BURSA'DA POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBON (PAH) KONSANTRASYONLARININ DIŞ ORTAM HAVASI İLE ARI, BAL VE POLEN ÖRNEKLERİNDE BELİRLENMESİ

Emine GÜRKAN AYYILDIZ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BURSA'DA POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBON (PAH) KONSANTRASYONLARININ DIŞ ORTAM HAVASI İLE ARI, BAL VE POLEN ÖRNEKLERİNDE BELİRLENMESİ

Emine GÜRKAN AYYILDIZ

Doç. Dr. Fatma ESEN

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA– 2019

TEZ ONAYI

Emine GÜRKAN AYYILDIZ tarafından hazırlanan "BURSA'DA POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBON (PAH) KONSANTRASYONLARININ DIŞ ORTAM HAVASI İLE ARI, BAL VE POLEN ÖRNEKLERİNDE BELİRLENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Fatma ESEN

Başkan: Doç. Dr. Fatma ESEN
Bursa Uludağ Üni., Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
İmza

Üye : Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
Bursa Uludağ Üni., Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Saadet HACISALİHOĞLU
Bursa Teknik Üni.,
Mühendislik ve DoğaBilimleri Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü
İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü
../../....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

…/…/……

Emine GÜRKAN AYYILDIZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BURSA'DA POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBON (PAH) KONSANTRASYONLARININ DIŞ ORTAM HAVASI İLE ARI, BAL VE POLEN ÖRNEKLERİNDE BELİRLENMESİ

Emine GÜRKAN AYYILDIZ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatma ESEN

Bu çalışmada, Bursa ilindeki kentsel (Ovaakça) ve yarı-kentsel (Cumalıkızık) özellikteki iki bölgeden, yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) ve pasif hava örnekleyicisi (PHÖ) ile dış ortam hava örnekleri ve arı, bal ve polen örnekleri toplanarak PAH konsantrasyonları belirlenmiştir. Örnekleme, 2017 yılı arıcılık sezonunda (Mayıs-Eylül) YHHÖ, arı, bal ve polen örnekleri ile Mayıs 2017-Nisan 2018 tarihleri arasında dört mevsimi yansıtması bakımından PHÖ örneklerinin toplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ovaakça bölgesindeki PAH konsantrasyonları; PHÖ'de 25,47±30,84 ng/m^3, YHHÖ-gaz fazında 5,32±1,98 ng/m^3, YHHÖ-partikül fazda 0,81±0,56 ng/m^3, arılarda 380,87±115,33 ng/g km, polende 261,77±109,64 ng/g km ve ballarda 1811,99±107,50 ng/g km olarak belirlenmiştir. Cumalıkızık bölgesindeki konsantrasyonlar ise; PHÖ'de 31,48±22,21 ng/m^3, YHHÖ-gaz ve partikül fazında sırasıyla, 4,91±3,41 ng/m^3 ve 1,84±1,82 ng/m^3, arılarda 226,34±30,21 ng/g km, polende 357,43±182,60 ng/g km ve balda 1535,33±346,85 ng/g km olarak ölçülmüştür. YHHÖ'de gaz/partikül dağılım katsayısı, Kp, hesaplanarak yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) arasındaki lineer ilişki ile oktanol-hava (K_{OA}) ve is-oktanol (K_{SA}) yaklaşımları incelenmiştir. Ölçülen ve modellenen Kp değerleri absorbsiyon+adsorbsiyonun birarada olduğu dual modelle uyum göstermiştir. Sıcaklık ile konsantrasyon arasındaki ilişki Clausius–Clapeyron denklemi ile açıklanmıştır. PAH konsantrasyonlarının aylık sıcaklık değişimleri tüm örnekleyicilerde incelenmiştir. 2 ve 3 halkalı PAH'lar baskın bulunmuştur. Örnekleyiciler arasındaki ilişki korelasyon yöntemiyle tartışılmıştır. EPA-PMF yöntemi ile PAH kaynakları belirlenmiştir. Ovaakça bölgesindeki PAH kaynakları, araç egsoz emisyonları, fosil yakıtlar ve biyokütlenin yakılması ile egsoz emisyonları olarak belirlenmiştir. Cumalıkızık bölgesinde, odun/biyokütle yakılması ve benzinli/dizel araç egsoz emisyonları PAH kaynaklarını oluşturmuştur. Ayrıca, sağlık riski değerlendirmesinde YHHÖ ve PHÖ örnekleri güvenli seviyede ($<10^{-6}$), arı, bal ve polen örnekleri ise düşük risk seviyesinde (10^{-6}- 10^{-4}) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler:PAH'lar, yüksek hacimli hava örnekleyicisi, pasif hava örnekleyicisi, arı, bal, polen, pozitif matris faktorizasyonu, sağlık riski değerlendirmesi
2019, xi + 105 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON (PAH) CONCENTRATIONS IN THE AMBİENT AIR, BEE, HONEY AND POLLEN SAMPLES IN BURSA

Emine GÜRKAN AYYILDIZ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatma ESEN

In this study, PAH concentrations were determined by collecting air samples with the help of high volume air sampler (HVAS) and passive air sampler (PAS), bee, honey and pollen samples in urban (Ovaakca) and semi-urban (Cumalikizik) regions in Bursa. Sampling was carried out in the beekeeping season of 2017 (May-September) by collecting HVAS, bee, honey, and pollen samples. PHÖ samples were collected in May 2017-April 2018 to reflect the four seasons. PAH concentrations in PAS, HVAS-gas phase, HVAS-particle phase, bees, pollen and honey sample were 25.47±30.84 ng m^{-3}, 5.32±1.98 ng m^{-3}, 0.81±0.56 ng m^{-3}, 380.87±115.33 ng g^{-1}dw, 261.77±109.64 ng g^{-1}dw and 1811.99±107.50 ng g^{-1}dw in Ovaakca region respectively. The concentrations in Cumalikizik region were; 31.48±22.21 ng m^{-3} in PAS, 4.91±3.41 and 1.84±1.82 ng m^{-3} in HVAS-gas phase and particle phase, respectively, 226.34±30.21 ng g^{-1}dw in bee, 357.43±182.60 ng g^{-1}dw in pollen and 1535.33±346.85 ng g^{-1}dw in honey samples. Gas/particle distribution coefficients (Kp) were calculated. Linear relationship between Kp and semi-cooled liquid vapor pressure (P_L^0), and models of octanol-air (K_{OA}) and soot-octanol (K_{SA}) approaches were examined. The measured and modeled Kp values were in agreement with the dual model where absorption+adsorption was together. The relationship between temperature and concentration was explained by the Clausius-Clapeyron equation. Monthly temperature changes of PAH concentrations were investigated in all samplers. 2 and 3 ringed PAHs were dominant. The relationship between the samplers was discussed by employing the correlation method. PAH sources were determined by the EPA-PMF method. PAH sources in Ovaakca region were defined as vehicle exhaust emissions, fossil fuels and combustion of biomass and exhaust emissions. Wood/biomass combustion and gasoline/diesel vehicle exhaust emissions were the sources of PAHs in the Cumalikizik region. In addition, in the assessment of health risk, the HVAS and PAS samples were determined to be at a safe level ($<10^{-6}$) and bee, honey, and pollen samples were determined to be at a low-risk level (10^{-6}-10^{-4}).

Key words:PAHs, high volume air sampler, passive air sampler, bee, honey, pollen, positive matrix factorization, health risk assessment
2019, xi +105 pages.

TEŞEKKÜR

Tezimin ortaya çıkmasını sağlayan proje çalışmalarım boyunca, tecrübe, bilgi, sabrı ve anlayışı ile her türlü desteği sağlayan, yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Fatma ESEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince değerli fikirlerine başvurduğumuz, bilgisini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e ve laboratuvar çalışmalarımda her türlü desteği ve bilgiyi sağlayan değerli hocam Prof. Dr. S.Sıddık CİNDORUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Örnekleme ve laboratuvar aşamalarını dayanışma içinde beraber yürüttüğümüz başarılı arkadaşım Mehmet Ferhat SARİ'ya, arı ve ürünleri ile ilgili gerek örnekleme gerekse tecrübeleri ile çalışmamda desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr. M. Ertan GÜNEŞ (BUÜ, Teknik Bilimler MYO)'e, örneklerin GC'de okunmasında desteği olan Araştırma Görevlisi A. Egemen SAKIN'a ve laboratuvarda birbirimize destek verdiğimiz arkadaşlarım Berfu BÜKLER ve Şebnem B. AKPINAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında olduğu gibi tez çalışmalarım boyunca da beni sabırla destekleyen aileme, her zaman moral ve güç veren, maddi ve manevi her konuda desteğini esirgemeyen, elini daima üzerimde hissettiğim, fikirleriyle çalışmama katkı sağlayan ve akademik alanda beni yüreklendiren değerli eşim Mümin AYYILDIZ'a ve biricik oğlum Yağız Ali AYYILDIZ'a minnet duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın (Proje No: 116Y208) maddi desteğini sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkürlerimi sunarım.

Emine GÜRKAN AYYILDIZ
…/…/…….

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
1. GİRİŞ…… 1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar) 4
2.1.1 PAH'ların kaynakları 4
2.1.2 PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri 4
2.1.3 PAH'ların atmosferdeki döngüsü 7
2.1.5 PAH'ların sağlık etkileri ve risk değerlendirmesi 12
3.MATERYAL VE YÖNTEM 16
3.1. Örnekleme Bölgeleri 16
3.2. Örnekleme Programı 17
3.3. Örnekleyiciler 19
3.3.1 Yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) 19
3.3.2 Pasif hava örnekleyicisi (PHÖ) 20
3.3.3 Arı / arı ürünleri (Arı, Bal, Polen) 22
3.4. Nem Tayini 24
3.5. Temizleme ve Örnek Hazırlama 25
3.5.1 Cam malzemeler 25
3.5.2 PÜK disk, kartuş ve cam elyaf filtreler 25
3.5.3 Sodyum sülfat (Na_2SO_4), aluminyum oksit (Al_2O_3) ve silisik asit 26
3.5.4 Jel geçirgenlik kromatografisi kolonu (GPC Kolon) hazırlanması 26
3.6. Örneklerin Ekstraksiyonu 27
3.6.1 PÜK disk, kartuş ve CEF ekstraksiyonu 27
3.6.2 Arı, bal ve polen örneklerinin ekstraksiyonu 28
3.7. Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi (Hacim azaltma) 28
3.8. Örnek Temizleme ve Fraksiyon İşlemi 29
3.9. Gaz Kromatograf-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) Analizi 30
3.10. Kalite Güvenirliği/Kalite Kontrol 31
3.11. İstatistiksel Analiz 32
3.11. Hesaplamalar 33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
4.1. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ) ile Elde Edilen Bulgular 34
4.1.1 YHHÖ ile belirlenen PAH konsantrasyonları 34
4.1.2 YHHÖ'ndeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi 37
4.1.3 YHHÖ'ndeki PAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 38
4.1.4 PAH'ların gaz/partikül dağılımı 40
4.1.5 Oktanol-hava (K_{OA}) ve kurum-hava (K_{SA}: Dual model) dağılım katsayısı uygulaması 41
4.1.6 Sıcaklık ile gaz fazındaki PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki 42
4.2. Pasif Hava Örnekleyicisi (PHÖ) İle Elde Edilen Bulgular 44
4.2.1 PHÖ'ndeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi 45

4.2.2 PHÖ'deki PAH konsantrasyonların mevsimsel değişimi 47
4.2.3 PHÖ'ndeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 49
4.3. Arı Örnekleri İle Elde Edilen Bulgular 51
4.3.1 Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi 53
4.3.2 Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 55
4.4. Bal Örnekleri İle Elde Edilen Bulgular 56
4.4.1 Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi 59
4.4.2 Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 61
4.5. Polen Örnekleri İle Elde Edilen Bulgular 62
4.5.1 Polen örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi 64
4.5.2 Polen örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 66
4.6. Örnekleyiciler ile Belirlenen PAH Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması Ve Kaynaklarının Belirlenmesi 67
4.6.1 Örnekleyiciler arasındaki ilişki 73
4.6.2 Pozitif matris faktorizasyonu (PMF) ile kaynak belirleme 74
4.7. Sağlık Riski Değerlendirmesi 80
4.7.1 Aktif ve pasif hava örnekleyiciler ile arı örneklerinde sağlık riski değerlendirmesi 80
4.7.2 Bal ve polen örneklerinde sağlık riski değerlendirmesi 82
5. SONUÇLAR 85
KAYNAKLAR 91
ÖZGEÇMİŞ 104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ace	Asenaften (Acenaphthene)
Acy	Asenaftalen (Acenaphthylene)
Ant	Antrasen (Anthracene)
a_{AC}	aktif karbonun yüzey alanı
a_{EC}	Elementel karbonun spesifik yüzey alanı
A	Alan
Al2O3	Alüminyum oksit (Alümina)
Ant	Antrasen (Anthracene)
ACE/HEX	Aseton/hekzan
BaA	Benz(a)anthracene
BaP	Benzo(a)pyrene
BbF	Benzo(b)fluoranthene
BghiP	Benzo(g,h,i)perilen (Benzo(g,h,i)perylene)
BkF	Benzo(k)floranten (Benzo(k)fluoranthene)
br	P_L^0 -Kp grafiğindeki doğruyu kestiği nokta
C	Konsantrasyon
°C	Santigrat derece
°C/dak	Santrigrat/dakika
C	Konsantrasyon
CF	Dönüşüm faktörü
Cg	Gaz faz konsantrasyonu
Cp	Partikül konsantrasyonu
C_{TSP}	Havadaki toplam askıda katı madde konsantrasyonu
Chr	Krisen (Chrysene)
cm	Santimetre
cm^3	Santimetreküp
cm/s	Santimetre/saniye
dak	Dakika
dev/dak	Devir/dakika
DahA	Dibenz(a,h)antrasen (Dibenz(a,h)anthracene)
DCM	Diklorometan
DCM/PE	Diklorometan/petrol eteri
D	Doğu
f_{EC}	Aerosol içindeki elementel karbonun fraksiyonu
Fln	Floranten (Fluoranthene)
Fl	Floren (Fluorene)
f_{OM}	Partikül madde üzerindeki organik madde fraksiyonu
gr	Gram
He	Helyum
IcdP	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene
K	Kuzey
°K	Kelvin
km	Kilometre
km^2	Kilometrekare

K_{OA}	Oktanol-Hava dağılım katsayısı
Kp	Gaz Partikül Dağılım Katsayısı
K_{SA}	Kurum-Hava dağılım katsayısı
L/kg	Litre/kilogram
log	Logaritma
m	Eğim
m	Metre
m	Örnek kütlesi
mm	Milimetre
m^2	Metrekare
m^3	Metreküp
m^3/mg	Metreküp/miligram
µg	Mikrogram
mL	Mililitre
mL/dak	Mililitre/dakika
MW_{OCT}	Oktanolun moleküler ağırlığı
MW_{OM}	Organik maddenin moleküler ağırlığı
m_r	P_L^o –Kp grafiğinin eğim değeri
Nap	Naftalen (Naphthalene)
ng	Nanogram
ng/m^3	Nanogram/metroküp
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
Phe	Fenantren (Phenanthrene)
Py	Pyrene
T	Sıcaklık
P	Gaz fazındaki bileşiklerin kısmi basıncı
P_L^o	Aşırı soğutulmuş sıvının buhar basıncı
r	Regresyon katsayısı
r^2	Regresyon değeri
V	Hava hacmi
ρ_{OCT}	Oktanolun yoğunluğu
γ_{OCT}	Oktanol içinde absorblanan partiküllerin organik maddeleri ile ilişkili aktivite katsayısı
γ_{OM}	Örneklenen partiküllerin organik maddeleri ile ilişkili aktivite katsayısı
Σ	Toplam
<	Küçüktür

Kısaltmalar	**Açıklama**
ACE	Hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu
AT	Ortalama maruz kalma süresi
$BMDL_{10}$	Benchmark alt limit dozu
BW	Vücut ağırlığı
CDI	PAH'ların günlük kronik alım miktarı
CEF	Cam elyaf filtre
DOSAB	Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi
ED	Maruz kalma süresi
EF	Maruz kalma sıklığı
EFSA	Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
GC	Gaz kromatografi
GC-MS	Gaz kromatografi kütle spektrofotometresi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi kolonu
IARC	Uluslararası kanser araştırma merkezi
ILCR	Yaşam boyu kanser riski
IR	Bal ve polen için günlük alım miktarı
JECFA	Gıda katkı maddeleri uzman komitesi
KOK	Kalıcı organik kirletici
LLCR	Yaşam boyu akciğer kanseri riski
LLE	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
LOD	Belirlenme limiti
MOE	Maruziyet sınırı
OCP	Organoklorlu pestisit
PAH	Poliaromatik hidrokarbon
PAH4	BaP, BaA, BbF ve Chr'in toplam konsantrasyonu
PHÖ	Pasif hava örnekleyici
PLE	Basınçlandırılmış solvent ekstraksiyonu
PÜK	Poliüretan köpük
PMF	Pozitif matris faktorizasyonu
R	Örnekleme oranı
SF	BaP'nin oral kanser eğim faktörü
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
SPSS	İstatistiksel yazılım
TEF	Toksik ekivalent faktörü
TEQ	Toksik eşdeğer konsantrasyonu
Unc	Belirsizlik
UR	Birim risk değeri
V_{hava}	Hava hacmi
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyicisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
YUOB	Yarı uçucu organik bileşik

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. PAH'ların yapıları 5
Şekil 2.2. PAH'ların atmosferik döngüsü 8
Şekil 3.1. Örnekleme bölgeleri 17
Şekil 3.2. Yüksek hacimli hava örnekleyicisi 20
Şekil 3.3. Pasif hava örnekleyicisi 22
Şekil 3.4. Arı ve arı ürünlerinin örneklendiği arılıklar 24
Şekil 3.5. Sokslet ekstraksiyonu aparatı 27
Şekil 3.6. Döner buharlatırıcı ile konsantre hale getirme 29
Şekil 3.7. Fraksiyon kolonu 30
Şekil 4.1. YHHÖ'deki ortalama toplam PAH konsantrasyonları 34
Şekil 4.2. Gaz ve partikül fazlarındaki PAH türlerinin dağılımı 35
Şekil 4.3. Gaz ve partikül fazlarındaki PAH'ların halka sayılarının dağılımı 36
Şekil 4.4. YHHÖ'deki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi 37
Şekil 4.5. log Kp ve log P_L^o regresyon grafiği 40
Şekil 4.6. K_{OA} ve Dual model için deneysel ve modellenen Kp değerlerinin karşılaştırılması 42
Şekil 4.7. Gaz fazındaki PAH'lar için Clausius-Clapeyron grafiği 43
Şekil 4.8. PHÖ'deki ortalama ΣPAH konsantrasyonu 44
Şekil 4.9. PHÖ'deki PAH konsantrasyonlarının tür bazında dağılımı 45
Şekil 4.10. PHÖ'deki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi 46
Şekil 4.11. PHÖ'deki ortalama ΣPAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi 47
Şekil 4.12. PHÖ'deki PAH'ların halka sayılarının dağılımı 48
Şekil 4.13. Arı örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonu 51
Şekil 4.14. Arı örneklerindeki PAH türlerinin dağılımı 52
Şekil 4.15. Arı örneklerindeki PAH'ların halka sayılarının yüzde dağılımı 53
Şekil 4.16. Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi 54
Şekil 4.17. Bal örneklerindeki ortalama ΣPAH konsantrasyonu 56
Şekil 4.18. Bal örneklerindeki PAH türlerinin dağılımı 58
Şekil 4.19. Bal örneklerindeki PAH'ların halka sayılarının dağılımı 59
Şekil 4.20. Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonların zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi 60
Şekil 4.21. Polen örneklerindeki ortalama ΣPAH konsantrasyonu 62
Şekil 4.22. Polen örneklerindeki PAH türlerinin dağılımı 63
Şekil 4.23. Polen örneklerindeki PAH'ların halka sayılarının dağılımı 64
Şekil 4.24. Polen örneklerindeki PAH'ların zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi 65
Şekil 4.25. Örnekleyicilerdeki ortalama ΣPAH konsantrasyonları 67
Şekil 4.26. Örnekleyicilerdeki PAH türlerinin dağılımı 70
Şekil 4.27. Örnekleyicilerdeki PAH'ların halka sayılarına göre dağılımı 72
Şekil 4.28. Örnekleyiciler arasındaki korelasyon 74
Şekil 4.29. a) Ovaakça bölgesi için PAH kaynaklarının dağılımı, b) Ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki 75
Şekil 4.30. Ovaakça bölgesindeki PAH'ların PMF kaynak profilleri 76

Şekil 4.31. a) Cumalıkızık bölgesi için PAH kaynaklarının dağılımı, b) Ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki 78
Şekil 4.32. Cumalıkızık bölgesindeki PAH'ların PMF kaynak profilleri 79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri 6
Çizelge 3.1. Örnekleme Programı……..... 18
Çizelge 3.2. Verim standardı geri kazanım %'leri 31
Çizelge 3.3 Model performans sınıfları 33
Çizelge 4.1 YHHÖ ile belirlenen PAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması …… 39
Çizelge 4.2. Eğim ve doğruyu kesim noktası değerlerinin literatürle karşılaştırılması .. 41
Çizelge 4.3. PHÖ'deki PAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 50
Çizelge 4.4. Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 55
Çizelge 4.5. Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 61
Çizelge 4.6. Polen örneklerideki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması 66
Çizelge 4.7. PHÖ, YHHÖ ve arı örneklerindeki TEQ değerleri..... 81
Çizelge 4.8. Örnekleyicilerdeki kanser riski (LLCR) 81
Çizelge 4.9. Bal ve polen örneklerindeki TEQ değerleri (ng/g) 82
Çizelge 4.10. Bal ve polen örnekleri için CDI (ng/g bw/gün) ve maruz kalma riski..... 83
Çizelge 4.11. Bal ve polen örneklerindeki ILCR değerleri..... 84

1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOK), çevre ve insan sağlığı için küresel tehditlerin başında yer almaktadır. Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) da dahil olduğu KOK'lar, antropojenik özellik gösteren, çoğunlukla yarı uçucu, kalıcı ve uzun menzilli atmosferik taşıma potansiyeli nedeniyle küresel çapta büyük öneme sahiptir (Muñoz-Arnanz ve ark. 2016; Pozo ve ark. 2017). Son yıllarda, ilgili düzenleyici programların ve Sözleşmelerin desteklenmesinde KOK'ların ortaya çıkışı ve eğilimlerini değerlendirmek için çeşitli bölgesel izleme ağları kurulmuştur.

KOK'ları kontrol altına almak için, Stockholm Sözleşmesi 2001 yılında imzalanmış ve KOK'ların çevreye salınmasının azaltılması ve ortadan kaldırılması amacıyla 2004 yılında yürürlüğe girmiştir (UNEP 2010). Stockholm Sözleşmesi kapsamında KOK'ların izlenmesi için ortam havası, temel ulaşım ağı olarak tanımlanmış ve atmosferik kaynaklarının belirlenmesinde ve küresel, bölgesel ve yerel ölçekte hava kalitesini etkileyen kirleticilerin taşınması çalışmalarında kullanılmıştır (N. Pegoraro ve ark. 2016, Roscales ve ark. 2018). KOK'ların yüksek kirletici seviyeleri ve başlıca kaynakları, gelişmiş ve yüksek oranda sanayileşmiş bölgelerde ortaya çıkmasına rağmen KOK'lar dünya çapında dağılmaktadır. Antarktika'dan Arktik'e kadar bu kirletici maddelerin önemli seviyeleri, küresel olarak atmosferik ve deniz akıntısı sistemleri aracılığıyla uzun mesafelere taşınması nedeniyle hava, su, toprak ve organizmalarda dünya çapında bulunabilmektedir (N. Pegoraro ve ark. 2016, Pozo ve ark. 2017, Roscales ve ark. 2018).

KOK'lar, benzer fizikokimyasal özelliklere sahip farklı kökenden organik bileşiklerdir. Fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunma süreçlerine dirençli olmalarından dolayı çevrede uzun süre kalabilmektedirler. Suda çok az çözünür, lipitlerde ise yüksek çözünürlüğe sahiptirler ve böylece yağ dokusunda yoğun biyoakümülasyon ve besin zincirleri aracılığıyla biyo-ayırma elde ederler (Petrovic ve ark. 2018). İnsan popülasyonu ve diğer canlı organizmalar için toksik, mutajenik, teratojenik ve karsinojenik etkilerinden dolayı yaygın olarak incelenmektedirler (Muñoz-Arnanz ve ark. 2016, Petrovic ve ark. 2018, Roscales ve ark. 2018).

PAH'lar, çeşitli kaynaklardan yayılan ve çevreye taşınan önemli bir bileşik grubudur. PAH'ların izleme çalışmalarında pasif ve/veya aktif örnekleyiciler literatürde birçok çalışmada kullanılmıştır. Atmosferdeki PAH'lar, örnekleme ortamından bir pompa ile havanın çekilmesiyle aktif olarak veya hedef gaz halindeki bileşikleri örnekleme adsorbanlarında tutmak için difüzyon ve emme mekanizmaları kullanılarak pasif hava örnekleyicisi (PHÖ) ile toplanabilir (Chaemfa ve ark. 2008, He ve Balasubramanian 2010). Aktif örnekleme olarak kullanılan yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ), geleneksel bir yaklaşımdır. Ancak, aktif örnekleyicilerin maliyeti, güç kaynağı ihtiyaçları ve cihaz bakımı, uzak alanlarda numunelerin toplanmasına ve uzun süre çalıştırılmalarına olanak sağlamamaktadır (Melymuk ve ark. 2011). Pasif örnekleme düşük maliyetli, daha az güvenlik gerektiren, gürültüsüz ve güç gerektirmeyen bir yöntemdir (Ellickson ve ark. 2017, Carratala ve ark. 2017). Bu nedenle, uzak yerlerde geniş çaplı saha çalışmaları uygun maliyetle ve uzun süre örnekleme şeklinde yapılabilir. Ayrıca PAH'ların çevre ve insan sağlığı açısından değerlendirilmesi, gözlemci türlerle de araştırılabilir (Basu ve ark. 2007). Arı kovanı matrisleri, PAH gibi çevresel kirleticiler için (Ponikvar ve ark. 2005) biyolojik indikatörler olarak kullanılmaktadır. Atmosferik kirliliğin biyolojik görüntülenmesinde, bal arısı (Apis mellifera) "uygun biyoindikatör" olarak çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır (Conti ve Botre 2001, Porrini ve ark. 2003, Perugini ve ark. 2009, Lambert ve ark. 2012a, Kargar ve ark. 2017). Bal arısı (Apis mellifera), biyolojik özelliklerine bağlı olarak (1) geniş alanlara dağılımı, (2) arı kovanı matrislerinin (polen, bal ve propolis) araştırmalar için oldukça kolay ve yeterli miktarda elde edilebilmesi, (3) vahşi bir tozlaştırıcı türü olmaları, (4) sınırlı alanda dolaşmaları ve (5) çevresel kirleticilere duyarlılık gibi karakteristik özelliklerinden dolayı özellikle çevre kirliliğini izlemek için kullanılmaktadır (Kevan 1999, Porrini ve ark. 2003, Perugini ve ark. 2009). Bal arıları 5-7 km^2'lik (Ciemniak et al., 2013; Banganska et al., 2015; Iwegbue et al., 2016) geniş bir yüzeyde yiyecek arama aktiviteleri sırasında hava, su, bitkiler ve toprak yoluyla kirleticilere maruz kalmakta ve arılar tarafından kovanlara taşınarak arı ürünlerine (bal, polen, nektar) ulaşabilmektedir (Bogdanov, 2006). Bu nedenle bal arılarında olduğu gibi bal ve polen örneklerindeki kirletici konsantrasyonları da, atmosferik kirliliği ve arıcılık uygulamalarını yansıtmaktadır.

Bu çalışmanın amaçları,

1. YHHÖ ile,
    - Atmosferik PAH konsantrasyonlarının ve gaz-partikül faz dağılımlarının bölgelere göre belirlenmesi,
    - Elde edilen sonuçların modellenmesi,
    - Verilerin literatür ile karşılaştırılması
2. PHÖ ile,
    - Bölgelere göre atmosferik PAH'ların konsantrasyonlarının ve tür dağılımlarının belirlenmesi
    - PAH konsantrasyonlarının mevsimsel olarak karşılaştırılması,
    - Verilerin literatür ile karşılaştırılması
3. Arı, bal ve polen örneklerinde,
    - PAH'ların konsantrasyonlarının, tür dağılımlarının ve halka yapılarının bölgelere göre belirlenmesi,
    - Elde edilen verilerin literatür ile karşılaştırılması,
4. Bölgelere göre YHHÖ, PHÖ ve arı/arı ürünleri PAH konsantrasyonlarının karşılaştırılması,
5. Bölgelerde tespit edilen PAH'ların kaynaklarının tanımlanması,
6. Aktif ve pasif hava örnekleyici ile arı, bal ve polen örneklerinde sağlık riski değerlendirmesidir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

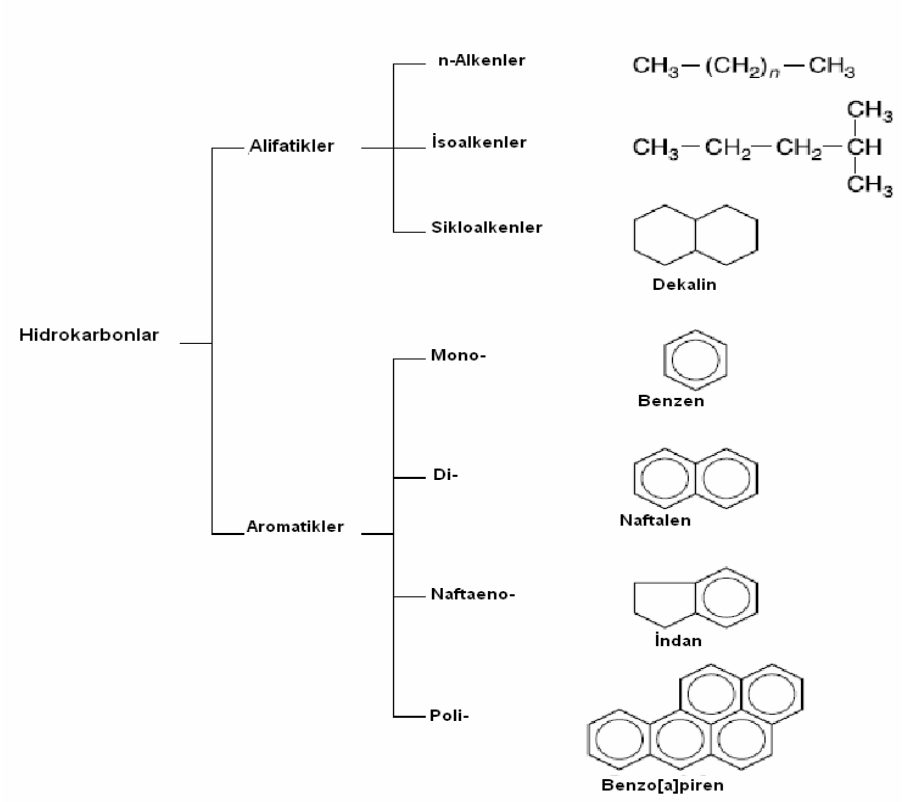
Poliklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), iki veya daha fazla aromatik halka içeren çoğu kanserojen, teratojenik, mutajenik ve toksik etki gösteren organik kirleticilerdir (Zhu ve ark. 2013). Çevrede birçok PAH bileşiği olmasına rağmen bunlardan sadece; naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Fln), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fl), pyrene (Py), benz(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-c,d)pyrene (IcdP), dibenz(a,h)anthracene (DahA) ve benzo(g,h,i)perylene (BghiP)'nin yer aldığı 16 adet PAH türü Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi (IARC) tarafından öncelikli kirleticiler listesine dahil edilmiştir (Barranco ve ark 2003, Veyrand ve ark. 2007, Iwegbue ve ark. 2016).

2.1.1 PAH'ların kaynakları

Orman yangınları ve nadir de olsa volkanik patlamalar PAH'ların doğal kaynakları olarak bilinmektedir. PAH'ların antropojenik kaynakları ise sabit ve hareketli kaynaklar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Kömür, odun, çöp, kurutulmuş hayvan gübresi ve tarımsal atıkların evlerde ısınma amaçlı yakılması, alüminyum, kok, çimento, asfalt, ahşap koruyucu ve araba lastiği üretimi gibi endüstriyel faaliyetler PAH'ların önemli sabit antropojenik kaynaklarıdır. Bunların dışında demir çelik endüstrisi, petrokimya endüstrisi, enerji üretim tesisleri ve çöp yakma tesisleri de PAH'ların önemli emisyon kaynaklarıdır. Otomobiller, gemiler, uçaklar ve trenler gibi taşıtlar ise PAH'ların hareketli antropojenik kaynaklarıdır (Ravindra ve ark. 2008, Gaga ve ark. 2012, Birgül 2013, Dumanoglu ve ark. 2017, Franco ve ark. 2017).

2.1.2 PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

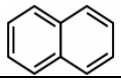
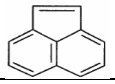
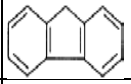
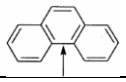
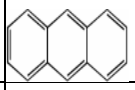
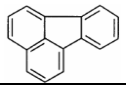
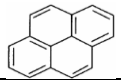
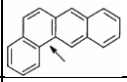
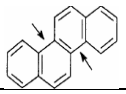
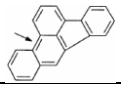
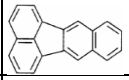
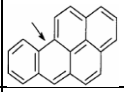
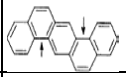
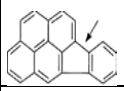
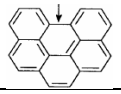
Yapısında sadece karbon (C) ve hidrojen (H) atomu bulunan PAH'lar 2 veya daha fazla aromatik halkanın bir araya gelmesiyle oluşur (Wade ve ark. 2007, Lawal 2017). Şekil 2.1'de PAH'ların yapıları gösterilmiştir (Yu 2005).



Şekil 2.1. PAH'ların yapıları

PAH'ların fiziksel ve kimyasal karakteristikleri moleküler ağırlıklarına göre farklılık göstermektedir. PAH'lar hafif ve ağır PAH'lar olmak üzere ikiye ayrılır. Hafif PAH'ları 2-3 halkalı bileşikler (Nap, Acy, Ace, Fln, Phe, Ant), ağır PAH'ları 4 ve daha fazla halkalı PAH bileşikleri (Fl, Py, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IcdP) oluşturur. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça suda çözünürlükleri azalmakta, kanserojenlik ve mutajenik etkileri artmaktadır (Hanedar 2005, Birgül 2013, Lawal 2017). PAH'ların yapıları ile fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili bilgiler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

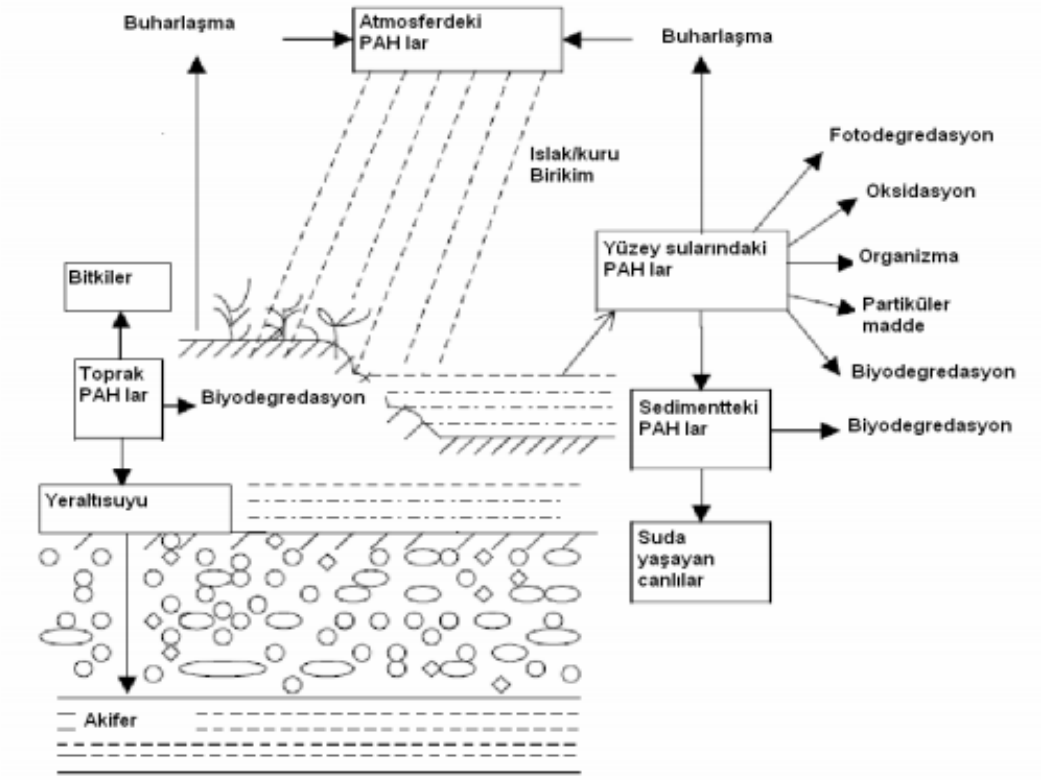
Çizelge 2.1. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşik ismi	Kısaltma	Formül	Yapı	Molekül Ağırlığı	Kaynama Noktası (°C)	Çözünürlük (nmol/l)	Log K_{ow}	Buhar Basıncı 25°C (Pa)	Henry Katsayısı (atm.m^3/mol)
Naftalen	Nap	$C_{10}H_8$		128	218	$2.4x10^{-1}$	3.37	10.9	$4.5x10^{-3}$
Asenaftilen	Acy	$C_{12}H_8$		152	265-275		3.98	$5.96x10^{-1}$	
Asenaften	Ace	$C_{12}H_{10}$		154	279	$2.9x10^{-2}$	4.07		$2.4x10^{-4}$
Floren	Fln	$C_{13}H_{10}$		166	293-295	$1.2x10^{-2}$	4.18	$8.81x10^{-2}$	$7.4x10^{-5}$
Fenantren	Phe	$C14H_{10}$		178	340	$7.2x10^{-3}$	4.45	$1.8x10^{-2}$	$2.7x10^{-4}$
Antrasen	Ant	$C_{14}H_{10}$		178	340	$3.7x10^{-4}$	4.45	$7.5x10^{-4}$	$1.8x10^{-6}$
Floranten	Fl	$C_{16}H_{10}$		202		$1.3x10^{-3}$	4.9	$2.54x10^{-1}$	$1.95x10^{-3}$
Piren	Py	$C_{16}H_{10}$		202	399	$7.2x10^{-4}$	4.88	$8.86x10^{-4}$	$1.3x10^{-5}$
Benzo[a] antrasen	BaA	$C_{18}H_{12}$		228			5.61	$(7.3+1.3)$ $x10^{-6}$	$1.2x10^{-6}$
Krisen	Chr	$C_{20}H_{12}$		228		$5.7x10^{-7}$	5.16	$1.3x10^{-5}$	
Benzo[b] floranten	BbF	$C_{20}H_{12}$		252			6.04	$1.2x10^{-7}$	
Benzo[k] floranten	BkF	$C_{20}H_{12}$		252	480		6.06	$5.5x10^{-8}$	$2.7x10^{-7}$
Benzo[a] piren	BaP	$C_{20}H_{12}$		252		$8.4x10^{-7}$	6.06	$1.5x10^{-5}$	$7.4x10^{-5}$
Dibenzo [a,h] antrasen	DahA	$C_{22}H_{14}$		278	524	$(3.7+1.8)$ $x10^{-10}$	6.5	$0.8x10^{-6}$	$2.0x10^{-9}$
Benzo [ghi] Perilen	BghiP	$C_{22}H_{12}$		276	500	$6.0x10^{-8}$	6.84	$2x10^{-5}$	$2.0x10^{-7}$
Indeno [1,2,3-cd] piren	IcdP	$C_{22}H_{12}$		276			6.58		

PAH'lar fizikokimyasal özelliklerine göre farklı dağılıma sahip yarı uçucu ve kalıcı bileşiklerdir. Yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB) olan PAH'lar partikül ve gaz fazları arasında bölünebilmektedir. Daha düşük moleküler ağırlığa sahip PAH'lar daha uçucudur ve suda çözünür olanlarla birlikte genellikle gaz fazında bulunurken, daha yüksek molekül ağırlıklı ve daha yüksek oktanol-su bölme katsayılarına sahip PAH'lar tipik olarak daha fazla lipofiliktir ve kolayca partikül maddeler tarafından absorbe edilirler (Alvarez ve ark. 2016, Yang ve ark. 2018). PAH'ların gaz/partikül (G/P) olarak ayrılması, sıvı buhar basıncı, ortam sıcaklığı ve basıncı, kimyasal bileşimi ve atmosferik parçacıkların yüzey alanı gibi farklı faktörlere bağlıdır (Gaga ve ark. 2012, Li ve ark. 2016). Atmosfere emisyon sonrasında, bileşiklerin uçuculuğuna göre adsorbsiyon miktarı değişim göstermektedir (Sahu ve ark. 2008). En uçucu yani düşük moleküler ağırlıklı (2-3 halkalı) PAH'lar genellikle gaz fazında kalır; yüksek kaynama noktalı yani yüksek molekül ağırlıklı (5-6 halka) PAH'lar, katı partiküler madde üzerine adsorbe olurken (Esen ve ark. 2006, Ravindra ve ark. 2008, Gaga ve ark. 2012), 4 halkalı PAH'lar ise orta derecede davranış sergilemektedir (Loppi ve ark. 2015). Bu nedenle PAH bileşiklerinin G/P faz olarak ayrılması, bunların atmosferde taşınması ve değişime uğraması gibi süreçlerde önemli bir role sahiptir (Taşdemir ve Esen 2007, Gaga ve ark. 2012, Zhu ve ark. 2013, Xie ve ark. 2014). Atmosferdeki PAH'ların faz dağılımının belirlenmesi, potansiyel çevresel ve sağlık etkilerinin değerlendirilmesinde önemlidir (Pratt ve ark. 2018, Gaga ve Arı 2019).

