

Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi
Dokuz Eylul University Faculty of Engineering Journal of Science and Engineering

Basılı/Printed ISSN: 1302-9304. Elektronik/Online ISSN: 2547-958X

Farklı Toprak Kullanım Alanlarında Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Kirliliği: İlkbahar Mevsimi

Polyaromatic Hydrocarbon (PAH) Pollution in Different Soil Uses: Spring Season

Gizem Eker Şanlı [1*], Sabriye Sivri [2]

[1] Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
[2] Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: geker@uludag.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 04.04.2019 *Araştırma Makalesi/Research Article*
Kabul Tarihi / Accepted: 17.06.2019 *DOI:10.21205/deufmd.2019216311*
Atıf şekli/ How to cite: SANLI, G.E.,SIVRI, S.(2019).Farklı Toprak Kullanım Alanlarında Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Kirliliği: İlkbahar Mevsimi. DEUFMD, 21(63), 805-817.

Öz

Bu çalışmada, Bursa'nın 7 farklı bölgesinde yer alan zeytinlik arazilerinde topraklardaki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) konsantrasyonları, tür dağılımları incelenmiş ve toksisite risk değerlendirmeleri yapılmıştır. Önemli bir sanayi ve tarım kenti olan Bursa'da zeytinlik arazi topraklarında PAH kirlilik seviyesinin bölgesel değişiminin ortaya konması amaçlanmıştır. Toprak örnekleri ultrasonik yöntemle ekstrakte edilmiş ve PAH konsantrasyonları GC-MS ile ölçülmüştür. PAH kirliliğinin bölgesel olarak büyük bir salınım gösterdiği tespit edilmiştir (2-2452 ng/g KM). Topraklardaki ∑12 PAH kirliliğinin en az ve en fazla olduğu bölgeler sırasıyla Mudanya Yörükali (MY) ve Gemlik Kampüs (GK) bölgeleri olup konsantrasyonları 2 ng/g KM ve 2452 ng/g KM olarak ölçülmüştür. GK ve MK, bölgelerinin sanayi, yerleşim ve trafiğin yoğun olduğu bölgeler olması sebebiyle yüksek PAH kirlenmesine maruz kaldığı sonucuna varılmıştır. MY bölgesinde PAH kirliliğinin çok düşük seviyede olmasının, bu bölgenin kirletici kaynaklardan uzak ve kırsal bir bölge olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bölgelere göre halka dağılımları 3 halkalılar, 4halkalılar ve 5-6 halkalılar olarak değerlendirilmiştir. GK bölgesinde PAH'ların % 87,3'ü 4 halkalılardan oluşmuştur. Genel olarak örnekleme bölgelerinde 4 halkalı PAH türlerinin baskın olduğu görülmüştür. ∑12 BAPeq değeri 0,2- 149,4 ng/g KM arasında değişmekte olup en yüksek değer GK bölgesinde ölçülmüştür. PAH'lar için risk değerlendirmesi yapılmıştır. GK bölgesi için ∑7 PAH kanser risk (CR) değeri 3,39E-04-159E-0,3 aralığında ölçülmüştür. Kanserojen olmayan risk tehlike katsayısı (HQ) 0-0,14 aralığında değiştiği gözlenmiştir. PAH kirliliğinin bölgesel olarak büyük bir salınım gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *PAH, Toprak kirliliği, PAH halka dağılımları, Toksisite ve Risk Değerlendirmeleri*

Abstract

In this study, the concentration and species distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soils of olive groves in 7 different regions of Bursa were investigated and toxicity risk assessments were performed. Soil samples extracted by ultrasonic method and PAH concentrations were measured by GC-MS. PAH pollution has been shown to have a large regional release (2-2452 ng / g KM). The regions with the least and highest ∑12 PAH pollution in the soils are the Mudanya Yörükali (MY) and Gemlik Campus (GK) regions that their concentrations are measured as 2 ng / g KM and 2452 ng / g KM, respectively. It is concluded that GK and MK are exposed to high PAH

contamination due to the regions where industrial, residential and traffic-intensive regions are located. The low level of PAH contamination in the MY region is thought to be due to the fact that this region is a rural area away from pollutant sources. According to the regions, the distribution of the ring was evaluated as 3 rings, 4 people and 5-6 rings. 87.3% of PAHs in GK region consisted of 4 rings. In general, 4-ring PAH species were dominant in sampling regions. The ∑12 BAPeq value ranges from 0.2 to 149.4 ng / g KM and the highest value is measured in the GK region. Risk assessment was performed for PADs. ∑7 PAH cancer risk (CR) for GK region was measured in the range of 3.39E-04-159E-0.3. Non-carcinogenic risk hazard coefficient (HQ) has been observed that changed in the 0-0.14 range. It has been determined that PAH pollution has a large regional release.

Keywords: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Soil Pollution, PAHs Ring Distributions, Toxicity, Risk Assessments*

1.GİRİŞ

PAH(polisiklik aromatik hidrokarbon) bünyelerinde iki veya daha fazla benzen halkası ve bu halkalara bağlı farklı türler içeren elementlerin fonksiyonel gruplarının olduğu çok halkalı bileşiklerdir. Yapılarında karbon ve hidrojen dışında başka bir element taşımamaktadır.

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı bazı PAH bileşiklerini kanserojen ve mutojen olarak sınıflandırmaktadır. Tümör oluşumuna neden olan bu bileşiklerin, yapılan deneysel çalışmalar sonucunda insanlarda mesane, akciğer ve deri kanserine neden oldukları tespit edilmiştir [1]. Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından 16 öncelikli PAH bileşiği belirlenmiştir. Özellikle benzo(a)antrasen, krisen, benzo(b+k)floranten ve benzo(a)piren insanlar üzerinde olası kanserojenik etkileri olan PAH bileşikleri olarak gösterilmiştir [2].

Orman yangınları, volkanik patlamalar gibi doğal kaynaklı veya evsel ve trafik emisyonları gibi antropojenik kaynaklı PAH kirliliği topraklarda meydana gelmektedir. PAH kirliliğinin ana kaynaklarından biri yanmadır. Endüstriyel faaliyetler sonucunda yanma ürünlerinin atmosfere karışması, trafik ve evsel ısınmadan kaynaklı oluşan emisyonların da aynı şekilde atmosfere yayılması, taşınması ve toprağa çökelmesiyle toprakta PAH kirliliği meydana gelmektedir [3-4].

Topraktaki PAH'lar buharlaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca yeraltı sularına sızarak akiferler vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilmektedirler [5-6].

