

**BURSA ZEYTİN AĞAÇLARINDAKİ POLİSİKLIK
AROMATİK HİDROKARBON (PAH)
KONSANTRASYONLARININ BÖLGESEL VE
MEVSİMSEL DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ**

Osama A.M. ALDAHOUDİ



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BURSA ZEYTİN AĞAÇLARINDAKİ POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBON (PAH) KONSANTRASYONLARININ BÖLGESEL VE
MEVSİMSEL DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ**

Osama A. M. ALDAHOUDİ

Doç.Dr. S. Sıddık CİNDORUK
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA - 2017

TEZ ONAYI

Osama A. M. ALDAHOUDI tarafından hazırlanan “BURSA ZEYTİN AĞAÇLARINDAKİ POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBON (PAH) KONSANTRASYONLARININ BÖLGESEL VE MEVSİMSEL DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : (Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK)

Başkan :

Doç.Dr. S. Sıddık CİNDORUK Uludağ Üniv. Çevre Müh.

İmza

Üye :

Doç.Dr. Mehmet İŞLEYEN Bursa Teknik Üniv. Doğa Bil. Mim. Müh. Çevre Müh.

İmza

Üye :

Yrd. Doç.Dr. Gizem EKER

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali BAYRAM

Enstitü Müdürü .././2017(Tarih)

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

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

beyan ederim.

06.07/2017

İmza

Osama A. M. ALDAHOUDI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BURSA ZEYTİN AĞAÇLARINDAKİ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON (PAH) KONSANTRASYONLARININ BÖLGESEL VE MEVSİMSEL DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ

Osama A. M. ALDAHOU DI

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK

Bu çalışmada, Bursa İli'nin Mudanya Yörükali ve Güzelyalı köylerinden alınan zeytin yaprak ve dal örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) konsantrasyon belirlenmiştir. Örnekleme iki mevsimi yansıması için Ocak-Mayıs 2016 tarihleri arasında yapılmıştır. Örnekleme işlemi için ağacın dalları ile yaprakları, üst ve alt kısımlardan dört yönden alınıp bir araya getirilerek iyice karıştırılmıştır. Toplanan örnekler uygun ekstraksiyon ve temizleme aşamalarından geçirilerek Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS) cihazında analiz edilmiş ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı'nın (USEPA) öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğinin konsantrasyonları belirlenmiştir. GC-MS analizlerden önce kalibrasyon ve güvenilirlik testlerine tabi tutulmuştur.

Yörükali bölgesinden alınan örneklerde yaprak ve dal ortalama PAH konsantrasyon değerleri sırasıyla 992±209, 1288±90 ng/g km olarak tespit edilirken Güzelyalı bölgesinden alınan örneklerde yaprak ve dal için bu değerler sırasıyla 852±107 ve 1113±126 ng/g km'dir.

Bahar mevsiminde alınan yaprak ve dal örneklerinde en yüksek PAH konsantrasyonu sırasıyla 1098,17 ve 1322,35 ng/g km olup Yörükali örnekleme noktasında elde edilmiştir. Kış mevsiminde alınan yaprak ve dal örneklerinde ise en düşük PAH konsantrasyonu sırasıyla 827,47 ve 1060,34 ng/g km ile Güzelyalı bölgesindeki örneklere aittir. Kış ve bahar mevsimlerinde toplanan örneklerde toplam PAH konsantrasyonları dallarda daha yüksek çıkmıştır.

Her örnekleme noktasına ait PAH bileşiklerinin BaP_{eq} değerleri hesaplanarak kanser risklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. BaP_{eq} değerleri kış döneminde Yörükali'de yaprak ve dal örnekleri için 68,45 ve 70,73 ng/g km olarak belirlenirken aynı dönemde Güzelyalı için 76,61 ve 67,05 ng/g km olarak tespit edilmiştir. Bu değerler hem Alman Yağ Bilimi Topluluğu standart değer olan 25 ng/g km' in hem de Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi'inin belirlediği (1 ng/g km) standart değerinin üstünde kalmaktadır.

Diagnostik oranlar kullanılarak PAH'ların potansiyel kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PAH, Konsantrasyon, Zeytin yaprakları, Biyoizleme, GC-MS.

2017, xi + 72 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

EVALUATION OF ENVIRONMENTAL POLLUTION WITH POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) ANALYSIS IN OLIVE TREES in BURSA

Osama A. M. ALDAHOUDI

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

Supervisor: Assoc. Prof. S. Sıddık CİNDORUK

In this study, PAH concentrations were determined in olive leaf and branch samples taken from four different sites in Bursa (Mudanya Yörükali and Güzelyalı). Samples were collected to emphasize the seasonal variation during January-May 2016. The olive leaves and branches were collected from both the upper and the lower parts in four directions of trees. After all were taken from the mix.

Samples were extracted and cleaned properly and analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Concentrations of the 16 target PAH compounds those listed as priority pollutants by United States Environmental Protection Agency (USEPA) were determined. GC-MS was calibrated and tested with quality control procedure.

The total average of PAH concentration values of Yörükali (leaf and branch) were determined as 992 ± 209 and 1288 ± 90 ng / g dw respectively, while the total average of PAH concentration values of Güzelyalı (Leaf and branch) were 852 ± 107 , 1113 ± 126 ng /g dw, respectively.

In spring season the samples, which were taken from olive leaves and branches, were the highest PAH concentration 992 ± 209 , 1288 ± 90 ng/g dw respectively. The samples take place in Yörükali. The lowest PAH concentration was measured as 827,47, 1060,34 ng/g dw in sampling point which takes place in Mudanya Güzelyalı. In winter and spring seasons, total PAH concentrations were higher in the branches.

Each sampling point bond equivalent concentration of PAH compounds values (ng /g dw) is calculated to have been targeted to cancer risk. While winter term, the values of leaves and branches of Yörükali were found to vary between 68,45 and 70,73 ng/m³, at the same term Güzelyalı values are fund as 76,61 and 67,05 ng/g dw. These values are above the standard rates of the German Liposcience Society, which is the standard value of 25 ng /g dw and the European Food Safety Authority (1 ng/g dw).

Potential sources of PAHs were determined using diagnostic ratios.

Key words: PAH, concentration, Olive leaves, Biomonitoring, GC-MS.

2017, xi + 72 pages.

ÖNSÖZ

Bu çalışmaya başladığım ilk günden beri bütün bilgisini ve deneyimini benimle paylaşan, her zaman destek olan ve her konuda anlayışla yaklaşan danışman hocam Sayın Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK 'a ve Yrd. Doç. Dr. Gizem EKER'e

Yaklaşık 2 yıldır birlikte çalıştığım Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Yönetimi Grubu'ndan hocalarım Prof. Dr. Yücel TAŞDEEMİR, Doç. Dr. Fatma ESEN, araştırma görevlileri Ahmet Egemen SAKIN ve Burak ÇALIŞKAN'a,

Hava Kirliliği Araştırma Laboratuvarında geçirdiğim uzun günler ve saatlerde arkadaşlıklarını benimle paylaşan yüksek lisans bitirme tezi öğrencileri Nihan DURAK, İrem VERİM, ve Betül YILDIRIM'a,

Gözlerimden uzak ama kalbimde, hayatımın ilk gününden beri hiçbir fedakarlıktan sakınmayan, desteklerini her zaman yanımda hissettiğim Babam Dr. Abdulrahman ALDAHOUDE ve annem Sawsan ALDAHOUDE'ya,

114Y577 No'lu proje ile çalışmamızı destekleyen TÜBİTAK'a,

İsimlerini sayfalara sığdıramayacağım bütün arkadaşlarıma teşekkür etmeyi kendime bir borç bilirim.

Osama A. M. ALDAHOUDE

.././2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)	4
2.1.1. PAH'lara Giriş.....	4
2.1.2. PAH'ların Sınıflandırılması	5
2.1.3. PAH'ların Oluşumu, Fizikokimyasal Özellikleri.....	7
2.1.4. PAH Bilesiklerinin Kaynakları	10
2.1.5. PAH'ların Hava, Su ve Topraktaki Arakesit Değişimleri.....	12
2.1.6. PAH'ların Gıdalardaki Sevyeleri	15
2.1.7. Türk Gıda Kodeksine Göre Limit Değerleri	16
2.1.8. PAH'ların İnsan ve Hayvan Sağlığı Üzerine Etkileri	18
2.1.9. Çeşitli Ülkelerde Farklı Matrikslerde Yapılan PAH Belirleme Çalışması	20
2.2. ÇEVRESEL İZLEME	23
2.2.1. Biyoizleme	23
2.2.2. Biyoindikatörler	24
2.2.3. Biyoindikatörlerin Özellikleri	24
2.3. PAH BİLEŞİKLERİ İÇİN BİYOİZLEME YÖNTEMİNİN UYGULANDIĞI ÖRNEK ÇALIŞMALAR	26
2.3.1. Sucul Ortamı Etkileyen PAH Kirliliği ve Biyoizleme	26
2.3.2. Karasal Ortamda PAH Kirliliği ve Biyoizleme.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
3.1. Örnekleme Programı	30
3.2. Örnekleme Bölgeleri	30
3.3. Örnekleme Metodu ve Periyodu	31
3.4. Cam Malzemeler	32
3.5. PAH Ön Analiz İşlemleri	32

3.5.1. Ultrasonik Ekstraksiyon	32
3.5.2. Ekstraksiyon Sonrası Hacim Azaltma.....	33
3.5.3. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma.....	34
3.5.4. Fraksiyon Sonrası Hacim Azaltma.....	35
3.5.5. PAH Analizi	35
3.6. Standartlar	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. PAH Analiz Sonuçları	40
4.1.1. Mudanya Yörükali Örnekleme Bölgesindeki PAH Konsantrasyonları	40
4.1.2. Mudanya Güzelyalı Örnekleme Bölgesindeki PAH Konsantrasyonları	42
4.1.3. Toplam PAH'ların Zeytin, Yaprak ve Dal Örneklerindeki Mevsimsel Değişimi	47
4.1.4. Yaprak ve Dal Örneklerinde PAH'ların Halka Dağılımları	51
4.1.5. PAH'lar İçin Toksikite Değerlendirmeleri	54
4.1.6. PAH'ların Muhtemel Kaynakları	59
5. SONUÇ	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar	Açıklama
ACE	Asenaftilen
ACT	Asenaften
ACT d-10	Asenaften d-10
ACE/HEX	Aseton/hekzan
ANT	Antrasen
ANT d-10	Antrasen d-10
BaA	Benzo (a) antrasen
BaP	Benzo (a) piren
BbF	Benzo (b) floranten
BgP	Benzo (g,h,i) perilen
BkF	Benzo (k) floranten
BghiP	Benzo(g,h,i)perilen
CHR	Krisen
DahA	Dibenzo(a,h)antrasen
FL	Floranten
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
GC-FID	Gaz kromatografi alev iyonizasyon detektörü
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografi
HNO ₃	Nitrik asit
IcdP	Indeo(1,2,3-c,d)piren
K _{oc}	Organik karbon paylaşım katsayısı
K _{ow}	Oktanöl-su paylaşım katsayısı
NAP	Naftalin
ng	Nanogram (10 ⁻¹²)
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCB	Çok klorlu bifenil
PM	Partikül madde
PY	Piren
USEPA/ EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Benzen molekülü	4
Şekil 2.2. Öncelikli kirleticiler olarak değerlendirilen PAH'ların kimyasal yapıları	6
Şekil 2.3. PAH'ların fotodegradasyon döngüsü.....	13
Şekil 3.1. Örnek Toplanması.....	30
Şekil 3.2. Ultrasonik banyo	33
Şekil 3.3. Döner buharlaştırıcı	33
Şekil 3.4. Temizleme kolonu	34
Şekil 4.1. Yaprak ve dal örneklerinde PAH türlerine ait konsantrasyonların aylık değişimi (Yörükali).....	41
Şekil 4.2. Yaprak ve dal örneklerinde PAH türlerine ait konsantrasyonların aylık değişimi (Güzelyalı).....	43
Şekil 4.3. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarında Σ_{16} PAH konsantrasyonları.....	45
Şekil 4.4. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarında Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının ortalamaları	47
Şekil 4.5. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarda halka dağılımları.....	51

ÇİZELGELAR DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. PAH'ların kanserojen özellikleri	7
Çizelge 2.2. EPA- öncelikli PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Çizelge 2.3. PAH miktarlarına göre gıdaların sınıflandırılması	17
Çizelge 2.4. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri Bulaşanlar Tebliği.....	18
Çizelge 2.5. Farklı ülkelerdeki PAH konsantrasyon değerleri (ng/g km).....	22
Çizelge 3.1. Örnekleme periyodu ve toplanan örnekleri	31
Çizelge 3.2. GC-MS Çalışma Koşulları	36
Çizelge 3.3. Verim standartlarına göre PAH türlerinin gruplandırılması	39
Çizelge 4.1. Aylık ortalama sıcaklık	49
Çizelge 4.2. PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri.....	57
Çizelge 4.3. Örnekleme noktalarına ait PAH bileşiklerinin BaP _{eq} konsantrasyon değerleri (ng/g km).....	58
Çizelge 4.4. Hesaplanan moleküler tanı oranları ve PAH bileşiklerinin olası kaynakları	60

1. GİRİŞ

Hava kirliliği son yıllarda artan çevre problemlerinin başında gelmektedir. Hava kirlenmesi enerji tüketiminin artması, sanayileşme, kentleşmeyle birlikte trafik yoğunluğunun artmasıyla insan ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmektedir.

Atmosfere salınan hava kirleticiler çeşitli meteorolojik şartların etkisi ile atmosferde dağında haldedir. Ayrıca atmosferik fotokimyasal reaksiyonlar birçok çeşit kirleticilerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hava kirleticilerin dispersiyonu, bilhassa rüzgarın yönü ve hızına, atmosferik stabiliteye ve diğer meteorolojik şartlara göre değişim göstermektedir. Atmosferik fotokimyasal reaksiyonlar ise havanın nemi, sıcaklığı ve güneş radyasyonundan etkilendikleri için bu reaksiyonlar ortamın hava şartlarına göre değişim göstermektedir (Mayer 1999).

Atmosferik Polisiklik aromatik hidokarbonlar (PAH'lar) düşük konsantrasyonlarda bile toksik ve/veya kanserojendir. Öbür yandan PAH'lar yağ dokusunda çözündükleri için besin zincirine transfer olup biyobirikim yapabilirler. Özellikle benzo(a)antrasen, krisen, benzo (b ve k) floranten, benzo(a)piren gibi PAH'ların insanlar üzerindeki kanserojen tesirleri yüksektir (Golomb ve ark. 1997). Yapılan epidemiyolojik çalışmalar baca ve sigara dumanı gibi PAH içeren bileşiklerin insanlarında akciğer kanseri oranını artırdığı belirlenmiştir (Fisher 2001). PAH'lar çevreye olan etkileri, kanserojenik ve mutajenik özelliklerinden dolayı yaygın olarak incelenmektedir. Moleküler ağırlıkları arttıkça PAH'ların kanserojenliği artmakta ve akut toksisitesi düşmektedir (Lee ve ark. 1981, Williams 1990, Ravindra ve ark. 2001). PAH'lar genel olarak motor egzozları, endüstriyel süreçler, doğal gaz, evsel ısınma sistemleri yakma ve duman gibi antropojenik kaynaklardan açığa çıksa da orman yangınları ve volkanik faaliyetler gibi doğal kaynaklardan da açığa çıkabilmektedir.

Analitik açıdan göz önünde bulundurulduğunda, PAH'lar oldukça iyi moleküler floresans niteliklere sahip olmalarından dolayı çok düşük konsantrasyonlarda bile belirlenebilmekte olup diğer PAH çeşitleri ile olan girişimleri PAH'ların belirlenmesinde

başlıca engel oluşturmaktadır. Bu nedenle, yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) (May ve Wise, 1984), gaz kromatografi alev iyonizasyon detektörü (GC-FID) (Simonsick ve Hites, 1986) ya da gaz kromatografi kütle spektrofotometresi (GC-MS) gibi (Romanowsky ve ark., 1983) yöntemlerle PAH analizleri gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda floresans tekniklerinde meydana gelen gelişmeler sayesinde PAH'ların analizi oldukça kolaylaşmıştır (Mastral ve ark., 1995).

Bitkiler çevrede iz element konsantrasyonlarını izlemek için hem kolay bir yol sağlarlar hem de ekonomik, çünkü bitkilerin farklı kısımları farklı iz elementler için biyoindikatör olarak kullanılmıştır. Belirli bir kirlilik kaynağının etkisini değerlendirmek amacıyla (Madejon ve ark. 2006; Aghabarati ve ark., 2008), arka plan (kirlenmemiş) ve kirliliği siteler arasında ayırım yapmak (Maisto ve ark., 2004; Rossini Oliva and Mingorance 2006), ve bir alanda kirlilik düzeyini değerlendirmek ve izlemek (Çelik ve ark., 2005; Al-Khlaifat ve Al-Khashman, 2007; Gratani ve ark., 2008) amacıyla kullanılmıştır. Yaprak dökmeyen türler için yüksek birikim olduğu bildirilmiştir. Madejon ve ark., (2006) eser elementlerin biyolojik birikimleşim izlemek için yaban zeytini kullanmıştır. Yabani ve ekili zeytin ağaçları Türkiye'nin akdeniz iklimi bölgelerinde bol miktarda bulunmaktadır. Biyoizleme çalışmalarında genellikle Robinia pseudo-acacia L. yaprakları (Çelik ve ark., 2005) Xanthoria parietina (Tuncel ve ark., 2004), Kızıllçam kabuğu kullanılmıştır (Dogan ve ark., 2007).

Bu çalışmada biyoizleme ve çevre kirliliği değerlendirilmesi için zeytin ağacının uygulanabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada Bursa ilinin Mudanya ilçesindeki iki noktada alınan zeytin ağaç örneklerinde PAH bileşikleri araştırılmıştır. Bursa, hem sanayi kenti olması hem de çok miktarda kirletici kaynağın bulunduğu marmara bölgesinde bulunması sebebi ile çevresel yönden önemli bir konumdadır.

Çevre kirliliğinin önemli boyutlara ulaştığı son yıllarda, Bursa, zeytin endüstrisinin çok büyük bir konuma sahip olması dolayısıyla araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Sanayi, ulaşım, ısınma ve tarımsal faaliyetlerin kirletici etkisine yoğun bir şekilde maruz kalan kentte hava, su, toprak, kirletici atıklar ve evsel atıklar yönünden araştırmalar yapılmaktadır.

Grubumuz tarafından havadaki, topraktaki ve kısmen Nilüfer Çayındaki kalıcı organik kirletici seviyesi uzun bir süredir ölçülmekte ve muhtemel kaynakları araştırılmaktadır. Bu çalışmada önemli bir gıdamız olan zeytinin, yaprak ve dallarında biriken polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAHların) seviyeleri belirlenmiş ve muhtemel sağlık etkileri hakkında bilgi verilmiştir.

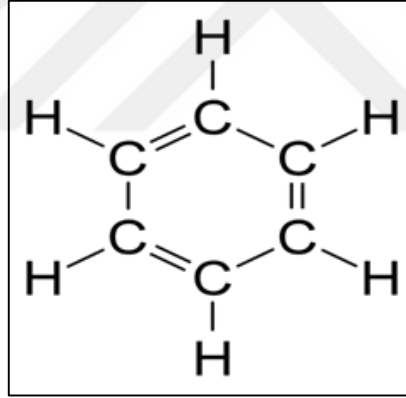


2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)

2.1.1. PAH'lara Giriş

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH), iki veya daha fazla benzen halkası içeren ve farklı fonksiyonel grupları bulunduran fakat karbon ve hidrojen dışında herhangi bir element taşımayan bileşiklerdir. Benzen molekülü Şekil 2.1'de görülmektedir. Nitrasyon, sülfürinasyon ve fotooksidasyon gibi reaksiyonlara maruz kalan PAH'lar daha zehirli farklı bileşiklere dönüşebilmektedirler. Örnek olarak, nitrik asit ile bazı PAH bileşikleri nitro-PAH bileşiklerine dönüşebilmektedirler (Gaga, 2004; Crimmins ve Baker, 2006). PAH'lar her türlü yanma prosesi sonunda atmosfere verilebilen ve 100'ün üzerinde çeşidi bulunan kimyasal bir gruptur (Köseler, 2008; Li ve ark., 2003; Telli-Karakoç ve ark., 2002). PAH'lar genel olarak renksiz, beyaz veya açık sarı-yeşil renktedirler.



Şekil 2.1. Benzen molekülü

PAH'lar genel olarak sabit ve hareketli kaynaklardan ortaya çıkarlar. Sabit kaynaklar; kok üretimi, demir-çelik sanayii, evsel ısınma, alüminyum üretimi, çöplerin yakılması, asfalt üretimi, petrol rafineri işlemleri, ısı ve güç üretimi, tarım artıklarının yakılması ve orman yangınlarıdır. Motorlu araçların egzoz gazları ise hareketli kaynakları teşkil etmektedir. Bahsedilen kaynaklardan deşarj edilen PAH bileşiklerinin çeşitleri ve konsantrasyonları farklılık gösterir (Masih ve Taneja, 2006; Esen, 2006).

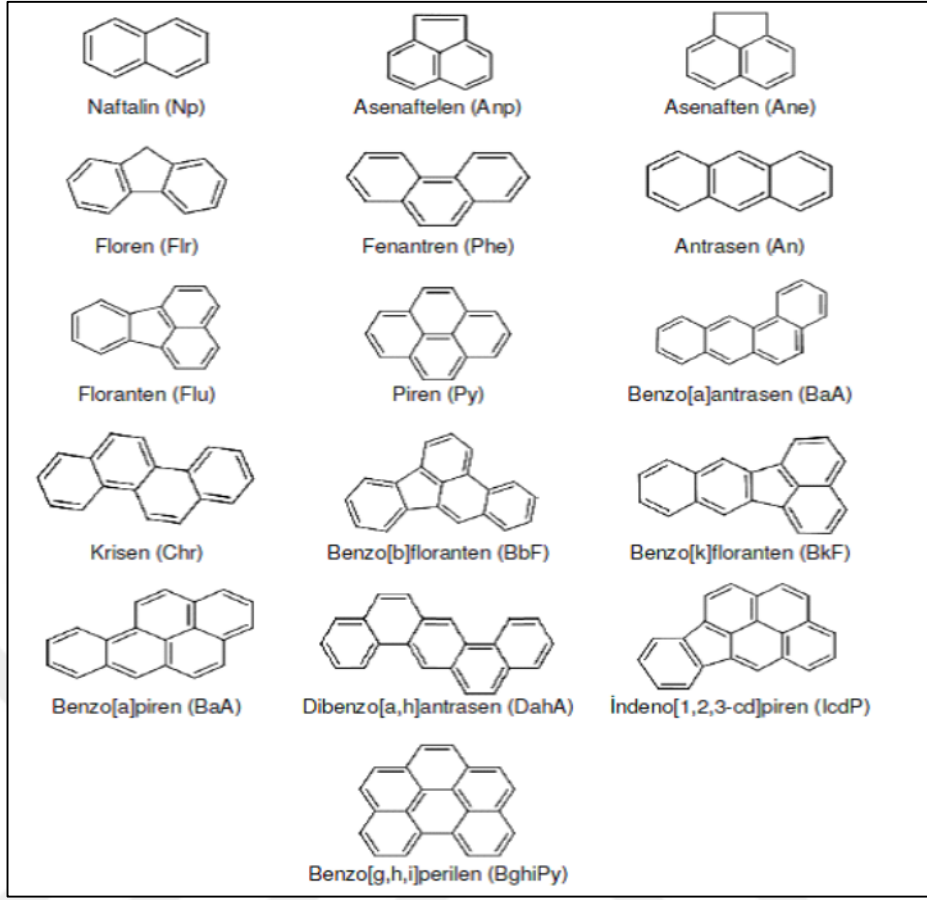
Molekül ağırlığı daha yüksek olan özellikle 4, 5, 6 ve 7 halkalı PAH bileşikleri genellikle elektrikli ark ocaklarından ve kok fırınlarından kaynaklanırlar. Bu PAH türleri içinde en önemlileri endüstriyel yakmadan gelen Chrysene ve Indeno(1,2,3-c,d) pyrene, çimento tesislerinden gelen ve 3 halkalı olan Acenaphthene, Anthracene ve Acenaphthylene'dir (Esen, 2006).

