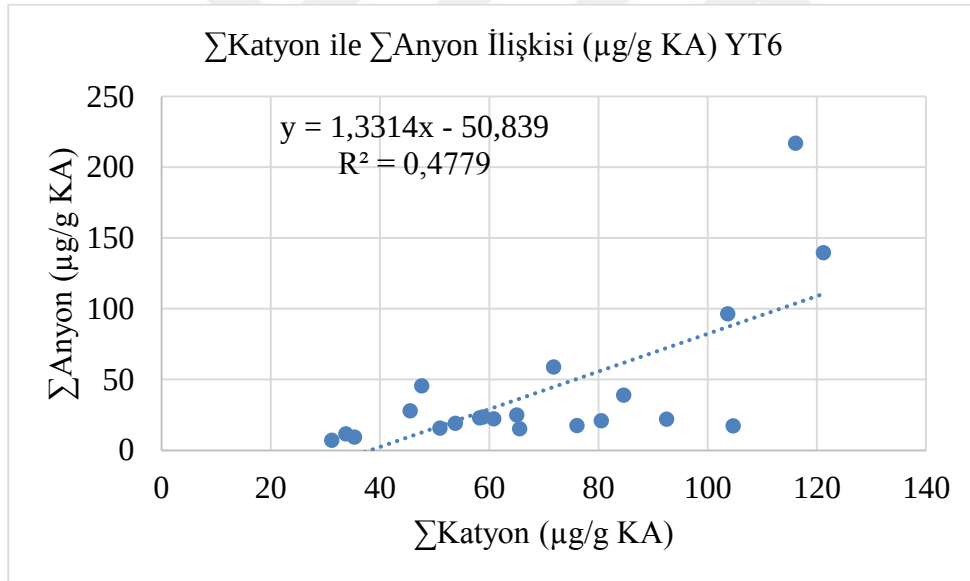
	Florür	Klorür	Nitrit	Nitrat	Fosfat	Sülfat	Sodyum	Amonyum	Potasyum	Magnezyum	Kalsiyum
Örnek sayısı	21	21	21	17	19	21	20	19	21	21	21
Aritmetik Ortalama	0,24	11,13	2,00	52,44	3,69	36,43	10,97	1,84	23,56	4,15	35,53
Ortanca	0,19	4,70	0,51	4,27	1,18	8,75	3,51	1,05	12,50	2,87	32,75
Geometrik Ortalama	0,20	5,73	0,70	6,83	1,92	12,88	4,72	0,65	13,95	3,29	32,31
Standart Sapma	0,16	15,30	3,12	108,68	4,80	79,39	15,58	2,61	30,32	3,61	17,98
Minimum	0,07	0,75	0,11	0,10	0,32	2,06	0,70	0,02	1,50	1,43	11,79
Maksimum	0,58	55,50	10,24	346,19	16,08	344,81	57,15	10,95	128,28	16,89	94,54

Çizelge 5.35. Yüzey toprak örneklemelerinin toplam anyon-kasyon değerleri

Sonuç	YT6	YT11
$\sum \text{Anyon}_7 \mu\text{g/g KA}$	$874,2 \pm 51,1$	$2007,6 \pm 170,0$
$\sum \text{Kasyon}_5 \mu\text{g/g KA}$	$1458,7 \pm 4,9$	$1582,1 \pm 60,3$

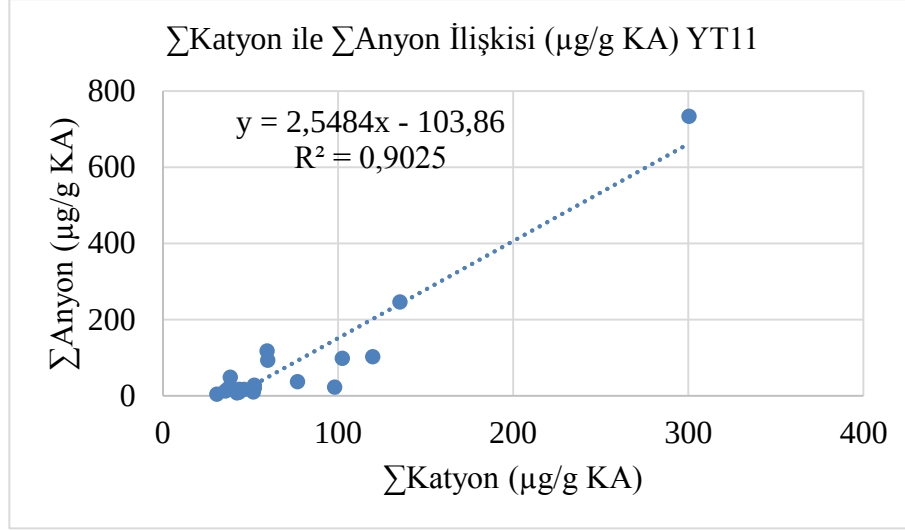
İyonların sonuçları incelendiğinde hem Haziran hem de Kasım ayı örneklemeleri sonucunda toplam anyon konsantrasyonunun toplam kasyon konsantrasyonundan daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Haziran ayında toplanan yüzey toprak örneklerinde yapılan anyon kasyon tayininin, noktasal (21 nokta) olarak sonuçlarının toplamı karşılaştırılmış; kendi içinde kasyonların toplamının, anyonlarının toplamına göre 2-3 kat daha yüksek olduğu görülmüş ve örnekleme noktalarındaki anyon ve kasyon toplamı arasında istatistiksel olarak, düşükte olsa anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir (Şekil 5.68) ($R^2 = 0,4779$, $p < 0,05$, %95 güven aralığı).



Şekil 5.68. Haziran ayı yüzey toprak örneklerinin $\sum \text{Kasyon}$ ile $\sum \text{Anyon}$ ilişkisi (μg/g KA)

Ancak Kasım ayında toplanan yüzey toprak örneklerinde yapılan aynı karşılaştırma sonucunda noktasal (21 nokta) olarak sonuçlarının toplamı karşılaştırılmış; anyonların toplamının, kasyonların toplamı ile istatistiksel olarak anlamlı şekilde ilişkili olduğu (Şekil 5.69) görülmüştür ($R^2 = 0,9025$; $p < 0,05$, %95 güven aralığı).



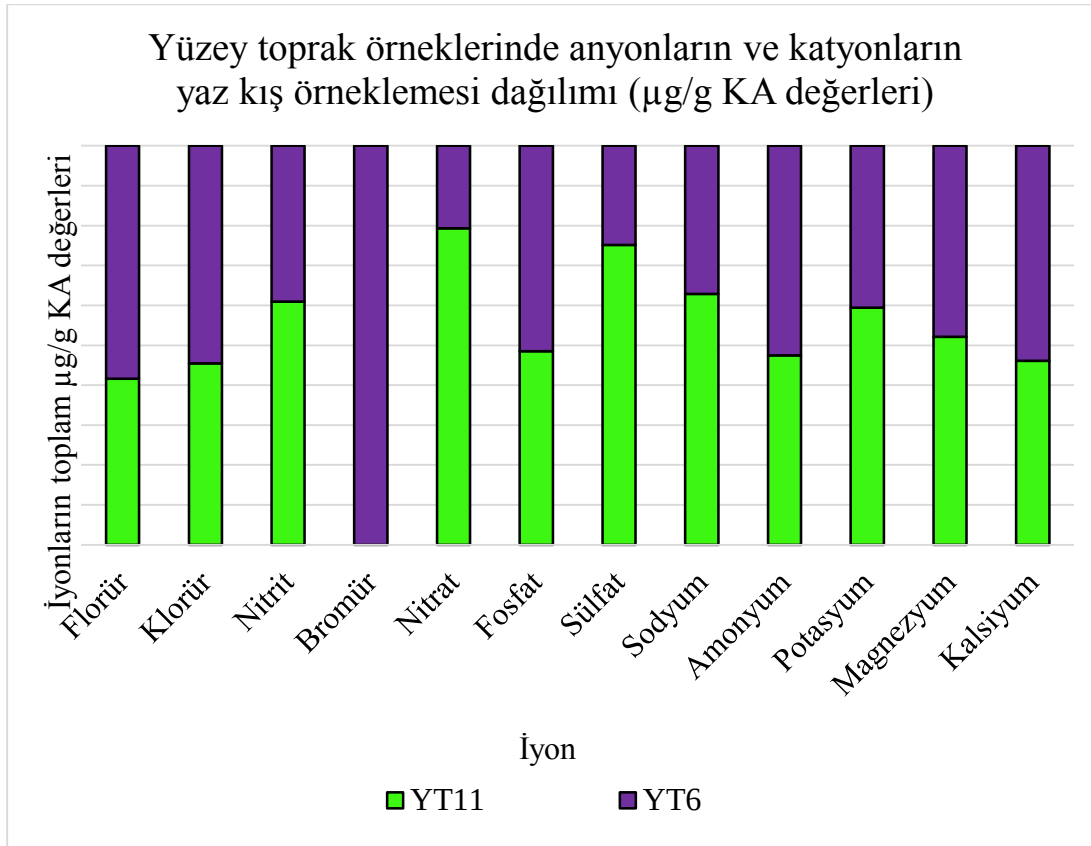
Şekil 5.69. Kasım ayı yüzey toprak örneklerinin Σ Katyon ile Σ Anyon ilişkisi ($\mu\text{g/g KA}$)

Anyon-katyon tayinlerinin kuru ağırlıktaki toplam ağırlıkları kıyaslandığı zaman Kasım ayı örneklemede tespit edilen toplam anyon miktarının, Haziran ayı örneklemesine göre yüksek olduğu gözlenebilmektedir. Katyon sonuçlarında toplam miktar Haziran ve Kasım aylarında benzer düzeylerde tespit edilmişlerdir. Haziran ve Kasım ayı yüzey toprak örneklemelelerine ait ayrı ayrı her noktada ki toplam anyon ve toplam katyon miktarları ($\mu\text{g/g KA}$) Çizelge 5.36 ile verilmiştir.

Çizelge 5.36. Noktaların ayrı ayrı toplam Haziran (YT6) ve Kasım (YT11) anyon-katyon değerleri

$\mu\text{g/g}$ KA	YT6	YT6	YT11	YT11
	ΣKatyon	ΣAnyon	ΣKatyon	ΣAnyon
1	84,7	38,9	76,8	36,7
2	33,8	11,8	35,7	12,7
3	71,8	59,0	119,8	102,4
4	65,1	24,9	52,2	20,1
5	47,7	45,6	43,6	17,1
6	58,3	23,0	46,4	16,4
7	53,8	19,1	98,1	22,2
8	45,6	27,9	115,6	347,6
9	103,7	96,4	40,4	16,7
10	60,9	22,2	300,3	733,9
11	92,5	22,2	135,3	246,1
12	35,4	9,4	59,8	93,3
13	51,0	15,6	42,3	7,7
14	31,2	7,0	30,7	4,1
15	76,1	17,4	43,5	8,9
16	116,1	217,1	38,4	48,6
17	80,5	21,0	59,6	117,2
18	104,7	17,3	52,1	27,9
19	65,6	15,3	51,7	9,9
20	121,2	139,6	102,4	98,6
21	58,9	23,5	37,4	19,3

Tüm örnekleme noktalarında ölçülen anyon ve katyonların iyonlar bazında toplamaları örnekleme dönemlerine göre kıyaslandığında Şekil 5.70’ deki grafik elde edilmiştir. Bromür iyonunu tek örnekte bir defa gözlemlenebilmiş, Kasım ayında tespit edilememiştir. Nitrat ve sülfat iyonlarının Kasım ayında daha yüksek seviyelerde tespit edilmiştir. Genelde yüzey suları için sınırlayıcı besin elementi olan fosfat iyonunun ve beraberinde florür ve klorür iyonlarının Haziran ayında daha yüksek seviyelerde olduğu, nitrit iyonunun da Kasım ayında daha yüksek seviyelerde olduğu görülmektedir. Katyonlarda ise, sodyum ve potasyum iyonları Haziran ayı için çok azda olsa yüksek seviyelerde görülmüş, diğer katyonların tamamı Kasım ayında daha yüksek düzeylerde tespit edilmiştir.



Şekil 5.70. Yüzey toprak örneklerinde anyonların ve katyonların Haziran ve Kasım ayı örnekleme dağılımı ($\mu\text{g/g KA}$)

Örnekleme noktalarına ve örnekleme sezonlarına göre anyon ve katyon sonuçları aşağıda özetlenmiş devamında da aynı sonuçlar yine dağılım haritaları hazırlanarak tartışılmıştır.

Bir - 4 numaralı örnekleme noktaları nispeten birbirilerine yakın ve geçmişte çok yoğun mangal yapılan bölgede yer almaktadır. Dört noktanın da Haziran ve Kasım ayı sonuçları incelendiğinde; Haziran ayında tespit edilen iyonların miktarlarının (2 ve 4 numaralı noktalarda ölçülen sülfat miktarları hariç) Kasım ayında tespit edilen miktarlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Beş - 8 numaralı noktaların sonuçlarına bakıldığı zaman 5, 6 ve 8 numaralı noktalarda tespit edilen iyonların miktarlarının Kasım ayı sonuçlarına göre Haziran ayında genelde daha yüksek çıktığı görülmüştür. Sekiz numaralı örnekte Kasım ayında ölçülen nitrat konsantrasyonu, aynı noktada Haziran ayında ölçülen sonuca göre yaklaşık 60 kat daha yüksektir. Yine 7 numaralı örnekleme noktasında nitrit, nitrat,

sülfat ve amonyum konsantrasyonları diğer örneklerin aksine Kasım ayında daha yüksek seviyelerde tespit edilmiştir.

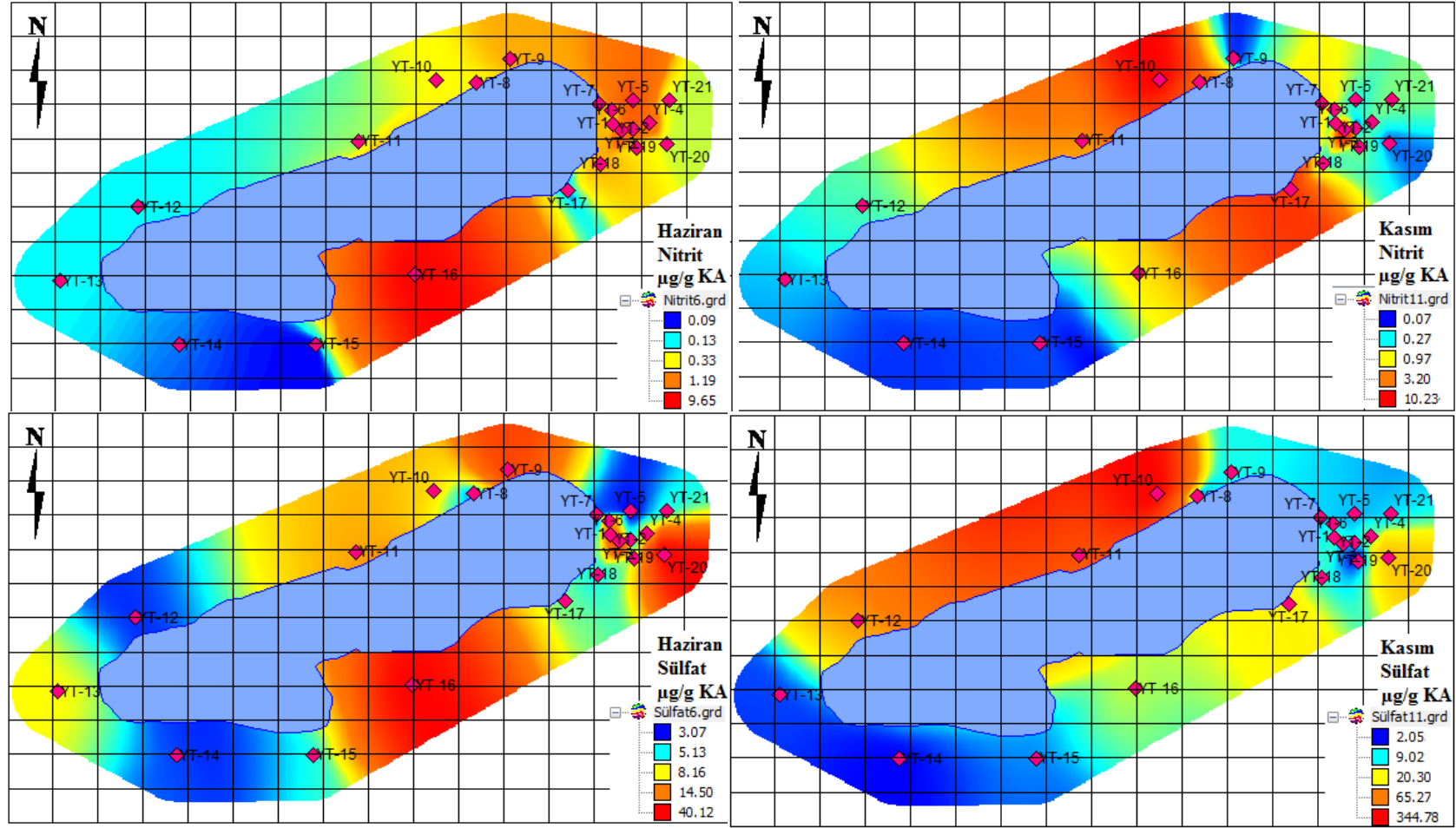
On, 11 ve 12 numaralı örneklerde nitrit, nitrat, sülfat ve amonyum sonuçlarının Kasım ayında, Haziran ayına göre birkaç kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Dokuz numaralı noktadan alınan örnekte yapılan analiz sonuçlarına göre de Haziran ayı sonuçlarının daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Onüç -16 numaralı örnekleme noktalarındaki iyon sonuçlarında Haziran ayında tespit edilen konsantrasyon değerleri Kasım ayındakilerden daha yüksek olarak bulunmuştur.

Onyed, 18 ve 20 numaralı örneklerde Kasım ayı konsantrasyonları, Haziran ayına göre daha yüksek çıkarken, 19 numaralı örnekleme noktasında Haziran ayı konsantrasyon değerleri daha yüksek tespit edilmiştir.

Yirmibir numaralı noktadan alınan yüzey toprak örneğinde yapılan anyon-kasyon tayinleri sonucunda nitrat, fosfat, sülfat ve amonyum konsantrasyonlarının Kasım ayında azaldığı tespit edilirken, Nitrit konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir.

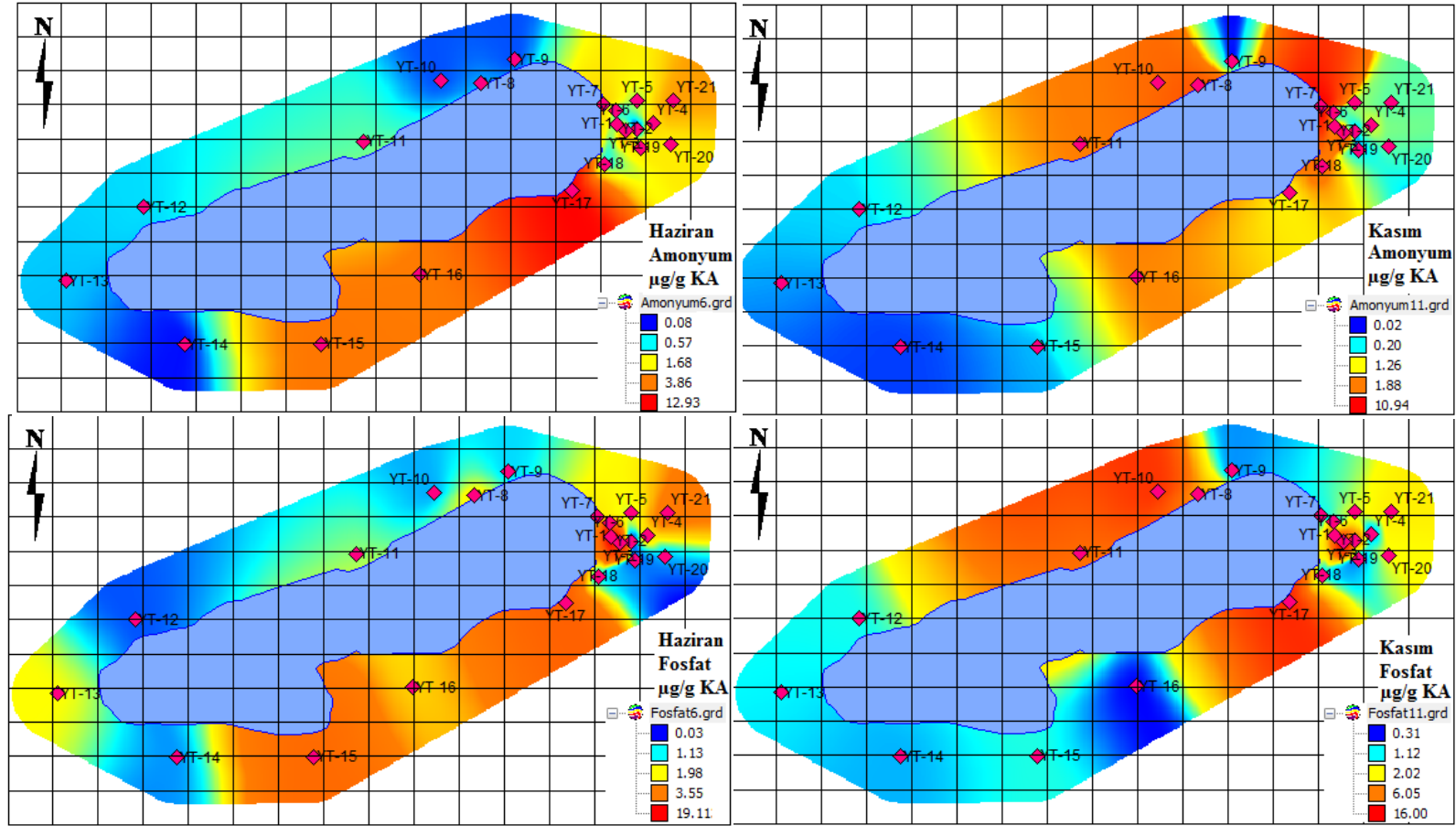
Örnekleme noktalarındaki miktarlarına göre yukarıda kısaca özetlenen anyon ve kasyon konsantrasyonlarının, örnekleme noktalarına ve anyon, kasyonlara göre dağılımları aşağıdaki haritalarda görselleştirilmiştir.



Şekil 5.71. Haziran ve Kasım ayı yüzey toprak örneklerinde ölçülen nitrit konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları ve sülfat konsantrasyonu (yukarıda) ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları (aşağıda)

Nitrit konsantrasyonları ve tespit edilen noktalar her iki örnekleme döneminde de benzerlik göstermektedir. Nitrit kimyasal olarak, nitrat iyonu kadar kararlı olmadığından ve kolayca nitrata oksitlendiğinden, örnekleme noktalarında nitrit iyonunun görülmesi çok yeni bir girdi kaynağının varlığını göstermektedir. Nitrit konsantrasyon dağılım bölgelerine bakıldığında, her iki örnekleme sezonunda da aktif olarak kullanılmakta olan çeşmelerin olduğu bölgelerde yüksek nitrit miktarlarının yoğunlaştıkları görülebilmektedir. Nitrit iyonu, her iki örnekleme döneminde de yine benzer seviyelerde tespit edilmiştir.

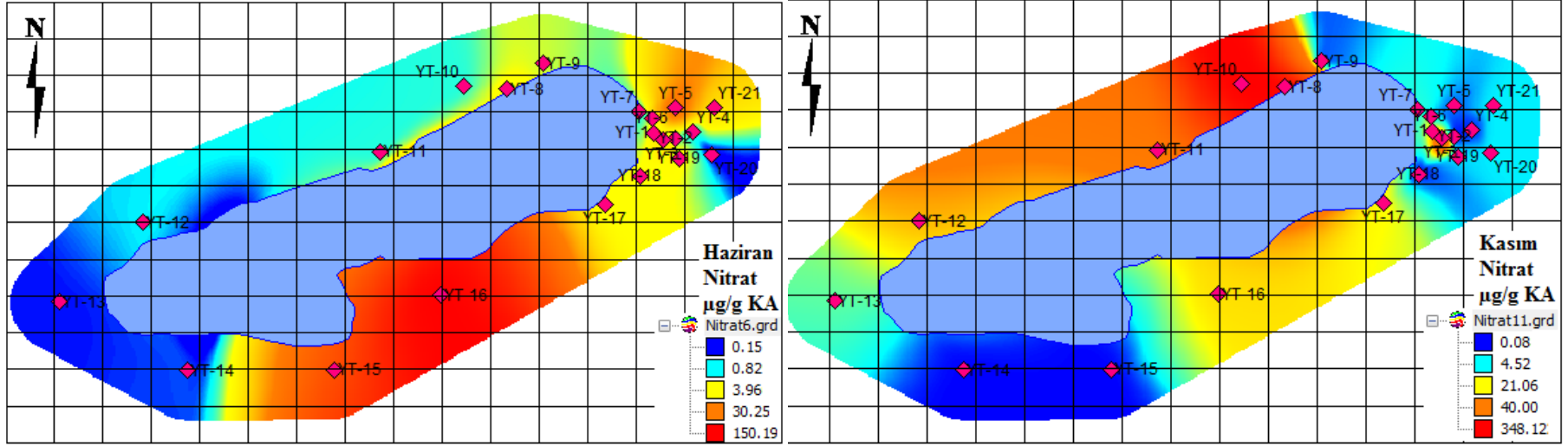
Sülfat konsantrasyon dağılım haritaları da, nitrit iyonunda olduğu gibi, hemen hemen aynı noktalarda tespit edilmiştir ancak Kasım ayında ölçülen konsantrasyon değerleri Haziran ayına göre çok daha yüksek seviyelerde bulunmuştur. Benzer şekilde yine göl çevresinde yer alan çeşmelerin olduğu alanlarda daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Haziran ayında düşük yağışların olması nedeni ile gölün güney bölgesinde daha yüksek sülfat tayin edilirken, yağışların artması nedeni ile aynı bölgede Kasım ayında daha düşük sülfat konsantrasyonlarına rastlanmıştır.



Şekil 5.72. Haziran ve Kasım ayı yüzey toprak örneklerinde ölçülen amonyum konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları (yukarıda) ve fosfat konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları (aşağıda)

Amonyum konsantrasyon dağılımları ve amonyum ölçülebilen noktalar her iki örnekleme döneminde de benzerlik göstermiştir. Yine nitrit ve sülfatta olduğu gibi aynı bölgeler yüksek konsantrasyonlara sahip çıkmıştır. Haziran ayında gölün kuzey bölgesinde daha düşük konsantrasyonlarda amonyuma rastlanırken, Kasım ayında aynı bölgede daha yüksek amonyum değerlerine rastlanmıştır.

Fosfat konsantrasyon dağılımları da, nitrit, sülfat ve amonyum iyonlarına benzer davranış göstermiştir. Nitrit, nitrat, amonyum ve fosfat iyonlarının varlığı, zaten çok küçük bir alanı kaplayan Gölcük göleti için çok önemli besin elementleri olduğundan, göletteki alg büyümesini açıklayabilecek en önemli faktörler olarak kabul edilebilirler. Örnekleme noktalarının, göle doğru negatif eğimde olması, gölün bu bölgelerindeki ciddi alg büyümesinin de açıklaması olarak öngörülmüştür. Negatif eğim nedeniyle, özellikle yağışlardan kaynaklı kontrolsüz akışların ve halk tarafından temizlik amaçlı yoğun olarak kullanılan çeşmelerden kaynaklanan sızıntıların bu iyonların göl ortamına taşınmasında önemli faktörler oldukları düşünülmektedir. Fosfat tespit edilen noktalar yine her iki örnekleme döneminde de hem dağılım, hem de konsantrasyon seviyeleri bakımından benzerlik göstermiştir.



Şekil 5.73. Haziran ve Kasım ayı yüzey toprak örneklerinde ölçülen nitrat konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları

Nitrat iyonu Kasım ayında daha yüksek konsantrasyon seviyelerinde tespit edilmiştir. Haziran ayı örneklemede daha fazla noktada nitrat tespit edilmiştir ancak konsantrasyon olarak Kasım ayına göre daha düşük seviyelerde gözlemlenmiştir. Kasım ayının tersine, gölün kuzey bölgesinde düşük, ancak güney bölgesinde yüksek konsantrasyonlarda bulunurken, Kasım ayında tam tersine kuzey bölgesinde en yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşmıştır.

Çeşitli zamanlarda Gölcük Tabiat Parkı'na çim vb. bitkilerin dikildiği, bunları dikerken de ayrıca mevcut bitkilerin üzerlerine de gübre atıldığı görülmüştür. Gübre kullanımının bilimsel olarak gösterilmesi amacıyla Haziran ve Kasım ayı potasyum ve amonyum sonuçlarının nitrat, sülfat ve fosfat ile korelasyonları incelenmiştir.

Çizelge 5.37. Potasyumun ve amonyumun nitrit, nitrat, sülfat ve fosfat ile korelasyon katsayılarının kare değerleri

	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11
	NO_3^-	NO_3^-	PO_4^{-3}	PO_4^{-3}	SO_4^{-2}	SO_4^{-2}
K^+	$R^2 = 0,4211$	$R^2 = 0,3185$	$R^2 = 0,0258$	$R^2 = 0,2427$	$R^2 = 0,486$	$R^2 = 0,2428$
NH_4^+	$R^2 = 0,6303$	$R^2 = 0,587$	$R^2 = 0,3121$	$R^2 = 0,619$	$R^2 = 0,2298$	$R^2 = 0,7533$

Korelasyonların katsayılarının kareleri incelendiğinde Haziran ayında potasyum-nitrat, potasyum-sülfat ve amonyum-nitrat oranlarının, Kasım ayında ise amonyum-nitrat, amonyum-fosfat ve amonyum-sülfat oranlarının anlamlı seviyelerde olduğu görülmüştür.

5.1.4 Yüzey Toprak Örneklerinin Yağ Tayini Sonuçları

Yüzey toprak örneklerinde ölçülen yağ derişimleri Haziran ayında Kasım ayı sonuçlarına göre noktalar bazında daha yüksek bulunmuştur. Dört, 9, 10, 19 ve 21 numaralı noktaların sonuçları Kasım ayında, Haziran ayında ölçülen değerden daha yüksek çıkmıştır. Onaltı, 17 ve 18 numaralı noktalarda Haziran ayında ölçülen yağ konsantrasyonları en yüksek değerlere sahip olan 3 noktadır. 16 numaralı noktada 27,96 mg/g KA, 17 numaralı noktada 19,05 mg/g KA ve 18 numaralı noktada 11,00 mg/g KA olarak ölçülmüştür. Kasım ayında ise yağ konsantrasyonu en yüksek çıkan

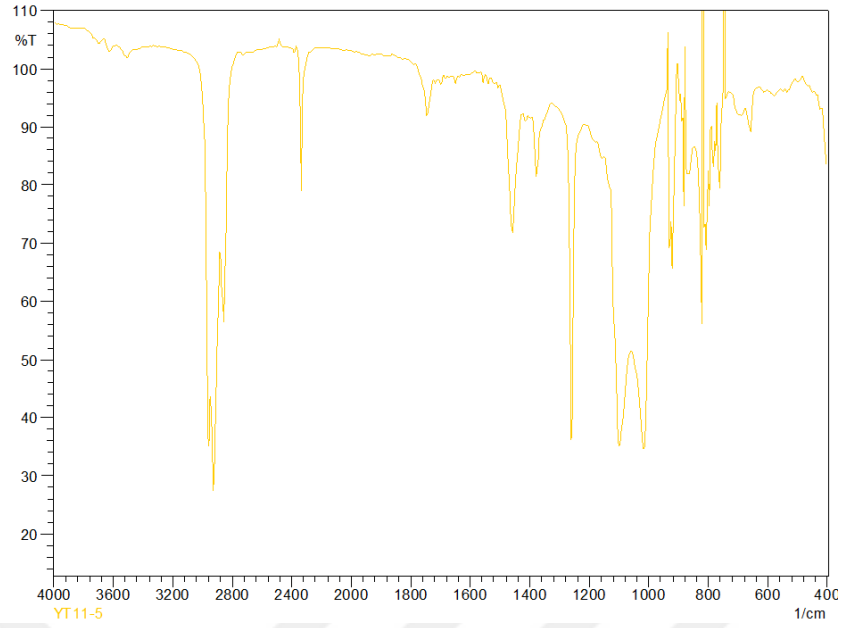
3 nokta; 16 numaralı örnekleme noktası 7,99 mg/g KA, 4 numaralı örnekleme noktası 5,85 mg/g KA ve 17 numaralı örnekleme noktası 5,61 mg/g KA olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.38. Yüzey toprak örneklerine ait yağ sonuçları özet istatistiksel bilgiler

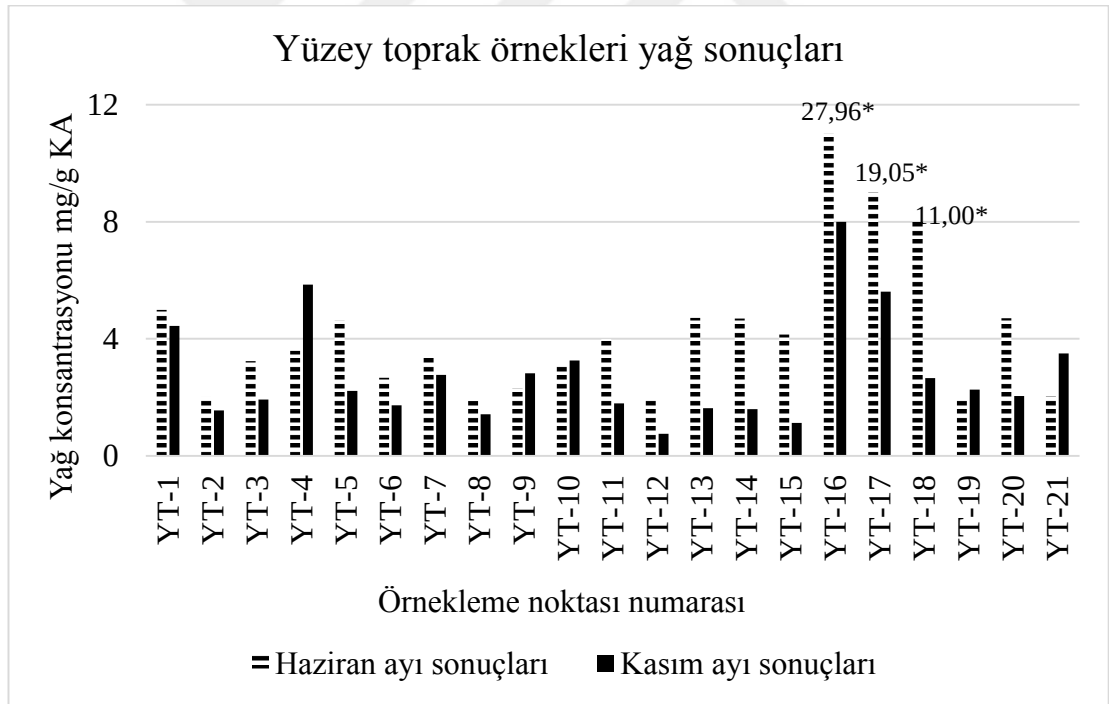
	YT6	YT11
Örnek sayısı	21	21
Aritmetik Ortalama	5,6	2,8
Ortanca	3,6	2,2
Geometrik Ortalama	4,0	2,4
Standart Sapma	6,4	1,8
Minimum	1,9	0,8
Maksimum	28,0	8,0

Haziran ayı aritmetik, geometrik ortalamaları ve ortanca değerleri, Kasım ayı ortalamalarına göre en az 2 kat daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Bunun en önemli nedeninin yaz aylarında çok daha yoğun ziyaretçi varlığı ve ziyaretçilerin yaptıkları aktiviteler olabileceği ve yüzeylerin kuruluşu nedeniyle, yerden kalkan ve örnekleme alanına çökelen tozlardan da kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Yüzey toprak örneklerinde yağ tayinleri yapılmış ve Kasım ayı, beş numaralı örneğe ait FT-IR spektrumu Şekil 5.74'te verilmiştir. Spektrumdan da anlaşılabileceği üzere, yüzey topraklarında önemli düzeylerde yağ kirliliğinin olduğu anlaşılabilmektedir.



Şekil 5.74. Yüzey toprak örneğine ait (YT11-5) FT-IR spektrumu



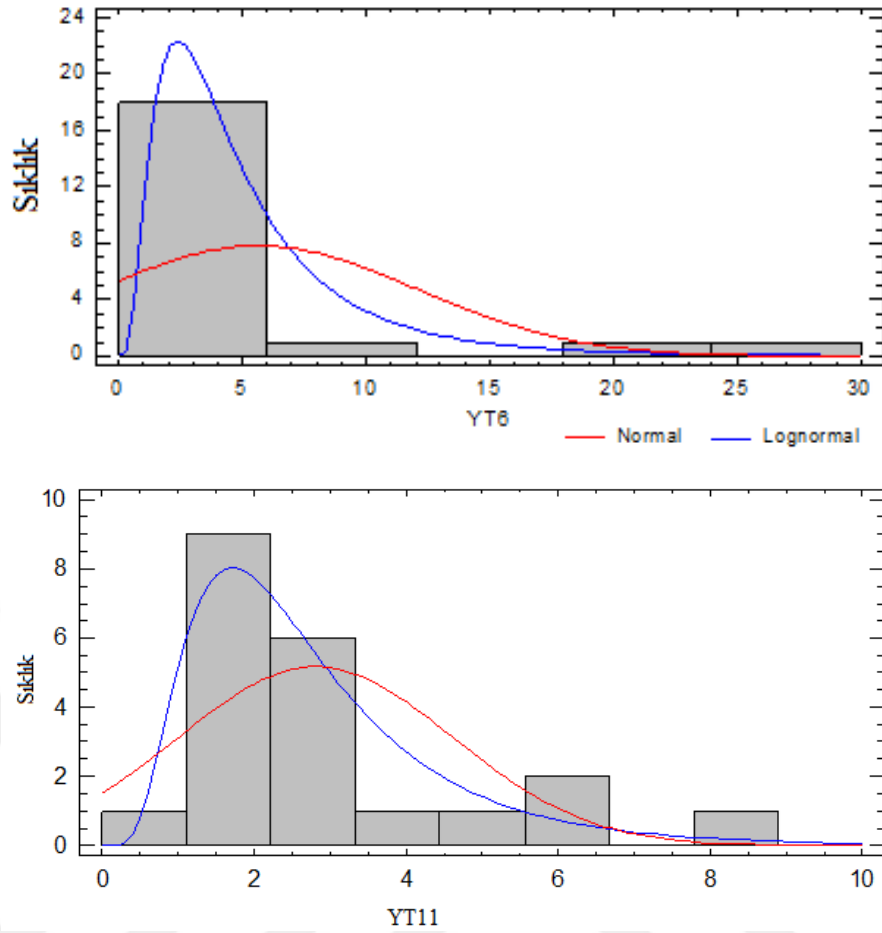
Şekil 5.75. Yüzey toprak örneklerine ait yağ tayini sonuçları grafiği

*: Grafik skalasının görünürlüğü için aşırı değer/lerin sütunu daha kısa gösterilmiştir.

Yüzey toprak örneklerinde, 4, 9, 10, 19 ve 21 numaralı örnekleme noktalarında Kasım ayında daha yüksek yağ tespit edilirken, diğer 16 örnekleme noktasının tamamında yağ konsantrasyonları Haziran ayında daha yüksek seviyelerde

bulunmuştur. Kasım ayında yüksek yağ seviyesi tespit edilen 4 ve 21 numaralı örnekleme noktaları aynı alanda ve birbirilerine yakın iken, dokuz numaralı örnekleme noktası yine yakın bölgede ancak bu noktaların kuzey-doğusunda yer almaktadır. Yağlarda, PAH bileşikleri gibi hidrofobik olduklarından suda çözünmemekte ve toprak partiküllerine adsorplanmaktadırlar ve rüzgârlarla veya yağışların yüzeydeki toprak partiküllerini sürüklemesi ile gölete taşındıkları düşünülmektedir. Göle taşındığı düşünülen yağların büyük oranda da dumanların göl yüzeyine ve çevresine çökmesi ile olduğu tahmin edilmektedir. Dip çamurları sonuçlarında da görüleceği üzere, hemen her sediment örneğinde yağlara rastlanmıştır. Bu da gölete yağların park içerisinde oluşan mangal dumanlarının hava yolu ile taşındığının göstergesidir.

Yine şekilden anlaşıldığı üzere, tüm örnekleme noktalarında; hem Haziran ve hem de Kasım ayında yağların tespit edilmesi, park içerisindeki yüzey topraklarının yağ açısından kirlenmiş olduğunu göstermektedir. Tayini yapılan yağlar, hayvansal katı yağ moleküllerinden oluştuğu için gölete taşındıklarında doğrudan sedimana çökeldiği düşünülmektedir. Ancak yüksek yaz sıcaklarında bu yağların sedimana çökmesi fazla zaman alabilmekte ve su yüzeyinde ince film tabaksı oluşturarak hem ışık geçirgenliği ve hem de hava-su gaz değişimini engellediğinden ciddi bir kirletici olarak göl ekosisteminde olumsuz etkilere neden olabilmektedir.



Şekil 5.76. Yüzey toprak örnekleri Haziran ve Kasım ayı yağ sonuçları dağılım modları

Yüzey toprak örnekleri yağ sonuçlarının dağılım özelliklerinin incelenmesi için “Goodness of fit, Kormogolov-Smirnov” testleri uygulanmıştır ve sonuçlara göre Haziran ayı sonuçları $p < 0,05$, %95 güven aralığında normal dağılım göstermezken Kasım ayına ait yağ sonuçlarının dağılım histogramı $p > 0,05$, %95 güven aralığında normal dağılım göstermektedir. Yaz aylarında yüzey yağ seviyesine, sıcaklığında etkisi ile parkta bulunan ağaçlardan kaynaklanan bitkisel yağlarında katkı yapmış olabileceği düşünülmektedir. Çalışmada her ne kadar fat olarak bilinen hayvansal yağların ölçülmesi hedeflenmiş olsa da bitkisel yağlarında aynı ölçüm aralığında IR absorptasyonu nedeni ile hayvansal yağlarla birlikte ölçülmüşlerdir. Bu nedenle de yaz ayında elde edilen yağ sonuçlarının normal dağılım göstermediği tahmin edilmektedir. Kasım ayında, yağların normal dağılım göstermesi de yalnızca mangal kaynaklı et pişirme sonucu dumanlarla etrafa yayılan veya mangaldan damlayan yağ ve et sularından kaynaklanmıştır.

Yüzey topraklarındaki yağ konsantrasyonlarına ait dağılım haritaları aşağıdaki şekillerle görselleştirilmiştir. Dağılım haritalarından da kolayca görülebileceği gibi gölet çevresinde hemen her bölgede yağ kirliliği görülmektedir. 2015 yılından beri mangallı piknik yapılmayan yerlerde bile yağlara rastlanmıştır olması yine lokal atmosferik taşınımı doğrulamaktadır.

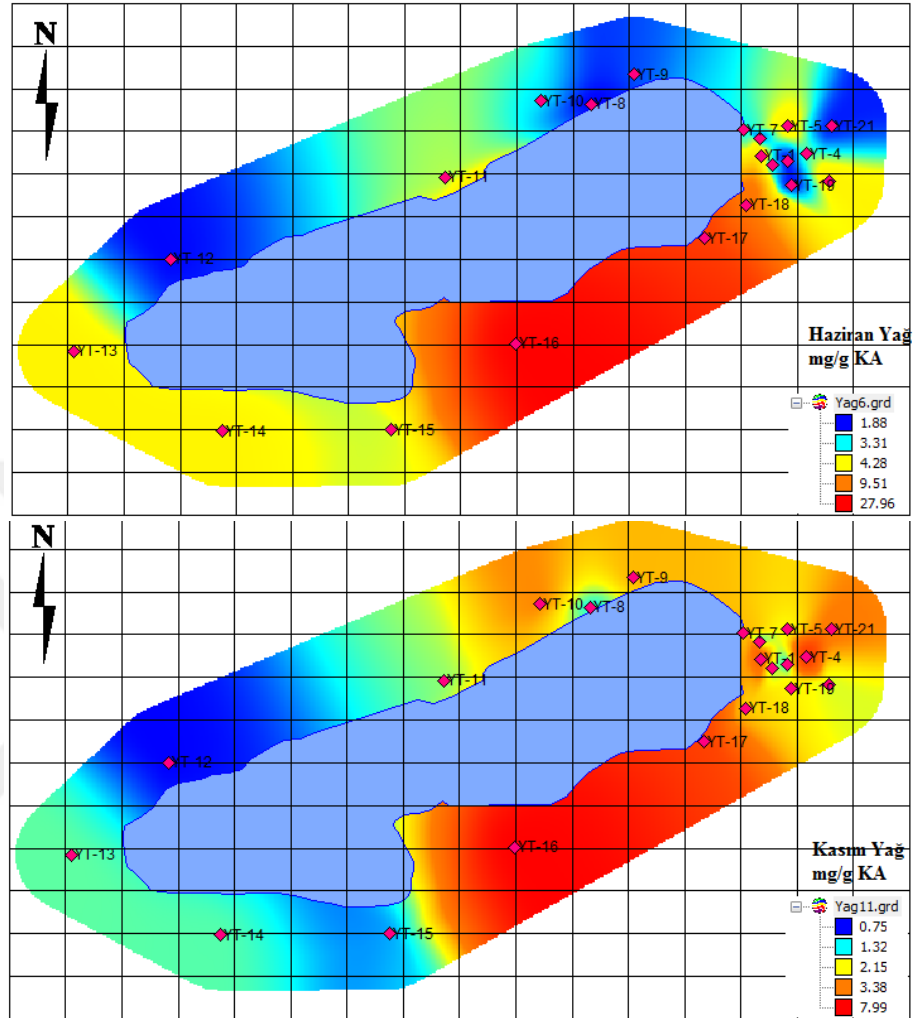
Birçok PAH bileşiklerinde de gözlemlendiği gibi göletin daha az güneş gören bölgesinde (güney) yağlar daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Bu gözlem de, güneş ışınlarının yağlar üzerinde, PAH'larda olduğu kadar olmasa da, fotokimyasal etkileşimlere girdiğini de göstermektedir. Güney bölgede yüksek yağ derişimlerine rastlanmasının diğer bir sebebi de mangal dumanlarının güney bölgede yoğunlaşmasından da kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Dumanların daha çok güney taraflarda yoğunlaştığına proje ekibi birçok defa şahit olmuştur (Şekil 5.77).



Şekil 5.77. Rekreatyonel aktivitelerin oluşturduğu duman fotoğrafları (Atlas Dergisi, 2013)

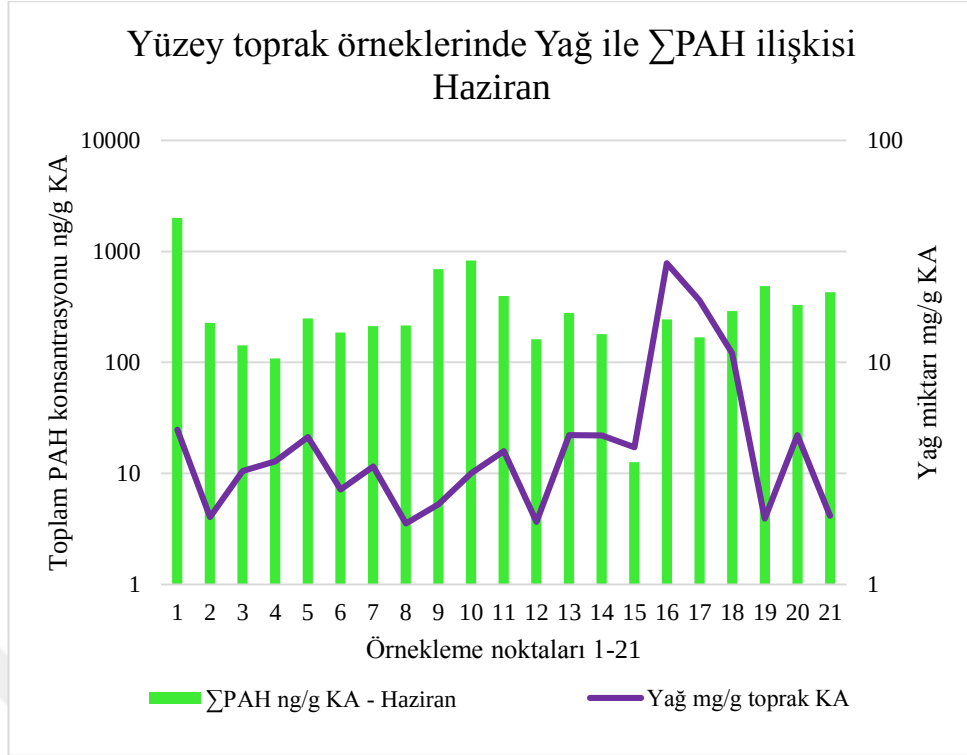
Toprağa dökülen yağlar, toprak ve bitkiler tarafından absorbe edilerek topraktaki besin zincirinde birikirler ve toprak ürünlerinin azalmasına sebep olurlar (Yurtseven, 2007). Gölçük Tabiat Parkında gölete yakın ve gölete doğru eğimli 21 noktada toplanan yüzey toprak örneklerinin tamamında yukarıda da bahsedildiği üzere yağlara rastlanmıştır. Haziran ayı ölçümlerinde tespit edilen yağ konsantrasyonları

(mg/g KA) Kasım ayı konsantrasyonlarına göre yaklaşık olarak 3-4 kat daha fazla bulunmuştur.

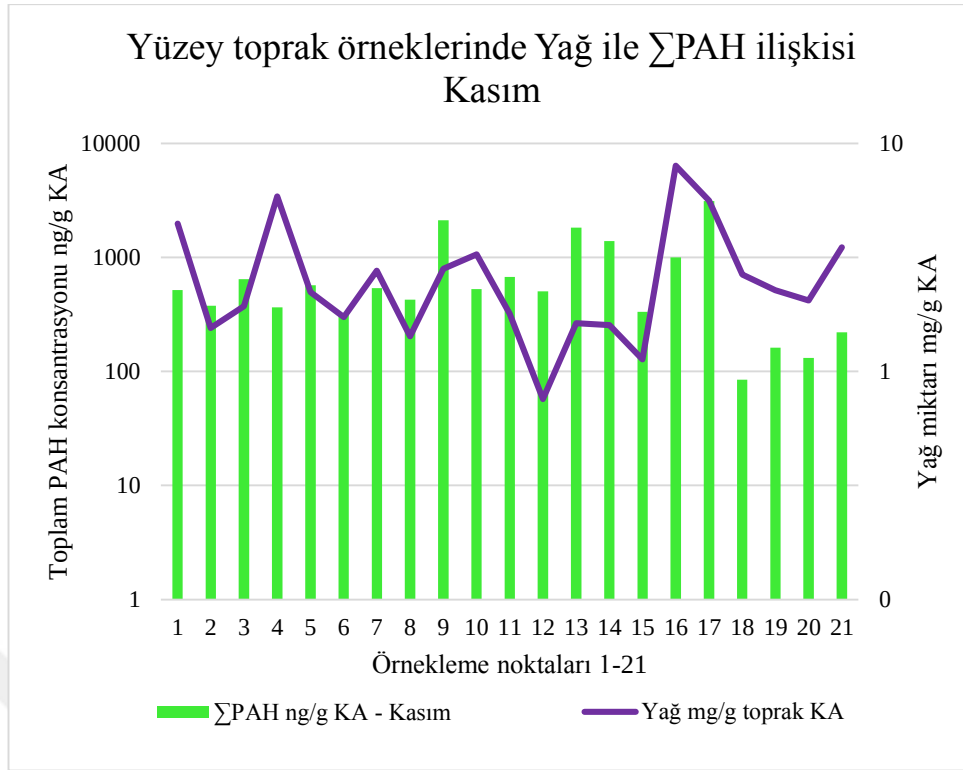


Şekil 5.78. Haziran ve kasım aylarında ölçülen yağ konsantrasyonu (mg/g KA) dağılım haritaları

Yüzey toprak örneklerinde tespit edilen toplam PAH konsantrasyon seviyesi aynı noktalarda yapılan yağ tayini sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5.79). Hem Haziran, hem de Kasım ayı toplam PAH konsantrasyon seviyeleri ile (ng/g KA) yağ konsantrasyon seviyeleri (mg/g KA) arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. ($R^2 = 0,009$ (Haziran) ve $R^2 = 0,078$ (Kasım), $p = 0,05$, %95 güven aralığı).



Şekil 5.79. Yüzey toprak örnekleri toplam PAH konsantrasyonları seviyeleri (ng/g KA) ile toplam yağ konsantrasyon seviyeleri (mg/g KA) kıyaslama grafiği – Haziran (Grafik logaritmik ölçeklerle çizilmiştir).



Şekil 5.80. Yüzey toprak örnekleri toplam PAH konsantrasyonları seviyeleri (ng/g KA) ile toplam yağ konsantrasyon seviyeleri (mg/g KA) kıyaslama grafiği – Kasım (Grafik logaritmik ölçeklerle çizilmiştir).

Şekil 5.80’de Kasım ayı için toplam PAH, yağ grafiğinde de görüleceği üzere, Haziran ayında da olduğu gibi anlamlı bir ilişki görülememiştir. Her iki durum içinde istatistiksel olarak anlamlı bir sonucun çıkması beklenen bir sonuçtur ancak söz konusu örneklem noktalarında 2015 yılından beri mangal aktivitesinin yapılmıyor olması (yani kirliliğin yeni olmaması, yalnızca dumanla taşınan kirleticilerin çökmesi) ve daha da önemlisi PAH bileşiklerinin yağlara oranla daha reaktif ve mobil olmalarından dolayı konsantrasyonlarının yağlara göre daha hızlı düşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Haziran ve Kasım aylarında yapılan örneklemeler sonucunda elde edilen sonuçların istatistiksel olarak ilişkileri incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda Haziran ve Kasım ayı halka sayılarına göre ayrılmış PAH sonuçları ve yağ sonuçları mevsimsel kıyaslama (yaz - kış) için tek yönlü anova testleri kullanılmıştır.

Şekil 5.81, 5.82 ve 5.83 ile 2-3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin ve yağ sonuçlarının Haziran ve Kasım aylarında veri dağılımlarını gösteren box-whisker grafiklerini ve ortancalarının %95 güven aralığında dağılımlarını gösteren grafikler

verilmiştir. Ayrıca istatistiksel verileri Çizelge 44 ile özetlenmiştir. Çizelge 44'te belirtilen standardize skewness ve standardize kurtosis değerlerinin +2, -2 aralığında olmaması bu verilen normaliteden uzak olduğunu diğer bir deyişle halka sayılarına göre gruplandırılmış PAH sonuçlarının ve haziran ayı yağ sonuçlarının normal dağılımda olmadığını göstermektedir.