2.1.3 PAH'ların atmosferdeki döngüsü

Atmosfere salınan PAH'ların havadaki organik partiküllere karşı güçlü bir çekim kuvveti bulunmaktadır ve hava akımlarıyla uzun ve/veya kısa mesafelere hareket edebilirler. Bu bileşiklerin atmosferde bulunma süreleri ve taşınımları partikül çapına ve meteorolojik koşullara bağlı olarak değişmektedir (Köseler 2008, Gülçiçek 2011, Ergönül ve Kaya 2015, Evci 2016). PAH'ların atmosferdeki döngüsü Şekil 2.2'de gösterilmiştir. PAH'ların hava, toprak ve su ortamından bir diğer ortama taşınımı uçuculuk, buharlaşma, çözünme, kuru/yaş çökelme ve gaz adsorpsiyon proseslerine bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 2.2. PAH'ların atmosferik döngüsü

Atmosferden kuru (yer çekiminin etkisiyle ve yüzeylerce absorblanarak tutulması) ve yaş çökelme (yağmur, kar) olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin yüzeyine inerler. Kara yüzeyine ulaşan PAH'ların bir kısmı su yüzeyindekiler gibi buharlaşır, bir kısmı biyolojik bozunmaya uğrar, geri kalan kısmı yer altı sularına karışır. Yüzey sularında PAH'lar uçuculaşma, fotoliz, oksidasyon, biyobozunma, partikül madde üzerine adsorpsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler. Topraktaki PAH'lar benzer şekilde uçuculaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca topraktaki PAH'lar yeraltı sularına sızarak akiferler vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilirler (Walker 2001, Gülçiçek 2011, Ergönül ve Kaya 2015). Arıların besin kaynakları olarak kullandıkları bitki yüzeyine, su kaynaklarına çökelen ve atmosferde bulunan PAH'lar arıların bünyelerine girebilir ve yüzeylerinde tutunabilir. Ardından polen ve nektar ile kovan ürünlerine geçebilmektedir. Bu şekilde çeşitli şekillerde besin zincirine girerek insanların bünyelerine geçebilirler.

2.1.4 PAH'ların gaz/partikül dağılımları

Yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB) olan PAH'ların atmosferdeki davranışları gaz/partikül dağılımı ile yakından ilgilidir (Mastral ve ark. 2003, Birgül 2013). PAH'ların gaz/partikül dağılımı, atmosferik çökelme ve ömürlerini kontrol etmede önemli bir rol oynar. Daha düşük moleküler ağırlığa sahip PAH'lar daha uçucudur ve suda çözünür olanlarla birlikte genellikle gaz fazında bulunurken, daha yüksek molekül ağırlıklı ve daha yüksek oktanol-su bölme katsayılarına sahip PAH'lar tipik olarak daha fazla lipofiliktir ve kolayca partikül maddeler tarafından absorbe edilirler (Alvarez et al. 2016; Yang et al. 2018).

PAH'ların gaz/partikül faz dağılımına, partikül özellikleri (boyut dağılımı, kimyasal bileşim ve karbon içeriği), buhar basıncı ve atmosferik koşullar (sıcaklık ve bağıl nem) etki eden parametrelerdir (Odabaşı ve ark. 2006, Esen ve ark. 2008, Gaga ve Ari 2011, 2012, Ma ve ark. 2011, Li ve ark. 2016, Verma ve ark. 2017).

Gaz/partikül faz dağılımları yüksek hacimli hava örnekleyicisi içerisine yerleştirilen filtre ve kartuşlar ile ölçülen konsantrasyonlarla belirlenir. Gaz/partikül faz fraksiyonlarının belirlenmesinde kullanılan en önemli adım modellemedir. Literatürde çeşitli modelleme yöntemleri kullanılmaktadır.

Gaz ve partikül faz deneysel dağılım katsayısı (Kp) Modeli:

PAH'ların gaz/partikül fazları arasındaki dağılımı, gaz/partikül dağılım katsayısı, Kp ($m^3/\mu g$) kullanılarak hesaplanabilir (Callen ve ark. 2008, Esen 2006, Verma ve ark. 2017).

$$Kp = \frac{(C_p / C_{TSP})}{C_g} \qquad (2.1)$$

C_p: Partikül fazdaki PAH konsantrasyonu (ng/m^3),
C_g: Gaz fazdaki PAH konsantrasyonu (ng/m^3),
C_{TSP}: Havadaki toplam askıdaki partikül madde konsantrasyonu ($\mu g/m^3$).

Yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı P_L^o (Pa) değerleri, her bir PAH türü için sıcaklık ile doğrusal ilişki kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\log P_L^{\ o} = m_r (T, K)^{-1} + b_r \qquad (2.2)$$

Burada, m_r eğim ve b_r kesişim değerini tanımlamaktadır.

Gaz/partikül bölünme katsayıları Kp ile P_L^o arasındaki doğrusal ilişki aşağıdaki eşitlik ile verilebilir.

$$\log Kp = m_r \log P_L^{\ o} + b_r \qquad (2.3)$$

Her bir PAH türü için logKp'ye karşı hesaplanan $\log P_L^{\ 0}$ değerleri grafiğe geçirilerek eğim (m_r) ve kesişim (b_r) değerleri bulunabilir (Cindoruk ve ark. 2007, Akyüz ve Çabuk 2010).

Oktanol-Hava (K_{OA}) Dağılım Katsayısı Modeli:

Oktanol-hava bölünme katsayısı (K_{OA}), absorpsiyonun baskın olduğu durumlarda gaz/partikül bölünmesini tanımlamak için buhar basıncına bir alternatif olarak kullanılmaktadır (Finizio et al. 1997, Harner ve Bidleman 1998, Wang ve ark. 2013, Birgül ve Taşdemir 2015). Kp ve K_{OA} arasındaki ilişki aşağıdaki denklemle verilmiştir.

$$Kp = f_{OM} \frac{\gamma_{OCT} MW_{OCT}}{\gamma_{OM} \rho_{OCT} MW_{OM} 10^{12}} K_{OA} \qquad (2.4)$$

Burada, f_{OM}, partikül üzerindeki organik maddenin fraksiyonudur, γ_{OCT} ve γ_{OM}, absorbe bileşiğin oktanol içindeki aktivite katsayıları ve örneklenen partiküller ile ilişkili organik maddedir. MW_{OCT} ve MW_{OM}, oktanolün (130 g/mol) ve organik maddenin moleküler ağırlıklarıdır ve ρ_{OCT}, oktanolün (0.820 kg/L) yoğunluğudur. 10^{12} faktörü ise denklemin sağ tarafındaki birimleri L/kg'dan, m^3/mg'a dönüştürmek için kullanılır

(Odabaşı ve ark. 2006, Birgül ve Taşdemir 2015). MW_{OCT} / MW_{OM} = 1 ve γ_{OCT} / γ_{OM} = 1 kabul edilirse, denklem aşağıdaki gibi sadeleşmektedir.

$$\log Kp = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11{,}91 \qquad (2.5)$$

Kurum-Hava (K_{SA}) Dağılım Katsayısı Modeli:

Kurum-hava sistemlerinde PAH'ların kurum partikülleriyle kuvvetli bir şekilde birleşmesi, absorpsiyonun yanı sıra, adsorpsiyon bölümlemesinin de atmosferde önemli bir sorpsiyon mekanizması olabileceği düşünülmüştür (Dasch ve Eisenreich 2000, Odabaşı ve ark. 2006). Bu nedenle, K_{OA} modelinden ayrı olarak kurum karbon adsorpsiyonu önerilmiştir ve EC, kurum fazı için bir vekil olarak kabul edilmiştir (Tasdemir ve Esen 2007, Li ve ark. 2016, Pratt ve ark. 2018). Hem absorpsiyon hem de adsorpsiyondan kaynaklanan etkiler dahil olmak üzere modellenen genel gaz/partikül bölünme katsayısı aşağıda verilmiştir.

$$Kp = f_{OM} \frac{\gamma_{OCT} MW_{OCT}}{\gamma_{OM} \rho_{OCT} MW_{OM} 10^{12}} K_{OA} + f_{EC} \frac{a_{EC}}{a_{AC} 10^{12}} K_{SA} \qquad (2.6)$$

Burada, K_{SA}'nın kurum/hava dağılım katsayısı; f_{EC}, aerosol içindeki elementel karbonun fraksiyonudur; a_{EC} ve a_{AC}, sırasıyla, elementel karbonun ve aktif karbonun spesifik yüzey alanıdır. Bu çalışmada, f_{OM} ve f_{EC} değerleri sırasıyla 0,10 ve 0,02 olarak alınmıştır (He ve Balasubramanian 2009, Wang ve ark. 2013), a_{EC}/a_{AC} oranı 1 kabul edilmiştir (Dachs ve Eisenreich 2000). İkili OM absorpsiyonu ve kurum karbon adsorpsiyon modeli, kısaca "İkili model" olarak adlandırılmıştır (Li ve ark. 2016). K_{SA} aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$\log K_{SA} = -0.85 \log P_L^o + 8.94 \log(998/a_{EC}) \qquad (2.7)$$

Burada, a_{EC} değeri 100 m^2/g olarak kabul edilmiştir (Wang et al. 2011).

Sıcaklık ile Gaz Fazındaki PAH Konsantrasyonları Arasındaki İlişki:

PAH'ların yarı uçucu özelliklerinden dolayı bunların gaz fazındaki konsantrasyonları üzerinde sıcaklığın etkisi oldukça kuvvetlidir ve bu etki Clausius–Clapeyron denklemi ile açıklanmaktadır (Cindoruk ve ark. 2007, Akyüz ve Çabuk 2010, Verma ve ark. 2017).

$$\ln P = m(1/T) + b \qquad (2.8)$$

P : Gaz fazındaki bileşiklerin kısmi basıncı (atm),
m : Eğim,
b : Doğrusal regresyonun kesişim noktası,
T : Örnekleme süresi boyunca sıcaklık (^{o}K).

2.1.5 PAH'ların sağlık etkileri ve risk değerlendirmesi

PAH'ların çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri yıllardır araştırılmaktadır. PAH'ların tehlikeli etkileri insan sağlığını çeşitli şekillerde etkileyebileceğinden ve kanıtlanmış kanserojenik özelliklerinden dolayı BaP bazı yasal veya referans sınırları belirlemek için referans olarak alınmıştır (Garrido et al. 2014). Bireysel PAH maruziyetleriyle ilişkili sağlık risklerini değerlendirmek için, farklı PAH'lardan kaynaklanan toplam kanserojenik risk hesaplanmaktadır (Gaga et al. 2012).

Toksisite eşdeğer konsantrasyonu (TEQ), her bir PAH'ın kanserojen etki riskini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Iwegbue ve ark. 2016, Yousefi ve ark. 2018, Bogdanović ve ark. 2019).

Aktif, Pasif Örnekleyici ve Arı Örnekleri Sağlık Riski Değerlendirmesi:

TEQ, BaP ile ilişkili olarak, örnekleyicilerde ölçülen her bir PAH türü için toksik eşdeğer faktörünün (TEF) çarpımı ile hesaplanmaktadır.

$$TEQ = CxTEF \qquad (2.9)$$

Ayrıca yaşam boyu akciğer kanseri riskini (LLCR) elde etmek için TEQ kullanılmaktadır (Zhou ve ark. 2013, Hamid ve ark. 2018).

$$LLCR = TEQxUR \qquad (2.10)$$

Burada, UR birim riski ifade etmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), bir insan ömründe 70 yıllık maruziyet süresi için 1 ng/m^3 BaP konsantrasyonuna maruz kalmanın $8{,}7x10^{-5}$ (m^3/ng) birim risk (UR) oluşturacağını belirtmiştir (WHO 2000, Zhou ve ark. 2013, Jung ve ark. 2010, Hamid ve ark. 2018). EPA'ya göre bu oran $1{,}1x10^{-6}$ m^3/ng olarak belirlenmiştir (Zhou ve ark. 2013, Bootdee ve ark. 2016, Hamid ve ark. 2018).

Bal ve Polen Örneklerinde Sağlık Riski Değerlendirmesi:

Bal ve polen gibi arı ürünleri insanların beslenmesinde yüzyıllardır kullanılmaktadır. İnsanlar, kirli havanın solunması, su ve gıda gibi besin alımı yoluyla PAH'lara maruz kalmaktadırlar (Singh ve Agarwal 2018, Zhu ve ark. 2019). Gıdalar, PAHların yağlı dokularda birikme eğilimleri nedeniyle doğal olarak da kirlenmektedir (Veyrand ve ark. 2007, Gomez-Ramoz ve ark. 2016). PAH'ların besinlere bulaşma yolları arasında kirli su, kirlenmiş topraklar, tarımsal atık yakma, yangın ve hasat sonrası işleme, paketleme ve pişirme yer alır (Singh ve Agarwal 2018). Laboratuvar çalışmalarında, karsinojenik olan bazı PAH'ların insanlarda meme, akciğer ve kolon kanserlerinde rol oynadığını göstermiştir (USEPA 2010, 2017, Tarafdar ve Sinha 2018, Zhu ve ark. 2019). Gıdalardaki kanserojen olan PAH bileşiklerinin varlığı, tüm dünyada kılavuz ve yönetmeliklerin geliştirilmesine yol açmıştır.

Gıda zincirindeki kirleticiler panelinde, Benzo(a)pirene (BaP) alternatif olarak, dört PAH türünün (PAH4: BaP, benzo(a)antrasen-BaA, benzo(b)fluoranthene-BbF ve chrysene-Chr) konsantrasyonlarının toplamı, genotoksik ve karsinojenik PAH'ların karsinojenisitesinin belirteçleri olarak kabul edilmiştir (EFSA 2008, Moret ve ark. 2010, Lambert ve ark. 2012, Ciemniak ve ark. 2013, FS 2015, Yousefi ve ark. 2018). Bu nedenle çalışmamızda örneklediğimiz gıda ürünleri olan bal ve polen için PAH4 konsantrasyonları kullanılarak sağlık riski hesaplanmaktadır.

Bal ve polen örneklerinde, 4 PAH'ın kanserojen potansiyeli, her bir TEQ'in toplamı kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (USEPA 2010).

$$TEQ = \sum C_i xTEF \qquad (2.11)$$

TEF: BaP'ne göre kanser potansiyeli,

C_i : Bireysel PAH konsantrasyonu (ng/g).

Maruz kalma marjını tahmin etmek için, TEQ konsantrasyonunu kullanarak PAH'ların günlük kronik alımı (CDI) hesabında aşağıdaki denklem kullanılmaktadır (USEPA 2011, Yousefi ve ark. 2018).

$$CDI(TEQ) = \sum \frac{C_i xIRxEDxEF}{BWxAT} \qquad (2.12)$$

C : Bireysel PAH konsantrasyonu (ng/g),

IR : Günlük alım miktarı, bal için 1,4 g/gün (Iwegbue ve ark. 2016) ve polen için 0,2 g/gün (Moret ve ark. 2010) olarak kabul edilmiştir,

ED: Maruz kalma süresi (70 yıl),

EF : Maruz kalma sıklığı (1/350 gün),

AT: Ortalama maruz kalma süresi (25550 gün),

BW: Ortalama vücut ağırlığı (70 kg) (EPA 2011, Yousefi ve ark. 2018).

Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA) ile Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve WHO tarafından ortaklaşa yürütülen uluslararası bir bilimsel uzman komitesi (JECFA) tarafından gıdalardaki kanserojen ve genotoksik olan kirleticilerin risk değerlendirmesi için, maruziyet sınırı (MOE) yaklaşımının kullanılması önerilmiştir. MOE verileri, PAH'ların Benchmark Alt Limit Dozu ($BMDL_{10}$) değerlerinin, günlük olarak alınan kanserojen PAH'ların kontamine gıda alımları ile değerlendirilen günlük alımına bölünmesiyle elde edilir. 10,000'den düşük MOE değerleri, tüketici sağlığı için potansiyel bir riski göstermektedir (EFSA 2008, EPA 2010, Moret ve ark. 2010,

Santonicola ve ark. 2017, Yousefi ve ark. 2018, Bogdanović ve ark. 2019). MOE değerleri aşağıdaki denkleme göre hesaplanmaktadır (EPA 2010, Yousefi ve ark. 2018).

$$MOE = \frac{BMDL_{10}}{CDI} \qquad (2.13)$$

Burada, BMDL10 değerleri, BaP ve PAH4 için sırasıyla günde 6,5 ve 34,5 ng/kg/bw'dir (EFSA 2008) ve CDI kronik günlük alımdır (bw/ng).

Ayrıca, bal ve polen içindeki PAH'ların yaşam boyu kanser riski (ILCR), aşağıdaki denklem esas alınarak belirlenir (USEPA 2011, Wang ve ark. 2017, Yousefi ve ark. 2018).

$$ILCR = CDIxSFxCF \qquad (2.14)$$

SF : BaP'nin oral kanser eğim faktörüdür (geometrik ortalama 7.3 mg/kg gün),
CF : Dönüşüm faktörüdür (10^{-6} mg/ng) (USEPA 2013).

ILCR değerleri;

- 10^{-6}'nın altında güvenli seviyeyi,
- 10^{-6} - 10^{-4} arasındakiler düşük risk seviyesini,
- 10^{-4}'ü geçen değerler ise potansiyel sağlık sorunları ile ciddi bir endişe kaynağı olduğunu göstermektedir (Wang ve ark. 2017, Jia ve ark. 2018).

.

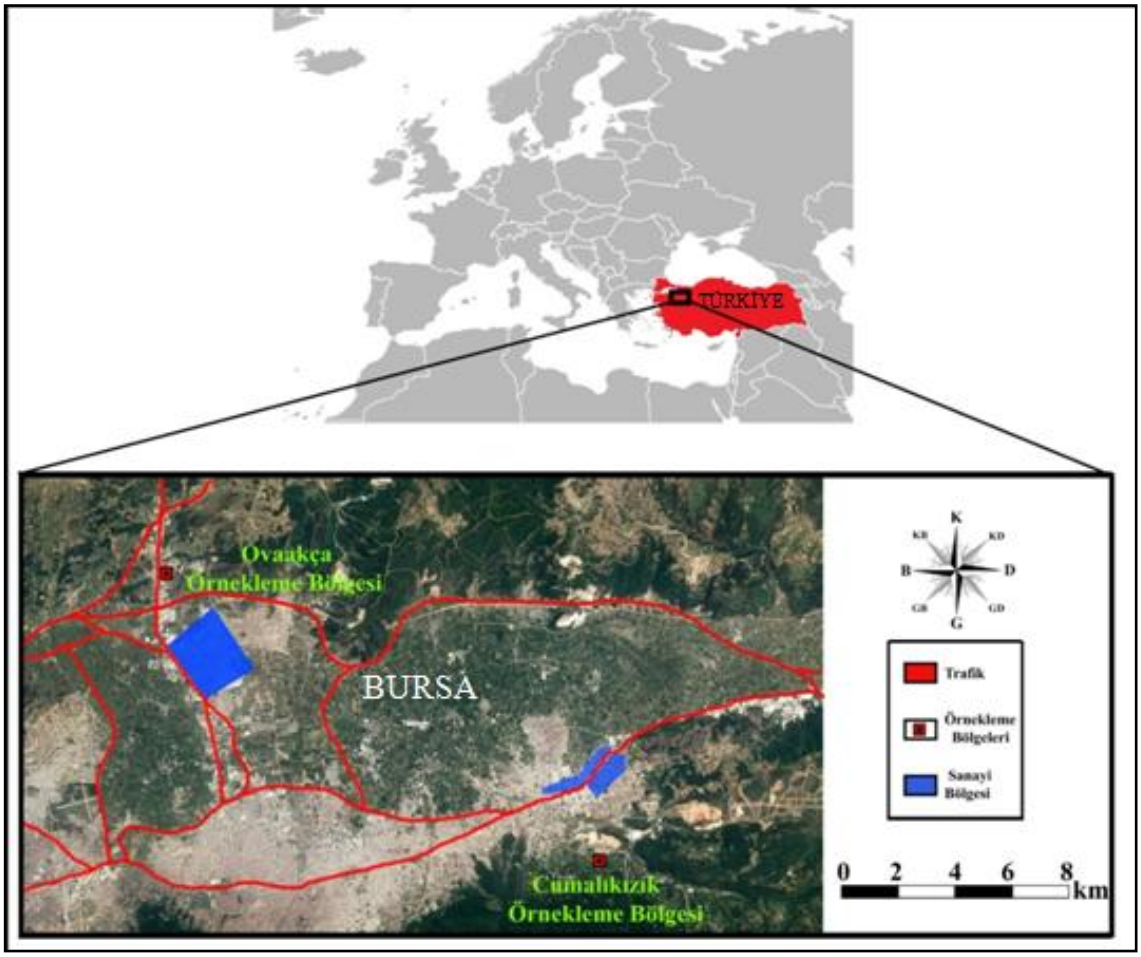
3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Örnekleme Bölgeleri

Arıcılık uygulamalarının yapıldığı kentsel (Ovaakça) ve yarı-kentsel (Cumalıkızık) özellikteki iki bölgeden örnekler alınmıştır. Örnekleme bölgeleri Şekil 3.1'de yer alan Bursa haritasında gösterilmiştir.

Ovaakça örnekleme noktası kentsel özellik göstermektedir. Bursa'nın kuzeyinde 40°17'.49"K enlem ve 29°12´.18"D boylamda, bağlı olduğu Osmangazi ilçe merkezine 12 kilometre uzaklıktadır. Doğal çam ormanlığında yer alan bölgenin denizden yüksekliği 276 metredir. Bölge etrafında yakın mesafede olmasa da incir ve zeytin tarımı yapılmaktadır. Yerleşim yerine uzaklığı 200 m kadardır. Bursa Doğalgaz Kombine Çevrim Santralına 500 m, Demirtaş Organize Sanayi Bölgesine (DOSAB) 3 km, Bursa-Ankara otobanına 1,5 km ve Yalova yoluna ise 1 km uzaklıkta yer almaktadır.

Cumalıkızık örnekleme bölgesi ise yarı-kentsel özelliktedir. Bursa'nın doğusunda 40°10'.32"K enlem, 29°12'.18"D boylamda, yerleşim yerlerine 3 km, en yakın karayoluna 5 km uzaklıkta yer almaktadır. Doğal kestane ve çam ormanlığı sırtlarında yer alan arılık deniz seviyesinden 360 metre yüksekliktedir. Etrafı açıklıktır. Yakın mesafede rekreasyon amaçlı piknik alanları, tarım alanları ve köy evleri mevcuttur.



Şekil 3.1. Örnekleme bölgeleri

3.2. Örnekleme Programı

Tüm örnekler arıcılık döneminde (Mayıs-Eylül 2017) toplanmıştır. Örnekleme programı Çizelge 3.1'de verilmiştir. PHÖ ile 2 haftada 1 beş ay boyunca, devamında ise aylık olarak bir yıl boyunca örnek alınmıştır . YHHÖ ile hafta 1 gün (~ 24 sa) yine beş ay boyunca örnekleme yapılmıştır. Arı, bal ve polen örnekleri arıcılık dönemi olan Mayıs-Eylül 2017 periyodunda 15 günde bir toplanması hedeflense de bazı örnekler haftada bir alınmıştır.

Çizelge 3.1. Örnekleme Programı

Örnekleyiciler		YHHÖ	PHÖ	ARI	BAL	POLEN
Örnekleme Zamanı	04/05/2017					
	18/05/2017					
	25/05/2017					
	01/06/2017					
	09/06/2017					
	16/06/2017					
	23/06/2017					
	30/06/2017					
	05/07/2017					
	12/7/2017					
	18/07/2017					
	27/07/2017					
	02/08/2017					
	09/08/2017					
	16/08/2017					
	25/08/2017					
	07/09/2017					
	14/09/2017					
	21/09/2017					
	28/09/2017					
	06/10/2017					
	30/10/2017					
	30/11/2017					
	29/12/2017					
	31/01/2018					
	28/02/2018					
	28/03/2018					
	28/04/2018					
Toplam Örnek Sayısı (adet)		(20+20) 40	18	12	11	6
Örnekleme Süresi (gün)		haftada 1	15	15	15	-

* Tek bölge için

3.3. Örnekleyiciler

Bu çalışmada, Bursa ilinde arıcılık faaliyetlerinin yapıldığı iki farklı bölgede,

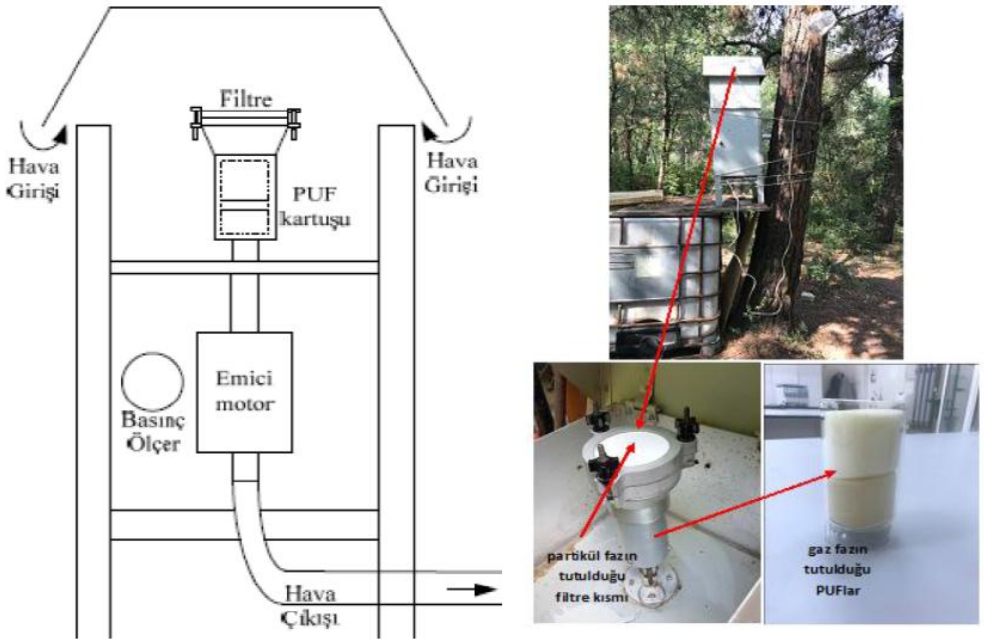
- Yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ),
- Pasif hava örnekleyicisi (PHÖ),
- Biyolojik matrisler (Arı, bal ve polen)

kullanılarak, beş farklı örnekleme yöntemi ile örnekler toplanmış ve PAH konsantrasyonları değerlendirilmiştir.

3.3.1 Yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ)

Yüksek hacimli hava örnekleyicileri aktif örneklemenin geleneksel yöntemidir. Aktif örnekleme yöntemleri bir pompa yardımıyla havanın örnekleme ortamına çekilmesine dayanan bir örnekleme yöntemidir (Chaemfa ve ark. 2009). Hem partikül fazın hem de gazın örneklemesini ayrı ayrı yapabilmektedir. Aktif örnekleyicilerin, pasif örnekleme yöntemlerine göre elektrik ihtiyacı, pompa maliyeti ve işletmedeki bazı karmaşıklıklar gibi dezavantajlarının yanında kısa sureli değişiklikleri gözlemleyebilmek için YHHÖ'lerin kullanılması uygundur (Meylmuk ve ark. 2011, Xu ve ark. 2013). Belirli bir yerde yüksek yoğunluklu hava örneklemesi, potansiyel sağlık etkileri konusunda halk sağlığı kurumları için özellikle önemlidir (Ellickson ve ark. 2017).

YHHÖ (Thermo-Andersen marka PS-1 model) elektrik temin edilebilecek bir noktada uygun bir platformun üzerine yerleştirilmiştir. Cihaz partikül fazı tutacak filtre kısmı ile ardından gaz fazı tutacak poliüretan köpük (PÜK) kartuşunun bulunduğu 2 kısımdan oluşmaktadır. Partiküller 10,2 cm çapında cam elyaf filtre (CEF) ile gaz faz bileşikleri kartuşa yerleştirilen iki adet 5,5 cm boyunda 6 cm çapında PÜK'lerin yerleştirilmesi ile bir gün (24 saat) boyunca çalıştırılarak toplanmıştır (Esen 2006, Gevao ve ark. 2007, Cindoruk ve ark. 2007, Evci 2016). PÜK kartuşlar ve filtreler örnekleme sonunda alüminyum folyoya sarılarak plastik torbaların içine konulmuş, soğutucu içinde laboratuvara getirilmiştir. Örneklemede kullanılan cihaz, PÜK kartuş ve filtre aparatı Şekil 3.2'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Yüksek hacimli hava örnekleyicisi

3.3.2 Pasif hava örnekleyicisi (PHÖ)

Herhangi mekanik bir alet teknik kullanılmadan örnek almaya yarayan araçlara pasif örnekleyici adı verilir. Pasif örnekleyiciler, örneklenecek ortama (su, hava veya toprak) belirli bir süre için yerleştirilir ve örnekleme ortamındaki kirleticiler ile pasif örnekleyicinin denge konumuna ulaşması için beklenilir. Dolayısıyla, pasif örnekleme sayesinde anlık yerine belirli bir zaman aralığındaki kirletici verileri elde edilir (Yılmaz 2014).

Poliüretan köpük (PÜK), yarı-organik kirleticiler için pasif örnekleyicilerde en yaygın kullanılan örnekleme ortamlarından birisidir (Jaward ve ark. 2005). Pasif örnekleyiciler, belirli bileşikler için günlük ve üç aylık örnekleme dönemlerinden geniş bir örnekleme süreleri yelpazesi için doğru sonuçlar sağlarlar (USEPA 2014). Aşağıda PHÖ'lerinin avantaj ve özellikleri sıralanmıştır (Harner ve ark. 2006, Bohlin ve ark. 2007, Tao ve ark. 2008, Chaemfa ve ark. 2009, USEPA 2014, Ellickson ve ark. 2017, Roscales ve ark. 2018). PHÖ'lerinin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibidir.

- Örnekleme protokolleri basittir, kullanımı kolaydır bu da operatörlerarası hata riskini, örnekleme maliyetini ve örnekleme personeli için gereken eğitim düzeyini azaltır.
- Üretimi ve dağıtımı ucuzdur.
- Küçük ve hafiftir, bu nedenle yerleştirmek kolaydır.
- Güç kaybı, tıkanma veya pompayı etkileyebilecek risk olmadan çalışır.
- Düşük maliyetli ve güç kaynağına ihtiyaç duyulmaz bu nedenle özellikle kırsal ve uzak bölgelerdeki çeşitli yerlerde konuşlandırılmasını sağlar.
- Gürültüsüz çalıştıkları için, iç mekanda yapılan dağıtımlar için de yararlı olabilirler.
- PHÖ, uzun dönemlerde (1-3 aydan 1 yıla kadar) KOK konsantrasyonları üzerine yarı niceliksel veriler sağlar.

PHÖ'leri yer seviyesinden yaklaşık 2 m yukarıya, her bölge için 2 tane asılmıştır (Şekil 3.3). Pasif örnekleyicilerde kullanılan PÜK diskler, yüksek hacimli hava örnekleyicilerde kullanılan PÜK kartuşlarla aynı özelliğe sahiptir. Kullanılan PÜK disk; 14 cm çap, 1,35 cm kalınlık, 365 cm^2 yüzey alanı, 4,40 g ağırlık, 207 cm^3 hacim ve 0,0213 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Örnekleme materyali olarak kullanılan PÜK diskler örneklemenin ardından, alüminyum folyoya sarılarak plastik torbaların içine konulmuş, soğutucu içinde laboratuvara getirilmiştir.



Şekil 3.3. Pasif hava örnekleyicisi

3.3.3 Arı / arı ürünleri (Arı, Bal, Polen)

Atmosferik kirliliğin biyo-görüntülenmesi söz konusu olduğunda, bal arısı (Apis mellifera), çeşitli araştırmaların konusu olmuş ve "ideal biyoindikatör" olarak kabul edilmiştir (Conti ve Botre 2001, Porrini ve ark. 2003, Perugini ve ark. 2009, Lambert ve ark. 2012a, Kargar ve ark. 2017). Bal arısının biyoindikatör olarak kullanılma sebepleri;

- Arı kovanı matrisleri (polen, bal ve propolis) için yetiştirilerek, oldukça kolay bir şekilde yakalanması yeterli sayıda çalışma yapılmasını kolaylaştırmakta,
- Bal arıları, yiyecek arama aktiviteleri süresince (ilkbahardan sonbahara kadar), kovanı çevreleyen alanda bulunan kirletici maddelere sürekli olarak maruz kalırlar. Arılar, gezdikleri bitkilerin çiçek ve yapraklarının yüzeylerinde biriken KOK'lar gibi kirleticileri de topladıkları polen ve nektarla birlikte kovana geri taşırlar (Dobrinas ve ark. 2008, Moret ve ark. 2010, Barganska ve ark. 2015).

- Bal arıları, nektar, balçık, reçineli maddeler ve polenlerle birlikte kanalizasyon tesislerinden içme sularını da toplayabilirler (Moret ve ark. 2010).
- Yiyecek arama aktivitesi yaklaşık 5 km^2 (Ciemniak ve ark. 2013) ile 7 km^2'lik bir yüzey üzerinde uzanmaktadır (Conti ve Botre 2001, Badiou-Bénéteau ve ark. 2013, Banganska ve ark. 2015, Iwegbue ve ark. 2016). Hatta Hindistan'da yapılan bir çalışmada arıların koloniden 10 km^2 uzağa gidebildikleri belirlenmiştir (Dornhaus ve Chittka 2004). Bu büyük yüzey alanından dolayı bal arıları ve ürünleri kimyasal kirliliğin uygun biyoindikatörleri olarak kullanılmıştır (Conti ve Botre 2001, Porrini ve ark. 2003, Barganska ve ark. 2015).

Bitkilerden toplanan polenlerin bir kısmı arılar tarafından direkt olarak tüketilirken, bir kısmı da fermante edilerek arı ekmeği olarak kovanlarda lavraları büyütmek ve işçi arıları beslemek için depolanmaktadır (Hakme ve ark. 2017, Beyer ve ark. 2018). Bal, arılar tarafından nektardan veya bitki salgılarından üretilen genellikle herhangi bir katkı maddesi veya koruyucu içermeyen doğal bir üründür (Ciemniak ve ark. 2013, Panseri ve ark. 2014, Iwegbue ve ark. 2016, Chiesa ve ark. 2016, Zhao ve ark. 2018). Bu nedenle arılarda olduğu gibi bal ve polen örneklerindeki kirletici konsantrasyonları da, çevre koşullarını ve arıcılık uygulamalarını yansıtmaktadır.

Örnekleme noktalarında bulunan arılıklardaki (Şekil 3.4) gözlem kovanlarından, bal arıları örnekleri, kovanın uçuş tahtası üzerinden amber renkli cam şişelere alınarak kuru buz üzerinde toplanmıştır. Bal numuneleri, her kovandaki peteklerden bir kesici ile doğrudan çıkarılmış ve cam kavanozlara alınmıştır. Polen numuneleri ise örneklemeden bir gün önce açılan polen tuzağından çelik spatula yardımıyla amber renkli cam şişelere alınmıştır.

Toplanan numuneler örnekleme işleminden sonra taşınabilir soğutucuya konularak laboratuvara getirilmiş ve analiz yapılıncaya kadar -20 °C'de derin dondurucuda saklanmıştır.



Şekil 3.4. Arı ve arı ürünlerinin örneklendiği arılıklar

3.4. Nem Tayini

Arı ve polen örneğinden yaklaşık 2'şer gr katı madde örnekleri alınmıştır. Alınan örnekler 1,5 saat süreyle 105 ^{o}C'de etüvde bekletilerek örneklerin nem miktarı hesaplanmıştır (Lambert ve ark. 2012a).

Ballardaki rutubet (nem) analizleri TS 13365'e göre yapılmıştır. Bunun için, homojen hale getirilmiş analiz numunesinden alınan yeteri kadar bal Abbe (Atago Nar-1P) refraktometrenin prizmaları arasına konulmuştur. Alet uygun şekilde kapatılmış ve numunenin konulduğu bölgenin sıcaklığı 20 ºC'ye ayarlanmış ve okuma yapılmıştır. Rutubet analizinin esası; 20 °C'de elde edilen kırılma indisi kullanılmış ve nem miktarını hesaplama çizelgesinden % nem miktarı tespit edilmiştir (Doğan 2013, Kambur ve ark. 2015).

