İNEGÖL İLÇESİNDEKİ ÖZEL HAVA KİRLETİCİLERİNİN BELİRLENMESİ

Burak ÇALIŞKAN

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNEGÖL İLÇESİNDEKİ ÖZEL HAVA KİRLETİCİLERİNİN BELİRLENMESİ

Burak ÇALIŞKAN
0000-0002-8729-9441

Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Burak ÇALIŞKAN tarafından hazırlanan "İNEGÖL İLÇESİNDEKİ ÖZEL HAVA KİRLETİCİLERİNİN BELİRLENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK

Başkan	**:**	Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK 0000-0003-4925-8902 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR 0000-0002-2544-9862 Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Prof. Dr. Saliha ŞAHİN 0000-0003-2887-5688 Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Prof. Dr. S. Levent KUZU 0000-0002-2251-3400 İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza
Üye	**:**	Dr. Öğr. Üyesi Aşkın BİRGÜL 0000-0002-7718-0340 Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı	İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali KARA
Enstitü Müdürü
.../..../….

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

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

beyan ederim.

…/…/……

Burak ÇALIŞKAN

TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**" kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK 20.12.2023	Burak ÇALIŞKAN 20.12.2023
İmza Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.	İmza Bu bölüme kişinin kendi el yazısı ile okudum anladım yazmalı ve imzalanmalıdır.

ÖZET

Doktora Tezi

İNEGÖL İLÇESİNDEKİ ÖZEL HAVA KİRLETİCİLERİNİN BELİRLENMESİ

Burak ÇALIŞKAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK

Bu çalışma, Bursa/İnegöl ilçesindeki PAH, ağır metaller ve siloksan konsantrasyonlarının bölgesel ve zamansal değişimlerini inceleyerek mekânsal farklılıkları ve potansiyel kirletici kaynakları belirlemeyi amaçlamıştır. PAH ve ağır metal konsantrasyonlarını ölçmek için ilçenin iki farklı noktasında yüksek hacimli hava örnekleme cihazları kullanılmıştır. PAH örnekleri Aralık 2017 ile Kasım 2018 tarihleri arasında toplanmış, ağır metal örnekleri ise Ocak 2018 ile Kasım 2018 tarihleri arasında alınmıştır. Siloksan konsantrasyonları ise ilçesinin 22 farklı noktasında pasif hava örnekleme cihazları ile yaz (Haziran 2020 ile Temmuz 2020) ve kış aylarında (Aralık 2020 - Ocak 2021) toplanmıştır. Küçük sanayi bölgesi (KSB) ve organize sanayi bölgesini (OSB) temsil eden örnekleme noktalarında elde edilen ortalama toplam PAH konsantrasyonu sırasıyla 1111±1045 ng/m^3 ve 772±864 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır. Bu noktalardaki partikül madde konsantrasyonları ise OSB örnekleme noktasında ortalama 143,33±87,61 µg/m^3 (12,57-437,88 µg/m^3), KSB bölgesinde ise 186,42±126,93 µg/m^3 (25,71-839,64 µg/m^3) olarak bulunmuştur. Bölgedeki biyokütle atıklarının kontrolsüz yakılmasının bu sonuçlara yansıdığı görülmüştür. Moleküler tanı oranları ve PCA analiz sonuçlarının bu durumu desteklemektedir. Her iki analiz sonucuna göre bölgenin ana kirlilik kaynaklarının biyokütle yanması ile araç emisyonları olduğu belirlenmiştir. Ortalama ağır metal konsantrasyonlarında ise OSB örnekleme noktasındaki yıllık ortalama ağır metal konsantrasyonu, KSB bölgesindekinden yaklaşık %30 daha yüksek bulunmuştur. Bu noktalarda hesaplanan ortalama ağır metal konsantrasyonu KSB örnekleme noktasında $\sum_{48}$ 62,42±66,86 µg/m^3, OSB bölgesinde ise $\sum_{48}$ 83,20±114,49 µg/m^3 olarak belirlenmiştir. Atmosferdeki yüksek ağır metal seviyeleri, bölgenin ciddi bir şekilde kirlendiğini göstermektedir. Kış aylarında ölçülen atmosferik siloksan konsantrasyonları, yaz aylarına kıyasla %117 daha yüksek bulunmuştur. İlçedeki ortalama siloksan konsantrasyonu yaz aylarında 190,48±122,71 ng/m^3 iken kış aylarında 413,37±203,79 ng/m^3' hesaplanmıştır. Özellikle arıtma tesisi çevresinde yüksek siloksan konsantrasyonları bulunmuştur. PAH kaynaklı kanser riski, KSB örnekleme noktasında OSB bölgesine göre biraz daha yüksek olsa da, her iki bölge de genel olarak düşük risk kategorisindedir. Ağır metal kaynaklı risk ise çocuklarda yüksek, yetişkinlerde ise orta düzeyde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PAH, ağır metaller, siloksanlar, mobilya endüstrisi, sağlık riski
2023, xiii + 127 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINATION OF SPECIAL AIR POLLUTANTS IN INEGOL DISTRICT

Burak ÇALIŞKAN

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

Supervisor: Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK

This study aimed to investigate the regional and temporal variations of PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon), heavy metal, and siloxane concentrations in the İnegöl district of Bursa, with the goal of identifying spatial differences and potential sources of pollution. High-volume air sampling devices were used to measure PAH and heavy metal concentrations at two different locations in the district. PAH samples were collected between December 2017 and November 2018, while heavy metal samples were taken between January 2018 and November 2018. Siloxane concentrations were obtained using passive air sampling devices at 22 different points in the district during both summer (June 2020 to July 2020) and winter (December 2020 to January 2021). The average total PAH concentration obtained at sampling points representing the Small Industrial Zone (KSB) and the Organized Industrial Zone (OSB) were 1111 ± 1045 ng/m³ and 772 ± 864 ng/m³, respectively. The particulate matter concentrations at these points were found to be 143.33±87.61 µg/m³ (ranging from 12.57 to 437.88 µg/m³) in the OSB sampling point and 186.42±126.93 µg/m³ (ranging from 25.71 to 839.64 µg/m³) in the KSB area. It was observed that the uncontrolled burning of biomass waste in the region contributed to these results, which were supported by molecular diagnostic ratios and PCA analysis. According to both analyses, the primary sources of pollution in the region were biomass burning and vehicle emissions. In terms of average heavy metal concentrations, the annual average heavy metal concentration at the OSB sampling point was approximately 30% higher than that in the KSB region. The calculated average heavy metal concentration at the KSB sampling point was $\sum_{48}$ 62.42±66,86 µg/m³, while it was $\sum_{48}$ 83.20±114,49 µg/m³ in the OSB area. The high levels of heavy metals in the atmosphere indicate significant pollution in the region. Siloxane concentrations measured in the winter months were 117% higher than those in the summer months. The average siloxane concentration in the district was 190.48±122.71 ng/m³ in the summer and 413.37±203.79 ng/m³ in the winter, with particularly high siloxane concentrations observed around the wastewater treatment facility. The cancer risk associated with PAH exposure, while slightly higher in the KSB sampling point compared to the OSB area, generally falls into the low-risk category for both regions. On the other hand, the risk associated with heavy metal exposure is high for children and moderate for adults.

Key words: PAH, heavy metals, siloxanes, furniture industry, health risk

2023, xiii + 127 pages.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılması aşamalarında bilgi ve tecrübesini esirgemeden bana sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK'a, bu tezin oluşturulmasında katkı ve bilgilerini her zaman benimle paylaşan tez izleme komitesindeki sayın hocalarım Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR ve Prof. Dr. Saliha ŞAHİN'e, siloksan analizlerinde yardımcı olan hocam Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI'na, ağır metal analizlerini gerçekleştiren hocam Doç. Dr. Akif ARI'ya laboratuvar çalışmalarında ve sonuçlarında bana her türlü bilgi ve yardım desteği veren Dr. Ahmet Egemen SAKIN'a, Barış YAMAN'a, benimle beraber çalışarak tezimin başarılı bir şekilde tamamlanmasında ve yazım kontrol aşamasında verdikleri öneriler için Arş. Gör. Dr. Leyla GAZİGİL'e, ismini sayamadığım diğer arkadaşlarıma, her zaman arkamda olan ve desteklerini benden esirgemeyen babam Candan ÇALIŞKAN, annem Sevda ÇALIŞKAN, ablam Meryem AKBABA ve kardeşim Burhan ÇALIŞKAN'a, sevgili eşim Ayça BİCE ÇALIŞKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın maddi desteğini sağlayan TÜBİTAK'a (Proje no: 116Y258) teşekkür ederim.

Burak ÇALIŞKAN
…/…/…….

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
ABSTRACT vii
TEŞEKKÜR viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbon'lar (PAH'lar) 4
2.1.1. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri 5
2.1.2. PAH'ların kaynakları 11
2.1.3. PAH'ların toksik etkisi 13
2.2. Ağır Metaller 17
2.2.1. Ağır metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri 18
2.2.2. Ağır metallerin kaynakları 24
2.2.3. Ağır metallerin toksik etkisi 26
2.3. Siloksanlar 29
2.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 30
2.3.2. Siloksanların kaynakları 32
2.3.3. Siloksanların toksisitesi 34
2.4. Sağlık Riski Hesabı 37
3. MATERYAL ve YÖNTEM 42
3.1. Örnekleme Programı 42
3.2. Örnekleme Yöntemi 46
3.2.1. PAH ve ağır metal örnekleme yöntemi 46
3.2.2. Siloksan'ların örnekleme yöntemi 46
3.3. Örneklerin Ekstraksiyonu ve Saflaştırması 49
3.4. Enstrümental Analiz 50
3.5. Kalite Kontrolü & Kalite Güvenirliği 53
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 55
4.1. Atmosferik PAH Konsantrasyonları 55
4.1.1. Toplam konsantrasyon (Gaz+partikül) 55
4.1.2. Gaz/Partikül faz konsantrasyonları 62
4.1.3. Clausius-clapeyron model sonuçları 65
4.1.4. Gaz/Partikül dağılım sonuçları 73
4.1.5. Kaynak karakterizasyonu 73
4.1.6. Sağlık riski 78
4.2. Atmosferik TSP Konsantrasyonları 80
4.3. Atmosferik Ağır Metal Konsantrasyonları 82
4.3.1. Kuru çökelme 91
4.3.2. Element oranları ve kaynak analizi 92
4.3.3. Ağır metallerin oluşturduğu sağlık riski 96
4.4. Atmosferik Siloksan Konsantrasyonları 97
5. SONUÇ 103
KAYNAKLAR 107
ÖZGEÇMİŞ 126

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
m^3	Metreküp
cm^3	Santimetreküp
ng/m^3	Nano gram/metreküp
%	Yüzde
ºC	Santigrat derece
cm	Santimetre
µm	Mikrometre
Pa	Paskal
P	Basınç
L	Litre
mL	Mili litre
ng	Nano gram
H	Henry Sabiti
K_{OW}	Oktanol-su dağılım katsayısı
K_{OA}	Oktanol-hava dağılım katsayısı
R	İdeal gaz yasası sabiti
T	Sıcaklık
ΔH	Buharlaşma entalpisi
m	Lineer regresyon eğim değeri
b	Lineer regresyon kesişim değeri
±	Artı-eksi
v/v	Hacim/hacim
R	Pearson korelasyon katsayısı
PM_{10}	aerodinamik çapı 10 µm ve daha düşük partiküller

Kısaltmalar	**Açıklama**
KOK	Kalıcı organik kirleticiler
PAH	Çok halkalı aromatik hidrokarbon
PM	Partikül madde
PHÖ	Pasif hava örnekleyici
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyici
VMS	Siloksan
cVMS	Halkalı siloksan
lVMS	Doğrusal siloksan
ACE	Aseton
EPA	Çevre koruma ajansı
GC	Gaz kromotografisi
HEX	Hekzan
IARC	Uluslararası kanser araştırma ajansı
LOD	Bulunma sınır değeri
MS	Kütle spektrometresi
OSB	Organize sanayi bölgesi
KSB	Küçük sanayi bölgesi
PUF	Poliüretan sünger
XAD-2	Reçine
R_{fD}	Referans Doz
CSF	Kanser Eğim Faktörü
TSP	Toplam Askıda Partikül

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Çalışma kapsamındaki örnekleme noktaları 45
Şekil 3.2. Siloksan örnekleyiciler..... 48
Şekil 3.3. Siloksanların tespitinde kullanılan pasif örnekleyici 48
Şekil 3.4. Phe türüne ait kalibrasyon eğirisi grafiği 51
Şekil 4.1. Örnekleme noktalarındaki PAH konsantrasyonları 55
Şekil 4.2. Toplam PAH konsantrasyonlarının sıcaklık ile karşılaştırılması 58
Şekil 4.3. Örnekleme dönemi boyunca toplam PAH (gaz + partikül)türlerinin değişimi 59
Şekil 4.4. PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı 60
Şekil 4.5. PAH konsantrasyonlarının (gaz+partikül) halka sayısına göre dağılımı 61
Şekil 4.6. Gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarının tür dağılımları (logaritmik) 63
Şekil 4.7. KSB örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonlarının halka sayısına göre dağılımı..... 64
Şekil 4.8. OSB örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonlarının halka sayısına göre dağılımı..... 64
Şekil 4.9. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası) 66
Şekil 4.10. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası) (OSB)..... 69
Şekil 4.11. Bölgelerin $\log K_p$ & $\text{Log}P_L^\circ$ ilişkileri; a) KSB örnekleme noktası, b) OSB örnekleme noktası. 73
Şekil 4.12. Örnekleme noktalarındaki loading plots grafikleri 78
Şekil 4.13. Örnekleme noktalarındaki score plots grafikleri..... 79
Şekil 4.14. Örnekleme noktalarındaki TSP konsantrasyonları a) mevsimsel, b) aylık 81
Şekil 4.15. Aylık TSP konsantrasyonları a) KSB, b) OSB 82
Şekil 4.16. Ağır metal konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı 83
Şekil 4.17. Ağır metal konsantrasyonlarının aylık dağılımı 86
Şekil 4.18. KSB bölgesindeki ağır metal elementlerinin pearson korelasyon analiz sonuçları..... 90
Şekil 4.19. OSB bölgesindeki ağır metal elementlerinin pearson korelasyon analiz sonuçları..... 91
Şekil 4.20. Örnekleme noktalarındaki toplam siloksankonsantrasyonları a) yaz örnekleme dönemi, b) kış örnekleme dönemi 98
Şekil 4.21. Toplam siloksanların konsantrasyonlarının dağılım haritası (yaz dönemi)..... 100
Şekil 4.22. Toplam siloksan konsantrasyonlarının dağılım haritası (kış dönemi) 100
Şekil 4.23. Siloksan konsantrasyonlarının pearson korelasyon analizi; a) yaz mevsimi, b) kış mevsimi 102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Çok halkalı aromatik hidrokarbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri 6
Çizelge 2.2. PAH türlerinin aşırı soğumuş buhar basınçları (P_L^o) 10
Çizelge 2.3. Siloksanların fiziksel ve kimyasal özellikleri 31
Çizelge 2.4. Sağlık risk değerlendirme modelinin parametre tanımları ve referans değerleri 40
Çizelge 2.5. Ağır metallerin referans doz (R_{fD}) ve kanser eğim faktörü (CSF) değerleri 41
Çizelge 3.1. Analizi gerçekleştirilen elementler, analiz edilen izotoplar ve analiz modları 52
Çizelge 4.1. Örnekleme bölgesindeki türlerin istatiksel değerlerinin özeti 56
Çizelge 4.2. Örnekleme bölgelerinin meteorolojik veriler ile karşılaştırılması. 62
Çizelge 4.3. PAH'lara ait lnP ile 1/T arasındaki lineer regresyon analizlerinden elde edilen istatiksel değerler 72
Çizelge 4.4. Örnekleme noktalarında hesaplanan moleküler tanı oranları 74
Çizelge 4.5. PCA analiz sonuçları 77
Çizelge 4.6. Partikül madde ve ağır metal konsantrasyonlarının meteorolojik veriler ile karşılaştırılması 85
Çizelge 4.7. Ağır metal istatistikleri 87
Çizelge 4.8. Ağır metal bileşiklerinin PCA analiz sonuçları 94

1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar), genellikle endüstriyel faaliyetler, yanma süreçleri, kimyasal üretim, tarım ilaçları ve benzeri insan kaynaklı etkinlikler sonucunda ortaya çıkan sentetik kimyasallardır. Bu kirleticiler uzun süreler boyunca ekosistemde kalabilmektedirler. KOK'lar bulundukları ortamda parçalanmaya karşı direnç göstermekte ve parçalanmaları yıllar ya da yüzyıllar sürebilmektedir. Bu kirleticilerin özellikle uçucu özellikte olması uzun mesafelere taşınabilmelerini kolaylaştırmaktadır (Primbs vd., 2008; Lin vd., 2022). Bu sebepten dolayı da neredeyse Dünya'nın her yerinde tespit edilebilen kirleticiler durumuna gelmişlerdir. En önemli özelliklerinden bir diğeri ise bu kirleticilerin hidrofobik ve lipofilik karakterde olmasıdır (Anh vd., 2020; Topuz, 2022; Zhu vd., 2022). Bu özelliklerinden dolayı da özellikle canlı organizmaların yağ dokularında birikim gösterebilmektedirler (Essumang vd., 2012; Zhang vd., 2023). Maruziyet düzeyleri ne kadar düşük olsa da zaman geçtikçe toksikolojik olarak önemli konsantrasyonlara ulaşabilirler. Kalıcılık ve çevrede yaygın bulunabilirlik, potansiyel maruziyet olasılığını artırır, bu nedenle KOK'lar küresel bir tehdit olarak kabul edilir (Kodavanti vd., 2014).

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), iki ya da daha fazla birleşik benzen halkasına sahip olan, genellikle alkil yan grupları içeren bileşiklerdir. Çevrede en sık karşılaşılan Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar, iki ile yedi birleşik benzen halkasına sahiptir, ancak daha fazla halkaya sahip PAH'lar da bulunur. Saf hallerinde PAH'lar oda sıcaklığında düşük uçuculuğa sahip katı maddelerdir ve renksizden beyaza veya soluk sarı-yeşile kadar değişen görünüme sahiptirler (Rengarajan vd., 2015). Su içinde çözünürlükleri nispeten düşüktür, çoğu foto oksidasyona uğrayabilir ve daha basit maddelere parçalanabilir (Zhao vd., 2022). PAH'lar, odun, tütün ve karbon bileşiklerinden oluşan diğer yakıt kaynaklarının yetersiz yanması sonucunda kolaylıkla oluşur (Caliskan vd., 2020). Bu nedenle, bazı PAH türlerinin doğal kaynaklardan, örnek olarak volkanik patlamalar veya orman yangınları gibi, kaynaklanabileceği kabul edilmektedir (Xu vd., 2006). Ancak, çevredeki varlıkları çoğunlukla kömürle çalışan enerji santralleri, deniz taşımacılığı faaliyetleri ve atık döküm alanları gibi insan kaynaklı faaliyetlerden kaynaklanmaktadır (Zhang & Tao, 2009; Cai vd., 2018; Wu vd., 2021).

Ağır metaller, biyolojik olarak çözünmeyen, uzun yarı ömürlü ve çeşitli organlarda birikebilen, istenmeyen yan etkilere neden olabilen kimyasal maddelerdir. (Cao vd., 2014). Bu elementler hava aracılığı ile taşınarak toprak, su veya besinlerde birikim gösterebilirler (Cai vd., 2019). Her ne kadar elementlerin bazıları metabolik reaksiyonlar için eser miktarlarda gerekli olsa da yüksek konsantrasyonları toksik etki yaratmaktadırlar. Canlı vücuduna solunum, sindirim ya da dermal yol ile alınan bu elementler kanserojenik (cilt, mesane, böbrek, karaciğer ve akciğer vb.), nörolojik ya da mutajenik sağlık problemlerine yol açmaktadırlar (Sah vd., 2019; Sielski vd., 2021). Ağır metaller ekosisteme doğal kaynakların (kayaların aşınması, volkanlar, deniz spreyi v.b.) yanı sıra endüstriyel faaliyetler, üretim tesisleri, motorlu taşıtlar, petrokimya, ısınma ve elektrik üretimi için fosil yakıt kullanımı gibi çeşitli yollar ile verilmektedirler (Tasdemir vd., 2006; Scerri vd., 2019; Siciliano vd., 2021). Araç kaynaklı ağır metaller, lastiklerden, fren balatalarının aşınmasından ya da çöken yol tozlarının tekrar asılı hale gelmesinden ortaya çıkmaktadırlar (Nuhoglu vd., 2020; Pio vd., 2022).