Çizelge 5.39. Yüzey toprak örnekleri 2-3 halkalı PAH bileşikler tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri sonuçları

ANOVA Tablosu

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamaların karesi	F-Oranı	p-Value
Gruplar arası	1228,4	1	1228,4	2,09	0,157
Grup içi	22945,5	39	588,3		
Toplam (düzeltilmiş)	24173,9	40			

Levene varyans doğrulama testi

Kruskal-Wallis Test

	Test	p-Değeri	Mevsim	Örnek sayısı	Ortalama rank
Levene's	2,14	0,151	KIS	21	18,05
			YAZ	20	24,1
			Test istatistiği = 2,61 p-Değeri = 0,106		

Çizelge 5.40. Yüzey toprak örnekleri 4 halkalı PAH bileşikler tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri sonuçları

ANOVA Tablosu

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamaların karesi	F-Oranı	p-Value
Gruplar arası	14849,3	1	14849,3	3,31	0,077
Grup içi	166199	37	4491,9		
Toplam (düzeltilmiş)	181048	38			

Levene varyans doğrulama testi

Kruskal-Wallis Test

	Test	p-Değeri	Mevsim	Örnek sayısı	Ortalama rank
Levene's	2,65	0,112	KIS	19	16,16
			YAZ	20	23,65
			Test istatistiği = 4,21 p-Değeri = 0,0403		

Çizelge 5.41. Yüzey toprak örnekleri 5 halkalı PAH bileşikleri tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri

ANOVA Tablosu

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamaların karesi	F-Oranı	p-Value
Gruplar arası	2911,5	1	2911,5	1,73	0,198
Grup içi	48708,6	29	1679,6		
Toplam (düzeltilmiş)	51620,1	30			

Levene varyans doğrulama testi

Kruskal-Wallis Test

	Test	p-Değeri	Mevsim	Örnek sayısı	Ortalama rank
Levene's	2,06	0,162	KIS	18	16,44
			YAZ	13	15,38
			Test istatistiği = 0,103 p-Değeri = 0,749		

Çizelge 5.42. Yüzey toprak örnekleri 6 halkalı PAH bileşikleri tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri

ANOVA Tablosu

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamaların karesi	F-Oranı	p-Value
Gruplar arası	1169900	1	1169900	3,35	0,0749
Grup içi	13623100	39	349310,0		
Toplam (düzeltilmiş)	14793000	40			

Levene varyans doğrulama testi

Kruskal-Wallis Test

	Test	p-Değeri	Mevsim	Örnek sayısı	Ortalama rank
Levene's	2,071	0,158	KIS	20	16,5
			YAZ	21	25,3
			Test istatistiği = 5,63 p-Değeri = 0,0176		

Çizelge 5.43. Yüzey toprak örnekleri yağ sonuçları tek yönlü anova, Levene varyans doğrulama ve Kruskal Wallis testleri sonuçları

ANOVA Tablosu

Kaynak	Karelerin toplamı	Df	Ortalamaların karesi	F-Oranı	<i>p</i> -Value
Gruplar arası	83,1	1	83,0547	3,74	0,0604
Grup içi	889,3	40	22,2		
Toplam (düzeltilmiş)	972,3	41			

Levene varyans doğrulama testi

Kruskal-Wallis Test

	Test	<i>p</i> -Değeri	Mevsim	Örnek sayısı	Ortalama rank
Levene's	1,999	0,165	KIS	21	16,86
			YAZ	21	26,14
			Test istatistiği = 6,02 <i>p</i> -Değeri = 0,0142		

Halka sayılarına göre ayrılmış PAH sonuçları ve yağ sonuçları Haziran ile Kasım ayı örneklemelerinde istatistiksel farkların araştırılması amacıyla tek yönlü anova, standart sapmaları arasında farkların araştırılması için Levene Varyans Doğrulama ve ortanca değerleri arasında farkların araştırılması için Kruskal-Wallis testleri yapılmıştır. Testlerin sonuçları Çizelge 5.39, 5.40, 5.41, 5.42 ve 5.43 ile verilmiştir. Beş parametre içinde yapılan anova F testi sonucunda *p* değerleri %95 güven aralığında 0,05'ten büyük bulunmuştur. Bu test, Haziran ve Kasım ayı örneklemeleri ortalama değerlerinin sonuçlarının istatistiksel olarak farklı olmadığını göstermektedir.

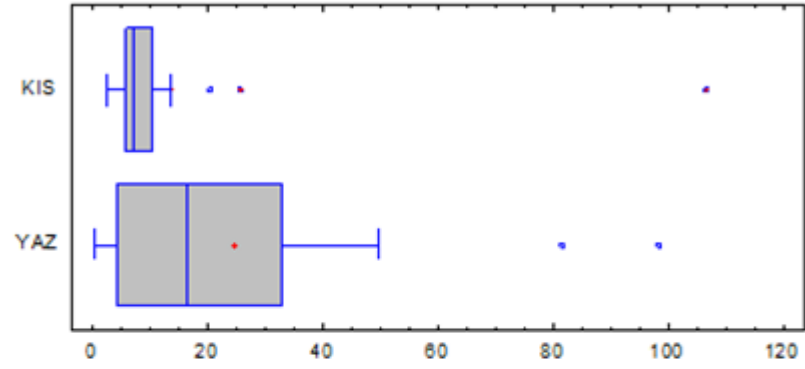
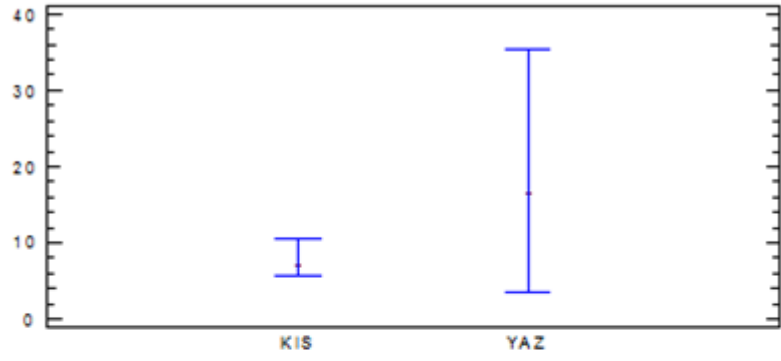
Levene Varyans Doğrulama testleri kıyaslanan parametrelerinin standart sapma değerlerinin birbirleri ile ilişkisini incelemektedir. Bu test sonucunda 5 parametrenin de *p* değerleri %95 güven aralığında 0,05'ten büyük çıkmıştır. Sonuç olarak halka sayılarına göre PAH ve yağ Haziran ile Kasım ayı sonuçları arasında standart sapmalarının istatistiksel olarak farklı olmadığı bulunmuştur.

Son olarak yapılan Kruskal-Wallis testleri ile olarak halka sayılarına göre PAH ve yağ Haziran ile Kasım ayı sonuçlarının ortanca değerleri kıyaslanmıştır. Testlerin sonuçlarına göre 2-3 ve 5 halkalı PAH bileşiklerinin ortanca değerleri mevsimsel olarak fark içermezken *p* değeri %95 güven aralığında 0,05'ten küçük çıkan 4 ve 6

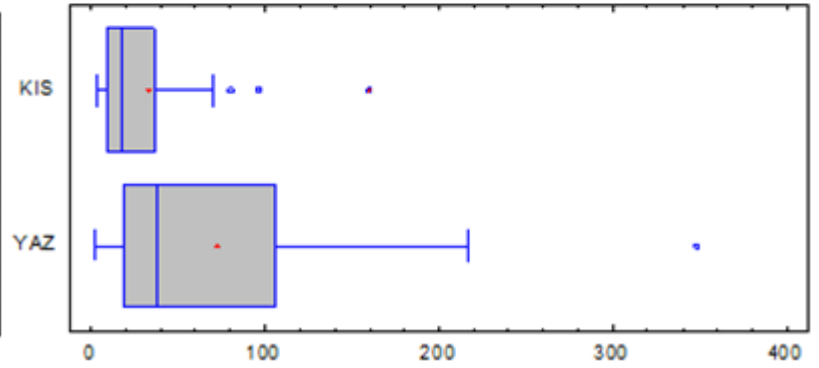
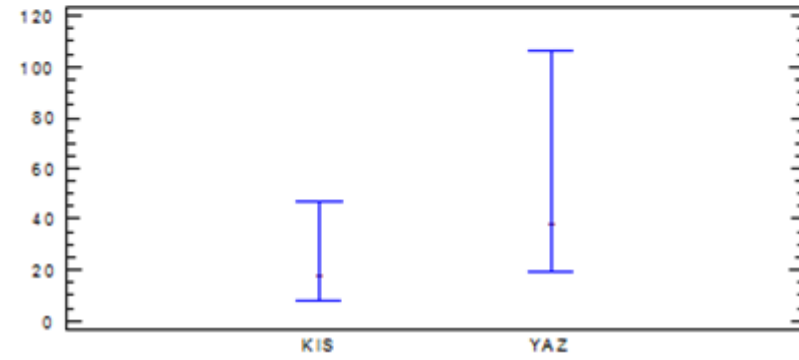
halkalı PAH bileşikleri ile yağ sonuçlarının ortanca değerleri mevsimsel olarak fark içermektedir.



2-3 Halkalı PAH'lar ng/g KA

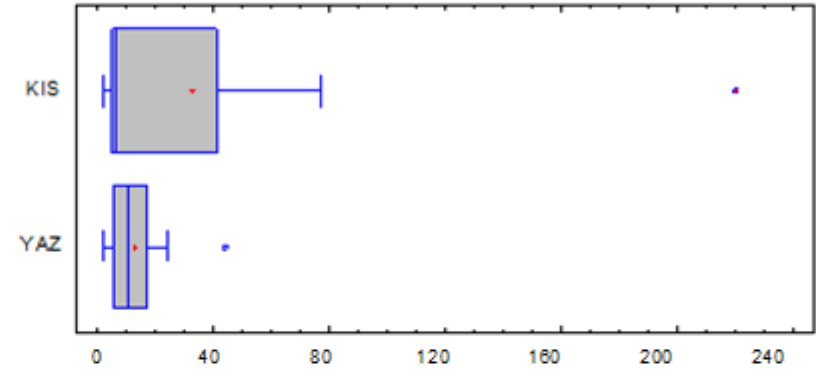
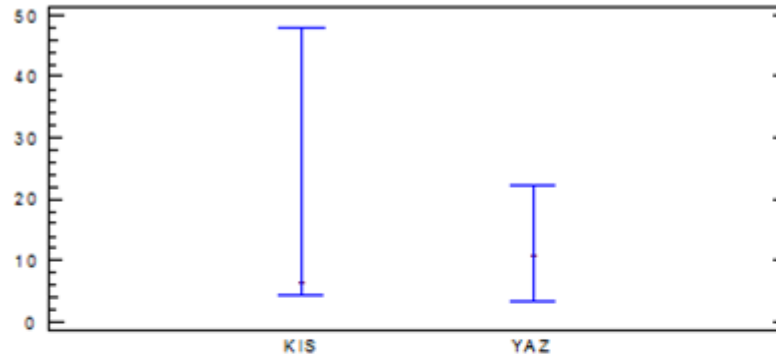


4 Halkalı PAH'lar ng/g KA

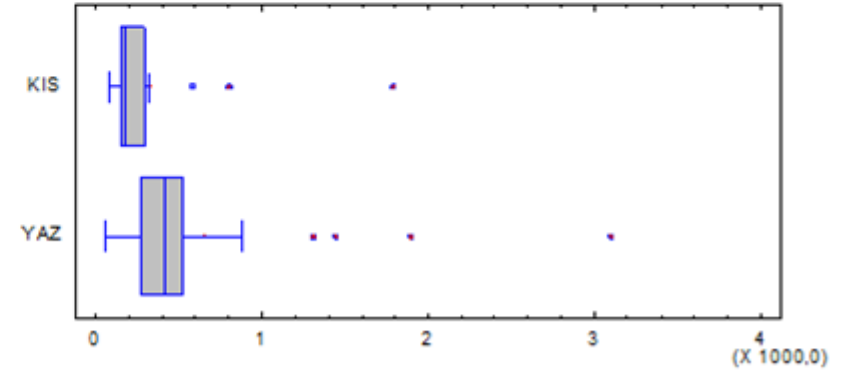
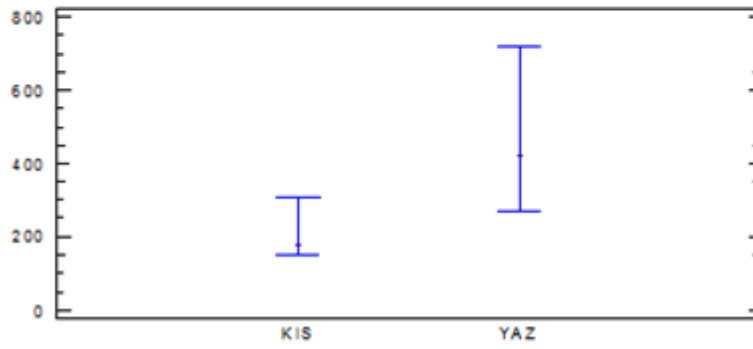


Şekil 5.81. 2-3 ve 4 halkalı PAH bileşiklerinin Haziran ve Kasım ayı %95 güven aralığında ortanca değerleri ve box whisker grafikleri

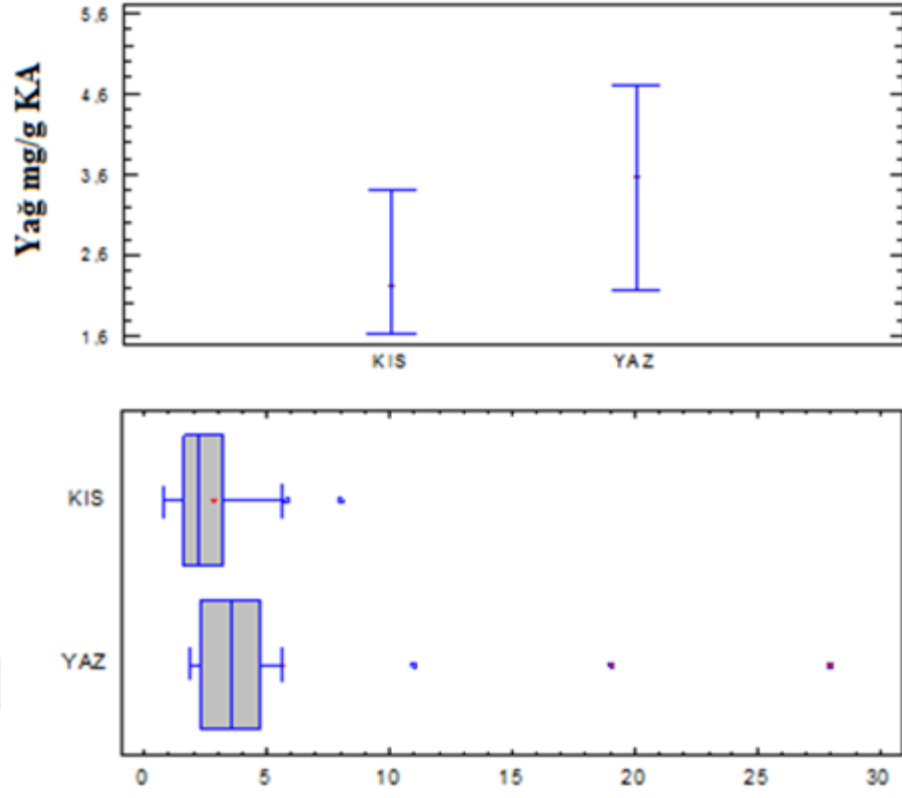
5 Halkalı PAH'lar ng/g KA



6 Halkalı PAH'lar ng/g KA



Şekil 5.82. 5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin Haziran ve Kasım ayı %95 güven aralığında ortalanca değerleri ve box whisker grafikleri



Şekil 5.83. Yüzey toprağındaki yağların Haziran ve Kasım ayı %95 güven aralığında ortanca değerleri ve box whisker grafikleri

Çizelge 5.44. Yüzey toprakları halka sayılarına göre PAH grupları ve yağ sonuçları bazı istatistiksel verileri

Sonuç	Örnekleme dönemi	Sıklık (Count)	Ortalama	Ortanca	Geometrik ortalama	Standart sapma	Minimum	Maksimum	Aralık	Alt çeyrek	Üst çeyrek	Skewness	Standardiz e skewness	Kurtosis	Standardiz e kurtosis
2-3 Halkalı	Kasım (Kış)	21	13,5	7,2	8,7	22,0	2,4	106,7	104,3	5,8	10,4	4,2	7,8	18,2	17,0
	Haziran (Yaz)	20	24,5	16,4	11,6	26,4	0,4	98,3	97,9	4,2	32,7	1,7	3,1	2,7	2,5
4 Halkalı	Kasım (Kış)	19	33,1	17,6	18,7	40,6	3,1	159,5	156,4	8,8	36,7	2,1	3,8	4,5	4,0
	Haziran (Yaz)	20	72,1	37,9	37,7	84,8	2,7	348,2	345,5	19,4	105,5	2,2	4,0	5,4	4,9
5 Halkalı	Kasım	18	32,7	6,2	12,9	52,7	1,9	220,3	218,4	5,0	41,1	3,0	5,1	10,0	8,7
	Haziran (Yaz)	13	13,0	10,8	9,4	11,4	2,2	44,1	41,9	5,6	17,2	1,9	2,7	4,1	3,0
6 Halkalı	Kasım (Kış)	20	317,2	175,0	225,3	386,6	78,6	1789,9	1711,3	151,8	290,1	3,3	6,0	11,9	10,9
	Haziran (Yaz)	21	655,2	421,9	407,8	734,3	59,2	3099,2	3040,0	274,1	526,3	2,3	4,3	5,6	5,2
Yağ	Kasım (Kış)	21	2,8	2,2	2,4	1,8	0,8	8,0	7,2	1,6	3,3	1,6	3,0	2,4	2,2
	Haziran (Yaz)	21	5,6	3,6	4,0	6,4	1,9	28,0	26,1	2,3	4,7	2,8	5,2	7,8	7,3

Yüzey topraklarında ölçülen Haziran ve Kasım ayı PAH, anyon, katyon ve yağ değerlerinin kendi aralarında korelasyonları incelenmiştir. Pearson korelasyonu bileşenler arasındaki lineer ilişkiyi incelemektedir. Tabloda verilen rakamlar -1 ile +1 arasındaki değerlerden oluşur ve korelasyon katsayısını ifade eder.

Haziran ayı Pearson korelasyonu, Çizelge 5.45'e göre 6 halkalı PAH'lar ile Yağ ve 4 halkalı PAH'lar; Anyon ile Yağ, Katyon arasında ve zayıf düzeyde 2-3 halkalı PAH'larla Yağ arasında; 5 halkalı PAH'lar ile de 2-3 Halkalı PAH'lar arasında ve son olarak Katyon ile Yağ arasında istatistiksel olarak önemli denebilecek düzeylerde lineer ilişkiye rastlanılmıştır.

Çizelge 5.45. Yüzey toprakları PAH, yağ, anyon, katyon Haziran ayı sonuçları Pearson korelasyonu

Haziran	6 Halkalı	Anyon	5 Halkalı	4 Halkalı	2-3 Halkalı	Katyon	Yağ
6 Halkalı	1,00	0,07	0,01	0,34	-0,20	0,07	0,43
Anyon		1,00	-0,11	-0,08	0,39	0,69	0,60
5 Halkalı			1,00	0,06	0,66	-0,19	-0,16
4 Halkalı				1,00	-0,04	-0,09	-0,18
2-3 Halkalı					1,00	0,17	0,30
Katyon						1,00	0,51
Yağ							1,00

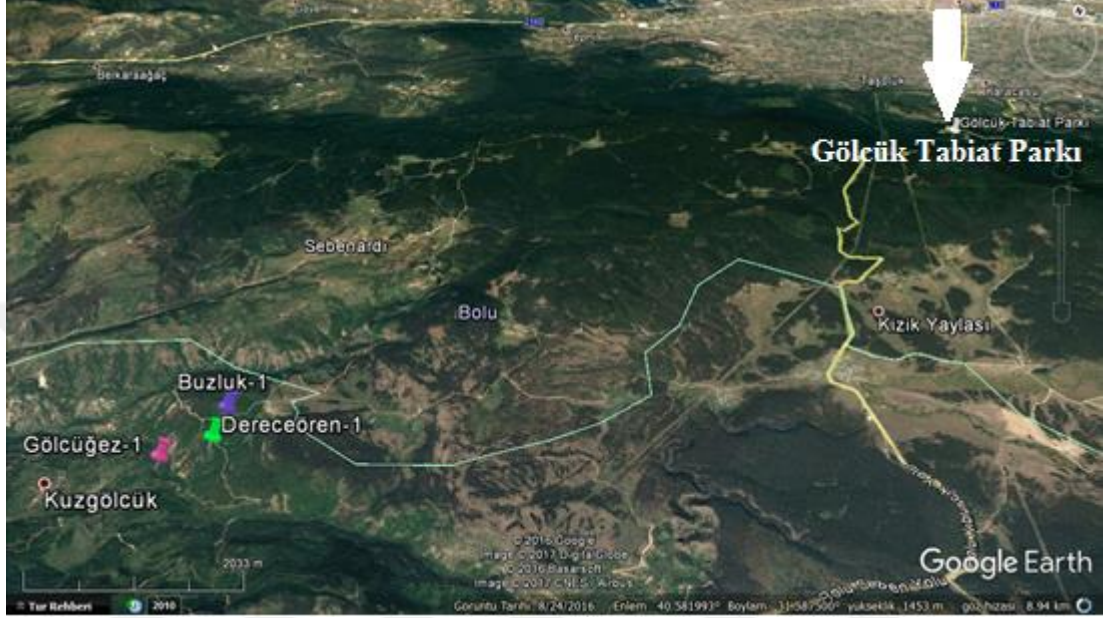
Kasım ayında ölçülen parametrelere ait Pearson korelasyonu Çizelge 5.46'da verilmiştir. Kirletici grupları arasındaki korelasyonlara göre Anyon ve Katyon istatistiksel olarak önemli düzeyde ilişkili bulunmuştur (0,94). Altı halkalı PAH'lar ile 2-3 Halkalı PAH'lar arasında da istatistiksel olarak %95 güven aralığında önemli bir lineer ilişki söz konusudur (0,85).

Çizelge 5.46. Yüzey toprakları PAH, yağ, anyon, katyon Kasım ayı sonuçları Pearson korelasyonu

Kasım	6 Halkalı	Anyon	5 Halkalı	4 Halkalı	2-3 Halkalı	Katyon	Yağ
6 Halkalı	1,00	0,22	-0,01	0,20	0,85	0,30	0,19
Anyon		1,00	-0,18	-0,18	-0,12	0,94	-0,02
5 Halkalı			1,00	0,17	0,05	-0,19	-0,09
4 Halkalı				1,00	0,35	-0,22	-0,07
2-3 Halkalı					1,00	-0,05	0,26
Katyon						1,00	-0,05
Yağ							1,00

5.1.5 Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Sonuçları

Gölcük Tabiat Parkı yüzey topraklarında yapılan analizlerin aynıları, aynı yöntemlerde referans göllerin etrafından toplanan yüzey toprak örneklerinde de uygulanmış ve kıyaslama yapabilmek için referans değerler elde edilmiştir.



Şekil 5.84. Referans göller örnekleme yerleri

Örneklere verilen kodlama, örneklerin yükseklikleri aşağıdaki Çizelge 5.47 ile verilmiştir.

Çizelge 5.47. Referans göller yüzey toprakları örnekleme detayları

Göl	Kod	Bulunduğu yükseklik (m)
1. Göl (Buzluk)	RF-1T	1308
	RF-2T	
	RF-3T	
2. Göl (Gölçüğe)	RF-4T	1080
	RF-5T	
	RF-6T	
3. Göl (Dereceören)	RF-7T	1258
	RF-8T	
	RF-9T	
Gölcük Göleti	YT6 & 11	1212

5.1.5.1 Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Nem Tayini Sonuçları

Referans göllerin etrafından toplanan yüzey toprak örneklerinde nem tayini sonuçları aşağıdaki Çizelge 5.48 ile verilmiştir. Nem miktarlarının hesaplanması sayesinde sonuçlar kuru ağırlık cinsinden verilmiştir.

Çizelge 5.48. Referans göller yüzey topraklarına ait yüzde nem değerleri

	%Nem
1. Göl	1,30
2. Göl	0,92
3. Göl	0,82

5.1.5.2 Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin PAH Tayini Sonuçları

Referans göllerin etrafından toplanan yüzey topraklarında yapılan PAH tayinleri sonuçları Gölcük Tabiat Parkı yüzey toprakları ile kıyaslanmıştır. Onbeş PAH bileşiğinin toplamalarının ortalama değerleri ile sonuçların ortanca değerleri Çizelge 5.49 ile verilmiştir. Bu sonuçlara göre yüzey topraklarının Haziran ayı sonuçlarının referans göllerin sonuçlarından yaklaşık 5-26 kat daha fazla olduğu Kasım ayı sonuçlarının ise 11-50 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.49. Referans göller yüzey toprakları PAH sonuçları

	$\sum_{15}\text{PAH ng/g KA}$ ortalama değerleri	Ortanca değerleri (ng/g KA)
1. Göl YT	69 ± 54	70
2. Göl YT	21 ± 15	21
3. Göl YT	14 ± 10	11
Gölcük-YT6	373 ± 419	243
Gölcük-YT11	753 ± 762	514

Referans göllerin ve Gölcük Göleti yüzey topraklarının ortanca değerleri ile PAH bileşiklerinin halka sayılarına göre yüzde dağılım grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.85.).

Bir numaralı referans göle ait yüzey topraklarında en yüksek katkıyı %45 ile 5 halkalı PAH bileşikleri yaparken, 4 halkalı PAH bileşikleri %29, 2-3 halkalı PAH bileşikleri %24 ve 6 halkalı PAH bileşikleri %2'lik katkı yapmışlardır.

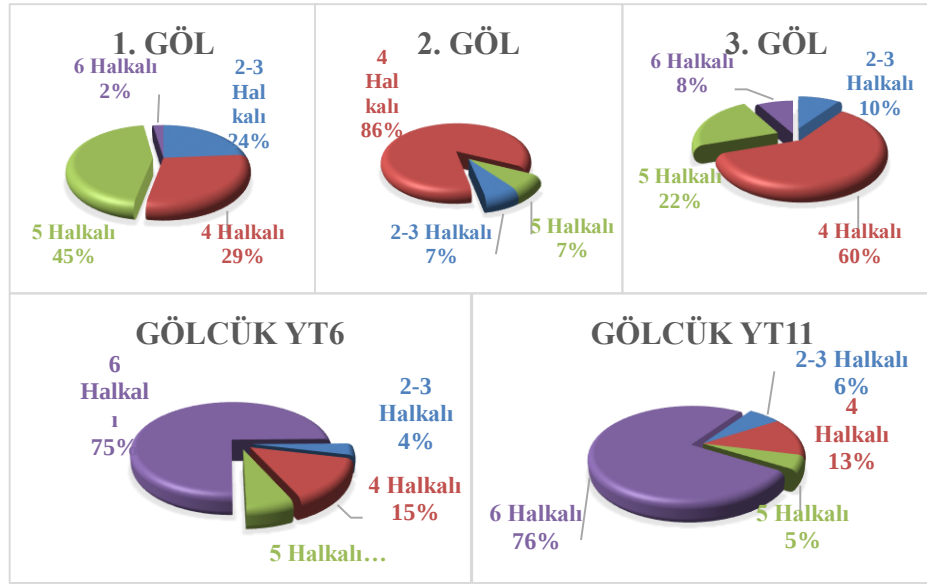
İki numaralı referans göle ait yüzey topraklarında 6 halkalı PAH bileşiği tespit edilememiştir. En yüksek katkıyı %86 ile 4 halkalı PAH bileşikleri oluştururken 5 ve 2-3 halkalı %7'şerlik katkıda bulunmuşlardır.

Üç numaralı referans göle ait yüzey topraklarında en yüksek katkıyı %60 ile 4 halkalı PAH bileşikleri yaparken, 5 halkalı PAH bileşikleri %22, 2-3 halkalı PAH bileşikleri %10 ve 6 halkalı PAH bileşikleri %8'lik katkı yapmışlardır.

Referans göllere ait yüzey toprak örneklerinin hepsinde 6 halkalı PAH bileşikleri en az katkıyı yapan gruptur. En yüksek katkıyı 2 ve 3 numaralı referanslar için 4 halkalı PAH bileşikleri en yüksek ikinci katkıyı 5 halkalı PAH bileşikleri yapmıştır. Bir numaralı referans noktaya ait sonuçlarda da bu durumun tersi söz konusudur.

Gölcük Göleti Haziran ayı yüzey topraklarına ait katkılar incelendiğinde en yüksek katkıyı yapan PAH bileşiklerinin %75 ile 6 halkalı olduğu görülmektedir. Sırası ile diğerleri bileşikler %15 ile 4 halkalı, %6 ile 5 halkalı ve %4 ile 2-3 halkalı olarak bulunmuştur.

Gölcük Göleti Kasım ayı yüzey topraklarına ait PAH bileşiklerini halka dağılımlarına bakıldığında en yüksek katkıyı Haziran ile aynı olarak %76 ile 6 halkalı bileşik grubu oluşturmaktadır. Dört halkalı %13'lük katkı yaparken 5 ve 2-3 halkalı sırası ile %5 ve %6'lık katkılarda bulunmuşlardır.



Şekil 5.85. Referans göllerin ve Gölcük göleti yüzey topraklarının ortalama değerleri halka sayılarına göre yüzde PAH dağılımları

Gölcük Tabiat Parkından toplanan yüzey topraklarında her iki örnekleme dönemi içinde en baskın 6 halkalı PAH bileşikler olurken en düşük katkıyı yapanlar ise 2-3 ve 5 halkalı PAH bileşikler olmuştur. Referansların sonuçlarına göre 4 halkalı PAH bileşikler baskın, 6 halkalı PAH bileşikler de en etkisiz olanlardır.

5.1.5.3 Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Anyon-Katyon Tayini Sonuçları

Referans göllerin etrafından toplanan yüzey topraklarında yapılan anyon-katyon tayini sonuçları Gölcük Tabiat Parkı yüzey topraklarında yapılan anyon katyon tayini sonuçları ile kıyaslanmıştır. Besin elementlerini içeren iyonların ortalama ve ortalama değerleri Çizelge 5.50 ve 5.51 ile aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.50. Referans göller yüzey toprakları bazı iyonlara ait aritmetik ortalama ve ortalama değerleri ($\mu\text{g/g KA}$)

	1. Göl YT		2. Göl YT		3. Göl YT	
$\mu\text{g/g KA}$	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca
Nitrit	53,6 $\pm$ *	53,6	16,1 $\pm$ 5,2	16,1	10,2 $\pm$ 12,8	5,4
Nitrat	35,8 $\pm$ 47,3	35,8	37,3 $\pm$ 27,3	37,3	17,2 $\pm$ 14,6	11,6
Fosfat	23,2 $\pm$ *	23,2	16,6 $\pm$ 3,5	15,0	2,2 $\pm$ 1,6	2,2
Sülfat	10,3 $\pm$ 9,5	8,0	7,9 $\pm$ 3,5	8,1	12,1 $\pm$ 14,9	4,9
Amonyum	18,6 $\pm$ *	18,6	2,4 $\pm$ 1,3	2,0	1,8 $\pm$ 2,9	0,1

*:Değer sayısı ikiden az olduğu için standart sapma hesaplanamamıştır.

Çizelge 5.51. Gölcük Tabiat Parkı yüzey toprakları bazı iyonlara ait aritmetik ortalama ve ortanca değerleri (µg/g KA)

	Gölcük YT6		Gölcük YT11	
µg/g KA	Ortalama	Ortanca	Ortalama	Ortanca
Nitrit	2,0 ± 3,1	0,5	1,3 ± 2,2	0,5
Nitrat	52,4 ± 108,7	4,3	13,6 ± 36,2	2,1
Fosfat	3,7 ± 4,8	1,2	3,5 ± 4,9	2,0
Sülfat	36,4 ± 79,4	8,7	12,1 ± 11,3	7,2
Amonyum	1,8 ± 2,6	1,1	2,3 ± 3,1	1,1

Referans göllerin ve Gölcük Göleti yüzey topraklarının ortanca değerleri nitrit, nitrat ve fosfat iyonları açısından kıyaslandığında referans noktalara ait değerlerin Gölcük Tabiat Parkı yüzey topraklarından 2-100 kat kadar fazla olduğu gözlemlenmiştir. Besin elementleri içeren iyonların sonuçları incelendiğinde, referans noktalara göre Gölcük yüzey topraklarında hem Haziran hem Kasım ayı örnekleme sonuçlarına göre nitrit, nitrat ve fosfatın oldukça azaldığı, sülfatın miktarının da referans noktalara göre hemen hemen aynı veya daha yüksek olduğu bulunmuştur.

5.1.5.4 Referans Göller Yüzey Toprak Örneklerinin Yağ Tayini Sonuçları

Referans göllerin etrafından toplanan yüzey topraklarında yapılan yağ tayinleri sonuçları Gölcük Tabiat Parkı yüzey toprakları ile kıyaslanmıştır (Çizelge 5.52).

Çizelge 5.52. Referans göller yüzey toprakları ile Gölcük Tabiat Parkı yüzey toprakları yağ sonuçları (µg/g KA)

Yağ		µg/g KA
1. Göl YT	Ortalama	1,5 ± 0,08
	Ortanca	1,6
2. Göl YT	Ortalama	3,8 ± 0,04
	Ortanca	3,8
3. Göl YT	Ortalama	2,22 ± 0,41
	Ortanca	2,2

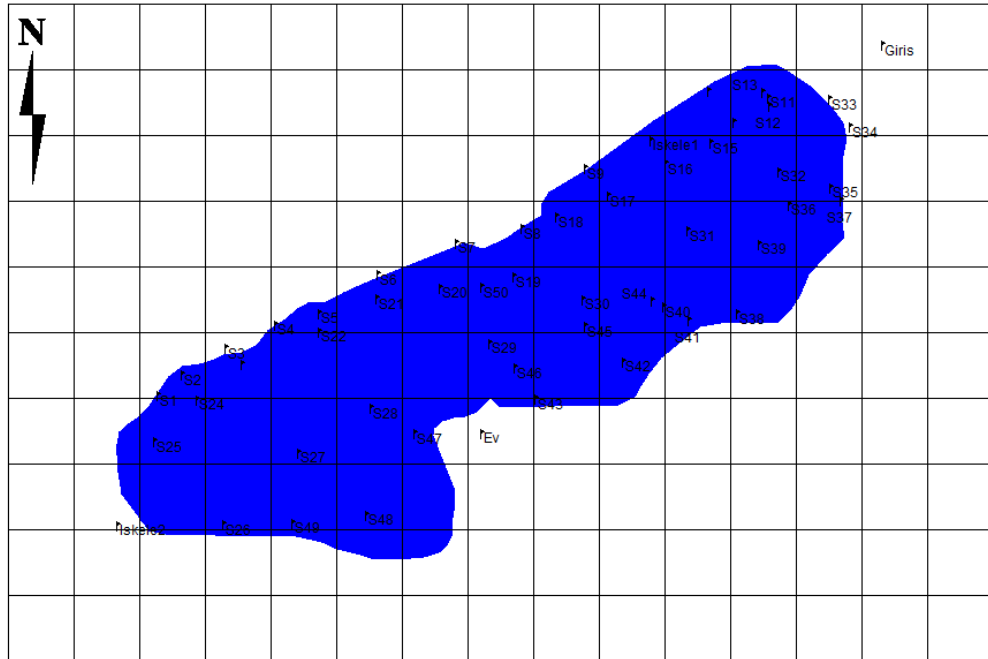
Çizelge 5.50. (Devam)

Yağ		µg/g KA
Gölcük YT6	Ortalama	5,6 ± 6,4
	Ortanca	3,6
Gölcük YT11	Ortalama	2,8 ± 1,8
	Ortanca	2,2

Gölcük Tabiat parkından toplanan yüzey topraklarında Haziran ayında tespit edilen yağ miktarının diğer referans noktalardan yaklaşık 2 kat yüksek olduğu, Kasım ayı sonuçlarının ise referans noktalara eşit ve referans noktalarla karşılaştırılabilir düzeylerde olduğu görülmüştür.

5.2 Gölcük Göleti Yüzey Su örnekleri

Gölcük Gölet yüzeyi, materyal yöntemde anlatıldığı gibi, 40 m x 40 m olacak şekilde gridlere bölünerek yaklaşık 50 grid elde edilmiştir. Her gidden birer numune olacak şekilde örnek toplama yapılmıştır. Gölet suyu örneklerinde fiziksel parametrelerin ölçümü, anyon katyon tayini ve yağ tayini yapılmıştır.



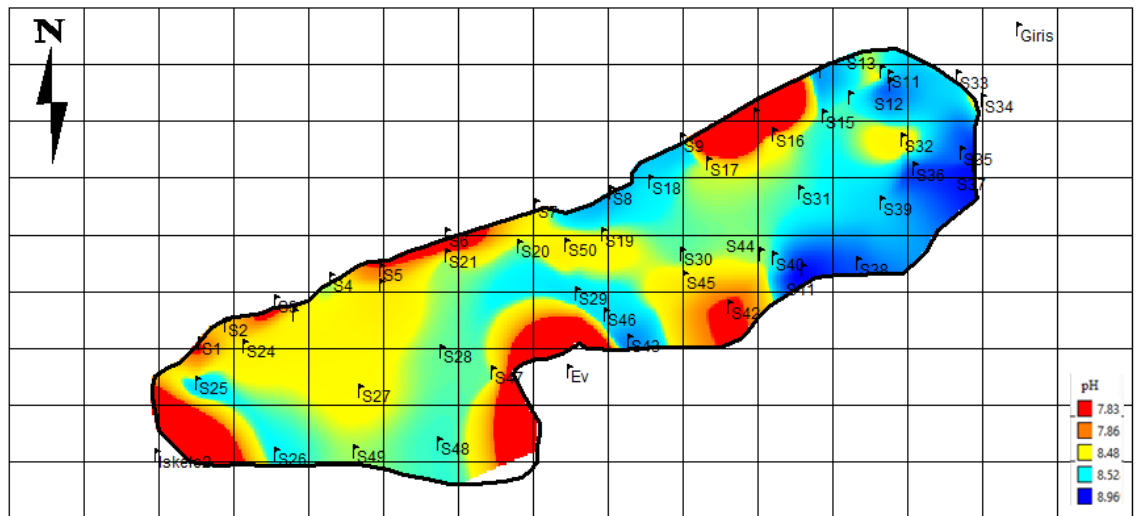
Şekil 5.86. Göl su örnekleme noktaları

5.2.1 Yüzey Suyu örneklerinin fiziksel ölçüm sonuçları

Yüzey su numuneleri toplanırken, multi problu cihaz vasıtası ile arazide suların pH, sıcaklık (°C), İletkenlik (μS), çözünmüş oksijen (ÇO mg/L), oksidasyon indirgeme potansiyeli (ORP mV), toplam çözünmüş katı madde (TDS ppm) ve tuzluluk (ppm) değerleri ölçülmüştür. Yüzey suyu ve sediman örnekleri toplanırken derinlik (m) ölçümü de yapılmıştır. Yüzey sularında ölçümleri yapılan oşinografik parametrelerin aritmetik ortalamaları, minimum ve maksimum değerleri Çizelge 5.53'te verilmiştir.

Çizelge 5.53. Göl suyunda ölçülen fiziksel parametrelerin ortalama, minimum ve maksimum değerleri

Özellik	pH	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (μS)	DO (mg/L)	O ₂ %	ORP (mV)	TDS (ppm)	Tuzluluk (ppm)	Derinlik (m)
Ortalama	8,47	7,46	179,77	6,29	52,07	-83,46	120,35	91,17	2,93
Maksimum	8,97	9,20	190,10	6,99	60,80	-49,4	133,30	99,40	5,50
Minimum	7,26	6,10	132,80	5,52	44,30	-111,4	112,30	86,20	0,30



Şekil 5.87. Göl pH haritası

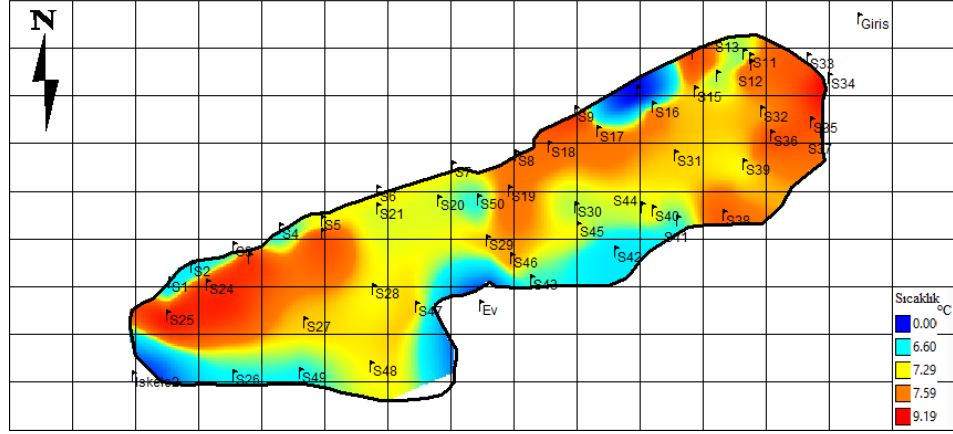
Şekil 5.87’de göl yüzey suyunda ölçülen pH değerlerinin dağılımı gösterilmiştir. pH 7,8 ile yaklaşık olarak 9,0 arasında değişim göstermiş ve dolayısı ile Gölcük göletinin nötür-bazik karakterde bir göl olduğu belirlenmiştir. Herhangi bir şekilde kirletilmemiş göllerin pH değeri 6-9 arasında değişmektedir ve bu değere etki eden en büyük etken CO₂ kaynaklı bikarbonat ve karbonat tamponlarıdır (Eşitlik 5.1 ve 5.2).



Yüzey suları çözünmüş karbondioksitçe zengin ise pH düşüktür ve pH arttıkça denge sağa doğru kayar. Dolayısı ile göl suyu bazik karakterde olduğunda çözünen CO₂’in çoğu HCO₃⁻ ve CO₃⁻² şeklindedir (Polat, 2009).



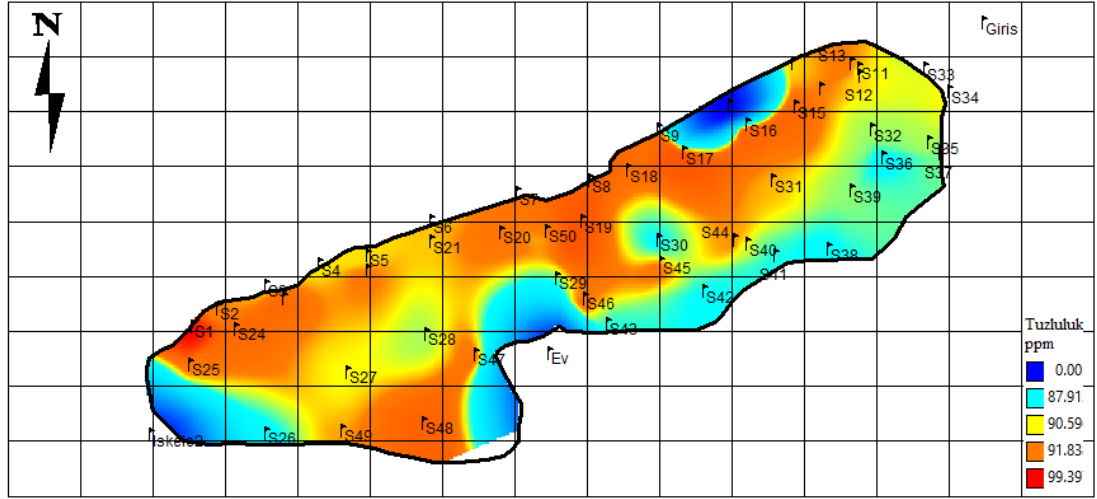
Özellikle karbonat alkalitesi gözlenen yüzeysel sularda alglerin yoğun olarak yaşadığı bilinmektedir. Algler, sudaki çözünmüş karbondioksiti kullanarak, suyun pH değerini 9-10’a kadar yükseltebilirler (Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Asidite Alkalinite Tayini, 2011). Gölcük göleti çalışma sonuçlarına göre kirletilmiş bir göl olarak belirlenmiş ve pH dağılımı nötür-bazik aralıklarında özellik göstermiştir. Yüksek konsantrasyonlarda alglerin oluşmuş olması ve gölet derinliğinin 10-11 m derinlikten 5,5 m (çalışmada ölçülen maksimum derinlik) derinliğe gerilemesi, göletin ciddi bir kirliliğin etkisinde kaldığını ve neredeyse yok olmaya başladığını göstermektedir.



Şekil 5.88. Göl sıcaklık (°C) haritası

Göllerde yüzeye gelen güneş ışınları emilir ve ısı enerjisine dönüşerek suların ısınmasına sebep olur ve bu ısınma göldeki canlı hayatını da etkiler (Cirik Ş. ve Cirik S. 2005). Şekil 5.88’de gölet yüzey su sıcaklık dağılımı verilmektedir. Örneklemeye soğuk sonbahar ayında yapıldığından ve örneklemeye sabah saat 10:00’da başlanıp, akşam 17:00 gibi tamamlanmış olması nedeniyle sıcaklık dağılımı çok anlamlı sonuçlar vermemektedir. Sıcaklık dağılımı için aynı anda gölün her noktasında sıcaklık ölçülmelidir, çünkü sabah soğuk olan yüzey suları, öğleden sonra güneşlenme ile ısınmaya başlamaktadır.

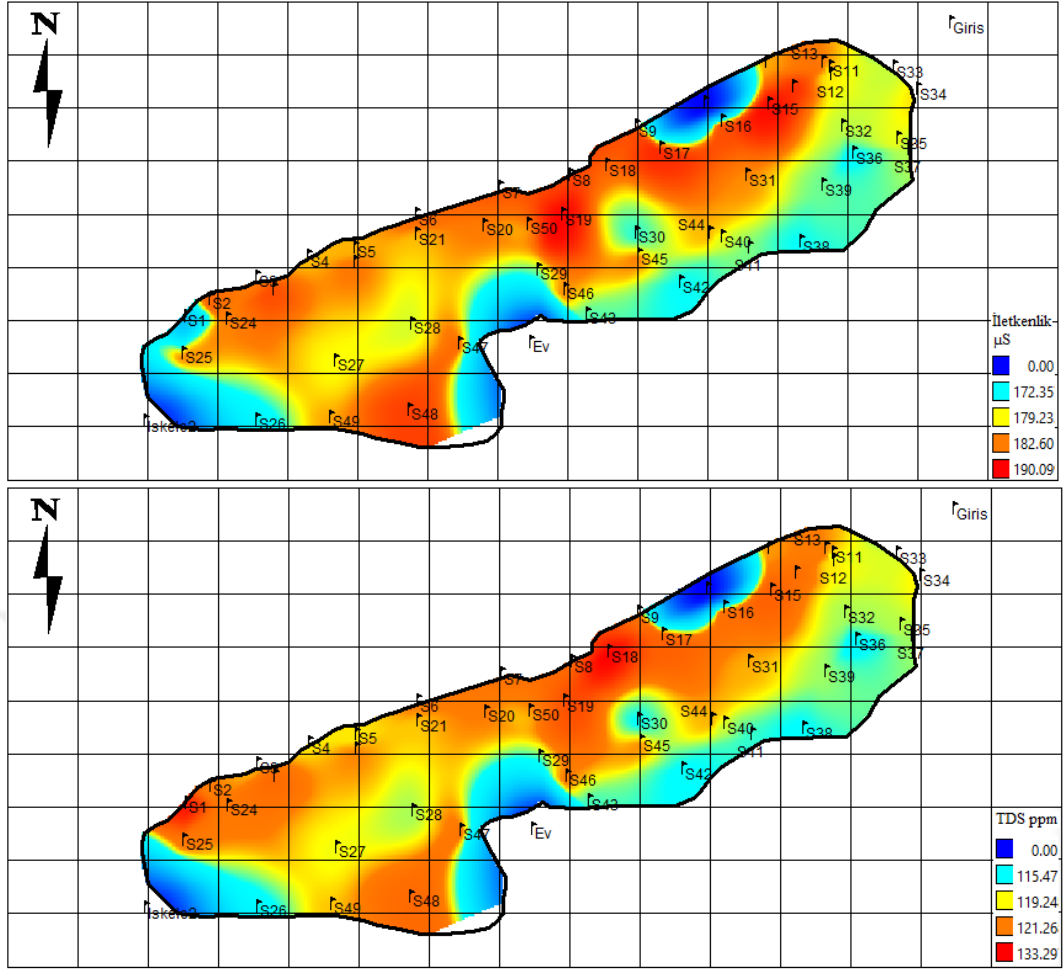
Bu çalışmada, sıcaklığın ölçülmesi ile soğuk dış ortam havasında eğer gölete herhangi bir insansal kaynaklı girdi varsa (kaçak deşarjlar vb), genelde bu girdi göl suyuna göre daha yüksek sıcaklıkta olacağından, dağılım haritası ile yakalayabilmekti ancak böyle bir sonuca net olarak rastlanamamıştır. Yine de göl suyu sıcaklığının en yüksek olduğu yerlerin (kırmızı alanlar) yakınında yoğun olarak kullanılan çeşmeler bulunmaktadır. Aynı noktalar, göl yüzey suyunda ölçülen anyon ve katyon sonuçları ile de tekrar tartışılacaktır.



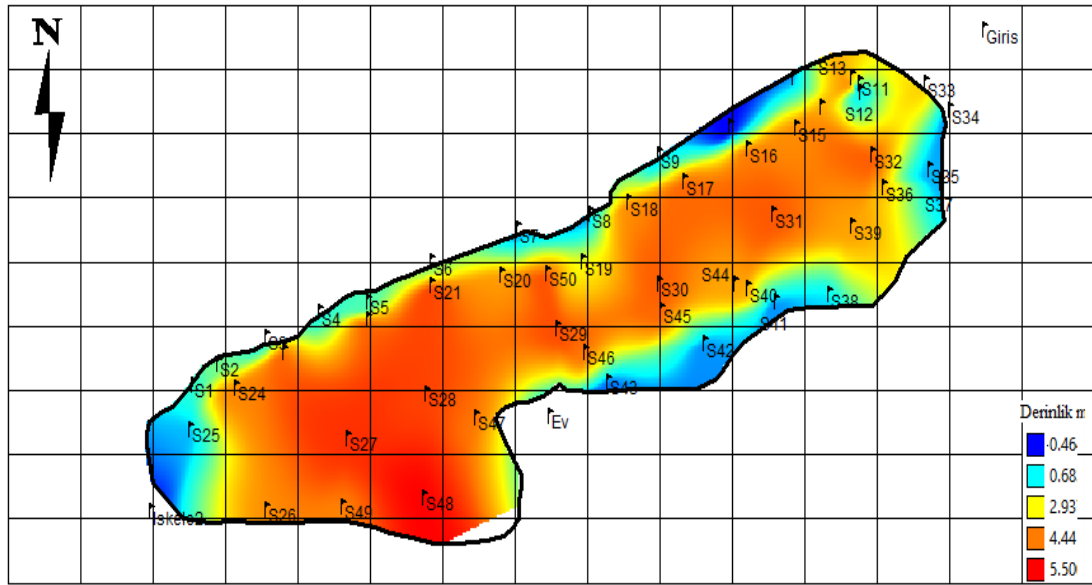
Şekil 5.91. Göl tuzluluk (ppm) dağılım haritası

Tuzluluk değeri iletkenliğin bir katsayı ile çarpılması sonucu bulunan değerdir. Tuzluluk değeri birçok sebepten dolayı yüksek çıkabilir. Suda çözünen minerallerden dolayı arttığı gibi kış aylarında yollarda buzlanmayı önlemek için kullanılan tuzların yağışlarla sulara taşınması da tuzluluğu oldukça artırabilmektedir. Sudaki toplam çözülmüş katılar doğal kaynaklardan, evsel atık sulardan ve tarımsal alanlardan kaynaklanır. Toplam çözülmüş katı madde miktarına katkıda bulunan başlıca iyonlara örnekler karbonat, bikarbonat, klorür, sülfat, nitrat, sodyum, potasyumdur. Elektriksel iletkenlik su numunesinin elektrik akımını iletme yeteneğinin bir ölçüsü olup iyonize olmuş toplam maddenin derişimine ve sıcaklığına bağlı olarak bu değer değişmektedir.

Şekil 5.91 ve 5.92’de tuzluluk, iletkenlik ve TDS için hazırlanan dağılım haritalarının hemen hemen aynı oldukları rahatça görülmektedir. Benzerlik göstermelerinin asıl nedeni de üç parametrenin de bir birileri ile matematiksel olarak ilişkili olmalarından kaynaklanmaktadır (örneğin: 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik, yaklaşık olarak 0,5 mg/L TDS gibi). TDS’in 100 mg/L civarında olması Gölcük göleti suyunun orta sert (II. Sınıf) su olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.92. Göl iletkenlik (µS) ve TDS (ppm) dağılım haritası



Şekil 5.93. Göl derinlik (m) haritası

Su örnekleme göl yüzeyinin 50 gride bölünmesi ile yapılmıştır. Göle girdilerin olup olmadığının belirlenebilmesi için özellikle kıyı kesimlerden örnek alınmıştır. Kıyılardan alınan örneklerin bulunduğu derinlik yaklaşık 0,5 m’dir. Örnekleme 1 gün sürmüştür. Gölün ortalama pH değeri 8,47 iken çözünmüş oksijenin ortalama değeri 6,29 mg/L’dir. Göletin en derin yeri 7 m iken (Külköylüoğlu ve Döğel, 2004), bu çalışmada, 2016 yılı için en derin yeri 5,5 m olarak tespit edilmiştir. Yani yaklaşık olarak 12 yıl içerisinde gölet derinliğinde 1,5 m kadar azalma olmuştur. Çalışma sırasında sediman örneklerinin toplanması aşamasında da gölet tabanının tamamının yüksek yapılı saldırgan bir yosun türü ile istila edildiği, göl tabanının ölü bitki artıkları ve balçıkla dolmuş olduğu tespit edilmiştir.

Gölcük Göleti su kalite parametreleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’ndeki sınır değerler ile karşılaştırılmıştır. Gölet’te ölçülen; sıcaklık (°C), iletkenlik (µS/cm), amonyum azotu (mg NH₄⁺-N/L), ve nitrat azotu (mg NO₃⁻-N/L) değerlerine göre Göl I. Sınıf; pH, çözünmüş oksijen (mg O₂/L), oksijen doygunluğu (%) değerine göre III. Sınıf, su kalitesine sahip olarak belirlenmiştir. Gölcük Göleti adlı sütünde bulunan her bir parametre için ilk satır ölçülen parametrenin aritmetik ortalama ve standart sapmasını, ikinci satır ölçülen değerlerin aralığını ve üçüncü satır ise ortanca değerini göstermektedir.

