Atmosferik Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH'lar) Klasik ve Değiştirilmiş Pasif Hava Örnekleyiciler ile Örneklenmesi ve Hava-Bitki Arakesit Davranışlarının İncelenmesi

SEMRA ÇELİK

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Atmosferik Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH'lar) Klasik ve Değiştirilmiş Pasif Hava Örnekleyiciler ile Örneklenmesi ve Hava-Bitki Arakesit Davranışlarının İncelenmesi

Semra ÇELİK
0000-0002-2429-2445

Prof. Dr. Yücel Taşdemir
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Atmosferik Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH'lar) Klasik ve Değiştirilmiş Pasif Hava Örnekleyiciler ile Örneklenmesi ve Hava-Bitki Arakesit Davranışlarının İncelenmesi

Semra ÇELİK

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmanın amacı, yarı-kentsel bir bölgeden Haziran 2021 ile Şubat 2022 tarihleri arasında dış ortam havası ve zeytin ağacı bileşenlerinden alınan örneklerde çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH) kütlelerini belirleyerek PAH'ların konsantasyonlarını, olası kaynaklarını ve risk değerlendirmelerini ortaya koymaktadır. Atmosferik örnekler yaklaşık 13 günlük periyotlarda pasif hava örnekleyici (PHÖ) ile toplanmıştır. Atmosferik toplam PAH ($\sum_{16}$PAH) konsantrasyonları ortalama 24,50±20.63 ng/m^3 değerini alırken, örneklemelerde ölçülen değerler 4,0 ile 64,6 ng/m^3 arasında değişmiştir. Ayrıca, çalışmada tek (Klasik) ve çift PÜK içeren pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) eş zamanlı olarak ve yanyana kullanılmıştır. Çift PÜK içeren PHÖ kullanımı bilebildiğimiz kadarıyla literatürde ilk defa uygulanmıştır. Tek ve çift PÜK içeren PHÖ'lerden elde edilen sonuçlar kütle bazında ve tür sayısı açısından mukayese edilmiştir. Örnekleme periyodundaki Σ_{16}PAH kütleleri tek PÜK diskte ortalama 1058,72±1042,94 ng (Aralık: 117,40-3380,28 ng) ve çift PÜK diskte ise 1930,46±1749,49 ng (Aralık: 279,64-5640,33 ng) olarak hesaplanmıştır. Çift PÜK'lerde hesaplanan kütle değeri %82 oranında daha yüksek bulunmuştur. Alınan örneklerdeki $\sum_{16}$ PAH için çift PÜK değerinin tek PÜK değerine oranı 1,41 ile 3,45 arasında değişmiştir (ortalama: 1,99±0,50). Ayrıca tek ve çift PÜK kütle sonuçları tür bazında değerlendirildiğinde yüksek korelasyon sonuçları vermiştir. Yapraktaki toplam PAH konsantrasyonları ortalama 336,97±227,76 ng/g KM (Kuru madde) olup 78,45-707,02 ng/g KM aralığında değişmiştir. Hava – yaprak arasındaki PAH geçişleri üç farklı modele göre değerlendirilmiş ve modellenen değerler halkalarına göre sınıflandırılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı PAH türlerinde daha makul sonuç alınırken, geçişin havadan bitkiye çökelme olarak gerçekleştiği bulunmuştur. Ayrıca, toplanan zeytin meyvesi örnekleri de PAH'lar için değerlendirilmiş ve uygun modellerle mukayese edilmişlerdir. Atmosferik verilerden hareketle bölgedeki olası PAH kaynakları değişik metotlarla belirlenmiştir. Sonrasında, solunum kaynaklı risk değerlendirmesi yapılmış ve sonuçların önerilen limitin altında kaldığı anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PAH, Bursa, Yarı-kentsel bölge, Zamansal değişim, Hava-Yaprak Arakesiti, Hava-Zeytin Arakesiti, Risk, Kaynak belirleme.

Bursa, 2023, xiv + 80 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

''Sampling of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Classical and Modified Passive Air Samplers and Investigation of Air-Plant Exchange Behaviors''

Semra ÇELİK

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Supervisor: Prof.Dr.Yücel TAŞDEMİR

The aim of this study is to reveal the concentrations, possible sources and risk assessments of PAHs by determining polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) masses in samples taken from ambient air and olive tree components from a semi-urban area between June 2021 and February 2022. Atmospheric samples were collected with a passive air sampler (PAS) in periods of approximately 13 days. Atmospheric total PAH ($\sum_{16}$PAH) concentrations averaged 24.50±20.63 ng/m^3, while the values measured in the samples varied between 4.0 and 64.6 ng/m^3. In addition, single (Classical) and double PUF passive air samplers were used simultaneously and side by side in the study. To the best of our knowledge, the use of PSA containing double PUF has been applied for the first time in the literature. The results obtained from single and double PUFs were compared in terms of mass and number of species. The mean of Σ_{16}PAH masses in the sampling period were 1058.72±1042.94 ng (Range: 117.40-3380.28 ng) in single PUF disc and 1930.46±1749.49 ng in double PUF disc (Range: 279.64-5640, 33 ng). The calculated mass value in double PUFs was found to be 82% higher. The ratio of double PUF to single PUF for $\sum_{16}$ PAH in the samples taken ranged from 1.41 to 3.45 (mean: 1.99±0.50). In addition, when the mass results of single and double PUF were evaluated on the basis of compounds, they gave high correlation results. The total PAH concentrations in the plant in the leaf were 336.97±227.76 ng/g DM (Dry matter) and ranged from 78.45-707.02 ng/g DM. PAH exchange between air and leaf were evaluated according to three different models, and the modeled values were also classified according to their rings. While more reasonable results were obtained in low molecular weight PAHs. It was found that the transition occurred as deposition from air to plant. In addition, olive fruit samples collected were also evaluated for PAHs and compared with appropriate models. Based on atmospheric data, possible PAH sources in the region were determined by different methods. Afterwards, a respiratory risk assessment was made and it was understood that the results were below the recommended limit.

Key words: PAH, Bursa, Semi-urban site, Temporal change, Air-leaf Exchange, Air-olive Exchange, Risk, Source apportionment.
Bursa, 2023, xiv+80 pages.

Semra ÇELİK

…/…/…….

TEŞEKKÜR

Çalışmamın ortaya çıkışını sağlayan ve proje sürecim boyunca, tecrübe, sabır ve bilgisi ile her zaman yanımda olup anlayışı ile yol gösteren kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Örnekleme süresince yanımda olan ve laboratuvar çalışmalarımda her türlü destek ile bilgiyi sağlayan hocam Ahmet Egemen SAKIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Örnekleme süreci ve laboratuvar çalışma aşamalarını dayanışma içinde yürüttüğümüz sevgili arkadaşım Viam Joubi'a, örneklerin GC-MS'de okunmasında ve yazım aşamasındaki teknolojik her konuda desteği olan sayın hocam Burak ÇALIŞKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvarda uyum içerisinde anlayışla çalışıp arkadaşlık yürüttüğümüz Alim Noori ve Berke Güleğen'e de teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında yanımda oldukları gibi tez çalışmalarım boyunca da beni sabırla maddi ve manevi her konuda destekleyen, her daim arkamda olan canım annem ve babam Leyla ÇELİK'e , Yusuf ÇELİK'e ve kardeşlerim Emrah ÇELİK, Emel Kılıç'a ve eşlerine bana her zaman moral ve güç veren, fikirleriyle akademik alanda beni yüreklendiren çok kıymetli arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın maddi desteğini sağlayan Bursa Uludağ Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) Birimine (Proje No: 2021-FGA-621) teşekkürlerimi sunarım.

Semra ÇELİK
…/…/…….

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....vi
ABSTRACT.....vii
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR.....viii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR DİZİNİ xi
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
TABLOLAR DİZİNİ.....xiv
1.GİRİŞ.....1
2.KURUMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRILMASI.....5
2.1. PAH'ların Genel Özellikleri.....5
2.2. PAH'ların Tarihçesi ve Sağlık Etkileri.....7
2.3. PAH'ların Kaynakları 9
2.4. Atmosferik PAH'lar 12
2.5. Bitki Ortamındaki PAH'lar 14
2.6.PAH'ların Hava- Bitki Arakesitindeki Dağılım Modelleri 15
2.6.1.Taylor ve ark. (2020) Modeli.....15
2.6.2.Bolinius ve ark. (2016) Modeli.....17
2.6.3.Müller ve ark. (1994)Modeli.....17
2.6.4. Zhao ve ark. (2008) Modeli.....17
2.7.Zeytin Meyvesindeki PAH'lar.....18
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....20
3.1. Örnekleme Bölgesi ve Programı.....20
3.2.Meteorolojik Veriler.....20
3.3.Kullanılan Cam Malzemeler ve Kimyasallar.....22
3.4.Örnekleme Metodu ve Analizi..... 22
3.4.1.PÜK Disk Analizi.....22
3.4.2.Bitki ve Meyvesi Analizi..... 24
3.4.3.Nem Analizi.....27
3.4.4.Organik Madde Analizi..... 28
3.4.5.Yağ Analizi..... 28
3.5.Gaz Kromatograf (GC-MS) ile Ölçüm 29
3.6.Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği..... 30
3.7.İstatistiksel Analiz.....30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....31
4.1. Atmosferik PAH Konsantrasyonları.....31
4.1.1. Türlere Göre Değerlendirilme 31
4.1.2. Mevsimlere Göre Değerlendirme.....32
4.2. Tek ve Çift PÜK Kütleleri.....35
4.2.1. İstatistiksel Değerlendirme.....37
4.2.2. Meteorolojik Veriler ile Değerlendirme.....42
4.2.3. Iraksama Katsayısı (COD) ile Değerlendirme.....43
4.3. Bitki Yaprağındaki PAH Konsantrasyonları.....44
4.4.Bitki-Hava Dağılım Modellerinin Sonuçları.....47
4.4.1. Modellerde Kullanılan Parametreler.....47
4.4.2. Taylor ve ark. (2020) Modeli.....49
4.4.3. Bolinius ve ark. (2016) Modeli.....51

4.4.4. Müller ve ark. (1994) Modeli..……...53
4.5. Zeytin Meyvesi PAH Konsantrasyonları……...55
4.6.Zeytin-Hava Dağılım Modellerinin Sonuçları……...57
4.6.1.Zhao ve ark. (2008)Modeli…….57
4.6.2.Taylor ve ark.(2020)-Bolinius ve ark. Modeli(2016)-Müller ve ark.(1994) Modelleri…….58
4.7. PAH Kaynaklarının Belirlenmesi…...……..……....…….....…60
4.7.1. Tanı Oranları ……..……...……60
4.7.2. Temel Bileşen Analizi (TBA)....…..……...…….....63
4.8. Sağlık Risk Değerlendirilmesi……....……...……..65
5.SONUÇ…….....66
KAYNAKLAR…….....68
ÖZGEÇMİŞ……...…..78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
cm	Santimetre
dev	Devir
dk	Dakika
g	Gram
m	Metre
m^3	Metreküp
mm	Milimetre
mL	Mililitre
R^2	Regresyon katsayısı
°C	Santigrat derece
∑	Toplam
%	Yüzde
±	Artı–eksi

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Avrupa Birliği
ACE	Aseton
AT	Ortalama gün
BW	Vücut ağırlığı
COD	Ayrılma katsayısı
CSF	Kanser eğim faktörü
ÇKA	Çevre Koruma Ajansı
DSÖ (WHO)	Dünya Sağlık Örgütü
DCM	Diklorometan
DM	Kuru madde
ECD	Elektron yakalama dedektörü
ED	Maruz kalma süresi
EF	Maruz kalma sıklığı
EPA	ABD Çevre Koruma Ajansı
ET	Günlük maruz kalma süresi
GC	Gaz kromatograf
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
HCH	Heksa kloro heksanlar
HEX	Hekzan
ILCR	Yaşam Boyu Kanser Riski
IR	Kanserojenik risk indeksi
KOK	Kalıcı organik kirletici
LOD	Belirleme sınır değeri
PE	Petrol eteri
PAH	Polihalkalı aromatik hidrokarbon

PCA	Pearson korelasyon katsayısı
PHÖ	Pasif hava örnekleyicisi
PMF	Pozitif Matris Çarpanlarına Ayırma
PÜK	Poliüretan köpük
SPM	Yarı Geçirgen Zar
TBA (PCA)	Temel Bileşen Analizi
TEF	Toksik Eşdeğer Faktör
TO	Tanı Oranları
YUOB	Yarı Uçucu Organik Bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	PAH'ların Yapıları ve Numaralandırılması…….	6
Şekil 2.2.	Yaprak Anatomisi…….	14
Şekil 3.1.	Örnekleme Bölgesi.....	20
Şekil 3.2.	Örneklemede Kullanılan PHÖ'ler…….	23
Şekil 3.3.	Sokslet Düzeneği	24
Şekil 3.4.	Toplanan Bitki Numuneleri	24
Şekil 3.5.	Hassas Terazi	25
Şekil 3.6.	Havan	25
Şekil 3.7.	Çalkalayıcı	25
Şekil 3.8.	Döner Buharlaştırıcı	26
Şekil 3.9.(a)	Hızlı Karıştırıcı	26
Şekil 3.9.(b)	Santrifüj	26
Şekil 3.10.	GPC Kolonu	27
Şekil 3.11.	Isıtıcı	29
Şekil 4.1.	PAH Türlerinin Toplam Konsantrasyondaki Yüzdeleri	32
Şekil 4.2.	PAH türlerinin Ortalama Konsantrasyonları.....	33
Şekil 4.3.	PAH Konsatrasyonlarının Birbirleri ve Meteorolojik veriler ile Karlılaştırılması.....	34
Şekil 4.4.	PAH Konsantrasyonlarının Zamana Bağlı Değişimi	35
Şekil 4.5.	Tek ve Çift PÜK'lü PHÖ'ler……..……	36
Şekil 4.6.	PAH Kütlelerinin Zamana Bağlı Değişimleri……	37
Şekil 4.7.	Tek ve Çift PUF Kütlelerinin Korelasyonu……...	38
Şekil 4.8.	Tek ve Çift PUF'larda tespit edilen Türlerin Pearson Korelasyonu.	39
Şekil 4.9.	Tek ve Çift PÜK'lerdeki Kütlelerin Türsel Dağılımı(Logaritmik)..	40
Şekil 4.10.	Zeytin Yaprağındaki Ortalama PAH Türü Dağılımı……..…	44
Şekil 4.11.	Zeytin Yaprağındaki PAH Konsantrsayonları……... …	45
Şekil 4.12.	Yapraktaki PAH Konsantrasyonlarının Aylara Bağlı Değişimi…	46
Şekil 4.13.	Yapraktaki PAH Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimi……	46
Şekil4.14.	Ölçülen ve Taylor ve ark. (2020) Modeli ile bulunan Değerler……	50
Şekil4.15.	Ölçülen ve Bolinius ve ark. (2016) Modeli ile bulunan Değerler…	54
Şekil 4.16.	Ölçülen ve Müller ve ark. (1994) Modeli ile bulunan Değerler……	54
Şekil 4.17.	Zeytin Meyvesindeki PAH Konsantrasyonları……	55
Şekil 4.18.	Zeytin Meyvesindeki PAH Konsantrasyonlarının Aylara Bağlı Değişimi …….	56
Şekil 4.19.	Ölçülen ve Zhao ve ark. (2008) Modeli ile Bulunan Değerler……..	57
Şekil 4.20.	Ölçülen ve Taylor ve ark. (2020) Modeli ile Bulunan Değerler…	58
Şekil4.21.	Ölçülen ve Bolinius ve ark. (2016) Modeli ile Bulunan Değerler….	58
Şekil4.22.	Ölçülen ve Müller ve ark. (1994) Modeli ile Bulunan Değerler……	59
Şekil 4.23.	Ant(Ant+Phe) ile BaA(BaA+Chr) Oranları……	63

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1.	PAH'ların Sınıflandırılması……	7
Tablo 2.2.	PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
Tablo 2.3.	PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri…….	9
Tablo 2.4.	Taşıt kaynaklı hidrokarbon seviyesi(%)……...	10
Tablo 2.5.	Literatürde Rapor edilen bazı dış ortam toplam PAH konsantrasyonları ….....	13
Tablo 2.6.	Bitkilerdeki PAH Konsantrasyonları (ng/g KM).....	16
Tablo 3.1.	Meteorolojik veriler…	21
Tablo 4. 1.	Ortalama PAH kütlelerinin meteorolojik veriler ile kolerasyonu.....	43
Tablo 4.2.	Sıcaklık düzeltmesinde kullanınan parametreler…….....	48
Tablo4.3.	Koa ve Kow Belirlenmesinde Kullanılan Parametreler (Odabasi et al. 2006)……..	49
Tablo 4.4.	Modellerde kullanılan parametreler ve PAH kirletici geçiş yönleri…	55
Tablo 4.5.	Zeytin-Hava Modellerinde kullanılan parametreler ve PAH kirletici geçiş yönleri……	60
Tablo 4.6.	Atmosferik PAH'lar için Tanı Oranları ve Mevsimsel Tanı Aralıkları	62

1. GİRİŞ

Polihalkalı aromatik hidrkarbonlar (PAH'lar) esas olarak antropojenik kaynaklı ve yanma yolu ile yayılan maddelerdir(Ravindra ve ark.).PAH'lar atmosferde bulunan ve yapılarında karbon ve hidrojen bulunduran yarı uçucu organik bileşiklerdir(Kramer ve ark., 2020). Bu kirleticiler, atmosferde gaz ve partikül fazda bulunabilirler ve doğada belli süreler bozunmadan kalarak canlılarda birikim yapabilirler (Pratt ve ark., 2018). Bazı PAH türlerinin kanserojenik etkileri sebebiyle sağlık sorunlarına yol açtığı bilinmektedir. İnsanlar bu kirleticilere gıda alımı, su tüketimi, hava soluma ve cilt teması gibi çeşitli yollarla maruz kalabilmektedirler (Bi ve ark., 2023). Literatürde bu maruziyetler sonucunda oluşacak sağlık riskinin hesaplandığı çeşitli çalışmalar yer almaktadır (Cao ve ark., 2020; Kuzu, 2019). ABD Çevre Koruma Ajansı'nın (US EPA) öncelikli kirletici listesinde yer alan on altı PAH, oluşumları, kaynakları, farklı ortamlara aktarımları (hava-bitki, hava-toprak, hava-arıtma çamuru gibi) ve risk değerlendirmeleri açısından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Cindoruk ve ark., 2020)

PAH'lar oluştuktan sonra atmosfer ortamına yayılırlar. PAH'ların atmosferik taşınımı, meteorolojik koşulların yanı sıra PAH'ların buhar basıncı, oktanol-hava dağılım katsayısı, moleküler ağırlık ve moleküler yapı gibi fizikokimyasal özelliklerine göre farklılık gösterir (Eisler, 2000). PAH'ların konsantrasyonları, bunların atmosferde taşınımı, reaksiyonları ve çökelmelerine bağlı olarak oluşur. PAH'ların konsantrasyonlarının belirlenmesi bunların çevredeki etkilerinin ve oluşturdukları risklerin belirlenmesinde önem arz etmektedir.

Atmosferik PAH'lar, aktif veya pasif hava örnekleyiciler ile örneklenebilmektedirler. Aktif örnekleyiciler, dış ortamdan çekilen havanın bir medyadan (filtre, PÜK, reçine gibi) geçirilmesi ile kirletici konsantrasyonlarının belirlenmesi esasına dayanır. Ancak bunlar pahalıdır, enerji ve kalifiye eleman gerektirirler. Öte yandan kirleticileri bir kimyasal yapının üzerine sorplayan pasif hava örnekleyiciler (PHÖ), daha ucuz olmaları, küçük olmaları, elektriğe ihtiyaç duymamaları, ve bakım ve işletiminin kolay olması sebebiyle tercih edilmektedir (Francisco ve ark., 2017). Ancak PHÖ'ler kirleticiye özeldirler (Li

ve ark., 2018). PHÖ'ler kırsal bölgelerde izlemelerde ve farklı konumlarda eş zamanlı numune toplama için uygundurlar (Domínguez-Morueco ve ark., 2016).

PHÖ'nin standart tasarımı, adsorban malzemeyi yağmurdan ve doğrudan ışıktan korumak için bir PÜK diskinin yerleştirildiği çift kubbeli bir yapıya dayanmaktadır. PHÖ'ler paslanmaz çelikten imal edilirler. Çevresel şartlara (Radyasyon, sıcaklık, rüzgar hızı, bağıl nem gibi) bağlı olarak PHÖ'lerin örnekleme oranlarında farklılıklar gözlenebilmektedir (Domínguez-Morueco ve ark., 2016). Örneğin güneş radyasyonuna bağlı olarak, PHÖ'nin içi ve dışı arasında önemli bir sıcaklık gradyanı oluşmaktadır (Kennedy ve ark., 2010).

PHÖ'ndeki dezavantajların üstesinden gelmek ve hava kalitesini doğru ve güvenilir olarak belirlemek için, reçineler, yarı geçirgen membranlar (SPM'ler), poli üretan köpükler (PÜK'ler) tristearin kaplı fiberglaslar, polimer kaplı camlar ve polietilen bazlı disk ajanları kullanılmaktadır (Çalişkan ve ark., 2020; Harner ve ark., 2006).

PÜK disk ile ölçülen PHÖ'lerinin çalışma prensibi, gaz fazındaki YUOB'lerin iç ya da atmosferden örnekleyicideki PÜK disk'e sorplanması ile açıklanmaktadır (Shoeib and Harner, 2002). PHÖ ile atmosfer arasındaki kirletici değişimi 3 fazda açıklanabilir. Bunlar, doğrusal alım adımı, eğrisel adım ve dengeye ulaşma adımıdır (Bartkow ve ark., 2005). Yeni konulan bir PHÖ'nde kirletici tutulumu çok az olup doğrusal alım adımı baskın olur. PHÖ'nde örnekleme difüzyon ile gerçekleşmekte olup gaz fazındaki YUOB'ler ile yüzey arasındaki değişim bazı çalışmalarda açıklanmıştır (Shoeib ve Harner, 2002). Difüzyon yavaş bir proses olduğundan PHÖ'nin yeterli miktarda YUOB sorplaması için uzun süreler kalması gerekir. Örnekleme süresini kısaltmanın bir alternatifi birden fazla PHÖ'nin eş zamanlı olarak konumlandırılmasıdır.

Bazı dezavantajları olsa da PHÖ'ler, YUOB'lerin havadaki konsantrasyonlarının zamansal ve/veya mekânsal belirlemesinde kullanılmaktadırlar. PHÖ'lerde deteksiyon limitinin üstünde kalınması amacıyla birden fazla PHÖ eş zamanlı olarak çeşitli çalışmalarda kullanılabilmektedir. Bu çalışmada, 2 tane PÜK bir PHÖ'ne monte edilmiş ve PAH'ların örneklenmesi için kullanılmıştır. Bu çalışmada yaklaşık 13 günlük

periyotlarda toplanan 15 örnekleme kampanyasında tek (Klasik) ve çift PÜK içeren PHÖ'ler yanyana ve eş zamanlı olarak kullanılmışlardır.

Bursa ili çeşitli otomotiv, tekstil, mobilya, makine-metal imalatı gibi çeşitli sanayiler yer almaktadır. Bu bölgedeki sanayi ve kentsel bölgelerdeki PAH konsantrasyonları da daha önceki çalışmalarda incelenmiş ve sonuçları raporlanmıştır (Birgül ve Taşdemir, 2015; Çalışkan ve ark., 2020; Cindoruk ve ark., 2020; Sari ve ark, 2020). Elde edilen sonuçlara göre bölgenin bazı noktalarındaki PAH kirliliğinin yüksek olduğu görülmüştür. Atmosferik konsantrasyonların oluşmasında uzun mesafeli taşınımların ve atmosferik koşulların yanı sıra, kirletici emisyon kaynakları asıl etkendir. Atmosfere salınan bu kirleticiler doğada çeşitli ortamlarda da birikim göstermektedirler. Bu sebep ile atmosferde ölçülen PAH seviyesinden yola çıkılarak bitkilerde, topraklarda ya da su ortamlarında tahminleri ya da geçiş yönleri belirlenebilmektedir (Hu ve ark., 2021; Sari ve ark., 2021).

Son on yılda meşe ve çam türleri yaygın olarak havadaki PAH'ların biyoizlemesi için kullanılmıştır (Piccardo ve ark., 2005, Sun ve ark., 2010). Bu ağaç türlerinin yanında zeytin ağacı da çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır (Sari ve ark., 2020). Zeytin ağacının tercih edilmesinin başlıca sebepleri: Bursa'da zeytin ağaçlarının çokça bulunmaları, her daim yeşil kalmaları, zeytin ağacı bileşenlerinin yoğun miktada yağ içermesi, zeytinin ekonomik önemi ve zeytinin gıda maddesi olarak kullanılması olarak sıralanabilir.

Bitki bileşenindeki biriken PAH miktarı ile atmosferdeki PAH seviyesini tahmin edebilmek için birçok araştırmacı farklı modeller kullanmıştır (Bolinius ve ark., 2016; Müller ve ark., 1994; Taylor ve ark., 2020; Zhao ve ark., 2008). Ayını zamanda çıkan sonuca göre kirleticinin hava-bitki geçişi hakkında yorum yapmak da mümkündür (Eleren ve Taşdemir, 2022, Noori, 2021).