Uçucu metil siloksanlar (VMS'ler), moleküler ağırlıkları birkaç yüz ile birkaç yüz bin arasında değişen bir kimyasal grubudur ve genellikle silikonlar olarak da adlandırılırlar. (Sánchez-Brunete vd., 2010). Siloksanlar, halkalı (cVMS) veya doğrusal (lVMS) bir omurga yapısı oluşturan oksijen atomları aracılığıyla bağlanan silisyum atomlarından oluşur. En basit biçimde yan zincirler metil gruplarından (dimetilsiloksanlar) oluşur. Bu yapıları, düşük yüzey gerilimi, fizyolojik inertlik, yüksek termal stabilite ve pürüzsüz bir doku gibi özellikler kazandırır (Liu vd., 2014). Lineer ve halkalı uçucu metilsiloksanlar doğal kaynakları olmayan sentetik kimyasallardır. Halkalı siloksanlar genellikle yüksek molekül ağırlıklı siloksanların üretimi için ara maddeler olarak veya doğrudan akışkanlar olarak kullanılır. Bu kirleticiler cilt bakım kremleri, saç kremleri, antiperspirantlar gibi kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaktadır (Capela vd., 2016). Ayrıca inşaat malzemeleri, yapıştırıcılar, elektronik cihazlar, otomotiv cilaları, yakıt katkı maddeleri ve diğer silikon içeren ürünler gibi çeşitli evsel ve endüstriyel ürünlerde kullanılmaktadır (Capela vd., 2017; Mojsiewicz-Pieńkowska & Krenczkowska, 2018).

İnegöl ilçesi mobilya sanayi başta olmak üzere tekstil, cam, kimya, kauçuk ve plastik gibi birçok sanayi koluna ev sahipliği yapmaktadır. Ayrıca ilçenin merkez hattından geçen Eskişehir-Bursa yolunda İnegöl Ticaret ve Sanayi Odasının 2018'deki raporuna göre günlük 27,821 araç geçişinin olduğu ifade edilmektedir. Kentin topoğrafik yapısının çanak şeklinde olması sebebiyle atmosferik kirleticilerin dağılımı minimum düzeyde olmaktadır. Türkiye'de atmosferik PAH'ların, ağır metal ve siloksanların konsantrasyonuna dair çalışmalar bulunmasına karşın İnegöl ilçesinde yapılan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır (Tasdemir vd., 2006; Yatkin & Bayram, 2008; Odabasi vd., 2015; Cetin vd., 2018; Dumanoglu vd., 2018; Bayramoğlu Karşı vd., 2020; Cindoruk vd., 2020; Yaman vd., 2020; Kurkcuoglu & Zengin, 2021; Sari vd., 2021). Bu çalışmanın araştırma motivasyonu kentin hem sanayi şehri olması, kontrolsüz mobilya sektörünün bulunması, trafik yükünün fazla olması hem de tarım kenti olarak ifade edilmesinden dolayı atmosferik kirletici konsantrasyonlarının tespitinin önemine dayanmaktadır. Bu çalışmanın amacı;

- PAH'ların, ağır metallerin ve siloksanların atmosferik seviyeleri belirlenerek aylık ve mevsimsel değişimlerinin incelenmesi,
- Bu kirleticilerin mekânsal farklılıklarının ortaya konması,
- İlçenin sağlık riskinin hesaplanması,
- Temel Bileşenler Analizi ile muhtemel kaynak tespitinin yapılması olarak belirlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), iki veya daha fazla birleşik aromatik halka içeren çeşitli organik bileşiklerden oluşan büyük bir gruptur (Haroun vd., 2020). Hem gaz fazda hem de partikül fazda bulunabildiklerinden dolayı yarı-uçucu gruba girerler. Genel olarak, PAH'lar benzen halkası sayısına göre üç sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar 2-3 halkalı (düşük molekül ağırlıklı), 4 halkalı (orta molekül ağırlıklı) ve 5-6 halkalıdır (yüksek molekül ağırlıklı) (Hu vd., 2021). Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar genellikle gaz fazda bulunma eğilimindeyken, yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar partikül fazda bulunma eğilimindedirler (Nguyen vd., 2020).

PAH'lar ekosistem içinde yayılabilen bileşiklerdir. Atmosferde bulunan PAH'lar, yağış veya kuru çökelme yoluyla toprak, bitki ve su ortamlarında birikebilirler. Endüstriyel ve kentsel atıklardan akış sularıyla birlikte su yoluyla taşınarak su ekosistemlerine ulaşırlar (Sharma vd., 2018). Buradan da yeraltı sularına geçebilirler. Ayrıca atmosferde partiküllerin üzerine tutunarak meteorolojik koşulların etkisi ile uzun mesafelere taşınabilmektedirler. Fizikokimyasal özelliklerine ve çevresel koşullara bağlı olarak, bu bileşikler çeşitli çevresel matrislerde yaygın olarak bulunurlar. Özellikle atmosferde gaz veya partikül fazda, suda ise çözünmüş fazda veya partikül maddeye bağlı olarak bulunabilirler. PAH'ların bu çevresel bölgeler arasındaki dağılımı, uçuculuk, çözünürlük gibi fiziksel özellikleri ve çevresel faktörler tarafından belirlenir. Bu bileşiklerin kıyı bölgelerine transferi ise farklı yollar, mekanizmalar veya süreçler aracılığıyla gerçekleşebilir. Bu transfer süreçleri arasında atmosferik süreçler (yağış/diffüz gaz alışverişi) ve nehir girişleri (akıntı, atık deşarjı) yer almaktadır. Özellikle, kimyasalların bir su ortamına transferi genellikle hava-su arayüzünde difüzyonel gaz alışverişi yoluyla gerçekleşir ve bu süreç, fizikokimyasal özellikler ve çevresel koşullar tarafından kontrol edilir (Bidleman & McConnell, 1995; M. Der Fang vd., 2008).

2.1.1. PAH’ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

PAH'lar genellikle düzlemsel yapıya sahiptir. Saf kimyasallar olarak, soluk veya yeşilimsi-sarı, beyaz veya renksiz kristal halinde bulunurlar, hafif ve aromatik bir kokuya sahiptirler (Çizelge 2.1). BaA, DB[ai]P ve In[cd]P gibi bazı PAH'lar, yeşilimsi-sarıdan parlak mavi-mor veya kahverengiye kadar değişen floresan özellik gösterirler. Oda sıcaklığında, çoğu PAH genellikle katı halde bulunur, yüksek hidrofobik özelliklere sahiptir ve organik çözücülerde çok çözünürler. PAH'ların su içinde çözünürlüğü içerdikleri aromatik halkaların sayısıyla ters orantılıdır. PAH'lar ayrıca yüksek erime ve kaynama noktalarına ve düşük buhar basınçlarına sahiptir. Buhar basıncı moleküler kütle arttıkça azalma eğilimindedir ve 10'dan fazla büyüklük farkı gösterebilir.

Çizelge 2.1. Çok halkalı aromatik hidrokarbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Tamakawa, 2008)

IUPAC adı	Bu bölümde kullanılan kısaltma	CAS numarası	Kimyasal formül, moleküler ağırlık	Rengi	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Su çözünürlüğü (mg/L)	Oktanol-su bölünme katsayısı (log P)	Buhar basıncı (mm Hg) (25°C)
Asenaften	Ace	83-32-9	$C_{12}H_{10}$ 154,21	Beyaz kristal	93,4	279	3,9 (25°C)	3,92	0,0025
Asenaftilen	Acy	208-96-8	$C_{12}H_{8}$ 152,2	Veri yok	92,5	280	16,1 (25°C)	3,94	0,000912
Antrasen	Anth	120-12-7	$C_{14}H_{10}$ 178,24	Beyaz kristal yapraklar, mavi-mor	215	339.9	0,0434 (241C)	4,45	2,67E-006
Benz[a]antrasen	BaA	56-55-3	$C_{18}H_{12}$ 228,3	Renksiz	84	437.6	0,0094 (25°C)	5,76	1,9E-006
Benzo[b]floranten	B*b*F	205-99-2	$C_{20}H_{12}$ 252,32	Veri yok	168	No data	0,0015	5,78	5E-007
Benzo[k]floranten	BkF	207-08-9	$C_{20}H_{12}$ 252,32	Soluk sarı	217	480	0,0008	6,11	9,65E-010
Benzo[ghi]perilen	B*ghi*P	191-24-2	$C_{22}H_{12}$ 276,34	Veri yok	278	W500	0,00026	6,63	1E-010
Benzo[a]piren	B*a*P	50-32-8	$C_{22}H_{12}$ 252,32	Sarı	176,5	311	0,00162(25°C)	6,13	5,49E-009

Çizelge 2.1. Çok halkalı aromatik hidrokarbonların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Tamakawa, 2008) (devam)

Chrysene	Chr	218-01-9	$C_{18}H_{12}$ 228,3	Beyaz	258,2	448	0,002	5,81	6,23E-009
Dibenz[ah]antrasen	DahA	53-70-3	$C_{22}H_{14}$ 278,36	Beyaz	269,5	524	0,00249	6,75	1E-010
Floranten	Flt	206-44-0	$C_{16}H_{10}$ 202,26		107,8	384	0,26 (25°C)	5,16	9,22E-006
Floren	Fluo	86-73-7	$C_{13}H_{10}$ 166,22	Beyaz	114,8	295	1,89 (25°C)	4,18	0,00842
İndeno[1,2,3-cd]piren	Indp	193-39-5	$C_{22}H_{12}$ 276,34	Veri yok	163,6	536	0,0019 (25°C)	6,7	1,25E-010
Naftalin	Nap	91-20-3	$C_{10}H_8$ 128,18	Beyazdan kahverengiye	80,2	217.9	31 (25°C)	3,3	0,085
Fenantren	Phe	85-01-8	$C_{14}H_{10}$ 178,24	Renk Yok	99,2	340	1,15 (25°C)	4,46	0,000112
Piren	Pyr	129-00-0	$C_{16}H_{10}$ 202,26	Renksizden açık sarıya	151,2	404	0,135 (25°C)	4,88	4,5E-006

Bu fizikokimyasal özellikler, PAH'ların çevredeki dağılımını etkiler. Sulu ortamlarda, PAH'lar genellikle partikül madde üzerinde adsorbe olmuş halde veya yağlı maddelerde çözünmüş olarak bulunurlar; bu da suyu kirletebilir. Dört veya daha fazla aromatik halka içeren ağır molekül ağırlıklı PAH'lar neredeyse sadece partikül maddeye bağlıdır, düşük molekül ağırlıklı PAH'lar ise su içinde çözünmüş halde bulunabilir (Tamakawa, 2008). Atmosferik ortamda, daha hafif PAH'lar gaz fazı ve partiküller arasında dağılım gösterirken, daha ağır PAH'lar yalnızca partiküllerle ilişkilidir. PAH'lar genellikle inert bileşiklerdir. Ancak güneş ışığı varlığında, oksijenli PAH'lara kolayca ayrışırlar. Partiküle bağlı olmayan PAH'larda partiküle bağlı olanlara oranla daha hızlı bir foto-oksidasyon gerçekleşir (Tamakawa, 2008). Atmosferik ortamdaki PAH'lar ayrıca azot oksitlerle kolayca reaksiyona girerek nitro-PAH'lar oluşturabilir (Bandowe & Meusel, 2017). PAH analizinde, bu bileşiklerin fotodekompozisyonunu önlemek için tüm aşamalarda bu bileşiklerin kararsızlığına dikkat etmek önemlidir. PAH'lar için bir analitik yöntem tasarlamak ve seçmek için fiziksel ve kimyasal özelliklerinin önemli olduğu unutulmamalıdır.

- **Junge-Pankow adsorbsiyon modeli**

PAH'ların gaz veya partikül fazda dağılımı, çeşitli faktörlere bağlı olarak kontrol edilir. Bu faktörler arasında buhar basıncı, atmosfer sıcaklığı ve toplam askıda partikül konsantrasyonu (TSP) gibi etkenler bulunur. Bu faktörler, PAH'ların atmosferdeki davranışını etkileyerek dağılımını belirler. Gaz veya partikül fazda bulunma oranları, PAH'ların atmosferdeki davranışını etkiler. PAH'ların gaz veya partikül fazda kalma süreleri ve çevreden uzaklaştırılma hızları, gaz/partikül dağılımına bağlı olarak ıslak ve kuru çökelme yoluyla değişir. Bu nedenle, gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarının belirlenmesi için yüksek hacimli hava örnekleme (YHHÖ) cihazları kullanılır. PAH'ların gaz ve partikül faz fraksiyonlarının belirlenmesi, modelleme yöntemlerinin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Modelleme, gaz/partikül dağılımını tahmin etmek ve farklı fiziko-kimyasal özelliklere sahip PAH'ların atmosferdeki davranışını anlamak için önemli bir adımdır. Bu amaçla çeşitli yöntemler kullanılır.

PAH'lar gaz ve partikül fazda bulunabilmekte ve dağılımları bir dağılım katsayısı ile açıklanmaktadır (Pankow, 1987; Harner & Bidleman, 1998; Odabasi vd., 2006).

$$K_p = \frac{F/_{TSP}}{A} \quad (2.1)$$

Bu denklemde;

- Kp dağılım katsayısı ($m^3/\mu g$),
- F partikül fazdaki PAH konsantrasyonu (ng/m^3),
- TSP atmosferdeki toplam askıdaki partikül madde konsantrasyonu ($\mu g/m^3$),
- A gaz fazdaki PAH konsantrasyonu (ng/m^3) ifade etmektedir.

Bu dağılım katsayısı ile aşırı soğumuş buhar basınçları (P_L^o) arasında doğrusal bir ilişki kurularak (2.2) numaralı denklem elde edilmektedir. Bu denklemde m_r ve b_r değerleri $\log K_p$'ye karşı $\log P_L^0$ değerlerinin grafiğinden elde edilmektedir.

$$logK_p = m_r logP_L^{\,o} + b_r \quad (2.2.)$$

$\log P_L^o$ değeri hesaplanması için 2.3 numaralı denklemden yararlanılır. m_L ve b_L değerleri literatürden elde edilmiş olup Çizelge 2.2'de kullanılan bu değerler verilmiştir. m_L ve b_L değerleri bulunamayan PAH türleri için ise 298,15 K'deki literatür değerleri alınmıştır.

$$logP_L^{\,0} = m_L/T + b_L \quad (2.3)$$

Çizelge 2.2. PAH türlerinin aşırı soğumuş buhar basınçları (P_L^o)

PAH Türleri	$logP_L^o$		Kaynak
	m_L	b_L	
Nap	-2930	11.39	(Lei vd., 2002)
Acy	-2855	9.93	(Odabasi vd., 2006)
Ace	-3337	11.37	(Odabasi vd., 2006)
Fluo	-3492	11.43	(Odabasi vd., 2006)
Phe	-3768	11.54	(Odabasi vd., 2006)
Anth	-3780	11.54	(Lei vd., 2002)
Flt	-4141	11.66	(Odabasi vd., 2006)
Pyr	-1.97*		(H. Hu vd., 2019)
BaA	-3.97*		(H. Hu vd., 2019)
Chr	-4679	11.92	(Odabasi vd., 2006)
BbF	-5148	12.48	(Odabasi vd., 2006)
BkF	-5165	12.5	(Odabasi vd., 2006)
BaP	-5252	12.59	(Odabasi vd., 2006)
Indeno	-5694	13.13	(Odabasi vd., 2006)
DahA	-5794	13.31	(Odabasi vd., 2006)
BghiP	-5737	13.15	(Odabasi vd., 2006)

*298,15 K'deki $logP_L^o$ değerleri

- **Clausius-Clapeyron denklemi**

Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz fazda ölçülen konsantrasyonları, sıcaklıkla yakından ilişkilidir. Sıcaklık arttıkça, yarı uçucu organik bileşiklerin buharlaşma hızı da artar ve dolayısıyla gaz fazdaki konsantrasyonları da yükselir. Bu durum, Clausius-Clapeyron denklemiyle açıklanabilir (Sofuoglu vd., 2001).

$$InP = -\frac{\Delta Hv}{RT} + sabit \tag{2.4}$$

Bu denklemde;

- P: Yarı uçucu organik bileşiğin gaz faz kısmi basıncı (atm)
- ΔH_V: Buharlaşma entalpisi (kJ/mol)
- R: Gaz sabiti
- T: Ortalama sıcaklık (^oK)

Clausius-Clapeyron diyagramlarının eğim değerleri, organik bileşiklerin kısa veya uzun mesafeli taşınmasıyla ilgili önemli bilgiler sağlar. Yarı uçucu bileşiklerin atmosferdeki konsantrasyonları, eğimin mutlak değeri düşük olduğunda daha çok uzak kaynaklardan etkilenir. Ancak eğimin mutlak değeri yüksek olduğunda, konsantrasyonlar daha çok yerel kaynaklar tarafından kontrol edilir. Bu durum, örnekleme bölgesindeki yerel kaynakların etkisinin daha belirgin olduğunu gösterir (Wania vd., 1998).

Bu çalışmada, her bir PAH bileşiği için gaz fazdaki kısmi basınç değerinin doğal logaritması (lnP) ile sıcaklıkın tersinin (1/T) günlük değerleri arasındaki ilişki lineer regresyon analizleri kullanılarak incelenmiştir.

$$InP = \frac{m}{T} + b \tag{2.5}$$

Denklem için gerekli olan basınç değeri PV=nRT (ideal gaz denklemi) bağıntısından elde edilmektedir.

2.1.2. PAH'ların kaynakları

Çevreye başlıca PAH kaynakları olan üç tip vardır: pirojenik, petrojenik ve biyolojik kaynaklar. Bir süreç olan pirolizde, organik maddeler yüksek sıcaklıklarda düşük oksijen veya oksijensiz koşullarda maruz kaldığında pirojenik PAH'lar oluşur. Kömürün kok ve katran olarak yok edici distilasyonu veya petrol kalıntılarının daha hafif hidrokarbonlara termal çatlaması, bilinçli olarak gerçekleşen pirolitik süreçlerdir. Bu arada, diğer bilinçsiz süreçler araçlarda motor yakıtlarının tam yanmaması, orman yangınlarında ve şöminelerde odunun tam yanmaması, ısıtma sistemlerinde yakıtların tam yanmaması sırasında meydana gelir. Pirojenik süreçlerin gerçekleştiği sıcaklıklar genellikle 350

^{o}C'den (veya daha fazla) 1200 ^{o}C'ye kadar değişmektedir. Pirojenik PAH'lar genellikle kentsel bölgelerde ve PAH kaynaklarına yakın bölgelerde daha yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Ayrıca, PAH'lar daha düşük sıcaklıklarda da oluşabilir. Bu bağlamda, ham petrol olgunlaşması ve benzeri süreçler sırasında oluşan PAH'lar petrojenik olarak adlandırılır. Bu tür petrojenik PAH'lar, ham petrol ve ham petrol ürünlerinin yaygın olarak taşınması, depolanması ve kullanımı nedeniyle yaygındır. Petrojenik PAH'ların başlıca kaynakları arasında okyanus ve tatlı su petrol sızıntıları, yeraltı ve yerüstü depolama tankı sızıntıları ve ulaşımla ilişkili benzin, motor yağı ve ilgili maddelerin çok sayıda küçük salım birikimi yer alır. Organik maddelerin tam yanmaması sırasında PAH'ların oluşabileceği yaygın olarak bilinmektedir. PAH'lar ayrıca petrol ürünlerinde de bulunur.

Öte yandan, PAH'ların biyolojik olarak da üretilebileceği pek bilinmemektedir. Örnek olarak belirli bitki ve bakteri türleri PAH sentezleyebilir veya bitkisel maddenin bozunması sırasında PAH'lar oluşabilir (Lu vd., 2022). PAH'ların oluşum şekli doğal veya insan kaynaklı olabilir.

Doğal PAH oluşumunun örnekleri şunlardır: orman ve çalılık yangınları, volkanlar, bakteriyel ve alglerin sentezi, petrol sızıntıları, petrol hidrokarbonları içeren tortul kayaçların erozyonu ve bitkisel döküntülerin ayrışması. Antropojenik PAH kaynaklarına örnekler ise şunları içerir: endüstriyel faaliyetler, kömür ve petrol yanması, araç emisyonları, atık yakma ve çevresel kirlilikler.

PAH'lar, çeşitli kaynaklar tarafından üretilir ve bunlar genel olarak doğal, evsel, taşınabilir, endüstriyel ve tarımsal kaynaklar olmak üzere birkaç ana kategoriye ayrılabilir (Ravindra, Sokhi, vd., 2008). Orman yangınları ve volkanik patlamalar, pirojenik PAH'ların doğal kaynaklarıdır. Evsel kaynaklar arasında doğal gaz, kömür veya petrolle ısıtma ve odun yakma bulunurken, taşınabilir kaynaklar benzin veya dizel motorlu araçlar, uçaklar ve gemilerden kaynaklanan emisyonları içerir. Endüstriyel kaynaklar, bacalar, kazanlar ve fırınları içerir. PAH'lar ayrıca tarımsal yanma sırasında da yayılırken, açık yakmalar da önemli bir kaynaktır. PAH'lar ayrıca yol kaplama malzemeleri,

kirlenmiş topraklar veya diğer kentsel yüzeylerden uçucu hale gelerek yayılabilir (Melymuk vd., 2012).