Topraktaki PAH kirliliğinin zararlı etkileri göz önüne alındığında bu kirliliğin önlenmesi için yapılan çalışmalar da önem kazanmaktadır. Fransa'da yapılan bir çalışmada topraklardaki 16 öncelikli PAH türünün kirlilik seviyesi izlenmiştir. Oluşturulan rapora göre, Kuzey ve Doğu Fransa'da PAH konsantrasyonlarının yüksek çıkması bu bölgede endüstriyel faaliyetlerin yoğun olmasıyla ilişkilendirilmiştir [7]. Güney Romanya'da yapılan bir çalışmada, endüstriyel ve tarım bölgeleri olmak üzere 17 farklı noktada 16 öncelikli PAH türü belirlenmiştir. Kirliliğin kaynağının endüstriyel faaliyetler, tarımsal yakma ve trafik olduğu sonucuna varılmış ayrıca toprak derinliği arttıkça PAH konsantrasyonunun azaldığı gözlenmiştir [8]. Türkiye'de yapılan bir çalışmada İskenderun bölgesinde (27 noktadan) örnekler alınıp 16 öncelikli PAH türü belirlenmiştir. Endüstriyel bölge yakınında konsantrasyonun fazla olduğu ve kaynaktan uzaklaştıkça PAH konsantrasyonunun azaldığı tespit edilmiştir [9].

PAH'ın topraktaki kirliliğinin önlenmesi adına bazı ülkelerdeki yasal limit değerleri ticari alan, tarımsal alan, endüstriyel alan ve yerleşim alanları için ayrı ayrı belirlenmiştir. Türkiye'de Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından 08.06.2010 tarihli ve 27605 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik 'in EK -1 inde " Jenerik Kirletici Sınır Değerler Listesi'nin organikler bölümündeki PAH'larla ilgili limit değerler verilmektedir. Buna göre Hollanda, Kanada, İspanya gibi gelişmiş ülkelere kıyasla Türkiye'deki PAH limit değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Lipofilik yapıdaki PAH bileşiklerinin zeytincilik faaliyetlerinin yoğun olarak gerçekleştiği Bursa ilinde zeytin, ağaç, toprak gibi matrikslerdeki konsantrasyonlarının belirlenmesi kirlilik düzeyinin tespit edilmesi ve alınması gereken olası önlemlerin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmada önemli bir sanayi ve tarım kenti olan Bursa'da farklı özellikteki zeytinlik arazi topraklarında PAH kirlilik seviyelerinin bölgesel değişiminin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda

endüstriyel faaliyetlerin ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerden ve kırsal alanlardaki zeytinliklerden toprak örnekleri alınmıştır. PAH'ların halka dağılımları belirlenmiş, toksisite ve risk değerlendirmeleri yapılmış ve konsantrasyonlar sınır değerlerle ve literatür verileriyle karşılaştırılmıştır.

2.MATERYAL VE METOT

2.1. Örnekleme bölgeleri ve örnek alma

Yedi farklı bölgedeki zeytinliklerde Nisan 2015 tarihinde örnekleme çalışması yapılmıştır. Toprak örnekleri, 0-5 cm derinlikten alınmış olup 9 m^2'lik bir alan içerisinde en az 4 farklı noktadan alınan toprakların karşılaştırılması ile elde edilmiştir. Elde edilen kompozit örneğin alanı mümkün olduğunca temsil eder nitelikte olmasına özen gösterilmiştir.

Her seferinde yaklaşık 200 g toprak örneği alınmış ve içerisindeki büyük taşlar ve bitkiler ayıklanarak laboratuvara getirilmiştir. Daha sonra 2 mm'lik çelik elekten elenerek taş ve diğer maddelerden ayrılmıştır. Örnekleme sırasında toprak sıcaklığı ölçülmüştür. Toprakların pH'ı 2 g toprağa 5 mL saf su ilave edilip (1/2,5) 5 dakika karıştırıldıktan sonra pH metre ile ölçülmüştür. Toprak örnekleri 105^oC'de 24 saat bekletilerek kuru madde (KM) değerleri belirlenmiştir. Örnekleme bölgeleri ve toprakların özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

2.2. PAH ön analiz işlemleri

Örnekleme noktalarından alınarak laboratuvara getirilen topraklar metal spatula ile 5 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir. 2 mm'lik elekten geçirilen örneklerden 10 g tartılarak amber renkli şişelere alınmış ve üzerine hacimce 1/1 (v/v) oranında diklorametan/ petroleteri (DCM/PE)'den oluşan 30 mL'lik solvent karışımı ilave edilmiştir. Tüm toprak örnekleri, orbital çalkalayıcıda 280 rpm'de 5 saat çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan çıkarılan örnekler 35 kHz Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Örnekler 110 mm çaplı cam elyaf filtereden toprak şişede kalacak şekilde süzüldükten sonra şişede kalan toprak üzerine 25 mL DCM/PE (1/1:v/v) eklenip ikinci kez 30 dakikalık ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstrakt süzülerek bir önceki ile birleştirilmiştir. Örnek şişesi 5 mL DCM/PE (1/1:v/v) ile çalkalanıp filtre edilerek bu aşama tamamlanmıştır. Örnekler, döner buharlaştırıcıda (30 rpm hız, 25 oC su sıcaklığı) hacimleri yaklaşık 5 mL'ye düşünceye kadar bekletilmiştir. 15 mL Hegzan (HEX) buharlaştırıcı balonuna ilave edilmiş ve hacim 2 mL'ye düşürüldükten sonra fraksiyonlarına ayırma aşamasına geçilmiştir.

Tablo 1. Örnekleme bölgeleri ve özellikleri

Örnekleme Noktası	Kategori	Toprak Sıcaklığı (^oC)	pH	Kuru Madde (%)	Koordinatlar
Uludağ Kampüs Arıcılık (UÜ 1)	Kırsal Yarı kırsal	22	8,2	74	40°15'9.45"K 28°53'27.15"D
Uludağ Kampüs-Gölet (UÜ 2)	Yarı kırsal	21	7,1	79	40°15'1.77"K 28°51'25.27"D
Mudanya Kurşunlu (MK)	Yerleşim	11	8,7	75	40°35'56.94"K 28°94'89.19"D
Mudanya Yörükali (MY)	Kırsal	18	8,5	76	40°19'49.60"K 28°53'50.80"D
Gemlik Kampüs (GK)	Yerleşim/End.	9	8,2	83	40°25'17.18"K 29° 8'30.11"D
Gemlik Atatepe (GA)	Kırsal	12	9,1	84	40°25'7.53"K 29° 8'9.98"D
Orhangazi Asilzade (OA)	Endüstriyel	12	8,0	81	40°25'24.69"K 29°16'3.96"D

Fraksiyonlarına ayırma kolonu aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla cam yünü, 3 g deaktive edilmiş silisik asit, 2 g deaktive edilmiş alümina ve 1 cm yüksekliğinde aktive edilmiş sodyum sülfat (Na_2SO_4) içermektedir. Kolon, sırasıyla 20 mL DCM ile 20 mL PE geçirilerek temizlenmiştir [10]. 2 mL'lik örnek kolondan tamamen geçtikten sonra 25 mL daha PE kolona ilave edilerek poliklorlu bifenil (PCB) fraksiyonu toplanmıştır. Daha sonra kolona 20 mL DCM eklenerek PAH fraksiyonu ayrılmıştır. PAH örneklerinin hacmi yavaş bir azot gazı akımıyla 1 mL'ye indirilmiştir.