PAH'lar ham petrolde ve katranda bol miktarda bulunur; bazıları ise ilaç, boya, plastik ve pestisitlerin yapımında kullanılır (Köseler, 2008; Wade ve ark., 2007; Telli-Karakoç ve ark., 2002). PAH'lar kolay bozunamamalarından dolayı hava, su ve toprak olmak üzere her ortamda bulunurlar. Havaya verilen PAH'lar yağışlarla ve partikül maddelerle suya, toprağa ve bitkilerin üzerine geçerler.

EPA, 16 PAH'ı esas kirleticiler olarak belirlemiştir. Bunlar naftalen, asenaften, asenaftilen, floren, fenantren, antrasen, floranten, piren, krisen, benzo[a]antrasen, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, benzo[a]piren, indeno[1,2,3-c,d]piren, benzo[g,h,i]perilen ve dibenzo[a,h]antrasen'dir. Belli başlı kirletici olan PAH'ların bulunduğu artıklar canlı ekosistemine zarar vermektedir (Mastral ve ark., 2003).

2.1.2. PAH'ların Sınıflandırılması

Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği belirlenmiştir. Ancak kanserojen ve toksik tesirinin daha fazla olduğu düşünülen, Şekil 2.2.'deki 16 PAH bileşiği, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından öncelikli kirleticiler arasında kabul edilmiştir.



Şekil 2.2. Öncelikli kirleticiler olarak değerlendirilen PAH'ların kimyasal yapıları (Alver ve ark., 2012)

Çizelge 2.1'de belli başlı kirleticiler arasında yer alan 16 PAH bileşiğinin kanserojenik nitelikleri verilmiştir. Verilere göre benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren ve dibenzo(a,h) antrasen bileşikleri en yüksek kanserojenik aktiviteye sahiptirler (Rubailo ve Oberenko., 2008).

Çizelge 2.1. PAH'ların kanserojen özellikleri (Rubailo ve Oberenko., 2008)

Bileşik	Molekül Formülü	Kanserojenik Aktivite
Naftalin	C ₁₀ H ₈	+
Floren	C ₁₄ H ₁₀	-
Antresen	C ₁₄ H ₁₀	+/-
Floranten	C ₁₆ H ₁₀	-
Piren	C ₁₆ H ₁₀	-
Krisen	C ₁₈ H ₁₂	+/-
Benzo(a)antresen	C ₁₈ H ₁₂	+
Benzo(b)floranten	C ₂₀ H ₁₂	++
Benzo(k)floranten	C ₂₀ H ₁₂	+
Benzo(e)piren	C ₂₀ H ₁₂	+/-
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	+++
Perilen	C ₂₀ H ₁₂	+/-
Benzo(ghi)perilen	C ₂₂ H ₁₂	+/-
Dibenzo(ah)antresen	C ₂₂ H ₁₄	+++
İndeno(cd)piren	C ₂₂ H ₁₂	+
Koronen	C ₂₄ H	+/-

2.1.3. PAH'ların Oluşumu, Fizikokimyasal Özellikleri

PAH'lar, genel olarak yanma reaksiyonlarının tamamlanmamasının bir sonucu olarak meydana gelirler. Eksik yanma veya yetersiz karışım yakıtın bir bölümünün yanmadan ortamı terk etmesine sebep olur. Bununla birlikte ortamda oksijenin yetersiz olması termal dekompozisyona (piroliz) sebep olur. Bu dekompozisyon veya parçalanma prosesi yakıtta bulunmayan yeni bileşiklerin meydana gelmesine sebep olur. PAH'lar oksijenin yetersiz olduğu ve alev sıcaklığının 500-800°C arasında bulunduğu durumda yakıttaki hidrokarbonun pirolizi sonucu meydana gelirler.

PAH'lar saf bileşik halinde genel olarak renksiz, beyaz veya soluk sarı-yeşil renklerde olup zayıf güzel bir kokuya sahiptirler (ATSDR, 2001). PAH'ların çoğu yüksek kaynama ve erime noktasına sahiptir ve tümü oda sıcaklığında katı biçimindedir (Odabaşı 1998, ATSDR, 2001). Erime noktaları, kaynama noktaları ve log K_{ow} (oktanol/su dağılım

katsayıları) moleküler ağırlığın artması ile artmakta olup buhar basınçları ve çözünürlükleri düşmektedir (Mackay ve ark., 1992).

PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri moleküler ağırlıklarına göre farklılık göstermektedir. Örnek olarak, PAH'ların yükseltgenme, indirgenme ve buharlaşmaya gösterdikleri direnç molekül ağırlığının artması ile artarken sudaki çözünürlükleri de azalmaktadır (Sverdrup ve ark., 2003). PAH'lar fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine göre iki kategoriye ayrılırlar. Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar (2 ile 3 halkalı olan PAH çeşitleri, örneğin naphthalene, fluorene, phenanthrene ve anthracene gibi) sucul ortamda önemli ölçüde akut toksisiteye neden olurken, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar 4 - 7 halkalı olanlar toksisiteye neden olmamaktadır. Ayrıca yüksek moleküler ağırlığa sahip birçok PAH çeşidi kanserojen olarak bilinmektedir (Zander, 1983, Mackay ve ark., 1992). EPA tarafından derecelendirilen PAH tüelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. EPA- öncelikli PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (WHO, 1998; ATSDR, 1995; Martinez ve ark., 2004; Bjorseth ve Ramdahl, 1985; Radecki ve ark., 1979; Varnamkhasi ve ark., 2008; Esen ., 2007; Wise ve ark., 1981)

PAH	CAS-Kod	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Renk	Erime Noktası °C	Buharlaştırma Noktası °C	Buhar Basıncı Pa 25°C	Yoğunluk (g/cm ³)	Çözünürlük 25 °C suda µg/litre	Henry Sabiti 25 °C (kPa)	Log K _{ow}	Log K _{oc} ³
Naftalin (Np)	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128,17	-	80,2	217,9	0,085	-	31	0,44	3,3	-
Asenaftelen (ACE)	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152,2	-	92-93	265-275	2,9x10 ⁻² mm-Hg (20 °C)	-	3,93 x 10 ³	1,45 x 10 ⁻³ (atm-m ³ /mol) ²	4,07	1,40
Asenaften (ACT)	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,2	Beyaz	95	279	2,9 x 10 ⁻¹	1,024	3,93 x 10 ³	1,48 x 10 ⁻²	3,92	3,66
Floren (FLN)	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,2	Beyaz	115-116	295	8 x 10 ⁻²	1,203	1,98 x 10 ³	1,01 x 10 ⁻²	4,18	3,86
Antrasen (ANT)	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Renksiz	216,4	342	8 x 10 ⁻⁴	1,283	73	7,3 x 10 ⁻²	4,5	4,15
Fenantren (PHE)	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Renksiz	100,5	340	1,6 x 10 ⁻²	0,98	1,29 x 10 ³	3,98 x 10 ⁻³	4,6	4,15
Floranten (FL)	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	Mat sarı	108,8	375	1,2 x 10 ⁻³	1,252	260	6,5 x 10 ⁻⁴ (20°C)	5,22	4,58
Piren (PY)	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	Renksiz	150,4	393	6 x 10 ⁻⁴	1,271	135	1,1 x 10 ⁻³	5,18	4,58
Krisen (CHR)	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Renksiz	253,8	448	8,4 x 10 ⁻⁵ (20 °C)	1,274	2,0	1,05x10 ⁻⁶ (atm-m ³ /mol)	5,91	5,30
Benzo[a]antrasen (BaA)	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Renksiz	160,7	400	2,8 x 10 ⁻⁵	1,226	14	1x10 ⁻⁶ (atm-m ³ /mol)	5,61	5,30
Benzo[b]floranten (BbF)	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Renksiz	168,3	481	6,7 x 10 ⁻⁵ (20 °C)	-	1,2 (20 °C)	5,1 x 10 ⁻⁵	6,12	5,74
Benzo[k]floranten (BkF)	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Mat sarı	215,7	480	1,3 x 10 ⁻⁸ (20 °C) ²	-	0,76	4,4 x 10 ⁻⁵ (20 °C)	6,84	5,74
Benzo[a]piren (BaP)	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Sarımtırak	178,1	496	7,3 x 10 ⁻⁷	1,351	3,8	3,4 x 10 ⁻⁵	6,50	6,74
Benzo[ghi]perilen (BghiP)	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,3	Mat sarıyeşil	278,3	545	1,4 x 10 ⁻⁸	1,329	0,26	2,7 x 10 ⁻⁵ (20 °C)	7,1	6,20
Dibenz[a,h]antrasen (DahA)	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,4	Renksiz	262	-	1x10 ⁻¹⁰ mm-Hg (20°C)	1,282	0,5	7,3 x 10 ⁻⁸ (atm-m ³ /mol)	6,84	6,52

2.1.4. PAH Bilesiklerinin Kaynakları

PAH'lar çevre havasında, yüzey sularında, sedimentlerde, katılarda, yiyeceklerde çeşitli biçimlerde bulunabilir. PAH'ların sabit ve hareketli kaynakları mevcuttur. Isınma faaliyetleri, demir-çelik endüstrisi, alüminyum üretimi, çöplerin yakılması, kok üretimi, petrol rafinerisi, güç ve ısı üretimi, asfalt üretimi, orman yangınları ve tarımsal artıkların yakılması teşkil etmektedir. Motorlu araç emisyonları hareketli kaynak olarak kabul edilirler (Masih ve Taneja, 2006). Detaylı PAH kaynakları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

Evsel Kaynaklar: PAH'ların evsel kaynaklarını teşkil eden süreçler ısınma ve mutfak faaliyetleridir. Genel olarak eksik yanma sonucu meydana gelirler ve ısınma için kullanılan kömür, odun ve doğalgaz gibi yakıtlar önemli PAH kaynaklarıdır. Katı yakıtlar gaz yakıtlara göre eksik yanmanın daha fazla gerçekleşmesinden dolayı daha yüksek miktarda PAH emisyonu oluştururlar. ABD ve AB ülkelerinde kömür ve odun için verilen emisyon değerleri doğalgaza göre daha yüksektir (EU, 2001; EEA-EMEP, 2004; USEPA 1998). Ancak bazı çalışmalarda gaz ve sıvı yakıtların da önemli bir PAH emisyon kaynağı olduğu belirtilmiş ve doğalgazdan kaynaklanan PAH'ların ulaşımdan sonra geldiği belirtilmiştir (örn; Yang ve Chen, 2004, Tayvan).

Endüstriyel Kaynaklar: Endüstriler enerji gereksinimlerini karşılamak üzere katı, sıvı ve gaz yakıtları kullanırlar. Bundan dolayı PAH emisyonu kaynağı olarak kabul edilirler. Aşağıda bunlara birkaç örnek verilmektedir (EU, 2001):

- birincil alüminyum üretimi (Örn:Soderberg), kok üretimi, petrokimya, odun koruma, atıkların yakılması, çimento üretimi, asfalt endüstrisi, lastik-kauçuk üretimi, termik-çevrim enerji santralleri

Avrupa ülkelerine bakıldığında endüstriyel kaynakların çok iyi incelendiği ve Avrupa düzeyinde bilhassa IPPC direktifleri ile önemli ölçüde düzenleme altına alındığı görülmektedir.

Ulaşım: PAH'lar, hava yolları, motorlu taşıtlar (kamyonlar, otomobiller, otobüsler), tren vs. olmak üzere, ulaşımı sağlayan bütün araçlardan kaynaklanırlar. Taşıt kaynaklı PAH'ların öne çıkanlarından olan Benzoapyrenler (BaP'lar) genel olarak, <2,5 µm çaplı partiküllere adsorbe vaziyette bulunurlar (Terzi ve Samara, 2004, Lim ve ark., 2005). Araçlarda son zamanlarda ince partiküller için etkin koruma yöntemleri uygulanmaya başlanmakla bu tür PAH'ların da bir miktar kontrolü sağlanmaktadır. Ulaşımından kaynaklanan PAH'lar motor tipine/hacmine, emisyon kontrol ekipmanına, motor yaşına, yakıt türüne, yükleme durumuna ve sürüş biçimine göre farklılık gösterir (EU, 2001). Bu nedenle kontrolü oldukça güçtür.

Zirai ve doğal kaynaklar: Tarımsal atıkların açıkta yakılması ve anız yakılması PAH'ların önemli kaynaklarındanıdır. Zirai faaliyetler PAH kaynağı olarak AB ülkelerinde yerel düzeyde düzenleme altına alınmıştır (EU, 2001). PAH'ların önemli kaynaklarından biri de volkanik patlamalar ve yangınlardır. Bu kaynakların yerel PAH seviyelerine önemli miktarda katkıda buldukları söylenebilir.

Atmosferik taşınım ile gelen emisyonlar: PAH'lar fizikokimyasal özelliklerinden dolayı atmosferde farklı karakteristikler gösterirler. Halka sayısına göre partikül faz veya gaz faz durumları değişim gösterir. Özellikle 5 ve üzeri halka sayısına sahip olan PAH'lar partikül fazda, 2 ve 3 halkalılar gaz fazda ve 4 halkalılar ise hem partikül hem de gaz fazda bulunma eğilimindedirler. Yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar küçük partiküllere düşük molekül ağırlıklı olanlar da büyük partiküllere bağlanmaya eğilimlidirler. Atmosfere deşarj edilen PAH'lar reaksiyonlarla parçalanma, çökelme ve birikim gibi süreçlere maruz kalırlar. Buldukları ortamda parçalanarak bozunmaları dış etkenlere bağlıdır. En çok bozunma süreci atmosferde meydana gelir. Örnek olarak BaP'ın yarılanma ömrünün en yüksek olduğu ortam denizdir (EU, 2001, USEPA, 1997). Atmosferde bozunma olasılıkları yüksek olmasına rağmen meteorolojik şartlara da bağlı olarak PAH'lar buldukları ortamdan uzak mesafelere taşınabilirler (EEA-EMEP, 2004). Ülke dışı taşınımlar devletlerarası yapılan protokollerle takip ve kontrol altına alınmaktadır. PAH'ların çevresel ortamlardaki izleme çalışmaları genel olarak indikatör tür olan BaP üzerinden yapılır. Avrupa'da UNECE-EMEP tarafından yürütülen projede uzun mesafeli taşınım ile ilgili POP'lar ve ağır metaller için taşınım modellemesi yapılmıştır. Bu

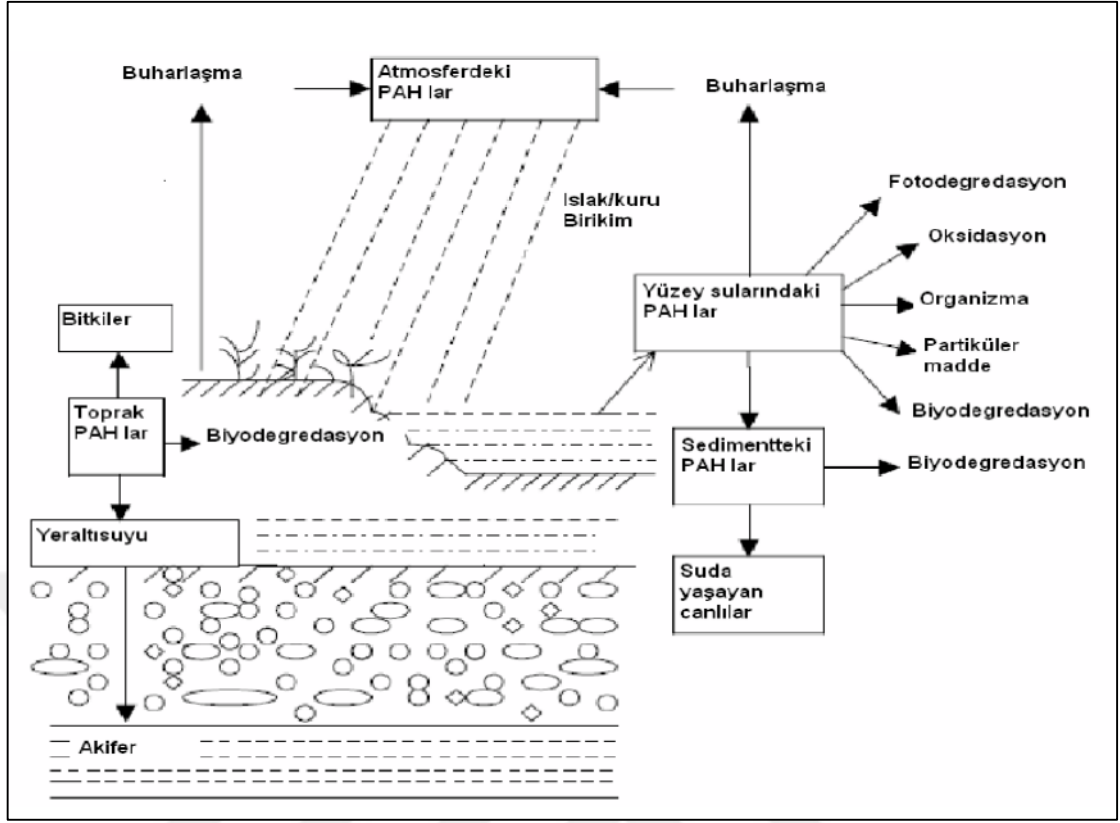
çalışmaya göre BaP'nin %30'unun EMEP'in coğrafik zonunun dışına taşındığı belirtilmiştir. PAH'ların geriye kalana %70'lik kısmının ise lokal çevre döngüsü içinde değişik çevresel ortamlar arası geçiş yaptığı ve bozunduğuileri sürülmüştür (EU, 2001).

2.1.5. PAH'ların Hava, Su ve Topraktaki Arakesit Değişimleri

PAH'lar atmosfere salındıktan sonra uzun veya kısa mesafelere taşınabilirler. Islak ve kuru çökeltme prosesleriyle atmosferden giderilerek toprağa, su yüzeylerine ve bitkilerin üzerine çökebilirler. Yüzeysel sulardaki PAH'lar tekrar buharlaşabilir, foto oksidasyona uğrayabilir, biyolojik olarak parçalanabilir ve ortamdaki partiküllere adsorbe olabilirler.

Sedimente geçen PAH'lar yine biyolojik parçalanma ve suda yaşayan mikroorganizma bünyesine geçişle ortamdan giderilirler. Topraktaki PAH'lar benzer şekilde buharlaşma, fotooksidasyon gibi abiyotik prosesler ve kimyasal yollarla bitkiye geçerek ortamdan giderilirler. Ayrıca toprakta tutulan PAH'lar yağışlar ile tekrar çözünüp yeraltı sularına taşınabilirler (ATSDR, 1995; Walker, 2001).

PAH'lar çökeldikleri yapraklı sebzelerin ve meyvelerin üzerinde birikerek kirlenmelerine sebep olurlar. Kirlenme seviyesi bitkilerin PAH kaynağına uzaklığıyla doğru orantılıdır. Özellikle yol kenarına yakın yerlerde ve endüstriyel bölgelerde yetişen bitkiler hem PAH'lar hem de nitro-PAH'lar ile daha fazla kirlenirler (Keskin, 2014).



Şekil 2.3. PAH'ların fotodegradasyon döngüsü (Yu, 2005)

Şekil 2.3.'te gösterdiği gibi atmosfere salınan PAH bileşikleri kuru ve ıslak çökme ile toprak ve su yüzeylerine taşınırlar. Su yüzeyine taşınan PAH'ların bir kısmı buharlaşır, bir kısmı fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyona uğrar. Suda kalan diğer PAH'lar canlı bünyesine, bitkilere ve sedimente geçiş yaparak buralarda birikirler. Sedimente tutulan PAH'ların bir bölümü biyolojik olarak bozunur, geriye kalan kısmı da sucul canlılarda depolanır.

Toprak yüzeyine çöken PAH'lar ise buharlaşma, biyolojik bozunma ve yeraltı sularına taşınım proseslerine maruz kalırlar. Su yüzeyinde bulunan PAH'lar için en mühim bozunma süreçleri bakterilerce gerçekleştirilen fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyondur ve suda bulunan PAH'ların sadece %33'ü suda çözülmüş durumda bulunmaktadır. Suda çözülmüş halde bulunan PAH'lar en hızlı fotooksidasyonla bozunmakta; yüksek sıcaklık, oksijen miktarı ve solar radyasyon ise bu sürecin hızını arttırmaktadır (Eisler, 2000; Rathore ve ark., 1993).

PAH'ların çevresel ortamlardaki dağılımları çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su dağılım katsayısı (K_{ow}) ve organik karbon dağılım katsayısı (K_{oc}) ile belirlenmektedir (Çizelge 2.2). PAH bileşikleri hidrofobik yapıda olup sudaki çözünürlükleri düşüktür. Henry sabiti, dağılım katsayısı olarak bilinir ve denge halinde havada ve suda maksimum bulunabilme potansiyellerini açıklar. K_{oc} , bileşiğin toprak veya sedimentte bulunan organik karbon üzerine adsorblanma potansiyelini gösterir. K_{ow} bileşiğin sudan oktanole geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır (Esen, 2006).

PAH'lar atmosferde gaz fazında veya partiküller üzerine adsorblanmış durumda bulunurlar. Bu faz dağılımı, bileşiğin buhar basıncına, atmosferik sıcaklığa, PAH derişimine, bileşiğin partikül madde üzerine adsorblanma eğilimine (K_{oc}) ve partiküllerin yapısına bağlıdır. Genel olarak iki ve üç halkalı PAH bileşikleri (Naftalen, asenaften, asenaftilen, antrasen, floren, fenantren) atmosferde baskın olarak gaz fazında bulunmayı tercih ederler. Dört halkalı PAH bileşikleri (Floranten, piren, krisen, benzo(a)antrasen) her iki fazda, beş ve daha fazla halkaya sahip PAH bileşikleri ise (benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perilen) baskın olarak partikül fazında bulunmaktadır (Baek ve diğerleri, 1991).