Küresel olarak, PAH emisyonlarının başlıca kaynakları biyoyakıtlar (saman, odun kömürü ve hayvan gübresi), orman yangınları ve tüketici ürünlerinin kullanımıdır. Bu tüketici ürünleri kişisel bakım ürünlerinin, ev ürünlerinin, otomotiv ürünlerinin, yapıştırıcı ve sızdırmazlık malzemelerinin, kaplamaların ve diğer ürünlerin kullanımı sırasında yayılan PAH'ları içerir (Zhang & Tao, 2009). Bununla birlikte, atmosferdeki PAH kaynakları ülkeden ülkeye farklılık gösterir. PAH'ların örnek olarak, 2002 yılında ABD'de PAH'ların başlıca kaynakları, odun veya odun artığı kullanan konut kazanlarından kaynaklanan emisyonlar, orman yangınları da dahil olmak üzere açık yakmalardır ve yol üzerindeki taşınabilir kaynaklar 15 PAH türünün emisyonlarına dayanmaktadır (Shields vd., 2013); ancak Zhang & Tao, (2009), tüketici ürünlerinin kullanımının, trafik ve atık yakmanın ABD'deki öncelikli kirletici PAH emisyonlarına en çok katkıda bulunduğunu öne sürmektedir.

Trafik, PAH'ların atmosfere verildiği önemli bir kaynaktır ve motorlu araç sınıflarının farklı PAH emisyon özellikleri vardır. Motorlardaki yanmanın yanı sıra, PAH emisyonları ayrıca yanmamış yakıttan da kaynaklanabilir (Miguel vd., 1998). Sanayi kaynakları arasında kazanlar, alüminyum üretimi, kok üretimi, atık yakma, çimento üretimi, petrokimya endüstrileri, bitüm ve asfalt yer alır (Wang vd., 2018; Li vd., 2019; Zhang vd., 2021). Alüminyum üreticileri, karbon anodunun tam yanmamasından kaynaklanan büyük PAH emisyonlarından sorumludur (Sanderson & Farant, 2005).

2.1.3. PAH'ların toksik etkisi

PAH'lar dünyada yaygın kaynaklara sahip kararlı yapıda kimyasallardır. Volkanik patlamalar gibi doğal kaynaklardan salınabildiği gibi araç emisyonları, endüstriyel emisyonlar, orman yangınları, enerji üretim tesisleri gibi çeşitli antropojenik kaynakları da bulunmaktadır. Sadece birkaç PAH ticari olarak üretilir, bunlar arasında floranten, asenaften ve flören bulunur. Antrasenin bir türevi olan akridin de ticari olarak üretilmektedir. Bunlar sırasıyla ilaçların, floresan boyaların ve perinon pigmentlerin

üretiminde ara maddeler olarak kullanılır (Albers, 2002; Casarett, LJ; Doull, J; Klaassen, 2008). PAH bileşiklerinin yaygın olması, insan nüfusunun doğada bu toksik maddelerin iz düzeylerine maruziyetinin kaçınılmaz olduğunu göstermektedir (Poirier, 2004). İnsan vücudunda PAH alımının başlıca yolları, solunum, sindirim ve dermal emilimdir. İnsanların çoğu çevresel veya mesleki olarak bu toksik maddelere maruz kalmaktadır; ancak sigara içme ve beslenme PAH alımının en önemli kaynakları olduğu tahmin edilmektedir (IARC, 2004). Çevresel maruziyetler arasında sigara kullanımı, egzoz gazları, jeneratör egzoz dumanları, endüstriyel makinelerin neden olduğu kirlilik, endüstriyel olmayan bölgelerde yemek pişirmek için kömür ve odun kullanımı bulunur. Ayrıca, hava yoluyla taşınan PAH konsantrasyonunun diğer mevsimlere göre kış aylarında daha yüksek olduğu bulunmuştur, çünkü kış aylarında ısınma amaçlı yakma faaliyetleri ve artan taşıt emisyonları PAH seviyesine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır (Caliskan vd., 2020; Sun vd., 2022).

Çalışmalara göre, PAH'ların çoğu mutajenik, kanserojen veya her ikisi olarak kabul edilmektedir. Çevre Koruma Ajansı (EPA), bu maddeleri, mutajenisite, toksisite ve kanserojenlik gibi çeşitli özellikleri nedeniyle başlıca kirleticiler olarak belirlemiştir (IARC, 1983). BaP gibi bazı PAH'lar, IARC tarafından grup I (kesinlikle kanserojen) olarak sınıflandırılırken, diğer türler, DahA gibi, grup 2a (olası kanserojen) olarak sınıflandırılmaktadır (Taghvaee vd., 2018). PAH'lar, atmosferde gaz ve partikül halinde bulunabilirler ve hem deri teması yoluyla hem de solunum yoluyla canlı organizmaların vücutlarına girebilirler. $PM_{2.5}$'ler, PAH içerme ihtimali yüksek olduğundan dolayı inhalasyon yoluyla solunum sistemine girebilmeleri endişe vericidir. Bu partikül maddelere tutunan PAH'lar bronşiyollerde birikebilir, bunun sonucunda akciğer hastalıkları, kardiyovasküler sorunlar ve erken ölümlere sebep olabilir (Yin & Xu, 2018). PAH'lar, vücudun çeşitli organlarına zarar verme potansiyeline sahip olan bileşiklerdir, özellikle deri, akciğerler ve mesane gibi organlara etki ederler. Hayvanlar üzerinde yapılan önceki çalışmalar, PAH'ların mutajenik, kanserojenik ve çeşitli toksik etkilere sahip olduğunu göstermektedir (Vera Castellano vd., 2003).

17 PAH türü , potansiyel maruziyet ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler açısından en büyük endişe kaynağı olarak belirlenmiş ve bu nedenle bir grup olarak ifade edilmiştir.

Bu bileşiklerin yaygın dağılımı ve toksikolojik önemleri nedeniyle, PAH'lara maruziyetin biyolojik olarak izlenmesi önemli bir konudur. Bununla birlikte, bireysel PAH'ların sağlık etkileri tam olarak aynı değildir. Kanser Araştırma Uluslararası Ajansı (Abdel-Shafy & Mansour, 2016), bazı PAH'ları insanlar için bilinen, muhtemel veya olası bir şekilde kanserojen olarak sınıflandırır (Grup 1, 2A veya 2B). Bunlar arasında benzo[a]piren (BaP) (Grup 1), naftalen (Nap), krisen (Chr), benz[a]antracen (BaA), benzo[k]fluoranten (BkF) ve benzo[b]fluoranten (BbF) (Grup 2B) bulunmaktadır (Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Bazı PAH'lar, kanserojen, mutajen ve teratojen olarak iyi bilinir ve dolayısıyla insan sağlığına ciddi bir tehdit oluştururlar. PAH'lara inhalasyon maruziyetinden kaynaklanan en önemli sağlık etkisi akciğer kanserinde artmış bir risktir (Chen & Lin, 1997).

Genel nüfusta PAH'lara maruziyetin başlıca yolu, açık ve kapalı ortam havasını solumak, PAH içeren gıdaları tüketmek, sigara içmek veya açık ocaklardan gelen dumanı solumaktır. Tütün dumanı, BaP gibi çeşitli PAH'ları ve 40'tan fazla bilinen veya şüpheli insan kanserojenini içerir (Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Buğday, çavdar ve mercimek gibi bazı bitkiler PAH'ları sentezleyebilir veya su, hava veya toprak yoluyla onları emebilir. Su, topraktan sızabilir veya endüstriyel atıklardan ve petrol sevkiyatı sırasında deniz kazalarından suya girebileceği için belli miktarlarda PAH içerebilir. Toprak da havadan düşen partiküller nedeniyle PAH'lar içerir (Ciecierska & Obiedziński, 2013). Mesleki maruziyet, mekanik, sokak satıcısı, motorlu araç sürücüleri gibi egzoz dumanlarını soluyan işçilerde, madencilik, metal işleme veya petrol rafinerisinde çalışanlarda da olabilir. Bazı maruziyetler aynı anda birden fazla yolu içerebilir, bu da toplam emilen dozu etkiler (Örnek olarak kirli havadan kaynaklanan dermal ve solunum maruziyonları) (Wang vd., 2012). İnsanlar, havada ve yüzey toprağında PAH'lare doğrudan inhalasyon, yutma veya dermal temas yoluyla maruz kalabilirler. Bu nedenle, PAH maruziyeti çoğu insan için düzenli olarak gerçekleşir.

PAH'ları içeren kirletici karışımlara yüksek seviyelerde mesleki maruziyet, göz tahrişi, bulantı, kusma, ishal ve kafa karışıklığı gibi semptomlara yol açabilir (Unwin vd., 2006). Bununla birlikte, bu etkilerden hangi bileşenlerin sorumlu olduğu ve PAH'larla birlikte yaygın olarak bulunan diğer bileşiklerin bu semptomlara neden olabileceği

bilinmemektedir. PAH karışımları ayrıca cilt tahrişine ve iltihaplanmaya neden olabilir. Antrasen, BaP ve naftalin doğrudan cilt tahrişine yol açar. Ancak, antrasen ve BaP'in hayvanlarda ve insanlarda ciltte alerjik reaksiyona neden olan cilt duyarlaştırıcılar olduğu bildirilmiştir (Abdel-Shafy & Mansour, 2016).

Uzun süreli veya kronik maruziyetin neden olduğu PAH'larla ilgili sağlık etkileri, bağışıklık fonksiyonunda azalma, katarakt, böbrek ve karaciğer hasarı (Örnek olarak sarılık), solunum problemleri, astım benzeri semptomlar ve akciğer fonksiyon bozuklukları gibi durumları içerebilir. Bununla birlikte, tekrarlayan cilt teması kızarıklık ve cilt iltihabına neden olabilir. Naftalen adlı belirli bir PAH, büyük miktarlarda solunursa veya içilirse kırmızı kan hücrelerinin parçalanmasına neden olabilir. İnsanların PAH'larla maruz kalması durumunda, oluşabilecek zararlı etkiler büyük ölçüde maruziyet yoluna bağlıdır (Diggs vd., 2011).

Metabolize olmamış PAH'ların toksik etkilere sahip olabilmesine rağmen, ana endişe, bazı PAH'ların epoksitler ve dihidrodioller gibi reaktif metabolitlerinin hücresel proteinlere ve DNA'ya bağlanma yeteneğidir. Bu durum, biyokimyasal bozulmalara, hücresel hasarlara, mutasyonlara, gelişimsel bozukluklara, tümörlere ve kansere yol açabilir (Abdel-Shafy & Mansour, 2016). Kanıtlar, PAH karışımlarının insanlarda kanserojen olduğunu göstermektedir. Bu kanıtlar, PAH içeren karışımlara maruz kalan işçilerin yapıldığı mesleksel çalışmalardan gelmektedir. Uzun süreli çalışmalar, öncelikle cilt ve akciğer kanserlerinde artmış bir risk olduğunu göstermiştir, ayrıca mesane ve gastrointestinal kanserlerde de artmış risk gözlenmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmalardan PAH maruziyetinin ana neden olup olmadığı net değildir çünkü işçiler aynı zamanda diğer kanserojen maddelere (Örnek olarak aromatik aminler) maruz kalmışlardı (Bach vd., 2003).

2.2. Ağır Metaller

Metaller, su içinde çözünmüş iyonlar, buharlar, tuzlar veya mineraller olarak kayalık, kum ve toprakta birçok formda bulunurlar. Ayrıca, organik veya inorganik moleküllere bağlı olabilir veya havadaki partiküllere tutunabilirler. Hem doğal hem de insan kaynaklı süreçler ve kaynaklar metal elementlerini havaya ve suya salar. Metal kaynakları arasında kayaların aşınması ve madencilik, metal işleme ve fosil yakıtların yanması gibi insan faaliyetleri yer alır. Tüketici ürünlerindeki ağır metaller ve endüstriyel süreçler, atıkların yakılması veya gömülmesi yoluyla çevreye karışır. Bunlar, rüzgar ve su tarafından taşınabilen metallerin akışını artırır ve böylece bitkilere, hayvanlara ve nihayetinde insanlara ulaşabilirler.

"Ağır metal" terimi, göreceli olarak yüksek yoğunluğa sahip olan ve düşük konsantrasyonlarda toksik veya zehirli olan herhangi bir metalik kimyasal elementi ifade etmek için kullanılır ve Hg, Cd, As, Cr, Tl ve Pb'yi içerir. Pb, Cd, Hg, As, Se ve Zn gibi ağır metaller, tehlike sınıfının ilk sınıfına aittir. Ağır metaller, dünyanın kabuğunun doğal bileşenleridir ve tüm ekosistemlerde değişen konsantrasyonlarda bulunurlar. Ağır metallerin başlıca antropojenik kaynakları, madencilik faaliyetleri, dökümhaneler, metal işletmeleri ve borulama, yanma yan ürünleri ve trafik dumanı gibi yayılı kaynaklardır. İnsan faaliyetleri, bazı ağır metallerin çevredeki biyocoğrafi ve biyokimyasal döngüleri ve dengeyi radikal şekilde değiştirmiştir.

Ağır metallerin atmosferdeki varlığı, partiküllerin bileşiminde ve boyutunda önemli bir faktördür. Atmosferdeki partikül madde fraksiyonları, genellikle PM_1 (aerodinamik çapı 1 μm'den küçük), $PM_{2,5}$ (aerodinamik çapı 2,5 μm'den küçük) ve PM_{10} (aerodinamik çapı 10 μm'den küçük) olarak sınıflandırılır ve bu fraksiyonlar, hava kalitesinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Ağır metaller, partikül madde içinde taşınarak insanlar ve çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. İnhalasyon, yutma veya dermal temas yoluyla insan vücuduna giren ağır metaller, birikme eğilimindedir (Xue vd., 2019). Uzun süreli maruziyetleri sonucunda ciddi sağlık sorunlarına yol açabilirler. Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki etkileri arasında zehirlenmeler, anemi, nörotoksisite, akciğer hücre hasarı ve solunum sorunları bulunur (Farsani vd., 2018; Y. Li vd., 2023).

Ayrıca, ağır metallerin atmosferik çökelmesi, yer yüzeyindeki toprak kirliliğinin önemli bir kaynağıdır. Atmosferdeki ağır metaller partiküller halinde bulunur ve yağış veya çökelme yoluyla topraklara ulaşır. Atmosferden çökelerek topraklara aktarılan ağır metaller, topraklarda birikebilir ve çevresel kirliliğe neden olabilir. Bu kirlilik, tarımsal projeler, atıksu deşarjları, atmosferik emisyonlar ve diğer antropojenik kaynaklar gibi insan faaliyetleriyle ilişkilendirilen ağır metallerin topraklarda bulunmasından kaynaklanır (Baldantoni vd., 2014). Atmosferik ağır metal girişleri, özellikle tarımsal sistemlerde hızlı bir etkiye sahip olabilir. Araştırmalar, atmosferik çökelme yoluyla topraklara taşınan ağır metallerin tarım arazilerine önemli miktarlarda girdi sağlayabileceğini göstermektedir. Örnek olarak, bazı çalışmalar, atmosferik çökelmenin toplam kadmiyum (Cd) girişinin %50'sine kadarına denk geldiğini ortaya koymuştur (Nicholson & Willis, 1999). Aynı araştırmacılar, nikel (Ni) gibi diğer metallerin de atmosferik çökelme yoluyla topraklara girdisinin, toplam yıllık girişin %32 ila %45'i arasında olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle, atmosferden kaynaklanan ağır metal girişleri, tarımsal sistemlerdeki kirlilik seviyelerini hızla etkileyebilir ve tarım ürünleri üzerinden insanlara maruziyeti artırabilir (Gray vd., 2003; Nadgórska–Socha vd., 2017).

Ağır metallerin topraklarda birikmesi, bitkiler tarafından alınıp biyolojik zincire dahil edilmesiyle çevre ve insan sağlığı açısından endişe verici sonuçlar doğurabilir. Bitkiler, topraktan ağır metalleri emebilir ve bu metalleri besin zinciri aracılığıyla insanlara ve diğer organizmalara aktarabilir (Hosseini Beinabaj vd., 2023). Bu da potansiyel sağlık etkileriyle sonuçlanabilir. Ayrıca, atmosferik ağır metal kirliliği, toprak kirliliğine ek olarak su kaynaklarının da kirlenmesine neden olabilir. Atmosferden çöken ağır metaller, yağışlarla birlikte akarsulara, göllere ve yeraltı su kaynaklarına ulaşabilir, su ekosistemlerindeki canlılara zarar verebilir ve su kaynaklarının kullanılabilirliğini olumsuz etkileyebilir (Qin vd., 2022).

2.2.1. Ağır metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ağır metaller, yüksek özgül kütle ve atom ağırlığına sahip, çevresel açıdan kararlı elementler olarak genellikle tanımlanır. Parlaklık, şekil verilebilirlik ve yüksek elektrik

ve termal iletkenlik gibi özelliklere sahiptirler. Fiziksel veya kimyasal özelliklere dayalı olarak, ağır metaller ile metaller arasındaki sınırlar keskin değildir. Örneğin arsenik, germanyum, selenyum, tellurium ve antimon gibi elementler, hem metallerin hem de metallerin olmayanların kimyasal özelliklerini taşırlar. Bu elementlere "metaloid" denir ve genellikle ağır metaller olarak sınıflandırılırlar. Bu nedenle "ağır metal" kategorisi, oldukça belirsiz ve çok spesifik olmayan bir terimdir (Pourret & Hursthouse, 2019).

Literatürde elementlerin çeşitli allotropik modifikasyonlarının varlığına dair, bazıları şüpheli veya eksik kanıtlara dayanan birçok iddia bulunmaktadır. Ayrıca, bir elementin fiziksel özellikleri küçük miktarlarda safsızlıkların varlığıyla büyük ölçüde değişebilir. Artık %99.9999 saflıkta elementler üretebilen yeni saflaştırma yöntemleri ile elementlerin özelliklerinin yeniden incelenmesi gerekmiştir. Örneğin, toryumun erime noktası, safsızlık olarak küçük bir ThO_2 yüzdesinin varlığıyla birkaç yüz derece değişir. Sıradan ticari tungsten kırılgandır ve sadece zorlukla işlenebilir. Ancak saf tungusten demir testeresi ile kesilebilir, dövülebilir, eğrilebilir, çekilebilir. Genel olarak, burada verilen fiziksel özelliklerin değeri, elementin saf hali için geçerlidir (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Alüminyum, sembolü Al, atom numarası 13, atom ağırlığı 26,98 olan bir elementtir. Erime noktası 660,32 °C, kaynama noktası 2519 °C ve özgül ağırlığı 2,6989'dur. Alüminyum, saflığı beyaz olan bir metaldir. Hafif, toksik olmayan, estetik bir görünüme sahip, kolayca şekillendirilebilen, işlenebilen veya dökülebilen, yüksek ısı iletimine sahip ve mükemmel korozyon direncine sahiptir. Ayrıca manyetik değildir ve kırılabilirlik derecesinde iyi performans gösterir. Elektrik iletkenliği bakımından bakırdan yaklaşık %60 daha düşüktür, ancak hafif olması nedeniyle elektrik iletim hatlarında kullanılır. Alüminyumun saflığı düşük mukavemeti nedeniyle, bakır, magnezyum, silikon, mangan ve diğer elementlerle alaşımlanarak çeşitli kullanışlı özellikler kazandırılabilir. Bu alaşımlar, modern uçak ve roketlerin inşasında hayati öneme sahiptir (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Arsenik sembolü As, atom numarası 33, atom ağırlığı 74,92 olan bir elementtir. Fiziksel özellikleri açısından, elementel arsenik iki katı değişiklikte bulunur: sarı ve gri veya

metalik, sırasıyla 1,97 ve 5,75 özgül ağırlığa sahiptir. Gri arsenik, yaygın olarak bulunan ve kararlı olan formdur. Erime noktası 817 °C'de üçlü bir noktaya sahiptir ve 616 °C'de sublime olur (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Berilyum, sembolü Be, atom numarası 4 ve atom ağırlığı yaklaşık 9,01 olan bir elementtir. Renk olarak çelik gri bir metaldir ve birçok istenen özelliğe sahiptir. Tüm metaller arasında en hafiflerden biridir ve en yüksek erime noktalarından birine sahiptir. Elastiklik modülü, çeliğinkinin yaklaşık üçte biri daha büyüktür. Konsantre nitrik asit saldırısına dayanıklıdır, mükemmel bir ısı iletkenliğine sahiptir ve manyetik değildir. Berilyum, X-ışınlarına yüksek geçirgenliğe sahiptir ve radium veya polonyum gibi alfa parçacıklarının bombardımanına uğradığında, yaklaşık olarak her milyon alfa parçacığı başına 30 nötron üretilir (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Kadmiyum, sembolü Cd, atom numarası 48 ve atom ağırlığı yaklaşık 112,41 olan bir elementtir. admiyum, çoğunlukla çinko, bakır ve kurşun cevherlerinin işlenmesinin bir yan ürünü olarak elde edilir. Bıçakla kolayca kesilebilen yumuşak, mavimsi beyaz bir metaldir ve birçok açıdan çinkoya benzer. En düşük erime alaşımlarının bir bileşeni olarak kullanılır, sürtünme katsayısı düşük olan ve yorgunluğa karşı büyük direnç gösteren yatak alaşımlarında kullanılır, elektrokaplamada yaygın olarak kullanılır ve kullanımının yaklaşık %60'ını oluşturur (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Krom, sembolü Cr, atom numarası 24 ve atom ağırlığı yaklaşık 51,99 olan bir elementtir. Krom, çeliği sertleştirmek, paslanmaz çelik üretmek ve birçok kullanışlı alaşım oluşturmak için kullanılır. Kaplamada, sert ve güzel bir yüzey oluşturmak ve korozyonu önlemek için yaygın olarak kullanılır. Camlara zümrüt yeşili bir renk vermek için kullanılır ve bir katalizör olarak geniş bir kullanım alanı bulur. Kromun bileşiklerinin hepsi renklidir; en önemlileri sodyum ve potasyumun kromatları (K_2CrO_4) ve dikromatları (K_2Cr_2O7) ile potasyum ve amonyum krom alaşımıdır ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$). Dikromatlar, nicel analizde oksitleyici ajan olarak kullanılır ve deri tabaklama işinde de kullanılır. Diğer bileşikler endüstriyel olarak değerlidir; kurşun kromat, krom sarısı adı verilen bir değerli pigmenttir. Krom bileşikleri tekstil endüstrisinde morartı maddesi olarak ve uçak endüstrisi gibi sektörlerde alüminyumun anodize edilmesinde kullanılır.