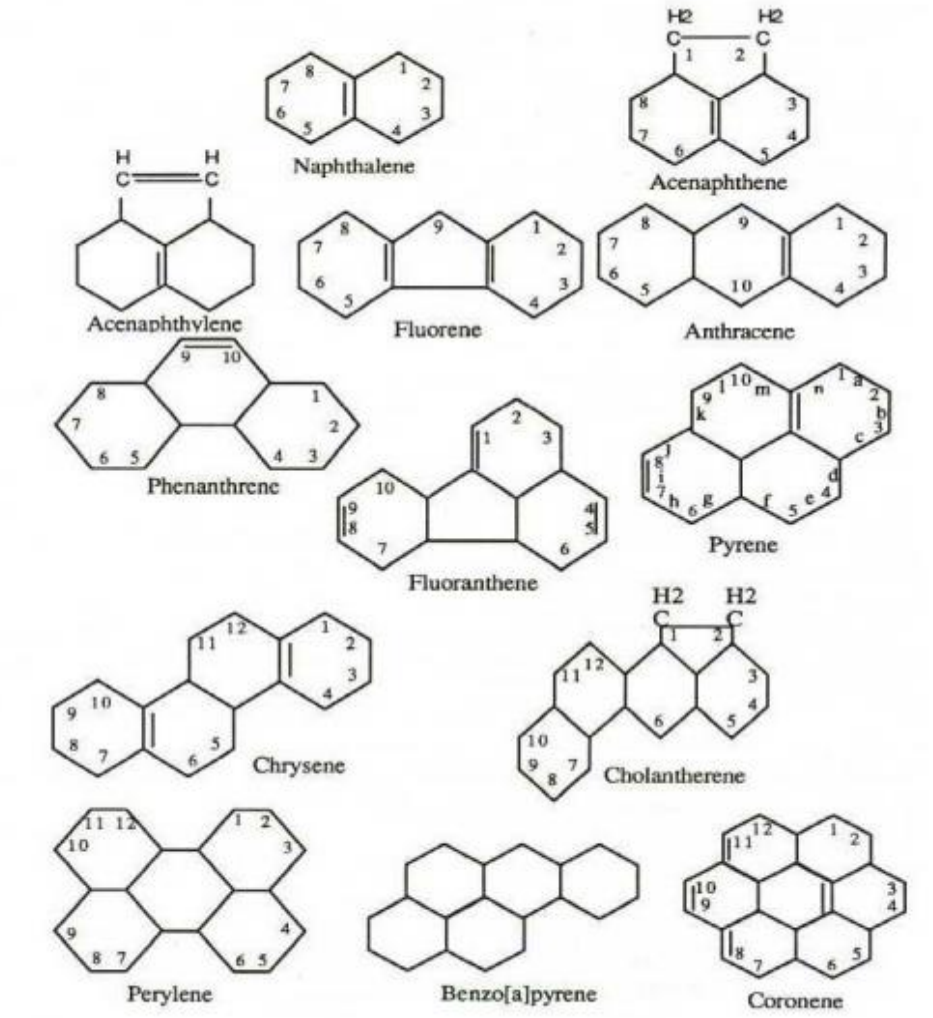
Bu çalışmanın başlıca amaçları şu şekilde özetlenebilir: (i) dış ortam havasında bulunan PAH'ların tür dağılımları ve seviyelerini tespit etmek, (ii) kısa süreli alınan örneklerle atmosferdeki PAH seviyelerinin zamansal değişimlerini değerlendirmek, (iii) Çift PÜK monte edilen bir PHÖ'nün ilk defa kullanılmasını test etmek, (iv) Tek ve çift PÜK diskli

PHÖ'ler ile belirlenen PAH tür ve kütleleri arasındaki ilişkiyi tespit etmek (v) bölgedeki PAH kirliliğinin olası kaynaklarını tespit etmek, (vi) hava-bitki bileşenleri arakesit geçişlerini uygun modeller ile açıklamak ve (vii) dış ortam havasındaki PAH'ların solunum yoluyla oluşturabileceği riski değerlendirmektir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. PAH'ların Genel Özellikleri

PAH'lar eksik yanmadan kaynaklı bir grup yarıuçucu bileşiktir ve bir dizi hastalığa sebep olabilir(Menzie ve ark.,1992 ; Zhang ve ark. 2009).PAH'lar ulaşım,konut ısıtma, yangın,atıkların açıkta yakılması gibi çok çeşitli yanma faaliyetlerinden kaynaklanır(Taşdemir v Esen 2007).PAH'lar Canlılar üzerinde birikmeleri ve toksik etkileri sebebiyle dünya çapında tehlike kaynağıdır(Mukhopadhyay ve ark.,2020; Noori,2020).PAH'lar molekül ağırlıklarına göre düşük, orta veya yüksek moleküller ağırlıklı olarak sınıflandırılabilir. Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar atmosferde genelde gaz fazda bulunurken (Sun ve ark. 2021, Noori, 2021), yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar atmosferde daha çok partikül fazda bulunurlar (Kadri ve ark. 2017, Noori, 2021). Ayrıca, orta moleküler ağırlığa sahip PAH'lar ise hem gaz ve hem de partikül fazda bulunabilirler. Bu da başta taşınım olmak üzere PAH'ların birçok özelliklerini etkieyebilir. Gaz fazdaki PAH'lar sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak atmosferde çok daha uzun mesafelere taşınırlar (Sun ve ark. 2021). PAH'lar iki ya da daha çok benzen halkasının bir araya gelerek bir çift karbon atomu ile bağlanmasından oluşmaktadır (Şekil 2.1). Örneğin, naftalin ($C_{10}H_8$, MA=128,16 g/mol), iki benzen halkasının bir araya gelmesi ile oluşmakta olup tüm PAH türleri içerisinde en düşük moleküler ağırlığa sahip türdür (EPA 2003, Kanaly ve Harayama 2000, Birgül 2013). İki halkalı PAH türlerinden (örneğin naftalin) 7 halkalı PAH türlerine (örneğin, Koronen kimyasal formülü $C_{24}H_{12}$; MA = 300,36 g/mol) kadar olan PAH türleri mevcuttur. Bu aralıkta 100'den fazla sayıda aromatik halkaya sahip, farklı şekilde dizilmiş farklı PAH türü bulunmaktadır (EPA 2003, Kanaly ve Harayama 2000, Birgül 2013). Farklı şekilde dizilmiş bazı PAH türleri; Asenaftilen(Acy), Asenaften (Ace), Antrasen (Ant), Benzo(a)antrasen (BaA),Benzo(a)piren (BaP), Benzo(b)floranten (BbF), Benzo(k)floranten (BkF), Benzo(g,h,i)perilen (BghiPe),Krisen (Chr), Dibenzo(a,h)antrasen(DahA), Floranten (Flt), Floren (Flr),Indenol(1,2,3-c,d) piren (IP), Naftalen (Naph), Fenantren (Phe) ve Piren (Pyr)'dir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. PAH'ların yapıları ve numaralandırılması (WHO 1998, Birgül 2013)

PAH'ların sınıflandırılması yapılarında bulundurdukları benzen halkası sayısına göre olmaktadır. Bu sınıflandırma Tablo 2.1. de verilmiştir.

Tablo 2.1. PAH'ların Sınıflandırılması (Mukhopadhyay ve ark. 2020, Zhao ve ark. 2021)

Benzen Halka Sayısı	Molekül Ağırlığına göre PAH'lar
2- ve 3- Halkalı	Düşük Molekül Ağırlıklı
4- ve 5- Halkalı	Orta Molekül Ağırlıklı
6- ve 7- Halkalı	Yüksek Molekül Ağırlıklı

PAH'lar, iki ya da daha fazla aromatik halkaya sahip (Cindoruk ve ark. 2020, Lara–Moreno ve ark. 2021, Yu ve ark. 2021, Noori, 2021), genellikle renksiz veya soluk sarı renklidir (Silalahi ve ark. 2021, Noori, 2021). Birçok PAH aynı sayıda halkaya sahiptir. Ancak bileşimdeki farklılıklardan bileşik özelliklerinde farklılıklara yol açmaktadır (Skupinska ve ark. 2004, Karishma Hussain ve ark 2018). PAH'ların çoğu yüksek kaynama ve erime noktasına sahip olup tamamı oda sıcaklığında katı formda bulunmaktadır. PAH'lar saf suda düşük seviyede çözünebilmektedir. (Odabaşı 1998, ATSDR 2001). Bazı PAH türlerinin özellikleri Tablo 2.2'de özetlenmiştir.

2.2. PAH'ların Tarihçesi ve Sağlık Etkileri

1983 yılında bir kanser türünün kömür katranında ve kurumda bulunan PAH'lardan kaynaklandığı belirlenmiştir. (Kjaerheim1999). PAH'lar hava, bitki, toprak gibi birçok yüzeyde araştırmalara konu olmuştur. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı, 30 PAH'ı insanlara kanserojen olarak kabul etmiştir. PAH'lar, kanserin neden olduğu ölüm sayısında sürekli artıştan dolayı araştırmacılar arasında ilgi görmektedir (Jemal ve ark 2011). EPA, insanların PAH'lara maruziyeti üzerindeki etkilerini değerlendirmiştir. Bunlardan yedi PAH türü kanserojen olrak sınıflandırılmış olup bunlar: benzo[a]anthracene, krisen, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren ve dibenzo[a,h]antrasene'dir. Bu kimyasallar arasında, benzo[a]pyrenen'in toksisite profili iyi belirlenmiş ve referans kimyasal olarak tespit edilmiştir (EPA 1984). PAH'lar için sağlık riski değerlendirmeleri, Tablo 2.3'te verilen toksik eşdeğer faktör (TEF) değerleri vasıtasıyla hesaplanmıştır (Nisbet ve LaGoy, 1992, EPA, 1984). Bu değerler PAH konsantrasyonu ile çarpılarak BaP eşdeğer konsantrasyonu (BaP_{eq}) değerleri elde edilmiştir (Petry ve ark 1996, Cheng ve ark 2013).

Tablo 2.2. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (DSÖ, 1998)

PAH	Molekül Ağırlığı	Erime Noktası (^oC)	Buhar Basıncı (Pa, 25 ^oC'de)	Çözünürlük (µg/L, 25 ^oC'de)
Naftalen (Nap)	128,18	80,2	$1,1 \times 10^{-2}$	3,93
Asenaften (Acy)	152,20	92-93	$3,9 \times 10^{-3}$	3,93
Asenften (Ace)	154,20	90-96	$2,1 \times 10^{-3}$	1,93
Floren (Fluo)	166,23	116-118	$8,7 \times 10^{-5}$	1,68-1,98
Fenantren (Phe)	178,24	96-101	$2,3 \times 10^{-5}$	1,2
Antrasen (Anth)	178,24	216-219	36×10^{-6}	0,076
Floranten (Flt)	202,26	107-111	$6,5 \times 10^{-7}$	0,2-2,6
Piren (Pyr)	202,26	150-156	$3,1 \times 10^{-6}$	0,077
Benzo(a)antrasen (BaA)	228,30	157-167	$1,5 \times 10^{-8}$	0,01
Krisen (Chr)	228,30	252-256	$5,7 \times 10^{-10}$	0,0028
Benzo(b)floranten (BbF)	252,32	167-168	$6,7 \times 10^{-8}$	0,0012
Benzo(k)floranten (BkP)	252,32	198-217	$2,1 \times 10^{-8}$	0,00076
Benzo(a)piren (BaP)	252,32	177-179	$7,3 \times 10^{-10}$	0,0023
Dibenzo(a,h)antrasen (DahA)	278,35	266-270	$1,3x\ 10^{-11}$	0,0005
Benzo(g,h,i)perilen (BghiP)	276,34	275-278	$1,3x\ 10^{-11}$	0,00026
Indeno(1,2,3-cd)perilen (Indeno)	276,34	162-163		0,062

Tablo 2.3. PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri

PAH Türleri	Nisbet ve LaGoy (1992)	EPA (1984)
Naphthalene (Nap)	10^{-3}	0
Acenapthylene (Acy)	10^{-3}	0
Acenapthene (Ace)	10^{-3}	0
Fluorene (Fluo)	10^{-3}	0
Phenanthrene (Phe)	10^{-3}	0
Anthracene (Anth)	10-2	0
Fluoranthene (Flt)	10^{-3}	0
Pyrene (Pyr)	10^{-3}	0
Benzo[a]anthracene (BaA)	10^{-1}	1
Chrysene (Chr)	10^{-2}	1
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	10^{-1}	1
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	10^{-1}	1
Benzo[a]pyrene (BaP)	10^{0}	1
Indero[1,2,3-c,d] anthracene (Indeno)	10^{-1}	1
Dibenz[a,h] anthracene (DahA)	10^{0}	1
Benzo[g,h,i] perilen (BghiP)	0	0,1

2.3. PAH'ların Kaynakları

PAH'lar, dış ortam havası, bitki bileşenleri, topraklar, yüzeysel sular, sedimentler ve yiyecekler gibi ortamlarda ölçülmüşlerdir (Taşdemir ve Esen, 2007; Cindoruk ve ark., 2020, Sakin ve ark., 2022). PAH'ların kaynaklarını noktasal ve çizgisel (Masih ve Taneja, 2006), doğal ve antropojenik (Karakaş ve ark 2004) olarak sınıflandırmak mümkündür. PAH'ların başlıca noktasal kaynakları; fosil yakıtlı buhar kazanları, endüstriler ve atık yakma tesisleri, sanayi faaliyetleri olarak gösterilebilir (Karakaş ve ark 2004). Ayrıca dizel ve benzin gibi motorlu araç emisyonlarının bir yol boyunca verilmesi çizgisel kaynak olarak kabul edilir (Masih ve Taneja, 2006, Aldahoudı, 2017). PAH'ların temel kaynakları aşağıda özetlenmiştir:

2.3.1. Evsel Kaynaklar

Mutfak ve evsel ısınma faaliyetleri sonucu oluşan PAH türleridir (Yang ve Chen, 2004). Isınma için kullanılan yakıtlardan olan kömür, odun ve doğalgazın eksik yanması sonucu PAH'lar oluşur. Odun, kömür gibi katı yakıtlar eksik yanmanın en gazla gerçekleştiği gruptur. Dolayısıyla en çok miktarda PAH emisyonunu bu grup oluşturur. AB ülkelerinde yaydıkları emisyon sebebiyle odun ve kömür için olan emisyon sınır değerleri doğalgaza nazaran daha fazladır (Yang ve Chen, 2004, Aldahoudi, 2017).

2.3.2. Motorlu Kaynaklar

Araç emisyonları egzozlarından atmosfere büyük miktarda gaz ve partikül fazda hem organik hem de inorganik bileşenler salınmaktadır (Zielinska, 2005, Yalaki, 2005). Sadece bir araba büyük bir kirletici kaynak olmazken trafikteki birçok aracın aynı anda kullanılması ciddi çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir (Alloway ve Ayres, 1997, Yalaki, 2005).

Trafikteki motorlu taşıtlardan oluşan hidrokarbonların yüzdelikleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4. Taşıt Kaynaklı Hidrıkarbon Seviyesi (Alloway ve Ayres, 1997, Yalaki, 2005)

Taşıt Türü	Yüzde(%)
Otomobil	77
Ağır yük taşıtları	14
Motorsiklet	7
Hafif taşıtlar	2

PAH'lar bütün ulaşım araçlarından kaynaklanırlar. Ulaşım kaynaklı PAH'lar motor tipi (hacmi), emisyon kontrol ekipmanları, motor yaşı, yakıt türü, yükleme durumuna ve sürüş biçimine göre farklılık gösterir (EU, 2001). Taşıt kaynaklı PAH'ların önemlilerinden bazıları (Örn., BaP) ince partiküllere sorbe olmuşlardır (Terzi ve Samara 2004; Lim ve ark., 2005). Bu nedenle kontrolü oldukça güçtür (Aldahoudı, 2017).

2.3.3. Endüstriyel Kaynaklar

Endüstriler enerji ihtiyaçlarını karşılamak üzere katı, sıvı ve gaz formundaki yakıtları kullanırlar. Eksik yanma ürünleri olması sebebiyle endüstriler önemli PAH emisyon kaynağı olarak kabul ediliriler. Başlıca PAH oluşturan endüstriler arasında alüminyum üretimi, kok üretimi, petrokimya, atıkların yakılması, çimento üretim faaliyetleri, asfalt endüstri, lastik kauçuk üretimi, termik enerji santralleri sayılabilir (Aldahoudi, 2017).

2.3.4. Zirai ve Doğal Kaynaklar

Tarım ve bitki atıklarının açıkta yakılması PAH'ların önemli kaynakları arasındadır (Aldahoudı, 2017). AB ülkelerinde yerel seviyede PAH'lar düzenleme altına alınmıştır (EU, 2001). PAH'ların önem arz eden kaynaklarından biri de doğa olayı olan volkanik patlama ve orman yangınlarıdır. Bu kaynakların yerel PAH miktarlarına önemli ölçüde katkıda bulunduklarını söylemek mümkündür.

2.3.5. Atmosferik Taşınım Kökenli Kaynaklar

PAH'lar fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle atmosferde farklı davranışlar sergilerler. PAH'ların gaz veya partikül fazda olmaları taşınmada önemli rol oynar. PAH'ların halka sayısına göre partikül faz veya gaz faz olarak değişim gösterir. Daha çok 5 ve üzerinde halka sayısı olan PAH'lar partikül fazda, 2 ve 3 halkalı PAH'lar gaz fazda ve 4 halkalı PAH'lar ise hem partikül hem de gaz fazda bulunma eğilimindedir (Aldahoudı, 2017). Yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar küçük partiküllere ve düşük molekül ağırlıklı olanlar da büyük partiküllere bağlanma eğimlidirler (Aldahoudı, 2017). Atmosferde açığa çıkan PAH'lar reaksiyonlara uğrayarak parçalanma, çökelme ve birikme gibi farklı süreçlere maruz kalırlar ve bulundukları ortamda bozunmaları dış etmenlere bağlıdır. En fazla bozunma süreci atmosferde meydana gelmektedir. Atmosferde bozunma ihtimalleri yüksek olmasına rağmen meteorolojik sebeplere de bağlı olarak PAH'lar bulundukları ortamdan daha uzak mesafelere taşınabilir (EEA-EMEP, 2004).

2.4. Atmosferik PAH'lar

PAH'ların bir ortamdan farklı bir ortama taşınma sürecinde buharlaşma, uçuculuk, ıslak/kuru çökelme etkili olabilmektedir. Bu nedenle, PAH'ların atmosferdeki davranışı gaz/parçacık dağılımına bağlıdır (Pankow ve Bidleman 1992, Mastral ve ark 2003). PAH'ların ıslak ve kuru çökelmesinde baskın gaz partikül dağılımı mekanizmasının rolü önemlidir (Simcik ve ark., 1998, Offenberg ve Baker 2002, Gaga ve ark., 2009). Dış ortam havası ölçüm sonuçlarına ait literatür değerleri Tablo 2.5'te verilmiştir. Literatürde incelenen yarı kırsal bölgelerdeki sonuçlar düşük çıkmaktadır (Chen ve ark., 2022, Sari ve Esen 2022).

Ancak, kentsel (Birgül ve Taşdemir 2015, Chen ve ark,. 2022, Ma ve ark., 2010, Sari ve ark., 2021a) ve endüstriyel (Çetin ve ark., 2018, Odabasi ve ark., 2015) bölgelerde yapılan çalışmaların sonuçlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, kentsel bölgelerde başta trafik ve evsel ısınma olmak üzere çeşitli kaynaklardan gelen PAH kirliliğidir (Ravindra ve ark., 2006). Endüstriyel bölgelerdeki PAH konsantrasyonları başta ısı enerjisi elde etmek için yapılan yakma olayları olmak üzere çeşitli faaliyetlerden atmosfere verilen emisyonlardır (Lee ve ark., 1995). Yapılan çalışmaların sonuçları ölçüm noktasına göre büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin, Bursa'nın kentsel bölgelerinde yapılan çeşitli çalışmalarda toplam PAH değerleri, 23 ile 184 ng/m^3 arasında değişmiştir (Birgül ve Tasdemir, 2015; Cindoruk ve ark., 2020; Sari ve Esen, 2022).

Atmosferdeki PAH seviyesinin evsel ısınma amaçlı yakıt kullanımının fazla olduğu kış mevsimi aylarında diğer aylara oranla daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu duruma örnek olarak Wang ve ark 2011'teki çalışması gösterilebilir. Çalışma kapsamında 15 PAH türünün kentsel alanlardaki PAH konsantrasyonları kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar olarak sırasıyla 521 ng /m^3, 252 ng /m^3, 145 ng /m^3 ve 377 ng /m^3 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 2.5. Literatürde Rapor Edilen Bazı Dış Ortam Toplam PAH Konsantrasyonları

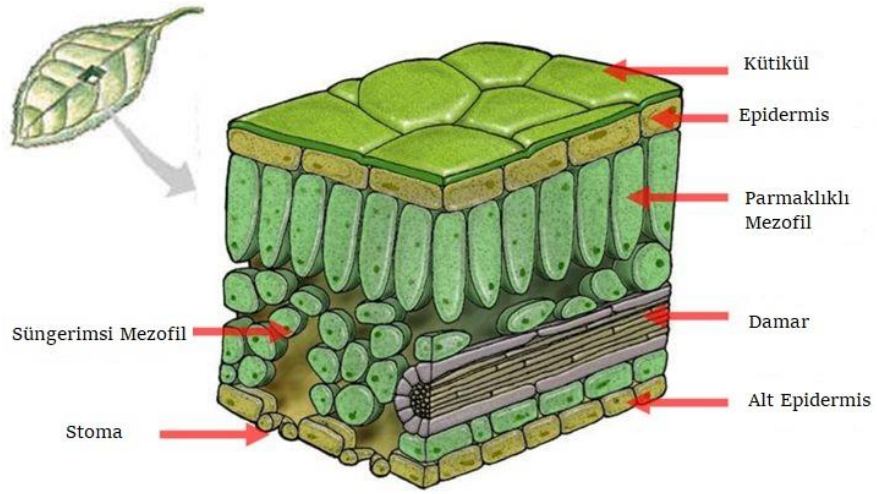
Yer	Bölge Karakteristiği	Konsantrasyon (ng/m^3)	Ölçüm Periyodu	N (Tür)	Referans
Bursa, Türkiye	Kentsel	10,2±6 (Yaz), 20,5±11(Sonbahar)	Temmuz Aralık (2014)	10	Esen ve Kayıkçı 2018
Bursa, Türkiye	Kentsel	23,1±18,3	Ocak-Aralık 2016	14	Cindoruk ve ark., 2020
Bursa,Türkiye	Trafik, Kentsel	131±160 (Trafik) 184±276 (Kentsel)	Haziran 2008-Haziran 2009	12	Birgül ve Taşdemir 2015
Bursa, Türkiye	Kentsel	54,4±22,6	Mayıs 2017-Nisan 2018	14	(Sari ve Esen 2022)
Bursa, Türkiye	Yarı-kentsel	51,7±34,3	Mayıs 2017-Nisan 2018	14	Sari ve Esen 2022
Bursa, Türkiye	Yarı-kırsal	15±16	Ocak-Aralık (2021)	14	Sari ve ark., 2021a
Bursa, Türkiye	Endüstriyel	28,3±32,3	Aralık 2015-Kasım 2016	14	Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2021
Kocaeli, Türkiye	Endüstriyel	285±431	Şubat 2015-Şubat 2016	15	Çetin ve ark., 2018
İzmir, Türkiye	Endüstriyel ve Arkaplan	118±124 (End.) 31±18 (Arkaplan)	Ekim 2011-Ocak 2012	16	Odabaşı ve ark.,2015
Harbin, Çin	Kentsel	100±94	Ağustos 2008-Temmuz 2009	16	Ma ve ark., 2010
Pekin, Çin	Kentsel	72,52	2017-2019 (4 Mevsim)	16	Chen ve ark., 2022
Sines, Portekiz	Kentsel, Sanayi	11,0-18,9 23,8-40,1	Ocak 2008	16	Augusto ve ark., 2010
Pekin, Çin	Dağ Kenarları	38,42	2017-2019 (4 Mevsim)	16	Chen ve ark., 2022
Pekin, Çin	Merkezi Dağlar	8,61	2017-2019 (4 Mevsim)	16	Chen ve ark., 2022

Tablo 2.5. Literatürde Rapor Edilen Bazı Dış Ortam Toplam PAH Konsantrasyonları (devamı)

Caen, Fransa	Kırsal Bölge	2 6	Ekim2021- Ocak 2022	16	Khalikov ve ark. ,2021
Ho Chi Minh, Vietnam	Yağışlı mevsim Kuru mevsim	43,6±11,8 22,2±5,93	2018	16	Dat ve ark., 2022
Bursa, Türkiye	Yarı –kentsel	24,50±20,63	Haziran 2021 – Şubat 2022	16	Bu Çalışma

2.5. Bitki Ortamındaki PAH'lar

Islak veya kuru birikme mekanizmasıyla gaz ya da partikül fazda bulunan organik kirleticiler ağaç kabuğunda birikebilir (Wang ve ark. 2004). Bahsi geçen kirleticiler, bitki üzerinde stomalardan veya yaprak ve gövde yüzeyindeki tabakadan geçmektedir (Şekil 2.2). Ayrıca atmosfer bazlı kirleticilerin, yeni ağaç halkası olarak da bilinen büyüme katmanında da birikmesi mümkündür (Rauert ve Harner 2016, Noori, 2021). KOK'ların ve PAH'ların bitkilerde birikmesinde etkili olduğunu ispatlayan ve bitki yapraklarının doğal pasif hava örnekleyicileri olarak kullanıldığı birçok çalışma bulunmaktadır (Terzaghi ve ark. 2015, Cindoruk ve ark 2020, Çalışkan-Eleren ve Taşdemir 2021, Şanlı-Eker ve Taşdemir 2021, Sari ve ark. 2021).



Şekil 2. 2. Yaprak Anatomisi (Anonim, 2017)

Literatürde PAH kirleticilerini belirlemede bitki olarak genellikle çam ağacı kullanılmıştır. Kırsal ve arka plan bölgeleri için yapraklarda düşük bulunan PAH seviyeleri, beklendiği gibi kentsel ve endüstriyel bölgelerde daha yüksek değerler almışlardır. Örneğin endüstriyel bölgede ölçülen PAH konsantrasyonları ortalama 756±232 ng/g KM değerini alırken (Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2022), kentsel bölgede bu değer 626±306 ng/g KM (Cindoruk ve ark., 2020) seviyelerinde bulunmuştur. Bazı ölçülen PAH değerleri Tablo 2.6'da özetlenmiş olup örnekleme bölgesine göre konsantrasyonlarda farklılıklar rapor edilmiştir.

2.6.PAH'ların Hava-Bitki Arakesitindeki Dağılımları

PAH'ların bu arakestteki dağılımlarını açıklamak için aşağıdaki modeller kullanılmıştır:

2.6.1. Taylor ve ark. (2020) modeli

Taylor ve ark. (2020) ekili bir tarım alanında pestisit buharlaşma oranlarını tahmin etmek için bu model geliştirmiştir. Çalışma sonucunda bulunan modelde, pestisit özellikleri, çeşitli toprak ve bitki profilleri ve iklim koşulları gibi faktörlerin etkisi gözlemlenmiştir. Taylor ve ark. (2020) modeli aşağıdaki denklemde verilmiştir:

$$\log K_{PA} = 0{,}7 \log K_{OA} + 0{,}15 \qquad (1)$$

Bu denklemde; K_{PA}: Bitki/hava dağılım katsayısı, K_{OA}: Oktanol/hava dağılım katsayısıdır. $\log K_{OA} = A + B/T$ eşitliği ile bulunmaktadır. A ve B değerleri sabit değelerdir.

Tablo 2.6. Bitkilerdeki PAH Konsantrasyonları (ng/g KM)

Yer	Bölge Karakteristiği	Ağaç Bileşeni	Ölçüm Periyodu	N(Tür)	Konsantrasyon (ng/g KM)	Referans
Lencisa, İtalya	Kırsal	Çam iğneleri	1997	9	135	Piccardo ve ark., 2005
Houston, ABD	Trafiğe yakın yerleşim alanı	Çam iğneleri	2008	15	209±2226	Hwang ve Wade 2008
Katalonya İspanya, Portekiz	Kırsal ve Kentsel	Çam iğneleri	2007	16	1773 Kırsal 790 Kentsel	Rotalo ve ark. (2009)
Heshan, Dinghushan, Çin	Kentsel ve Kırsal alanlar	Çam iğneleri	2007	15	1172.6-1095.1 Kentsel 505.3 Kırsal	Tian ve ark., 2008
Türkiye	Arka bölge	Çam iğneleri	2011	16	358±101	Odabaşı ve ark., 2015
Bursa, Türkiye	Yarı-kırsal	Çam iğneleri	Ocak-Aralık 2016	16	369±256	Sari ve ark.,. 2020
Bursa, Türkiye	Banliyö	Çam iğneleri	Ocak-Aralık 2016	14	626±306	Cindoruk ve ark.. 2020
İzmir Türkiye	Sanayi bölgesi	Çam iğneleri	Nisan-Mayıs 2014	16	139±854	Kargar ve ark., 2017
Bursa, Türkiye	Banliyö-Endüstriyel	Çam iğneleri	Aralık 2015-Kasım 2016	14	756±232	Çalışkan Eleren ve Taşdemir 202)
Bursa, Türkiye	Yarı Kırsal	Zeytin yaprağı	Haziran 2021-Şubat 2022	16	336,97±227,76	Bu çalışma

2.6.2. Bolinius ve ark. (2016) modeli

Bolinius ve ark. (2016)'nın yaptığı çalışmada yaprakların hava ve sudaki kirleticileri tutma kapasitesi, kirletici maddelerin besin zinciri ve toprağa nasıl aktarıldığı belirlenmiştir. Bu karmaşık ilişkiler basit bir logaritmik model ile ifade edilmiştir:

$$\log K_{PA} = 0{,}86637 \log K_{OA} - 0{,}5108 \quad (2)$$

2.6.3. Müller ve ark. (1994) modeli

Müller ve ark. (1994) modeli hava/bitki örtüsü sistemindeki kalıcı hidrofobik bileşiklerinin K_{BA}'sının hesabı adına yapılan çalışmadır. Yaprağın hacimsel beş ana fazdan, yani kütikül, lipid, protein, karbonhidrat ve sudan oluştuğu bilinmektedir. Dağılım katsayıları ile ortam havasındaki gaz fazdaki kirleticinin yapraktaki bu fazlara geçtiğini düşünülmüştür. Yapraktaki kirleticinin Kow, Henry sabiti (H) ve ortam sıcaklığı dikkate alınarak teorik yaprak/hava dağılım katsayısı (K_{BA}) modeli türetmiştir (Müller ve ark. 1994).

Müller ve ark. (1994) modeli aşağıda sunulmuştur:

$$K_{BA} = (RT/H) * \left[V_C * 1{,}11K_{OW}^{0{,}97} + V_W + V_L K_{OW} + V_F * 0{,}037K_{OW}^{0{,}95} + \left(V_P \frac{86{,}2}{K_{OW}} + 3{,}7\right)\right] \quad (3)$$

Denklemde, K_{OW}, K_{LW}, K_{PW}, K_{FW} ortam havasındaki dağılım katsayıları, Kow yapraktaki bileşiğin dağılım katsayısı, H Henry sabiti, T ortam sıcaklığı, R gaz sabiti, V_C (0,01), V_F (0,078), V_P (0,039), V_L (0,001) ve V_W (0,400) sırasıyla yapraklardaki kütikül, karbonhidrat, protein, lipid ve suyun hacimsel fraksiyonlarıdır.

2.6.4. Zhao ve ark. (2008) Modeli:

Kabuk, dal, gövde gibi bitki ve bileşenleri doğal pasif hava örnekleyici olarak kullanılarak kirleticilerin çevresel konsantrasyonlarının belirlenmesinde ve matematiksel

yaklaşımlar yardımıyla havadaki kirleticilerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Rauert ve Harner 2016; Noori, 2021). PAH'lar atmosferde gaz ve partikül fazda bulunabilir, Partikül ve gaz fazında bulunma oranları ise K_{OA} değerleri ile tahmin edilebilmektedir (Finizio ve ark. 1997).