Çizelge 5.54. Gölçük Göleti su kalite sınıflandırılması (SKKY, 2004).

Su Kalite Parametreleri	Gölçük Göleti	Su Kalite Sınıfları			
		I	II	III	IV
Sıcaklık (°C)	7,46 ± 0,67	≤ 25	≤ 25	≤ 30	> 30
	6,1 - 9,2				
	7,4				
pH	8,47±0,31	6,5-8,5	6,5-8,5	6,0-9,0	6,0-9,0 dışında
	7,26 - 8,97				
	8,51				
İletkenlik (µS/cm)	179,77 ± 8,35	< 400	400-1000	1001-3000	> 3000
	133 - 190				
	181,5				
Çözünmüş oksijen (mg O ₂ /L)	6,29 ± 0,35	> 8	6-8	3-6	< 3
	5,52 - 6,99				
	6,27				
Oksijen doygunluğu (%)	52,07 ± 3,28	90	70-90	40-70	< 40
	44,3 - 60,8				
	52,2				
Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁺ -N/L)	0,02 ±0,014	< 0,2	0,2-1	1-2	> 2
	0,001 - 0,65				
	0,015				
Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/L)	0,01±0,003	< 5	5-10	10-20	> 20
	0,008 - 0,03				
	0,01				

Gölette alg büyümesinin ana sebebi olan besin elementlerinin (azotlu iyonlar, su kalitesi sınıfında yer almayan çözünmüş fosfat) I. Sınıf su seviyelerinde çıkmış olması gölet suyunun kesinlikle kirletilmemiş olduğunun bir göstergesi değildir. Bunun en önemli kanıtı da düşük çözünmüş oksijen düzeyidir. Her ne kadar ölçülmemiş olsa da yoğun bir organik kirlilik (özellikle çürümüş yosun ve alg vb gibi) olduğu suyun bulanık ve yeşil renginden anlaşılabilmektedir.

5.2.2 Su Örneklerinin Anyon-Katyon Tayini Sonuçları

50 adet yüzey su örneği iyon kromatografisi ile analiz edilmiştir. Analiz neticelerinin özetlenmiş önemli sonuçları aşağıdaki Çizelge 5.55'te verilmiştir.

Çizelge 5.55. Su örnekleri iyon analizi özetlenmiş sonuçlar

Özellik	Sonuç
Σ Anyon, $\mu\text{eq/l}$	24597,67 $\pm$ 6845,91
Σ Kasyon, $\mu\text{eq/l}$	96186,76 $\pm$ 23283,32
Mak. ort. Anyon, $\mu\text{eq/l}$	294,49 $\pm$ 2,18 Cl^-
Mak. ort. Kasyon, $\mu\text{eq/l}$	1199,60 $\pm$ 13,63 Ca^{+2}
Min. ort. Anyon, $\mu\text{eq/l}$	0,55 $\pm$ 0,03 Br^-
Min. ort. Kasyon, $\mu\text{eq/l}$	0,08 $\pm$ 1,02 NH_4^+

Su örneklerinde nitrit, fosfat ve lityum tespit edilememiştir. Diğer iyonlar için $\mu\text{eq/l}$ değerleri hesaplanmıştır ve sonuçlar bu değerler üzerinden yorumlanmıştır; $\mu\text{eq/l}$ hesabı yapmak için aşağıda verilen eşitlik (5.5) kullanılmıştır.

$$\mu\text{eq/l} = ((\text{mg/L})/\text{Ma}) \times \text{Tesir değeri} \times 1000 \quad (5.5)$$

$\mu\text{eq/l}$ birimine çevrilen sonuçlar incelenmiş, anyonların toplam değerlerinin kationların toplam değerlerine oranı incelenmiştir. Oranlar bire yakın olmadığı için iyon kromatografisi yöntemi ile ölçülememiş olan H^+ ve HCO_3^- iyonlarının konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ eşitliğinden yola çıkarak ölçülen pH değerleri yerine konulup, $[\text{H}^+]$ değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca bikarbonat iyonu konsantrasyon değeri de literatürde verilen (Denklem 5.6) eşitlik sayesinde hesaplanmıştır (Anatolaki ve Tsitouridou, 2009). Eşitlik ile hesaplanan $[\text{HCO}_3^-]$ değerlerinin de hesaplamalara dahil edilmesi ile anyon, kasyon oranları “bir” değerine daha çok yaklaşmıştır.

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-(11,24+\text{pH})} \quad (5.6)$$

Çizelge 5.56. Su örnekleri iyon analizi sonuçlarına H^+ ve HCO_3^- iyonlarının ilavelerinin kıyasları

Özellik	H^+ ve HCO_3^- hariç	H^+ ve HCO_3^- dahil
Σ Anyon, $\mu\text{eq/l}$	24597,67 $\pm$ 6845,91	127393,29 $\pm$ 37764,55
Σ Kasyon, $\mu\text{eq/l}$	96186,76 $\pm$ 23283,32	96187,01 $\pm$ 23283,32
Mak. ort. Anyon, $\mu\text{eq/l}$	294,49 $\pm$ 2,18 Cl^-	5370,32 $\pm$ 1086,09 HCO_3^-
Mak. ort. Kasyon, $\mu\text{eq/l}$	1199,60 $\pm$ 13,63 Ca^{+2}	1199,60 $\pm$ 13,63 Ca^{+2}

Çizelge 5.56. (Devam)

Özellik	H ⁺ ve HCO ₃ ⁻ hariç	H ⁺ ve HCO ₃ ⁻ dahil
Min. ort. Anyon, µeq/l	0,55 ± ,03 Br ⁻	0,55 ± ,03 Br ⁻
Min. ort. Katyon, µeq/l	0,08 ± 1,02 NH ₄ ⁺	0,0011 ± 0,008 H ⁺

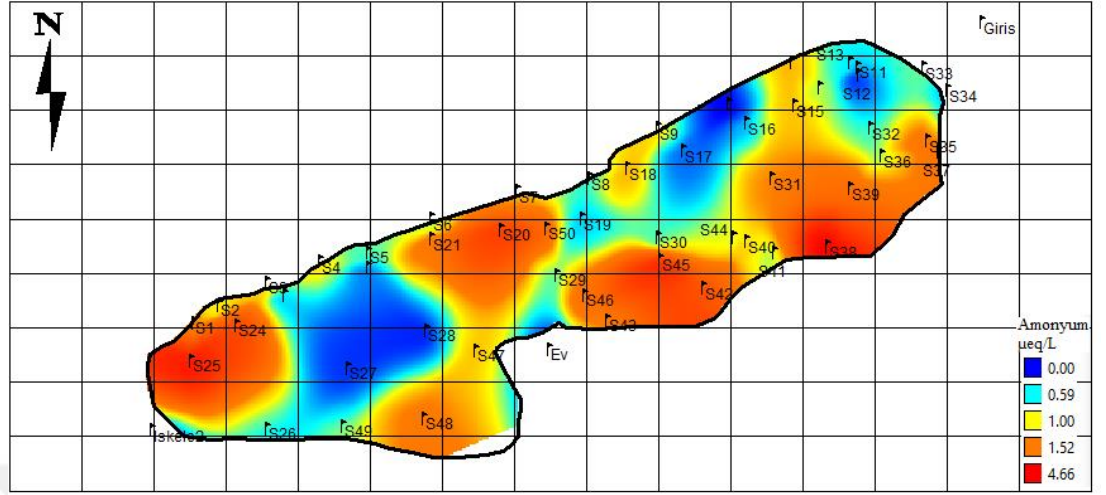
Çizelge 5.56 incelendiğinde H⁺ ve HCO₃⁻ iyonlarının hesaplamalara katıldığında oluşan farklılıklar gözlenebilmektedir. H⁺ iyonu konsantrasyonlarının ilavesi neredeyse hiç sonuçları değiştirmezken (bazik pH nedeni ile) HCO₃⁻ iyonunun ilavesi ile anyon sonuçlarında önemli bir artış sağlanmıştır. Özellikle HCO₃⁻ iyonu hesaplamalara katıldığında $\sum \text{anyon} / \sum \text{kasyon}$ oranının yaklaşık 5 kat artıp 1'e yaklaştığı görülmüştür. Bu sonuçta göl suyunda yüksek konsantrasyonlarda bikarbonat iyonu olduğunu göstermektedir. Göl su örneklerine ait pH dağılımı da bikarbonat sonucunu desteklemektedir (pH: 7,0 - 9,0 arasında değişimi). Ölçüm sisteminde mobil fazın karbonat çözeltisi içermesi nedeniyle bikarbonat ve karbonat iyonlarının ölçümleri yapılamamıştır. Bu iyon konsantrasyonlarının, özellikle de bikarbonat iyonunun eksikliği **Toplam anyon / Toplam kasyon** oranının 1'den çok küçük değerlerde gözlenmesine neden olmaktadır.

Çizelge 5.57. Anyonların toplamının katyonların toplamına oranlar

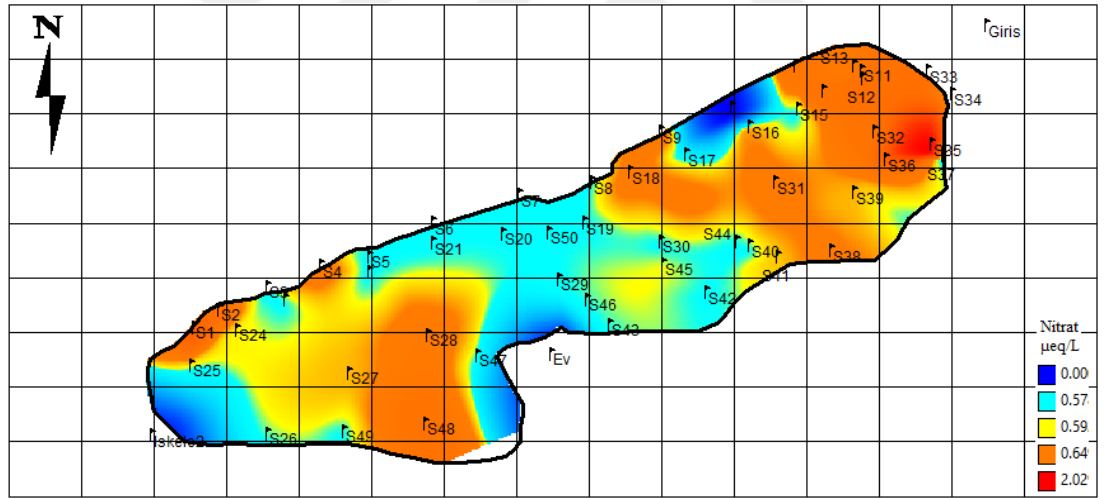
	[HCO ₃ ⁻] ve [H ⁺] dahil değil			[HCO ₃ ⁻] ve [H ⁺] dahil		
Değer	$\sum \text{Anyon}$	$\sum \text{Kasyon}$	$\sum \text{Anyon} / \sum \text{Kasyon}$	$\sum \text{Anyon}$	$\sum \text{Kasyon}$	$\sum \text{Anyon} / \sum \text{Kasyon}$
Ortalama	491,9	1923,7	0,2	2547,9	1923,7	1,3
Maksimum	503,6	1968,4	0,2	5867,2	1968,4	3,1
Minimum	294,5	1892,3	0,1	604,9	1892,3	0,3
Geo. Ort.	490,8	1923,6	0,2	2321,3	1923,6	1,2
S.Sapma	29,1	20,2	0,02	1086,7	20,2	0,6
Ortanca	497,1	1917,3	0,3	2359,9	1917,3	1,2

Gübre kullanımı, bitkisel ve hayvansal maddelerin çürümesi, kullanma suyu atıkları, suda bulunan amonyum, nitrit ve nitrat kaynağıdır. Fosforla birlikte bu azotlu iyonlar sucul ortam için çok önemli besinler olup, gölün ötrofikasyonunda çok önemli rol oynarlar. Kirli suda bulunan nitrat miktarı, genellikle nitrit miktarından daha fazla ölçülür çünkü nitritler yükseltgenerek kolaylıkla nitrat iyonuna dönüşürler. Fosfor ise ötrofikasyonun başlıca belirleyicilerindendir. Fosfor bileşikleri farklı formlarda göle gelebilir ve varlığı ile alg gelişimini önemli ölçüde etkilerler (Pütz 2008).Aşağıdaki

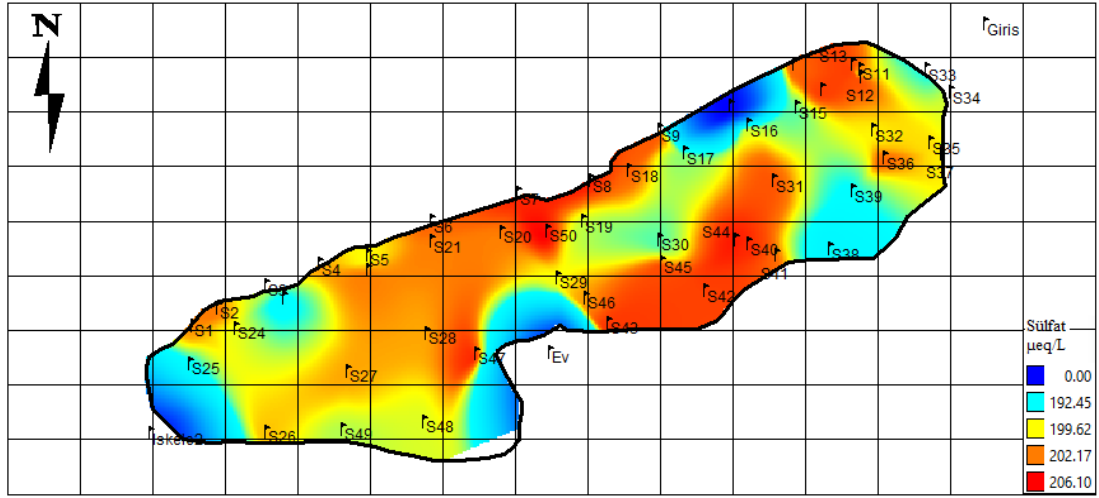
dağılım haritaları ile göl yüzey sularında ölçülen anyon ve katyonların konsantrasyon dağılımları görselleştirilmiştir. Su örneklerinde nitrit ve fosfat tespit edilememiştir.



Şekil 5.94. Göl suyundaki amonyum konsantrasyon ($\mu\text{eq/L}$) dağılım haritası



Şekil 5.95. Göl suyundaki nitrat konsantrasyon ($\mu\text{eq/L}$) dağılım haritası



Şekil 5.96. Göl suyundaki sülfat konsantrasyonu ($\mu\text{eq/L}$) dağılım haritası

Yüzey sularında ölçülen amonyum, nitrat ve sülfat için dağılım haritaları Şekil 5.94, 5.95 ve 5.95'te verilmiştir. Şekillere göre üç anyonunda genelde gölet yakınında bulunan ve yoğun bir şekilde kullanılan çeşmelerin en muhtemel deşarj bölgelerinde yüksek konsantrasyonlarda ölçümleri, sanki bu kaynaklardan girdilerin olduğunu göstermektedir. Tabiat Parkı her ne kadar Milli Parklar Genel Müdürlüğü sorumluluğunda olsa da, Bolu Belediyesi tarafından işletilmekte ve yetkililere sorulduğunda, çeşme sularının kanalizasyona bağlandığı ve göle herhangi bir girdinin olmadığı beyan edilmektedir. Ancak, gözlemlenen sonuçlar, doğrudan veya sızıntı şeklinde kontrolsüz girdilerin olduğunu göstermektedir.

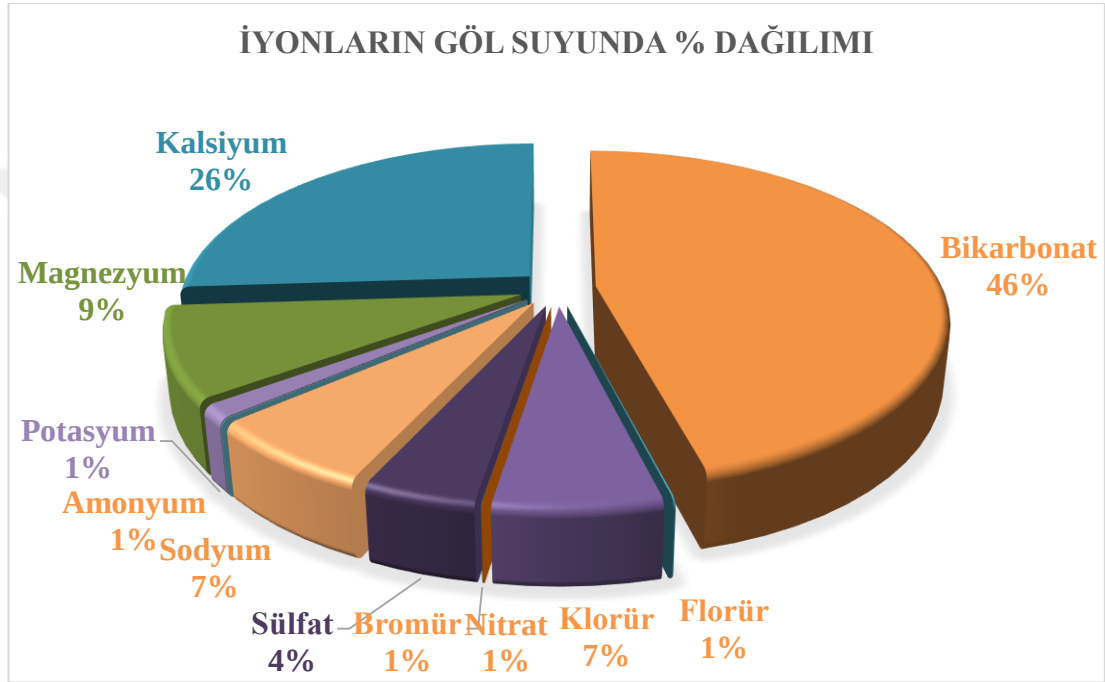
Ayrıca göl suyunda yapılan katyon tayini sonuçları aşağıdaki Çizelge 5.58 ile özetlenmiştir.

Çizelge 5.58. Göl suyu numunelerinde ölçülen katyonların bazı değerleri ($\mu\text{eq/L}$)

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}
Toplam	15202,2	59,1	2896,6	19843,0	58185,8
Aritmetik ortalama	304,0	1,3	57,9	396,9	1163,7
Maksimum	311,7	4,7	59,9	405,3	1199,6
Minimum	299,0	0,08	56,2	380,7	1142,9
Geometrik ortalama	304,0	1,0	57,9	396,8	1163,6

Çizelge 5.58. (Devam)

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
Standart sapma	3,56	1,02	0,96	5,85	13,63
Ortanca	303,13	1,13	58,03	397,80	1161,35

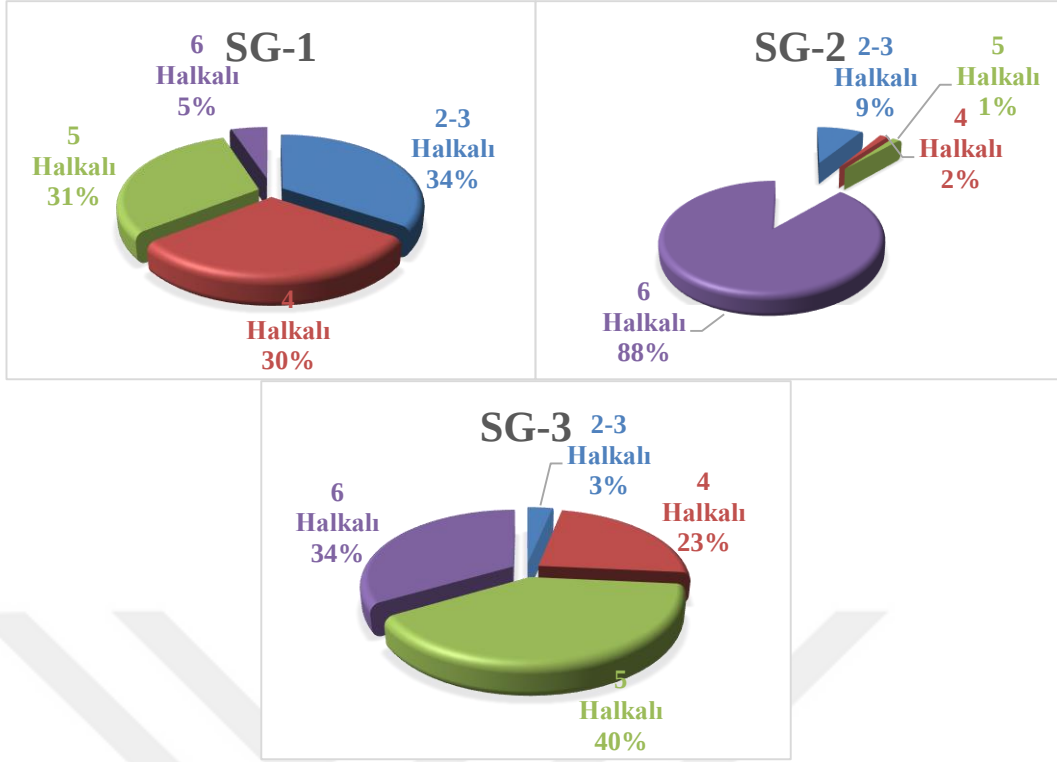


Şekil 5.97. Göl suyunda anyonların ve katyonların yüzde dağılımı

Göl yüzey su örneklerindeki majör iyonların konsantrasyonlarının, iyon bazında toplam iyon konsantrasyonuna oranları Şekil 5.97’ de verilmiştir. Kalsiyum en baskın katyon olurken, en baskın anyon bikarbonat olarak bulunmuştur. Klorür ve sülfat en yüksek katkı yapan diğer anyonlardır.

5.2.2.1 Su girdilerinin ve kaynak sularının sonuçları

Gölcük Tabiat Parkı’nda gölete girişi olan 3 adet su kaynağı tespit edilmiştir. Bu su girişlerinden de numuneler alınarak anyon-katyon ve PAH tayinleri yapılmıştır.



Şekil 5.98. Tabiat Parkında bulunan gölet su girdilerinin halka gruplarına göre PAH yüzde dağılım grafikleri (g PAH/yıl)

Gölcük göleti çevresinde bulunan 2 adet içme suyu (İS) ve 3 adet gölete deşarj yapan derecikler (Su Girişi, SG)’den su örnekleri alınmış ve gölete herhangi bir PAH katkısı yapıp yapmadıkları araştırılmıştır. İçme suyu kaynaklarının gölete doğrudan deşarjları bulunmamaktadır ancak kanalizasyon hattına mı, yoksa yeraltından gölete mi deşarj yaptıkları anlaşılamamıştır. Şekil 5.98’de toplam kütleyle olan katkıları ile verilen PAH dağılım grafikleri ile Çizelge 5.59’da verilen sonuçlara bakıldığında katkıların çok yüksek olmadığı anlaşılabilmektedir. Bahsi geçen girdilerin direk gölete deşarj yapmadan, yüzey toprağı ile temas ettikten sonra gölete ulaşması nedeniyle, bu PAH bileşiklerinin yüzey topraklarından kaynaklanmış olabileceğı düşünülmektedir. SG-1 örneklerinde 2-3, 4 ve 5 halkalı PAH bileşiklerini yaklaşık olarak aynı düzeylerde katkı yapmış, 6 halkalı PAH bileşiklerinin toplam PAH külesine oranı sadece %6 kadar olmuştur. İki numaralı kaynak örneğinde 6 halkalı PAH bileşiklerinin katkısı tek başına %88 düzeyinde olmuş, %9 kadar da 2-3 halkalı PAH bileşiklerini kay-ıtkı yapmıştır. Altı numaralı su girişi kaynağında ise 5 halkalı PAH bileşiklerini %40, 6 halkalı bileşikler %34 ve 4 halkalı bileşiklerinde %23 katkı yapmışlardır.

Çizelge 5.59. Su girişı numunelerine ait toplam PAH değeri g/yıl

Örnek	$\Sigma_{15}\text{PAH g/yıl}$
SG-1	11,4 $\pm$ 1,0
SG-2	147,1 $\pm$ 32,3
SG-3	13,5 $\pm$ 1,31

PAH ölçümü yapılan kaynak suyu ve su girişı numunelerinde tespit edilen konsantrasyon seviyeleri düşük değeri bulunmuştur. Değer aralığı 0,7 ile 1,9 ng/mL arasında ölçülmüştür. Ancak devamlı akan kaynak suyunda bile PAH bileşiminin tespit edilmesi, yüzey topraklarının PAH bileşikleri ile kirlenmiş olabileceğini ve lokal atmosferik çökmenin de etkisini göstermektedir. Çizelge 5.59’da verilen yıllık yüklere bakıldığında, ölçülen konsantrasyonlar düşük seviyelerde olsalarda, yıllık bazda bakıldığında, küçük bir gölet için önemli düzeylerde PAH girdisinin olabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca bu girdi miktarlarının mutlaka mevsimlere göre de (su debisi değişimi kaynaklı) önemli farklılıklar göstereceği bilinmektedir.

Çizelge 5.60’ta gölete doğrudan deşarj yapan 3 kaynak suyunda yapılan debi ve iyon ölçümleri ile bu 3 kaynağın gölete ne kadar iyon yükü taşıdıkları belirlenmiştir. Ölçümleri yapılabilen klorür, nitrat, sülfat ve sodyum iyonlarına ait yükler, her üç kaynak içinde çizelgede özetlenmişlerdir. SG-1 kaynağı ile karşılaştırıldığında, SG-2 ve SG-3 kaynaklarının gölete oldukça önemli düzeylerde iyon taşıyabildiği anlaşılmaktadır. İyonlar arasında nitratın da bulunması, bu kaynakların bir şekilde insansal faaliyetlerin etkisinde kalmış olabileceklerini de gösterdiği gibi beraberinde amonyum olmaması yaprak gibi maddelerin parçalanma ürünleri olduklarını göstermektedir.

Çizelge 5.60. Su girişlerine ait debi, kg iyon/gün ve pH değeri

Örnek	Debi m ³ /gün	kg Cl ⁻ /gün	kg NO ₃ ⁻ /gün	kg SO ₄ ⁻² /gün	kg Na ⁺ /gün	pH
SG-1	4,7	25,6	0,82	38,7	35,1	7,88
SG-2	17,4	165,8	21,8	181,6	111,9	8,00
SG-3	9,8	129,3	24,6	121,6	57,7	7,46

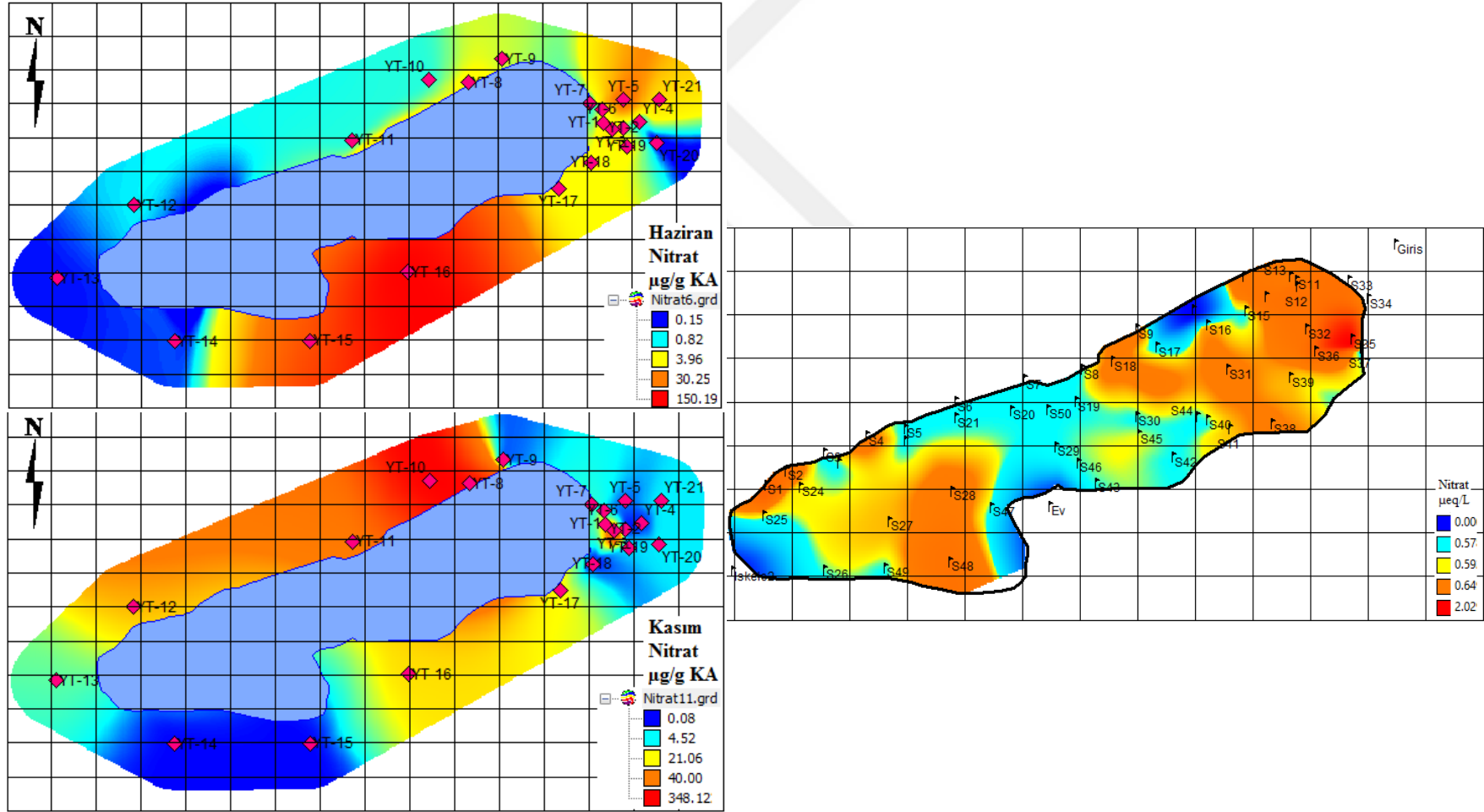
5.2.2.2 Yüzey Toprak Örnekleri Anyon Sonuçları ile Gölet Suyu Anyon Sonuçlarının Kıyaslanması

Yüzey toprak örneklerinde Haziran ve Kasım aylarında yapılan anyon sonuçlarının kirlilik dağılım haritaları gölet suyunda yapılan anyon kirlilik dağılım haritaları ile kıyaslanmıştır.

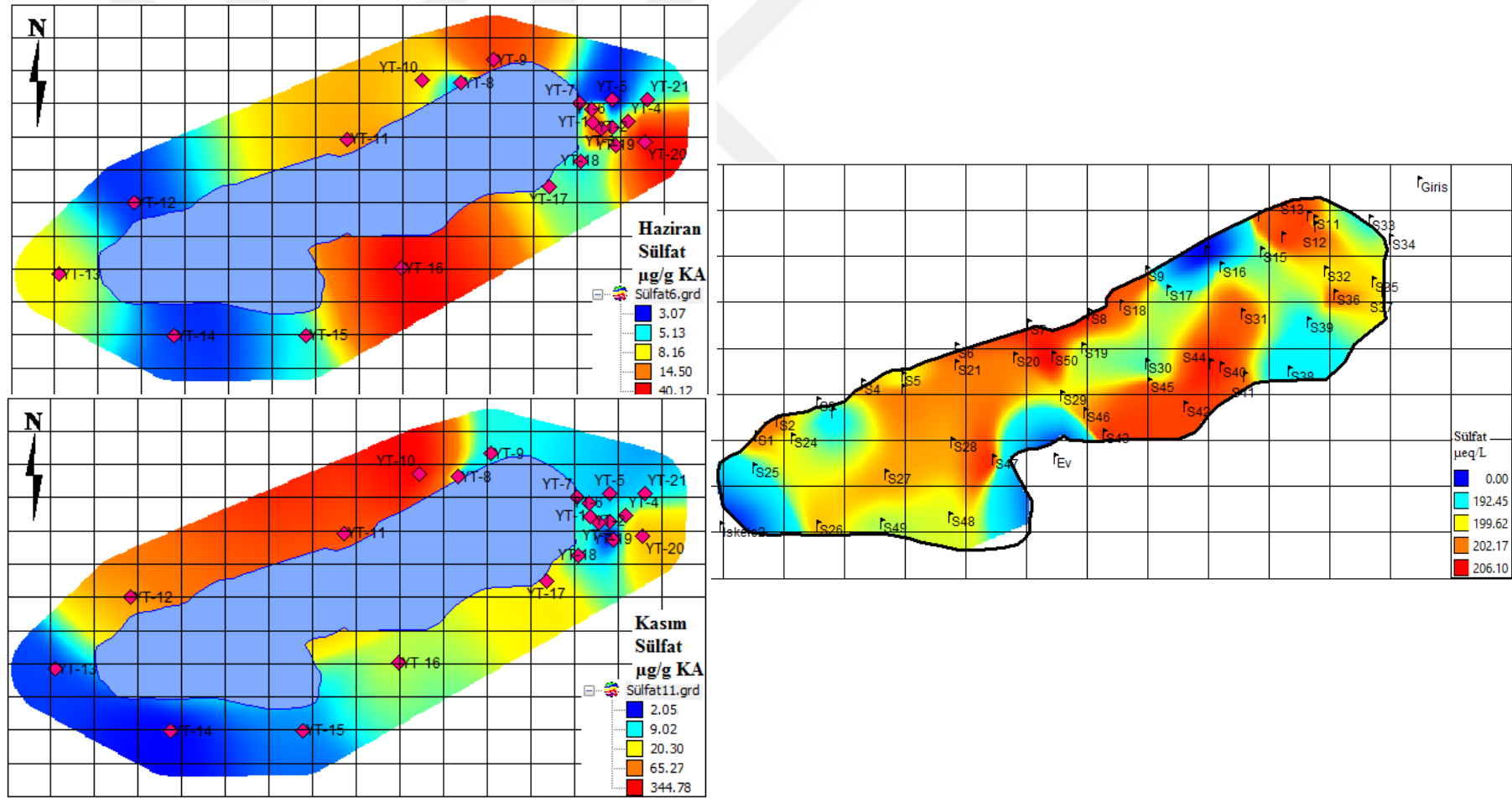
Gölet suyunda ölçümü yapılan anyonlardan sadece nitrat, sülfat ve amonyum tespit edildiğinden bu üç anyon için kıyaslama yapılmıştır. Aşağıda karşılaştırmalı olarak Haziran ve Kasım örneklemeleri için hazırlanan dağılım haritaları (Şekil 5.99) incelendiğinde, nitratın tam olarak yüzey topraklarından kontrolsüz akışlarla gelmediği net olarak görülebilmektedir. Çünkü yüzey topraklarında yüksek değerlerde ölçülen nitratın olduğu yerlerle, yüzey sularında yüksek nitratın ölçüldüğü yerler farklılıklar göstermektedir.

Şekil 5.100’de verilen sülfat dağılımları incelendiğinde ise, yüzey topraklarındaki sülfat dağılımı ile yüzey sularındaki sülfat dağılımlarının da nitrat gibi benzerlik göstermediği anlaşılmaktadır.

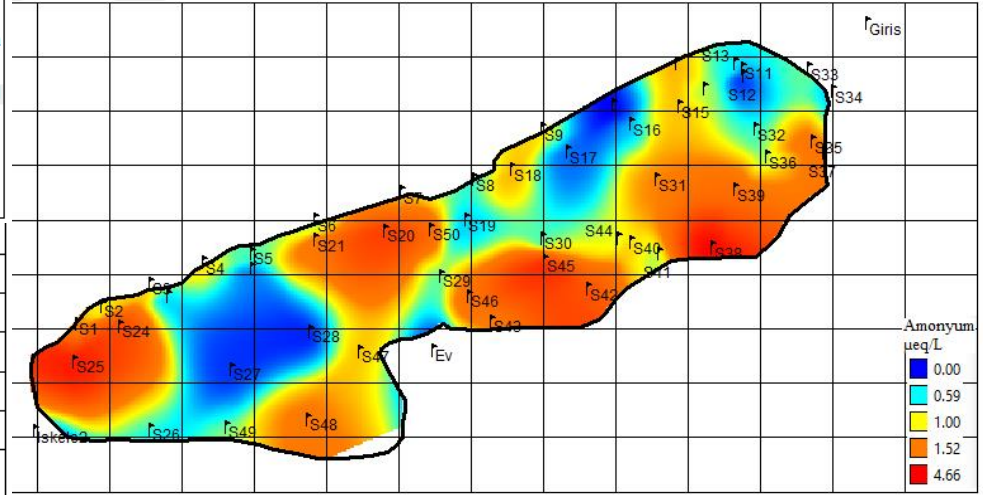
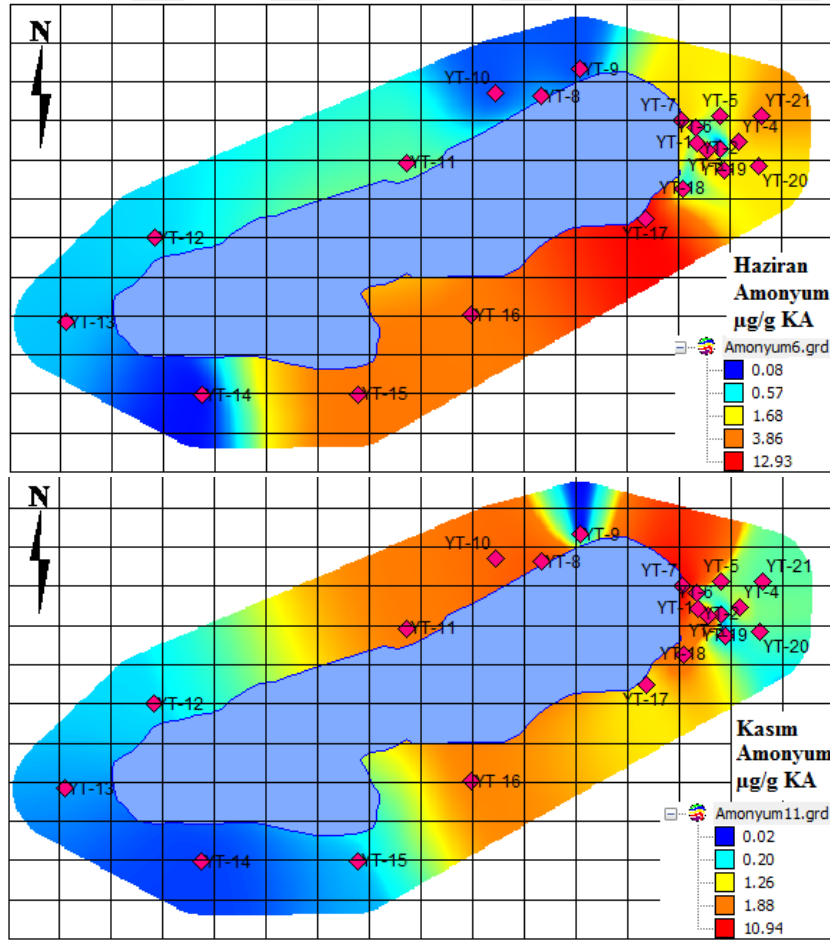
Şekil 5.101’de verilen amonyum dağılımı incelendiğinde nitratlarda gözlemlenen sonuçların benzeri ilişki mevcut olsa da yüzey topraklarında yüksek amonyum görülen bazı bölgelerin, yüzey sularında da yüksek amonyum görülen bölgelerle çakıştığı görülebilmektedir. Özetlemek gerekirse, amonyumun kontrolsüz akışlar nedeniyle göl suyuna taşınmış olabileceği sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 5.99. Yüzey toprak örnekleri Haziran (sol üst) ve Kasım (sol alt) nitrat konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları ile göl suyu nitrat dağılım haritaları (sağ) ($\mu\text{eq/L}$)



Şekil 5.100. Yüzey toprak örnekleri Haziran (sol üst) ve Kasım (sol alt) sülfat konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları ile göl suyu sülfat dağılım haritaları (sağ) ($\mu\text{eq/L}$)



Şekil 5.101. Yüzey toprak örnekleri Haziran (sol üst) ve Kasım (sol alt) fosfat konsantrasyonu ($\mu\text{g/g KA}$) dağılım haritaları ile göl suyu amonyum dağılım haritaları (sağ) ($\mu\text{eq/L}$).

Su ve yüzey topraklarında ortak olarak nitrat, sülfat ve amonyum iyonları tespit edilmiştir. Görsel olarak haritaları karşılaştırılarak sularda bulunan bu besin iyonlarının yüzey topraklarından mı yoksa başka herhangi bir kaynaktan mı geldiği yorumlanmıştır. Görsel karşılaştırmalar istatistiksel olarak korelasyonların incelenmesi ile kontrol edilmiştir. Aşağıda Çizelge 5.61 ile besin iyonlarının yüzey toprakları Haziran ve Kasım ayı sonuçları ile gölet yüzey suyunda tespit edilen sonuçlarının istatistiksel verileri verilmiştir. Çizelgede 5.61’de bahsedilen standardize skewness ve standardize kurtosis değerleri eğer +2, -2 aralığından farklı ise bu veri setlerinin normal dağılımdan uzak olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.61. Besin iyonlarının yüzey toprakları Haziran ve Kasım ayı ile yüzey suları bazı istatistiksel verileri

Ay	6	11	11	6	11	11	6	11	11
Parametre	YT NO ₃ ⁻	Su NO ₃ ⁻	YT NO ₃ ⁻	YT SO ₄ ⁻²	Su SO ₄ ⁻²	YT SO ₄ ⁻²	YT NH ₄ ⁺	Su NH ₄ ⁺	YT NH ₄ ⁺
Sıklık (count)	17	21	17	21	21	21	17	21	19
Ortalama	13,6	0,9	52,4	12,1	199,4	36,4	2,3	1,4	1,8
Ortanca	2,1	0,7	4,3	7,2	201,0	8,7	1,1	1,3	1,1
Geometrik ortalama	2,5	0,8	6,8	8,6	199,4	12,9	1,1	1,1	0,7
Standart sapma	36,2	0,4	108,7	11,3	5,0	79,4	3,1	1,1	2,6
Minimum	0,1	0,6	0,1	3,1	187,2	2,1	0,1	0,5	0,0
Maksimum	150,2	2,0	346,2	40,1	205,2	344,8	12,9	4,7	11,0
Aralık	150,1	1,5	346,1	37,1	18,0	342,7	12,9	4,2	10,9
Alt çeyrek	1,3	0,6	1,7	5,4	198,1	7,4	0,5	0,6	0,2
Üst çeyrek	4,6	1,1	31,2	13,2	202,4	17,0	3,3	1,5	2,2
Çeyrek aralığı	3,3	0,5	29,6	7,9	4,3	9,7	2,8	1,0	2,0
Standardize skewness	6,4	3,4	4,2	3,1	-2,7	6,5	4,8	3,7	4,7
Standardize kurtosis	12,5	2,8	4,2	1,7	1,6	11,6	8,0	3,9	7,3

Çizelge 5.62 ile ve Kasım aylarında yüzey topraklarında ve Kasım ayında gölet yüzey sularında ölçümü yapılan nitrat, sülfat ve amonyum iyonlarının birbirleri ile olan korelasyonları incelenmiştir. Pearson korelasyonu yer alan rakam – ile +1 arasındadır ve veri setleri arasındaki lineer ilişkiyi ifade eder. Buna göre Su Sülfat ile Su Amonyum, Su Amonyum ile Haziran ayı Amonyum, Haziran ayı Nitrat ile Haziran

ayı Sülfat, , Haziran ayı Nitrat ile Haziran ayı Amonyum, Kasım ayı Nitrat ile Kasım ayı Sülfat konsantrasyonları birbiri ile korelasyon göstermektedir.

Haritalandırmalarla görsel olarak, testlerle istatistiksel olarak yüzey topraklarındaki ve yüzey sularındaki nitratın ve sülfatın benzerlik göstermediği ancak amonyumun sulara kontrolsüz akışlarla yüzey topraklarından geldiği anlaşılmaktadır.



Çizelge 5.62. Yüzey toprak örnekleri ile su örneklerinin Pearson korelasyonu

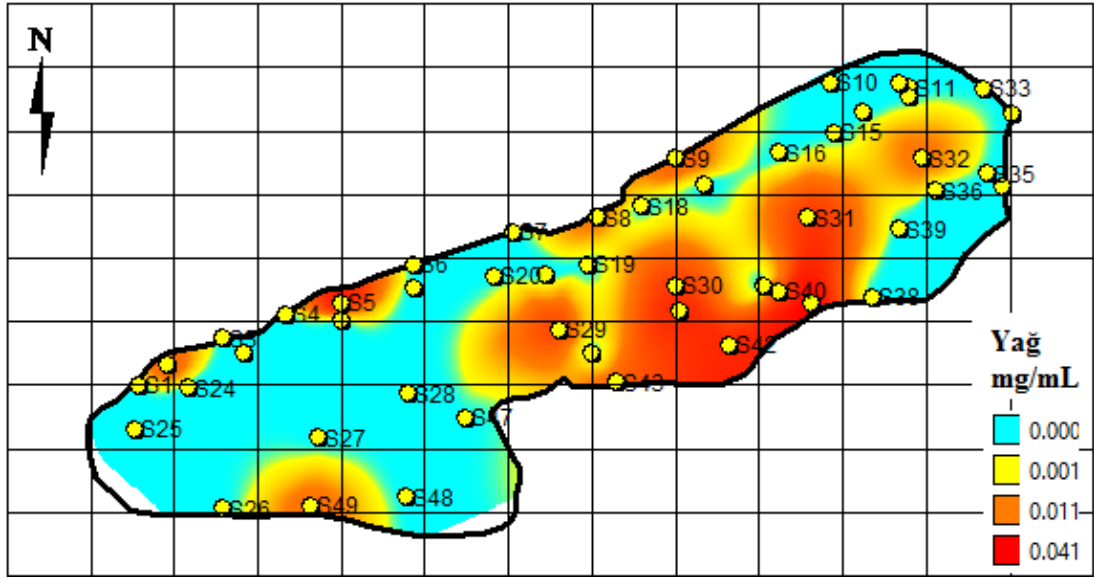
	Su Nitrat	Su Sülfat	Su Amonyum	YT6 Nitrat	YT11 Nitrat	YT6 Sülfat	YT11 Sülfat	YT6 Amonyum	YT11 Amonyum
Su Nitrat		0,2	0,03	-0,2	-0,1	0,2	-0,1	-0,04	-0,1
Su Sülfat			-0,7	0,3	0,4	0,4	0,3	-0,4	0
Su Amonyum				0,03	-0,1	-0,04	-0,1	0,6	-0,1
YT6 Nitrat					-0,1	0,5	-0,1	0,6	-0,04
YT11 Nitrat						-0,1	0,6	-0,2	0,3
YT6 Sülfat							0	0,1	-0,04
YT11 Sülfat								-0,2	0,1
YT6 Amonyum									-0,04
YT11 Amonyum									

5.2.2.3 Yüzey su örneklerinde yağ sonuçları

Bu çalışma kapsamında yağ tayini için örneklerin FTIR spektrumlarındaki 2700 - 3200 cm^{-1} arasında yer alan pikler incelenmiş ve 2931 cm^{-1} ve 2954 cm^{-1} 'de pikler gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda 3020-2800 cm^{-1} arasında pik yükseklik değerleri kullanılarak kantitatif analiz yapılmıştır. Bunun için isooktan ve oktanoik asit kullanılarak hazırlanan 0,5, 1, 2, 3, 5, 6, 7 ve 8 mg/mL konsantrasyon değerine sahip kalibrasyon standartları ile kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiği ayrıntıları Başlık 4.2.5.1'de anlatılmıştır.

Serbest yağ suyun yüzeyini kaplayarak su ortamına havadan oksijen girmesini engelleyebilmektedir. Yağların sularda çözünmesi çok düşük ve yavaş bir prosestir. Yağların suda dağılımları yağ özelliğine göre değişiklik gösterirken, göl suyunda dağılımları hızlı gerçekleşmektedir. Yağlar sularda uzun süre bozunmadan kalabilmekte ve canlı yaşamına ciddi derecede zararlar verebilmektedirler (Yurtseven, 2007).

Su örneklemeleri daha önceki bölümlerde bahsedildiği üzere Kasım ayında yapılmıştır. Örneklem zamanında göl suyunun ortalama sıcaklığı 7,46°C olarak ölçülmüştür. Bu kadar düşük sıcaklıklarda yağların yüzey suyunda film oluşturmak yerine soğuk havanın etkisi ile katılaşarak göl dibine çöktüğü düşünülmüştür. Elli ayrı gridden alınıp FTIR ile yağ tayini yapılan örneklerden sadece birkaç tanesinde yağ miktarları tespit edilebilmiştir. Şekil 5.102'de göl yüzey sularında tespit edilen yağların dağılım haritası verilmiştir.

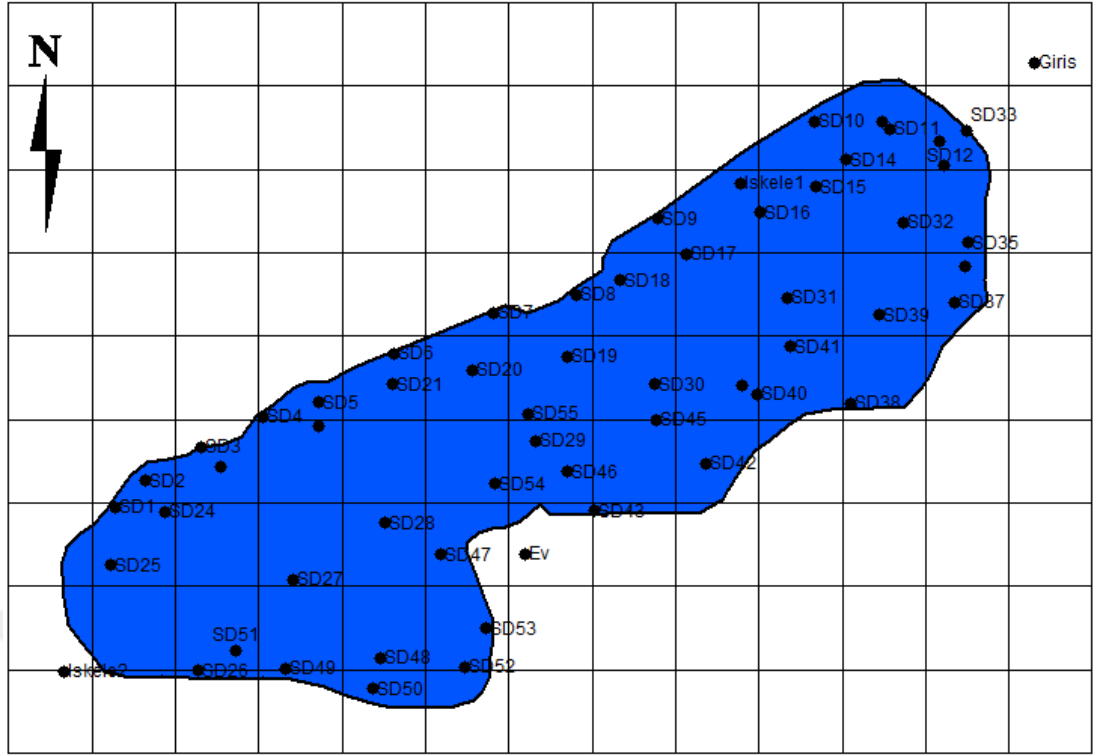


Şekil 5.102. Göl yüzey suyu yağ konsantrasyonu (mg/mL) dağılım haritası

Yağ kirlilik dağılım haritası incelendiği zaman ölçülen en yüksek konsantrasyonun 0,041 mg/mL olduğu ve 42 numaralı örneklem bölgesi civarında en yoğun kirliliğin tespit edildiği gözlenmektedir. Yağlara daha çok kıyı örneklerinde rastlanmış, gölün ortasına yakın noktalarda ise konuk evinin karşısındaki orta noktada ve konuk evinin doğu tarafında kalan bölgesinde yine kıyıya yakın noktalarda yüksek yağ kirliliğine rastlanılmıştır. Gayri resmi alınan bilgilere göre 2016 yılında uzun süre konuk evinin kanalizasyonunda çıkan bir arıza nedeniyle atık suların doğrudan gölete verildiği belirlenmiştir ve görülen sonuçlar da bu durumu doğrular niteliktedir.

5.3 Sediman Örneklerinin Sonuçları

Göl sediman (dip çamuru) örnekleri, su örnekleri ile aynı gün ve aynı 50 noktadan ve ilave 5 noktadan toplanmıştır. Sediman numunelerinde PAH ve yağ tayinleri yapılmıştır. Sediman örneklem noktaları Şekil 5.103'te gösterilmiştir.



Şekil 5.103. Sediman örnekleme noktaları

5.3.1 Sediman Örneklerinin Nem Tayini Sonuçları

Sediman örnekleri laboratuvara getirildiklerinde ağzı kapaklı cam şişelerde 2 gün bekletilmiştir ve 2 günün sonunda içerdikleri su çamurların dibe çökmesiyle yüzeye çıkmıştır. Bu sular şırıngalar vasıtası ile çekilip numunelerden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra örnekler görünüşlerine göre 3 gruba ayrılmıştır ve her grubu temsil edecek en az 2 farklı örnekte nem tayini yapılmış ve örneklerle göre hesaplanan %nem değerleri Çizelge 5.63'te verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere, göletin kıyı ve sığı bölgelerinden alınan örneklerle, derin ve ortalara yakın alanlarından alınan örneklerin nem değerleri arasında ciddi farklılıklar gözlemlenmiştir. Kıyılara yakın bölgelerden alınan örnekler daha çok kumlu bir görüntüye sahipken, derin bölgelerden alınan örnekler balçık görünümünde olmuşlardır ve dolayısı ile de balçık formundaki örneklerin nem oranları çok daha yüksek düzeylerde ölçülmüştür.

Çizelge 5.63. Sediman örneklerinin yüzde nem miktarları

Örnek	% Nem	Örnek	% Nem	Örnek	% Nem
SD2	61,74	SD20	57,11	SD38	26,71
SD3	61,74	SD21	61,74	SD39	26,71
SD4	57,11	SD22	26,71	SD40	61,74
SD5	61,74	SD23	26,71	SD41	61,74
SD6	57,11	SD24	61,74	SD42	26,71
SD7	57,11	SD25	26,71	SD43	61,74
SD8	26,71	SD26	57,11	SD44	57,11
SD9	57,11	SD27	61,74	SD45	61,74
SD10	26,71	SD28	26,71	SD46	26,71
SD11	26,71	SD29	61,74	SD47	26,71
SD12	57,11	SD30	26,71	SD48	57,11
SD13	61,74	SD31	61,74	SD49	26,71
SD14	26,71	SD32	26,71	SD50	61,74
SD15	57,11	SD33	26,71	SD51	61,74
SD16	61,74	SD34	26,71	SD52	61,74
SD17	26,71	SD35	26,71	SD53	61,74
SD18	26,71	SD36	61,74	SD54	26,71
SD19	61,74	SD37	26,71	SD55	61,74

5.3.2 Sediman Örneklerinin PAH Sonuçları

Sediman örneklerinde Başlık 4.2.4.2’de anlatılan, yüzey toprak örnekleri için hazırlanan, kalibrasyon grafikleri ve denklemleri kullanılmıştır.