Refrakter endüstrisi, yüksek erime noktasına, orta derecede termal genleşmeye ve kristal yapı stabilitesine sahip olan kromiti tuğla ve şekiller oluşturmak için kullanışlı bulmuştur (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Kobalt, sembolü Co, atom ağırlığı 58,93 ve atom numarası 27 olan bir kimyasal elementtir. 1495°C erime noktasına sahiptir ve 2927°C kaynama noktasına ulaşır. Yoğunluğu 8,9'dur ve 2 veya 3 değerlikli olarak davranır. Kobalt, demir, nikel ve diğer metallerle alaşımlandığında, manyetik dayanıklılığı yüksek olan Alnico gibi alaşımların üretiminde kullanılır. Ayrıca, yüksek hızlı kesici takımlar, kalıplar ve jet türbinlerinde ve gaz türbin jeneratörlerinde kullanılan yüksek sıcaklık alaşımları olan Stellite alaşımlarında bulunur. Kobalt aynı zamanda elektroliz için kullanılır çünkü görünümü, sertliği ve oksidasyona karşı direnci nedeniyle tercih edilir. Kobalt tuzları, yüzyıllardır porselen, cam, seramik, çini ve emaye üretiminde parlak ve kalıcı mavi renklerin üretimi için kullanılmıştır (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Bakır, sembolü Cu, atom ağırlığı 63,54 ve atom numarası 29 olan bir kimyasal elementtir. Erime noktası 1084,62°C ve kaynama noktası 2562°C'dir. Parlak bir metalik parlaklık kazanır, kırmızımsı renkte olup dövülebilir, çekilebilir ve ısı ile elektriği iyi ileten (elektriksel iletkenlik açısından sadece gümüşten sonra gelir) bir elementtir (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Avrupa'dan adını alan Evropiyum, sembolü Eu, atom ağırlığı 151,96 ve atom numarası 63 olan bir kimyasal elementtir. Erime noktası 822°C ve kaynama noktası 1596°C'dir. Yoğunluğu 5,24'tür. Evropiyum, diğer nadir toprak metalleri gibi hava ile temas ettiğinde yaklaşık 150 ila 180°C'de yanmaya başlar. Kurşun kadar serttir ve oldukça dövülebilirdir. Diğer nadir toprak metalleri arasında en reaktif olanıdır ve hızla oksitlenir. Su ile reaksiyonunda kalsiyum gibi davranır. Evropiyum izotopları iyi nötron emici özellik gösterir ve nükleer kontrol uygulamalarında kullanımı araştırılmaktadır (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Galyum, sembolü Ga, atom ağırlığı 69,72 ve atom numarası 31 olan bir kimyasal elementtir. Erime noktası oldukça düşük olan 29,76°C'dir ve bu, galyumu civa, cesyum

ve rubidyum gibi oda sıcaklığına yakın sıvı hale getiren nadir metallerden biri yapar. Galyum, diaspore, sphalerite, germanite, boksit ve kömür gibi kaynaklarda iz element olarak bulunur. Galyum, yüksek sıcaklık termometrelerinde kullanımı mümkün kılan geniş bir sıvı aralığa sahiptir. Saf galyum, gümüş benzeri bir görünüme sahiptir ve katı hali cam gibi kırılgan bir yapı sergiler. Yarıiletkenlerin dopinginde ve transistör gibi katı hal cihazlarının üretiminde yaygın bir şekilde kullanılır. Ayrıca, ultraviyole aktive toz fosforlarında kullanılmak üzere magnezyum gallat gibi bileşiklerin üretiminde de yer alır (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Germanyum, sembolü Ge, atom ağırlığı 72,63 ve atom numarası 32 olan bir kimyasal elementtir. Erime noktası 938,25°C ve kaynama noktası 2833°C'dir. Element gri-beyaz bir metaloidtir ve saf hali kristal yapılı ve kırılgandır. Oda sıcaklığında havada parlaklığını korur ve yarıiletken uygulamalarda çok önemli bir malzemedir. Arsenik, galyum veya diğer elementlerle doldurulmuş olarak, binlerce elektronik uygulamada transistör elemanı olarak kullanılır (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

İndiyum, sembolü In, atom ağırlığı 114,82 ve atom numarası 49 olan bir kimyasal elementtir. Erime noktası 156,60°C ve kaynama noktası 2072°C'dir. Saf indiyum, parlak bir parlaklığa sahip olan çok yumuşak, gümüş-beyaz bir metaldir. Saf metal büküldüğünde yüksek perdeli bir "çıtırtı" sesi çıkarır. Ayrıca, indiyumun metal üzerine kaplanması ve cam üzerine buharlaşması, gümüşle aynı kalitede ancak atmosferik korozyona daha dayanıklı bir ayna oluşturur (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Demir, sembolü Fe, atom ağırlığı 55,85 ve atom numarası 26 olan bir elementtir. Demirin erime noktası 1538 °C, kaynama noktası 2861 °C ve yoğunluğu 7,87 (20 °C) olarak bilinir. Saf metal kimyasal olarak çok reaktif olup özellikle nemli hava veya yüksek sıcaklıklarda hızla paslanır (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Doğal kurşun (Pb), dört kararlı izotopun bir karışımından oluşur: ^{204}Pb (%1.4), ^{206}Pb (%24.1), ^{207}Pb (%22.1) ve ^{208}Pb (%52.4) . Bu madde mavimsi-beyaz renkte, parlak bir görünüme sahip, dövülebilir ve sünek bir metaldir. Kurşun, korozyona karşı direnci, yüksek yoğunluğu ve düşük erime noktası gibi kullanışlı özellikleri nedeniyle borular,

lehimler ve akümülatörler gibi birçok alanda kullanılmaktadır (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Lityum, sembolü Li, atom ağırlığı 6,93; 6,99 ve atom numarası 3 olan bir elementtir. Erime noktası 180,5 °C, kaynama noktası 1342 °C ve yoğunluğu 0,53 (20 °C) olarak bilinir. Lityum gümüşi bir görünüme sahiptir ve alkali metal serisinin diğer üyeleri olan Na ve K gibi görünür. Su ile reaksiyona girer, ancak sodyum kadar şiddetli değil. Lityum, alevi muhteşem beyaz bir renge dönüştürse de, metal kuvvetli bir şekilde yanarsa alev çarpıcı bir beyaz olur. Bu metal, katı elementler arasında en yüksek özgül ısıya sahip olduğundan ısı transfer uygulamalarında kullanılmıştır; ancak korozyona duyarlıdır ve özel bir işleme ihtiyaç duyar (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Mangan, sembolü Mn, atom ağırlığı 54,94 ve atom numarası 25 olan bir elementtir. Erime noktası 1246 °C, kaynama noktası 2061 °C ve yoğunluğu, alotropik formuna bağlı olarak 7,21 ile 7,44 arasında değişir. Mangan, gri-beyaz bir görünüme sahiptir ve demire benzer, ancak daha sert ve son derece kırılgandır. Kimyasal olarak reaktif bir metaldır ve soğuk su içinde yavaşça parçalanır. Mangan, birçok önemli alaşımın oluşturulmasında kullanılır. Çelikte, mangan haddeleme ve dövme özelliklerini, dayanıklılığı, sertliği, aşınma direncini ve sertleşebilirliği artırır. Mangan metal sadece özel işleme tabi tutulduktan sonra manyetiktir (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Nikel, sembolü Ni, atom ağırlığı 58,69 ve atom numarası 28 olan bir elementtir. Erime noktası 1455 °C, kaynama noktası 2913 °C ve yoğunluğu 8,90 (25 °C) olarak bilinir. Sert, dövülebilir, çekilebilir, bir miktar manyetik ve ısı ve elektrik iletişimi açısından kabul edilebilir bir iletken olan nikel, demir-kobalt grubu metallerine aittir ve başlıca alaşımlar için değerlidir (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Gümüş, sembolü Ag, atom ağırlığı 107,87 ve atom numarası 47 olan bir elementtir. Erime noktası 961,78 °C, kaynama noktası 2162 °C ve yoğunluğu 10,50 (20 °C) olarak bilinir. Saf gümüş parlak beyaz bir metal parlaklığına sahiptir. Altından biraz daha serttir ve çok dövülebilir ve çekilebilir olup, altın ve belki de paladyumdan sonra gelir. Saf gümüş, tüm metallerin en yüksek elektriksel ve termal iletkenliğine sahiptir ve en düşük temas

direncine sahiptir. Saf hava ve su içinde kararlıdır, ancak ozon, hidrojen sülfür veya kükürt içeren hava ile temas ettiğinde kararmaya başlar (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Sodyum, sembolü Na, atom ağırlığı 22,99 ve atom numarası 11 olan bir elementtir. Erime noktası 97,80 °C, kaynama noktası 883 °C ve yoğunluğu 0,971 (20 °C) olarak bilinir. Sodyum, suyla temas edildiğinde yan veya yanmaz, bu, suda oksit ve metal miktarına bağlıdır. Genellikle 115 °C'nin altındaki sıcaklıklarda hava içinde yanmaz. Potasyumla karıştırılan bir sodyum alaşımı olan NaK, aynı zamanda önemli bir ısı transfer ajanıdır(CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

Vanadyum, sembolü V, atom ağırlığı 50,94 ve atom numarası 23 olan bir elementtir. Erime noktası 1910 °C, kaynama noktası 3407 °C ve yoğunluğu 6,0 (18,7 °C) olarak bilinir. Saf vanadyum parlak beyaz bir metaldir, yumuşak ve duktil bir yapıya sahiptir. Sodyum hidroksit, sülfürik asit ve hidroklorik asite, tuzlu suya karşı iyi bir korozyon direncine sahiptir, ancak metal 660 °C'nin üzerinde kolayca oksitlenir. Metal iyi bir yapısal dayanıklılığa ve düşük bölünme nötron kesit alanına sahiptir, bu da nükleer uygulamalarda kullanışlıdır (CRC Handb. Chem. Phys., 2014).

2.2.2. Ağır metallerin kaynakları

Ağır metaller, çeşitli kaynaklardan çevreye girebilir. Bu kaynaklar doğal süreçler (örneğin, kayaç erozyonu, toprak erozyonu, orman yangını ve volkanik patlamalar), tarım (gübreler, hayvan gübreleri ve pestisitler), evsel kullanım (kanalizasyon çamuru ve yakıt yakma) ve endüstri (metalurji işleme, otomobiller ve kömür yakma) gibi farklı yolları içerir (Hsu-Kim vd., 2013; Gilmour vd., 2018). Ağır metallerin üretimi genellikle atık su, atık gaz ve katı atık olmak üzere üç ana kategoride yer alır. Özellikle, ağır metaller atmosferde partikül ve aerosol şeklinde bulunabilir ve atmosferdeki hareketleri, genellikle karmaşık emilim yollarını içeren uzun mesafe taşıma ile gerçekleşir (Yang vd., 2020). Örnek olarak, $PM_{2,5}$ olarak bilinen ve aerodinamik çapı 2,5 μm'den daha küçük olan atmosferik partiküller, ağır metalleri içerebilir ve bu partiküller, silika partiküllerinin yüzeyine tutunabilir. (D. Lu vd., 2018). Bu nedenle, bu tür ağır metalleri geleneksel hava

kirliliği kontrol cihazlarıyla yakalamak zor olabilir. (Yoshiie vd., 2008; Nzihou & Stanmore, 2013). Bu karmaşık taşıma süreci, ağır metallerin sadece atmosferde yayılmasını etkilemekle kalmaz, aynı zamanda organizmalar için kolay bir giriş yolu oluşturur (X. Hu vd., 2012; Jia vd., 2013). Ayrıca, su ve gaz ortamında hareket eden ağır metallerden farklı olarak, katı atık içindeki ağır metallerin zaman ve mekânsal özellikleri belirgin bir şekilde değişebilir. Birçok çalışma, katı atıktaki ağır metallerin çevresel koşullardan, örneğin sıcaklık, pH, tuzluluk, çözünmüş oksijen, redoks potansiyeli ve diğer faktörlerden etkilendiğini göstermektedir (Durães vd., 2017). Özellikle, katı atıktaki ağır metaller kolayca oksitlenebilir ve parçalanabilir, bu da su ve toprak kirliliğine neden olabilir (Deng vd., 2022).

Sızma, aşınma, volkanik patlamalar, çürüme ve deprem aktiviteleri gibi doğal süreçlerden kaynaklanan etkenler nedeniyle ağır metaller doğal olarak yayılabilir (Sparks, 1995, 2005). Volkanik patlama doğal bir süreçtir. Yeryüzüne partikül salınımına neden olur. Genellikle volkanik patlamalardan kaynaklanan kül, çevre ve canlı organizmalar için zararlı olan ağır metaller içerebilir. Bu kül genellikle yağışlar sırasında çevreye taşınır. Volkanik külün bir bileşeni olan volkanik toz, volkanik patlamalar sırasında fırlatılır. Genellikle rüzgar etkisiyle uçar, yağış ve uygun koşullar sağlandığında yere düşer. Volkan, metalik elementlerin yer kabuğundan çözülmesiyle oluşur, bu nedenle sonuçta oluşan ürün ağır metaller açısından zengindir. Farklı kaynaklara göre, volkanik kül içinde kurşun (Pb), çinko (Zn), bakır (Cu), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe) ve alüminyum (Al) gibi çeşitli kirletici maddeler bulunabilir (C. C. Liu vd., 2013; Huff & Owen, 2015). Yere düşen volkanik toz içindeki iz elementler, suya çözünerek toprakta hareket edebilirler. Bu çözünme süreci, çevresel faktörlerin, örneğin redoks koşulları, sıcaklık ve pH seviyelerinin etkisi altında gerçekleşir. Daha sonra bu çözünen iz elementler, toprak partiküllerine adsorbe olabilirler. Bu adsorpsiyon süreci, toprak partiküllerinin yüzey özelliklerine ve iz elementlerin kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişebilir (Delmelle & Bernard, 2000).

Deprem gibi sismik aktiviteler, ağır metallerin çevreye salınmasına neden olur. Deprem sırasında yeraltı jeolojisi kırılarak okside olabilen ve reaktif materyallere oksitleyici koşullar maruz kalır. Yağış ve yeraltı sızıntıları sırasında su, toprak bileşenlerinin kırık

bölgeleriyle reaksiyona girerek ağır metallerin çevreye salınmasına yol açar (Simonen vd., 2018).

Endüstriyel faaliyetler, çevresel kirlilik açısından ağır metallerin önemli kaynakları olarak kabul edilir (He vd., 2005). Ağır metallerin endüstriyel kaynakları arasında yeryüzünün kabuğundan maden çıkarma, cevher işleme gibi metalurjik süreçler, enerji üretimi ve atık bertarafı yer almaktadır (Tchounwou vd., 2012). Metalurjik süreçler de çevrenin kirlenmesine yol açar.

Kömür ve petrol gibi fosil yakıtların yanması, çevre, insan ve hayvan sağlığı üzerindeki zararlı sonuçlarına rağmen hala enerjinin başlıca kaynaklarıdır (Sadorsky, 2014). Enerji üretimi sırasında, kömürün temel olarak enerji üretimi için kullanılması nedeniyle uçucu kül adı verilen bir yan ürün oluşur. Ayrıca, kullanılan ana kömür malzemesinin kimyasal bileşimine, kömürün hazırlanma, temizleme ve öğütme koşullarına, hâkim olan iklim koşullarına bağlı olarak kömür uçucu külünün bileşimi geniş bir şekilde değişebilir (Masindi vd., 2021). Gitari et al., (2006) tarafından belirtildiğine göre, kömür uçucu külü, ana kömürde bulunan bileşiklere kıyasla daha yüksek konsantrasyonlarda Alüminyum (Al), Silikon (Si), Demir (Fe), Kalsiyum (Ca), Potasyum (K), Kükürt (S), Magnezyum (Mg) ve Sodyum (Na) oksitlerini içeren bir ferro-alümino silikat malzemesidir. Ayrıca, bu uçucu kül, karbon ve azot gibi ana elementlerin yanı sıra arsenik, bor, berilyum, kadmiyum, kobalt, krom, bakır, galyum, lantan, mangan, cıva, nikel, kurşun, skandiyum, gümüş, tantal, stronsiyum, vanadyum, itriyum, çinko ve zirkonyum gibi çeşitli iz elementleri içerir.

2.2.3. Ağır metallerin toksik etkisi

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ağır metalleri tehlikeli hava kirleticileri olarak belirlemiştir; Cd ve Mn için önerilen sınırlar sırasıyla 0,005 $\mu g/m^3$ ve 0,15 $\mu g/m^3$'tür. Bu arada As, Ni, Cd, Cr ve Be, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 1. Sınıf kanserojen olarak belirlenmiştir (Kim vd., 2015).

Manganez, vücudun birçok fizyolojik işleminde önemli bir rol oynayan bir elementtir. Akut maruziyeti, apoptotik hücresel ölümü azaltarak potansiyel olarak nörokoruyucu bir etki gösterebilirken, büyük miktarda maruziyet Alzheimer ve Parkinson gibi nörolojik komplikasyonlara benzer zararlı durumları tetikleyebilir. Bu tür durumlar apoptotik hücre ölümüne ve homeostazın bozulmasına yol açabilir (Goldhaber, 2003).

Hücresel mangan seviyelerinin dengelemesi, yeterli alım, depolama ve farklı hücre reseptörleri ve iyon kanalları aracılığıyla atılma yoluyla gerçekleştirilir. Manganezi alım ile ilişkilendiren reseptörler, fazla manganeze maruz kalındığında bu durumu dengelemek için homeostatik yollar tarafından aşağı regüle edilirken, hücreden atılmasını sağlayan reseptörler yukarı regüle edilir. Ancak, sürekli olarak biriken manganez, reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşumunu artırır ve mitokondriyal fonksiyon bozukluğuna katkıda bulunur. Bu mitokondriyal bozukluk, sitokrom c'nin salınımına yol açar, bu da apoptozu engelleyen kaspaz-9'u uyarır ve kaspaz-3'ün kesilmesine neden olur. Kesilen kaspaz-3 parçası, pro-apoptotik bir protein olan PKC delta (protein kinaz C delta) ile etkileşime girer (Harischandra vd., 2019). Kaspaz-3 tarafından uyarılan PKC delta'nın proteolitik parçalanması, DNA parçalanması ve apoptozun oluşumuna katkıda bulunur.

