DIŞ ORTAM HAVASI VE TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'lar) KONSANTRASYONLARININ ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ VE HAVA-TOPRAK ARAKESİTİNDEKİ GEÇİŞLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Viam JOUBİ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DIŞ ORTAM HAVASI VE TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'lar) KONSANTRASYONLARININ ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ VE HAVA-TOPRAK ARAKESİTİNDEKİ GEÇİŞLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Viam JOUBİ
0000-0002-0634-6630

Prof. Dr. Yücel Taşdemir
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DIŞ ORTAM HAVASI VE TOPRAK ÖRNEKLERİNDEKİ POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'lar) KONSANTRASYONLARININ ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİMİ VE HAVA-TOPRAK ARAKESİTİNDEKİ GEÇİŞLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Viam JOUBİ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmada, polihalkalı aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) hava ve topraktaki konsantrasyonları ile hava/toprak arakesitindeki geçiş yön ve miktarları belirlenmiştir. Örnekler Görükle Beldesi'nde yarı kırsal karakterdeki bir zeytinlik araziden alınmıştır. Numuneler 06/08/2021 ve 02/02/2022 tarihleri arasında yaklaşık 12 günde bir kez olacak şekilde toplanmıştır. Toprak numuneleri yaklaşık 10 m^2'lik bir alan içerisinde seçilen beş farklı noktadan toplanarak karıştırılmıştır. Toprak örnekleri, yüzey toprağının 0-5 cm derinlikteki kısımlarından alınmıştır. Dış ortam hava örnekleri pasif hava örnekleyiciler (PHÖ) ile toplanmıştır. Toplanan numunelerde 16 PAH ($\sum_{16}$PAH) türü belirlenmeye çalışılmıştır. Hava ve toprak örneklerinde tespit edilen ortalama PAH konsantrasyon değerleri sırayla 24,50 ±19,93 ng/m^3 ve 85,13 ±55,81 ng/g KM (katı madde)'dir. PAH'ların havadaki ve topraktaki konsantrasyon seviyelerinin değişimi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Çalışmada ayrıca PAH'ların hava-toprak arakesitindeki değişimleri de incelenmiştir ve akı değerleri hesaplanmıştır. Fugasite fraksiyonları (ff) ve net çökelme akı değerleri hesaplanarak PAH'ların hangi yönde hareket ettikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Gaz faz akı değerleri yaz, sonbahar ve kış mevsimleri için sırasıyla 355,88 ng/m^2/gün, 1068,93 ng/m^2/gün ve 673,26 ng/m^2/gün olarak hesaplanmıştır. Akı değerleri PAH'ların topraktan havaya buharlaştığını göstermekte olup hesaplanan ff değerleri de 0,5'ten büyüktür. Çalışma kapsamında tespit edilen konsantrasyon değerleri kullanılarak PAH'ların olası kaynakları tespit edilmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PAH, Dış ortam havası, Toprak, Zamansal değişim, Kaynak belirleme, Kanser riski, Pasif hava örnekleyiciler, Bursa **2023, xii + 57 sayfa**

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF THE TEMPORAL CHANGE OF THE CONCENTRATIONS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN AMBIENT AIR AND SOIL SAMPLES AND THIER EXCHANGE IN THE AIR-SOIL INTERFACE

Viam JOUBİ

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

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

This study determined the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air and soil and the direction and amount of their exchange at the air/soil interface. The samples were taken from a semi-rural olive grove in the Görükle Town. Samples were collected about once every 12 days between 06/08/2021 antd 02/02/2022. Soil samples were collected from five different points selected in area of approximately 10 m^2 and mixed. Soil samples were taken from the surface soil at 0-5 cm depth. Ambient air samples were collected with a passive air sampler (PAS). 16 PAH ($\sum_{16}$PAH) compounds were attempted to be determined in the collected samples. The mean PAH concentration values detected in air and soil samples were 24.50 ±19.93 ng/m^3 and 85.13 ±55.81 ng/g DM (dry matter), respectively. The variation of the concentration levels of PAHs in air and soil was investigated over time In the study, the changes of PAHs at the air-soil exchange were also examined and the flux values were calculated. The exchange directions of PAHs were determined by calculating the fugacity fractions ff and net precipitation fluxes. Total net gas phase fluxes were 355.88 ng/m^2/day, 1068.93 ng/m^2/day, and 673.26 ng/m^2/day for the summer, autumn, and winter seasons, respectively. In this study, all net fluxes were determined to be evaporation from soil to air and ff values greater than 0.5. Based on the concentration data obtained, possible PAH sources were determined.

Keywords: PAH, Ambient air, Soil, Bursa, Temporal change, Source identification, carcinogenic risk, Passive air samplers. **2023, xii + 57 pages.**

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasının gerçekleştirilmesi sırasında bilgi ve tecrübesini esirgemeden bana sunan, çalışmalarım boyunca yardımını, desteğini eksik etmeyen saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Örnekleme toplaması ve laboratuvardaki işlemlere her zaman yardımcı olduğu için Dr. Ahmet Egemen SAKIN'a ve Burak ÇALIŞKAN'a çok teşekkür ederim. Laboratuvardaki yol arkadaşım ve tez çalışması sırasında bana yardım eden değerli Semra ÇELİK 'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili aileme, eğitim öğretim hayatımın ilk gününden beri hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, değerli babam Dr. Abdulaziz KHALIFA ve annem Dr. Malika KHALİFA'ya içten teşekkürlerimi sunarım.

Desteğini ve sevgisini gösteren, zor zamanlarımda yanımda olan, desteği eksik etmeyen biricik eşim Ahmet Fuat JOUBİ 'ye teşekkürlerimi sunarım. En sevdiğim, benim güzel ümidim çocuklarıma Hüsamettin JOUBİ ve Karim JOUBİ sevği ve teşekkürlerim sunarım. Eşimin sevgi dolu ailesine teşekkürlerimi sunarım .

Çocukluğumdan beri her zaman yanımda ve bana destek olan ablalarım Manar KHALIFA ve onun sevgi dolu ailesine, İman KHALIFA ve onun sevgi dolu ailesine ve kardeşim Mustafa KHALIFA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca bana emeği geçmiş hocalarıma, arkadaşlarıma içten teşekkürlerimi sunarım.

Viam JOUBİ

…/…/……

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....vi
ABSTRACT.....vii
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR.....vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....xii
1. GİRİŞ.....1
2. KURUMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRILMASI.....3
2.1. Toprak Kirliliği.....3
2.2. Hava Kirliliği.....3
2.3. PAH'ların Oluşumu.....4
2.4. PAH'ların Kaynaklar.....6
2.5. PAH'ların Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri Ve Sınıflandırılam**ası**.....6
2.6. PAH'ların Tarihçesi Ve Çevreye Salınımları ve Etkileri.....10
2.7. Çevredeki PAH'lar.....12
2.8. Dış Ortam Havasındaki PAH'lar.....13
2.9. Toprak Ortamındaki PAH'lar.....15
2.10. PAH'ların Hava- Toprak Arakesitindeki Dağılımları.....16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....20
3.1. Örnekleme Programı.....20
3.2. Örnek Toplama.....21
3.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar.....23
3.3.1. Cam Malzemeler.....23
3.3.2. Örnek Hazırlama ve Analizi.....24
3.4. Gaz Kromatograf (GC-MS) ile Ölçüm.....27
3.5. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği.....27
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....28
4.1. Topraktaki PAH'lar.....28
4.1.1.Topraktaki Mevsimsel PAH Konsantrasyonları.....28
4.1.2.Topraktaki PAH Konsantrasyonlarının Diğer Ülkelerdeki Konsantrasyonlarla Karşılaştırılması.....31
4.2. Havadaki PAH'lar.....32
4.2.1. Havadaki PAH Konsantrasyonu.....35
4.2.2. Havadaki PAH Konsantrasyonlarının Diğer Ülkelerdeki Konsantrasyonlarla Karşılaştırılması.....37
4.3. Hava-Toprak Arakesiti.....37
4.3.1. PAH'ların Geçişleri ve Akı Değerleri.....38
4.3.2. Sonuçların Diğer Ülkelerdeki Çalışmalar ile Karşılaştırılması.....41
4.3.3. Mevsimsel Değişimler.....42
4.4. PAH'ların Kaynaklarının Belirlenmesi.....43
4.4.1. Diagnostik Oranlar.....43
4.4.2. Temel Bileşen Analiz (TBA, PCA).....45
5.SONUÇLAR.....48
KAYNAKLAR.....49
ÖZGEÇMİŞ.....57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
α	Alfa
β	Beta
cm	Santimetre
dak	Dakika
δ	Delta
γ	Gama
g	Gram
m	Metre
m^3	Metreküp
mL	Mililitre
pg	Pikogram
R	Regresyon katsayısı
°C	Santigrat derece
∑	Toplam
%	Yüzde
±	Artı–eksi

Kısaltmalar	Açıklama
ACE	Aseton
ED	Maruz kalma süresi
EF	Maruz kalma sıklığı
ET	Günlük maruz kalma süresi
DCM	Diklorometan
GC-MS	Gaz Kromatograf-Kütle spektrometrisi
HEX	Hekzan
KOK	Kalıcı organik kirletici
PE	Petrol eteri
PHÖ	Pasif hava örnekleyicisi
PÜK	Poliüretan köpük
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyicisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.3.1.	Benzen molekülü	5
Şekil 2.3.2.	PAH ların etandan itibaren pirosentezi (Manahan, 1994).	5
Şekil 2.5.	PAH'ların moleküler yapıları (Karishma vd, 2018).....	7
Şekil 2.6.	PAH'ların çevresel döngüsü (Karaca, 2013)	10
Şekil 3.1.1	Örnekleme noktası.	20
Şekil 3.1.2	Örneklemenin yapıldığı zeytinlik	21
Şekil 3.2.1	Poliüretan köpük (PÜK) disk.....	22
Şekil 3.2.2	Pasif hava örnekleyicisi	22
Şekil 3.2.3	Toprak örneği ve elek	23
Şekil 3.3.1	Etüv.....	24
Şekil 3.3.2.1	Sokslet ekstraktör.....	25
Şekil 3.3.2.2.	Döner buharlaştırıcı	25
Şekil 3.3.2.3.	Çalkalayıcı	26
Şekil 4.1.1.1.	Topraktaki toplam PAH konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi	29
Şekil 4.1.1.2	Topraktaki PAH türlerinin ortalama konsantrasyon dağılımı.....	31
Şekil 4.2.1.1	Havadaki toplam PAH konsatrasyonlarının zamana bağlı değişimi .	32
Şekil 4.2.1.2	Havadaki PAH türlerinin ortalama konsantrasyon dağılımı.....	35
Şekil 4.3.1	PAH türlerinin ortalama net akı dağılımları	40
Şekil 4.3.3.	Net gaz faz akısının zamansal değişimi	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.5.1. Polihalkalı aromatik hidrokarbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri 8
Çizelge 2.5.2. PAH türlerinin halka sayısına göre dağılımı …… 9
Çizelge 2.6.1. Çeşitli kurumlar tarafından PAH'ların kanserojen sınıflandırması ... 11
Çizelge 2.6.2. PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri …… 12
Çizelge 2.8. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda ölçülen atmosferik PAH …. 15
Çizelge 2.9. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda ölçülen toprak PAH Kons. .. 16
Çizelge 4.1.1. Mevsimlere göre örneklerin PAH konsantrasyonları …… 28
Çizelge 4.1.2.1. Farklı ülkelerde rapor edilen topraktaki PAH konsantrasyonları 32
Çizelge 4.3.1. Havadaki ve topraktaki fa,fs,ff,Fnet(ng/m^2/gün)..... 39
Çizelge 4.3.3. PAH türlerinin net gaz faz akı değerlerinin (ng/m^2/gün) dağılımı.... 42
Çizelge 4.4.1. Tanı oranları değerleri ve karşılık geldikleri kaynaklar 45
Çizelge 4.4.2. PAH'lar için TBA (PCA) analiz sonuçları..... 47

1.GİRİŞ

Polihalkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) iki veya daha fazla benzen halkasının bileşiminden meydana gelmektedirler (WHO 1998). PAH'lar yarı-uçucu organik bileşikler (YUOB'ler) grubundandır (Taşdemir ve Esen, 2007). PAH'lar hem gaz hem de partikül fazda bulunabilmektedir (Vardar vd., 2008). PAH'lar çevrede doğal olarak veya insan faaliyetleri sonucu meydana gelebilmektedirler (Augusto vd 2009). PAH'ların doğal yolla oluşumunda orman yangınları ve volkanik patlamalar etkilidir. Ancak, PAH'lar en çok insan faaliyetleriyle çevreye salınmaktadırlar (Edwards 1983). PAH'lar organik maddelerin eksik yanması sırasında endüstriyel faaliyetlerden, evsel ısıtmadan, elektrik üretiminden, yanma ve araç emisyonlarından (Garban vd 2002, Dyke vd 2003, Mastral vd 2003) kaynaklanacağı gibi petrol işlemesinden, petrokimya endüstrilerinden ve kimya sırasında rafinaj imalatından da (Kaldor vd 1984, Mehlman 1992, Lin vd 2001,Yang vd 2002) atmosfere karışabilmektedirler. Antropojenik PAH seviyeleri, yakıt türü, üretim süreci ve hava kirliliği kontrol ekipmanı gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Geleneksel atmosfer kirletici kontrol cihazlarının PAH'ları etkili bir şekilde arıtamadığı bilinmektedir. Endüstriyel işlemler sonucunda atmosfere karışan PAH türleri endüstriyel faaliyetin türüne göre farklılık göstermektedir (Eker vd 2013). Son yıllarda tüm PAH'lar olmasa da bazı türleri kalıcı, toksik, kanserojen ve mutajenik özelliklerinden dolayı ilgi görmektedir. Bu bileşikler havadan su kaynaklarına, sedimente, bitkilere ve toprağa geçme özelliğinde olan kirletici türleri arasındadır (Eleren ve Taşdemir, 2022, Vardar vd 2008,). Çevreye yayıldıktan sonra biyolojik olarak birikebilirler ya da çevresel olarak dağılarak bozunma ve taşınma gibi süreçlerle alıcı ortamlarda kirliliğe yol açabilirler (Esen vd., 2007, Odabaşı vd 2009, Sari vd., 2020). Bitkiler atmosferik PAH döngüsünde hayati bir rol oynamaktadır. Çevresel seviyeleri değerlendirmek için toprak, sediment, bitki, gıda, su ve hava gibi farklı alıcı ortamlardaki PAH'ların mevcut seviyelerinin tespit edilmesi önem arz etmektedir (Srogi vd 2007).

Bu çalışmanın başlıca amaçları:

1. Hava ve toprak örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının seviyelerini belirlemek ve literatürdeki değerler ile mukayese etmek,

2. Ölçülen konsantrasyonların zamansal değişimini anlamak,

3. PAH'ların hava-toprak arakesit akı değerlerini hesaplayarak akının yön ve miktarlarını tespit etmek,

4. Örnekleme noktasındaki atmosferik PAH konsantrasyonlarının olası kaynaklarını belirlemektir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Toprak Kirliliği

Toprak, minerallerin ve organellerin parçalanarak ayrılması sonucu meydana gelmektedir. Dünya yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan canlı ve doğal bir kaynaktır. Toprak kirliliğine neden olabilecek kaynaklar aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Kızıloğlu 2005) :

• Pestisit uygulanması,
• Yakıt ve yağ sızıntıları,
• Yeraltı depolama tanklarından meydana gelen sızıntılar,
• Endüstriyel atıkların toprağa atılması,
• Depolama alanlarının sızıntı suları,
• Kirlenmiş suların yeraltı katmanlarına sızması.

2.2. Hava Kirliliği

Doğal hava kirletici kaynaklar arasında orman yangınları, volkanlar, yanardağ faaliyetleri, siklonlar, fırtınalar ve farklı hava durumları yer almaktadır. Ayrıca çürüyen, kokuşan organik atıklara bağlı olarak da atmosfere birçok gaz karışabilmektedir. Atmosfer kirliliğinin temel nedeni insan kaynaklı (antropojenik) meydana gelen kirliliktir. Antropojen kirlilik sebepleri arasında aşağıdaki huşular sayılabilir (Batur 2017):

- Isınma dahil yanma olayları,
- Endüstriyel faaliyetlerden atmosfere çıkan gazlar,
- Taşıt araçlarından çıkan emisyonlar,
- Madencilik ve inşaat faaliyetleri,
- Savaşlar sırasında oluşan emisyonlar.

Azot oksitler, karbon monoksit, kükürt dioksit, partikül maddeler ve tüm uçucu organik bileşikler (UOB'ler) gibi doğrudan atmosfere salınan kirleticiler, atmosfer kalitesinin bozulmasının ana sebepleri arasında yer almaktadır (Batur 2017).

Küresel ölçekte, doğal olarak oluşan azot oksitler (Bakteriyel, volkanik ve şimşek etkileri gibi), insan kaynaklı azot oksit emisyonlarından daha büyüktür. Antropojenik emisyonların ana nedeni elektrik üretimi (%24), ulaşım (%49) ve ısınma amaçlı fosil yakıtların yakılmasıdır (Batur 2017). Diğer antropojenik kaynaklar arasında nitrik asit üretimi, kaynak işlemleri ve patlayıcıların kullanımı gibi yanma dışı faaliyetler yer almaktadır.