Bu oran;

$$K_{OA} = C_O / C_A \qquad (4)$$

Denklemiyle hesaplanmaktadır. Bu denklemde, C_O, oktanoldeki konsantrasyon ve C_A da havadaki konsantrasyonu ifade etmektedir.

Herhangi bir KOK için kabuk/hava dağılım katsayısı (K_{BA}) denklem 5 yardımıyla bulunur (Zhao ve ark., 2008).

$$K_{BA} = \{2 \times 10^{-6}(\mathrm{LipCont})^{1.67} \bullet K_{OA}{}^{0.542} \bullet \exp\left[(-0.964\Delta H_{VAP} + 3.130)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{302.05}\right) \times \frac{10^3}{R}\right] + 210B(SSA)^{0.706}\left(\frac{P_{ptn}}{154}\right)^{-0.766} \bullet TSPK_{OA}\}/(1 + B(TSP)K_{OA}) \qquad (5)$$

$$K_{BA} = \frac{C_B}{C_A}$$

Burada; LipCont: Ağaç kabuğundaki lipid içeriği(g/m^3), Koa: Oktanol/hava dağılım katsayısı , ΔHyap: Soğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisi (kj/mol), T: Ortam sıcaklığı (K), R: İdeal gaz sabiti (Pa*m^3/mol*K) , B: Bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliğine bağlı sabitidir (m^3/ng), SSA: Kabuğun spesifik yüzey alanı (m^2/m^3), P_{ptn}: Yağış oranı (mm), TSP: Toplam askıda partikül konsantrastonu (ng/m^3), K_{BA}: Ağaç kabuğu / hava dağılım katsayısı, C_B: Ağaç kabuğundaki konsantrasyon (ng/m^3), C_A: Ortam havasındaki konsantrasyon (ng/m^3) olarak alınmaktadır.

2.7. Zeytin Meyvesindeki PAH'lar

PAH'lar her biri iki veya daha fazla aromatik halka içeren organik bileşiklerdir ve oldukça lipofiliktir (Costopoulou ve ark., 2010). Atmosferdeki PAH'lar (bağlı parçacıklar) sebzelerin mumsu yüzeyinde emilebilir. Özellikle zeytin gibi lipofilik yapıya sahip meyvelerde rastlamak mümkündür (Costopoulou ve ark., 2010).

Her ne kadar bitkisel yağlar ve bitkisel hammaddeler doğal olarak PAH içermeseler de havadaki toz veya parçacıklar tarafından kirlenebilirler ve daha sonra nihai ürüne geçebilir (Altunoğlu ve Yemişçioğlu, 2021). Sigara içme veya mesleki maruziyetler dışında gıda insanların PAH'lara maruz kalması için ana yoldur (Gıda Bilimsel Komitesi, SCF, 2002; Domingo ve Nedal 2015; Altunoğlu ve Yemişçioğlu, 2021). Bu sebeple zeytin meyvesinde biriken PAH miktarının incelenmesi önem arz etmektedir.

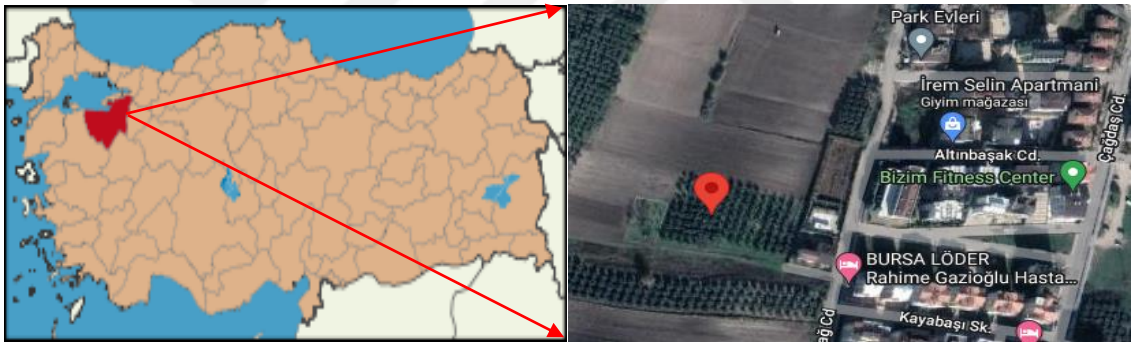
Literatürde bununla ilgili sınırlı çalışma yapılmıştır. Bulunan bazı sonuçlara göre zeytin konsantrasyonları sırasıyla petrol rafinerisi, ağır sanayi ve termik santral yakınarından alınan örneklerde 42,37, 27,46 ve 20,18 µg/kg olarak bulunmuştur(Altunoğlu ve Yemişçioğlu, 2021).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Örnekleme Bölgesi ve Programı

Bu çalışmada, Bursa ili Görükle mevkiinde yarı-kentsel bir bölge olarak tanımlanan zeytinlik bir arazide atmosferik PAH örnekleri toplanmıştır (40°13'49.2"N-28°49'48.2"E). Örnekleme noktasının güneyinde yaklaşık 1 km'lik mesafede İzmir yolu bulunmaktadır (Şekil 3.1).

Dış ortam havası numuneleri, bir zeytin ağacına yerleştirilen pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) ile yerden yaklaşık 2 m yüksekten toplanmıştır. Örnekler paslanmaz çelikten yapılmış PHÖ içerisine yerleştirilen PUK diskler ile toplanmıştır. PHÖ'de kullanılan PUK diskler 14 cm çapında, 1,27 cm kalınlığında ve 0,0168 g/cm^3 yoğunluğundadır. 08.06.2021-02.02.2022 tarihleri arasında yaklaşık 12,8±3,9 günlük periyotlarla, toplamda 15 örnekleme gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1.Örnekleme Bölgesi

3.2.Meteorolojik Veriler

Örnekleme noktasına ait hava sıcaklığı (°C), rüzgar hızı (m/s), yağış miktarı (mm), basınç (hPa) ve bağıl nem (%) gibi meteorolojik parametrelere ait değerler Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden alınmış olup, ortalama aylık meteorolojik parametreler Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Meteorolojik veriler

Periyot	Sıcaklık (ºC)	Bağıl Nem (%)	Yağış Miktarı (mm)	Rüzgar Hızı (m/s)	Karışma Yüksekliği (m)
18/06-29/06/2021	18,2	74,7	25,8	1,6	454,6
29/06-08/07/2021	21,2	64,2	25,7	2,3	599,9
08/07-16/07/2021	22,5	59,2	1,2	3,2	675,0
16/07-09/08/2021	26,0	43,5	4,1	3,0	727,8
09/08-19/08/2021	22,6	51,0	0,0	3,0	699,4
19/08-06/09/2021	19,1	62,7	14,7	2,9	691,3
06/09-16/09/2021	18,1	63,1	5,7	3,1	675,8
16/09-29/09/2021	17,6	58,1	18,8	2,3	559,2
29/09-13/10/2021	14,3	67,0	24,8	2,6	555,2
13/10-27/10/2021	12,4	68,1	25,7	2,2	417,1
27/10-08/11/2021	14,0	64,1	6,9	2,0	307,6
08/11-09/12/2021	10,0	73,0	42,2	4,1	658,2
09/12-21/12/2021	5,7	82,5	81,2	3,4	508,6
21/12-17/01/2022	4,5	77,4	26,3	2,8	314,4
17/01-02/02/2022	-4,2	86,3	60,1	2,8	268,5

3.3. Kullanılan Cam Malzemeler ve Kimyasallar

Çalışma esnasında kullanılan tüm cam malzemeler, deneylere başlanmadan önce özel deterjanlı su ile yıkama işlemine tabi tutulmuş ve çeşme suyunda durulanmıştır. Daha sonra tüm malzemeler hekzan (HEX) ve diklorometan (DCM) ile yıkanıp 105°C'de etüvde iyice kuruyana kadar bekletilmiştir. Kuruyan cam malzemeler alüminyum folyo ile sarılarak kullanıma kadar saklanmıştır.

3.4. Örnekleme Metodu ve Analizi

3.4.1. PÜK Disk Analizi

Dış ortam havası numuneleri, bir zeytin ağacına yerleştirilen pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) ile yerden ~ 2 m yüksekten toplanmıştır. Örnekler paslanmaz çelikten yapılmış PHÖ içerisine yerleştirilen PÜK diskler ile toplanmıştır (Şekil 3.2). PHÖ'ler, PUK diskleri kaba parçacıkların birikmesi, doğrudan çökelme ve güneş ışığı gibi etmenlerden koruyacak şekilde tasarlanmıştır. Örnekleyiciye hava giriş çıkışı üst kapak ile alt hazne arasındaki boşluktan ve alt haznedeki deliklerden sağlanmaktadır. Kubbesel yapılar ve aralarındaki boşluklar örnekleyiciye giren havanın rüzgâr hızına bağlı etkilerini ve partikül fazın girişini en aza indirmek amaçlıdır. Ayrıca bu kubbe güneş ışığı ve yağmur gibi hava olaylarının etkisini de engellemektedir. Böylece PAH'ların bozunması ve artan sıcaklıkla desorpsiyona uğraması önlenmektedir (Evci, 2016, Sakin ve ark. 2017). PHÖ'de kullanılan PUK diskler 14 cm çapında, 1,27cm kalınlığında ve 0,0168 g/cm^3 yoğunluğundadır (Evci, 2016).

Örnekleme sonunda toplanan PÜK'ler alüminyum folyoya sarılarak kilitli poşetlerle buzluk içinde laboratuvara getirilmiştir.



Şekil 3.2.Örneklemede Kullanılan PHÖ'ler

Örnekleme sonrası laboratuvara getirilen PÜK'lar yaklaşık 300 mL aseton (ACE):HEX (v/v: 1/1) karışımı ve 1 mL verim standartı (Surrogate standartı) eklenerek Sokslet ekstraksiyonu yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde PÜK diskler dikkatli bir şekilde Soksletin içerisine yerleştirilmiş ve disklerin sifon hizasının altında kalmasına dikkat edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi ~80°C'de ve 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3). Ekstraksiyon sonrasında örneğin tamamı balon jojelere alınarak 30 dev/dk ve yaklaşık 22 °C sıcaklıkta çalışan döner buharlaştırıcıda 5 mL'ye indirilmiştir. Ardından çözelti hacmi yavaş bir azot gazı akımı ile 1mL'ye düşürülmüştür. Hacmi düşürülen örnekler 2 mL'lik viallere konulup -20 °C'deki derin dondurucuda gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizine kadar saklanmıştır.



Şekil 3.3. Sokslekt düzeneği

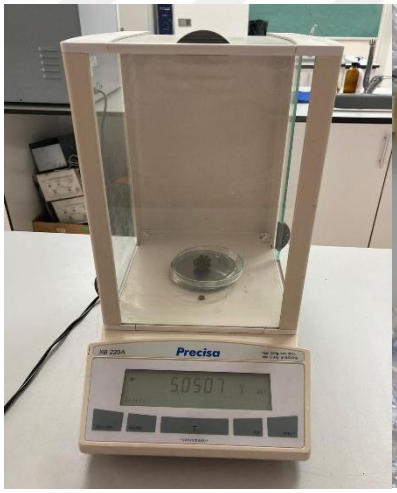
3.4.2. Bitki ve Meyvesi Analizi

Örneklemelerde bitkilerdeki PAH birikiminin belirlenmesi için zeytin ağacından yaprak ve eş zamanlı olarak zeytin meyvesi ve dal örnekleri toplanmıştır. Örnekleme bölgesinde belirlenen zeytin ağacından yerden yüksekliği yaklaşık 1,5 - 2 m olacak şekilde Kuzey, Güney, Doğu ve Batı olmak üzere ağacın dört bölgesinden de 20-25 adet civarında yaprak her bölgeden 2-3 adet zeytin ve her bölgeden yaklaşık 5 g dal örnekleri toplanmıştır. Toplanan numuneler (Şekil 3.4.) dört yöne ayrılarak alüminyum folyoya sarılıp kilitli poşetlerle laboratuvara getirilmiştir. Dört bölgeden alınan yaprakların sıcaklık ölçümleri arazide alınmıştır.



Şekil 3.4. Toplanan Bitki Numuneleri

Laboratuvara getirilen ve dört bölgeden alınan bitki bileşeni örnekleri kendi aralarında homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Numuneler peçete ile silinip, sonrasında bitki bileşenlerinin laboratuvar ortamında da sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Yaprak ve dal örnekleri yaklaşık 5 g tartıldıktan sonra ardından makas yardımıyla küçük parçalara ayrılıp şişelere konulmuştur. Laboratuvara getirilen ve dört bölgeden alınan yaprak örnekleri kendi aralarında homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Bunlar peçete ile silinip, sonrasında yaprakların laboratuvar ortamında da sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Zeytinler ise temiz bir peçete ile silinip havanda dövülmüş çekirdeği ve meyvesinden eşit miktarlarda alınarak 5 g tartılmış ve şişelere konulmuştur. Şişelere konulan örneğin üzerine 20 mL asetolitril (ACN) ve 1 mL verim standartı (Surrogate standartı) eklenerek 1 gece çalkalanmışlardır. Ertesi gün örneğin tamamı balon jojelere alınarak hacim 30 dev/dk ve 22 °C sıcaklıkta çalışan döner buharlaştırıcıda 10 mL'ye indirilmiştir. Ardından Quechers işlemi için 50 mL kartuş tüplere10 mL konulan örnek önce hızlı karıştırıcıda 1 dk, ardından santrifüjde 5 dk işleme tabi tutulmuştur. Kullanılan bazı alet ve cihazlar Şekil 3.5 ile 3.9 arasında gösterilmiştir.





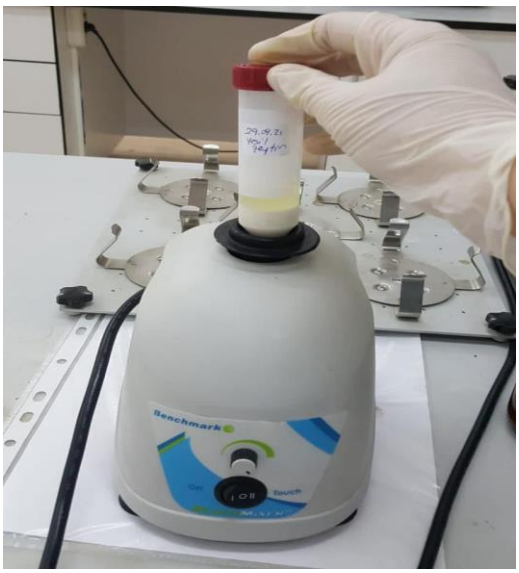


Şekil 3.5. Hassas Terazi **Şekil 3.6.** Havan **Şekil.3.7.** Çalkalayıcı

Buradan alınan 5 mL çözelti azot gazı yardımı ile 2 mL'ye düşürülmüştür (Cindoruk ve ark., 2020).Temizleme ve fraksiyon adımından sonra numuneler biyo-boncuk S-X3 içeren bir jel geçirgenlik kolonundan (GPC) geçirilmiştir.



Şekil 3.8.Döner Buharlaştırıcı



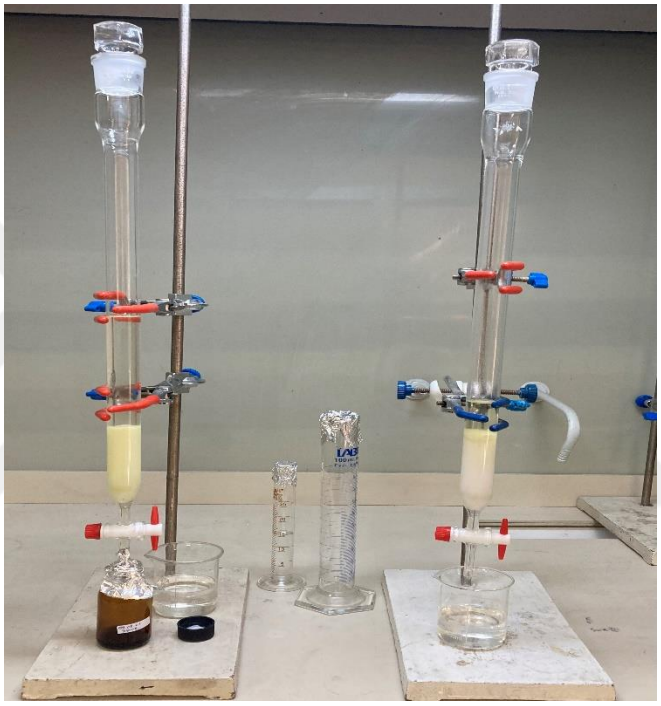
Şekil 3.9.(a) Hızlı karıştırıcı



Şekil 3.9.(b) Sanrtifüj

GPC kolonunun uzunluğu 60 cm ve iç çapı 2 cm'dir (Şekil 3.10). GPC uygulamasından önce, kolon 30 mL HEX/DCM (v:v, 1/1) geçirilerek temizlenmiştir (Çalışkan ve ark.

2020). Daha sonra pipet yardımıyla örnek kolona ilave edilmiştir (Eker, 2017). Ortam numuneyi emer emmez, 15 mL HEX/DCM kolona eklenmiş ve çıkış bir beher içinde toplanmıştır. Toplanan bu karışım atık olarak bir şişede biriktirilmiştir. Sonrasında GPC kolona 35 mL HEX/DCM (v:v, 1/1) eklenmiş ve bu karışım bir şişede toplanmıştır. Döner buharlaştırıcı yardımı ile bu örneğin hacmi 4- 5 mL'ye azaltılmış ve ardından azot gazı ile 1mL'ye düşürülmüştür (Çalışkan ve ark., 2020). Hacmi düşürülen örnekler 2 mL'lik viallere konulup -20 °C'deki derin dondurucuda GC-MS analizine kadar saklanmıştır.



Şekil 3.10. GPC Kolonu

3.4.3. Nem Analizi

Laboratuvara getirilen yaprak ve dal örnekleri kendi aralarında homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Yaprak ve dal örnekleri temiz bir peçeteyle silinip yaklaşık 5 g tartıldıktan sonra nem tayini için önceden darası belirlenmiş petri ile birlikte 105°C'lik kurutma fırınında (etüv) 1 gece bekletilmiştir. Zeytinler ise temiz bir peçete ile silinip havan yardımı ile ezilerek çekirdeği ve meyvesinden eşit miktarlarda alınarak toplamda 5 g tartılmış ve 105°C'lik kurutma fırınında (etüv) 1 gece bekletilmiştir. Ertesi gün fırından

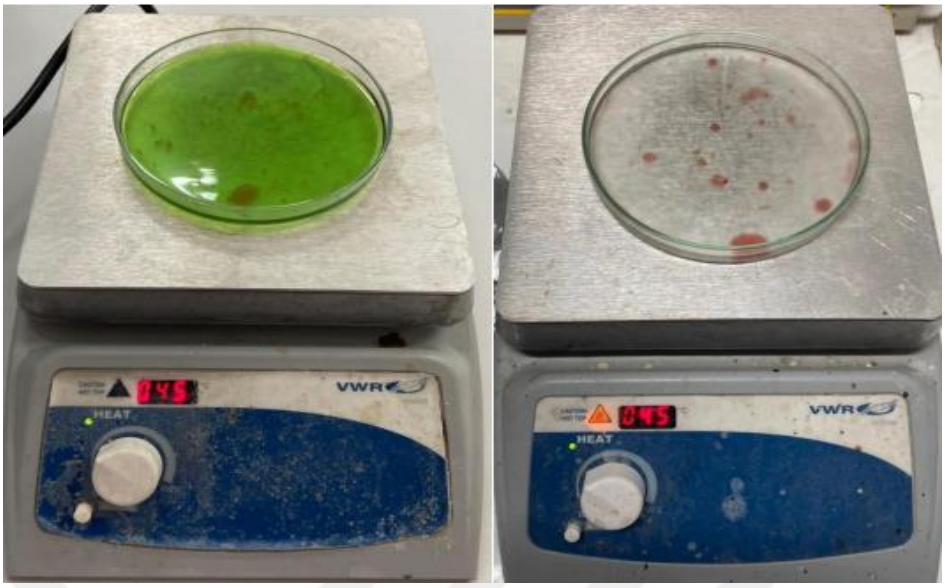
çıkarılan örnekler desikatörde 15 dk soğutulduktan sonra tartımları yapılmıştır. Kuru ağırlık, etüv öncesi ve sonrası kütleler arasındaki farktan belirlenmiştir.

3.4.4. Organik Madde Analizi

Tartımı yapılan örnekler 550°C'lik kül fırında 4-5 saat bekletildikten sonra desikatöre alınmış ve 30 dk bekletilip sabit tartıma getirilmiştir. İlk ağırlık ve son ağırlıktan hareketle organik madde miktarı belirlenmiştir.

3.4.5. Yağ analizi

Laboratuvara getirilen yapraklar ve dallar kendi aralarında homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Yapraklar ve dallar temiz bir peçeteyle silinip yaklaşık 5 g tartıldıktan sonra makas yardımıyla küçük parçalara ayrılıp şişelere konulmuştur. Zeytinler ise temiz bir peçete ile silinip havan yardımı ile dövülerek çekirdeği ve meyvesinden eşit miktarlarda alınarak 5 g tartılmış ve şişelere konulmuştur. Şişelere konulan örneğin üzerine 20 mL ACN eklenerek 1 gece çalkalanmıştır. Örnekler Elma S 80H marka ultrasonik banyoda 15 dk süreyle ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen numuneler başka bir şişeye süzüldükten sonra kalan örneğe 25 mL DCM/Petrol eteri (PE) (v:v, 1/1) eklenmiş 30 dk ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Toplamda 45 mL olan örnekler önceden darası alınmış bir petriye konularak tekrar tartım yapılmıştır. Tartımı yapılan örneklerdeki çözgen karışımı 45°C sıcaklıktaki VWR 97042-690 7x7 marka ısıtıcıda yavaş bir şekilde uçurulmuştur (Şekil 3.11). Bekleme süresi her örnek için değişkenlik göstermiş olup numune buharlaşması bitene kadar aralıklı kontroller yapılmıştır. İstenen seviyeye geldikten sonra son tartım yapılarak petride kalan madde ile yağ miktarı belirlenmiştir (Karaca ve Taşdemir, 2014).



Şekil 3.11. Isıtıcı

3.5.Gaz Kromotograf (GC-MS) İle Okumalar

GC okumalarında hedeflenen PAH türleri: Asenaftilen(Acy), Asenaften (Ace), Antrasen (Ant), Benzo(a)antrasen (BaA), Benzo(a)piren (BaP), Benzo(b)floranten (BbF), Benzo(k)floranten (BkF), Benzo(g,h,i)perilen (BghiPe),Krisen (Chr), Dibenzo(a,h)antrasen(DahA), Floranten (Flt), Floren (Flr), Indenol(1,2,3-c,d)piren (IP), Naftalen (Nap), Fenantren (Phe) ve Piren (Pyr)'dir. PAH türlerinin analizinde Agilent 7890 model GC ve buna bağlı Agilent 5975 GC-MS kullanılmıştır. GC'de HP5–MS (30 m ×0,32 mm × 0,25 μm) kapiler kolon kullanılmıştır. Her bir örneğin enjeksiyon hacmi 1 μL'dir. GC–MS'de kullanılan okuma programı; fırın başlangıç sıcaklığı 70 °C'de 2 dk bekletme, 25 °C/dk artış ile 150 °C'ye yükselme, 3 °C/dk artış ile 150 °C'den 200 °C'ye yükselme, 8 °C/dk artış ile 200 °C'den 280 °C'ye yükselme ve 280 °C'de 10 dk bekleme şeklindedir. Enjektör, iyon kaynağı ve quadrupole sıcaklıkları sırasıyla 295, 300 ve 180°C'dir. GC–MS'de taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum gazı (1,4 L/dk sabit debide) kullanılmıştır. Kütle spektrometresi yüksek hassasiyet için seçilmiş iyon izleme modunda çalıştırılmıştır.

3.6.Kalite Güvenilirliği / Kalite Kontrolü

Bütün örneklere ekstraksiyon işleminden önce analitik verimi belirleyebilmek için 4000 ng/mL konsantrasyonunda 1 mL, Nap-D8, Ace-D10, Phe-D10, Chr-D12 ve Per-D12 türlerini içeren standart ilave edilmiştir. Genelde %50'den küçük ve %120'den büyük olan geri kazanım verimlerine sahip örnekler değerlendirmeye alınmamıştır. Çalışmada 16 PAH türünün raporlanması hedeflenmiştir. Örnekleme, taşıma ve deneyler sırasında olası kirlilik miktarlarını belirlemek için PÜK disklerden şahit örnekler toplanmıştır. Şahit örnekler, kütlece gerçek örneklerin ortalamada % 6'sı gibi bir değere ulaşmışlardır. Örneklerinin belirlenme limit değeri (LOD) her PAH türü için şahitlerde ölçülen PAH miktarının (ng) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile hesaplanmıştır. PAH türleri için belirlenen LOD değerleri 1,35 ng (DahA) ile 56,36 ng (Nap) arasında değişkenlik göstermiştir. Her bir tür için hesaplanan LOD değerinden daha küçük ölçüm sonuçları hesaplamalara katılmamıştır. Ayrıca, örneklere şahit düzeltmesi uygulanmıştır.

3. 7. İstatistiksel Analizler

Uygulanan istatistiksel analizler (Örneğin, PCA, lineer regresyon), Sigma Plot 9 ve SPSS programları kullanılarak gerçekleştirilmiştir PCA analizinde 0,7'den yüksek bileşen yükleri ilişkili, 0,9 dan büyük bileşen yükleri ise yüksek oranda ilişkili olarak değerlendirilmişlerdir. Eigenvalue değeri 1'den büyük (Nap, Acy, Ace) olan bileşenler değerlendirmeye alınmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Atmosferik PAH Konsantrasyonları

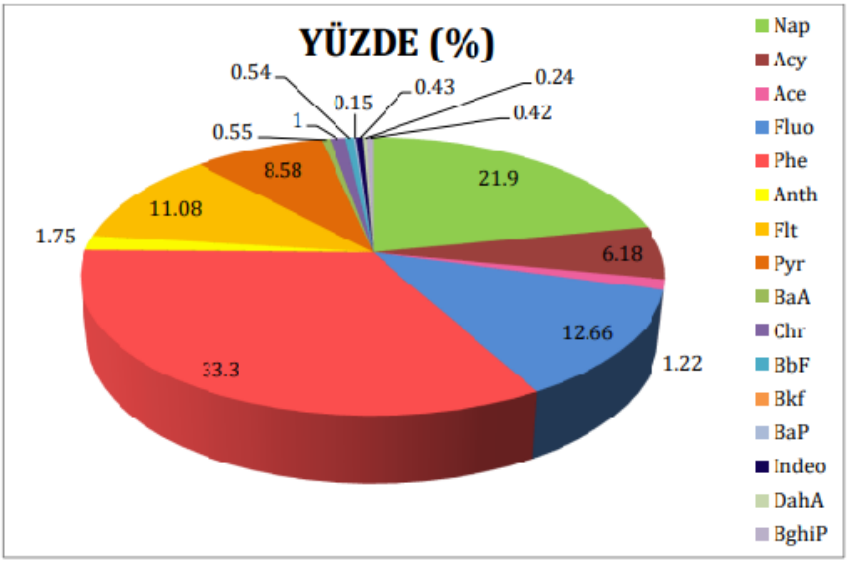
4.1.1. Türlere Göre Değerlendirilme

Bu çalışmada, yarı-kentsel bir bölgeden Haziran 2021-Şubat 2022 ayları arasında ölçülen PAH konsantrasyonları zamana bağlı olarak değerlendirilmiştir. Ortalama PAH konsantrasyonu 24,50±20,63 ng/m^3 (4,03-64,63 ng/m^3 aralığında) olarak tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında ulaşılan sonuçlar, Bursa'da daha önce ölçülen değerlerle mukayese edilmiştir. Bursa büyük bir şehir olduğundan, kentsel ve endüstriyel alanlar kentin önemli bileşenleridir. Bursa'nın bazı kesimlerinde sanayi kuruluşları ve kentsel yerleşimler birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle, kentsel bölgelerde yapılan çalışmaların sonuçları ölçüm noktasına göre büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin, kentsel bölgelerde yapılan çeşitli çalışmalarda toplam PAH değerleri, 23,1 ile 227,9 ng/m^3 arasında değişmiştir (Birgül ve Taşdemir, 2015; Cindoruk ve ark., 2020; Sari ve Esen, 2022). Endüstriyel bölgelerde ölçülen konsantrasyon ise 772.92 ng/m^3 ve 111.34 ng/m^3 seviyesinde rapor edilmiştir (Çalışkan ve ark., 2020). Genel olarak bu çalışmada ulaşılan ortalama PAH seviyeleri, Bursa'nın yoğun nüfusun olmadığı kentsel bölge ile yakın sonuçlar vermiştir ancak endüstriyel bölgelere kıyasla daha düşük sonuçlar bulunmuştur.