2.3. Kalite güvenilirliği/Kalite kontrol

Zeytin topraklarından örnek alımı esnasında 5 g Na_2SO_4 içeren şişenin ağzı açık tutularak şahitler alınmıştır [11]. Örnek sayısının %10'u kadar şahit alınarak deneysel çalışmalar sırasında herhangi bir kirlenmenin olup olmadığı tespit edilmiştir [12]. Şahitler, toprak örnekleriyle aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Her bir örneğe 4 ng/mL Standard Mix A PAH verim standardı ilave edilmiştir. Mix A PAH standardı penantren-d10, krisen-d12 ve perilen-d12 içermekte olup her bir PAH için ortalama verim değerleri sırasıyla %36, %60 ve %70'tir. 4 ng/mL perilen d-10 hacim düzeltme standardı olarak kullanılmıştır [11]. GC-MS'te ölçülen PAH konsantrasyonları verim ve hacim standartlarına göre düzeltilmiştir. PAH konsantrasyonları Agilent 7890 Model Gaz Kromotografisi (GC)'nin Agilent 5975C inert XL mass selective with tripleaxis detector (MSD) ile ölçülmüştür. Ölçümle ilgili diğer detaylar literatürde yer almaktadır [13].

Her bir PAH türü için belirlenme sınırları (LOD) tespit edilmiştir. LOD, şahitlerin ortalamasına 3 standart sapma eklenerek hesaplanmıştır [10]. GC-MS'teki PAH konsantrasyonlarının ölçümüne yönelik diğer detaylı bilgiler literatürde yer almaktadır [13].

3. Bulgular ve Tartışma

3.1.Topraklardaki PAH miktarlarının sınır değerlerle karşılaştırılması

Toprak örneklerindeki toplam 12 PAH (penantren, antrasen, fluaranten, piren, benzo(a)antrasen, krisen, benzo(b)fluaranten, benzo(k)fluaranten, benzo (a)piren, indeno piren, dibenzo(a.h) antrasen, benzo(g,h,i)perilen) konsantrasyon değerleri ve toplam 7 kanserojen PAH (benzo(a)antrasen, krisen, benzo(b) fluaranten, benzo(k)fluaranten, benzo (a)piren, indeno piren, dibenzo(a.h)antrasen konsantrasyonları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Toprak örneklerinde PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimi

PAH Türü (ng/g KM)	UÜ-1	UÜ-2	MK	MY	OA	GK	GA	Toprağın yutulması ve deriyle emilim (mg/kg KM)
Phe	166	<LOD	37	<LOD	<LOD	76	431	
Ant	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16	17203 b
Fl	72	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	966	69	2294 b
Pyr	55	<LOD	46	<LOD	<LOD	319	67	1720b
BaA*	49	<LOD	25	<LOD	<LOD	831	25	0,6 e
Chr*	<LOD	2	<LOD	<LOD	2	56	<LOD	62 e
BbF*	<LOD	4	<LOD	1	4	82	<LOD	0,6 e
BkF*	<LOD	1	<LOD	1	1	25	<LOD	6 e
BaP*	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	45	<LOD	0,06 e
InP*	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	25	<LOD	0,6 e
DahA*	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6	2	0,06 e
BghiP	<LOD	1	<LOD	<LOD	1	21	<LOD	
∑7 Kanserojen PAH Kons. (ng/g KM)	51	7	25	2	7	1071	27	
∑12 PAH Kons.(ng/gKM)	344	8	108	2	9	2452	611	

PA tarafından belirlenen 7 öncelikli PAH türü (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DahA)
b:Bu değerin hesaplanmasında tehlike endeksi "1" olarak kabul edilmiştir,
e:Bu hesaplamda kanser riski "10^{-6}" olarak kabul edilmiştir [14].

3.2.Topraklardaki PAH'ların bölgesel değişimi

Topraktaki yüksek PAH konsantrasyonları çevreye ve canlılara çok ciddi zararlar vermektedir. Bu nedenle topraklardaki PAH konsantrasyonları ülkelerin belirlediği sınır değerleri aşmamalıdır. Riskli görülen topraklardaki PAH konsantrasyonları ölçülüp bilimsel çalışmalar yürütülmelidir. Dünyada birçok ülke toprağında PAH konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda ölçülen PAH konsantrasyonları Tablo 3'te verilmiştir. Araştırmacılar genellikle EPA tarafından önceliklendirilen ve toksik, kanserojenik veya mutajenik olarak değerlendirilen 16 PAH türünün belirlenmesini hedeflemiştir. Tablo 3'e göre PAH konsantrasyonları karşılaştırıldığında en düşük konsantrasyonlar (0,009-0,25 ng/g KM) Güney Romanya'daki çalışmada ölçülürken, en yüksek konsantrasyonlar (947-18072 ng/g KM) İtalya'da ölçülmüştür. Sunulan çalışmada elde edilen sonuçların ise diğer ülkelerdeki sonuçlarla kıyaslanabilir seviyede olduğu görülmüştür.

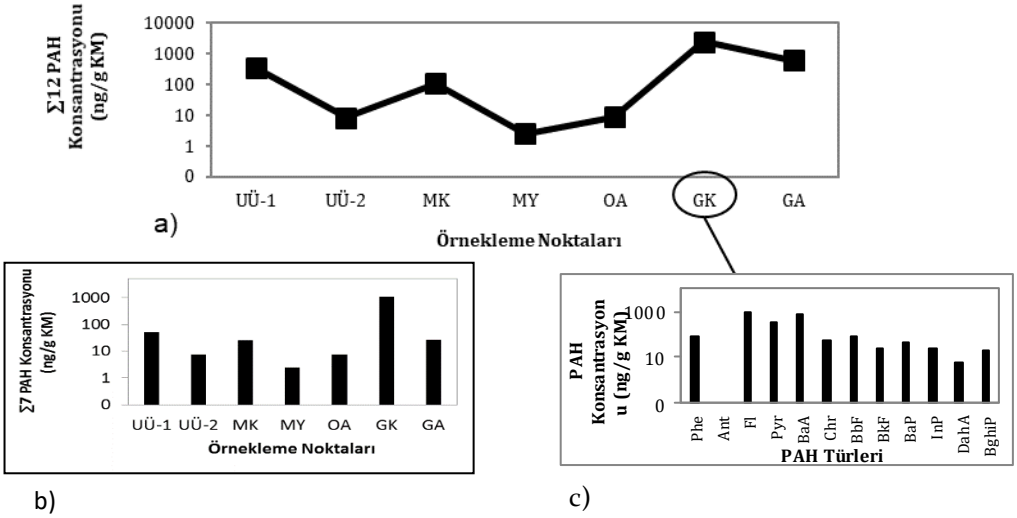
Kirletici kaynağı, toprak derinliği gibi etkenler topraktaki PAH konsantrasyonunu ve tür dağılımını etkilemektedir.