Partiküller üzerine tutunmuş PAH bileşiklerinin asılı kalma müddetleri ve taşınma mesafeleri parçacıkların boyutuna, kuru ve yağ çökme olaylarıyla süpürülmeleri ise meteorolojik şartlara bağlıdır. Partikül fazdaki PAH'ların yaklaşık %90-95'i 3,3 μm 'den küçük parçacıklar üzerindedir. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferdeki kalış süresi yavaş kuru çökme hızları ve yetersiz yağ çökme özellikleri için birkaç gün veya daha uzundur. Bu nedenle atmosferik partikül fazdaki PAH bileşikleri uzun mesafelere taşınabilmektedirler (ATSDR, 1995).

Gaz fazındaki PAH'ların atmosferdeki bozunma ve dönüşümleri NO_x , N_2O_5 , OH, O_3 , SO_2 ve peroksiasetilnitrat molekülleriyle girdiği reaksiyonlar ve fotoliz ile gerçekleşir. Bu reaksiyonların neticesinde oksi-, hidroksi-, nitro- ve hidroksinitro- PAH bileşikleri oluşur. Bu bozunma ürünlerinden bazıları mutajeniktir. O_3 ve peroksiasetilnitratla PAH'ların reaksiyonları neticesinde dion'lar (dione), azot oksitle reaksiyonları sonucunda ise dinitro

PAH bileşikleri oluşur. Kükürtdioksitle reaksiyonun ürünü ise sülfonik asit'tir. Gaz fazında PAH'ların başta gelen yutağı OH radikalleri ile girdiği reaksiyonlardır (ATSDR, 1995; Dachs ve ark., 2002).

Partikül fazdaki PAH bileşikleri NO₂, O₃ ve SO₃ ile girdikleri reaksiyonlar neticesinde farklı bileşiklere dönüşürler. Bu reaksiyonlarda ışık katalizi yoktur. Işık katalizliğinde ise fotoliz sonucu kuinonlar (quinones), ketonlar ve asitler gibi oksidasyon ürünlerine dönüşürler. Kirli bir havada partikül fazdaki PAH'ların yok olmasından sorumlu olaylar başta fotoliz ve bunu takiben NO₂, N₂O₅ ve HNO₃'le girdikleri reaksiyonlardır (ATSDR, 1995).

2.1.6. PAH'ların Gıdalardaki Sevyeleri

PAH'lar gıdalarda iki sebeple bulunmaktadır. Bunlardan birincisi çevresel yolla (hava, toprak ve su ile) oluşmaları, diğeri ise gıdaların işlenmesi ve pişirilmesi sırasında oluşmalarıdır. Gıda işleme süreçleri (tütsüleme, kurutma) ve yüksek sıcaklıklarda pişirilme işlemleri (kızartma, ızgara, kavurma) PAH'ların oluşmasının temel sebepleridir. Gıdanın doğrudan alevle teması halinde PAH miktarı daha da yükselmektedir (Yurttagül, 2008; Ceylan, 2015).

Türkiye'de Avrupa Birliği Düzenlemesi ile uyumlu olarak 29 Aralık 2011 tarihinde yürürlüğe giren Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Tebliği'nde (TGK, 2011-28157) "katı ve sıvı yağlarda (kakao yağları ve Hindistan cevizi yağı dışında) bulunması gereken BaP miktarı 2 µg/kg'ı, BaP, BaA, BbF ve krisen toplamı 10 µg/kg'ı aşmamalıdır" ifadesi yer almaktadır.

Balaoğlu ve Bayrak (2006), 20 adet doğal zeytinyağı, 20 adet riviera zeytinyağı ve 10 adet rafine pirina yağında HPLC ile BaP miktarını belirtmişlerdir. Analizi yapılan doğal sızma zeytinyağı örneklerinin üçünde 0,330-0,870 µg/kg arasında BaP tespit etmişler, riviera zeytinyağının 8'inde BaP kalıntısına rastlanmazken, 12'sinde 2,465 µg/kg oranında BaP tespit etmişlerdir. Pirina yağının çoğunda ise oldukça yüksek miktarda BaP'e rastlanmıştır.

Uluslararası zeytinyağı konseyi 2001 yılında pirina yağlarında BaP'nin bulunabileceği azami değeri 2 µg/kg olarak belirlemiştir, aynı miktar Gıda Güvenlik Araştırmacıları tarafından da kabul edilmiştir. İspanya, İtalya, Yunanistan gibi ülkelerde ağır PAH'lar için limit değer 2 µg/kg iken, hafif PAH'lar için 5 µg/kg'dır. Alman Yağ Bilimi Topluluğu ise yenilebilir yağlarda toplam PAH miktarını 25 µg/kg olarak sınırlamıştır (Balaoğlu ve Bayrak, 2006).

Bitkisel yağlarda PAH kontaminasyonu farklı biçimlerde oluşabilmektedir. Bitkisel yağlarda oluşan PAH kontaminasyonlarına tohum kurutma merhalesinde kullanılan sıcak hava sebep olabilmektedir. Zeytinyağında saptanan PAH'ların ise, endüstriyel menşeli olduğu ve araçların egzoz dumanlarına bağlı olarak oluştuğu bildirilmiştir (Moret, 2000).

Şekeroğlu ve ark. (2006), marketlerden tedarik edilen ulusal markalara ait bitkisel yağlar ve yerel sızma zeytinyağı numunelerinde HPLC ile BaP miktarlarını belirlemiştir. Yağlardaki PAH bileşikleri katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Zeytinyağı (sızma, yerel, riviera), ayçiçek, pamuk, fındık, mısırözü ve soya yağları kullanılarak yapılan çalışmada BaP miktarı 2,7 ile 74,9 ppb arasında bulunmuştur. En düşük BaP miktarı yerel sızma zeytinyağında saptanırken en yüksek miktar riviera tipi zeytinyağında bulunmuştur.

2.1.7. Türk Gıda Kodeksine Göre Limit Değerleri

PAH'lar, Çizelge 2.3.'te verildiği üzere katı-sıvı yağ, meyve-sebze, deniz ürünleri, bebek maması, hububatlar, çay, kahve, tütsülenmiş ve ızgara yapılmış gıdalar olmak üzere birçok farklı gıdada bulunabilmektedirler (Keskin, 2014; Tfouni, 2014).

Çizelge 2.3. PAH miktarlarına göre gıdaların sınıflandırılması (Yurttagül, 2008)

Düşük	Yüksek
Domates	Bitkisel yağlar
Portakal suyu	Katı yağlar
Meyveler	Kızartmalar
Sebzeler; bezelye, fasulye, mısır	Kabuklu deniz ürünleri
Pirinç	Tütsülenmiş etler
Yulaf ezmesi	Barbekü/mangalda ızgara etler
Ekmek	Kavrulmuş kahve
Mercimek	Çay

Gıda Bilimsel Komitesi (SCF, 2002), BaP'in gıdalardaki PAH'ların kanserojenik tesirini belirlemede kullanıldığını fakat bunun tek başına yeterli olmadığını yanında kanserojenik kabul edilen 16 PAH bileşiğinde tespit edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA, 2008) tarafından BaP'nin tek başına yeterli bir belirteç olmadığı, bunun yerine ya 4'lü PAH sisteminin (BaA, Chr, BbF, BaP) ya da 8'li PAH sisteminin (BaA, Chr, BkF, BbF, Ip, DBahA, BgiP) kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir. 2011 Avrupa Komisyonu (EC) Yönetmeliği'ne göre işlenmiş tahıl bazlı gıdalar için limit değer, hem 4 ağır PAH toplamı hem de BaP için 1 µg/kg olarak belirlenmiştir.

Çizelge 2.4.'te, Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri Bulaşanlar Tebliği (TGK, 2011-28157) ve Avrupa Birliği (EC No: 1881/2006) mevzuatına göre farklı gıdalar için BaP ile BaP, BaF, BaA ve Chr toplamalarının azami limit değerleri verilmiştir. Tütsülenmiş balık eti dışında ulusal ve uluslararası mevzuatlarda belirtilen değerlerin aynı olduğunu görülmektedir.

Çizelge 2.4. Türk Gıda Kodeksi Gıda Maddeleri Bulaşanlar Tebliği (TGK, 2011-28157) ve (EC) No: 1881/2006 mevzuatına göre maksimum BaP ile BaP, BaF, BaA ve Chr toplamı

GIDA	Maksimum Limit (µg/kg)			
	BaP		BaP, BaF, BaA ve Chr toplamı	
	TGK	EC	TGK	EC
Katı-sıvı yağlar (Kakao ve Hindistan cevizi yağı hariç)	2	2	10	10
Kakao çekirdekleri ve ürünleri	5	5	35	35
Hindistan cevizi yağı	2	2	20	20
Tütsülenmiş et ve et ürünleri	2	2	12	12
Tütsülenmiş balık eti	5	2	30	12
Tütsülenmiş çift kabuklu yumuşakçalar	6	6	35	35
Bebek ve küçük çocuk ek gıdaları	1	1	1	1
Bebek formülleri ve devam formülleri	1	1	1	1
Tütsülenmiş füme balık ve balık ürünleri	-	2	-	12
Tütsülenmiş ve tütsülenmemiş Küçük balıklar	-	3	-	30

2.1.8. PAH'ların İnsan ve Hayvan Sağlığı Üzerine Etkileri

Genel olarak PAH'ların çevrede dolaşımı, onların suda kolay çözünebilme ve havada kolay buharlaşabilme gibi özelliklerine bağlıdır. Havada partiküllere tutunmuş veya buhar fazda bulunan bu bileşikler rüzgar ile çok uzun mesafelere taşınabilirler. İnsanlar, kirlenmiş havayı ciğerlerine soluduklarında genelde havada toz ya da partiküllere tutunmuş olan PAH'lar insan vücuduna girebilir. İçme suyu, yiyecekler ve PAH içinde bulunduran ürünlerin deri ile temas etmesi, bu kimyasalların insan vücuduna girmesinin diğer yollarıdır. Bu bileşikler oluşumları sırasında kompleks karışım durumunda oldukları için insanlar birçok PAH bileşiğine birlikte maruz kalırlar. PAH'ların insan vücuduna girme oranı PAH'ların yeme, içme ile ya da deri ile teması sırasında başka kimyasal maddelerin varlığından etkilenebilir. PAH'lar yağ ihtiva eden bütün vücut dokularımıza girebilir, çoğunlukla yağ, karaciğer ve böbrekte depolanma eğilimindedir. Küçük miktarları adrenal bezlerinde, yumurtalıklarda ve dalakta depolanır (ATSDR, 1995).

PAH'ların kanser ile ilişkisini ilk olarak 1775'de Londra'da St. Bartholomew's Hospital'da cerrah olarak çalışan Percivall Pott'un baca temizleme işçilerinin derilerindeki isten dolayı testis kanserine yakalandıklarını gözlemlemesi ile olmuştur. Bu gözlem kanserin çevresel etkenlerle oluştuğunun ilk ispatı olmuştur. Ardından 100 yıl sonra Volkmann ve Bell Almanya ve İskoçya'da parafin endüstrisinde çalışan insanlarda testis derisi kanserini tespit ederek Pott'un yaptığı gözlemi doğrulamışlardır (Luch ve ark., 2005). Laboratuvar hayvanları ve insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda yağ, katran, is, duman gibi kimyasalların bilhassa benzo(a)pireni içinde bulunduran zengin PAH kaynağı olduğu bulunmuştur (Douben, 2003).

Son zamanlarda PAH'ların DNA yapısını bozarak bazı genetik değişikliklere neden oldukları, üzerinde çalışılan bir sağlık tesiridir. Sigara içen ve işyerinde veya dışarda yüksek miktarda PAH derişimine maruz kalan insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda bu DNA mutasyonlarına rastlanmıştır (Chen ve Liao, 2006).

PAH'lar tümör başlatıcı, geliştirici ve ilerletici özelliği olan bileşiklerdir. Hayvanlar denekler ile yapılan çalışmalarda kısa ya da uzun vadede PAH'lara maruz bırakılan deneklerin bağışıklık sisteminde, vücut sıvılarında sorunlara, mesane, akciğer ve deri kanserlerine sebep olduğu görülmüştür. Yüksek miktarda BaP'a maruz bırakılan hamile farelerde doğum süreci sıkıntılı geçtiği görülmüş, ayrıca yeni doğan farelerde yapısalnormaliler oran arttığı tespit edilmiştir, düşük doğum kilosu gibi sorunlar da görülmüştür. Benzer sorunlar insanlarda da yaşanabilir, ancak bunu teyit eden bir çalışma henüz yoktur (ATSDR, 1995).

Bazı PAH bileşikleri ve bunların metabolitleri hücre ayrılmasını kontrol eden mekanizmalar üzerinde onarılamaz hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör meydana gelmesine, dolayısıyla kansere sebep olmaktadır. PAH'lar yağ dokuda çözünebildiklerinden biyoakümülyasyon aracılığıyla besin zincirine girebilmektedirler. Bilhassa benzo (a)anthracene, chrysene, benzo (b+ k) fluoranthene ve benzo (a) pyrene insanlar üzerinde olası kanserojenik tesiri olan PAH bileşikleri olarak bilinmektedirler (Gaga 2004).

2.1.9. Çeşitli Ülkelerde Farklı Matrikslerde Yapılan PAH Belirleme Çalışması

Ağaç ve toprak, yarı uçucu organik bileşikler için, karasal çevredeki en önemli çevresel rezerv alanıdır. Kuru ve yaş atmosferik çöküntüler, yarı uçucu organik bileşiklerin, ağaç ve toprağa ana girdisini oluştururlar. Kalıcı organik kirleticiler, atmosferde kısa ve uzun mesafede, gaz ve partikül fazlarında taşınırlar. Bu yüzden, atmosferik PAH çalışmalarında ağaç toprak örnekleri, PAH'ların hava-yüzey dönüşüm oranlarını, taşınımlarını ve kaynaklarını değerlendirmek için büyük bir öneme sahiptir.

Yunanistan'da bir atık depolama sahasında meydana gelen büyük bir yangının 15 gün sonrasında çevresindeki bölgelerden alınan zeytin ve toprak örneklerinin PAH konsantrasyonu belirlenip diğer ülkelerdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada topraktaki toplam PAH konsantrasyonunun %40-80'inin 2-3 halkalı PAH'lar, %15-40'ının ise 4-5 halkalı türleri olduğu bulunmuştur. Zeytin ağaçlarda ise baskın olan türlerin 2-3 halkalı olan PAH'lar olduğu ve genelde atmosferde gaz fazında olan bu PAH'ların, zeytin yaprak yüzeyine, kolayca nüfus ettiği belirtilmiştir. Çalışma alanının trafik, endüstri ve diğer PAH kaynaklarından uzak olduğu halde topraktaki toplam PAH konsantrasyonunun diğer ülkelere kıyasla yüksek olduğu, fakat zeytin ağaçlardaki değerlerin kısmen daha düşük olduğu belirtilmiştir. (Chrysikou ve ark., 2008).

İtalya'da iki farklı bölge bitkilerde PAH belirleme çalışmaları yürütülmüştür. Halka açık bir park ve yüksek trafik alanında kış aylarında 26 aylık bir periyotta çalılıarın yapraklarında(süs iğdesi, çobanpüskülü, akdeniz defnesi, japon kurtbağrı, bodur alev çalısı ve viburnum lucidum) toplam 16 PAH türleri birikimi araştırılmıştır. Toplam PAH'ların yaklaşık% 83'ünü oluşturan bitki yapraklarında elde edilen başlıca bileşikler fenantren, floranten, fluren ve pirendir; katkılar sırasıyla% 53,% 11.3,% 10.5 ve% 8.5'tir. Süs iğdesi, akdeniz defnesi ve japon kurtbağrı yapraklarındaki benzo (b) fluorantın, benzo (k) fluorantın gibi 5 - 6 halkalı PAH'lar potansiyel olarak kanserojen en yüksek düzeydedir. (Guido ve ark., 2016).

Çin'deki bir çalışma kâfur ağacı yapraklardaki farklı dokularda PAH'ların birikimi ve dönüşümünü araştırılmıştır. PAH'ların yapraklar içindeki dağılımı değişkenlik

göstermiştir. Σ_{16} PAH'ların ortalama konsantrasyonları, yaprak tozu için 3867,9 ng/g, kekiküler mum için 1239,4 ng/g ve yaz aylarında mezofil için 133,6 ng/g, ve Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının değeri 4075,6 (ng/g), kışın yaprak tozu 4317 ng/g , cuticular balmumu 194,1 ng/g ve mezofil için 283,6 ng/g olarak bulunmuştur (Bo Yang ve ark., 2012) .

Portekiz'de farklı matrislerde PAH kirlilik düzeyini belirleme çalışması yapılmıştır. Likenlerin PAH'ların atmosferik çökmesinde biyolojik izleyici olduğunu doğrulamak amacıyla yapılmış bir çalışmada topraktaki, havadaki ve çam iğnelerindeki PAH profili ve konsantrasyonları kendi içinde mukayese edilmiştir. Örneklerin alındığı alan petro-endüstriyel bir alandır. Çalışmanın sonucunda likenlerin içindeki PAH profilleri ile hava ve çam iğnelerindeki profiller benzer, fakat topraktaki PAH profili ise diğerlerinden farklı çıkmıştır. (Augusto ve ark., 2010).

Çin'de Chongming sulak alanındaki ara bağlardaki düzlüklerden toplanan sedimentlerde ve üç tür sulak alan bitkisinde PAH konsantrasyonları belirlenmiştir. Bitki dokularındaki PAH konsantrasyonları, scirpus yapraklarında en yüksek 181,2 ng/g, ve Spartina alterniflora kaynaklı en düşük 51,9 ng/g değerlerdedi. Toplam PAH'ların% 80'inden fazlasını oluşturan baskın bileşiklerin 3-4 halka PAH'lar olduğu görülmüştür. Spartina alterniflorası haricinde PAHlar köklerden yapraktan yapraklara kadar yükselir. Bitki ve sedimentlerdeki en bol PAH'lar düşük moleküler ağırlıklı olanlardır.(Zucheng ve ark., 2012).

Çizelge 2.5. Farklı ülkelerdeki PAH konsantrasyon değerleri (ng/g km)

Ülke	Tür sayısı	Ağaç	Dal (ng/g km)	Yaprak (ng/g km)	Toprak (ng/g km)	Kaynak
Yunanistan	18	Zeytin	-	14- 48	11-1475	Chryssikou ve ark., 2008
İtalya	16	Süs iğdesi	-	262-585 415-975	-	Guido F ve ark., 2016
		Çobanpüskülü	-	201-411 387-1064	-	
		Akdeniz defnesi	-	243-481 371-1020	-	
		Japon kurtbağrı	-	260-488 510-851	-	
		Bodur alev çalısı	-	201-561 365-1257	-	
		Viburnum lucidum	-	219-578. 376-867	-	
Çin	16	Kâfur ağacı	-	726-5598	-	Bo Yang ve ark., 2012
Portekiz	16	Çam	-	27- 769	95-873	Augusto ve ark.,2010
Hindistan	16	Bengal kauçuğu	-	630-3358	-	S.K. Prajapati, 2008
İtalya	14	Zeytin meyvesi	-	44- 5685	2-872	Sabrina ve ark., 2007
Portekiz	15	Zeytinyağı	-	1 - 142.5	-	Vitor Ve ark., 2006
Çin	15	Phragmites	75.2	170	79	Zucheng ve ark., 2012
		Spartina alterniflora	51.9	86	89	
		Scirpus	162.6	181	95	
Çin	15	Artemisia santolina schrenk	-	1584	640	Jianwang Li ve ark., 2010
			-	2462	397	
			-	3538	1934	
			-	2909	696	
			-	2043	1796	
			-	3251	1841	
Çin	16	Oleaceae	-	554	876	Lu Sun ve ark., 2013
	16	Taxodiaceae	-	608	2083	
	16	Moraceae	-	435	692	
	16	Equisetaceae	285	-	845	
Türkiye, Bursa	16	Zeytin	1253	885	-	Bu çalışma
		Zeytin	1322	1098	-	
		Zeytin	875	827	-	
		Zeytin	1165	875	-	

2.2. ÇEVRESEL İZLEME

Çevre kirliliği küresel bir problem olarak bilinmektedir. Her yıl binlerce farklı kimyasal madde, insan faaliyetleri neticesinde türlü kaynaklardan üretilip, hava, su ve toprağı kirletmektedir. Çevre kirleticilerin zararlarını ve tesirlerini incelemek, bu kirletici maddelerin kaynaklarını belirlemek ve doğada var olan ölçülerini kontrol altına almak, her hangi bir tehlikeli durum meydana gelmeden, çevre kalitesini kontrol altına alabilmenin en doğru metotlarından (Bromenshenk ve Preston, 1986).

Çevresel etki değerlendirme (ÇED), insan faaliyetleri ve doğal afetlerin olası tesirlerini ve boyutlarını değerlendiren bir süreç olarak tanımlanmaktadır (Dale ve Beyeler, 2001). ÇED süreci iki aşamada uygulanmaktadır: Öncelikle bilimsel araştırmalarla yapılacak olan aktivitenin olası riskleri ve bu risklerin boyutu tahmin edilerek hesaplanır (risk analizi), ikinci aşamada bu riski denetim altına alabilmek ve hatta minimize etmek için alternatif metotlar ve kontrol sistemleri oluşur (risk yönetimi); çevresel izleme bu sürecin bütün aşamalarında büyük önem taşımaktadır (Oost ve ark., 2003).

İzleme, standart yöntemleri kullanarak, tekrarlanan gözlem ve kontrol sürecini geçirerek, bir ya da bir kaç kimyasal veya biyolojik elementin zaman ve mekan içinde değişimlerini ve tesirlerini inceleyen bir yöntemdir. Çevresel izleme, yerel ölçekte toplum temelli izleme ve-ya büyük ölçekli küresel izleme programları kapsamında yapılmaktadır (Conrad, 2008). Çevresel izleme programları çevrede hakim olan şartları ve etkilerini incelemek, süreçleri kontrol etmek, çevre durumu ile ilgili toplumu bilinçlendirmek, vaziyeti incelemek, kararlar almak ve politikalar düzenlemek, insan faaliyetlerinin etkisini incelemek, doğal kaynakların durumunu incelemek gibi amaçlarla uygulanmaktadır.

2.2.1. Biyoizleme

Tertipli ve sistemli bir biçimde bir organizmadan faydalanarak yapılan çevresel izleme programı, biyoizleme olarak adlandırılmaktadır. Biyoizleme, hayvan, bitki, hava, su ve

topraktan yararlanarak geçmiş, bu gün ve gelecekte yaşanan süreçlerle ilgili tahmin yürütebilmeyi sağlamaktadır.

2.2.2. Biyoindikatörler

Biyoindikatörler uzun müddet çevresel değişimlere ve farklı şartlara dayanıklı olan ve bu durumlar ile ilgili bilgi sağlayan canlı organizmalar olarak tanımlanmaktadır (McGeoch, 1998). Biyoindikatörler, bir veya bir grup canlı organizmadan meydana gelmektedirler. Bu organizmaların farklı şartlarda gösterdikleri aksülamellerden, ortamda oluşan özel durumları değerlendirmek mümkündür. Genel olarak biyoindikatör “Bir ortamın abiyotik ve biyotik durumunu yansıtan, bir habitat, topluluk ya da ekosistem üzerindeki çevresel değişimin etkisini temsil eden veya bir sahada takson veya bütün çeşitliliğin alt kümesi çeşitliliğinin göstergesi olan bir tür veya tür grubu” olarak tanımlanmaktadır (Gerhardt, 2009). Biyoindikatörler günümüzde hava, su ve toprak kirliliği denetimi için kullanılmaktadır (Davami and Gholami, 2012).