Örnekleme kampanyasında 2- ve 3- halkalı türler baskın konumda tespit edilmiş, bunu 4-halkalı türler ve 5- ve 6- halkalı türler izlemiştir. Özellikle 2- ve 3- halkalı türlerin gaz fazında bulunması ve pasif örnekleyicilerin de bu türleri tutmada başarılı olması bu durumu destekler niteliktedir. 2-ve 3- halkalı türler toplam konsantrasyonun yüzde 77,02'ünü, 4-halkalılar 21,22'ini, 5 ve 6- halkalılar ise 1,76'sını oluşturmaktadır.

Çalışma kapsamında analizi yapılan 16 PAH tür ortalamaları dikkate alındığında, en baskın türlerin sırasıyla Phe, Nap, Fluo, Flt, Pyr olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Bu türlerin ortalama konsantrasyonları ise sırasıyla 8,16±6,98 ng/m^3, 5,36±6,42 ng/m^3, 3,10±3,14 ng/m^3, 2,71±2,16 ng/m^3 ve 2,10±1,32 ng/m^3 bulunmuştur. Bu beş türün ortalama PAH konsantrasyonunun yaklaşık %90'ını oluşturduğu belirlenmiştir. Phe türü ise toplam konsantrasyonun yaklaşık 1/3'üne tekabül etmektedir. Nitekim Phe, kaynak yoğunluğundan dolayı literatürde gaz fazındaki en baskın tür olarak bilinmektedir (Gaga

ve Arı 2019, Halappanavar ve ark. 2021, Simcik ve ark. 1999). Bununla birlikte örneklerimizde BkF'ye hiç rastlanmazken, BaP türünün çoğu örnekte ölçülebilir seviyelerin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu türlerin genellikle partikül fazda daha baskın olduğu raporlanmıştır (Taşdemir and Esen, 2007; Vardar ve ark., 2008). Bu nedenle, PHÖ ile gaz fazın örneklenmesi amaçlanan bu çalışmada elde edilen sonuçlar beklentilerimiz dahilindedir.

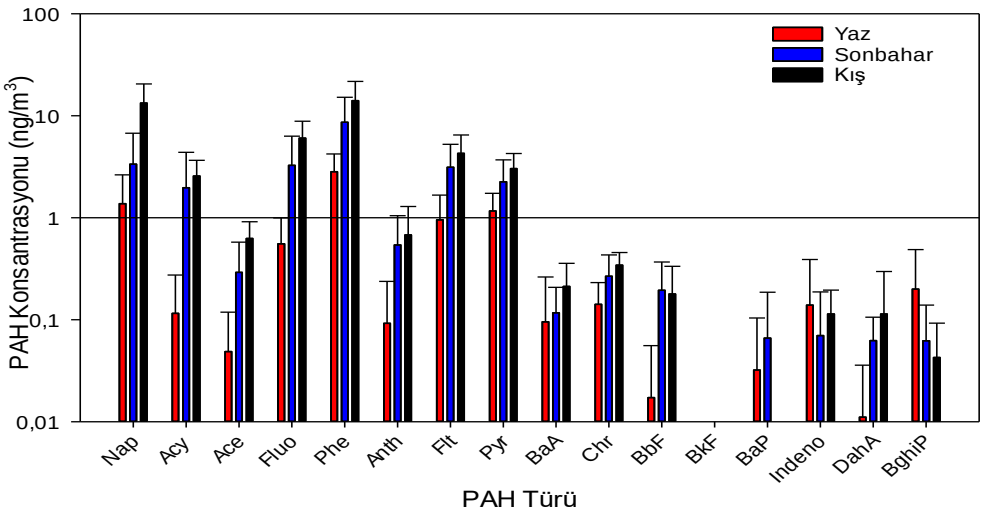


Şekil 4.1.PAH Türlerinin Toplam Konsantrasyondaki Yüzdeleri

4.1.2. Mevsimlere Göre Değerlendirme

Çalışma kapsamında, Haziran 2021 ile Şubat 2022 tarihleri arasında yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde toplanan örneklerde 16 PAH türü incelenmiştir (Şekil 4.2). Kış mevsimindeki ortalama PAH konsantrasyonu, yaz mevsiminde tespit edilen ortalama değerin yaklaşık 6 katıdır. Bununla birlikte bu mevsimlerdeki en yüksek ve en düşük toplam PAH konsantrasyon değerleri dikkate alındığında bu oran (64,63/4.03) 16 kata çıkmaktadır. Örnekleme kampanyasında yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde tespit edilen konsantrasyonlar sırasıyla 7,78±2,43 ng/m^3 (4,03-10,42 ng/m^3), 24,30±17,42 ng/m^3 (8,43-46,45 ng/m^3 ve 45,96±20,21 ng/m^3 (22,16-64,63 ng/m^3) olarak hesaplanmıştır.

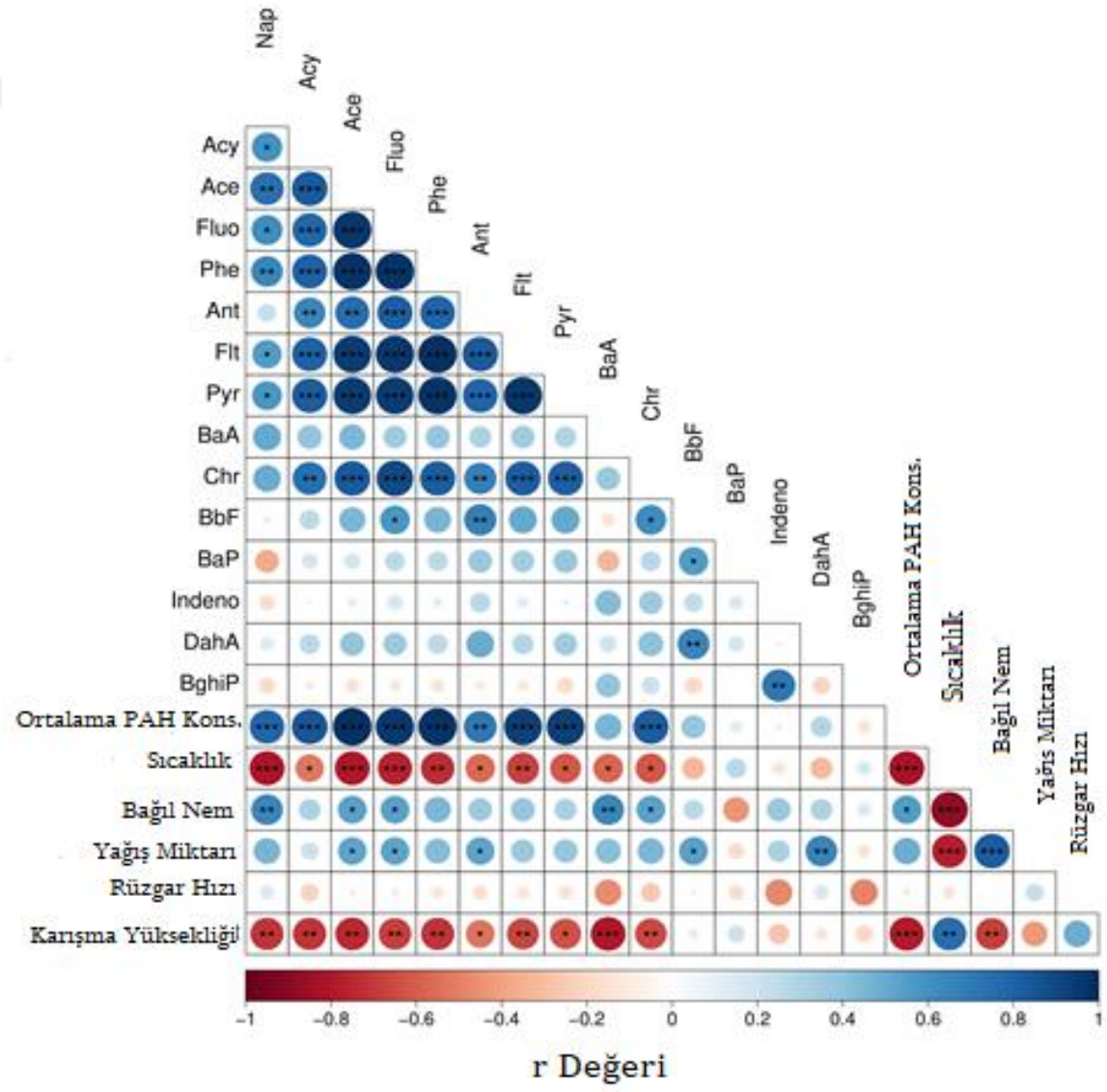
Meteorolojik veriler ile tür ve toplam konsantrayonların ilişkisinin istatiksel olarak belirlenebilmesi için Pearson korelasyon analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.te verilmiştir. Bu sonuçlara göre sıcaklık ve karışım yüksekliğinin toplam PAH konsantrasyonları ile ters yönde ilişkili olduğu (sırasıyla r=-0,81; -0,78), nem oranı ile doğrusal bir ilişki içerisinde olduğu görülmüştür (r=0,55). Nitekim kış mevsiminde ise havanın soğumasına bağlı olarak evsel ısınma kökenli kaynaklardan oluşan emisyonların artmasının ölçülen PAH seviyelerine katkısı olduğu bilinmektedir. Ayrıca yaz mevsiminde, güneş ışınımının fazla olmasına bağlı olarak PAH'lar ve fotokimyasal oksidanlar arasındaki reaksiyonların arttığı ve PAH kirliliğinin azaldığı raporlanmıştır (Wannaz ve ark., 2013; Ngyen ve ark., 2018). Bunun yanında hava sıcaklığının düşmesi ile azalan karışım yüksekliklerinin de ölçülen konsantrasyonları arttırdığı bildirilmiştir (Ma ve ark., 2018; Sari and Esen, 2022).



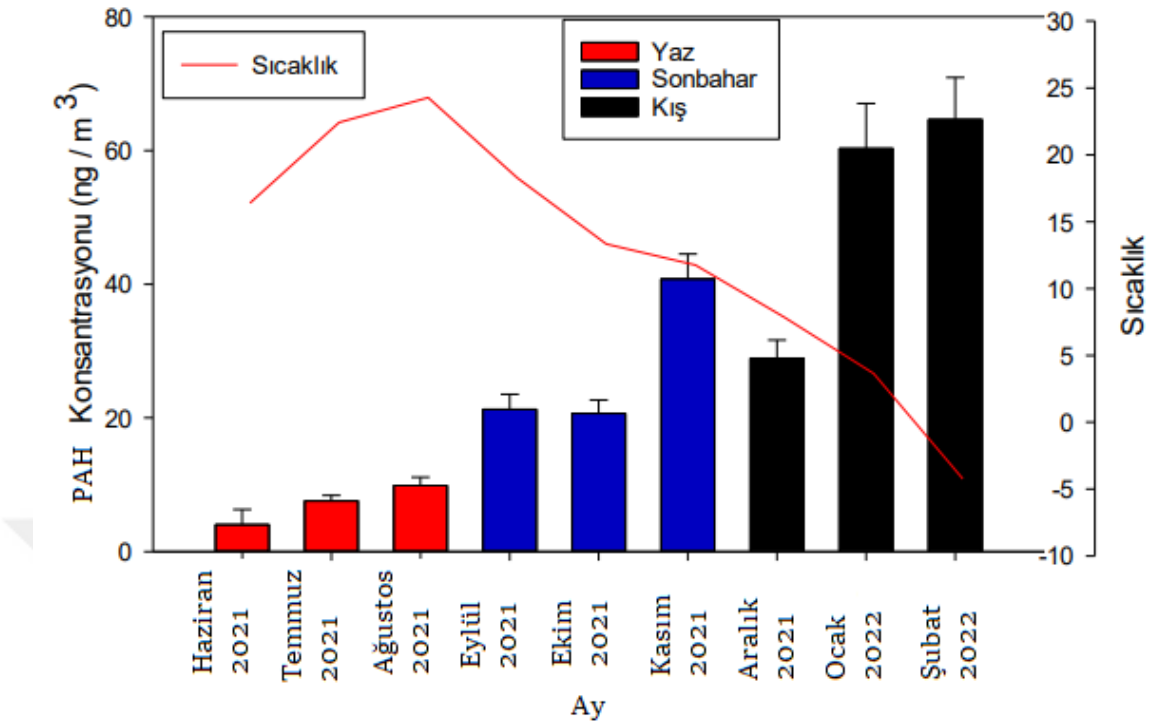
Şekil 4.2. PAH Türlerinin Ortalama Konsantrasyonları

Ölçülen Σ_{16}PAH konsantrasyonlarının aylık ortalamaları Şekil 4.4.'te gösterilmektedir. En yüksek PAH konsantrasyonu 02.02.2022 tarihli örneklemede tespit edilmişken en düşük seviye ise 29.06.2022 tarihli örneklemede görülmüştür. Bununla beraber Aralık ayında ölçülen seviyelerin trendin dışında kaldığı dikkat çekmektedir. Örnekleme süresince değerlendirilen meteorolojik parametreler incelendiğinde, en yüksek aylık

ortalama yağış değerinin Aralık ayına ait olduğu tespit edilmiştir. Yağış oranlarının dış ortam atmosferindeki PAH'ların süpürülmesinde oldukça etkili bir mekanizma olduğu bildirilmiştir (Casas ve ark. 2021). Aynı zamanda süpürme etkisinin kuvvetli yağışlar sonrasında akarsulardaki YUOB konsantrasyonlarının arttırabilecek boyutta olduğu raporlanmıştır (Chen ve ark. 2019; Mariani ve ark. 2008; Totten ve ark. 2006; Kin ve Kannan 2007; Capel ve ark. 2001). Bu nedenle, Aralık ayındaki muhtemel konsantrasyon düşüşü, oluşan kuvvetli yağışların etkisi sebebiyle dış ortam atmosferindeki seviyelerin azalması ile ilgilidir.



Şekil 4.3. PAH Konsantrasyonlarının Birbirleri ve Meteorolojik Veriler İle Karşılaştırılması



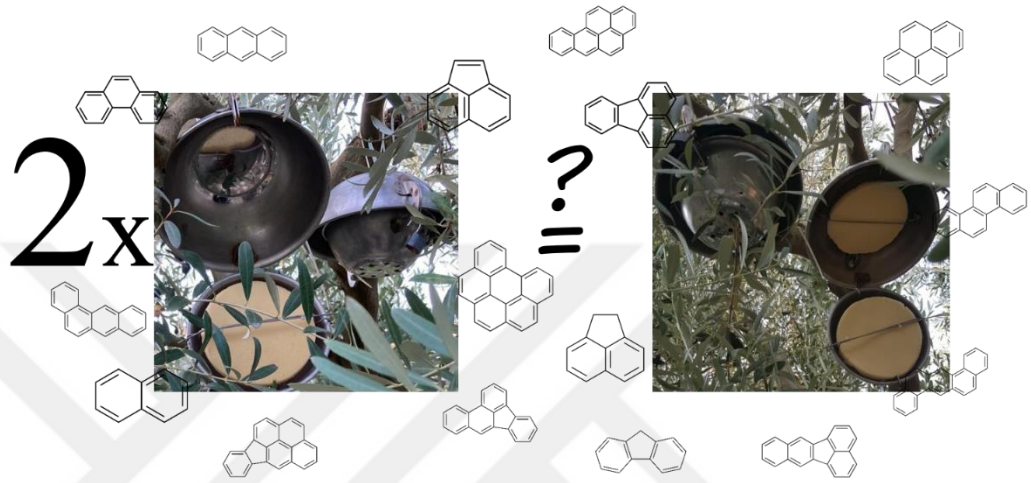
Şekil 4.4. PAH Konsantrasyonlarının Zamansal Değişimleri

4.2.Tek ve Çift PÜK Kütleleri

Bu çalışmada, Haziran 2021-Şubat 2022 ayları arasında yaz, sonbahar ve kış mevsimlerini içeren dış ortam havasından PHÖ'ler ile toplanan PAH kütleleri dikkate alınmıştır. Örnekleme çalışmasında hem standart tek PÜK diske sahip PHÖ kullanılmış ve hem de yeni bir PÜK ilavesi yapılarak modifiye edilmiş PHÖ (Çift PÜK'lü) kullanılmıştır (Şekil 4.5.). Bu sayede, tek ve çift PÜK kullanan bu örnekleyicilerin performansları test edilmiştir. Araştırmalarımıza göre bu yaklaşım literatürde ilk defa başarı ile bu çalışmada kullanılmıştır. Bir PHÖ'ye iki PÜK konulması özellikle deteksiyon limitinin az olduğu kirleticilerin analizinde yardımcı olacak ve/veya ölçüm süresi kısaltılabilecektir.

Bu çalışmada, bu iki PHÖ'yi mukayese etmek amacı ile yeteri sayıda örnek alınması hedeflenmiştir. Bu amaçla, 15 örnekleme kampanyası yapılmış ve ortalama örnekleme süresi 12,8±3,9 gündür. PAH'lar özellikle çift PÜK'lü PHÖ'de daha büyük kütle

miktarları ve daha fazla türde detekte edilmişlerdir. Bazen birden fazla PHÖ'nin kullanılması gerektiğinde uygun yer bulunamayıp farklı noktalara örnekleyiciler monte edilebilmektedirler. Bunun sonucunda da az da olsa mekânsal etkiler görülebilmektedir. Ama çift PÜK'un kullanılması halinde kesin olarak aynı noktadan örnekleme yapılmış olacak ve mekânsal etkiler ortadan kaldırılmış olacaktır.

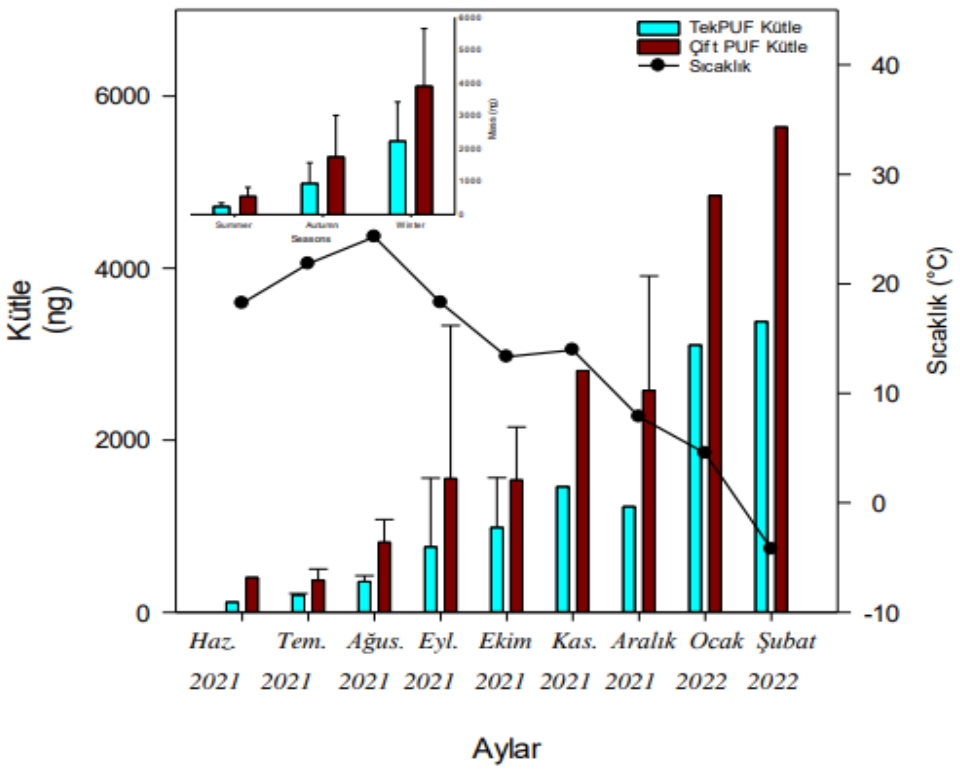


Şekil 4.5. Tek ve Çift PÜK'lü Pasif Hava Örnekleyiciler

Çift PÜK içeren PHÖ'nin kullanılmasının bir diğer avantajı da, elde edilecek örneklerdeki kütle miktarlarının yüksek olmasıdır. Bu sayede, elde edilen türler daha yüksek konsantrasyonda ve net bir şekilde belirlenebileceklerdir. Ayrıca, tek PÜK ile deteksiyon limitinin altında kalan türler de çift PÜK ile belirlenmiş olacaklar ve bu sayede daha fazla tür rapor edilmiş olabilecektir. Nitekim bu çalışmada sıkı QA/QC uygulaması sonucu, çift PÜK'te bulunan tür sayısının tek PÜK'te bulunanın yaklaşık %20'si daha fazlası olduğu belirlenmiştir

Değerlendirmeler sonucunda örnekleme tarihlerindeki kütle değerlerinin tek PÜK diskte ortalama toplam PAH (Σ_{16} PAH) 1058,72±1042,94 ng, çift PÜK diskte ise ortalama Σ_{16} PAH 1843,23±1688,81 ng olarak hesaplanmıştır. Çift PÜK diskte elde edilen ortalama atmosferik PAH kütlesi tek PÜK diske kıyasla yaklaşık %82 oranında daha yüksek olarak bulunmuştur. Σ_{16} PAH değerleri tek PÜK'te 117,40 ile 3380,28 ng arasında değişmiştir. Öte yandan, çift PÜK içeren PHÖ'de Σ16 PAH değeri 279,64'ten 5640,28 ng'a kadar çıkmıştır (Şekil 4.6). Aynı tarihli örnekler dikkate alınıp çift PÜK/tek PÜK oranları Σ_{16}

PAH için hesaplandığında bunların 1,41 ile 3,45 arasında değiştiği ve ortalamada da 1,99±0,50 değerini aldığı hesaplanmıştır. Bu oldukça yüksek bir değer olup çift PÜK'lerde toplam kütle, tek PÜK'teki toplamın yaklaşık 2 katı olarak belirlenmiş olup sonuç son derece cesaretlendiricidir.



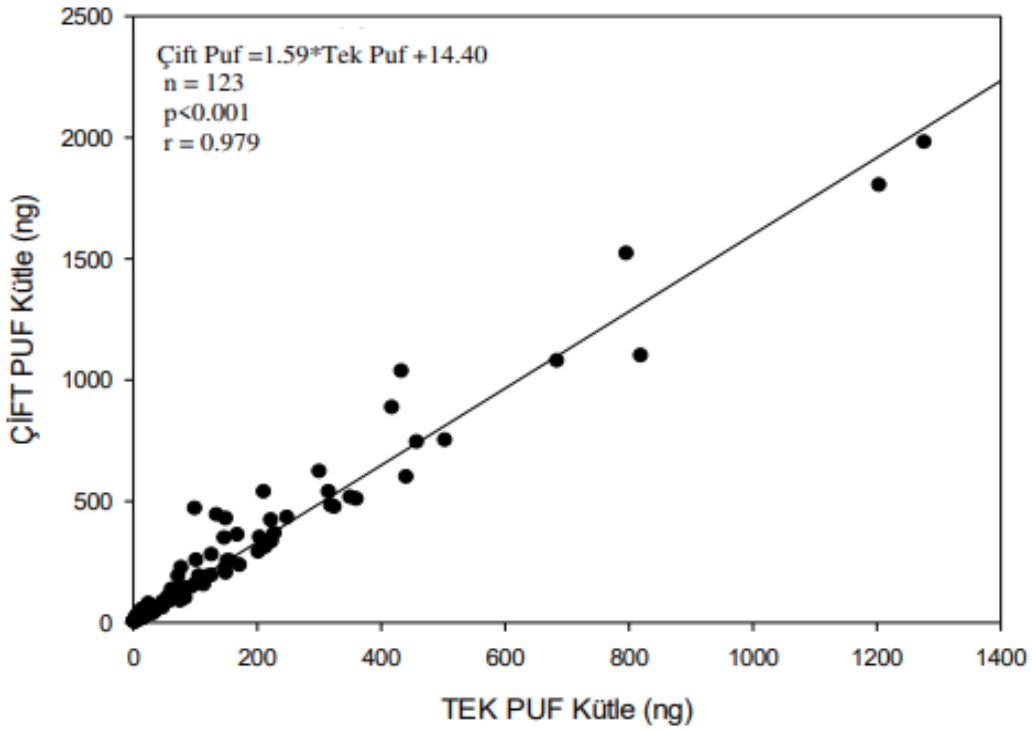
Şekil 4.6. PAH Kütlelerinin Zamana Bağlı Değişimleri

4.2.1. İstatistiksel Değerlendirme

Korelasyon analizi sonucunda (Şekil 4.7), her iki örnekleyiciden elde edilen PAH tür kütleleri arasında yüksek derecede uyumlu bir korelasyon saptanmıştır ($p<0,001$, $r=0,98$). Bu sonuç, çalışmanın hedeflerini başarıyla yerine getirdiğini göstermektedir. Ayrıca, çalışma kapsamında tek ve çift PÜK disklerde tespit edilen her bir türün birbirleri ile olan ilişkileri de Pearson Korelasyon analizi ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu işlem yapılırken aynı anda iki örnekleyicinin de tayin ettiği türler esas alınmıştır. Bir örnekleyicide

bulunan fakat diğer örnekleyicide olmayan tür dikkate alınmamıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir.

Analiz sonucuna göre tek ve çift PÜK'lerde tespit edilen kütlelerin hemen hemen tamamı birbirleri ile ilişkili çıkmıştır ($p<0,05$). Bu bulgular, tek ve çift PUF disklerin benzer özelliklere sahip olduğunu ve sonuçların tekrarlanabilirliğini desteklemektedir. Ayrıca, 5- ve 6- halkaya sahip PAH türlerinde ise BbF, Indeno, BghiP dışındaki türler istatiksel olarak anlamlı bulunmuşken, BaP ve DahA türlerinde bir anlamlılık saptanamamıştır ($p>0,05$).

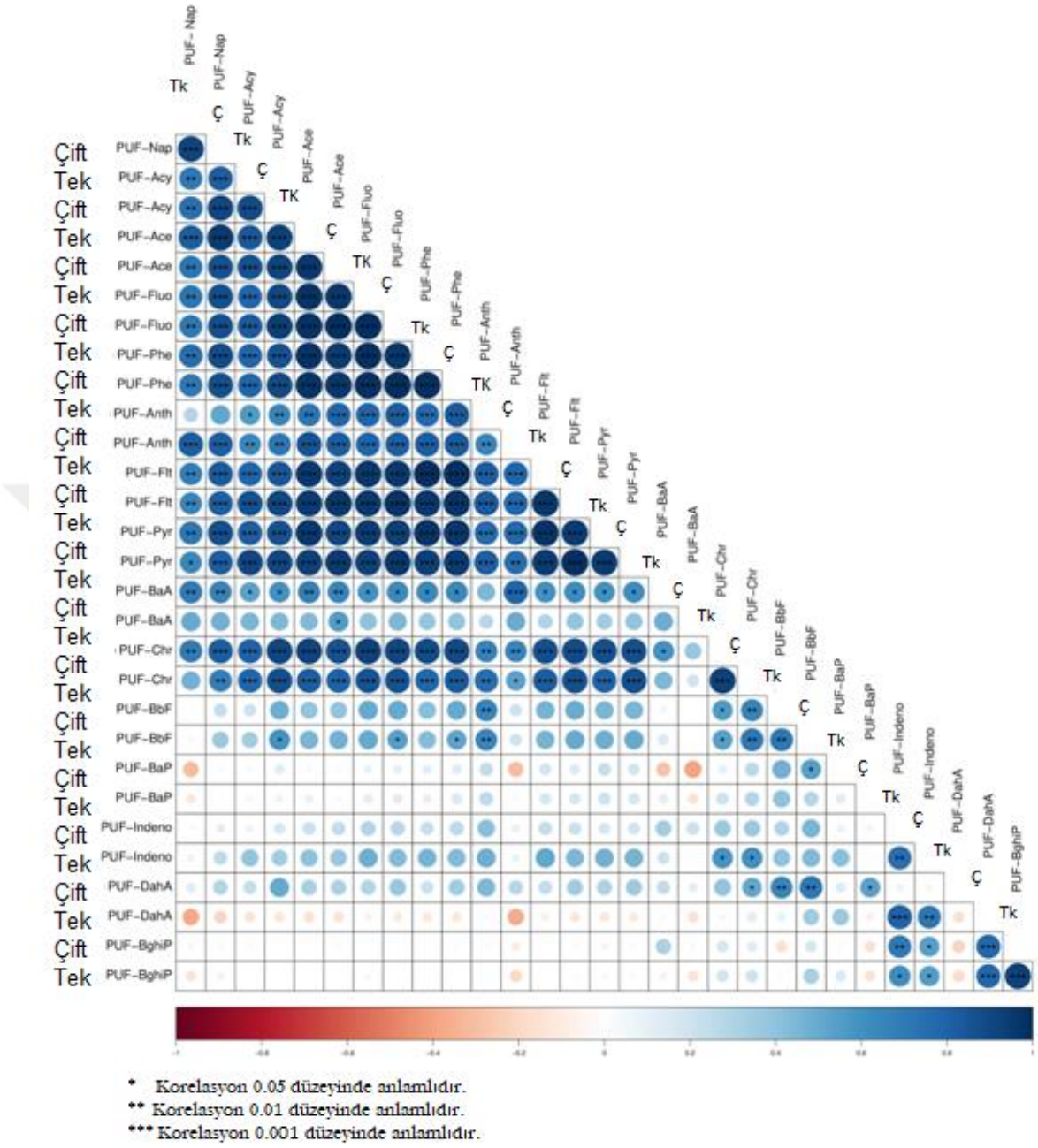


Şekil 4. 7. Tek ve Çift PUF Kütlelerinin Korelasyonu

Her iki örnekleyicinin mevsimsel değişimlere olan tepkileri değerlendirilmiştir. Sonuçta her ikisinde tespit edilen PAH seviyelerinin sıcaklıkla ters orantılı olarak bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Tek PÜK'ler için ortalama Σ_{16}PAH kütlesi yaz mevsiminde 246,24±112,04 ng, sonbahar mevsiminde 951,17±630,63 ng ve kış mevsiminde

2235,64±1194,27 ng değerlerini alırken çift PÜK'lerde ise ortalamalar yaz mevsiminde 554,83±278,40 ng, sonbahar mevsiminde 1757,06±1267,90 ng, kış mevsiminde ise 3910,11±1749,64 ng olarak hesaplanmıştır. Havaların soğumasıyla birlikte PAH kütlelerinde artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.6.).