Çizelge 5.64. Sediman örneklerinde yapılan PAH tayinine ait bazı sonuçlar

Sonuç	Sediman
Σ PAH ₁₅ mg/g KA	45,05
Σ PAH ₁₅ mg/g KA değeri en yüksek olan örnek	3,8 SD5
Σ PAH ₁₅ ng/g KA değeri en düşük olan örnek	60,5 SD54
En sık gözlenen PAH bileşiği	Np 5 kez
En az gözlenen PAH bileşiği	An 9 kez
En yüksek ortalama ng/g KA değeri	58,4 ± 607,2 IcdP
En düşük ortalama ng/g KA değeri	1,6 ± 1,7 Ane

PAH tayini yapılan 55 adet sediman örneğinde her bileşiğin miktarı toplandığında en düşük ortalama değere sahip olan PAH bileşiği Ane çıkmıştır. En yüksek ortalamaya sahip bileşik IcdP iken, en yüksek toplam PAH değerine sahip

örnek ise SD5 numaralı örnek olarak bulunuştur, 3 numaralı örnekte (SD3) ise herhangi bir PAH bileşiğine rastlanmamıştır. Beş numaralı örnekleme nontasında en yüksek değere Flu, daha sonra da IcdP, Anp, Py, Chr ve Np bileşikleri sahiptir. İlgili nokta kıyıya çok yakın bir alanda yer almakta ve herhangi bir kaynak yakınında bulunmamaktadır ancak büyük olasılıkla mangal küllerinin döküldüğü veya ateşin bu noktada temizlendiği düşünülmektedir. Bütün sediman örneklerinde toplam, ΣPAH_{15} 45,05 mg/g KA olarak bulunmuştur. Örneklemede en sık gözlenen bileşik 53 kez ile Np'dir. Örnekleme sonuçlarında tespit edilen toplam 15 PAH bileşiğinin ng/g kuru ağırlıkları kıyaslama yapabilmek için Çizelge 5.65'de verilmiştir.

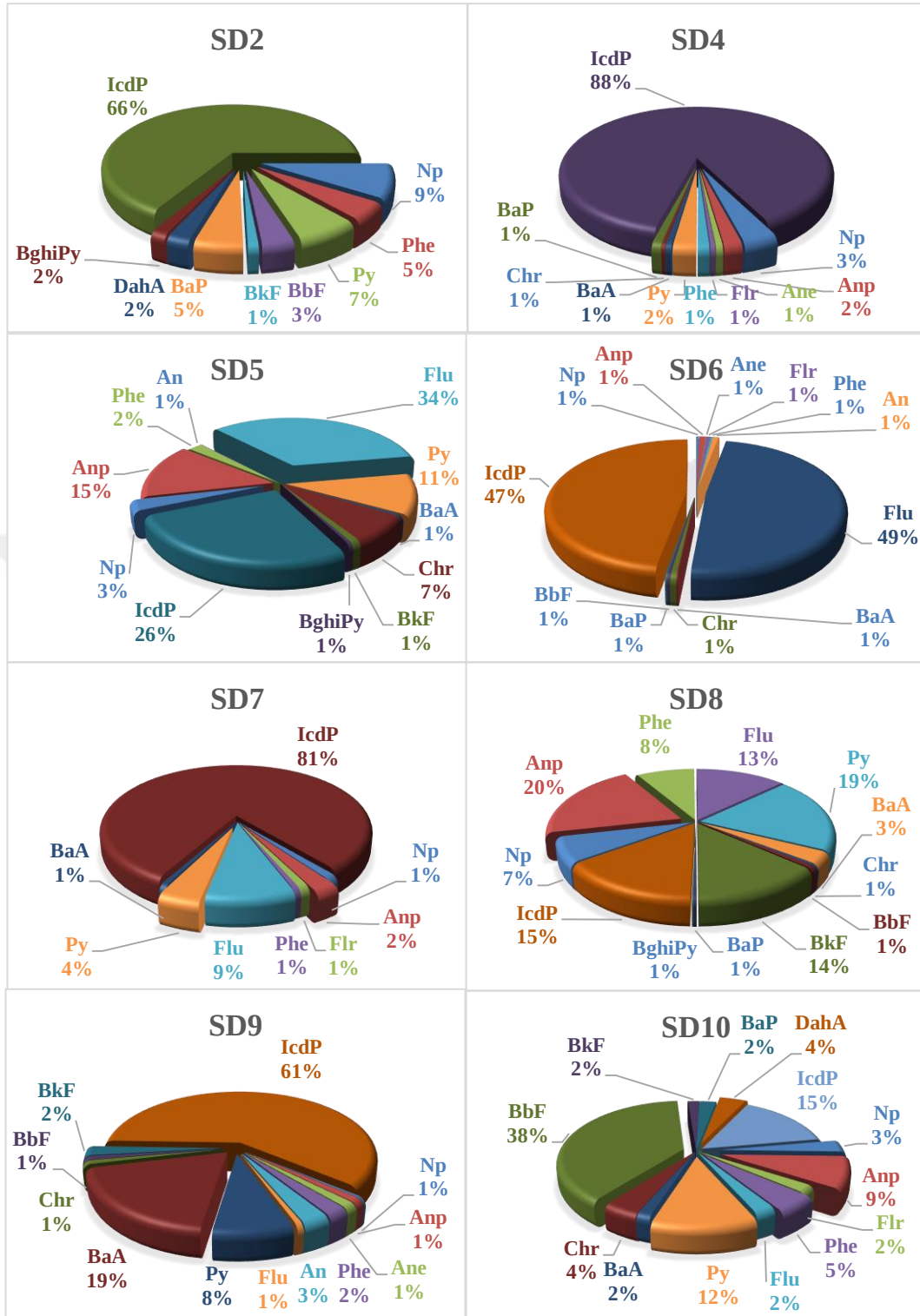
Çizelge 5.65. Sediman örneklerine ait noktasal toplam PAH konsantrasyon (ng/g KA) değerleri ve standart sapmaları

Örnek	Toplam ng/g KA	Örnek	Toplam ng/g KA
2	4725,1	29	466,9
3	TLA	30	983,7
4	452,5	31	402,0
5	3931,9	32	329,8
6	1550,5	33	1023,0
7	941,3	34	589,8
8	816,8	35	268,0
9	622,9	36	532,3
10	256,4	37	136,6
11	338,3	38	152,7
12	1394,3	39	229,8
13	278,9	40	343,7
14	781,9	41	1082,1
15	511,9	42	1478,5
16	2743,2	43	2060,6
17	192,4	44	2732,1
18	1047,9	45	983,5
19	715,3	46	359,5
20	991,8	47	834,2
21	867,7	48	279,7
22	250,2	49	1105,0
23	428,0	50	322,6
24	840,6	51	892,7
25	94,7	52	382,5
26	260,1	53	165,2
27	1319,3	54	62,6
28	281,9	55	1604,1

TLA: Tayin limitinin altında değer

Sediman örneklerine ait noktasal PAH yüzde dağılımları aşağıda pay grafikleri ile görselleştirilmiştir. Bir numaralı örnekleme noktasında zemin kayalık olduğundan sediman rneği alınamamıŐ, 3 numaralı numunede ise PAH bileşiğine rastlanamamıştır. AŞağıda, bu nedenle bu 2 noktaya ait grafikler yer almamaktadır.





Şekil 5.104. 2-10 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)

İki numaralı sediman örneğinde ölçümü yapılan 16 tane PAH bileşiğinden 8 tanesi gözlemlenmiştir. Bunlardan Np, Phe, BbF, BaP, DahA, BghiPy ve IcdP bileşiklerinin konsantrasyon seviyeleri diğer 54 noktada ölçülenlerin en yüksekleridir.

İki numaralı örnekleme noktasında ölçülen toplam PAH konsantrasyon seviyesi $\sum_{15}\text{PAH}$ 4304,0± 1055,1 ng/g KA olarak tespit edilmiştir. İki numaralı sediman örneği toplam konsantrasyon değeri en yüksek olan örnektir. Yüzde 66'sını IcdP, %9'unu Np, %7'sini Py, %5'ini BaP, %5'ini Phe ve %8'ini de diğer bileşikler oluşturmaktadır.

Dört numaralı sediman örneğinde yapılan PAH tayini sonucunda 10 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 437,0± 131,8 ng/g KA olarak ölçülmüştür. Dört numaralı sediman örneğinde tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam kütlesinin %88'ini IcdP, %3'ünü Np, %2'sini Anp, %2'sini Py ve %6'sını Ane, Flr, Phe, BaA, Chr ve BaP bileşikleri oluşturmaktadır.

Beş numaralı sediman örneğinde ölçümü yapılan 16 PAH bileşiğinden 11 tanesi tespit edilmiştir. Bunlardan Anp, Flu, Py ve Chr diğer 54 örnekte tespit edilen konsantrasyonların arasında en yüksek değere sahip olanlardır. Beş numaralı sediman örneği toplam PAH konsantrasyon miktarı en yüksek çıkan ikinci (3820,8± 472,1 ng/g KA) örnekleme noktasıdır. Bu noktada en yüksek kütleli orana sahip olan bileşik Flu olarak bulunmuştur (%34).

Altı numaralı örnekleme noktasında 12 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 1544,3± 298,1 ng/g KA olacak şekilde ölçülmüştür. Ancak toplam PAH kütlesinin %47'sini IcdP ve %49'unu Flu oluşturmıştır. Diğer tespit edilen bileşiklerin kütleli yüzdeleri %1 ve 1'den daha düşük civarlarda kalmıştır.

Yedi numaralı sediman örneğinde 8 adet PAH bileşiği tespit edilmiştir. Toplam konsantrasyon seviyesi $\sum_{15}\text{PAH}$ 930,5± 278,0 ng/g KA olan 7 numaralı sediman örneğinin %81'ini IcdP bileşiği oluşturmaktadır. Yüzde 9 ile Flu, %4'lük kütleli oranla da Py gözlemlenmiştir.

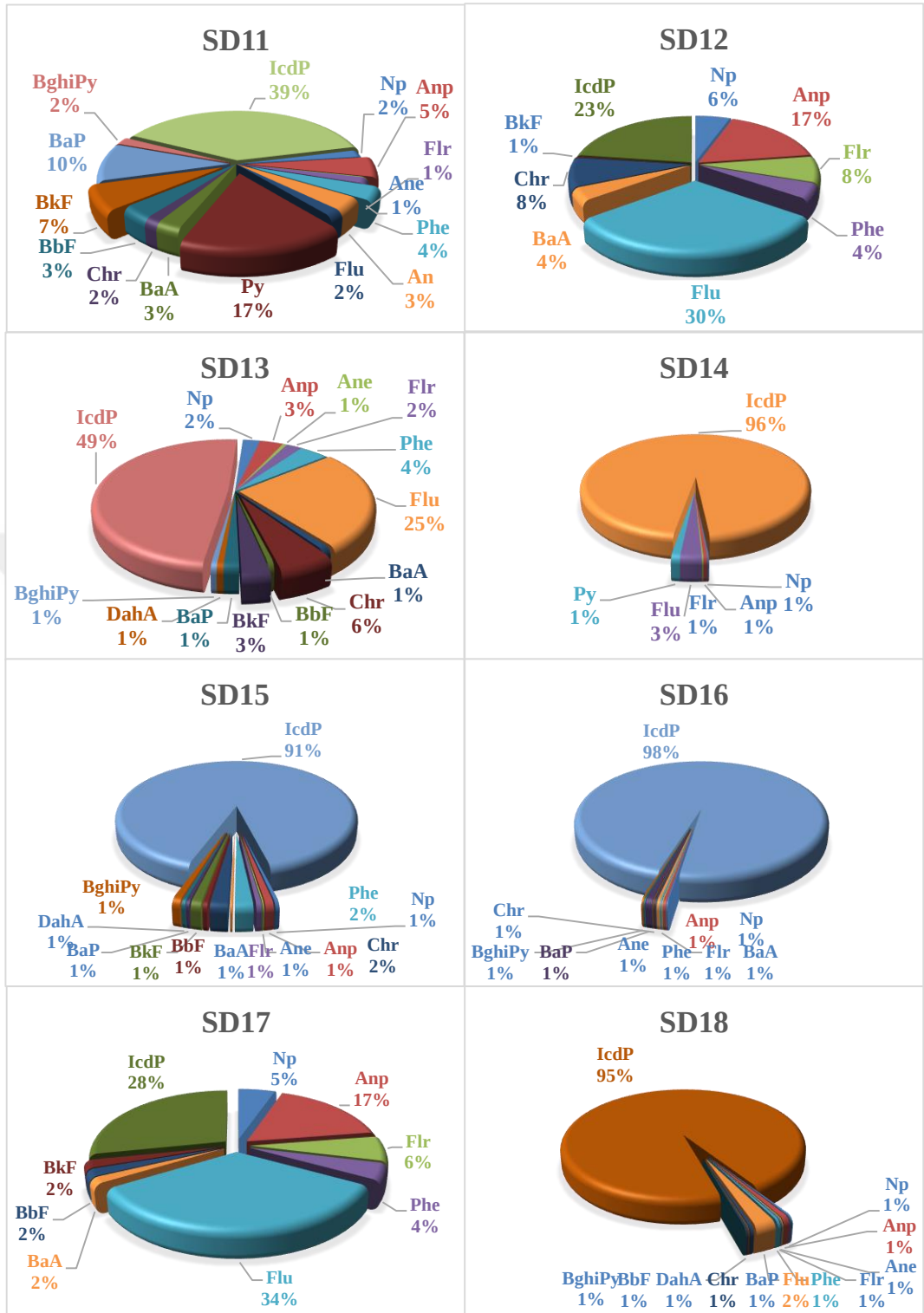
Sekiz numaralı sediman örneğinin toplam PAH konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 764,1± 64,8 ng/g KA'dır. Sekiz numaralı örnekte 12 adet PAH bileşiği gözlenmiştir. Kütleli oranlara bakıldığında Py (%19), IcdP (%15), BkF (%14) ve Flu (%13) en yüksek kütleli oranlara sahiptirler.

Dokuz numaralı örnekleme noktasında tespit edilebilen bileşikler içerisinde en yüksek kütleli orana sahip olan bileşik IcdP (%61) ve ikincisi ise %19 ile BaA bileşiğidir. Ayrıca, Asenaften bileşiğinin 54 örnek arasında en yüksek konsantrasyon

değerine sahip olduğu örnekleme noktasıdır. Bu noktada tespit edilebilen 12 PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $620,4 \pm 111,5$ ng/g KA olarak bulunmuştur.

On numaralı sediman örneğinde 13 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $248,1 \pm 26,7$ ng/g KA olarak ölçülmüştür. Kütlece oranların en yüksek değerini ise bu noktada BbF bileşiği göstermiştir. Indeno[cd-1,2,3]piren %15, Py %12 ve Anp %9 ağırlığa sahip olmuştur. BaP, DahA, Flr, Phe, Np, Flu, BaA, BkF ve Chr bileşikleri de yaklaşık olarak benzer oranlarda tespit edilmişlerdir (%3 civarları).





Şekil 5.105. 11-18 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)

Onbir numaralı sediman örneğinde ölçümü yapılan 16 adet PAH bileşiğinden tayin edilebilen 15 tanesinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 331,9± 34,2 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu noktada en yüksek kütleli orana sahip olan bileşik %39

ile IcdP bileşimidir. Daha sonra sırası ile Py (%17), BaP (%10), BkF (%7) ve Anp (%5)'dir.

Oniki numaralı sediman örneğinde 9 adet PAH bileşiği gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 1316,7± 147,3 ng/g KA'dır. Oniki numaralı noktada tespit edilen bileşiklerden en yüksek kütleli orana sahip olan bileşik %30 ile Flu'dur. Düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşiklerinden Anp (%17), Chr (%8) ve Flr (%8) bulunurken yüksek molekül ağırlığına sahip IcdP kütleli oranı %23 olarak bulunmuştur.

Onüç numaralı sediman örneğinde 14 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 135,8± 271,9 ng/g KA olarak ölçülmüştür. Bu örnekleme noktası göl giriş tarafındaki iskelenin yan tarafına denk gelmektedir. Yüzde ağırlıkça en yüksek değerlere sahip bileşikler sırası ile; %49 ile IcdP, %25 ile Flu, %6 ile Chr ve yaklaşık %1'lik oranlarla Np, Anp, Ane, Flr, Phe, BaA, BbF, BkF, BaP, DahA bileşikleridir.

Ondört numaralı örnekleme noktasında sadece 6 adet PAH bileşiği tespit edilmiştir. Toplam konsantrasyon seviyesi $\sum_{15}\text{PAH}$ 780,3± 330,7 ng/g KA olan bu örneğin yaklaşık olarak %96'sını kütlece IcdP bileşiği oluşturmuş ve 7 numaralı örnekleme noktası ile benzer sonuca sahiptir. Ondört numaralı örnekleme noktası, 13 numaralı noktada bulunan iskelenin göl merkezi yönünde, iskelenin uç tarafına yakın noktadır. Diğer örnekleme noktalarında daha çok düşük molekül ağırlıklı PAH bileşikleridir genel olarak baskın durumdayken bu noktada en ağır molekül olan IcdP neredeyse tek başına tespit edilmiştir.

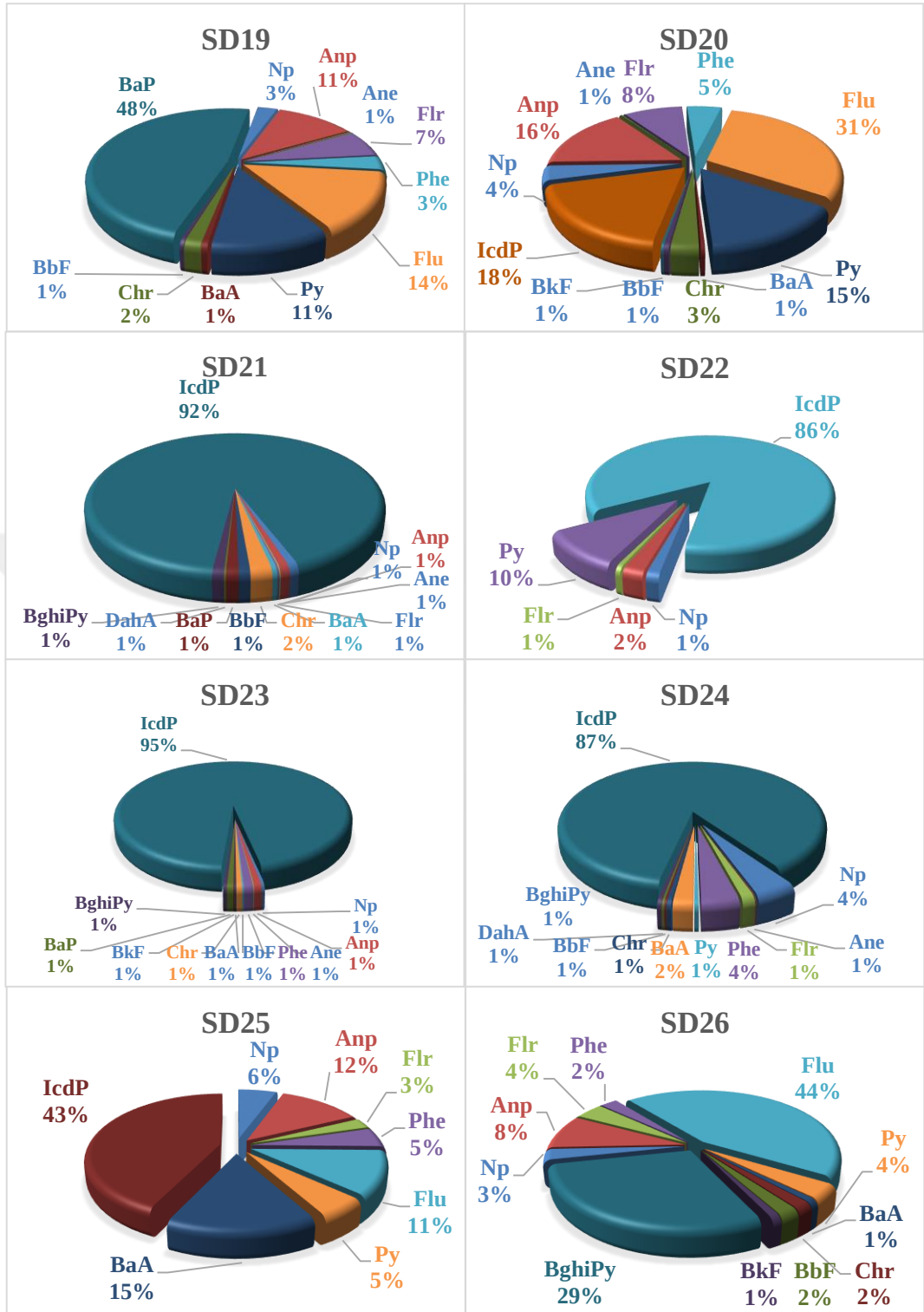
Onbeş numaralı örnekleme noktasında 13 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 509,6± 132,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Indeno[cd-1,2,3]piren %91 ile en yüksek kütleli orana sahipken, Phe %2 ve Chr %2 oranlarında bulunmuştur. Bu örnekte geriye kalan PAH bileşikleride %1 ve 1'den daha düşük oranlara sahip olarak belirlenmişlerdir.

Onaltı numaralı örnekleme noktası, kirlilik düzeyi en yüksek olan 3. örnekleme noktasıdır. Ölçümü yapılan 16 adet PAH bileşiğinden 13 tanesi toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 2739,1± 771,3 ng/g KA olarak bulunmuştur. IcdP bileşiği 16 numaralı

noktada da 14 ve 15 numarada olduğu gibi en baskın (%98) PAH bileşigi olarak yer almıştır, Diğer bileşikler (12 adet) yalnızca %1 ve 1'den daha düşük ağırlıklara sahip olmuşlardır.

Onyedili numaralı örnekleme noktasında 10 adet PAH bileşigi toplam konsantrasyon $\sum_{15}\text{PAH}$ 182,6± 22,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Kütlece baskın oranlarda çıkan PAH bileşiklerinin neredeyse tamamı düşük molekül ağırlığına sahip ve daha uçucu PAH bileşiklerinden oluşmuştur. Yüzde 34'lük ağırlıkla en yüksek orana sahip olan bileşik Flu'dur. Daha sonra; %28 ile IcdP, %17 ile Anp, %6 ile Flr ve %5 ile Np önemli katkı yapan bileşiklerdir.

Onsekiz numaralı örnekleme noktası 17 numaralı örnekleme noktasının hemen yanında olmasına rağmen ölçülen toplam PAH konsantrasyon değeri 17 numaralı örnekleme noktasının yaklaşık 10 katı kadardır ($\sum_{15}\text{PAH}$ 1044,8± 299,8 ng/g KA). Birbirlerine yakın noktaların sonuçlarının bu denli farklı çıkmasının büyük nedeni 18 numaralı örnekleme noktasının konsantrasyon değerinin %95'inin IcdP bileşiginden kaynaklanmasından dolayıdır. Bu örnekleme noktasında da 14, 15 ve 16 numaralı sediman örnekleme noktalarında olduğu gibi neredeyse tek bileşik olarak IcdP görülmüştür.



Şekil 5.106. 19-26 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)

Ondokuz numaralı örnekleme noktasında 13 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 695,8± 102,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Yüzde 48,

%14, %11, %11, %7 ve %3 kütlege oranlara sahip bileşikler sırası ile BaP, Flu, Anp, Py, Flr ve Phe olarak tespit edilmiştir.

Yirmi numaralı örnekleme noktasında 12 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 955,0 $\pm$ 98,0 ng/g KA olarak bulunmuştur. Baskın olan PAH bileşikler Flu (%31), Anp (%16), IcdP (%18), Py (%15) ve Flr (%8)'den oluşmuştur.

Yirmibir örnekleme noktasında 11 adet PAH bileşiği tespit edilmiştir. Ondört, 15, 16 ve 18 numaralı örnekleme noktaları ile benzer sonuç göstermiştir. Yirmibir numaralı örnekleme noktasında ölçülen toplam PAH konsantrasyon seviyesi $\sum_{15}\text{PAH}$ 860,3 $\pm$ 250,8 ng/g KA'dır.

Yirmiiki numaralı örnekleme noktasında ölçümü yapılan 16 adet PAH bileşiğinden sadece 5 tanesi, toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 246,8 $\pm$ 102,7 ng/g KA olarak ölçülmüştür. Tespit edilen 5 bileşikten IcdP %86 ile en yüksek katkıya sahipken, Py %10, Anp %2 ve Flu ile Np %1'er kadar katkı sağlamıştır.

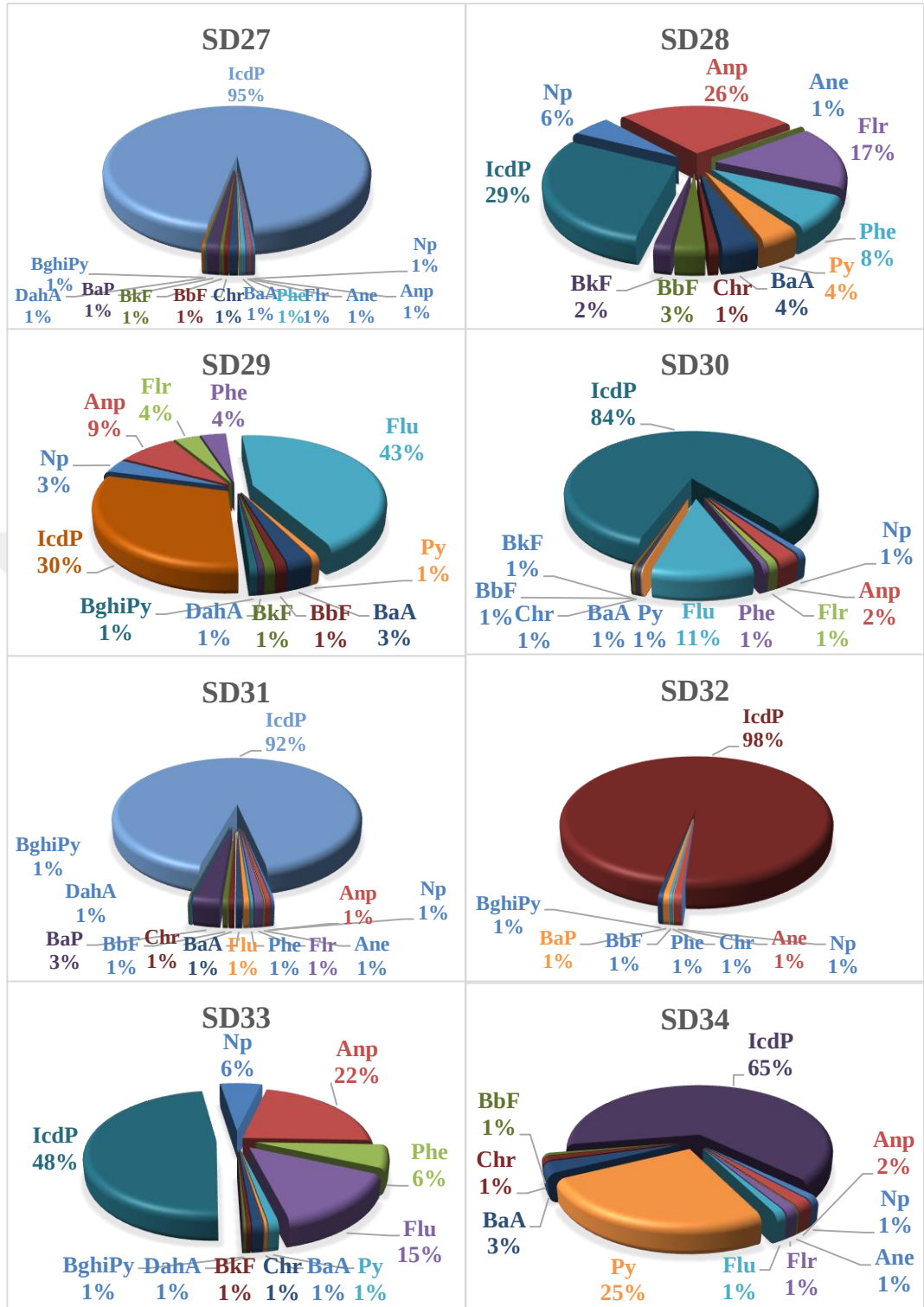
Yirmiüç numaralı örnekleme noktasında 11 adet PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 426,5 $\pm$ 128,4 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu toplam konsantrasyon seviyesinin %95'ini IcdP bileşiği oluşturmaktadır. IcdP bileşiğinin baskın olduğu örnekleme noktalarına haritada bakıldığında, neredeyse tamamının göletin kuzey kıyısı boyunca en sık yer ile derinleşmenin başladığı aralıkta bir şerit halinde uzandığı görülmektedir. IcdP bileşiği grubumuzca daha önce yapılan çalışmada (Karakaş, 2004) en kararlı bileşik olarak belirlenmişti. Buradan yola çıkılarak; en çok güneş alan bölge olan kuzey kıyılarında bozunmadan kalmış olan IcdP bileşiğinin kontrolsüz akışlarla gölete taşınmış olabileceği ihtimalini güçlendirmektedir. Hemen kıyıda alınan ilk örneklerde bu kadar baskın olmamalarının nedeni ise örnekleme noktalarının sığı bir alan olması (0,5m ve daha sık) nedeniyle, karadaolan PAH bileşiği gibi uzun sürelerce yine güneş ışığına maruz kalmasından olabilir diye düşünülmüştür.

Yirmidört numaralı örnekleme noktasında 11 tane PAH bileşiği toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 805,0 $\pm$ 228,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu

örnekleme noktası da yine kuzey bölgede bulunan şeritte yer almakta ve yine benzer sonuç göstermektedir.

Yirmibeş numaralı örnekleme noktasında ölçümü yapılan 16 adet PAH bileşiğinden sadece 8 tanesi toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $89,4 \pm 13,0$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Baskın bileşikler olarak IcdP (%43), BaA (%15), Anp (%12) ve Flu (%11) tespit edilmiştir. Anp yönünden bakıldığında 5, 8, 17, 19 ve 20 numaralı örneklerle benzer özellikler göstermiştir.

Yirmialtı numaralı örnekleme noktasında yapılan PAH analizi sonucunda tespit edilen 11 adet PAH bileşiğinin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ $253,2 \pm 38,4$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Örnekteki toplam PAH bileşiklerinin %44'ünü Flu, %29'unu BghiPy oluştururken, Anp %8, Flr %4, Py %4, Np %3 ve Phe %2 kadar kütle katkısında bulunmuştur.



Şekil 5.107. 27-34 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)

Yirmiyedi numaralı örnekleme noktasında 13 adet PAH bileşiği tespit edilmesine rağmen ölçülen toplam PAH konsantrasyon seviyesinin ($\sum_{15} \text{PAH } 1316,0 \pm 361,3 \text{ ng/g KA}$) %95'ini 1256,7 ng/g KA ile IcdP bileşiği oluşturmaktadır. Örnekleme

noktası göletin batı ucuna yakın, derin orta alanda yer almaktadır. Takip eden 28, 29 ve 30 numaralı örneklerde aynı hat üzerinde, konuk evinin karşısına denk düşmektedirler. Tespit edilen diğer bileşikler %1 ve %1'den küçük katkılar sağlamaktadır.

Yirmisekiz numaralı örnekleme noktasında 11 PAH bileşiği tespit edilmiş ve toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 265,4± 30,2 ng/g KA olarak bulunmuştur. Kütlece yüzde oranlarına bakıldığında %29 IcdP, %26 Anp, %17 Flr, %8 Phe ve %6 kadar da Np katkı yapmaktadır.

Yirmidokuz numaralı örnekleme noktasında yine 12 PAH bileşiği tespit edilebilmiş ve toplam konsantrasyon değeri, hemen yanında bulunan 28 numaralı örnekleme noktası ile neredeyse iki katı değer olan $\sum_{15}\text{PAH}$ 450,3± 66,7 ng/g KA olarak bulunmuştur. Floranten %43 ile en baskın bileşik olurken, %30 ile IcdP, %9 ile Anp, %4 ile Phe, %4 ile Flr ve %3 ile de BaA toplam kütleye katkı yapmaktadır.

Otuz numaralı örnekleme noktasında 11 PAH bileşiğine rastlanmıştır. Toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 975,1± 256,0 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu toplam konsantrasyon seviyesinin %84'ünü IcdP bileşiği oluşturmaktadır. Daha önce IcdP bileşiğinin baskın olduğu noktalar, kuzey kıyıya yakın derin alanda gözlemlenirken, göletin orta ve en derin hattında da gözlemlenmiştir. Nokta, yer olarak konuk evinin güney doğusunda yer almaktadır. Bu örnekte toplam kütleye katkıda bulunan diğer 2 bileşik Flu (%11) ve Anp (%2)'dir.

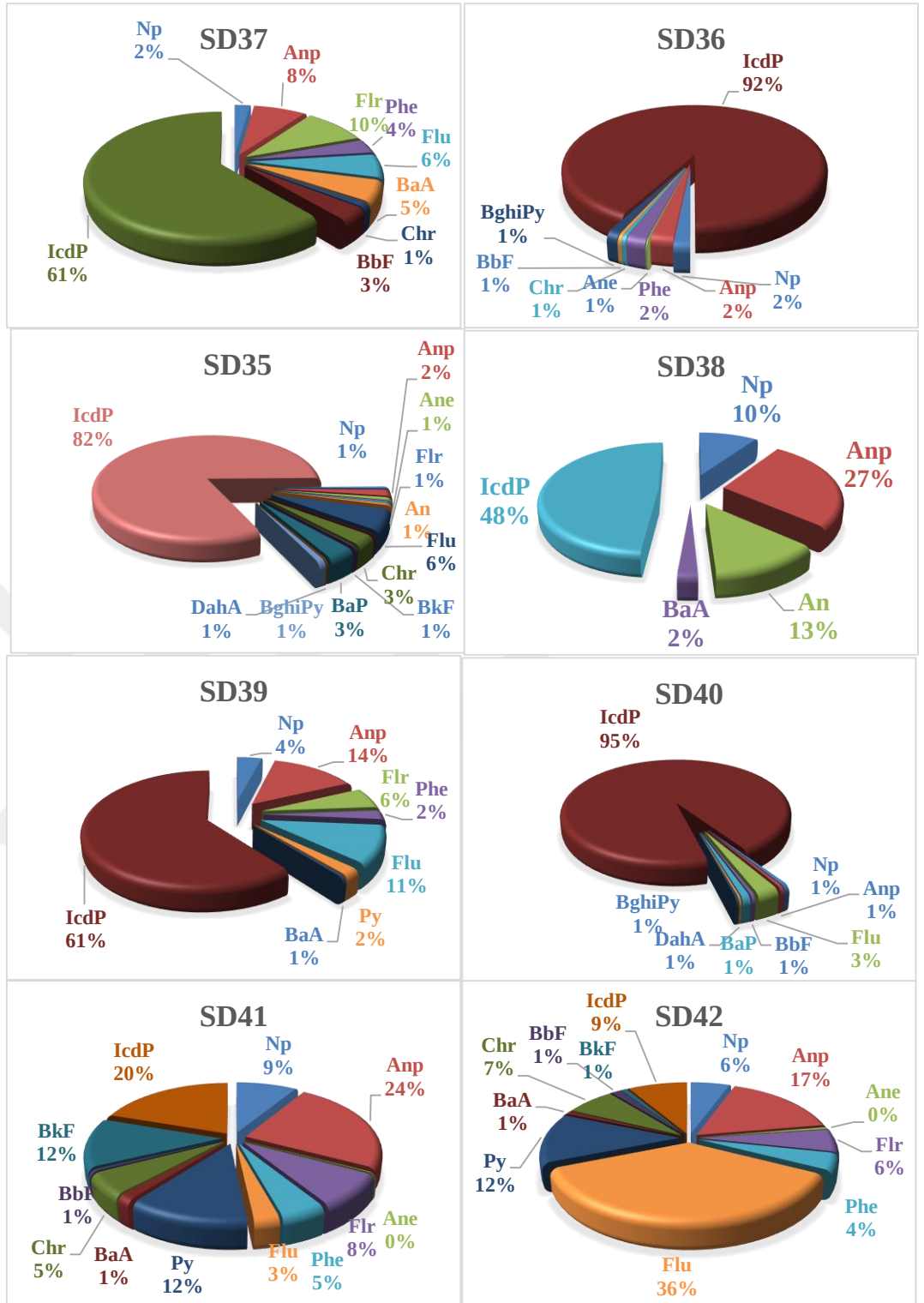
Otuzbir numaralı örnekleme noktasında 13 tane PAH bileşiği tespit edilmiştir ve tespit edilen bileşiklerin toplam konsantrasyon miktarı $\sum_{15}\text{PAH}$ 400,8± 106,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bileşikte toplam kütlenin %92'sini aynı 27, 23, 21, 16, 15, 14 numaralı örneklerde olduğu gibi IcdP bileşiği oluşturmaktadır. Tespit edilen BaA %3 oranında bulunurken, diğer bileşiklerin kütlece yüzdesi %1 ve %1'den daha düşük seviyelerdedir.

Otuziki numaralı örnekleme noktasında 8 PAH bileşiği tespit edilmiş ve toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15}\text{PAH}$ 329,6± 121,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu örnekleme noktası, PAH konsantrasyon seviyesi diğer örneklerle kıyaslandığında daha düşük seviyelerde kalmaktadır. Muhtemelen tam bu noktanın yakınında gölete deşarj

yapan bir kaynak suyunun varlığı nedeni ile seyrelme ve zayıfta olsa dipte oluşan akıntı ile kirleticilerin uzaklara taşınmış olabileceği düşünülmektedir. Bu noktada da IcdP bileşiği en yüksek kütleli katkıya sahip bileşik (%98) olarak bulunmuştur. Diğer bileşikler ise %1 ve %1'den daha düşük seviyelerde bulunmuştur.

Otuzüç numaralı örnekleme noktasında da 11 PAH bileşiğine rastlanmıştır ve toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 959,7 $\pm$ 158,3 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu toplam konsantrasyon seviyesinin 489,9 ng/g KA'nı IcdP bileşiği oluşturmuştur. Toplam PAH kütleli en yüksek katkıyı %48 ile IcdP ve %22 ile Anp bileşikleri yapmıştır. Floranten (%15), Phe (%6) ve Np (%6) katkı yapmıştır.

Otuzdört numaralı örnekleme noktasında 10 PAH bileşiği ölçülebilmis ve toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 583,9 $\pm$ 127,9 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu toplam konsantrasyon seviyesinin kütleli %65'ini IcdP ve %25'ini Py bileşikleri oluşturmuştur. Daha düşük katkılarla gözlemlenen diğer bileşikler ise BaA (%8), Anp (%5), Chr (%3) ve Np (%3)'dir.



Şekil 5.108. 35-42 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)

Otuzbeş numaralı örnekleme noktasında 14 PAH bileşiği tespit edilebilmiş ve toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ $266,5 \pm 60,02$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Toplam PAH külesine en yüksek katkıyı %82 ile IcdP bileşiği yapmıştır. Önem

sırasına göre katkı yapan diğer bileşikler ise Flu (%6), Chr (%3), BaP (%3) ve Anp (%2)'dir.

Otuzaltı numaralı örnekleme noktasında az sayıda PAH bileşiğine rastlanılmıştır. Ölçülebilen 8 PAH bileşiğinin toplam konsantrasyonu $\sum_{15} \text{PAH}$ $523,5 \pm 183,1$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu örnekleme noktasında IcdP %92, Anp %2, Phe %2 ve Np %2 kadar kütleli katkı yapmıştır. Diğer bileşiklerde %1 ve %1'den daha düşük seviyelerde bulunmuştur.

Otuzyedi numaralı örnekleme noktasında 9 PAH bileşiği ölçülebilmüş ve bu bileşiklere ait toplam konsantrasyon $\sum_{15} \text{PAH}$ $133,5 \pm 27,3$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Toplam PAH kütleli en yüksek katkı %61 ile IcdP, %10 ile Flr, %8 ile Anp ve %6 ile Flu'dan oluşmuştur. BaA, Phe ve BbF ise sırası ile %5, %4 ve %3 katkıda bulunmuşlardır.

Otuzsekiz numaralı örnekleme noktasında 5 PAH bileşiği tespit edilebilmiş ve toplam konsantrasyon $\sum_{15} \text{PAH}$ $138,1 \pm 30,6$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Toplam PAH miktarının 74,1 ng/g KA değerini IcdP bileşiği oluşturmaktadır. Bu örnekleme noktasında IcdP %48'lik katkıya sahipken, Anp %27, An %13, Np %10 ve BaA %2'lik bir katkı yapmıştır.

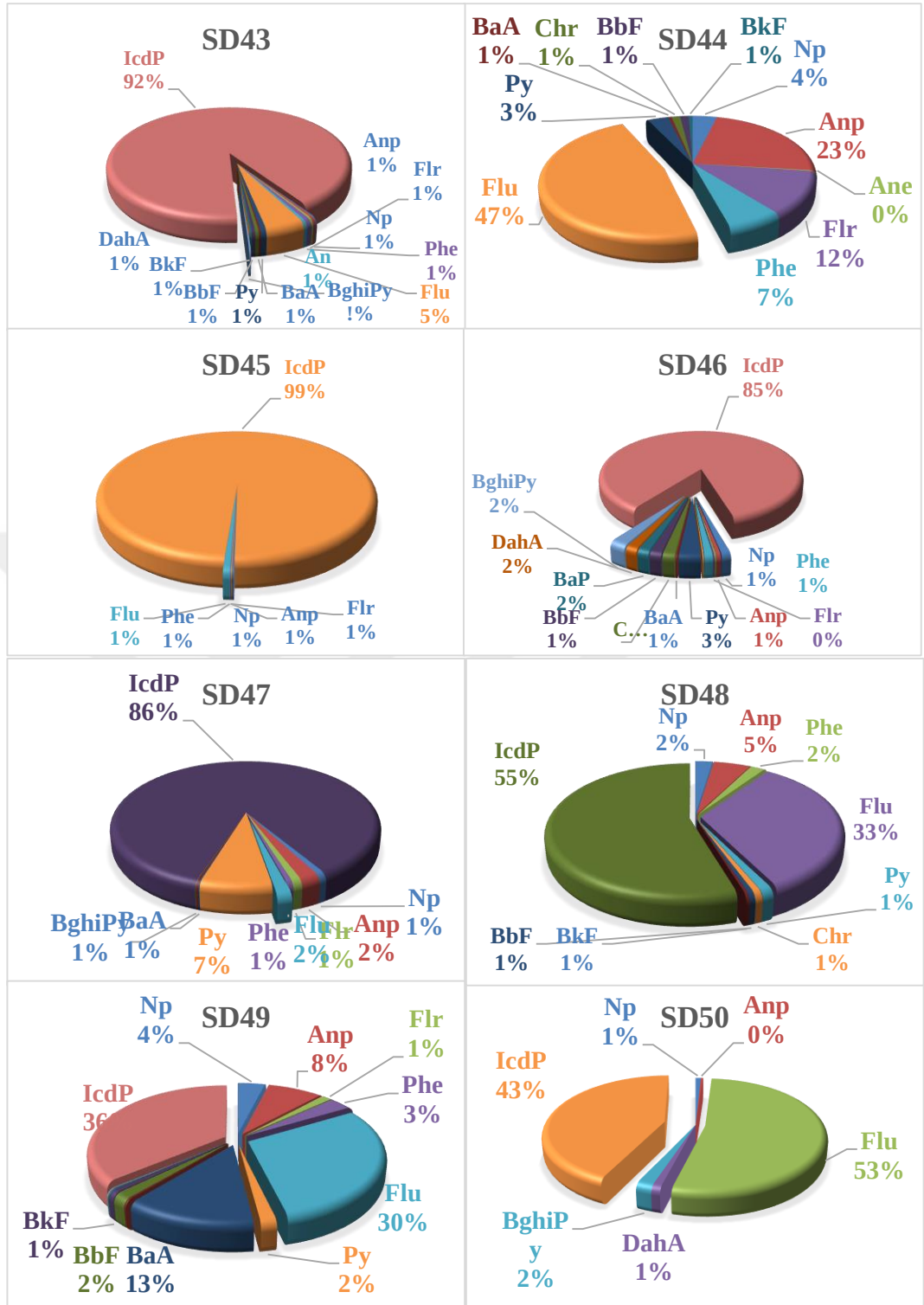
Otuzdokuz numaralı örnekleme noktasında da yalnızca 8 PAH bileşiği ölçülebilmüş ve toplam PAH konsantrasyonu $\sum_{15} \text{PAH}$ $220,5 \pm 48,8$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Diğer birçok örnekte olduğu gibi IcdP bileşiği %61'lik oranla en yüksek katkıyı yapan PAH bileşiği olmuştur. Asenaftilen %14 ile en yüksek ikinci kütleli katkıya sahipken, Flu %11, Flr %6, Np %4, Phe %2, Py %2 ve BaA %1'lik bir kütleli katkı sağlamıştır.

Kırk numaralı örnekleme noktasında yalnızca 8 PAH bileşiğine rastlanmış ve bu bileşiklerin toplam konsantrasyonu $\sum_{15} \text{PAH}$ $341,7 \pm 121,9$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu noktada en yüksek kütleli katkı yapan bileşik IcdP (%95) olarak bulunmuştur. Floranten katkısı %3 olurken tespit edilen diğer bileşiklerin oranları %1 ve %1'den daha düşük olarak bulunmuştur.

Kırkbir numaralı örnekleme noktasında yapılan PAH analizi sonucunda 12 PAH bileşiği tespit edilmiştir ve tespit edilen bu bileşiklerin toplam konsantrasyonları

$\sum_{15}\text{PAH}$ 987,0 $\pm$ 86,3 ng/g KA olarak bulunmuştur. Ellidört adet örnekleme noktası içerisinde BkF'nin ölçülen en yüksek konsantrasyon değeri (133,3 ng/g KA) bu örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Sekiz numaralı örnekte de olduğu gibi en yüksek kütleli katkı yapan bileşik Anp (%24) olmuştur. Indeno[cd-1,2,3]piren, BkF, Py, Np, Flr, Phe, Chr ve Flu sırası ile %20, %12, %12, %9, %8, %5, %5 ve %3 kadar katkıda bulunmuşlardır.

Kırkiki numaralı örnekleme noktasında 12 PAH bileşiği tespit edilirken, toplam PAH konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 1396,1 $\pm$ 156,6 ng/g KA olarak bulunmuştur. Önemli kütleli katkı yapan 6 bileşik sırası ile Flu (%36), Anp (%17), Py (%12), IcdP (%9), Chr (%7) ve Np ile Flr (%6) olmuştur.



Şekil 5.109. 43-50 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)

Kırkücü numaralı örnekleme noktasında 13 PAH bileşiğine rastlanmıştır ancak IcdP bileşiği neredeyse tek başına tüm kütleyi (%92) oluşturmuştur. Çok düşük konsantrasyonlarda bulunan diğer bileşiklerle beraber toplam konsantrasyon $\sum_{15} \text{PAH}$

2057,5± 519,8 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu toplam konsantrasyon seviyesinin 1886,7 ng/g KA'ını IcdP bileşiği oluşturmaktadır.

Kırkdört numaralı örnekleme noktasında yapılan PAH analizi sonucunda tespit edilen 12 PAH bileşiğinin toplam konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 2646,2± 331,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Ellidört adet örnekleme noktası içerisinde Flr'nin ölçülen en yüksek konsantrasyonuna (276,9 ng/g KA) bu örnekte rastlanmıştır. Bu örnekleme noktası PAH konsantrasyon seviyesinin en yüksek olarak bulunduğu 3. örnekleme noktasıdır. Toplam konsantrasyona en çok katkı yapan bileşikler; Flu %47, Anp %23, Flr %12 ve Phe %7'dir.

Kırkbeş numaralı örnekleme noktasında sadece 6 PAH bileşiği tespit edilebilmiştir ancak IcdP dışındaki diğer 5 bileşiğin toplam konsantrasyona katkısı yok denecek kadar az bulunmuş, IcdP neredeyse %100 katkı yapan tek bileşik olmuştur. Bu altı bileşiğin toplam konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 982,4± 434,5 ng/g KA olarak bulunmuştur ve bu miktarın 973,7 ng/g KA kadarını IcdP bileşiği oluşturmaktadır.

Kırkaltı numaralı örnekleme noktasında da toplam konsantrasyona %85 gibi yüksek katkı yapan IcdP dışında düşük konsantrasyonlarda da olsa 13 PAH bileşiği daha tespit edilebilmiş ve toplam PAH konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 355,1± 84,0 ng/g KA olarak bulunmuştur.

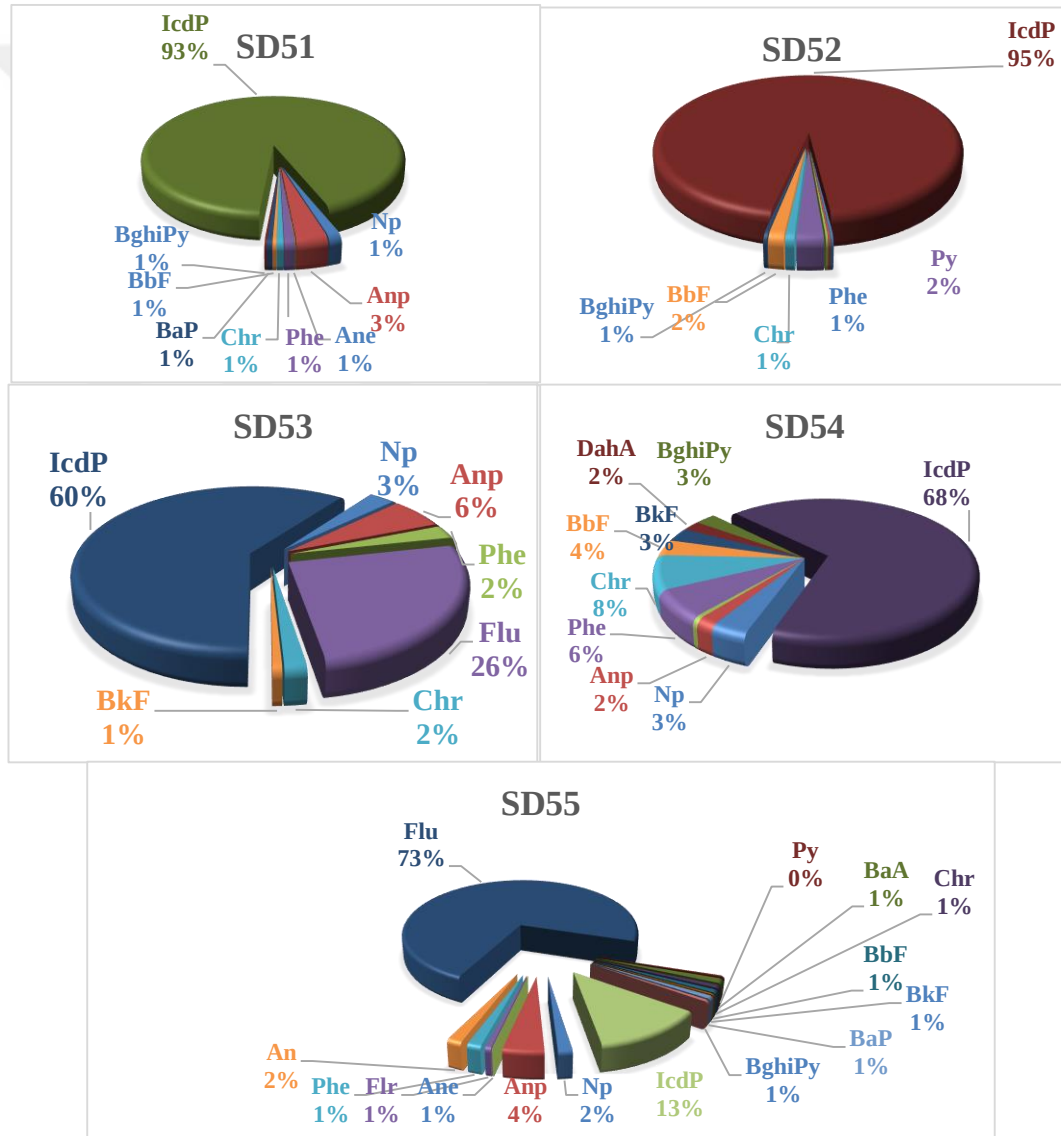
Kırkyedi numaralı örnekleme noktasında yapılan PAH analizi sonucunda tespit edilen 10 PAH bileşiğinin toplam konsantrasyonu $\sum_{15}\text{PAH}$ 827,5± 236,0 ng/g KA olarak bulunmuştur. Toplam PAH kütlesine IcdP %86, Py %7, Flu ve Anp %2'ser katkı sağlarken diğer bileşiklerin katkıları %1 ve %1'den daha düşük olarak bulunmuştur.

Kırksekiz numaralı örnekleme noktasında 9 tane PAH bileşiği tespit edilebilmiş ve toplam konsantrasyon $\sum_{15}\text{PAH}$ 273,0± 57,2 ng/g KA olarak bulunmuştur. Indeno[cd-1,2,3]piren %55 ile en yüksek katkıya sahip olmuş, Flu, Anp, Phe ve Np' de sırası ile %33, %5, %2 ve %2 katkıya sahip olmuşlardır.

Kırkdokuz numaralı örnekleme noktasında 14 adet PAH bileşiğine rastlanmıştır. Toplam konsantrasyon $\sum_{15}\text{PAH}$ 1061,8± 133,0 ng/g KA olarak bulunmuştur. Ellidört adet örnekleme noktası içerisinde BaA'in ölçülen en yüksek

konsantrasyon değeri (144,0 ng/g KA) bu noktada tespit edilmiştir. Indeno[cd-1,2,3]piren%36 ile en yüksek katkıya sahip olurken, Flu %30 ile ikinci en baskın bileşik olarak tespit edilmiştir. Benzo(a)antrasen %13 ve Anp bileşiği de %8 katkı sağlamıştır.

Elli numaralı örnekleme noktasında 6 tane PAH bileşiğine rastlanmış ve toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 319,8 $\pm$ 83,6 ng/g KA olarak bulunmuştur. En baskın bileşik %53'lük kütsel katkı ile Flu bileşiğinden kaynaklanmıştır. IcdP, BghiPy, DahA ve Np bileşikleri ise sırası ile %43, %2, %1 ve %1'lik katkıda bulunmuşlardır.