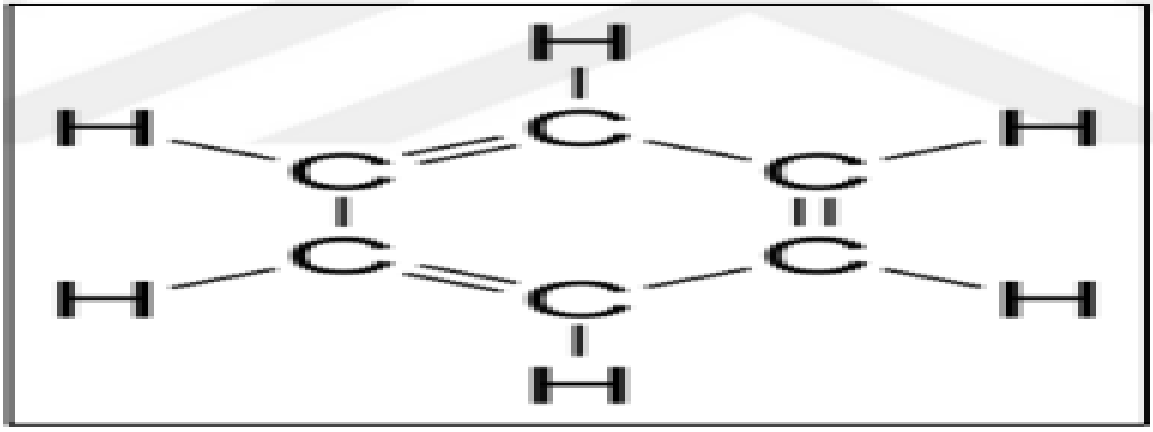
Kükürt dioksitin en önemli kaynakları arasında; fosil yakıtların yakılması, sülfürik asit üretimi, odun hamuru ve kağıt üretimi ve atık yakma işlemleri yer almaktadır. İnsanların her yıl atmosfere saldığı kükürt dioksit emisyonlarının yaklaşık %50'si yanan kömürden ve %25-30'u yanan petrolden kaynaklanmaktadır (Batur 2017).

2.3. Polihalkalı aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) Oluşumu

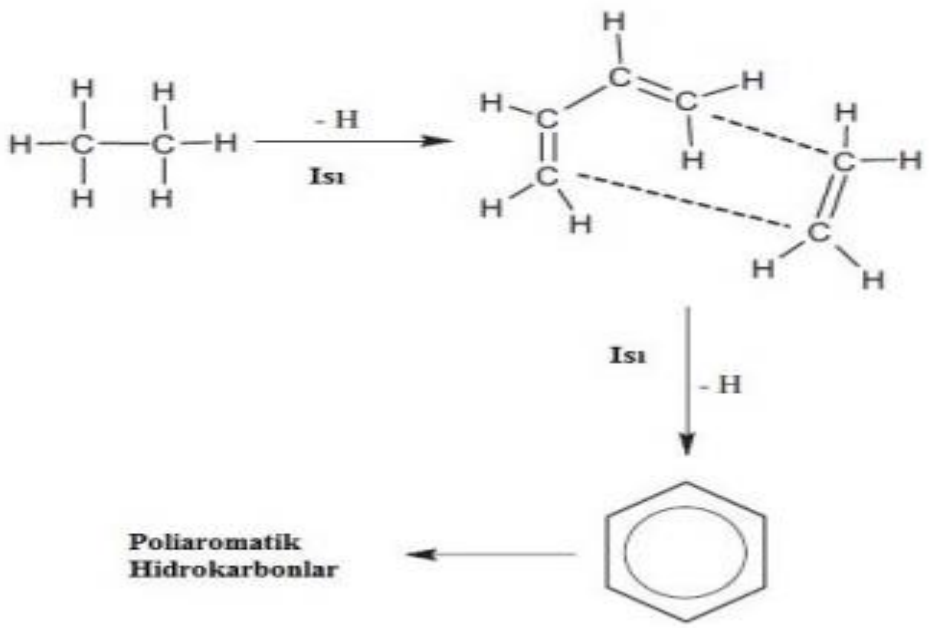
Polihalkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) iki veya daha fazla benzen halkasının lineer veya açılı olarak düzenlenmesi veya birlikte kümelenmesi durumunda meydana gelmektedir (WHO 1998, Vardar vd 2004, Esen vd 2006). Benzen molekülü Şekil 2.3.1'de, PAH'ların etandan itibaren pirosentezi ise Şekil 2.3.2'de gösterilmektedir. PAH'lar herhangi bir yakma işlemi sonunda atmosfere salınabilen kimyasallar olup 100'den fazla çeşidi bulunmaktadır (Telli-Karakoç vd. 2002, Li vd. 2003, Köseler 2008). Basit PAH türleri arasında piren, antrasen, fluoranten, fenantren ve perilen yer alırken, karmaşık yapıya sahip türler arasında benzo, di benzo ve naftol türündeki PAH'lar yer almaktadır (Karakaş vd 2004). Bazı PAH'lar ABD Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) ve Avrupa Çevre Ajansı (EEA) tarafından belirlenen öncelikli kirletici türleri arasında yer almaktadır (Sun vd 2021).

PAH'lar yarı-uçucu, mutajenik ve kanserojenik yapıda bileşiklerdir. Atmosferik taşınma mekanizmaları ile uzun mesafeler boyunca taşınabilmektedirler. PAH'lar atmosferdeki diğer kirleticiler ile reaksiyona girerek farklı türlerin meydana gelmesine sebebiyet verebilmektedirler (Park vd 2002). Bu özelliklerinden dolayı PAH'lar ABD Temiz Hava Yasası'nda belirtilen 188 kirletici türü arasında yer almakta ve toksik hava kirleticileri listesine dahil edilmiştir (Naqter, 1996).

Yanma süresinde hidrokarbonlar tamamen oksitlenmezse, egzozda alkoller, aldehitler veya organik asitler gibi maddeler görünebilmektedir. Örneğin, hidrokarbonlar aşağıdaki şekilde su ve karbondioksite oksitlenebilir (Baumbach 1996): Metan (Hidrokarbon, CH_4) metanole (alkol, CH_3OH) sonra formaldehite (HCHO) sonrasında formikasit (HCOOH) sonra karbonmonoksit (CO) en sonunda da CO_2 ve H_2O'ya dönüşmektedir.



Şekil 2.3.1 Benzen molekülü



Şekil 2.3.2. PAH'ların etandan itibaren pirosentezi (Manahan 1994, Mastral vd 2000, Esen 2006, Ravindra vd 2008, Hanedar 2009, Birgül 2013).

2.4. PAH'ların Kaynakları

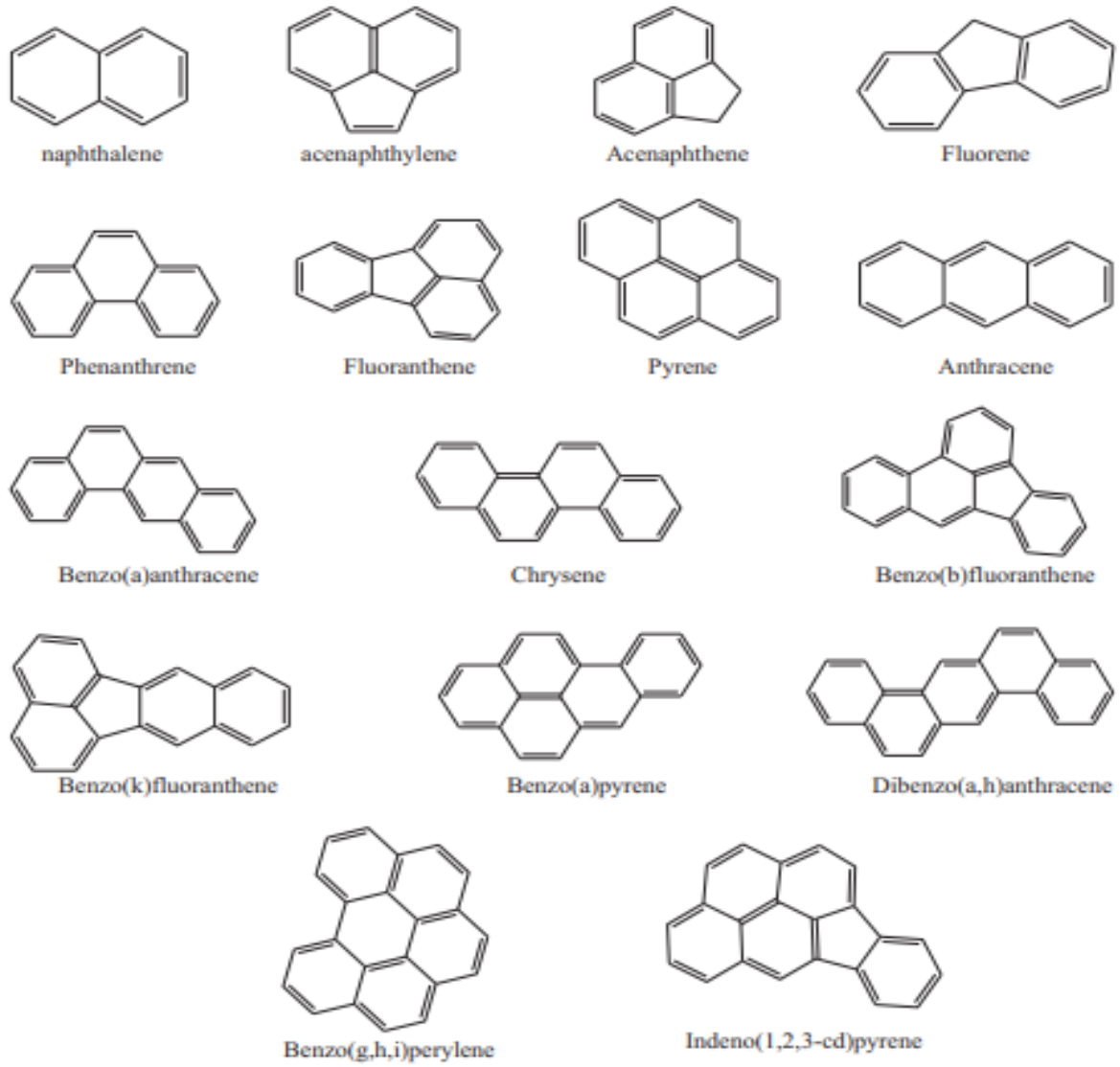
PAH kaynakları hem doğal hem de antropojenik olarak ayrılmaktadır. Doğal kaynaklar, volkan patlaması, orman yangınları, doğal petrol sızıntıları ve enerji üretim tesislerinden olan emisyonlardır. İnsan kökenli kaynaklar ise, sabit kaynaklar ve hareketli kaynaklar olarak ayrılabilir. Hareket eden kaynaklar için örneğin: dizel ve benzin gibi fosil yakıt kullanan araçlar örnek gösterilebilir. Sabit kaynaklar arasında evsel ısıtma sistemleri (Fosil yakıtlı kalorifer kazanları ve sobaları gibi), sanayi faaliyetlerde fosil yakıtlı buhar kazanları, kalorifer kazanları ve kireç fırınları; enerji üretim tesisleri ve atık yakma tesisleri gösterilebilmektedir (Karakaş vd 2004). Sabunlar, kimyasallar, metaller, plastikler, boyalar ve tekstiller gibi endüstriyel atıkların PAH'lar gibi kalıcı organik kirleticiler içerdiği tespit edilmiştir. Endüstriyel bacalardaki PAH seviyeleri kullanılan yakıt ve katkı türü, üretim süreci ve hava kirliliği kontrol ekipmanının varlığı gibi birçok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir. Geleneksel hava kirletici kontrol cihazlarının PAH'ları etkili bir şekilde gideremediği bilinmektedir. Dolayısı ile sanayi türüne bağlı olarak oluşacak PAH emisyon miktarları da farklılık gösterebilmektedir.

2.5. PAH'ların Fiziksel- Kimyasal Özellikleri ve Sınıflandırılması

PAH'lar beyaz ya da soluk sarı yeşil renge sahip bileşikler olup saf halde renksizdirler (ATSDR 2001, Fesseden vd 2000). Kimyasal özelliklerine bakıldığında PAH türlerinin çoğu yüksek kaynama ve erime noktasına sahip olup oda sıcaklığında katı formda bulunmaktadırlar ve saf suda düşük seviyede çözünebilmektedirler (Odabaşı 1998, ATSDR 2001, Birgül, 2013).

EPA, 16 PAH türünü öncelikli kirletici olarak belirlemiştir ve bu türler Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Bu 16 tür arasında Naftalin (Np), Asenaftelen (Anp), Asenaften (Ane), Floren (Flr), Fenantren (Phe), Antrasen (An), Floranten (Flu), Piren (Py), Benzo[a]antrasen (BaA), Krisen (Chr), Benzo[b]floranten (BbF), Benzo[k]floranten (BkF), Benzo[a]piren (BaP), Dibenzo[a,h]antrasen (DahA), İndeno[1,2,3-cd]piren(IcdP) ve Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy) yer almaktadır.

PAH'lar yarı uçucu organik kirleticilerdir ve canlı ekosistemler için zararlıdır (Mastral vd, 2003). Çizelge 2.5.1 de PAH'ların fizikokimyasal özelliklerini gösterilmektedir (Karakaş vd 2004).



Şekil 2.5. PAH'ların moleküler yapıları (Karishma vd 2018)

PAH'lar, nitro türevlerini meydana getirmek amacıyla nitröz oksit ve nitrik asit ile reaksiyona girer ayrıca sülfonik asitler oluşturmak amacıyla da kükürt oksitler ve sülfürik asit ile reaksiyona girebilmektedir. Nitro-PAH'ların oluşumu, biyolojik etkileri ve mutajenik faaliyetleri nedeniyle önem arz etmektedir (WHO 1998). Genel olarak, düşük moleküler ağırlıklı asenaftalin, floranten ve floren gibi PAH'ların temel kaynağı benzin ve dizel kullanan taşıtlardır (Lee vd 1995). Atmosferik benzo(a)piren, yoğun trafik alanlarındaki karbon monoksit konsantrasyonları ile yüksek oranda ilişkilidir. İkisi de tam olmayan yanma ürünleridir (Lee vd 1995, Essen 2006).

Çizelge 2.5.1 Polihalkalı aromatik hidrokarbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri (DSÖ 1998)

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

Emisyonlar atmosfere salındıktan sonra adsorplanan miktar bileşiğin uçuculuğuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Sahu vd 2008). Düşük moleküler ağırlığa sahip olan türler daha yüksek uçuculuğa sahip olup gaz fazda daha çok bulunurken yüksek moleküler ağırlığa sahip olan türlerin uçuculuğu daha düşük olup partikül fazda daha çok bulunmaktadır. (Taşdemir ve Esen, 2007, Ravindra vd 2008, Gaga vd 2012, Loppi vd 2015). Bu nedenle gaz ve partikül faz dağılımları PAH'ların ayrılması, taşınması ve atmosferik değişimler gibi süreçlerde önemli rol oynar (Zhu vd 2013, Xie vd 2014). PAH'ların atmosferdeki faz değişiminin belirlenmesi, sağlık etkisi ve çevresel potansiyeli değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir (Pratt vd 2018, Gaga ve Arı 2019, Ayyıldız 2019). PAH'ların gaz ve partikül faz dağılımını etkileyen faktörler arasında atmosferik buhar basıncı, sıcaklık ve nem yer almaktadır (Odabaşı vd. 2006, Esen vd. 2008, Gaga ve Ari 2011, 2012, Ma vd 2011, Li vd 2016, Verma vd 2017). PAH türlerinin halka sayıları Çizelge 2.5.2'de verilmiştir.

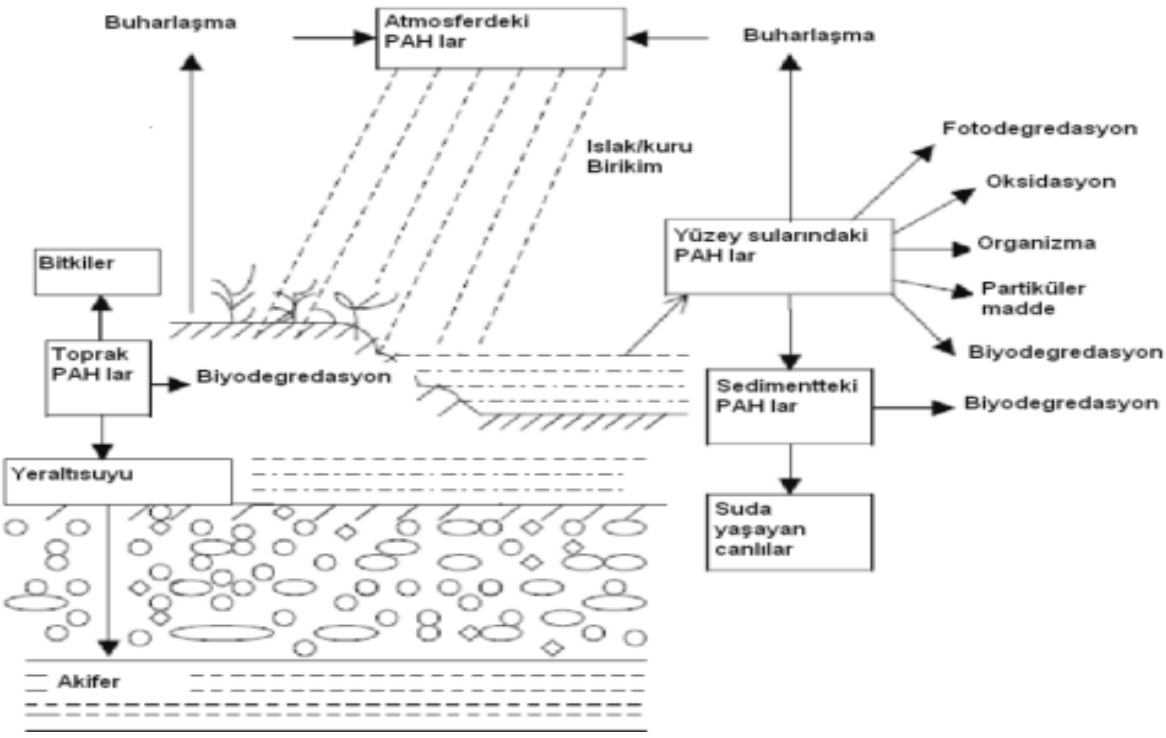
Çizelge 2.5.2 PAH türlerinin halka sayısına göre dağılımı

Halkaların Sayısı	**Türler**
İki halkalılar	Nap
Üç halkalılar	Ace, Act, Fln, Phe, Ant
Dört halkalılar	Fl, Pyr, BaA, Chr
Beş halkalılar	BbF, BkF, BaP, DahA
Sltı halkalılar	InP, BghiP

Benzer şekilde, PAH'lar abiyotik ayrışma, biyolojik ayrışma ve bitkilerde birikme (Örneğin, buharlaşma, fotodegradasyon ve oksidasyon) yoluyla topraktan uzaklaşırlar. Ayrıca topraktaki PAH'lar yeraltısuyu infiltrasyonu ile akiferler aracılığıyla farklı mesafelere taşınabilmektedir (Walker 2001, Gülçiçek 2011, Ergönül ve Kaya 2015). Ayrıca PAH'lar yağda çözünebilir olduklarından biyoakümülasyon yoluyla besin zincirine girebilirler. Özellikle benzo(a) antrasen, krizen, benzo(b+k)floranten ve benzo(a)piren, insan yağ dokusunda birikme özelliğinde olup potansiyel kanserojen etkileri olduğu bilinen PAH türleri arasındadır (Gaga 2004, Eker 2013).