Bölge atmosferinde genellikle 2- ve 3-halkalı PAH türleri baskın olarak bulunmuştur. Bunları 4-halkalılar ve sonrasında da 5- ve 6-halkaya sahip PAH türleri takip etmiştir. Nitekim bu durum literatürde de pasif örnekleme ile gerçekleştirilen çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Anh ve ark., 2020; Thang ve ark., 2020). Tek PÜK disklerde 2- ve 3-halkalı, 4-halkalı, 5- ve 6-halkalı PAH türlerinin ortalama kütleleri sırasıyla 863,47±243,04 ng, 206,34±72,45 ng, 13,89±4,23 ng olarak hesaplanmıştır. Çift PÜK diskler de ise sırasıyla 1490,64±392,98 ng, 344,18±114,77 ng, 43,37±12,38 ng bulunmuştur. 2-, 3- ve 4-halkalı PAH'lar çift PÜK'lerde yaklaşık 1,7 kat daha yüksek bulunmuştur. 5- ve 6-halkalı PAH'larda ise yaklaşık 3 katlık bir fark söz konusudur.

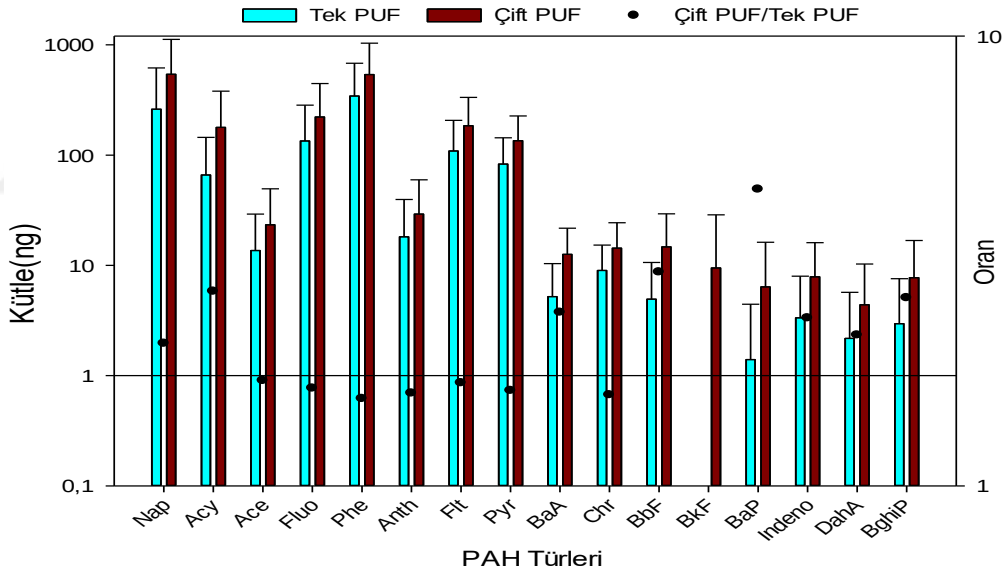


Şekil 4.8. Tek ve Çift PUF'larda Tespit Edilen Türlerin Pearson Korelasyon Sonuçları

Nitekim soğuk aylarda evsel kaynaklı ısınma amaçlı yanma emisyonları artış göstermektedir (Birgül ve Taşdemir, 2015; Çalışkan-Eleren ve Taşdemir, 2021). Ayrıca kışın güneş radyasyonunun az olmasına bağlı olarak PAH'ların bozunmaları azalır. Öte yandan, soğuk aylarda karışma yüksekliğinin baskılanması sonucu atmosferik kirletici konsantrasyonlarında bir artış gözlenmektedir.

Bu çalışmadaki meteorolojik veriler, hava sıcaklığı ile karışma yüksekliği arasında yüksek bir korelasyon değeri (0,77) vermiştir. Tüm bunların etkisiyle soğuk aylarda elde edilen atmosferik PAH konsantrasyonları daha yüksek olabilmektedir (Gaga ve Arı, 2019; Vardar ve ark., 2008).

Şekil 4.9'da her iki PHÖ'den elde edilen PAH türlerine ait ortalama kütleler verilmiştir. Çift PÜK'ten elde edilen türlere ait ortalama değerler beklendiği gibi daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Her iki örnekleyiciden elde edilen türlerin ortalamalarının oranları (çift/tek PÜK) 1,56 ile 4,57 arasında değişmiş olup 2,21±0,80 değerini almıştır (Şekil 4.9). Her iki örnekleyicide Phe ve Nap en baskın türler olarak belirlenmiştir. En düşük kütleye sahip PAH türleri ise BaP ve DahA olarak sırası ile tek ve çift PÜK'larda bulunmuştur.



Şekil 4.9. Tek ve Çift PÜK'lerdeki Kütlelerin Türsel Dağılımı (Logaritmik)

Örneklerde elde edilen PAH türlerinin sayıları tek ve çift PÜK içeren örnekleyicilerde dikkate alınarak, teorik olarak her ikisinin tutma kapasitelerindeki farklılık araştırılmıştır. Örneklemelerde odaklanılan 16 PAH türüne sıkı QA/QC uygulanmış ve en güvenilir veriler dikkate alınmıştır. Bu kapsamda, tek PÜK içeren örneklerde tespit edilen tür sayısı 7 ile 14 arasında değişirken çift PÜK içeren örneklerde bu değerler 10 ile 15 arasında

bulunmuştur. Tek PÜK içeren örneklerde BkF türüne hiçbir örnekte rastlanmazken çift PÜK'lerde bu PAH türüne örneklerin %33'nde rastlanmıştır. Pyr tek ve çift PÜK içeren tüm örneklerde tespit edilmiştir. Belirlenen türler dikkate alındığında çift PÜK içeren örnekleyicinin daha başarılı olduğu görülmektedir. Bunda en büyük etken, çift PÜK'ün 2 kat daha fazla yüzey alanına sahip olmasıdır. Özelikle atmosferik PAH'ların konsantrasyonlarının küçük olduğu sıcak mevsimlerde çift PÜK'lü örnekleyicilerin daha fazla tür tuttuğu ve bu oranın %20'ye kadar ulaşabildiği belirlenmiştir. Bu da özellikle deteksiyonda problem görülebilen kirleticilerin çift PÜK içeren örnekleyicilerle örneklenmesi durumunda bu problemin büyük ölçüde aşılabileceğini göstermesi açısından önemlidir.

4.2.2. Meteorolojik Veriler ile Değerlendirme

Meteorolojik veriler ile PAH kütleleri arasındaki ilişkilerin ortaya konulması için gerçekleştirilen Pearson korelasyon analizinin sonuçları Tablo 4.1'de sunulmuştur. Sıcaklık ile PAH kütleleri arasında istatiksel olarak anlamlı ancak ters yönlü bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir ($p<0,01$).

Diğer bir dikkat çekici nokta ise özellikle sıcak aylarda yapılan örneklemelerde çift PÜK'lerde 2-halkalı Nap, Acy ve Ace türlerin kütlesel değerleri daha fazla örnekte tespit edilebilmesidir. Bu tür örnekleyicilerin yapılarında bulunan açıklıklardan dolayı bir miktar partikül örneklemeleri literatürde değinilen bir eksikliktir (Harner ve ark., 2013; Wang ve ark., 2022). 2-, 3- ve 4-halkalı türler gaz fazında bulunma eğiliminde, 5- ve 6-halka sayısına sahip PAH'lar ise partikül fazda bulunma eğilimindedir.

Tablo 4.1. Ortalama PAH Kütlelerin Meteorolojik Veriler ile Korelasyon Sonuçları

Değişken		Sıcaklık	Bağıl Nem	Yağış Miktarı	Rüzgar Hızı	Karışma Yüksekliği	Tek Puf Ortalama PAH Kütlesi	Çift Puf Ortalama PAH Kütlesi
Sıcaklık	Pearson Korelasyonu	1	-0,886**	-0,779**	-0,142	0,754**	-0,865**	-0,847**
Bağol Nem	Pearson Korelasyonu	-0,886**	1	0,825**	0,023	-0,685**	0,613*	0,599*
Yağış Miktarı	Pearson Korelasyonu	-0,779**	0,825**	1	0,235	-0,423	0,523*	0,585*
Rüzgar Hızı	Pearson Korelasyonu	-0,142	0,023	0,235	1	0,471	-0,003	0,003
Karışma Yüksekliği	Pearson Korelasyonu	0,754**	-0,685**	-0,423	0,471	1	-0,790**	-0,760**

*: Korelasyon 0,05 düzeyinde anlamlıdır (2-kuyruklu).

**: Korelasyon 0,01 düzeyinde anlamlıdır (2-kuyruklu).

4.2.3. Iraksama Katsayısı (COD) ile Değerlendirme

Tek ve çift PÜK'lü PHÖ'lerden elde edilen sonuçlar, başka bir matematiksel yaklaşım olan ıraksama katsayısı (COD) ile de teyit edilmek istenmiştir. COD ile iki veri setindeki PAH profilleri arasındaki benzerlikler, bunların sapma derecesini kullanarak belirlenebilmektedir (Zhu ve ark., 2019). COD aşağıdaki denklem ile hesaplanamaktadır:

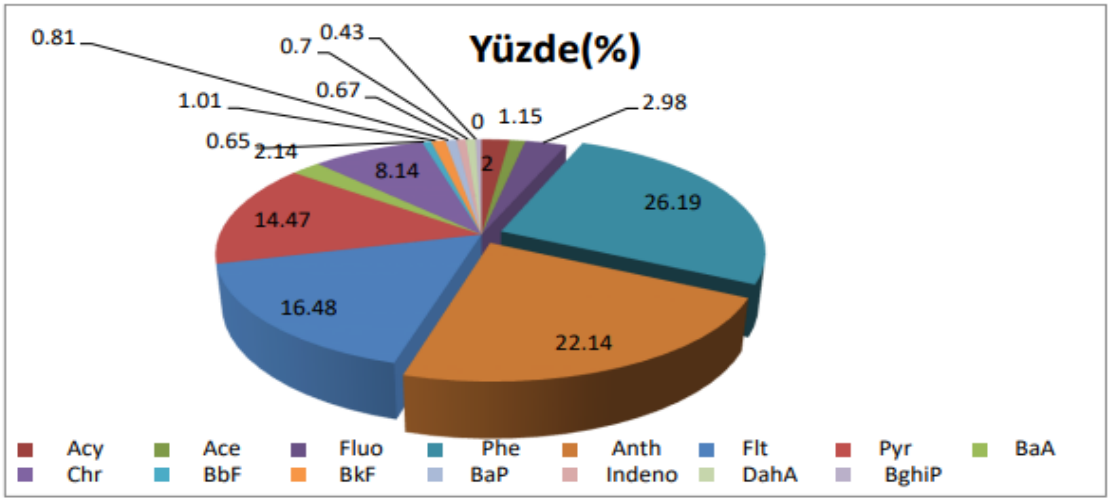
$$COD_{JK} = \sqrt{\frac{1}{P}\sum_{i=1}^{P}\left(\frac{Xij-Xik}{Xij+Xik}\right)^2} \qquad (6)$$

burada, j ve k farklı PÜK içeren numunelerdeki PAH konsantrasyon profillerini temsil etmektedir. p numune sayısı, xij ve xik sırasıyla tek ve çift PÜK'lerdeki PAH bileşiği i'nin ortalama kütleleridir (Ali-Taleshi ve ark., 2021). CODjk 0'a yakınsa, iki örnekleyiciden elde edilen PAH profili benzerdir ve her iki örnekleyici benzer şekilde örnekleme yapmıştır sonucuna varılabilmektedir. Öte yandan, COD değeri 1'e yaklaşırsa, iki PAH profili önemli ölçüde farklı olup örnekleyiciler benzerliği temsil edici şekilde numune alamamışlardır sonucuna varılabilir (Mehmood ve ark., 2020; Zhao ve ark., 2020).

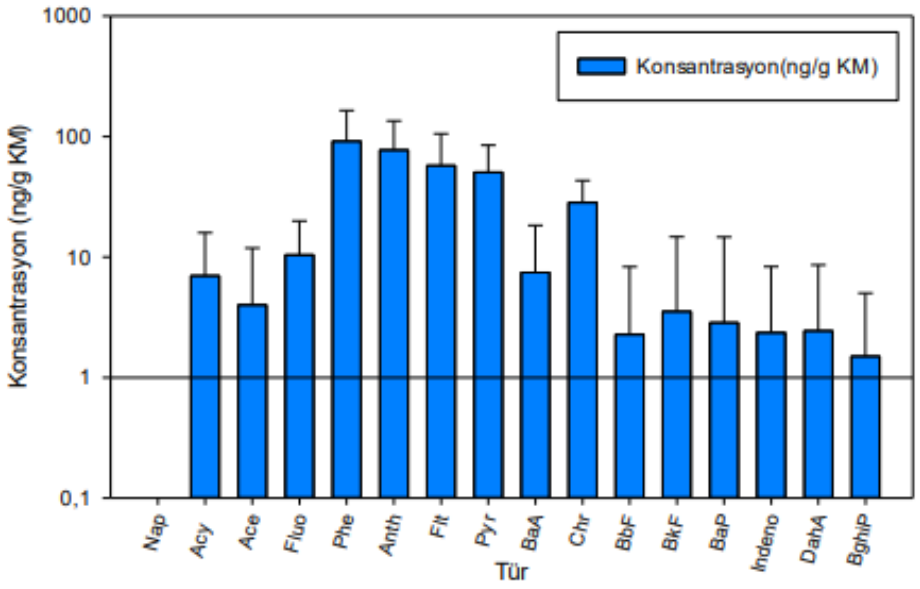
Yapılan bu çalışmada COD değeri 0,301 olarak bulunmuştur. COD sonucu tek ve çift PHÖ'lerden elde edilen PAH profillerinin birbirleri ile benzer olduğu ortaya konulmuştur. Wu ve ark. (2014) gerçekleştirdikleri çalışmada 0,3'lük bir COD değerinin benzerlik göstergesi olduğunu belirtmişlerdir.

4.3. Bitki Yaprağındaki PAH Konsantrasyonları

Bu çalışmada, örnekleme 8 aylık süreci (Haziran 2021-Şubat 2022) kapsamakta olup 3 mevsimi içermektedir. Örnekleme için bir yaşındaki zeytin yaprakları tercih edilmiştir. Örnekleme boyunca yapraklardaki toplam PAH konsantrasyonları (Σ_{16}PAH) 78,45-707,02 ng/g KM (Kuru madde) aralığında değişmiş olup, ortalama Σ_{16}PAH 336,97±227,76 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Bir yaşındaki zeytin yapraklarındaki PAH türleri sırasıyla (%26,19) Phe , (%22,14) Anth, (%16,48) Flt, (%14,47) Pyr, (%8,14) Chr, (%2,98) Fluo (%2,14) BaA ve (%2) Acy olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.10). Nap bulunan düşük veriminden ötürü elimine edilmiştir. Yapraktaki PAH'ların tür bazında konsantrasyon ve standart sapmaları Şekil 4.11'de sunulmuştur. Bulunan değerler literatürle uyumludur (Tomashuk ve ark., 2012).

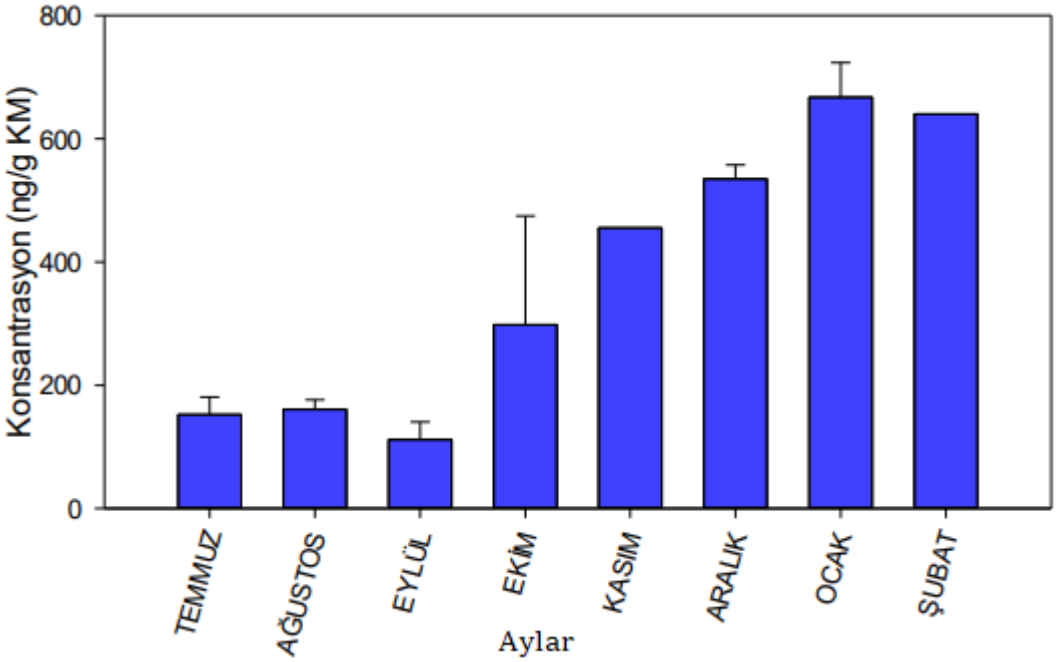


Şekil 4.10. Zeytin yaprağındaki ortalama PAH Türü dağılımı(%)

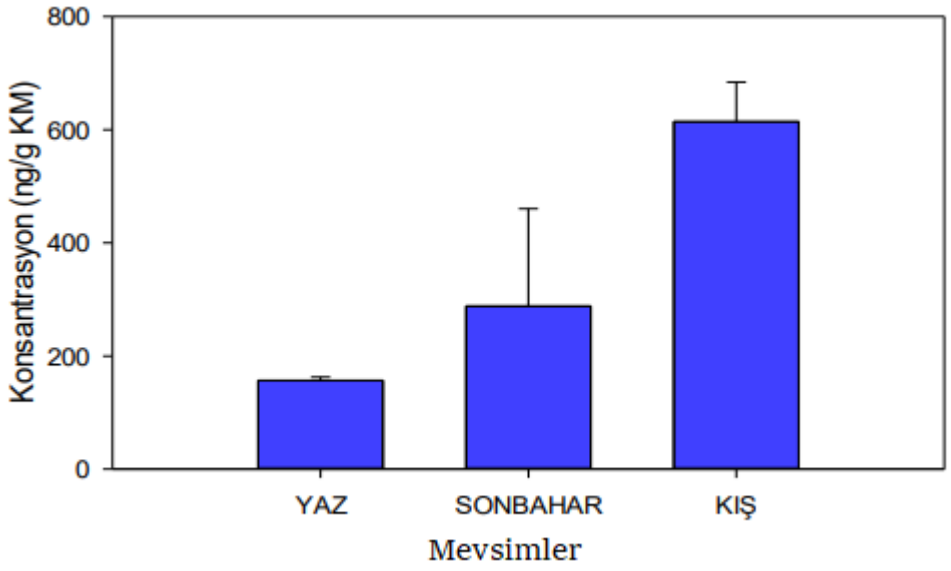


Şekil 4.11. Zeytin Yaprağındaki Ortalama PAH Konsantrasyonları

Hesaplanan PAH konsantrasyonlarının aylık (Şekil 4.12) ve mevsimsel (Şekil 4.13) değişimi incelendiğinde sonbahar ve kış mevsimlerine doğru bir artış olduğu ve bu artışın kış ayında daha baskın olduğu görülmüştür. Bu artışta özellikle evsel ısınmanın etkili olduğu belirlenmiştir. Ancak, PAH konsantrasyonlarındaki artışa kış aylarındaki olası emisyon artışlarının yanısıra meteorolojinin de etkisinin olduğu bilinmektedir. Örneğin düşük karışma yüksekliği, düşük solar enerjiye bağlı olarak PAH'ların parçalanmalarındaki azalmalar bu kapsamda sıralanabilir (Dvorska ve ark,. 2011;Yang ve ark.; 2018; Ma ve ark., 2010; Tobiszewski ve Namiesnik, 2012). Yaz aylarında ortalama toplam konsantrasyon 156,37 ±6,02 ng/g KM, sonbahar ve kış aylarında ise sırasıyla 288,18 ±172,18 ve 614,00 ±70,09 ng/g KM olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. Yapraktaki PAH Konsantrasyonlarının Aylara Bağlı Değişimi



Şekil 4.13. Yapraktaki PAH Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimi

4.4. Bitki-Hava Dağılım Modellerinin Sonuçları

Ağaç yaprakları ile hava arasındaki dağılımı ele alan birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların farklı versiyonlarını Noori (2021) yüksek lisans tezinde özetlemiştir. Bunlardan bazıları Taylor ve ark. (2020), Bolinius ve ark. (2016), ve Müller ve ark. (1994) Çalışmaları olup tez kapsamında gözönüne alınacaklardır.

4.4.1. Modellerde Kullanılan Parametreler

Bu çalışma kapsamında 3 farklı modelden yararlanılmıştır. Modellerin tamamı bitki-hava (K_{PA}) dağılım katsayısının kullanıldığı modellerdir. Bu modellerin hesaplanmasında farklı parametreler kullanılmıştır ve dağılım katsayısının hesaplanabilmesi için K_{AW}, K_{OW}, K_{OA} dağılım katsayıları sıcaklık düzeltmeleri yapılarak denklemlerde kullanılmıştır. Literatürde Henry Kanunu sabitini (H veya K_{AW}) birimsiz bulmak eşitlik 7 ile mümkündür (EPA, 2001). Eşitlik 5'te kullanılan değerler Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

$$H'_{TS} = \frac{exp\left[-\frac{\Delta H_{V,TS}}{R_C}\left(\frac{1}{T_S}-\frac{1}{T_R}\right)\right]}{RT_S} \qquad (7)$$

H'_{TS}: Sıcaklık düzeltmesi yapılan Henry sabiti (birimsiz),
R_C: Gaz sabiti ($8{,}314\times10^{-3}$ Kj/mol-K),
R: Gaz sabiti ($8{,}205\times10^{-3}$ atm×m^3 /mol-K),
T_S: Ölçülen ortam sıcaklığı (K),
T_R: Henry sıcaklık sabiti 298,15 (K),
$\Delta H_{v,TS}$: Bileşiğin buharlaşma entalpisi (Kj/mol),
H_R: Henry sabiti PAH bileşikleri için 298,15°K sıcaklığında (atm*m^3 /mol)

Tablo 4.2. Sıcaklık düzeltmesinde kullanılan parametreler (Odabasi ve ark. 2006)

PAH Türü	ΔH (kj/mol)	H' (atm m^3/mol)
Acy	54,70	$3{,}88.10^{-5}$
Ace	57,0	$1{,}55.10^{-4}$
Fluo	61,9	$6{,}37.10^{-5}$
Phe	71,3	$3{,}2.10^{-5}$
Ant	71,8	$6{,}51.10^{-5}$
Flt	83,9	$1{,}61.10^{-5}$
Pyr	71,4	$1{,}1.10^{-5}$
BaA	101,2	$3{,}34.10^{-6}$
Chr	101,4	$9{,}46.10^{-5}$
BbF	98,6	$1{,}11.10^{-4}$
Bkf	98,9	$8{,}39.10^{-7}$
BaP	100,6	$1{,}13.10^{-6}$
IND	109,0	$1{,}6.10^{-6}$
DBA	110,9	$1{,}5.10^{-8}$
BghiP	109,8	$7{,}4.10^{-7}$

PAH'ların oktanol-hava dağılımları Eşitlik 8'de verilmiş olup bunda kullanılacak değişkenler Tablo 4.3'te sunulmuştur:

$$\log K_{OA} = A + B/T \qquad (8)$$

Bu denkleme göre K_{OA} değerinin sıcaklık (K) ile ters orantılı olduğu görülmektedir. K_{OW}'nin hesaplanmasında kullanılan denklem Eşitlik 9'da verilmiştir.

$$\log K_{OW} = \log K_{OA} + \log K_{AW} \qquad (9)$$

Tablo 4.3. K_{OA} ve K_{OW} Belirlenmesinde Kullanılan Parametreler (Odabasi et al. 2006)

Tür	A	B	T(K)	$logK_{OA}$	$logK_{OW}$
Acy	-1,97	2476	298,15	8,3692	5,49
Ace	-2,20	2597	298,15	8,7778	6,49
Fluo	-2,61	2833	298,15	9,5747	6,9
Phe	-3,37	3293	298,15	11,1283	8,14
Ant	-3,41	3316	298,15	11,2059	8,52
Flt	-4,34	3904	298,15	13,1919	9,88
Pyr	-4,56	3985	298,15	13,4652	10,01
BaA	-5,64	4746	298,15	16,0359	12,02
Chr	-5,67	4754	298,15	16,0628	13,5
BbF	-6,40	5285	298,15	17,8566	15,36
BkF	-6,42	5301	298,15	17,9107	13,29
BaP	-6,50	5382	298,15	18,1844	13,7
IND	-7,00	5791	298,15	19,5663	15,22
DBA	-7,17	5887	298,15	19,8905	13,5
BghiP	-7,03	5834	298,15	19,7117	15,03

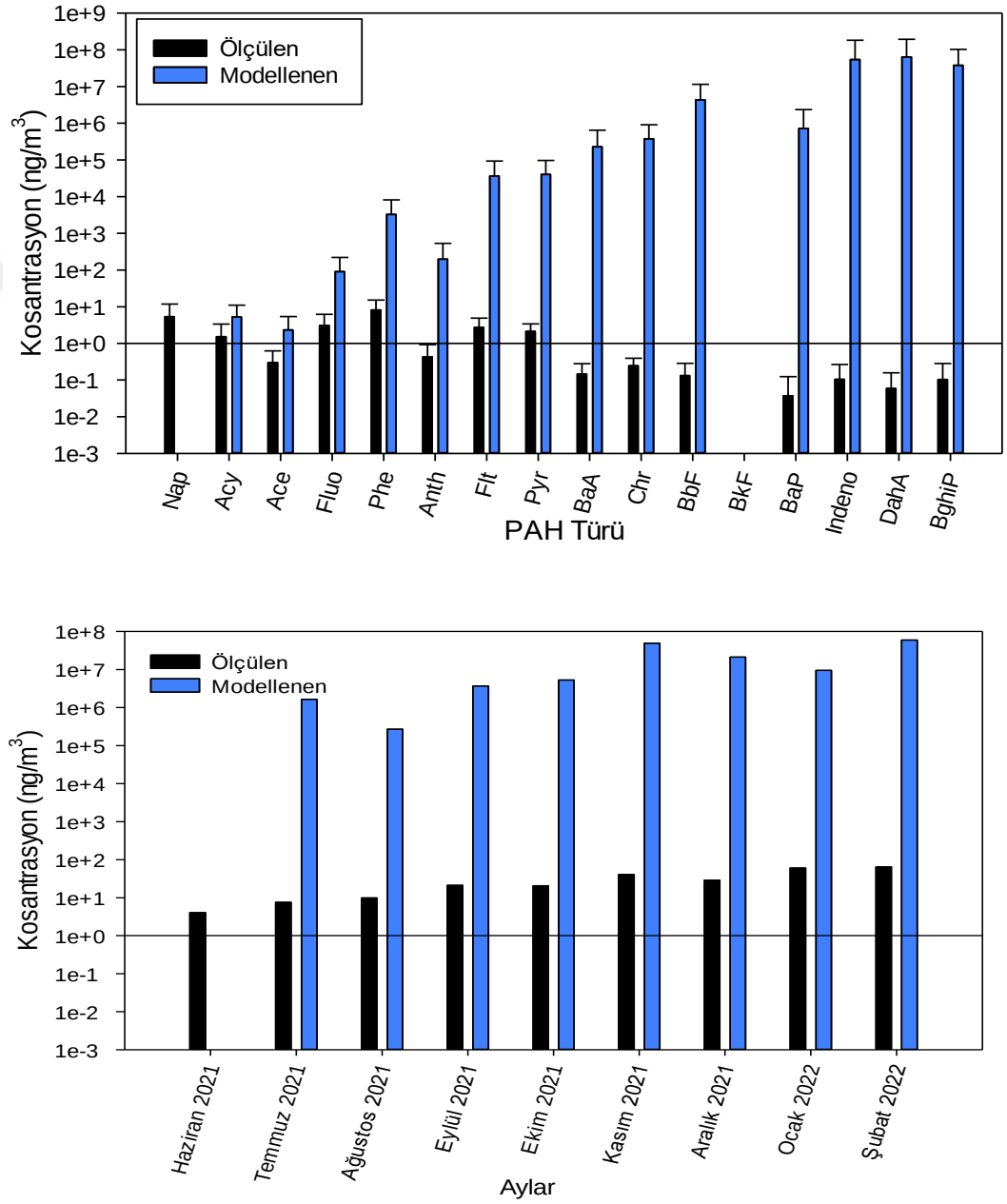
4.4.2. Taylor ve ark. (2020) Modeli

Taylor et al. (2020) tarafından geliştirilen tarım bitkileri ve hava arasındaki pestisitlerin geçişini inceleyen bu model, PAH kirleticileri için de zeytin yapraklarında benzer sonuçlar vermiştir. Bahsi geçen model, PCB'ler, HCH'ler (heksa kloro heksanlar) ve PAH'lar için yapılan ölçümlere dayanmaktadır. Bu model Eşitlik 10'da verilmiştir.

$$logK_{PA}=0,7logK_{OA} + 0,15 \qquad (10)$$

Bu denklemde, $logK_{OA}$ = A+B/T (K) olup A ve B (Tablo 4.3) değerleri her bir PAH türü için belli olup, sıcaklıklar Kelvin cinsinden düzeltilmiştir. Bulunan $logK_{OA}$ değerleri her PAH türü için denklemde yerine yazılarak hesaplama yapılmış ve $logK_{PA}$ değerleri

belirlenmiştir. Bulunan K_{PA} değerleri, havada ölçülen değerlere bölünmüştür ve modeldeki konsantrasyonlar her bir tür için hesaplanmıştır Bu modele göre çalışmamızın aylık ve tür bazında değişimler ile Ca*/Ca oranları Şekil 4.14.'te verilmiştir. Ca*, model ile bulunan dış ortam hava konsantrasyonu iken Ca, dış ortam hava konsantrasyonudur.