Şekil 5.110. 51-55 numaralı sediman örneklerine ait yüzde PAH dağılımları (ng/g KA)

Ellibir numaralı örnekleme noktasında IcdP bileşiği baskın olmak üzere toplam 9 PAH bileşiği tespit edilmiştir. Toplam PAH konsantrasyonu $\sum_{15} \text{PAH}$ 880,9 $\pm$ 289,1 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu toplam konsantrasyon seviyesinin %93'ünü IcdP, %3'ünü Anp bileşikler oluşturmaktadır.

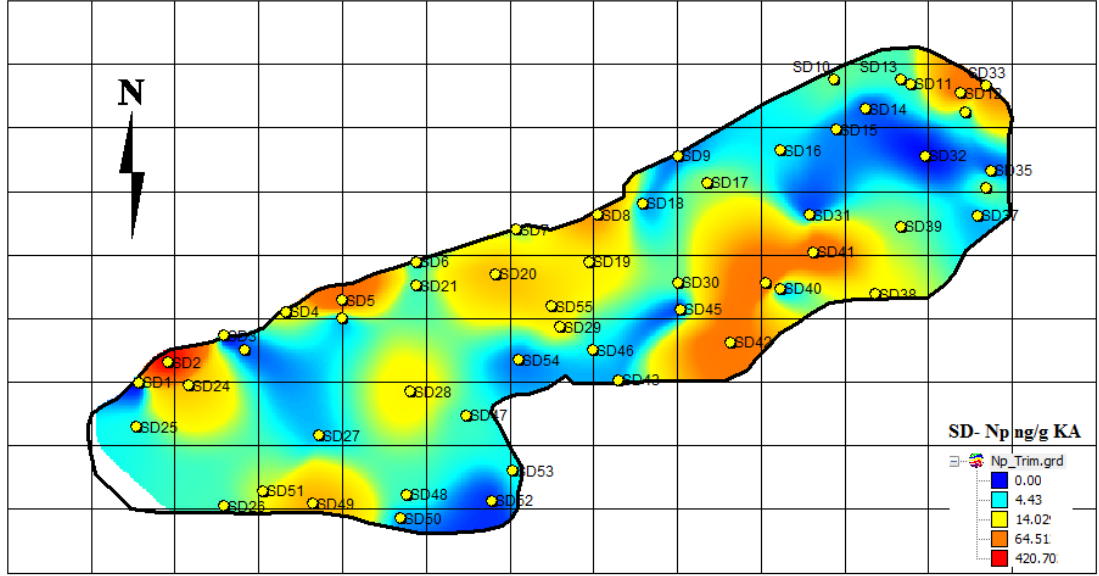
Elliki numaralı örnekleme noktasında 8 PAH bileşiğine rastlanmıştır. Tespit edilen bileşiklerin toplam konsantrasyon değeri $\sum_{15} \text{PAH}$ 381,6 $\pm$ 135,6 ng/g KA olarak bulunmuştur. Birçok sediman örneğinde olduğu gibi IcdP bileşiği bu örnekte de en baskın PAH bileşiği olarak bulunmuştur (%93).

Ellüç numaralı örnekleme noktasında yalnızca 7 PAH bileşiği tespit edilebilmiş, kütlece toplam PAH konsantrasyonuna %60'lık katkı ile IcdP, %26 ile Flu ve %6 ile de Anp en baskın üç bileşik olmuşlardır. Toplam konsantrasyon ise $\sum_{15} \text{PAH}$ 160,4 $\pm$ 38,8 ng/g KA olarak hesaplanmıştır.

Ellidört numaralı örnekleme noktasında 10 PAH bileşiği ölçülebilmüş, IcdP tek başına toplam konsantrasyonun kütlece %68 kadarına sahip olmuştur. Phe ve Chr ise sırasıyla %6 ve %8'lik katkı yapmışlardır. Toplam PAH konsantrasyonu $\sum_{15} \text{PAH}$ 60,5 $\pm$ 13,5 ng/g KA olarak bulunmuştur. Ellidört numaralı bu örnekleme noktası, sediman örneklerinde ölçülebilen en düşük PAH konsantrasyon seviyesine sahip örnek olarak tespit edilmiştir.

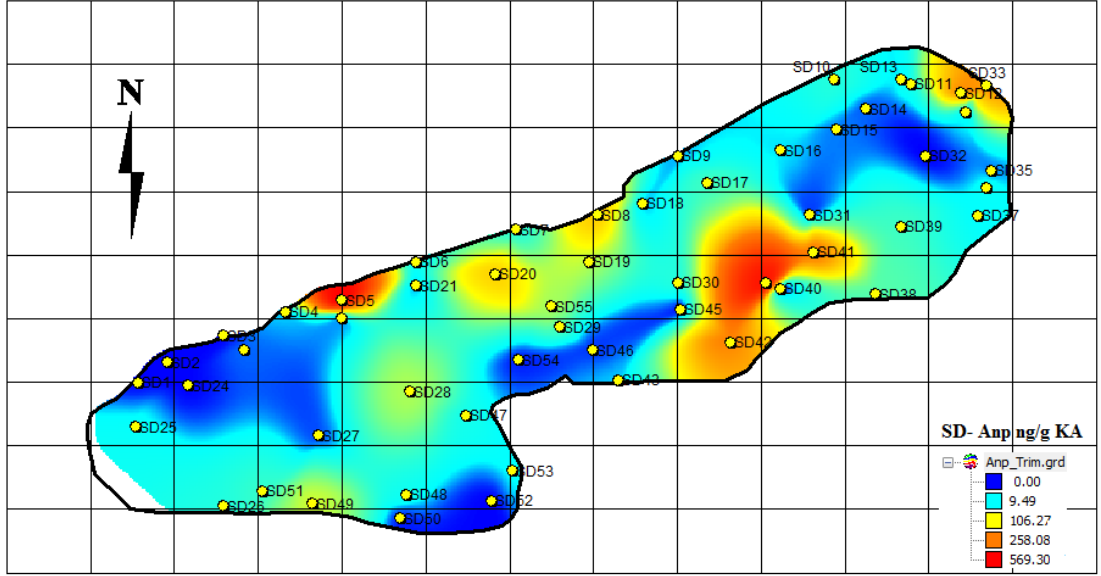
Ellibeş numaralı örnekleme noktasında en baskın bileşik olarak Flu tespit edilmiştir. Onbeş PAH bileşiğine ait toplam PAH konsantrasyonu $\sum_{15} \text{PAH}$ 1579,0 $\pm$ 307,0 ng/g KA olarak bulunmuştur. Bu toplam konsantrasyon seviyesinin %73'ünü Flu bileşiği oluştururken, IcdP ve Anp sırası ile %13 ve %4 katkı yapmıştır.

Sediman örneklerine ait noktasal PAH dağılımları aşağıda kirlilik dağılım haritaları ile görselleştirilmiştir.



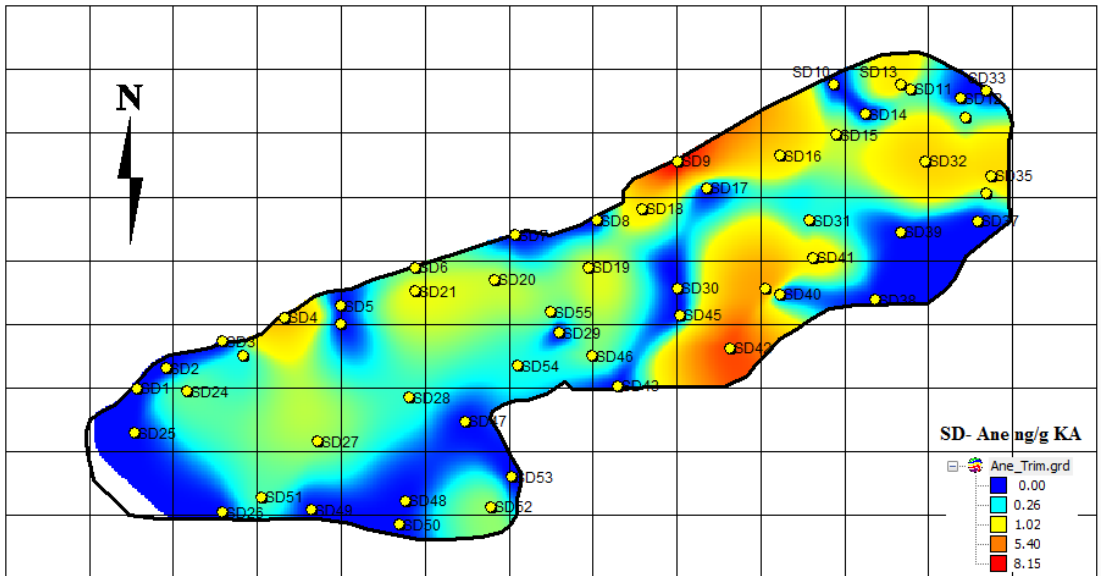
Şekil 5.111. Sediman örneklerinde tespit edilen Np bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Sediman örneklerinde ölçülen naftalin bileşiğinin tespit edilen en yüksek konsantrasyonu 421,1 ng/g KA olarak bulunmuştur. En yüksek değer 2 numaralı örnekleme noktasındadır. Naftalinin kirlilik dağılım haritası incelendiğinde genelde kıyı noktalarında ve gölün bazı orta noktalarında daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edildiği görülmektedir. Naftalin, yüksek uçuculuğu nedeniyle genelde diğer PAH bileşiklerine göre çevrede çok daha fazla gözlemlenebilmektedir. Uçuculuk özelliğine bağlı olarak ta, dağılım grafiğinde düzensiz ve rastgele bir dağılım göstermiştir. Ağır moleküllü PAH bileşiklerine göre daha kararsız bir bileşik olduğundan sediman ortamında depolanması da zorlaşmaktadır.



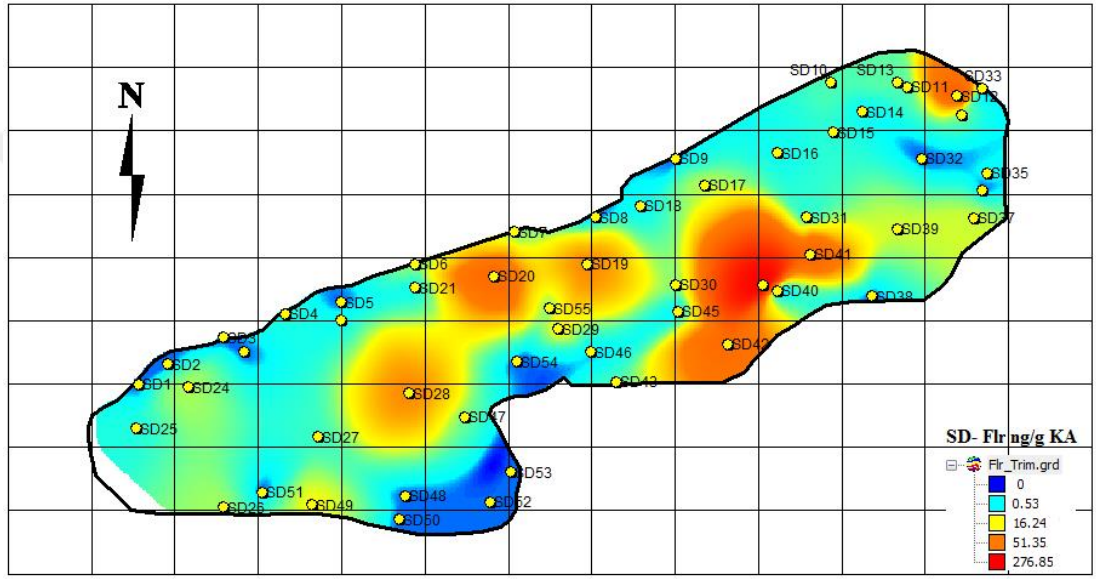
Şekil 5.112. Sediman örneklerinde tespit edilen Anp bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Asenaftilen bileşiği 54 örneklem noktasının 49 tanesinde tespit edilmiştir. Tespit edilen konsantrasyon değerleri 0,8 ile 569,3 ng/g KA arasında değişmiştir. En yüksek konsantrasyon 5 numaralı örneklem noktasında çıkmıştır. Genel olarak kıyı ve kıyı şeride yakın noktalarda tespit edilmiştir. Naftalin gibi uçucu PAH bileşiği olduğundan, gölete lokal hava yolu ile taşınarak geldiği, geniş alanlara yayıldığı tahmin edilmektedir.



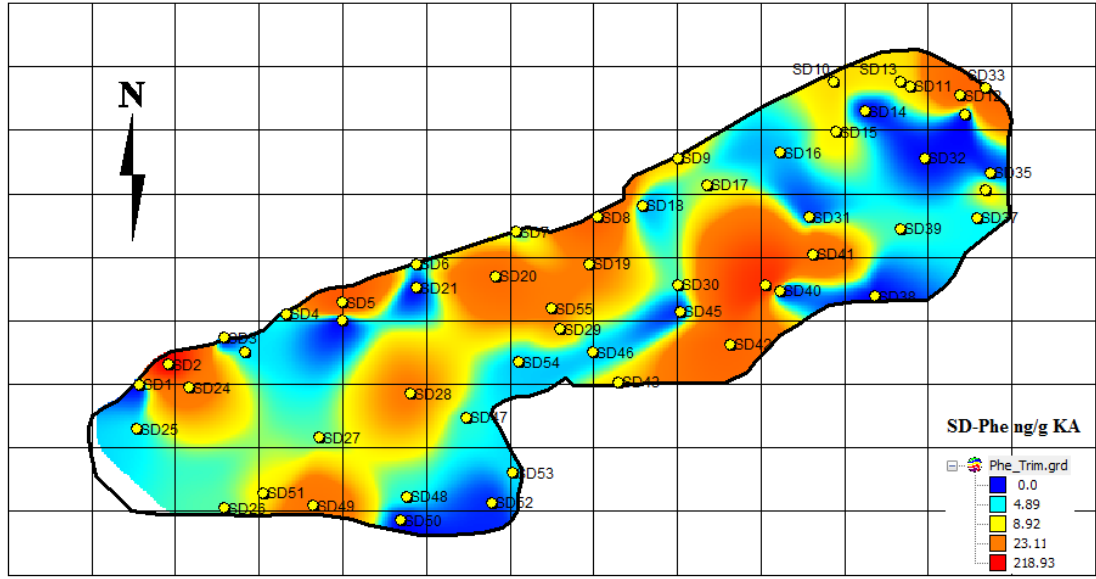
Şekil 5.113. Sediman örneklerinde tespit edilen Ane bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Asenaften bileşiği sediman örneklerinde tespit edilen konsantrasyon değerleri 0,3 ile 8,2 ng/g KA arasında bulunmuştur. Ellidört örnekleme noktasının 28 tanesinde tespit edilmiştir. En yüksek konsantrasyon değerine sahip noktalar 9 ve 42 numaralı noktalardır. Bu iki nokta Şekil 5.113'te görüldüğü üzere gölün karşılıklı olan iki kıyı noktasında bulunmaktadır. Yine Ane bileşiği de Np ve Anp gibi çok uçucu ve kararsız bir bileşik olduğundan daha düşük konsantrasyonlarda ancak geniş alanlarda gözlemlenmiştir. Gölete taşınımının yine çoğunlukla lokal atmosferik (mangal dumanları ile) taşınımlarla olduğu düşünülmektedir.



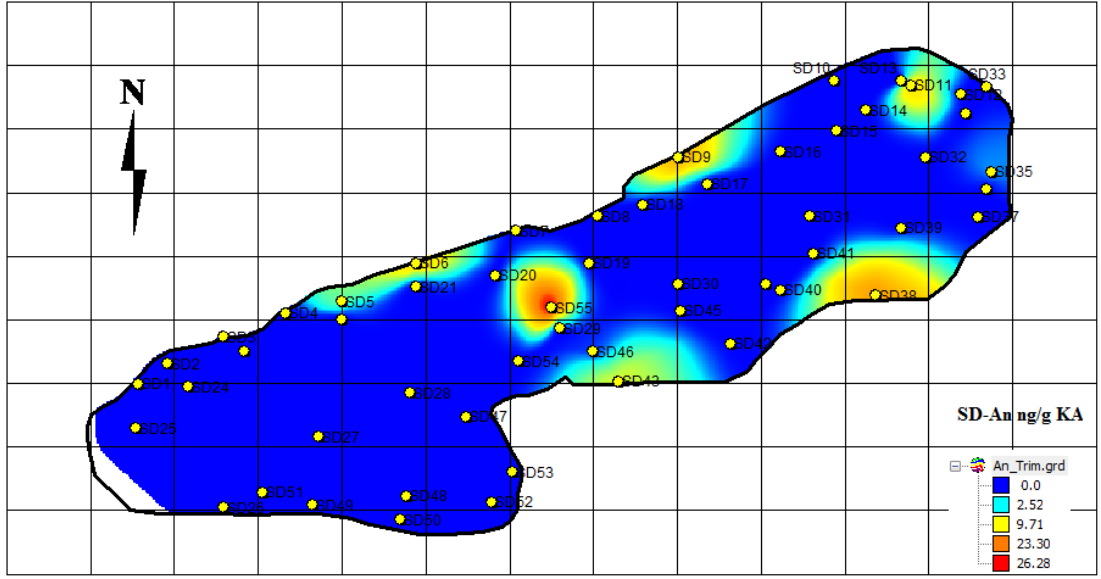
Şekil 5.114. Sediman örneklerinde tespit edilen Flr bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Floren bileşiğine ait sedimanlarda tespit edilen konsantrasyon değerleri 0,5 ile 276,9 arasında değişiklik göstermiştir. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon 44 numaralı örnekleme noktasında bulunmuştur. Kırk dördüncü örnekleme noktası gölün güney kıyı tarafından içe doğru olan bölgede bulunmaktadır. Genellikle kıyı noktalarda değil, kıyı kesimlerin birer iç noktasına doğru olan örnekleme noktalarında tespit edilmiştir. Ellidört örnekleme noktasının 37 tanesinde Flr bileşiği gözlenmiştir. Np, Ane ve Anp bileşikleriyle karşılaştırıldığında daha az bir alanda (gölün merkezi alanları) dağılım gösterdiği belirlenmiştir.



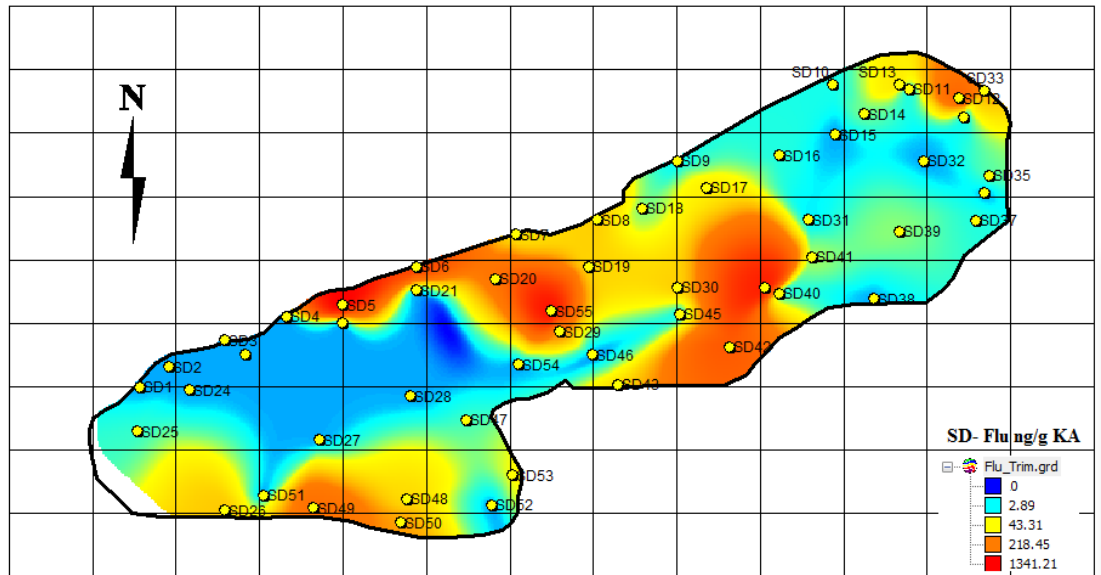
Şekil 5.115. Sediman örneklerinde tespit edilen Phe bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Phe, bileşiğine ait tespit edilen konsantrasyon değerleri 0,2 ile 219,2 ng/g KA arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon değerine sahip üç örnekleme noktaları 1 (219,2 ng/g KA), 44 (145,2 ng/g KA) ve 5 (80,1 ng/g KA) numaralı örnekleme noktalarıdır. Kirlilik dağılım haritası incelendiğinde genelde kıyı kesimlerde gözlenmekle beraber gölün orta noktalarında da tespit edilmiştir. Ellidört adet örnekleme noktasının 46 tanesinde Phe ölçülmüştür. Genellikle Antrasenle (An) birlikte bulunan bu bileşik, An'e göre daha kararlı yapıya sahiptir ve bu yüzden de beraber bulunmalarına rağmen altta verilen dağılım haritasında An bileşiği daha farklı dağılım göstermiştir.



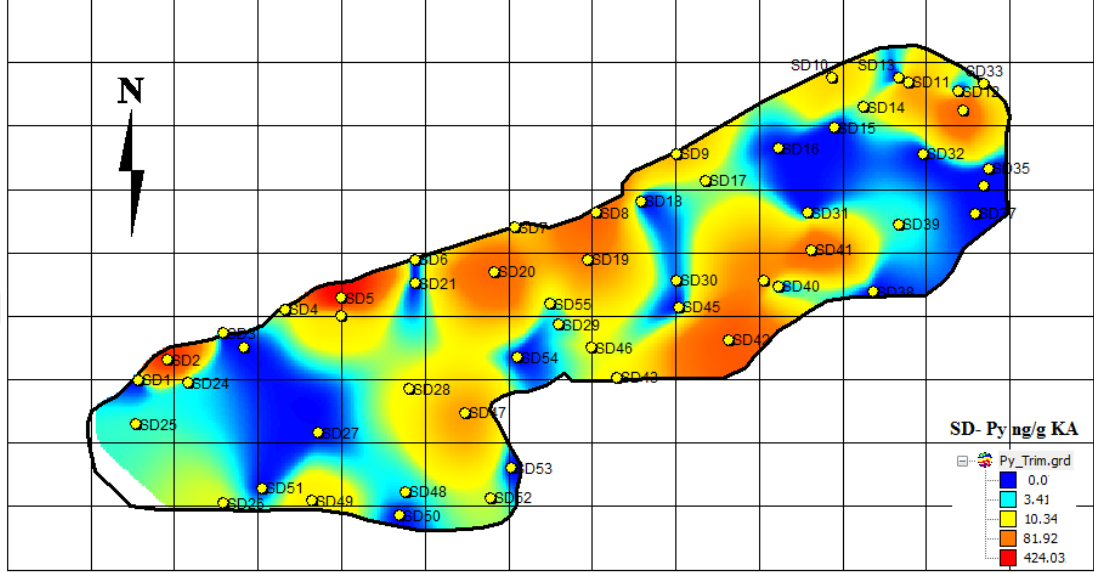
Şekil 5.116. Sediman örneklerinde tespit edilen An bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Ellidört örnekleme noktasının sadece 9 tanesinde tespit edilebilmiştir. Tespit edilen konsantrasyon değerleri aralığı 0,6 ile 26,3 ng/g KA arasındadır. En yüksek konsantrasyon değerine sahip örnekleme noktası 55 numaralı örnekleme noktasıdır. Yukarıda bahsedildiği üzere kararsız bir bileşik olduğundan gölete taşınıncaya kadar konsantrasyonunda ciddi azalmaların olduğu anlaşılabilmektedir. Gölün en derin yerlerinde daha sık gözlemlenmiştir.



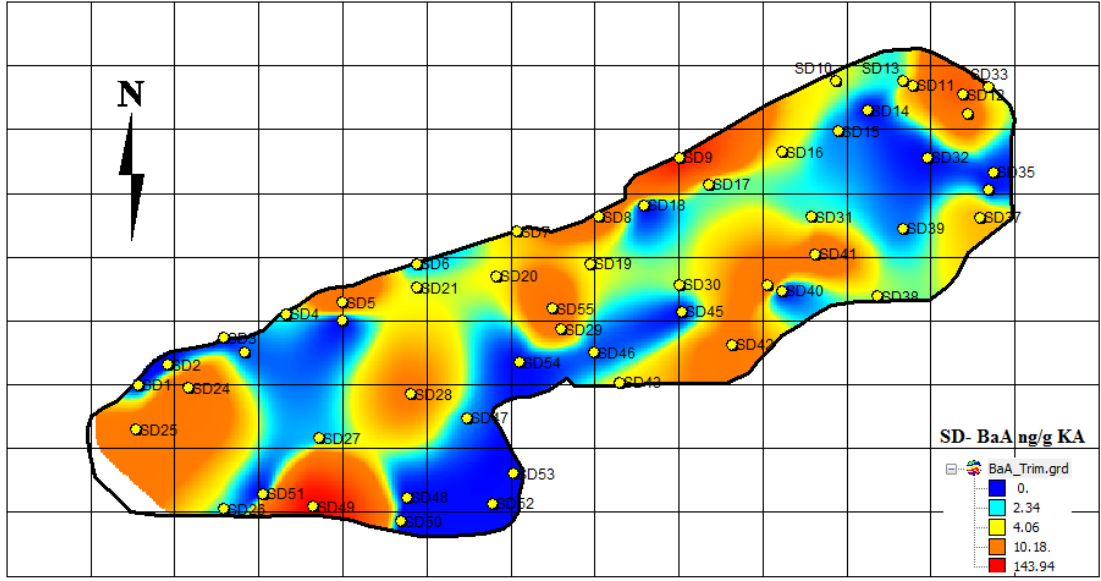
Şekil 5.117. Sediman örneklerinde tespit edilen Flu bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Floranten'e ait konsantrasyon dağılım haritası incelendiği zaman gölün kuzey kıyı kesiminde ve merkez orta noktasında yüksek kirlilikler olduğu gözlenmektedir. Otuzyedü örnekleme noktasında 2,4 ile 1341,3 ng/g KA konsantrasyon değerleri arasında tespit edilmiştir. En kirli çıkan noktalar 5 (1341,3 ng/g KA), 55 (1163,9 ng/g KA) ve 44 (1065,1 ng/g KA) numaralı örnekleme noktalarıdır.



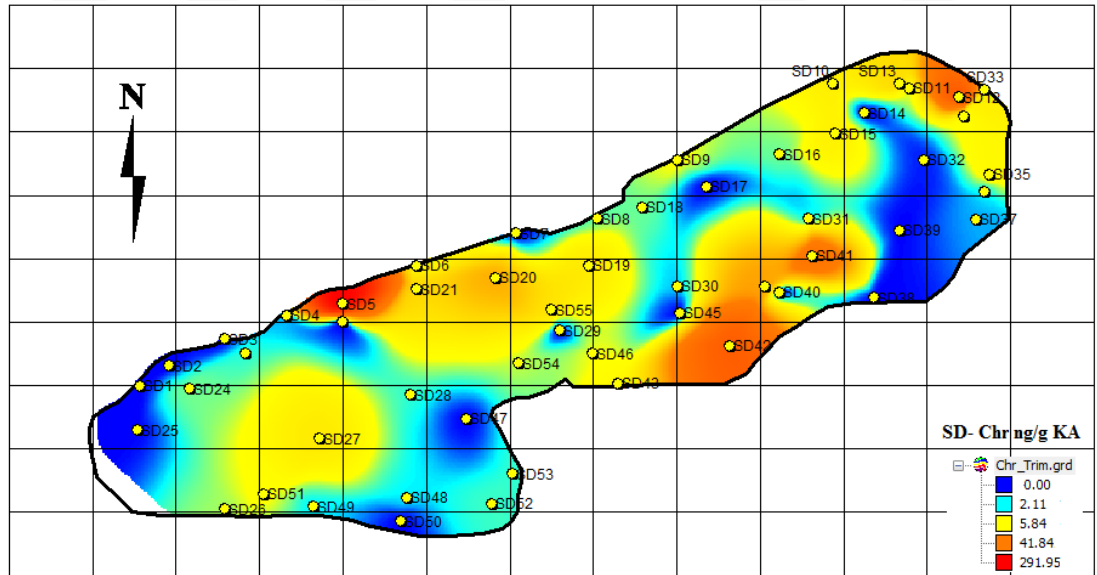
Şekil 5.118. Sediman örneklerinde tespit edilen Py bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Şekil.118'de dağılımı verilen piren 54 örnekleme noktasından 32 tanesinde tespit edilebilmiştir. Tespit edilen konsantrasyon değerleri, 1,7 ile 424,1 ng/g KA arasında olmuştur. En yüksek konsantrasyon değerine sahip üç örnekleme noktası 5 (424,1 ng/g KA), 2 (310,5 ng/g KA) ve 42 (184,0 ng/g KA) numaralı örnekleme noktalarıdır. Gölün kuzey kesiminde ve daha çok kıyılarında dağılım gösterirken, önemli konsantrasyon seviyesi ile de güney doğu kıyısında gözlemlenmiştir.



Şekil 5.119. Sediman örneklerinde tespit edilen BaA bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

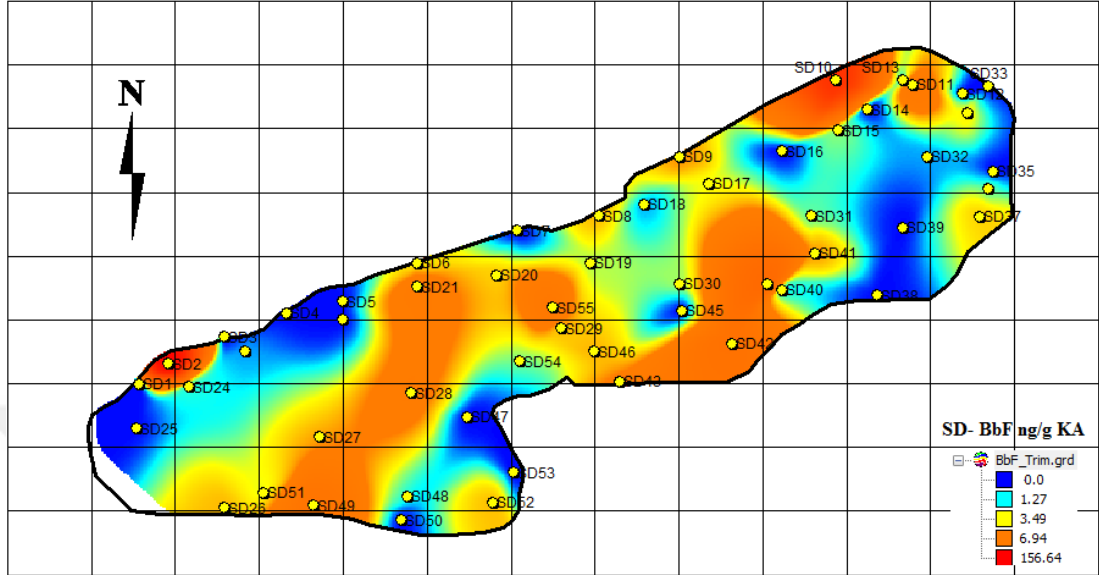
Benzo(a)antrasen bileşiğinin ölçülen en yüksek konsantrasyonu 49 numaralı örnekleme noktasında 144,0 ng/g KA olarak bulunmuştur. Örneklerin 39 tanesinde tespit edilebilmiştir. Benzo(a)antrasen gölün hemen her bölgesinde dağılıma sahip olmuş bir bileşik olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.120. Sediman örneklerinde tespit edilen Chr bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

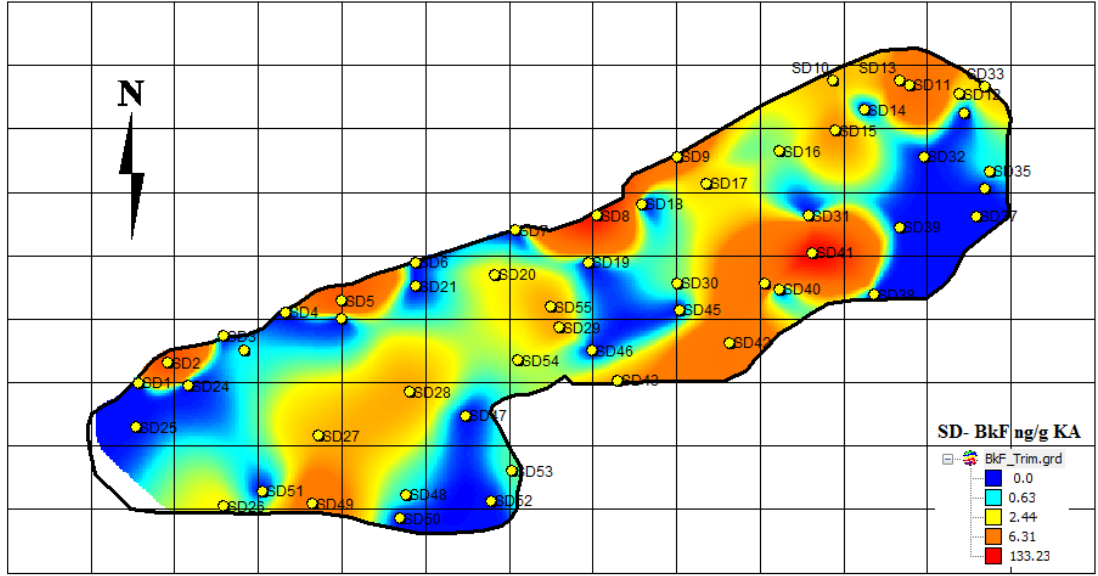
Dağılım haritası Şekil.120'te verilen Krizen'in tespit edilen konsantrasyon değerleri 0,3 ile 292,0 ng/g KA arasında değişim göstermiştir. En yüksek konsantrasyon değerine sahip örnekleme noktası 5 numaralı noktadır. Beş numaralı

örnekleme noktası dışında genelde düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiş ve dağılımı da, özellik olarak kendisine en çok benzeyen, BaA'ne göre daha az alan kaplamıştır.



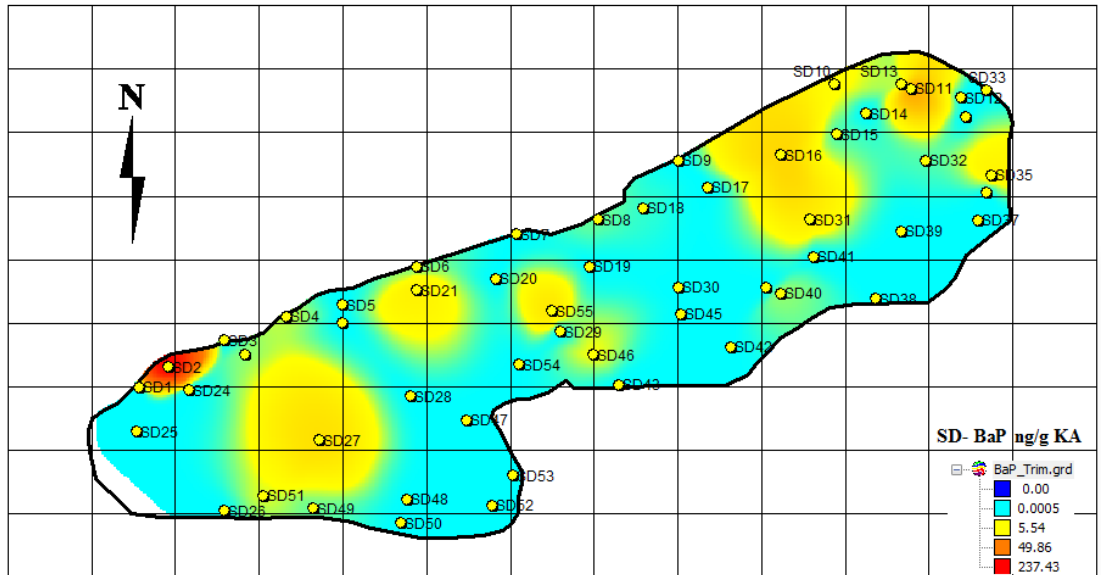
Şekil 5.121. Sediman örneklerinde tespit edilen BbF bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

BbF, göl dip çamurunda 0,8 ile 156,8 ng/g KA konsantrasyon değerleri arasında bulunmuştur. Tespit edilen en yüksek konsantrasyon 2 numaralı örnekleme noktasına aittir. Ellidört örnekleme noktasının 37 tanesinde BbF bulunmuştur. Dağılım incelendiğinde, 10 numaralı noktada da yüksek konsantrasyonda tespit edilmiş olduğu ve göletin hemen her alanında düzgün bir dağılım göstermiştir.



Şekil 5.122. Sediman örneklerinde tespit edilen BkF bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

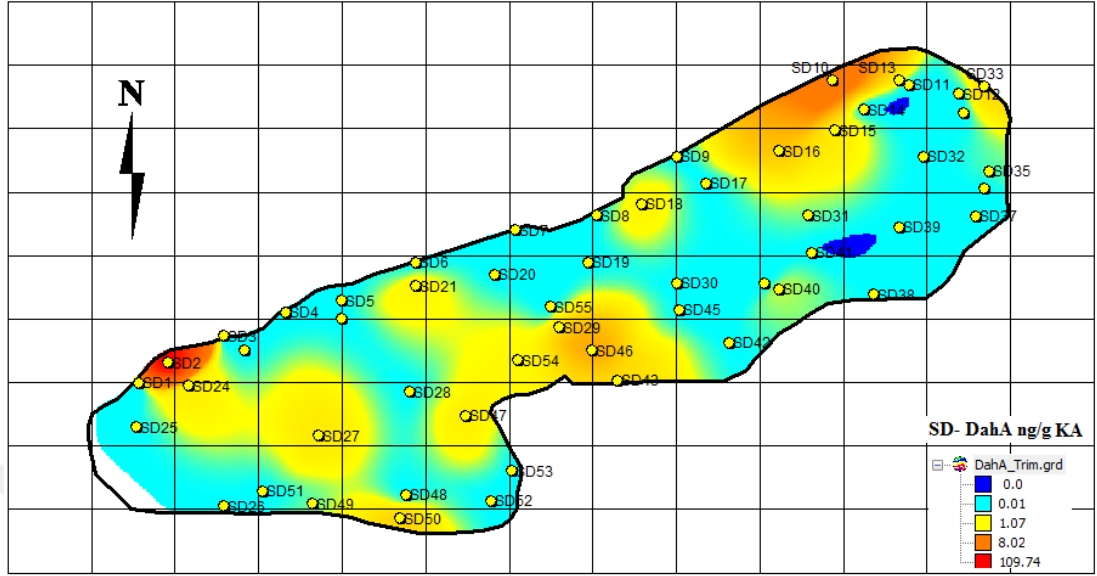
Benzo(k)loranten bileşiği sediman örneklerinde 29 kez olmak üzere 0,7 ile 133,3 ng/g KA değerleri arasında tespit edilmiştir. En yüksek konsantrasyon değerine sahip örnekleme noktası ise 41 numaralı noktadır. Benze(b)loranten'e göre çok daha az noktada ve alanda dağılım göstermiştir.



Şekil 5.123. Sediman örneklerinde tespit edilen BaP bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

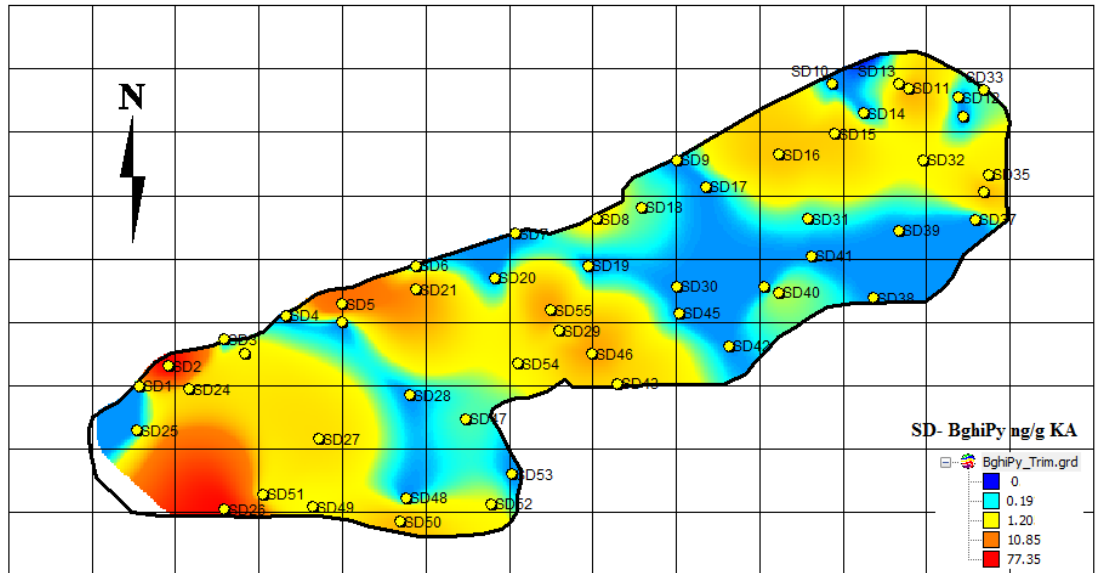
Benzo(a)piren, toplamda 21 adet örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Tespit edilen konsantrasyonlar 1,1 ile 237,7 ng/g KA arasında değişmiştir. En yüksek konsantrasyon değerine sahip örnekleme noktası 2 numaralı nokta olarak tespit

edilmiştir. Benzo(a)piren, dağılım haritasında, gölün güney kesimlerinden ziyade kuzey kıyı bölgelerinde ve gölün orta noktalarında dağılım göstermiştir.



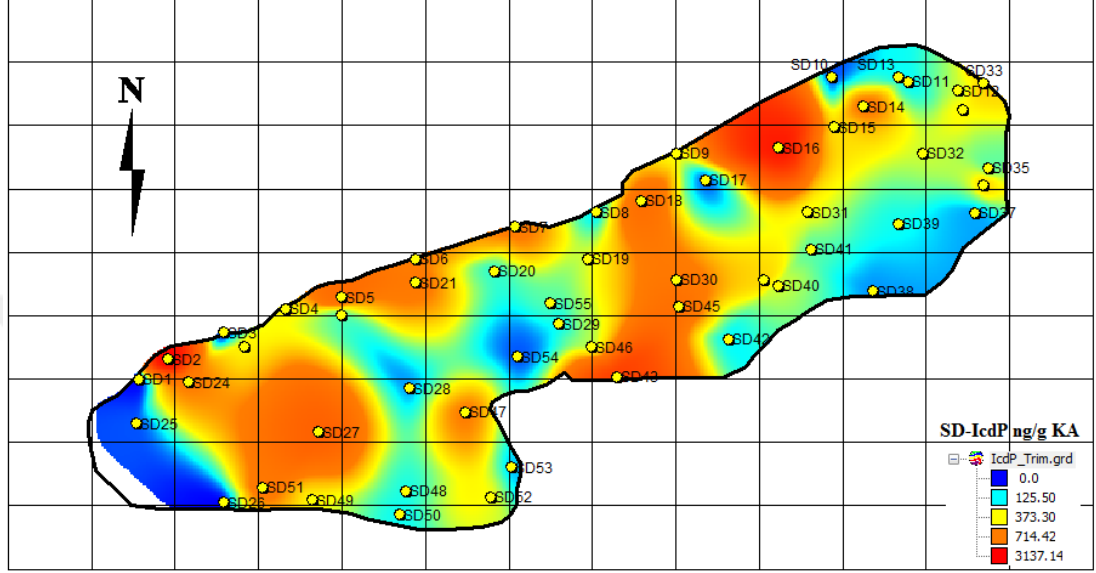
Şekil 5.124. Sediman örneklerinde tespit edilen DahA bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Ellidört örnek içerisinde, DahA, 20 kez gözlemlenebilmiştir. Ölçülen DahA değerleri 0,3 ile 109,9 ng/g KA aralığında çıkmıştır. En kirli nokta 2 (109,9 ng/g KA) numaralı örnekleme noktasıdır.



Şekil 5.125. Sediman örneklerinde tespit edilen BghiPy bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Benzo(g,h,i)perilen bileşiği 0,3 ile 77,4 ng/g KA konsantrasyon değerleri arasında tespit edilmiştir. En kirli nokta 2 numaralı örnekleme noktası olup toplamda 54 örnekleme noktasından 29 tanesinde tespit edilebilmiştir. Dağılım haritasında gölün kuzey ve kuzey batı bölgesinde dağılım gösterdiği, diğer alanlarda daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.126. Sediman örneklerinde tespit edilen IcdP bileşiğine ait konsantrasyon dağılım haritası

Indeno[cd-1,2,3]piren, 38,7 ile 3140,3 ng/g KA konsantrasyon değerleri arasında toplamda 54 noktadan 52 tanesinde gözlemlenmiştir. En yüksek konsantrasyon değeri gösteren nokta 2 numaralı örnekleme noktasıdır ve görüldüğü örneklerin bir çoğunda da en baskın PAH bileşiği olarak ölçülmüştür.

Sediman ortamında PAH bileşikleri, yüzey topraklarındaki benzer mekanizmalarla depolanmaktadırlar. Gölçük Tabiat Parkı açısından bakıldığında, atmosferik taşınım (lokal mangal dumanı ve yerden kalkan PAH'la kirletilmiş toprak partikülleri) ve gölet çevresindeki eğimli ve PAH kirliliğine sahip yüzey toprak partiküllerinin yağışlardan kaynaklanan kontrolsüz akışları ile gölete taşınmakta, başlangıçta suda dispersiyon ve sonrasında da akıntılarla daha geniş alanlara dağılırken sedimanda birikmeye başlamaktadır. Sediman ortamında neredeyse anoksik bir ortam olduğundan, PAH bileşikleri, özellikle daha kararlı yapıya sahip ve suda neredeyse hiç çözünmeyen ağır PAH bileşikleri bir defa sedimanda biriktiklerinde uzun yıllarca bozunmadan kalabilmektedirler. Birikim yapmalarının diğer önemli bir

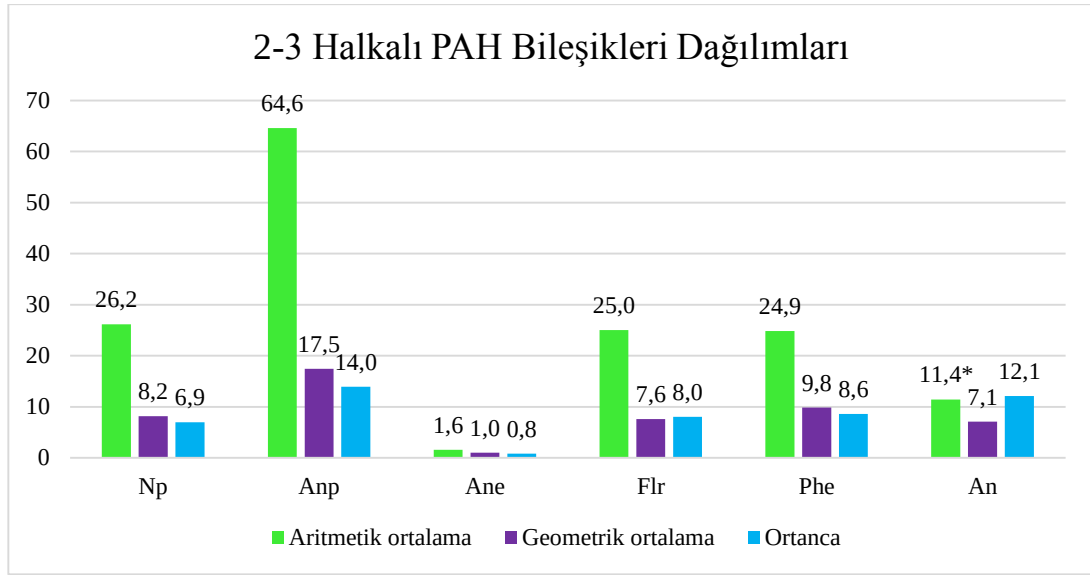
nedeni de polar olmayan yapılarıdır ve bu özellikleri sedimana çökeldiklerinde, suda da çözünmediklerinden, mobilitelerini engellemektedir. Ancak hafif moleküllü PAH bileşikleri, ağır bileşiklere oranla çok daha fazla çözünme özelliğine sahip olduklarından, birikimleri de daha az olmakla birlikte, su kolonuna da geçebilmekte ve gölde yaşayan canlılar tarafından alınabilmektedirler.

Gölcük göleti organik koloitler açısından oldukça zengin olduğundan, polarite özelliğine bağlı olarak bu organik koloitlere yapışabilmekte ve bu sorpriyon olayıda PAH'ların daha derinlere hareketine neden olabilmekte (sediman gözeneklerine yerleşebilme), su kolonuna tekrar geçerek veya sediman içerisindeyken canlılar tarafından alınabilmektedirler (Dong vd., 2012).

Çizelge 5.66'da Gölcük sediman örneklerinde tespit edilen PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyon ortalamaları, Dünya ve Türkiye'de daha çok nehir deltaları, körfezler ve kentsel alanlarda toplanan örnek sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri, San Francisco Körfezi sediman sonuçları hariç, Gölcük göleti sedimanlarının oldukça yüksek seviyelerde PAH içerdiği tespit edilmiştir. Bu karşılaştırmaların sonucuna göre de Gölcük göletinin ve dolayısı ile de Gölcük Tabiat Parkı'nın mangallı piknik aktivitelerinden ciddi düzeylerde etkilendiğini ortaya koymaktadır.

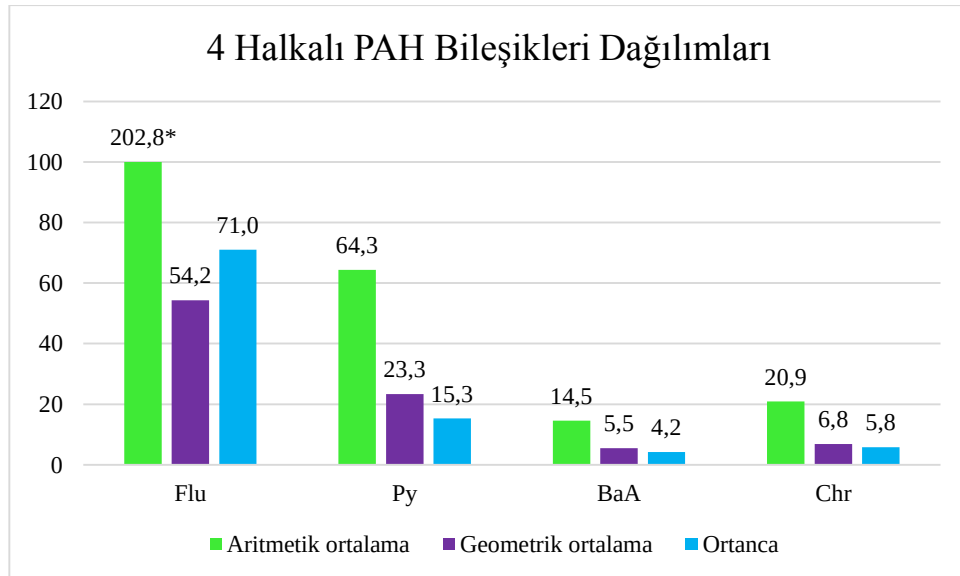
Çizelge 5.66. Sediman örnekleri PAH tayini literatür kıyaslaması (Jiang vd., 2009).

Konum	PAH Sayısı	Aralık (ng/g)		Referans
		Aralık		
<i>Gölcük Göleti Tabiat Parkı, Bolu, Türkiye, sediman</i>	16	Aralık	60,5-3820	Bu çalışma
		Toplam	45052	
		Ortalama	834 ± 871	
Güneybatı Sahili, Tayvan, sediman	28	15-907		Jiang vd., (2009)
Gaoping Nehir Ağzı ve Sualtı Kanyonu, Tayvan, sediman	28	22,6-513		Fang vd. (2007)
Kaohsiung Sahili, Tayvan, sediman	15	88-729		Lee vd. (2005)
İspanya, Tarragone şehri yüzey toprakları	16	112-1002		Nadal vd. (2004)
Sinda Liman Sahili, Tayvan, sediman	30	98-2048		Fang vd. (2003)
Karadeniz Sahili, sediman	22	7,2-635		Readman vd. (2002)
Beyaz Deniz, Rusya, sediman	27	13-208		Savinov vd. (2000)
Güney Çin Denizi, sediman	16	24,7-275		Yang (2000)
Kyeoniggi Körfezi, Güney Kore, sediman	24	9-1400		Kim vd. (1999)
Beaufort Denizi, Alaska, sediman	16	159-1092		Valette-Silver vd. (1999)
San Francisco Körfezi, Amerika Birleşik Devletleri, sediman	17	2653-27,680		Pereira vd. (1999)
San Diego, Amerika Birleşik Devletleri, sediman	26	17-983		Zeng ve Viata (1997)
Casco Körfezi, Amerika Birleşik Devletleri, sediman	23	16-20,748		Kennicut vd. (1994)
Chesapeake Körfezi, Amerika Birleşik Devletleri, sediman	15	0,56-180		Foster ve Wright (1988)



Şekil 5.127. Sediman örneklerinde Np, Anp, Ane, Flr, Phe ve An bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri

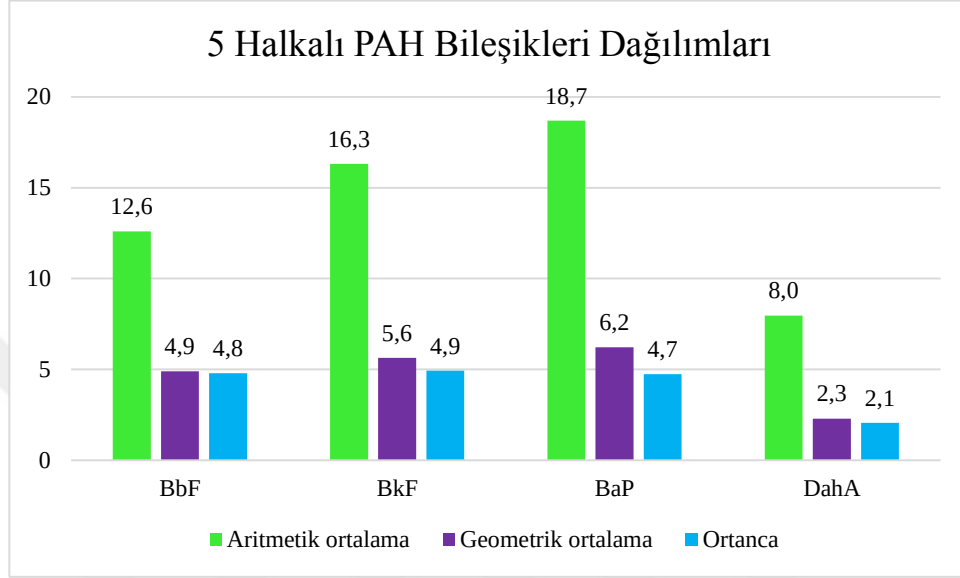
Sediman örneklerinde ölçümü yapılan 3 halkalı PAH bileşiklerinden, 2 halkaya sahip Np’de dahil, (Np, Anp, Ane, Flr, Phe ve An) ortalama türlerine bakılarak dağılım modları tahmin edilmiş, ve hiç birisinin normal dağılım göstermediği Şekil 5.127’den görülebilmektedir. Bu bileşiklerin An hariç, aritmetik ortalama değerleri, geometrik ortalama değerlerinin ve ortanca değerlerinin en az üç katı kadar çıkmıştır. Sonuçlar, ölçülen örneklerde bir iki adet aşırı değer olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.128. Sediman örneklerinde Flu, Py, BaA ve Chr bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri

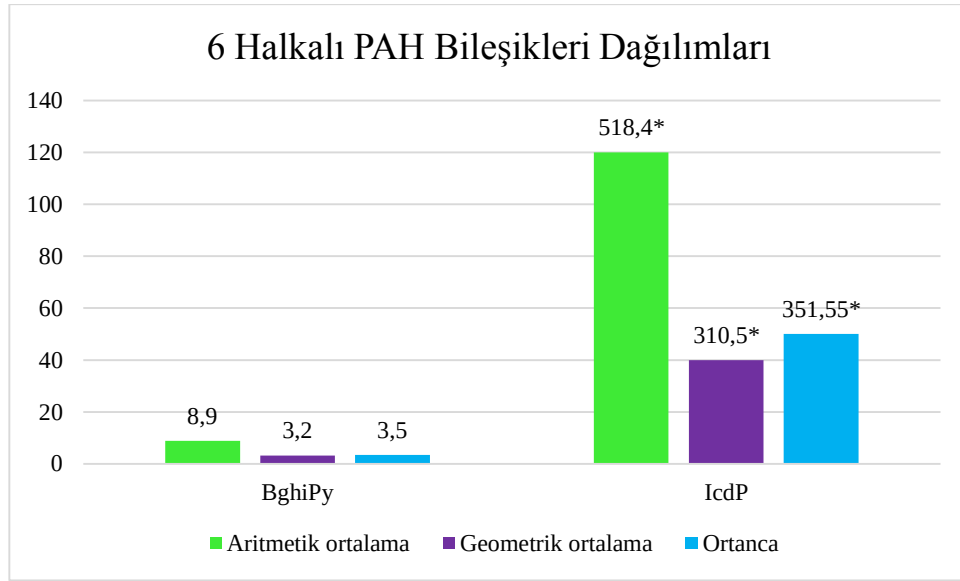
*: Grafik skalasının görünürlüğü için aşırı değerlerin sütunu daha kısa gösterilmiştir.