Çin'in Tibet Platosunda insanların az olduğu bölgelerde ∑15 PAH türünün düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir [15**].** Meksika'da yarı kırsal alanda kuru ve yağışlı zamanlarda ∑16 PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Islak çökelmeyle toprağa PAH geçişi olduğu ve bunun neticesinde yağışlı sezonda topraktaki PAH konsantrasyonunun daha fazla olduğu vurgulanmıştır [16]. Türkiye, İstanbul'da topraklarda PAH konsantrasyonları ölçülmüş ve 7 aylık zaman diliminin tamamında kentsel bölge değerleri kırsal bölge değerlerinden yüksek çıkmıştır [17].

Tablo 3. Bazı ülkelerde yapılan çalışmalarda ve bu çalışmadan elde edilen sonuçlar

Ülke, Şehir	**Örnek Sayısı**	**PAH Sayısı**	**Toplam PAH Konsantrasyonu (ng/kg KM)**	**Referans**
Hindistan, Delhi	4	12	2390-7530	[18]
Tayland, Bangkok	30	20	12- 38	[19]
Güney Romanya	17	16	0,009-0,25	[8]
Türkiye, Aliağa	50	11	11-4628	[20]
Çin, Tianjin	87	16	538– 34400	[21]
İtalya, Polermo	21	23	947-18072	[22]
Çin, Şanghay	57	16	83,3-7220	[23]
Türkiye, İskenderun	27	16	89-3424	[9]
Çin, Tibet Platosu	41	15	5,54– 389	[15]
Fransa	549	16	30-1190	[7]
Gana, Metropolis	129	16	14,78- 2084	[24]
Çin, Jiaxing	12	16	489,69-1670,11	[25]
Oslo, Norway	40	16	100-2600	[26]
Pohang, Korea	6	16	26-274	[27]
Tokushima, Japan	12	13	81-1640	[28]
Türkiye, İstanbul	35	16	0-280	[17]
İspanya, Tarragona	24	16	112-1002	[29]
Türkiye, Bursa	7	12	2-2452	Bu çalışma

Sunulan çalışmada PAH konsantrasyonları kırsal bölgelerde düşük, endüstriyel ve insan faaliyetlerinin yoğun olduğu bölgelerde ise daha yüksek çıkmıştır. PAH kirliliğinin en fazla olduğu bölge GK bölgesidir (2452 ng/g KM). Bölgede Ant haricinde diğer 11 türün var olduğu gözlenmiştir. Bu bölge yakınlarında yer alan yerleşim yerlerinin, yoğun trafiğin ve sanayi bölgesinin PAH kirliliğinin yüksek çıkmasında etkili olduğu tahmin edilmektedir. Nitekim, Nadal, ve ark., [29] yerleşim bölgelerinde ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerde PAH kirliliğinin fazla olduğunu rapor etmiştir. ∑12 ve ∑7 PAH konsantrasyonlarının bölgesel dağılımı Şekil 1'deki gibidir.



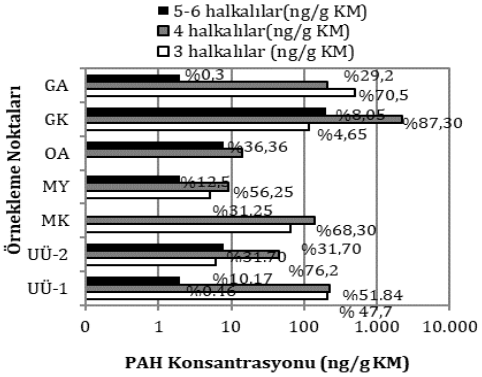
Şekil 1. Toprak örneklerinin PAH konsantrasyonları

a) ∑12 PAH konsantrasyonları b)∑7 Kanserojen PAH Konsantrasyonları c) GK Örnekleme Bölgesindeki PAH Konsantrasyonları

∑7 kanserojen PAH konsantrasyonunun en düşük ve en yüksek olduğu bölgeler sırasıyla MY ve GK Bölgeleri olup konsantrasyon değerleri sırasıyla 2 ng/g KM ve 1071 ng/g KM'dir. Genel olarak ∑12 ve ∑7 PAH konsantrasyon değerleri bölgelere göre değerlendirildiğinde; MY bölgesinden alınan toprağın en az PAH kirliliğine maruz kalan toprak olduğu görülmüştür. Bu bölgede bazı PAH türlerine (Ant, Phe, Fl, Pyr, BaA, Chr, BaP, InP, DahA) ait konsantrasyonlar LOD değerinden düşük çıkmıştır. PAH konsantrasyonlarının düşük çıkmasının bölgede PAH kirletici kaynağın bulunmaması ve bölgenin yerleşim merkezine uzak olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Türkiye'nin İskenderun Bölgesinde yapılan bir çalışmada PAH konsantrasyonun endüstri bölgesinin hemen yanındaki topraklarda maksimum değerde olduğu ancak kirlilik kaynağından uzaklaştıkça topraktaki PAH konsantrasyonun azaldığı rapor edilmiştir [9]. GK bölgesinde ∑12 ve ∑7 PAH konsantrasyon değerlerinin en yüksek çıkmasında örnekleme noktasının Gemlik limanına yakın bir konumda olmasının oldukça etkili olduğu düşünülmektedir. Limandaki deniz trafiği ve endüstriyel faaliyetler PAH kirliliğine sebep olmuş olabilir. Uzun yol taşımacılığı ve birikimler sonucu Atlantik kıyı şeridinde yüksek PAH kirliliği gözlenmiş bu kirliliğin esas kaynaklarını tarihi kömür madenciliği ve endüstriyel aktivitelerin oluşturduğu vurgulanmıştır [7].

3.3. PAH'ların halka dağılımları

Topraktaki PAH'lar 3 halkalılar, 4 halkalılar ve 5-6 halkalılar olarak dağılım göstermiştir. Şekil 2'de 7 farklı noktadan alınan toprak örneklerinde ölçülen PAH konsantrasyonlarının halka dağılımları görülmektedir.



Şekil 2. Toprak örneklerinde PAH'ların halka dağılımı

Bu çalışmada tüm örnekleme noktalarında 4 halkalı türler baskın olup, ∑4 halkalı PAH'ların oranı %71,7 olarak ölçülmüştür. Örnekleme noktalarının halka dağılımları yüzde ve ng/g KM olarak Şekil 2'de gösterilmiştir. 3 halkalı PAH türlerinin en baskın olduğu bölge GA (%70,5) bölgesidir. OA bölgesinde 3 halkalı PAH türüne rastlanmamıştır. 4 halkalı PAH türlerin en baskın olduğu bölge GK bölgesi (%87,30) olarak belirlenmiştir. GA Bölgesinde 4 halkalı PAH türü (%29,2) en düşük dağılıma sahiptir. Benzer şekilde, 5 ve 6 halkalı PAH türlerinin en baskın olduğu bölge OA ve UÜ-2 (%36,6- 31,70)'dir. Diğer bölgelerde PAH yüzde halka dağılım değerleri çok düşük seviyelerdedir. MK bölgesinde 5 ve 6 halkalı PAH türlerine rastlanmamıştır.