Şekil 4.14. Ölçülen ve Taylor ve ark. (2020) Modeli ile Bulunan Değerler

Ölçülen atmosferik toplam PAH konsantrasyonları ortalama 24,50±20.63 ng/m^3 olarak hesaplanırken modellenen ortalama toplam PAH konsantrasyon değeri 4,48 ±2,77 ng/m^3 olarak belirlenmiştir. Bu model, düşük molekül ağırlıklı PAH'larda gerçek sonuca daha yakın değerler vermiştir. Fakat halka sayısı arttıkça bu ilişkinin azaldığı görülmüştür.

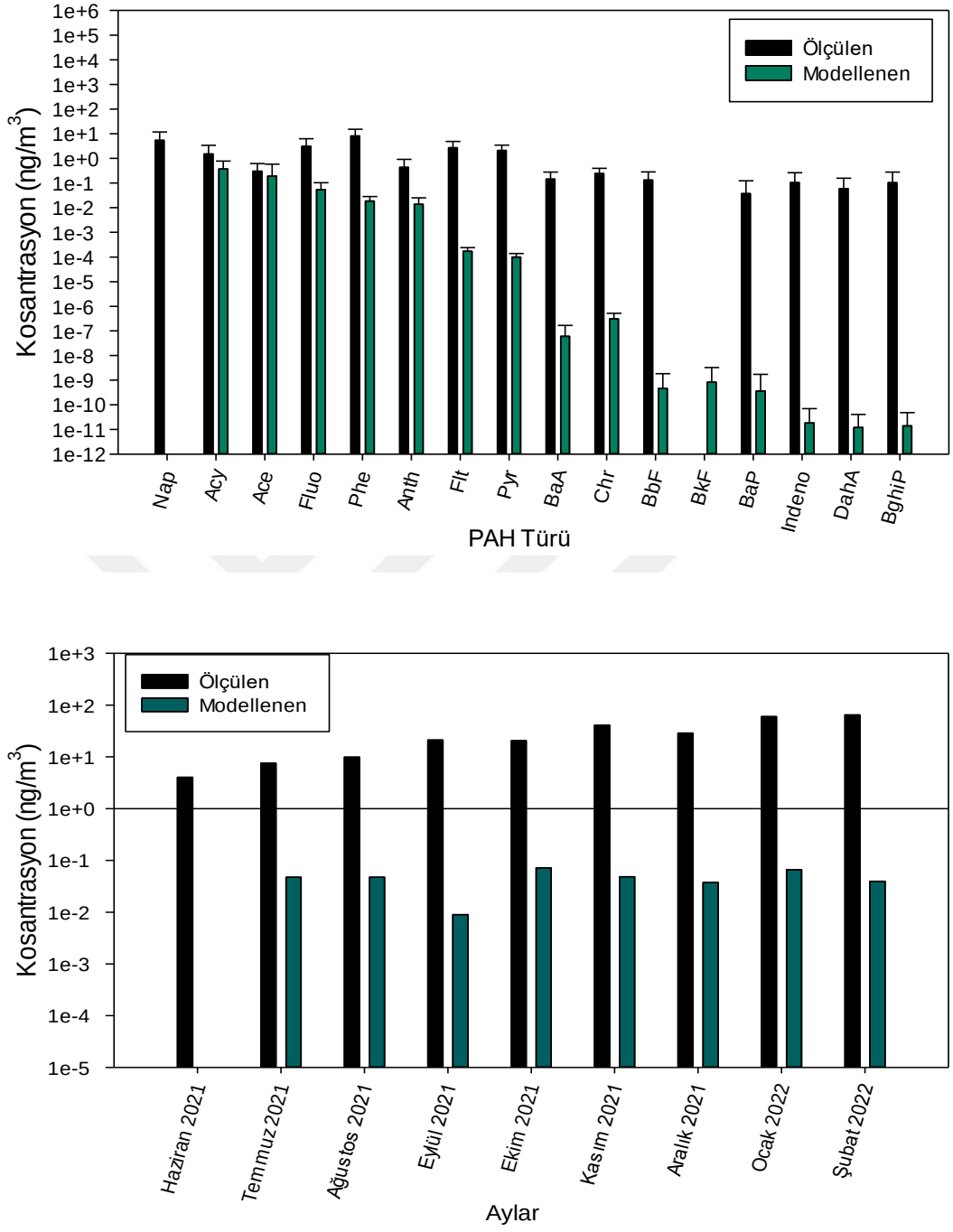
4.4.3. Bolinius ve ark. (2016) Modeli

Bolinius et al. (2016) modelinde yaprakların su ve havadan kirleticileri alma kapasitesi ile kirletici maddelerin besin zinciri ve toprağa aktarım şekli belirlenmiştir. Bu model Eşitlik 11'de verilmiştir:

$$\log K_{plant/air} = 0{,}86637 \log K_{OA} - 0{,}5108 \qquad (11)$$

Bu denklemde, $K_{plant/air}$: Bitki/hava dağılım katsayısı, K_{OA}: Oktanol/hava dağılım katsayısıdır.

Bolinius ve ark. (2016) tarafından önerilen denklem kalıcı organik kirleticilerden (KOK'lar) olan poliklorlu bifeniller (PCB'ler) için geliştirilmiştir. KOK'lar yarı uçucu niteliklerinden dolayı atmosferde gaz ve partikül fazda bulunabilirler. KOK'ların konsantrasyonunun oktanol - hava dağılım katsayısı ile (K_{OA}) tahmin edilmesi mümkündür (Finizio 1997, Noori 2021). Dolayısıyla bu çalışmada, PAH'ların havadaki konsantrasyonunun tahmini ve bitki–hava dağılım katsayısının (K_{PA}) hesaplamasında Bolinius ve ark. (2016) modeli kullanılmıştır. Sekiz ay boyunca yaklaşık 13 günlük periyotlarda farklı sıcaklık değerlerinde yaprak örnekleri alınmış ve PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. K_{OA} değerleri için sıcaklık düzeltmesi yapılmıştır. Hesaplanan K_{PA} değerleri kullanılarak, havada olması gereken (Ca*) PAH konsantrasyonu tahmin edilmiştir. Bu modele göre elde edilen sonuçlar Şekil 4.15.'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Ölçülen ve Bolinius ve ark. (2016) Modeli ile Bulunan Değerler

Ölçülen ortalama toplam PAH konsantrasyon değeri 24,50±20.63 ng/m^3 iken modellenen ortalama konsantrasyon 0,65± 0,058 ng/m^3 olarak bulunmuştur.

4.4.4. Müller ve ark. (1994) Modeli

Müller ve ark. (1994) modeli, hava/bitki örtüsü sistemindeki kalıcı hidrofobik bileşiklerin K_{PA}'nın hesaplaması için türetilen bir denklemdir. Yaprak bünyesinin hacimsel beş ana fazdan, yani kütikül, lipid, protein, karbonhidrat ve sudan oluştuğu bilinmektedir. Dağılım katsayıları (K_{OW}, K_{LW}, K_{PW}, K_{FW}) ile ortam havasındaki gaz fazların arasında kirleticilerin dağıldığı düşünülerek, yapraktaki bileşiğin Kow, Henry sabiti (H), ortam sıcaklığı ve gaz sabitiyle teorik yaprak/hava dağılım katsayısı (K_{BA}) modeli türetilmiştir (Müller ve ark., 1994):

$$K_{BA} = (RT/H) * \left[V_C * 1{,}11K_{OW}^{0{,}97} + V_W + V_L K_{OW} + V_F * 0{,}037K_{OW}^{0{,}95} + \left(V_P \frac{86{,}2}{K_{OW}} + 3{,}7\right)\right] \quad (12)$$

V_C (0,01), V_F (0,078), V_P (0,039), V_L (0,001) ve V_W (0,400) sırasıyla yapraklardaki kütikül, karbonhidrat, protein, lipid ve suyun hacimsel fraksiyonlarıdır (Noori, 2021).

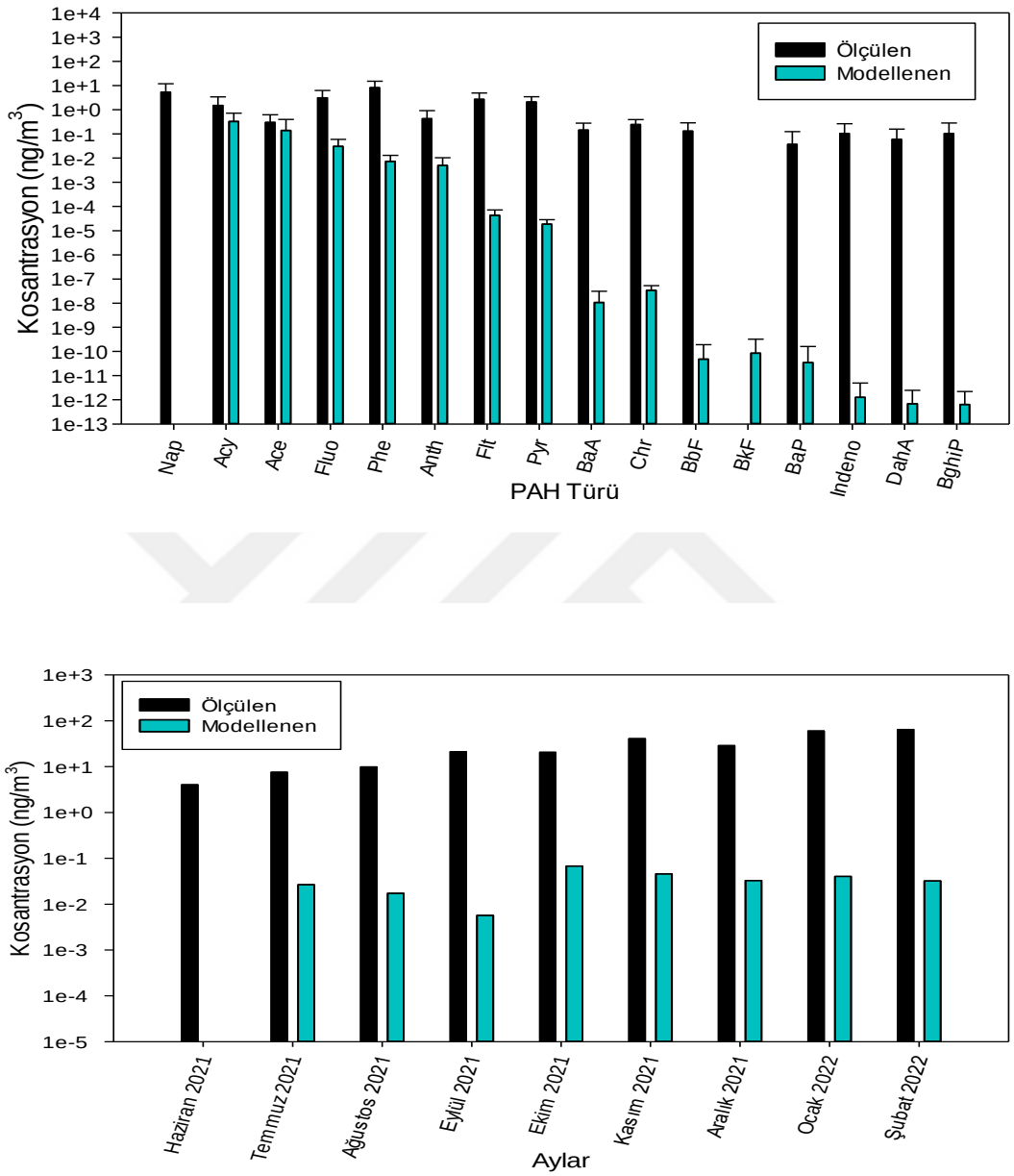
Denklemde, T: Ölçülen ortam sıcaklığı (K), G: Gaz sabiti (atm×m^3 /[mol×K]), H: Henry sabiti (atm×m^3 /mol)

Bitki için teorik denge dağılım katsayısı (K_{BA}) denklem (12) kullanılarak hesaplanabilmektedir. Teorik K_{BA} değeri ladin ağacı iğneleri, çim ve bitkiler üzerinde yapılan deneysel çalışmalar ile doğrulanmıştır. Model, sistemi iyi bir şekilde temsil ediyorsa, deneysel biyokonsantrasyon faktörleriyle teorik K_{BA} grafiğinden geçen noktaların bire yakın eğim göstermeleri gerekmektedir

$$\text{Deneysel } K_{BA} = 0{,}746 \text{ Teorik } \log K_{BA} + 1{,}399 \quad (13)$$

Denklem 13'ün deneysel ve teorik olarak K_{BA} değerleri karşılaştırıldığında (R=0,024) düşük bir uyum içinde olduğu söylenebilir. Modelin uygulaması kolay olduğu için basit bir yapıya sahiptir ancak bazı sınırlamalar vardır. Kirleticilerin yaprak (bitki) ve atmosferdeki denge konsantrasyonlarına dayanmaktadır ve bu nedenle, yaprağın büyümesi, biyodegradasyonu (biyolojik bozunma) ve bitkideki kirleticinin kovalent bağlarıyla seyreltilmesi denklemde olmadığı için denklemin kullanımını sınırlandırmaktadır. Genel olarak logKow> 7 olan bileşiklerde biyokonsantrasyon

faktörleri olduğundan yüksek tahminler olmuştur (Müller ve ark. 1994). Bu modele göre çalışmamızın aylık ve tür bazında değişimleri Şekil 4.16.'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Ölçülen ve Müller ve ark. (1994) Modeli ile Bulunan Değerler

Modellenen değerlerin PAH halkalarına ve zamana göre değişimleri tartışılmıştır. Genelde, düşük molekül ağırlıklı PAH türlerinde daha makul sonuç alınırken, geçişin havadan bitkiye çökelme olarak gerçekleştiği bulunmuştur.

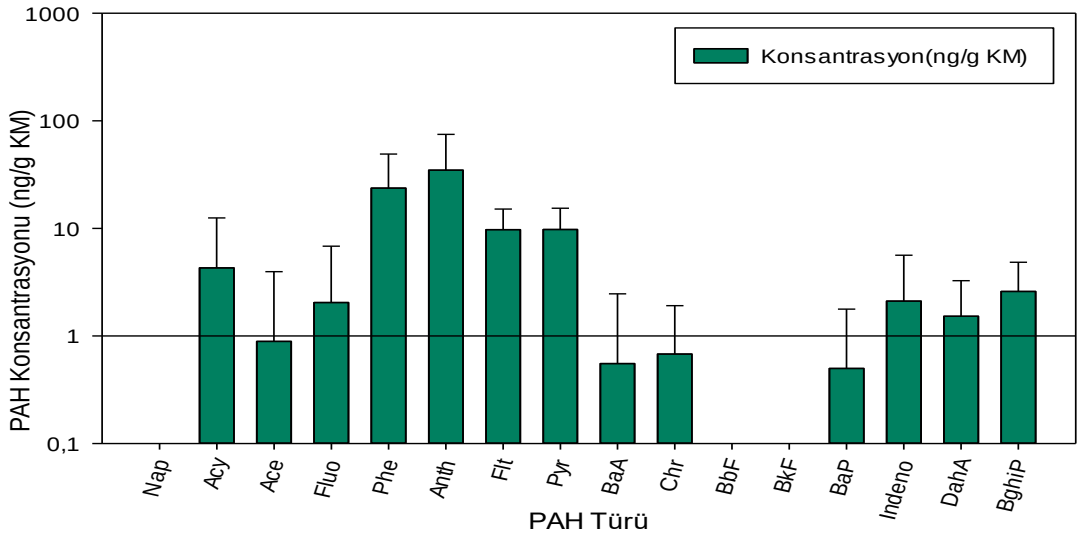
Bu üç modelde hesaplanan (Ca*) ve ölçülen (Ca) konsantrasyonlar ile hava-bitki arakesitindeki kullanılan parametreler ve kirletici geçiş yönleri Tablo 4.4.'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Modellerde Kullanılan Parametreler ve PAH Kirletici Geçiş Yönleri

Model	Ca*/Ca	Geçiş Yönü	Kullanılan parametreler
Taylor ve ark.(2020	Ca>Ca*	havadan bitkiye çökelme	$logK_{OA}$, $logK_{PA}$
Bolinius ve ark.(2016)	Ca>Ca*	havadan bitkiye çökelme	$logK_{OA}$, $logK_{PA}$
Müller ve ark. (1994)	Ca>Ca*	havadan bitkiye çökelme	K_{OW}, K_{LW}, K_{PW}, K_{FW}

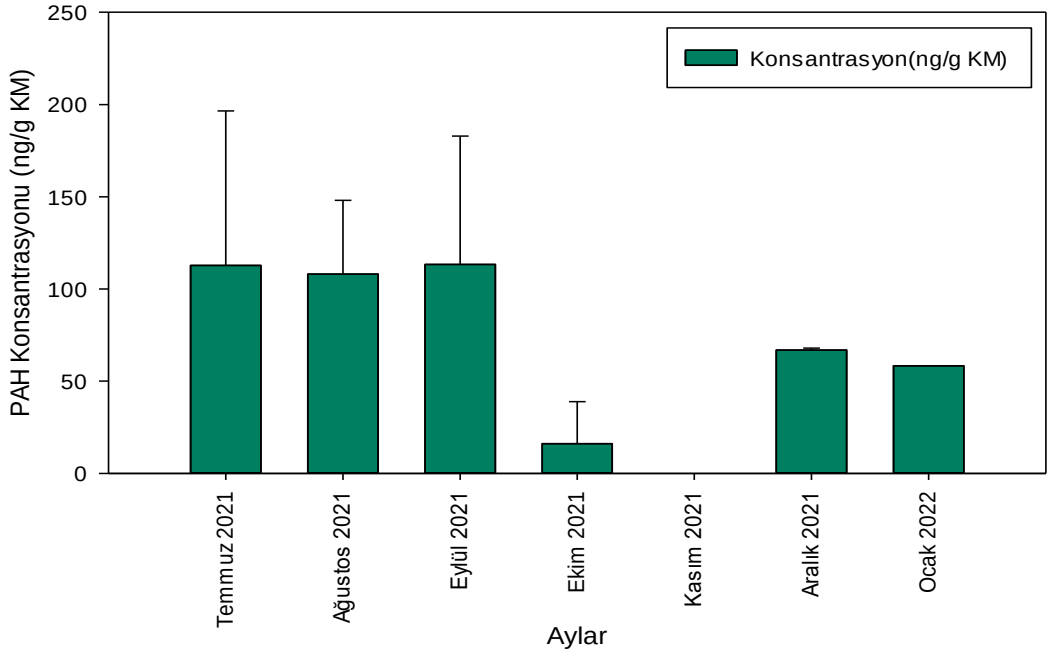
4.5. Zeytin Meyvesi PAH Konsantrasyonları

PAH analiz sürecinde, zeytin meyvesinin büyüme ve olgunlaşma süreçlerindeki zeytinler çekirdekleri ile birlikte ezilerek kullanılmıştır. Örnekleme boyunca zeytinlerdeki toplam PAH konsantrasyonları (Σ_{16}PAH) 32,23-203,27 ng/g KM (Kuru madde) aralığında değişmiş olup, ortalama Σ_{16}PAH 86,05±59,48 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Çalışmada en baskın tür Anth iken BaP en çekimser görülen PAH türü olmuştur. Ayrıca BbF, BkF türlerine hiç rastlanmamıştır. Nap bulunan düşük veriminden ötürü elimine edilmiştir. Zeytindeki PAH'ların tür bazında konsantrasyon ve standart sapmaları Şekil 4.17.'de sunulmuştur.



Şekil 4.17. Zeytin Meyvesindeki Ortalama PAH Konsantrasyonları

Örneklemedeki zeytin örnekleri Temmuz 2021 ve Ocak 2022 aylarını kapsamaktadır. Hesaplanan PAH konsantrasyonların aylık (Şekil 4.18) değişimi incelendiğinde, yaprağın aksine sonbahar ve kış mevsimlerine doğru PAH konsantrasyonlarında bir azalma olduğu görülmüştür. Mevsimsel konsantrasyonlar yaz, sonbahar ve kış mevsimi için sırasyla; 110,45; 64,73; 62,51 ng/g KM olarak ölçülmüştür ve konsantrasyon seviyeleri Şekil 4.19.'da gösterilmiştir. 29.09.2021 tarihinde yapılan örneklemede hem yeşil hem de siyah zeytine rastlanmıştır. Süreklilik açısından örneklemeye siyah zeytinle devam edilmiştir. Eylül ayından sonraki örneklerde konsrantrasyon düşüşünü zeytinin olgunluk seviyesi ile ters oranda değiştiği söylenebilir. Kasım 2021'de konsantrasyon seviyesinin sıfır olduğu görülmektedir, bunun sebebi laboratuvar çalışmalarında yaşanan problemlerden kaynaklı olup veri eksinliğinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden konsantrayon hesabına dahil edilmemiştir.



Şekil 4.18. Zeytin Meyvesindeki Ortalama PAH Konsantrasyonlarının Aylara Bağlı Değişimi

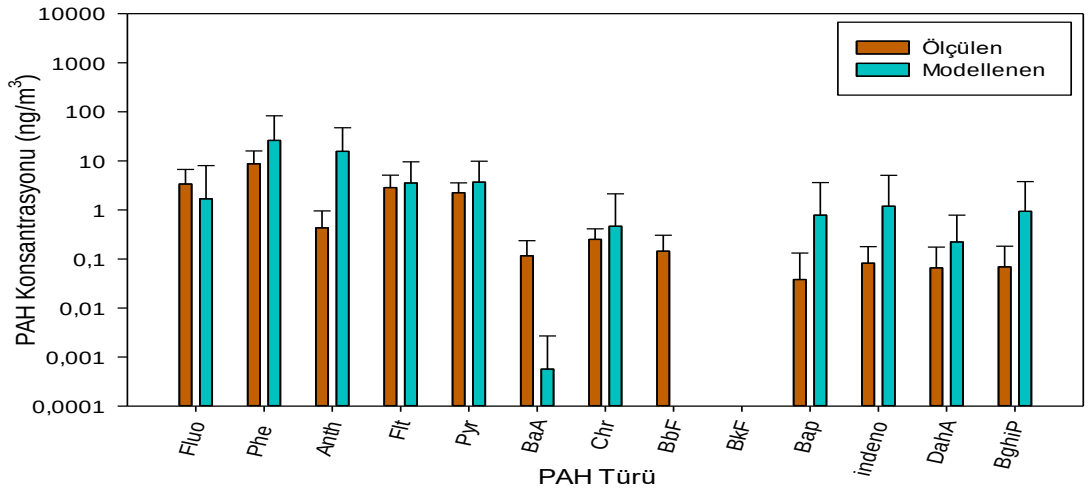
4.6.Zeytin-Hava Dağılım Modellerinin Sonuçları

Zeytin meyvesi için modelleme yapılması düşünülmüştür. Ancak, literatürde bu konu ile ilgili herhangi bir modele rastlanmamıştır. Bu nedenle, Zhao ve ark (2008)'nın kabuk ve hava arasındaki olayı açıklamada kullandıkları model ile yukarıda verilen 3 tane yaprak-hava modeli kullanılarak zeytin meyvesi-hava arasındaki geçişler açıklanmaya çalışılmıştır.

4.6.1. Zhao ve ark., (2008) Modeli

Havadaki PAH konsantrasyonunu tahmin edebilmek için kabuk/hava dağılım katsayısı (K_{BA}) hesaplanmıştır. Modellenen $\sum_{16}$ PAH türünün ölçülen PAH türleriyle benzer davranış gösterdiği ve ölçülen atmosferik toplam PAH konsantrasyonları ortalama 24,50±20,63 ng/m^3 olarak hesaplanırken modellenen ortalama toplam PAH konsantrasyon değeri 58,52±96,78 ng/m^{3}olarak hesaplanmıştır.

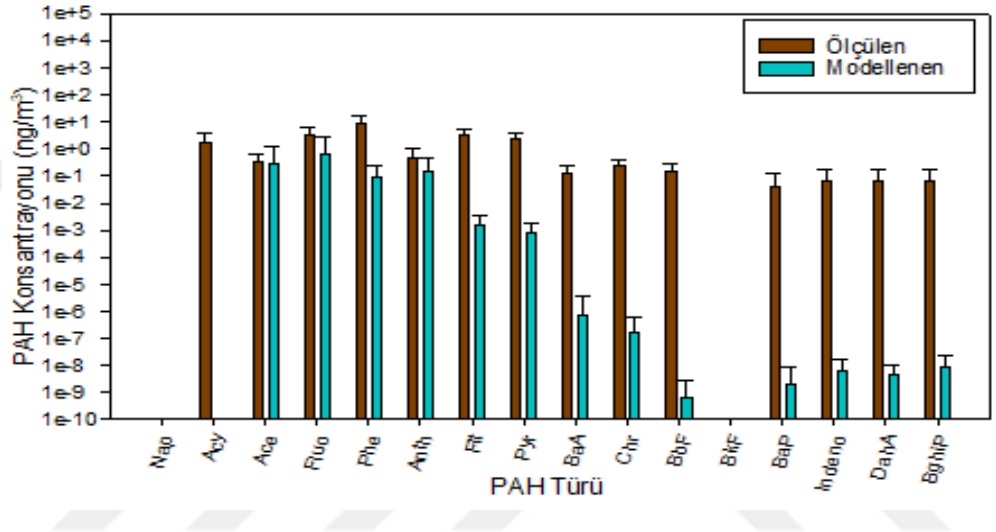
Zhao ve ark. (2008) modeline göre hesaplanan konsantrasyonların ölçülen konsantrasyonların 2,5-3 katı olduğunu göstermektedir. Tür bazında ölçülen ve modellenen konsantrasyonlar Şekil 4.20'de verilmiştir.