2.6. PAH'ların İnsan Sağlığı ve Çevreye Olan Etkileri

Havaya salınan PAH'lar atmosferik taşınma yoluyla uzun mesafeler boyunca taşınabilmekte, ıslak ve kuru çökelme mekanizmaları ile karasal yüzeylerle büyük su kütlelerinde birikebilmektedir (Liang vd 2007). Besin zinciri yoluyla canlılara ulaşarak onların yağ dokularında birikebilmektedirler (ATSDR 1995, Walker 2001, Yalçınkaya vd 2021). PAH'ların çevresel döngüsü Şekil 2.6'de gösterilmektedir.



Şekil 2.6. PAH'ların çevresel döngüsü (Karaca 2013)

Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı, 30 adet PAH türünü insanlar için kanserojenik tür olarak belirlemiştir. Ayrıca 2007'de yapılan bir araştırmada kanser vakalarının meydana gelmesinde PAH'ların %13'lük bir katkıya sahip olduğu belirlenmiştir (Jemal vd 2011). PAH'ların kanserojen sınıflandırmaları Çizelge 2.6.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.6.1 Çeşitli kurumlar tarafından PAH'ların kanserojen sınıflandırmaları (Hussain vd 2018)

Kurum/Kuruluş	PAH Bileşikleri	Kanserojen Sınıflandırma
ABD Sağlık Bakanlığı ve İnsan Hizmetleri (HHS)	Benzo(a)anthracene	Bilinen hayvan kanserojenleri
Kanser Üzerine Uluslararası Araştırma Ajansı (IARC)	Benzo(a)anthracene	İnsanlar için büyük ihtimal kanserojen
ABD Çevre Koruma Ajans (EPA)	Benzo(a)anthracene	İnsanlar için kanserojen olabilecek maddeler

PAH'lar kent atmosferindeki önemli kirletici türlerinden birisidir. Endokrin bozucu özelliğe sahip olduklarından dolayı kanserojenik etki göstermektedirler (Boström vd 2002, Roslund vd 2019). PAH'ların endokrin bozucu özellikleri önce hayvanlar üzerinde gerçekleştirlen çalışmalarda ortaya koyulmuş olup ve daha sonra insan üzerine olan etkilerinin tespitine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Zhang vd 2016, Borland vd 2014, Wang vd 2011).

EPA tarafından insanların PAH'lara olan maruziyet seviyeleri değerlendirilmiş olup kanserojen ve kanserojen olmayan etki şeklinde iki türde maruziyet olduğu belirlenmiştir. Yedi kanserojen PAH türü bulunmakta olup bunlar: benzo[a]anthracene, krisen, benzo[b] fluoranthene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-cd]piren ve dibenzo[a,h] antrasene'dir. Bu kimyasallar arasında, benzo[a]pyrenen toksisite profili iyi belirlenmiş ve referans kimyasal olarak tespit edilmiştir (EPA 1984). PAH'lar için sağlık riski değerlendirmeleri, Çizelge 2.6.2'deki toksik eşdeğer faktör (TEF) değerleri vasıtasıyla hesaplanmıştır. Literatürde en yaygın kullanılan TEF değerleri Nisbet ve LaGoy tarafından hesaplanan değerlerdir (1992). Bu değerler PAH konsantrasyonu ile çarpılarak BaP eşdeğer konsantrasyonu (BaPeq) değerleri elde edilmektedir (Petry vd 1996, Cheng vd 2013).

Çizelge 2.6.2 PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri

PAH Türleri	Nisbet ve LaGoy (1992)	EPA (1984)
Naphthalene (Nap)	0,001	0
Acenapthylene (Acy)	0,001	0
Acenapthene (Ace)	0,001	0
Fluorene (Fluo)	0,001	0
Phenanthrene (Phe)	0,001	0
Anthracene (Anth)	0,01	0
Fluoranthene (Flt)	0,001	0
Pyrene (Pyr)	0,001	0
Benzo[a]anthracene (BaA)	0,1	1
Chrysene (Chr)	0,01	1
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	0,1	1
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	0,1	1
Benzo[a]pyrene (BaP)	1	1
Indero[1,2,3-c,d] anthracene (Indeno)	0,1	1
Dibenz[a,h] anthracene (DahA)	1	1
Benzo[g,h,i] perilen (BghiP)	0	0,1

2.7. Çevresel Ortamlarda PAH'lar

PAH'ların topraktaki seviyelerinin tespiti amacıyla farklı ülkelerde yapılan pek çok çalışma literatürde yer almaktadır (Gülçiçek 2011). Bunlara aşağıda kısaca değinilmiştir:

Gana'da Kumasi Metropolis'teki bölgesinde 3 farklı örnekleme bölgesinden örnekler toplanmış olup, PAH'ların konsantrasyon ve tür dağılımları tespit edilmeye çalışılmıştır. PAH'ların topraktaki konsantrasyon seviyeleri sırasıyla 2084 ng/g kuru ağırlık, ve 442,5 ± 527,2 ng/g kuru ağırlık olarak tespit edilmiştir. Emisyonların kullanılan yakıt kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Şehir

merkezi konsantrasyon seviyesinin kırsal bölgelere oranla 150 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir (Bortey-Sam vd 2014).

İspanya'da yapılan çalışmada 24 toprak örneği ve 12 yabani pazı örneğinde 16 (PAH) seviyeleri belirlenmiştir. Tarragona İlçesi (Katalonya, İspanya), önemli sayıda kimya ve petrokimya endüstrisine sahip bir bölgedir. Örnekler ayrıca kentsel/konut bölgelerinde ve muhtemelen kirlenmemiş alanlarda toplanmıştır. Topraklarda, 16 PAH'ın toplamı kimyasal endüstrileri ve kirlenmemiş sahaların yakınında toplanan numuneler için sırasıyla 1002 ve 112 ng/g (kuru ağırlık) arasında değişmiştir (Nadal vd, 2004).

Bursa ilinde 7 farklı bölgeden toplanan toprak örneklerinde PAH'ların konsantrasyon seviyeleri tespit edilmeye çalışılmıştır. En yüksek $\sum_{12}$ PAH seviyesi Gemlik kampusu (GK) 13993 ng/g kuru madde (KM) olarak ölçülmüştür. Öte yandan, minimum konsantrasyon ise kırsal alan olarak sınıflandırılan Mudanya Yörükali'de (MY) 5 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Gemlik bölgesi, yoğun trafik ve limanın var olmasının konsantrasyon değerlerinin yüksek olarak çıkmasına sebebiyet verdiği belirtilmiştir. Gemlik örnekleme bölgesinde tür bazında 4 halkalı PAH türlerinin toprak örneklerinde baskın karakterde olduğu tespit edilmiştir (Eker, 2016).

Hindistan'ın bir yarı-kurak bölgesinde 2011 yılında Masih vd. tarafından yapılan çalışmada PAH'ların hava-toprak arakesitindeki konsantrasyonu ve gaz fazı konsantrasyon seviyeleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde örnekler toplanmıştır. Havadaki PAH konsantrasyonları mevsimlere göre sırayla 24,95, 17,95 ve 14,25 ng /m^3 olarak bulunmuştur. Ayrıca, toprak konsantrasyon değerleri yaz, sonbahar ve kış olarak sırasıyla 12,50, 8,25 ve 6,44 µg /g olarak elde edilmiştir. Denge durumu değerlendirildiğinde akının topraktan havaya doğru olduğu belirlenmiştir.

2.8. PAH'ların Dış Ortam Havası Konsantrasyonları

PAH'ların bir ortamdan diğer ortama taşınma sürecinde buharlaşma, uçuculuk, ıslak/kuru çökelme ve adsorpsiyon prosesleri gibi faktörler etkili olmaktadır. Bu nedenle, PAH'ların atmosferdeki davranışı gaz/partikül dağılımına bağlıdır (Pankow ve Bidleman 1992, Mastral vd 2003).

PAH'ların ıslak ve kuru çökelmesinde gaz partikül dağılımı önem arz etmektedir (Simcik vd 1998, Offenberg ve Baker 2002, Gaga vd 2009). Partikülün özellikleri, boyut dağılımı, karbon içeriği, PAH'ların buhar basıncı ve kimyasal içeriği, atmosferik şartlar (Sıcaklık, nem vb.) gaz ve partikül fazı içindeki dağılımı etkileyen faktörler arasında yer almaktadır (Sitaras vd 2004, Odabaşı vd 2006, Esen vd 2008, Birgül 2013).

Mısır'da Dokki şehrinde 2007-2008 yılında yapılan çalışmada havadaki PAH konsantrasyonlarını belirlemeye çalışılmıştır. Örnekler yaz ve kış mevsimlerinde toplanmıştır. PAH'ların ortalama konsantrasyonları partikül fazda 1429,74 ng/m^3, gaz fazda ise 2912,56 ng/m^3 ve toplamda ise (partikül+gaz) 4342,30 ng/m^3 olarak tespit edilmiştir. Tespit edilen konsantrasyon değerlerinin dünyadaki pek çok şehirden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Hassan ve KHoder 2011).

Avrupa'da benzo(a) piren (BaP) konsantrasyonlarını belirlemek için çok uluslu bir çalışma yapılmıştır (Van Jaarsveld vd 1997). En yüksek konsantrasyon değerlerine sahip ülkeler sırasıyla Çek Cumhuriyeti (2,9 ng/m^3), Macaristan (1,9 ng/m^3), Almanya (1,5 ng/m^3), Polonya (1,4 ng/m^3) ve Avusturya (1,3 ng/m^3) olarak belirlenmiştir. Ayrıca, Finlandiya (0,034 ng/m^3), İsveç (0,040 ng/m^3), Norveç (0,042 ng/m^3) ve Portekiz (0,067 ng/m^3) nispeten daha düşük konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Hesaplanan BaP değeri, kıtadaki toplam PAH'ın 1/10'una eşittir (Lenicek vd 1997). Çizelge 2.8'de farklı bölgelerde yürütülen çalışmalarda elde edilen değerler gösterilmektedir.

Çizelge 2.8. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda ölçülen atmosferik PAH konsantrasyonları

Ülke	Bölge	PAH'ların Kons. (ng/m3)	Referans
Türkiye (Bursa)	Kentsel	0,0563	Esen ve Kayıkçı 2017
İngiltere, Lancaster	Yarı kırsal	11,7	Lee ve Jones 1999
Çin, Hangzhou	Kentsel	1,380-20,468	Liu vd 2001
İsveç, Rörvik	Odun yakma	2,9	Gerde vd 2002
Suriye, Şam	Eski tip yerli odun sobası	1,4	Dimashki vd 2014
Yunanistan	Endüstriyel	132,9	Sitaras vd. 2004
Tayvan	Endüstriyel	1265,2	Fang vd. 2004
İngiltere	Endüstriyel	155,1	Smith ve Harrison 1995
Brezilya	Şeker kamışı yanması	22,9	Cristale vd 2012
Bursa, Merinos	Trafik Kaynaklı (Kentsel)	210	Taşdemir ve Esen 2007
Kore, Yangsuri	Kentsel	119-74,1	Bae vd. 2002
ABD, IL, Chicago	Kentsel	428	Odabaşı vd. 1999
Bursa, BUÜ Kampüsü	Yarı Kırsal	230-20	Vardar vd. 2008
Bursa, BUÜ Kampüsü	Yarı Kırsal	345±243	Esen, 2019
Bursa, BUÜ Kampüsü	Yarı Kırsal	33±51	Esen, 2019
Bursa, Keles	Arka plan	40,9±11,0	Sari ve Esen 2022
Bursa, Hasanağa	Sanayi/Tarım	132,8±39,3	Sari ve Esen 2022
Bursa, BUÜ Kampüsü	Yarı kırsal	24,5±4,05	Noori 2021

2.9. Toprak Ortamındaki PAH'lar

Yarı-uçucu organik bileşikler toprak ortamındaki önemli kirleticilerdendir. Kuru ve ıslak atmosferik çökelme, topraktaki konsantrasyonlar için önemli etki oluşturmaktadır. Bu sistemler toprağa olan girişin temel kaynaklarıdır ve rüzgar yönü ve şiddeti, sıcaklık gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Backe vd 2004). PAH'lar, gaz ve partikül fazları ile uzun mesafeler taşınabilirler. Bu nedenle, atmosferdeki PAH'lar için toprak numuneleri, yüzey hava dönüşüm oranları ve kaynaklarını değerlendirmek önemlidir (Gülçiçek 2011). Literatürde bazı toprak numunelerinde tespit edilen PAH konsantrasyon değerleri Çizelge 2.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda ölçülen toprak PAH konsantrasyonları

Ülke	Bölge	PAH'ların Kons. (µg/kg)	Kaynak
Yunanistan	Atık depolama alanda	11-1475	Chrysikou vd., 2008
Portekiz	Petroendüstriyel	95-873	Augusto vd.,2010
Çin, Şangay	Kentsel (park)	2520	Jiang vd, 2009
Estonya	Kırsal	100	Trapido, 1999
Fransa	Yangın bölgesi	89–157	Vergnoux vd, 2010)
Hong Kong	Kırsal	7-69	Zhang vd., 2005
Hong Kong	Kentsel	42-410	Zhang vd., 2005
Hindistan	Kentsel	1062–9652	Agarwal, 2009
Hindistan	Kırsal	880–1000	Agarwal, 2009
İtalya	Kentsel-Endüstriyel	947–18072	Orecciho, 2010
Polonya	Endüstriyel	80-7264	Maliszewska vd, 2008
Kore	Kırsal	236	Nam vd., 2003
Rusya, Tümen	Endüstriyel	113,;.5	Minkina vd.2020
Rusya, Tümen	Kırsal	341,0 l	Minkina vd.2020
Rusya, Tümen	Kentsel	273,3-482,7	Minkina vd.2020
Türkiye, Kocaeli	Kentsel	232	Yalçınkaya, 2021
Türkiye, Kocaeli	Otoyol içi	67	Yalçınkaya, 2021
Türkiye, Kocaeli	kırsal	6-399	Yalçınkaya, 2021

2.10. PAH'ların Hava-Toprak Arakesitindeki Dağılımları

PAH'lar hidrofobik olup suda düşük çözünürlüğe sahip olduklarından, toprak ve sedimentte bulunan organik maddelere bağlanma eğilimi gösterir ve partikül madde üzerine adsorbe edilerek birikirler (Şengül ve Eker 2020). PAH'ların hava-toprak değişimini anlamak, ilişkili riskleri değerlendirmek, çevre kirliliği ve insan maruziyeti için önemlidir (Harner vd 2001).

Toprak, PAH'lar için karasal çevrede en önemli rezerv alanıdır. Hava-toprak arayüzündeki PAH'lardaki değişimler önemli bir süreçtir çünkü bahsedilen bu kirleticiler atmosferde yüksek oranda gaz fazında bulunurlar (Çetin vd 2007). PAH'ların atmosferden toprağa geçişleri kuru ve

ıslak çökelmeler yoluyla olmaktadır (Buck vd 2004, Birgül 2013). Bu geçişlerde, toprak özellikleri, organik madde, nem içeriği önem arz eder (Backe ve al, 2004). Ayrıca, bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişim işlemleri için önemlidir (Buck vd 2004). Topraktan havaya geçiş için önemli süreç difüzyondur (Harner vd 1995).

Difüzyon taşınımı, toprak ve atmosfer arasındaki kimyasal potansiyelin değişiminden ve derecesinden etkilenir. Kimyasal potansiyelin derecesi, toprak ve hava (K_{SA}) için denge durumu dağılım katsayıları ile açıklanabilir. Kirleticilerin hava ve toprak arasındaki denge dağılımı birimsiz K_{SA} vasıtasıyla değerlendirebilir.

$$K_{SA} = C_S \rho_S / C_A \quad (1)$$

C_S: Topraktaki kirletici konsantrasyonu (pg/g kuru ağırlık),
ρ_S: Toprağın yoğunluğu (g/m^3),
C_A: Gaz fazındaki kirletici konsantrasyonu (pg/m^3).