Kullanım alanı ve izleme programının amacına bağlı olarak biyoindikatörler 3 kategoride sınıflandırılmaktadır:

1. Uyum sağlayan indikatörler: Belli çevresel streslere karşı daha fazla üreme ile adaptasyon sağlayabilmektedirler.
2. Tam indikatörleri: Bu indikatörlerin varlığı ya da yokluğu özel bir çevresel vaziyetin göstergesi olarak bilinmektedir.
3. Erken uyarıcı indikatörler: Yüksek duyarlılıkları sebebiyle değişikliklere karşı çok hızlı reaksiyon göstererek çevresel değişiklikler hakkında bilgi sağlamaktadırlar.

2.2.3. Biyoindikatörlerin Özellikleri

Biyoizlemede indikatör olarak uygun görülen organizma, bir dizi özelliklere sahip olması gerektir ve bu hususiyetleri göz önünde bulundurarak özel çevresel izleme programlarında yer almalıdır. Genel olarak ideal bir biyoindikatörün bu koşullara uyması gerekmektedir:

- Geniş ve kozmopolit dağılıma sahip olmalı ve uluslararası incelemeler ve karşılaştırmalarda kullanılabilir olmalı,
- Bölgeye ait olmalı ve sınırlı alanda hareket etmeli,
- En az genetik çeşitliliğe ve ekolojik çeşitliliğe sahip olmalı,
- Ekolojik talepleri az, özel ve en az toleransa sahip olmalı,
- Besin talebi spesifik olmalı, her şey yiyen (omnivore) olmamalı,
- Sabit metabolizma hızına sahip olmalı ve diapause aşamaları olmamalı,
- Orta ve uzun üretim sürecine sahip olmalı,
- Ekoloji, fizyoloji ve türün dağılımı ile ilgili iyi ve yeterli bilgi elde olmalı,
- Ekosistemde ekolojik bağları olmalı,
- Özel bir kirlenmeye duyarlı olmalı ve biyoindeksörün verdiği reaksiyon diğer taksonların reaksiyonunda temsil etmeli,
- Ekoloji, fizyoloji ve türün dağılımı ile ilgili iyi ve yeterli bilgi elde olmalı,
- Ekosistemde ekolojik bağları olmalı,
- Kolayca örnekleme mümkün olmalı,
- Kolayca ve uzmana gerek olmadan tanınmalı ve sınıflandırılmalı,
- Sağlam ve güçlü olmalı, kolayca laboratuvarında geliştirilip yetiştirilebilmeli,
- Düşük maliyet ve işgücü etkinliği olmalı,
- Politika veya yönetim kararlarına uygun olmalı,
- Kaynak ya zararlı olarak ekonomik öneme sahip olmalı, tarım ve çevre açısından mühim olmalı,
- Organizma kirlenmeye tesirinden bozulmamalı ve ölçülebilir miktarda toksik maddeleri kendi içinde biriktirebilmeli.

Genellikle bölgede çok yaygın olan çeşitler güçlü üreme ve yayılma hususiyetlerine sahip oldukları için çevre kirliliğine çok fazla reaksiyon vermeyebilirler bu sebeple biyoindeksör olarak doğru bir tercih olmayabilirler; öbür yandan nadir türlerde çevre kirliliği haricinde diğer bir dizi çevre şartlarına duyarlı olabildikleri için uygun indeksörler olamazlar, neticede orta derecede bolluğa sahip olan türler daha iyi bir seçim olabilirler.

2.3. PAH BİLEŞİKLERİ İÇİN BİYOİZLEME YÖNTEMİNİN UYGULANDIĞI ÖRNEK ÇALIŞMALAR

Çevre kirliliği bütün canlılara tesir etmektedir ama bu canlılardan bazıları, özel beden strüktürleri, yaşam döngüleri ve yüksek duyarlıklarından dolayı bazı kirleticiler mukabilinde indikatör rolü gösterebilmektedirler. Biyoizlemenin en çok yapıldığı deniz ortamında midye ve bazı balık çeşitleri bilhassa deniz tabanına yakın yaşayan balıklar, karasal ortamda ise bazı bitkiler özellikle her sezon yeşil olan ve geniş dağılımlı kozalaklı bitkiler, yosunlar, beden strüktürleri ve enli uçuş sahları için çevreden numune toplayan zeytin ağacı en mühim ve etkin indikatör canlılar arasında yer almaktadır.

2.3.1. Sucul Ortamı Etkileyen PAH Kirliliği ve Biyoizleme

Petrol çıkarma ve taşıma işleri, gemi veya petrol taşıyan gemiler arasındaki hadiseler, kıyı sahalarındaki kentsel sıvı atıklar su altı volkanik çalışmalar ve havadan yıkanan PAH'lar, sucul ortamda PAH konsantrasyonunun menşesi olabilmektedir. PAH bileşikleri hidrofobik nitelikli oldukları ve organik maddelere karşı meyli oldukları için küçük taneli sedimentlerde birikmektedirler. PAH'lar sucul ortama dahil olduktan sonra sedimentlerde veya asılı partiküllerde absorbe olarak canlı uzviyetlerde de birikim göstermektedirler (Acquavita ve ark. 2014). Bu bileşiklerin su ürünlerinde birikim oranı konsantrasyonlarına, biyoyararlanmalarına ve balıkların fizyolojilerine bağlıdır. Hafif molekül ağırlığına sahip olan 2-3 halkalı PAH'lar suda yüksek çözülebilirliği ve biyoyararlanmaya sahiptirler ve organizmalar tarafından alınma oranları yüksektir. PAH birikimi sucul canlıların sağlığını olumsuz etkileyerek dolaylı bir biçimde insanların sağlığını da etkilemektedir (Bandowe ve ark., 2014).

Genel olarak sucul ortamda PAH bileşikleri kış sonu ve bahar başı en fazla, yaz ve son baharda ise en düşük konsantrasyona sahiptir. Yaz aylarında düşük olması, suyun yüksek ıslısında çabuk bozulma ihtimali, foto oksidasyonun yüksek olması ve mikro organizmalar tarafından bozulması sebebiyle olabilmektedir; ayrıca yaz aylarında besin konsantrasyonu artar ve bu besinler kış aylarında fitoplanktonların çoğalmasına sebep olur, partiküllerin suda dikey biçimde hareket etmesi kirliliklerin de bu biçimde hareket

etmesini temin ederek, partiküllerin üzerinde olan kirlilikler deniz tabanında birikmektedir. Kış aylarında mikro organizmaların çalışmaları PAH'ın çoğalmasına neden olmaktadır. Fosil yakıt kullanımının artışı da diğer bir neden olabilir (Arias ve ark., 2009).

Gine körfezinde bulunan üç önemli balıkçılık merkezinden i.e. Pomadasys Peroteti, Cynoglossus Senegalensis ve Drapane Africana balıklarından numuneler alınmıştır. Bu balık çeşitlerinin okyanus ve deniz tabanında yaşamaları bu çeşitlerin seçilme sebebi olarak gösterilmiştir. Bütün numuneler ve istasyonlar arasında, kaslarda 192 (ng/g km) ve bağırsak+ solungaçlarda 340 (ng/g km) PAH konsantrasyonuna rastlanmıştır. Neticelere dayanılarak, balıkların bağırsak+ solungaçlarında, kaslarına göre daha fazla PAH bileşiği birikmektedir. Elde edilen neticenin nedeni PAH'ların partikül maddelere bağlanarak solungaç (solunum yoluyla) ve bağırsağa (beslenme yoluyla) girebildiğidir. Bundan başka, solungaç ve bağırsaklar, kaslara göre daha fazla yağ dokusu barındırdıkları bilinmektedir bu nedenle daha fazla hidrofobik olan yüksek molekül ağırlığına sahip olan PAH'lar bu organlarda daha fazla birikmektedirler (Bandowe ve ark., 2014).

Zhao et al, (2014) Çin'in en büyük tatlı su gölünde bulunan yenebilir balıklardan, su kaynağında bulunan PAH bileşiklerini belirlemek maksadıyla faydalanmıştır. Yenebilir balıklar, onların indikatör rollerinin yanı sıra insan sağlığını etkileyebildiklerini göstermek amacıyla seçilmiştir. "Bighead Carp" ve "Silver Carp" balıklarından alınan numunelerde, PAH konsantrasyonu safra, pul, kalp, kas, solungaç, deri, mesane, karaciğer ve böbrekte ölçülmüştür. 513 (ng/g ww) ve 401 (ng/g ww) yoğunlukla "Bighead Carp" ve "Silver Carp" balıklarının safrasında azami PAH birikimi belirlenmiştir.

Arjantin'in Bahia Blanca halicinde yapılan bir araştırmada yüzey suyu, midye (Brachidontes sp. ve Tagelus sp.) ve balık (Odontesthes sp.) numuneleri alınarak tahlil edilmiştir. Toplam PAH miktarı yüzey suyunda 4 µg/L, midye numunelerinde 348-1597 ng/g ve balık numunelerinde ise 1095 ng/g ölçülmüştür (Arias ve ark. 2009). Yüzey su, PAH bileşiklerinin sedimentler üzerine çöküp deniz tabanında biriktikleri için en az konsantrasyonu göstermektedir. Midyenin, enli coğrafi dağılımı, yaşam biçimi, kolay

örnekleme, tuzluluğa karşı gösterdiği tolerans, streslere karşı olan direnci ve birçok kimyasala karşı kümülatif olması, onun güçlü indikatör olmasını sağlamaktadır (Arias ve ark., 2009).

Yunanistan'da bulunan Saronikos körfezinde midye (*Mytilus galloprovincialis*) PAH biyoindikatörü olarak seçilmiştir. Bu çalışmada bununla birlikte su numuneleri de incelenerek dört farklı istasyondan numuneler alınmıştır. Dördüncü istasyondan alınan su numunelerinde bulunan PAH konsantrasyonu algılama sınırının altındayken midye numunelerinde toplam 219 (ng/g km) belirlenmiştir. Bu netice midyelerin daha duyarlı bir biçimde kirlilikleri yansıtabildiğini göstermektedir (Valavanidis ve ark., 2008).

2.3.2. Karasal Ortamda PAH Kirliliği ve Biyoizleme

Karasal ortamda, hava ve toprakta mevcut olan PAH bileşikleri canlı organizmalara etmektedir. Sanayi çalışmaları; trafik, ısı ve enerji üretimi için kullanılan fosil yakıtlar, orman yangınları, birçok doğal olaylar ve insan menşeli çalışmalar havada bulunan PAH bileşiklerinin kaynağıdır. Bir bölgenin PAH konsantrasyonu onun kirlenici kaynağından olan mesafesine, sezona, rüzgarın hız ve istikametine ve yağmur ya da kar gibi yağışlara bağlıdır. Kirlenici kaynağından mesafeye bağlı olarak bilhassa ağır molekül PAH bileşiklerinin konsantrasyonu azalmaktadır. Kış aylarında fosil yakıt kullanımını artınca, havadaki PAH konsantrasyonu da artış göstermektedir; öbür yandan bu sezonda artan yağışlar, PAH bileşiklerinin yıkanmasına, toprak veya su kaynaklarına karışmasına neden olmaktadır.

Atmosferdeki PAH'ların çökmesi topraktaki PAH'ların esas kaynağıdır. Direkt veya dolaylı metotlarla partikül fazı kuru çökme akısı ölçülür. Atmosferdeki PAH'ların çökme hızı meteorolojik parametrelere, partikülün niteliklerine (boyut, şekil ve yoğunluk), alıcı yüzeyin tipine ve pürüzlülüğüne bağlıdır. PAH'lar toprakta uzun müddet birikirler, bu bileşiklerin bozulması ve taşınması fiziksel-kimyasal özelliklerine ve mikrobiyolojik bozulabilirliklerine bağlıdır (Bozlaker ve ark., 2008).

Karasal ortamda PAH'ların devamlı ölçülmesi ve kontrol altına alınması için bitkilerden yararlanarak gerçekleştirilen pasif izleme hem ucuz hem de kolay bir yöntemdir. Farklı faaliyetlerde değişik otlar ve bitkiler bu konuda kullanılmıştır. Bu bitkilerin çoğu kış ayları için uygun değildir. Bu nedenle hep yeşil kalan bitkiler (yeşil meşe, Akdeniz defnesi, Hint defnesi, vb.) çevresel izleme için daha elverişli pasif indikatörler olarak bilinmektedirler. Kozalaklı bitkiler birçok çeşide sahip olup yaygın olarak bulunurlar ve iğnelerinin çevre izlemede ideal bir indikatördür. Türlü araştırmalarda kozalaklı bitkilerin iğneleri, organik ve inorganik hava kirliliklerini izlemede iyi ve güvenilebilir indikatörler olduğu belirlenmiştir. Gaz/buhar fazda olan kirleticiler doğrudan gözeneklerden iğnelerin iç bölümüne geçebilirler ya da kütikül üzerinde olan mum yoluyla yayılabilirler.

İncelemelere göre iğnelere adsorbe olan PAH'lar kısa zaman sonra dengeye ulaşmaktadır. İğnelerin üstünde biriken ve partiküllere bağlı olan PAH'ların bir kısmı rüzgar ve yağışla iğnenin yüzeyinden ayrılır ama büyük bir kısmı mum örtüsüne girer. Yapılan bir çalışmada kent ve kent dışı alanlardan altı ay boyunca hem yeni ve hem eski iğnelere numuneler alınmıştır. Önce iğnelerin vakslı yüzeylerin toplam iğnede mevcut olan PAH'la ilişkisi incelenmiştir. Mikroskobik incelemede mumlu tabakanın değişime uğradığı ve bozulduğu gözlemlenmiştir. Yaz aylarında PAH birikiminin eski iğnelere yenilere göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Kış aylarında eski iğnelere PAH birikimi yüksek artış gösterirken yeni iğnelere orta derecede artış incelenmiştir. Yeni iğnelere bu orta artışın sebebi kirleticilerin üst yüzeyden bir alt kütikül tabakasına geçiş yapmasıdır, eski iğnelere ise önceki yıllarda bu geçiş sağlandığı için iç ve dış katlar arasında denge sağlanıp yüzeyde biriken PAH'lar yüksek artış göstermektedir. Bitkinin fizyolojisi bu alım prosesine tesir etmektedir (Lehndorff and Schwark, 2004).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Örneklem Programı

Örnekler 01.01.2016 ile 01.05.2016 tarihleri arasında toplanmıştır. Örnekler Türkiye'nin büyük ve sanayileşmiş şehirlerinden biri olan Bursa'nın iki farklı karakterdeki bölgesinden alınmıştır. Zeytin örnekleri Mudanya'nın Yörükali ve Güzelyalı köylerinden toplanmıştır. Yörükali bölgesinde örneklemeye periyodundan 3 ay önce bir yangın çıkmış olup civardaki topraklarda PAH kirliliğini yüksek olması beklenmektedir.

3.2. Örneklem Bölgeleri

Örnekler iki mevsim boyunca Mudanya'nın Yörükali ve Güzelyalı bölgelerinden toplanmış olup bu bölgelerin gösterimleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Örnek Toplanması

Yörükali Köyü haritası 40° 20' 20.1012" Kuzey ve 28° 53' 43.9980" Doğu gps koordinatlarında yer almaktadır. Yörükali Köyü bağlı olduğu Mudanya ilçe merkezine 4 kilometre uzaklıktadır. Bursa şehir merkezine mesafesi ise yaklaşık 22 kilometredir.

Güzelyalı Köyü Bursa ilinde yer almakta olup, Karacabey ilçesine bağlıdır. Güzelyalı Köyünün koordinatları ise 40° 23' 49.5564" Kuzey ve 28° 16' 42.6000" Doğu'dur. Güzelyalı Köyü bağlı olduğu Karacabey ilçe merkezine 21 kilometre mesafededir. Güzelyalı Köyü Bursa şehir merkezine mesafesi ise yaklaşık 70 kilometredir.

3.3. Örnekleme Metodu ve Periyodu

Her örnekleme bölgesinde iki ağaçtan dal ve yapraklar toplanmıştır. Her bir örnek için ağacın dalları ile yaprakları, üst ve alt kısımlardan dört yönden alınıp bir araya getirilerek iyice karıştırılmıştır. Şekil 3'te görüldüğü gibi zeytin örnekleri tek dallı olanlardan toplanmıştır. Yaprak ve dallar topluca ayıklanıp her örnek için yaklaşık 5 g tartılarak 250 mL'lik şişelere konmuştur. Örnekler ekstraksiyon işlemine kadar -20 °C'de saklanmıştır. Örnek toplama ve depolaması sırasında numuneler tütün dumanı, ışık ve yüksek sıcaklıklara maruz kalmamalı (buharlaştırma ve / veya kimyasal dönüşüme yol açar) (EFSA, 2008). Tütün dumanına maruz kalmakla, numunedeki PAH düzeylerini artırabilir (FAO/WHO, 2005). Bu bileşikler ışığa karşı duyarlıdır ve fotoşişlenme ve oksitlenme ile ayrışabilirler, bu nedenle, ışık maruziyeti dikkatle kontrol edilmiştir (Mottier ve ark., 2000; Diletti ve ark., 2005).

Çizelge 3.1. Örnekleme periyodu ve toplanan örnekleri

Aylar	Yörükali				Güzelyalı			
	1.ağaç		2.ağaç		1.ağaç		2.ağaç	
	Yaprak	Dal	Yaprak	Dal	Yaprak	Dal	Yaprak	Dal
Ocak	+	+	+	+	+	+	+	+
Şubat	+	+	+	+	+	+	+	+
Mart	+	+	+	+	+	+	+	+
Nisan	+	+	+	+	+	+	+	+
Mayıs	+	+	+	+	+	+	+	+

3.4. Cam Malzemeler

Kullanılacak olan tüm cam malzemeler musluk suyla yıkanmıştır. Sonra saf su ile çalkalanmış, metanol (MeOH) ve aseton (ACE) ile çalkalandıktan sonra 110 °C'de kurumaya bırakılmıştır. Cam malzemeler fırından çıkarıldıktan sonra alüminyum folyoya sarılmış ve kullanılıncaya kadar saklanmıştır. Olası herhangi bir bulaşmayı önlemek amacıyla tüm malzemeler kullanılmadan önce diklorometandan (DCM) geçirilmiştir.

3.5. PAH Ön Analiz İşlemleri

3.5.1. Ultrasonik Ekstraksiyon

Zeytin örnekleri ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. Her örnek için 250 mL'lik kahverengi şişelere 50 mL DCM/PE (1:4) ve üzerine 1 mL verim standardı eklenmiştir. 5-10 g tartılan yaprak ve dal örnekleri 1'er cm uzunluğunda kesilerek solventleri hazır şişelere eklenmiştir. Kullanılmadan önce makas her örnek için DCM ile yıkanmıştır. Her örnek kesildikten sonra makas örnek şişesine bir miktar (3-5 mL) DCM/PE (1:4) ile yıkanmıştır. Yaprak örnekleri için 3 adet temiz peçete ile hafif bir şekilde silinip tekrar tartılmıştır. Kullanılmış peçete 250 mL'lik kahverengi şişelere 50 mL DCM/PE (1:1) ile 1 mL verim standardı eklenmiştir. Hazırlanan örnekler öncelikle 1 gece (en az 16 saat) boyunca çalkalanmıştır. Çalkalanan örnekler ultrasonik banyoda 15 dakika ekstrakte edilmiştir. Solventleri süzülerek teflon kapaklı şişelere alınmıştır. Her örneğe 40 mL ACE/HEX (1:1) eklenerek tekrar 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Solventler diğerlerinin üstüne eklenmiştir. Hacim azaltma işlemine kadar örnekler -20 °C'de saklanmıştır.



Şekil 3.2. Ultrasonik banyo

3.5.2. Ekstraksiyon Sonrası Hacim Azaltma

PAH konsantrasyon kaybı olmadan solvent hacminin azaltılması döner buharlaştırıcı (Laborota 4001 model, Heidolph, Almanya) vasıtasıyla yapılmıştır (Şekil 3.3). Ekstrakte edilmiş örnek cam balona alınarak döner buharlaştırıcıya yerleştirilmiştir. Döner buharlaştırıcının su ve vakum giriş-çıkış vanalarının kapalı olduğundan emin olunmuştur. Döner buharlaştırıcı açılıp 30 dev/dak ve 23-25 °C'de çalıştırılmıştır. Vakum pompası ve su vanası açılmıştır. Örnek hacmi ilk olarak 5 mL'ye indirilir ve üzerine 10 mL HEX ilave edilmiştir. Örnek hacmi 2 mL'ye indirilip ve 50 mL'lik şişelere alınmıştır. Bu işlem ile solvent hekzana dönüştürülmüştür. Fraksiyonlarına ayırma işlemine kadar örnekler derin dondurucuda saklanmıştır.

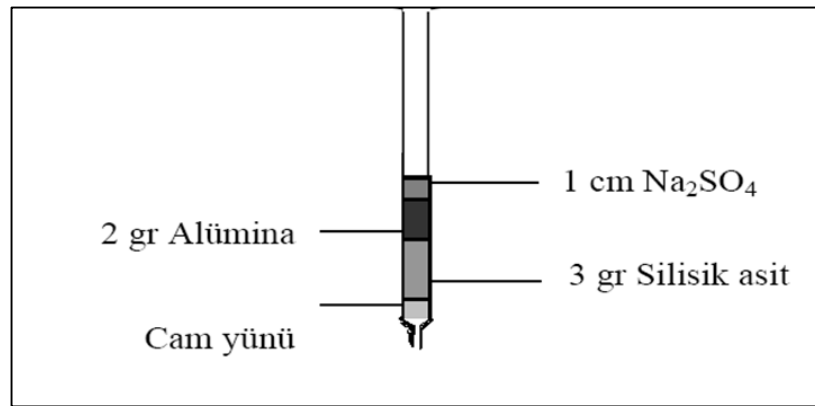


Şekil 3.3. Döner buharlaştırıcı

3.5.3. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma

Örnekler silisik asit alümina kolonundan (Şekil 3.4.) geçirilerek temizlenmiş ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Alümina nemini almak için, kullanmadan önce temiz bir behere konulmuş ve üzeri alüminyum folyo ile sarılarak 450 °C'de birkaç saat bekletilmiştir. Fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilmiştir. İki gram alümina 120 µL saf su eklenerek (alümina -%6 su) deaktivite için hızla çalkalanmıştır. Deaktivite edilmiş alümina 1 saat önce oda sıcaklığında bekletilmiş ve 12 saat içinde kullanılmıştır.