Alınan örneklerden arılarda %70,62 (Ovaakça) ve %66,02 (Cumalıkızık), polenlerde %29,4 (Ovaakça) ve %25,3 (Cumalıkızık), ballarda ise %17,28 (Ovaakça) ve %19,1 (Cumalıkızık) oranında nem içeriği belirlenmiş olup katı madde hesabında kullanılmıştır.

3.5. Temizleme ve Örnek Hazırlama

Örneklemeye başlamadan önce örneklemede kullanılacak tüm cam malzemeler ve kimyasallar ön işleme tabi tutulmuştur.

3.5.1 Cam malzemeler

Tüm cam malzemeler, deneylere başlanmadan önce yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Özel deterjanlı su ile yıkanmış ve çeşme suyu altında durulanmıştır. Daha sonra saf sudan geçirilen malzemeler sırasıyla aseton (ACE) ve diklorometan (DCM) ile yıkanıp 105 ^{o}C'de etüvde iyice kuruyana kadar bekletilmiştir. Cam malzemeler kurutulduktan sonra alüminyum folyo ile sarılarak kullanıma kadar saklanmıştır.

3.5.2 PÜK disk, kartuş ve cam elyaf filtreler

PÜK disk ve kartuşlar:

Bir gece saf suda bekletildikten sonra sokslet cihazında 1. gün ACE, ardından 2. gün yine ACE ile 3. gün de ACE/Hekzan (HEX) (1:1) çözücüleri ile temizlenmiştir. Temizleme işlemini takiben, PÜK disk ve kartuşlar alüminyum folyo ile gevşekçe sarılarak 25-30 ^{o}C sıcaklıkta etüv içerisine konularak kuruması sağlanmıştır. Kurutma işleminden sonra her bir PÜK disk ve kartuşlar alüminyum folyoya sarıldıktan sonra kilitli buzdolabı poşetlerine yerleştirilmiş, örnekleme noktalarına götürülene kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Cam elyaf filtreler (CEF):

Kullanılan filtreler üzerinde herhangi bir organik kalıntı olmaması için alüminyum folyo içerisine gevşekçe sarılarak 450 ^{o}C sıcaklıktaki fırında bir gece bekletilmiş ve fırın

kapatılarak 110 ºC'ye kadar fırında soğuması sağlanmıştır. Ardından alüminyum folyo ile sarılarak kilitli poşet içerisinde kullanılana kadar desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.5.3 Sodyum sülfat (Na_2SO_4), aluminyum oksit (Al_2O_3) ve silisik asit

Sodyum sülfat (Merck) ve alüminyum oksit (Merck) ağzı alüminyum folyo ile kapatılmış beherde kül fırınında 450 ^{o}C'de, silisik asit (Sigma Aldrich) ise, 105 ^{o}C'lik fırında ağzı alüminyum folyo ile kaplı beherde bir gece bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar beklendikten sonra amber renkli şişeye alınarak muhafaza edilmiştir.

3.5.4 Jel geçirgenlik kromatografisi kolonu (GPC Kolon) hazırlanması

Bu metot arı ve ürünlerine ekstraksiyondan sonra uygulanmıştır.

Kalıcı organik kirleticilerin (KOK'lar) analizinde dikkat edilmesi gereken en önemli adımlardan biri temizleme adımıdır. Çünkü KOK'lar yağda çözünürler ve ekstraksiyon işlemi sırasında örneğe geçme eğilimindedirler. Yağlı maddeler örnekte kaldığı durumlarda gaz kromatografi (GC) sistemlerine absorbe olma eğilimindedirler ve bu düşük kromotografik performansa sebep olmaktadır (Chung ve Chen 2011).

Kolon hazırlanırken 6 gr biobead S-X3 50-100 mL hacmindeki ağzı kapatılabilen bir balon jojeye konulmuştur. Balon jojeye biobeadin üstünü kaplayacak ve üzerinde en az 20 mL solvent kalacak şekilde HEX/DCM (1:1) karışımı eklenmiştir. Balon jojenin kapağı kapatılıp hafifçe çalkalanmış ve 2 gün süreyle (polar çözücüler için) bekletilerek kullanıma hazırlanmıştır.

Kolonlar hazırlanırken, uzunluğu 60 cm ve iç çapı 20 mm olan cam kolonların ucuna, solvent akışını engellemeyecek miktarda (5 mm) cam yünü konulur. Kolon yarısına kadar HEX/DCM ile doldurulur ve musluk açılıp cam yününden havanın çıkmasına izin verilir. Musluk kapatılır ve bekletilen çamurumsu biobead kolona dökülür. Fazla solvent musluktan akıtılarak biobeadin cam yününden geçip geçmediği kontrol edilir. Böylece kolon kullanıma hazır hale gelmiş olur.

3.6. Örneklerin Ekstraksiyonu

Örneklerdeki PAH'ların solvent fazına geçirilmesi ve sonra konsantre hale getirilmesi, temizleme sürecindeki işlem verimlilikleri, geri kazanım (surrogate) bileşiklerinin kullanılması ile gerçekleştirilmektedir (Esen ve ark. 2008, Taşdemir ve Esen 2007, Cindoruk ve ark. 2007, Esen 2013).

Analitik verimi belirlemek amacıyla ekstraksiyondan önce tüm örneklere surrogate standardı (PAH mix 31) eklenmiştir. PAH mix 31; acenaphthene-d10, chrysene-d12, naphthalene-d8, perylene-d12 ve phenanthrene-d10 bileşiklerinden oluşmaktadır (Dr Ehrenstorfer).

3.6.1 PÜK disk, kartuş ve CEF ekstraksiyonu

Laboratuvara getirilen PÜK'ler ve filtreler ayrı ayrı sokslet içerisine yerleştirilmiş, üzerine ACE/HEX (hacimce, 1/1) karışımı solventten yaklaşık 300 mL ve 1 mL surrogate standardı eklenerek 24 saat sokslet ekstraksiyonu yapılmıştır. Şekil 3.5'te sokslet ekstraksiyonu düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Sokslet ekstraksiyonu aparatı

3.6.2 Arı, bal ve polen örneklerinin ekstraksiyonu

1 gr bal örneği tartılarak, 10 mL saf suda çözdürülmüştür (Lambert ve ark. 2012). Ardından ayırma hunisine aktarılarak 50 mL metanol, 50 mL doygun tuz çözeltisi, 50 mL saf su ve 40 mL DCM ilave edilmiştir. 1 mL surrogate standart ilave edilen örnek, arada bir havası alınarak hava (gaz) çıkışı bitene kadar yaklaşık yarım saat çalkalanmış ve faz ayrımı için 15 dk bekletildikten sonra alttaki faz bir şişeye alınmıştır. Daha sonra ayırma hunisi içerisine tekrar 40 mL DCM eklenmiştir. Aynı çalkalama işlemi tekrarlanmış ve 15 dk bekletildikten sonra alttaki faz tekrar aynı şişeye aktarılmıştır. Son olarak tekrar 40 mL DCM eklenerek çalkalanan örnek 1 saat bekletildikten sonra alttaki faz aynı şişeye alınmıştır. Üç aşamada şişede toplanan solventli karışım 25 gr Na_2SO_4 içeren kolondan süzülmüştür (Odabaşı 1998, Esen 2006).

2'şer gr tartılan arı ve polen örnekleri şişeye alınarak cam baget yardımıyla ezilerek daha sonra üzerlerine çıkacak kadar yaklaşık 50 mL DCM/PE (1:1) karışımı ilave edilmiştir. 1 mL surrogate standart eklenerek, 2 saat çalkalayıcıda bekletilmiştir. Ardından şişeler ultrasonik banyoya alınmış ve ilk olarak 15 dk tutulup sürenin sonunda solvent ayrı bir şişeye alınmıştır. İçerisinde örnek bulunan şişeye 40 mL ACE/HEX eklenmiş ve tekrar ultrasonik banyoda bu kez 30 dk tutulmuştur. Sürenin sonunda solvent kısmı alınarak birleştirilmiştir (Evci 2016). Ekstrakte edilen arı ve ürünlerine ait örneklerin hacimleri döner buharlaştırıcı ile 1 mL'ye indirilmiş ve örneklere GPC prosedürü uygulanmıştır. GPC kolonu önce en az 30 mL HEX:DCM karışımı (1:1) ile temizlenmiştir. Daha sonra medya üstünde 1 mm'lik solvent kaldığında pastör pipet ile örnek kolona damlatılmıştır. Medya örneği emdiği anda 15 mL HEX:DCM (1:1) kolondan geçirilip ve tamamı beherde toplanmıştır. Kolondan süzülen 15 mL solvent (atık solventtir ve analiz edilmez) ile örneğin kolonun ucuna gelmesi sağlanmıştır. Ardından kolona 35 mL solvent (HEX:DCM) eklenmiş ve tamamı şişede toplanmıştır (Ockenden ve ark. 1998).

3.7. Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi (Hacim azaltma)

Ektrakte edilen PÜK'ler, cam elyaf filtreler, arı ve ürünlerine ait örneklerin hacimleri, 30 dev/dak ve 22 ºC'de çalışan döner buharlaştırıcıda (Laborota 4001 model, Heidolph,

Almanya) son hacim 2 mL olacak şekilde düşürülmüştür (Şekil 3.6). Hacim indirme sonrasında 10 mL HEX örneğe eklenerek ortamdaki çözücünün HEX'a dönüşmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.6. Döner buharlatırıcı ile konsantre hale getirme

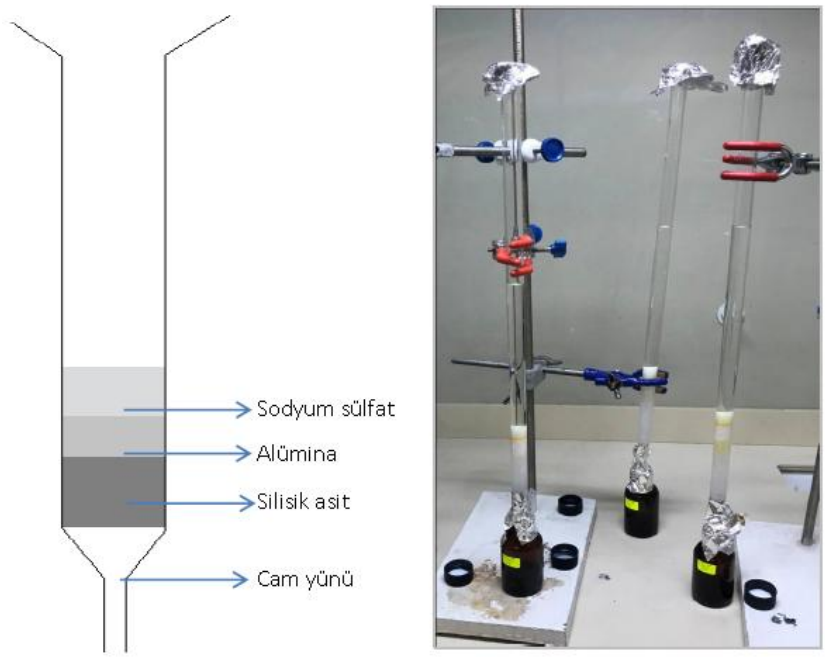
3.8. Örnek Temizleme ve Fraksiyon İşlemi

Hacimleri azaltılan örnekler alümina-silisik asit kolonundan geçirilerek temizlenmiş ve fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Etüvde nemi giderilmiş olan silisik asitten 3 g alınıp üzerine 100 µL saf su eklenerek (%3 su) deaktivite edilmiştir. Fırında aktive edilmiş olan alüminyum oksitten (alümina) 2 g alınmış ve üzerine 120 µL saf su eklenerek deaktivite edilmiştir (%6 su). Deaktivite edilmiş silisik asit ve alümina 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve 12 saat içinde kullanılmıştır. Fraksiyon kolonunda (Şekil 3.7) yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla 2 gr sodyum sülfat, 2 gr alümina, 3 gr silisik asit ve cam yünü bulunmaktadır (Esen ve ark. 2006, Taşdemir ve Esen 2007).

Fraksiyon kolonu olası kirlenmelere karşı sırası ile 20 mL DCM ve 20 mL petrol eter (PE) kullanılarak temizlenmiştir. Ardından 2 mL hekzanın içinde bulunan örnek kolona boşaltılmıştır. Kolonun altına PCB fraksiyonunu toplayacak 40 mL'lik şişe konulmuştur. 2 mL'lik örnek süzüldükten sonra üzerine 25 mL PE kolona ilave edilmiş

ve aynı şişede toplanmıştır. PE tamamen süzüldükten sonra kolonun altındaki şişe değiştirilerek bu kez kolona 20 mL DCM eklenmiş ve PAH fraksiyonu toplanmıştır. Elde edilen PAH örnekleri tekrar döner buharlaştırıcıda 15 mL HEX ekleme işlemiyle (2 tekrarlı) birlikte son hacim olarak 1 mL'ye kadar indirilerek viallere alınmıştır. Böylece çözücünün HEX'a dönüştürülmesi işlemi sağlanmıştır. Örnekler enstrümantal analiz aşamasına kadar -20 ^{o}C'de derin dondurucuda saklanmıştır (Tasdemir ve Esen 2007).



Şekil 3.7. Fraksiyon kolonu

3.9. Gaz Kromatograf-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) Analizi

Alınan örnek ve şahitlerin analizlerinin ardından PAH'ların miktarlarının tayin edilmesi için Agilent 7890A model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrofotometresi (MS) kullanılmıştır. GC-MS'de kapiler kolon (HP5-MS, 30 m×0,32 mm×0,25 µm) kullanılmıştır. Enjektör, iyon kaynağı ve quadrupole sıcaklıkları sırasıyla 295, 300 ve 180 ^{o}C'dir. Fırın sıcaklık programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı 50 ^{o}C'de 1 dak bekletme, 25 ^{o}C/dak artış ile 200 ^{o}C'ye yükselme, 8 ^{o}C/dak artış ile 200 ^{o}C'den 300 ^{o}C'ye yükselme ve 300 ^{o}C'de 5,5 dak bekleme şeklindedir. Taşıyıcı gaz olarak, 1,4 mL/dak sabit debide yüksek saflıkta

Helyum (He) gazı kullanılmıştır. Kütle spektrofotometresi yüksek hassasiyet için seçilmiş iyon izleme modunda çalıştırılmıştır. PAH türlerinin belirlenmesi alıkonma zamanlarına ve hedeflenen iyon piklerine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.10. Kalite Güvenirliği/Kalite Kontrol

Örneklerin analitik verimlerini belirlemek amacıyla ekstraksiyon işleminden önce 4000 ng/mL konsantrasyona sahip surrogate çözeltisi (Nap-d8, Ace-d10, Phe-d10, Chr-d12, Per-d12) eklenmiştir. Aşağıdaki standartların geri kazanımları, numunelerde bulunan spesifik PAH miktarlarını düzeltmek için kullanılmıştır: Nap-d8: Nap ve Acy; Ace-d10: Ace ve Fln; Phe-d10: Phe, Ant, Py, BaA ve Fl; Chr-d12: Chr, BbF, BkF ve BaP; Per-d12: IcdP, DahA ve BghiP. Hesaplamalarda verim standardı geri kazanımı %30-120 arasında olan örnekler dikkate alınmıştır. YHHÖ-CEF, YHHÖ-PÜK, PHÖ ve arı ürünlerindeki verimlerin türlere göre ortalama değerleri Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Verim standardı geri kazanım %'leri

Örnekleyiciler/Verim standardı		YHHÖ-PÜK	YHHÖ-Filtre	PHÖ	Arı	Bal	Polen
Ovaakça	Nap-d8	41,04±5,84	40,4±8,78	40,7±2,15	40,11±2,81	43,85±3,24	40,85±3,45
	Ace-d10	39,7±5,56	47,46±7,95	38,3±3,48	42,22±4,40	47,89±5,18	42,49±7,91
	Phe-d10	70,32±3,24	62,33±28,21	48,95±2,67	42,45±4,23	55,20±16,42	75,97±4,96
	Chr-d12	80,58±7,12	95,69±43,36	96,84±35,67	78,66±10,86	57,45±24,90	79,86±6,96
	Py-d12	77,33±6,86	93,63±46,49	104,06±36,94	77,09±9,55	53,72±23,49	84,88±25,94
Cumalıkızık	Nap-d8	47,3±6,88	55,84±5,52	38,38±6,61	84,98±27,15	54,43±24,54	71,97±24,26
	Ace-d10	58,69±17,37	61,86±28,01	41,83±9,07	73,31±22,39	53,61±14,44	50,20±12,94
	Phe-d10	89,28±36,13	77,06±26,51	53,72±8,43	60,23±25,86	65,98±21,63	71,58±19,66
	Chr-d12	90,24±32,03	73,34±24,85	60,61±20,46	94,95±30,37	65,49±5,43	63,15±18,07
	Py-d12	81,54±32,83	70,79±19,46	59,69±20,24	92,58±31,27	57,64±7,86	62,50±17,99

Numunelerin toplanması ve hazırlanması sırasında muhtemel kontaminasyonu belirlemek amacıyla örnek sayısının en az %10'u kadar şahit örnek toplanmıştır. YHHÖ ve PHÖ için şahit örneklerinin alımında kartuş, filtre ve diskler, örnek alımındaki gibi örnekleme noktasına taşınmıştır. Şahit kartuş, filtre ve diskler örnekleyicilerin içerisine yerleştirilmiş ve 5 dk beklendikten sonra alüminyum folyaya sarılıp buzdolabı poşetine

geri konularak laboratuvara getirilmiştir. Arı ve ürünlerinin şahit alımı, şişe içerisinde bulunan 2 gr Na_2SO_4'ın örnekleme bölgelerinde ağzı açık olarak 5 dk süreyle bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Laboratuvara getirilen şahitlerin analizleri örneklere uygulanan işlemlerle aynı şekilde yapılmıştır.

Şahit numunelerden elde edilen belirleme limiti (limit of detection, LOD) değerleri hesaplamalara katılmıştır. LOD, şahit örneklerin kütlelerinin ortalama değerlerine, standart sapmalarının 3 katının eklenmesi (Ortalama+3.SS) ile bulunmuştur (Tasdemir et al. 2004). LOD'den küçük olan değerler hesaplamaya dahil edilmemiştir. LOD değerleri; YHHÖ-Kartuş ve filtre için sırasıyla, Ovaakça bölgesinde 0,48-256,89 ng ve 0,32-299,8 ng, Cumalıkızık bölgesinde 0,16-212,20 ng ve 0-11,3 ng değerleri arasında değişim göstermiştir. PHÖ için 1,9-21,3 ng (Ovaakça) ve 0,5-21,8 ng (Cumalıkızık) olarak tespit edilmiştir. Arı ve ürünleri için ise 0-36,9 ng arasında belirlenmiştir. Konsantrasyon değerlerindeki muhtemel kirlenmelerin oluşturacağı olumsuz etkiyi en aza indirmek amacıyla örneklerin kütlelerinden şahit kütleleri çıkartılarak şahit düzeltmesi yapılmıştır (Esen et al. 2008).

PAH analizinden önce, GC-MS cihazının verdiği sonuçların lineerliğini tanımlayabilmek için beş konsantrasyon değerine göre (0,20 – 0,40 – 0,64 – 1,0 ve 5,0 μg/mL) kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri >0.99 olarak belirlenmiştir. Cihazın performansı her 24 örnekte bir orta nokta kalibrasyon standardının (0,64) analizlenmesiyle kontrol edilmiştir.

3.11. İstatistiksel Analiz

Grafiklerin çizimi, regresyon parametreleri ve korelasyon katsayılarını hesaplamak için SigmaPlot 13.0 istatistik programı kullanılmıştır.

Model performans sınıfını test etmek için belirlenen r^2 değerleri, Hacısalihoğlu (2016)'nun belirttiği sınıflandırmaya göre yapılmıştır. Buna göre Çizelge 3.3'te verilen kabul edilebilirlik katsayıları kullanılarak model geçerliliği test edilmiştir.

Çizelge 3.3 Model performans sınıfları

r^2 aralığı	Sınıf
≥0,90	Mükemmel
0,89≥ r^2 ≥0,75	Çok iyi
0,74≥ r^2 ≥0,50	İyi
0,49≥ r^2 ≥0,25	Makul
0,24≥ r^2 ≥0,0	Zayıf

3.11. Hesaplamalar

Hedef PAH konsantrasyonları, PÜK kartuş, filtre ve disklerde biriken kimyasal miktarın (m= ng/örnekleyici), etkin hava hacmine (V_{hava}, m^3) bölünmesi ile elde edilmiştir.

$$C_{(ng/m^3)} = m / V_{hava} \qquad (3.1)$$

PHÖ hava hacmi hesabında örnekleme oranı (R) 6,21 m^3/gün olarak kabul edilmiştir (Birgül ve ark. 2017). Hava hacmi, örnekleme süresi (15 ve 30 gün) ile çarpılarak belirlenmiş (93,15 - 186,3 m^3) ve konsantrasyon hesabında kullanılmıştır.

YHHÖ'nde, PÜK kartuş ve filtreler için hava hacmi cihazda okunan basınç (mm Hg), magnehelik değeri ile örnekleme süresi (dk) ve günlük sıcaklık değeri formülasyonlarda kullanılarak hesaplanmıştır. Cumalıkızık ve Ovaakça bölgelerine ait ortalama örnekleme hacmi sırasıyla 234,1 ± 13,2 m^3/örnek ve 222,7 ± 42,5 m^3/örnek olarak belirlenmiştir.

Arı, bal ve polen örneklerindeki PAH miktarları, nem tayini sonucu belirlenen katı madde miktarına göre düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g kuru madde (ng/g km) biriminde verilmiştir.

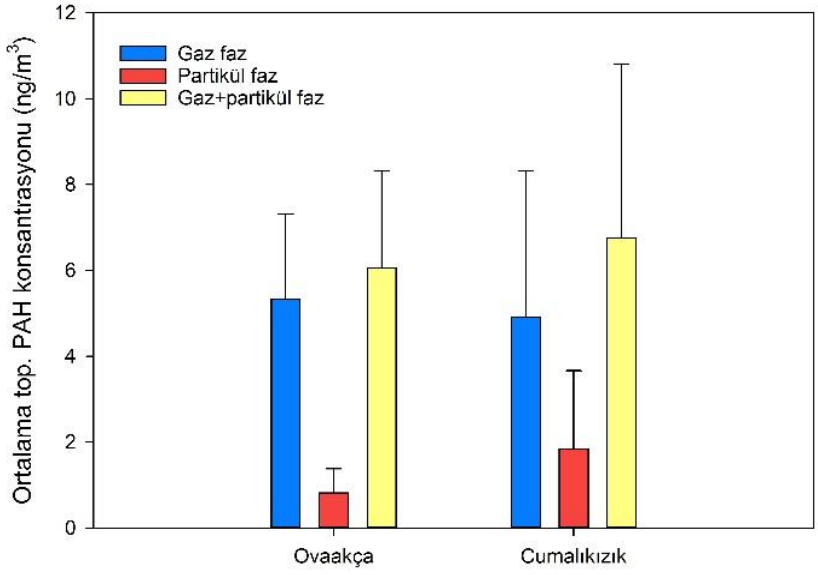
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ) ile Elde Edilen Bulgular

ΣPAH konsantrasyonu ölçülen 16 PAH bileşiğinin toplamını belirtmektedir. Belirlenen konsantrasyonlar bölgesel olarak karşılaştırılmıştır.

4.1.1 YHHÖ ile belirlenen PAH konsantrasyonları

Örnekleme periyodu boyunca hesaplanan gaz faz, partikül faz ve toplam (gaz+partikül) PAH'ların ortalama konsantrasyonları Şekil 4.1'de verilmiştir.

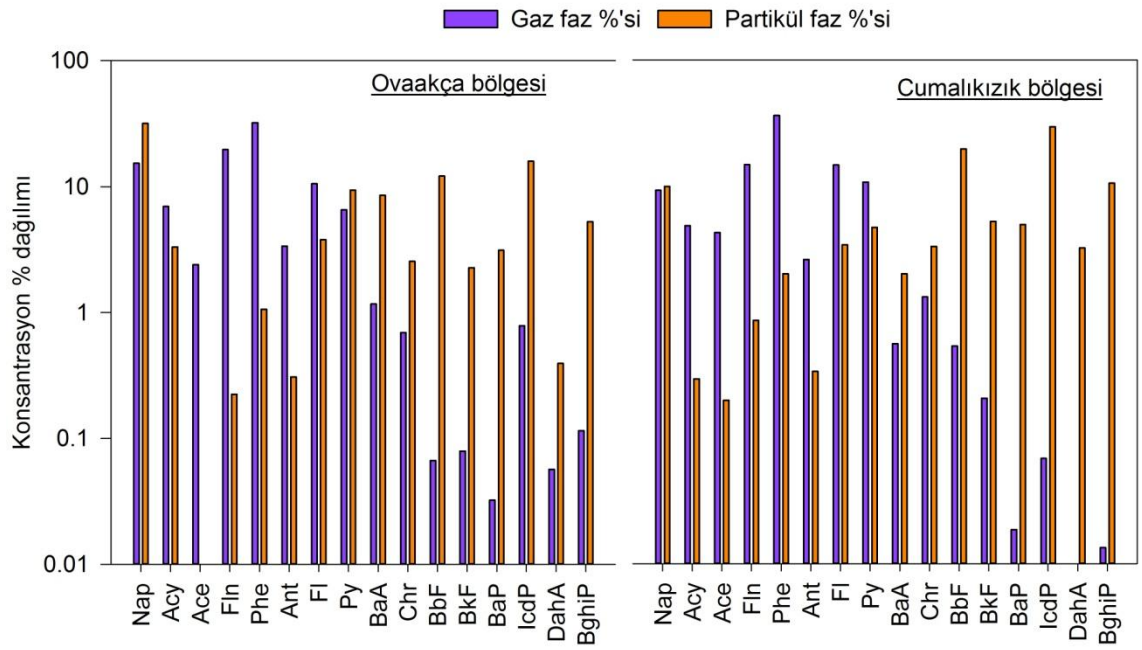


Şekil 4.1. YHHÖ'deki ortalama toplam PAH konsantrasyonları

Ortalama Σ_{16}PAH'ın konsantrasyonu Ovaakça ve Cumalıkızık örnekleme bölgeleri için sırasıyla 6,06 ± 2,19 (2,18 - 10,78 ng/m^3) ve 6,75 ± 4,06 ng/m^3 (1,08 – 16,54 ng/m^3)'tür. Cumalıkızık bölgesindeki yüksek konsantrasyon, rekreasyon alanlarına yakınlığı nedeniyle katı yakıtların (çalı, mangal kömürü) yakılması ve etrafında bulunan yerleşim yerlerinde pişirme faaliyetlerinin fazla olmasından kaynaklanabilmektedir. Ovaakça bölgesinde ise konsantrasyonun kısmen az olması, bölgenin ağaçlık alan içerisinde yer almasından kaynak etrafındaki yoğun trafik akışından muhtemelen az etkilenmesinden kaynaklanmaktadır.

Ovaakça örnekleme bölgesinde gaz fazdaki ortalama Σ_{16}PAH konsantrasyonu 5,32 ± 1,98 ng/m^3, partikül fazda ise Σ_{15}PAH konsantrasyonu 0,81 ± 0,56 ng/m^3 bulunurken Cumalıkızık bölgesine ait ortalama Σ_{16}PAH'ın gaz fazındaki ve partikül fazındaki konsantrasyon değerleri sırasıyla 4,91 ± 3,41 ng/m^3 ve 1,84 ± 1,82 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. Böylece havadaki PAH'ların çoğunluğu gaz fazında bulunduğu ve partiküle bağlı PAH'ların içeriğinin düşük olduğu belirlenmiştir.

Ovaakça ve Cumalıkızık örnekleme bölgelerinde sırasıyla ΣPAH konsantrasyonunun %87,6 ve %72,7'si gaz fazında belirlenmiştir. Çalışma boyunca partikül ve gaz fazlarındaki her PAH türünün toplam PAH konsantrasyonuna nispi katkısı (%) Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

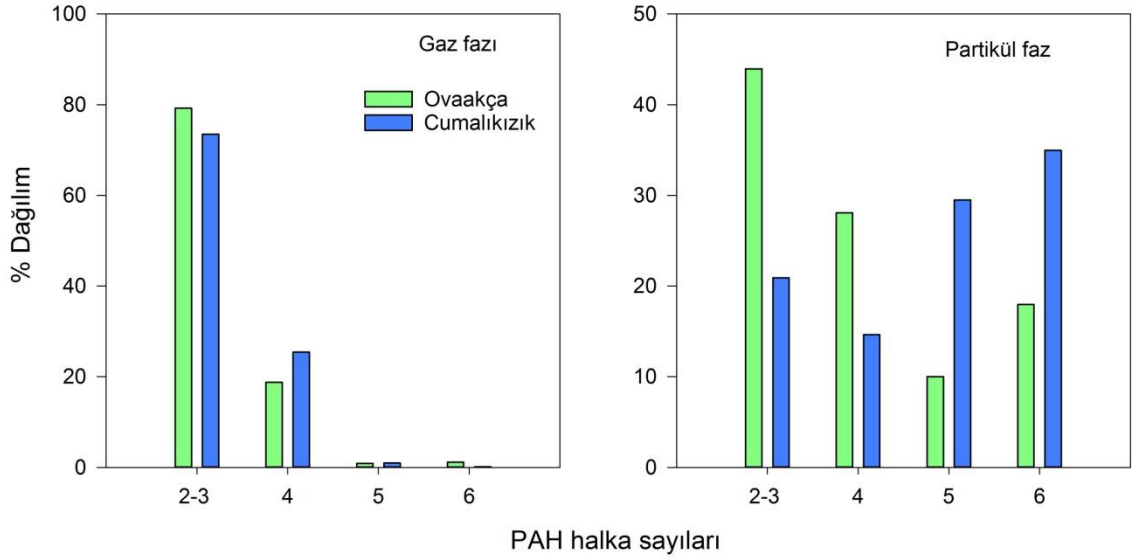


Şekil 4.2. Gaz ve partikül fazlarındaki PAH türlerinin dağılımı

Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerinde düşük molekül ağırlıklı PAH'ların ağırlıklı olarak gaz fazında olduğu, yüksek molekül ağırlıklı türlerin düşük oranda ve partikül fazda olduğu görülmektedir (Şekil 4.2). Ovaakça bölgesinde belirlenen baskın türler Phe (%32,2), Fln (%19,7), Nap (%15,3), ve Fl (%10,5), Cumalıkızık bölgesinde ise Phe (%36,2), Fl (%14,7), Fln (%14,7), Py (10,7) ve Nap (%9,2) gibi düşük molekül ağırlıklı türlerdir. Her iki örnekleme bölgesinde de Phe en baskın kirletici olarak görülmektedir.

Bu sonuç literatürdeki çalışmalarla da uyum sağlamıştır (Akyüz ve Çabuk 2010, Verma ve ark. 2017).

Şekil 4.3'de gaz ve partikül fazlarındaki PAH'ların halka sayılarına göre dağılımı verilmiştir.

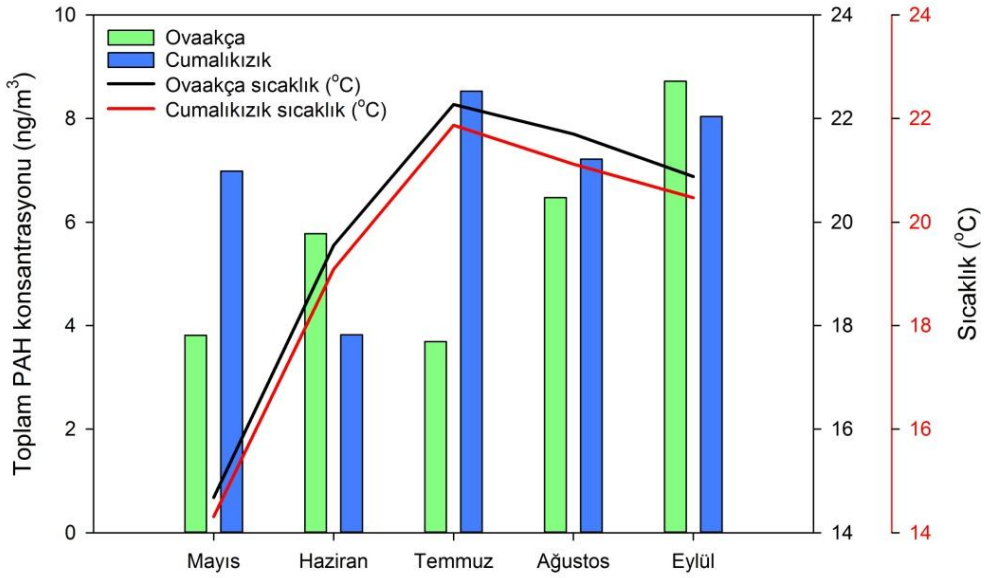


Şekil 4.3. Gaz ve partikül fazlarındaki PAH'ların halka sayılarının dağılımı

Gaz fazına bakıldığında 2-3 halkalı PAH'lar, toplam PAH'ların %79,2 (Ovaakça) ve %73,5 (Cumalıkızık)'ini oluştururken 4 halkalı PAH'lar Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerinde sırasıyla %18,8 ve %25,4'ünü oluşturmuştur. Partikül fazında ise 2-3 halkalı PAH'lar Ovaakça bölgesinde %43,9 ve Cumalıkızık bölgesinde %20,9 oranında belirlenmiş olup 4 halkalı PAH'lar %28,1 (Ovaakça) ve %14,6 (Cumalıkızık) oranlarında tespit edilmiştir. Ovaakça bölgesinde Nap'dan kaynaklanan 2-3 halkalı PAH'lar partikül fazında yüksek belirlenmiştir bu durum bölgede trafiğin oldukça yoğun olması ve sanayi bölgesine olan yakınlığı ile açıklanabilir. Her iki örnekleme bölgesinde 4, 5 ve 6 halkalara sahip PAH bileşiklerinin partikül fazında yüksek oranda, 2 ve 3 halkalı türlerin ise gaz fazında baskın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların daha az uçucu olduğu ve partikül madde üzerine adsorbe olmaya daha fazla meyilli olma gerçeğiyle uyumludur (Taşdemir ve Esen 2007, Verma ve ark. 2017).

4.1.2 YHHÖ'ndeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi

Beş aylık örnekleme periyodu boyunca aylara göre ΣPAH konsantrasyonları hesaplanmıştır. Bölgesel olarak belirlenen ΣPAH'ların aylara ve sıcaklığa göre dağılımı Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. YHHÖ'deki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi

Aylık sıcaklık ortalamalarının çok yakın olduğu her iki bölgedeki ΣPAH konsantrasyonları değişkenlik göstermektedir. En yüksek sıcaklığın ölçüldüğü Temmuz ayında Ovaakça bölgesindeki PAH konsantrasyonunda önceki aya göre azalma görülürken, Cumalıkızık bölgesinde artış görülmektedir. Sıcaklık ve Σ_{16}PAH konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişki (Pearson korelasyonu, Ovaakça r^2=0,14 p= 0,54; Cumalıkızık r^2=0,28 p=0,63; p>0,05) bulunamamıştır. Bu sonuç, doğal kaynaklardan kaynaklanan buharlaşmanın, ortam havasında ölçülen PAH'ların ana nedeni olamayacağını açıkça göstermiştir. Her iki bölge için de antropojenik kaynakların baskın olması bu sonucu doğrulamaktadır (Taşdemir ve Esen 2007). Bölgelerde arıcılığın yapılması ile kovanlarda çalışırken tütsü yakılması (Perugini ve ark. 2009, Lambert ve ark. 2012), piknik yapılması, çöplerin, ağaç artıklarının yakılması gibi günlük pişirme emisyonları, trafik akışının yoğun olması da PAH konsantrasyonlarını etkilemekte ve bölgeler arasındaki PAH konsantrasyonunda farklılığa sebep olmaktadır (Ravindra ve ark. 2008, Zhao ve ark. 2011, Tobiszewski ve

Namiesnik 2012, Sampath ve ark. 2015, Çetin ve ark. 2017). Ovaakça örnekleme bölgesi yoğun trafikten etkilenen yerleşime oldukça yakın bir bölgedir. Bununla birlikte Ağustos ve Eylül ayları kış hazırlıklarının yapıldığı dönemdir. Bölgede bu hazırlıklar için açık alanlarda ateş yakılması ve Eylül ayında bal hasadının yapılmasıyla artan tütsü kaynağı PAH konsantrasyonlarının artmasına neden olmuştur. Cumalıkızık örnekleme bölgesinde ise özellikle haftasonları gelen misafirler için yakılan mangal nedeniyle ve bölgedeki tarımsal faaliyetler, rekreasyon alanlarına yapılan ziyaretle artan trafik akışı ile daha yüksek PAH konsantrasyonları görülmektedir.