Topraklardaki PAH'ların halka dağılımı genel olarak kıyaslanırsa; 3 halkalı türler arasında yer alan Phe ve Ant türleri GA bölgesinde yaygın olarak bulunmuştur Bunun nedeninin bu bölgenin Gemport limanının yakınlarında yer alması olduğu tahmin edilmektedir. Burada çeşitli depolama işlemleri gerçekleşmektedir.

Faaliyetlerin gerçekleşmesi sırasında çıkan emisyonlar ve deniz taşımacılığından kaynaklı yakıt emisyonları PAH kaynaklarını oluşmuş olabilir. 4 halkalı PAH türleri arasında yer alan Fl, Pyr, BaA ve Cyr PAH türleri GK bölgesinde yüksek çıkmıştır. Bu bölge de Gemport Limanına yakındır. Rüzgar etkisiyle yakınlarda bulunan PAH kirleticileri kaynaklardan etkileniyor olabilir. Ayrıca yola yakınlığı nedeniyle trafiğe bağlı PAH kirliliğinin topraklardaki konsantrasyonlarını yüksek çıkmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Benzinli araç egzozlarından çıkan PAH'ların çoğunlukla 4 halkalılardan oluştuğu [31] ve havaalanı, motorlu taşıt yolları yakınındaki topraklarda 4 halkalı PAH'ların baskın olduğu [18, 31] dikkate alındığında trafiğin etkisi altındaki GK bölgesinde bu türlerin miktarının yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur.

Farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda baskın halka grupları ve yüzde dağılımları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda baskın halka grupları ve % dağılımları

Ülke, Şehir	Derinlik (cm)	Baskın Halkalar	% Dağılımı	Kaynak
Türkiye, İzmit	0-10	2-3	-	[32]
Çin, Şangay	0-20	4-7	86	[23]
Hindistan, Delhi	0-5	4	41	[18]
Çin,Tibet Platosu	0-5	2-3	60	[15]
Türkiye, Bursa	0-5	4	72	Bu çalışma

Topraktaki PAH'ların halka dağılımları kirletici kaynağın özelliğine göre değişiklik gösterebilmektedir. Çin'in Guangdong Şehrinde yapılan bir çalışmada elektronik atıkların yakıldığı alandan alınan toprak örneklerinde 3-4 halkalı PAH türlerinin baskın olduğu gözlenmiştir. Bu baskın türlerin yanma kaynağından atmosferik taşınım ile sürüklendiği ve civardaki bölgelerde yüksek konsantrasyonların ölçüldüğü vurgulanmıştır [23].

Meksika'da kırsal alandan toprak örnekleri alınmış ve 4 -5 halkalı PAH türlerinin 3-4 halkalı türlere göre daha baskın olduğu gözlenmiştir [16]. Çin'de yapılan çalışmada topraktaki PAH kirliliğinin %58'ini 3-4 halkalı türlerin oluşturduğu ve bu türlerin yanma kaynaklı olduğu gözlenmiştir [23]. İspanya'da petrokimya endüstrisi yakınlarında 2 halkalı türler ve yanma kaynaklı olan 5-6 halkalı PAH türlerinin baskın olduğu görülmüştür. Foto-parçalanma ve buharlaşmadan dolayı 2-3 halkalı hafif türler topraktan uzaklaşırken 4-6

halkalı türler baskın çıkmıştır [29]. Gana'da yapılan çalışmada şehir merkezinde araçlardan ve yoğun trafikten dolayı topraklardaki 4 halkalı Chr konsantrasyonu yüksek çıktığı vurgulanmıştır [24]. Kentsel topraklarda yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar gözlenmiştir.

3.4.PAH toksisite değerlendirmeleri

Toksisite değerlendirmelerini yapabilmek için her bir PAH türüne ait toksik eşdeğer faktörü (TEF) değerleri kullanılarak konsantrasyonlar BaP eşdeğer konsantrasyonuna (BaP_{eq}) çevrilmiştir (Tablo 5). TEF değerlerine göre PAH türlerinin kanserojenik potansiyeli hesabında BaP türü referans alınmıştır. BaP_{eq} (ng/g KM) konsantrasyonlarının hesabında kullanılan matematiksel eşitlik aşağıda verilmiştir [33, 34].

$$\sum BaP_{eq} = \sum(C_n * TEF_n) \quad \text{(Eşitlik 1)}$$

$\sum BaP_{eq}$: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

Sunulan çalışmada, Tsai ve ark. [35], Collins ve ark. [36] ve Jones ve ark. [37]'nın çalışmalarında yer alan TEF değerleri kullanılmıştır. Buna göre TEF değerleri, BaP ve DahA için 1; BaA, BbF, BkF, InP için 0,1; Ant, Chr, BghiP için 0,01 ve Phe, Fl, Pyr için 0,001'dir [35,36,37].

Tablo 6'ya göre $\sum 12\ BaP_{eq}$ değerleri 0,2 ve 149,4 ng/g KM arasında değişmektedir. $\sum 12$ PAH konsantrasyonunun en yüksek çıktığı 3 bölge sırasıyla GK, GA ve UÜ-1 olup bu bölgelerin $\sum 12\ BaP_{eq}$ değerleri de yüksek çıkmıştır. En yüksek $\sum 12\ BaP_{eq}$ değeri 149,4 ng/g KM olup GK Bölgesinde elde edilmiştir. Türkiye'de BaP_{eq} için herhangi bir sınır değer bulunmamaktadır.

Kanada Çevre Kalite Kılavuzu'nda tarımsal ve endüstriyel kullanım alanları için topraktaki $\sum_7 BaP_{eq}$ değerinin 5300 ng/g KM'yi aşmaması gerektiği ifade edilmektedir [38]. Yapılan çalışmada incelenen 7 bölgedeki zeytin topraklarında CCME'de belirtilen $\sum_7 BaP_{eq}$ sınır değerinin aşılmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 5. BaP_{eq} konsantrasyonlarının bölgesel değişimi

PAH Türü	TEF Değeri	BaPeq Konsantrasyonları (ng/g KM)						
		UÜ-1	UÜ-2	MK	MY	OA	GK	GA
Phe	0,001	0,166	-	0,037	-	-	0,076	0,431
Ant	0,01	-	-	-	-	-	-	0,160
Fl	0,001	0,072	-	-	-	-	0,966	0,069
Pyr	0,001	0,055	-	0,046	-	-	0,319	0,067
BaA	0,1	4,900	-	2,500	-	-	83,100	2,500
Chr	0,01	-	0,020	-	-	0,020	0,560	-
BbF	0,1	-	0,400	-	0,100	0,400	8,200	-
BkF	0,1	-	0,100	-	0,100	0,100	2,500	-
BaP	1	-	-	-	-	-	45,000	-
InP	0,1	-	-	-	-	-	2,500	-
DahA	1	2,000	-	-	-	-	6,000	2,000
BghiP	0,01	-	0,010	-	-	0,010	0,210	-
Toplam BaPeq Kons.		**7,2**	**0,5**	**2,6**	**0,2**	**0,5**	**149,4**	**5,2**