K_{SA} sıcaklık, nem ve toprak özelliklerine bağlıdır (Denklem 2) (Meijer vd 2003). Kalıcı organik bileşiklerin toprakta dağılımı, organik karbon fraksiyonları ile birleşmeleri yoluyla gerçekleşir.

$$K_{SA} = 0.411\ \rho_S\ f_{OC}\ K_{OA} \quad (2)$$

f_{OC}: Organik karbon fraksiyonu.
ρ_S: Toprak yoğunluğu.
0,411 sabit
K_{OA} : oktanol-hava bölme katsayısıdır.

log K_{OA} değerleri Parnis vd. (2015) çalışmasından alınmıştır. log K_{OA} değerleri sıcaklığa bağlı regresyon denklemi (denk. 3) ile ifade edilebilir (PAH bileşikleri için 5 ^oC ile 40 ^oC sıcaklıklarda hesaplanmıştır). A ve B parametreleri ve log K_{OA} 298,15 ^oK'da, log K_{OA} değerleri örnekleme noktasının sıcaklığını ve regresyon denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. 298,15 ^oK'da PAH'ların log K_{OA} 'sının yanı sıra sıcaklık regresyonlarının tekabul noktaları (A) ve eğimleri (B) aşağıdaki denklemle belirlenmiştir :

$$\log K_{OA} = A + B / (T) \quad (3)$$

T : sıcaklık Kelvin biriminde

Ayrıca, (f_S) toprak fugasite ile toplam hava (f_A) ve toprak fugasite arasındaki oranı fark fugasite fraksyonu tanımlanmıştır (Harner vd 2001).

$$ff = f_S / (f_S + f_A) \quad (4)$$

Net hava-toprak gaz akı (Fnet: ng/m^2-h) denkleme 5' te olarak hesaplanmıştır (Mackay, 1991; Koblizkova vd 2009).

$$F_{net} = D_{SA} (f_S - f_A) \quad (5)$$

D_{SA} toprak ve hava arasındaki molar akışı temsil eden hesaplanmış transfer katsayısı (mol/Pa-m^2-h) (denk. 6) (Liu vd 2011; Koblizkova vd 2009):

$$D_{SA} = 1 / [1/D_{SAB} + 1/D_{SAA} + D_{SAL})] \quad (6)$$

burada, D_{SAB} hava sınır tabakası katsayısını, D_{SAA} toprak-hava fazı difüzyon katsayısını ve D_{SAL} toprak-su fazı difüzyon katsayısını temsil etmiştir. Aşağıdaki denklemlerde transfer katsayılarına katkıda bulunmuştur (denk.7- 11) (Şanlı ve Taşdemir, 2023 basımda):

$$D_{SAB} = K^*_{SA} \; Z_A \quad (7)$$

$$D_{SAA} = K_{SAP} \; Z_A \quad (8)$$

$$D_{SAL} = K_{SWP} \; Z_1 \quad (9)$$

$$Z_{A-} = 1 / (R \; T) \quad (10)$$

$$Z_1 = Z_A / K_{AW} \quad (11)$$

K^*_{SA} : toprak-hava sınır tabakası kütle transfer katsayısı (KTK).

K_{SAP} : toprak-hava fazı difüzyon KTK'si .

K_{SWP} : toprak-su fazı difüzyon KTK'sidir.

K^*_{SA}, K_{SAP}, K_{SWP} için sırasıyla 5 ve 0,02 ve 0,00001 m/saat değerleri uygulanmıştır (Mackay, 1991; Koblizkova vd 2009).

Z_A : değeri hava için fugasit kapasite miktarıdır (mol/ m^3 Pa).

K_{AW}: her PAH bileşiği için Henry yasası sabitidir ve Denklem 12 ile hesaplanmıştır.

$$K_{AW} = H' = H / RT \quad (12)$$

T : örnekleme noktasındaki örnekleme süresi boyunca sıcaklıktır (Kelvin).

R: ideal gaz sabitidir.

H: Henry Yasası sabitleridir

Bu çalışmada, PAH'ların log H'sinin yanı sıra sıcaklık regresyonlarının temas noktaları (A) ve eğimleri (B) aşağıdaki denklemle belirlenmiştir ve A, B değerleri Parnis vd (2015) tarafından yazılan çalışmadan alınmıştır. Log H değeri aşağıdaki denklemle belirlenmiştir.

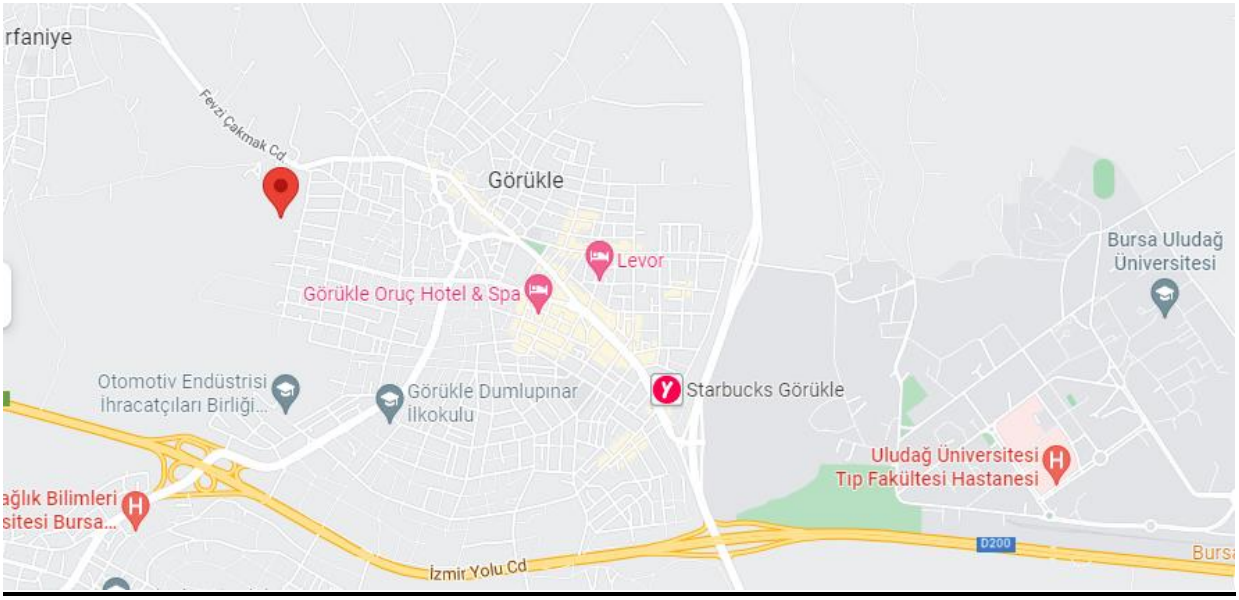
$$\log H \text{ (Pa } m^3\text{/mol)} = A + B / (T) \quad (13)$$

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Örnekleme Programı

Bursa, Türkiye'nin önemli bir sanayi kenti ve 2,5 milyonluk nüfusu ile Türkiye'nin dördüncü büyük şehridir. Ülkemizdeki zeytin ağaçlarının %24'ü Marmara Bölgesi'nde, ve bu bölgedeki zeytin ağaçlarının %37'si Bursa'da yer almaktadır (Kutkan 2002). Bursa'da zeytin üretimi 2016 yılında 56,325 ton olarak belirlenmiştir (Anonim 2018). Bursa eski çağlardan beri verimli topraklara sahiptir ve Bursa Ovası'nda birçok tarımsal faaliyet gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda artan sanayileşme faaliyetleri tarımsal üretimi olumsuz etkilemektedir. PAH'ların oluşumu, artan sanayileşmenin olumsuz bir sonucudur. Yapılan bu çalışma ile Bursa atmosferinde ve topraklarında PAH'ların konsantrasyon seviyelerini belirlenerek PAH'ların hava-toprak arakesitindeki dağılımı incelenmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan örnekler 08.06.2021 ile 02.02.2022 tarihleri arasında toplanmıştır. Örnekler, Görükle Beldesi'nin yerleşme yerinin hemen çıkışından alınmıştır. Örnekleme noktası ile ilgili görseller Şekil 3.1.1 ve Şekil 3.1.2'de gösterilmektedir. Örnekleme noktasına pasif hava örnekleyicisi (PHÖ) yerleştirilerek hava örnekleri alınmıştır. Örnekler, yaklaşık 12 günde bir defa olacak şekilde 9 aylık örnekleme periyodu boyunca toplanmıştır.



Şekil 3.1.1 Örnekleme noktası

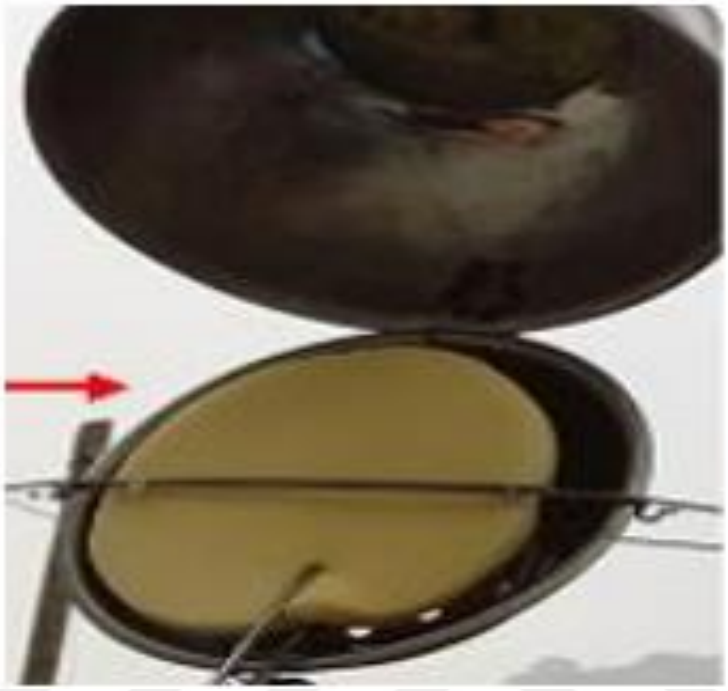


Şekil 3.1.2 Örneklerin toplandığı zeytinlik

3.2. Örnek Toplama

Bu çalışmada, dış ortam PHÖ'lerin içerisine örnekleme materyali olarak poliüretan köpük (PÜK) disk konularak dış ortam hava örnekleri toplanmıştır. PÜK disk ve PHÖ'ne ait gösterimler Şekil 3.2.1 ve Şekil 3.2.2'de verilmiştir. PHÖ'ler yerden yaklaşık 2-2,5 m yüksekte bir dala güvenli şekilde konumlandırılmıştır. Dış ortam PHÖ'lerinde kullanılan PÜK diskler 4,40 g ağırlık, 207 cm^3 hacim, 365 cm^2 yüzey alanı, 14 cm çap, 1,3 cm kalınlık ve 0,0213 g/cm^3 yoğunluğa sahiptirler (Persoon vd 2008).

Toplanan PHÖ örnekleri alüminyum bir folyoya sarılarak sızdırmaz plastik poşetlere konulmuş ve laboratuvara getirilmiştir.



Şekil 3.2.1 Poliüretan köpük (PÜK) disk



Şekil 3.2.2 Pasif hava örnekleyicisi

Toprak numuneleri 3x3 m^2'lik bir alan içinde 5 farklı noktadan alınmıştır. Örnekler, yüzeysel toprağın 0-5 cm derinliğinden toplanmıştır. Örnekler, bir karenin (3 m x 3 m) dört köşesinden ve

karenin ortasından alınmış ve karıştırılmıştır. Her noktadan yaklaşık 100 g toprak alınmıştır. Toprağın sıcaklığı ölçülmüştür. Örnekler, içerisindeki taş ve bitkiler uzaklaştırarak alüminyum folyoya sarılmış ve laboratuvara götürülmüştür.

Beş noktadan alınan toprak örnekleri laboratuvarda karıştırılarak homojenize edilmiş ve 2 mm'lik elekten geçirilerek ekstraksiyona hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.2.3).



Şekil 3.2.3 Toprak örneği ve elek

3.3. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

3.3.1. Cam malzemeler

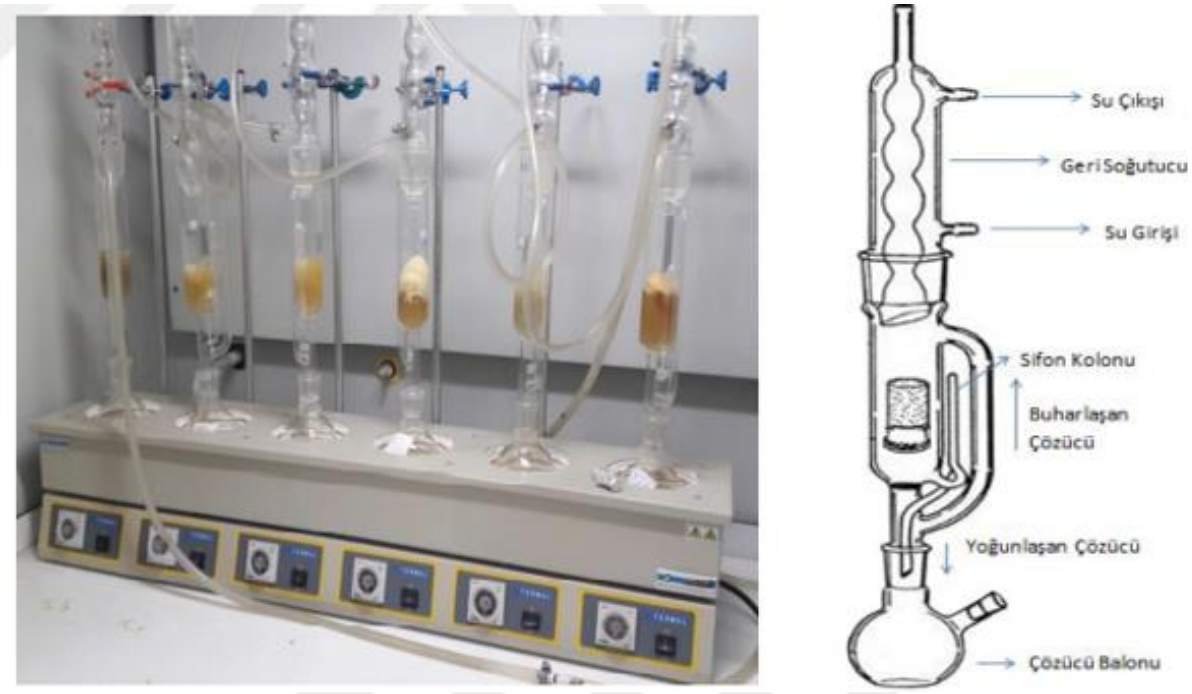
Çalışmada, cam malzemeler kullanılmaya başlanmadan önce özel deterjanlı su ile iyice yıkanmıştır. Sonra musluk suyu ile durulanmıştır. Sırasıyla saf su, aseton (ACE) ve hekzan (HEX) ile çalkalandıktan sonra 105 ºC sıcaklıkta etüvde (Şekil 3.3.1) bir gece kurumaya bırakılmıştır. Temizlenen malzemelerin herhangi bir kirliliğe maruz kalmaması için alüminyum folyo ile sarılarak kaldırılmıştır. Bu cam malzemeler her kullanımdan önce diklorometan (DCM) ile muamele görmüştür.



Şekil 3.3.1 Etüv

3.3.2. Örnek hazırlama ve analizi

Dış ortam havası örneklemesinde pasif hava örnekleyicisi (PHÖ) kullanılmıştır. Bu örnekleyiciler, PÜK diskler içermektedirler ve örnekler bunların üzerine sorbe olmaktadırlar. Dış ortam havasının örneklenmesi amacıyla toplanmış olan PÜK disklerin ekstraksiyon işlemleri 250-300 mL ACE: HEX (1:1) karışımı kullanılarak sokslet ekstraktörlerde yapılmıştır (Şekil 3.3.2.1). PÜK disklerin ekstraktöre yerleştirilmeleri sırasında sifon hizasının altında kalmasına dikkat edilmiş ve sıcaklık yaklaşık 80 ºC'ye ayarlanmıştır. PÜK'ler dörde katlanarak soksletlere yerleştirilmiştir ve 24 saat süre ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonrasında örnekler hacimlerinin azaltması için döner buharlaştırıcıya transfer edilmiştir (Rotary Evaporator, Heidolph Laborota 4001) (Şekil 3.3.2.2). Burada, numunelerin hacmi 5 mL'ye indirilmiş ve sonrasında üzerine 10 mL HEX ilave edilmiş ve hacim azaltması yapılmıştır. Bu 10 mL HEX ilavesi 2 kere gerçekleştirilmiştir (Birgül ve Taşdemir 2015, Sari vd 2020).



Şekil 3.3.2.1 Sokslet ekstraktör



Şekil 3.3.2.2. Döner buharlaştırıcı

Hacmi azaltılan örnekler azot gazı altında 1 mL'ye indirilerek cihaz okumasına hazır hale getirilmiştir.

Toprak örneklerinin ekstraksiyon işlemleri QUECHERS yöntemi ile yapılmıştır (Sakthiselvi vd 2020, Almeida vd 2020, Azucena vd 2020, Calatayud-Vernich vd 2017, dos Santos vd 2021, Friedle vd 2021, García-Valcárcel vd 2019, Pinheiro, Oliveira vd 2020, Sadowska-Rociek vd 2014, Silva Faria 2020, Smoker vd 2010, Vázquez vd 2015, Yoo vd 2014). Ekstraksiyon amacıyla alınan 5 g toprak örneği 50 mL santrifüj tüpüne aktarılıp 20 mL asetonitril ve 1 mL verim standardı eklenmiştir. Bu örnek, 1 gece çalkalayıcıda bekletilmiştir. Bu örneğin hacmi döner buharlaştırıcı vasıtasıyla 10 mL'ye indirilmiştir. Tüp bir dakika boyunca çalkalanmıştır. Sonrasında Quechers ekstraksiyon tuz karışımı eklenen örnekler, 3000 rpm'de 5 dak santrifüj edilmiş ve üstte kalan tabakadan 6 mL asetonitril, Quechers temizleme tüpüne transfer edilmiştir. Sonrasında 2 mL'ye indirilmiş ve örnekler temizleme aşamasına hazır hale getirilmiştir. Örneklerinin temizleme işlemleri 5000 mg silika sorbent içeren, 20 mL'lik GPC kartuşları ile yapılmıştır. Kartuşlar manifolt içerisine yerleştirildikten sonra sırasıyla 30 mL HEX ve 30 mL ACE geçirilerek şartlandırılmıştır. Örnek kartuştan geçirildikten sonra sırasıyla 25 mL HEX ve 25 mL ACE ile PAH'lar toplanmıştır. Temizleme tüpünün üzerinden asetonitril tabakası alınarak hafif bir azot gazı akımı ile 2 mL hacme indirilmiştir. Ardından viallere alınan örnekler GC-MS'te PAH okumasına hazır hale getirilmiştir (Lehotay vd 2007, Tran vd 2015).