Arsenik tüketildiğinde, merkezi sinir sistemi bilişsel bozulma yaşar. Ayrıca nörolojik hastalıklar da dahil olmak üzere bir dizi nörolojik rahatsızlıkla ilişkilidir ve aşırı nörodejeneratif hastalıklara yol açar. Arsenik zehirlenmesi ayrıca sinaptik iletim ve nörotransmitter dengesinde değişikliklere neden olur (Garza-Lombó vd., 2019). Bunun yanı sıra, arsenikin nörotoksik etkileri birden fazla apoptotik mekanizmayı tetiklemektedir. İlk olarak, arsenik ve metile edilmiş metabolitleri, MAPK sinyal yolakları aracılığıyla (ERK2, JNK veya p38 içeren) nöral hücrelerde kaspaz-ile indüklenen apoptozu kolaylaştırır; intrinsik mitokondriyal-apoptotik mekanizmaları izler. Ayrıca, arsenik intrasellüler kalsiyum artışını başlatır ve bunun aracılık ettiği apoptoza yol açar. Bununla birlikte, hücresel apoptoz, AMPK'nın uyarılması ve mammalian target of rapamycin (mTOR) inhibisyonu yoluyla otofaji aktivasyonu aracılığıyla iletebilir. Otofaji, çift zarlı otofagosomların hücresel bileşenlerin sonunda lizozomlarla birleşerek parçalanacağı bir homeostatik sürece atıfta bulunur (Garza-Lombó vd., 2019).

Kadmiyum, nörodejeneratif bozukluklara yol açabilen bir nörotoksisiteye neden olabilir. Branca et al., (2018) çalışmasına göre, kadmiyumun Alzheimer hastalığı, Parkinson hastalığı, multipl skleroz ve amiyotrofik lateral skleroz gibi nörodejeneratif rahatsızlıklara katkıda bulunabileceği gösterilmiştir. Ön klinik bulgular, kadmiyumun periferik sinir sistemi (PNS) ve merkezi sinir sistemi (CNS) işlevlerini ciddi şekilde etkileyebildiğini göstermektedir (Miura vd., 2013; Marchetti, 2014). Bu durum, periferik nöropati, koku duyusunda bozukluk, nörolojik sorunlar, öğrenme güçlükleri, zeka geriliği, motor fonksiyon bozukluğu ve davranış değişiklikleri gibi bir dizi klinik belirtilere neden olabilir. Ayrıca, kadmiyum nörotoksisitesi, nöral hücre ölümünü apoptoz yoluyla tetikleyen faktörlerle ilişkilidir. Bu nedenle, kadmiyum nörotoksisitesi nörogenezisin bozulması, nöron gen ekspresyonunun inhibisyonu, epigenetik etkilerin oluşturulması, endokrin bozulma ve diğer apoptozla ilişkilendirilen faktörleri içerebilir (Wang & Du, 2013).

Talyum zehirlenmesinin patolojik incelemeleri, zehirlenmiş hayvanlar ve insanlarda beyin ve periferik sinirlerde hasara yol açtığını göstermektedir. Talyum, beyinde ödeme ve damar dolgunluğuna, kapiller değişikliklere, pürkinje hücrelerinde piknotik değişikliklere ve izole nekroz bölgelerine neden olabilir (Davis ve ark., 1981).

Ağır metaller, nikel, manganez, arsenik ve kadmiyum dahil olmak üzere, nörotoksik etkilere yol açabilen birçok kimyasal bileşiği içerirler. Örneğin, bakır ve çinko gibi metaller, beyinde biriktiğinde nörogelişimi olumsuz etkileyebilir (Prohaska, 2000). Aşırı bakır birikimi, kalıtsal bir durum olan Wilson hastalığına ve şizofreniye benzer nörolojik ve davranışsal sorunlara yol açabilir. Çinko eksikliği ise nörogelişim üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilir, ancak büyük miktarların etkisi kesin olarak anlaşılamamıştır (L. Cai vd., 2005). Ken-ichiro Tanaka ve Masahiro Kawahara tarafından yapılan bir deney, bakırın çinko kaynaklı nörotoksisiteyi artırabileceğini göstermektedir (Tanaka & Kawahara, 2017).

Nikel, kanserojenik mekanizmaları kontrol ederek kanserojen etkilere neden olabilir. Bu mekanizmalar, gen düzenlemesi, transkripsiyon faktörü yönetimi ve serbest radikal oluşumu gibi süreçleri içerir. Nikel, belirli uzun olmayan kodlayıcı RNA'ların,

mRNA'ların ve mikroRNA'ların ifadesini kontrol eder. Ayrıca, promoter metilasyonu ve MEG3 (gen 3') düzenlemesine katılır, bu da kanser oluşumuna katkıda bulunan hipoksiye bağlı faktör-1'in düzenlenmesini artırabilir (Zambelli vd., 2016; Mitra vd., 2022).

2.3. Siloksanlar

Siloksanlar terimi, içerisinde tekrar eden Si-O-Si kimyasal bağları bulunan ve Si atomuna bağlı bir veya birkaç hidrokarbil grubu içeren oligomerik bir gruptur. Bu türemler arasında alkil, vinil, fenil ester, aminopropil, trifluoropropil ve diğer fonksiyonel gruplar bulunur. Alkil grup, siloksanların tipik yan ve uç gruplarındandır. Hem yaygın kullanımları hem de potansiyel olumsuz etkileri nedeniyle, en önemli alkil siloksanlar metil sübstitüent grubuyla karakterize edilen uçucu metilsiloksanlardır (VMS'ler).

Siloksanlar, günlük yaşantımızda kişisel bakım ürünleri olarak özellikle 70 yıldır bulunmalarına rağmen, çevresel kontaminantlar olarak yaklaşık iki on yıldır ciddi bir endişe kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Bu yapay maddelerin hızla çevresel yükünün artmasının ana nedenleri şunlardır:

- Göreceli dayanıklılıkları, geniş bir alana yayılmalarını ve çevrenin çeşitli bölmelerinde birikmelerini teşvik eder.
- Lipofilik olmaları, biyo birikmeye ve biyokonsantrasyona neden olabilir.
- Düşük biyolojik parçalanabilirlik göstermeleri.
- Bazı VMS'ler için hayvan çalışmalarında gösterilen toksik etkiler.

Benzersiz özellikleri nedeniyle siloksanlar birçok endüstride kullanılmaktadır ve üretimleri hızla artmaktadır. Çevreye en büyük tehditlerinin kozmetik ürünlerin üretiminde kullanılması olduğu düşünülmektedir. Yüksek buharlaşma özellikleri nedeniyle, havaya kaçarlar ve atık su arıtma tesisleri ve depolama alanları aracılığıyla yüzey sularına ve toprağa sızarlar. Ancak çoğu siloksan, silikon polimerlerin üretiminde monomer olarak kullanılır, bu polimerlerde hem kasıtlı bileşenler hem de bağlı olmayan kirleticiler olarak bulunabilirler. Genel olarak kişisel bakım, ilaç ve ev ürünleri ile birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılırlar. En sık kullanıldıkları kişisel bakım

ürünleri şampuanlar, duş jelleri, kremler, vücut nemlendiricileri, saç bakım ürünleri, deodorantlar, sabunlar, tıraş köpükleri ve jelleri, aftershave ürünleri, diş macunları, güneş koruma ürünleri gibi ürünlerdir. Siloksanların bu ürünlerdeki içeriği birkaç yüzde ile yüzde doksanın üzerine kadar değişebilir. Kozmetiklerin içeriğinde en sık kullanılan siloksanlar, özellikle dördüncü dereceden siloksanlar (cVMS'ler) olarak bilinenlerdir, özellikle oktametilsiklotetrasiloksan (D4), dekametilsiklopentasiloksan (D5) ve dodekametilsiklohexasiloksan (D6).

2.3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Siloksanlar, genellikle yüksek termal kararlılık, hidrofobisite, oksidasyona ve UV radyasyona karşı direnç, düşük yüzey gerilimi ve viskozite, yüksek sıkıştırılabilirlik, düşük kimyasal reaktivite gibi özelliklere sahiptir (Tran vd., 2017). Ayrıca, dağılma, köpük önleme ve sönümleme gibi özellikler gösterirler. Renksiz, kokusuz ve çoğunlukla sıvı halde olan siloksanlar, UV ışınlarına ve görünür ışığa iyi geçirgenlik gösterirler (Yucuis vd., 2013). Bu özellikler, Si-O bağının uzunluğuna ve yan grupların türüne bağlıdır. Bazı özellikler (Örnek olarak, düşük viskozite), polisiloksan zincirinin, geleneksel organik polimerlerdeki C-C zincirlerinden daha büyük bir esnekliğe sahip olmasından kaynaklanır. Bu, zincirdeki Si-O atomları arasındaki daha büyük mesafelerden kaynaklanır (Rücker & Kümmerer, 2015).

Ancak siloksanlar, çevresel kalıcılık, lipofilisite (biyobirikim riski oluşturması), yüksek buhar basıncı ve çevresel koşullarda uçuculuk gibi istenmeyen özelliklere sahip olabilir. Siloksanların dayanıklılığı, uzun mesafelerde taşınabilme potansiyeline sahip oldukları anlamına gelir. Analiz edilen VMS grubu, birçok fiziksel olarak farklı bileşiği içerir. Halkalı siloksanlar, lineer siloksanlara kıyasla daha kararlıdır ve kendiliğinden ayrışma yeteneğine sahiptir. cVMS'ler arasında D6, düşük bir buhar basıncına sahip olduğu için kolayca buharlaşmaz. Öte yandan, kimyasal olarak kararsız D3, yüksek bir buhar basıncına sahiptir ve bu nedenle hızla buharlaşır. Bu durum da kanalizasyon ve çamur (ve dolayısıyla biyogaz) içindeki D3 konsantrasyonun daha düşük olmasına neden olmaktadır. VMS'lerin yüksek buhar basıncı ve su içinde düşük çözünürlüğü, yüksek hava/su dağılım katsayıları (K_{AW}) ve oktanol/su dağılım katsayıları (K_{OW}) sonucunu

doğurur. (Çizelge 2.3). Yüksek logK_{OW} değeri, biyomagnifikasyon (besin zinciri boyunca toksik maddelerin birikmesi) potansiyelini gösterir. Ayrıca, düşük su çözünürlüğü nedeniyle VMS'lerin su ve ıslak topraktan havaya geçme eğilimi güçlüdür.

Çizelge 2.3. Siloksanların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Homem & Ratola, 2020)

	Fiziksel durum (20 °C-101,3 kPa)	**Su'daki çözünürlük 25 °C (µg/dm^3)**	**Henry katsayısı 25 °C (kPa m^3/mol)**	**Buhar basıncı 25 °C (Pa)**	**Kaynama noktası 101,3 kPa (°C)**	**Erime Noktası (°C)**	**Parlama noktası (°C)**	**Log K_{OW} (25 °C)**	**Log K_{OC} (25 °C)**	**Log K_{OA} (25 °C)**
L2	Sıvı	930	486	5613	101	-66	1	5,24	3,75	2,98
L3	Sıvı	34	2027	445	152	-80	39	6,6	4,37	3,77
L4	Sıvı	6,7	11146	50	195	-76	63	8,21	4,80	4,64
L5	Sıvı	0,3	27358	13	232	-80	117	9,61	5,54	-
D3	Katı	1560	152	1160	135	64	35	5,64	3,55	-
D4	Sıvı	56,2	1210	141	176	17,5	56	6,74	4,17	4,31
D5	Sıvı	17	3354	27	210	-38	76	8,03	4,60	4,95
D6	Sıvı	5,1	4945	3	245	-3	105	9,06	508	5,77

VMS'ler, yüksek K_{OW} (oktanol-su partisyon katsayısı) değerlerine sahip olmaları nedeniyle diğer organik bileşiklere göre düşük su çözünürlüğüne sahiptir. Bu özellikleri sayesinde sedimentler ve atık su çamurları gibi çeşitli materyallerde birikme eğilimindedirler. Özellikle bazı cVMS'ler, yüksek organik karbon-su partisyon katsayısı (K_{OC}) ile ilişkilendirilen güçlü adsorpsiyon yetenekleriyle organik partiküllere sıkıca bağlanırlar. Örnek olarak, D5, D4'ten daha yüksek bir log K_{OC} değerine sahiptir ve her ikisi de organik partiküllere güçlü bir şekilde adsorbe olurlar.

Bu siloksanlar, atıksu çamuru ile birlikte arıtma tesislerinde fermantasyon odalarına girebilir ve biyogaza dönüşebilirler. Ancak, biyogazın yanması sırasında, siloksanlar cihazların (kazanlar, türbinler, içten yanmalı motorlar, ısı değiştiriciler, egzoz katalizörleri, yakıt hücreleri vb.) iç yüzeylerini kaplayan bir tortu oluşturur ve bu tortu genellikle silika ve silikatlardan oluşur (Tower, 2012). Bu kaplama, motorlarda daha kötü ısı transferine, artan egzoz gazı sıcaklığına, azalan performansa, artan hava kirliliği emisyonlarına ve yağlama özelliklerinin bozulmasına neden olur. Bu nedenle,

biyogazdan siloksanların uzaklaştırılması gerekmektedir. Ancak, bu, pahalı ve zor bir süreçtir çünkü biyogaz arıtma yöntemleri henüz tam olarak geliştirilmemiştir.

İnsanlar, VMS'lere çeşitli yollarla maruz kalırlar. Bu maruziyet yolları; solunum (VMS'lerin tozlarla adsorbe veya kondense olabileceği şekilde), sindirim yoluyla ya da doğrudan temas yoluyla (cilt, saç ve ağıza uygulanan kişişel bakım ürünleri aracılığı ile)'dır. Bu maruziyet yolları arasındaki özellikle solunum ve temas yolula alımlar en ciddi olanlarıdır. VMS'lerin yüksek buhar basıncı ve kapalı ortamlardaki yüksek konsantrasyonları nedeniyle solunum, başlıca alım yolu olarak kabul edilir. Özellikle kişisel bakım ürünlerinde bulunan çoğu cVMS, kullanım esnasında buharlaşır.

2.3.2. Siloksanların kaynakları

VMS'ler, oligomerler ve siloksan polimerleri içeren yarı mamullerin üretimi ve genellikle kişisel bakım ürünlerinin üretimi ve kullanımı sırasında, çoğunlukla havalandırma sistemleri aracılığıyla doğrudan atmosfere yayılır. Bu ürünlerde kullanılan cVMS'lerin %90'dan fazlası atmosfere salınır (Chandra, 2013). Bu tür VMS'lerin atmosfere yayılmasının ana kaynağı, vücut nemlendiricileri gibi kişisel bakım ürünleridir (Capela vd., 2016). Daha az uçucu ve daha ağır VMS'ler, özellikle döngüsel olanlar (Örnek olarak, durulanmış kozmetiklerden), kanalizasyon sistemine ve atıksu arıtma tesislerine geçer. Geri kalan VMS'ler atık bertarafına gönderilir. Evsel atıksu kanalizasyon sistemlerinde D5, toplam VMS'lerin %90'ından fazlasını oluşturur (Gaj, 2020). Siloksan polimerleri ve onların artıklarıyla birlikte kullanılmış ambalajlar da atıksu arıtma tesislerine ve depolama sahalarına gönderilir. Burada, hidrolitik depolimerizasyona uğrayarak VMS'ler ve bozunma ürünleri olan silanlar ve silanol'lere dönüşürler. Depolama sahalarından VMS'ler hava ve biyogaza geçebilir veya sızıntı yoluyla atıksu arıtma tesislerine geri dönebilir veya çevredeki topraklara sızabilir. D4'ün bir kısmı atıksu arıtma tesislerine ulaşır (Mueller vd., 1995). Kanalizasyon sistemlerindeki VMS'lerin daha büyük kaynakları, duş jelleri, şampuanlar, sabunlar ve saç kremleri gibi yıkama ürünleridir. Atıksu arıtma tesislerindeki ek bir VMS kaynağı, yerel kullanımlarda antifoaming ajan (köpük önleyici) olarak kullanılan maddelerdir.

VMS'lerin nispeten dayanıklı ve zayıf biyolojik olarak parçalanabilir olmaları, geleneksel biyolojik atıksu arıtma sürecinde etkili bir şekilde uzaklaştırılmalarına izin vermez. Suda, VMS'ler hidrolize uğrar ve bu işlemin verimliliği öncelikle pH, sıcaklık ve asitler veya bazlar şeklindeki katalizörlerin varlığına bağlıdır. Yarılanma ömürleri bu ortamda birkaç saatten birkaç aya kadar değişir. VMS'lerin atıksudan uzaklaştırılması ve diğer çevresel bölgelere transferi için başlıca yöntemler, aktif çamur pıhtılarında ve tortularda (yüksek log K_{OC} değerlerine sahip olmalarından dolayı) adsorpsiyon ve uçuculuktur. Özellikle yüksek buhar basıncına sahip küçük siloksan moleküllerinin (D3, L2) havaya geçmesi, atıksu arıtma sürecinde, genellikle havalandırma odalarında veya kanalizasyon sistemine girdiklerinde gerçekleşir. Buharlaşmayan ve suya daha fazla çözünen VMS'ler (L3), arıtılmış atıksu alıcılarına girer. D4'ün tipik uzaklaştırma verimliliği yaklaşık %96'dır (%48 çamura ve %48 havaya). D5 için ise yaklaşık %95'tir (~%73 çamura ve %22 havaya) (Mueller vd., 1995).

Atıksu çamuru, adsorbe olmuş VMS'lerle birlikte, çöplüklere depolanabilir, kurutulduktan sonra yakılabilir, kompostlanabilir, gübreleme ve toprak zenginleştirmesi için kullanılabilir veya çamur stabilizasyon süreçlerinin bir parçası olarak fermante edilebilir. Çamurun fermantasyonla ayrıştırılması ve fermantasyon odasındaki yüksek sıcaklık (35-55°C) sonucunda, VMS'ler biyogaz içine salınır ve onunla birlikte havaya veya yanma tesisine girer. Bu özellikle atıksu arıtma tesislerinden gelen biyogazda tespit edilen D4 ve D5 için geçerlidir. Biyogaz yanması sırasında, VMS'ler, cihazın iç yüzeylerinde silika ve silikat birikintileri şeklinde kısmen çökelir. Kalan kısım ince kristalin silika veya değişmemiş formda havaya salınır. Biyogazdaki VMS içeriğinin sadece %0,5-1'inin SiO_2'ye dönüştüğü tahmin edilmektedir, geri kalanı egzoz gazlarıyla birlikte havaya salınır (Tower, 2012). Daha düşük buhar basıncına ve daha yüksek moleküler ağırlığa sahip VMS'ler (D6, L5) genellikle fermantasyon sonrası çamur ile ilişkilidir. Bu, enerji kullanımı durumunda bir sorun olabilir. Biyogaz ve atıksu çamurunun yanması, fermente edilmemiş atıksu çamurunun depolanması veya toprak zenginleştirmesi için kullanılması, D4'ün diğer çevresel ortamlara salınımına katkıda bulunabilir. Ayrıca, toprakla temas etmesi sonucunda PDMS, geçici bozunma ürünleri olarak D4 ve D5'e ayrışabilir ve tarım alanlarından ve çöplüklerden havaya artan salınımlar gerçekleşebilir. Atıksu çamurundaki D5 içeriğinin yaklaşık %71'i nemli

toprakla temas ettikten sonra havaya bölünebilir (Gaj, 2020). D6 ise tamamen farklı davranır. Yüksek K_{OC} değeri nedeniyle toprağa güçlü bir şekilde adsorbe olması beklenir ve bu nedenle buharlaşma potansiyeli çok daha düşüktür. Kuru toprak durumunda, VMS'ler çabucak kil mineralleri tarafından hidroliz edilerek son ayrışma bileşiği olan dimetilsilanediol (DMSD) formuna dönüşür.

2.3.3. Siloksanların toksisitesi

Halkalı VMS'lerin Toksisitesi

D3: Analiz edilen cVMS'ler üzerindeki veriler, D3'ün en az toksik olanı olduğunu göstermektedir. ECHA (Avrupa Kimyasallar Ajansı) tarafından sunulan sınırlı sayıda çalışma, D3'ün biyobirikim potansiyeline sahip olmadığını ve cilt veya gözlerde tahrişe neden olmadığını göstermektedir. Mutajenisite testleri de negatif sonuçlar vermiştir, yani D3'ün mutajenik özelliklere sahip olmadığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, sucul organizmalar üzerindeki uzun süreli toksisiteye ilişkin veriler bulunmamaktadır. Sadece balıklar (Gökkuşağı alabalığı) ve protozoalar (Daphnia magna) üzerinde kısa süreli toksisite çalışmaları yapılmış olup, bu çalışmalarda herhangi bir toksik etki gözlenmemiştir .(H. M. N. Nguyen vd., 2022)

D4: Genualdi vd., (2011) bazı çalışmaların D4 için endokrin bozucu etkiler bildirdiği belirtilmektedir. Endokrin bozucular, üreme ve gelişme dahil çeşitli fizyolojik süreçleri düzenleyen endokrin sistemin normal işleyişine müdahale edebilir. Toksikolojik çalışmalarda D4'ün östrojenik aktivitesi gözlemlenmiş ve vücutta östrojen hormonlarının etkilerini taklit etme potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir. Bletsou vd., (2013) D4'ün toksikolojik çalışmalarda zayıf östrojenik aktivite gösterdiği ifade edilmektedir. Ancak, kısa süreli ve kontrollü insan maruziyeti çalışmalarında D4'ün immünolojik veya pro-enflamatuar etkileri gözlenmemiştir. Kanada Hükümeti, D4'ün insan sağlığına risk oluşturmadığını, ancak çevresel düzenleyici önlemler önerdiğini belirtmiştir.