Dört halkalı PAH bileşiklerinin ortalama ve ortanca değerleri (Şekil 5.128) incelendiği zaman da aynı 3 halkalı PAH bileşiklerinin sonuçlarında olduğu gibi aritmetik ortalama değerlerinin, geometrik ortalama ve ortanca değerlerinin en az 3 katı olduğu görülmüştür. Yine herhangi bir normalite testi yapmadan, bu bileşiklerin normal dağılım göstermedikleri anlaşılabilmektedir.



Şekil 5.129. Sediman örneklerinde BbF, BkF, BaP ve DahA bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri

Ölçümü yapılan 5 halkalı PAH bileşiklerinin toplamda 54 sediman örneğinde analizleri yapılmış ve aritmetik ortalama, geometrik ortalama ve ortanca değerleri hesaplanmıştır. Ölçümlerde aralarda birkaç aşırı değer olduğu için aritmetik ortalama değerleri, geometrik ortalama değerlerinin ve ortanca değerlerinin birkaç kat fazlası kadar çıkmıştır.

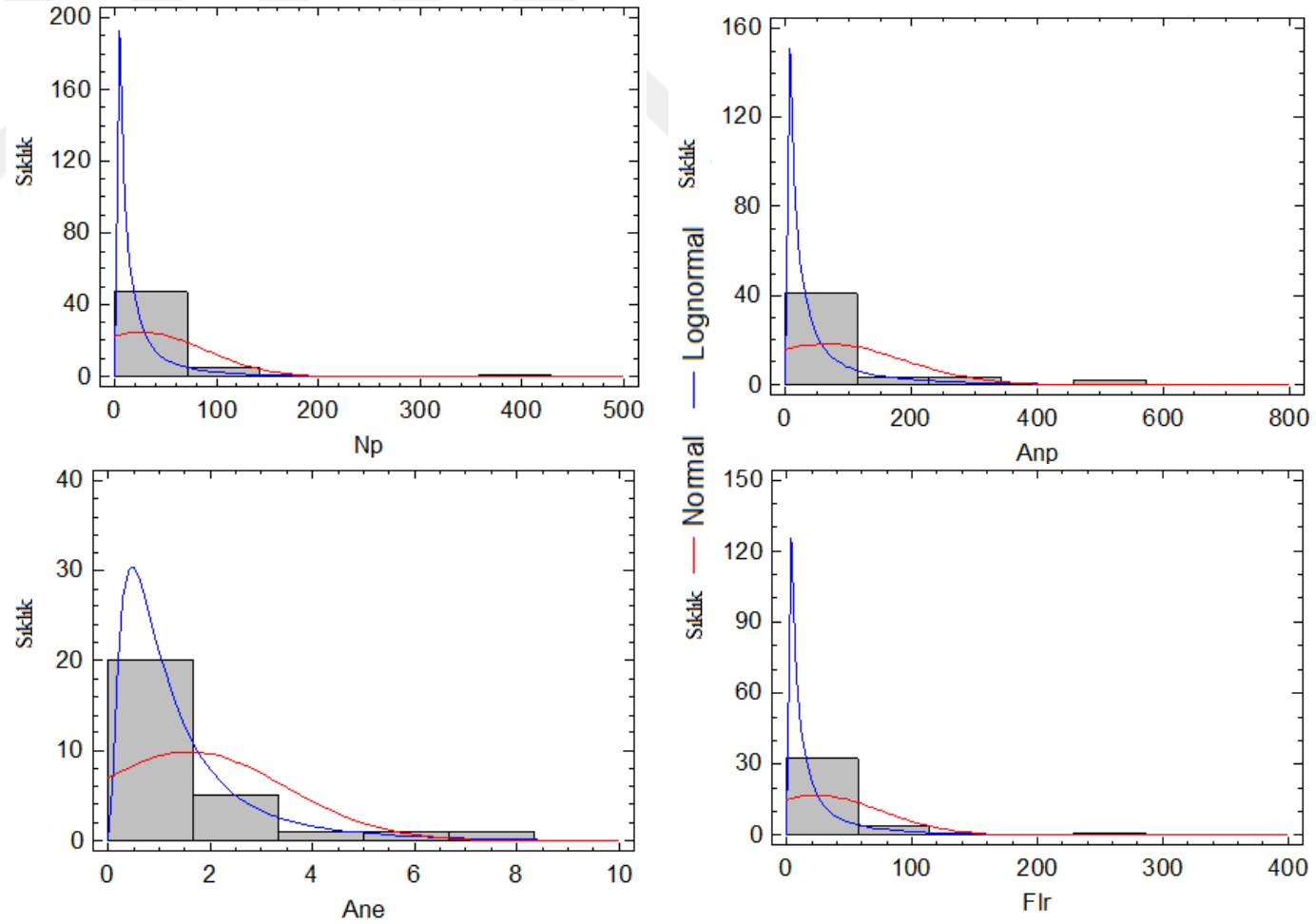


Şekil 5.130. Sediman örneklerinde BghiPy ve IcdP bileşiklerine ait aritmetik ort., geometrik ort. ve ortanca değerleri

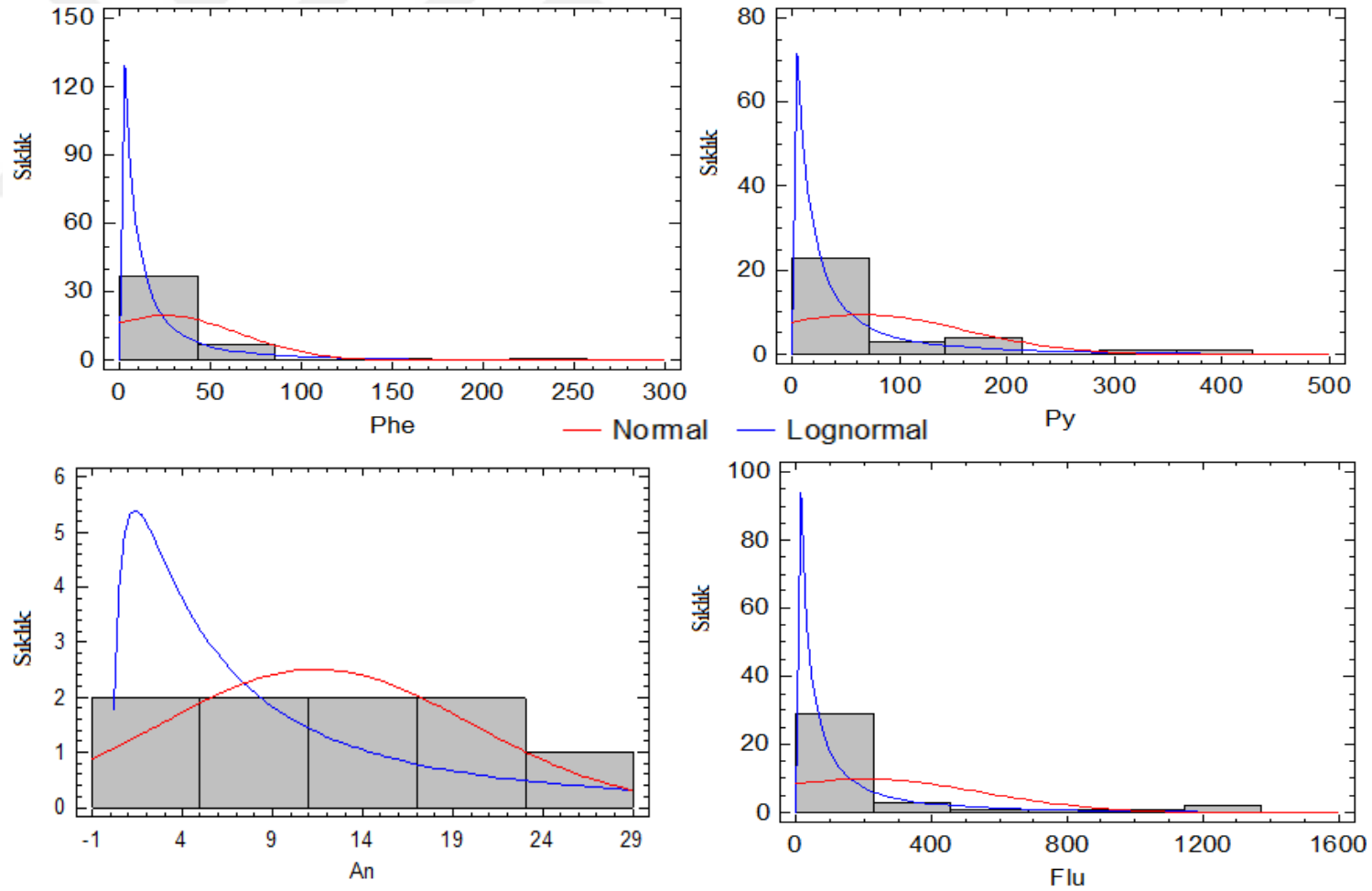
*: Grafik skalasının görünürlüğü için aşırı değer/lerin sütunu daha kısa gösterilmiştir.

IcdP ve BghiPy bileşiklerinin ortanca ve geometrik ortalama değerleri birbine yakın çıkarken aritmetik ortalama değerleri bu değerlerinin 2-3 kat üzerinde tespit edilmiştir. Özellikle IcdP, diğer bileşiklerle karşılaştırıldığında, kararlılığı nedeniyle birçok örnekte yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

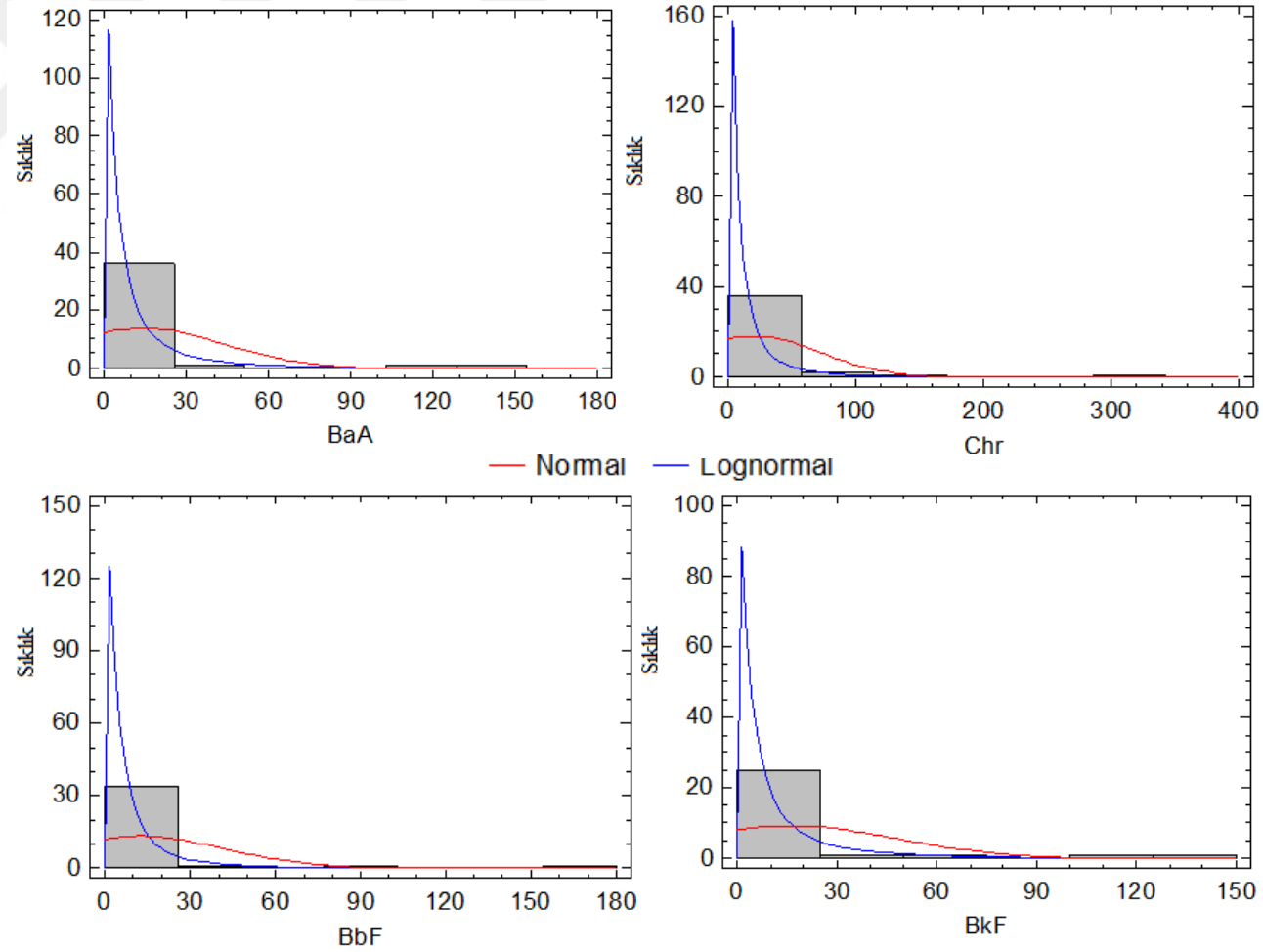
Halka sayılarına bağlı olarak, PAH bileşiklerinin aritmetik ortalama, geometrik ortalama ve ortanca değerleri ile dağılımlarının incelenmesi ile dağılım modlarının tahmin edilemeyeceği anlaşılmıştır. PAH bileşiklerinin uçuculukları ve gölete taşınmadan önce ve taşınırken fotokimyasal reaksiyonlara maruz kalmaları, kararlılıkları, sedimanlara taşınım mekanizmaları, reaktiviteleri veya biyo-bozunmaları gibi özelliklerinden kaynaklı olarak, kaynaktan atıldıkları konsantrasyonda olamayacaklarından normal dağılım göstermeleri de beklenemez. Bu beklenti yukarıda Şekil 5.127, 5.128, 5.129 ve 5.130’da verilen grafiklerdeki sonuçlardan da anlaşılabilmektedir. Dağılımlarının anlaşılması amacı ile sediman örnekleri PAH sonuçlarına “Goodness of fit, Kolmogorov-Smirnov Test” yapılmıştır ve histogram grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 5.131, 5.132, 5.133 ve 5.134). Ölçümü yapılan 16 PAH bileşiği için de dağılım modları hesaplanmıştır. Antrasen %95 güven aralığında ($p < 0,05$) normal dağılım göstermezken diğer 15 PAH bileşiği $p > 0,05$ ve %95 güven aralığında normal dağılım göstermektedir.



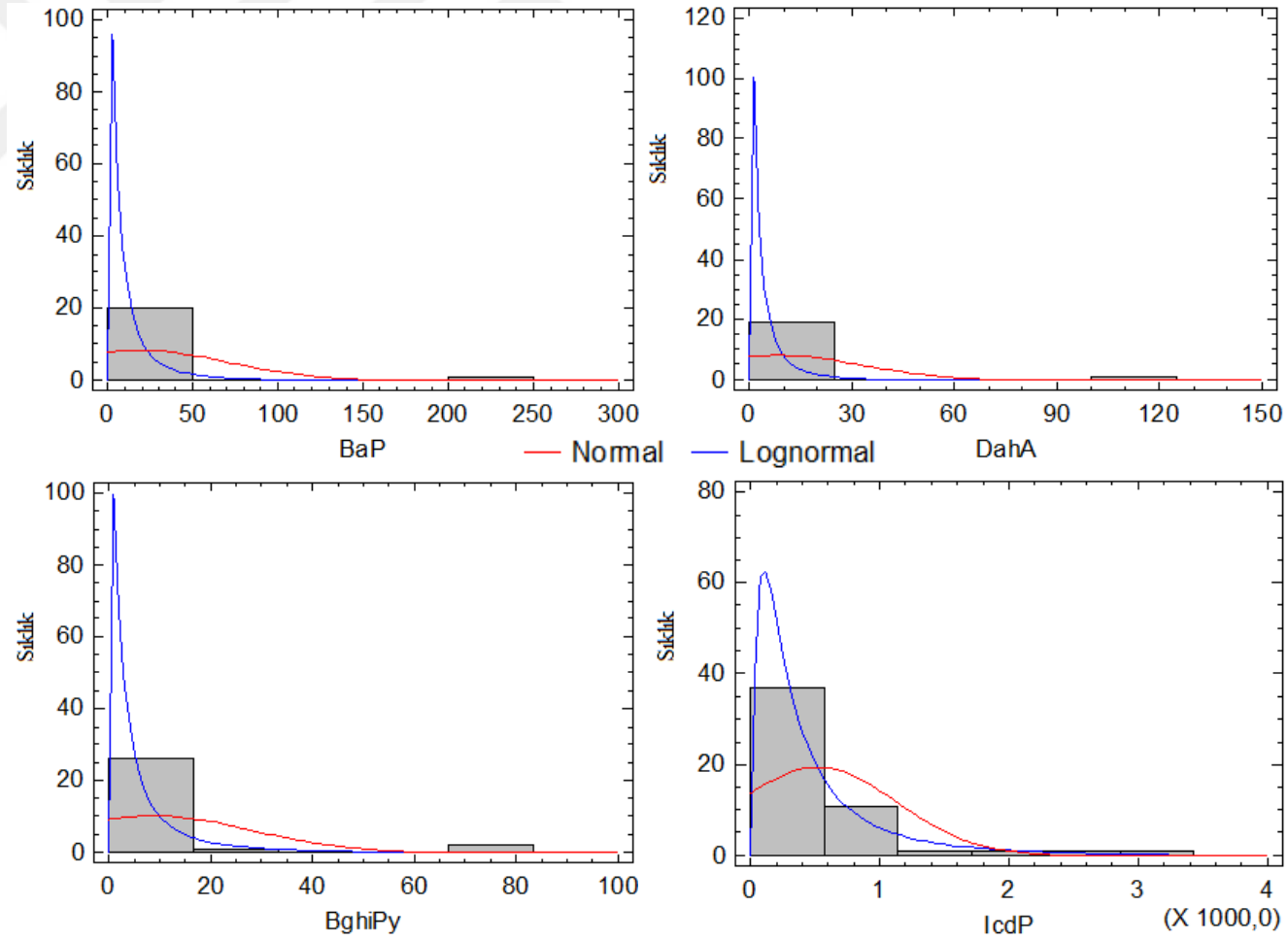
Şekil 5.131. Sediman örnekleri Np, Anp, Ane ve Flr dağılım modları



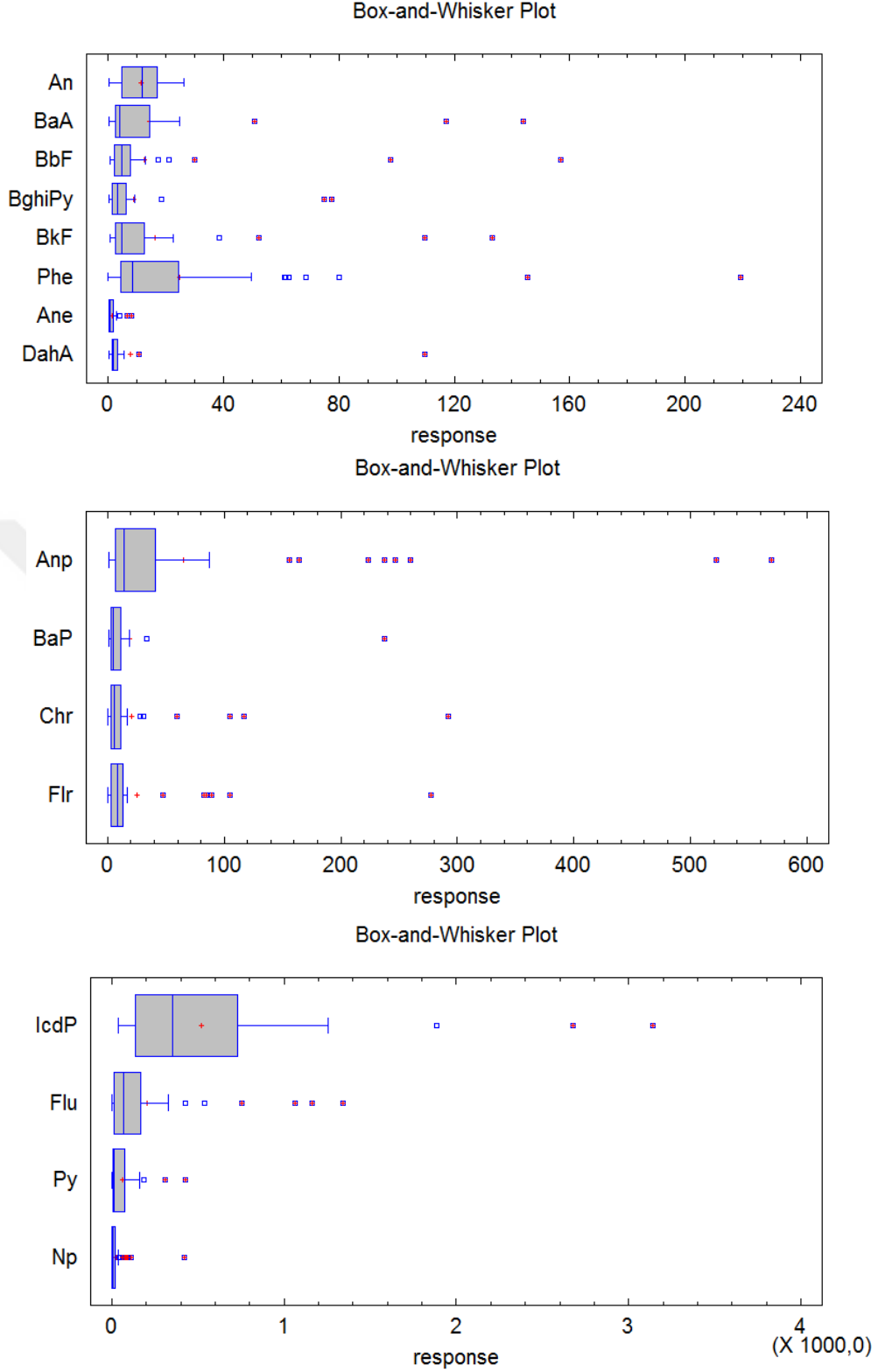
Şekil 5.132. Sediman örnekleri Phe, An, Flu ve Py dağılım modları



Şekil 5.133. Sediman örnekleri BaA, Chr, BbF ve BkF dağılım modları



Şekil 5.134. Sediman örnekleri BaP, DahA, BghiPy ve IcdP dağılım modları



Şekil 5.135. Sediman örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerinin Box-Whisker grafikleri

Şekil 5.135'te sedimanlarda ölçülen PAH bileşiklerinin box-whisker grafikleri verilmiştir. Box-whisker grafikleri; verilerin her bir bileşik için hangi aralıkta

gözlemlendiğini, aşırı ve çok aşırı değerleri ve varyansları açıklayabilmektedir. Grafikte görülen dikdörtgen kutucuklar; veriler küçükten büyüğe doğru sıralandıktan sonra ortada kalan, %50'ye karşılık gelen değerleri içermektedir. Dikdörtgenin sağ ve solundaki yatay çizgiler (whiskers) ise en düşük çeyrek ile merkezi çeyreğin 1,5 katı uzaklığındaki en düşük değere kadar uzanır. Sağdaki whisker de merkezi çeyreğin 1,5 katı uzağındaki en yüksek değere kadar uzanmaktadır. Bu whiskerlerin uzağında kalan içi boş kutucuklar, merkezi çeyrekten 3 kat uzak olan aşırı değerleri, içerisinde + işareti bulunan kutucuklarda merkezi çeyrekten 3 kattan daha uzak olan çok aşırı değerleri göstermektedir. Dikdörtgen içerisindeki dik çizgi verilerin ortanca değerini, + işareti ise aritmetik ortalama değerini göstermektedir. Şekil 5.135 incelendiğinde, bu çalışmada Flu ve IcdP bileşiklerinin geniş alana yayıldıkları ve aşırı değerlere sahip oldukları görülebilmektedir. Yine Py bileşiğinin de yalnızca 2 aşırı değere sahip olduğu, diğer tüm bileşiklerin her iki aşırı değerlere de sahip olduğu görülmektedir. Flu, IcdP ve Py bileşiklerinde aşırı değerlerin önemsiz olmaları nedeniyle, dağılım modlarında da tespit edildiği üzere, bu 3 bileşiğin normal dağılım göstermeleri bu grafiklerle de bir kez daha anlaşılmaktadır. Çizelge 5.67 ile yukarıda belirlenen dağılım modları desteklenmektedir.

Çizelge 5.67. Sediman örnekleri PAH istatistiksel sonuçları

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BghiPy	IcdP
Sıklık (count)	53	49	28	37	46	37	32	39	40	37	29	21	29	52
Ortalama	26,2	64,6	1,6	25,0	24,9	202,8	64,3	14,5	20,9	12,6	16,3	18,7	8,9	518,4
Ortanca	6,9	14,0	0,8	8,0	8,6	71,0	15,3	4,2	5,8	4,8	4,9	4,7	3,5	351,6
Geometrik ortalama	8,2	17,5	1,0	7,6	9,8	54,3	23,3	5,5	6,8	4,9	5,6	6,2	3,2	310,5
Standart sapma	61,6	121,9	1,9	50,8	40,6	340,7	96,7	29,1	50,5	29,3	31,5	50,8	19,0	607,2
Minimum	0,2	0,8	0,3	0,5	0,2	2,4	1,7	0,2	0,3	0,8	0,7	1,1	0,3	38,7
Maksimum	421,1	569,3	8,2	276,9	219,2	1341,3	424,1	144,0	292,0	156,8	133,3	237,7	77,4	3140,3
Alt çeyrek	3,1	6,7	0,5	2,5	4,6	10,8	8,3	2,6	2,9	2,3	2,5	2,8	1,4	139,1
Üst çeyrek	16,6	41,2	1,9	13,4	24,5	170,5	77,4	14,4	11,4	7,9	12,5	11,3	6,3	731,6
Çeyrekler arası	13,6	34,5	1,4	10,9	19,9	159,7	69,1	11,9	8,6	5,6	10,0	8,5	4,8	592,5
Skewness	5,4	2,9	2,5	3,8	3,2	2,3	2,4	3,7	4,5	4,2	3,0	4,4	3,4	2,7
Standart skewness	16,0	8,3	5,3	9,4	8,9	5,7	5,5	9,4	11,5	10,4	6,6	8,3	7,4	8,1
Kurtosis	33,5	8,9	6,1	17,0	12,3	4,6	6,1	13,7	22,2	18,4	8,6	19,9	10,6	8,7
Standart kurtosis	49,8	12,7	6,6	21,1	17,1	5,7	7,0	17,5	28,7	22,8	9,5	18,6	11,6	12,9

Çizelge 5.68. Sediman örnekleri PAH korelasyonları

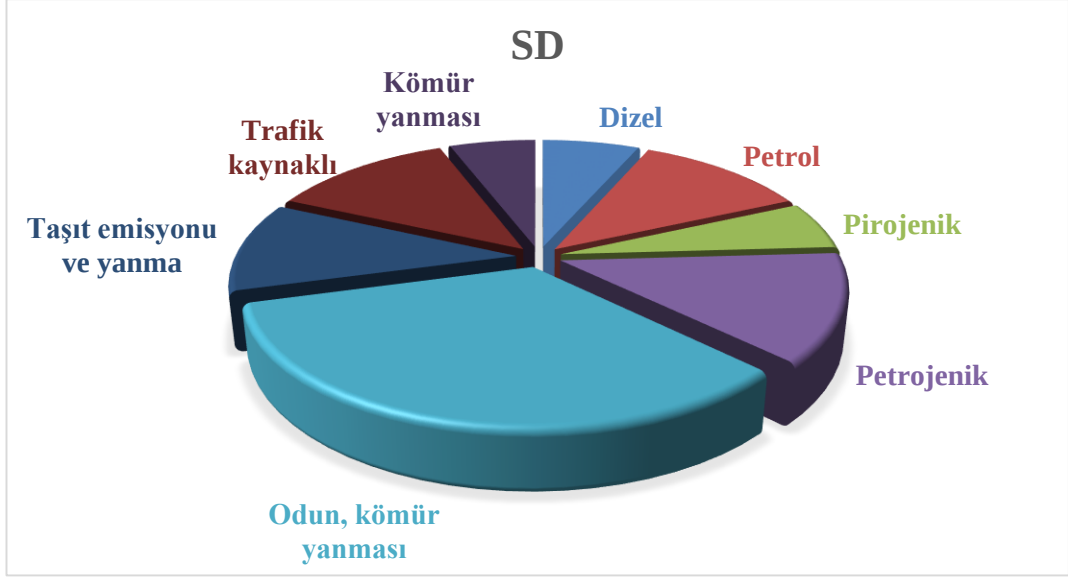
	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BghiPy	IcdP
Np	1,0	0,9	0,3	0,8	0,9	0,6	0,7	0,2	0,7	0,8	0,4	1,0	0,7	0,5
Anp		1,0	0,4	1,0	0,9	0,7	0,7	0,1	0,8	0,2	0,4	-0,1	0,1	0,0
Ane			1,0	0,5	0,4	0,1	0,3	0,7	0,5	0,5	0,0	-0,2	-0,2	0,0
Flr				1,0	1,0	0,6	0,4	0,1	0,5	0,2	0,2	-0,1	0,2	-0,2
Phe					1,0	0,6	0,7	0,2	0,5	0,7	0,4	0,9	0,6	0,4
Flu						1,0	0,5	0,1	0,6	0,1	0,0	-0,1	0,1	0,0
Py							1,0	0,0	0,9	0,6	0,5	0,9	0,4	0,4
BaA								1,0	0,0	0,0	0,1	-0,2	-0,1	-0,1
Chr									1,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1
BbF										1,0	0,1	0,8	0,7	0,6
BkF											1,0	0,3	0,2	0,0
BaP												1,0	1,0	0,7
BghiPy													1,0	0,7
IcdP														1,0

Pearson korelasyon tablosundan da görüleceği üzere BaA, Chr ve BkF hem kendi aralarında, hem de diğer PAH bileşikleri ile istatistiksel olarak herhangi bir korelasyon göstermemiştir. Diğer tüm PAH bileşikleri istatistiksel olarak önemli korelasyonlar göstermişlerdir. PAH kaynağının en baskın olanının mangallı piknikler olduğu düşünüldüğünde, çok sayıda PAH bileşiğinin birbirileri ile ilişkili görülmesi aslında beklenen bir sonuç olarak görülmektedir. Aslında göl sedimanının yalnızca mangal aktivitesinden kaynaklanmadığı, zayıfta olsa trafik kaynaklarından (parka gelen ziyaretçi araçları) ve gölette yüzer kepçe ile yapılan yosun temizliğinin göl dip çamurunu da olumsuz etkilediğini ve dolayısı ile de PAH dağılım sonuçlarını da etkilediği görülmektedir. Bahsedildiği üzere, eğer tüm bileşiklerin kaynağı mangallı piknikler olsaydı, tüm bileşikler birbirileri ile ilişkili bulunabileceklerdi. Bazen yüksek, bazen de çok önemsiz ilişkilerin bulunmuş olması sediman örneklerinin farklı kaynaklardan da etkilendiğini göstermektedir (yüzer kepçe kaynaklı madeni yağ, petrol ve eksoz emisyonu, ziyaretçi parkında bulunan araçlar gibi).

5.3.2.1 Sediman Örneklerinin PAH Diagnostik Oranları

Sediman örnekleri PAH sonuçlarında da yüzey topraklarında yapılan diagnostik oranlar kullanılmıştır (Başlık 5.1.2.1).

Ellidört sediman örneğinin 50 tanesinde oran tespit edilmiştir. Tespit edilen oranların 50 örnekte dağılımı Şekil 5.136 ile görselleştirilmiştir.



Şekil 5.136. Sediman örnekleri diagnostik oranlara göre PAH kaynakları

Oran tespit edilen örneklerin %92'si odun, kömür yanması, %36'sı petrojenik, %34'ü trafik kaynaklı, %32'si petrol, %30'u taşıt emisyonu ve yanma, %18'i dizel, %16'sı pirojenik ve kömür yanması kaynaklı olarak bulunmuştur. Şekil 5.136'daki sonuçlar da pearson korelasyon tablosu için açıklanan sonuçları desteklemektedir.

5.3.3 Sediman Örneklerinin Yağ Sonuçları

Örneklerin yağ tayinleri FT-IR cihazı, su örneklerinin yağ tayinleri ile aynı standartlar kullanılarak yapılmıştır (Başlık 4.2.5.1).

Gölden 55 örnekleme noktasının 54'ünden dip çamur örneği alınmıştır. Ancak bunlardan, 1, 2, 3, 4, 5, 20 ve 22 numaralı örneklerde örnek yetersizliğinden (sediman alınan noktanın kayaçlarla kaplı olması nedeni ile çok az miktarda sedimana ulaşılabilmiştir) yağ tayini yapılamamıştır. Geriye kalan 48 adet örneğe ait bazı istatistiksel veriler Çizelge 5.69 ile verilmiştir.

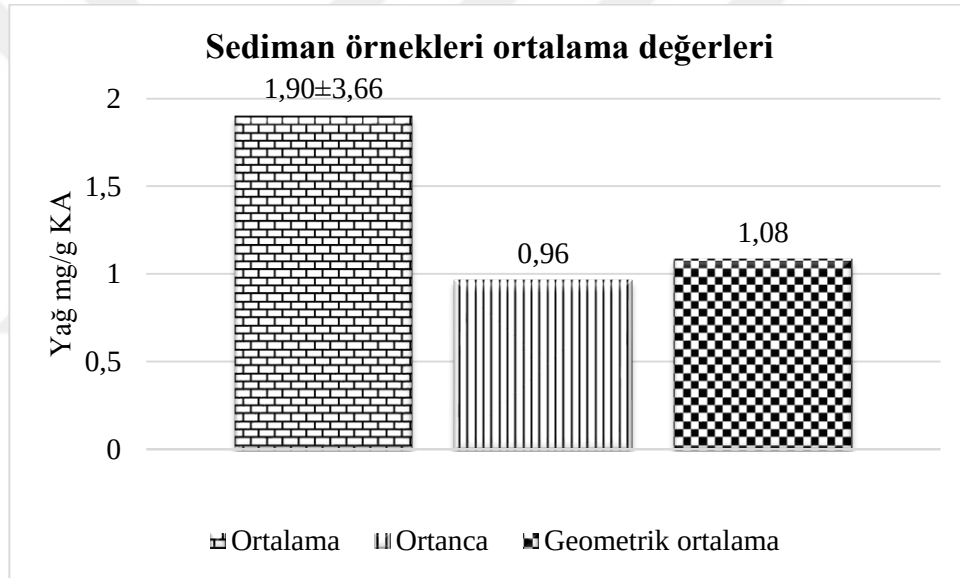
Çizelge 5.69. Sediman örnekleri yağ tayini özet sonuçları (mg/g KA)

Değer	Sonuç mg/g KA
Maksimum	20,0
Minimum	0,3
Ortalama	1,9

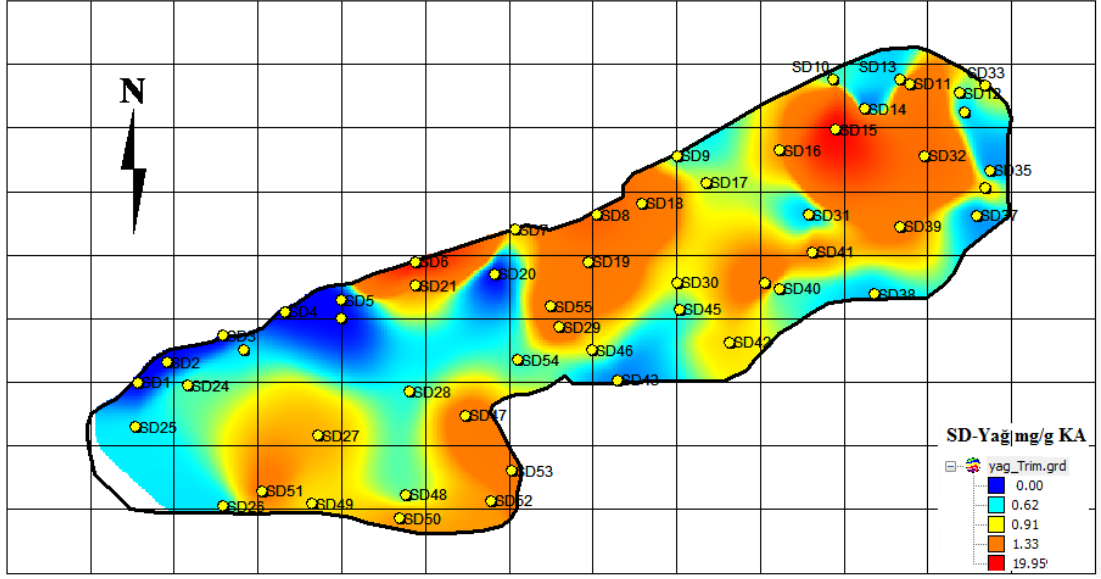
Çizelge 5.69. (Devam)

Değer	Sonuç mg/g KA
Ortanca	1,0
Geometrik ortalama	1,1
Standart sapma	3,7

Analizi yapılan numunelerde tespit edilen en yüksek yağ konsantrasyonu 20,0 mg/g KA ile 15 numaralı örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Bu değeri 17,4 mg/g KA ile 6 numaralı örnekleme noktası ve 5,6 mg/g KA ile 8 numaralı örnekleme noktası takip etmektedir. Örneklerin toplamında tespit edilen yağ konsantrasyonu $91,1 \pm 3,7$ mg/g KA olarak bulunmuştur. Sediman örneklerinden elde edilen yağ sonuçlarına ait aritmetik, geometrik ortalamalar ve ortanca değerleri Şekil 5.137’de verilmiştir.



Şekil 5.137. Sediman örnekleri yağ tayini aritmetik ortalama, geometrik ortalama ve ortanca değeri



Şekil 5.138. Sediman örnekleri yağ dağılım haritası

Gölçük göleti sediman örneklerinde tespit edilen yağ konsantrasyonlarının dağılımını gösteren harita Şekil 5.138’de verilmiştir. Yağ konsantrasyonu değerleri sediman örneklerinde 0,5 ile 20,0 mg/g KA arasında değişmiştir. Yağ açısından en kirli noktalar olarak 6 ve 15 numaralı noktalar tespit edilmiştir. Altı numaralı örnek, konuk evinin tam karşısına denk gelen kuzey kıyıda yer alırken, 15 numaralı örnek göletin doğu ucunda yer alan iskelenin hemen önünde yer almaktadır. Kirlilik dağılım haritası incelendiğinde gölün kuzey batı bölgesinde yağ tespit edilemediği görülebilmektedir. Yağların daha çok kuzey kıyısında konuk evinin karşısındaki bir alanda, göletin derin alanlarında ve güney batı kısmında görülebildiği anlaşılmıştır. Daha önce Haziran ve Kasım ayı yüzey topraklarındaki yağ dağılım haritaları ile karşılaştırıldığında, her iki örnekleme döneminde de yüzey topraklarında güney bölge yoğun yağ içeriğine sahip olarak tespit edilmiş, ancak sedimanlardaki dağılıma göre yağlar daha çok derin alanlar ve kuzey bölgede ağırlıklı olarak dağılım göstermiştir. Bu karşılaştırma sonucuna göre, yağların yüzeyden kontrolsüz akışlarla gölete ciddi oranlarda taşınmadığı anlaşılmaktadır.

5.4 Atmosferik Toplam Çökeltme Örneklerinin Sonuçları

5.4.1 Atmosferik Toplam Çökeltme Örneklerinin Anyon-Kasyon Tayini Sonuçları

Tabiat Parkı'nın piknik alanında 12 hafta boyunca atmosferik toplam çökeltme (bulk) örnekleri toplanmıştır.

Çizelge 5.70. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri, örnekleme detayları

Örnek kodu	Örnekleme Başlangıç Tarihi	Örnekleme Başlangıç Saati	Örnekleme Bitiş Tarihi	Örnekleme Bitiş Saati	pH	Örnek Hacmi Yıkama Öncesi (mL)	Son Hacim Yıkama Sonrası (mL)
AC-B1	10.01.2017	11:50	10.01.2017	12:00	5,34	0	1050
AC-B2	30.03.2017	14:58	30.03.2017	14:58	7,35	200	200
AC-B3	30.03.2017	14:58	30.03.2017	14:58	7,3	200	200
AC-2	10.01.2017	12:05	17.01.2017	12:05	5,44	6030	6230
AC-3	17.01.2017	12:10	24.01.2017	11:45	7,11	4493	4693
AC-4	24.01.2017	12:15	31.01.2017	13:20	6,49	1545	1745
AC-5	31.01.2017	13:20	8.02.2017	15:55	5,06	1230	1430
AC-6	8.02.2017	15:55	15.02.2017	17:09	7,09	600	800
AC-7	15.02.2017	15:55	23.02.2017	17:05	5,77	751	951
AC-8	23.02.2017	17:05	31.03.2017	14:31	7,04	0	400
AC-9	31.03.2017	14:31	8.03.2017	14:30	7,04	0	200
AC-10	8.03.2017	14:31	16.03.2017	14:29	6,62	3800	4000
AC-11	16.03.2017	14:29	21.03.2017	14:44	5,28	4700	4900
AC-12	21.03.2017	14:44	30.03.2017	14:58	7,8	235	435

Toplanan 12 adet atmosferik çökeltme örneklerinden iki tanesi yalnızca kuru çökeltme örneği şeklinde olmuştur (AC-8 ve AC-9). Örnekleme başlamadan önce ve devam ederken 3 adet saha blank (kör) örnekleri alınmıştır. Örneklerin ölçülen mg/L değerleri, yıkama suyu kaynaklı seyreltme faktörleri (örneğin son hacmi/ilkl hacmi) ile çarpılmış, ardından blanklerinin değerleri örneklerin değerlerinden çıkartılarak düzeltilmeler yapılmıştır. Örnekleme süresi yaklaşık olarak 7 gün (haftalık)

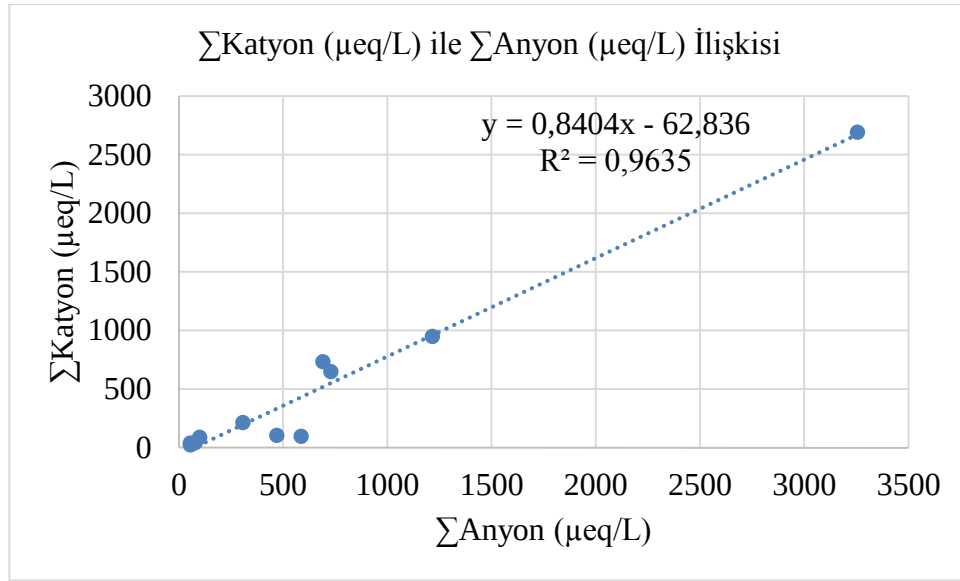
olarak planlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Atmosferik toplam çökeltme örneklerinin pH ortalaması $6,43 \pm 0,9$ olarak bulunmuştur. Örneklerde tespit edilen anyon ve katyon konsantrasyonları Çizelge 5.71’de verilmiştir.

Çizelge 5.71. Atmosferik toplam çökeltme örneklerinde tespit edilen anyon ve katyon konsantrasyonları (mg/mL)

Örnek	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³
AC-2	TLA	0,46	TLA	TLA	0,70	TLA
AC-3	TLA	0,69	0,13	TLA	0,62	0,40
AC-4	TLA	0,57	TLA	TLA	1,40	TLA
AC-5	TLA	0,42	TLA	TLA	1,35	TLA
AC-6	0,02	19,11	TLA	TLA	4,13	TLA
AC-7	0,03	1,45	0,19	TLA	4,64	TLA
AC-8	TLA	106,94	TLA	0,12	6,06	TLA
AC-9	0,03	21,03	TLA	TLA	13,67	TLA
AC-10	TLA	0,34	TLA	TLA	0,73	TLA
AC-11	TLA	0,46	TLA	TLA	1,60	TLA
AC-12	TLA	2,78	0,38	TLA	11,97	TLA
Örnek	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺²
AC-2	1,44	0,30	0,18	TLA	TLA	TLA
AC-3	2,60	0,23	0,59	TLA	TLA	1,81
AC-4	20,62	0,47	0,88	0,12	0,07	1,09
AC-5	26,47	0,41	0,78	0,11	0,07	1,11
AC-6	5,81	0,16	0,27	19,73	TLA	4,91
AC-7	8,89	0,68	1,95	TLA	TLA	3,09
AC-8	6,62	1,53	0,03	95,34	0,16	6,91
AC-9	19,16	1,40	0,42	20,76	0,36	12,19
AC-10	1,57	0,01	0,24	TLA	TLA	1,06
AC-11	1,82	0,05	0,75	TLA	TLA	TLA
AC-12	19,64	0,57	2,02	2,04	0,07	21,60

Blank düzeltmeleri yapıldıktan sonra elde edilen mg/L değerleri, örneklerin toplandığı kabın yüzey alanına (0,166 m²) ve örnekleme süresine (yıl) bölünerek atmosferik çökeltme akıları hesaplanmıştır (Çizelge 5.73).

Örneklerdeki iyon miktarları µeq/L cinsinden hesaplanarak; anyonların toplam konsantrasyonları, katyonların toplam konsantrasyonlarına oranlanmıştır (Şekil 5.139).



Şekil 5.139. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri toplam anyon ($\mu\text{eq/L}$) – toplam katyon ($\mu\text{eq/L}$) korelasyonu

Toplam anyon, katyon arasında istatistiksel olarak anlamlı bir korelasyon bulunmuştur. Yüksek korelasyonla, hem sonuçların analitik yöntem olarak güvenilir şekilde tespit edildiğini ve hem de aynı zamanda anyon-katyon oranlarının da bire yakın olması yeterli sayıda anyon ve katyonun ölçüldüğünü göstermektedir. Özellikle bikarbonat eksikliğinin olup olmadığını araştırmak üzere toplam anyon ($\mu\text{eq/L}$) değerine, bikarbonat iyonları teorik olarak hesaplandıktan sonra eklenmiş ve oran tekrar hesaplanmıştır ancak bikarbonat iyonlarının atmosferik çökeltme örneklerine çok fazla katkıda bulunmadığı görülmüştür (Çizelge 5.72).

Çizelge 5.72. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri ΣAnyon ($\mu\text{eq/L}$) , ΣKatyon ($\mu\text{eq/L}$) ve $\Sigma\text{Anyon}/\Sigma\text{Katyon}$ oranları

Örnek	[HCO ₃ ⁻] ve [H ⁺] dahil değil			[HCO ₃ ⁻] ve [H ⁺] dahil		
	ΣAnyon	ΣKatyon	$\Sigma\text{Anyon}/\Sigma\text{Katyon}$	ΣAnyon	ΣKatyon	$\Sigma\text{Anyon}/\Sigma\text{Katyon}$
AC-2	54,4	23,0	2,4	55,9	26,6	2,1
AC-3	99,2	88,0	1,1	173,3	88,1	2,0
AC-4	468,1	105,4	4,4	485,9	105,7	4,6
AC-5	585,0	97,5	6,0	585,7	106,2	5,5
AC-6	727,8	649,0	1,1	798,6	649,1	1,2
AC-7	306,4	214,9	1,4	309,8	216,6	1,4
AC-8	3253,9	2692,0	1,2	3317,0	2692,1	1,2
AC-9	1214,5	948,9	1,3	1277,6	949,0	1,3
AC-10	54,1	40,2	1,3	78,1	40,5	1,9
AC-11	76,7	43,5	1,8	77,8	48,8	1,6
AC-12	689,2	734,0	0,9	1052,3	734,0	1,4

Çizelge 5.73. Atmosferik toplam çökelme örneklerinde iyon miktarları (mg İyon/ m².yıl)

Örnek	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺²
AC-2	<0,02	874,9	<0,1	<0,1	1314,7	<0,1	2726,4	567,7	337,4	<0,001	<0,01	<0,01
AC-3	<0,02	977,2	177,8	<0,1	869,0	564,9	3672,8	330,2	829,2	<0,001	<0,01	2556,2
AC-4	<0,02	271,7	<0,1	<0,1	675,0	<0,1	9915,0	226,7	424,1	57,8	33,2	523,6
AC-5	<0,02	140,6	<0,1	<0,1	447,5	<0,1	8804,4	137,4	258,0	37,1	23,7	370,5
AC-6	3,6	3566,3	<0,1	<0,1	771,8	<0,1	1085,4	29,1	50,8	3683,0	<0,01	916,1
AC-7	5,2	296,4	38,3	<0,1	949,0	<0,1	1818,1	138,2	399,6	<0,001	<0,01	632,0
AC-8	<0,02	11875,3	<0,1	13,8	673,3	<0,1	735,0	169,4	2,9	10587,0	18,3	767,1
AC-9	1,6	1153,2	<0,1	<0,1	749,2	<0,1	1050,5	76,6	23,3	1137,9	<0,01	<0,01
AC-10	<0,02	350,7	<0,1	<0,1	763,8	<0,1	1640,1	10,5	250,9	<0,001	<0,01	1103,8
AC-11	<0,02	946,9	<0,1	<0,1	3293,5	<0,1	3737,0	99,2	1534,0	<0,001	<0,01	<0,01
AC-12	<0,02	158,7	21,5	<0,1	684,8	<0,1	1123,6	32,7	115,7	116,7	4,0	1235,2
Ortalama	3,5	1873,8	79,2	13,8	1017,4	564,9	3300,8	165,2	384,2	2603,2	19,8	1013,0
Std Sapma	1,8	3455,4	85,8		785,1		3177,2	163,3	449,1	4154,5	12,2	687,3

5.4.1 Atmosferik Toplam Çökelme Örneklerinin PAH Tayini Sonuçları

Atmosferik toplam çökelme örneklerinde PAH konsantrasyon seviyeleri belirlenmiştir. Oniki hafta boyunca, haftalık toplam çökelme örnekleri toplanmıştır. Üç adet saha blank (kör) numuneleri hazırlanmış ve örneklerle aynı şartlar altında analiz edilmiştir. Blank numune sonuçlarının ortalamaları alınıp, örneklerin sinyallerinden (pik alanları) çıkartılarak blank düzeltmeleri yapılmıştır.