4.1.3 YHHÖ'ndeki PAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Gaz ve partikül fazlarında belirlenmiş olan PAH konsantrasyonlarının literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

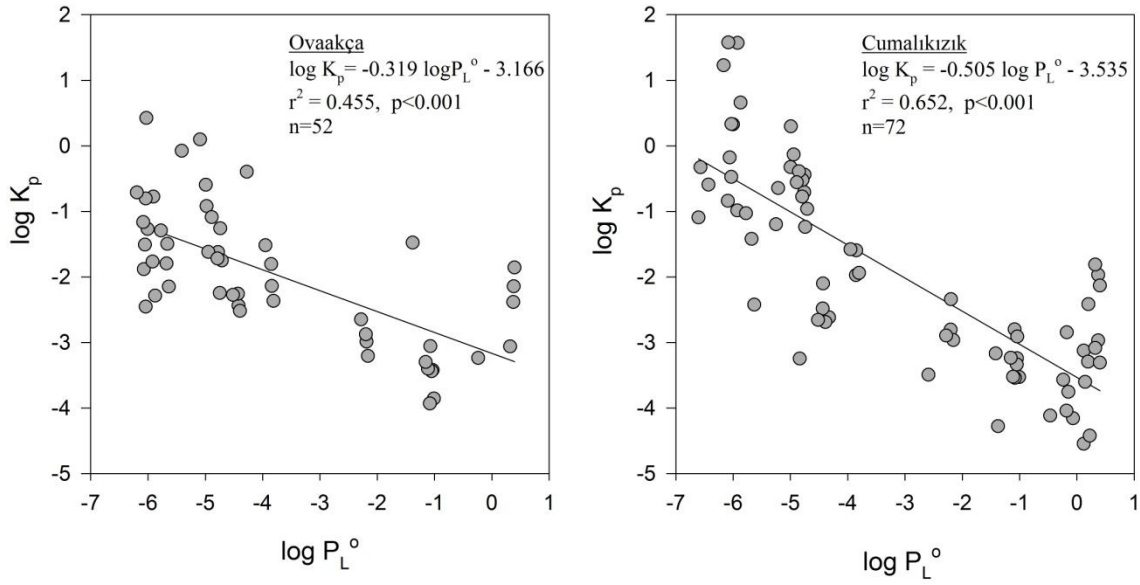
Literatürdeki birçok çalışmanın sonuçları yıllık olarak verilmiştir. Bu sonuçların, çalışmamızdaki hem kentsel hem de yarı-kentsel bölgelerde belirlenen PAH konsantrasyonlarından oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Esen ve ark. 2006, Akyüz ve Çabuk 2010; Demircioğlu ve ark. 2011, Birgül ve Taşdemir 2015, Verma ve ark. 2017, Gaga ve Arı 2019, Esen ve ark. 2019). Çalışmamız PAH konsantrasyonları, Pratt ve ark. (2018)'nın Minnesota, ABD'de yaptıkları çalışma sonuçlarının arasında belirlenmiştir. Ulsan, Güney Kore'de yarı-kırsal alanda yıllık alınan örneklerden elde edilen PAH konsantrasyonları (Nguyen ve ark. 2018), çalışmamız sonuçlarına yakın değerlerdedir. Ayrıca, literatürde ilkbahar ve yaz mevsimlerini kapsayan bazı çalışmaların sonuçları da yine çalışmamız sonuçlarından yüksek belirlenmiştir (He ve Balasubramanian 2010, Ma ve ark. 2011, Wang ve ark. 2013). Evci (2016)'nın Haziran-Temmuz 2013 tarihlerinde yarı-kırsal alandan aldıkları örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının, çalışmamızdaki PAH konsantrasyonları ile yakın aralıklarda belirlenmesine rağmen yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1 YHHÖ ile belirlenen PAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Konsantrasyon			Tür Sayısı	Örnekleme Bölgesi	Periyot/Yıl	Referans
Gaz	Partikül	G+P				
5,32 ± 1,98	0,81 ± 0,56	6,0 ± 2,2 (2,2 -10,8)	16	Ovaakça, Bursa (kentsel)	Mayıs-Eylül 2017	Bu çalışma
4,91 ± 3,41	1,84 ± 1,82	6,7 ± 4,1 (1,1- 16,5)		Cumalıkızık, Bursa (yarı-kentsel)		
-	-	205±236 (6-798)	15	U.Ü, Bursa (yarı-kırsal)	Şubat 2013-2014	Esen ve ark. 2019
160,4 ± 110,0	72,4 ± 38,0	-	13	Eskişehir (kentsel, trafik) (kırsal)	Mart-Kasım 2012	Gaga ve Arı 2018
74,8 ± 56,1	64,8 ± 42,5	-				
4,11	2,55	6,67	13	Ulsan, Güney Kore (yarı-kırsal)	Haz. 2013-Mayıs 2014	Nguyen ve ark. 2018
-	-	0,07-68,2	16	Minnesota, Amerika (kentsel) (kentsel, trafik)	Haz. 2013-2015	Pratt ve ark. 2018
-	-	0,02-82,3				
506,8±40,9	3508,3±189	4015,2	16	Agra, Hindistan (kentsel, trafik) (kırsal)	Kasım 2015-Şubat 2016	Verma ve ark. 2017
289,8±22,6	334,2±15,7	624				
-	-	59,7±52,8 (16,4-164,9)	15	Bursa, Türkiye (yarı-kırsal)	Nisan-Mayıs 2013	Evci 2016
-	-	11,8±3,7 (5,6-16,2)			Haz.-Tem. 2013	
113 ± 131	28 ± 36	131 ± 160	12	Bursa (trafik) (yerleşim) (kıyı) (yarı-kırsal)	Haziran 2008-2009	Birgül ve Taşdemir 2015
142 ± 204	56 ± 85	184 ± 276				
53 ± 73	24 ± 40	73 ± 108				
19 ±34	11 ± 23	27 ± 49				
25,45-86,23	7,7-29,01	-	9	Arktik Okyanusu Kuzey Pasifik (kutup bölgesi)	Temmuz-Eylül 2012	Wang ve ark. 2013
109,7	34,5	144 ± 163	14	Yeşildere, İzmir (kentsel, trafik)	Mayıs 2003-2004	Demircioğlu ve ark. 2011
23,5	12,3	36 ± 39		Kampüs, DEÜ, İzmir (kırsal)		
118,7±104,7	104,1±129,9	222,8±219,5	16	Pekin, Çin (kentsel)	Ağus.-Ey. 2008	Ma ve ark. 2011
-	-	36,4±14,9 (16,4-57,4)	16	Singapur (endüstriyel, trafik)	Nisan-Haz. 2008	He ve Balasubramanian 2010
114-184	0,52-636	-	14	Zonguldak (kentsel)	Mayıs 2007-Nisan 2008	Akyüz ve Çabuk 2010
-	-	298±418	15	OSB, Bursa (ensüstriyel)	Tem. 2004-Mayıs 2005	Esen ve ark. 2006

4.1.4 PAH'ların gaz/partikül dağılımı

PAH'ların gaz/partikül fazları arasındaki dağılımı, gaz/partikül dağılım katsayısı, Kp ($m^3/\mu g$) denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Kp ile P_L^0 (Bir bileşiğin yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı) arasındaki doğrusal ilişki denklem 2.3 ile incelenmiştir. Denklem 2.3'e göre hesaplanan her bir PAH türü için logKp'ye karşı log P_L^0 değerleri grafiğe geçirilerek m_r ve b_r değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. log Kp ve log P_L^o regresyon grafiği

Ovaakça ve Cumalıkızık numuneleri için eğim değerleri (m_r) -0,319 ve -0,505, doğruyu kestiği nokta (b_r) sırasıyla -3,166 ve -3,535 olarak bulunmuştur. logKp'ye karşı çizilen logP_L^o değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki belirlenmiştir (Ovaakça r^2=0,455 ve Cumalıkızık r^2=0,652). Örnekleme boyunca belirlenen logKp ve logP_L^o arasında anlamlı negatif korelasyon (Spearman korelasyonu, Ovaakça r = -0,676, Cumalıkızık r = -0,790, p <0,05) görülmüştür.

Teorik olarak, eğim değerleri (m_r) herhangi bir deneysel hata ve girişim şartı olmadan dengede −1'e yakın olmalıdır (Pankow 1994). m_r değerlerinde sapma nedenleri; emisyon kaynaklarından kaynaklanan denge dışı koşullar, örnekleme noktasına yakınlık (Sitaras ve ark. 2004), kirleticilerin buhar fazındaki reaksiyonları ve yerel kaynaklardan çıkan emisyonların sıcaklığının hızla değişmesi (Pankow ve Bidleman 1992) bileşiğin

partikül içinde değişmez bir kısmının varlığı ve bileşiğin bir fonksiyonu olarak desorpsiyon ve buharlaşma ısısı arasındaki farklar (Tasdemir ve Esen 2007), iki faz arasındaki adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi ve dengeye ulaşmak için gerekli zamanın olmaması (Verma ve ark. 2017) olarak belirlenmiştir. Eğim değerleri, gaz/partikül bölümleme mekanizması hakkında bilgi sağlar; m_r değeri -1'e eşit olduğunda partikül yüzeyinde adsorpsiyonun olduğunu ve m_r değeri -0,6'dan büyük ise, aerosol organik maddesine absorpsiyonun olduğunu göstermektedir (Sitaras et al. 2004, Li et al. 2016). Öte yandan, -0.6'dan küçük eğimler organik karbonun güçlü emilimini göstermektedir. Birçok durumda, eğim değeri -0,6 ile -0,9 ve hem absorpsiyon hem de adsorpsiyon birlikte ortaya çıkmaktadır (Harner ve Bidleman 1998, Li ve ark. 2016). Bu çalışmada, ölçülen eğimler -0.319 ile -0.505 arasındaydı ve bu, mesafenin ve organik karbon emiliminin dengeye olan güçlü etkisini göstermektedir. Çizelge 4.2'de bulunan eğim ve doğruyu kesim noktası değerlerinin literatürle karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 4.2. Eğim ve doğruyu kesim noktası değerlerinin literatürle karşılaştırılması

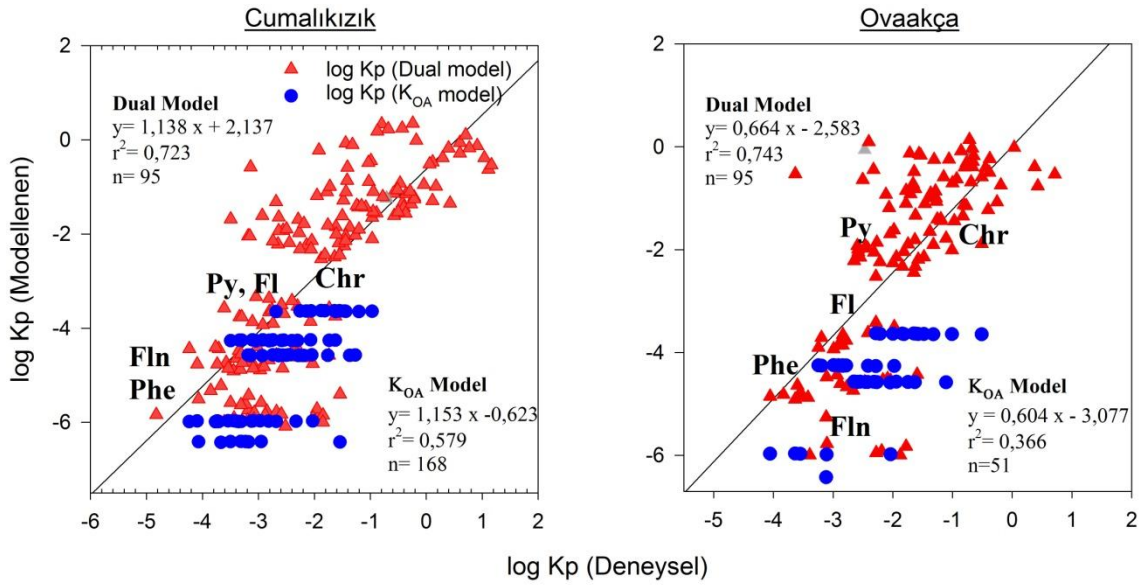
Örnekleme Bölgesi	Eğim (m_r)	Kesim noktası (b_r)	Kaynaklar
Ovaakça, Bursa	-0,319	-3,166	Bu Çalışma
Cumalıkızık, Bursa	-0,505	-3,535	Bu Çalışma
Bursa, Türkiye	(-0,49) - (-1,09)	(-4,87) - (-7,98)	Birgül ve Taşdemir 2015
Heng Dağı, Çin	-0,35	-3,16	Li ve ark. 2016
Yukon Bölgesi, Kanada	(-0,15) - (-0,53)	(-0,88) - (-3,32)	Sofowate ve ark. 2010
Pekin, Çin	(-0,54) - (-0,71)	(-3,69) - (-4,32)	Ma ve ark. 2011
Eskişehir, Türkiye	(-0,13) - (-0,33)	(-2,96) - (-3,47)	Gaga ve Arı 2019
Agra, Hindistan (trafik / kırsal bölge)	(-0,04) - (-2,83)	(-2,54) - (-6,68)	Verma ve ark. 2017
	(-0,06) - (-3,15)	(-2,59) - (-3,16)	

Hesaplanan eğim ve kesim noktası değerleri, literatür değerlerinin arasında kalmaktadır.

4.1.5 Oktanol-hava (K_{OA}) ve kurum-hava (K_{SA}: Dual model) dağılım katsayısı uygulaması

Oktanol-hava bölünme katsayısı (K_{OA}) ile Kp arasındaki ilişki denklem 2.4 ile belirlenmiştir. Hem absorpsiyon hem de adsorpsiyonun birarada olduğu (Dual model)

model ile Kp arasındaki ilişki denklem 2.6 ile incelenmiştir. Modellenen ve ölçülen Kp değerleri, K_{OA} ve Dual model için Şekil 4.6'da verilmiştir.



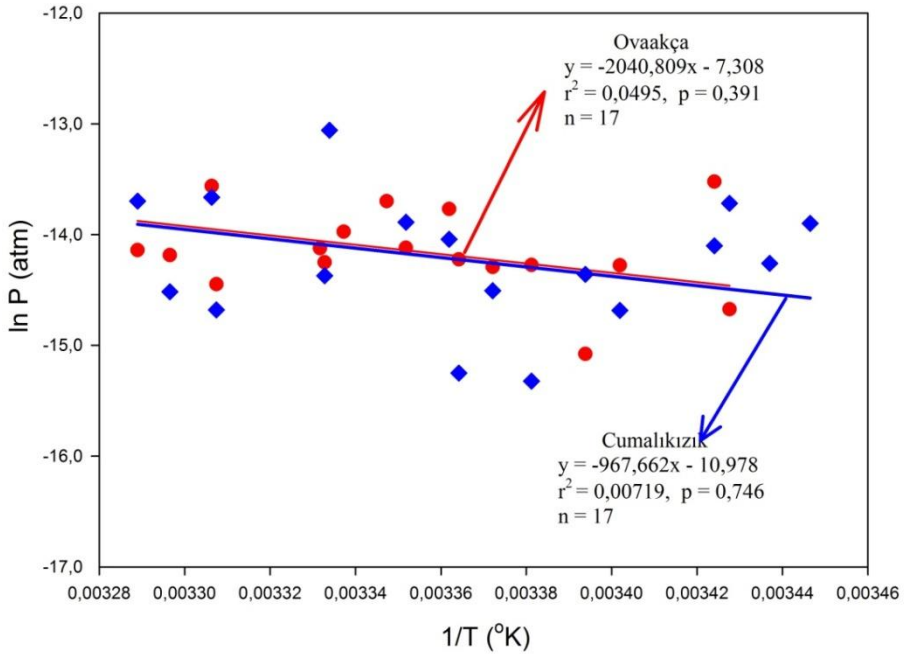
Şekil 4.6. K_{OA} ve Dual model için deneysel ve modellenen Kp değerlerinin karşılaştırılması

Deneysel ve modellenen Kp değerleri her iki bölgede korelasyon göstermiştir. Ovaakca bölgesindeki Kp değerinin sadece Fln bileşiği için düşük olduğu belirlenmiştir. Phe, Py, Chr, Fl, Fln ve diğer PAH'ların deneysel Kp değerleri, K_{OA} modeline göre Dual model (Ovaakça r^2 = 0,743 p=<0,001; Cumalıkızık r^2 = 0,723 p=<0,001; p <0,05) ile daha iyi uyum göstermiştir. Başka bir deyişle, Dual model absorpsiyon ve adsorpsiyon için daha iyidir. Benzer olarak, Wang ve ark. (2011)'nın Kuzey Çin'de kırsal ve kentsel bölgelerde yaptıkları çalışmada ve Esen ve ark. (2006)'nın, Bursa'da kentsel bir bölgede yaptıkları çalışmada (r^2=0,48) gaz/partikül dağılımında Dual modelin daha iyi uyum sağladığını bildirmişlerdir. Odabaşı ve ark. (2006)'nın İzmir şehir merkezine yakın bölgede (r^2 = 0,940) ve İspanya'nın Zaragoza bölgesinde Kp değerleri, kurum-hava modeline (r^2= 0,95) uyum sağlamıştır (Callen ve ark. 2008).

4.1.6 Sıcaklık ile gaz fazındaki PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki

PAH konsantrasyonları ile meteorolojik parametrelerden olan sıcaklık arasında en yüksek korelasyon tespit edilmiştir (Esen 2006). Sıcaklık ile konsantrasyon arasındaki

ilişki denklem 2.8'de verilen Clausius–Clapeyron denklemi ile açıklanmıştır. Bölgelere göre PAH konsantrasyonları için lnP'ye karşı 1/T Clausius-Clapeyron grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir.

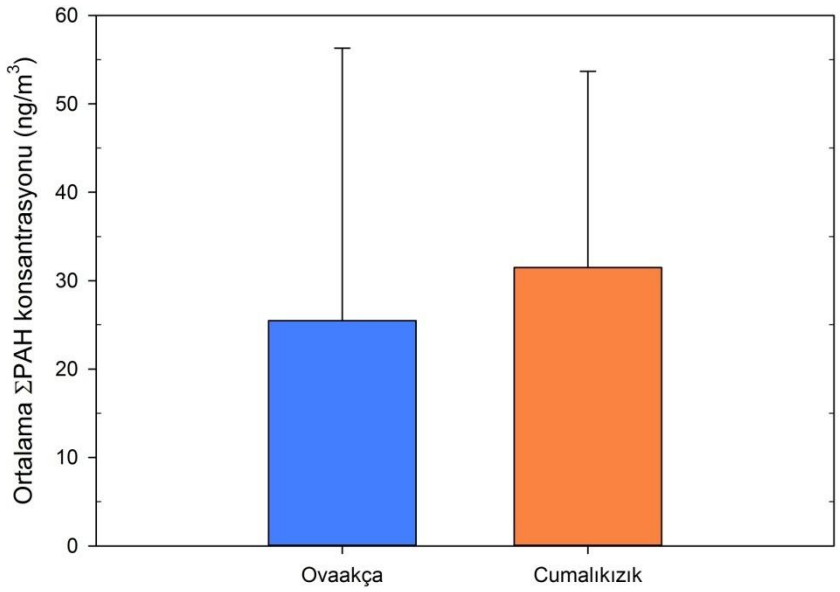


Şekil 4.7. Gaz fazındaki PAH'lar için Clausius-Clapeyron grafiği

Şekil 4.7'ye göre toplam PAH'ların sıcaklığa karşı eğim değeri Ovaakça bölgesi için -2040,8 iken, Cumalıkızık bölgesi için ise -967,6 olarak belirlenmiştir. Düşük eğim değerleri uzun menzilli taşınmayı veya yüzeylerden buharlaşmayı gösterirken, yüksek eğim değerleri de PAH kaynaklarının yakın olduğuna işaret etmektedir (Sofuoğlu ve ark. 2001, Esen 2006, Akyüz ve Çabuk 2010, Gaga ve ark. 2012, Verma ve ark. 2017). Literatürde, hem negatif hem de pozitif eğim değerleri bildirilmiştir. Belirlenen -2040,8 (Ovaakça) ve -967,6 (Cumalıkızık) eğim değerleri, literatürde bildirilen -4164'lük eğim değerinden büyük bulunmuştur (Odabaşı ve ark. 2006). Ayrıca Ovaakça bölgesinin eğim değeri, bildirilen -1446 ile -9600 eğim değerlerinin (Sofuoglu ve ark. 2001) arasında, Cumalıkızık bölgesinin eğim değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Başka bir çalışmada ise -3342 ile -14203'lük eğim değerleri (Sitaras ve ark. 2004), her iki bölgenin eğim değerlerinden oldukça düşük bulunmuştur. Bu sonuç, buharlaşmanın, bölgedeki konsantrasyon seviyesi dalgalanmalarında baskın bir parametre olmadığını diğer kaynaklardan atmosfere verilen PAH kaynaklarının etkili olduğunu göstermiştir.

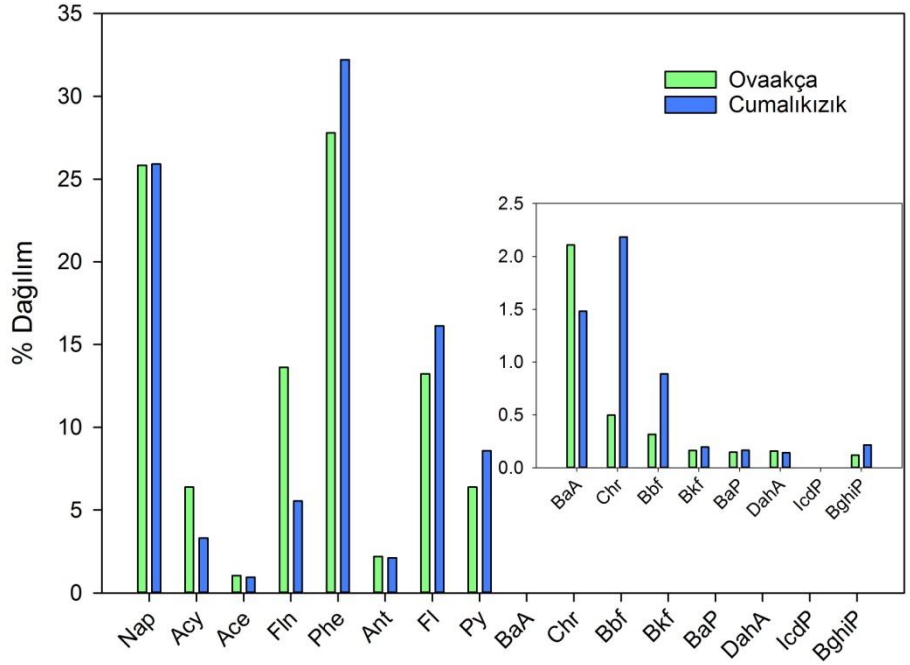
4.2. Pasif Hava Örnekleyicisi (PHÖ) İle Elde Edilen Bulgular

PHÖ ile Mayıs 2017-Nisan 2018 tarihleri arasında, arıcılık sezonunda (Mayıs-Eylül 2017) tüm örnekleyicilerle birlikte iki haftada bir, Eylül ayından sonra da ayda bir olacak şekilde hava örnekleri toplanmıştır. PÜK örneklerindeki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Ovaakça bölgesinde ΣPAH konsantrasyonu yıl boyunca 3,51 ile 93,02 ng/m^3 arasında değişmekte iken Cumalıkızık bölgesinde 14,57 ile 86,43 ng/m^3 arasında değişim göstermiştir. Yıllık ortalama Σ_{15}PAH konsantrasyonu Ovaakça bölgesinde 25,47 ± 30,84 ng/m^3, Cumalıkızık bölgesinde ise 31,48 ± 22,21 ng/m^3 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. PHÖ'deki ortalama ΣPAH konsantrasyonu

Bölgeler arasındaki yıllık PAH konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır (Mann Whitney testi p=0,10>0,05). Tür bazındaki PAH konsantrasyonlarının % dağılımları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

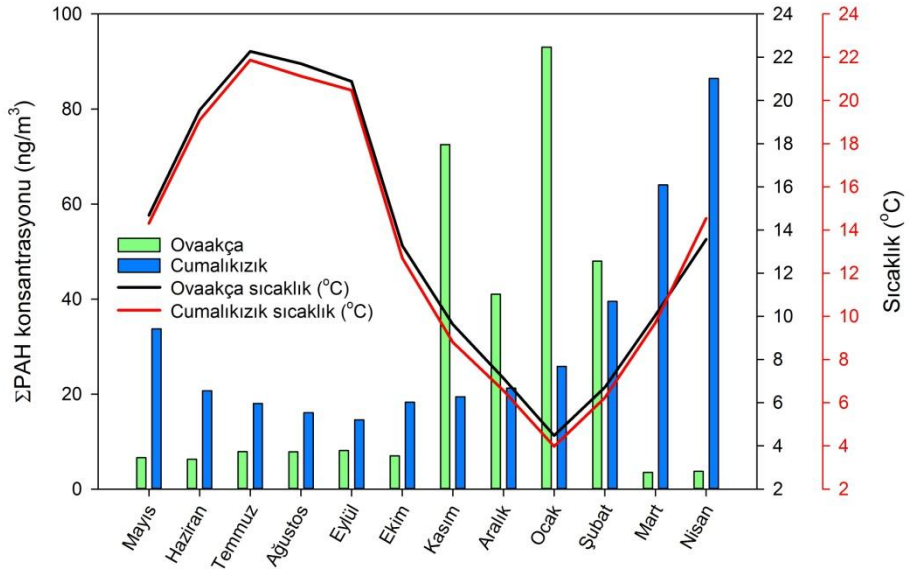


Şekil 4.9. PHÖ'deki PAH konsantrasyonlarının tür bazında dağılımı

Her iki bölgede de Phe ve Nap baskın tür olarak belirlenmiştir. Phe, Ovaakça bölgesinde toplam PAH konsantrasyonunun %27,8'ini, Cumalıkızık bölgesinde ise %32,2'sini oluşturmaktadır. Nap ise Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerinde sırasıyla, toplam PAH konsantrasyonunun %25,8 ve %25,9'una sahiptir. Hem Ovaakça hem de Cumalıkızık bölgesinde 5 ve 6 halkalı türler oldukça düşük oranlarda belirlenmiş olup, IcdP tespit edilmemiştir. Phe bazı bölgelerdeki (Aliağa, İstanbul) çalışmalarda da baskın tür olarak belirlenmiştir (Bozlaker ve ark. 2008; Aydın ve ark. 2014; Çetin ve ark. 2017).

4.2.1 PHÖ'ndeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi

PÜK örneklerdeki toplam PAH konsantrasyonlarının aylara ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

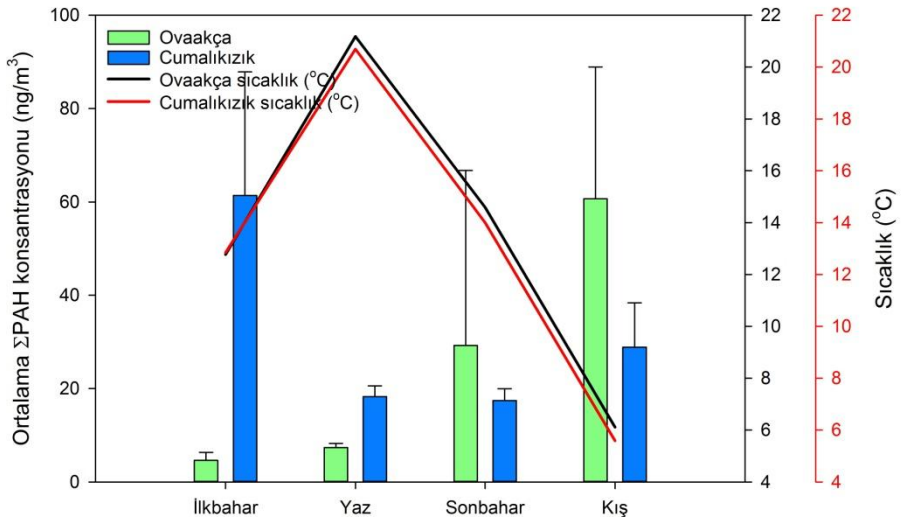


Şekil 4.10. PHÖ'deki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana ve sıcaklığa göre değişimi

PAH konsantrasyonlarının zamana göre değişimi incelendiğinde, Cumalıkızık bölgesinde daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmektedir. En yüksek PAH konsantrasyonu Ovaakça bölgesinde Ocak ayında, Cumalıkızık bölgesinde ise Nisan ayında belirlenmiştir. En düşük PAH konsantrasyonu, Ovaakça bölgesinde Mart ve Nisan aylarında (3,51 ve 3,75 ng/m^3), Cumalıkızık bölgesinde ise Eylül ayında (14,57 ng/m^3) olduğu görülmektedir. Ovaakça bölgesinde sıcaklık dalgalanmaları ile PAH konsantrasyonları arasında korelasyon gözlenirken (r^2=0,52 p=0,008, p<0,05), Cumalıkızık bölgesinde herhangi bir korelasyon görülmemiştir (r^2=0,22 p=0,49, p>0,05). Ovaakça bölgesinde sıcaklıkların yüksek olduğu aylarda evsel ısınmanın olmaması nedeniyle PAH konsantrasyonlarında azalma görülmesi beklenen bir durumdur. Kış aylarında azalan hava sıcaklıkları ile ısınmalı dönem başladığından Kasım-Şubat ayları arasında PAH konsantrasyonları pik yapmıştır. Cumalıkızık bölgesindeki PAH konsantrasyonları parabolik bir artış göstermektedir. Bölgedeki PAH konsantrasyonlarının Ovaakça bölgesine göre yüksek olması, bölgenin konumu gereği piknik alanları ve tarım alanlarına yakın olması ve örnekleme bölgesine gelen misafirler için mangal yakılması ile açıklanabilir. Çünkü mangal ve anız yakılması PAH kaynakları arasındadır.

4.2.2 PHÖ'deki PAH konsantrasyonların mevsimsel değişimi

Mayıs 2017 ve Nisan 2018 tarihleri arasında alınan örnekler ilkbahar (Nisan-Mayıs-Haziran), yaz (Temmuz, Ağustos, Eylül), sonbahar (Ekim, Kasım, Aralık) ve kış (Ocak, Şubat, Mart) mevsimlerini temsil etmektedir. PÜK'lerdeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Ovaakça bölgesinde dört mevsim için ortalama ΣPAH konsantrasyonları 4,62±1,72 (ilkbahar), 7,34±0,92 (yaz), 29,22±37,50 (sonbahar) ve 60,69±28,21 (kış) ng/m^3 olarak belirlenmiştir. Cumalıkızık bölgesine ait PAH konsantrasyonları ise 61,39±26,45 (ilkbahar), 18,26±2,32 (yaz), 17,42±2,53 (sonbahar) ve 28,86±9,50 (kış) ng/m^3 olarak hesaplanmıştır.

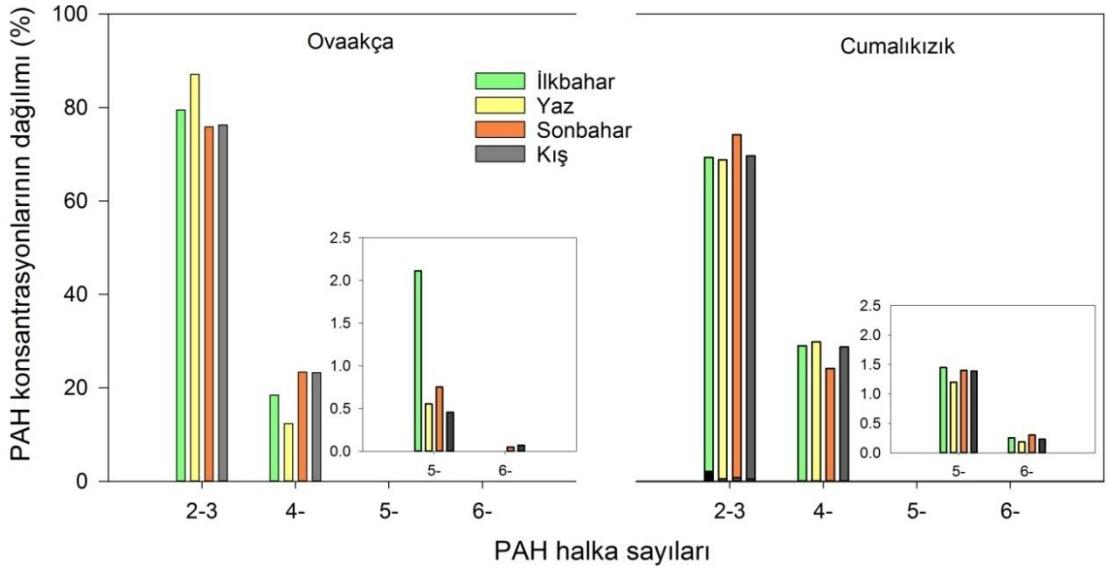


Şekil 4.11. PHÖ'deki ortalama ΣPAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Şekil 4.11'den, Ovaakça bölgesinde en yüksek PAH konsantrasyonunun kış mevsiminde olduğu ve bunu sonbahar, yaz ve ilkbahar mevsiminin izlediği görülmektedir. Cumalıkızık bölgesinde ise en yüksek PAH konsantrasyonu ilkbaharda görülmektedir. Kış mevsiminde PAH konsantrasyonlarındaki artış bazı çalışmalarda da bildirilmiştir (Vardar ve ark. 2008, Pozo ve ark. 2012, Aydın ve ark. 2014, Dumanoğlu ve ark. 2017). Sonbahar, kış ve ilkbahar mevsimlerinde, kaynak yoğunluğundaki artış, trafik yoğunluğu, meteorolojik koşullar (düşük karışım yüksekliği) ve güneş akısındaki azalma gibi farklı faktörlerin atmosferik PAH konsantrasyonlarını arttırdığı düşünülmektedir (Birgül ve ark. 2011, Niu ve ark. 2017, Çetin ve ark. 2018). Her iki bölge arasındaki mevsimsel (ilkbahar-yaz-sonbahar-kış) sıcaklık farkı yok denecek

kadar azdır (Ovaakça 12,77-21,18-14,59-6,11 ^{o}C; Cumalıkızık 12,85-20,69-14,00-5,59 ^{o}C). Kentsel bölge olan Ovaakça için artan hava sıcaklığıyla PAH konsantrasyonlarında bir azalma gözlenmiştir. PAH'ların mevsimsel değişimi, soğuk mevsimde konut ısıtması ve trafik yoğunluğundaki değişikliklere bağlı olabilir. Yaz mevsiminde, konut ısınmasında azalmalara ek olarak, geçerli atmosferik koşullar PAH dağılımını ve ayrışmasını olumlu yönde etkileyerek göreceli olarak düşük PAH seviyelerine neden olabilmektedir (Gaga ve ark. 2009, Birgül ve ark. 2011, Aydın ve ark. 2014, Niu ve ark. 2017). Ayrıca kış mevsiminde meteorolojik koşullar, kirleticilerin atmosferde birikmesini sağlayarak konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır (Birgül ve ark. 2011). Cumalıkızık bölgesinde ilkbahar ve kış mevsimlerinde görülen yüksek PAH konsantrasyonları, kışın ısınmalı sezonun başlaması ile, ilkbahar mevsiminde ise bölgenin tarımsal alanlara olan yakınlığı nedeniyle bahçelerin bakımı sırasında artıkların yakılması ve bölgede piknik yapılması ile açıklanabilir.

PAH'ların halka sayılarının bölgelere göre dağılımı Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. PHÖ'deki PAH'ların halka sayılarının dağılımı

Her iki bölgede tüm mevsimlerde 2 ve 3 halkalı PAH'lar baskın olarak bulunmuştur. Ovaakça bölgesinde 2 ve 3 halkalı PAH'lar, toplam PAH'ların; ilkbahar mevsiminde %79,4, yaz mevsiminde %87,1, sonbaharda %75,8, ve kış mevsiminde ise %76,3'ünü oluşturmaktadır. 4 halkalı PAH'lar ilkbaharda %18,4, yaz mevsiminde %12,3 oranında,

sonbahar ve kış mevsiminde %23 oranında tespit edilmiştir. Cumalıkızık bölgesindeki 2-3 halkalı PAH'lar ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde sırasıyla %69,3, %68,8, %74,2 ve %69,7 oranında, 4 halkalı PAH'lar ise ilkbahar ve yaz mevsimlerinde %29, sonbaharda %24 ve kış mevsiminde %29 oranında tespit edilmiştir.

4.2.3 PHÖ'ndeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

PHÖ'deki PAH konsantrasyonlarının literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 4.3'te verilmiştir.

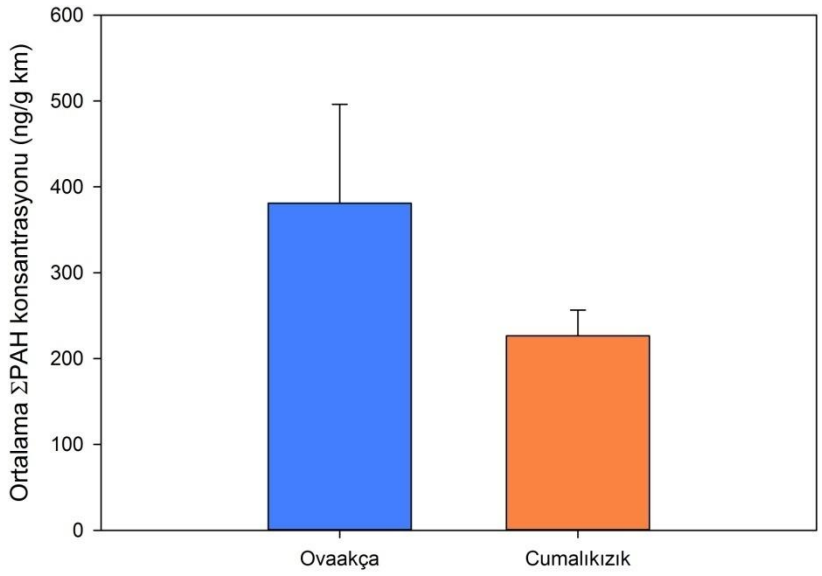
Literatüre bakıldığında, endüstriyel bölgelerden (Conception, Aliağa, İskenderun, Dilovası, Kütahya) alınan örneklerdeki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları çalışmamız sonuçlarından oldukça yüksek bulunmuştur (Pozo ve ark. 2012, Kaya ve ark. 2012, Odabaşı ve ark. 2016, Çetin ve ark. 2017, Dumanoğlu ve ark. 2017). Bazı kentsel ve yarı-kentsel bölgelerden mevsimsel alınan (Temuco, Bursa ve İstanbul) örneklerde yine çalışmamızdan yüksek PAH konsantrasyonları görülmüştür (Pozo ve ark. 2015, Evci 2016, Çetin ve ark. 2017). Pozo ve ark. (2012)'nın Conception, Şili'den aldıkları kentsel örnekler ile Alvarez ve ark. (2012)'nın Santiago, Kolombiya'dan endüstriyel ve tarımsal özellikteki bölgelerden topladıkları PÜK örneklerindeki PAH konsantrasyonları çalışmamız sonuçlarına yakın bulunmuştur. Estellano ve ark. (2012)'nın Toskana, İtalya'dan ilkbahar-yaz sezonunda üç bölgeden aldıkları örneklerdeki PAH konsantrasyonları, çalışmamız ilkbahar ve yaz mevsimindeki konsantrasyon değerlerinden düşük bulunmuştur.