D5: Genualdi vd., (2011) Birleşik Krallık Çevre Ajansı tarafından yapılan bir değerlendirme sonucunda, D5'in hava, su ve kara ortamlarına hiçbir risk oluşturmadığı,

sadece tatlı su sedimentlerinde yaşayan organizmalar için bazı riskler taşıdığı belirtilmektedir. Tran vd., (2015) D5'in maruz kalma dozlarını ve emilim hızlarını içeren bilgiler sunmaktadır. Kişisel bakım ürünlerinin dermal yolla alımından kaynaklanan maruz kalma dozlarının, toz yoluyla alımından hesaplanan dozlardan daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, bir çalışma, dermal yolla uygulanan D5 dozunun küçük bir yüzdesinin sistemik dolaşıma emildiğini bildirmiştir. Öte yandan, hayvanlar üzerindeki olumsuz etkileri, örnek olarak karaciğer büyümesi ve uterus endometrial adenom ve adenokarsinomlarının artan insidansı gözlemlenmiştir (Franzen vd., 2016). L. Xu vd., (2013) sıçanlarda D4'ün oral yolla maruz kalmanın östrojenik etkilerine neden olduğu ve D5'in ise sıçanların sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere yol açtığı belirtilmektedir. Avrupa Birliği ayrıca, D4'ün insan hormon fonksiyonuna müdahale ettiğini ve insan üreme sağlığını olumsuz etkileyebileceğini önermiştir.

D6: D6 molekülünün daha büyük boyutu ve dolayısıyla hücre zarlarından daha düşük geçirgenliği nedeniyle D4 ve D5'e göre toksisitesinin daha düşük olması beklenmektedir. D6'nın tipik çevresel konsantrasyonlarının sucul organizmalar üzerinde herhangi bir toksik etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır (Bridges & Solomon, 2016). Hossain vd., (2021) gerçekleştirikleri çalışmada D6 maruziyeti, karidesin kabuk, solungaç ve kas dokusu örneklerinde SOD, CAT ve POD aktivitesini önemli ölçüde değiştirmiştir. Kas dokularında MDA, GSH ve AsA içeriği artmıştır, bu da D6 maruziyetinin karideslerde bir stres tepkisini teşvik ettiğini düşündürmektedir. Ayrıca, D6 ile muamele edilen karides dokularında daha fazla Si içeriği biriktiği gözlemlenmiştir. Bu bulgular, D6'nın karidesin enzim aktivitesi ve ilgili gen ekspresyonu üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır ve silikonun ıstakozlar ve diğer sucul organizmalar üzerinde olası etkilerine işaret etmektedir.

L2: Lineer VMS'lerin toksisitesi hakkında çok az veri bulunmaktadır. Oral, dermal veya inhalasyon maruziyeti sonrasında sistemik toksisiteleri düşük olarak kabul edilir. Bununla birlikte, dermal tahriş potansiyelleri vardır (Stuart Bondurant, Virginia Ernster, 1999). L2, ölçülebilir bir etkisi olmayan zayıf bir antöstrojen bileşiği olarak kabul edilebilir ve uterus ağırlığı üzerinde etkisi yoktur (McKim vd., 2001). L2'nin insan ve hayvan sağlığı üzerindeki etkileri, yapılan çalışmalardan elde edilen verilere dayanarak

değerlendirilmiştir. Dow Corning Corporation (DCC), dahili raporlarla belgelenen L2 ve L3'ün akut maruziyet çalışmalarını tamamlamıştır. 1996 yılında yapılan L2 çalışmasında, beş erkek ve beş dişi F-344 sıçandan oluşan üç grup, 4 saat boyunca 11.000, 14.000 veya 18.000 ppm'lik hedef konsantrasyonlara maruz bırakılmıştır. Ölçülen ortalama maruz kalma konsantrasyonları 10.067, 14.050 ve 16.659 ppm idi. Tüm sıçanlar maruziyet sonrası 14 gün boyunca solunum, dermal, davranışsal, nazal veya oküler değişiklikler dahil olmak üzere tedaviye bağlı toksisite belirtileri açısından gözlemlenmiş ve ardından kaba patolojik inceleme için feda edilmiştir. Maruziyetten 3 ve 4 gün sonra 14.000 ppm maruziyet grubundaki bir dişi ve bir erkek sıçan ölmüştür. Yüksek maruziyet grubunda, üç erkek sıçan maruziyetten 3 gün sonra ve üç dişi sıçan maruziyetten 2 gün sonra ölmüştür. L2 11.000 ppm'e maruz kalan hayvanların hiçbirinde ölüm gözlenmemiştir. Orta ve yüksek doz gruplarında maruziyet sırasında nörolojik işlev bozukluğu belirtileri bildirilmiştir, ancak 11.000 ppm L2'ye maruz kalan hayvanlarda görülmemiştir. Tıkanıklık ve kanama dahil olmak üzere olumsuz akciğer etkileri 14.000 ve 16.000 ppm L2'ye maruz kalan hayvanlarda kaydedilmiş ancak 11.000 ppm'ye maruz kalan hayvanlarda kaydedilmemiştir. Bu sonuçlara dayanarak, 11.000 ppm gözlenemeyen olumsuz etki seviyesi (NOAEL) olarak kabul edilmiştir (Meyers vd., 2013).

L3: L3 için detaylı toksikokinetik ve akut toksikoloji verileri mevcut değildir. Avrupa Kimyasallar Ajansı'na göre, kısa ve uzun süreli maruziyet riskleri belirlenmemiştir. Görece yüksek K_{OW} değeri ve düşük su çözünürlüğü nedeniyle dermal absorpsiyon özellikle L3'ün çok uçucu olması nedeniyle çok olası değildir. Bununla birlikte, bu durumu doğrulayan dermal toksisite çalışmaları bulunmamaktadır. Yapısal olarak benzer olan L2 molekülüne dayanarak, L3'ün inhalasyon yoluyla absorpsiyonunun da düşük olduğu tahmin edilebilir.

Scientific Committee on Consumer Safety, (2010)'a göre, L3 ne mutajenik, ne de üreme veya gelişimsel toksisite açısından sınıflandırılmıştır. Ayrıca, cilt veya göz tahrişine neden olan bir madde olarak da sınıflandırılmaz. Ancak, bu bileşik, sucul organizmalar için uzun süreli etkilere sahip olabilecek potansiyel toksik etkilere sahiptir (tehlike ifadesi H410) ve geçici olarak gözleri tahriş edebilir. Öte yandan, L3 tavşan cildinde tahrişe neden olmaz ve insan deri testinde sensitizasyon etkisi göstermez, ancak

biyoakümülasyon potansiyeline sahiptir ve kolayca biyolojik olarak parçalanmaz (US/ICCA, 2010). L3 balıklar için kronik toksiktir ve diğer sucul organizmalara da toksik etkileri olabilir. L3'ün karsinojenik etkileri hakkında veri bulunmamaktadır. L3'ün biyoyararlılığının daha düşük, su içinde çözünürlüğünün neredeyse 30 kat daha düşük ve molekül boyutunun L2'den daha büyük olduğu düşünüldüğünde, L3'ün olumsuz etkisinin çok daha zayıf olduğu varsayılabilir (Homem & Ratola, 2020).

L4: L4 için sadece üç güvenilir inhalasyon çalışması bulunmaktadır. Avrupa Kimyasal Ajansı'na göre (sıçanlarda en uzun süreli çalışma), L4 bu maruziyet yoluyla herhangi bir toksikolojik olarak önemli olumsuz etkiye neden olmamaktadır. Sıçanlarda yapılan uterus tropik testinde, sadece zayıf bir östrojenik yanıt gözlenmiştir. Inhalasyon yoluyla akut toksisite, solunum yolu tahrişi, sistemik ve lokal dermal maruziyetler için tekrarlanan doz toksisitesi, in vivo genotoksisite, dermal yolla üreme üzerine etki ve oral ve dermal yollarla gelişimsel toksisite üzerine çalışmalar bulunmamaktadır. Olumsuz etkiler sadece oral yolla tekrarlanan dozlama sonrasında gözlenmiştir (Homem & Ratola, 2020).

L5: L4 ve L5'in benzer yapısı ve fizikokimyasal özellikleri dikkate alındığında, maddelerin toksikolojik profillerinin de benzer olması beklenir. L5'in yüksek hidrofobikliği, deri üzerinden emiliminin ve kana geçişinin olası olmadığını göstermektedir. L5 buharlarının solunması da VMS'ler arasında en düşük buhar basıncına sahip olması nedeniyle çok sınırlıdır. Yalnızca L5 aerosollerinin solunması gerçekleşebilir. Ancak bu yolla emilim, nispeten yüksek log K_{OW} değeri nedeniyle olası değildir. Bununla birlikte, bu alanda henüz araştırma yapılmamıştır. L5'in metabolizması, üreme ve gelişme üzerindeki toksik etkileri, solunum yolu duyarlılaşması ve tahrişi, fertilite ve genetik toksisite üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır (Homem & Ratola, 2020).

2.4. Sağlık Riski Hesabı

PAH'ların kanserojen potansiyelleri, toksik BaP_{eq} (benzo [a] piren eşdeğeri) konsantrasyonunu kullanarak hesaplanır. BaP_{eq} konsantrasyonu aşağıdaki 2.6 denklemle hesaplanmaktadır:

$$BaP_{eq} = \sum_{i=1}^{i=n}(C_i \times TEF_i) \quad (2.6)$$

Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen BaP_{eq} konsantrasyonu, solunum yoluyla PAH'lara maruz kalmanın neden olduğu kanser riskini belirlemek için USEPA tarafından kullanılan bir yöntem olan yaşam boyu kanser riskini (ILCR) hesaplamak için kullanılır (Pongpiachan, 2016). ILCR aşağıdaki 2.7 No'lu denklemle hesaplanır:

$$ILCR = \frac{SF \times IR \times E \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (2.7)$$

Bu denklemde SF, kansorejenik eğim faktörü $(mg/kg/gün)^{-1}$'i temsil eder, IR ortalama solunum hızıdır (m^3/gün), E günlük inhalasyon maruziyet dozu seviyesi BaP_{eq}'ye (ng/gün), EF maruziyet sıklığı (gün/yıl), ED maruziyet süresi (yıl), CF dönüşüm faktörüdür (10^{-6} mg/ng), BW vücut ağırlığıdır (kg) ve AT ortalama ömürdür (gün). SF değeri 3.85 $(mg/kg/gün)^{-1}$ (Peng vd., 2011), IR değeri yetişkinler için 20 m^3/gün ve çocuklar için 10 m^3/gün (Ghanavati vd., 2019), EF değeri yetişkinler ve çocuklar için 180 gün/yıl, ED değeri yetişkinler için 24 yıl ve çocuklar için 6 yıl (Ghanavati vd., 2019). BW değeri yetişkinler için 65 kg ve çocuklar için 16.5 kg'dır (Civan, 2010).

Ağır metaller, canlılar üzerinde toksik ve kanserojen etkilere sahiptir. Canlılar, bu elementlere solunum, sindirim veya dermal yolla maruz kalır. Bu maruziyetin neden olduğu kanserojen veya kanserojen olmayan risk, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından önerilen sağlık riski değerlendirme modeline göre belirlenmiştir (US Environmental Protection Agency, 2011). TSP içerisindeki ağır metallerin sağlık riskleri, çocuklar ve yetişkinler için ayrı ayrı 3 farklı maruziyete göre aşağıdaki denklemler kullanılarak belirlenmiştir.

$$CDI_{\text{Sindirim}} = C \times (IR_{\text{Sindirim}} \times EF \times ED) \times CF/(BW \times AT) \quad (2.8)$$

$$CDI_{\text{Solunum}} = C \times (IR_{\text{Solunum}} \times EF \times ED)/(PEF \times BW \times AT) \quad (2.9)$$

$$CDI_{\text{Dermal}} = C \times (SL \times SA \times ABS \times EF \times ED) \times CF/(BW \times AT) \quad (2.10)$$

$CDI_{Sindirim}$, $CDI_{Solunum}$ ve CDI_{Dermal}, sırasıyla sindirim, solunum ve dermal maruziyet için kronik günlük alımı ifade eden birimlerdir (mg/kg-gün). C, TSP içerisindeki ağır metal konsantrasyonunu temsil eder (mg/kg veya µg/m^3); $IR_{Solunum}$ solunum hızıdır (m^3/gün), $IR_{Sindirim}$ ise yutma oranını ifade eder (mg/gün), EF maruziyet sıklığıdır (gün/yıl), ED maruziyet süresini temsil eder (yıl), CF dönüşüm faktörüdür (kg/mg), BW ortalama vücut ağırlığını ifade eder (kg), AT ortalama süredir (gün), PEF partikül emisyon faktörüdür (m^3/kg), SL cilt yapışma faktörüdür (mg/(cm^2xgün)), SA maruz kalan cilt alanını ifade eder (cm^2), ABS dermal emilim faktörüdür (boyutsuz).

Sağlık riskleri kanserojen olmayan ve kanserojen riskleri içerir. Kanserojen olmayan riskler, tehlike katsayısı (HQ) ile ölçülür ve tehlike indeksi (HI), aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi ağır metallerin tehlike katsayısının toplamıdır.

$$HQ = \frac{CDI_{\text{Sindirim}} ya\ da\ CDI_{\text{Solunum}} ya\ da\ CDI_{Dermal}}{RfD} \tag{2.10}$$

$$HI = \sum HQi \tag{2.11}$$

burada RfD spesifik referans dozdur (mg/kg-gün). 1'den küçük bir HQ veya HI değeri, kanserojen risk olmadığını gösterirken, 1'den büyük değerler sağlık üzerindeki zararlı etkileri gösterir.
Yaşam boyu kanserojen risk (ELCR'ler) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır:

$$ELCRs = (CDI_{\text{Solunum}} ya\ da\ CDI_{\text{Sindirim}} ya\ da\ CDI_{Dermal}) \times CSF \tag{2.12}$$

burada CSF oral eğim faktörüdür (mg/kg/gün)$^{-1}$'dir. Ağır metallerin oluşturduğu sağlık riskinin hesabı için literatürden alınan değerler Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Sağlık risk değerlendirme modelinin parametre tanımları ve referans değerleri

	Kısaltma	Birim	Değer		Referans
			Çocuk	Yetişkin	
Yutma oranı	$IR_{sindirim}$	mg/gün	200	100	(Du vd., 2013)
Solunum hızı	$IR_{Solunum}$	m^3/gün	7,6	20	(H. H. Li vd., 2017)
Maruziyet sıklığı	EF	gün/yıl	350	350	(Parvizimehr vd., 2020)
Maruziyet süresi	ED	yıl	6	24	(US EPA, 2002)
Dönüşüm fakötrü	CF	kg/mg	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	
Vücut ağırlığı	BW	kg	15	70	(Nazmara vd., 2020)
Ortalama süre	AT	Gün	ED×365	ED×365	(Ferreira-Baptista & De Miguel, 2005)
			(Kanserojen olmayan)	(Kanserojen olmayan)	
			5840	25550	(Keshavarzi vd., 2015)
			(Kanserojen)	(Kanserojen)	
Partikül emisyon faktörü	PEF	m^3/kg	$1,36*10^9$	$1,36*10^9$	(US EPA, 2002)
Cilt yapışma faktörü	SL	mg/(cm^2*gün)	0,2	0,7	
Cilt alanı	SA	cm^2	2800	5700	
Dermal emilim fakötürü	ABS	Birimsiz	0,001	0,001	(Gope vd., 2017)

Çizelge 2.5. Ağır metallerin referans doz (R_{fD}) ve kanser eğim faktörü (CSF) değerleri

Element	$R_fD_{Sindirim}$ (mg/kg·d)	R_fD_{Dermal} (mg/kg·d)	$R_fD_{Solunum}$ (mg/kg·d)	$CSF_{Sindirim}$ kg*d/mg	CSF_{dermal} kg*d/mg	$CSF_{Solunum}$ kg*d/mg	Kaynak
B	0,2	0,18	0,00571				(Ferreira-Baptista & De Miguel, 2005)
Al	1	0,1	0,00143				(Keshavarzi vd., 2015)
V	7,00E-03	7,00E-05					(Li vd., 2013)
Cr	3,00E-03	6,00E-05	2,86E-05	0,0085		42	(Wang vd., 2022)
Mn	0,14	0,0035	0,026				(Keshavarzi vd., 2015)
Fe	8,4	0,07	0,00022				
Co	0,02	0,016	5,71E-06			9,8	(Li vd., 2013)
Ni	2,00E-02	5,40E-03	2,06E-02	0,84		0,84	
Cu	4,00E-02	1,20E-02	4,02E-02				(Li vd., 2017)
Zn	3,00E-01	6,00E-02	3,00E-01				
As	0,0001	0,000123	0,000123	1,5	3,66	15,1	(Li vd., 2022)
Sr	6,00E-01	1,20E-01					(Li vd., 2013)
Mo	0,005	0,0019					(Li vd., 2022)
Cd	1,00E-03	1,00E-05	1,00E-03			6,3	(H. H. Li vd., 2017)
Sb	0,0004	0,000008					(Keshavarzi vd., 2015)
Ba	0,21	0,21	0,0005				(Al-Harbi vd., 2021)
Tl	0,00008	0,00001	0,00008				(Li vd., 2022)
Pb	3,50E-03	5,25E-04	3,52E-03	9,8		0,0085	(Li vd., 2017, 2022)
U	0,0006	0,00051					(Ferreira-Baptista & De Miguel, 2005; Li vd., 2017)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Örnekleme Programı

İnegöl Ovası, Marmara Bölgesi'nin güneydoğusunda, yaklaşık olarak 40°09' N enlemi ve 29°49' E boylamında yer almaktadır. İnegöl Ovası ve çevresi morfolojik, hidrolojik ve jeolojik bir havza özelliği taşımaktadır. İnegöl Ovası yaklaşık olarak 142 km^2 yüzey alanına sahiptir. PAH, ağır metal ve siloksan bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonlarının belirlendiği örnekleme noktaları Şekil 3.1'de gösterilmektedir. PAH ve ağır metal örnekleri yalnızca 7 ve 14 numaralı noktalardan toplanmıştır. Bu çalışma kapsamında PAH ve ağır metal örneklerinde bu noktalar Organize Sanayi Bölgesi (OSB) ve Küçük Sanayi Bölgesi (KSB) olarak ifade edilmiştir.

- 1 ve 22 numaralı örnekleme noktası Yeniceköy beldesinde yer almaktadır. 1 numaralı örnekleme noktasındaki mobilya, tekstil, plastik, gıda gibi çeşitli sanayiler yer almaktadır. 22 numaralı örnekleme noktası ise yerleşim bölgesinde yer almaktadır.

- 24 numaralı örnekleme noktası Akhisar beldesinde yerleşim bölgesinde yer almaktadır.

- 18 numaralı örnekleme noktası biyolojik arıtma, difüzör ve aeratör havalandırmalı arıtma tesisi yakınında konumlandırılmıştır.

- 11, 12, 13, 20 ve 21 numaralı örnekleme noktaları İnegöl ilçesinin üst kısmında yerleşim noktalarıdır.

- 2, 3, 4, 6 ve 10 numaralı örnekleme noktaları ise ilçenin alt kısmındaki yerleşim noktalarına konumlandırılmıştır.

- 14, 15, 16 ve 17 numaralı örnekleme noktaları Organize Sanayi Bölgesi içerisinde yer almaktadır.