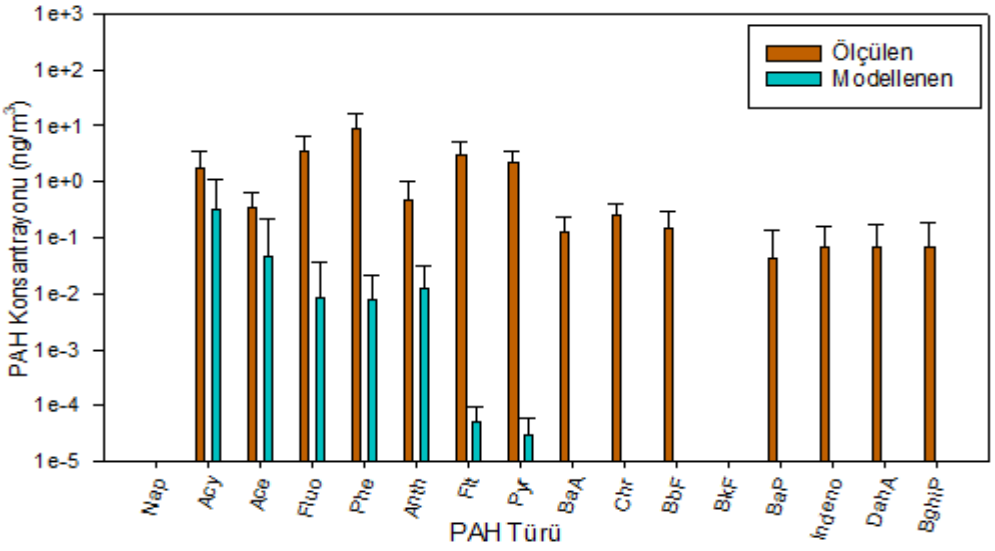
Şekil 4.19. Ölçülen ve Zhao ve ark. (2008) Modeli ile Bulunan Değerler

4.6.2.Taylor ve ark. (2020) –Bolinius ve ark. (2016)-Müller ve ark.(1994) Modelleri

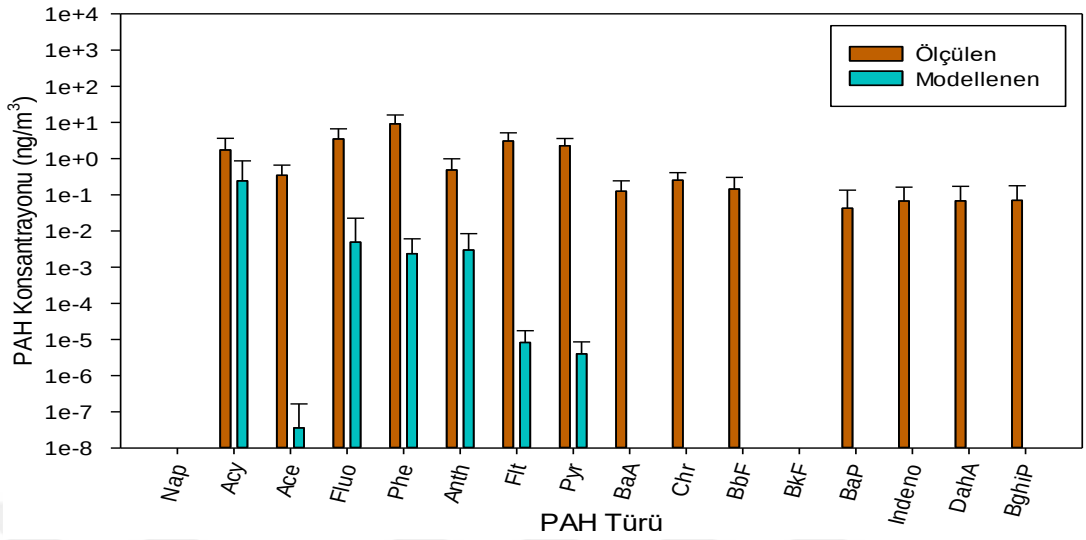
Bitki konsantrasyon hesabı için uygulanan modeller zeytin meyvesi için de uygulanmıştır ve modellenen PAH konsantrasyonları Taylor, Bolinius ve Müller modeli olmak üzere sırasıyla ; 1,16± 2,25 ng/m^3, 5,16±0,81 ng/m^3, 0,37±16,57 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır ve sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.20.Ölçülen ve Taylor ve ark. (2020) Modeli ile Bulunan Hava Konsantrasyonları



Şekil4.21.Ölçülen ve Bolinius ve ark. (2016) Modeli ile Bulunan Hava Konsantrasyonları



Şekil.4.22.Ölçülen ve Müller ve ark. (1994) Modeli ile Bulunan Hava Konsantrasyonları

Taylor modelinde Acy ve Bkf dışındaki tüm türler gözlemlenirken, Bolinius ve Müller modelleri için düşük molekül ağırlıklı PAH türleri hesaplanabilmiştir. Üç modelin de halka sayısı az olan türlerde daha etkili olduğu söylenebilir. Nap bulunan düşük veriminden ötürü tüm örneklerde elimine edilmiştir.

Sonuç olarak, Zhao ve ark (2008) modeli, ölçülen değerlerden daha yüksek bir atmosferik konsantrasyon hesaplanmasına, diğer üç model daha düşük konsantrasyonların hesaplanmasına neden olmuştur. Zhao ve ark. (2008) modeli, ölçülen değerlere daha yakın sonuçlar vermiştir. Bu da zeytin meyvesi-hava arasındaki PAH konsantrasyonlarını açıklamada Zhao ve ark. (2008) modelinin daha başarılı olacağını işaret etmiştir.

Modellenen değerlerin PAH halkalarına ve zamana göre değişimleri incelenmiştir. Genelde, düşük molekül ağırlıklı PAH türlerinde daha makul sonuç alınırken, Taylor ve ark. (2020), Bolinius ve ark.(2016) , Müller ve ark.(1994) modelleri için geçişin havadan bitkiye çökelme olarak , Zhao ve ark. (2008) için bitkiden havaya buharlaşma olarak gerçekleştiği bulunmuştur.

Bu dört modelde hesaplanan(Ca*) ve ölçülen (Ca) konsantrasyonlar ile hava-bitki arakesitindeki kullanılan parametreler ve kirletici geçiş yönleri Tablo 4.5.'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Zeytin-Hava Modellerinde kullanılan parametreler ve PAH kirletici geçiş yönleri

Model	Ca*/Ca	Geçiş Yönü	Kullanılan paramtreler
Taylor ve ark.(2020	Ca>Ca*	havadan bitkiye çökelme	$\log K_{OA}$, $\log K_{PA}$
Bolinius ve ark.(2016)	Ca>Ca*	havadan bitkiye çökelme	$\log K_{OA}$, $\log K_{PA}$
Müller ve ark. (1994)	Ca>Ca*	havadan bitkiye çökelme	K_{OW}, K_{LW}, K_{PW}, K_{FW}
Zhao ve ark. (2008)	Ca<Ca*	bitkiden havaya buharlaşma	LipCont, K_{OA}, ΔH_{VAP}, P_{ptn}, T, SSA, TSP, K_{BA}

4.7. PAH Kaynaklarının Belirlenmesi

PAH'ların kaynaklarını tanımlamak, kaynak dağılımlarını yapmak ve farklı kaynakların katkılarını ortaya koymak amacıyla, tanı oranları (TO, DR), çok değişkenli istatistiksel yöntemler ve çeşitli emisyon envanter model yaklaşımları (PCA, PMF) kullanılabilir (Dvorska ve ark. 2011;Yang ve ark; 2018; Ma ve ark., 2010; Tobiszewski ve Namiesnik, 2012). PAH'ların kaynaklarının belirlenmesi, ekolojik riski ve uygun azaltma önlemlerini değerlendirmek için önemlidir (Farooq ve ark. 2011). Bu çalışmada örnekleme bölgesindeki PAH kaynaklarının belirlenmesi amacıyla DR ve PCA yöntemlerinden faydalanılmıştır

4.7.1. Tanı Oranları (TO, DR)

TO, farklı çevresel ortamlarda bulunan PAH'ların kaynaklarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Jiao ve ark., 2017; Sulong ve ark., 2019). Bu değerlendirmeler, yapısal olarak izomerik PAH'ların, kaynaklardan çıkıp nihai kirlenmiş bölgelere ulaşıncaya kadar takip ettikleri rotalarda benzer çevresel davranış ve/veya dönüşümlere maruz kaldıkları varsayımı ile gerçekleştirilmektedir (Zhang ve ark. 2005). Dış ortam atmosferi için literatürde rapor edilmiş TO değerleri ve sunulan çalışmada bulunan değerler Tablo 4.6'da sunulmuştur. Kirletici kaynakların pirolitik (yanma kaynaklı), petrojenik (yanmamış petrol ürünü) ayrımını yapan ve en sık kullanılan kombinasyonlardan biri Phe/Ant oranıdır (Orecchio ve ark. 2008). Bu çalışmada Phe/Ant

oranı her üç mevsimde de petrojenik kaynakların baskın olduğunu göstermiştir (Phe/Ant>15). Atmosferik emisyonların kaynaktan yeni salınıp salınmadığını (taze emisyon) anlamak için BaA/Chr oranı kullanılabilmektedir (Tobiszewski ve Namiesnik 2012). Bu oran 0,4'ten yüksek ise taze emisyonlara ve sınırlı fotolize işaret ederken, BaA/Chr'nin 0,4'ten düşük olması ise PAH'ların ana kaynaklarının yerel olmadığını, diğer bir deyişle kirliliğin atmosferik taşınımla geldiğini belirtir (Lohmann ve ark. 2000). Sunulan çalışmada hesaplanan BaA/Chr oranları tüm mevsimlerde lokal kaynaklardan taze emisyon salındığını ve kirliliğin önemli ölçüde taşıt kaynaklı olduğunu göstermiştir. Ayrıca BaA/(BaA+Chr) oranına bakıldığında değerler odun yakma (sonbahar) ve trafik emisyonlarını (yaz ve kış) işaret etmektedir. Bu da bölgede birden fazla kaynağın etkili olduğunun bir göstergesidir (Akyüz ve Çabuk 2010). Dizel emisyonları için 0.51'den yüksek Fluo/(Fluo+Pyr) değerleri rapor edilirken, 0.50'den düşük olan değerler benzin emisyonlarının indikatörüdür (Hoseini ve ark. 2016).

Örnekleme bölgesinde atmosferik PAH konsantrasyonlarında yaz mevsiminde benzin emisyonlarının etkisi görülürken (<0,5), sonbahar ve kış mevsimlerinde dizel emisyonların etkisinin daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Indeno/(Indeno+BghiP) oranı da dizel ve benzinli araç emisyonlarını ayırt etmede kullanılabilmektedir (Ravindra ve ark., 2006; Kaur ve ark., 2013). Bu çalışmada, Indeno/(Indeno+BghiP) oranları 0,44 ile 0,72 arasında hesaplanmış olup dizel motorlu araçların veya benzinli araçların PAH'ların kaynağı olabileceğini göstermiştir (Kavouras ve ark., 2001). Flt/(Flt+Pyr) oranının 1'den küçük olması benzin ve dizel araçlardan kaynaklanan PAH kirliliğine işaret etmektedir (Lee ve ark., 1995). Sunulan çalışmada tüm mevsimler için hesaplanan bu değer 1'den küçüktür.

Kirletici kaynakların pirolitik (yanma kaynaklı), petrojenik (yanmamış petrol ürünü) ayrımını yapan ve en sık kullanılanları Phe/Ant, Flt(Flt+Pyr), Ant/(Ant+Phe) oranlarıdır. Phe/Ant oranı ≤10 pirojenik kaynakları gösterirken bu oran 15'ten büyük ise petrojenik kaynakları işaret etmektedir (Paulik et al., 2016). Benzer şekilde Ant/(Ant+Phe) oranın da 0,1 küçük olması petrojenik kaynakları, 0,1'den büyük olması ise pirojenik kaynakların etkisine işaret etmektedir. Flt/(Flt+Pyr) oranının 0,5'ten büyük olması

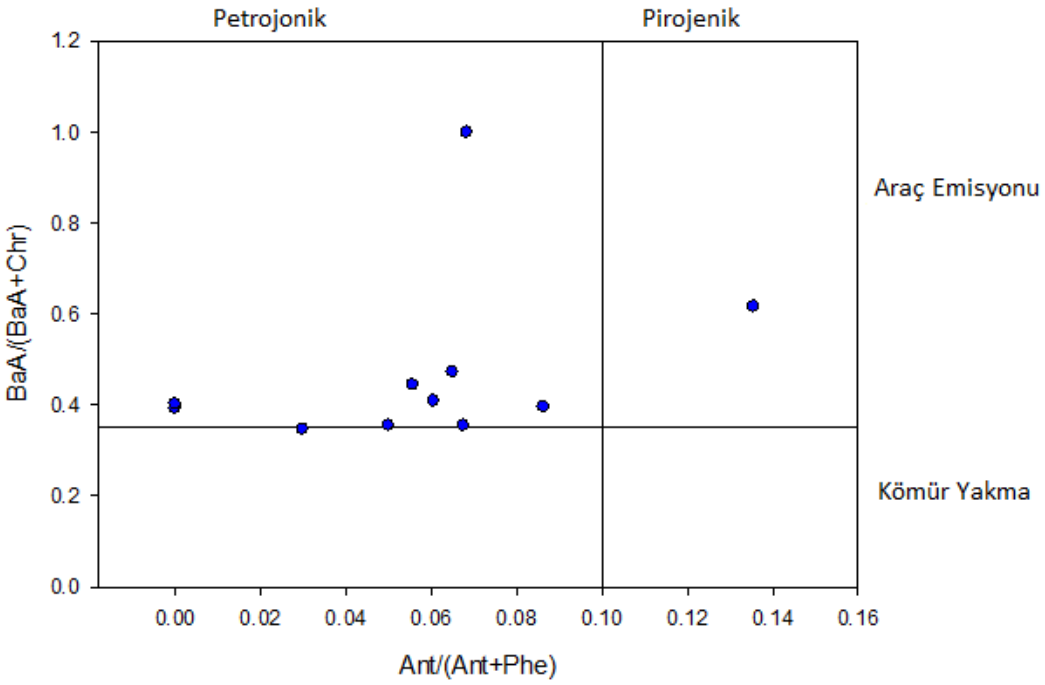
pirojenik kaynakları, 0.4'ten küçük olması petrojenik kaynakları, 0.4 ile 0.5 aralığında olması ise sıvı fosil yakıt yanmasını göstermektedir (Yunker ve ark., 2002).

Tablo 4.6. Atmosferik PAH'lar için Tanı Oranları ve Mevsimsel Tanı Aralıkları

İzometrik Oran	Değer	Potansiyel Kaynak	Refereans	Bu Çalışma		
				Yaz	Sonbahar	Kış
Phe/ Ant	<10 >15	Pirojenik Petrojenik	Baumard ve ark. 1998	20,6	15,9	20,6
BaA/Chr	<0,35 >0,35 >0,4	Kömür yakma Araç emisyonu Taze parçacıklar	Akyüz ve Çabuk 2010 Lohmann ve ark. 2000	1,58	0,43	0,82
BaA/(BaA+Chr)	0,2-0,35 >0,35 0,73	Kömür yakma Araç emisyonu Dizel motor	Shahsavani ve ark. 2017 Akyüz ve Çabuk 2010 Rogge ve ark. 1993	0,61	0,30	0,45
Fluo/(Fluo+Pyr)	<0,5 >0,5	Benzin emisyonları Dizel emisyonları	Hoseini ve ark. 2016 Shahsavani ve ark. 2017	0,61	0,30	0,45
Flt/(Flt+Pyr)	<0,5 >0,5	Benzin emisyonları Dizel Emisyonları	(Lee ve ark. 1995)	0,61	0,30	0,45
Indeno/(Indeno+BghiP)	<0,2 0,4 0,3-0,7	Yanmış Petrol Benzin Dizel Motor	Yunker ve ark. 2002 Yunker ve ark. 2002 Caricchia ve ark. 1999 Kavouras ve ark. 2001	0,44	0,52	0,72

Flt, Pyr, BaA, BbF, BkF, BaP, Ind ve BghiP türleri yanma kaynaklı PAH türleridir (CPAH) ve bu türlerin toplam PAH konsantrasyonuna (TPAH) oranı katalizör donanımlı

otomobiller için 0,41, katalizör donanımlı olmayan otomobiller için 0,51, dizel ağır iş makinaları için 0,30 olarak belirlenmiştir (Hoseini ve ark., 2016; Rogge ve ark., 1993). BaA/(BaA+Chr) oranı ise 0,2 ile 0,35 aralığında ise kömür yanmasını, bu oran 0,35'den büyük ise araç emisyonlarını ifade etmektedir. Elde edilen oranlar Şekil 4.23.'te gösterilmiştir. Bu oranlara göre bölgede genel olarak petrojenik bir kirliliğin baskınlığı söz konusudur. Ayrıca BaA/(BaA+Chr) oranı 0,36 olarak hesaplanmış ve taşıt kaynaklı bir kirliliği işaret etmektedir. Nitekim bölgenin ufak tefek fabrikaların dışında örnekleme noktasının yakınından geçen İzmir yolu sebebiyle bu durum beklendiği gibi sonuç vermiştir. Ayrıca ortalama CPAH/TPAH oranı 0,48 olarak bulunmuştur. Bu oran da PAH konsantrasyonunun önemli bir kısmının, katalizör donanımlı otomobiller gibi mobil yanma kaynaklarından kaynaklanan yanmadan kaynaklanabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.23. Ant(Ant+Phe) ile BaA(BaA+Chr) Oranları

4.7.2. Temel Bileşen Analizi (TBA, PCA)

Çalışma kapsamında ölçülen atmosferik PAH konsantrasyonlarının kaynaklarını tanımlamak ve kirletici kaynakların dağılımını belirlemek amacıyla temel bileşen analizi (TBA, PCA) kullanılmıştır. TBA analizi SPSS programı kullanılarak verilere uygulanmıştır. Analizde başlangıç özdeğer değeri 1'in üzerinde olanlar dikkate alınmıştır.

Bileşenler %60'ın üzerinde olan türler temel alınarak oluşturulmuştur. Rotasyon yöntemi olarak Kaiser Normalizasyonu ile Varimax yöntemi tercih edilmiştir.

PC1, toplam varyansın %50.02'sini açıklamaktadır. Bu bileşende Nap, Acy, Ace, Fluo, Phe, Ant, Flt, Pyr ve Chr türleri baskın olarak bulunmuştur. Chr, endüstriyel ve evsel ısınma amaçlı yanmayı (kömür, doğalgaz ve odun yanmasının) temsil etmektedir . Hafif bir tür olan Nap sanayi tesisleriyle ilişkilendirimiştir. Jiao et al. (2017) çalışmasında Ace, Nap, Phe, gibi hafif türleri kok fırınlarından yayılan ana bileşenler olarak rapor etmiştir (Jiao ve ark. 2017). Bu nedenle, Nap bileşiğinin farklı sanayi tesislerinden salınan endüstriyel emisyonları temsil ettiği kabul edilmiştir. Örnekleme noktası yarı kırsal bir bölge olduğundan, yerel sanayi kaynakları bulunmamaktadır. Bu nedenle, taşınım ile örnekleme noktasına etki edebilecek sanayi aktiviteleri değerlendirilmiştir. Ace, Flu, Ant, Phe, Pyr, ve Flt türleri yakma (kömür, odun ve dizel) ve araç emisyonları ile ilişkilendirilmektedir (Jiao ve ark., 2017). 3- ve 4-halkalı bileşikler petrojenik kaynakları belirtirken (Stogiannidis ve Laane 2015), 5- ve 6-halkalı PAH'lar pirolitik kaynakların (Dolegowska ve Migaszewski 2011, Garcıa-Alonso ve ark., 2008) indikatörü olduğu raporlanmıştır. PC2, PC3 ve PC4 bileşenleri ise toplam varyansın sırasıyla %14,05, %13,06, %12,75'ini oluşturduğu belirlenmiştir. Bu 3 bileşende 5- ve 6-halkalı PAH türleri baskın konumdadır. Kargar ve ark. (2017), 5- ve 6-halkalı PAH'ların trafik yükünün ve eksik yanmanın indikatörü olduğunu ifade etmiştir. Daha önceki çalışmalarda, BaP ve BghiP'nin motor araç emisyonu ve petrol yanmasınının belirteçleri olduğu bildirilmiştir (Ma ve ark. 2010, Shahsavani ve ark. 2017). Yapılan PCA analizi ile tespit edilen kaynaklar, tanı oranlarının işaret ettiği kaynaklar ile benzerlik göstermiştir. Bölgede trafik kaynaklı emisyonlar baskın olmakla beraber, evsel ısınma kaynaklı PAH'ların katkısının da yadsınamaz olduğu tespit edilmiştir. Değerlendirme yapılırken, örnekleme noktasına ulaşan hava kütlelerinin geri izlemelerinin yapılabildiği HYSPLIT modelinden faydalanılmıştır. Taşınan havanın çoğunlukla kuzeyden geldiği görülmüştür. Bu bölgede özellikle Kocaeli'nde bulunan sanayinin ciddi bir emisyon yaydığına dair çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur (Çetin, 2016; Çetin ve ark., 2017; Yurdakul ve ark., 2019). Bu durum örnekleme noktasına, çevredeki sanayi bölgelerinden hava kütlelerinin ulaştığını işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar bölgenin belirli bir oranda da olsa sanayi bölgesi etkisi altında olduğu görüşünü desteklemiştir.

4.8. Sağlık Risk Değerlendirmesi

PAH'ların kanserojenik risk potansiyelleri, en kanserojen tür olan BaP eşdeğerlikleri (BaP_{eq}) kullanılarak hesaplanmaktadır. BaP_{eq} değeri aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir (Çaliskan ve ark., 2020, Nisbet ve LaGoy 1992).

$$E = BaP_{eq} \sum_{i=1}^{i=n} (CixTEF\text{İ}) \quad (14)$$

Bu denklemde C_i PAH bileşiklerinin konsantrasyonunu (ng/m^3) ve TEF_i toksisite eşdeğerlik faktörünü ifade etmektedir. PAH bileşiklerinin TEF değerleri Nisbet ve LaGoy, (1992) gerçekleştirdikleri çalışmadan alınmıştır.

$$ILCR = \frac{SF \times IR \times E \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (15)$$

Yaşam boyu kanser riski (ILCR) ise denklem 15 yardımıyla hesaplanmaktadır. Bu denklemde SF kanser eğim faktörü $(mg/kg/gün)^{-1}$, IR ortalama solunum hızı (m^3/gün), E BaP_{eq} konsantrasyonuna dayalı PAH konsantrasyonu (ng/m^3), EF maruziyet sıklığı (gün/yıl), ED maruziyet süresi (yıl), CF dönüşüm faktörü (10^{-6} mg/ng), BW vücut ağırlığı (kg) ve AT ortalama yaşam süresidir (gün). SF değeri 3,85 $(mg/kg/gün)^{-1}$ (Peng ve ark., 2011), IR değeri yetişkinler için 20 m^3/gün ve çocuklar için 10 m^3/gün (Vik ve ark., 1999), EF değeri yetişkinler ve çocuklar için 180 gün/yıl, ED değeri yetişkinler için 24 yıl ve çocuklar için 6 yıl (USEPA, 2002; Ghanavati ve ark., 2019) olarak kabul edilmiştir. BW değeri yetişkinler için 65 kg ve çocuklar için 16,5 kg (Civan, 2010) olarak alınmıştır. AT değeri 25500 gün olarak kabul edilmiştir (Ferreira-Baptista ve De Miguel, 2005).
Hesaplamalar sonucunda, yaşam boyu kanser risk değeri yetişkinler için $7{,}9 \times 10^{-8}$ ($1{,}83 \times 10^{-9}$- $4{,}11 \times 10^{-7}$) ve çocuklar için $3{,}89 \times 10^{-8}$ ($8{,}99 \times 10^{-10}$- $2{,}02 \times 10^{-7}$) hesaplanmıştır. Kanser riskinin 10^{-6}'dan daha az olması düşük risk olarak sınıflandırılırken, 10^{-6} ile 10^{-4} arası orta risk ve 10^{-3} ile 10^{-1} arası yüksek risk olarak sınıflandırılmaktadır (Wu ve ark., 2018). Örnekleme bölgesinde dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonların solunum yoluyla oluşturduğu kanser riskinin, tehlike oluşturabilecek değerlerin altında kaldığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışma, Bursa'nın Görükle mevkiindeki yarı-kentsel bir bölgede atmosfer ve bitki bileşenlerindeki PAH seviyelerini, onların zamansal değişimlerini ve bitki/hava arakesitindeki geçişlerini belirlemek için yapılmıştır. Ortalama toplam atmosferik PAH konsantrasyonu 24,50±20.63 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Çalışma sonuçlarının yarı-kentsel bölgelerde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür. Ancak, kentsel ve endüstriyel bölgelerde yapılan çalışmalarda PAH konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Bu farklılık, kentsel bölgelerde trafik ve evsel ısınma gibi kaynaklardan gelen PAH kirliliği ile endüstriyel bölgelerde üretim amaçlı yakma gibi faaliyetlerin etkisiyle ilişkili olabilmektedir. Çalışmada odaklanılan 16 farklı PAH türü arasında en baskın olanlar sırasıyla Phe, Nap, Fluo, Flt ve Pyr'dir. Bu beş tür, toplam PAH konsantrasyonunun yaklaşık %90'ını oluşturmuştur. Ayrıca, kış aylarında ölçülen PAH konsantrasyonlarının yaz aylarına göre yaklaşık 6 kat daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bu farkın, kış aylarında evsel ısınma kaynaklı emisyonların artmasıyla ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca atmosferik PAH verilerinin meteorolojik parametrelerle de ilişkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklık ve karışım yüksekliğinin toplam PAH konsantrasyonlarıyla ters ilişkili olduğu, nem oranıyla ise doğrusal bir ilişki içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

Dış ortam havasındaki PAH'ların kütlesel seviyeleri dikkate alınarak tek ve çift PÜK disk içeren pasif hava örnekleyicilerin birbirleri ile olan tutarlılıkları incelenmiştir. Örnekleme çalışmasında, hem standart tek PÜK diske sahip PHÖ, hem de modifiye edilerek bir PÜK disk daha yerleştirilmiş çift PÜK'lü PHÖ kullanılmıştır. Çift PÜK'lü PHÖ'de elde edilen ortalama atmosferik PAH kütlesi tek PÜK diske kıyasla yaklaşık %82 oranında daha yüksek seviyede bulunmuştur. Her iki örnekleyicide elde edilen ortalama PAH kütlelerinin birbirleri olan ilişkileri Pearson korelasyon analizi ile incelenmiş olup istatiksel olarak anlamlı sonuçlar bulunmuştur. Bu da her iki örnekleyicinin benzer PAH türlerini benzer bir şekilde topladığını göstermesi açısından önemlidir. Ayrıca tek ve çift PÜK disklerde tespit edilen 2-, 3- ve 4-halkalı PAH türlerinin tamamı birbirleriyle istatiksel olarak anlamlı ($p<0,05$) sonuçlar vermiştir. Her iki örnekleyicinden elde edilen sonuçların birbirleri ile ilişkisinin tespiti için bir diğer yöntem olarak COD yaklaşımı

kullanılmıştır. Her iki örnekleyicinin benzer şekilde örnekleme yaptığı dış ortam havasındaki PAH'ların tanı oranlarının gözönüne alınmasıyla da kontrol edilmiştir. Sonuçlara tür bazında bakıldığında özellikle sıcak mevsimlerde yani düşük konsantrasyon döneminde çift PÜK'lerde tespit edilen tür sayısı tek PÜK'lere kıyasla daha fazladır. Çift PÜK'lerde belirlenme limitinin altında kalan tür sayısının daha düşük olması sebebiyle raporlanan tür sayısının da arttığı görülmektedir. Sonuç olarak, PHÖ'nde çift PÜK kullanılması tavsiye edilebilir sonuçlar vermesi açısından ümit vericidir.