Çizelge 4.3. PHÖ'deki PAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Konsantrasyon (ng/m^3)	Tür sayısı	Bölge	Yer	Periyot/Yıl	Referans
25,47±30,84 (yıllık) (3,5-93,02)	15	Kentsel	Ovaakça, Bursa	Mayıs 2017-Nisan 2018	Bu çalışma
4,62±1,72 (ilkbahar)					
7,34±0,92 (yaz)					
29,22±37,50 (sonbahar)					
60,69±28,21 (kış)					
31,48±22,21 (yıllık) (14,57-86,43)	15	Yarı-kentsel	Cumalıkızık, Bursa	Mayıs 2017-Nisan 2019	Bu çalışma
61,39±26,45 (ilkbahar)					
18,26±2,32 (yaz)					
17,42±2,53 (sonbahar)					
28,86±9,50 (kış)					
9,71-1164,5 (kış)	16	Endüstriyel	Kütahya	Ocak-Mart 2014	Dumanoğlu ve ark. 2017
3,04-131,7 (yaz)				Haziran-Ağu. 2014	
85,6 ± 68,3 (11,7-302)	15	Kentsel	İstanbul	Eylül-Aralık 2014	Çetin ve ark. 2017
74 ± 59 (ilkbahar)	15	Yarı-kentsel	Bursa	Şubat 2013-2014	Evci 2016
7 ± 0,6 (yaz)					
840 ± 170 (sonbahar)					
141 ± 73 (kış)					
170 ± 101	16	Endüstriyel	İskenderun	Kasım 2010-Şubat 2011	Odabaşı ve ark. 2016
49	13	Endüstriyel	Santiago de Cali, Kolombiya	2011	Alvarez ve ark. 2016
25		Tarımsal			
19-74 (yaz)	13	Kentsel	Temico, İtalya	Nisan-Temmuz 2008	Pozo ve ark. 2015
4-21 (sonbahar)				Ağus.-Kasım 2008	
7-14 (kış)				Aralık 2008-Mart 2009	
89,1±114	16	Endüstriyel	Aliağa, İzmir	Temmuz 2009	Kaya ve ark. 2012
(1,62-838)				Mayıs 2010	
285 ± 431	16	Endüstriyel	Dilovası, Kocaeli	Şubat 2015-2016	Çetin ve ark. 2017
(42-3842)					
40	15	Kentsel	Concepcion, Şili	2007	Pozo ve ark. 2012
225		Endüstriyel			
2,3±1,1	10	Kentsel	Toskana, İtalya	Nisan-Temmuz 2008	Estellano ve ark. 2012
0,29		Kırsal			
3,2±1,3		Tarımsal			

4.3. Arı Örnekleri İle Elde Edilen Bulgular

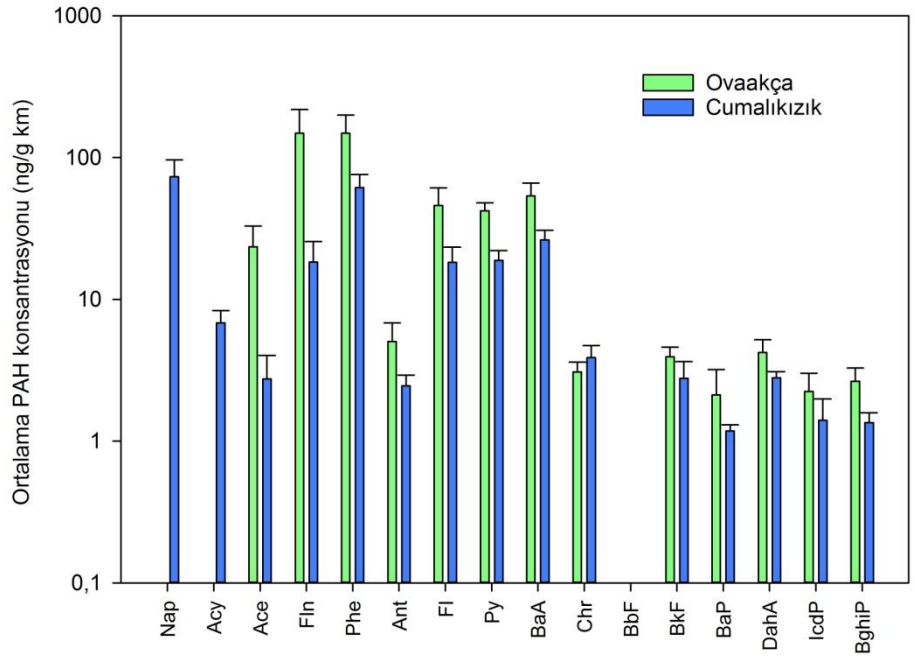
Arı örneklerindeki ortalama ΣPAH konsantrasyonları Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Ovaakça bölgesinde Σ_{13}PAH konsantrasyonu 146,13 - 611,94 ng/g km arasında, Cumalıkızık bölgesinde Σ_{15}PAH konsantrasyonu ise 119,40 - 252,20 ng/g km arasında değişim göstermiştir. Ortalama ΣPAH konsantrasyonu Ovaakça ve Cumalıkızık bölgeleri için sırasıyla 380,87 ± 115,33 ng/g km ve 226,34 ± 30,21 ng/g km olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Arı örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonu

PAH'ların konsantrasyonlarının bölgeler arasında anlamlı bir farklılık gösterip göstermediğini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Arı örneklerine ait iki grup arasındaki medyan değerler arasındaki fark beklenenden daha büyük bulunmuştur; istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu tespit edilmiştir ($p = 0,002 < 0,05$).

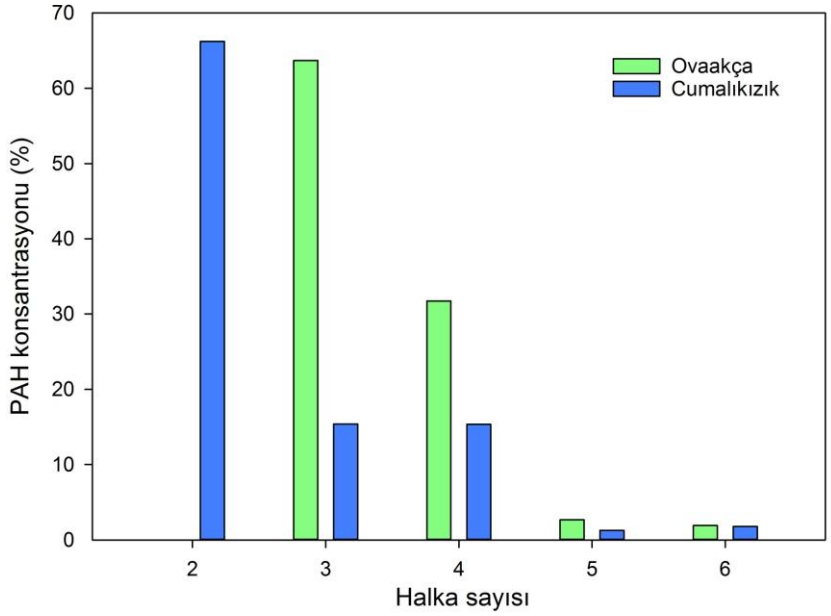
PAH konsantrasyonları tür bazında dağılımı Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Arı örneklerindeki PAH türlerinin dağılımı

Ovaakça bölgesinde Phe (148,71 ng/g km) baskın tür iken toplam PAH konsantrasyonunun %32,10'unu oluşturmaktadır. Cumalıkızık bölgesinde ise Nap (73,29 ng/g km) baskın kirletici türü olarak belirlenmiş ve toplam PAH konsantrasyonunun %31,40'ını oluşturmaktadır. Bazı numunelerdeki naftalinin tespit edilememesi, yüksek uçuculuğuna bağlı olmaktadır (Iwegbue ve ark. 2016). İzmir'de yapılan bir çalışmanın sonuçlarına göre arılarda Phe konsantrasyonu 1290 – 4030 ng/g km, Nap konsantrasyonu ise 390–8490 ng/g km arasında ölçülmüş olup (Kargar ve ark. 2017), bizim çalışmamızdaki konsantrasyonların oldukça üzerinde (Phe: 148,71 ng/g km, Nap: 73,29 ng/g km) olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni de İzmir'deki çalışmanın Aliağa sanayi bölgesinden toplanan arılarla gerçekleştirilmiş olmasıdır. Ayrıca örneklerde her iki bölgede de BbF tespit edilememiştir.

PAH'ların halka sayılarının bölgelere göre dağılımı Şekil 4.15'te verilmiştir.

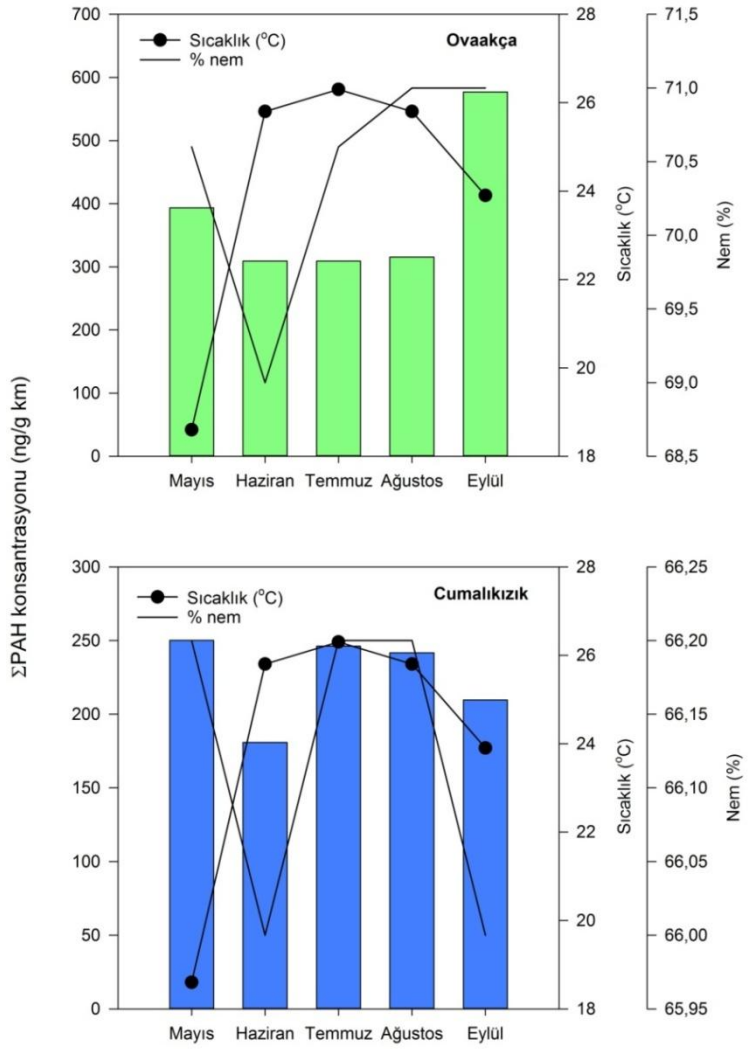


Şekil 4.15. Arı örneklerindeki PAH'ların halka sayılarının yüzde dağılımı

Arı örnekleri Ovaakça bölgesinde; %63,7'sini 3 halkalı, %31,7'sini 4 halkalı, %2,7'si 5 halkalı ve %1,9'u 6 halkalı PAH'lardan oluşmaktadır. Cumalıkızık bölgesinde ise 2 halkalı PAH'lar baskın olup %66,2'sini oluşturmaktadır. Bunu %15,3 oranları ile 3 ve 4 halkalılar, %1,3 ve %1,7 ile 5 ve 6 halkalı PAH'lar izlemektedir. Literatüre bakıldığında; İtalya'nın iki farklı bölgesinden alınan arı örneklerinde düşük molekül ağırlıklı PAH'lar baskın bulunmuş olup, 3 halkalı PAH'lar %93 oranında belirlenmiştir (Perugini ve ark. 2009). İzmir'de arılarla yapılan başka bir çalışmada ise 5 halkalı türler baskın bulunmuştur (Kargar ve ark. 2017). Bu sonuçlar, Ovaakça bölgesinde düşük molekül ağırlıklı türlerin baskın olması İtalya'daki çalışma ile uyum sağlarken, İzmir'deki çalışmadan farklılık göstermiştir. Bunun nedeni, İzmir'deki çalışmanın sanayi bölgesinde yapılmış olmasıdır.

4.3.1 Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi

Toplanan örneklerdeki ΣPAH konsantrasyonlarının aylara ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi

Ovaakça bölgesinde daha yüksek PAH konsantrasyonları gözlenmiştir. En yüksek PAH konsantrasyonu Ovaakça bölgesinde Eylül ayında 577,08 ng/g km ile Cumalıkızık bölgesinde ise 250,09 ng/g km ile Mayıs ayında belirlenmiştir. İtalya'da Mayıs ayında yüksek kirliliğe sahip bölgelerde daha yüksek PAH seviyelerinin tespit edildiği, vahşi yaşam rezervlerinin bulunduğu ve temiz bölgelerde Eylül ayında yüksek PAH düzeylerinin tespit edildiği bildirilmiştir (Perugini ve ark. 2009). Benzer bir çalışmada İtalya'da, yine Mayıs ayında yüksek PAH seviyeleri belirlenmiştir. Arıcılık uygulamalarında duman kullanımının yasaklanmış olduğu deney protokolüne başlamadan önce kovanların bakım çalışmaları sırasında arıcıların duman kullanması yüksek oranda PAH bulaşmasına neden olmaktadır (Amorena ve ark. 2009).

Sıcaklık ve nem değerleri konsantrasyon üzerinde ters orantılı olarak değişim göstermiştir. Ovaakça bölgesinde, Mayıs ayından itibaren sıcaklık değerlerinin artması ile PAH konsantrasyonlarında azalma gözlenmiştir. Cumalıkızık bölgesinde ise tam tersi durum Temmuz ayı itibari ile sıcaklığın azalması sonucu konsantrasyonun da azaldığı görülmüştür. Bu durum örneklemenin olduğu Mayıs-Eylül 2017 tarihlerindeki ortalama sıcaklık değerleri ile yapılan Spearman korelasyon testi sonucu ile doğrulanmıştır. Ovaakça bölgesinde sıcaklık ile konsantrasyon arasındaki r = -0,718 belirlenmiş ve yüksek korelasyon bulunmuştur (p=0,13>0,05). Cumalıkızık bölgesinde ise sıcaklık ile konsantrasyon arasındaki r = -0,205 olarak belirlenmiş ve korelasyon bulunamamıştır (p=0,68>0,05). Her iki bölgede nem değerlerindeki azalma ile konsantrasyon değerleri azalmış olup, örnekleme süresince doğru orantılı olarak devam etmiştir.

4.3.2 Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Arı örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Konsantrasyon (ng g^{-1} km)	Tür sayısı	Bölge	Yer	Method	Periyot/Yıl	Referans
0,05 - 9,28	7	Kirli alan (havaalanı yakını) ve kirlenmemiş alan	Abruzzi ve Latium, Italya	ACE	Mayıs-Ekim 2007	Perugini ve ark. 2009
0,31-46,21	4	Ekili tarımsal alan	Fransa	PLE	Mayıs-Ekim 2008	Lambert ve ark. 2012a
0,33 - 73,83		Ada				
261,18 - 553,33	16	Endüstri	İzmir, Türkiye	LLE	Nisan-Mayıs 2014	Kargar ve ark. 2017
146,13 - 611,94	13	Ovaakça (Kentsel)	Bursa, Türkiye	LLE	Mayıs-Eylül 2017	Bu çalışma
119,40 - 252,20		Cumalıkızık (Yarı-kentsel)				

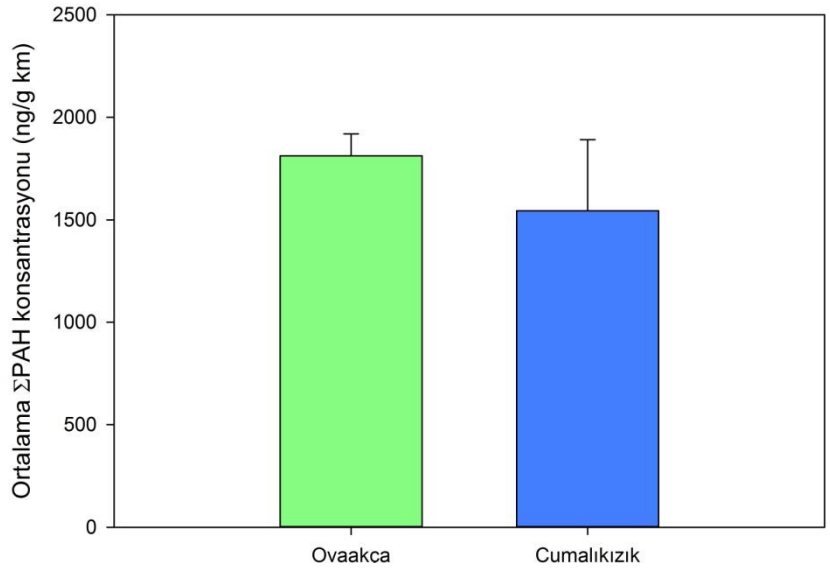
ACE: hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu, PLE: basınçlandırılmış sıvı ekstraksiyonu, LLE: sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Çizelge 4.4'e göre, İtalya ve Fransa'da yapılan çalışmalarda 7 ve 4 PAH türünün incelenmesi sonucu, bizim çalışmamıza göre oldukça düşük PAH konsantrasyonları

görülmektedir (Perugini ve ark. 2009, Lambert ve ark. 2012a). İzmir'de sanayi bölgesine yakın 5 farklı bölgede çalışılan arı örneklerinde Σ_{16}PAH konsantrasyonu, Cumalıkızık bölgesinde ölçülen konsantrasyonlardan yüksek, Ovaakça bölgesindeki PAH konsantrasyonları ile benzerlik göstermektedir.

4.4. Bal Örnekleri İle Elde Edilen Bulgular

Bal örnekleri, bal hasadının başladığı Temmuz ayı itibariyle Eylül ayı sonuna kadar toplanmıştır. Bal örneklerindeki ortalama ΣPAH konsantrasyonları Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Ovaakça bölgesinde ΣPAH konsantrasyonu 1596,68 - 2034,21 ng/g km arasında değişirken ortalama Σ_{12}PAH konsantrasyonu 1811,99 ± 107,50 ng/g km'dir. Cumalıkızık bölgesinde ise ΣPAH konsantrasyonu 592,24 - 1882,66 ng/g km arasında değişim gösterirken ortalama Σ_{16}PAH konsantrasyonu 1535,33 ± 346,85 ng/g km olarak ölçülmüştür.



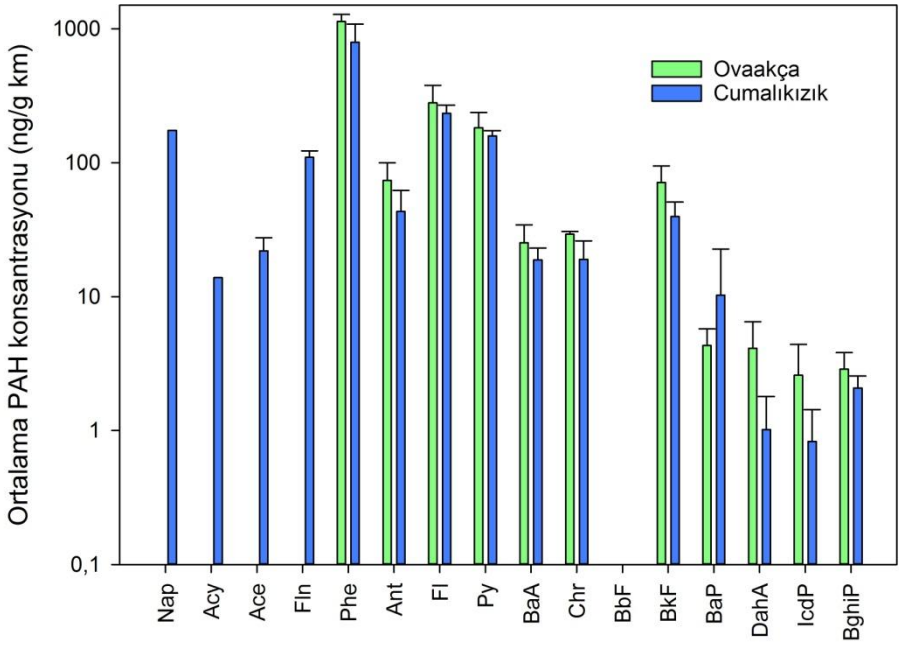
Şekil 4.17. Bal örneklerindeki ortalama **Σ**PAH konsantrasyonu

Bal örneklerindeki PAH konsantrasyonu her iki örnekleme bölgesinde de arı ve polen örneklerine göre oldukça yüksektir. Bal kirlenmesi, bitkilerin özelliklerine ve balların toplandığı bölgelerin kirlilik kaynaklarına ve seviyelerine bağlı olmaktadır. Perugini ve ark. (2009), botanik orijine ve açık morfolojiye sahip nektar çiçekleri ve yaprak özsularının kirletici maddelere daha fazla maruz kalması sonucu balların daha fazla

kirlendiklerini belirtmişlerdir. Dobrinas ve ark. (2008) ise bal örneklerin toplandığı bölgelerin konumu gereği, otomobil egzozu, yol tozu ve havadaki parçacıklar nedeniyle dağlık alanlarda üretilen balların kentsel alanlarda üretilenden daha az kirlendiğini belirlemişlerdir. Dolayısıyla, analitik sonuçlar Ovaakça bölgesinde, bölgenin konumu gereği yoğun trafiğin bulunması, üretilen balın, piknik alanları ile yerleşim yerlerine yakın olan Cumalıkızık bölgesinde üretilen ballardan daha fazla kirlendiğini göstermiştir. Aynı durum, 7 km^2'ye kadar dolaşabilen arı örnekleri için de geçerlidir. Ovaakça örnekleme bölgesi 7 km^2'lik alan etrafında, sanayi bölgesi, doğalgaz santralı, otoban, yerleşim alanları, küçük işyerleri ve anayollar bulunmaktadır dolayısıyla bu bölgede üretilen bal ve toplanan arı örneklerinde daha fazla PAH konsantrasyonunun belirlenmesi muhtemeldir.

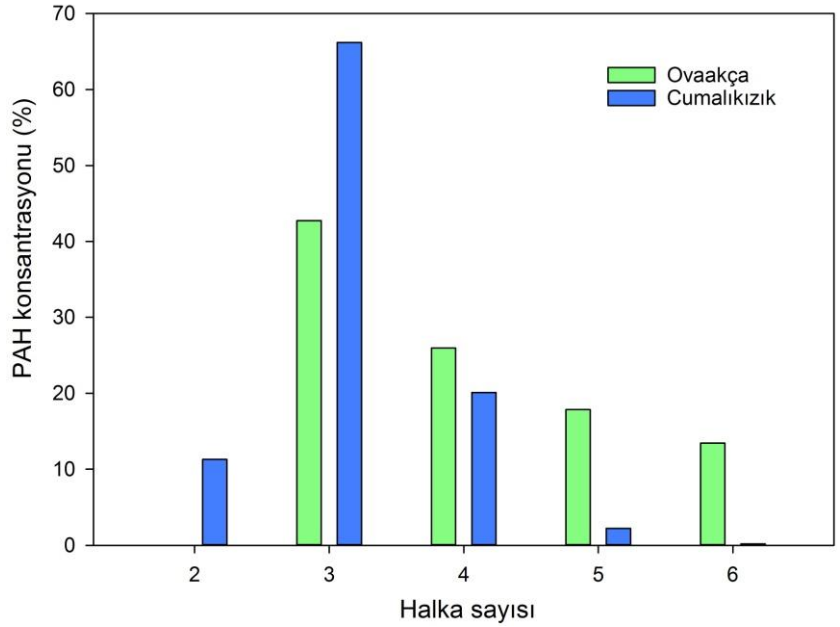
PAH'ların konsantrasyonlarının bölgeler arasında farklılık gösterip göstermediğini belirlemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p>0,05$).

PAH konsantrasyonları tür bazında Şekil 4.18'de gösterilmiştir. PAH türlerinden BbF her iki bölgede de belirlenememiştir. Ovaakça bölgesinde Nap, Acy, Ace ve Fln bileşikleri ise tespit edilmemiştir.



Şekil 4.18. Bal örneklerindeki PAH türlerinin dağılımı

Bal örneklerinde her iki bölge için de baskın PAH türü, Phe (1131,89 ng/g km ve 912,68 ng/g km) olarak belirlenmiştir ve Ovaakça ve Cumalıkızık bölgeleri için ΣPAH konsantrasyonunun sırasıyla %64,74 ve %48,42'sini oluşturmaktadır. Literatüre bakıldığında, İtalya'nın iki farklı bölgesinde alınan bal örneklerindeki Phe konsantrasyonu toplam PAH'ların %49'unu oluşturmuş olup (Perugini ve ark. 2009), bizim çalışmamızdaki Cumalıkızık bölgesinde belirlenmiş olan Phe konsantrasyonu (%48,42) ile benzerlik göstermiştir. Romanya'nın farklı bölgelerinde çalışılan bal örneklerindeki Phe konsantrasyonu 452,0 ng/g km (Peris bölgesi), 326,0 ng/g km (Dragasani bölgesi) ve 625,0 ng/g km (Ramnicu Valcea bölgesi) değerlerinde olup (Dobrinas ve ark. 2008), çalışmamızda her iki bölgede belirlenmiş olan Phe (1131,89 ng/g km ve 912,68 ng/g km) konsantrasyonlarından düşük olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Türkiye'de 2009-2010 ve 2010-2011 yıllarında, 23 il merkezinden toplanan bal örneklerinde Phe birçok ilde tespit edilmezken ilk yıl 1,70±0,39 - 7,39±1,98 ng/g km arasında ikinci yıl 1,87±0,20 - 9,21±2,45 ng/g km arasında tespit edilmiştir (Toptancı, 2013). PAH'ların halka sayılarının bölgelere göre dağılımı Şekil 4.19'da verilmiştir.

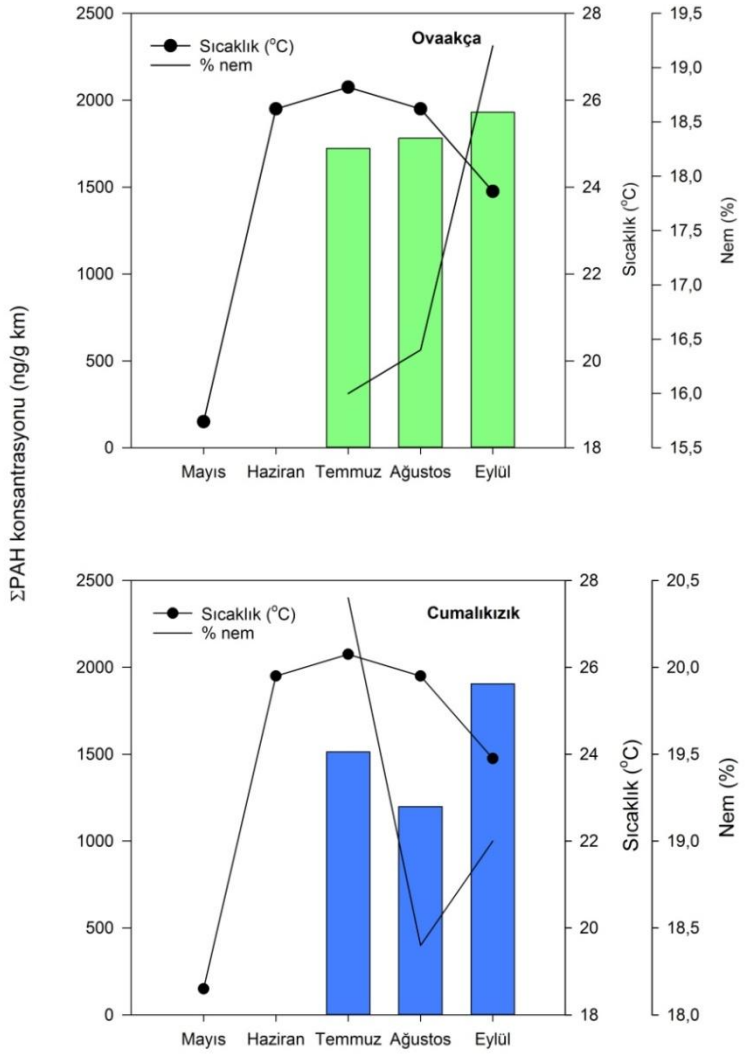


Şekil 4.19. Bal örneklerindeki PAH'ların halka sayılarının dağılımı

Ovaakça bölgesinde 2 halkalı PAH'lar tespit edilmemiştir. Bal örneklerinde 3 halkalı PAH'ların en baskın olduğu görülmektedir. Ovaakça bölgesinde; 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH'ların oranı sırasıyla %42,7, %25,9, %17,9 ve %13,4'tür. Cumalıkızık bölgesine ait bal örneklerinde ise %66,2 ile 3 halkalı türler baskın iken %20,1 ile 4 halkalı, %11,2 ile 2 halkalı ve %2,4 ile 5 ve 6 halkalı türler tespit edilmiştir. Bizim çalışmamızın aksine Nijerya'da ballarla ilgili yapılan çalışmada yüksek molekül ağırlıklı türlerin olduğu 4 ve 5 halkalı türler baskın bulunmuştur (Iwegbue ve ark. 2016).

4.4.1 Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi

Toplanan bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının aylara ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi de incelenmiş olup Şekil 4.20'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonların zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi

Ovaakça bölgesinde Temmuz ayında en düşük (1723,19 ng/g km) ve artan bir eğimle Eylül ayında 1931,51 ng/g km ile en yüksek miktara ulaşmıştır. Cumalıkızık bölgesinde ise Eylül ayında en yüksek 1905,41 ng/g km olarak belirlenmiştir. Bal örneklerine ait Eylül ayındaki PAH konsantrasyonlarındaki artış arıcıların kovandan balları almak için duman kullanmalarından kaynaklanabilmektedir (Perugini ve ark. 2009). Ovaakça bölgesinde, Temmuz ayından itibaren sıcaklık değerlerinin azalması ile PAH konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Cumalıkızık bölgesinde ise Ağustos ayında sıcaklığın azalması ile Temmuz ayına göre PAH konsantrasyonunda azalma görülmüştür. Bu durum örneklemenin olduğu Temmuz-Eylül 2017 tarihlerindeki ortalama sıcaklık değerleri ile konsantrasyonlar arasında yapılan pearson korelasyon

testi sonucuna göre; Ovaakça bölgesinde r = -0,997 (p=0,04<0,05) olarak hesaplanmış ve negatif yönde yüksek korelasyon bulunmuştur. Cumalıkızık bölgesinde ise r = -0,791 p=0,42>0,05 olarak hesaplanmış ve sıcaklık ile konsantrasyon arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Her iki bölgede nem değerleri ile konsantrasyon arasındaki doğru orantı örnekleme süresince devam etmiştir.

4.4.2 Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Bal örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Konsantrasyon (ng g^{-1} km)	Tür sayısı	Bölge	Yer	Method	Periyot/Yıl	Referans
0,60 - 665,00	15	15 lokal market	Romanya	LLE	2002 - 2005	Dobrinas et al. 2008
0,05 - 2,46	3	Kirli alan (havaalanı yakını) ve kirlenmemiş alan	Abruzzi ve Latium, Italya	LLE	Mayıs-Ekim 2007	Perugini ve ark. 2009
0,03 - 2,33	4	Ekili alan	Fransa	LLE	Mayıs-Ekim 2008	Lambert ve ark. 2012a
0,06-5,80		Ada				
305	23	Köy	Polonya	LLE	Mayıs-Ağustos 2008	Ciemniak ve ark. 2013
0,08 - 0,84	15	Yangından etkilenmiş bölge	Aragon, İspanya	SPE	2009 - 2012	Corredera ve ark. 2014
122 - 1980	14	Tarım-Endüstri	Nijerya	ACE	-	Iwegbue ve ark. 2016
0,46-38,7	9	Market balları	İtalya	LLE	-	Russo ve ark. 2017
2,8-18,1	15	Kentsel	Belgrad	SPE	Nisan-Ekim 2015-2016	Jovetić ve ark. 2018
1596,68 - 2034,21	12	Ovaakça (Kentsel)	Bursa, Türkiye	LLE	Mayıs-Eylül 2017	Bu çalışma
592,24 - 1882,66		Cumalıkızık (Yarı-kentsel)				

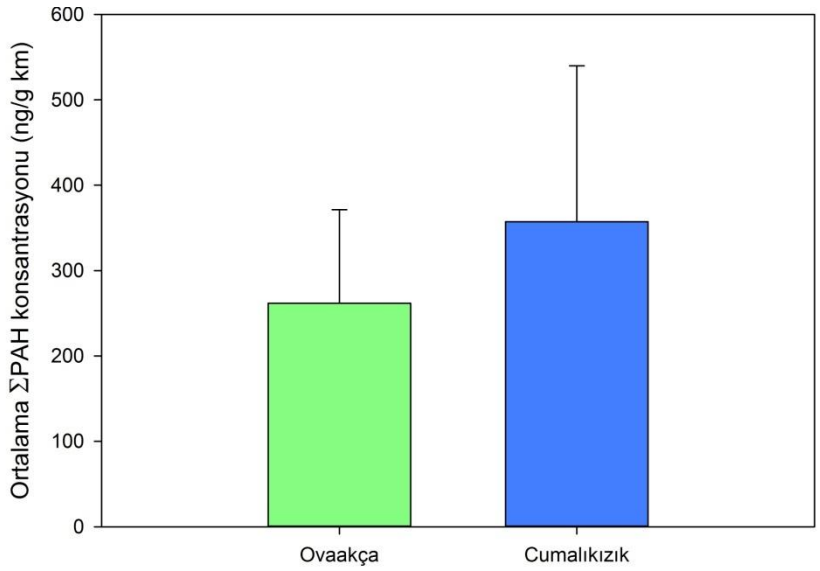
LLE: sıvı-sıvı ekstraksiyonu, SPE: katı faz ekstraksiyonu, ACE: hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu

Literatürdeki tüm çalışmalarda, örnekleme süresince tütsü kullanımı yasaklanmıştır (Dobrinas ve ark. 2008, Perugini ve ark. 2009, Lambert ve ark. 2012a, Ciemniak ve ark.

2013, Corredera ve ark. 2014, Russo ve ark. 2017, Jovetić ve ark. 2018). Bu nedenle çalışmamızda tütsü kullanılarak toplanmış olan örneklerden oldukça düşük PAH konsantrasyonları görülmektedir. Nijerya'da yapılan çalışmada ise ballar PAH kaynağı olabilecek duman/tütsü kullanımı ile hasat edilmektedir (Iwegbue ve ark. 2016). Bu nedenle çalışmamız sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

4.5. Polen Örnekleri İle Elde Edilen Bulgular

Polen örneklerindeki ortalama ΣPAH konsantrasyonu Şekil 4.21'de gösterilmiştir. PAH konsantrasyonu Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerinde sırasıyla 119,28 - 566,40 ng/g km ve 92,44-645,60 ng/g km aralığında değişmektedir. Ortalama Σ_{15}PAH konsantrasyonu ise Ovaakça bölgesinde 261,77 ± 109,64 ng/g km iken Cumalıkızık bölgesinde 357,43 ± 182,60 ng/g km olarak belirlenmiştir.

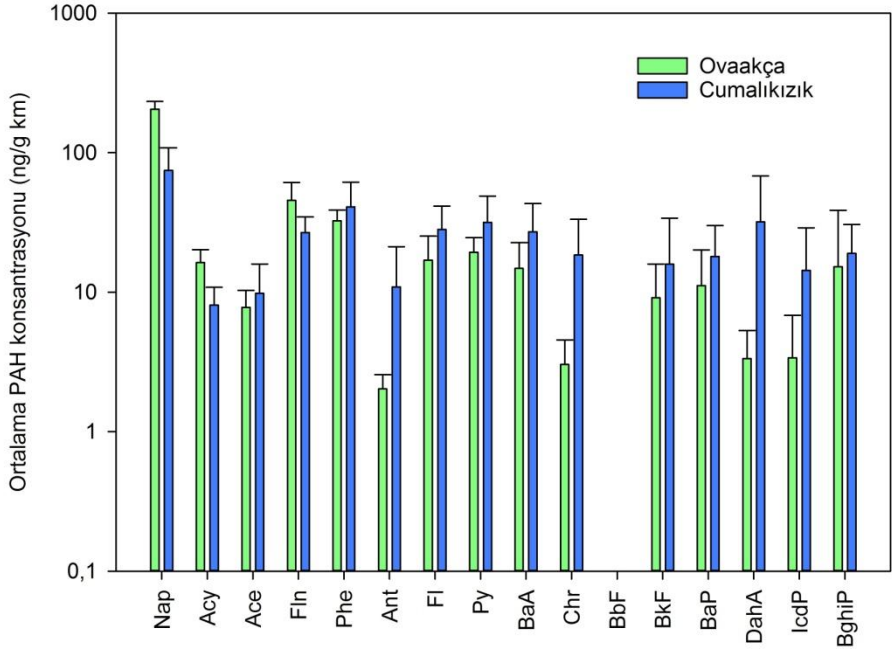


Şekil 4.21. Polen örneklerindeki ortalama ΣPAH konsantrasyonu

Polen bölgelerde yetişen bitki, çiçek ve meyvelerin çeşitliliğine göre değişim göstermektedir. Cumalıkızık örnekleme bölgesi, Ovaakça bölgesine göre tarımsal alanların içinde daha çiçekli yeşillik alanda bulunmaktadır. Bu nedenle, polen örneklerinin aksine arı ve bal örneklerinde Ovaakça bölgesindeki PAH konsantrasyonları yüksek bulunmuştur. PAH'ların konsantrasyonlarının bölgeler

arasında farklılık gösterip göstermediğini belirlemek için yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır ($p>0,05$).

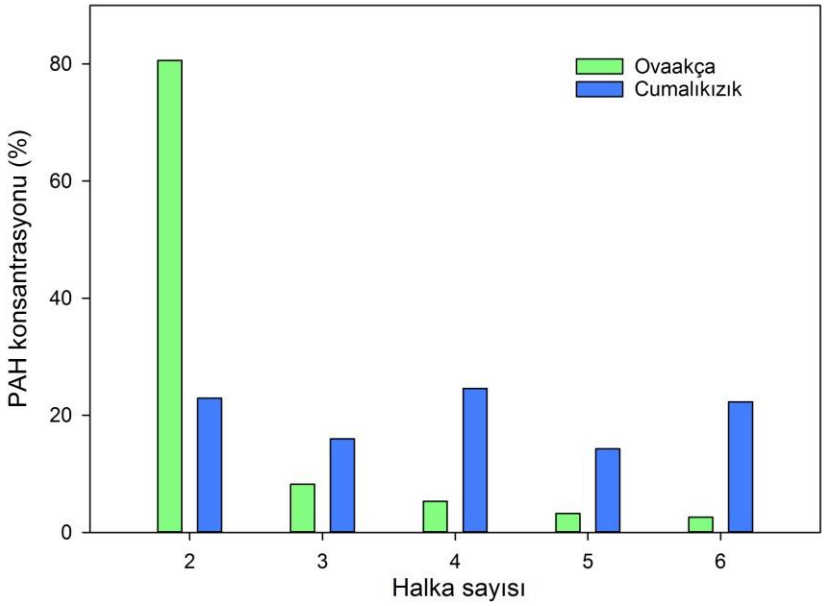
Polen örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının tür bazında dağılımı Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Polen örneklerindeki PAH türlerinin dağılımı

PAH türlerinden BbF hariç diğer tüm türler polen örneklerinde her iki bölgede de tespit edilmiştir. Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerinde, polen örneklerindeki baskın kirletici türü Nap (204,99 ng/g km ve 74,69 ng/g km)'dir. Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerindeki toplam PAH konsantrasyonunun sırasıyla %53,44 ve %20,83'ünü oluşturmaktadır.

Polen örneklerinde PAH'ların halka sayılarının bölgelere göre değişimi Şekil 4.23'te verilmiştir.