3.5. Risk değerlendirmeleri

İnsanların PAH'lara topraktan doğrudan maruz kalması nedeniyle kanser olasılığının değerlendirilmesi için, kanser riski (CR) ve kanserojen olmayan risk tehlike katsayısı (HQ) hesaplanmıştır. Maruziyet, yeme ve dermal olmak üzere iki farklı alım yolu esas alınarak değerlendirmiştir. Yetişkinler için PAH'ların günlük alım dozları Eşitlik (2)-(3)'te gösterilmiştir. CR ve HQ değerleri için sırasıyla Eşitlik (4) ve (5) kullanılmıştır [39].

$$ADDi = \frac{Cs \times InR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad \text{Eşitlik (2)}$$

$$ADDd = \frac{Cs \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad \text{Eşitlik (3)}$$

$$CR = \sum(ADDi \times SFi) \quad \text{Eşitlik (4)}$$

$$HQ = \sum(ADDi \times RfDi) \quad \text{Eşitlik (5)}$$

Cs: Kirleticinin topraktaki konsa. (ng/g)

SF_d: Dermal yolla kanser eğim faktörü (mg/ kg* gün)$^{-1}$

LngR: Ağız yoluyla alım oranı (100 mg/gün)
SF_i: Yeme yoluyla kanser eğim faktörü (mg/ kg* gün)$^{-1}$
EF: Maruz kalma sıklığı (350 gün/yıl)
ABS: Dermal absorplama fraksiyonu (0.1)
ED: Maruziyet süresi (30 yıl)
CF: Dönüşüm faktörü (10^{-6} kg/ mg)
SA: Deri maruziyet alanı (5700 cm^2/gün)
BW: Ortalama vücut ağırlığı (58.78 kg)
AF: Deriye katılma faktörü (0.2 mg/cm^2)
AT: 25.550 gün (CR), AT: 10.950 gün (HQ)
RfD_i: Yeme yollu referans değeri (mg/ kg* gün)
RfD_d: Dermal yollu referans değeri(mg/kg* gün)

Tablo 6. PAH'lar için toksisite parametreleri

7 Kanserojen PAH	SF_{yeme} (mg/kg*gün)$^{-1}$	SF_{deri} (mg/kg*gün)$^{-1}$	Kanserojenik olmayan PAH'lar	RfD_{yeme} (mg/kg*gün)	RfD_{deri} (mg/kg*gün)
BaA	7.30E−01	1.46E+ 00	Nap	4.00E−02	2.00E−02
Chr	7.30E−03	1.46E−02	Ace& Acy	6.00E−02	3.00E−02
BaP	7.30E+ 00	1.46E+ 01	Flu	4.00E−02	2.00E−02
BkF	7.30E−02	1.46E−01	Phe &Ant	3.00E−02	1.50E−02
BbF	7.30E−01	1.46E+ 00	Fle	4.00E−02	2.00E−02
InP	7.30E−01	1.46E+ 00	Pyr	3.00E−02	1.50E−02
DB	7.30E+ 00	1.46E+ 01	BgP	3.00E−02	1.50E−02

Tablo 7. Topraktaki kanserojen özellikteki PAH'ların yutma ve dermal yollarla oluşturduğu CR değerleri

Bölge	Geçiş yolu	Phe	Ant	Fl	Pyr	BghiP	∑5PAH HQ
UÜ-1	Yeme	0,00	-	0,002936	0,002991	-	0,01
	Dermal	0,02	-	0,006695	0,006819	-	0,03
UÜ-2	Yeme	-	-	-	-	5,44E-05	5,44E-05
	Dermal	-	-	-	-	0,00	0,00
MK	Yeme	0,00	-	-	0,002501	-	0,00
	Dermal	0,00	-	-	0,005703	-	0,01
MY	Yeme	-	-	-	-	-	-
	Dermal	-	-	-	-	-	-
OA	Yeme	-	-	-	-	5,44E-05	5,44E-05
	Dermal	-	-	-	-	0,00	0,00
GK	Yeme	0,00	-	0,03	0,01	0,00	0,06
	Dermal	0,01	-	0,08	0,04	0,00	0,14
GA	Yeme	0,02	0,00	0,00	0,00	-	0,03
	Dermal	0,05	0,00	0,00	0,01	-	0,07

Tablo 8. Topraktaki kanserojen olmayan PAH'ların yutma ve dermal yollu HQ değerleri

	Geçiş yolu	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	InP	DahA	∑7PAH CR
UÜ-1	Yeme	2,50E-05	-	-	-	-	-	-	2,50E-05
	Dermal	5,70E-05	-	-	-	-	-	-	5,70E-05
UÜ-2	Yeme	-	1,02E-08	2,04E-06	5,10E-08	-	-	-	2,10E-06
	Dermal	-	2,33E-08	4,65E-06	1,16E-07	-	-	-	4,79E-06
MK	Yeme	1,28E-05	-	-	-	-	-	-	1,28E-05
	Dermal	2,91E-05	-	-	-	-	-	-	2,91E-05
MY	Yeme	-	-	5,10E-07	5,10E-08	-	-	-	1,33E-05
	Dermal	-	-	1,16E-06	1,16E-07	-	-	-	1,28E-06
OA	Yeme	-	1,02E-08	2,04E-06	5,10E-08	-	-	-	2,10E-06
	Dermal	-	2,33E-08	4,65E-06	1,16E-07	-	-	-	4,77E-06
GK	Yeme	0,00	2,86E-07	4,19E-05	1,28E-06	0,00	1,28E-05	3,06E-05	3,39E-04
	Dermal	0,00	6,52E-07	9,54E-05	2,91E-06	0,00	2,91E-05	6,98E-05	1,59E-03
GA	Yeme	1,28E-05	-	-	-	-	-	1,02E-05	2,30E-05
	Dermal	2,91E-05	-	-	-	-	-	2,33E-05	5,24E-05