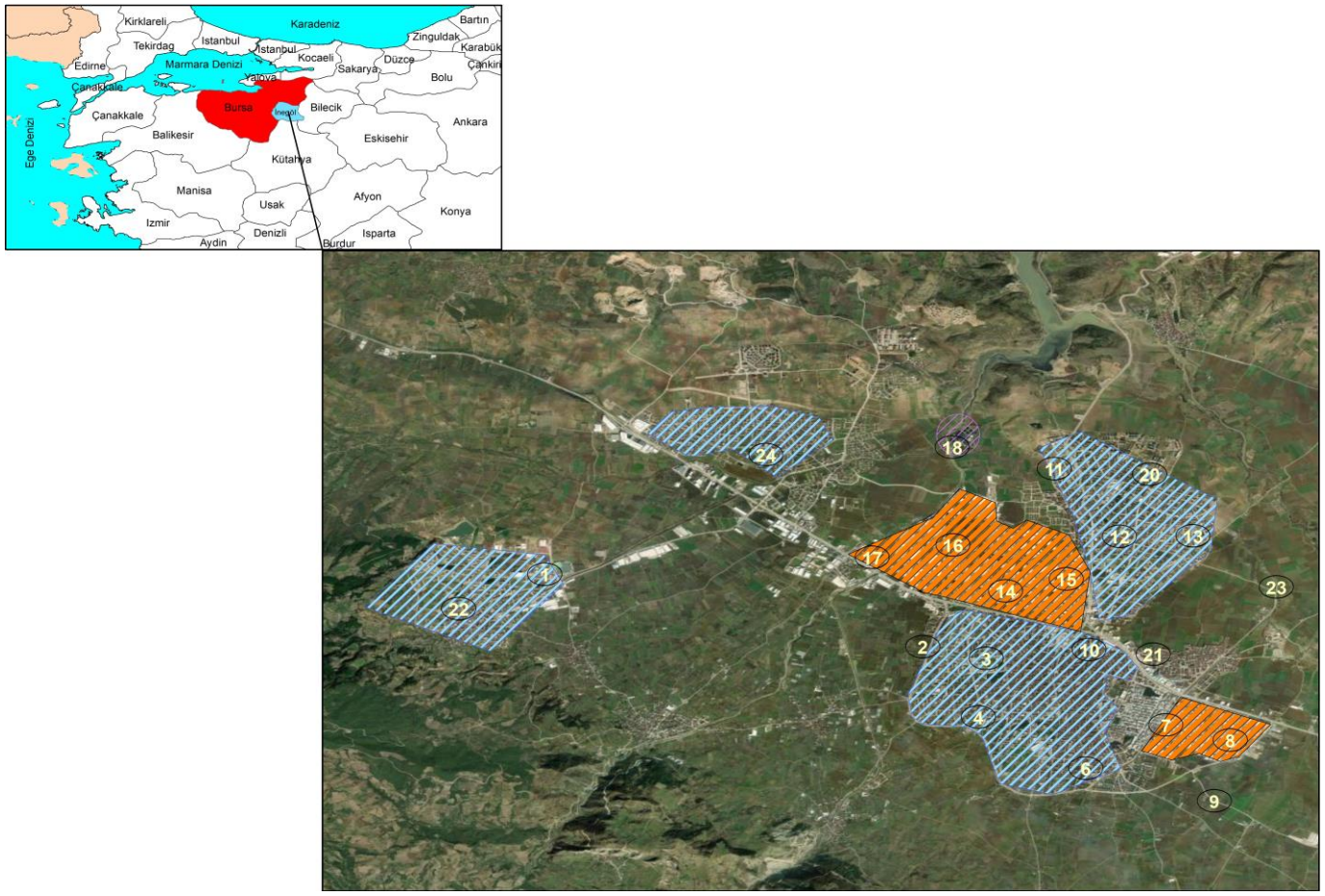
- 7 ve 8 numaralı örnekleme noktaları küçük sanayi sitesi içerinde yer almaktadır.

- 23 ve 9 numaralı örnekleme noktaları şehirden uzak, arka plan noktalarıdır.

İnegöl İlçesi'nde 2 farklı örnekleme noktasından ağır metal ve PAH numuneleri toplanmıştır. Örneklemler, yüksek hacimli hava örnekleyiciler (YHHÖ) ile gerçekleştirilmiştir. Örneklemede hem partikül ve hem de gaz faz örnekleri toplanmıştır. PAH ölçümleri 04/12/2017-29/11/2018 tarihleri arasında, ağır metal ölçümleri ise 22/01/2018-29/11/2018 tarihleri arasında toplanmıştır. Örneklemeler haftanın iki günü, 24 saatlik olarak toplanmıştır. Örnekleme noktalarından ilki İnegöl Ticaret ve Sanayi Odası (OSB), diğeri ise küçük mobilya atölyelerinin yakınındaki Mobilya Atölyeleri (KSB)'dir. Örnekleme noktalarının meteorolojik parametre değerleri, örnekleme noktalarında Meteoroloji Genel Müdürlüğü'nden alınmıştır ve bu değerler sıcaklık (°C), rüzgar hızı (m/s), yağış miktarı (mm), basınç (mbar) ve bağıl nem (%) gibi verileri içermektedir.

Örnekleme noktaları olarak İnegöl Ticaret ve Sanayi Odası (OSB), sanayi bölgelerine yakın bir konumda bulunurken, İnegöl İtfaiye Noktası (KSB) ise küçük mobilya atölyelerine yakın bir konumdadır. OSB örnekleme noktası, Bursa'nın İnegöl ilçesindeki Süleymaniye Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunmaktadır ve 40°5'32.25" N, 29°29'54.65" E koordinatlarında yer almaktadır. Bu bölgede birçok sanayi tesisi bulunmakta ve örnekleme noktasına yaklaşık 50 metre uzaklıkta bir yol bulunmaktadır. Bu alan, trafik ve kısmen endüstriyel kirliliği temsil etmektedir. İnegöl Organize Sanayi Bölgesi'ndeki örnekler, İnegöl Ticaret ve Sanayi Odası'nın 4. katındaki çatıdaki bir platformdan 1.5 metre yükseklikte alınmıştır. İkinci örnekleme noktası ise İnegöl İtfaiye İstasyonu'nun bahçesidir. İtfaiye binası, İnegöl Küçük Sanayi Bölgesi'nde, 40°04'17.2" N, 29°31'35.0" E koordinatlarında bulunmaktadır. Bu bölgede, özellikle mobilya tamir ve üretim modifikasyon çalışmaları gibi faaliyetler yürüten küçük ölçekli işletmeler bulunmaktadır. Ayrıca, işletmelerin yakınında bir yol bulunmaktadır. Örnekler, itfaiye binasının bahçesine kurulan 4 metre yükseklikteki bir platformdan alınmıştır. Örnekleme noktaların konumları Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

Atmosferik siloksanlar ölçümü ise İnegöl ilçesinin 22 farklı noktasında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yaz mevsiminde örnekleme periyodu 29/06/20-29/07/20 tarihleri arasında, kış mevsiminde ise 17/12/20-19/01/21 tarihleri arasındadır. Örnekleyiciler 30 gün süre ile dış ortamda tutulmuştur. Örnekleme noktalarının bulunduğu konumları Şekil 3.1‘de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çalışma kapsamındaki örnekleme noktaları

3.2. Örnekleme Yöntemi

3.2.1. PAH ve ağır metal örnekleme yöntemi

PAH ve ağır metallerin konsantrasyonlarını ölçmek için, Thermo Andersen tarafından üretilen GPS11 modeli YHHÖ kullanılmıştır. Bu örnekleyici, partikül ve gaz fazdaki kirleticileri aynı anda toplayabilen filtre ve PUF (Poliüretan sünger) ünitelerine sahiptir. Filtre ünitesinde, 10,2 cm çapında cam elyaf filtre bulunurken, PUF kartuşu gaz fazdaki kirleticileri tutmak için kullanılmaktadır. Cam kartuş içerisine ise iki adet 5,5 cm boyunda ve 6 cm çapında PUF yerleştirilmiştir. YHHÖ'nin, her örneklemeden önce kalibrasyonu yapılmıştır. Kullanılan kartuşlar ve örnekleme öncesinde yapılan işlemlerle ilgili ayrıntılı bilgiler, temizleme prosedürü ve kalite kontrol & kalite güvenirliği bölümlerinde açıklanmaktadır. Filtrelerde toplanan partikül maddelerde ağır metal konsantrasyonları belirlenmeye çalışılırken, PAH konsantrasyonları hem filtreler hem de gaz fazını tutan PUF'lar aracılığıyla belirlenmiştir.

3.2.2. Siloksan'ların örnekleme yöntemi

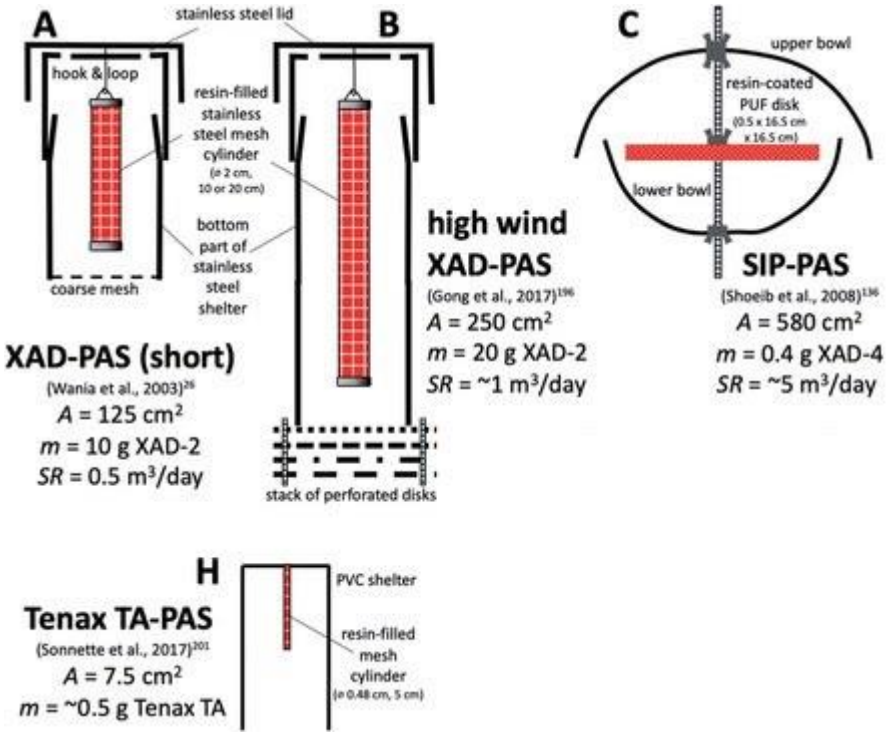
Yeni bir pasif örnekleme tekniği, atmosferik uçucu metil siloksanları (VMS) ölçmek amacıyla geliştirilmiş ve karakterize edilmiştir (Okan vd., 2021). Ticari bir pasif hava örnekleyicisinin (PAS) altyapısı, XAD-2 reçinesi olarak adlandırılan bir adsorban ile entegre edilmiştir. Deneysel örnekleme oranları (SR), hem aktif hem de pasif örnekleyiciler kullanılarak belirlenmiştir ve 0,0363 (L5) ile 0,0561 (D3) m^3/gün arasında değişmiştir; bu değerler teorik hesaplamalarla uyumlu bulunmuştur. VMS alımı sekiz hafta boyunca son derece lineer bir seyir göstermiştir. Yöntemin hassasiyeti yüksek düzeyde (<%10) olup, VMS için kullanılan diğer PAS'lerle karşılaştırıldığında, yeni yöntem çeşitli avantajlara sahipken benzer veya daha düşük tespit limitlerine ulaşmaktadır.

Literatürde atmosferik siloksanların tespitinde SIP-PAS, XAD-PAS ve Tenax-PAS olmak üzere 3 farklı örnekleyici kullanılmaktadır (Şekil 3.2). SIP-PAS, dış çapları 30 ve 20 cm olan iki paslanmaz çelik kubbeden oluşan paslanmaz çelik bir haznenin içine yerleştirilmiş 14 cm'lik bir disk içermektedir. XAD-PAS, 10 cm çapında ve 17.7 cm

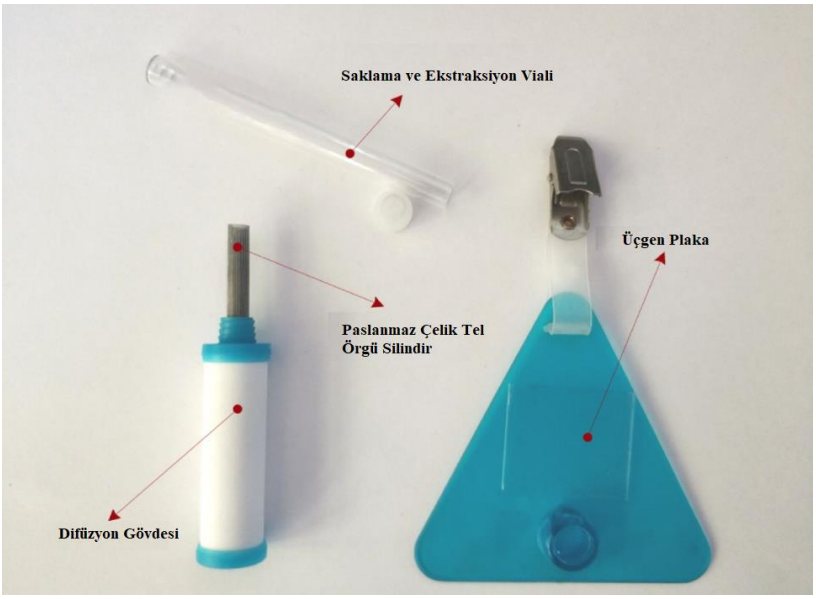
yüksekliğinde bir koruyucu içine yerleştirilmiş, ~10 g XAD-2 ile doldurulmuş, 10 cm yüksekliğinde ve 2 cm çapında ağ silindiri içermektedir.

Atmosferik siloksanların tespiti için kullanılan örnekleyici Şekil 3.3'de verilmektedir. Bu örnekleyici 0,439 g XAD-2 reçine içermekte olup 6 cm yüksekliğinde, 0,58 cm çapında ve 1,6 cm çapında bir yayıcı gövdenin içine yerleştirilmiş paslanmaz çelik ağ silindirdir.

- Diğer örnekleyicilere göre daha kolay yerleştirilebilmekte ve taşınabilmektedir.
- Numune alma ve numune ekstraksiyonu için hazırlık için kullanılan solvent hacimleri çok daha küçüktür (ekstraksiyon için sadece 2 mL).
- Ekstraksiyon için gereken ekipman gereksinimi, XAD-PAS ve SIP-PAS'a (yani Soxhlet ekstraktör ve basınçlı sıvı ekstraksiyon sistemi) kıyasla minimumdur (sonikatör)
- Numune konsantrasyonu (hacim azaltma) ve temizleme gerekli değildir.
- Ekstraksiyon için kullanılan solvent hacminin düşük olması ve ilave numune hazırlama adımları olmaması sonucunda kontaminasyon en aza indirilir ve daha düşük kör değerler elde edilir.
- Bu çalışmada kullanılan PAS, ticari olarak mevcut bir örnekleyicinin bileşenlerine dayanırken, XAD-PAS değildir.



Şekil 3.2. Siloksan örnekleyiciler



Şekil 3.3. Siloksanların tespitinde kullanılan pasif örnekleyici (Okan vd., 2021)

3.3. Örneklerin Ekstraksiyonu ve Saflaştırması

YHHÖ'de kullanılacak cam elyaf filtreler (GFF), öncelikle gevşek bir şekilde alüminyum folyoya sarılmıştır. Daha sonra alüminyum folya içerisindeki bu filtreler 450 °C'lik kül fırınında bir gece boyunca bekletilmiştir. Desikatörde oda sıcaklığında soğumaya bırakılan filtreler daha sonra alüminyum folyo ile sarılarak buzdolabında saklanmışlardır (Tasdemir & Esen, 2007). İlk defa kullanılacak olan PUF'lar ise 24 saat boyunca ACE/HEX (1/1) karışımı içerisinde ekstraksiyona tabi tutulmuşlar var 50°C'lik etüvde kurutularak filtrelerde olduğu gibi alüminyum folyoya sarılarak derin donduruculardа saklanmışlardır (Tasdemir vd., 2004). Tüm örnekler termos soğutucu içerisinde örnekleme noktalarına götürülmüş olup aynı şekilde laboratuvara getirilerek derin dondurucular içerisinde saklanmışlardır.

Laboratuvara getirilen filtre örneklerinin 1/4'ü ağır metal analizi için ayrılmıştır. Geri kalan 3/4'lük filtreler ise sokslet ekstraksiyon metoduyla ACE:HEX (1/1) karışımında 24 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon öncesi PAH verim standartları (Naphthalene-d8, Acenapthene-d10, Phenantherene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12) örneklerin içine eklenmiştir. Çalışma kapsamında geri kazınım verimlilikleri %40 ile %138 arasında değişmektedir.
Ekstraksiyon işleminden sonra örneklerin hacimleri döner buharlaştırıcı yardımıyla 1 mL'ye varıncaya kadar azaltılmıştır. Bu süreçte çözgen hacmini azaltarak PAH konsantrasyonunu artırmak ve çözgeni PAH kaybı olmadan hekzana dönüştürmek amaçlanmıştır. Saflaştırma için 1 g'lık CNWBOND LC-C18 SPE kartuşları kullanılarak örnekler 10 mL'lik DCM içinde saflaştırılırmıştır. Sonrasında örnekler tekrar döner buharlaştırıcıyla hacimleri 1 mL'ye indirilmiş ve GC-MS analizi için viallere aktarılarak derin dondurucuda saklanmıştır.

Ağır metal analizi için ayrılan filtrelerdeki PM örnekleri, eser element miktarlarının belirlenmesi amacıyla mikrodalga ekstraktörü (Berghof Speedwave II, Almanya) kullanılarak asit karışımında çözündürülmüştür. Tartılan filtreler, Teflon mikrodalga ekstraksiyon viallerine yerleştirilmiş ve üzerlerine 5 mL HNO_3, 1,5 mL HCl ve 0,5 mL HF eklenerek vialler kapatılmıştır. Mikrodalga fırınında uygulanan özütleme programı iki aşamadan oluşmuştur. İlk aşamada sıcaklık 3 dakika içinde 150°C'ye çıkarılmış ve bu

sıcaklıkta 5 dakika boyunca tutulmuştur. İkinci aşamada ise sıcaklık 7 dakika içinde 180°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika tutulmuştur. Sonrasında örnekler oda sıcaklığına soğutulmuş ve ultra saf su (18,2 MΩ cm-1) eklenerek 25 mL hacme seyreltilmiştir. Örnekler, analizden önce 0,45 µm PTFE filtrelerle süzülerek (Sartorius, Almanya) hazırlanmıştır. Seyreltilen numuneler, ICP-MS/MS cihazında analiz edilmiştir.

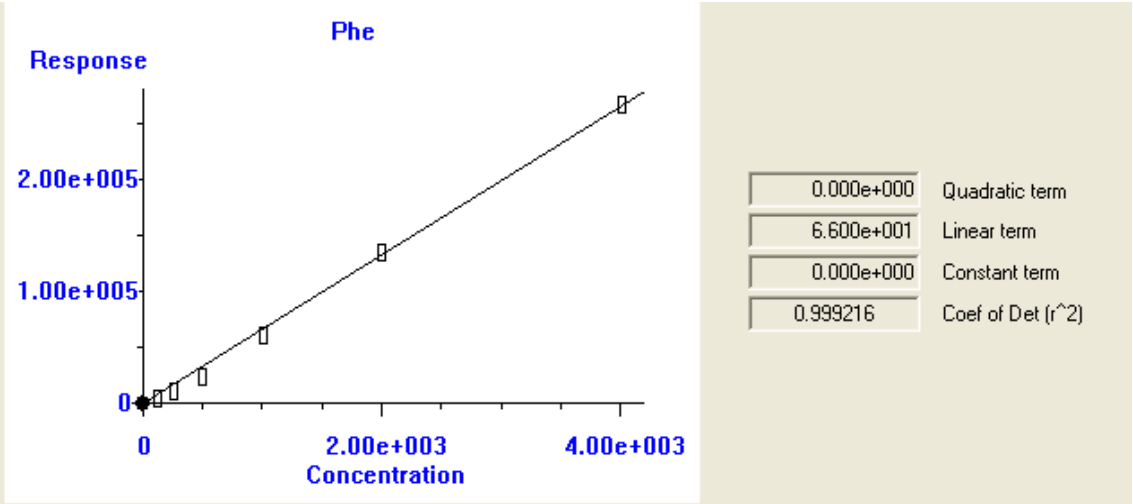
Siloksanların analizinde kullanılan XAD-2 reçine dolgulu paslanmaz çelik örgü silindirler ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca aseton-hekzan (1:1) ile üç kez temizlenmiştir. Ardından, silindirler yüksek saflıkta N_2 gazı ile 45 dakika boyunca kurutulmuştur.