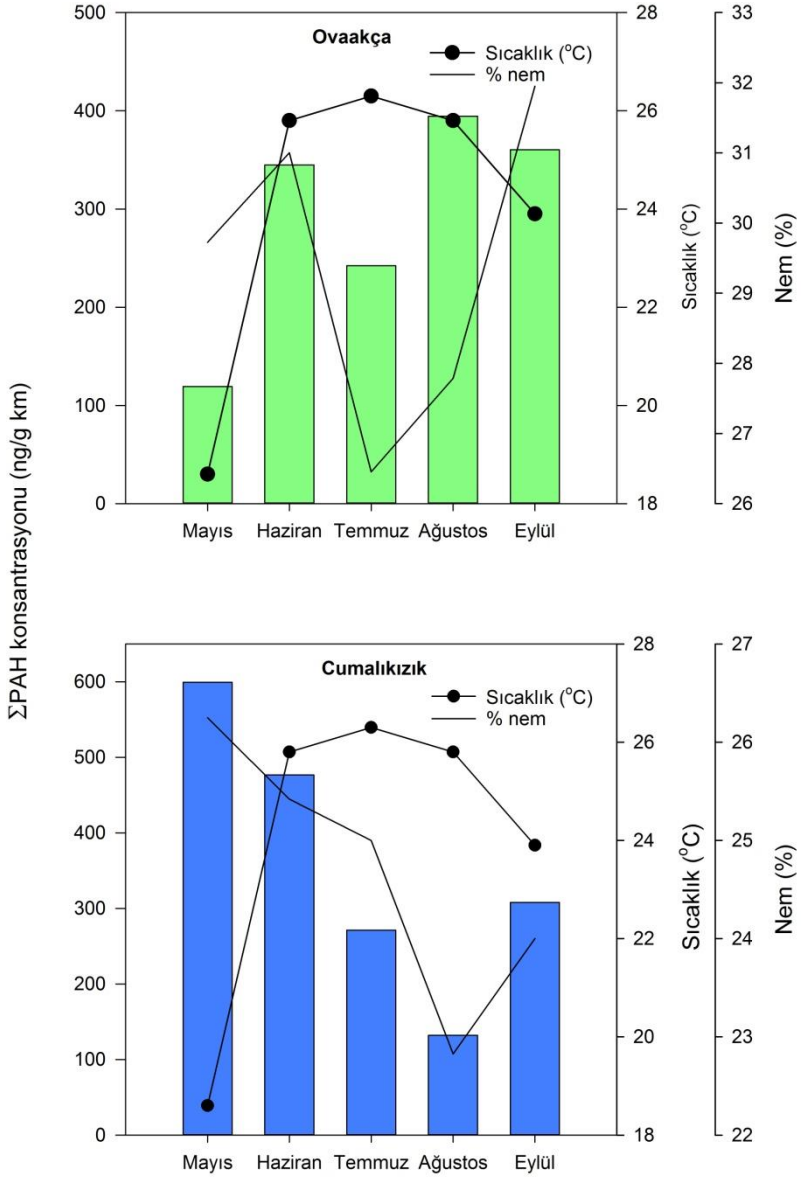


Şekil 4.23. Polen örneklerindeki PAH'ların halka sayılarının dağılımı

Ovaakça bölgesinde PAH'ların halka sayılarına bakıldığında, polen örneklerinde 2 halkalı PAH'lar baskın olup %80,6'sını oluşturmaktadır. Bunu sırasıyla 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH'lar izlemektedir (%8,2; %5,3; %3,2; %2,6). Cumalıkızık bölgesinde ise 2, 4 ve 6 halkalı PAH'ların oranlarının birbirine yakın olduğu (%24,6; %22,9 ve % 22,3) ve %15,9 ile 3 halkalı ve %14,3 ile 5 halkalı PAH'ların bulunduğu tespit edilmiştir.

4.5.1 Polen örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi

Toplanan örneklerdeki ΣPAH konsantrasyonlarının aylara, sıcaklığa ve nem değerlerine bağlı olarak değişimi de incelenmiş olup Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Polen örneklerindeki PAH'ların zamana, sıcaklığa ve nem değerlerine göre değişimi

Polen örneklerinde de arı örneklerinde olduğu gibi en yüksek PAH konsantrasyonu, Cumalıkızık bölgesinde Mayıs ayında 599,35 ng/g km, Ovaakça bölgesinde ise 394,51 ng/g km olarak Ağustos ayında ölçülmüştür. ΣPAH konsantrasyonları ile ortalama sıcaklık değerleri arasında yapılan pearson korelasyon testi sonucuna göre; Ovaakça bölgesinde r = 0,797 p=0,13>0,05; Cumalıkızık bölgesinde ise r = -0,724 p=0,16>0,05 olarak hesaplanmış ve yüksek korelasyon belirlenmesine rağmen anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Her iki bölgede nem değerleri ile konsantrasyon arasındaki doğru orantı örnekleme süresince devam etmiştir.

4.5.2 Polen örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

Polenlerdeki ΣPAH konsantrasyonları ile ilgili literatürde fazla çalışma bulunmamaktadır. Polen örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonlarının literatür ile karşılaştırılması Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Polen örneklerideki ΣPAH konsantrasyonlarının literatürle karşılaştırılması

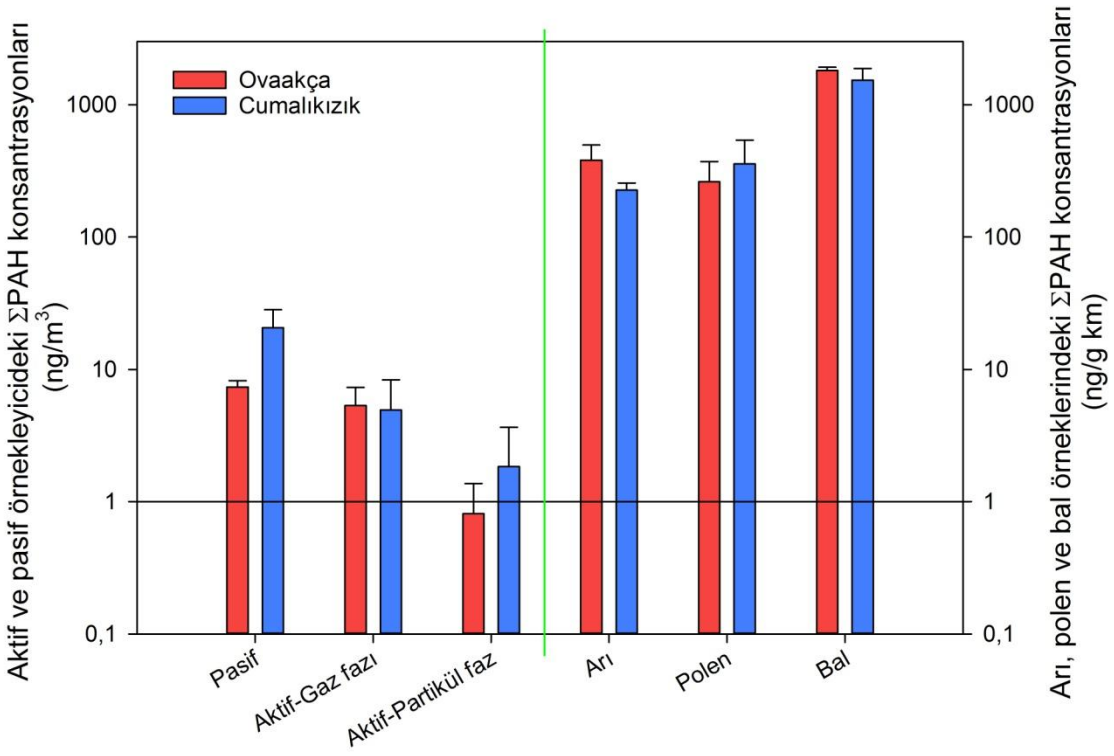
Konsantrasyon (ng g^{-1} km)	Tür sayısı	Bölge	Yer	Method	Periyot/Yıl	Referans
0,33-40,99	4	Ekili alan	Fransa	PLE	Mayıs-Ekim 2008	Lambert ve ark. 2012a
0,73 - 129,41		Ada				
6,4-163,3	15	Kentsel	Belgrad	SPE	Nisan-Ekim 2015-2016	Jovetić ve ark. 2018
119,28 - 566,40	16	Ovaakça (Kentsel)	Bursa, Türkiye	LLE	Mayıs-Eylül 2017	Bu çalışma
92,44 - 645,60		Cumalıkızık (Yarı-kentsel)				

PLE: basınçlı solvent ekstraksiyonu, SPE: katı faz ekstraksiyonu, LLE: sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Literatürde polenler ile ilgili 2 adet çalışmaya rastlanmıştır. Zemun, Belgrad'ta bulunan deneysel sabit bir kovandan alınan kentsel polen örneklerine ait PAH konsantrasyonlarının çalışmamızda belirlenen değerlerin arasında olduğu görülmektedir (Jovetić ve ark. 2018). Lambert ve ark. (2012a)'nın Fransa'da kırsal alandan ve adalardan topladıkları örneklerde sağlık riski açısından 4 PAH türü incelenmiştir. Adadan alınan örneklerdeki PAH konsantrasyonu kırsal alanlardan alınan örneklere göre yüksek belirlenmiş olup bunun tekne trafiğinden kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir. Ada örneklerindeki PAH konsantrasyonu çalışmamız sonuçlarının arasında olsa da incelenen PAH tür sayısının az olması dolayısıyla konsantrasyonlar çalışmamızdan düşüktür.

4.6. Örnekleyiciler ile Belirlenen PAH Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması Ve Kaynaklarının Belirlenmesi

Örnekleyicilerin karşılaştırılmasında aktif örnekleyici (YHHÖ) gaz ve partikül faz olarak ayrı gösterilmiştir. Pasif örnekleyici ile çoğunlukla gaz fazın tutulduğu, yüksek molekül ağırlıklı partikül bağlı bileşiklerin bir kısmının da toplandığı doğrulanmıştır (He ve Balasubramanian 2010, Bohlin ve ark. 2010, Melymuk ve ark. 2011, 2014, Holt ve ark. 2017, Çetin ve ark. 2017, Dumanoğlu ve ark. 2017). Harner ve ark. (2013)'nın yaptığı bir çalışmada gaz ve partikül fazın aynı örnekleme oranında olduğu belirtilmiştir. Arı, polen ve ballarda ise hem gaz hem de partikül faz birlikte tutulmaktadır. Örnekleyicilerdeki ortalama ΣPAH konsantrasyonları Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. Örnekleyicilerdeki ortalama ΣPAH konsantrasyonları

Şekil 4.25'e göre ortalama ΣPAH konsantrasyonların dağılımı Ovaakça bölgesinde bal>arı>polen>harner>aktif-gaz faz>aktif-partikül faz olarak, Cumalıkızık bölgesinde ise, bal>polen>arı>harner>aktif-gaz faz>aktif-partikül faz şeklinde değişmektedir. Örnekleyicilerdeki PAH konsantrasyonlarının dağılımı bölgesel olarak farklılıklar

göstermektedir (Pearson korelasyon testi, r^2= 0,49 (pasif), 0,03 (arı), 0,39 (polen), 0,54 (bal), 0,23 (aktif-gaz faz), 0,28 (aktif-partikül faz), p>0.05).

Cumalıkızık bölgesinde arı ve bal örnekleri hariç diğer örneklerde belirlenen PAH konsantrasyonları Ovaakça bölgesine göre daha yüksek ölçülmüştür. Cumalıkızık bölgesinin etrafının açıklık olması, bölgede tarımsal faaliyetlerin yapılması ve rekreasyon alanlarının bölgeye yakın olmasının PAH konsantrasyonlarını arttırdığı düşünülmektedir. Arı örneklerindeki daha düşük PAH seviyelerinin olası bir nedeni, yiyecek kaynakları için daha güçlü arı kolonilerinin, daha geniş mesafelerde arama yaparak daha temiz ortamlara erişme kabiliyetleri ile ilgili olabilir (Kargar ve ark. 2017). Ovaakça bölgesindeki örneklerin toplandığı alan ise ağaçlarla çevrili ormanlık bir alandır. Bitkiler ve ağaçlar, PAH'lar gibi yarı uçucu organik bileşikleri filtrelemesi nedeniyle karasal ekosistemlerde bu bileşiklerin çevresel kaderinde kilit bir rol oynamaktadır (Su ve Wania 2005, Terzaghi ve ark. 2013, Chen ve ark. 2016, De Nicola ve ark. 2017). Bu orman filtre etkisi, kentsel bölgeden alınan örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının düşük olmasını açıklamaktadır.

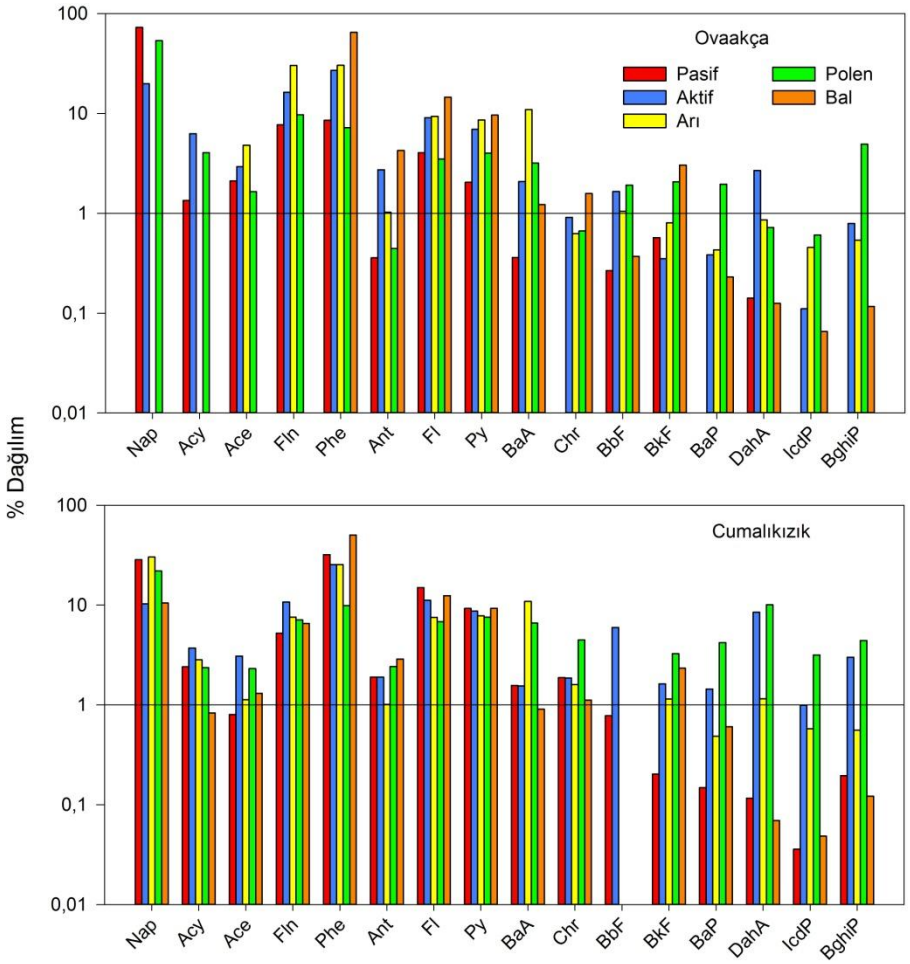
Aynı bölgeden farklı örnekleyicilerde tespit edilen PAH konsantrasyonları arasında da farklılıklar görülmektedir (Şekil 4.25). Ovaakça bölgesindeki PAH konsantrasyonları; pasif örnekleyicide 7,35±0,84 ng/m^3, aktif örnekleyici gaz fazında 5,32±1,98 ng/m^3, aktif örnekleyici partikül fazda 0,81±0,56 ng/m^3, arılarda 380,87±115,33 ng/g km, polende 261,77±109,64 ng/g km ve ballarda 1811,99±107,50 ng/g km olarak belirlenmiştir. Cumalıkızık bölgesindeki konsantrasyonlar ise; pasif örnekleyicide 20,60±7,65 ng/m^3, aktif örnekleyici gaz ve partikül fazda sırasıyla 4,91±3,41 ng/m^3 ve 1,84±1,80 ng/m^3, arılarda 226,34±30,21 ng/g km, polende 357,43±182,60 ng/g km ve ballarda 1535,33±346,85 ng/g km olarak ölçülmüştür. Pasif örnekleyicideki PAH konsantrasyonu aktif örnekleyici gaz faz konsantrasyonundan Ovaakça bölgesinde 1,5 kat, Cumalıkızık bölgesinde yaklaşık 5 kat fazla ölçülmüştür. Pasif ve aktif örnekleyicilerdeki PAH konsantrasyonları arasında bir miktar farklılık görülmesi literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir (Esen 2006, He ve Balasubramanian 2010, Pozo ve ark. 2015, Evci 2016, Holt ve ark. 2017). Aktif örnekleyici (haftada bir gün) ve pasif örnekleyiciden (iki haftada bir) örneklerin alınma sürelerindeki farklılıklara dayanarak

ölçülen konsantrasyonlar arasında 1,5-5 kat değişkenlik görülmesi beklenen bir durumdur. Aktif örnekleyiciye göre pasif örnekleyicideki PAH konsantrasyonunun fazla bulunması, pasif örnekleyicinin partikül fraksiyonunu da örneklediğini göstermektedir. Özellikle yarı kentsel bölgede pasif örnekleyici ile belirlenen PAH konsantrasyonundaki fazlalık aktif örnekleyicinin çalışmadığı diğer günlerde atmosfere PAH kaynaklarının salınmış olabilmesi ile ilişkilendirilebilir. He ve Balasubramanian (2010)'ın Singapur'da yaptıkları çalışmada, aktif ve pasif hava örnekleyicisi ile bulunan PAH kütleleri arasında önemli farklılık olmadığını belirtmişlerdir. Kalina ve ark. (2017), Kosetice, Çek Cumhuriyeti'nde uzun yıllar yaptıkları çalışmaların sonucunda birkaç bileşik hariç, pasif ve aktif örnekleme arasında uyum olduğunu gözlemlemişlerdir. Aktif ve pasif örnekleyicilerle yapılan bazı çalışmalarda örnekleme zamanlarının farklı olmasına rağmen çıkan sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür (Peverly ve ark. 2015). Çalışmamızdaki pasif ve aktif örnekleyici arasındaki ilişki literatürle benzerlik göstermektedir.

Aktif ve pasif örnekleyicideki PAH konsantrasyonları ile arı ve ürünlerindeki konsantrasyonlar arasında yüksek farklılık bulunmaktadır. Kütlesel olarak bakıldığında ise benzerlik görülmektedir. Bu nedenle arı ve ürünlerindeki PAH konsantrasyonlarını kendi içinde karşılaştırarak kütlesel olarak pasif örnekleyici ile arasındaki farklılık incelenmiştir (Bölüm 4.6.1). Arılar 5-7 km^2'lik alanda dolaşabildiklerinden bu mesafelerdeki kirlilikleri bünyelerine almaktadırlar (Kargar ve ark. 2017, Badiou-Bénéteau ve ark. 2013, Banganska ve ark. 2015). Bitki ya da çiçeklerden topladığı polenler ile aynı kirletici özelliklerini göstermektedir. Ballardaki kontaminasyon botanik kökene de bağlıdır. Açık morfolojiye sahip nektarlı çiçekler ve bal özleri kirleticilere çok daha fazla maruz kalmaktadır bu nedenle de daha fazla kirlilik belirlenmektedir (Perugini ve ark. 2009, Lambert ve ark. 2012). Ayrıca, ballardaki PAH konsantrasyonunun aynı bölgeden toplanan polen, arı ve diğer örneklerden oldukça yüksek bulunması, balların toplanması sırasında arıcıların kovana müdahalesinde tütsü yakmaları ile açıklanabilir (Lambert ve ark. 2012). Aynı bölgenin PCB ve OCP konsantrasyonları arasında, PAH konsantrasyonlarında olduğu gibi büyük bir farklılık görülmemiştir (Kişisel iletişim). Bu durum bal örnekleri toplanırken tütsü/duman kullanımının PAH konsantrasyonlarını arttırdığını doğrulamaktadır. Tütsü/duman

malzemesi olarak; lastik ve benzeri cisimler (Kuvanci ve ark. 2014), tezek, mısırın ortasındaki somak, biyokütle, çürümüş tahta yada odun parçaları, bez parçaları, iri rende talaşı ve oluklu mukavva yaygın olarak kullanılmaktadır (http://teknikaricilik.blogspot.com/2006/04/krk-dumani-ve-zellii.html). Bu malzemelerin yakılması PAH emisyon kaynakları arasındadır (C.Lima ve ark. 2005, Alver ve ark. 2012, Zhang ve ark. 2016, Kargar ve ark. 2017).

PAH'ların atmosferik ortamda dağılımı, fizyokimyasal özelliklerinde ve emisyon kaynaklarının yoğunluğundaki farklılıklar nedeniyle farklı şekilde davranış gösterebilir (He ve Balasubramanian 2010). Aynı örnekleme bölgesinden farklı örnekleyicilerle toplanmış numunelerdeki bireysel PAH'ların ortalama kütle fraksiyonları Şekil 4.26'da karşılaştırılmıştır.

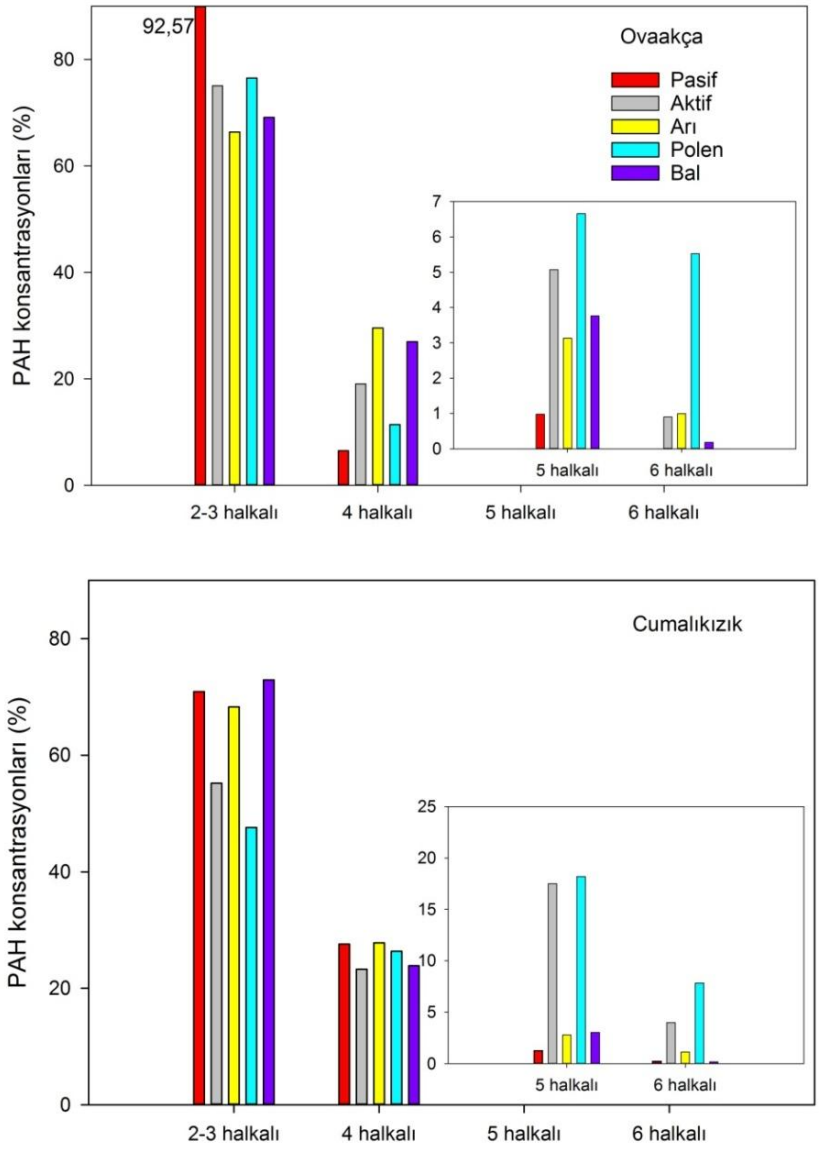


Şekil 4.26. Örnekleyicilerdeki PAH türlerinin dağılımı

Örnekleyicilerden ölçülen PAH'lar arasında benzer bir desen bulunmuştur. İstatistiksel testler (tek yönlü ANOVA) her iki bölgedeki örnekleyiciler arasında kimyasal dağılım profillerinde anlamlı bir fark olmadığını göstermiştir ($p>0,05$).

Şekil 4.26'ya göre baskın PAH türleri incelendiğinde; Ovaakça bölgesinde, pasif örnekleyicide Nap (%72,5), aktif örnekleyicide Phe ve Nap (%27,0, %19,8) en fazla bulunan bileşiklerdir. Arılarda Fln ve Phe (%30,2), bal örneklerinde ise Phe (%64,8) en baskın bileşiktir. Cumalıkızık bölgesinde; pasif örnekleyicide ve arılarda Phe (%32,1 ve %30,3) ve Nap (%28,4 ve %25,4), aktif örnekleyicide ve bal örneklerinde Phe (%25,5 ve %50,4) en baskın tür olmuştur. Polen örneklerinde her iki bölgede Nap (%53,4 ve %21,9) baskın tür olarak belirtilmiştir. Ayrıca her iki bölgede yaklaşık 7 km^2'lik alanda dolaşan arı örneklerinde yanma kaynaklı PAH'lar (Fl ve Py) ve araç emisyonlarının göstergelerinden olan BaA toplam PAH miktarının %7-10'unu oluşturmaktadır. Bal örneklerindeki toplam PAH'ların en az yarısını oluşturan Phe miktarı balların alınması sırasında kullanılan tütsü kaynağı ile ilişkilidir. Bölgelerin konumları gereği, genel olarak örnekleyicilerdeki Nap ve Phe baskınlığının, trafik kaynaklı ve fosil yakıtların yakılması ile ilgili olduğu söylenebilir.

Alınan örneklerdeki PAH'ların halka sayılarının dağılımı Şekil 4.27'de verilmiştir.



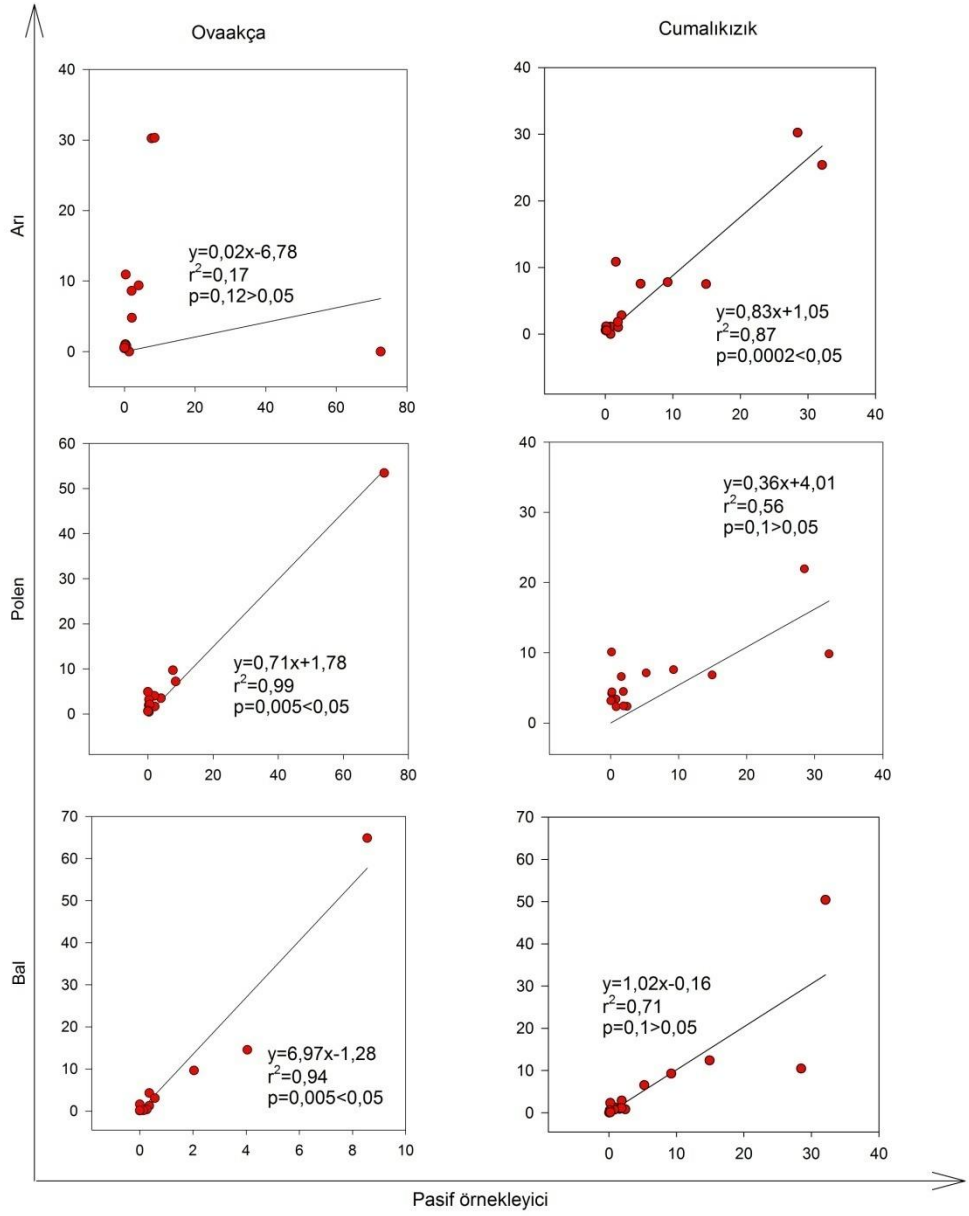
Şekil 4.27. Örnekleyicilerdeki PAH'ların halka sayılarına göre dağılımı

Her iki bölgede 2-3 halkalı PAH'ların yani düşük molekül ağırlıklı PAH'ların baskın olduğu görülmektedir. Tüm örnekleyicilerde her iki bölgedeki halka sayılarının dağılımı 2-3 > 4 >5 > 6 şeklindedir.

4.6.1 Örnekleyiciler arasındaki ilişki

Literatürde canlı organizmalar ve kovan ürünlerinin pasif örnekleyici olarak kullanılabildiği belirtilmiştir (Gorecki ve Namiesnik 2002, Herrero-Latorre ve ark. 2017). Örnekleme süresince alınan tüm örneklerin birim farklılıklarından dolayı kütlesel ortalamaları alınmıştır. Buna göre pasif hava örnekleyicisi ile aynı dönemde aynı bölgelerden alınan diğer örneklerdeki PAH kütlelerinin yüzdeleri arasındaki korelasyon Şekil 4.28'de verilmiştir.

Ovaakça bölgesinde pasif örnekleyici ile polen ve bal örnekleri arasında yüksek korelasyon görülmüş (r^2>0,90 p=0,005<0,05) olup aralarında anlamlı bir ilişki belirlenmiştir. Arı örnekleri ile pasif örnekleyici arasında korelasyon belirlenmemiştir (r^2=0,17 p=0,12>0,05). Cumalıkızık bölgesinde ise pasif örnekleyici ile arı ve bal örnekleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur (r^2>0,70 p=0,0002<0,05). Pasif örnekleyici ile polen örnekleri arasında korelasyon belirlenmesine rağmen aralarında bir ilişki bulunamamıştır (r^2=0,56 p=0,1>0,05).



Şekil 4.28. Örnekleyiciler arasındaki korelasyon

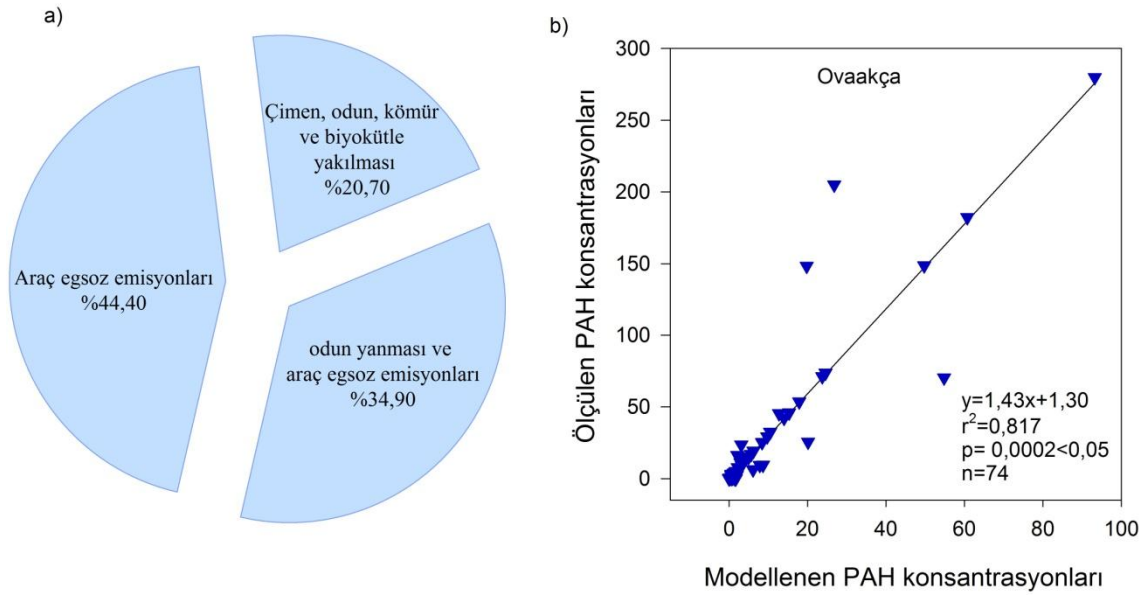
4.6.2 Pozitif matris faktorizasyonu (PMF) ile kaynak belirleme

PMF, faktör analiz problemlerinin en küçük kareler yöntemiyle çözümü için kullanılan faktör analiz metodudur. Temel Bileşen Analizi (Principal Component Analysis PCA) gibi birçok konvansiyonel faktör analiz metodunun aksine PMF sadece pozitif değerlerden oluşan faktörler üretmektedir. Buda oluşan faktörlerin anlaşılabilmesini kolaylaştırmaktadır. Öngörücü olarak yalnızca PAH'ları kullanan PMF birçok çalışmada başarılı olmuştur (Jang ve ark. 2013, Aydın ve ark. 2014, Dumanoğlu ve ark. 2017).

Veriler EPA PMF 5.0 kullanılarak çözülmüştür (USEPA 2014). PMF analizleri için iki girdi sayfasının bulunduğu veri dosyası hazırlanmaktadır. Giriş veri dosyası konsantrasyon (C) ve belirsizlik (Unc) matrislerinden oluşmaktadır. Unc, C ve yöntem saptama limiti (MDL) kullanılarak hesaplanmıştır. C'nin MDL'den daha büyük olması durumunda, Unc'in 0.1C + MDL / 3 olduğu ve C'nin MDL'den daha az veya ona eşit olması durumunda sırasıyla C ve Unc, MDL / 2 ve 0.2C + MDL / 3 ile değiştirilmiştir (USEPA 2014, Aydin ve ark. 2014).

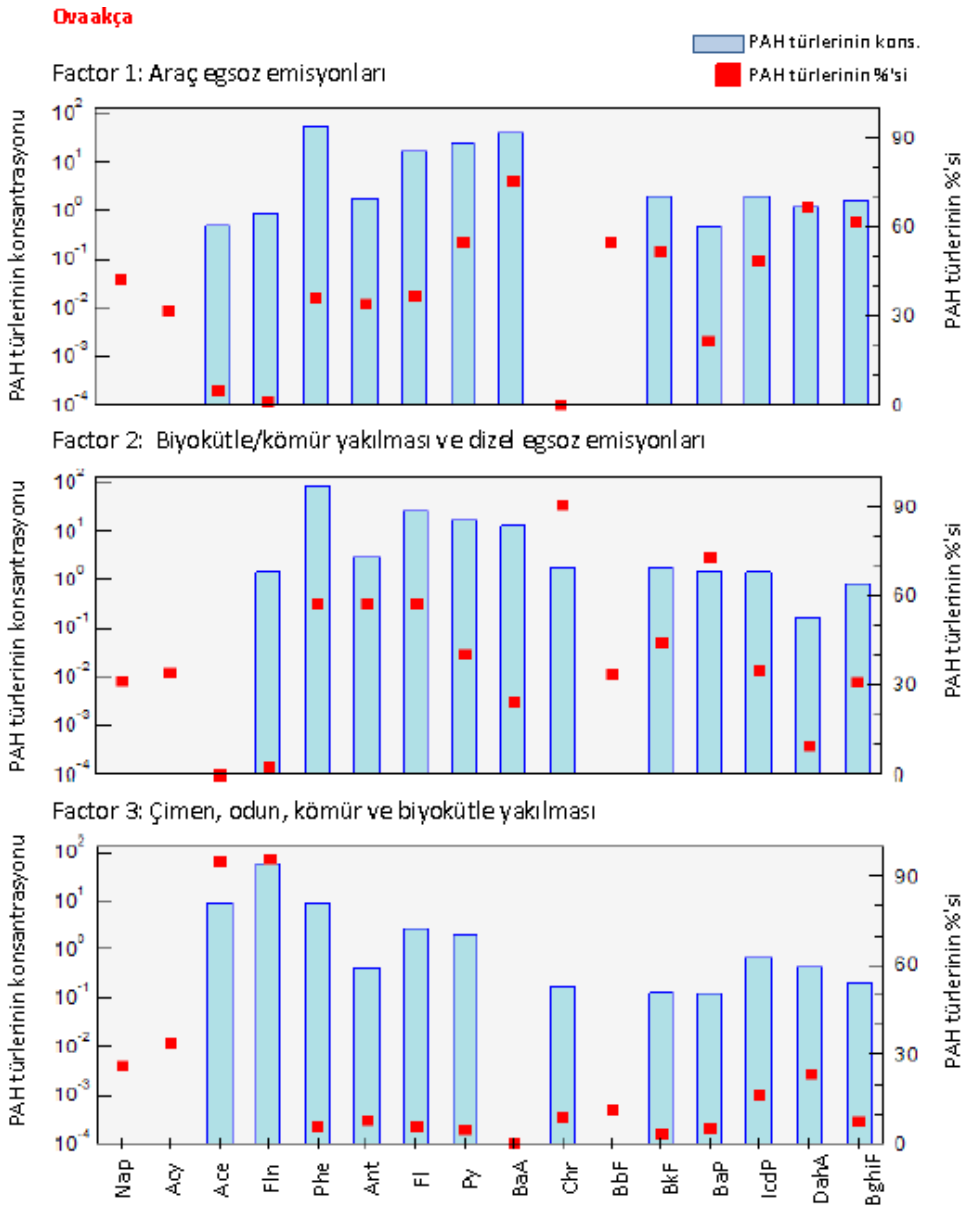
Bu çalışmada modellenen ve ölçülen kirletici konsantrasyonları arasındaki ilişki de belirlenmiştir. PMF analizi tüm örnekleyiciler (pasif, aktif örnekleyiciler, arı, bal ve polen) için hesaplanmış olup hepsinde 3 kaynak çeşidi belirlenmiş ve kaynak profilleri benzerlik göstermiştir. Bu nedenle tek örnekleyicinin PMF sonuçlarının tüm örnekleyicileri temsil ettiği varsayılmıştır. Kaynaklar açıklanırken kirleticilerin her faktöre katkısı ve literatürde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Ovaakça bölgesinde ölçülen PAH bileşiklerinin kaynakları Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29. a) Ovaakça bölgesi için PAH kaynaklarının dağılımı, b) Ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki

Ovaakça bölgesinde, araç egsoz emisyonları (%44,40) toplam PAH'lara en yüksek katkıyı sağlamıştır (Şekil 4.29a). Odun yakılması ile egsoz emisyonları ve fosil yakıtlar (odun, kömür) ile biyokütlenin yakılması sırasıyla %34,90 ve %20,70 oranında katkı sağlamıştır. Ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasında çok iyi ve anlamlı bir ilişki elde edilmiştir (r^2=0,82, p=0,0002<0,001). Ölçülen PAH konsantrasyonlarının kaynak profilleri Şekil 4.30'da verilmiştir.