PAH'ların toksisite parametreleri Tablo 6'da verilmiştir. Kanserojen özellikteki PAH'ların ve kanserojen olmayan PAH'ların CR ve HQ değerleri sırasıyla Tablo 7 ve Tablo 8'de verilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen CR sonuçları USEPA tarafından tanımlanan kabul edilebilir klavuz değerleri (1.0E-06) ile karşılaştırılmıştır. HQ'lar ise 1.0 limit değeriyle kıyaslanmıştır [40]. Her bölgedeki CR değerleri ∑7 kanserojen PAH türü için ayrı ayrı ve ∑CR değerleri olarak, iki farklı maruziyet yolu için hesaplanmıştır. GK bölgesi için ∑7 PAH CR değerleri 3,39E-04 ve 1,59E-03 aralığında olup kabul edilebilir klavuz değerini (1.0E-06) önemli ölçüde aşmaktadır. Diğer tüm bölgeler için klavuz değerlerin üzerinde sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma bölgelerindeki topraklar için ∑7 kanserojen PAH tehdit oluşturmaktadır. Benzer şekilde, her bölgedeki HQ değerleri ∑5 kanserojen olmayan PAH türü için ayrı ayrı ve ∑HQ değerleri olarak, iki farklı maruziyet yolu için hesaplanmıştır. ∑HQ değerleri 0 ve 0,14 aralığında değişmekte olup MY bölgesinde ∑5 PAH değerini oluşturacak kirletici çeşidi bulunmamaktadır. Tüm bölgelerdeki değerler 1.0'lık kanserojen olmayan organik kirleticiler için USEPA'nın kılavuz risk değerinin oldukça altındadır. Bu sonuçlar, ∑5 PAH'ların bu bölge halkı için risk teşkil etmediğini göstermiştir. Çalışmadan elde edilen verilere göre, yoğun trafik, sanayi ve yerleşim merkezlerine yakınlık ∑12 PAH konsantrasyonunun yüksek değerlerde görülmesine sebep olup tüm bölgelerde ortaya çıkan sağlık risklerinin artmasında etken olarak belirlenmiştir.

4. Sonuçlar

Bursa'daki zeytin arazileri topraklarındaki PAH konsantrasyonlarını, halka dağılımları, toksisite ve risk değerlerini tespit etmek amacıyla bu çalışma gerçekleştirilmiştir. En yüksek ve en düşük ∑12 PAH ve ∑7 PAH konsantrasyonları sırasıyla GK ve MY Bölgesinde ölçülmüş olup ∑12 PAH konsantrasyon değerleri sırasıyla 2452 ng/g KM ve 2 ng/g KM ve ∑7 PAH konsantrasyonları 1071 ng/g KM ve 2 ng/g KM'dir. Kanserojen özellik gösteren bütün PAH türleri GK Bölgesinde mevcut olup kanserojen özellikteki en baskın PAH türünün benzo(a)antrasen olduğu belirlenmiştir. MY bölgesinde ise kanserojen özellikteki PAH türleri mimimum seviyede çıkmıştır. Kırsal özellikteki MY bölgesinde herhangi bir kirletici kaynağının olmaması PAH kirliliğinin düşük çıkmasında etkili olduğu kanaatine varılmıştır.

Tüm bölgelerde en baskın grup 4 halkalı PAH'lar olup (%71,7), GK bölgesinin %87,3'ünde 4 halkalı türlerin baskın olduğu tespit edilmiştir. Bunu nedeni GK bölgesinde trafikten ve rüzgarla yakın emisyon kaynaklarından kirliliğin taşınması olarak açıklanmıştır. MY bölgesinde 5-6 halkalı PAH türüne rastlanmamıştır.

GK bölgesi için ∑7 PAH CR değerleri 3,39E-04 ve 1,59E-03 aralığında ölçülmüştür. Bu değerler kabul edilebilir klavuz değerlerin (1.0E-06) üstündedir. HQ değerleri 0 ve 0,14 aralığında ölçülmüştür. MY bölgesinde ∑5 PAH değerini oluşturacak kirletici çeşidi bulunmamaktadır. Ulaşım, sanayi ve konutlardaki artışın bölgedeki kanserojen PAH konsantrasyonlarını yükselttiği ve bölge halkı için sağlık risklerini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

∑12 BaP_{eq} değerleri 0,2 ve 149,4 ng/g KM arasında değişmekte olup en yüksek ∑12 BaP_{eq} değeri 149,4 ng/g KM GK Bölgesinde elde edilmiştir. Bu çalışmada incelenen 7 bölgedeki zeytin topraklarında CCME'de belirtilen $\sum_7 BaP_{eq}$ sınır değerinin aşılmadığı tespit edilmiştir.

Çalışmanın sonucunda elde edilen verilere göre genellikle sanayi, trafik ve yerleşimin yoğun olduğu bölgelerde PAH kirliliğinin yüksek konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Ayrıca kanserojen özellikteki PAH türlerine daha çok bu bölgelerde rastlanmıştır. Kırsal kesimlerde ve kirletici kaynağın bulunmadığı bölgelerde ise PAH konsantrasyonlarının büyük oranda düştüğü hatta bazı bölgelerde bazı türlerin LOD değerin altında ölçüldüğü görülmüştür. Önümüzdeki çalışmalarda zeytin agaçlarındaki (yaprak, dal) ve zeytindeki PAH kirlilik seviyelerinin belirlenmesi ve toprak verileriyle birlikte değerlendirilmesi insanlar için sağlık riski oluşturma potansiyellerinin daha detaylı bir şekilde değerlendirilmesi açısından faydalı olacaktır.

Kaynakça

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

[2] Gaga, E., O., 2004, Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara. DTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi, Ankara.

[3] N-Poppi, N., Santiago-Silva, M. 2005. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Selected Organic Compounds in Ambient Air of Campo Grande City,

Brazil, Atmospheric Environment, Cilt.39,s.2839-2850, doi.org/10.1016/j.atmo senv. 2004.10.006

[4] IPCS, 1998. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons" Environmental Health Criteria 202, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva.

[5] ASTDR, 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta (GA): Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA.

[6] Walker, C., H., 2001. Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective. CRC Press, New York.

[7] Villanneau, E., Saby, N., Orton, T., Jolivet, C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., Arrouays, D. 2013. First Evidence of Large-scale PAH Trends in French Soils, Environmental Chemistry Letters,Cilt.11, s.99–104, doi 10.1007/s10311-013-0401-y

[8] Ene, A., Bogdevich, O., Sion, A. 2012. Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides (OCPs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Topsoils from Se Romania, Science of the Total Environment, Cilt.439,s.76-86, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.004

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

[10] Karaca G. Determination of PAHs levels in the treatmentsludge, Nılufer Creek sediment and investigation ofremoval methods, Uudağ üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü . Doktora Tezi, Bursa.

[11] Salihoğlu, K., Salihoğlu, G., Taşdemir, Y., Cindoruk, S.S., Yolsal, D., Ogulmus, R., Karaca, G. 2010. Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Levels in Sludges from Municipal and ındustrial Wastewater Treatment Plants. Archieves of Environmental Contamination Toxicology, Cilt.58, s.523–534,doi: 10.1007/s00244-009-9389-5

[12] Wang, Y., Zhang, Q., Lv, J., Li, A., Liu, H., Li, G., Jiang, G. 2007. Polybrominated Diphenyl Ethers And OCPs in Sewage Sludge of Wastewater Treatment Plants in China, Chemosphere, Cilt.68, s.1683-1691. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.03. 060

[13] Salihoğlu, N.K., Karaca, G., Salihoğlu, G., Taşdemir, Y. 2012. Removal of Polycyclic Aromatic Hhydrocarbons (PAHs) from Municipal Sludge using UV Light. Desalination of Water Treatment, Cilt.44, s.324-333, doi: 10/5004/dwt.2012.2784

[14] TKKY, 2010, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynakli Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik, Resmî Gazete Tarihi: 08.06.2010 Resmî Gazete Sayısı: 27605

[15] Wang, S., Ni, H.G., Sun, J.L., Jing, X., He, J.S. and Zeng, H. , 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from the Tibetan Plateau, China: distribution and influence of environmental factors, Environmentla Science: Processes Impacts, 15,661-667,DOI: 10.1039/C2EM30856H

[16] Ortiz, R., Vega, S., Gutierrez, R., Gibson, R., Schettino, B., Ramirez, M.D. 2012. Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Top Soils from Rural Terrains in Mexico City. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Cilt.88, s.:428-432. DOI 10.1007/s00128-011-0434-5.