Şekil 3.3.2.3. Çalkalayıcı

3.3. Gaz Kromatografi Kütle Spektrofotometrisi (GC-MS) Analizleri

Cihaz okumasına hazır hale getirilen örnekler Agilent 7890/5975 gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC/MS) kullanılarak analizlenmiştir. Numunelerde EPA tarafından belirlenen öncelikli 16 PAH türünün okuması gerçekleştirilmiştir. Analizler 30 m×250 µm×0,25 µm HP 5 MS kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Enjeksiyon portu sıcaklığı 295 ℃ ve numune sisteme seyreltme yapılmadan enjekte edilmiştir. Fırın sıcaklık programı: 1 dak süreyle 50°C'de bekleme, 25 °C /dk'lık artışlarla 200 °C 'ye artma, 8 °C /dk' lık artışlarla 300 °C'ye ulaşma ve 300 °C'de 5,5 dak bekleme şeklindedir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum (1,5 mL/dk) kullanılmıştır. Kütle spektrometresi iyon seçici modda (Selective İon Mode, SIM) çalıştırılmıştır.

3.4. Kalite Kontrol/Kalite Güvenilirlik

Örneklerin alınması, laboratuvara getirilmesi, saklanması ve analizi esnasında kirlenmenin meydana gelip gelmediğini belirlemek için toplam numune sayısının yaklaşık %10'u kadar şahit numune alınmıştır. Şahit örneklerde tespit edilen değerler kullanılarak belirleme limiti (limit of detection, LOD) değerleri hesaplanmıştır (LOD = Şahit ort.+3ss.) (Stevens vd 2003, Taşdemir vd 2004). Hesaplanan LOD değerleri bu çalışmada kapsamında 1,35 ng ile 56,36 ng ve 0 ile 29,99 ng arasında PUF ve toprak örnekleri için değişmektedir. Eğer hesaplanan LOD değerleri örneklerde tespit edilen değerlerden daha büyük ise örnekler hesaplamalara dahil edilmemiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PAH'ların Topraktaki Konsantrasyon Seviyeleri

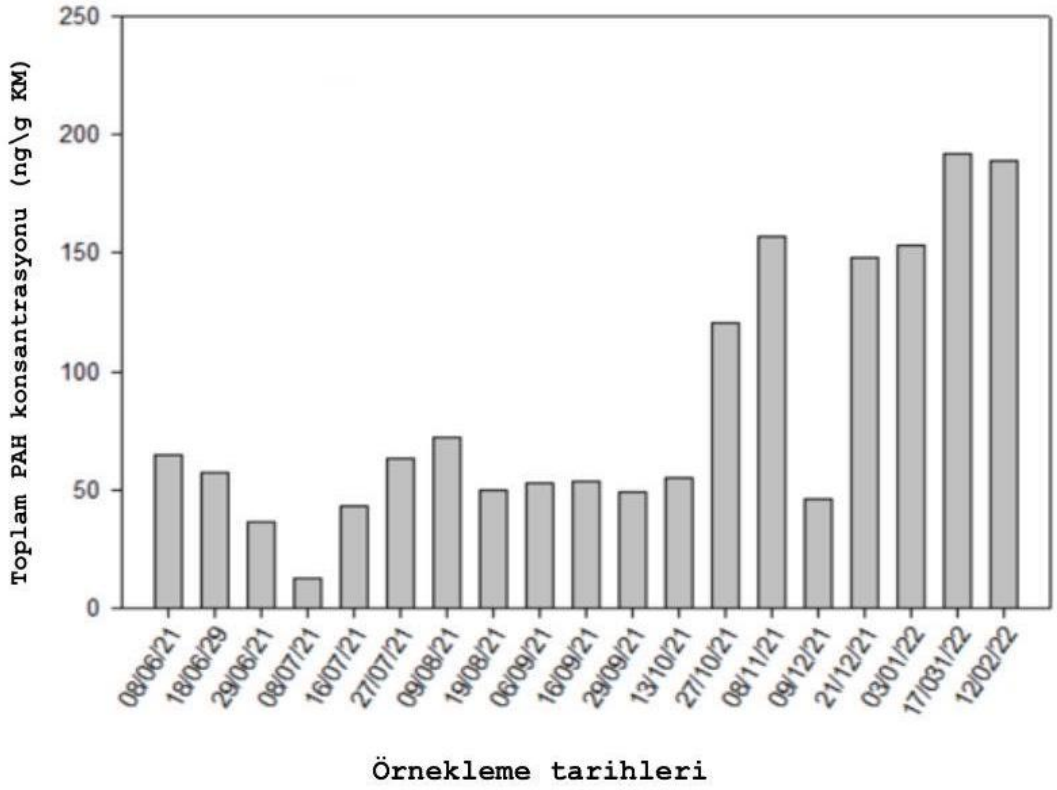
4.1.1. Konsantrasyon Seviyelerinin Mevsimsel Değişimi

Toprak, PAH'lar gibi hidrofobik organik kirleticiler için yüksek bir ilgiye sahiptir ve bu kirleticiler için doğal alıcı ortamdır. PAH'lar toprakta, bitkilerde ve diğer organizmalarda birikebilir (Lee vd, 2008). İnsanlar bu birikimden doğrudan veya dolaylı olarak etkilenmektedir. Bu çalışma kapsamında, toplanan toprak numunelerinde tespit edilen ortalama PAH konsantrasyon değeri 85,12±55,51 ng/g KM'dir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde mevsimsel olarak PAH konsantrasyon seviyelerinde değişimler olduğu tespit edilmiş olup mevsimsel olarak tespit edilen konsantrasyon seviyeleri Çizelge 4.1.1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1.1 Mevsimlere göre örneklerinin PAH konsantrasyonları

Mevsim	**Ortalama PAH Konsantrasyonu ng/g KM**	**Konsantrasyon Aralığı ng/g KM**
Yaz	49,96 ±19,25	12,60-72,17
Sonbahar	81,43 ±45,81	49,43-158,89
Kış	145,83 ±59,12	46.42-192,10

Çalışma sonuçları incelendiğinde sıcaklığın arttığı mevsimlerde daha düşük, sıcaklığın düşük olduğu mevsimlerde daha yüksek PAH konsantrasyon değerlerinin olduğu tespit edilmiştir. En yüksek PAH konsantrasyonunun (192,10 ng/g KM) 17.01.2022 tarihinde kış mevsiminde gözlendiği belirlenmiştir. Ayrıca, yaz aylarında 12,60 ile 72,17 ng/g KM arasında değişim gösteren PAH seviyeleri ortalama konsantrasyonu ise 49,96±19,25 ng/g KM, sonbaharda 81,43±45,81 ng/g KM ve kışın 145,83±59,12 ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.1.1.1'de örnekleme tarihlerine göre toplam toprak PAH konsantrasyonları verilmiştir. Hava sıcaklığının düşmesi ile yakıt kullanımın artması beraberinde yanma kökenli PAH'ların oluşumuna yol açmakta olup bu durum da alıcı ortamlardaki seviyelerin yükselmesine neden olmaktadır (Liu vd 2007).



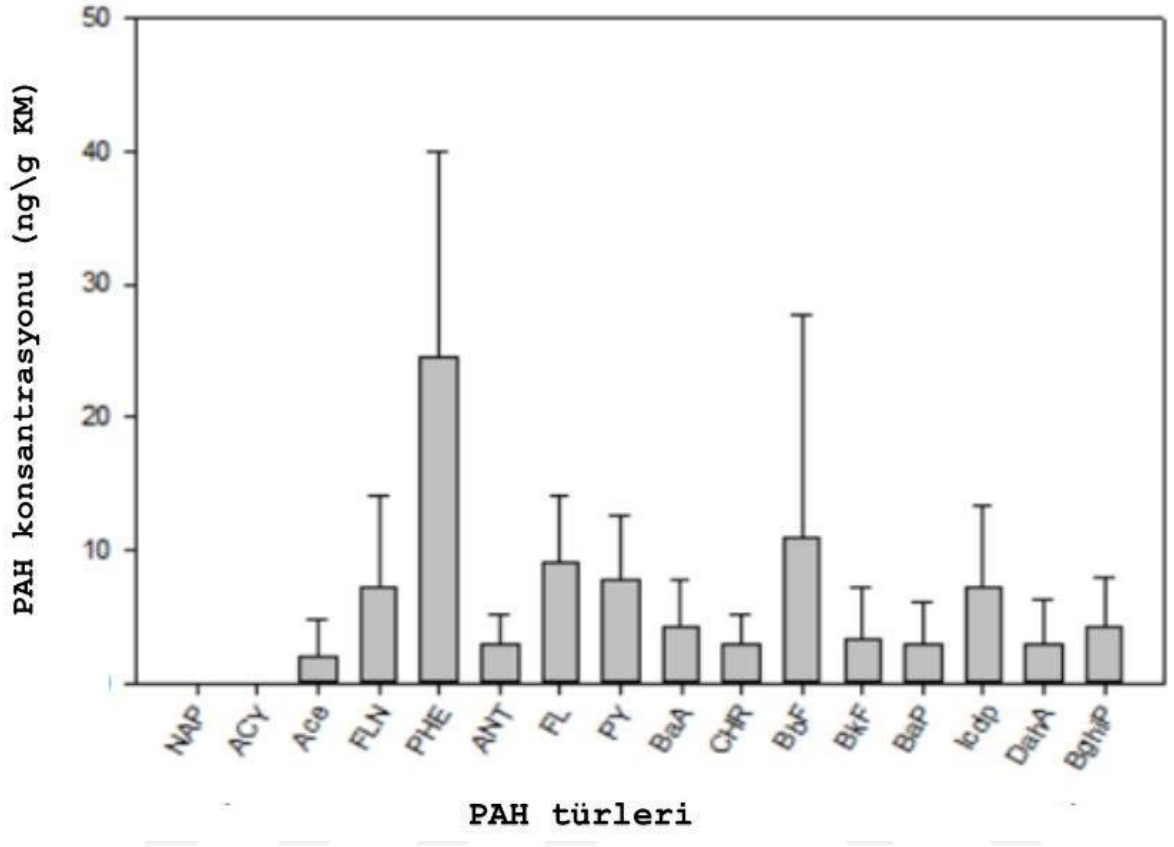
Şekil 4.1.1.1 Topraktaki toplam PAH konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Yukarıdaki şekilde 17.01.2022 ve 12.02.2022 tarihlerinde en yüksek PAH konsantrasyonları sırayla 192,10 ng/g KM ve 189,39 ng/g KM olarak kış mevsiminde gözlenmiştir. En düşük konsantrasyonun ise Temmuz ayında olduğu belirlenmiştir. Örnekleme noktasının özelliklerinin yarı-kentsel olması ve ÜUK'a ve Görükle'ye yakınlığı nedeniyle kışın kalorifer ve araba egzozlarının etkisiyle PAH konsantrasyonları artış göstermektedir. Artan konsantrasyon sebebiyle topraktaki seviye de artış göstermektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda yarı-kırsal örnekleme noktalarında endüstriyel alanlardan daha düşük konsantrasyon seviyeleri tespit edilmiştir (Odabaşı vd 2009, Bozlaker vd 2008). Eker vd. 2017 yılındaki çalışmada Bursa'nın farklı bölgelerini temsil edecek şekilde belirlenen 20 noktadan yaz ve kış mevsimlerinde toprak örnekleri alınmıştır. $\sum_{12}$ PAH türünün konsantrasyonlarının kış mevsiminde 8-4970 ng /g KM ve yaz sezonunda 1-4904 ng /g KM oranında değişim gösterdiğini tespit edilmişlerdir. Her iki mevsimde de (kış ve yaz) en

yüksek PAH konsantrasyonları trafik+mangal+yerleşim bölgesinde ve endüstriyel alanlarda ölçülmüştür. Demir-çelik ve çimento fabrikalarının önemli bir PAH kaynağı olduğu belirtilmiştir. Saltiene vd. 2022 yılında yapmış oldukları çalışmada Tallinn (Estonya), Helsinki (Finlandiya), Vilnius (Litvanya), Chicago (ABD) ve Londra (İngiltere)'dan yüzey toprağı örnekleri toplayarak PAH seviyelerini tespit etmeye çalışmışlardır. Konsantrasyon seviyelerini Londra'da 361–11.633 µg/kg , Şikago'da 713–7.336 µg/kg , Vilnius'ta 44–130 µg/kg, Helsinki'de 10–48.554 µg/kg ve Tallinn'de 24–385 µg/kg olarak tespit etmişlerdir. Nüfus yoğunluğu ve halkın faaliyetlerinin konsantrasyon seviyelerine etki ettiği vurgulanmıştır.

Rusya'nın Tyumen şehrinde Minkina vd (2018) tarafından yapılan çalışmada endüstriyel, kentsel ve kırsal alan topraklarında PAH'ların seviyeleri sırasıyla 113,5 µg/kg , 341,0 µg/kg ve 482 µg/kg olarak tespit edilmiştir.

Toprak örneklerinde tespit edilen PAH'ların tür dağılımı Şekil 4.1.1.2'de gösterilmektedir. Fenantren 3 halkalı PAH türü olup en yüksek konsantrasyon değerine sahiptir (24,59±15,32 ng/g KM) onu 5 halkalı PAH türü olan Benzo Florenten (10,91±16,77 ng/g KM) takip etmektedir. Ayrıca, Naftalen ve Asenaftilen gibi düşük moleküler ağırlıklı türler örnekleme noktasından toplanan örneklerde tespit edilememiştir. Toplanan örneklerin tamamında 5-halkalı PAH türlerinin baskın karakterde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.1.1.2 Topraktaki PAH türlerinin ortalama konsantrasyon dağılımı

4.1.2. Topraktaki PAH konsantrasyonlarının Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması

Farklı ülkelerde PAH'ların toprak konsantrasyonlarının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.2.1'de gösterilmektedir. En yüksek konsantrasyon seviyeleri İngiltere'de (Vane vd 2014), Çin'de (Yu vd 2014) ve Meksika'da (Ortiz vd., 2012) tespit edilmiştir. Bu çalışmada, PAH'ların toprak konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel olarak 12-192 ng /g KM aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Kış mevsiminde en yüksek konsantrasyon değerleri tespit edilirken yaz mevsimi konsantrasyon değerleri daha düşüktür.

Çizelge 4.1.2.1 Farklı ülkelerden rapor edilen topraktaki PAH konsantrasyonları

Yer	Toplam PAH Kons. (ng /g KM)	Kaynak
Almanya	20-9038	(Aichner vd 2015)
Çin, Tianjin	538–34,000	(Yu ve al 2014)
Çin, Yellow Nehir Deltası	119–133	(Yuan ve al 2005)
Norveç, Trondheim	63-243	(Nam vd 2008)
Kore, Pohang	26-274	(Choi 2014)
İsviçre	50–619	(Bucheli ve al 2004)
Sırbistan, Paragovo	15-307	(Stankovic vd 2008)
Gana, Kumasi	13-1647	(Bortey-Sam vd 2014)
Hindistan, Yeni Delhi	2390-7530	(Ray vd 2008)
Nijerya	89000-275000	(Adebiyi vd 2015)
İtalya, Udine	871-5278	(Moret vd 2007)
Antartika, James Ross Adası	34,9–171	(Klanova ve al 2008)
İngiltere, Londra	4000-67000	(Vane vd. 2014)
Japonya, Tokoşima	81-1640	(Yang vd 2002)
İzmir	11-4628	(Bozlaker vd 2008)
Bursa	8-4970	(Eker 2017)
Kocaeli	328-3510	(Gülçiçek 2011)
Kocaeli	223 -5295	(Bayrak 2019)
Bursa	12-192	Bu çalışma

Diğer ülkelerle kıyaslandığında Bursa topraklarının PAH bileşikleri açısından İngiltere, Çin ve Meksika'daki topraklar kadar kirli olmadığı ancak Eker vd.'nin (2017) yapmış olduğu çalışma sonuçlarından da daha düşük olduğu belirlenmiştir.