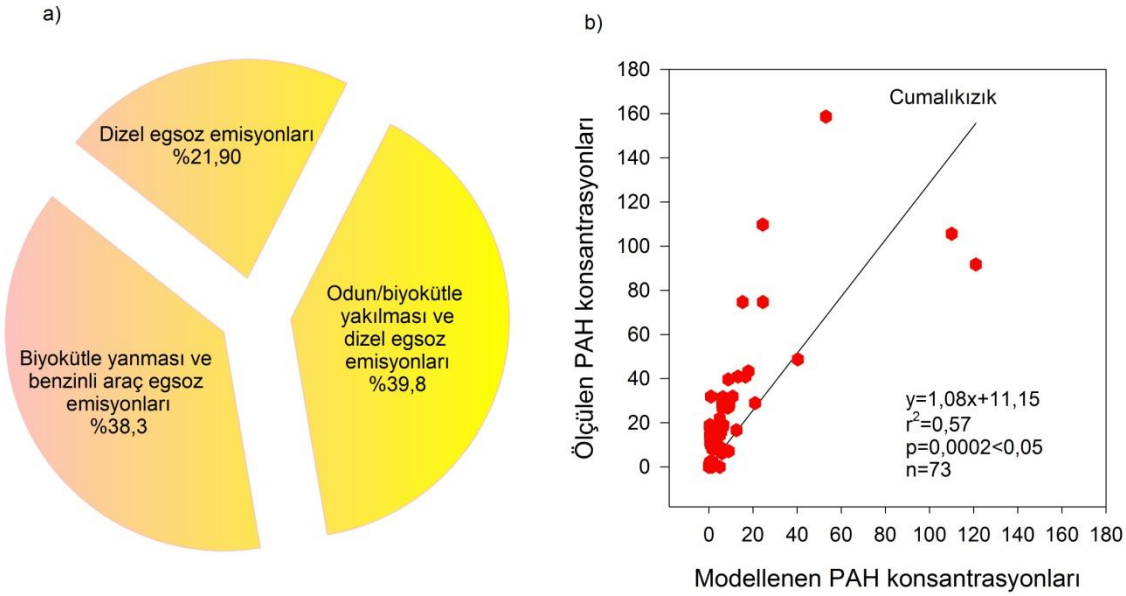
Şekil 4.30. Ovaakça bölgesindeki PAH'ların PMF kaynak profilleri

PMF analizine göre, ilk iki faktör trafik ile ilgilidir. İlk faktör toplam PAH'ların %44,4'ünü açıklamaktadır ve Nap, Py, BaA, BbF, BkF, DahA, IcdP ve BghiP ile yüksek oranda yüklenmiştir. Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda, BkF'nin trafik emisyonlarını gösteren bir bileşik olduğu ve BghiP ve DahA gibi yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların araç egsozlarında baskın PAH'lar olduğu belirtilmiştir (Li ve ark. 2011, Çetin ve ark. 2018). BaA, DahA ve BghiP, fosil yakıt yanmasının (kömür veya benzin yanması) göstergeleridir (Bai ve Zhang 2016, Gope ve ark. 2018, Yang ve ark. 2018). Nap, Py, BbF, BkF ve IcdP ise dizel araçların (Iwegbue ve ark. 2016) ve motorlu taşıtların egzoz emisyonlarının göstergeleri olarak bilinmektedir (Kwon ve Choi 2014, Kargar ve ark. 2017, Yang ve ark. 2018). Bu nedenle, birinci faktörün trafiğin yoğun olduğu Ovaakça bölgesinde araç egsoz emisyonları ile ilişkili olduğu söylenebilir.

İkinci faktör, Chr, Phe, Ant, Fl, Py ve BaP ile yüksek oranda yüklenmiştir. Bu faktöre en yüksek katkıyı sağlayan Chr, dizel araç emisyonlarının ve Phe kömür yanması veya araçlardan çıkan yanmamış benzin emisyonlarının göstergesi olarak açıklanmıştır (Zuo ve ark. 2007, Cetin ve ark. 2018). Chr ayrıca kömür/biyokütle yanmasının göstergesi olarak belirlenmiştir (Aydın ve ark. 2014). Bu PAH türleri, odun ve biyokütle yanması (Aydın ve ark. 2014, Schifman ve Boving 2015, Pozo ve ark. 2015, Kargar ve ark. 2017), motorlu taşıtlar (Ravindra ve ark. 2008, Franco ve ark. 2017) ve sabit kaynaklardan yayılan emisyonların göstergeleri olarak belirtilmiştir. Fl ve Py dizel egsoz emisyonlarının göstergesidir (Manoli ve ark. 2016). Bu nedenle, toplam PAH konsantrasyonunun %34,9'unu oluşturan Faktör 2, biyokütle ve kömür yanmasından kaynaklanan emisyonlar ile dizel araç egsoz emisyonları ile açıklanmaktadır.

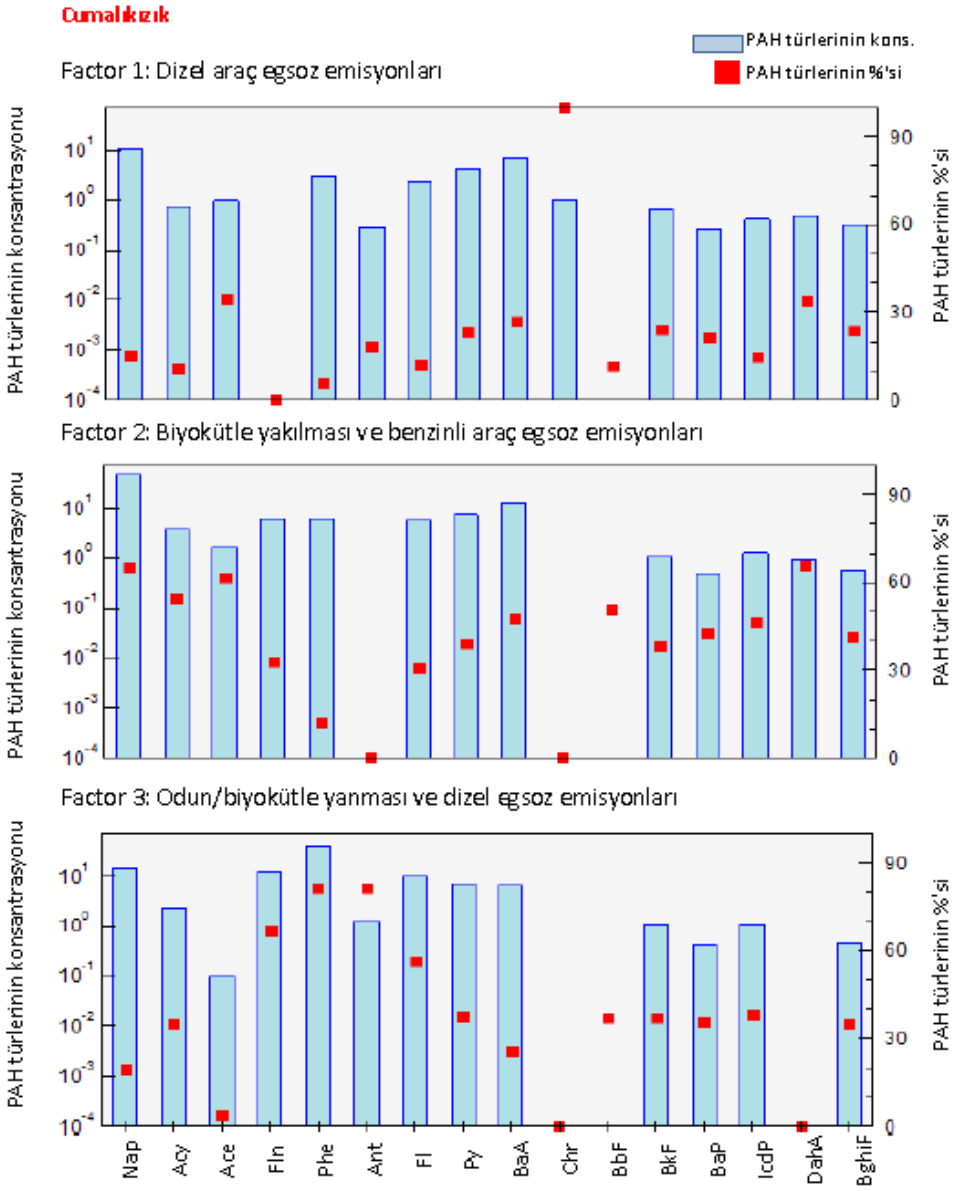
Üçüncü faktör ise Ace ve Fln ile büyük oranda yüklenmiş olup, bu türler ot, odun ve kömür kaynaklı emisyonların ve atıkların yakılmasının göstergesidir (Cvetkovic ve ark. 2015). Toplam PAH'ların %20,7'sini oluşturan Faktör 3, çim, odun, kömür ve biyokütle emisyonları ile açıklanmaktadır.

Cumalıkızık bölgesinde ölçülen PAH bileşiklerinin kaynakları Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31. a) Cumalıkızık bölgesi için PAH kaynaklarının dağılımı, b) Ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki

Cumalıkızık bölgesinde, odun/biyokütle yakılması ve dizel egsoz emisyonları (%39,8) toplam PAH'lara en yüksek katkıyı sağlamıştır (Şekil 4.31a). Bunu %38,3'lük oranla biyokütlenin yakılması ve benzinli araç egsoz emisyonları takip etmiştir. Dizel egsoz emisyonları ise toplam PAH'lara %21,9 oranında katkı sağlamıştır. Şekil 4.31b'ye göre, ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasında iyi ve anlamlı bir ilişki elde edilmiştir (r^2=0,57, p=0,0002<0,05). Ölçülen PAH konsantrasyonlarının kaynak profilleri Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.32. Cumalıkızık bölgesindeki PAH'ların PMF kaynak profilleri

Cumalıkızık bölgesindeki PAH'ların kaynak profili odun ve biyokütlenin yakılması ile araç egsoz emisyonlarından oluşmaktadır (Şekil 4.32). Faktör 1, dizel araç emisyonlarının göstergelerinden olan Chr'i (%99,2) tanımlamaktadır (Iwegbue ve ark. 2016, Cetin ve ark. 2018). Bu nedenle, Faktör 1, dizel araç emisyonları ile açıklanmaktadır.

Son iki faktör biyokütle yakılması ve egsoz emisyonları ile ilgilidir. İkinci faktör Nap, Ace ve DahA ile yüksek oranda yüklenmiştir (>%60). Ayrıca Act, BbF, BaA, BaP, IcdP ve BghiP %40'ın üzerinde oranlarda hesaplanmıştır. Literatürde, BaP, BaA, BghiP,

DahA ve IcdP benzinli araçların egsoz emisyonlarının göstergesi olarak belirtilmiştir (Esen ve ark. 2008, Aydın ve ark. 2014, Hamid ve ark. 2018). Ayrıca bu PAH'lar taşıt emisyonlarında baskın olarak bulunmaktadır (Kwon ve Choi 2014, Iwegbue ve ark. 2016, Yang ve ark. 2018). Nap, Act, Ace ve BaP biyokütle yakılması ve benzinli araç emisyonlarının göstergeleri olarak tanımlanmıştır (USEPA 2013, Nguyen ve ark. 2018, Hamid ve ark. 2018). Toplam PAH konsantrasyonunun %38,3'ünü oluşturan faktör 2, biyokütle yanması ve benzinli araç emisyonlarını açıklamaktadır.

Üçüncü faktörde Phe ve Ant baskın olup (>%80) ayrıca Fln ve Fl de yüksek oranda hesaplanmıştır (>%50). Literatürde Phe ve Ant, biyokütle/odun yakılması sonucu oluşan emisyonlarda görülmektedir (Pozo ve ark. 2015, Kargar ve ark. 2017). Phe, Ant ve ve Fl dizel araç egsoz emisyonlarının göstergelerindendir (Ravindra ve ark. 2008). Bu nedenle, faktör 3, odun/biyokütle yanması ve dizel araç emisyonları ile açıklanmaktadır.

4.7. Sağlık Riski Değerlendirmesi

4.7.1 Aktif ve pasif hava örnekleyiciler ile arı örneklerinde sağlık riski değerlendirmesi

Örnekleyicilerin sağlık riski değerlendirmesinde paralel örneklemenin yapıldığı beş aylık örnekleme süresince alınan örneklerin sonuçları kullanılmıştır. Toksisite eşdeğer konsantrasyonu (TEQ), örnekleyicilerde ölçülen her bir PAH türü için toksik eşdeğer faktörü (TEF) kullanılarak denklem 2.9 ile hesaplanmıştır. Çizelge 4.7'de örnekleyicilerdeki TEQ konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 4.7. PHÖ, YHHÖ ve arı örneklerindeki TEQ değerleri

PAH türleri	TEF*	Ovaakça			Cumalıkızık		
		PHÖ (ng/m^3)	YHHÖ (ng/m^3)	Arı (ng/g)	PHÖ (ng/m^3)	YHHÖ (ng/m^3)	Arı (ng/g)
Nap	0,001	0,0046934	0,0025728	TE	0,0052969	0,001343	0,0732941
Acy	0,001	0,0001698	0,0004206	TE	0,0004563	0,0002707	0,0068337
Ace	0,001	0,0001396	0,0001975	0,0235337	0,0001504	0,0002246	0,0027366
Fln	0,001	0,0006347	0,001049	0,1483875	0,0011782	0,0007803	0,0183116
Phe	0,001	0,0017056	0,0018276	0,1487107	0,0070981	0,001815	0,0615494
Ant	0,01	0,0009512	0,0018166	0,0503559	0,0040397	0,0013428	0,0245287
Fl	0,001	0,0006231	0,0005902	0,0459881	0,0032141	0,0007837	0,0182141
Py	0,001	0,0004199	0,0004459	0,0422337	0,00192	0,0006106	0,0188751
BaA	0,1	0,0041426	0,0141935	5,3614871	0,0262614	0,0101734	2,6322317
Chr	0,01	TE	0,0005992	0,0307405	0,0037549	0,0012563	0,0387068
BbF	0,1	0,0035033	0,0116859	TE	0,0149506	0,0387627	0,2774478
BkF	0,1	0,0043853	0,0025336	0,3927863	0,0032499	0,0106122	TE
BaP	1	TE	0,0245014	2,1104052	0,0212249	0,0917612	1,1779943
DahA	0,1	0,0016333	0,0173872	0,4207843	0,002136	0,0545379	0,2791658
IcdP	1	TE	0,007061	2,2395211	0,0060674	0,0630487	1,3994283
BghiP	0,001	TE	5,624E-05	0,0026389	3,312E-05	0,0001944	0,0013489
Toplam		0,023002	0,086938	11,01757	0,101032	0,277517	6,030667

*EPA 2010, TE:Tespit edilemedi

Örnekleyicilerin toplam TEQ değerleri, PHÖ ve YHHÖ'nde oldukça düşük iken arı örneklerinde daha yüksek bulunmuştur. Arı örneklerinde BaA, BaP ve IcdP türlerinden kaynaklı potansiyel kanserojenik seviye yüksek belirlenmiştir.

Örnekleyicilerdeki TEQ konsantrasyonları ve birim risk (UR) değeri kullanılarak yaşam boyu akciğer kanseri riski (LLCR) denklem 2.10 ile hesaplanmış ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Örnekleyicilerdeki kanser riski (LLCR)

Birim risk (UR)		Ovaakça			Cumalıkızık		
		PHÖ	YHHÖ (Aktif)	Arı	PHÖ	YHHÖ (Aktif)	Arı
WHO	$8,7x10^{-5}$	$2,00x10^{-6}$	$7,56x10^{-6}$	$9,58x10^{-4}$	$8,78x10^{-6}$	$2,41x10^{-5}$	$5,24x10^{-4}$
EPA	$1,1x10^{-6}$	$2,53x10^{-8}$	$9,56x10^{-8}$	$1,21x10^{-5}$	$1,11x10^{-7}$	$3,05x10^{-7}$	$6,63x10^{-6}$

Risk değeri; 10^{-6}'nın altında ise güvenli seviyeyi, 10^{-6} ila 10^{-4} arasındakiler düşük risk seviyesini, 10^{-4}'ü aşan değerler ise ciddi potansiyel sağlık sorunlarını ifade etmektedir (Wang ve ark. 2017, Jia et al. 2018). Çizelge 4.8'de verilen sonuçlara göre, PHÖ ve YHHÖ ile belirlenmiş değerlerin güvenli seviyede, arı örneklerindeki değerlerin ise düşük risk seviyesinde olduğu görülmektedir.

4.7.2 Bal ve polen örneklerinde sağlık riski değerlendirmesi

Gıda zincirindeki kirleticiler panelinde, Benzo(a)pirene (BaP) alternatif olarak, dört PAH türünün (PAH4: BaP, benzo(a)antrasen-BaA, benzo(b)fluoranthene-BbF ve chrysene-Chr) konsantrasyonlarının toplamı, genotoksik ve karsinojenik PAH'ların karsinojenisitesinin belirteçleri olarak kabul edilmiştir (EFSA 2008, Moret ve ark. 2010, Lambert ve ark. 2012, Ciemniak ve ark. 2013, FS 2015, Yousefi ve ark. 2018). Bu nedenle çalışmada örneklediğimiz gıda ürünleri olan bal ve polen için BaP ve PAH4 konsantrasyonları kullanılarak sağlık riski hesaplanmıştır.

Bal ve polen örneklerinde, 4PAH'ın kanserojen potansiyeli, TEF değerleri ile denklem 2.11 kullanılarak hesaplanmıştır. TEQ değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Bal ve polen örneklerindeki TEQ değerleri (ng/g)

PAH4	TEF*	Bal		Polen	
		Ovaakça	Cumalıkızık	Ovaakça	Cumalıkızık
BaA	0,1	2,526	1,884	1,481	2,713
Chr	0,01	0,293	0,19	0,030	0,184
BbF	0,1	0,677	TE	0,912	1,590
BaP	1	4,303	10,265	11,142	18,061
Toplam		7,799	12,339	13,566	22,547

* EPA 2010
TE: Tespit edilemedi

Bal ve polen örneklerindeki ΣTEQ değerleri, Cumalıkızık bölgesinde Ovaakça bölgesine göre daha yüksek belirlenmiştir. Bal ve polen örneklerinde ΣTEQ değerine en yüksek katkıyı BaP ve BaA sağlamıştır. Ayrıca polen örneklerinde ΣTEQ değerine BaP ve BaA ile birlikte BbF'de katkı sağlamıştır. Ovaakça bölgesinden alınan bal örneklerindeki TEQ değerleri 0,29 ile 4,30 ng/g km arasında değişirken, Cumalıkızık

bölgesinde 0,19 ile 10,27 ng/g km arasında değişim göstermiştir. Polen örneklerinde ise TEQ değerleri 0,03-11,14 ng/g km (Ovaakça) ve 0,18-18,06 ng/g km (Cumalıkızık) arasında bulunmuştur. Iwegbue ve ark. (2016), Nijerya'da bal örneklerinde yaptıkları çalışmada TEQ değerilerinin 0,2 to 549 ng/g arasında olduğunu raporlamışlardır. Çalışmamızda bulunan TEQ değerleri de bu aralıktadır.

EFSA ve ortak FAO/WHO Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi (JECFA) tarafından gıdalardaki kanserojen ve genotoksik olan kirleticilerin risk değerlendirmesi için, maruziyet sınırı (MOE) yaklaşımının kullanılması önerilmektedir. MOE verileri, PAH'ların Benchmark Alt Limit Dozu ($BMDL_{10}$) değerleri ve günlük kronik alımı (CDI) miktarları kullanılarak tahmin edilmiştir (Denklem 2.13). CDI ise denklem 2.12 kullanılarak hesaplanmıştır. Hem BaP hem dePAH4 için CDI ve MOE değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Bal ve polen örnekleri için CDI (ng/g bw/gün) ve maruz kalma riski

Örnekleme bölgesi	Günlük kronik alım (CDI)				Maruz kalma riski (MOE)			
	Bal		Polen		Bal		Polen	
	BaP	PAH4	BaP	PAH4	BaP	PAH4	BaP	PAH4
Ovaakça	0,09	0,16	0,03	0,04	75,52	221,19	204,18	890,09
Cumalıkızık	0,21	0,25	0,05	0,06	31,66	139,8	125,96	535,54

Çizelge 4.10'a göre, bal örneklerindeki BaP için günlük alım miktarı 0,09 (Ovaakça) ve 0,21 (Cumalıkızık) ng/kg bw/gün, ΣPAH4 için ise Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerine ait değerler sırasıyla 0,16 ve 0,25 ng/kg bw/gün olarak bulunmuştur. Nijerya'da bal örneklerinde yapılan çalışmada maksimum günlük alım miktarı BaP and ΣPAH4 için sırasıyla 1,9 ve 18 ng/kg bw/gün olarak belirlenmiştir (Iwegbue ve ark. 2016). Bu çalışmanın sonuçları, bal örneklerindeki PAH'ların bu göstergelerinin alım miktarlarının oldukça düşük olduğunu göstermiştir. İtalya'da birçok bölgede çalışılan propolis örneklerinde ise günlük alım miktarı BaP için 0,00 – 4,57 ng/kg bw/gün arasında belirlenmiş olup (Moret ve ark. 2010), bal ve polen örneklerimizde bulunan değerler bu aralıklarda kalmaktadır.

Bal ve polen örneklerinde ise BaP-MOE ve ΣPAH4-MOE değerlerinin, Ovaakça bölgesinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, fosil yakıt kullanımı ve trafik

yoğunluğunun Cumalıkızık bölgesine göre fazla olduğu Ovaakça bölgesindeki arılığın konumu ile açıklanabilir.

MOE değeri; 10,000'dan düşük olduğunda tüketici sağlığı için potansiyel bir riski göstermektedir (EFSA 2008, EPA 2010, Moret ve ark. 2010, Santonicola ve ark. 2017, Yousefi ve ark. 2018, Bogdanović ve ark. 2019). Sonuçlar incelendiğinde, BaP-MOE ve ΣPAH4-MOE değerleri 10,000'un üzerindedir ve bu da incelediğimiz bal ve polen örneklerinin tüketimiyle ilişkili sağlık sorunu olmadığını göstermektedir.

Ayrıca, bal ve polen örneklerindeki PAH'ların yaşam boyu kanser riski (ILCR), denklem 2.14 ile hesaplanmış ve Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Bal ve polen örneklerindeki ILCR değerleri

Ovaakça		Cumalıkızık	
Bal	Polen	Bal	Polen
$1{,}09 \times 10^{-6}$	$2{,}71 \times 10^{-7}$	$1{,}72 \times 10^{-6}$	$4{,}50 \times 10^{-7}$

ILCR değeri; 10^{-6}'nın altında güvenli seviyede, 10^{-6} ila 10^{-4} arasındakiler düşük risk seviyesinde olduğunu ve 10^{-4}'ü aşan değerler ise ciddi potansiyel sağlık sorunlarını ifade etmektedir (Wang ve ark. 2017, Jia et al. 2018). Sonuç olarak, her iki bölgede bal örneklerinde bulunan ILCR değerleri düşük risk seviyesinde, polen örneklerinde ise ILCR değerleri güvenli seviyede tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Çalışma literatürde ilk kez yapılmış olan beş farklı örnekleyicinin kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Kentsel (Ovaakça) ve yarı-kentsel (Cumalıkızık) özellikteki arıcılığın yapıldığı bölgelerden PHÖ ve YHHÖ ile hava örnekleri ayrıca biyolojik göstergeler olarak kullanılan arı, bal ve polen örnekleri toplanmıştır. Çalışma Mayıs 2017-Nisan 2018 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. YHHÖ ile arı, bal ve polen örnekleri, arıcılık sezonu olan Mayıs-Eylül 2017 tarihleri arasında, PHÖ örnekleri ise ilave olarak bir yıl boyunca toplanmış ve bölgelerdeki atmosferik PAH konsantrasyonları hakkında bilgi edinilmiştir. Toplanan örnekler, literatürde kabul görmüş metotlar kullanılarak, kalite kontrol ve kalite güvenirlik şartlarına dikkat edilerek analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen veriler şahitlere göre düzenlenmiş ve LOD değerinin üzerinde kalan veriler çalışma kapsamında kullanılmıştır. Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda özet olarak verilmiştir.

YHHÖ ile örnekleme periyodu boyunca gaz faz, partikül faz ve toplam (gaz+partikül) PAH'ların ortalama konsantrasyonları hesaplanmıştır. Ortalama Σ_{16}PAH konsantrasyonu Ovaakça ve Cumalıkızık bölgeleri için sırasıyla 6,06 ± 2,19 (2,18 - 10,78 ng/m^3) ve 6,75 ± 4,06 ng/m^3 (1,08 – 16,54 ng/m^3) olarak tespit edilmiştir. Ovaakça örnekleme bölgesinde gaz fazdaki ortalama Σ_{16}PAH konsantrasyonu 5,32 ± 1,98 ng/m^3, partikül fazda ise Σ_{15}PAH konsantrasyonu 0,81 ± 0,56 ng/m^3 bulunurken Cumalıkızık bölgesine ait Σ_{16}PAH'ın gaz fazındaki ve partikül fazındaki konsantrasyon değerleri sırasıyla 4,91 ± 3,41 ng/m^3 ve 1,84 ± 1,82 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. Böylece havadaki PAH'ların çoğunluğu gaz fazında bulunduğu ve partiküle bağlı PAH'ların içeriğinin düşük olduğu belirlenmiştir. Toplam PAH konsantrasyonunun %87,6 (Ovaakça) ve %72,7 (Cumalıkızık)'si gaz fazında belirlenmiştir. Her iki örnekleme bölgesinde 4, 5 ve 6 halkalara sahip PAH bileşiklerinin partikül fazında yüksek oranda, 2 ve 3 halkalı türlerin ise gaz fazında baskın olduğu görülmüştür.

Sıcaklık ve Σ_{16}PAH konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişki (Pearson korelasyonu, Ovaakça r^2=0,14 p=0,54; Cumalıkızık r^2=0,28 p=0,63; p>0,05) bulunamamıştır. Bu sonuç, doğal kaynaklardan kaynaklanan buharlaşmanın, ortam havasında ölçülen

PAH'ların ana nedeni olamayacağını açıkça göstermiştir. Literatürdeki birçok çalışmanın sonuçları incelenmiş, çalışmamızda belirlenen PAH konsantrasyonlarından oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Gaz ve partikül faz PAH dağılımlarının açıklanmasında çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Deneysel gaz/partikül dağılım değerleri (Kp), PAH bileşiklerinin soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^o) değerleri ile korele edilerek kirleticilerin dengeye ulaşıp-ulaşmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca oktanol-hava (K_{OA}) ve kurum-hava (K_{SA}) yaklaşımları üzerinde durulmuş olup, deneysel ve modellenen Kp değerleri arasında hem absorpsiyon ve hemde adsorpsiyonun önemli bir ilişki gösterdiği tespit edilmiştir (Ovaakça r^2=0,743 p=<0,001; Cumalıkızık r^2= 0,723 p=<0,001; p <0,05).

Havanın sıcaklığına bağlı olarak konsantrasyonlardaki değişme Clausius-Clapeyron denklemi ile incelenmiştir. Elde edilen değerler göstermiştir ki, yüzeylerden buharlaşma sonucu oluşan değerler atmosferik konsantrasyon değerlerini açıklamaya tek başına yetmemekte ve örnekleme bölgelerindeki PAH kaynakları konsantrasyonlar üzerinde daha baskın bir etkiye sahiptir.

PHÖ ile Ovaakça bölgesinde toplam PAH konsantrasyonu yıl boyunca 3,51 ile 93,02 ng/m^3 arasında değişmekte iken Cumalıkızık bölgesinde 14,57 ile 86,43 ng/m^3 arasında değişim göstermiştir. Yıllık ortalama Σ_{15}PAH konsantrasyonu Ovaakça bölgesinde 25,47 ± 30,84 ng/m^3, Cumalıkızık bölgesinde ise 31,48 ± 22,21 ng/m^3 olarak belirlenmiştir. Her iki bölgede de Phe ve Nap baskın tür olarak belirlenmiştir.

PAH konsantrasyonlarının zamana göre değişimi incelendiğinde, Cumalıkızık bölgesinde daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmektedir. Ovaakça bölgesinde sıcaklık dalgalanmaları ile PAH konsantrasyonları arasında korelasyon gözlenirken (r^2=0,52 p=0,008, p<0,05), Cumalıkızık bölgesinde herhangi bir korelasyon görülmemiştir (r^2=0,22 p=0,49, p>0,05).

Yıl boyu alınan örneklerde PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi incelenmiştir. Ovaakça bölgesinde en yüksek PAH konsantrasyonunun kış mevsiminde olduğu ve bunu sonbahar, yaz ilkbahar ve mevsiminin izlediği görülmüştür.

Cumalıkızık bölgesinde ise en yüksek PAH konsantrasyonu ilkbaharda belirlenmiştir. Kentsel bölge olan Ovaakça için artan hava sıcaklığıyla PAH konsantrasyonlarında bir azalma gözlenmiştir. PAH'ların mevsimsel değişimi, soğuk mevsimde konut ısıtması ve trafik yoğunluğundaki değişikliklere bağlı olmaktadır. Cumalıkızık bölgesinde ilkbahar ve kış mevsimlerinde görülen yüksek PAH konsantrasyonları, kışın ısınmalı sezonun başlaması ile, ilkbahar mevsiminde ise bölgenin tarımsal alanlara olan yakınlığı nedeniyle bahçelerin bakımı sırasında artıkların yakılmasına dikkat çekmektedir. PAH konsantrasyonları literatürdeki bazı çalışma sonuçları ile uyum göstermiştir.

Arı örneklerinde Ovaakça bölgesindeki ortalama Σ_{13}PAH konsantrasyonu 380,87 ± 115,33 ng/g km iken Cumalıkızık bölgesinde ortalama Σ_{15}PAH konsantrasyonu 226,34 ± 30,21 ng/g km olarak belirlenmiştir. Bölgeler arası PAH konsantrasyonları arasında yapılan varyans analizi (ANOVA) sonucunda istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu tespit edilmiştir ($p=0,002<0,05$). Ovaakça bölgesinde Phe, Cumalıkızık bölgesinde ise Nap baskın tür olarak tespit edilmiştir. Cumalıkızık bölgesine göre Ovaakça bölgesinde daha yüksek PAH konsantrasyonları gözlenmiştir. En yüksek PAH konsantrasyonu Ovaakça bölgesinde Eylül ayında, Cumalıkızık bölgesinde ise Mayıs ayında belirlenmiştir. Ovaakça bölgesinde, Mayıs ayından itibaren sıcaklık değerlerinin artması ile PAH konsantrasyonlarında azalma gözlenmiştir. Cumalıkızık bölgesinde ise tam tersi durum Temmuz ayı itibari ile sıcaklığın azalması sonucu konsantrasyonun da azaldığı görülmüştür. Bu durum örneklemenin olduğu Mayıs-Eylül 2017 tarihlerindeki ortalama sıcaklık değerleri ile konsantrasyonlar arasında yapılan Spearman korelasyon testi sonucu ile doğrulanmıştır. Ovaakça bölgesinde sıcaklık ile konsantrasyon arasındaki r= -0,718 belirlenmiş ve yüksek korelasyon bulunmuştur ($p=0,13>0,05$). Cumalıkızık bölgesinde ise sıcaklık ile konsantrasyon arasındaki r= -0,205 olarak belirlenmiş ve korelasyon bulunamamıştır ($p=0,68>0,05$).

Bal örneklerinde Ovaakça bölgesinde ΣPAH konsantrasyonu 1596,68 - 2034,21 ng/g km arasında değişirken ortalama Σ_{12}PAH konsantrasyonu 1811,99 ± 107,50 ng/g km'dir. Cumalıkızık bölgesinde ise ΣPAH konsantrasyonu 592,24 - 1882,66 ng/g km arasında değişim gösterirken Σ_{16}PAH konsantrasyonu 1535,33 ± 346,85 ng/g km olarak ölçülmüştür. Bal örneklerinde baskın PAH türü, Phe olarak belirlenmiştir. Ovaakça

bölgesinde, Temmuz ayından itibaren sıcaklık değerlerinin artması ile PAH konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Cumalıkızık bölgesinde ise Ağustos ayında sıcaklığın azalması ile Temmuz ayına göre PAH konsantrasyonunda azalma görülmektedir. Bu durum örneklemenin olduğu Temmuz-Eylül 2017 tarihlerindeki ortalama sıcaklık değerleri ile konsantrasyonlar arasında yapılan pearson korelasyon testi sonucuna göre; Ovaakça bölgesinde r= -0,997 ($p=0,04<0,05$) olarak hesaplanmış ve negatif yönde yüksek korelasyon bulunmuştur. Cumalıkızık bölgesinde ise r= -0,791 $p=0,42>0,05$ olarak hesaplanmış ve sıcaklık ile konsantrasyon arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Tütsü kullanımının yasaklanmış olduğu literatürdeki çalışmalarla karşılaştırıldığında tütsü kullanılarak toplamış olduğumuz örneklerde oldukça yüksek PAH konsantrasyonları tespit edilmiştir. Ballardaki PAH konsantrasyonunun aynı bölgeden toplanan polen, arı ve diğer örneklerden oldukça yüksek bulunması, aynı bölgenin PCB ve OCP konsantrasyonları arasında, PAH konsantrasyonlarında olduğu gibi büyük bir farklılık görülmemesi (Kişisel iletişim), balların toplanması sırasında arıcıların kovana müdahalesinde tütsü yakmaları ile açıklanmaktadır.

Polen örneklerindeki Σ_{15}PAH konsantrasyonu Ovaakça ve Cumalıkızık bölgelerinde sırasıyla 119,28-566,40 ng/g km ve 92,44-645,60 ng/g km aralığında değişmektedir. Ortalama Σ_{15}PAH konsantrasyonu ise Ovaakça bölgesinde 261,77± 109,64 ng/g km iken Cumalıkızık bölgesinde 357,43 ± 182,60 ng/g km olarak belirlenmiştir. Polen örneklerinde Nap baskın kirletici türü olarak tespit edilmiştir. Polen örneklerinde de arı örneklerinde olduğu gibi en yüksek PAH konsantrasyonu, Cumalıkızık bölgesinde Mayıs ayında, Ovaakça bölgesinde ise Ağustos ayında ölçülmüştür. PAH konsantrasyonları ile ortalama sıcaklık değerleri arasında yapılan pearson korelasyonu, Ovaakça bölgesinde r= 0,797 $p=0,13>0,05$; Cumalıkızık bölgesinde ise r= -0,724 $p=0,16>0,05$ olarak hesaplanmış ve yüksek korelasyon belirlenmesine rağmen anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.

Örnekleyiciler karşılaştırıldığında, PAH konsantrasyonları dağılımı Ovaakça bölgesinde bal>arı>polen>harner>aktif-gaz faz>aktif-partikül faz olarak, Cumalıkızık bölgesinde ise, bal>polen>arı>harner>aktif-gaz faz>aktif-partikül faz şeklinde değişmektedir.

Cumalıkızık bölgesinde arı ve bal örnekleri hariç diğer örneklerde belirlenen PAH konsantrasyonları Ovaakça bölgesine göre daha yüksek ölçülmüştür. Cumalıkızık bölgesinin etrafının açıklık olması, bölgede tarımsal faaliyetlerin yapılması ve rekreasyon alanlarının bölgeye yakın olmasının PAH konsantrasyonlarını arttırdığı düşünülmektedir. Etrafının ağaçlarla kaplı olduğu Ovaakça bölgesindeki orman filtre etkisi örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının düşük olmasını açıklamıştır.

Pasif örnekleyicideki PAH konsantrasyonu aktif örnekleyici gaz faz konsantrasyonundan Ovaakça bölgesinde 1,5 kat, Cumalıkızık bölgesinde yaklaşık 5 kat fazla ölçülmüştür. Pasif ve aktif örnekleyicilerdeki PAH konsantrasyonları arasında bir miktar farklılık görülmesi literatürdeki çalışmalarla örtüşmektedir. Aktif örnekleyici (haftada bir gün) ve pasif örnekleyiciden (iki haftada bir) örneklerin alınma sürelerindeki farklılıklara dayanarak ölçülen konsantrasyonlar arasında 1,5-5 kat değişkenlik görülmesi beklenen bir durumdur. Aktif örnekleyiciye göre pasif örnekleyicideki PAH konsantrasyonunun fazla bulunması, pasif örnekleyicinin az miktarda da olsa partikül fraksiyonunu da örneklediğini göstermiştir. Özellikle yarı kentsel bölgede pasif örnekleyici ile belirlenen PAH konsantrasyonundaki fazlalık aktif örnekleyicinin çalışmadığı diğer günlerde atmosfere PAH kaynaklarının salınmış olabilmesi ile ilişkilendirilmiştir.

Pasif hava örnekleyicisi ile aynı dönemde aynı bölgelerden alınan arı, bal ve polen örneklerindeki PAH kütlelerinin yüzdeleri arasındaki korelasyon incelenmiş ve örnekleyiciler arasındaki ilişki değerlendirilmiştir. Ovaakça bölgesinde pasif örnekleyici ile polen ve bal örnekleri arasında yüksek korelasyon görülmüş (r^2>0,90 p=0,005<0,05) olup aralarında anlamlı bir ilişki belirlenmiştir. Arı örnekleri ile pasif örnekleyici arasında korelasyon belirlenememiştir (r^2=0,17 p=0,12>0,05). Cumalıkızık bölgesinde ise pasif örnekleyici ile arı ve bal örnekleri arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur (r^2>0,70 p=0,0002<0,05). Pasif örnekleyici ile polen örnekleri arasında korelasyon belirlenmesine rağmen aralarında bir ilişki bulunamamıştır (r^2=0,56 p=0,1>0,05).

PAH kaynakları, PMF yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Ovaakça bölgesinde, araç egsoz emisyonları (%44,40) toplam PAH'lara en yüksek katkıyı sağlamıştır. Odun

yakılması ile egsoz emisyonları ve fosil yakıtlar (odun, kömür) ile biyokütlenin yakılması sırasıyla %34,90 ve %20,70 oranında katkı sağlamıştır. Ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasında çok iyi ve anlamlı bir ilişki elde edilmiştir (r^2=0,82, p=0,0002<0,001). Cumalıkızık bölgesinde, odun/biyokütle yakılması ve dizel egsoz emisyonları (%39,8) toplam PAH'lara en yüksek katkıyı sağlamıştır. Bunu %38,3'lük oranla biyokütlenin yakılması ve benzinli araç egsoz emisyonları takip etmiştir. Dizel egsoz emisyonları ise toplam PAH'lara %21,9 oranında katkı sağlamıştır. Ölçülen ve modellenen PAH konsantrasyonları arasında iyi ve anlamlı bir ilişki elde edilmiştir (r^2=0,57, p=0,0002<0,05).

Alınan örneklerdeki PAH'ların sağlık açısından etkileri incelenmiştir. Hava örnekleri ile arı örnekleri birlikte, gıda ürünü olan bal ve polen ayrı değerlendirilmiştir. TEF değerleri kullanılarak toksisite eşdeğer konsantrasyonları (TEQ) belirlenmiştir. Gıda ürünlerindeki sağlık riskinin maruz kalma sınırı (MOE) ile değerlendirilmesi kabul görmüştür. Buna göre, bal ve polen örneklerinde BaP ve PAH4 için BaP-MOE ve ΣPAH4-MOE değerleri sınır değer olan 10,000'un üzerinde hesaplanmıştır. Bu da incelediğimiz bal ve polen örneklerinin tüketimiyle ilişkili sağlık sorunu olmadığını göstermiştir. Ayrıca hesaplanan kanser riski; her iki bölgede PHÖ, YHHÖ ve polen örnekleri için güvenli seviyede, arı ve bal örneklerinde ise düşük risk seviyesinde tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Akyuz, M., Cabuk, H. 2010. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*, 408 (2010): 5550–5558.