Silisik asit 100 °C'de birkaç saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına geldikten sonra 2 gr alümina 100 µL saf su eklenerek deaktivite edilmiştir (silisik asit -%3 su). Konsantr örnekler içerisindeki PCB ve PAH'ları diğer organik maddelerden ayırmak için 1 cm çapında cam çubuğa sırasıyla cam yünü (toz kimyasalları tutmak için), deaktivite edilmiş 3 g silisik asit ve 2 g alümina ile 1 cm yüksekliğinde sodyum sülfat yerleştirilerek temizleme kolonu hazırlanır. Hazırlanan bu temizleme kolonu olası kirlenmeleri gidermek için sırası ile 20 mL DCM ve 20 mL PE ile yıkanmıştır. Hacmi 2 mL'ye indirilen örnek kolona eklenerek tamamen süzülene kadar beklenmiştir. Örnek şişesi 5 mL PE ile çalkalanarak kolona eklenmiş ve süzülmesi beklenmiştir. 25 ml PE kolona ilave edilmiş, kolonun altına konulan 50 mL'lik şişede PCB'ler toplanmıştır. PE tamamen kolondan geçtikten sonra teflon kapakla ağzı kapatılan şişe yerine PAH'ların toplanacağı şişe yerleştirilmiştir. Kolona 20 mL DCM ilave edilerek PAH'lar toplanmıştır.



Şekil 3.4. Temizleme kolonu

3.5.4. Fraksiyon Sonrası Hacim Azaltma

Yirmi mL DCM içindeki PAH'lar cam balona alınır döner buharlaştırıcıda hacmi azaltılır ve HEX'a dönüştürülmüştür. Cam balondaki örnek hacmi 5 mL'ye indirilmiş, 10 mL HEX ilave edilip hacim tekrar 5 mL'ye indirilmiş ve 5 mL HEX eklenmiştir. PAH'lar ise 1 mL'ye kadar düşürülmüştür. PAH örneklerinin hacmi 2 mL'lik vialler içerisine pastör pipet ile alınmıştır. Örnek 1 mL'den az ise viale alırken cam balon az miktarda HEX ile çalkalanarak viale eklenmiştir. 1 mL'den çok ise saf azot ile azaltılmıştır. GC- MS'de analiz edilinceye kadar -20 °C'de saklanmıştır.

3.5.5. PAH Analizi

Örnekler 16 de EPA tarafından önceliklendirilen PAH türü “Naftalin (NAP), asenaften (ACE), asenaftelen (ACT), fenantren (PHE), floren (FLN), antrasen (ANT), piren (PY), benzo(a) antrasen (BaA), floranten (FL), krisen (CHR), benzo(k) foranten (BkF), benzo(a) piren (BaP), dibenz(a,h) antrasen (DahA), benzo(b)foranten (BbF), indeno(1,2,3-cd) piren (IcdP), benzo(g,h,i) perilen (BghiP) Agilent 6890N GC-MS kullanılarak analiz edilmiştir. Analizler HP5-ms, 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm kolonla yapılmıştır. Çizelge 3.2.'de GC-MS çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.2. GC-MS Çalışma Koşulları

Gaz Kromatografi (GC)	Agilent 7890N
Kolon	Agilent (HP5-MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) Kapiler
Taşıyıcı	Gaz Helyum, 1,5 mL/dak
Enjeksiyon Modu	SİM
Enjektör Sıcaklığı	250°C
Temizleme Süresi	1 dakika
Enjeksiyon Hacmi	1 µL
Sıcaklık Programı	Başlangıç fırın sıcaklığı 50°C'de 1 dakika bekletilir, 25°C/dak artış ile 200°C'ye yükseltilir, 8°C/dak artış ile 300°C'ye yükseltilir.
Kütle Seçici Dedektör (MSD)	Agilent 5973 inert mass selective detector
İyonizasyon Modu	Electron Impact (EI)
Dedeksiyon Modu	Selected ion monitoring (SIM)
İyon Kaynağı Sıcaklığı	300°C
GC/MSD Ara yüzey Sıcaklığı	295°C
Quadropole Sıcaklığı	180°C

PAH'ların miktarlarının belirlenmesinde örnekler ile aynı analitik işlemler uygulanan standartlar kullanılmıştır. Ekstraksiyon veriminin hesaplanmasında verim standardı PAH mix 31, hacim düzeltmesi için "internal" standartlar kullanılmıştır. Miktarı bilinmeyen bir bileşiğin düzeltme işlemi verim standardı kullanılarak 4 aşamada belirlenmiştir:

- 1- Bileşik için her kalibrasyon seviyesinde bir konsantrasyon oranına karşılık gelen alan değeri ile kalibrasyon noktaları belirlenmiştir.

$$\text{Alan Oranı} = A_{xc}/A_{sc} \quad (3.1)$$

C_{xc} : Bileşiğin konsantrasyonu,

C_{sc} : Verim standardının konsantrasyonu,

A_{xc} : Bileşiğin alanı (Target iyonun alanı),

A_{sc} : Kalibrasyon seviyesindeki surrogate standardın alanı.

- 2- Doğru lineer regresyon kullanılarak kalibrasyon noktalarından geçirilmiştir.

$$y=mx+b \quad (3.2)$$

y : Alanların oranı,

x : Konsantrasyon oranı,

m : Doğrunun eğimi,

b : Doğrunun y eksenini kestiği nokta.

- 3- Bilinmeyen için alan oranı örnekteki bileşiğin alanı (A_{xs}) ve örnekteki verim standardının alanı (A_{ss}) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Bilinmeyen alan oranı} = A_{xs}/A_{is} \quad (3.3)$$

- 4- Bilinmeyen konsantrasyon oranı 2. adımda açıklanan eğri kullanılarak hesaplanmıştır. Sonra örnekteki bileşiğin konsantrasyonu (C_{xs}) aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$C_{xs} = \text{Düzeltilmiş konsantrasyon oranı} * C_{sc} \quad (3.4)$$

3.6.Standartlar

Örneklerin analitik verimini belirlemek için ekstraksiyon işleminden önce 1 mg/L konsantrasyonunda , naftalen-d8, asenaften-d10, fenantren-d10, krisen-d12 ve perilen-d12'den oluşan verim standardı (Dr. Ehrenstorfer) ilave edilmiştir.

Kullanılan kalibrasyon standardı 16 adet PAH türünü içermektedir. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için 6 farklı konsantrasyon (0,04; 0,4; 1; 4; 6; 10 µg/mL) seviyeleri için çözeltiler hazırlanmıştır. Örnekler GC-MS'e verilmeden önce hacim ayarlaması için (piren-d10) internal standart ilave edilmiştir.

GC-MS ölçümlerinde, her örnek analizine başlamadan önce altı adet kalibrasyon seviyelerinden ortadaki bir seviye için GC-MS'de okuma yapıp daha önce okunan değerden şaşma olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Çizelge 3.3. Verim standartlarına göre PAH türlerinin gruplandırılması

<i>Verim Standardı</i>	<i>PAH</i>
<i>Naftalen-d8</i>	Naftalen Asenaftilen
<i>Asenaften-d10</i>	Asenaften Floren
<i>Fenantren-d10</i>	fenantren Antrasen Karbazol Floranten
<i>Piren-d10</i>	Piren Benzo(a)antrasen
<i>Krisen-d12</i>	Krisen Benzo(b)floranten Benzo(k)floranten Benzo(a)piren
<i>Perilen-d12</i>	Perilen Indeno(1,2,3-cd)piren Dibenz(a,h) antrasen Benzo(g,h,i)perilen

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. PAH Analiz Sonuçları

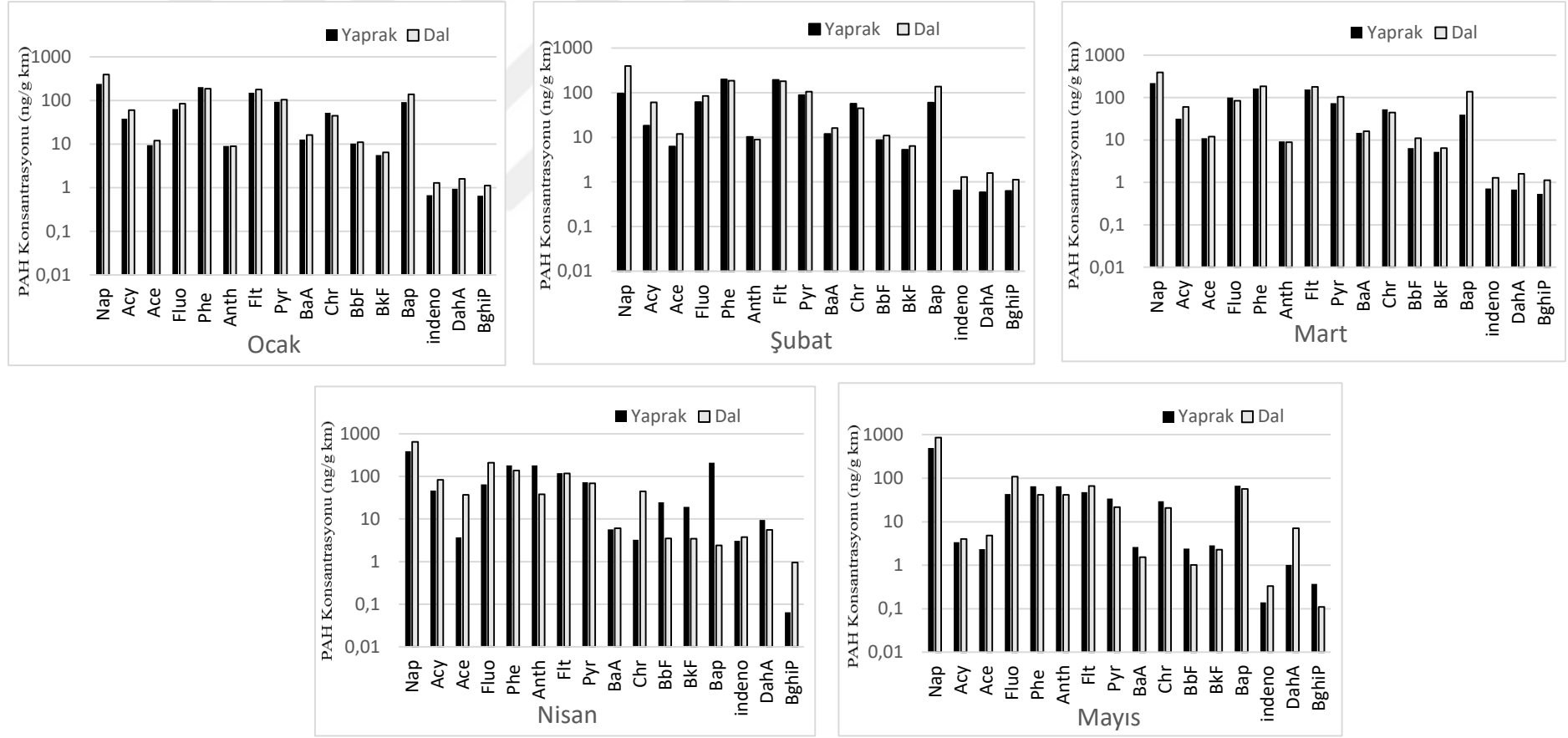
Bu çalışmada kış ve bahar dönemi için iki farklı örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Örnekleme noktaları olarak Mudanya'nın Yörükali ve Güzelyalı bölgeleri seçilmiştir. Zeytin ağaçlarının dal ve yapraklarındaki PAH kirleticilerin seviyeleri, mevsimsel değişimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Ocak-Mayıs ayları arasında alınan yaprak ve dal örneklerindeki PAH konsantrasyonları rapor edilmiştir. Ayrıca partikül madde (PM) fazındaki PAH konsantrasyonları hesaplaması için zeytin yaprakları peçete ile silinip peçete örnekleri PAH ön analiz/analiz işlemlerine tabi tutulmuştur.

Σ_{16} PAH bileşiği için düşük molekül ağırlıklı 2-3 halkalı PAH'lar (128-178 g/mol), orta molekül ağırlığındaki 4 halkalı PAH'lar (202-228 g/mol) ve yüksek molekül ağırlığında olanlar 5-6 halkalı PAH'lar (252-278 g/mol) olarak sınıflandırılmıştır (Zhang ve ark, 2009). Çalışmada kış ve bahar dönemleri için örnekleme noktalarından alınan örneklerin PAH konsantrasyonları hesaplanmıştır. Kış ve bahar döneminde toplanan şahit örneklerindeki konsantrasyonlar yüksek çıktığından LOD değeri hesaplanamamıştır.

Bahar döneminde hesaplanan Σ_{16} PAH konsantrasyon değerleri kış döneminde ölçülen değerlere göre daha yüksek bulunmuştur. Bahar döneminde çiftçilerin faaliyetlerinden (kırılmış ve kuru dallar yakılması) dolayı PAH kirlilik seviyelerinin daha yüksek çıktığı kanaatine varılmıştır.

4.1.1. Mudanya Yörükali Örnekleme Bölgesindeki PAH Konsantrasyonları

Mudanya Yörükali'de Ocak-Mayıs aylarında yapılan örnekleme çalışmalarında US-EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH bileşiğinin konsantrasyonları 5 aylık bir zaman periyodunda incelenmiştir. Elde edilen aylık veriler Şekil 4.1'de özetlenmektedir.



Şekil 4.1. Yaprak ve dal örneklerinde PAH türlerine ait konsantrasyonların aylık değişimi (Yörükali)

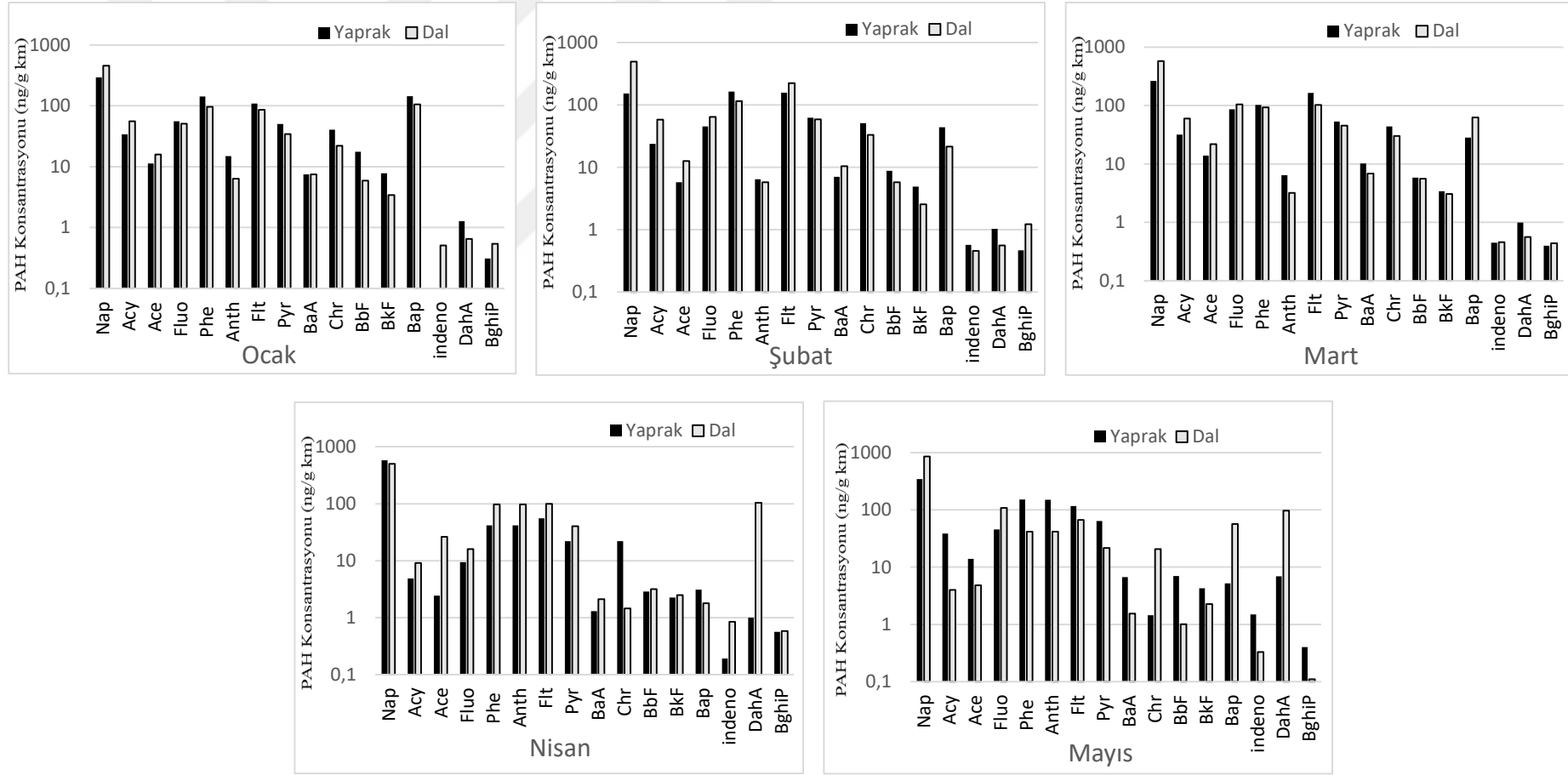
Şekil 4.1'e göre molekül ağırlığı düşük olan PAH'ların hem yaprak hem de dal konsantrasyonları daha yüksektir. Ocak-Mayıs aylarında Nap, Flu ve Phe gibi düşük molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin baskın olduğu saptanmıştır. Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Sabrina ve ark., 2007, Chrysikou ve ark., 2008, Sojinua ve ark., 2010, Lu Sun ve ark., 2014). Yüksek molekül ağırlığına sahip PAH türlerinin (BkF, indeo, DahA, BghiP) konsantrasyon değerleri düşük seviyede çıkmıştır (Bakker ve ark., 2000, Sojinua ve ark., 2010, Lu Sun ve ark., 2013).

16 farklı PAH türü için Ocak-Mayıs aylarında Yörükali bölgesindeki yaprak ve dal konsantrasyon değerleri Ocak ayında en düşük 0,65 en yüksek 394,37 ng/g km, Şubat ayında en düşük 0,45 ve en yüksek 451,42 ng/g km, Mart ayında en düşük 0,49 ile en yüksek 632,31 ng/g km, Nisan ayında en düşük 0,06 ile en yüksek 643,77 ng/g km ve Mayıs ayında en düşük 0,11 ve en yüksek 858,45 ng/g km olarak hesaplanmıştır.

Yörükali bölgesinde PAH kirletici kaynağı olarak kömür-odun, zirai vb. yakıtlar kullanılmaktadır. Odun yanmaları PAH kaynaklarındandır. Tarımsal bölgede gerçekleştirilen yanma aktiviteleri (odun ve çöp ateşinde vb.) örneklerden yüksek PAH konsantrasyonlarının ölçülmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

4.1.2. Mudanya Güzelyalı Örnekleme Bölgesindeki PAH Konsantrasyonları

Mudanya Güzelyalı' da Ocak-Mayıs ayları arasında alınan örneklere ait PAH konsantrasyonlarıyla ilgili sonuçlar Şekil 4.2' de yer almaktadır. Aylık ölçülen en yüksek konsantrasyonlarının Nap, Flu, Phe ve Flt türlerine ait olduğu belirlenmiştir. (Şekil 4.2.). Yapılan çalışmada Yörükali bölgesinde İndeno, DahA ve BghiP PAH bileşiklerine rastlanmazken Güzelyalı bölgesinde bu türlere ait konsantrasyonlar düşük de olsa hesaplanabilmiştir. İndeno, DahA ve BghiP bileşik esas olarak araç emisyonlarından kaynaklanmaktadır (Katsoyiannis ve ark., 2011). Örnekleme bölgelerinde trafiğin yoğun olduğu göz önünde bulundurduğumuzda bu türler tespit edilmemiş veya düşük konsantrasyonlarda elde edilmiş olması dikkat çekici bir sonuçtur.



Şekil 4.2. Yaprak ve dal örneklerinde PAH türlerine ait konsantrasyonların aylık değişimi (Güzelyalı)

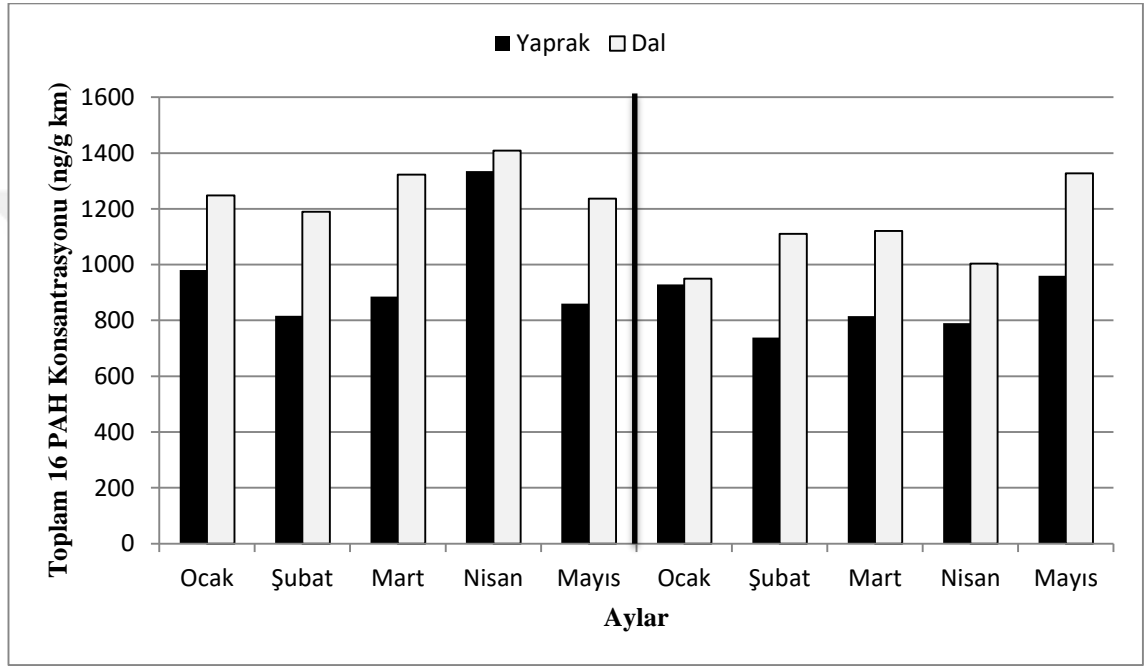
16 farklı PAH türü için Güzelyalı'da yaprak ve dal örneklerinde ölçülen aylık konsantrasyon değerleri Ocak ayında en düşük 0,31 ile en yüksek 457,53 ng/g km, Şubat ayında en düşük 0,46 ile en yüksek 495,57 ng/g km, Mart ayında en düşük 0,40 ile en yüksek 578,12 ng/g km, Nisan ayında en düşük 0,19 ile en yüksek 579,73 ng/g km ve Mayıs ayında en düşük 0,11 ile en yüksek 858,8 ng/g km'dir. Şekil 4.2'de Güzelyalı'da da yaprak ve dal örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerine ait aylık konsantrasyonlar görülmektedir.

Mudanya Yörükali'de yaprak ve dal örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin Güzelyalı'ye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Yörükali noktası konumu itibari ile trafiğin ve araç emisyonlarının yoğun olduğu noktada bulunmaktadır. Yörükali' de kirletici kaynağı olarak trafiğin yoğun olduğu bölgelerde yer aldığından dolayı taşıt emisyonlarının neden olduğunu söylemek mümkündür. Önceki yapılan çalışmalarda yol kenarındaki örnekleme noktasının PAH konsantrasyonları yüksek olduğu bulunmuştur (Masih ve ark., 2010).