Çizelge 5.74. Atmosferik toplam çökelme örneklerinin PAH tayini özet sonuçları

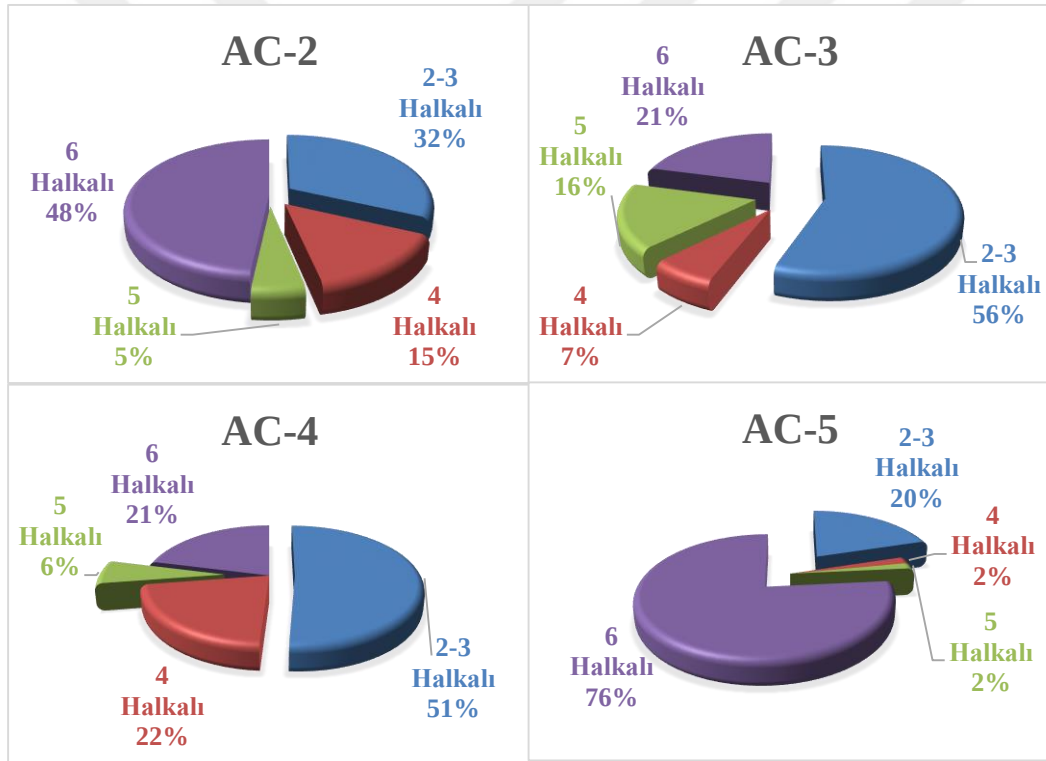
Sonuç	AC
ΣPAH_{16} ng/mL değeri en yüksek olan örnek	$33,6 \pm 4,6$ AC-1
ΣPAH_{16} ng/mL değeri en düşük olan örnek	$0,4 \pm 0,06$ AC-13
En sık gözlenen PAH bileşiği	12 kez Flr ve Flu
En az gözlenen PAH bileşiği	3 kez Chr
En yüksek ortalama ng/mL değeri	$3,8 \pm 4,7$ IcdP
En düşük ortalama ng/mL değeri	$0,05 \pm 0,04$ Chr

Toplanan 12 atmosferik toplam çökelme örneklerinden 8 ve 9 numaralı örnekler kuru çökelme örnekleri şeklinde toplanabilmişlerdir. Bahsi geçen haftalarda da yağış olmasına rağmen örnekler buharlaşma ve benzeri sebeplerden dolayı kuru toplanmıştır. Kirlilik seviyesinin en düşük tespit edildiği örnek 13 numaralı toplam çökelme örneği olmuştur. Örneklerin toplam PAH değerleri Çizelge 5.75' te verilmiştir. Örneklerin konsantrasyon açısından karşılaştırılabilmesi için hacim ağırlıklı ortamların kullanılması uygun olacaktır. Onun yerine bu bölümde her bir PAH bileşiği için yıllık akı hesaplaması yapılarak benzer sonucun alınması sağlanmıştır.

Çizelge 5.75. Atmosferik toplam çökelme örnekleri toplam PAH konsantrasyon değerleri (ng/mL) ve standart sapmaları (Sonuçlar hacim ağırlıklı ortalamalar değildir)

Bileşik	Toplam PAH miktarı ng/mL	Bileşik	Toplam PAH miktarı ng/mL
AC-2	33,6 ±4,6	AC-8	4,7 ±1,2
AC-3	10,8 ±1,1	AC-9	6,7 ±2,2
AC-4	3,7 ±0,3	AC-10	4,9 ±0,4
AC-5	9,5 ±2,2	AC-11	8,9 ±1,6
AC-6	2,1 ±0,3	AC-12	0,8 ±0,1
AC-7	4,0 ±0,5	AC-13	0,4 ±0,06

Çizelge 5.75'te verilen konsantrasyon değerleri kullanılarak her bir PAH bileşiği için yıllık akılar hesaplanmış ve aşağıda pay grafikleri olarak verilmiştir.



Şekil 5.140. 2-5 numaralı atmosferik toplam çökelme örneklerinde PAH' ların halka sayılarına göre dağılımları

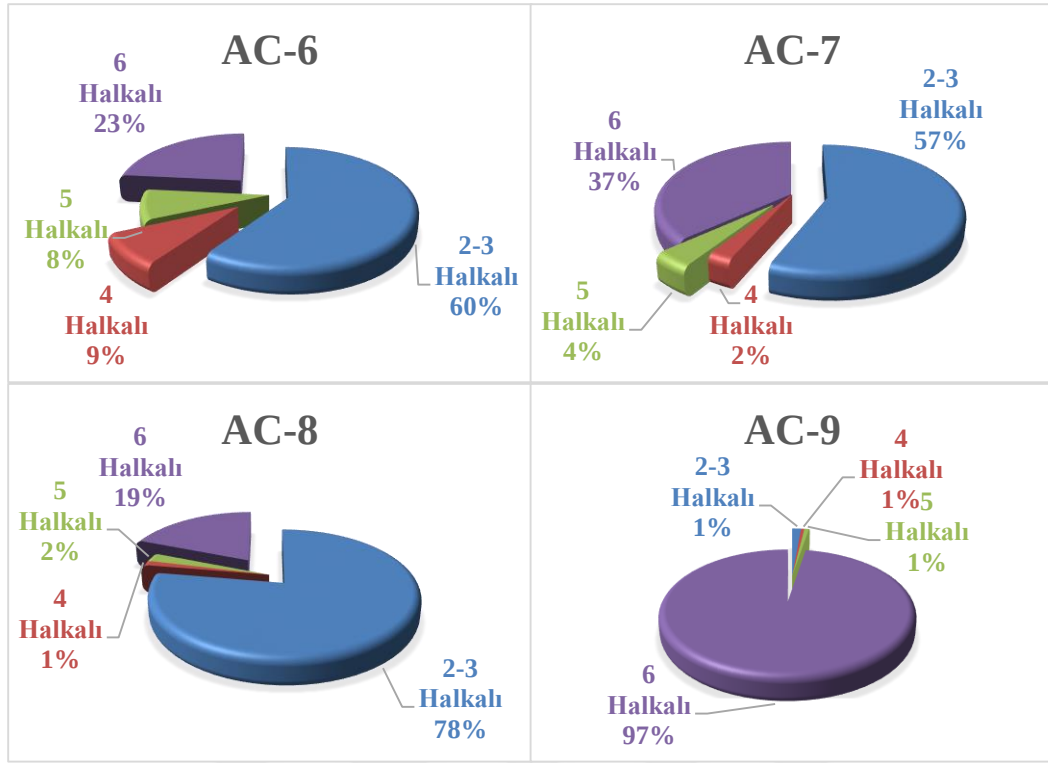
Şekil 5.140'ta 2, 3, 4 ve 5 numaralı AC örneklerine ait halka sayılarına göre PAH dağılımları verilmiştir. Halka sayılarına gruplandırma yapılmasının amacı, mangallı piknik kaynaklı PAH'ların hangi tür PAH bileşiklerince zengin olduğunu kestirebilmektir.

İki numaralı atmosferik toplam çökelme örneğine ait dağılımlara bakıldığında, en ağır moleküllerin oluşturduğu 6 halkalı bileşikler (BgHiPy ve IcdP) toplam PAH akılarının %48'ini oluşturmuştur. Aynı örnekte 2-3 halkalı PAH bileşiklerinin (Np, Anp, Ane, Flr, Phe ve An) akısı ise toplam akının %32'sini oluşturmaktadır. Dört halkalı PAH'ların (Flu, Py, BaA ve Chr) yüzde katkısı %15 ve 5 halkalı PAH'ların (BbF, BkF, BaP ve DahA) katkısı ise %4 gibi düşük değerlerde bulunmuştur.

Üç numaralı atmosferik toplam çökelme örneğinde 2-3 halkalı PAH bileşiklerine ait oldukça yüksek değerlerde (%56) bulunmuştur. Dört halkalı bileşiklerin akıları toplam akının %7'si kadar, 5 halkalı PAH'ların akıları %16 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin katkısı ise %21 kadar tespit edilmiştir.

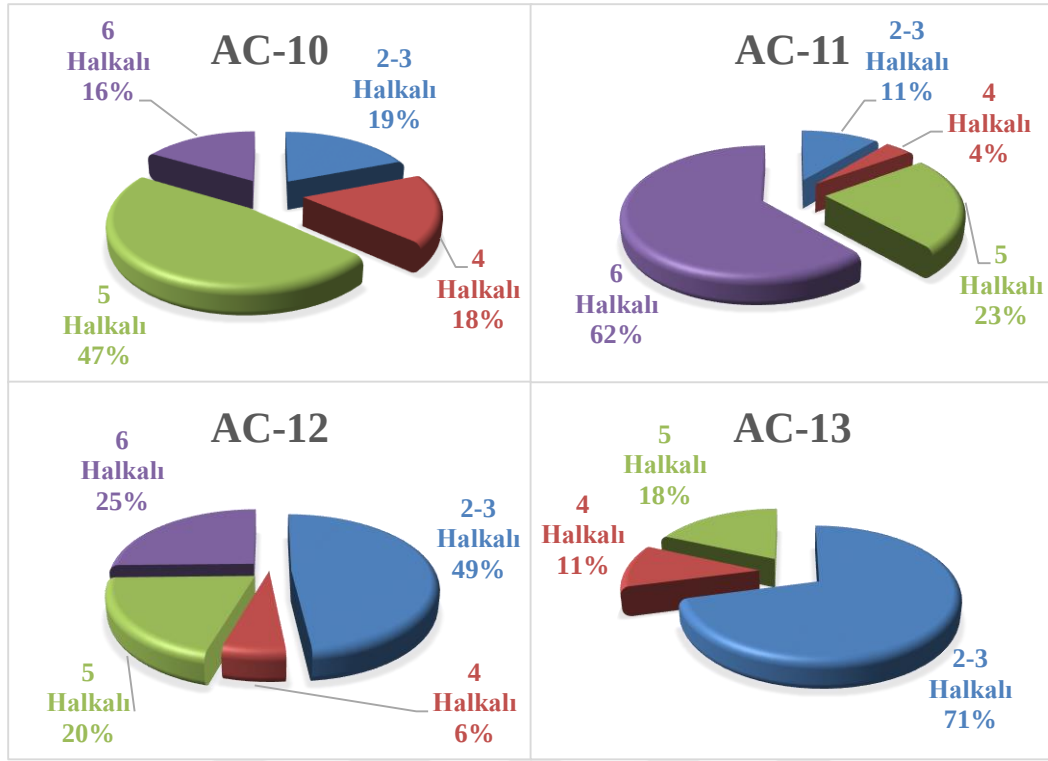
Dört numaralı atmosferik toplam çökelme örneğinde, 3 numaralı örnekte olduğu gibi ağırlıklı olarak 2-3 halkalı PAH akılarından oluşmaktadır ancak bu örnekte toplam PAH akısının %51'ini oluşturmaktadır. Dört halkalı bileşiklerin toplam PAH akısına katkısı %22 olurken 5 halkalı PAH'ların katkısı %6 ve 6 halkalı PAH'ların katkısı ise %21 olmuştur.

Beş numaralı atmosferik toplam çökelme örneğine akı dağılım haritası, 2 numaralı örnekle benzer ancak daha değişken kompozisyonlarda olmuştur. Yine en büyük akı 6 halkalı PAH bileşiklerinden (%76) kaynaklanırken, 2-3 halkalı PAH bileşikleri de ikinci baskın grup olmuştur (%20). Dört halkaya sahip PAH bileşiklerinin katkısı %2, 5 halkalı PAH bileşiklerinin katkısı da yalnızca %2 kadar olmuştur.



Şekil 5.141. 6-9 numaralı atmosferik toplam çökeltme örneklerinde PAH' ların halka sayılarına göre dağılımları

Şekil 5.141'de 6, 7, 8 ve 9 numaralı toplam çökeltme örneklerine ait PAH bileşiklerinin halka sayılarına göre gruplandırılarak belirlenen toplam PAH akısına olan katkıları verilmiştir. Dikkat edilirse, 9 numaralı örnek hariç, 6, 7 ve 8 numaralı örneklerin dağılımı 3 ve 4 numaralı örneklerle hemen hemen aynı çıkmıştır, özellikle baskın olarak 2-3 halkalı PAH bileşikleri yer almıştır. Dokuz numaralı örnekte ise toplam akının %97'si 6 halkalı PAH bileşiklerinden oluşmuştur. Dokuz numaralı örnek hatırlanacağı gibi, çok az yağış içerdiğinden, örneğin alınacağı 7. güne kadar örnekteki sıvı kısım buharlaştığından, kuru çökeltme örneği şekline dönüşmüştür. Kuru bir yüzeyin örnekleme süresince güneşe maruz kalması nedeniyle daha uçucu ve güneş ışınlarıyla daha çabuk etkilenen PAH bileşiklerinin bozulduğu düşünülmektedir (Karakaş, 2004). Altı numaralı toplam çökeltme örneğindeki 2-3 halkalı PAH bileşiklerinin toplam PAH akısına katkısı %60, 7 numaralı örneğin katkısı %57 ve 8 numaralı örneğin katkısı ise %78 olmuştur.



Şekil 5.142. 10-13 numaralı atmosferik toplam çökeltme örneklerinde PAH'ların halka sayılarına göre dağılımları

On numaralı toplam çökeltme örneği, hiçbir örnekte görülemeyen bir kompozisyon göstermiştir. Toplam PAH katkısına 5 halkalı PAH bileşikler %47 katkı sağlamıştır. İki-3 halkalı %19 ve 4 halkalı PAH bileşiklerinin katkısı % 18 olmuştur. Altı halkalı PAH bileşikler % 16 katkı sağlamıştır.

Onbir numaralı çökeltme örneğinde 2, 5 ve 9 numaralı örneklerde olduğu gibi 6 halkalı PAH bileşikler en büyük katkı sağlayan grup olmuştur. Bu örnekte 6 halkalı PAH'ların, toplam PAH akısına oranı % 62 olmuştur. Beş halkalı PAH'ların toplam katkıya olan katkıları %23 iken, 2-3 halkalı PAH'ların katkısı % 11, 4 halkalı bileşiklerin katkısı ise % 4 düzeyinde kalmıştır.

Oniki numaralı toplam çökeltme örnekleri; 3, 4, 6, 7 ve 8 numaralı örneklerle benzer kompozisyona sahip olarak çıkmıştır. Bu örnekte 2-3 halkalı PAH bileşikler en yüksek katkıya sahip grup olarak tespit edilmiştir. Oniki numaralı örnekteki 2-3 halkalı PAH'ların toplam katkıya oranı % 49'dur. Beş halkalı PAH bileşiklerinin toplam PAH akısına katkısı %20, 4 halkalı PAH bileşiklerinin toplam katkıya katkısı %6 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin 12 numaralı örnekteki katkı %25 olmuştur.

Onüç numaralı örnekte 6 halkalı PAH bileşikleri tayin limiti altında kaldıklarından tespit edilememiştir. İki-3 halkalı bileşiklerin toplam akıya olan katkısı %71 olurken, 4 halkalı bileşiklerin katkısı %11, 5 halkalı bileşiklerin katkısı da %18 bulunmuştur.

Toplam çökelme örneklerindeki PAH bileşiklerinin halka sayılarına toplam PAH akısına en yüksek katkının, örneklerin çoğunda, 2-3 halkalı PAH bileşiklerinden kaynaklandığı görülmektedir. Düşük moleküllü bu bileşiklerin baskın olduğu günlerde daha yoğun mangal aktivitesinin olduğu, yüksek moleküllü PAH'ların baskın olduğu örneklerin toplandığı haftalarda da daha az mangallı piknik yapıldığı sonucuna ulaşılmıştır.



Çizelge 5.76. Atmosferik toplam çökeltme örnekleri PAH akıları (mg/m².yıl)

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiPy	IcdP
AC-2	113,38	<8,7	62,39	1704,44	88,33	1390,74	886,56	<3,3	669,81	<0,2	<5,9	432,01	98,75	<0,5	137,41	4930,7
AC-3	51,12	40,3	43,14	1182,4	42,99	527,09	226,52	<3,3	<11,0	<0,2	<5,9	93,86	395,19	71,88	80,34	623,18
AC-4	28,7	<8,7	16,5	269,97	18,75	255,44	173,2	45,69	19,62	10,06	8,28	<0,5	<0,1	64,47	29,27	214,25
AC-5	11,75	<8,7	12,94	273,48	10,16	208,7	46,41	<3,3	<11,0	<0,2	10,93	28,29	<0,1	<0,5	22,45	1941,04
AC-6	15,27	<8,7	12,96	27,89	15,97	316,81	41,96	<3,3	14,72	<0,2	11,52	30,98	<0,1	10,72	17,41	134,99
AC-7	17,15	<8,7	10,5	154,88	361,7	71,81	27,52	<3,3	<11,0	<0,2	26,35	19,14	<0,1	<0,5	30,49	368,3
AC-8	3,42	949,76	<2,2	13,82	21,04	33,29	16,1	<3,3	<11,0	<0,2	<5,9	28,43	<0,1	<0,5	<0,3	249,49
AC-9	<6,8	9,84	1,87	11,75	2,38	<15,5	2,11	7,54	<11,0	<0,2	<5,9	3,37	10,06	<0,5	<0,3	1801,75
AC-10	48,12	<8,7	34,56	116,52	57,47	<15,5	116,04	90,8	<11,0	29,36	64,22	63,88	424,21	80,91	<0,3	222,45
AC-11	77,01	65,23	61,64	121,13	<4,6	106,89	150,51	<3,3	<11,0	<0,2	80,03	135,45	544,38	160,56	<0,3	2407,93
AC-12	2,08	2,98	3,26	10,55	<4,6	81,46	0,89	5,28	<11,0	6,37	11,07	9,63	18	3,15	<0,3	52,5
AC-13	8	5,83	5,53	4,38	81,44	1,01	0,73	5,48	10,1	<0,2	<5,9	11,42	12,18	3,75	<0,3	<0,1
Toplam	376,02	1073,94	265,3	3891,2	700,25	2993,24	1688,56	154,8	714,24	45,79	212,4	856,47	1502,78	395,44	317,38	12946,59
S.sapma	35,26	378,37	22,61	542,93	106,74	414,93	246,94	37,6	327,52	12,34	29,5	124,24	231,01	56,93	47,21	1502,96
Ort.	34,18	178,99	24,12	324,27	70,03	299,32	140,71	30,96	178,56	15,26	30,34	77,86	214,68	56,49	52,9	1176,96

Çizelge 5.76’da Gölcük Göleti Tabiat Parkında, yoğun olarak mangallı piknik yapılan kullanım alanında toplanan toplam çökeltme örneklerinin bileşikler bazında akı sonuçları verilmiştir. Park atmosferinde, yaklaşık olarak $1177 \pm 1500 \text{ mg/m}^2\cdot\text{yıl}$ ’lık akı değeri ile IcdP bileşiği en yüksek akıya sahip PAH bileşiği olarak bulunmuştur. En düşük ortalama akıya sahip bileşik $15,3 \pm 12,3 \text{ mg/m}^2\cdot\text{yıl}$ ile Chr olmuştur. Önemli PAH akısına sahip diğer bileşiklerden birkaç tanesi de Flr ($324,3 \pm 543,0$) An ($299,3 \pm 415,0$), BaP ($214,7 \pm 231,0$), Anp ($179,0 \pm 378,4$) ve BaA ($178,6 \pm 327,5$) bileşikleridir.

Gölcük Tabiat Parkı’nda gözlemlenen toplam PAH akısının yüksek düzeylerde olmasının nedeni örneklerin doğrudan kaynakta toplanmasının neden olduğu düşünülmektedir. Literatürde piknik alanlarında yapılan herhangi bir benzer çalışmaya rastlanamadığından, literatür karşılaştırılması yapılamamıştır ancak bu çalışma sonucunda bulunan değerler incelendiğinde, neredeyse endüstriyel bölgelerde toplanmış örneklerde gözlemlenen sonuçlara yakın değerlerde PAH akıları gözlemlenmiştir. Bu çalışmada gözlemlenen sonuçlar, Gölcük Tabiat Park atmosferinin mangal aktiviteleri nedeniyle ciddi düzeylerde etkilendiğini göstermektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yıllık yaklaşık olarak 400 bin kişilik yoğun bir ziyaretçi akınına uğramakta olan Gölcük Tabiat Parkı'nda yapılan bu çalışma, Gölcük Tabiat Parkı ve içerisinde yer alan Gölcük göletinin sürdürülebilir kullanımı için önemli sonuçların elde edilmesine olanak sağlamıştır. Son yıllarda, Tabiat Parkında gözlemlenen en önemli olumsuzluklardan birkaç tanesi; bazı ağaç çeşitlerinin kuruması, gölde alg büyümesi ve su seviyesindeki azalma ile orantılı olarak su kalitesinin kötüleşmesi şeklinde özetlenebilir. Bu çalışma kapsamında Tabiat Parkı'nın sürdürülebilir kullanımını sağlamak amacı ile mevcut kirlilik kaynaklarının, kirlilik dağılımlarının araştırılması ve özellikle de yoğun mangallı piknik aktivitelerinin park ve gölet üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

Bu amaçlara yönelik olarak; bölgeden iki farklı mevsimde 21 farklı noktadan yüzey toprak örnekleri toplanmış ve bu numunelerde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), majör iyonlar ve yağ konsantrasyonları ölçülmüştür. Yüzey toprak örneklerinde tespit edilen PAH konsantrasyon seviyeleri Haziran ayında 12,2-2003 ng/g KA arasında değişirken, Kasım ayında toplanan örneklerde 84 ile 3125 ng/g KA arasında tespit edilmiştir. Tabiat Parkı yüzey topraklarının PAH sonuçları Türkiye'nin ve Dünya'nın birçok yerinde yapılan çalışmalarla kıyaslanmıştır ve sonuç olarak Gölcük Tabiat Parkı yüzey topraklarının kirlenmiş alanların kırsal toprakları ile bazı endüstri bölgeleri ile yarışır düzeyde olduğu bulunmuştur. Yirmibir örnekleme noktası PAH sonuçlarının daha anlaşılabilir kıyaslanabilmesi için konum özelliklerine göre 4 ayrı gruba ayrılmıştır. Yoğun mangallı piknik yapılan noktaların oluşturduğu 1. ve 2. Grup arasındaki en büyük fark 2. Grubun gölgede 1. Grubun güneşte kalmasıdır. Üçüncü grup gölün batısındaki, 4. Grup ise gölün güneyindeki noktalardan oluşmaktadır. PAH sonuçlarına göre 2. Gruba ait ortalama değerleri 1. Gruba göre daha yüksek bulunmuştur. Bütün örnekleme gruplarının kendi içerisinde Haziran Kasım ayı sonuçları kıyaslandığı zaman Kasım ayı PAH ortalama değerlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. PAH sonuçlarının ayrıca diagnostik oranları incelenmesi sonucunda kirlilik kaynakları Haziran ayı için en baskın kaynaklar pirojenik, odun ve kömür

yanması, Kasım ayı için odun, kömür yanması olarak belirlenmiştir. Yağ konsantrasyonları ise PAH sonuçlarının tam tersine Haziran ayında Kasım ayı sonuçlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Haziran ayı örneklerinde 2,0-28,0 mg/g KA, Kasım ayında 0,8- 8,0 mg/g KA değerlerinde ölçülmüştür. Tabiat Parkı'nda alınan yüzeytoprak örneklerinin sonuçlarının olabildiğince kirletilmemiş alanlarla kıyaslanabilmesi amacı ile Gölcük Tabiat Park'na yakın hemen hemen aynı yüksekliklerde bulunan ve etrafında direkt kirletici kaynağı olmayan (yol, yerleşim, sanayi..vb.) 3 adet referans göl belirlenmiştir. Bu referans göllerin her birinin etrafından toplanan üçer tane yüzey toprak örneklerinin PAH, yağ, anyon-katyon sonuçları Gölcük yüzey toprakları ile kıyaslanmıştır. Referans göllerden alınan yüzey topraklarının PAH sonuçları Gölcük Tabiat Parkı'ndan toplananlardan yaklaşık 5-50 kat daha düşük seviyelerde iken, yağ konsantrasyonları yaklaşık 2 kat daha düşük seviyelerdedir. Besin elementlerini içeren iyonların sonuçları incelendiğinde nitrit, nitrat ve fosfat konsantrasyonlarının Gölcük'te daha düşük olduğu, slfatın ise Gölcük ile hemen hemen aynı seviyelerde olduğu bulunmuştur.

Göl yüzeyi yaklaşık 50 eşit gride bölünerek bu gridlerden yüzey su örnekleri ve yüzey sediman (dip çamur) örnekleri toplanmıştır. Su örneklerinde göl su kalitesini belirlemek amacı ile fiziksel parametreler, besin girdilerini belirlemek için anyon-katyon tayini ve mangal etkisini görmek amacıyla da yağ tayinleri yapılırken; sediman örneklerinde PAH ve yağ tayinleri yapılmıştır. Su örneklerinde tespit edilen yağ konsantrasyonu 0,001- 0,041 mg/mL arasında, anyonlar 294,5-503,65 µeq/L değerleri arasında, katyonlar ise 1892,3 µeq/L değerleri arasında ölçülmüştür. Sediman örneklerinde tespit edilen PAH konsantrasyon seviyeleri 60,5 ile 3820 ng/g KA arasında, yağ konsantrasyonları ise 0,4-20,0 mg/g KA arasında bulunmuştur. PAH sonuçlarının ayrıca diagnostik oranları incelenmesi sonucunda en baskın kirlilik kaynakları odun ve kömür yanması, petrojenik ve trafik kaynaklı olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada, ayrıca haftalık atmosferik toplam çökelme örnekleri toplanmış, bu örneklerde PAH ve anyon-katyon tayini yapılarak lokal atmosferik yollarla göle gelen kirlilik düzeyleri belirlenmiştir. Ölçülen anyonların akıları 2,76-13,3 gr Anyon/m².yıl değerleri arasında, katyonların akıları ise 0,83-11,60 gr Katyon/m².yıl değerleri arasında bulunmuştur.

Gölcük göleti yüzey suları, yüzey sedimanları ve gölet etrafındaki piknik alanlarına ait yüzey topraklarından elde edilen kirleticiler için kirlilik dağılım haritaları oluşturulmuş ve kirleticilerin mevcut durumunu gözlemlemekle birlikte özellikle gölete olan girdilerin yerleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışma sonucuna göre, Gölcük göletinin 2004 yılında 7 m olan en derin noktalarının, 5 m civarlarına kadar sığlaştığı tespit edilmiştir. Su kalitesindeki kötüleşme, yüzey topraklarındaki PAH ve yağ kirlilik düzeyleri ile gölet yüzey sedimanlarındaki PAH ve yağ seviyelerinin önemli düzeylerde ve literatürde kirli alanlar için raporlanan sonuçlarla karşılaştırılabilir seviyelerde olduğu görülmüştür. Ayrıca gölette gözlemlenen alg büyümesinin ana nedeninin yüzey topraklarından rüzgârlarla, ziyaretçiler nedeniyle havaya kalkan tozların gölete çökmesi ile ve çoğunlukla da yağışlarla yüzey topraklarındaki besin elementlerinin (azotlu ve fosforlu bileşikler) kontrolsüz akışlarla gölete taşınmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır.

Çalışmanın finansal kaynaklarının kısıtlı olması sebebi ile gölet yüzey suyu örneklerinde toplam kirlilik yüklerinin daha net belirlenebilmesi için gerekli olan toplam organik karbon miktarları, biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacı değerleri ölçülememiştir. Her örneğe ayrı ayrı nem tayini yapmak yerine bir grubu temsil edecek bir örneğe nem tayini yapılmıştır. Yüzey topraklarının fiziksel özellikleri, kirlilikleri tutma kapasitesi, yağışlarla yıkanabilme kabiliyetleri hakkında bilgi vermesi amacı ile tekstür analizleri yapılamamıştır. Toprağın killi, çakıllı, kumlu olması üzerinde birikecek kirliliklerin miktarını etkilemektedir. Ayrıca toprak örneklerinde pH ölçümleri de yapılmamıştır.

Çalışmanın diğer eksik tarafı ise meteorolojik istasyon kurulamamış olmasıdır. Bölgeye ait yağış miktarı ve trendi, ozon miktarı, hava sıcaklığı, rüzgâr hızı, rüzgâr yönü gibi bilgiler bulunmamaktadır.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın "Kirlenmiş Saha Etüt Rehberi (2009)" adlı yayınında yüzey toprağından örnekleme yapılması esasları belirtilmiştir. Bu esaslara göre eğer kirlilik topraklarda gözle görülebiliyorsa kirliliğin olduğu bölgeden en az 3 adet örnek alınmalıdır. Eğer kirlilik gözle görülmüyorsa ve sınırları belirlenemiyorsa

grid sistemi oluşturarak örnek alınmalıdır. Bu çalışmada olası kirlilik olduğu düşünülen bölgelerden birbirlerine yakın noktalardan ve göletin tüm çevresinden tüm çevreyi temsil edeceği düşünülen noktalarından örnekler toplanmıştır. Toprak rnekleri alınırken göle doğru eğimli noktalarda seçilerek yağışlarla oluşacak kontrolsüz akışlarla yüzey topraklarından gölete kirletici akıların olacağı düşünülmüştür ve bu strateji üzerine örnekleme noktaları seçilmiştir.



7. KAYNAKLAR

- Aamot E, Steinnes E and Schmid R (1996) “Polycyclic Aromatic hydrocarbons In Norwegian Forest Soils”, *Impact of Long Range Atmospheric*, 92(3), 275–280.
- Acar A (2007) *Cod Counterpart of Oil And Grease and Assessment of Its Toxicity*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Agarwal T (2009) “Concentration Level, Pattern and Toxic Potential of PAHs in Traffic Soil of Delhi, India”, *J. Hazard. Mater.*, 171: 894–900.
- Agerstad MJ and Skog K (2005) “Review Genotoxicity of Heat Processed Foods.” *Mutation Research*, 574: 156–172.
- Agilent Technologies (1999) *HPLC Value System User’s Guide*, 11/99, Almanya Agilent 1100 Series.
- Akkoyunlu BO ve Tayanç M (2003) “Analyses of Wet And Bulk Deposition in Four Different Regions of Istanbul Turkey”, *Atmospheric Environment*, 37: 3571–3579.
- Akyüz M (2008) “Simultaneous Determination of Aliphatic and Aromatic Amines in Ambient Air and Airborne Particulate Matters by Gas Chromatography-Mass Spectrometry”, *Atmospheric Environment*, 42: 3809-3819.
- Al Khashman OA (2009) “Chemical Characteristics of Rain Water Collected at A Western Site Of Jordan”, *Atmospheric Research* 91: 53-61.
- Alver E, Demirci A ve Özçimder M (2012) “Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri”, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3 (1): 45-52.
- Anatolaki C, Tsitouridou R (2009) “Relationship Between Acidity and Ionic Composition of Wet Precipitation: A Two Years Study at an Urban Site, Thessaloniki, Greece”, *Atmospheric Research*, 92: 100-113.
- Atlas Dergisi (2013), Duman Altı Gölçük, <http://www.atlasdergisi.com/gundem/duman-alti-golcuk.html>, 18Nisan 2017.
- Bağçevan B (2011) *Samsun ve Çevresindeki İçme Sularında Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Kromatografik Yöntemlerle Tayini*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Bandowe MBA, Shukurov N, Kersten M and Wilcke W (2010) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Oxygen-Containing Derivative

(OPAHs) in Soils from the Angren Industrial Area, Uzbekistan”, Environ. Pollut., 158: 2888–2899.

Bayramoğlu MB, Yenisoym Karakaş S ve Karakaş D (2015) “Bolu Şehir Merkezinde Toplanan Sıralı Yağmur Örnekleri Kompozisyonu İle Kirlilik Taşınım Mekanizmalarının Belirlenmesi” 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 7-9 Ekim 2015, İzmir.

Berberler E (2013) Erzurum Atmosferinde Poliklorlu Bifenillerin (PCB’lerin) Konsantrasyon ve Yaş Çökelme Akılarının Belirlenmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Binici B (2008) Yağmur suyunda PAH ve Pestisit Tayini ve Alıcı Ortam Modellemesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Kocaeli

Bolu Belediyesi Başkanlığı, Bolu, <http://www.bolu.bel.tr/icerik/1780/17/genel-bilgiler>, 13 Ocak 2017.

Bolu Olay Gazetesi, Gölcük Gölü Uzmanlar Eşliğinde Masaya Yatırıldı, <http://www.boluolay.com/bolu/golcuk-golu-uzmanlar-esliginde-masaya-yatirildi-h23219.html>, 01 Şubat 2017.

Bolu Olay Gazetesi, Gölcük Sazlıklardan Kurtuluyor, <http://www.boluolay.com/bolu/golcuk-sazliklardan-kurtuluyor-h17959.html>, 01 Şubat 2017.

Bolu Olay Gazetesi, Gölcük’e Lodos Bombası Düştü, 10 Bin Ağaç Yok Oldu, <http://www.boluolay.com/bolu/golcuke-lodos-bombasi-dustu-10-bin-agac-yok-oldu-h26765.html>, 01 Şubat 2017.

Bolu Olay Gazetesi, Gölcük’e Özel Bakım, <http://www.boluolay.com/bolu/golcuke-ozel-bakim-h29222.html>, 01 Şubat 2017.

Bolu Olay Gazetesi, Gölcük’te “MANGAL”a Yasak Geliyor..., <http://www.boluolay.com/bolu/golcukte-mangala-yasak-geliyor-h28303.html>, 01 Şubat 2017.

Bolu Olay Gazetesi, Gölcük’te Yosun Temizliği, <http://www.boluolay.com/bolu/golcukte-yosun-temizligi-h35589.html>, 01 Şubat 2017.

Bolu Olay Gazetesi, Nilüferler Gölcük’e Uyum Sağladı, <http://www.boluolay.com/bolu/niluferler-golcuke-uyum-sagladı-h17162.html>, 01 Şubat 2017.

Bolu Valiliği, Kültür ve Turizm, <http://bolu.gov.tr/kultur-ve-turizm>, 13 Ocak 2017.

- Bortey SN, Ikenaka Y, Nakayama SM, Akoto O, Yohannes YB, Baidoo E, Mizukawa H and Ishizuka M (2014) "Occurrence, Distribution, Sources and Toxic Potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils from the Kumasi Metropolis, Ghana", *Sci. Total Environ*, 496: 471–478.
- Bozlaker A, Odabasi, M ve Muezzinoglu A (2008) "Dry Deposition and Soil–Air Gas Exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an Industrial Area", *Environ. Pollut.* 156: 784–793.
- Boztuğ D, Dere T, Tayhan N, Yıldırım N, Danabaş D, Cıcikoğlu YN, Öztüfekçi AÖ, Danabaş S, Ergin C, Uslu G ve Ünlü E (2012) "Uzunçayır Baraj Gölü (Tunceli) Fiziko Kimyasal Özellikleri ve Su Kalitesinin Değerlendirilmesi", *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2 (2): 93-106.
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C and Garrigues P (1997) "Evaluation of Sediment Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gironde Estuary", *Marine Chemistry*, 58: 85-97.
- Cavalcante RM, Sousa FW, Nascimento RF, Silveira ER, Rommel B (2012) "Viana Influence of Urban Activities on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Precipitation: Distribution, Sources and Depositional Flux in a Developing Metropolis, Fortaleza, Brazil", *Science of The Total Environment*, 414: 287–292.
- Chantara S and Nawarut C (2008) "Comparison of Wet Only and Bulk Deposition at Chiang Mai (Thailand) Based on Rainwater Chemical Composition", *Atmospheric Environment* 42(22): 5511–18.
- Chen BH and Lin YS (1997) "Formation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Processing of Duckmeat." *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45: 1394–1403.
- Chen J and Chen S (2005) "Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Low Density Polyethylene From Liquid Model and Roasted Meat." *Food Chemistry*, 90: 461–469.
- Cirik S, Cirik Ş (2005) *Limnoloji, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları*, 21, İzmir.
- Coğrafya Harita, Türkiye İl Haritaları 2, http://cografyaharita.com/turkiye_mulki_idare_haritalari2.html, 13 Ocak 2017.
- Cross AJ ve Sinha R (2004) "Meat Related Mutagens/Carcinogens in The Etiology of Colorectal Cancer." *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 44 (1): 44–55.

- Çetin B (2016) “Investigation of PAHs, PCB’s and PCN’s in Soils Around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, Distributions, Sources and Toxicological Effects”, *Science of the Total Environment*, 560–561: 160–169.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (2009) “Kirlenmiş Saha Etüt Rehberi”, Ankara.
- Dellhomme O, Rieb E and Millet M, (2007) “Solid Phase extraction and LC with Fluorescence Detection for Analysis of Pahs in Rainwater”, *Chromatographia*, 65: 163-171.
- Demircioğlu Bayır S (2011), Determination of PAH Pollution and Anaerobic PAH Degradation Activity in Marmara Sea Sediments, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Doğan G, Güllü G, Karakaş D ve Tuncel G (2010) “Comparison of Source Regions Affecting SO_4^{2-} and NO_3^- Concentrations at the Eastern Mediterranean and Black Sea Atmospheres”, *Current Analytical Chemistry*, 3: 66–71.
- Dong C, Chen C, (2012) “Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Harbor Sediments by GC-MS”, *Int J Environ Res Public Health* 9 2175–2188.
- Dueñas C, Fernández M, Gordo E, Cañete S, Pérez M (2012) “Chemical And Radioactive Composition of Bulk Deposition in Malaga (Spain)”, *Atmospheric Environment*, 62: 1–8.
- Environmental Protection Agency, 40 CFR 112, Oil Pollution Prevention, 2005, 09 Ağustos 2014.
- Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Asidite-Alkalinite Tayini, <http://cevre.erciyes.edu.tr/sayfa/92/cevre-kimyasi-laboratuari.html>, 10 Mart 2017
- Esen F, Cindoruk SS ve Tasdemir Y (2007) “Bulk Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Industrial Site of Turkey Environ Pollut:1–7
- Fang MD, Hsieh PC, Ko FC, Baker JE and Lee CL (2007) “Sources and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Kaoping River and Submarine Canyon system”, *Mar. Pollut. Bull.*, 54: 1179–1189.
- Fang MD, Lee CL, Yu CS (2003) “Distribution and Source Recognition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Hsin-ta Harbour and Adjacent Coastal Areas Taiwan”, *Mar. Pollut. Bull.*, 46: 941–953.

- Farmaki, E vd. (2007) “Validation of a FT-IR Method for the Determination of Oils and Grease in Water Using Tetra Chloroethylene as the Extraction Solvent.” *Desalination* 210 (1–3):52–60.
- Fatty Acid Synthesis and Modification, III. General Features of Fatty Acid Structure, http://library.med.utah.edu/NetBiochem/FattyAcids/3_1.html, 17 Mart 2017.
- Foster GD and Wright DA (1988) “Unsubstituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Sediments, Clams, And Clam Worms from Chesapeake Bay”, *Mar. Pollut. Bull.*, 19: 459–465.
- Golomb D, Ryan D, Underhill J, Wade T and Zembar S (1997) “Atmospheric Deposition of Toxics onto Massachusetts Bay—II”, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Atmos Environ.*, 3: 11361–11368.
- Gooding D, Pinch T, Schaffer S, (1989) *The Uses of Experiment Studies in The Natural Sciences 2*, Press Syndicate of the University of Cambridge, Melbourne.
- Goriaux M, Jourdain B, Temime B, Besombes JL, Marchand N, Albinet A, Garziandia L and Wortham H (2006) “Field Comparison of Particulate PAH Measurements Using a Low Flow Denuder Device and Conventional Sampling Systems”, *Environ. Sci. Technol*, 40: 6398-6404.
- Guo L C, Bao LJ, She JW, Zeng EY (2014) “Significance of Wet Deposition to Removal of Atmospheric Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”: A Casestudy in Guangzhou China, *Atmospheric Environment*, 83: 136-144.
- Gül E, <http://www.bilgiustam.com/spektroskopi-nedir/>, 26 Ocak 2017. Gülce H, Edebali S (2015) *Ders Notu, Analitik Kimya Laboratuvarı Uygulamaları, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya.*
- Güner ED (2009) *Kentsel Hava Kirliliği: Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- Hanedar A (2009) *İstanbul’da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Atmosferik Konsantrasyonlarının İnsan Sağlığına Muhtemel Toksikitesinin Belirlenmesi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Hatice Ardağ H, Özel MZ, Şen A (2005) “Menderes Nehrindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Kirliliğinin HPLC İle Tayini”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası*, 517.
- Hijosa Valsero, Maria et al. 2016. “Chemical Pollution in Inland Shallow Lakes in the Mediterranean Region (NW Spain): PAHs, Insecticides and Herbicides in Water and Sediments”, *Science of the Total Environment*, 544:797–810.

- Hong Wen Jun (2016) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Alkylated PAHs in the Coastal Seawater, Surface, Sediment and Oyster from Dalian, Northeast China”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128:11–20.
- Huang Y, Wang Y, Zhang L (2008) “Long Term Trend of Chemical Composition of Wet Atmospheric Precipitation During 1986–2006 at Shenzhen City, China”, *Atmospheric Environment* 42: 3740–3750.
- Huang, Lei, Sergei M, Chernyak, and Stuart AB (2014) “PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), Nitro-PAHs, and Hopane and Sterane Biomarkers in Sediments of Southern Lake Michigan, USA”, *Science of the Total Environment* 487(1):173–86.
- Hussain K and Hoque RR (2015) “Seasonal Attributes of Urban Soil PAHs of the Brahmaputra”, *Valley Chemosphere*, 119: 794–802.
- ISO 12884 (2000) Ambient Air Determination of Total (Gas and Particle Phase) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collection on Sorbent Backed Filters With Gas Chromatographic Mass Spectrometric Analyses, International Organization for Standardization, 1, Geneva.
- İnteraktif Sözlük, Elektromanyetik Spektrum, <http://interaktifsozluk.net/g/10595>, erişim tarihi 26 Ocak 2017.
- Jiang JJ, Lee CL, Fang MD and Liu, JT (2009) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments of Southwest Taiwan: An Appraisal of Diagnostic Ratios in Source Recognition”, *Marine Pollution Bulletin*, 58(5): 752–760.
- Karakaş D ve Pekey B (2005) “Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Izmit Bay (Turkey)”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85(7): 433–442.
- Karakaş D, Ölmez İ, Tuncel G (2004) “Trace and Major Element Compositions of Black Sea Aerosol”, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 259:187–192.
- Karakaş D, Pekey B, Telli Karakoç F, Tolun L, Morkoç E, Tüfekçi H, Yakupoğlu G ve Yakan H (2004) “İzmit Körfezine Giren Kanserojenik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH): Kaynak ve Seviye Tespiti.” TÜBİTAK YDABAG.
- Karmabilgi, Renk Tayfi ve Görünür Işık, www.karmabilgi.net/renk-tayfi-ve-gorunur-isik/, 25 Ocak 2017.
- Kennicutt MC, Wade TL, Presley BJ, Requejo JM and Brooks GJ (1994) “Denoux Sediment Contaminants in Casco Bay, Maine: Inventories, Sources, and Potential for Biological Impact”, *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1–15.

- Kıstaubayeva A (2015) PAH ve OCP Bileşiklerinin Toprak Ortamında Mekânsal Dağılımının Belirlenmesi Ve Hava Toprak Fazı Geçişlerinin Araştırılması, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kim GB, Maruya KA, Lee RF, Lee JH, Koh CH and Tanabe S (1999) “Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay Korea”, Mar. Pollut. Bull., 38: 7–15.
- Kimyaevi (2016) Infrared Spektroskopisi,
<http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D0594BE9FF68E91DD1D>, 10.04.2017.
- Kimyaevi, Elektromanyetik Spektrum,
<http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D05E6FBFC11A78C4694>, 10 Şubat 2017.
- Kiss G, Puchony ZV, Tolnai B, Varga B, Gelencsér A, Krivácsy A, et al. (2001) “The Seasonal Changes in the Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Precipitation and Aerosol Near Lake Balaton”, Hungary Environ Pollut, 114: 55–61.
- Köprü İ, Karadeniz H, Kanca E, Kılıçer YÇ, Özlü E, Karakaş D ve Yenisoy Karakaş S (2012) “Sıralı (Fraksiyonel) Yağmur Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon ve Organoklorlu Pestisit Kompozisyonlarının İncelenmesi”, Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi 1: 30–40.
- Krauss M and Wilcke W (2003) “Polychlorinated Naphthalenes in Urban Soils: Analysis, Concentrations, and Relation to Other Persistent Organic Pollutants”, Environ. Pollut. 122: 75–89.
- Kuka A, Stumpe-v I, Bartkevic V and Morozovs A (2008) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meat Smoked with Different Types of Wood”, 110: 794–797.
- Küçük S (2007) “ Büyük Menderes Nehri Su Kalite Ölçümlerinin Su Ürünleri Açısından İncelenmesi”, ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 4(1-2): 7-13.
- Külköylüoğlu O ve Dügel M (2004) "Ecology and Spatiotemporal Patterns of Ostracoda (Crustacea) from Lake Gölçük (Bolu, Turkey)" Archiv Für Hydrobiologia, 160: 67-83.
- Kwon HO and Choi SD (2014) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils from a Multi-Industrial City, South Korea”, Sci. Total Environ., 470–471: 1494–1501.
- Lawley R, Curtis L and Davis J (2008) The Food Safety Hazard Gidebook, Sayfa 303, London (UK), RSC Publishing.

- Lee BC, Shimizu Y, Matsuda T and Matsui S (2005) "Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Deposited Road Particles (DRPs) from Lake Biwa Area Jpn", *Environ. Sci. Technol.*, 39: 7402–7409.
- Lee YG, Lee HW, Kim MS, Choi CY and Kim J (2008) "Characteristics of particle formation events in the coastal region of Korea in 2005", *Atmospheric Environment*, 42(16): 3729–3739.
- Li Chaocan et al. (2017) "National Investigation of Semi Volatile Organic Compounds (PAHs, OCPs, and PCBs) in Lake Sediments of China: Occurrence, Spatial Variation and Risk Assessment." *Science of The Total Environment* 579: 325–36.
- Liu, Menglin (2016) "Spatial Temporal Distributions, Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water and Suspended Particular Matter from the Upper Reach of Huaihe River, China." *Ecological Engineering* 95:143–51.
- Maliszewska KB, Smreczak B, Klimkowicz-Pawlas A, Terelak H (2008) "Monitoring of the Total Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Arable Soils in Poland", *Chemosphere*, 73: 1284–1291.
- Masih A and Taneja A (2006) "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Concentrations and Related Carcinogenic Potencies in Soil at a Semi-Arid Region of India", *Chemosphere*, 65(3): 449–456.
- McCluskey MD (2000) "Local Vibrational Modes of Impurities In Semiconductors", *Applied Physics Reviews*, 87:8.
- Melnyk A, Dettlaff A, Kuklińska K, Namieśnik J and Wolska L (2015) "Concentration and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Surface Soil Near a Municipal Solid Waste (MSW) Landfill", *Science of the Total Environment*, 530–531: 18–27.
- Mottier P, Parisod V and Turesky RJ (2000) "Quantitative Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Barbecued Meat Sausages by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry", *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48:1160–1166.
- Mouli PC, Mohan SV, Reddy SJ (2004) "Rainwater Chemistry at a Regional Representative Urban Site: Influence of terrestrial sources on Ionic Composition", *Atmospheric Environment* 39: 999-1008.
- Müderrisoğlu H, Yerli Ö, Turan Altanlar A ve Duru N (2005) "ROS (Rekreasyonel Fırsat Dağılımı) Yöntemi ile Abant Tabiat Parkı'nda Kullanıcı Memnuniyetinin Belirlenmesi", *Tarım Bilimleri Dergisi*, 11(4): 397-405.

- Nadal M, Schuhmacher M, Domingo JL (2004) “Levels of PAHs in Soil and Vegetation Samples from Tarragona County, Spain”, *Environ. Pollut.*, 132: 1–11.
- NIST SRM1648a (2015) National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Material 1648a.
- Odabasi, M, Bayram A, Elbir T, Seyfioglu R, Dumanoglu Y ve Ornektekin S (2010) “Investigation of Soil Concentrations of Persistent Organic Pollutants, Trace Elements, and Anions Due to Iron–Steel Plant Emissions in an Industrial Region in Turkey”, *Water Air Soil Pollut.*, 213: 375–388.
- Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Bolu Gölcük Tabiat Parkı, <http://bolge9.ormansu.gov.tr/9bolge/AnaSayfa/ilsube/bolusube/bolutabiatparklari/bolugolcuktb.aspx?sflang=tr>, 13 Ocak 2017.
- Özge B (2011) Alüminyum Sektöründe Atık Suların İncelenmesi ve Arıtılması, Yüksek Lisans, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Pacmanfull, Ion Chromatography Diagram, <http://pacmanfull.com/ion/ion-chromatography-diagram>, 30 Ocak 2017.
- Pandey SK, Kim KH and Brown RJC (2011) “A Review of Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(11): 1716–1739.
- Park JS, Wade TL and Sweet S (2001) “Atmospheric Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Deposition to Galveston Bay, Texas, USA”, *Atmospheric Environment*, 35(19): 3241–3249.
- Pekey B, Karakaş D ve Ayberk S (2007) “Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to İzmit Bay, Turkey”, *Chemosphere*, 67(3): 537–547.
- Pekey, H, Karakaş D, Ayberk S, Tolun L ve Bakoğlu M (2004) “Ecological Risk Assessment Using Trace Elements from Surface Sediments of İzmit Bay (Northeastern Marmara Sea) Turkey”, *Marine Pollution Bulletin*, 48(9–10): 946–953.
- Peng C, Chen W, Liao X, Wang M, Ouyang Z, Jiao W and Bai Y (2011) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Soils of Beijing: Status, Sources, Distribution and Potential Risk”, *Environ. Pollut.* 159: 802–808.
- Pereira WE, Hostettler FD, Luoma SN and Van Geen A (1999) “Sedimentary Record of Anthropogenic and Biogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in San Francisco Bay”, *California Marine Chemistry*, 64(1–2): 99–113.
- Phillips DH (1999) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in The Diet”, *Mutation Research*, 443:139–147.

- Pintor MAA, Vilar JPV, Botelho MSC and Boaventura ARR (2016) "Oil and Grease Removal From Waste Waters: Sorption Treatment as an Alternative to State of the Art Technologies. A Critical Review", Chemical Engineering Journal 297: 229–255.
- Polat F (2009) Almus Baraj Gölünde Bazı Fizikokimyasal Parametrelerin Coğrafi Bilgi Sistemleri ile Değerlendirilmesi ve Gölün Fosfor Taşıma Kapasitesinin Belirlenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Pütz P (2008) "Fosfatların Giderilmesi Ve Belirlenmesi" Uygulama Raporu, Laboratuvar Analizi & Proses Ölçüm Teknolojisi, Nütrientler, Fosfat.
- Queen A, Zhang Y (2008) "Examining the Sensitivity of MM5–CMAQ Predictions to Explicit Microphysics Schemes and Horizontal Grid Resolutions, Part II—PM Concentrations and Wet Deposition Predictions", Atmospheric Environment, 42: 3856–3868.
- Queen A, Zhang Y, Gilliam R ve Pleim J (2008) "Examining the Sensitivity of MM5–CMAQ Predictions to Explicit Microphysics Schemes and Horizontal Grid Resolutions, Part I Database, Evaluation Protocol and Precipitation Predictions", Atmospheric Environment, 42:3842–3855.
- Readman JW, Fillmann G, Tolosa I, Bartocci J, Villeneuve JP, Catinni C and Mee LD (2002) "Petroleum and PAH Contamination of the Black Sea", Mar. Pollut. Bull., 44: 48–62.
- Reinika J, Heinmaa I, Mikkola JP and Kirsoo U (2007) "Hydrothermal Alkaline Treatment of Oil Shale Ash for Synthesis of Tobermorites", Fuel 86(5-6): 669–676.
- Resmi Gazete, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (25687), 31.12.2004, <http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0>, 02 Şubat 2017.
- Rey Salgueiro L, García Falcón MS, Martínez Carballo E and Simal Gándara J (2008) "Effects of Toasting Procedures on the Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Toasted Bread", Food Chemistry, Volume 108(2): 607–615.
- Rhind SM, Kyle CE, Kerr C, Osprey M, Zhang ZL, Duff EI, Lilly A, Nolan A, Hudson G, Towers W, Bell J, Coull M and McKenzie C (2013) "Concentrations and Geographic Distribution of Selected Organic Pollutants in Scottish Surface Soils", Environ. Pollut. 182: 15–27.
- Riccardi C, Di Filippo P, Pomata D, Di Basilio M, Spicaglia S and Buiarelli F (2013) "Identification of Hydrocarbon Sources in Contaminated Soils of Three Industrial Areas", Science of the Total Environment, 450–451: 13–21.

- Ringuet J, Alexandre A, Eva Leoz GHB and Eric V (2012) "Reactivity of Polycyclic Aromatic Compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) Adsorbed on Natural Aerosol Particles Exposed to Atmospheric Oxidants", *Atmospheric Environment* 61(x):15–22.
- Ringuet, Chantara, S and Nawarut C. (2008) "Comparison of Wet-Only and Bulk Deposition at Chiang Mai (Thailand) Based on Rainwater Chemical Composition", *Atmospheric Environment* 42(22):5511–18.
- Salvador P, Artínano B, Viana MM, Alastuey A and Querol X (2015) "Multicriteria Approach to Interpret the Variability of the Levels of Particulate Matter and Gaseous Pollutants in the Madrid Metropolitan Area, During the 1999-2012 Period", *Atmospheric Environment*, 109:205-216.
- Savinov VM, Savinova TN, Carroll J, Matishov GG, Dahle S and Naes K (2000) "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of the White Sea Russia", *Mar. Pollut. Bull.*, 40: 807–818.
- Schwarzenbach RP, Gschwend PM and Imboden DM (1993) *Environmental Organic Chemistry*, second edition, John Wiley and Sons, Inc, Canada.
- Shen W, Ren H, Darrel Jenerette G, Hui D and Ren H (2013) "Atmospheric Deposition and Canopy Exchange of Anions and Cations in Two Plantation Forests Under Acid Rain Influence", *Atmospheric Environment*, 64: 242–250.
- Skrdlikova L, Landlova L, Klanova J and Lammel G (2011) "Wet Deposition and Scavenging Efficiency of Gases and Particulate Phase Polycyclic Aromatic Compounds at a Central European Suburban Site", *Atmospheric Environment*, 45: 4305-4312.
- Sparknotes, Organic Chemistry 1,
<http://sparkcharts.sparknotes.com/chemistry/organicchemistry1/section13.php>
 , 26 Ocak 2017.
- T.C. Resmi Gazete Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği,
<http://mevzuat.basbakanlik.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.7221&sourceXmlSearch=&MevzuatIliski=0>, 31.12.2004
- Tao S, Cui YH, Xu FL, Li BG, Cao J, Liu WX and Sun R (2004) "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Agricultural Soil and Vegetables from Tianjin", *Science of the Total Environment*, 320(1): 11–24.
- Taş B (2006) "Derbent Baraj Gölü (Samsun) Su Kalitesinin İncelenmesi", *Ekoloji*, 15(60):1-6
- Trapido M (1999) "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Estonian Soil: Contamination and profiles", *Environmental Pollution*, 105(1): 67–74.