Alvarez, A.L., Pozo, K., Paez, M.I., Estellano, V.H., Llanos, Y., Focardi, S. 2016. Semivolatile Organic Compounds (SVOCs) in the atmosphere of Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia along north-south transect using polyurethane foam disk as passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 7 (2016): 945-953.

Alver, E., Demirci, A., Özcimder, M. 2012. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 3 (1): 45-52.

Amorena, M., Visciano, P., Giacomelli, A., Marinelli, E., Sabatini, A.G., Medrzycki, P., Persano Oddo, L., De Pace, F.M., Belligoli, P., Di Serafino, G., Saccares, S., Formato, G., Langella, V., Perugini, M. 2009. Monitoring of levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in bees caught from beekeeping: remark 1. *Vet Res Commun*, (2009): 33, (Suppl 1): S165–S167.

Badiou-Bénéteau, A., Benneveau, A., Géret, F., Delatte, H., Becker, N., Brunet, J.L., Reynaud, B., Belzunces, L.P. 2013. Honeybee biomarkers as promising tools to monitor environmental quality. *Environment International* 60 (2013): 31–41.

Bai, H., Zhang, H. 2016. Characteristics, sources, and cytotoxicity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in urban roadside areas of Hangzhou, China. *Journal of Environmental Science and Health*, Part A, 52:4, 303-312.

Bargańska, Z., Ślebioda, M., Namieśnik, J. 2015. Honey bees and their products - bioindicators of environmental contamination. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 46, 3: 235-248.

Barranco, A., Alonso-Salces, R.M., Bakkali, A., Berrueta, L. A., Gallo, B., Vicente, F., Sarobe, M. 2003. Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils, *Journal of chromatography A*, 988: 33-40.

Basu, N., Scheuhammer, A.M., Bursian, S.J., Elliott, J., Rouvinen-Watt, K., Chan, H.M. 2007. Mink as a sentinel species in environmental health. *Environ. Res*. 103: 130–144.

Batelková, P., Borkovcová, I., Čelechovská, O., Vorlová, L., Bartáková, K. 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons and risk elements in honey from the South Moravian region (Czech Republic). *Acta Vet. Brno*, 81: 169–174.

Battaloglu, R., Yalcin, F., Yakupoglu, E., Ilbeyli, N., Yalcin, M.G. 2013. Multivariate analyses to determine the origin of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in honey samples. *Oxidation Communications*, 39 (2): 1547–1554.

Beyer, M., Lenouvel, A., Guignard, C., Eickermann, M., Clermont, A., Kraus, F., Hoffmann, L. 2018. Pesticide residue profiles in bee bread and pollen samples and the survival of honeybee colonies—a case study from Luxembourg. *Environmental Science and Pollution Research*. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3187-4

Birgul, A., Tasdemir, Y. 2015. Concentrations, Gas-Particle Partitioning, and Seasonal Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Four Sites in Turkey. *Arch Environ Contam. Toxicol*, 68: 46–63.

Birgul, A., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S. 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research* 101: 341–353.

Birgül, A. 2013. Bursa atmosferindeki Poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) seviyeleri ve çökelme mekanizmaları. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi, Bursa

Bogdanov, S. 2006. Contaminants of bee products. *Apidologie* 37: 1-18.

Bogdanović, T., Pleadin, J., Petričević, S., Listeš, E., Sokolić, D., Marković, K., Ozogul, F., Šimat, V. 2019. The occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and meat products of Croatia and dietary exposure. *Journal of Food Composition and Analysis* 75 (2019): 49–60.

Bohlin, P., Audy, O., Skrdlíkova, L., Kukucka, P., Pribylova, P., Prokes, R., Vojta, S., Klanova, J. 2014. Outdoor passive air monitoring of semi volatile organic compounds (SVOCs): a critical evaluation of performance and limitations of polyurethane foam (PUF) disks. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16: 433-444.

Bootdee, S., Chantara, S., Prapamontol, T. 2016. Determination of $PM_{2.5}$ and polycyclic aromatic hydrocarbons from incense burning emission at shrine for health risk assessment. *Atmospheric Pollution Research*, 7 (2016): 680-689.

Bozlaker, A., Odabaşı, M., Müezzinoğlu, A. 2008. Dry deposition and soil-air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area, *Environmental Pollution*, 156: 784-793.

Calatayud-Vernich, P., Calatayud, F., Simó, E., Picó, Y. 2018. Pesticide residues in honey bees, pollen and beeswax: Assessing beehive exposure. *Environmental Pollution* 241 (2018): 106-114.

Callen, M.S., de la Cruz, M.T., Lopez, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M. 2008. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, 73 (2008): 1357–1365.

Carratala, A., Moreno-Gonzalez, R., Leon, V.M. 2017. Occurrence and seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and legacy and current-use pesticides in air from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Chemosphere*, 167 (2017): 382-395.

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 (2017): 1322-1332.

Cetin, B., Yurdakul, S., Keles, M., Celik, I., Ozturk, F., Dogan, C. 2017. Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey. *Chemosphere*, 183 (2017): 69-79.

Cetin, B., Yurdakul, S., Gungormus, E., Ozturk, F., C. Sofuoglu, S. 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 (2018): 30–41.

Chaemfa, C., Barber, J.L., Kim, K.S., Harner, T., Jones, K.C. 2009. Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmospheric Environment*, 43 (2009): 3843–3849.

Chen, L., Liu, C., Zou, R., Yang, M., Zhang, Z. 2016. Experimental examination of effectiveness of vegetation as bio-filter of particulate matters in the urban environment. *Environmental Pollution*, 208 (2016): 198-208.

Chiesa, L.M., Labella, G.F., Giorgi, A., Panseri, S., Pavlovic, R., Bonacci, S., Arioli, F. 2016. The occurrence of pesticides and persistent organic pollutants in Italian organic honeys from different productive areas in relation to potential environmental pollution. *Chemosphere*, 154 (2016): 482-490.

Chirico, R., Spezzano, P., Cataldi, D. 2007. Gas- Particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons during the spring and summer in a suburban site near major traffic arteries. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 27 (5): 401-423.

Chung, S.W.C., Chen, B.L.S. 2011. Determination of organochlorine pesticide residues in fatty foods: A critical review on the analytical methods and their testing capabilities. *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011): 5555– 5567

Ciemniak, A., Witczak, A., Mocek, K. 2013. Assessment of honey contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48 (11): 993-998.

Cindoruk, S.S., Esen, F., Tasdemir, Y. 2007. Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 85 (2007): 338–350.

Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2007. Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey, *Environ. Pollut*., 148: 325-333.

C.Lima, A.L., Farrington, J.W., Reddy, C.M. 2005. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review *Environmental Forensics*, 6: 109–131.

Conti, M.E. and Botre, F. 2001. Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination. *Environmental Monitoring and Assessment* 69: 267–282.

Corredera, L., Bayarri, S., Pérez-Arquillué, C., Lázaro, R., Molino, F., Herrera, A. 2014. Evaluation of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Honeys from Different Origins. *Journal of Food Protection*, Vol. 77 (3): 504–509.

Cvetkovic, A., Jovasevic-Stojanovic, M., Markovic, D., Ristovski, Z. 2015. Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in the metropolitan area of Belgrade, Serbia. *Atmospheric Environment*, 112 (2015): 335-343.

Dachs, J., Eisenreich, S.J. 2000. Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol.*, 34(17): 3690–3697.

Demircioglu, E., Sofuoglu, A., Odabasi, M.,2011. Particle-phase dry deposition and air–soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011): 328–335.

De Nicola, F., Grana, E.C., Mahía, P.L., Lorenzo, S.M., Rodríguez, D.P., Retuerto, R., Carballeira, A., R. Aboal, J., Fernandez, J.A. 2017. Evergreen or deciduous trees for capturing PAHs from ambient air? A case study. *Environmental Pollution*, 221 (2017): 276-284.

Dobrinas, S., Birghila, S., Coatu, V. 2008. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in honey and propolis produced from various flowering trees and plants in Romania. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21: 71–77.

Doğan, M. 2013. Ege Bölgesinde Üretilen Hayıt ve Çam Ballarında Isıtmanın ve Depolama Süresinin Hidroksi Metil Furfurol Miktarı ve Diastaz Sayısı Üzerine Etkisi. *Yüksek Lisans Tezi*, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.

Dorina, S., Becze, A., Cadar, O., Roman, M., Tanaselia, C. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals contamination in honey from Cluj County, Romania. *Agriculture - Science and Practice*. 1 (2): 101-102.

Dornhaus, A. and Chittka, L. 2004. Why do honey bees dance?. *Behav Ecol Sociobiol.*, 55: 395–401.

Dumanoglu, Y., O. Gaga, E., Gungormus, E., Sofuoglu, S.C., Odabasi, M. 2017. Spatial and seasonal variations, sources, air-soil exchange, and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya, Turkey, the province of thermal power plants. *Science of the Total Environment*, 580 (2017): 920–935.

E.C. 2011. Commission Regulation (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. Official Journal of the European Union, L214:5.

E.C. 2015. Commission Regulation (EU) No 2015/1933 of 27 October 2015 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in cocoa fibre, banana chips, food supplements, dried herbs and dried spices, Off. J. EuropeanUnion, 2015, 282/11.

Ellickson, K.M., McMahon, C.M., Herbrandson, C., Krause, M.J., Schmitt, C.M., Lippert, C.J., Pratt, G.C. 2017. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air using passive sampling calibrated with active measurements. *Environmental Pollution*, 231. 487-496.

Ergönül, P.G., Kaya, D. 2015. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Gıdalarda Önemi. *CBÜ Fen Bil. Dergisi*, 11 (2): 143-153.

Esen, F. 2006. Bursa atmosferindeki polisiklikaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül konsantrasyon dağılımları ve kuru çökelme miktarları. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Esen, F., Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2006. Ambient concentrations and gas/ particle partitioning of PAHs in an Urban Site in Turkey. *Environmental Forensics*, 7: 303-312.

Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N. 2008. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 88 (2008): 243–255.

Esen, F., Tasdemir, Y., Bozkurt, Y.M. 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*, 54 (6): 572-581.

ESFA, 2008. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. *The EFSA Journal*, 724: 6–32. http://www.efsa.europa.eu/en/scdocs/doc/s724.pdf

Estellano, V.H., Pozo, K., Harner, T., Corsolini, S., Focardi, S. 2012. Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy. *Atmospheric Pollution Research*, 3 (2012): 88-94

European Commission, Commission Regulation (EU). 2011. No 835/2011 of 19 August 2011. Amending Regulation (EC) No 1881/2006. As regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. Official Journal of the European Union.

Evci, Y.M. 2016. Aktif ve pasif örnekleme yöntemleri ile polihalkalı aromatik hidrokarbonların (PAH) mevsimsel değişiminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Finardi, S., Radicea, P., Cecinatob, A., Gariazzo, C., Gherardi, M., Romagnoli, P. 2017. Seasonal variation of PAHs concentration and source attribution through diagnostic ratios analysis. *Urban Climate*, 22 (2017): 19–34.

Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T. 1997. Octanol-air partitioning coefficients as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmos. Environ.,* 31(15): 2289–2296.

Food Safety Authority of Ireland (F.S). 2015. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Food. *Toxicology Factsheet Series*, Issue No.2

Franco, C.F.J., de Resende, M.F., de Almeida Furtado, L., Brasil, T.F., N.Eberlin, M., P. Netto, A.D. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Rio de Janeiro and Niterói, Brazil: Particle size distribution, sources and cancer risk assessment. *Science of the Total Environment*, 599–600 (2017): 305–313.

Gaga, E.O., Ari, A. 2011. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey. *Atmospheric Research*, 99 (2011): 207–216.

Gaga, E.O., Ari, 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 (2019): 1–11.

Gaga, E.O., Ari, A., Dogeroglu, T., Cakırca, E.E., Machin, N.E. 2012. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation. *J. Environ. Monit.,* 14: 2219.

Gaga, E.O., Tuncel, G., Tuncel, S.G. 2009. Sources and wet deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a 1000 m high urban site at the Central Anatolia (Turkey). *Environmental Forensics*, 10: 339–351.

Garrido, A., Jimenez-Guerrero, P., Ratola, N. 2014. Levels, trends and health concerns of atmospheric PAHs in Europe. *Atmospheric Environment*, 99 (2014): 474-484.

Gevao, B., Al-Bahloul, M., Zafar, J., Al-Matrouk, K., Helaleh, M. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor Air and Dust in Kuwait: Implications for Sources and Nondietary Human Exposure. *Arch Environ Contam Toxicol.,* 53: 503–512.

Gómez-Ramos, M.M., Ucles, S., Ferler, C., Fernández-Alba, A.R., Hernando, M.D. 2019. Exploration of environmental contaminants in honeybees using GC-TOF-MS and GC-Orbitrap-MS. *Science of the Total Environment*, 647 (2019): 232–244.

Gómez-Ramos, M. M., García-Valcárcel, A. I., Tadeo, J. L., Fernández-Alba, A. R., Hernando, M.D. 2016. Screening of environmental contaminants in honey bee wax comb using gas chromatography–high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *Environ Sci Pollut Res.,* 23: 4609–4620.

Gope, M., Masto, R.E., George, J., Balachandran, S. 2018. Exposure and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the street dust of Asansol city, India, *Sustainable Cities and Society*, 38: 616-626.

Gorecki, T., Namiesnik, J. 2002. Passive sampling. trends in analytical chemistry. 21 (4).

Gülçiçek, G. 2011. Topraktaki Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) için sınır değerlerin uygulanabilirliğinin araştırılması. *Yuksek lisans tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul**.**

Hacısalihoğlu, S. 2016. Uluabat gölü su kalitesinin modellemesinde krom ve nikel metallerinin değerlendirilmesi. *Doktora tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Hakme, E., Lozano, A., Gomez-Ramos, M.M., Hernando, M.D., Fernandez-Alba, A.R. 2017. Non target evaluation of contaminants in honey bees and pollen samples by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Chemosphere*, 184 (2017): 1310-1319.

Hamid, N., Syed, J.H., Junaid, M., Mahmood, A., Li, J., Zhang, G., NaseemMalik, R. 2018. Elucidating the urban levels, sources and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Pakistan: Implications for changing energy demand. *Science of the Total Environment*, 619–620 (2018): 165–175.

Hanedar, A. 2005. İstanbul'da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAHs) Atmosferik Birikiminin ve Konsantrasyon Dağılımının Belirlenmesi, *Doktora Tezi 3. ara rapor*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Harner, T., Bidleman, T.F. 1998. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environ Sci Technol*., 32: 1494–1502

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.

He, J., Balasubramanian, R. 2009. A comparative evaluation of passive and active samplers for measurements of gaseous semi-volatile organic compounds in the tropical atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44 (2010): 884-891.

Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Crecente, R.M. 2017. The use of honeybees and honey as environmental bioindicators for metals and radionuclides: a revie. *Environ. Rev*., 25: 463–480.

Holt, E., Bohlin-Nizzetto, P., Boruvkova, J., Harner, T., Kalina, J., Melymuk, L., Klanova, J. 2017. Using long-term air monitoring of semi-volatile organic compounds to evaluate the uncertainty in polyurethane-disk passive sampler-derived air concentrations. *Environmental Pollution*, 220 (2017): 1100-1111.

Hong, H.S., Yin, H.L., Wang, X.H., Ya, C. 2007. Seasonal variation of PM10-bound PAHs in the atmosphere of Xiamen, China. *Atmospheric Research*, 85 (2007): 429–441.

Iwegbue, C. M. A.I., Godswill, O.T., Grace, O., Grace, E. O., Ufuoma A. I., Bice S. M. 2016. Concentrations, Health Risks and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Nigerian Honey. *Toxicol. Environ. Health. Sci.*, 8 (1): 28-42.

Jang, E., S. Alam, M., M. Harrison, R. 2013. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis. *Atmospheric Environment*, 79 (2013): 271-285.

Jia, J., Bi, C., Zhang, J., Jin, X., Chen, Z. 2018. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetables near industrial areas of Shanghai, China: Sources, exposure, and cancer risk. *Environmental Pollution*, 241 (2018): 750-758.

Jiang, J., Ma, D., Zou, N., Yu, X., Zhang, Z., Liu, F., Mu, W. 2018. Concentrations of imidacloprid and thiamethoxam in pollen, nectar and leaves from seed-dressed cotton crops and their potential risk to honeybees (*Apis mellifera* L.). *Chemosphere*, 201 (2018): 159-167.

Jovetić, M.S., Redžepović, A.S., Nedić, N.M., Vojt, D., Đurđić, S.Z., Brčeski, I.D., Milojković-Opsenica, D.M. 2018. Urban honey-the aspects of its safety. *Arh Hig Rada Toksikol*, 2018;69:264-274

Jung, H.K., Yan, B., N.Chillrud, S., P.Perera, F., Whyatt, R., Camann, D., L.Kinney, P., L.Miller, R. 2010. Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and Mutagenicity of Residential Indoor *versus* Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposing Young Children in New York City. *Int J Environ Res Public Health.* 2010 May; 7(5): 1889–1900.

Kalina, J., Scheringer, M., Boruvkov, J., Kukucka, P., Pribylova, P., Bohlin-Nizzetto, P., Klanova, J. 2017. Passive Air Samplers As a Tool for Assessing Long-Term Trends in Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol*., 51: 7047−7054.

Kambur, M., Yıldız, İ., Kekeçoğlu, M. 2015. Düzce İli Yığılca İlçesinde Üretilen Balların Kimyasal ve Paninolojik Analiz Yöntemleri İle Değerlendirilmesi, *Uludag Arıcılık Dergisi*, 15 (12): 67-79.

Kargar, N., Matin, G., Abbas Matin, A., Buyukisik, H.B. 2017. Biomonitoring, status and source risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using honeybees, pine tree leaves, and propolis. *Chemosphere*, 186 (2017): 140-150.

Kargar, N. 2015. Bal arılarında polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) analizleri ile çevre kirliliğinin değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ege University, Institute Of Science and Technology, Izmir.

Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altiok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, M. 2012. Spatial and temporal variation and airesoil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmos. Pollut. Res*., 3: 435-449.

Kevan, P.G. 1999. Pollinators as bioindicators of the state of the environment: species, activity and diversity. *Agric. Ecosyst. Environ*., 74: 373–393.

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

Köseler, D.M. 2008. Büyükçekmece Gölü'nde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonunun belirlenmesi. *Yuksek lisans tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Kumar, A., Schimmelmann, A., E.Sauer, P., C.Brassell, S. 2017. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in laminated Santa Barbara Basin sediments. *Organic Geochemistry*, 113 (2017): 303–314.

Kwon, H.O. and Choi, S.D. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea. *Science of the Total Environment*, 470–471 (2014): 1494–1501.

Lambert, O., Veyrand, B., Durand, S., Marchand, P., Bizec, B.L., Piroux, M., Puyo, S., Thorin, C., Delbac, F., Pouliquen, H. 2012a. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Bees, honey and pollen as sentinels for environmental chemical contaminants. *Chemosphere*, 86 (2012): 98–104.

Lambert, O., Piroux, M., Puyo, S., Thorin, C., Larhantec, M., Delbac, F., Pouliquen, H. 2012b. Bees, honey and pollen as sentinels for lead environmental contamination. *Environmental Pollution*, 170 (2012): 254-259.

Lawal, A.T. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. Lawal, Cogent *Environmental Science*, 3: 1339841.

Li, P., Wang, Y., Li, Y., Wai, K., Li, H., Tong, L. 2016. Gas-particle partitioning and precipitation scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the free troposphere in southern China. *Atmospheric Environment*, 128 (2016): 165-174.

Li, W., Shen, G., Yuan, C., Wang, C., Shen, H., Jiang, H., Zhang, Y., Chen, Y., Su, S., Lin, N., Tao, S. 2016. The gas/particle partitioning of nitro- and oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of northern China. *Atmospheric Research*, 172–173: 66–73.

Lin, D., Tu, Y., Zhu, L. 2005. Concentrations and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea. *Food and Chemical Toxicology* 43 (2005): 41–48.

Liu, B., Xue, Z., Zhu, X., Jia, C. 2017. Long-term trends (1990-2014), health risks, and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the U.S., *Environmental Pollution,* 220 (2017): 1171-1179.

Loppi, S., Pozo, K., Estellano, V.H., Corsolini, S., Sardella, G., Paoli, L. 2015. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by lichen transplants: Comparison with gas-phase passive air samplers. *Chemosphere*, 134: 39–43.

Ma, L.W., Sun, D.Z., Shen, W.G., Yang, M., Qi, H., Liu, L.Y., Shen, J.M., Li, Y.F. 2011. Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games. *Environmental Pollution,* 159: 1794-1801.

Manoli, E., Kouras, A., Karagkiozidou, O., Argyropoulos, G., Voutsa, D., Samara, C. 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (4): 3556–3568.

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A., Diamond, M.L. 2011. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmospheric Environment*, 45 (2011): 1867-1875

Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.V. 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 450–455.

Munoz-Arnanz, J., L. Roscales, J., Ros, M., Vicente, A., Jimenez, B. 2016. Towards the implementation of the Stockholm Convention in Spain: Five-year monitoring (2008-2013) of POPs in air based on passive sampling. *Environmental Pollution,* 217 (2016): 107-113.

Monaco, D., Riccio, A., Chianese, E., Adamo, P., Di Rosa, S., Fagnano, M. 2015. Chemical characterization and spatial distribution of PAHs and heavy hydrocarbons in rural sites of Campania Region, South Italy. *Environ. Sci. Pollut. Res,*. 22 (19): 14993-15003.

Moret, S., Purcaro, G., S. Conte, L. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels in propolis and propolis-based dietary supplements from the Italian market. *Food Chemistry*, 122 (2010): 333–338.

Nguyen, T.N.T., Jung, K.S., Son, J.M., Kwon, H.O., Choi, S.D. 2018. Seasonal variation, phase distribution, and source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site in Ulsan, South Korea. *Environmental Pollution*, 236 (2018): 529-539.

Niu, S., Dong, L., Zhang, L., Zhu,C., Hai, R., Huang, Y. 2017. Temporal and spatial distribution, sources, and potential health risks of ambient polycyclic aromatic

hydrocarbons in the Yangtze River Delta (YRD) of eastern China, *Chemosphere*, 172: 72-79.

N.Pegoraro, C., Harner, T., Su, K., S. Chiappero, M. 2016. Assessing levels of POPs in air over the South Atlantic Ocean off the coast of South America. *Science of the Total Environment*, 571 (2016): 172–177.

Ockenden, W.A., Steinnes, E., Parker, C., Jones, K.C. 1998. Observations on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environ. Sci. Technol*., 32: 2721–2726.

Odabasi, M. 1998. The measurement of PAH dry deposition and air-water exchange with the water surface sampler. *PhD Thesis*, Illinois Institute of Technology, Chicago.

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 (2006): 6615–6625.

Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Falay, Ö.O., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2016. Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components. *Chemosphere*, 160 (2016): 114-125.

Pankow, J.F. 1994. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ*., 21: 185–188.

Pankow, J.F., Bidleman, T.F. 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. Theory and analysis of available data. *Atmos. Environ. A*., 26: 1071–1080.

Panseri, S., Catalano, A., Giorgi, A., Arioli, F., Procopio, A., Britti, D., Chiesa, L.M. 2014. Occurrence of pesticide residues in Italian honey from different areas in relation to its potential contamination sources. *Food Control*, 38 (2014): 150-156.

Paris, A., Ledauphin, J., Poinot, P., Gaillard, J.L. 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits and vegetables: Origin, analysis, and occurrence. *Environmental Pollution*, 234 (2018): 96-106.

Perugini, M., Serafino, G., Giacomelli, A., Medrzycki, P., Sabatini, A.G., Persano, O.L., Marinelli, E., Amorena, M. 2009. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in bees (Apis mellifera) and honey in urban areas and wildlife reserves. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 57: 7440-7444.

Petrovic, M., Sremacki, M., Radonic, J., Mihajlovic, I., Obrovski, B., Miloradov, M.V. 2018. Health risk assessment of PAHs, PCBs and OCPs in atmospheric air of municipal solid waste landfill in Novi Sad, Serbia. *Science of The Total Environment* 644 (10): 1201-1206.

Peverly, A.A., Ma, Y., Venier, M., Rodenburg, Z., N. Spak, S., Hornbuckle, K.C., Hites, R.A. 2015. Variations of Flame Retardant, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, and Pesticide Concentrations in Chicago's Atmosphere Measured using Passive Sampling. *Environ. Sci. Technol*., 49: 5371−5379.

Pongpiachan, S., Hattayanone, M., Tipmanee, D., Suttinun, O., Khumsup, C., Kittikoon, I., Hirunyatrakul, P. 2017. Chemical characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in 2013 Rayong oil spill-affected coastal areas of Thailand. *Environmental Pollution*, (2017): 1-11.

Porrini, C., Sabatini, A. G., Girotti, S., Ghini, G., Madrzychy, P., Grillenzoni, F. et al. 2003. Honey bees and bee products as monitors of the environmental contaminants. *Apiacta*, 38: 63–70.

Pozo, K., Estellano, V.H., Harner, T., Diaz-Robles, L., Cereceda-Balic, F., Etcharren, P., Vidal, V., Guerrero, F., Vergara-Fernandez, A. 2015. Assessing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using passive air sampling in the atmosphere of one of the most wood-smoke-polluted cities in Chile: The case study of Temuco. *Chemosphere*, 134 (2015): 475–481.

Pozo, K., Oyola, G., H. Estellano, V., Harner, T., Rudolph, A., Prybilova, P., Kukucka, P., Audi, O., Klánová, J., Metzdorff, A., Focardi, S. 2017. Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of three Chilean cities using passive air samplers. *Science of the Total Environment*, 586 (2017): 107–114.

Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V.H., Ahumada-Rudolph, R., Garrido, M., Pozo, K., Mabilia, R., Focardi, S.,2012. Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepcion, Chile, using passive air samplers. *Atmos. Pollut. Res*., 3: 426-434.

Pratt, G.C., Herbrandson, C., Krause, M.J., Schmitt, C., Lippert, C.J., McMahon, C.R., Ellickson, K.M. 2018. Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites. *Atmospheric Environment* 179 (2018) 268–278.

Ravindra, K., Sokhi, R., Grieken, R.V. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42 (2008): 2895–2921.

Roscales, J.L., Muñoz-Arnanz, J., Ros, M., Vicente, A., Barrios, L., Jiménez, B. 2018. Assessment of POPs in air from Spain using passive sampling from 2008 to 2015. Part I: Spatial and temporal observations of PBDEs. *Science of the Total Environment*, 634 (2018): 1657–1668.

Russo, V.M., Notardonato, I., Avino, P. 2017. PAH residues in Honey by Ultrasound-Vortex-Assisted Liquid-Liquid Micro- Extraction followed by GC-FID/IT-MS. *Food Analytical Methods* · January 2017.

S. Santana, M., Sandrini-Neto, L., Neto, F.F., Oliveira Ribeiro, C.A., Di Domenico, M., Prodocimo, M.M. 2018. Biomarker responses in fish exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): Systematic review and meta-analysis. *Environmental Pollution*, 242 (2018): 449-461.

Sahu, S.K., Pandit, G.G., Puranik, V.D. 2008. Dry Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Atmospheric Particulate Matters in an Urban Site, Mumbai, India. *Aerosol and Air Quality Research*, 8 (4): 437-446.

Sampath, S., Shanmugam, G., Kumar, K.S., Ramaswamy, B.R. 2015. Spatial-Temporal Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Atmospheric Air of Tamil Nadu, India, and Human Health Risk Assessment, *Environmental Forensics*, 16 (1): 76-87.

Santonicola, S., Albrizio, S., Murru, N., Ferrante, M.C., Mercogliano, R. 2017. Study on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and meat/fish based baby food available in Italy. *Chemosphere*, 184 (2017): 467-472.

Schifman, L.A., Boving, T.B. 2015. Spatial and seasonal atmospheric PAH deposition patterns and sources in Rhode Island. *Atmospheric Environment*, 120 (2015): 253-261.

Sharma, B.M., Melymuk, L., K.Bharat, G., Přibylová, P., Sáňka, O., Klánová, J., Nizzetto, L. 2018. Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges River basin. *Science of the Total Environment*, 627 (2018): 1495–1504.

Singh, L., Agarwal, T. 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diet: Concern for public health. *Trends in Food Science & Technology*, 79 (2018): 160–170.
Sitaras, L.E., Bakeas, E.B., Siskos, P.A. 2004. Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. *Sci. Total Environ.,* 327: 249–264.
Sofowote, U.M., Hung, H., Rastogi, A.K., Westgate, J.N., Su, Y., Sverko, E., D'Sa, I., Roach, P., Fellin, P., McCarry, B.E.,2010. The gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons collected at a sub-Arctic site in Canada. *Atmospheric Environment*, 44 (2010): 4919-4926.
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. *Atmos. Environ.,* 35: 6503–6510
Strandberg, B., Julander, A., Sjöström, M., Lewne, M., Akdeva, H.K., Bigert, C. 2018. Evaluation of polyurethane foam sampler (PUF) as a tool for occupational PAH measurements. *Chemosphere*, 190: 35-42.
Su, Y., Wania, F. 2005. Does the Forest Filter Effect Prevent Semivolatile Organic Compounds from Reaching the Arctic?. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 7185-7193.
Tao, S., Liu, Y.N., Lang, C., Wang, W.T., Yuan, H.S., Zhang, D.Y., Qiu, W.X., Liu, J.M., Liu, Z.G., Liu, S.Z., Yi, R., Ji, M., Liu, X.X. 2008. A directional passive air sampler for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air mass. *Environmental Pollution*, 156 (2008): 435-441.
Tarafdar, A., Sinha, A. 2018. Public health risk assessment with bioaccessibility considerations for soil PAHs at oil refinery vicinity areas in India. *Science of The Total Environment*, 616–617: 1477-1484.
Tasdemir, Y., Esen, F. 2007. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, 84 (2007): 1–12.
Tasdemir, Y., Esen, F. 2008. Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.,* 55: 191-198.
Tasdemir, Y., Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Birgül, A. 2012. Air-soil exchange of PCBs: Seasonal variations in levels and fluxes with the influence of equilibrium conditions. *Environmental Pollution*, 169: 90-97.
Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T.M. 2004. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution*, 131: 35-44.
Terzaghi, E., Wild, E., Zacchello, G., Cerabolini, B.E.L., Jones, K.C., Di Guardo, A. 2013. Forest Filter Effect: Role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs. *Atmospheric Environment*, 74 (2013): 378-384.
Tobiszewski, M. and Namiesnik, J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162 (2012): 110-119.
Tomashuk, T.A., Truong, T.M., Mantha, M., McGowin, A.E. 2012. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon profiles and sources in pine needles and particulate matter in Dayton, Ohio, USA. *Atmospheric Environment*, 51 (2012): 196-202.
Toptanci, I. 2013. Çiçek ve salgı ballarında polisiklik aromatik hidtokarbon (PAH), pestisit ve antibiyotik kalıntılarının GC/MS ve LC/MS/MS ile belirlenmesi. *PhD Thesis*, Ankara University, Institute of Science, Ankara.
UNEP (United Nations Environment Programme), 2010. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).

http://chm.pops.int/Convention/ConventionText/tabid/2232/Default.aspx (Accessed in May 2012).
USEPA, 2010. Application of the Margin of Exposure (MoE) Approach to Substances in Food that Are Genotoxic and Carcinogenic Example: Benzo[a]pyrene and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=218290
USEPA, 2011. Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. EPA/600/R-09.
USEPA, 2014. Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods. *Engineering ıssue*, EPA/600/R-14/434.
USEPA, 2017. Toxicological Review of Benzo[a]pyrene Executive Summary [CASRN 50-32-8]. Integrated Risk Information System, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
Vardar, N., Esen, F., Tasdemir, Y. 2008. Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. *Environ. Pollut*. 155: 298-307.
Verma, P.K., Sah, D., Kumari, K.M., Lakhani, A. 2017. Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-PAHs at Indo-Gangetic sites. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 19: 1051.
Veyrand, B., Brosseaud, A., Sarcher, L., Varlet, V., Monteau, F., Marchand, P., Andre, F., Le Bizec, B. 2007. Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach. *Journal of Chromatography A*, 1149 (2007): 333–344.
Wade, T.L., Sweet, S.T., Klein, G.A. 2007. Assessment of sediment contamination in Casco Bay, Maine, USA. *Environmental Pollution* (2007) 1-17.
Wang, J., Zhang, X., Ling, W., Liu, R., Liu, J., Kang, F., Gao, Y. 2017. Contamination and health risk assessment of PAHs in soils and crops in industrial areas of the Yangtze River Delta region,China. *Chemosphere*, 168 (2017): 976-987.
Wang, W., Simonich, S.L., Wang, W., Giri, B., Zhao, J., Xue, M., Cao, J., Lu, X., Tao, S. 2011. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and gas/particle partitioning at background, rural village and urban sites in the North China Plain. *Atmospheric Research*, 99 (2011): 197–206.
Wang, Z., Na, G., Ma, X., Fang, X., Ge, L., Gao, H., Yao, Z. 2013. Occurrence and gas/particle partitioning of PAHs in the atmosphere from the North Pacific to the Arctic Ocean. *Atmospheric Environment*, 77 (2013): 640-646.
Wang, C., Wu, S., Zhou, S., Shi, Y., Song, J. 2017. Characteristics and Source Identication of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review. *Pedosphere*, 27(1): 17–26.
World Health Organization (WHO), 2000. Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. Copenhagen, Denmark: WHO.
Wu, Q., Wang, X., Zhou, Q. 2014. Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: performance and application. *Environ. Int.*, 66: 28-37.
Xie, M., P.Hannigan, M., C.Barsanti, K. 2014. Gas/particle partitioning of n-alkanes, PAHs and oxygenated PAHs in urban Denver. *Atmospheric Environment*, 95 (2014): 355-362.
Xu, Q., Zhu, X., Henkelmann, B., Schramm, K.W., Chen, J., Ni, Y., Wang, W., Pfister, G., Mu, J., Qin, S., Li, Y. 2013. Simultaneous monitoring of PCB profiles in

the urban air of Dalian, China with active and passive samplings. *Journal of Environmental Sciences*, 25 (1): 133–143.

Yang, J., Xu, W., Cheng, H. 2018. Seasonal variations and sources of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chengdu, China. *Atmosphere*, 9: 63.

Yousefi, M., Shemshadi, G., Khorshidian, N., Ghasemzadeh-Mohammadi, V., Fakhri, Y., Hosseini, H., Khaneghah, A.M. 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content of edible vegetable oils in Iran: A risk assessment study. *Food and Chemical Toxicology*, 118 (2018): 480–489.

Yu, M.H. 2005. Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants, N Chapter 11: Volatile Organic Compounds, 2nd edn., CRC Press Inc., Washington, USA.

Zelinkova, Z., Wenzl, T. 2015. EU marker polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements: analytical approach and occurrence. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32 (11): 1914–1926.

Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X. 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy through fall. *Environmental Pollution*, 153 (2008): 594-601.

Zhao, J., Zhang, F., Xu, L., Chen, J., Xu, Y. 2011. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of Xiamen, China. *Science of the Total Environment*, 409 (2011): 5318–5327.

Zhao, L., Liang, X., Wu, L., Zhang, Z., Cao, W., Xue, X. 2018. Use of isoquinoline alkaloids as markers for identification of honey and pollen from *Macleaya cordata* (Willd.) R.Br. *Journal of Food Composition and Analysis*, 66 (2018): 237–243.

Zhou, C., Zhu, X., Wang, Z., Ma, X., Chen, J., Ni, Y., Wang, W., Mu, J., Li, X. 2013. Gas-Particle Partitioning of PAHs In the Urban Air of Dalian, China: Measurements and Assessments. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33: 31–51.

Zuo, Q., Duan, Y.H., Yang, Y.,Wang, X.J., Tao, S. 2007. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. *Environ. Pollut*., 147: 303–310.

Zhu, X., Zhou, C., Henkelmann, B., Wang, Z., Ma, X., Pfister, G., Schramm, K.W., Chen, J., Ni, Y., Wang, W., Mu, J. 2013. Monitoring of PAHs Profiles in the Urban Air of Dalian, China with Active High-volume Sampler and Semipermeable Membrane Devices, Taylor&Francis, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33 (3): 265-288.

Zhu, Y., Duan, X., Qin, N., Lv, J., Wu, G., Wei, F. 2019. Health risk from dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a typical high cancer incidence area in southwest China. *Science of the Total Environment*, 649 (2019): 731–738.

http://teknikaricilik.blogspot.com/2006/04/krk-dumani-ve-zellii.html

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine GÜRKAN AYYILDIZ
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa – 28.04.1982
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Gemlik Endüstri Meslek Lisesi (1999)
Ön Lisans : Ege Üniversitesi, Ege MYO (2002)
Lisans : Uludağ Üniversitesi (2012)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Bursa Metal Kaplama Sanayi Ltd.Şti., 2002-2004
E.Ü.A.Ş. Afşin-Elbistan B Termik Santralı, 2004-2005
E.Ü.A.Ş. 18 Mart Çan Termik Santralı, 2005-2007
E.Ü.A.Ş. Bursa Doğalgaz Kombine Çevrim Santralı, 2007-2010
BURTOM OSGB, 2012-2014

İletişim (e-posta) : eminegurkan@hotmail.com

Yayınları :

Güneş, M.E., Esen, F., Gürkan Ayyıldız, E., Sari, M.F. 2018. Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Concentration in Bees and Bee Products in Bursa. *6. Uluslararası Muğla Arıcılık ve Çam Balı Kongresi*, 15-19 Ekim 2018, Fethiye, Muğla

Gürkan Ayyıldız, E., Esen, F. 2018. Trafiğin Yoğun Olduğu Bir Bölgede PCB Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi ve Sağlık Riskinin Belirlenmesi. *II. Uluslararası Şehir, Çevre ve Sağlık Kongresi*, 16-20 Nisan 2018, Kapadokya, Nevşehir

Gurkan Ayyildiz, E., Sari, M.F., Gunes, M.E., Tasdemir, Y., Esen, F. 2019. Determination of Atmospheric PAHs Concentration by Using Honeybee and Passive Air Sampler. *Proceedings of the 4th World Congress on Civil, Structural, and Environmental Engineering (CSEE'19),* Rome, Italy – April, 2019, Paper No. ICEPTP 120, DOI: 10.11159/iceptp19.120

Esen, F., Sari, M.F., Gürkan Ayyıldız, E. 2019. İç ve dış ortam havasındaki yarı-uçucu organik bileşiklerinin konsantrasyonları ile muhtemel kaynaklarının belirlenmesi: Bursa örneği. *6. Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları Kongresi*, 26-27 Nisan 2019, Gaziantep, Türkiye

Gürkan Ayyıldız, E., Esen, F., Sari, M.F. 2019. Bursa'da Kentsel ve Yarı-kentsel bölgelerden alınan hava örneklerinde PAH'ların konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel olarak incelenmesi. *6. Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları Kongresi*, 26-27 Nisan 2019, Gaziantep, Türkiye

Esen, F., Sari, M.F., Gürkan Ayyıldız, E. 2019. Türkiye'deki PM10 ve SO2 konsantrasyonları ve meteorolojik parametrelerin konsantrasyon seviyeleri üzerindeki etkileri. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. Kabul edildi.

Esen, F., Gürkan Ayyıldız, E., Bozkurt, Y.M. 2019. Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsündeki Atmosferik PAH'ların mevsimsel değişiminin belirlenmesi. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*. Basım aşamasında.