Bitkilerdeki PAHı öncelikle atmosferden gaz ve partikül halde çökeltme depositler vasıtasıyla alındığına kabul edilmektedir (Slaski ve ark., 2000). Ancak, PAH alımının kökler vasıtasıyla olabileceği konusunda da literatürde çeşitli raporlar yer almaktadır (Watts 2006). Fismes ve ark., (2002) kontamine topraktan alınan PAH ve farklı bitki dokularına (hava alan kısmı, depolama organları, kökler) translokasyonu üzerinde çalışmıştır. Farklı sebzeler (marul, patates, havuç) incelendiklerinde köklerin PAH alımı için anayol teşkil ettiği görülmüştür. Bitki/ ağaçların dallarına PAH'ların taşınımı/ birikimi hafif ve ağır PAH türleri için farklı yollarla gerçekleşmektedir. Hafif PAH türleri topraktan buharlaşma yoluyla ve köklerde taşınımıyla yapraklara geçebilmektedir. Ağır türler ise uçuculuklarının nispeten düşük olması sebebiyle buharlaşmadan ziyade köklerden taşınım yoluyla yapraklara ulaşırlar (Fismes ve ark., 2002).

4.1.3. Yaprak ve Dal Örneklerinde Aylık Σ PAH Konsantrasyon Değişimleri

Bursa'da 2016 yılının kış ve bahar aylarında yapılan örnekleme çalışmasında US-EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH bileşiğinin konsantrasyonları 5 aylık bir zaman periyodunda incelenmiştir. Elde edilen aylık veriler Şekil 4.3'de verildiği gibidir.



a) Mudanya Yörükali

b) Mudanya Güzelyalı

Şekil 4.3. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarında Σ_{16} PAH konsantrasyonları

Şekil 4.3 (a)'dan görüleceği üzere Mudanya Yörükali bölgesinde yaprak numunelerinin Σ_{16} PAH için aylık konsantrasyonları 816,67 ve 1335,64 ng/g km arasında değişirken Nisan ayında (1335,65 ng/g km) ve Ocak ayında (981,204 ng/g km) en yüksek konsantrasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Peçete örneklerinde PM fazındaki en yüksek konsantrasyonlar ise Nisan ayında (1967,28 ng/g km) ve Ocak ayında (1963,90 ng/g km) ölçülmüştür. Bu örnekleme noktasında iki temel PAH kirlilik kaynağı bir arada etkili olmaktadır. Bunlar; tarım yakma faaliyetleri ve ısınma amaçlı yakıt kullanımınıdır. Diğer yandan dal numunelerinde Σ_{16} PAH'lar için aylık ortalama konsantrasyonlar 816,67 ve

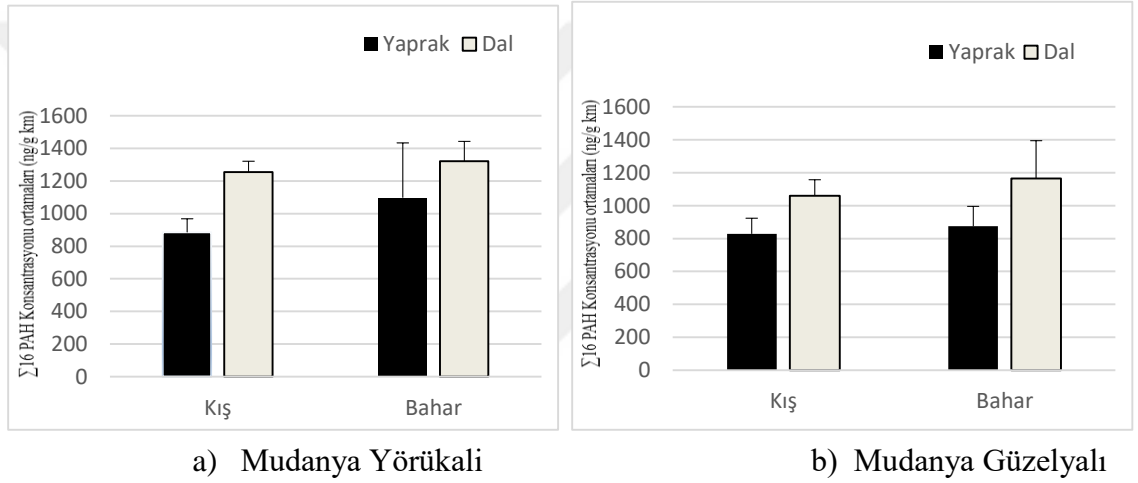
1335,65 ng/g km arasında değişirken Nisan (1408,22 ng/g km) ve Mart (1323,10 ng/g km) en yüksek konsantrasyona sahip aylar olarak tespit edilmiştir.

Güzelyalı bölgesinde örnekleme noktasına ait yaprak ve dal numunelerin Σ_{16} PAH konsantrasyonları Şekil 4.3 (b)'de gösterilmiştir. Yaprak numuneleri aylık Σ_{16} PAH konsantrasyonları 738,39 ve 960,36 ng/g km arasında değişmiştir. Mayıs ayında (960,36 ng/g km) en yüksek konsantrasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Peçete örnekleri sadece Ocak, Şubat ve Mart aylarında toplanıp analiz edilmiş ve ölçülendeğerler PM fazındaki PAH konsantrasyonu olarak değerlendirilmiştir. PM fazında en yüksek konsantrasyonlar Şubat ayında (2635,54 ng/g km) ve Mart ayında (1947,25 ng/g km) ölçülmüştür. Bu bölgenin yakınında turistik bir alan ve sahil bölgesi bulunmaktadır. Bu nedenle yoğun bir trafik ve yerleşim mevcuttur. Bu durum Yörükali'deki konsantrasyonların Güzelyalı'dakinden daha yüksek çıkmasında etkili olmuştur. Dal numuneleri aylık Σ_{16} PAH ortalama konsantrasyonları 949,59 ve 1326,99 ng/g arasında değişirken Mayıs ayında (1326,99 ng/g km) ve Mart ayında (1120,67 ng/g km) en yüksek konsantrasyonlar elde edilmiştir.

Bursa Yörükali ve Güzelyalı'da alınan aylık örneklerde ölçülen Σ_{16} PAH konsantrasyonu hesaplanmıştır. Yörükali bölgesindeki yaprak numunelerin boyu Güzelyalı bölgesine göre daha küçük bulunmuştur. Smith (1981) çalışmasında küçük yapraklarda biriktirme ve partikülleri tutma kabiliyetinin büyük yapraklara göre daha yüksek olduğu ortaya koyunmuştur. Bu durumun, Yörükali bölgesinde toplam PAH konsantrasyonlarının yüksek çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.3 (a) ve (b)'den Yörükali ve Güzelyalı'da aylar boyunca toplam PAH konsantrasyonları dal numunelerinde daha yüksek çıkmıştır. Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir. (Slaski ve ark., 2000, Fismes ve ark., 2002, Watts, 2006). Yaprakların yapısı ve türü farklı sonuç verebilmektedir, örneğin tüylü yaprakları tüysüz yapraklara (örneğin zeytin) kıyasla toplam PAH konsantrasyonunun belirgin olarak daha yüksekt çıktığı görülmüştür. Çin'de yapılan bir çalışmada toplam PAH konsantrasyonları Phragmites, Spartina alterniflora ve Scirpus yapraklarındaki değerlerden daha yüksek bulunmuştur.(Zucheng ve ark., 2012)

4.1.3. Toplam PAH'ların Zeytin, Yaprak ve Dal Örneklerindeki Mevsimsel Değişimi

Yörükali ve Güzelyalı bölgelerinde 2016 yılının kış ve bahar aylarında yapılan örnekleme çalışmalarında US-EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH bileşiğinin konsantrasyonları kışın 3 aylık ve baharda ise 2 aylık bir zaman periyodunda incelenmiştir. Elde edilen verilerin kış ve bahar mevsimleri için Σ_{16} PAH konsantrasyonları ortalamaların Şekil 4.4'te verildiği gibidir.



Şekil 4.4. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarında Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının ortalamaları

Şekil 4.4 (a)'da görüldüğü gibi Mudanya Yörükali bölgesinde kış mevsiminde hem yaprak hem de dal numunelerinin ortalama Σ_{16} PAH konsantrasyonları Güzelyalı bölgesindeki konsantrasyonlara nazaran yüksek çıkmıştır. Yaprak numunelerinin ortalama Σ_{16} PAH konsantrasyonları $894,36 \pm 82,64$ ng/g km, dal numunelerinin ise $1253,92 \pm 66,64$ ng/g km olduğu gözlenmiştir. Diğer yandan Σ_{16} PAH konsantrasyonlarında bahar mevsiminde artış olduğu tespit edilmiştir. Bahar mevsiminde yaprak ve dal toplam PAH konsantrasyonlarının ortalamaları sırasıyla $1098,17 \pm 335,84$ ng/g km, $1322,35 \pm 121,44$ ng/g km olduğu saptanmıştır. Bahar mevsiminde sıcaklık artışı; topraktaki PAH emilimini düşürebilir ve çözünürlüklerini düşürerek buhar basıncını artırabilir (Fimes ve ark., 2002). Bu yüzden bahar mevsiminde toplam PAH

konsantrasyonu yüksek çıkmış olabilir. Ayrıca, yağ içeriği PAH'ların tutulma kapasiteleri bakımından konsantrasyonlarını etkileyen önemli bir parametredir. Farklı araştırmacılar PAH alım potansiyelini bitki yağ içeriği ile ilişkilendirmektedir. Yüksek yağ içeriğine ve kökte yağ kanalına sahip olan havuçta yüksek PAH konsantrasyonları tespit edilmiştir (Fismes ve ark., 2002; Kipopoulou ve ark., 1999).

Şekil 4.4 (b)'de görüldüğü gibi Mudanya Güzelyalı bölgesinde kış mevsiminde hem yaprak hem de dal numunelerinin Σ_{16} PAH konsantrasyonları diğer bölgeye nazaran düşük çıkmıştır. Yaprak numunelerinin ortalama konsantrasyonları $827,47 \pm 95,90$ ng/g km olduğu gözlenmiştir. Dal numunelerinin ortalama konsantrasyonları ise $1060,34 \pm 96,04$ ng/g km'dir. Diğer yandan Σ_{16} PAH konsantrasyonlarında bahar mevsiminde artış olduğu görülmüştür. Bahar mevsiminde yaprak ve dal toplam PAH konsantrasyonu ortalaması sırayla $875,53 \pm 119,96$ ng/g km ve $1165,31 \pm 228,65$ ng/g km'dir.

Şekil 4.4'te kış ve bahar mevsimlerinde ölçülen aylık toplam PAH bileşiklerinin hava sıcaklığına bağlı konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Ayrıca, örnekleme periyodundaki aylık en düşük, en yüksek ve ortalama sıcaklık değerleri Çizelge 6.1'de virilmiştir. Sıcaklık Ocak-Mart aylarında ortalama $6,5$ °C, en yüksek $11,3$ ile en düşük $2,4$ °C, Nisan-Mayıs aylarında ortalama $15,2$ °C en yüksek $21,2$ ile en düşük $9,2$ °C. Bu durum kış ve bahar mevsimlerinde azalan sıcaklıkla beraber artan yakıt tüketimi ile ilişkilidir. Kış ve bahar mevsimlerinde atmosferik karışımın azalması da kirlilik konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır. Bahar dönemi örnekleme bölgelerinde ölçülen Σ_{16} PAH türü içinde Nap, Phe ve Fluo gibi uçuculuğu nispeten fazla olan bileşikler en çok rastlanan türler olmuştur. Düşük molekül ağırlığına sahip PAH'ların konsantrasyonlarına mevsimlik değişimine onların buhar basıncı neden olmaktadır (Bidleman, 1988). Düşük buhar basıncına sahip birçok PAH partiküller üzerinde tutunmaktadır. Bahar mevsiminde sıcaklık artışına bağlı olarak uçuculuğu fazla olan 2-3 halkalı PAH'lar toprakta buharlaşarak ağaçların yaprak ve dallarında tutunma eğiminde oldukları tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Aylık ortalama sıcaklık

	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs
Ortalama Sıcaklık(°C)	5,3	6,1	8,3	12,9	17,6
Ortalama en yüksek Sıcaklık(°C)	9,4	10,7	13,7	18,9	28,3
Ortalama en düşük Sıcaklık(°C)	1,7	1,2	3,5	7,2	11,3

Dallarda yapraktaki PAH konsantrasyondan daha yüksek konsantrasyonlar ölçülmüştür. Bu konuda literatürde farklı araştırmacıların çalışma sonuçları mevcuttur. Örneğin Liu ve ark., (2006), Desalme ve ark., (2011) ve Zucheng ve ark., (2012) tarafından mangroves *K. candel*, *A. Marina*, *B. Gymnorrhiza*, *B. Gymnorrhiza*, *Phragmites* ve *Scirpus* ağaçlarının yaprak ve dallarda, yapılan PAH ölçümlerinde dallardaki konsantrasyonların daha yüksek çıktığı görülmüştür. Diğer taraftan Li ve ark., 2014 ve Zucheng ve ark., (2012) *Kandelia obovata*, *Avicennia corniculatum*, *B. Gymnorrhiza*, *Avicennia marinascirpus* ve *Spartina alterniflora* ağaçlarının yapraklarda tam tersi sonuçlar elde etmiş ve yapraklardaki PAH konsantrasyonlarını daha yüksek bulunmuştur. Liu ve ark., (2006), Desalme ve ark., (2011) ve Zucheng ve ark., (2012) 'nin çalışmalarının sonuçları sunulan çalışmada elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermiştir.

Yörükali ve Güzelyalı'da toplanan örneklerde toplam PAH konsantrasyonları dallarda daha yüksek çıkmıştır. Yapılan çalışmalarda fosil yakıtlardan kaynaklanan PAH emisyonları trafikten sonra en yüksek PAH kirliliğinin evsel yakıt kullanımının yoğun olduğu bölgelerde çıkmıştır (Yang ve ark., 2004). Bunun yanı sıra Bursa Yörükali örnekleme noktası anayol üzerinde yer almaktadır. Bu örnekleme noktasının trafikten kaynaklanan PAH kirliticilerine maruziyeti yüksektir. Ayrıca bu örnekleme noktasının

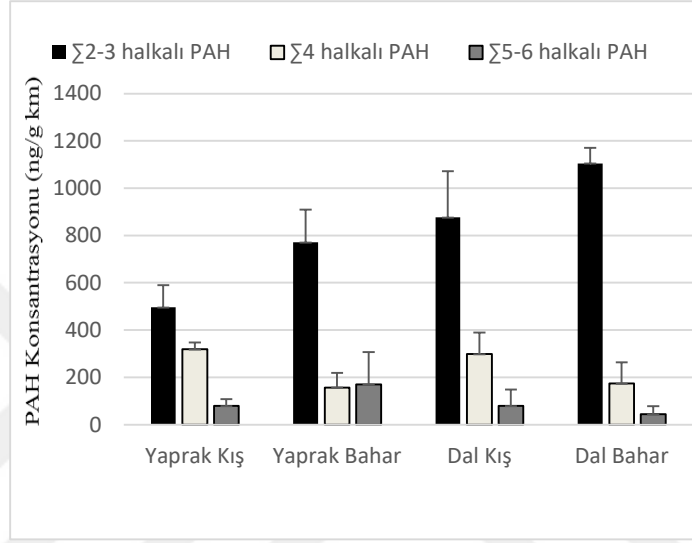
çevresinde köyün haricinde müstakil evler de bulunmakta ve kömür, odun gibi fosil yakıtlar ısınma amaçlı kullanılabilir.

İki mevsimde yapılan örnekleme çalışmasında; bahar mevsiminde PAH konsantrasyonları daha yüksek olmasına rağmen, kış mevsimi ile bahar mevsimi arasında büyük bir fark olmadığı görülmüştür. Hem yaprakta hem de dalda bahar mevsiminde konsantrasyonların özellikle düşük molekül ağırlıklı türlerde arttığı görülmüştür. Bu durum topraktaki düşük molekül ağırlıklı PAH'ların havanın ısınmasıyla daha fazla buharlaşmasına ve sonrasında buharlaşan bu birleşiklerin bitki ve ağaçlar (yaprak, dal, meyve vb.) tarafından tutulmasına bağlanmıştır.

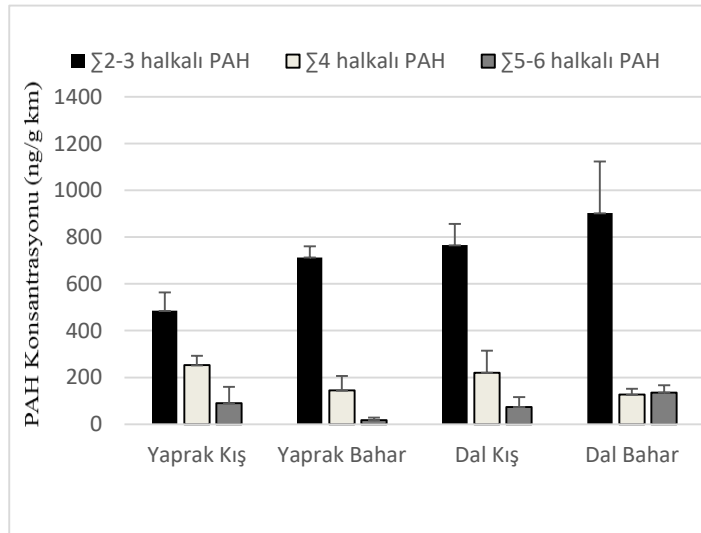
Örnekleme döneminde şehirde hava sıcaklıkları oldukça düşük düzeylerde seyretmiştir. Buna bağlı olarak ısınma amaçlı yakıt kullanımı söz konusudur. Atmosferik PAH konsantrasyonları evsel ısınma ihtiyacına bağlı olarak mevsimden mevsime değişim göstermekte (Papageorgopoulou ve ark., 1999) ve kış aylarında atmosferde, toprakta vb. yüksek PAH konsantrasyonlarının ölçülmesine sebep olmaktadır (Papageorgopoulou ve ark., 1999; Bae ve ark., 2002; Taşdemir ve Esen, 2007).

4.1.4. Yaprak ve Dal Örneklerinde PAH'ların Halka Dağılımları

Mudanyanın'nın iki farklı noktasından (Yörükali ve Güzelyalı) kış ve bahar mevsimlerinde alınan yaprak ve dal örneklerinde ölçülen PAH'ların halka dağılımları Şekil 4.5'te verildiği gibidir. Kış ve bahar mevsimlerinde en baskın grupların 2-3-halkalılar olduğu ve onu 4-halkalılar izlediği görülmektedir.



Şekil 4.5.a. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarda halka dağılımları (Mudanya Yörükali)



Şekil 4.5.b. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarda halka dağılımları (Mudanya Güzelyalı)

Şekil 4.5 (a)'dan görüleceği üzere PAH'ların halka dağılımları Mudanya Yörükali bölgesinde kış ve bahar mevsiminde tüm yaprak ve dal numuneleri 2-3 halkalı türlerin (2 Halkalılar: Nap, Acy, Ace, Fluo; 3 Halkalılar: Phe, Ant) baskın olduğunu göstermiştir. Örneklerde 4 halkalı (türleri Fl, Pyr, BaA, Chr) ve 5-6 halkalı ağır PAH türlerine de (5 Halkalılar: BbF, BkF, BaP, DahA; 6 Halkalılar: InP, BghiP) rastlanmıştır.

Kış mevsiminde Mudanya Yörükali bölgesindeki yaprak örneklerinde tür dağılımları incelendiğinde 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %55'ini oluştururken 4 halkalı bileşikler %36'sını, 5-6 halkalı bileşikler ise %9'unu oluşturmuştur. Diğer yandan kış mevsiminde dal örneklerindeki tür dağılımları incelendiğinde 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %70'ini oluştururken 4 halkalı bileşikler %24'ünü, 5-6 halkalı bileşiklerin %6'sını oluşturduğu tespit edilmiştir.

Bahar mevsiminde Mudanya Yörükali bölgesinde yaprak örneklerindeki tür dağılımları incelendiğinde 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %70'ini oluştururken 4 halkalı bileşikler %14'ünü, 5-6 halkalı bileşikler ise %16'sını oluşturmuştur. Diğer yandan kış mevsiminde noktasındaki dal tür örneklerindeki 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %84'ünü oluştururken 4 halkalı bileşikler %13'ünü, 5-6 halkalı bileşikler ise %3'ünü oluşturmuştur. İki ve üç halkalı PAH'ların baskın olduğu ve 4 ile 6 halkalı PAH'ların az olduğu bulunduğu ortaya konmuştur. Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Sabrina ve ark., 2007, Chrysikou ve ark., 2008, Sojinua ve ark., 2010).

Şekil 4.5 (b)'den Mudanya Güzelyalı bölgesinde kış ve bahar mevsimlerinde tüm yaprak ve dal numuneleri 2-3 halkalı türlerin (2 Halkalılar: Nap, Acy, Ace, Fluo; 3 Halkalılar:Phe, Ant) baskın olduğunda görülmüştür. Örneklerde 4 halkalı (4 Halkalılar:Fl, Pyr, BaA, Chr) ve 5-6 halkalı ağır PAH türlerine de (5 Halkalılar: BbF, BkF, BaP, DahA; 6 Halkalılar: InP, BghiP) rastlanmıştır.

Mudanya Güzelyalı'da kış mevsiminde yaprak örneklerindeki tür dağılımları incelendiğinde 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %59'unu oluştururken 4 halkalı bileşikler %31'ini, 5-6 halkalı bileşikler ise %10'unu oluşturmuştur. Diğer

yandan kış mevsiminde dal örneklerindeki tür dağılımları incelendiğinde 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %72'sini oluştururken 4 halkalı bileşikler %21'ini, 5-6 halkalı bileşikler ise %7'sini oluşturmuştur.