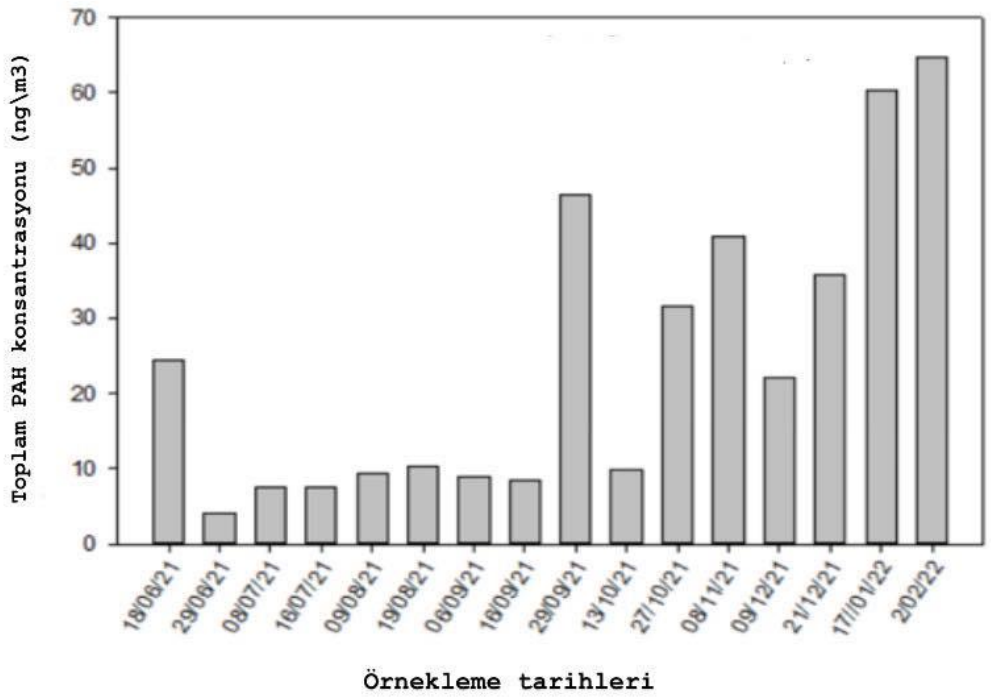
Bayrak (2019), Kocaeli'nde 50 farklı örnekleme noktasında PAH'ların toprak konsantrasyon değerlerini tespit etmeye çalışmış ve ortalama konsantrasyon değerini endüstriyel örnekleme bölgesinde (Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde) 5295 ng/g olarak tespit etmiştir.

4.2. PAH'ların Atmosferik Konsantrasyon Seviyeleri

Bu çalışmada yaz, sonbahar ve kış mevsimlerini kapsayacak şekilde Haziran 2021 – Şubat 2022 ayları arasında dış ortam hava örnekleri toplanmıştır. Dış ortam konsantrasyon seviyelerinin zamana bağlı olarak değişimi incelenmeye çalışılmıştır. Örnekleme bölgesinden toplanan dış ortam hava örneklerinde tespit edilen ortalama toplam PAH konsantrasyon seviyesi 24,50±19,93

ng/m^3 olarak belirlenmiştir. Toplam PAH konsantrasyon değerlerinin 4,03- 64.63 ng/m^3 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Toplanan örneklerde tespit edilen dış ortam PAH konsantrasyon seviyelerinin zamana bağlı değişimim Şekil 4.2.1.1'de gösterilmektedir.

Yaz mevsiminde 4,03-24,53 ng/m^3 arasında değişen toplam PAH seviyeleri, sonbaharda ise 8,43-46,45 ng/m^3, kış aylarında ise 22,16-64,63 ng/m^3 arasında değişim göstermektedir. Mevsimsel veriler kendi aralarında yaklaşık 2 kat değişim göstermektedir. Sıcak mevsimlerde numune noktalarında toplam PAH konsantrasyonları düşük miktarlarda izlerken, soğuk mevsimlerde daha yüksek miktarlarda gözlenmiştir. Farklı araştırmacılar (Wang ark. 2008, Bozlaker vd 2008b, Wu vd. 2007, Liu vd, 2008) atmosferdeki en yüksek konsantrasyon seviyelerini genellikle soğuk aylarda gözlemlemişlerdir.



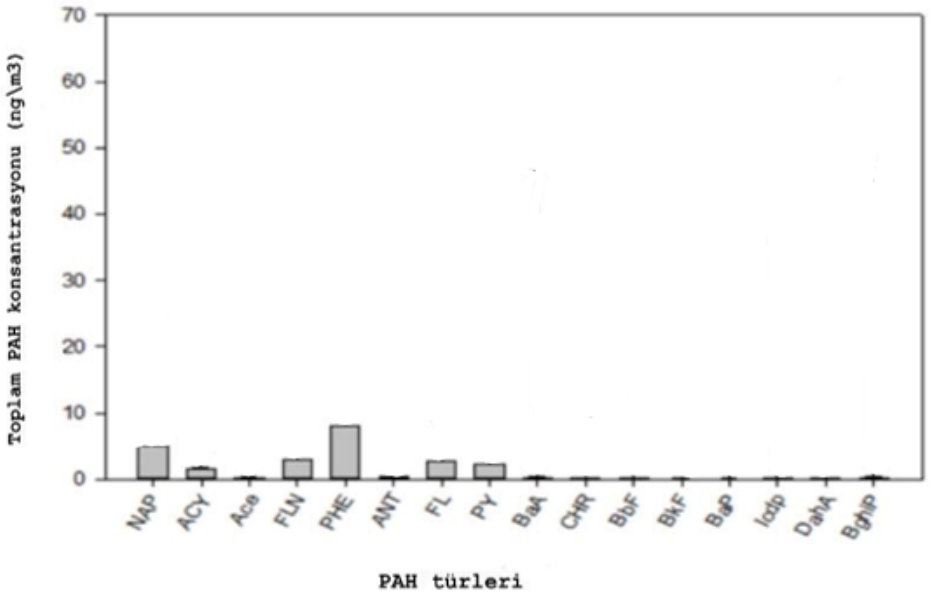
Şekil 4.2.1.1 Havadaki toplam PAH konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

Havadaki PAH konsantrasyonu kış mevsiminde en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Yağış ve buharlaşma, atmosferik taşınım, kaynağa olan yakınlık ve meteorolojik şartlar PAH'ların

atmosferik seviyelerine etki eden önemli unsurlar arasında yer almaktadır (Taşdemir ve Esen 2007, Vardar vd 2008). Ayrıca, havadaki PAH'ların kirlilik seviyesine rüzgar yönüne ve sıcaklık parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Back vd 2004).

2013-2014 yıllarında Bursa'da yapılan çalışmada PAH'ların atmosferik konsantrasyon seviyeleri belirlenmeye çalışılmıştır (Esen 2019). Sonuçlar mevsime göre değerlendirildiğinde ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış aylarında $\sum_{15}$ PAH (gaz + partikül) türü için konsantrasyon değerleri sırasıyla 60 ± 53 ng /m³ , 12 ± 4 ng/m³ , 451 ± 243 ng /m³ ve 158 ± 104 ng /m³ olarak bulunmuştur ve literatür değerleri ile benzer özellikte olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, Evci vd. 2016 yaptıkları çalışmada kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar sezonları için toplam (gaz + partikül faz) konsantrasyon değerlerinin sırasıyla 38,6 - 419,1 ng/m^3, 16,4 - 164,9 ng/m^3, 5,6 - 16,2 ng/m^3 ve 58,9 - 797,9 ng/m^3 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Bu çalışmada, PAH'ların mevsimsel olarak tür dağılımları incelenmiş ve Şekil 4.2.1.2'de gösterilmiştir. Tür bazında en yüksek ortalama konsantrasyon değeri Fenantren (PHE) için tespit edilmiştir (8,05 ng/m^3). Diğer türler için elde edilen değerler sırasıyla Naftalene (NAP) 5,03 ng/m^3, Fluoren (FLUO) 3,05 ng/m^3 şeklindedir. Literatür değerleri ile karşılaştırıldığında düşük molekül ağırlıklı PAH'ların dört mevsimde gaz fazına hakim olduğu görülmektedir (Esen vd. 2006, Taşdemir ve Esen 2007, Demircioğlu 2011, Gaga vd. ve Khoder 2011). Öte yandan partikül fazdaki 4-, 5- ve 6-halkalı PAH türlerinin seviyeleri diğer çalışmalara göre daha büyüktür (Taşdemir ve Esen 2007, Demircioğlu vd 2011 , Gaga vd 2012a).



Şekil 4.2.1.2 Havadaki PAH türlerinin ortalama konsantrasyon dağılımı

4.2.1.Atmosferik PAH Seviyelerinin Literatür Değerleri ile Karşılaştırılması

Literatürdeki çalışmalar, atmosferik PAH konsantrasyonlarının kirlilik kaynağı yanı sıra, sıcaklık ve meteorolojik koşulların etkisiyle değişim gösterdiğini ortaya koymaktadır (Hassan ve Khoder 2012, Birgül ve Taşdemir, 2015). Türkiye'nin sanayi şehirlerinden biri olan İzmir'de yapılan bir çalışmada tüm mevsimlerde dış havadaki PAH konsantrasyonları araştırılmıştır. $\sum_{16}$PAH konsantrasyonunun 40 farklı endüstriyel, kentsel ve kırsal alanda 1,6–838 ng/m^3 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Kaya vd 2012, Aydın vd 2014). PAH'ların yüksek konsantrasyonları, özellikle çelik fabrikaları, rafineriler, petrokimya kompleksleri ve gemi söküm faaliyetleri gibi kullanım alanlarından kaynağını tespit edilmiştir (Kaya vd 2012, Aydın vd 2014). Ayrıca, soğuk aylarda kentsel ısınmadan kaynaklanan artan PAH emisyonları elde edilmiştir (Kaya vd 2012, Aydın vd 2014). Wang vd (2011), 2007 ve 2008 yılları arasında kentsel alanlarda 15 PAH türünü araştırmıştır. Kentsel alanlardaki PAH konsantrasyonlarının kış, ilkbahar, yaz ve son bahar sırayla olarak 521 ng/m^3, 252 ng/m^3,145 ng/m^3 ve 377 ng/m^3 olduğunu tespit etmişlerdir.

Santiago ve Cayetano, 24 Mayıs ve 6 Aralık 2005 tarihleri arasında 42'şer ve 53'er günlük 4 dönem boyunca 13 PAH türü üzerinde çalışmışlardır. Kentsel numune alanında toplam PAH konsantrasyonunun 41 ila 170 ng/m^3 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir (Santiago ve Cayetano 2007). PAH emisyon kaynaklarının nüfus yoğunluğu ile doğru orantılı olduğu literatürde belirtilmektedir (Massei vd 2005).

Atmosferdeki PAH miktarının, ısınma amaçlı yakıt kullanımının yoğun olduğu kış mevsiminde diğer mevsimlere nazaran daha yüksek olduğunu belirtilmiştir. Esen vd. (2008) tarafından yapılan çalışmalarda trafik bölgelerindeki PAH miktarının kırsal bölgedekine nazaran daha yüksek seviyelerde olduğu ortaya konmuştur. Yerleşim bölgesinde ısınma amaçlı yakıt kullanımı sebebiyle kış aylarında ölçülen PAH konsantrasyonlarının yaz aylarındakinin yaklaşık 10 katı kadar olduğu rapor edilmiştir (Esen vd 2008). Taşdemir ve Esen (2007) Bursa-Merinos'taki yaptıkları çalışmada PAH konsantrasyonunu ortalama 451 ng/m^3 olarak tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada, yarı-kırsal ve kırsal alanlarda genelde daha düşük değerler bulunmuştur. Dünyanın farklı bölgelerinde yapılan çalışmalara ilişkin sonuçlar Çizelge 4.2.2'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.2.2. Farklı ülkelerde rapor edilen atmosferik toplam PAH konsantrasyonları

Ülke	Toplam PAH Konsantrasyonu (ng/m^3)	Kaynak
Çin, Guangzhou	334,00	Li ve al (2006)
Tayvan, Tunghai Üniversitesi Kampüsü	489,70	Fang ve al (2004c)
Yunanistan, Heraklion	52,90	Tsapakis ve Stephanou (2005)
Tayvan, Tainan	208,80	Lin ve al (2002)
İngiltere, Londra	119,20	Halsall ve al (1994)
ABD, FL, Tampa	132,41	Poor ve al (2004)
ABD, IL, Chicago	446,70	Odabasi ve al (1999)
Mısır, Kahire	3402,8	Hassan 2006
ABD, IL Chicago	634,00	Khalili (1992)
Hindistan, Yeni Delhi	891	Sharma ve al (2007)
Merinos, Bursa	451,60	Taşdemir ve Esen (2007)
Görükle, Bursa	24,50 ±19,93	Bu çalışma

4.2.2. Havadaki PAH Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimi

Bu çalışma kapsamında, ortalama toplam PAH konsantrasyonları 12 PAH için değerlendirilmiştir. Bu çalışmadaki örnekleme noktasına yakın olan Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nden 2004–2005 yıllarında alınan örneklerdeki değerler 112 ± 165 ng/m^3 iken, 2008–2009 çalışmasındaki değerler 28 ± 49 ng/m^3 'tür (Birgül vd, 2013). Örnekleme alanında yıllar içinde yaygın olarak kullanılan doğal gazın PAH konsantrasyonlarını düşürmede etkili olduğuna inanılmaktadır. Başka bir çalışmada, 2013'teki ortalama PAH konsantrasyonları 119 ± 129 ng/m^3 olup, bir artış eğilimi göstermektedir. Bunun olası sebepleri arasında, son yıllarda numune alanı çevresindeki yerleşim alanlarının ve trafiğin artması gösterilebilir. Çevresel aşırı nüfus ve buna bağlı olarak fosil yakıt ve ulaşımla ilgili emisyonlardaki artışın PAH konsantrasyon seviyelerini arttırdığı belirtilmiştir. Ayrıca meteorolojik koşulların da konsantrasyonlar üzerinde etkili olma ihtimali literatürde belirtilmektedir. Örneğin, Paloluoğlu vd'nin 2008-2009 arasında Erzurum'da yapılan bir çalışmada ortalama PAH konsantrasyonları yaz ve kış mevsimlerinde sırasıyla 5 ve 22 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Vardar vd. (2008), Bursa'nın bir banliyö bölgesinde ısıtma periyodu

numunelerindeki ortalama PAH konsantrasyonlarının ısıtma yapılmayan periyottaki numunelere göre yaklaşık on kat daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Benzer bir bulgu, Akyüz ve Çabuk (2010) tarafından Zonguldak atmosferi için belirtilmiştir. Kalaitzoglou vd. (2004), elektrik üretimi için yoğun kömür yakımının gerçekleştiği batı Yunanistan'daki Eordea havzasında kömür uçucu külünün ortamdaki PAH'lar için bir kaynak olarak tanımlanamazken fosil yakıt yakmanın ana kaynak olduğunu bulmuşlardır. Zhao vd. (2015), Guangzhou, Çin'deki büyük bir petrokimya kompleksinden toplanan hava örneklerindeki PAH kaynaklarının öncelikle petrojenik olduğunu bulmuştur.

4.3. Hava-Toprak Arakesitinde PAH'ların Geçişleri

Hava-toprak değişimi en önemli süreçlerden biri olup PAH'lar dahil tüm kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) için çevresel hareketin anlaşılmasında değerlendirilmektedir (Cousins vd 1999). Hava-toprak değişiminin anlaşılması riskin, çevre kirliliği ve insan maruziyeti değerlendirilmesi açısından önemlidir. PAH'ların havadan toprağa doğru geçişleri ıslak ve kuru çökelmeler vasıtasıyla olmaktadır (Backe vd, 2004). Topraktan havaya geçişte önemli olan difüzyondur. Toprak/hava arayüzündeki kimyasallar potansiyel değişimi ile yön belirlemektedir (Harner vd 1995).

4.3.1. PAH'ların Arakesit Geçişleri ve Akı değerleri

Bu çalışmada, PAH'ların fugasite fraksiyonları, hava ve toprak konsantrasyonlarına bağlı olarak belirlenmiştir. Giriş kısmındaki denklemler kullanılarak PAH'ların sıcaklığa (T) ve (K_{SA}) değerlerine bağlı olarak ff değerleri hesaplanmıştır. İlk olarak hava ve toprak numunelerinin Haziran'dan Şubat'a kadar, fs, fa, ff, Fnet ve Fnet homolog türleri dağılımları incelenmiştir ve bunlar Çizelge 4.3.1'de ve Şekil 4.3.1'de gösterilmiştir. Eğer ff değeri ~0,5 ise bu denge durumunu gösterir. Öte yandan, ff >0,5 iken topraktan havaya geçiş durumu ve ff<0,5 iken havadan toprağa geçiş hali anlaşılır (Harner vd. 2001, Meijer vd. 2003a,b). Sonuçlara bakıldığı zaman bütün örneklerdeki ff değerleri bire yakın bulunmuştur. Bu sonuçlar yani ff değerinin >0,5 olması topraktan havaya geçişi işaret etmiştir. Bunda PAH'ların toprakta görece yüksek uçuculuk ve düşük sedimantasyon potansiyeline sahip olmasından olabilir (Hippelein ve McLachlan 1998, Cousins ve al 1999).