- Tobiszewski M, Namiesnik J (2012) “ PAH Diagnostic Ratios for the Identification of Pollution Emission Sources”, *Environmental Pollution*, 162, 110-119.
- Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirilenmiş Sahalara Dair Yönetmelik (2010), Resmi Gazete, 27605.
- Türkiye Kültür Portalı, Bolu Gölcük Tabiat Parkı,
<http://www.kulturportali.gov.tr/turkiye/bolu/gezilecekyer/golcuk-tabiat-parki>,
13 Ocak 2017.
- United States Environmental Protection Agency, Vegetable Oils and Animal Fats (2016) <https://www.epa.gov/emergency-response/vegetable-oils-and-animal-fats>, 02 Şubat 2017.
- USEPA 10056 (2015) Oil and Grease, Hexane Extractable Gravimetric Method 9, Düsseldorf.
- USEPA 3510C (1996) Soperatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, 1996, USEPA.
- USEPA 9071 B, N-Hexane Extractable Material (Hem) For Sludge, Sediment, and Solid Samples, 1998.
- USEPA-TO13 A (1999) “Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS) in Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Compendium Method TO-13A, United States Enviromental Agency, 2, Cincinnati.
- Ünlü A, Çoban F ve Sara M (2008) “Investigation of Lake Hazar Water Quality”, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 23(1): 119-127.
- Valette Silver N, Hameedi MJ, Efurd DW and Robertson A (1999) “Status of the Contamination in Sediments and Biota from the Western Beaufort Sea (Alaska)”, *Mar. Pollut. Bull.*, 38: 702–722.
- Wang XT, Miao Y, Zhang Y, Li YC, Wu MH and Yu G (2013) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils of the Megacity Shanghai: Occurrence, Source Apportionment and Potential Human Health Risk”, *Sci. Total Environ.* 447: 80–89.
- Wang Y, Li PH, Li HL, Liu XH, Wang WX (2010) “PAHs Distribution in Precipitation at Mount Taishan China. Identification of Sources and Meteorological Influences”, *Atmos Res*, 95: 1–7.
- WCRF/AICR (2010) Food, Nutrition, Physical Activity and the Prevention of Cancer: A Global Perspective 2007, Expert Report.
<http://www.dietandcancerreport.org/>

- Wenzl TR, Simon Anklam E ve Kleiner J (2006) “Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Food and the Environment Needed for New Food Legislation in the European Union”, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 25 (7): 716–725.
- Wilcke W, Zech W and Kobža J (1996) “PAH Pools in Soils Along a PAH Deposition Gradient”, *Environmental Pollution*, 92(3), 307–313.
- Wild SR ve Jones KC (1994) “Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the United Kingdom Environment: A Preliminary Source in Ventory and Budget”, *Environmental Pollution*, 88: 91–108.
- Wu J, Wong MK, Lee HK, Shi CY ve Ong CN (1997) “Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rougan, a Tradition Chinese Barbecued Food, by Capillary Gaschromatography”, *Environmental Monitoring and Assessment*, 44:577–585.
- Yang GP (2000) “Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea”, *Environ. Pollut.*, 108: 163–171.
- Yang Ruiqiang (2016) “Sedimentary Records of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Remote Lakes Across the Tibet an Plateau”, *Environmental Pollution* 214:1–7.
- Yuan H, Li T, Ding X, Zhao G and Ye S (2014) “Distribution, Sources and Potential Toxicological Significance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) İn Surface Soils of the Yellow River Delta, China”, *Mar. Pollut. Bull.*, 83: 258–264.
- Yuan H, Liu E, Zhang E, Luo W, Chen Wang C and Lin Q (2017) “Historical Records and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Sediment From A Representative Plateau Lake, China”, *Chemosphere*, 173, 78-88.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D and 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.
- Yurtseven B (2007) *Endüstriyel Kaynaklı Atık Yağlar ve Değerlendirme Yöntemleri*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zeng EY and Vista CL (1997) “Organic Pollutants in the Coastal Environment off San Diego, California. 1. Source Identification and Assessment by Compositional Indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 179–188.

Zhang, J, Yang JC, Wang RQ, Hou H, Du XM, Fan SK, Liu JS and Dai JL (2013)
“Effects of Pollution Sources and Soil Properties on Distribution of
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Risk Assessment”, *Sci. Total
Environ.*, 463–464: 1–10.

.





EKLER

8. EKLER

EK A. Yüzey Toprak Örnekleri Sonuçları

Çizelge 8.77. Yüzey toprak örnekleri PAH tayini sonuçları-1 (ng/g KA)

ng/g KA	Np		Anp		Ane		Flr		Phe		An	
Nokta	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11
YT-1	3,1	<0,9	4,3	<1,1	1,7	1,0	2,3	54,5	33,0	1,0	5,3	50,2
YT-2	0,7	0,3	<1,1	<1,1	<0,3	2,6	3,8	1,2	<0,6	2,6	24,9	<2,0
YT-3	0,9	0,4	<1,1	<1,1	<0,3	0,2	2,0	0,5	<0,6	3,9	95,4	4,1
YT-4	0,5	0,3	<1,1	<1,1	<0,3	10,2	3,4	1,4	10,0	6,3	<2,0	2,2
YT-5	0,6	0,2	3,3	2,4	<0,3	0,2	5,8	2,1	<0,6	4,4	7,4	1,3
YT-6	1,5	0,3	<1,1	<1,1	<0,3	0,2	3,2	0,8	11,0	5,4	<2,0	<2,0
YT-7	0,5	<0,9	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	<0,3	0,9	4,6	5,4	<2,0	<2,0
YT-8	2,0	0,2	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	8,9	0,7	<0,6	8,4	<2,0	0,7
YT-9	0,5	0,4	<1,1	0,2	<0,3	<0,3	2,4	1,3	<0,6	7,8	<2,0	2,5
YT-10	<0,9	0,3	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	<0,6	4,6	<2,0	<2,0
YT-11	1,7	0,2	15,0	<1,1	<0,3	<0,3	1,4	<0,3	5,4	2,6	<2,0	2,9
YT-12	1,9	0,3	15,2	<1,1	<0,3	<0,3	4,2	0,6	<0,6	4,5	<2,0	<2,0

Çizelge 8.77. (Devam)

ng/g KA	Np		Anp		Ane		Flr		Phe		An	
Nokta	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11
YT-13	0,5	0,5	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	5,5	<0,3	18,4	1,9	<2,0	<2,0
YT-14	0,5	0,5	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	2,8	0,9	<0,6	7,1	<2,0	1,1
YT-15	1,9	0,5	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	30,0	0,6	<0,6	3,9	8,2	2,2
YT-16	7,6	0,2	33,8	<1,1	<0,3	0,6	7,9	<0,3	32,1	4,0	<2,0	<2,0
YT-17	0,4	0,4	<1,1	0,4	<0,3	<0,3	<0,3	1,3	<0,6	4,2	<2,0	1,5
YT-18	0,5	0,8	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	<0,3	3,8	12,0	4,8	<2,0	1,0
YT-19	0,4	0,5	<1,1	<1,1	<0,3	<0,3	<0,3	1,0	<0,6	4,7	<2,0	<2,0
YT-20	0,4	0,3	<1,1	0,3	<0,3	0,5	2,1	<0,3	<0,6	3,1	<2,0	<2,0
YT-21	0,3	0,6	0,6	10,7	<0,3	<0,3	20,0	2,9	14,0	4,1	1,3	7,3
Toplam ng/g	26,6	7,0	72,1	14,0	1,7	15,6	105,7	75,1	140,4	94,7	142,4	77,2
Toplam mg/g	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Aritmetik ortalama	1,3	0,4	12,0	2,8	1,7	1,9	6,6	4,4	15,6	4,5	23,7	6,4
Ortanca	0,6	0,3	9,6	0,4	1,7	0,6	3,6	1,0	12,0	4,4	7,8	2,2
Geometrik ortalama	0,9	0,3	6,2	0,9	1,7	0,7	4,4	1,3	12,7	4,1	10,0	2,6
Standart sapma	1,7	0,2	12,4	4,5	*	3,4	7,7	12,9	10,5	1,8	36,0	13,9
Minimum	0,3	0,2	0,6	0,2	1,7	0,2	1,4	0,4	4,6	1,0	1,3	0,7
Maksimum	7,6	0,8	33,8	10,7	1,7	10,2	30,0	54,5	33,0	8,4	95,4	50,2

*: Değer sayısı 3 tekrardan az olduğu için standart sapma hesaplanamamıştır

Çizelge 8.78. Yüzey toprak örnekleri PAH tayini sonuçları-2 (ng/g KA)

ng/g KA	Flu		Py		BaA		Chr		BbF	
Nokta	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11
YT-1	3,4	11,9	51,3	14,2	65,5	<1,4	5,5	43,5	2,6	4,7
YT-2	<2,1	96,2	<0,4	<0,4	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	17,2	<0,8
YT-3	<2,1	17,0	<0,4	<0,4	27,6	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-4	2,7	2,0	<0,4	1,1	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	0,7
YT-5	52,1	18,8	26,2	1,9	12,5	0,9	13,9	15,2	<0,8	29,8
YT-6	31,2	20,9	<0,4	<0,4	<1,4	<1,4	8,8	<0,03	<0,8	0,9
YT-7	41,4	17,6	<0,4	<0,4	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-8	<2,1	19,4	17,3	<0,4	1,0	<1,4	1,1	<0,03	<0,8	<0,8
YT-9	<2,1	79,9	216,7	<0,4	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-10	84,1	16,8	<0,4	<0,4	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-11	107,3	21,9	8,3	1,6	<1,4	1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-12	<2,1	<2,1	7,0	<0,4	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-13	336,5	<2,1	5,9	<0,4	2,7	<1,4	3,1	<0,03	10,8	<0,8
YT-14	63,8	2,3	14,5	6,9	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-15	<2,1	5,5	<0,4	<0,4	19,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-16	<2,1	5,6	14,4	<0,4	10,4	<1,4	1,7	<0,03	<0,8	<0,8

Çizelge 8.78. (Devam)

ng/g KA	Flu		Py		BaA		Chr		BbF	
Nokta	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11
YT-17	26,2	5,6	<0,4	<0,4	<1,4	<1,4	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-18	<2,1	2,0	<0,4	11,0	<1,4	9,2	12,8	0,7	<0,8	0,5
YT-19	35,9	8,5	<0,4	<0,4	<1,4	0,7	<0,03	<0,03	<0,8	<0,8
YT-20	4,0	5,0	<0,4	2,0	<1,4	1,1	<0,03	0,6	<0,8	1,1
YT-21	89,3	7,9	5,5	121,0	6,2	14,2	5,2	16,4	2,1	22,8
Toplam ng/g	877,8	364,9	367,2	159,7	145,3	27,5	52,0	76,3	32,8	60,5
Toplam mg/g	0,9	0,4	0,4	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1
Aritmetik ortalama	67,5	19,2	36,7	20,0	18,2	4,6	6,5	15,3	8,2	8,6
Ortanca	41,4	11,9	14,4	4,5	11,4	1,3	5,4	15,2	6,7	1,1
Geometrik ortalama	32,2	10,8	17,0	5,5	9,7	2,2	4,7	5,4	5,7	2,7
Standart sapma	87,6	25,4	64,7	41,1	21,0	5,7	4,9	17,5	7,2	12,3
Minimum	2,7	2,0	5,5	1,1	1,0	0,7	1,1	0,6	2,1	0,5
Maksimum	336,5	96,2	216,7	121,0	65,5	14,2	13,9	43,5	17,2	29,8

Çizelge 8.79. Yüzey toprak örnekleri PAH tayini sonuçları-3 (ng/g KA)

ng/g KA	BkF		BaP		DahA		BghiPy		IcdP	
Nokta	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11
YT-1	11,68	2,53	3,23	27,61	1,32	2,28	6,87	0,27	316,63	1789,65
YT-2	<0,06	<0,06	<0,01	<0,01	<0,06	<0,06	3,84	<0,04	325,98	124,80
YT-3	19,65	<0,06	17,62	2,64	6,84	<0,06	1,34	<0,04	474,70	113,98
YT-4	<0,06	2,39	2,22	3,01	<0,06	<0,06	1,13	<0,04	344,85	78,63
YT-5	24,42	16,70	<0,01	17,74	<0,06	6,21	6,11	0,40	415,77	131,06
YT-6	5,57	1,55	<0,01	2,54	<0,06	<0,06	<0,04	<0,04	263,00	153,17
YT-7	3,80	<0,06	<0,01	4,16	<0,06	<0,06	0,69	14,77	487,18	168,85
YT-8	<0,06	1,23	<0,01	3,22	<0,06	17,27	5,69	<0,04	389,13	163,95
YT-9	<0,06	<0,06	<0,01	7,14	<0,06	16,20	1,54	<0,04	1899,56	578,13
YT-10	<0,06	<0,06	<0,01	2,67	<0,06	<0,06	<0,04	<0,04	443,84	804,27
YT-11	<0,06	28,78	9,66	5,63	<0,06	16,51	<0,04	<0,04	526,28	315,06
YT-12	<0,06	<0,06	11,95	4,19	<0,06	1,47	3,44	<0,04	459,31	150,44
YT-13	<0,06	6,15	<0,01	<0,01	<0,06	<0,06	4,13	<0,04	1440,75	269,47
YT-14	<0,06	<0,06	<0,01	5,44	<0,06	<0,06	22,25	<0,04	1284,57	156,28

Çizelge 8.79. (Devam)

ng/g KA	BkF		BaP		DahA		BghiPy		IcdP	
Nokta	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11	YT-6	Nokta	YT-6	YT-11	YT-6	YT-11
YT-15	<0,06	<0,06	<0,01	<0,01	<0,06	<0,06	5,67	<0,04	268,42	<0,01
YT-16	<0,06	<0,06	<0,01	1,95	6,90	<0,06	6,17	<0,04	877,43	231,48
YT-17	<0,06	<0,06	<0,01	<0,01	<0,06	<0,06	<0,04	<0,04	3099,21	155,02
YT-18	<0,06	2,15	<0,01	18,14	<0,06	20,34	<0,04	4,21	59,20	211,36
YT-19	<0,06	213,13	<0,01	6,12	<0,06	1,05	<0,04	<0,04	125,35	252,11
YT-20	3,05	<0,06	<0,01	1,55	<0,06	3,63	<0,04	1,31	121,67	309,46
YT-21	7,31	39,66	1,47	12,02	<0,06	2,61	1,92	9,36	64,90	157,03
Toplam ng/g	75,5	314,3	46,1	125,8	15,1	87,6	70,8	30,3	13687,7	6314,2
Toplam mg/g	0,1	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	13,7	6,3
Aritmetik ortalama	10,8	31,4	7,7	7,4	5,0	8,8	5,1	5,1	651,8	315,7
Ortanca	7,3	4,3	6,4	4,2	6,8	4,9	4,0	2,8	415,8	166,4
Geometrik ortalama	8,3	7,6	5,3	5,2	4,0	5,4	3,4	2,1	404,8	223,4
Standart sapma	8,3	65,2	6,5	7,3	3,2	7,8	5,4	5,9	733,6	387,1
Minimum	3,0	1,2	1,5	1,6	1,3	1,1	0,7	0,3	59,2	78,6
Maksimum	24,4	213,1	17,6	27,6	6,9	20,3	22,2	14,8	3099,2	1789,6

Çizelge 8.80. Yüzey toprak örnekleri anyon tayini sonuçları µg/g KA

İyon	Florür		Klorür		Nitrit		Bromür	Nitrat		Fosfat		Sülfat	
Dönem	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11
1	0,1	0,2	3,7	24,5	0,6	0,3	0,1	<0,4	<0,4	19,1	<0,3	15,4	11,7
2	0,5	0,6	<0,7	2,8	3,4	0,1	0,1	2,1	0,5	0,2	<0,3	5,4	8,7
3	0,3	0,2	5,4	5,8	2,4	9,1	<0,4	10,0	63,9	14,8	16,1	26,1	7,4
4	0,1	0,2	10,7	4,7	1,9	0,5	<0,4	1,3	0,9	2,4	0,8	8,5	13,0
5	0,1	0,1	1,9	5,4	3,6	0,4	<0,4	35,1	2,0	1,9	1,9	3,1	7,2
6	0,2	0,2	4,0	3,0	0,5	0,9	<0,4	2,0	3,5	3,1	1,0	13,2	7,8
7	0,2	0,2	10,7	4,7	0,9	1,3	<0,4	1,4	6,9	2,2	1,2	3,6	7,9
8	0,1	0,1	16,4	3,0	0,4	4,7	<0,4	4,4	327,0	2,2	5,0	4,4	7,8
9	0,3	0,6	64,6	3,6	0,9	0,1	<0,4	3,4	1,7	1,0	0,8	26,2	9,9
10	0,2	0,1	9,8	20,6	0,3	10,2	<0,4	1,3	346,2	0,8	11,9	9,9	344,8
11	0,1	0,1	7,8	14,7	0,3	2,9	<0,4	<0,4	51,8	1,6	7,6	12,4	169,0
12	0,2	0,3	4,3	6,2	0,1	0,5	<0,4	0,8	31,2	0,4	1,2	3,5	53,9
13	0,3	0,2	4,8	2,3	0,1	0,2	<0,4	0,2	<0,4	2,0	1,1	8,2	3,8
14	0,2	0,2	2,1	0,7	0,1	0,1	<0,4	0,3	0,1	0,7	0,9	3,6	2,1
15	1,0	0,2	5,0	1,6	0,1	0,1	<0,4	<0,4	<0,4	6,0	1,2	5,4	5,8

Çizelge 8.80. (Devam)

İyon	Florür		Klorür		Nitrit		Bromür	Nitrat		Fosfat		Sülfat	
Dönem	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11
16	0,3	0,1	14,2	4,3	9,7	1,4	<0,4	150,2	25,6	2,6	0,3	40,1	17,0
17	1,2	0,6	6,0	50,1	0,1	7,4	<0,4	<0,4	21,7	7,2	12,9	6,5	24,6
18	0,8	0,3	5,2	14,8	0,9	0,4	<0,4	4,0	0,4	1,0	1,0	5,4	11,0
19	0,5	0,3	2,0	1,6	0,5	0,6	<0,4	4,6	3,9	0,5	0,7	7,2	2,8
20	0,1	0,1	98,8	55,5	0,3	0,2	<0,4	0,1	<0,4	0,8	2,0	39,5	40,8
21	0,1	0,1	3,4	3,7	<0,4	0,6	<0,4	10,7	4,3	3,9	2,5	5,5	8,1
Toplam µg/g KA	7,1	5,1	280,7	233,7	26,9	42,1	0,2	231,7	891,4	74,4	70,2	253,1	765,1
Standart sapma	0,3	0,2	24,1	15,3	2,2	3,1	0,0	36,2	108,7	4,9	4,8	11,3	79,4
Minimum	0,1	0,1	1,9	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	3,1	2,1
Maksimum	1,2	0,6	98,8	55,5	9,7	10,2	0,1	150,2	346,2	19,1	16,1	40,1	344,8
Aritmetik ortalama	0,3	0,2	14,0	11,1	1,3	2,0	0,1	13,6	52,4	3,5	3,7	12,1	36,4
Ortanca	0,2	0,2	5,3	4,7	0,5	0,5	0,1	2,1	4,3	2,0	1,2	7,2	8,7
Geometrik ortalama	0,2	0,2	7,0	5,7	0,6	0,7	0,1	2,5	6,8	1,9	1,9	8,6	12,9

Çizelge 8.81. Yüzey toprak örnekleri katyon tayini sonuçları µg/g KA

İyon	Sodyum		Amonyum		Potasyum		Magnezyum		Kalsiyum	
Dönem	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11
1	8,5	14,4	1,1	1,4	6,5	9,8	7,6	6,8	60,9	44,4
2	1,9	3,3	0,1	0,1	1,8	1,5	2,1	3,0	27,8	27,9
3	1,1	<0,03	3,3	4,0	7,8	84,1	2,9	3,1	56,7	28,5
4	4,0	1,8	2,3	1,1	12,1	9,8	2,2	2,9	44,5	36,7
5	0,2	3,0	1,4	0,8	4,8	10,9	1,7	1,5	39,5	27,3
6	5,2	1,6	0,7	0,2	8,6	9,6	3,8	2,1	40,0	32,9
7	1,1	2,4	2,4	11,0	5,9	38,9	2,0	9,9	42,5	36,0
8	2,9	13,9	0,4	4,6	9,1	20,5	2,7	5,8	30,4	70,8
9	25,5	5,7	<1,0	0,0	39,3	21,4	4,7	1,4	34,1	11,8
10	7,2	57,2	0,2	3,5	5,6	128,3	3,9	16,9	43,9	94,5
11	4,3	39,7	1,0	1,9	24,3	43,6	4,5	6,3	58,4	43,7
12	2,2	14,4	<1,0	0,2	3,8	8,4	2,8	3,8	26,6	33,1
13	3,6	1,2	0,5	<1,0	12,8	5,8	3,8	2,5	30,3	32,8
14	0,2	0,9	0,1	0,1	7,7	3,9	1,7	1,8	21,5	24,1
15	1,4	1,0	4,3	0,2	14,3	12,5	2,9	2,8	53,2	27,1
16	2,4	0,7	4,0	1,8	45,8	14,7	6,1	2,5	57,8	18,6
17	2,4	6,7	12,9	1,3	26,2	6,1	5,5	2,1	33,5	43,3

Çizelge 8.82. (Devam)

İyon	Sodyum		Amonyum		Potasyum		Magnezyum		Kalsiyum	
Dönem	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11	YT6	YT11
18	9,1	8,9	0,7	2,2	39,6	15,5	5,4	2,5	49,9	23,0
19	2,4	2,0	<1,0	0,1	19,0	15,7	4,3	3,1	39,9	30,8
20	41,7	36,8	<1,0	<1,0	30,4	27,3	7,2	4,8	41,9	33,5
21	2,1	3,7	3,3	0,6	12,1	6,3	2,0	1,5	39,4	25,3
Toplam µg/g KA	129,5	219,3	38,7	34,9	337,6	494,7	79,9	87,1	872,8	746,1
Standart sapma	9,8	15,6	3,1	2,6	13,1	30,3	1,8	3,6	11,3	18,0
Minimum	0,2	0,7	0,1	0,0	1,8	1,5	1,7	1,4	21,5	11,8
Maksimum	41,7	57,2	12,9	11,0	45,8	128,3	7,6	16,9	60,9	94,5
Aritmetik ortalama	6,2	11,0	2,3	1,8	16,1	23,6	3,8	4,1	41,6	35,5
Ortanca	2,4	3,5	1,1	1,1	12,1	12,5	3,8	2,9	40,0	32,8
Geometrik ortalama	2,9	4,7	1,1	0,7	11,6	13,9	3,4	3,3	40,0	32,3

Çizelge 8.82. Yüzey toprak örneklerine ait yağ tayini sonuçları (mg/g KA)

Örnek	Yağ mg/g toprak KA	Örnek	Yağ mg/g toprak KA	Örnek	Yağ mg/g toprak KA	Örnek	Yağ mg/g toprak KA
YT6-1	4,98	YT6-12	1,91	YT11-1	4,45	YT11-12	0,76
YT6-2	2,01	YT6-13	4,71	YT11-2	1,55	YT11-13	1,63
YT6-3	3,24	YT6-14	4,69	YT11-3	1,93	YT11-14	1,60
YT6-4	3,59	YT6-15	4,15	YT11-4	5,85	YT11-15	1,13
YT6-5	4,61	YT6-16	27,96	YT11-5	2,22	YT11-16	7,99
YT6-6	2,68	YT6-17	19,05	YT11-6	1,73	YT11-17	5,61
YT6-7	3,40	YT6-18	11,01	YT11-7	2,77	YT11-18	2,66
YT6-8	1,88	YT6-19	1,98	YT11-8	1,42	YT11-19	2,27
YT6-9	2,30	YT6-20	4,71	YT11-9	2,82	YT11-20	2,05
YT6-10	3,17	YT6-21	2,04	YT11-10	3,26	YT11-21	3,50
YT6-11	3,99			YT11-11	1,79		

EK B. Su Örnekleri Sonuçları

Çizelge 8.83. Su örnekleri oşinografik parametrelerinin sonucu

Sıra	pH	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (µS)	ÇO (mg/L)	ORP (mV)	TDS (ppm)	Salt (ppm)	Derinlik (m)
1	7,8	6,4	132,8	5,54	-55	131,1	99,4	1
2	8,26	6,4	183,8	5,52	-62,2	121,3	91,9	1,7
3	7,64	6,7	182,7	5,94	-53,9	120,4	91,3	1
4	8,5	6,6	180,9	5,7	-74,2	119,6	90,8	1
5	7,93	7,3	181,3	5,91	-49,4	119,6	90,9	1,38
6	7,26	7,3	183,7	6,23	-59,3	121,3	91,2	2
7	8,42	7,3	184,8	5,85	-77,7	122,2	92,4	0,5
8	8,66	7,7	186,2	6,58	-92,5	123,4	93,8	0,5
9	8,62	8,4	185,4	6,49	-89	122,5	92,9	0,6
10	8,7	8,2	181,4	6,77	-95,8	120,8	91	0,5
11	8,7	7,6	179,9	6,39	-94,2	118,9	90,6	0,5
12	8,8	7,8	179,7	6,68	-98,4	119,6	91	0,82
13	8,48	7	183,1	6,62	-81,9	121,5	92	4,1
14	8,52	7,1	187,4	6,4	-83,4	122,7	91,9	4
15	8,52	7,4	189,5	6,35	-84,4	124	93,2	4,26
16	8,47	7,6	184,9	6,24	-82,2	122,4	93,2	4,4
17	8,49	7,7	187,6	5,97	-83,3	123,9	94,2	4,6
18	8,56	7,8	184,1	6,09	-88,4	133,3	92,7	4,2
19	8,47	7,7	190,1	6,55	-81,6	125,1	94,3	3

Çizelge 8.83. (Devam)

Sıra	pH	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (µS)	ÇO (mg/L)	ORP (mV)	TDS (ppm)	Salt (ppm)	Derinlik (m)
20	8,51	7,2	182,7	6,16	-83,9	121,3	92,3	4,1
21	8,5	7,2	181	6,55	-82,7	120,1	91,1	4,9
22	8,4	8,2	182,9	6,12	-79,5	121,1	92	4,6
23	8,45	8,6	185,5	6,26	-80,2	123,1	93,1	4,6
24	8,44	8,6	182,4	6,07	-80,5	121,8	93	4,3
25	8,6	8,9	181,9	6,13	-91,2	121,5	91,9	0,5
26	8,53	6,5	164,9	6,93	-83,1	112,3	86,2	4,2
27	8,47	7,4	179,2	6,51	-80,9	119,1	90,6	5,1
28	8,51	7,3	178,2	6,21	-83,4	118	89,7	4,95
29	8,57	7,4	174,3	6,3	-85,2	115,6	87,8	4,84
30	8,51	7,1	173,7	6,18	-83,4	115,5	87,9	4,7
31	8,52	7,4	182,2	5,94	-84,1	120,5	91,3	4,75
32	8,44	7,5	177,5	6,11	-81,3	118	89,6	4,7
33	8,59	8,1	177,7	6,28	-88,7	118,7	90,3	3,4
34	8,38	9,2	179,9	6,74	-111,4	119,4	90,6	0,4
35	8,81	8,2	178,6	6,61	-99,8	118,1	89,6	0,5
36	8,88	8,2	171,8	6,74	-103,2	114,6	87,4	3,7
37	8,95	8	177,2	6,71	-109,1	117,8	89,1	0,5
38	8,84	8	172,5	6,67	-102,8	115,3	87,6	0,6
39	8,6	7,3	175,3	6,45	-87,6	117,8	89,4	4
40	8,52	7,3	178,5	5,91	-82,8	118,5	90,2	3,8
41	8,97	6,7	175,7	6,67	-109,3	116,2	88,2	0,4

Çizelge 8.83. (Devam)

Sıra	pH	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (µS)	ÇO (mg/L)	ORP (mV)	TDS (ppm)	Salt (ppm)	Derinlik (m)
42	7,76	6,1	172,5	6,67	-96,3	115,3	87,9	0,4
43	8,74	6,7	174,5	6,44	-85,9	116,4	88,2	0,3
44	8,5	7,2	180,9	6,1	-82,9	120,3	91,6	3,95
45	8,39	7,3	182,4	6,05	-79,2	120,9	92,2	4,6
46	8,57	7,5	182	6,36	-87,9	121,3	92,1	4,45
47	8,51	7,4	183,6	6,05	-83,8	121,9	92,4	4,5
48	8,52	7,3	186,3	6	-84	123,1	93,5	5,5
49	8,5	6,6	181,5	6,99	-83,4	120,1	91,5	4,4
50	8,42	6,7	182	5,9	-78,5	120,5	91,7	4,8
Aritmetik ortalama	8,474	7,462	179,772	6,2926	-84,456	120,354	91,174	2,93
Maksimum	8,97	9,2	190,1	6,99	-49,4	133,3	99,4	5,5
Minimum	7,26	6,1	132,8	5,52	-111,4	112,3	86,2	0,3
Standart sapma	0,3135 6	0,66881	8,35432	0,34502	12,86	3,65682	2,25432	1,85981
Geometrik Ortalama	8,4680 3	7,43297	179,555	6,28326	-83,4	120,3	91,1469	2,03883
Ortanca	8,51	7,4	181,45	6,27	-84,456	120,45	91,3	3,975

Çizelge 8.84. Su örnekleri iyon sonuçları µeq/L

İyon	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
S1	363,1	3,3	293,7	0,5	0,9	201,7	0,016	304,1	1,6	58,9	389,9	1192,9
S2	1047,1	3,4	294,4	0,5	0,8	202,2	0,005	302,0	1,1	58,6	397,8	1179,6
S3	251,2	3,4	293,1	0,5	0,6	197,7	0,023	301,4	1,2	58,8	403,4	1170,3
S4	1819,7	3,4	292,4	0,5	0,7	201,4	0,003	303,2	1,1	57,2	383,2	1167,9
S5	489,8	3,3	292,7	0,5	0,6	199,7	0,012	303,1	0,7	57,5	401,2	1179,7
S6	104,7	3,2	293,0	0,5	0,6	203,0	0,055	303,1	0,9	57,8	403,5	1184,3
S7	1513,6	3,1	293,7	<0,4	0,6	205,0	0,004	303,8	1,3	58,3	401,1	1187,0
S8	2630,3	3,4	293,4	<0,4	0,6	205,2	0,002	306,7	0,7	59,0	402,4	1199,6
S9	2398,8	3,4	293,8	0,5	0,7	203,3	0,002	304,6	1,1	58,5	398,9	1182,8
S10	2884,0	3,4	293,1	0,5	0,7	202,9	0,002	303,1	1,3	57,4	402,1	1186,3
S11	2884,0	3,2	292,3	0,5	0,7	200,9	0,002	301,6	0,3	57,1	395,2	1163,3
S12	3630,8	3,4	292,3	0,5	0,8	203,6	0,002	300,7	0,1	56,5	391,8	1159,0
S13	1737,8	3,0	292,1	0,5	0,7	204,1	0,003	305,0	0,6	58,9	400,9	1170,8
S14	1905,5	4,5	292,8	0,5	0,8	204,1	0,003	302,1	<1,0	58,1	392,5	1149,1
S15	1905,5	3,3	291,9	0,5	0,6	195,1	0,003	299,0	1,2	57,0	385,5	1155,1
S16	1698,2	2,9	289,9	0,5	0,6	198,2	0,003	300,1	0,4	57,1	389,7	1154,8
S17	1778,3	3,3	291,8	0,5	0,6	196,5	0,003	301,1	0,3	58,4	397,5	1159,4
S18	2089,3	3,1	293,5	0,5	0,7	202,9	0,003	300,3	1,3	56,2	391,5	1150,2
S19	1698,2	3,4	292,2	0,5	0,6	198,0	0,003	303,9	0,5	58,9	398,6	1163,9
S20	1862,1	3,4	290,1	0,5	0,6	202,2	0,003	304,4	3,0	57,0	391,9	1157,3
S21	1819,7	3,0	290,5	0,4	0,6	<0,95	0,003	310,3	<1,0	58,1	399,1	1164,7
S22	1445,4	3,2	292,2	0,5	0,6	202,1	0,004	307,4	0,3	59,2	401,1	1173,3

Çizelge 8.84. (Devam)

İyon	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
S23	1621,8	3,3	284,3	0,5	0,6	191,1	0,004	307,5	0,5	58,6	404,2	1175,4
S24	1584,9	3,3	292,4	0,5	0,6	199,2	0,004	308,9	2,9	59,9	405,3	1176,0
S25	2290,9	3,2	292,1	0,5	0,6	187,9	0,003	299,4	4,0	57,5	395,1	1153,0
S26	1949,8	3,3	287,0	0,5	0,6	200,7	0,003	302,6	0,6	58,2	392,4	1153,4
S27	1698,2	3,3	291,5	0,5	0,6	201,4	0,003	301,4	0,1	56,7	387,0	1152,9
S28	1862,1	3,2	293,3	0,5	0,7	201,4	0,003	302,5	0,1	58,3	380,7	1150,7
S29	2138,0	3,3	291,3	0,5	0,6	199,2	0,003	305,7	<1,0	58,0	398,5	1155,6
S30	1862,1	3,0	289,3	<0,4	0,6	194,9	0,003	311,4	<1,0	59,2	401,7	1169,3
S31	1905,5	3,5	291,1	0,5	0,7	203,5	0,003	299,4	1,5	56,3	387,7	1149,9
S32	1584,9	3,2	292,1	0,5	0,8	199,8	0,004	300,5	0,7	56,7	395,7	1154,3
S33	2238,7	3,2	291,1	0,5	0,8	193,1	0,003	311,7	<1,0	58,2	402,8	1172,7
S34	1380,4	2,8	289,4	0,5	0,6	198,1	0,004	308,2	0,5	57,4	391,3	1158,4
S35	3715,4	2,9	290,3	0,5	2,0	200,3	0,002	311,2	1,7	59,9	404,3	1177,3
S36	4365,2	3,2	291,4	0,5	0,8	202,8	0,001	310,1	0,9	58,1	402,5	1168,4
S37	5128,6	3,1	289,3	0,5	0,6	200,0	0,001	305,6	1,7	56,3	396,6	1156,9
S38	3981,1	3,2	289,5	0,5	0,7	187,2	0,001	299,8	4,7	57,2	397,8	1145,8
S39	2290,9	3,0	285,6	0,5	0,6	191,7	0,003	302,1	2,0	57,5	396,8	1150,7
S40	1905,5	3,2	287,3	0,5	0,6	204,9	0,003	301,4	1,2	57,8	397,8	1152,2
S41	5370,3	3,3	289,5	0,5	0,6	203,0	0,001	304,8	0,9	56,9	398,2	1150,5
S42	331,1	3,3	289,5	<0,4	0,6	204,1	0,017	300,2	2,6	56,7	395,1	1142,9
S43	3162,3	3,4	291,1	0,4	0,6	204,4	0,002	301,6	1,5	58,2	392,6	1144,7
S44	1819,7	3,5	293,3	0,5	0,6	205,3	0,003	306,7	1,0	58,7	402,7	1166,4

Çizelge 8.84. (Devam)

İyon	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²
S45	1412,5	3,3	291,1	0,4	0,6	203,7	0,004	307,9	3,5	59,7	404,9	1169,2
S46	2138,0	3,3	291,9	0,5	0,6	201,5	0,003	300,9	1,8	57,1	395,8	1149,2
S47	1862,1	3,2	294,5	0,5	0,6	204,8	0,003	301,9	1,2	57,5	399,3	1151,1
S48	1905,5	3,0	290,2	0,5	0,8	198,6	0,003	307,3	1,6	58,5	400,5	1163,7
S49	1819,7	3,1	287,7	0,5	0,6	197,5	0,003	300,6	0,8	57,6	396,2	1150,9
S50	1513,6	3,2	292,1	<0,4	0,6	206,1	0,004	309,7	2,1	59,2	400,6	1173,2
Toplam µeq/L	102795,6	162,6	14563,6	22,3	33,5	9815,7	0,253	15202,2	59,1	2896,6	19843,0	58185,8
Standart sapma	1086,1	0,2	2,2	0,0	0,2	4,4	0,008	3,6	1,0	1,0	5,8	13,6
Minimum	104,7	2,8	284,3	0,4	0,6	187,2	0,001	299,0	0,1	56,2	380,7	1142,9
Maksimum	5370,3	4,5	294,5	0,5	2,0	206,1	0,055	311,7	4,7	59,9	405,3	1199,6
Aritmetik ortalama	2055,9	3,3	291,3	0,5	0,7	200,3	0,005	304,0	1,3	57,9	396,9	1163,7
Ortanca	1862,1	3,3	291,9	0,5	0,6	201,4	0,003	303,1	1,1	58,0	397,8	1161,3
Geometrik ortalama	1714,0	3,2	291,3	0,5	0,7	200,3	0,003	304,0	1,0	57,9	396,8	1163,6

Çizelge 8.85. Su örnekleri yağ tayini sonuçları (mg/L)

Kod	Yağ mg/mL	Kod	Yağ mg/mL	Kod	Yağ mg/mL
S1	<0,2	S18	<0,2	S35	<0,2
S2	0,02	S19	<0,2	S36	<0,2
S3	<0,2	S20	<0,2	S37	<0,2
S4	<0,2	S21	<0,2	S38	<0,2
S5	0,03	S22	<0,2	S39	<0,2
S6	<0,2	S23	<0,2	S40	0,02
S7	<0,2	S24	<0,2	S41	0,04
S8	0,01	S25	<0,2	S42	0,03
S9	0,02	S26	<0,2	S43	0,02
S10	<0,2	S27	<0,2	S44	<0,2
S11	<0,2	S28	<0,2	S45	0,03
S12	<0,2	S29	0,02	S46	<0,2
S13	<0,2	S30	0,03	S47	<0,2
S14	<0,2	S31	0,03	S48	<0,2
S15	<0,2	S32	0,01	S49	0,01
S16	<0,2	S33	<0,2	S50	<0,2
S17	<0,2	S34	<0,2		

EK C. Sediman Örnekleri Sonuçları

Çizelge 8.86. Sediman örnekleri PAH sonuçları-1 ng/g KA

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py
SD2	421,1	<1,1	<0,3	<0,3	219,2	<2,0	<2,1	310,5
SD3	<0,9	<1,1	<0,3	<0,3	<0,6	<2,0	<2,1	<0,4
SD4	15,6	8,2	3,0	2,2	5,1	<2,0	<2,1	10,2
SD5	111,2	569,3	<0,3	<0,3	80,1	5,0	1341,3	424,1
SD6	6,1	14,0	0,7	8,8	4,3	12,5	753,6	<0,4
SD7	10,7	23,4	<0,3	9,4	6,3	<2,0	85,0	40,2
SD8	52,6	163,8	<0,3	<0,3	68,5	<2,0	106,4	158,8
SD9	2,1	6,7	8,2	<0,3	13,8	17,2	4,1	49,5
SD10	8,2	22,2	<0,3	5,3	12,4	<2,0	6,1	29,9
SD11	6,4	18,0	0,5	5,3	12,2	12,1	5,9	58,2
SD12	77,6	237,6	<0,3	105,0	61,3	<2,0	424,8	<0,4
SD13	7,0	9,3	1,7	6,4	11,5	<2,0	71,0	<0,4
SD14	1,5	3,6	<0,3	1,3	<0,6	<2,0	19,8	8,2
SD15	2,3	4,7	0,9	3,0	10,1	<2,0	<2,1	<0,4
SD16	4,1	8,6	2,2	1,5	3,6	<2,0	7,9	<0,4
SD17	9,8	31,6	<0,3	11,6	7,7	<2,0	61,4	8,4
SD18	3,1	7,8	1,6	1,2	3,5	<2,0	24,2	<0,4
SD19	19,5	79,9	0,9	47,0	23,8	<2,0	103,1	81,5
SD20	36,8	155,6	0,9	84,5	49,2	<2,0	302,8	145,5
SD21	7,4	7,6	1,0	1,7	<0,6	<2,0	<2,1	<0,4

Çizelge 8.86. (Devam)

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py
SD22	3,4	5,7	<0,3	1,4	<0,6	<2,0	<2,1	24,6
SD23	1,5	3,7	0,3	<0,3	4,6	<2,0	<2,1	<0,4
SD24	35,6	<1,1	0,6	10,8	32,1	<2,0	<2,1	3,6
SD25	5,3	11,5	<0,3	2,5	4,7	<2,0	10,8	4,8
SD26	6,9	22,1	<0,3	10,5	6,3	<2,0	115,2	9,6
SD27	3,3	2,9	0,7	4,1	6,4	<2,0	<2,1	<0,4
SD28	16,5	74,5	0,4	47,1	23,6	<2,0	<2,1	11,5
SD29	16,6	40,4	<0,3	17,0	17,4	<2,0	201,0	3,8
SD30	8,6	22,8	<0,3	9,5	6,2	<2,0	104,8	1,7
SD31	1,2	2,2	0,4	3,5	1,3	<2,0	2,4	<0,4
SD32	0,2	<1,1	2,4	<0,3	0,2	<2,0	<2,1	<0,4
SD33	63,2	223,8	<0,3	<0,3	62,6	<2,0	148,4	10,9
SD34	5,9	10,4	0,4	7,8	<0,6	<2,0	6,5	148,8
SD35	1,5	4,9	2,2	0,7	0,9	1,4	16,2	<0,4
SD36	8,8	12,2	0,6	<0,3	10,4	<2,0	<2,1	<0,4
SD37	3,1	10,5	<0,3	12,9	4,9	<2,0	8,2	<0,4
SD38	14,6	41,2	<0,3	<0,3	<0,6	19,3	<2,1	<0,4
SD39	9,3	32,0	<0,3	13,4	5,8	<2,0	24,4	4,6
SD40	1,9	1,4	<0,3	<0,3	<0,6	<2,0	8,8	<0,4
SD41	95,1	259,4	1,4	89,2	49,7	<2,0	27,8	131,4
SD42	82,4	247,1	6,6	82,9	61,7	<2,0	538,0	184,0
SD43	3,0	7,5	<0,3	5,2	12,8	8,4	91,3	12,9
SD44	86,0	521,8	4,0	276,9	145,2	<2,0	1065,1	73,4
SD45	1,1	0,8	<0,3	0,7	0,8	<2,0	6,4	<0,4

Çizelge 8.86. (Devam)

	Np	Anp	Ane	Flr	Phe	An	Flu	Py
SD46	4,3	2,0	0,6	0,5	4,0	0,6	<2,1	10,3
SD47	6,7	17,1	<0,3	8,0	5,4	<2,0	12,5	61,6
SD48	6,7	14,4	<0,3	<0,3	5,5	<2,0	92,6	3,2
SD49	43,2	87,4	<0,3	15,8	35,6	<2,0	329,8	17,7
SD50	2,7	1,0	<0,3	<0,3	<0,6	<2,0	170,5	<0,4
SD51	11,8	29,0	0,5	<0,3	9,5	<2,0	<2,1	<0,4
SD52	0,9	<1,1	0,7	<0,3	0,8	<2,0	<2,1	8,9
SD53	4,7	10,0	<0,3	<0,3	4,3	<2,0	42,7	<0,4
SD54	2,1	1,1	0,3	<0,3	4,1	<2,0	<2,1	<0,4
SD55	25,2	71,6	0,6	10,1	24,5	26,3	1163,9	6,0
Toplam ng/g	1386,8	3164,3	44,4	924,9	1143,8	102,7	7504,5	2058,4
Toplam mg/g	1,4	3,2	0,0	0,9	1,1	0,1	7,5	2,1
Aritmetik ortalama	26,2	64,6	1,6	25,0	24,9	11,4	202,8	64,3
Ortanca	6,9	14,0	0,8	8,0	8,6	12,1	71,0	15,3
Geometrik ortalama	8,2	17,5	1,0	7,6	9,8	7,1	54,3	23,3
Standart sapma	61,6	121,9	1,9	50,8	40,6	8,6	340,7	96,7
Minimum	0,2	0,8	0,3	0,5	0,2	0,6	2,4	1,7
Maksimum	421,1	569,3	8,2	276,9	219,2	26,3	1341,3	424,1

Çizelge 8.87. Sediman örneklerinde PAH sonuçları-2 ng/g KA

	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiPy	IcdP
SD2	<1,4	<0,03	156,8	52,2	237,7	109,9	77,4	3140,3
SD3	<1,4	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	<0,01
SD4	2,6	1,6	<0,8	<0,06	4,1	<0,06	<0,04	399,9
SD5	18,2	292,0	<0,8	38,5	<0,01	<0,06	18,6	1033,7
SD6	1,9	8,7	4,2	<0,06	2,8	<0,06	<0,04	732,9
SD7	6,3	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	760,0
SD8	25,0	3,6	5,3	109,9	2,3	<0,06	1,4	119,4
SD9	117,2	6,0	6,3	14,6	<0,01	<0,06	<0,04	377,2
SD10	3,9	10,3	98,0	4,4	6,4	10,6	<0,04	38,7
SD11	8,9	5,4	11,8	22,8	33,5	<0,06	6,6	130,5
SD12	50,9	117,0	<0,8	2,8	<0,01	<0,06	<0,04	317,3
SD13	2,7	15,8	1,7	8,1	4,4	1,9	1,7	135,8
SD14	<1,4	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	747,5
SD15	1,2	9,7	2,5	5,7	1,8	2,2	4,6	463,2
SD16	4,2	3,7	<0,8	1,7	18,9	4,1	5,4	2677,5
SD17	2,9	<0,03	3,5	3,7	<0,01	<0,06	<0,04	51,9
SD18	<1,4	3,6	0,9	<0,06	1,1	1,7	0,6	998,6
SD19	4,2	11,3	2,9	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	341,1
SD20	4,3	27,5	4,8	2,5	<0,01	<0,06	<0,04	177,4
SD21	3,9	17,1	9,0	<0,06	9,8	1,5	9,2	799,4
SD22	<1,4	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	215,1
SD23	0,8	2,7	0,8	0,7	3,0	<0,06	1,9	408,0
SD24	16,6	3,8	1,6	<0,06	<0,01	1,9	3,6	730,3
SD25	14,4	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	40,6
SD26	2,3	4,5	5,3	2,5	<0,01	<0,06	74,9	<0,01

Çizelge 8.87. (Devam)

	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiPy	IcdP
SD27	1,7	11,5	5,9	4,4	15,8	2,2	3,5	1256,7
SD28	10,6	2,9	8,8	5,0	<0,01	<0,06	<0,04	81,0
SD29	12,3	<0,03	5,2	5,0	<0,01	2,9	3,7	141,7
SD30	3,6	1,8	2,7	1,5	<0,01	<0,06	<0,04	820,6
SD31	2,8	2,4	2,1	<0,06	11,3	0,5	0,3	371,5
SD32	<1,4	0,3	0,8	<0,06	1,8	<0,06	1,5	322,6
SD33	3,3	11,4	<0,8	4,2	<0,01	3,3	0,6	491,3
SD34	17,1	7,0	3,7	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	382,0
SD35	0,2	7,7	<0,8	0,8	9,1	0,3	2,4	219,7
SD36	<1,4	2,1	2,0	<0,06	<0,01	<0,06	6,3	489,9
SD37	7,3	1,4	4,6	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	83,6
SD38	3,5	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	74,1
SD39	1,0	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	139,3
SD40	<1,4	<0,03	1,4	<0,06	3,2	0,8	0,9	325,3
SD41	15,9	59,2	5,9	133,3	<0,01	<0,06	<0,04	213,8
SD42	12,2	104,4	21,1	12,5	<0,01	<0,06	<0,04	125,6
SD43	4,6	8,1	7,9	5,0	<0,01	3,1	4,2	1886,7
SD44	12,3	30,5	30,2	14,4	<0,01	<0,06	<0,04	472,4
SD45	<1,4	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	<0,06	<0,04	973,7
SD46	0,7	5,7	5,4	<0,06	5,4	5,5	8,1	306,5
SD47	1,3	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	1,9	0,5	719,2
SD48	<1,4	2,0	1,5	0,9	<0,01	<0,06	<0,04	152,9
SD49	144,0	2,1	17,5	8,2	2,3	0,5	1,3	399,7
SD50	<1,4	<0,03	<0,8	<0,06	<0,01	3,3	6,1	138,9
SD51	<1,4	6,3	3,4	<0,06	4,7	<0,06	2,0	825,4
SD52	<1,4	3,0	5,1	<0,06	<0,01	<0,06	1,2	362,0

Çizelge 8.87. (Devam)

	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiPy	IcdP
SD53	<1,4	2,9	<0,8	1,3	<0,01	<0,06	<0,04	99,3
SD54	<1,4	5,0	2,3	2,0	<0,01	1,4	1,7	42,5
SD55	19,8	13,3	12,9	4,9	13,2	<0,06	7,9	203,7
Toplam ng/g	566,7	835,3	465,8	473,3	392,6	159,4	258,1	26957,9
Toplam mg/g	0,6	0,8	0,5	0,5	0,4	0,2	0,3	27,0
Aritmetik ortalama	14,5	20,9	12,6	16,3	18,7	8,0	8,9	518,4
Ortanca	4,2	5,8	4,8	4,9	4,7	2,1	3,5	351,6
Geometrik ortalama	5,5	6,8	4,9	5,6	6,2	2,3	3,2	310,5
Standart sapma	29,1	50,5	29,3	31,5	50,8	24,1	19,0	607,2
Minimum	0,2	0,3	0,8	0,7	1,1	0,3	0,3	38,7
Maksimum	421,1	569,3	8,2	276,9	219,2	26,3	1341,3	424,1

Çizelge 8.88. Sediman örneklerinin yağ tayini sonuçları mg/g KA

Örnek	Yağ mg/g KA	Örnek	Yağ mg/g KA	Örnek	Yağ mg/g KA	Örnek	Yağ mg/g KA	Örnek	Yağ mg/g KA
SD1	x	SD12	0,71	SD23	0,55	SD34	0,53	SD45	0,68
SD2	x	SD13	0,56	SD24	0,71	SD35	0,37	SD46	0,91
SD3	x	SD14	0,33	SD25	0,59	SD36	1,06	SD47	1,49
SD4	x	SD15	19,97	SD26	0,57	SD37	0,37	SD48	0,75
SD5	x	SD16	1,26	SD27	1,16	SD38	0,49	SD49	1,01
SD6	17,43	SD17	0,85	SD28	0,66	SD39	1,48	SD50	1,23
SD7	1,08	SD18	2,34	SD29	1,75	SD40	0,72	SD51	1,37
SD8	5,59	SD19	2,09	SD30	0,90	SD41	1,36	SD52	1,24
SD9	0,70	SD20	x	SD31	0,50	SD42	1,02	SD53	1,73
SD10	0,70	SD21	1,36	SD32	3,84	SD43	0,32	SD54	0,69
SD11	2,05	SD22	x	SD33	0,91	SD44	1,48	SD55	1,65

X: Örnek olmadığı için analiz yapılamamıştır.

EK D. Atmosferik Toplam Çökelme Örnekleri Sonuçları

Çizelge 8.89. Atmosferik toplam çökelme örneklerinin anyon katyon tayini sonuçları (µeq/L)

Örnek	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺²
AC-2	<0,05	13,07	<0,4	<0,4	11,23	<0,3	30,07	13,07	9,92	<0,004	<0,02	<0,04
AC-3	<0,05	19,54	2,86	<0,4	9,93	12,65	54,23	10,17	32,65	<0,004	<0,02	45,2
AC-4	<0,05	15,94	<0,4	<0,4	22,64	<0,3	429,55	20,5	49	3,07	5,68	27,16
AC-5	<0,05	11,92	<0,4	<0,4	21,69	<0,3	551,38	17,95	43,09	2,85	5,85	27,79
AC-6	1,03	538,97	<0,4	<0,4	66,69	<0,3	121,14	6,79	15,12	504,64	<0,02	122,45
AC-7	1,35	40,87	4,26	<0,4	74,81	<0,3	185,12	29,36	108,5	<0,004	<0,02	77,07
AC-8	<0,05	3016,66	<0,4	1,56	97,8	<0,3	137,9	66,33	1,45	2438,33	13,56	172,35
AC-9	1,5	593,36	<0,4	<0,4	220,42	<0,3	399,2	60,73	23,61	530,84	29,62	304,13
AC-10	<0,05	9,5	<0,4	<0,4	11,83	<0,3	32,8	0,44	13,38	<0,004	<0,02	26,44
AC-11	<0,05	12,99	<0,4	<0,4	25,83	<0,3	37,85	2,1	41,43	<0,004	<0,02	<0,04
AC-12	<0,05	78,29	8,54	<0,4	193,12	<0,3	409,27	24,83	112,43	52,17	5,68	538,85
Toplam	3,87	4351,09	15,67	1,56	755,98	12,65	2388,53	252,27	450,58	3531,91	60,4	1341,44
Aritmetik ortalama	1,29	395,55	5,22	1,56	68,73	12,65	217,14	22,93	40,96	588,65	12,08	149,05
Maksimum	1,5	3016,66	8,54	1,56	220,42	12,65	551,38	66,33	112,43	2438,33	29,62	538,85

Çizelge 8.89. (Devam)

Örnek	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺²
Minimum	1,03	9,5	2,86	1,56	9,93	12,65	30,07	0,44	1,45	2,85	5,68	26,44
Geometrik ortalama	1,28	56,43	4,71	1,56	39,32	12,65	133,61	12,21	25,01	81,77	9,46	85,35
Standart sapma	0,24	896,14	2,96		74,53		192,63	22,02	37,5	938,68	10,38	172,41
Ortanca	1,35	19,54	4,26	1,56	25,83	12,65	137,9	17,95	32,65	278,41	5,85	77,07

9. ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Melike Büşra BAYRAMOĞLU KARŞI

Doğum Yeri ve Tarihi : Üsküdar, 1987

Lisans Üniversite : İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Edebiyat
Fakültesi- Kimya Bölümü – 2006-2011

Y. Lisans Üniversite : İstanbul Teknik Üniversitesi – Fen Bilimleri
Enstitüsü- Kimya Bölümü – 2011-2013

Elektronik posta : melikebayramoglu@ibu.edu.tr
melikebayramoglu@gmail.com

İletişim Adresi : Abant İzzet Baysal Üniversitesi – Müh. Mim.
Fak-II, Yenilikçi Gıda Teknolojileri Geliştirme
ve Araştırma Merkezi (YENİGIDAM), Gölköy/
BOLU