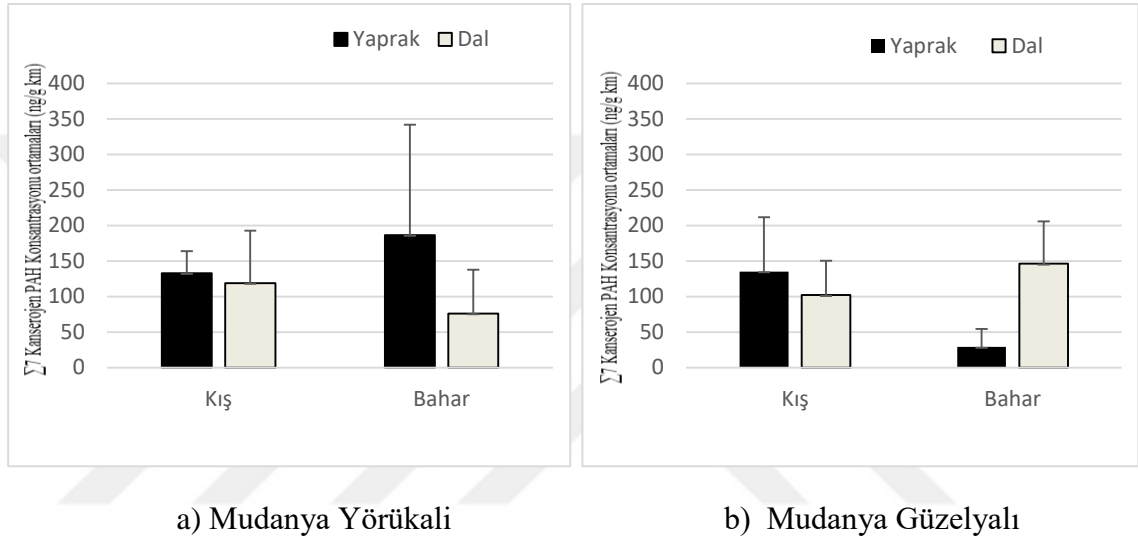
Bahar mevsiminde Mudanya Güzelyalı yaprak örneklerindeki tür dağılımları incelendiğinde 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %82'sini oluştururken 4 halkalı bileşikler %16'sını, 5-6 halkalı bileşikler ise %2'sini oluşturmuştur. Diğer yandan kış mevsiminde dal örneklerindeki tür dağılımları incelendiğinde 2-3 halkalı bileşikler toplam PAH miktarının %77'sini oluştururken 4 halkalı bileşikler %11'ini, 5-6 halkalı bileşikler ise %12'sini oluşturmuştur.

Mudanya Yörükali ve Güzelyalı'da en baskın grupların 2-3 halkalılar olduğu ve onu 4 halkalıların izlediği görülmektedir. Bu durum literatürdeki diğer çalışmalarda rüzgar kaymasına ve yapraklardaki yüksek moleküllü bileşiklerin yıkanmasına veya bu bileşik sınıflarının düşük absorptivitesine bağlanabileceği ifade edilmiştir (Bakker ve ark., 2000, Vitor ve ark., 2006, Sojinua ve ark., 2010). Düşük molekül ağırlıklı PAH'ların bitkilerde baskın olması bu türlerin suda kolay eriyebilirliğine, uçuculuğuna (hafif PAH'lar bulaştığı topraktan hızlı uçabilir) ve biyoyararlanımına (topraktaki organik içerik ile ilişkisi daha zayıf) bağlanabilir (Sojinua ve ark., 2010).

Bahar mevsiminde 2-3 halkalılarının konsantrasyonlarının arttığı görülmektedir. Bahar mevsimindeki sıcaklık artışı; topraktaki PAH emilimini ve çözünürlüklerini düşürerek buhar basıncını arttırabilir. Bu yüzden bahar mevsiminde toplam PAH konsantrasyonunun yüksek çıktığı düşünülmektedir. (Fismes ve ark., 2002; Kipopoulou ve ark. 1999).

4.1.5. PAH'lar İçin Toksikite Değerlendirmeleri

Yörükali ve Güzelyalı'da kış ve bahar mevsimlerinde yapılan örnekleme çalışmaları kapsamında US-EPA'nın önceliklendirdiği 16 PAH bileşiği arasında yer alan ve IARC (IARC 2010) tarafından insanlar için olası kanserojenik bileşikler olarak belirlenmiş 7 tür incelenmiştir. Her örnekleme noktasındaki toplam 7 bileşiğin (\sum_7 kanserojenik PAH) konsantrasyonları Şekil 4.6'da verildiği gibidir.



Şekil 4.6. Zeytin ağaçlarının yaprak ve dallarında \sum_7 kanserojen PAH konsantrasyonu

Şekil 4.6 (a)'da görüldüğü gibi kanserojen PAH'ların dağılımları Mudanya Yörükali bölgesinde kış ve bahar mevsiminde, toplanan tüm yaprak ve dal numunelerinde \sum_7 kanserojen PAH türlerinin (7 Kanserojen: BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DahA) bulunduğunu göstermiştir.

Kış mevsiminde Yörükali noktasında yaprak numunelerinde \sum_7 kanserojen PAH miktarının toplam PAH miktarının %15'ini oluşturduğu tespit edilmiştir. Kış mevsiminde bu oran %10 civarındadır.

Bahar mevsiminde Yörükali noktasındaki yaprak numunelerinin \sum_7 kanserojen PAH dağılımları kış mevsimine göre artış göstermiştir PAH konsantrasyonların ortalamalarına göre yaprak numunelerinin kanserojen dağılımları incelendiğinde \sum_7 kanserojen PAH

miktarı toplam PAH miktarının %17'sini oluşturmuştur. Diğer yandan Bahar mevsimindeki dal numunelerinin \sum_7 kanserojen dağılımları kış mevsimine göre düşüş göstermiştir. PAH konsantrasyonların ortalamalarına göre dal numunelerinin kanserojen dağılımları incelendiğinde \sum_7 kanserojen PAH miktarı toplam PAH miktarının %6'sını oluşturmuştur.

Şekil 4.6 (b)'de Güzelyalı bölgesinde kış ve bahar mevsiminde kanserojen PAH'ların dağılımları tüm yaprak ve dal numunelerinde \sum_7 kanserojen PAH türlerin (7 Kanserojen: BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DahA) bulunduğu saptanmıştır.

Kış mevsiminde Güzelyalı noktasındaki hem yaprak numunelerinde hem de dal numunelerindeki \sum_7 kanserojen dağılımları Yörükali bölgesine göre daha yüksek çıkmıştır. PAH konsantrasyonların ortalamalarına göre yaprak numunelerinde kanserojen dağılımları incelendiğinde \sum_7 kanserojen PAH miktarı toplam PAH miktarının %16'sını oluşturduğu tespit edilmiştir. Kış mevsiminde bu noktadaki PAH konsantrasyonların ortalamalarına göre dal numunelerinde kanserojen dağılımları incelendiğinde \sum_7 kanserojen PAH miktarı toplam PAH miktarının %10'unu oluşturduğu tespit edilmiştir.

Bahar mevsiminde Güzelyalı noktasındaki yaprak numunelerindeki \sum_7 kanserojen dağılımları kış mevsimine göre daha yüksek çıkmıştır. PAH konsantrasyonların ortalamalarına göre yaprak numunelerinde kanserojen dağılımları incelendiğinde \sum_7 kanserojen PAH miktarı toplam PAH miktarının %3'ünü oluşturduğu tespit edilmiştir. Bahar mevsiminde bu noktadaki dal numunelerinde \sum_7 kanserojen PAH dağılımları kış mevsimine göre düşüş göstermiştir. PAH konsantrasyonların ortalamalarına göre dal numunelerinde kanserojen tür dağılımları incelendiğinde \sum_7 kanserojen PAH miktarı toplam PAH miktarının %13'ünü oluşturduğu tespit edilmiştir.

Yörükali ve Güzelyalı'da kış ve bahar mevsiminde ölçülen PAH'ların kanserojen dağılımları hesaplanmıştır. Yörükali'ye göre Güzelyalı'nun \sum_7 kanserojen PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer yandan Şekil 4.6 (a) ve (b)'de Yörükali ve Güzelyalı'da mevsimler boyunca toplanan yaprak numunelerinde \sum_7 kanserojen PAH konsantrasyonu daha yüksek çıkmıştır. Ancak

Güzelyalı bölgesinde bahar mevsiminde dal numunelerinde Σ_7 kanserojen PAH konsantrasyonu daha yüksektir.

EPA, PAH'ların insan maruziyeti üzerindeki etkisini olmak üzere iki ana gruba ayırır (kanserojenik olan ve olmayanlar). Kanserojenik 7 PAH türü Benzo(a)Antrasen, Krisen, Benzo(b)Floranten, benzo(k)Floranten, Benzo(a)Piren, indeno(1,2,3-cd)piren ve dibenzo(a,h)antrasen'dir. Çalışmamızda Benzo(a)Piren referans bileşik olarak kullanılmıştır (EPA, 1984). Literatürde yer alan bazı toksik ekivalent faktör (TEF) değerleri Tablu 6.1'de verilmiştir. Hesaplamalarda Nisbet ve LaGoy (1992) tarafından verilen TEF değerleri kullanılmıştır. Bu değerler ile PAH konsantrasyonları çarpılarak BaP ekivalent konsantrasyon değerleri Denklem (6.1)heseplanmıştır (Petry ve ark. 1996; Cheng ve ark., 2013).

$$\Sigma BaP = \Sigma(C_n * TEF_n) \quad (4.1)$$

ΣBaP : Toplam toksisite denklik konsantrasyonu (ng/g km)

C_n : Örnekteki her bir PAH türüne ait konsantrasyon (ng/g km)

TEF_n : Örnekteki her bir PAH türü için toksisite denklik faktörü (birimsiz)

Çizelge 4.2. PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri

PAH	EPA (1984)	Nisbet ve LaGoy (1992)	Malcolm ve Dopson (1994)
Naftalin; NAP	0	0,001	0,001
Asenaften; ACT	0	0,001	0,001
Asenaftelen; ACE	0	0,001	0,001
Floren; FLN	0	0,001	0,001
Fenantren; PHE	0	0,001	0,001
Antrasen; ANT	0	0,01	0,01
Floranten; FL	0	0,001	0,001
Piren; PY	0	0,001	0,001
Benzo(a)Antrasen; BaA	1	0,1	0,1
Krisen; CHR	1	0,01	0,01
Benzo(b)Floranten; BbF	1	0,1	0,1
Benzo(k) Floranten; BkF	1	0,1	0,1
Benzo(a)Piren; BaP	1	1	1
Indeno(1,2,3-c,d)piren; IcdP	1	0,1	0,1
Dibenzo (a,h)antrasen; DahA	1	1	1
Benzo(g,h,i)perilen; BghiP	0	0,01	0,01

PAH kirleticilerinin kanser potansiyelini hesaplamak için BaP eşdeğer konsantrasyonu BaP_{eq} konsantrasyonları kullanılmaktadır. PAH'ların sağlık riski değerlendirmesi Çizelge 4.2'deki Nisbet ve LaGoy (1992)'un TEF değerleri kullanılarak BaP_{eq} konsantrasyonları hesaplanmıştır (Denklem 4.1). PAH bileşiklerinin BaP ekivalent konsantrasyon değerleri Çizelge 4.3'teki gibi özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. Örnekleme noktalarına ait PAH bileşiklerinin BaP_{eq} konsantrasyon değerleri (ng/g km)

PAH	TEF	Kış				Bahar			
		Yörükali (Y)	Yörükali (D)	Güzelyalı (Y)	Güzelyalı (D)	Yörükali (Y)	Yörükali (D)	Güzelyalı (Y)	Güzelyalı (D)
Nap	0,001	0,18	0,49	0,24	0,51	0,44	0,75	0,46	0,68
Acy	0,001	0,03	0,06	0,03	0,06	0,02	0,04	0,02	0,01
Ace	0,001	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	0,02
Fluo	0,001	0,08	0,11	0,06	0,07	0,05	0,16	0,03	0,06
Phe	0,001	0,19	0,15	0,14	0,10	0,12	0,09	0,10	0,07
Anth	0,01	0,09	0,48	0,09	0,05	1,24	0,40	0,96	0,69
Flt	0,001	0,17	0,16	0,14	0,14	0,08	0,09	0,09	0,08
Pyr	0,001	0,08	0,08	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03
BaA	0,1	1,31	1,33	0,83	0,83	0,42	0,38	0,40	0,18
Chr	0,01	0,54	0,40	0,45	0,29	0,16	0,33	0,12	0,11
BbF	0,1	0,85	0,69	1,08	0,58	1,36	0,23	0,49	0,21
BkF	0,1	0,54	0,49	0,54	0,30	1,11	0,29	0,33	0,24
Bap	1	63,57	65,19	71,82	63,42	138,65	29,57	4,14	29,28
indeno	0,1	0,07	0,09	0,03	0,05	0,16	0,21	0,08	0,06
DahA	1	0,74	0,99	1,10	0,59	5,22	6,33	3,97	100,66
BghiP	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
∑ 16 BaP _{eq}		68,45	70,73	76,61	67,05	149,11	38,93	11,24	132,38

Bu çalışmada kış döneminde hesaplanan PAH bileşiklerinin BaP_{eq} konsantrasyonları Mudanya Yörükali ve Güzelyalı'da yaprak ve dal örneklerinde 67,42, 70,73, 76,61 ve 67,05 ng/g km arasında değiştiği gözlenmektedir. Bitki ve ağaçlarda BaP_{eq} için her hangi bir sınır değer bulunmamakla birlikte yağlar ve gıdalae için sınır değerler mevcuttur. Bu çalışmada bulunan BaP_{eq} değerleri hem Alman Yağ Bilimi Topluluğu standart değer olan 25 ng/g km' in hem de Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi'inin belirlediği (1 ng/g km, EFSA,2008) standart değerinin üstünde kalmaktadır. Bahar döneminde hesaplanan Mudanya Yörükali ve Güzelyalı'da yaprak ve dal örneklerinde kanser risk değerleri 149,11, 38,93, 11,24 ve 132,38 ng/g km olarak bulunmuştur. Bu değerler sınır değerlerde daha yüksektir.

Çizelge 4.2'den TEF değerleri kullanılarak PAH türlerinin kanserojenik potansiyeli BaP türü referans alınarak belirlenmiştir. Sunulan sonuçlarda \sum_{16} BaP_{eq} konsantrasyonları 11,24 ve 132,38 ng/g km'dir. Mudanya Güzelyalı bölgesinde bahar mevsiminde dal numunelerin ortalama \sum_{16} BaP_{eq} konsantrasyonları 132,38 ng/g km en yüksek değeri çıkmıştır. Diğer yandan Mudanya Yörükali bölgesinde bahar mevsiminde dal numunelerin ortalama \sum_{16} PAH konsantrasyonları 1322,34 ng/g km çıkmıştır. Mudanya Güzelyalı bölgesinde kış mevsiminde yaprak numunelerin ortalama \sum_{16} BaP_{eq} konsantrasyonları 11,24 ng/g km en düşük değeri çıkmıştır. Mudanya Güzelyalı bölgesinde bahar mevsiminde yaprak numunelerin ortalama \sum_{16} PAH konsantrasyonları 827,47 ng/g km'dir.

4.1.6. PAH'ların Muhtemel Kaynakları

Moleküler tanımlama oranları (Diagnostik oran), PAH'ların kaynaklarının belirlenmesi için genel olarak kullanılmaktadır. PAH bileşiklerinin birbirlerine ya da toplam değerlere oranları değerlendirilerek PAH kaynakları hakkında fikir sahibi olunabilir (Yunker ve ark. 2002; Doong ve Lin, 2004; Salihoğlu ve ark., 2010). Modelleme hesaplamaları ile karşılaştırıldığında değerlendirmesinin ve kullanımının oldukça basit oluşu bu yöntemin bir avantajı olarak sayılabilir. Mudanya Yörükali ve Güzelyalı'da bulunan örnekleme noktalarındaki PAH bileşiklerinin diagnostik oranları zeytin yaprak ve dal örneklerinde olduğu gibi literatür değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hesaplanan moleküler tanı oranları ve PAH bileşiklerinin olası kaynakları

	Yörükali				Güzelyalı				Kirlilik kaynağı	Referans
	Kış (Yaprak)	Bahar (Yaprak)	Kış (Dal)	Bahar (Dal)	Kış (Yaprak)	Bahar (Yaprak)	Kış (Dal)	Bahar (Dal)		
Phe/Ant	19,84	1	3,17	2,26	14,69	1	19,94	1	< 10 pirolitik > 10 petrojenik	Baumard ve aek., 1998
BaA/(BaA+Chr)	0,2	0,204	0,25	0,1	0,15	0,25	0,22	0,14	<0,20 petrol kökenli 0,20-0,35 yanma kökenli >0,35 pirolitik kaynaklar	Yunker ve ark.,2002
Flt/(Flt + Pyr)	0,664	0,6	0,66	0,67	0,72	0,66	0,74	0,72	0.4-0.5 yakıt yanması > 0.5 çim / kömür / odun yanması	Doong ve ark.,2004
Chr/BaA	4,1	3,88	2,99	8,58	5,49	2,95	3,45	6,07	< 1 pirolitik > 1 petrojenik	Doong ve ark.,2004

Çizelge 4.3'te Mudanya Yörükali bölgesinde Phe/Ant oranı yaprak ve dal örneklerinde kış dönemi için sırayla ortalama 3,17 ile 19,84 bahar dönemi için 1 ile 2,26 olarak hesaplanmıştır. Kış mevsiminde yaprak örneklerinde Phe/Ant oranı 19,84 (>10) olarak hesaplanmış ve kirletici kaynağının petrojenik olduğu tespit edilmiştir. Bahar döneminde dal ve yaprak için bu oran 1 ile 2,26 (<10) olarak hesaplanmıştır. Bu durumda PAH kirliliği pirolitik (yakma tesisleri) kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Güzelyalı bölgesinde Phe/Ant oranı yaprak ve dal örneklerinde kış dönemi için sırasıyla ortalama 14,69 ile 19,94 (>10) olarak hesaplanmıştır. Kirletici kaynağının petrojenik olduğu tespit edilmiştir. Bahar dönemi için bu değer 1 olarak hesaplanmıştır. Bahar mevsiminde de PAH kirliliğinin pirolitik olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3'te Mudanya Yörükali bölgesinde BaA/(BaA+Chr) oranı yaprak ve dal örneklerinde kış dönemi için sırayla ortalama 0,20 ile 0,25 bahar dönemi için 0,204 ile 0,10 olarak hesaplanmıştır. Her iki mevsimde de BaA/(BaA+Chr) oranının 0,20 ile 0,35 arasında kaldığı gözlenmektedir. Buna göre kirletici kaynağının yanma kökenli olduğu söylenebilir. Bahar döneminde dal için bu oran 0,10 ($< 0,20$) olarak hesaplanmıştır. Bu durumda PAH kirliliği petrol kökenli kaynaklardan oluştuğu düşünülmektedir. Güzelyalı bölgesinde BaA/(BaA+Chr) oranı yaprak ve dal örneklerinde kış dönemi için sırasıyla ortalama 0,15 ile 0,22 bahar dönemi için 0,25 ile 0,14 olarak hesaplanmıştır. Her iki mevsimde de PAH kirliliğinin hem yanma kökenli hem de petrol kökenli olduğu görülmüştür.

Mudanya Yörükali bölgesinde Flt/(Flt + Pyr) oranı yaprak ve dal örneklerinde kış dönemi için sırasıyla ortalama 0,664 ile 0,66 bahar dönemi için 0,60 ile 0,67 olarak hesaplanmıştır. Her iki mevsimde bu oran $> 0,50$ olarak hesaplanmıştır. Referans kirletici kaynağının çim /kömür/odun yanması olduğu söylenebilir. Bu bölgede yanma faaliyetlerinin aktif olarak gerçekleştiği dikkate alındığında PAH kirliliğinin yanma kaynaklı çıkması beklenen bir durumdur. Güzelyalı bölgesinde Flt/(Flt + Pyr) oranı yaprak ve dal örneklerinde hem kış dönemi hem bahar dönemi için ortalama ($> 0,50$) olarak hesaplanmıştır. Buna göre kirletici kaynağı çim / kömür / odun yanması olduğu söylenebilir. Çizelge 4.3'te Mudanya Yörükali ve Güzelyalı bölgelerinde Chr/BaA oranı yaprak ve dal örneklerinde hem kış dönemi hem bahar dönemi için ortalama (>1) olarak

hesaplanmıştır. Kirletici kaynağının petrojenik olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu oranlar dikkate alındığında zeytin ağağlarının yaprak ve dallardaki PAH kirliliğinde hem yanma kökenli aktiviteler hem de petrojenik kaynakların etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



5. SONUÇ

Dünya nüfusunun hızla artmasına olarak, artan enerji kullanımı, endüstrinin ilerlemesi ve şehirleşmeyle meydana gelen hava kirliliği insan sağlığı ve diğer canlılar üzerinde olumsuz tesirler yaratmaktadır. Zeytin ağaçlarındaki kirletici tür ve miktarlarının ortaya konması kirlilik düzeylerinin tespiti ve ıslah çalışmalarının planlanması açısından önem göstermektedir. Ağaçlardaki PAH birikimlerinin belirlenmesi bu bileşiklerin miktarlarını azaltıcı önlemlerin alınması çevre ve insan sağlığı için büyük önem taşımaktadır.

Bursa'da Ocak-Haziran 2016 tarihleri arasında iki farklı bölgede yer alan zeytin ağaçlarından yaprak ve dal örnekleri toplanmış ve PAH bileşikleri analiz edilmiştir. Bu çalışmada de çıkan başlıca sonuçlar aşağıda özetlenmiştir. Mudanya Yörükali'de (yaprak ve dal) ortalama PAH konsantrasyon değerleri sırasıyla 992±209, 1288±90 ng/g km olarak tespit edilirken Mudanya Güzelyalı (yaprak ve dal) ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla 852±107, 1113±126,34 ng/g km'dir.

- İki bölgede bahar mevsiminde en yüksek konsantrasyon ortalamaları ölçülmüştür. Bu kirliliğin olası sebebinin yanma kökenli, çim / kömür / odun yanması ve petrojenik kaynaklı olduğu kanaatine varılmıştır.
- Bursa ilinde yapılan bu çalışma sonucunda her iki bölgedeki değerlerin birbirine yakın olduğu gözlene de Mudanya Yörükali bölgesinin Mudanya Güzelyalı bölgesine göre PAH bileşenleri açısından daha kirli olduğu tespit edilmiştir. Mudanya Yörükali bölgesindeki yanma faaliyetlerinin bu sonuçların elde edilmesinde etkili olduğu kanaatine varılmıştır.
- Bursa Yörükali ve Güzelyalı bölgelerinde mevsimler boyunca toplanan dal ve yaprak örneklerinde ortalama \sum_{16} PAH konsantrasyonları dal numunelerinde daha yüksek çıkmıştır.
- Bahar mevsiminde her iki örnekleme bölgesinde de PAH kirlilik seviyelerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Hava sıcaklıklarının artmasıyla beraber

topraktaki PAHların (özellikli düşük moleküler ağırlıklı olanların) buharlaşma oranlarının artışı ve bu bileşiklerin ağaçlar tarafından (gövde, yaprak, dal vb.) tutulmasının ağaçlardaki PAH kirliliğini arttırdığı kanaatine varılmıştır.

- PAH türlerinin halka dağılım yüzdeleri incelendiğinde genellikle Mudanya Yörükali ve Güzelyalı’da en baskın gruplar 2-3 halkalılar (2 Halkalılar: Nap, Acy, Ace, Fluo; 3 Halkalılar: Phe, Ant) olduğu ve onu 4 halkalılıların (4 Halkalılar: Fl, Pyr, BaA, Chr) izlediği görülmüştür.
- Bursa Yörükali ve Güzelyalı’da mevsimler boyunca toplanan örneklerinde Σ_7 kanserojen PAH konsantrasyonu yaprak numunelerinde daha yüksek çıkmıştır, ancak Mudanya Güzelyalı bölgesinde bahar mevsiminde Σ_7 kanserojen PAH konsantrasyonu dal numunelerinde daha yüksek çıkmıştır.
- Yaptığımız bu çalışmada insan sağlığına etkisinin belirlenebilmesi için örnekleme bölgelerine ait PAH bileşiklerinin BaP_{eq} konsantrasyon değerleri (ng/g km) hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler sınır değerlerde daha yüksektir. Dolayısıyla örnekleme bölgelerine her iki mevsimde de kanser riskinin yüksek olduğu söylenebilir.