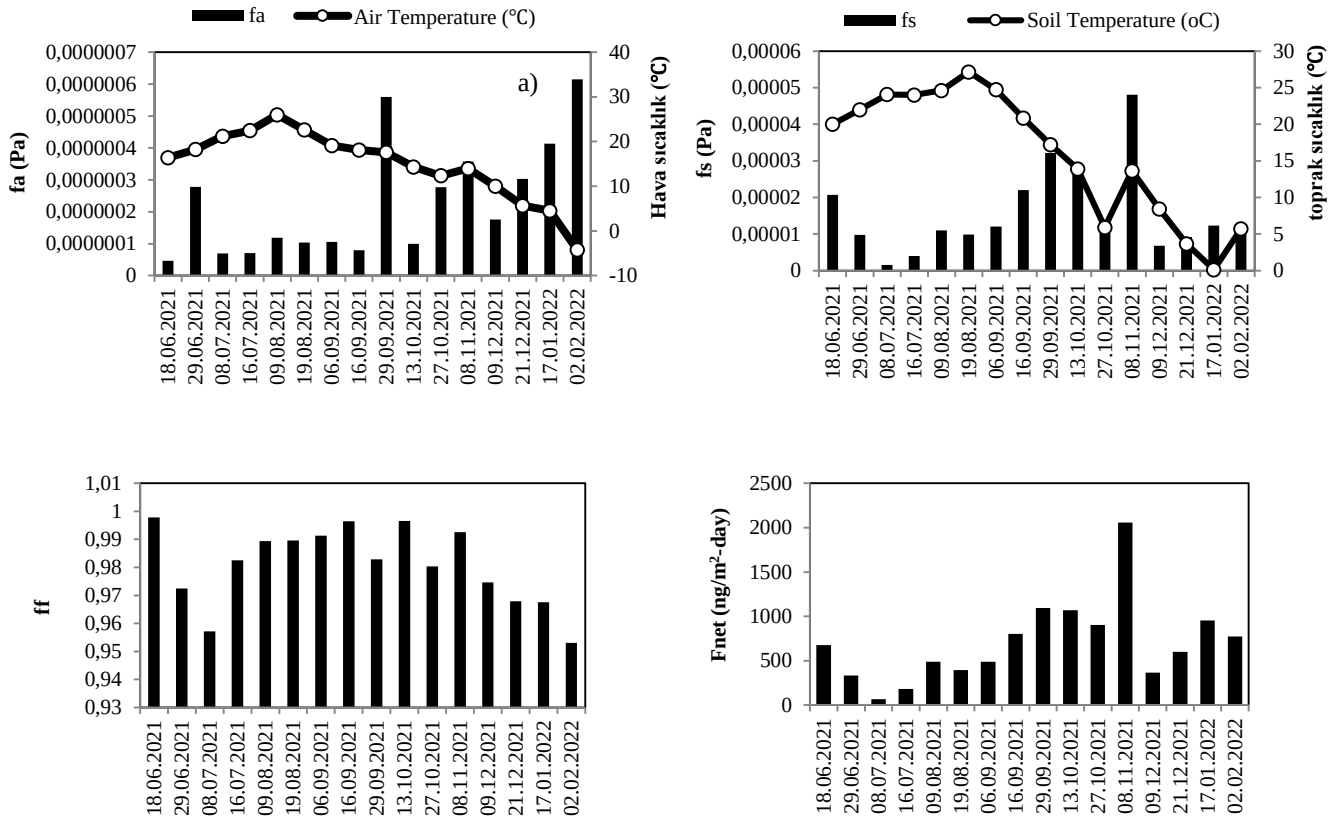
Hava-toprak gaz değişim net akısı, hava ve yüzey toprağı arasındaki fugasite farkı tarafından yönlendirilir (Mackay and Paterson, 1991). Hesaplanan akıların minimum ve maksimum değerleri sırayla 66,78 (ng/m^2/gün) 08.07.2021 tarihinde, 2058,88 (ng/m^2/gün) **0**8.11.2021 tarihinde olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3.1. Havadaki ve topraktaki fa, fs, ff, Fnet (ng/m^2/gün) değerleri

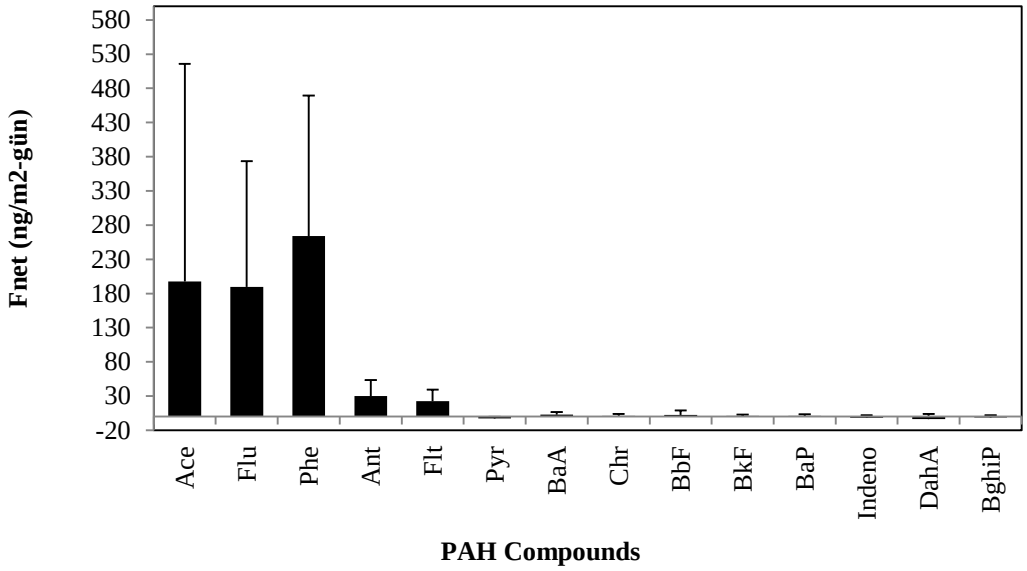
Örnekleme Tarihi	**f_A**	**Hava Sıcaklığı (ºC)**	**f_S**	**Toprak Sıcaklığı (ºC)**	**ff**	**Fnet (ng/m2/gün)**
18/6/2021	4,62E-08	16,4	2,06E-05	20,0	0,99	676,04
29/6/2021	2,78E-07	18,2	9,80E-06	22,0	0,97	331,92
8/7/2021	6,96E-08	21,2	1,55E-06	24,1	0,95	**66,77**
16/7/2021	7,07E-08	22,5	3,98E-06	24,0	0,98	180,08
9/8/2021	1,18E-07	26,0	1,10E-05	24,6	0,98	486,86
19/8/2021	1,04E-07	22,6	9,86E-06	27,2	0,98	393,60
6/9/2021	1,06E-07	19,1	1,20E-05	24,7	0,99	486,90
16/9/2021	7,99E-08	18,1	2,20E-05	20,9	0,99	801,58
29/9/2021	5,60E-07	17,6	3,21E-05	17,2	0,98	1095,90
13/10/2021	9,99E-08	14,3	2,86E-05	13,9	0,99	1068,76
27/10/2021	2,77E-07	12,4	1,38E-05	5,9	0,98	901,53
8/11/2021	3,57E-07	14,0	4,80E-05	13,7	0,99	**2058,88**
9/12/2021	1,76E-07	10,0	6,76E-06	8,4	0,97	366,82
21/12/2021	3,02E-07	5,7	9,12E-06	3,7	0,96	598,32
17/1/2022	4,13E-07	4,5	1,23E-05	0,1	0,96	954,43
2/2/2022	6,15E-07	-4,2	1,25E-05	5,7	0,95	773,45

Tür bazında incelendiğinde, PAH'ların bazıları hem pozitif hem de negatif değerler alınmıştır. Düşük moleküler ağırlığı olan Ace, Flu, Phe, Ant ve Flt türleri pozitif akı değerleri almıştır (Şekil 4.3.2). Akı ortalama değerleri bu PAH türleri için sırayla 197,51±318,14 (ng/m^2/gün),

189,44±184,24 (ng/m^2/gün), 263,92±205,69 (ng/m^2/gün), 30,10±23,41 (ng/m^2/gün) ve 22,65±16,65 (ng/m^2/gün) olarak bulunmuştur. Düşük moleküler ağırlığı olan PAH türleri için topraktan havaya geçiş durumu bulunmuştur. Ayrıca, daha büyük moleküler ağırlığı olan Indeno, DahA ve BghiP gibi PAH türleri için negatif akı değerleri belirlenmiştir. Bu türler için ortalamalar sırasıyla -1,79±3,68 (ng/m^2/gün), -3,62±7,33 (ng/ m^2 /gün) ve -1,21± 3,17 (ng/ m^2 /gün) olarak hesaplanmıştır. Buna göre Indeno, DahA ve BghiP türleri için havadan toprağa geçiş durumu elde edilmiştir. Düşük moleküler ağırlığa sahip PAH türleri için büyük akı değerleri bulunmuşken yüksek moleküler ağırlığa sahip türler için ise düşük akı miktarları hesaplanmıştır.



Şekil 4.3.1. fs, fa, ff, Fnet değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.3.2. PAH türlerinin ortalama net akı dağılımları

4.3.2. Sonuçların Diğer Ülkelerdeki Çalışmalar İle Karşılaştırılması

İzmir Aliağa Sanayi Bölgesi'nde 2009-2010 periyodunda hava-toprak arakesiti çalışmasını dört mevsim sürdürmüşlerdir. ff sonuçları yıl boyunca toprağın bir yutak gibi davrandığını ama yaz mevsiminde topraktan havaya doğru bir geçiş durumu olduğunu göstermiştir (Odabaşı vd 2011). Diğer bir çalışmada, 2007-2008 yıllarında Çin'in kentsel ve kırsal bölgelerinde benzer çalışma yapmışlardır. Yıllık akı 42,2 ng/m^2/gün olarak hesaplanmıştır (Wang vd 2013). Kirleticilerin topraktan hava yönüne doğru hareket ettikleri tespit edilmiştir. Genelde, kış aylarında hava-toprak arasındaki akı havadan toprağa ancak yazın da topraktan havaya geçiş mevcuttur. Aynı şekilde İstanbul'da akı 2 ve 3 halkalı PAH'lar için topraktan havaya hareket eder bunun tersi 4, 5 ve 6 halkalılar için havadan toprağa geçiş gözlenmiştir (Yukhimets vd 2020).

4.3.3. Mevsimsel Değişimler

Çizelge 4.3.3'te hesaplanan toplam net gaz faz akı değerleri mevsimsel bazda sunulmuştur. Yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde bazı negatif gaz faz akı değeri tespit edilmiştir. Buna göre akı geçişi havadan toprağa olacak şekildedir. Toprak bir nevi havuz gibi adlandırabilir. En yüksek net gaz faz akı miktarı sonbahar mevsiminde 1068,92 ng/m^2/gün olarak elde edilmiştir. Sonrasında 673,26 ng/m^2/gün değeri ile kış mevsimi ve en düşük de 355,88 ng/m^2/gün değeri ile yazınki gaz faz akısı ile sıralanmıştır (Şekil 4.3.1)

Çizelge 4.3.3 PAH türlerinin net gaz fazı akı değerlerinin (ng/m^2/gün) mevsimsel dağılımı

PAH Bileşiği	Yaz	Sonbahar	Kış
Ace	97,15	429,76	-0,35
Flu	75,00	254,31	263,77
Phe	153,76	324,15	338,80
Ant	25,94	34,96	29,03
Flt	12,07	28,93	29,07
Pyr	-1,23	-2,51	-5,60
BaA	1,05	1,27	7,31
Chr	0,92	0,95	2,13
BbF	0,06	-0,48	9,86
BkF	-0,19	0,43	3,64
BaP	0,23	0,62	3,44
Indeno	-2,74	-0,97	-1,57
DahA	-3,14	-1,92	-6,89
BghiP	-3,03	-0,59	0,59
Toplam	355,88	1068,93	673,26

Şekil 4.3.1.'de PAH bileşiklerinin hava-toprak olarak değişimi akılarının zamana bağlı olarak dağılımı verilmiştir. Topraktaki pozitif PAH konsantrasyon değerleri mevcutken buharlaşma süreci söz konusudur ve geçiş topraktan havaya doğru yönelmektedir. Negatif değerlerinde ise ters durumu elde edilmiştir. Toprak alıcı ortam olarak belirlenebilmektedir ve geçiş havadan toprağa

yönüne hareket etmektedir. Bu çalışmanın genel sonucu, tüm mevsimlerde gaz faz akısının topraktan havaya doğru olduğu yönündedir. Ama Pyr, Indeno, DahA ve BghiP türlerinin çok düşük miktarlarda havadan toprağa geçişleri görülmüştür.

4.4. PAH'ların Kaynaklarının Belirlenmesi

PAH'ların kaynaklarını tanımlamak, kaynak dağılımlarını yapmak ve katkısını ortaya koymak amacıyla, seçilen her bir PAH türünün tanı oranları (DR), çok değişkenli istatistiksel yöntemler ve çeşitli emisyon envanter model yaklaşımları (PCA, PMF) kullanılmaktadır (Yang ve al.; 2018; Ma ve al., 2010; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). PAH'ların kaynaklarının belirlenmesi, ekolojik riski ve uygun azaltma önlemlerini değerlendirmek için önemlidir (Farooq et al., 2011).

4.4.1. Diagnostik Oranlar (DR)

Moleküler diagnostik oranlar (DR) PAH'ların kaynağını belirlemek için kullanılmıştır. Farklı çevresel ortamlarda su, toprak veya sediment olunca farklı tanı oranlar kullanabilmektedir. Dolayısıyla DR, PAH'ların kaynaklarının tayini sürecinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bortey-Sam vd 2014, Bucheli vd 2004, Doong ve Lin 2004, Ortiz vd 2012, Yin vd 2008, Yunker vd 2002, Tobiszewski vd 2012, Kavouras 2001, Akyüz 2009, Lohmann 2000). Bu çalışmada kullanılan PAH türlerinin tanı oranları ve referansları Indeno/(Indeno+Bghip), BaA / (BaA + Chr), (BaA / Chr) ve Fluo/(Fluo+Py) indikatörleri için sırasıyla Çizelge 4.4.1'de verilmiştir. Bu çalışma sonuçları, mevsimler arası belli bir farkın olmadığını göstermiştir. Bulunan sonuçlar hem petrojenik hem de yanma kökenli kaynakların etkili olduğunu göstermiştir.

Çizelgelere göre Inp/(Inp+BghiP) oranı 0,2 -0,5 arasındayken 0,4 havadaki minimum değer olarak petrol kaynaklıdır, >0,5 iken ise kömür, odun, çim vs yanmasından kaynaklanmaya işaret etmektedir. Topraklardaki Inp/(Inp+BghiP) oranının 0,2 ile 0,8 arasında değiştiği ve burada kömür, odun, yakama PAH kaynaklarının etkili olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, Fluo/(Fluo+Pyr) tanı oranında atmosferdeki oranları 0.47-0.6 arasında değiştiği tespit edilmiş ve petrol ve dizel kaynak etkisini göstermiştir. Aynı şekilde, topraktaki oranı 0,28-1 arasında değişmiş ve bunda petrol ve dizel kaynakların etkisi anlaşılmıştır. BaA/Chr oranının atmosferde 0,53-2,8

arasında değiştiği ve bunun da trafik kaynağına işaret ettiği görülmektedir. BaA / (BaA + Chr) oranı yanma ve trafik kaynağını desteklemektedir. Dolayısıyla hem pirolitik hem de petrojenik kaynaklar kış mevsiminde topraklardaki PAH kirliliğinde etkili olmuştur.

Çizelge 4.4.1 Tanı Oranları değerleri ve karşılık geldikleri kaynaklar

Tanı oranı	**Değer ve Kaynak**	**Referans**	**Bu Çalışma (hava)**	**Bu Çalışma (toprak)**
Indeno/(Indeno+Bghip)	<0,2 petrojenik	Yunker vd 2002	0,4 - 1	0,2 - 0,8
	>0,5 odun ve kömür yakma	Tobiszewskı vd 2012		
	0,2–0,5 Petrol yanması	Tobiszewski vd 2012		
	0,3–0,7 Dizel motor	Tobiszewski vd 2012		
BaA / (BaA + Chr)	>0,35 Petrojenik	Yunker vd 2002	0 - 1	0,38 -1
	<0,2 yanma			
	>0,35 trafik kaynak			
(BaA / Chr)	<0,2 Petrojenik,	Yunker vd 2002	0,53 - 2,8	0,61 -3,1
	>0,35 yanma			
	0,20 Petrol yada yanma			
	0,35 kumur yanma	Akyüz 2010		
	<0,35 trafik kaynak			
	>0,35 aktif parçacıklar,			
	>0,4 Yaşlanma (fotoliz)	Lohmann 2000		
Fluo/(Fluo+Py)	<0,5 Petrol kaynağı	Shahsavani 2017	0,474 - 0,622	0,278 -1
	>0,5 Dizel kaynağı	Hoseini 2016		

4.4.2. Temel Bileşen Analiz (TBA, PCA)

PAH kirliliğinin ana kaynaklarını tanımlamak ve kirlilik kaynaklarının dağılımını göreceli olarak belirlemek amacıyla temel bileşen analizi (TBA, PCA) analizi kullanılmıştır (Shahsavani et al., 2017). Bu analizde, bileşen ağırlığı >0,8 olanlar güçlü etkiyi, 0,5 ile 0,8 arası olanlar orta derecede etkiyi ifade etmektedir (Li et al. 2018). Sunulan çalışmada, dış ortam havası için yapılan TBA analizinin sonuçları Çizelge 4.4.2 de verilmiştir. Hava verileri için TBA analizi ile 3 bileşen tespit edilmiştir. PC1, varyansın %49,50'sinden sorumludur ve temel olarak Ace, Acy, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr ve Chr bileşikleri için güçlü etkiye, BbF ve DahA için orta derecede etkiye sahiptir. En yüksek %'ye sahip olan Chr, endüstriyel (kömür yanmasının) ve evsel ısınma amaçlı yanmanın (kömür, doğalgaz ve odun yanmasının) bir göstergesi olarak karışık bir kaynağı temsil eder. Ace, Flu, Ant, Phe, Pyr, ve Flt türleri yakma (kömür, odun ve dizel) ve araç emisyonları ile tanımlanmaktadırlar (Jiao et al., 2017). 3- ve 4- halkalı bileşikler petrojenik kaynakları belirtirken (Stogiannidis and Laane, 2015), 5- ve 6- halkalı PAH' lar pirolitik kaynakların (Dolegowska and Migaszewski, 2011; Alonso et al., 2008) indikatörü olarak değerlendirilmiştir. Kargar et al. (2017) 5 ve 6 halkalı PAH'ların trafik yükünün ve eksik yanmanın indikatörü olduğunu ifade etmiştir. Daha önceki çalışmalarda, BaA, BaP ve BghiP'nin motor araç emisyonu ve petrol yanmasınının belirteçleri olduğu bildirilmiştir (Ma ve al., 2010; Shahsavani ve al., 2017). %32,01 ile açıklanan ikinci bileşende (PC2) NaP ve Phe bileşikleri orta derecede pozitif yüke sahiptir. Nap bileşiğinin orta derecede pozitif yüklemesine sahip olan PC3 varyansı (%7,88)'dir. PC2 ve PC3'te karşımıza çıkan ve hafif bir tür olan Nap sanayi tesisleriyle ilişkilendirimiştir. Jiao et al. (2017) çalışmasında Ace, Nap, Phe, gibi hafif türleri kok fırınlarından yayılan ana bileşenler olarak rapor etmiştir. Nap bileşiğinin farklı sanayi tesislerinden salınan endüstriyel emisyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan TBA analizi ile tespit edilen varyansların karakteristik kaynakları, tanı oranlarında temsil edilen kaynaklar ile benzerlik göstermiştir. Trafik emisyonu baskın olmakla beraber ısınma kaynaklı PAH'ların katkısının da yadsınamaz olduğu tespit edilmiştir. Verilerden yola çıkarak örnekleme bölgesinde hem pirolitik hem de petrojenik kaynakların etkili olduğu kanaatine varılmıştır.