[17] Kıstaubayeva, A. 2015. PAH ve OCP Bileşiklerinin Toprak Ortamında Mekânsal Dağılımının Belirlenmesi ve Hava-Toprak Fazı Geçişlerinin Araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü .Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

[18] Ray, S., Khillare, P.S., Agarwal, T., Shridhar, V. 2008. Assessment of PAHs in Soil Around the International Airport in Delhi, India, Journal of Hazardous Materials, Cilt. 156, s.9-16, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.099

[19] Wilcke, W., Müler, S., Kanchanakool, N., Niamskul, C., Zech, W. 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hydromorphic Soils of the Tropical Metropolis Bangkok, Geoderma, Cilt. 91, s.,297-309, doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00012-9

[20] Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., & 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 Material, Cilt. 153, s.1093–1102. DOI:10.1016 /j.jhazmat.2007.09.064

[21] Yu, B.B., Xie, X.J., Ma, L.Q., Kan, H., Zhou, Q.X. 2014. Source, Distribution, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust From Tianjin, China. Environmental Science and Pollution Research, Cilt.21, s.2817-2825. DOI 10.1007/s11356-013-2190-z

[22] Orecciho, S. 2010. Contamination from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Soil of a Botanic Garden Localized Next to a Former Manufacturing Gas Plant, Journal of Hazardous Materials, Cilt.15, s.590-601, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.074.

[23] Wang, Y., Tian., 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. Science of the Total Environment, Cilt.439, s.187–193, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.018

[24] Bortey-Sam, N., Ikenaka, Y., Nakayama, S.M.M., Akoto, O., Yohannes, Y.B., Baidoo, E., Mizukawa, H., Ishizuka, M. 2014. Occurrence, Distribution, Sources and Toxic Potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils From the Kumasi Metropolis, Ghana. Science of the Total Environment, Cilt.496, s.471-478. DOI 10.1016/j.scitotenv.2014.07.071

[25] Zhang, Y.J., Wang, J., Ge, Z.G., Guo, G.L., Gao, S.M. 2014. Survey of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Jiaxing City, China. Environmental Earth and Science, Cilt.71, s.1095-1103. DOI 10.1007/s12665-013-2513-x

[26] Jensen, H., Reimann, C., Finne, T.E., Ottesen, R.T., Arnoldussen, A. 2007. PAH-Concentrations and Compositions in the Top 2 cm of Forest Soils Along A 120 km Long Transect Through Agricultural

Areas, Forests And The City Of Oslo, Norway. Environmental Polluttion, Cilt.145, s.829-838.doi:DOI 10.1016/j.envpol.2006.05.008

[27] Choi, S.D. 2014. Time Trends in the Levels and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) İn Pine Bark, Litter, and Soil After A Forest Fire. Science of the Total Environment,Cilt.470,s.1441-1449.DOI:10.1016 /j.scitotenv. 2013.07.100

[28] Yang, Y., Zhang, X.X., Korenaga, T. 2002. Distribution of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Soil of Tokushima, Japan. Water Air Soil Pollution, Cilt.138, s.51-60. doi:Doi 10.1023/A:1015517504636

[29] Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. 2004. Levels of PAHs in Soil and Vegetation Samples from Tarragona County, Spain. Environmental Pollution, Cilt.132, s.1-11. doi:DOI 10.1016/j.envpol.2004.04.003

[30] Earl, N., Cartwright, C..D., Horrocks, S.J., Worboys, M., Swift, S., Kirton, J.A., Askan, A.U., Kelleher, H., D.J. N. 2003. Review of the Fate and Transport of Selected Contaminants in the Soil Environment Draft, Technical Report P5-079/TR1.

[31] Crepineau-Ducoulombier, C., Rychen, G. 2003. Assessment of Soil and Grass Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Contamination Levels in Agricultural Fields Located Near a Motorway and an Airport. Agronomie, Cilt. 23, s.:345-348. doi:10.1051/agro:2003007

[32] Gülçiçek, G. 2011. Topraktaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) İçin Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması". İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

[33] Karacik, B., Okay, O.S., Henkelmann, B., Bernhoft, S., Schramm, K.W. 2009. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Effects on Marine Organisms in the Istanbul Strait. Environment International, Cilt.35, s.:599-606. doi:10.1016/j.envint.2008.11.005

[34] Garcia, R., Diaz-Somoano, M., Calvo, M., Lopez-Anton, M.A., Suarez, S., Ruiz, I.S., Martinez-Tarazona, M.R. 2012. Impact of a Semi-Industrial Coke Processing Plant in the Surrounding Surface Soil. Part II: PAH Content. Fuel Process Technology, Cilt.104, s.245-252. doi:10.1016/j.fuproc.2012.05.018

[35] Tsai, P.J., Shih, T.S., Chen, H.L., Lee, W.J., Lai, C.H., Liou, S.H. 2004. Assessing And Predicting the Exposures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Carcinogenic Potencies From Vehicle Engine Exhausts To Highway Toll Station Workers. Atmospheric Environment, Cilt.38, s.33-343. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.038

[36] Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff, G.V., Salmon, A.G. 1998. Potency Equivalency Factors for Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hhydrocarbon Derivatives. Regulatory Toxicology and Pharmacology, Cilt.28, s.45-54. DOI 10.1006/rtph.1998.1235

[37] Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Vogt, N.B. 1989. Organic Contaminants in Welsh Soils - Polynuclear Aromatic-Hydrocarbons. Environmental Science and Technology,Cilt.23, s.540-550. Doi 10.1021/Es00063a005

[38] CCME- Canadian Council of Minister of the Environment, 2008. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental And Human Health:Carcinogenic And Other PAHs, in: In Canadian Environmental Quality Guidelines, Canadian Coucil of Ministers of the Environment, Winnipeg.

[39] Fu, X.W., Li, T.Y. Ji,L.,i Wang, L.L., Zheng,L.V., Wang,J.N., Zhang, Q. 2018. Occurrence, Sources and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils Around Oil Wells in the Border Regions Between Oil. Ecotoxicology and Environmental Safety,Cilt.157,s.276-284.https://doi.org/10.1016/ j.ecoenv.2018.03.054

[40] EPA-Environmetnal Protection Agency, 2011. Integrated Risk Information System ⟨https:// www.epa.gov/iris⟩