PAH’lar eksik yanma sonucu oluştuklarını göz önüne alırsak insan sağlığına olan etkilerini minimuma indirmek için yanma teknolojileri yenilenmeli ve tam yanmanın sağlanabileceği ekipmanlar kullanılmalıdır. Kalitesiz kömür tüketimi terk edilerek emisyonlar azaltılabilecek, toplu taşıma sistemleri daha etkili kullanılarak trafikte seyreden araç sayıları düşürülebilecektir. PAH’ları parçalayan bakterilerin ortama ekilmeleri ile ekosistemin dengelerin kurulmasına katkı sağlamakta mümkündür. Toprakta bulunan PAH’lar, gerek bitki ekimi gerekse bakteri ekimiyle azaltılarak yer altı sularına karışması ve ağaç kökleriyle emilerek zeytinin yapısına geçmesi önlenecek ve çevreye/insana verebileceği zararlar en aza indirgenmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

- Acquavita, A., Falomo, J., Predonzani, S., Tamberlich, F., Bettoso, N. and Mattassi, G., 2014.** The PAH level, distribution and composition in surface sediments from a Mediterranean Lagoon: The Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy), *Marine Pollution Bulletin* 81 (2014) 234–241pp.
- Aghabarati A, Hosseini SM, Maralian H 2008.** Heavy metal contamination of soil and olive trees (*Olea europaea* L.) in suburban areas of Tehran, *Iran. Res J Environ Sci* 2:323–329
- Al-Khlaifat AL, Al-Khashman OA 2007.** Atmospheric heavy metal pollution in Aqaba city, Jordan, using *Phoenix dactylifera* L. leaves. *Atmos Environ* 41:8891–8897
- Alver, E.; Demirci, A., Özçimder, M. 2012.** Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 3 (1): 45-52.
- Arias, A., Spetter, C., Freije, R. and Marcovecchio, J., 2009.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, mussels (*Brachidontes* sp., *Tagelus* sp.) and fish (*Odontesthes* sp.) from Bahía Blanca Estuary, Argentina, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 85 (2009) 67–81pp.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2001.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs, U.S. Department of Health and Human Service, Atlanta, USA.
- Augusto, S., Maguas, C., Matos, J., Pereira, M. J., Branquinho, C. 2010.** Lichens As an Integrating Tool for Monitoring PAH Atmospheric Deposition: A Comparison With Soil, Air and Pine Needles, *Environmental Pollution*, 158, 483-489.
- Bae, S.Y., S.M. YI, Y.P. Kim, 2002.** Temporal and Spatial Variations of the Particle Size Distribution of PAHs and Their Dry Deposition Fluxes in Korean. *Atmospheric Environment*, 36: 5491-5500.
- Baek, S., O., Field, R., A., Goldstone, M., E., Kirk, P., W., Lester, J., N., Perry, R., 1991.** A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior, *Water, Air and Soil Pollution*, 60 (3-4), 279-300.
- Bakker, B. Casado, J.W. Koerselman, J. Tolls, C. Kolloffel 2000.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *Sci. Total. Environ.* 263: 91–100.
- Baloğlu, Z.; Bayrak, A. 2006.** Polisiklik Aromatik Hidro-karbonlardan Benzo(A)Pirenin Sızma, Riviera Ve Prina Zeytinyağlarında Belirlenmesi, *Gıda Dergisi*. 31 (5), 239-251.
- Bandowe, B., Bigalke, M., Boamah, L., Nyarko, E., Saalia, F. and Wilcke, W., 2014.** Polycyclic Aromatic Compounds (Pahs And Oxygenated Pahs) And Trace Metals In Fish Species From Ghana (West Africa): *Bioaccumulation And Health Risk Assessment, Environment International* 65: 135–146 pp.
- Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Sorbe J.C., Burgeot T. and Bellocq J. 1998.** Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level, *Marine Pollution Bulletin*, 36, 951-960, doi:10.1016/S0025-326x(98)00088-5.
- Bidleman, T.F., 1988.** Atmospheric processes, wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology*., 22: 361-367.

- Bjorseth, A., Ramdahl, T. 1985.** Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Volume 2: Emission Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry Science. Marcel Dekker Inc., New York, NY, USA.
- Bromenshenk, J. and Preston, E., 1986.** Public Participation In Environmental Monitoring: A Means Of Attaining Network Capability. Environmental Monitoring and Assessment 6: 35-47 pp.
- Bo Yang, Sai Liu, Ying Liu, Xiaofei Li, Xianbiao Lin, Min Liu, Xinran Liu., 2016.** PAHs uptake and translocation in Cinnamomum camphora leaves from Shanghai, China. Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, School of Geographic Sciences, East China Normal University, 500 Dongchuan Road, Shanghai, 200241, Chin.
- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A. and Odabasi, M., 2008.** Atmospheric Concentrations, Dry Deposition And Air–Soil Exchange Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) In An Industrial Region In Turkey, Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 1093–1102 pp.
- Ceylan, Z.; Şengör Ünal, G. F. 2015.** Tütsülenmiş Su Ürünleri Ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH's). *Gıda ve Yem Bilimi -Teknolojisi Dergisi*. 15: 27-33.
- Chen, S., C., Liao, C., M. 2006.** Health risk assesment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. Science of the Total Environment, 366: 112–123.
- Cheng, H., Deng, Z., Chakraborty, P., Liu, D., Zhang, R., Xu, Y., Luo, C., Zhang, G., Li, J., 2013.** A comparison study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Indian cities using PUF disk passive air samplers. Atmospheric Environment., 73: 16-21.
- Chrysikou, L., Gemenetzi, P., Kouras, A., Manoli, E., Terzi, E., Samara, C. 2008.** Distribution of Persistent Organic Pollutants, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Trace Elements in Soil and Vegetation Following A Large Scale Landfill Fire in Northern Greece, Environment International, 34: 210-225.
- Conrad, C., 2008.** A Fish Kill Related To An Acid-Metal Spill, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 21, n° 3, p. 337-347 pp.
- Crimmins, B., S., Baker, J., E., 2006.** “Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter” , Atmospheric Environment, 40: 6764-6779.
- Çelik A, Kartal AA, Akdoğan KY 2005.** Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using Robinio pseudoacacia L. Environ Int 31:105–112.
- Dachs, J., Eisenreich, S.J. 2000.** Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Sci. Technol., 34: 3690-3697.
- Davami, A. and Gholami, A., 2012.** Biomonitoring Of Heavy Metals In Environment By Button Mangrove Plant, International Conference on Nuclear Energy, Environmental and Biological Sciences (ICNEEBS'2012) September 8-9, 2012 Bangkok (Thailand).
- Desalme, D., Binet, P., et al., 2011.** Atmospheric phenanthrene transfer and effects on two grassland species and their root symbionts: a microcosm study. Environ. Exp. Bot. 71, 146–151.
- Diletti, G., Scortichini, G., Scarpone, R., Gatti, G., Torreti, L. and Migliorati, G., 2005.** Isotope dilution determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive pomace oil by gas chromatography-mass spectrometry. J. Chromatogr. A. 1062(2):247–254.

- Dogan Y, Durkan N, Baslar S., 2007.** Trace element pollution biomonitoring using the bark of *Pinus brutia* (Turkish red pine) in the Western Anatolian part of Turkey. *Trace Elem Electrolytes* 24:146–150.
- Doong R. and Lin Y. 2004.** Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surface sediment and water from Gao-Ping River, Taiwan, *Water Research*, 38, 1733-1744, doi:10.1016/j.watres.2003.12.042.
- Douben, P.E.T. 2003.** PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Introduction. 1–6. Ed: P.E.T Douben Wiley.
- EEA-EMEP, 2004.** CORINAIR Emission Inventory Guidebook, third ed., 2004 updated., EEA Technical Report No: 30.
- Eisler, R., 2000.** Handbook of Chemical Risk Assessment Health Hazards to Humans Plants and Animals, Chapter 25. Lewis Publisher, Washington D.C.
- EFSA, 2008.** European Food Safety Authority. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food: Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA Journal*. 724, 15-114.
- Esen, F., 2006.** “Bursa Atmosferi’ ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH’ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Cökeltme Miktarları” , *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Bursa.
- EU, 2001.** Europe Union, Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper, ISBN 92-894-2057-X, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- European Commission Regulation (EC) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs.** Official Journal of the European Union. 2011; L215, 4-8.
- Fismes J, Perrin-Garnier C, Empereur-Bissonnet P, Morel JL., 2002.** Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soil. *J Environ Qual*;31:1649–56.
- Fisher G.F. 2001.** Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon wet and dry deposition at Massachusetts Bay. *Ph.D. Thesis*, Department of Chemistry, University of Massachusetts Lowell, USA.
- Gaga, E., O., 2004.** Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara, *Doktora Tezi*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.
- Gerhardt, A., (2009).** Bioindicator Species And Their Use In Biomonitoring, Environmental Monitoring, Vol.1.
- Gratani L, Crescente MF, Varone L 2008.** Long-term monitoring of metal pollution by urban trees. *Atmos Environ* 42:8273–8277 Howe P, Malcolm H, Dobson S (2004) Manganese and its compounds: environmental aspects. World Health Organization, Geneva
- Golomb, D., Barry, E., Fisher, P., Varanusupakul P., Koleda, M., Rooney, T. 2001.** Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. *Atmospheric Environment*, 35, 6245-6258.
- Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill J., Zemba, S. 1997.** Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-I. Metals, *Atmospheric Environment* 31 , pp. 1349–1359.
- Guido F, Filip P, Sabina L , Luca M , Rita M , Arianna T , Pierluigi B , Giuseppe Z. 2016.** PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: A field experiment,

Department of Agriculture, Food, Animals and Environmental Sciences, University of Udine, via delle Scienze 208, I-33100 Udine, Italy.

IARC 2010 World Health Organization International agency for research on cancer monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol 92: Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. Lyon, France.

JECFA, 2005. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives 64th Meeting, Rome, 8–17 February 2005. Summary and Conclusions.

Jianwang Li, Xu Shang,a Zhixu Zhao, Robert . Tanguay, Qiaoxiang Dong, and Changjiang Huang 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China.

Jones KC, Sanders G, Wild SR, Burnett V, Johnston AE 1992. Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom. *Nature*; 356:137-140.

Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2011. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environmental Science and Technology*, 45: 8897-8906.

Keskin, F. İ.; 2014. Kaya, S. Et ve Ürünlerinin Pişirilmesi Sırasında Oluşan Zararlı Maddeler: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar. Konya kent atmosferinde trafikten kaynaklanan poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'S)'ın gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile tespiti 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yasam Çevre Teknoloji 24-27 Ekim – İzmir.

Kipopoulou AM, Manoli E, Samara C. 1999. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environ Pollut* ;106:369–80.

Köseler, M. D., 2008. Büyükçekmece Gölü'nde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Konsantrasyonunun Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.

Lee, R.G.M., Jones, K.C. 1999. The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 705-712.

Lehndorff, E. and Lehndorff, L., 2004. Biomonitoring Of Air Qualityin The Cologne Conurbation.

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. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2958–2965.

Li, F., Zeng, X., Yang, J., Zhou, K., Zan, Q., Lei, A., Tam, N.F.Y., (2014). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. *Mar. Pollut. Bull.* 85, 590–596.

Lim, M. C. H., Ayoko, G. and Morawska, L., 2005. Characterization of elemental and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment*, 39: 463–476.

Liu, M., Yang, Y., et al., 2006. HCHs and DDTs in salt marsh plants (*Scirpus*) from the Yangtze estuary and nearby coastal areas, China. *Chemosphere* 62, 440–448

Lu Sun , Xiaoyong Liao , Xiulan Yan , Ganghui Zhu and Dong Ma., 2014. Evaluation of heavy metal and polycyclic aromatic hydrocarbons accumulation in plants from typical industrial sites: potential candidate in phytoremediation for co-contamination. South Central China.

- Luch, A., Baird, W.M. 2005.** Carcinogenic Effects Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Metabolic Activation and Detoxification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. (pp. 19–96), Ed: A. Luch. Imperial College Pres. USA.
- Madejon P, Maranon T, Murillo JM 2006.** Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. *Sci Total Environ* 355:187–203
- Mastral, A.M., Pardos, C., Rubio, B., Galbán, J. (1995).** Analytical determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in gases from coal conversion by synchronous fluorescence spectrometry. *Anal. Lett.*, 28(10): 1883-1895.
- Mastral, A. M., Callen, M. S., Lopez, J. M., Garcia, T., ve Navarro, M.V. , 2003.** Critical Review on Atmospheric PAH, Assesment of Reported Data in The Mediterranean Basin, *Fuel Processing Technology*, 80(2), 183-193.
- Masih, J., Singhvi, R., Taneja, A., Kumar, K., & Masih, H., 2012.** Gaseous/particulatebound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), seasonal variation in Northcentral part of rural India. *Sustainable Cities and Society.*, 3, 30–36.
- Masih, A., Taneja, A., 2006.** “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Concentrations and Related Carcinogenic Potencies in Soil at a Semiarid Region of India”, *Chemosphere*, 65, 449-456.
- Martinez, E., Gros, M., Lacorte ,S., Barcelo, D. 2004.** Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*, 1047, 181– 188.
- Maisto G, Alfani A, Baldantoni D, De Marco A, De Santo AV 2004.** Trace metals in the soil and in *Quercus ilex* L. leaves at anthropic and remote sites of the Campania Region of Italy. *Geoderma* 122:269–279
- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. 1992.** Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, volume II of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans. Lewis Publishers, Boca Raton,FL, USA. pp 921-2167.
- May, W.E., Wise, S.A. 1984.** Liquid-chromatographic determination of polycyclic aromatic-hydrocarbons in air particulate extracts. *Anal Chem.*, 56(2): 225-232.
- Mayer H, 1999.** Air pollution in cities, *Atmospheric Environment*, 33, 4029-4037. Aydın, M.E. ve Özcan, S., 2007.
- McGeoch, M. A., 1998.** The Selection, Testing And Application Of Terrestrial Insects As Bioindicators, *Biol. Rev.* 73, 181-201 pp.
- Moret, S., Conte, L. S. 2000.** Polycyclic aromatic hydro-carbons in edible fats and oils: occurrence and analyti-cal methods, *Journal of Chromatography A.* 882 (1-2), 245–253.
- Mottier, P., Parisod, V. and Turesky, R. J. 2000.** Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry. *J. Agric. Food. Chem.* 48(4):1160–1166
- Nisbet, C. and Lagoy, P., 1992.** Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 16: 290-300.
- ODABAŞI, M., 1998.** Measurement of PAH Dry Deposition And Air-Water Exchange With The Water Surface Sampler. Illionis Institute of Technology, *Doktora Tezi*, Chicago.
- ODABAŞI, M., 2005.** Kişisel iletişim. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Yerleşkesi, Buca İzmir.
- Oost, R., Beyer, J. and Vermeulen, N., 2003.** Fish Bioaccumulation And Biomarkers İn Environmental Risk Assessment: A Review, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 13: 57 /149 pp.

Papageorgopoulou, A., E. Manoli, E. Touloumi, C. Samara, 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Greek Towns in Relation to Other Atmospheric Pollutants. *Chemosphere*, 39-13: 2183-2199.

Petry, T., Schmid and P., Schlatter, C., 1996. The use of Toxic Equivalency Factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of PAHs. *Chemosphere*, 32: 639-648.

Radecki, A., Lamparczyk, H., Kaliszan, R. 1979. A relationship between the retention indices on nematic and isotropic phases and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chromatographia*, 12: 595-599.

Rathore, H.S., and Sherma, J., 1993. Handbook of Cohromatography: Liquid Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. CRC Pres, United States of America.

Romanowsky, T., Funcke, W., Grossman, I., Balfanz, F. 1983. Gas chromatographic mass-spectrometric determination of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in coal-tar. *Anal. Chem.*, 55(7): 1030-1033.

Rossini Oliva S, Mingorance MD 2006. Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemosphere* 65:177-1821 .

Rubailo, A.I.; Oberenko, A.V. 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Priority Pollutants. *Journal of Siberian Federal University Chemistry*. 4, 344-354.

Sabrina Moret, Giorgia Purcaro, Lanfranco S. Conte., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of soil and olives collected in areas contaminated with creosote released from old railway ties. Department of Food Science, University of Udine, Via Marangoni 97, 33100 Udine, Italy.

Salihoglu K, Salihoglu G., Tasdemir Y., Cindoruk S.S., Yolsal D., Ogulmus R., Karaca G., 2010. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sludges from municipal and industrial wastewater treatment plants, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58: 523-534, doi:10.1007/s00244-009-9389-5.

SCF, Scientific Committee on Food, 2002. Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. 4 December 2002. Brussels: European Commission (EC).

Simonsick, W.J., Hites, R.A., 1986. Characterization of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by charge exchange chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 58(11): 2114-2121.

Slaski, Daniel J. Archambault and Xiaomei Li, 2000. Evaluation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Accumulation in Plants. Environmental Technologies Alberta Research Council Vegreville, Alberta.

Smith, D.J.T., ve R.M. HARRISON, 1996. Concentrations, Trends and Vehicle Source Profile of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the U.K. Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30: 2513-2525.

Sojinua OS, Sonibare OO, Ekundayo O, Zeng EY., 2010. Biomonitoring potentials of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by higher plants from an oil exploration site, Nigeria. *J Hazard Mater* 184: 759-764

Sverdrup, L.E., Krogh, P.H., Nielsen, T., Kjaer, C., Stenersen, J., 2003. Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pratense*), ryegrass (*Lolium perenne*), and mustard (*Sinapsis alba*). *Chemosphere*, 53(8): 993-1003.

Şekeroğlu, G.; Fadiloğlu, S.; Göğüş, F., 2006. Bitkisel Yağlarda Benzo(a)piren Miktarının Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi ile Belirlenmesi, Türkiye 9. Gıda Kongresi, Bolu.

- Taşdemir, Y., Esen, F., 2007.** Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, 84: 1-12.
- Telli-Karakoç, F., Tolun, L., Henkelmann, B., Klimm, C., Okay, O., Schramm, K. W., 2002.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Distributions in the Bay of Marmara sea: Izmit Bay, *Environmental Pollution*, 119, 383–397.
- Telli-Karakoç F., Tolun, L., Tüfekçi, V., Karakas, D., Morkoç, E., Tüfekçi, H., Karakoç, F., Okay, O., Olgun, A., 2002.** Deprem Sonrası İzmit Körfezinde Kirlilik Boyutunun Tespiti, Proje No: 101Y083, TÜBİTAK-MAM Yayını, Gebze-Kocaeli.
- Terzi, E. and Samara, C., 2004.** Gas-particle partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in urban, adjacent coastal and continental background sites of Western Greece. *Environmental Science and Technology*, 38: 4973-4978.
- Tfouni, S. A. V.; Padovani, G. R.; Reis, R. M.; Fur-lani, R. P. Z.; Camargo, M. C. R., 2014.** Incidence of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil blends, *Food Control*. 46 , 539-543.
- Tomasevic M, Vukmirovic Z, Rajsic S, Tasic M, Stevanovic B., 2005.** Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area. *Chemosphere* 61:753–760
- Tuncel SG, Yenisoay-Karakas S, Dogangün A., 2004.** Determination of metal concentrations in lichen samples by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy technique after applying different digestion procedures. *Talanta* 63:273–277.
- Türk Gıda Kodeksi** Gıda maddeleri Bulaşanlar Tebliği (TGK, 2011-28157).
- Yu, M.H., 2005.** *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, N Chapter 11: Volatile Organic Compounds, 2nd edn., CRC Press Inc., Washington, USA.
- Yurttagül, M.; Ayaz, A., 2008.** *Besinlerdeki Toksik Öğeler 2*, Sağlık Bakanlığı Yayın No: 727 Ankara.
- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., Triantafillaki, S., Dassenakis, M., Androutsos, F. and Scoullou, M., 2008.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Surface Seawater And In Indigenous Mussels (*Mytilus Galloprovincialis*) From Coastal Areas Of The Saronikos Gulf (Greece), *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 79 (2008) 733–739 pp.
- Varnamkhasti, A.K, Eghtesadi-Araghi, P., Negarestan, H., Ranaci-Siadat, O., Maghsoudlou, A., 2008.** The Role of Three Dimensional Geometric Descriptors of Selected PAHs on Inducing Mortality in Juvenile Angel Fish (*Pterophyllum scalare*). *Journal of Biological Sciences*. 8: 314–320.
- Vitor Hugo Teixeira b , Susana Casal a , M. Beatriz P.P. Oliveira, 2006.** PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. REQUIMTE, Servico de Bromatologia, Faculdade de Farmacia, Universidade do Porto, Rua Anibal Cunha, 164, 4099-030 Porto, Portugal.
- Wade T. L., Sweet S. T., Klein G. A., 2007.** Assessment of Sediment Contamination in Casco Bay, Maine, USA, *Environmental Pollution*, 1-17.
- Watts, A.W., Ballester, T.P., et al., 2006.** Uptake of PAHs in salt marsh plants *Spartina alterniflora* grown in contaminated sediments. *Chemosphere* 62: 1253– 1260.
- Walker, C., H., (2001).** *Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective*, CRC Press, New York.
- Wang, Y., Tian, Z., Zhu, H., Cheng, Z., Kang, M., Luo, C., Li, J., Zhang, G., 2012.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e waste

recycling site in South China: concentration, distribution, source, and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 439, 187–193.

WHO, 1998. Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation World Health Organization. Environmental Health Criteria 202, WHO Library Cataloguing in Publication Data.

Wise, S.A., Bonnett, W.J., Guenther, F.R., May, W.E., 1981. A relationship between reversed phase C18 liquid chromatographic retention and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatographic Science*, 19, 457–465.

Yang, H., Chen, C., 2004. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. *Chemosphere*, 56: 879–887.

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, doi:Pii S0146-6380(02)0002-5.

Zander, M., 1983. Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, ed A. Bjorseth, Marcel Dekker: New York, USA, pp 1-26.

Zhao, L., Hou, H., Shangguan, Y., Cheng, B., Xu, Y., Zhao, R., Zhang, Y., Hua, X., Huo, X. and Zhao, X., 2014. Occurrence, Sources, And potential human health risks of polycyclic Aromatic hydrocarbon sinagricultural soils of thecoal productionarea Surroundingxinzhou,China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*.108: 120–128 pp.

Zhang, K., Wang, Y.S., Wen, T.W., Meslmani, Y., Murray, F., 2007. Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM10) in Beijing. *Atmospheric Research.*, 84: 67-77.

Zucheng Wang a,b , Zhanfei Liu b , Yi Yang a , Tao Li a , Min Liu., 2012. Distribution of PAHs in tissues of wetland plants and the surrounding sediments in the Chongming wetland, Department of Geography, Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai, China.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Osama A. M. ALDAHOUDİ
Doğum Yeri ve Tarihi : Filistin – 19/09/1990
Yabancı Dil : İngilizce, Türkçe, Arabça

Eğitim Drumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kamal Edwan Lisesi, Filistin - 2008
Lisans : İslamic Üniversitesi, Filistin - 2013
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Türkiye - 2017

İletişim (e-posta) : sa2003@live.com