Çizelge 4.4.2. PAH'lar için TBA (PCA) analiz sonuçları

	Hava		
PAH	**PC 1**	**PC 2**	**PC 3**
NaP	0,432	**0,596**	**0,616**
Acy	**0,772**	0,382	0,122
Ace	**0,859**	0,486	0,098
Fluo	**0,865**	0,462	-0,0404
Phe	**0,855**	0,500	-0,0123
Ant	**0,804**	0,205	-0,345
Flt	**0,929**	0,301	-0,0716
Pyr	**0,951**	0,211	-0,0646
BaA	0,505	-0,749	0,372
Chr	**0,922**	-0,121	0,0841
BbF	**0,67**	-0,547	-0,322
BkF	0,403	-0,855	0,181
BaP	0,465	-0,482	-0,605
Indeno	0,444	-0,812	0,113
DahA	**0,53**	-0,747	0,0732
BghiP	0,306	-0,834	0,249
Varyans %	**49,49**	**32,01**	**7,88**

5. SONUÇLAR

PAH bileşiklerinin çevre ve insan sağlığı açısından oluşturabilecekleri risklerin belirlenebilmesi için toprak ve atmosferdeki konsantrasyonlarının ve arayüzeylerdeki değişimlerinin ortaya konulması önemlidir. Bu çalışma, bir tarım ve sanayi kenti olan Bursa'da yarı kırsal bir alanda PAH'ların neden olduğu toprak kirliliğini belirlemek ve bunların toprak-hava arayüzündeki dağılımını ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Hava ve toprak örnekleri toplam 9 ay boyunca ayda 1-3 örnek olacak şekilde alınmıştır. Çalışmanın ana sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

Hava ve toprak numunelerindeki mevsimsel değişim göz önüne alındığında, yaz aylarında düşük PAH konsantrasyonları ölçülürken, kışa doğru konsantrasyonlar artarak Şubat ayında en yüksek değere ulaşmıştır. Bu eğilim, kışın ısınma için yoğun yakıt kullanımı, topraktan sınırlı buharlaşma ve fotoliz ve diğer atmosferik reaksiyonların azalması nedeniyle PAH düzeylerinde artışa neden olmuştur. PAH halka dağılımları incelendiğinde 3 halkalı türlerin hem hava (%28,9 - %71,9) hem de toprak örneklerinde (%22,8 - %57,7) baskın olduğu belirlenmiştir. Ancak ağır PAH bileşikleri toprakta havaya göre daha yüksek oranlarda bulunmuştur. Toprak veri setlerine PAH tanı oranları ve PCA analizleri uygulanmıştır. Her iki yaklaşımdan elde edilen sonuçlar birbirini desteklemiştir. Örnekleme alanında hem pirolitik hem de petrojenik kaynaklar etkili olmuştur. PAH'ların toprak-hava arayüzündeki davranışını belirlemek için Fnet ve ff verileri birlikte değerlendirilmiştir. PAH'ların hareket yönünün genel olarak topraktan havaya olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Agudelo-Castaneda, D.M., Teixeira, E.C. (2014). *Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM1.0*. Atmos. Environ. 96, 186–200. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.030.

Akyuz, M., Cabuk, H. (2009). *Meteorological variations of PM2.5/PM10 concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak*, Turkey. J. Hazard Mater. 170, 13–21. https://doi.org/ 10.1016/j.jhazmat.2009.05.029.

Albuquerque, M., Coutinho, M., Borrego, C. (2016). *Long-term monitoring and seasonal analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measured over a decade in the ambient air of Porto. Portugal.* Sci. Total Environ. 543, 439–448. https://doi.org/ 10.1016/j.scitotenv.2015.11.064.

Ali, N. (2019). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor air and dust samples of different Saudi microenvironments; health and carcinogenic risk assessment for the general population.* Sci. Total Environ. 696, 133995. https://doi.org/10.1016/j. scitotenv.2019.133995.

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.

Aslan-Sungur, G., Gaga, E.O., Yenisoy-Karakas¸, S. (2014). *Estimation of measurement uncertainty of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in the atmosphere using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-electron capture detector*. J. Chromatogr. A 1325, 40–48. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.12.005.

Atkinson, R., Arey, J. (1994). *Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens*. Environ. Health Perspect. 102 (Suppl. 4), 117–126. https://doi.org/10.1289/ehp.94102s4117.

ATSDR. (1995). *New York state department of health under cooperative agreement with the agency for toxic substances and disease registry Public Health Assessment*. Johnstown City Landfill, Johnstown, Fulton Country, CERCLIS NO. NYD980506927). Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta.

Bakker, M.I., Casado, B., Koerselman, J.W., Tolls, J., Kolloffel, ¨ C. (2000). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery*. Sci. Total Environ. 263, 91–100. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00669-0.

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

Birgül, A., Taşdemir, 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. https://doi.org/10.1007/s00244-014-0105-8.

Birgul, A., Kurt-Karakus, P.B., Alegria, H., Gungormus, E., Celik, H., Cicek, T., Güven, E. C. (2017). *Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinatedbiphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa-Turkey.* spatial and temporal variations and health risk assessment. Chemosphere 168, 1345–1355. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.124.

Bixiong, Y., Zhihuan, Z., Ting, M. (2006). *Pollution sources identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of soils in Tianjin area, China.* Chemosphere 64, 525–534. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.027.

Bohlin, P., Jones, K.C., Tovalin, H., Strandberg, B. (2008). *Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers*. Atmos. Environ. 42, 7234–7241. https://doi.org/10.1016/j. atmosenv.2008.07.012.

Capozzi, F., Sorrentino, M.C., Palma, A. Di, Mele, F., Arena, C., Adamo, P., Spagnuolo, V., Giordano, S. (2020). *Implication of vitality , seasonality and specific leaf area on PAH uptake in moss and lichen transplanted in bags*. Ecol. Indicat. 108, 105727. https:// doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105727.

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*. Environ. Pollut. 220, 1322–1332. https://doi. org/10.1016/j.envpol.2016.11.002.

Cetin, B., Yurdakul, S., Gungormus, E., Ozturk, F., Sofuoglu, S.C. (2018). *Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived PAHs and PCBs in a heavily*

industrialized region. Sci. Total Environ. 633, 30–41. https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.145.

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.* Atmos. Environ. 43, 3843–3849. https://doi.org/10.1016/j. atmosenv.2009.05.020.

Choi, S.D. (2014). *Time trends in the levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pine bark, litter, and soil after a forest fire*. Sci. Total Environ. 470–471, 1441–1449. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.100.

Cindoruk, S.S., Sakin, A.E., Taşdemir, Y. (2020). *Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air.* Environ. Pollut. 256 https://doi.org/ 10.1016/j.envpol.2019.113418.

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

De Nicola, F., Concha Grana, ˜ E., Lopez ´ Mahía, P., Muniategui Lorenzo, S., Prada Rodríguez, D., Retuerto, R., Carballeira, A., Aboal, J.R., Fern´ andez, J.A. ´ (2017). *Evergreen or deciduous trees for capturing PAHs from ambient air? A case study.* Environ. Pollut. 221, 276–284. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.074.

Esen, F. (2006) *Bursa Atmosferi'ndeki Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikul Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Cokelme Miktarları*, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006

Esen, F., Taşdemir, 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, 243-255.

Falay, E.O., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T., M., O. (2013*). Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Air, Soil and Tree Components in Iskenderun Industrial Region, Turkey*. International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS), 263-267.

F. Tülay KIZILOĞLU ALGAN (2005) . *Toprak Kirlenmesi ve Biyolojik Çevre.* Atatürk Üniv. Zir.Fak.Derg 36 (1), 83-88, 2005 ISSN 1300-9036

Gaga, E.O., Tuncel, S.G. (2001). *The occurence and distribution of trace organic compounds in Ankara precipitation, Second International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*. İstanbul/Turkey, 426-431.

Garcia, R., Diaz-Somoano, M., Calvo, M., Lopez-Anton, M.A., Suarez, S., Ruiz, I.S., Martinez-Tarazona, M.R. (2012). *Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil. Part II: PAH content*. Fuel Processing Technology, 104, 245-252.

Goi, B., Trapido, M. (2004). *Degradation of polycyclic aromatichydrocarbons in soil: The fenton reagent versus ozonation.* Environmental Technology, 25,155-164.

Gülçiçek, G. (2011). *Toprakta Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) için Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Hassan, S.K., Khoder, M.I. (2012*). Gas-particle concentration, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons at a traffic area of Giza, Egypt*. Environmental Monitoring Assessment, 184, 3593-3612.

Huang, X.Y., Chen, J.W., Gao, L.N., Ding, G.H., Zhao, Y.Z., Schramm, K.-W. (2004). *Data evaluations and quantitative predictive models for vapor pressures of polycyclic aromatic hydrocarbons at different temperatures.* SAR and QSAR in Environmental Research, 15, 115–125.

Karaca, G. (2016). *Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentrations in Soils from Bursa, Turkey*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 70, 406-417

Karaca, G., Taşdemir, Y. (2011*). Effect of Diethylamine on PAH Removal from Municipal Sludge under UV Light.* Fresenius Environmental Bulletin, 20, 1777-1784.

Karaca, G., Taşdemir, Y. (2013). *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from industrial sludges in the ambient air conditions: Automotive Industry*. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 48, 855-861.

Karaca, G., Taşdemir, Y. (2014a). *Migration of PAHs in food industry sludge to the air during removal by UVAnd TiO 2.* Science of the Total Environment, 488, 358-363.

Karaca, G., Taşdemir, Y. (2014b). *Temporal and spatial variations in PAH concentrations in the sediment from the Nilufer Creek in Bursa, Turkey*. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 49, 900-912.

Karakaş D., Pekey B., Karakoç F.T., Tolun L., Morkoç E., Tüfekçi H., Yakupoğlu G., H., Y. (2004). *İzmit Körfezine Giren Kansorejenik, Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH): Kaynak ve Seviye tespiti*. TÜBİTAK Proje No: YDABAG-101Y111.

Lee, S.C., Ho, K.F., Chan, L.Y., Zielinska, B., Chow, J.C. (2001). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong*. Atmospheric Environment, 35, 5949-5960.

Li, A., Jang, J.K., Scheff, P.A. (2003). *Application of EPA CMB8.2 model for source apportionment of sediment PAHs in Lake Calumet*. Chicago. Environmental Science and Technology, 37, 2958-2965.

Li, Y.T., Li, F.B., Chen, J.J., Yang, G.Y., Wan, H.F., Bin Zhang, T., Zeng, X.D., Liu, J.M. (2008). *The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde, Guangdong, China*. Environmental Monitoring Assessment, 139, 61-76.

Masih, A., Taneja, A. (2006). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India*. Chemosphere 65, 449- 456.

Momanni, F. (2003). *Combination of Photo-oxidation Processes with Biological Treatment,Ph. D. Dissertation.* Unıversıtat De Barcelona Facultat De Químıca Departament D' Engınyer ıa Químıca I Metal·Lúrgıa Directed by Dr. Santiago Esplugas Barcelona.

Minkina, Sushkova, vd (2020). *polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils within the different land use: a case study of tyumen, Russia*. https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10406638.2018.1540997?casa_token=UIb9S7pAxrcAAAAA:SPG1iZrIyrMVdDcWF8PrXKSuOx0vb7B6mAgBMfxgv_DN3i1q_6Vcs_cxDIiZK_F1LMskfxBGyklT

Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. (2004). *Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain.* Environmental Pollution, 132, 1-11.

Noori (2021). *Ağaç bileşenlerinin atmosferik polihalkalı aromatik hidrokarbonların (PAHların) modellenmesinde kullanılması.* Bursa uludağ üniversitesi fen bilimleri enstitüsü. https://acikerisim.uludag.edu.tr/bitstream/11452/21346/1/Abdul%20Alim%20NOORI.pdf

Odabaşı, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Bozlaker, A., Demircioglu, H., Altiok, H., Yatkin, S., Cetin, B. (2009). *Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for Persistent Organic Pollutants.* Environmental Science and Technology, 43, 5205-5211.

Odabaşı, M., Falay, E.O., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. (2015). *Biomonitoring the Spatial and Historical Variations of Persistent Organic Pollutants (POPs) in an Industrial Region*. Environmental Science and Technology, 49, 2105-2114.

Oleszczuk, P., Pranagal, J. (2007*). Influence of agricultural land use and management on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in selected silty soils*. Water, Air and Soil Pollution, 184, 195-205.

Oliveira, A.S., Vieira Ferreira, L.F., Da Silva, J.P., Moreira, J.C. (2004). *Surface photochemistry:Photodegradation study of pyrene adsorbed onto microcrystalline cellulose and silica*. International Journal of Photoenergy, 6, 205-213.

Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Aksoy, E., Taşdemir, Y. (2011). *Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey*. Journal of Environmental Management, 92, 724-732.

Salihoglu, N.K., Karaca, G., Salihoglu, G., Taşdemir, Y. (2012). *Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Municipal Sludge using UV Light*. Desalination and Water Treatment, 44, 324-333.

Sari ve Esen (2022). *Bursa atmosferindeki polisiklik aromatik hidrokarbon konsantrasyonları ve muhtemel kaynaklarının belirlenmesi*. Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Cilt 27, Sayı 3, 2022

Shao, J., Chen, J., Xie, Q., Wang, Y., Li, X., Hao, C. (2010). *Electron-accepting potential of solvents determines photolysis rates of polycyclic aromatic hydrocarbons: Experimental and density functional theory study*. Journal of Hazardous Materials, 179, 173–177.

Taşdemir, Y., Esen, F. (2007a). *Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey.* Atmospheric Environment, 41, 1288-1301.

Tasdemir Y., Esen, F. (2007b). *Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey*. Atmospheric Research, 84, 1-12.

Taşdemir, Y., Esen, F. (2008*). Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 55, 191–198.

Taşdemir, Y., Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T.J., Holsen, T.M. (2004). *Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles.* Atmospheric Environment, 38, 2447-2456.

USEPA (1984). *Carcinogen assessment of coke oven emissions, Final Report.* EPA- 600/6- 82-003F, US Environmental Protection Agency.

USEPA (1993). *United States Environmental Protection Agency, Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Washington, DC: Office of Research and Development.

Wang, C.F., Wang, X.P., Gong, P., Yao, T.D. (2014). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil across the Tibetan Plateau: Spatial distribution, source and air-soil exchange.* Environmental Pollution, 184, 138-144.

Wang, D.G., Chen, J.W., Xu, Z., Qiao, X.L., Huang, L. P. (2005). *Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [Pinua thunbergii] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis*. Atmosperic Environment, 39, 4583-4591.

World Health Organization, W. (1998). *Guidelines for Drinking-water Quality*. Petroleum Products in Drinking water.

Xu, C., Dong, D., Meng, X., Su, X., Zheng, X., Li, Y. (2013*). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces under UV irradiation*. Journal of Environmental Sciences, 25, 569–575.

Yang, Y., Zhang, X.X., Korenaga, T. (2002). *Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil of Tokushima, Japan.* Water, Air and Soil Pollution, 138, 51- 60.

Yalçınkaya (2021). *Endüstri kuruluşları civarındaki topraklarda polıaromatik hidrokarbonlar (PAH) kirliliği.* Aksaray üniversitesi fen bilimleri enstitüsü http://acikerisim.aksaray.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/20.500.12451/9049/yalcinkaya-neval-2021.pdf?sequence=1

Yin, C.Q., Jiang, X., Yang, X.L., Bian, Y.R., Wang, F. (2008*). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China*. Chemosphere, 73, 389-394.

Yu, B.B., Xie, X.J., Ma, L.Q., Kan, H., Zhou, Q.X. (2014*). Source, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust from Tianjin, China*. Environmental Science and Pollution Research, 21, 2817-2825.

Yukhimets vd (2020**).** *Investigation of geospatial distribution of PAH compounds in soil phase and determination of soil- air exchange direction in a megacity.* National library of medicine 2471-2484.

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

Zhang, H.B., Luo, Y.M., Wong, M.H., Zhao, Q.G., Zhang, G.L. (2006). *Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils*. Environmental Pollution, 141, 107-114.

Zhang, L.H., Li, P.J., Gong, Z.Q., Li, X.M. (2008). *Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO 2 under UV light*. Journal of Hazardous Materials, 158, 478-484.

Zhang, Y.J., Wang, J., Ge, Z.G., Guo, G.L., Gao, S.M. (2014). *Survey of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in Jiaxing city, China*. Enviromental Earth Sciences, 71, 1095-1103.

Zhao, X., Quan, M., Zhao, H.M., Chen, S., Zhao, Y.Z., Chen, J.W. (2004*). Different effects of humic substances on photodegradation of p,p'-DDT on soil surfaces in the presence of TiO 2 under UVAnd visible light*. Journal of Photochemistry and Photobiology-a:Chemistry,167, 177-183.