Hava - yaprak arasındaki PAH geçişleri üç farklı modele (Müller ve ark. (1994), Bolinius ve ark. (2016), Taylor ve ark. (2020) göre değerlendirilmiştir. Modellenen değerlerin PAH halkalarına ve zamana göre değişimleri tartışılmıştır. Genelde, düşük molekül ağırlıklı PAH türlerinde daha makul sonuç alınırken, geçişin havadan bitkiye çökelme olarak gerçekleştiği bulunmuştur. Öte yandan, zeytin meyvesi ile hava arasındaki geçişleri açıklamak için literatürde bir modele rastlanmamıştır. Bu kapsamda, hava – yaprak arasındaki geçişlerin açıklanmasında kullanılan üç model ve Zhao ve ark. (2008) modeli kullanılmıştır. Zhao ve ark. (2008) modeli ağaç kabuğu ile hava arasındaki geçişleri açıklamak için geliştirilmiş bir modeldir. Zhao ve ark. (2008) modeli diğer üç modele göre daha anlamlı sonuçlar vermiştir.

Atmosferik PAH'ların örnekleme bölgesindeki olası kaynakları tanı oranları (TO, DR) ve temel bileşen analizi (TBA, PCA) yaklaşımları kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda, iki yaklaşımdan elde edilen sonuçlar, benzer olup trafik ve ısınma kaynaklı PAH'ların bölge atmosferinde etkin oldukları belirlenmiştir. Bunun yanında, bölgenin hava kalitesine taşınma etkisi ile de bir miktar PAH girişinin olduğu anlaşılmıştır.

Sağlık riski hesaplamaları atmosferik PAH konsantrasyonları dikkate alınarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar yetişkinler ve çocuklar için gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar sonucunda, risk değerlerinin tehlike oluşturabilecek sınır değerin (10^{-6}) altında kaldığı anlaşılmıştır. Bu da ortamdaki konantrasyonların düşük olmasının bir sonucudur.

KAYNAKLAR

Akyüz, M., Çabuk, H. 2010. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. Science of the Total Environment. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.063

Anonim, 2017. leaf diagram cross. https://www.101diagrams.com/anatomy-of-a-leafdiagrams/leaf-diagram-cross/ (Erişim Tarihi: 05.07.2023)

Augusto, S., Máguas, C., Matos, J., Pereira, M. J., Branquinho, C. 2010. Lichens as an integrating tool for monitoring pah atmospheric deposition: a comparison with soil, air and pine needles. Environmental Pollution, 158(2):, 483–489. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.016

Alani, R., Zhao, S., Liu, X., Akinrinade, O., Agunbiade, F., Ayejuyo, O., Zhang, G., 2021. Concentrations, profiles and exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in passive air samples from Lagos, Nigeria. Atmos. Pollut. Res. 12, 101162. https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101162

Ali-Taleshi, M.S., Riyahi Bakhtiari, A., Moeinaddini, M., Squizzato, S., Feiznia, S., Cesari, D., 2021. Single-site source apportionment modeling of PM2.5-bound PAHs in the Tehran metropolitan area, Iran: Implications for source-specific multi-pathway cancer risk assessment. Urban Clim. 39. https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100928

Anh, H.Q., Watanabe, I., Tue, N.M., Tuyen, L.H., Viet, P.H., Chi, N.K., Minh, T.B., Takahashi, S., 2020. Polyurethane foam-based passive air sampling for simultaneous determination of POP- and PAH-related compounds: A case study in informal waste processing and urban areas, northern Vietnam. Chemosphere 247, 3–5. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125991

Bartkow, M.E., Booij, K., Kennedy, K.E., Müller, J.F., Hawker, D.W., 2005. Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. Chemosphere 60, 170–176. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.033

Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. 1998. Origin and bioavailability of pahs in the mediterranean sea from mussel and sediment records. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 47(1):, 77–90. https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0337

Birgul, A., Tasdemir, Y. 2015. Concentrations, gas-particle partitioning, and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons at four sites in turkey. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 68(1):, 46–63. https://doi.org/10.1007/s00244-014-0105-8

Bolinius, D. J., Macleod, M., McLachlan, M. S., Mayer, P., Jahnke, A. 2016. A passive dosing method to determine fugacity capacities and partitioning properties of leaves.

Environmental Science: Processes and Impacts, 18(10):, 1325–1332. https://doi.org/10.1039/c6em00423g

Cindoruk, S. S., Sakin, A. E., Tasdemir, Y. 2020. Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. Environmental Pollution, 256 https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113418

Caliskan, Burak Kücük, Aleyna Tasdemir, Yücel Cindoruk, S. S. 2020. PAH levels in a furniture-manufacturing city atmosphere. Chemosphere, 240:, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124757

Caliskan, B. 2017. Bursa'da çam bileşenleri ve pasif hava örnekleyiciler (phö'ler) kullanılarak atmosferikpoliklorlu bifeniller'in (pcb'lerin) mevsimsel ve bölgesel seviyelerinin belirlenmesi, Uludağ Üniversitesi, BURSA.

Çalişkan Eleren, S., Tasdemir, Y. 2021. Levels, distributions, and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in ambient air and pine components. Environmental Monitoring and Assessment, 193(5):. https://doi.org/10.1007/s10661-021- 09028-8

Caliskan Eleren, S., Taşdemir, Y. 2022. Usage of needle and branches in the applications of biomonitoring, source apportionment and risk assessment. SSRN Electronic Journal, 23. https://doi.org/10.2139/ssrn.4159671

Caricchia, A. M., Chiavarini, S., Pezza, M. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of naples (ıtaly). Atmospheric Environment, 33(23):, 3731–3738. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00199-5

Cetin, B., Ozturk, F., Keles, M., Yurdakul, S. 2017. PAHs and PCBs in an Eastern Mediterranean megacity, Istanbul: Their spatial and temporal distributions, air-soil exchange and toxicological effects. Environmental Pollution, 220:, 1322–1332. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.002

Cetin, B., Yurdakul, S., Gungormus, E., Ozturk, F., Sofuoglu, S. C. 2018. Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived pahs and pcbs in a heavily industrialized region. Science of the Total Environment, 633:, 30–41. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.145

Chen, Z., Tian, Z., Liu, X., Sun, W. 2022. The potential risks and exposure of qinling giant pandas to polycyclic aromatic hydrocarbon (pah) pollution. Environmental Pollution, 292(PA):, 118294. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118294

Cindoruk, S. S., Sakin, A. E., Tasdemir, Y. 2020. Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. Environmental Pollution, 256:. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113418

Civan, M. yılmaz 2010. Spatıal dıstrıbutıon of organıc pollutants ın bursa atmosphere: seasonalıty and health effects.

Costopoulou ve ark. 2010, Danae Costopoulou , Irene Vassiliadou , Dimitrios Chrysafidis , Kyriaki Bergele , Eleni Tzavara , Vassilios Tzamtzis , Leondios Leondiadis, Determination of PCDD/F, dioxin-like PCB and PAH levels in olive and olive oil samples from areas affected by the fires in summer 2007 in Greece, Chemosphere 79 (2010) 285–291.
https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.024

Dat, N. D., Thuan, N. T., Hoang, N. T. T., Tran, H. N., Hien, T. T., Tran, K. T., Chang, M. B. 2022. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of a tropical mega-area, Ho Chi Minh City, Vietnam: concentration, distribution, gas/particle partitioning, potential sources and cancer risk assessment. Environmental Science and Pollution Research, 29(29):, 44054–44066. https://doi.org/10.1007/s11356-022-18859-y

Danae Costopoulou , Irene Vassiliadou , Dimitrios Chrysafidis , Kyriaki Bergele , Eleni Tzavara , Vassilios Tzamtzis , Leondios Leondiadis ; Determination of PCDD/F, dioxin-like PCB and PAH levels in olive and olive oil samples from areas affected by the fires in summer 2007 in Greece, Chemosphere 79 (2010) 285–291. 10.1016/j.chemosphere.2010.01.024

De Nicola, F., Concha Graña, E., Aboal, J. R., Carballeira, A., Fernández, J., López Mahía, P., Prada Rodríguez, D., Muniategui Lorenzo, S. 2016. PAH detection in Quercus robur leaves and Pinus pinaster needles: A fast method for biomonitoring purpose. Talanta, 153:, 130–137.
https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.067

Dolegowska, S., Migaszewski, Z. M. 2011. PAH concentrations in the moss species Hylocomium splendens (Hedw.) B.S.G. and Pleurozium schreberi (Brid.) Mitt. from the Kielce area (south-central Poland). Ecotoxicology and Environmental Safety. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.05.011

Domínguez-Morueco, N., Schuhmacher, M., Sierra, J., Nadal, M., Domingo, J.L., 2016. Assessment of PAH loss in passive air samplers by the effect of temperature. Atmos. Pollut. Res. 7, 142–146. https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.08.005

Eisler, R., 2000. Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants, and Animals, Three Volume Set, Volume 1 4141.

Eker, G. 2017. Bursa'nin zeytinlik arazilerindeki topraklarda poliaromatik hidrokarbon (pah) konsantrasyonlarinin bölgesel değişimi. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 32(2):, 607–616. https://doi.org/10.17341/gazimmfd.322188

Esen, F., Kayıkçı, G. 2018. Determination of polyaromatic hydrocarbons (pahs) in indoor and outdoor air samples in bursa. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 33(4):, 1531–1541. https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416449

Esen Fatma,Tasdemir Yücel, M. B. Y. 2019. Assessments of seasonal trend, gas–particle partitioning and deposition flux of polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 54(6):, 572–581. https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1574158

Evci, Y. Mine, E. F. Y. 2016. Monitoring of long-term outdoor concentrations of pahs with passive air samplers and comparison with meteorological data. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 71(2):, 246–256. https://doi.org/10.1007/s00244-016-0292- 6

Evci, Y. M. 2016. Aktif ve pasif örnekleme yöntemleri ile polihalkalı aromatik hidrokarbonların (pah'lar)mevsimsel değişiminin incelenmesi, Uludağ Üniversitesi.

Evci Yildiz M., Tasdemir, Yucel, E. F. 2017. Evaluation and application of a passive air sampler for polycylic aromatic hydrocarbons (PAHs). Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 52(10):, 1022–1029. https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1328949

Francisco, A.P., Nardocci, A.C., Tominaga, M.Y., da Silva, C.R., de Assunção, J.V., 2017. Spatial and seasonal trends of polychlorinated dioxins, furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in air using passive and active samplers and inhalation risk assessment. Atmos. Pollut. Res. 8, 979–987. https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.03.007

Farooq, S., Ali-Musstjab-Akber-Shah Eqani, S., Malik, R. N., Katsoyiannis, A., Zhang, G., Zhang, Y., Li, J., Xiang, L., Jones, K. C., Shinwari, Z. K. 2011. Occurrence, finger printing and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Chenab River, Pakistan. Journal of Environmental Monitoring. https://doi.org/10.1039/c1em10421g

Fernández, P., Grimalt, J. O., Vilanova, R. M. 2002. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. Environmental Science and Technology, 36(6):, 1162–1168. https://doi.org/10.1021/es010190t

Ferreira-Baptista, L., De Miguel, E. 2005. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. Atmospheric Environment, 39(25):, 4501– 4512. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.026

Finizio, A. 1997. Octanol-aır partıtıon coefficıent as a predıctor of partıtıonıng of semı volatıle organıc chemıcals chemıcals to aerosols. Pergamon Atmospheric Environment, 31(15):, 2289–2296.

Gaga, E.O., Ari, A., 2011. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey. Atmos. Res. 99, 207–216. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.10.013

Gaga, E. O., Arı, A. 2019. Gas-particle partitioning and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) at urban, suburban and tunnel atmospheres: Use of measured ec and oc in model calculations. Atmospheric Pollution Research, 10(1):, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.05.004

Garcıa-Alonso, S., Pérez-Pastor, R. M., Sevillano-Castaño, M. L., Escolano, O., Garcıa-Frutos, F. J. 2008. Influence of particle size on the quality of pah concentration measurements in a contaminated soil. Polycyclic Aromatic Compounds, 28(1):, 67–83. https://doi.org/10.1080/10406630701815253

Gardner, B., Nicholas Hewitt, C., Jones, K. C. 1995. Pahs in air adjacent to two ınland water bodies. Environmental Science and Technology, 29(9):, 2405–2413. https://doi.org/10.1021/es00009a037

Ghanavati, N., Nazarpour, A., Watts, M. J. 2019. Status, source, ecological and health risk assessment of toxic metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Abadan, Iran. Catena, 177(February):, 246–259. https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.02.022

Günindi, M., Tasdemir, Y., 2010. Atmospheric polychlorinated biphenyl (pcb) inputs to a coastal city near the marmara sea. Mar. Pollut. Bull. 60, 2242–2250. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.012

Halappanavar, S., Wu, D., Boyadzhiev, A., Solorio-Rodriguez, A., Williams, A., Jariyasopit, N., Saini, A., Harner, T. 2021. Toxicity screening of air extracts representing different source sectors in the greater toronto and hamilton areas: In vitro oxidative stress, pro-inflammatory response, and toxicogenomic analysis. Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 872:. https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2021.503415

Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2006. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. Environ. Pollut. 144, 361–364. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.044

Harner, T., Su, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., Schuster, J., Charland, J.P., Narayan, J., 2013. Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). Atmos. Environ. 75, 123–128. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.012

Hazarika, N., Das, A., Kamal, V., Anwar, K., Srivastava, A., Jain, V.K., 2019. Particle phase PAHs in the atmosphere of Delhi-NCR: With spatial distribution, source characterization and risk approximation. Atmos. Environ. 200, 329–342. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.064

Hoseini, M., Yunesian, M., Nabizadeh, R., Yaghmaeian, K., Ahmadkhaniha, R., Rastkari, N., Parmy, S., Faridi, S., Rafiee, A., Naddafi, K. 2016. Characterization and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in urban atmospheric particulate of tehran, ıran. Environmental Science and Pollution Research, 23(2):, 1820–1832. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5355-0

Hwang, H. M., Wade, T. L. 2008. Aerial distribution, temperature-dependent seasonal variation, and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from the Houston metropolitan area, Texas, USA. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 43(11):, 1243 1251.
https://doi.org/10.1080/10934520802177771

Jiao, H., Wang, Q., Zhao, N., Jin, B., Zhuang, X., Bai, Z. 2017. Distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils around a chemical plant in Shanxi, China. International Journal of Environmental Research and Public Health. https://doi.org/10.3390/ijerph14101198

Jariyasopit, N., Tung, P., Su, K., Halappanavar, S., Evans, G.J., Su, Y., Khoomrung, S., Harner, T., 2019. Polycyclic aromatic compounds in urban air and associated inhalation cancer risks: A case study targeting distinct source sectors. Environ. Pollut. 252, 1882–1891. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.015

Jochen f. Müller, d. W. H. And d. W. C., faculty 1994. Calculatıon of bıoconcentratıon factors of persıstent hydrophobıc compounds ın the aırnegetatıon system jochen. Pergamon atmospheric environment, 29(1990):, 38–59.

Kamal, A., Malik, R.N., Martellini, T., Cincinelli, A., 2014. Cancer risk evaluation of brick kiln workers exposed to dust bound PAHs in Punjab province (Pakistan). Sci. Total Environ. 493, 562–570. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.140

Kennedy, K., Macova, M., Bartkow, M.E., Hawker, D.W., Zhao, B., Denison, M.S., Mueller, J.F., 2010. Effect based monitoring of seasonal ambient air exposures in Australia sampled by PUF passive air samplers. Atmos. Pollut. Res. 1, 50–58. https://doi.org/10.5094/APR.2010.008

Kargar, N., Matin, G., Abbas, A., Baha, H. 2017. Chemosphere Biomonitoring , status and source risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using honeybees , pine tree leaves , and propolis. Chemosphere, 186:, 140–150. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.127

Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Von Baer, D., Oyola, P. 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (pahs) using multivariate methods. Environmental Science and Technology, 35(11):, 2288–2294. https://doi.org/10.1021/es001540z

Khalikov, I. S., Yakhryushin, V. N., Korunov, A. O. 2021. Concentration of 4–6 Nuclear Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Air of Russian Cities in Winter. Russian Journal of General Chemistry, 91(13):, 2795–2804. https://doi.org/10.1134/S1070363221130053

Lee, W. J., Wang, Y. F., Lin, T. C., Chen, Y. Y., Lin, W. C., Ku, C. C., Cheng, J. T. 1995. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. Science of the Total Environment. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04323-S

Li, Q., Yang, K., Li, J., Zeng, X., Yu, Z., Zhang, G., 2018. An assessment of polyurethane foam passive samplers for atmospheric metals compared with active samplers. Environ. Pollut. 236, 498–504. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.043

Lohmann, R., Northcott, G. L., Jones, K. C. 2000. Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere. Environmental Science and Technology, 34(14):, 2892–2899. https://doi.org/10.1021/es991183w

Li, Q., Yang, K., Li, J., Zeng, X., Yu, Z., Zhang, G., 2018. An assessment of polyurethane foam passive samplers for atmospheric metals compared with active samplers. Environ. Pollut. 236, 498–504. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.043

Ma, W. L., Li, Y. F., Qi, H., Sun, D. Z., Liu, L. Y., Wang, D. G. 2010. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) to a northeastern urban city,china.Chemosphere,79(4):41–447. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.048

Mehmood, T., Zhu, T., Ahmad, I., Li, X., 2020. Ambient PM2.5 and PM10 bound PAHs in Islamabad, Pakistan: Concentration, source and health risk assessment. Chemosphere 257, 127187. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127187

Meire, R.O., Khairy, M., Aldeman, D., Galvão, P.M.A., Torres, J.P.M., Malm, O., Lohmann, R., 2019. Passive sampler-derived concentrations of PAHs in air and water along Brazilian mountain transects. Atmos. Pollut. Res. 10, 635–641. https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.10.012

Mishra, N., Ayoko, G. A., Morawska, L. 2016. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban environment: Occurrence, toxicity and source apportionment. Environmental Pollution. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.015

Müller, J. F., Hawker, D. W., W., C. Des 1994. Calculation of Bioconcentration Factors of Persistent Hydrophobic Compounds in the Air/Vegetation System. Chemosphere, 29(4):, 623–640.

Nargis, A., Habib, A., Zhao, S., Nigar, R., Liu, X., Zhang, G., Cai, M., 2022. Monitoring of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons by polyurethane foam-passive air samplers in Bangladesh: Source apportionment and health risk assessment. Atmos. Environ. 289, 119346. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119346

Nisbet, I. C. T., LaGoy, P. K. 1992. Toxic equivalency factors (tefs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16(3):, 290–300. https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X

Noori, A. A. 2021. Ağaç bileşenlerinin atmosferik polihalkalı aromatik hidrokarbonların (pah'ların) modellenmesinde kullanılması, Yüksek lisans,Uludağ Üniversitesi, Bursa.

Odabasi, M., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2015. Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region. Environmental Science and Technology, 49(4):, 2105–2114. https://doi.org/10.1021/es506316t

Odabasi, M., Cetin, E., Sofuoglu, A. 2006. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. Atmospheric Environment, 40(34):, 6615–6625. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.051

Odabasi, M., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2015. Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region. Environmental Science and Technology, 49(4):, 2105–2114. https://doi.org/10.1021/es506316t

Orecchio, S., Gianguzza, A., Culotta, L. 2008. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by Pinus bark: Analytical method and use for environmental pollution monitoring in the palermo area (Sicily, Italy). Environmental Research. https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.02.010

Paloluoğlu, C., Bayraktar, H. 2019. Bayburt Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); Sampling , Extraction and Analysis Atmosferik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH ' lar); Örnekleme , Ekstraksiyon ve Analiz.

Peng, C., Chen, W., Liao, X., Wang, M., Ouyang, Z., Jiao, W., Bai, Y. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk. Environmental Pollution, 159(3):, 802–808. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.003

Piccardo, M. T., Pala, M., Bonaccurso, B., Stella, A., Redaelli, A., Paola, G., Valerio, F. 2005. Pinus nigra and Pinus pinaster needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Pollution, 133(2):, 293–301. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.034

Pongpiachan, S. 2016. Incremental lifetime cancer risk of PM2.5 bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) before and after the wildland fire episode. Aerosol and Air Quality Research, 16(11):, 2907–2919. https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.01.0011

Ravindra, K., Wauters, E., Tyagi, S. K., Mor, S., Van Grieken, R. 2006. Assessment of air quality after the implementation of compressed natural gas (CNG) as fuel in public transport in Delhi, India. Environmental Monitoring and Assessment. https://doi.org/10.1007/s10661-006-7051-5

Ravindra, Mittal, A. K., Van Grieken, R. 2001. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. Reviews on Environmental Health, 16(3):, 169–189. https://doi.org/10.1515/REVEH.2001.16.3.169

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and 72 heavy-duty diesel trucks. Environmental Science and Technology, 27(4):, 636–651. https://doi.org/10.1021/es00041a007

Ratola N, Lacorte S, Barceló D, Alves A (2009) Microwave-assisted extraction and ultrasonic extraction to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in needles and bark of Pinus pinaster Ait. and Pinus pinea L. by GC-MS. Talanta 77:1120–1128. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.08.010

Sakin, A. E., Esen, F., Tasdemir, Y. 2017. Effects of sampling interval on the passive air sampling of atmospheric pcbs levels. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 52(7):, 673–679. https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1297148

Salihoglu, N.K., Salihoglu, G., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., Yolsal, D., Ogulmus, R., Karaca, G., 2010. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sludges from municipal and industrial wastewater treatment plants. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 58, 523–534. https://doi.org/10.1007/s00244-009-9389-5

Sanli, G. E., Tasdemir, Y. 2022. Accumulations and temporal trends of polychlorinated biphenyls (PCBs) in olive tree components. Environmental Geochemistry and Health, 44(8):, 2577–2594. https://doi.org/10.1007/s10653-021-01046-2

Sari, M. F., Esen, F. 2022. Atmospheric concentration, spatial variations, and source identification of persistent organic pollutants in urban and semi-urban areas using passive air samplers in Bursa, Turkey. Environmental Science and Pollution Research, 29(21):, 32082–32092. https://doi.org/10.1007/s11356-021-17987-1

Sari, M. F., Esen, F., Tasdemir, Y. 2021a. Characterization, source apportionment, air/plant partitioning and cancer risk assessment of atmospheric pahs measured with tree components and passive air sampler. Environmental Research, 194(June 2020):, 110508. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110508

Sari, M. F., Esen, F., Tasdemir, Y. 2021b. Characterization, source apportionment, air/plant partitioning and cancer risk assessment of atmospheric PAHs measured with tree components and passive air sampler. Environmental Research, 194(October 2020):, 110508. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110508

Sari, M. F., Esen, F., Tasdemir, Y. 2020. Biomonitoring and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Pine Tree Components from Three Different Sites in Bursa, Turkey. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 78(4):, 646–657. https://doi.org/10.1007/s00244-020-00722-1

Shahsavani, S., Hoseini, M., Dehghani, M., Fararouei, M. 2017. Characterisation and potential source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM10) from urban and suburban residential areas in Shiraz, Iran. Chemosphere, 183:, 557– 564. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.101

Shoeib, M., Harner, T., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. Environ. Sci. Technol. 36, 4142–4151. https://doi.org/10.1021/es020635t

Slmonlch, S. L., Hltes, R. A. 1994. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. , 939–943.

Simcik, M. F., Eisenreich, S. J., Lioy, P. J. 1999. Source apportionment and source/sink relationships of pahs in the coastal atmosphere of chicago and lake michigan. Atmospheric Environment, 33(30):, 5071–5079. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00233-2

Sofuoglu, A., Odabasi, M., Tasdemir, Y., Khalili, N. R., Holsen, T. M. 2001. Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in chicago air. Atmospheric Environment, 35(36):, 6503–6510. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00408-3

Stogiannidis, E., Laane, R. 2015. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0_2

Sulong, N. A., Latif, M. T., Sahani, M., Khan, M. F., Fadzil, M. F., Tahir, N. M., Mohamad, N., Sakai, N., Fujii, Y., Othman, M., Tohno, S. 2019. Distribution, sources and potential health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM 2.5 collected during different monsoon seasons and haze episode in Kuala Lumpur. Chemosphere. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.195

Tasdemir, Y., Esen, F. 2007. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. Atmospheric Research, 84(1):, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2006.04.003

Tavera Busso, I., Tames, F., Silva, J. A., Ramos, S., Homem, V., Ratola, N., Carreras, H. 2018. Biomonitoring levels and trends of PAHs and synthetic musks associated with land use in urban environments. Science of the Total Environment, 618:, 93–100. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.295

Taylor, M., Lyons, S. M., Davie-Martin, C. L., Geoghegan, T. S., Hageman, K. J. 2020. Understanding trends in pesticide volatilization from agricultural fields using the pesticide loss via volatilization model. Environmental Science and Technology, 54(4):, 2202–2209. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04762

Terzi, E., Samara, C. 2004. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal, and continental background sites of western greece. Environmental Science and Technology, 38(19):, 4973–4978. https://doi.org/10.1021/es040042d

Xiaoxue Tian , Juxiu Liu , Guoyi Zhou , Pingan Peng , Xiaoli Wang , Chunlin Wang, Estimation of the annual scavenged amount of polycyclic aromatic hydrocarbons by forests in the Pearl River Delta of Southern China. Environmental Pollution Volume 156, Issue 2, November 2008, Pages 306-315. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.012

Thang, P.Q., Kim, S.J., Lee, S.J., Kim, C.H., Lim, H.J., Lee, S.B., Kim, J.Y., Vuong, Q.T., Choi, S.D., 2020. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in Seoul, South Korea: Spatial distribution, seasonal variation, and source identification. Atmos. Environ. 229, 1–9. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117460

Tobiszewski, M., Namieśnik, J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environmental Pollution, 162:, 110–119. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025

Vardar, N., Esen, F., Tasdemir, Y. 2008. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. Atmospheric Research, 88(3–4):, 243–255. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.11.022

Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T. M. 2002. Particulate dry deposition and overall depositionvVelocities of polycyclic aromatic hydrocarbons. Journal of Environmental Engineering, 128(3):, 269–274. https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2002)128:3(269)

Wang, P., Qi, A., Huang, Q., Wang, Y., Tuo, X., Zhao, T., Duan, S., Gao, H., Zhang, W., Xu, P., Zhang, T., Zhang, X., Wang, W., Yang, L., 2022. Spatial and temporal variation, source identification, and toxicity evaluation of brominated/chlorinated/nitrated/oxygenated-PAHs at a heavily industrialized area in eastern China. Sci. Total Environ. 822, 153542. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153542

Wilcke, W. 2007. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil. Geoderma. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.007

Wu, X., Chen, A., Wang, S., Zou, J., Liu, H., Xiao, S. 2018. Polychlorinated biphenyls in two typical landforms of southern anhui province, china: sources, air-soil exchange, and risk assessment. Atmospheric Pollution Research, 9(3):, 569–576. https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.12.007

Wu, D., Wang, Z., Chen, J., Kong, S., Fu, X., Deng, H., Shao, G., Wu, G., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM2.5 and PM10 at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China. Atmos. Res. 149, 217–229. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.06.012

Wu, X., Liu, W., Gao, H., Alfaro, D., Sun, S., Lei, R., Jia, T., Zheng, M., 2021. Coordinated effects of air pollution control devices on PAH emissions in coal-fired power plants and industrial boilers. Sci. Total Environ. 756, 144063. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144063

Yeşim Altunoğlu ve Fahri Yemişçioğlu, 2021, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olives exposed to three different industrial sources and in their respective oils, Olive Research Institute, Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry Izmir, Izmir, Turkey; Department of Food Engineering, Ege University, Izmir, Turkey. https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1861340

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5

Zhang, J., Yang, L., Ledoux, F., Courcot, D., Mellouki, A., Gao, Y., Jiang, P., Li, Y., Wang, W. 2019. PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) and nitrated pahs (npahs) in rural and suburban areas in shandong and henan provinces during the 2016 chinese new year's holiday. Environmental Pollution, 250(3):, 782–791. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.040

Zhang, X. L., Tao, S., Liu, W. X., Yang, Y., Zuo, Q., Liu, S. Z. 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach. Environmental Science and Technology. https://doi.org/10.1021/es0513741

Zhao, X., He, M., Shang, H., Yu, H., Wang, H., Li, H., Piao, J., Quinto, M., Li, D. 2018. Biomonitoring polycyclic aromatic hydrocarbons by Salix matsudana leaves: a comparison with the relevant air content and evaluation of environmental parameter effects. Atmospheric Environment, 181(March):, 47–53. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.004

Zhao, Y., Yang, L., Wang, Q. 2008. Modeling Persistent Organic Pollutant (POP) Partitioning between Tree Bark and Air and Its Application to Spatial Monitoring of Atmospheric POPs in Mainland China. Environmental Science and Technology, 42(16):, 6046–6051.
https://doi.org/10.1021/es800188q