Örneklemeden sonra, XAD-2 reçine dolgulu ağ silindirler depolama ve ekstraksiyon şişelerine yerleştirilmiş ve laboratuvara aktarılmıştır. Şişeye bir ekstraksiyon çözücüsü eklenmiş (2 mL hekzan) ve gece boyunca bekletilmiş, 2000 ng tetrakis(trimetilsililoksi)silan (M4Q) içeren 20 µL dahili standart çözeltisi eklenmiş ve ardından sonikasyonla 10 dakika boyunca ekstrakte edilmiştir. Aktif numuneler için, XAD-2 cam numune alma tüpünden 40 mL amber şişeye aktarılmıştır. Ardından, ekstraksiyon çözücüsü olarak 5 mL hekzan eklenmiş ve gece boyunca bekletilmiştir. Ekstraksiyon, numunelere 5000 ng M4Q içeren 50 µL dahili standart çözeltisi eklendikten sonra 10 dakika boyunca sonikasyon ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1 mL numune ekstraktları analiz için 2 mL GC viallerine yerleştirilmiştir.

3.4. Enstrümental Analiz

PAH'ların analizi Agilent 7890A model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrofotometresi (MS) ile gerçekleştirilmiştir. GC-MS'de kapiler kolon (HP 5-MS, 30 m × 250 µm × 0,25 µm) kullanılmıştır. GC-MS'de uygulanan PAH belirleme metodu: Başlangıç sıcaklığı 50 °C (1dk), 200 °C'ye 25 °C/dk olmak üzere yükseliş, 300 °C'ye 8 °C/dk olmak üzere yükseliş 5,5 dk bekleme, 310 °C'ye 5 °C/dk olmak üzere yükseliş 3 dk bekleme ve bitiş şeklindedir. PAH türlerinin belirlenmesi için; alıkonma süresi ve hedeflenen iyon pik değerleri dikkate alınmıştır. Analiz edilen PAH türleri; naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Fluo), phenanthrene (Phe),

anthracene (Anth), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), benz(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-c,d) pyrene (Indp), dibenz(a,h)anthracene (DahA), ve benzo(g,h,i)perylene (BghiP)'dir.Phe türüne ait kalibrasyon eğirişi Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Phe türüne ait kalibrasyon eğirisi grafiği

Ağır metallerin analizi Eşleşmiş Kutupsal Plazma/Triple Kuadrupol Kütle Spektrometrisi (Inductively Coupled Plasma/Tripple Quadrupole Mass Spectrometry: ICP-MS/MS) cihazında gerçekleştirilmiştir (Agilent 8800 ICP/QQQ/MS). Cihazda analizi gerçekleştirilen elementlerin listesi ve analiz edilen izotop değerleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Analizi gerçekleştirilen elementler, analiz edilen izotoplar ve analiz modları

İzotop	Analiz Modu	Mass Shift	İzotop	Analiz Modu
^{7}Li	He		^{95}Mo	He
^{9}Be	No Gas		^{101}Ru	No Gas
^{11}B	No Gas		^{103}Rh	No Gas
^{23}Na	He		^{105}Pd	No Gas
^{24}Mg	He		^{107}Ag	No Gas
^{27}Al	He		^{111}Cd	No Gas
^{31}P	O_2 (MS/MS)	31>47 (PO^+)	^{115}In	No Gas
^{32}S	O_2 (MS/MS)	32>48 (SO^+)	^{118}Sn	No Gas
^{39}K	He		^{121}Sb	No Gas
^{44}Ca	O_2 (MS/MS)	44>44 (Ca^+)	^{125}Te	No Gas
^{47}Ti	He		^{133}Cs	No Gas
^{51}V	He		^{137}Ba	No Gas
^{52}Cr	He		^{139}La	No Gas
^{55}Mn	He		^{140}Ce	No Gas
^{56}Fe	He		^{146}Nd	No Gas
^{59}Co	He		^{147}Sm	No Gas
^{60}Ni	He		^{169}Tm	No Gas
^{63}Cu	He		^{175}Lu	No Gas
^{66}Zn	He		^{178}Hf	No Gas
^{69}Ga	He		^{181}Ta	No Gas
^{72}Ge	He		^{182}W	No Gas
^{75}As	He		^{193}Ir	No Gas
^{78}Se	He		^{195}Pt	No Gas
^{79}Br	He		^{197}Au	No Gas
^{85}Rb	He		^{205}Tl	No Gas
^{88}Sr	He		^{208}Pb	No Gas
^{89}Y	He		^{209}Bi	No Gas
^{90}Zr	He		^{238}U	No Gas
^{93}Nb	He			

Buna göre P ve S elementleri analiz esnasında cihaz kütle filtreleri arasında kalan kolizyon-reaksiyon hücresi (CRC) içerisine taşıyıcı gaz olan Helyum'a %30 oranında saf oksijen karıştırılarak fosfor oksit (PO^+) ve kükürt oksite (SO^+) dönüştürülmüştür. Bu şekilde sırasıyla 31 ve 32 g/mol olan hedef izotop kütleleri 47 ve 48 olarak değiştirilmiş, bu sayede soektrometrik analizleri gerçekleştirilebilmiştir. Bu işlemin yapılmasının temel

sebebi; bu iki elementin standart ICP-MS cihazlarında zayıf iyonizasyon özellikleri sebebiyle analiz edilemiyor oluşlarıdır. Kütle değişimi sayesinde ise ICP-MS/MS cihazında bu elementler için derişim belirlenebilmektedir. Diğer elementlerden moleküler kütlesi 100 g/mol'e kadar olanlar CRC hücresine analiz esnasında saf Helyum gazı gönderilmesi suretiyle plazma kaynaklı istenmeyen girişimlerden temizlenmiş (He analiz modu: kinetic energy discrimination), daha ağır elementler ise tekil kütle filtresi (single MS) modunda ve hücrelere sadece taşıyıcı gaz gönderilerek (no gas modu) analiz edilmiştir

Siloksan örnekleri, Agilent 6890N GC-MS (Agilent 5973 inert MSD) cihazında elektron etkili iyonlaşma ve seçilen iyon izleme modu (SIM) kullanılarak 7 VMS bileşiği (D3, D4, D5, D6, L3, L4 ve L5) için analiz edilmiştir. VMS analizi için aşağıdaki hedef ve doğrulayıcı iyonlar izlenmiştir: m/z 281, 147 (M4Q); 207, 208 (D3); 221, 222 (L3); 281, 282 (D4); 207, 295 (L4); 355, 267 (D5); 281, 369 (L5); 341, 429 (D6). Analiz için HP5-MS-UI kapiler kolonu (30 m, 0.25 mm ve 0.25 μm) Helyum taşıyıcı gazı ile kullanılmıştır. Enjeksiyon modu pulslu bölünmez olarak ayarlanmış ve enjeksiyon hacmi 1 μL olmuştur. Başlangıç fırın sıcaklığı 40 °C'de 3 dakika tutulmuş, ardından 10 °C/dakika hızla 160 °C'ye ve 30 °C/dakika hızla 300 °C'ye yükseltilmiş ve 3 dakika süreyle sabit tutulmuştur. Enjektör, iyon kaynağı ve kadrüpol sıcaklıkları sırasıyla 200, 230 ve 150 °C olarak ayarlanmıştır.

3.5. Kalite Kontrolü & Kalite Güvenirliği

Tüm ekipmanlar ve cam eşyalar, çalışma süresince musluk suyu, saf su, aseton (ACE) ve diklorometan (DCM) kullanılarak temizlenmiştir. Teflon, cam ve paslanmaz çelik malzemeler tercih edilmiştir. Örneklerin taşınması ve laboratuvar analizi sırasında olası kirliliklerin etkisini ortadan kaldırabilmek için şahit numuneler aynı anda toplanmıştır. Şahit olarak kullanılan PUF ve filtreler, Sokslet ekstraksiyonu sonrasında 60 °C'lik bir etüvde 1 gün boyunca kurutulmuş, ardından örnek alma noktasına taşınarak kaplarından çıkarılmış ve 5 dakika süreyle atmosfere maruz bırakılmıştır. Örnekleme işlemi, taşıma ve deney süreci boyunca potansiyel kirleticilerin etkisini gözlemlemek amacıyla toplam örneklerin %10'u kadar şahit numune alınmıştır. Şahit numunelere, örnek numunelerine uygulanan aynı işlemler uygulanmıştır. Hesaplama işleminde, şahit numunelerin

ortalamaları ve standart sapmalarının üç katı toplanarak tayin limit (Limit of Detection, LOD) değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmada LOD değeri altında kalan örnek sonuçları değerlendirmeye alınmamıştır. PAH numuneleri için LOD değerleri 0 (Indeno)-256,89 (Nap) aralığında değişim göstermiştir.

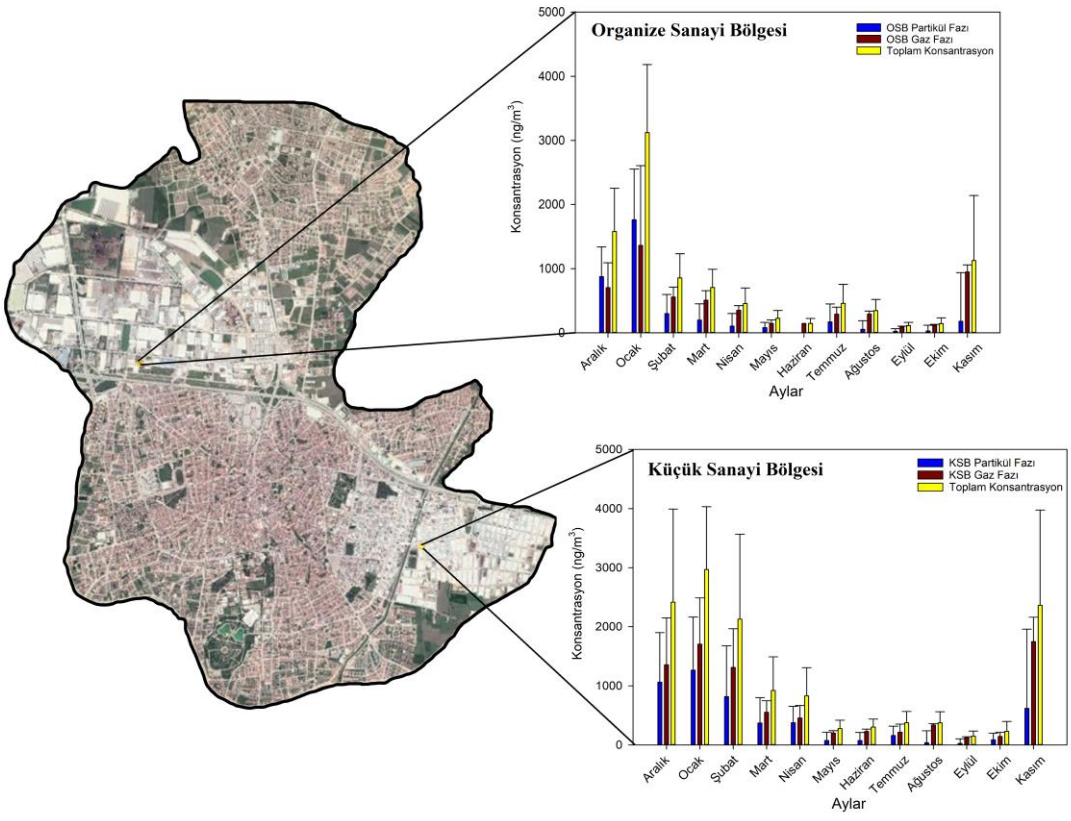
Ağır metal analizlerinde kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta seçilmiştir. Hidroklorik asit (HCl) %37, nitrik asit (HNO3) %69 ve hidroflorik asit (HF) %48 saflıkta temin edilmiştir (Merck, Almanya). Hidroklorik asit ve HNO_3, daha da saflaştırma amacıyla kızılötesi distilasyon yöntemi kullanılarak Berghof Distillacid BSB 939 (Almanya) cihazında distile edilmiştir. Örneklerin seyreltilmesinde kullanılan deiyonize su, 18,2 MΩ cm-1 özdirenç değerine sahip laboratuvar tipi saf su sistemi (Human Corp., Human Power I Scholar-UV, Güney Kore) ile elde edilmiştir. ICP-MS/MS cihazının kalibrasyonunda, sertifikalı kalibrasyon standartları (High Purity Standards, ICP-MS-68A,68B,68C, ABD) seyreltilerek kullanılmıştır. Cihazın kalibrasyonu, sertifikalı çoklu element standartları örnek matrislerinde seyreltilerek yapılmıştır. Kalibrasyon eğrileri, 0; 2; 5; 10; 50; 100; 250; 500 ve 1000 ng/mL'lik seyrelmelere dayanarak oluşturulmuş ve doğrulukları, SRM 1648a (urban dust - NIST), SRM1640a (trace elements in natural water - NIST) ve TMRAIN-04 (A simulated rain sample for trace elements - Air Canada) analizleriyle kontrol edilmiştir.

Çevresel örneklerde VMS'lerin doğru bir şekilde miktarının belirlenmesi, çevre üzerindeki etkilerini değerlendirmek için önemlidir. Bu nedenle, örnekleme, numune hazırlama, ekstraksiyon ve analiz süreçlerinde VMS içeren malzemelerin (Örnek olarak silikon içeren septalar ve kişisel bakım ürünleri) kullanımı önlenmiştir. Örnekleme cihazları, analiz yapılıncaya kadar hem öncesi hem de sonrasında desikatörlerde ve kaplarında (silika jel ve granüle aktif karbon içeren teflon kaplı cam tüpler) saklanmıştır. VMS deneylerinde kullanılan cam eşyalar aseton ve hekzan ile yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur. Olası kontaminasyonu önlemek için örneklerin laboratuvar içi havayla temas süresi en aza indirilmiştir. Her bir örnek yığını için üç boş numune, örnekleme işleminden kaynaklanan herhangi bir kontaminasyonu tespit etmek için hazırlanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Atmosferik PAH Konsantrasyonları

Bursa'nın İnegöl ilçesinde yapılan bu çalışmada toplamda 16 PAH türüne bakılmış ve Aralık 2017 ile Kasım 2018 tarihleri arasındaki atmosferik PAH konsantrasyonları belirlenmeye çalışılmıştır. Örnekleme aşamasında yüksek hacimli hava örnekleyiciler kullanılmış olup atmosferik gaz fazı, partikül fazları ayrı ayrı belirlenmiştir. Örnekleme bölgesi üzerinde gaz fazı, partikül fazı ve toplam konsantrasyonlara ait grafiksel gösterim Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Örnekleme noktalarındaki PAH konsantrasyonları

4.1.1. Toplam konsantrasyon (Gaz+partikül)

KSB örnekleme noktasındaki yıllık toplam ortalama PAH konsantrasyonu 1111±1045 ng/m^3 olarak tespit edilmişken OSB bölgesindeki konsantrasyon 772,92±864,12 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır. Bölgeler arasında ortalama PAH konsantrasyonlarında %40'lık bir

fark tespit edilmiştir. Bu durum muhtemelen kış ve yaz mevsimleri arasındaki mobilya atığı toplama miktarlarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Toplanan atık miktarındaki farklılığın iki temel nedeni bulunmaktadır: 1. Yaz mevsiminde mobilya üretim oranı artmaktadır. 2. Kış mevsiminde atıkların yakılma oranının artmasıdır. Maalesef, atölyelerde mobilya atıklarının yakılmasıyla ilgili gerçek kayıtlı veri bulunmamaktadır. PAH'lar biyokütle, doğal gaz ve kömürün tüm yanma faaliyetleri sonucunda ortaya çıkar, ancak partikül fazdaki PAH konsantrasyonu oranları, bölgeler ve mevsimler arasındaki bu farktan sorumlu olan kaynak hakkında fikir verebilir (%40). Çizelge 4.1'de PAH türlerine ait konsantrasyonların ortalama, standart sapma, maksimum ve minimum değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Örnekleme bölgesindeki türlerin istatiksel değerlerinin özeti

	KSB Gaz Fazı					**KSB Partikül Fazı**				
	Arit. Ort.	**SS**	**Mak.**	**Min.**	**Geo. Ort.**	**Arit. Ort.**	**SS**	**Mak.**	**Min.**	**Geo. Ort.**
Nap	25,22	41,96	241,14	0,89	7,01	1,42	0,89	4,49	0,06	1,01
Acy	70,10	96,14	418,83	0,42	11,73	1,39	1,85	10,54	0,06	0,41
Ace	13,15	17,73	106,90	0,08	3,79	0,63	0,89	9,31	0,01	0,22
Fluo	64,54	79,46	509,75	0,56	23,97	1,44	1,22	10,74	0,03	0,61
Phe	241,34	221,20	2695,05	3,14	128,71	17,13	23,92	169,79	0,20	3,64
Anth	66,57	71,66	435,36	0,67	31,59	4,89	6,13	44,89	0,06	1,26
Flt	99,70	86,56	718,91	3,24	62,89	49,21	69,20	470,43	0,15	8,45
Pyr	91,77	81,35	739,96	3,67	58,70	56,76	78,84	517,29	0,18	10,44
BaA	9,48	9,47	174,63	1,44	5,99	47,47	52,03	316,81	0,10	13,12
Chr	7,57	4,99	59,88	1,10	5,09	34,57	38,70	214,94	0,20	11,25
BbF	1,58	1,69	12,13	0,05	0,68	42,88	43,97	231,60	0,28	15,68
BkF	1,37	1,34	9,14	0,04	0,60	31,57	30,60	166,24	0,20	12,84
BaP	1,01	1,01	7,40	0,00	0,30	48,25	51,79	281,59	0,14	16,09
Indeno	2,24	4,52	76,45	0,01	0,33	39,17	29,67	168,42	1,03	21,72
DahA	0,54	1,12	14,78	0,00	0,07	5,70	3,90	33,22	0,03	2,86
BghiP	1,64	3,00	51,03	0,01	0,28	31,53	25,00	146,81	1,12	17,29

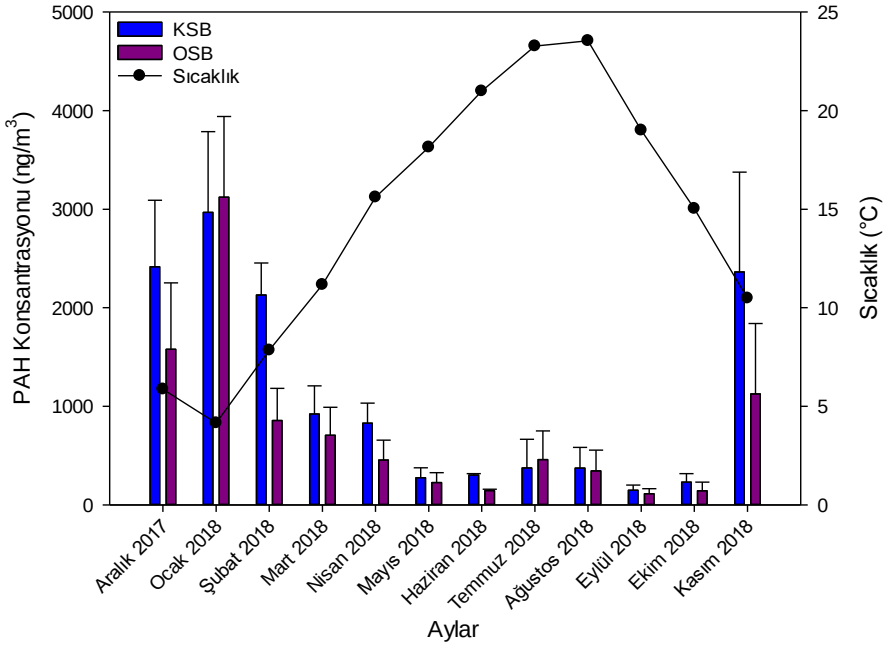
Çizelge 4.1. Örnekleme bölgesindeki türlerin istatiksel değerlerinin özeti (devam)

	OSB Gaz Fazı					OSB Partikül Fazı				
	Arit. Ort.	**SS**	**Mak.**	**Min.**	**Geo. Ort.**	**Arit. Ort.**	**SS**	**Mak.**	**Min.**	**Geo. Ort.**
Nap	21,90	35,65	184,82	0,16	4,65	2,16	1,30	11,80	0,06	1,40
Acy	68,10	91,58	568,70	0,13	9,82	1,07	0,88	4,46	0,10	0,64
Ace	9,37	13,61	117,73	0,08	2,25	0,46	0,43	6,39	0,03	0,20
Fluo	45,51	60,17	481,60	0,15	13,24	1,97	2,68	37,20	0,04	0,65
Phe	134,41	90,61	902,38	0,28	78,08	29,51	53,02	928,01	0,05	3,21
Anth	38,65	43,76	325,44	0,06	18,83	10,79	25,54	488,22	0,12	1,27
Flt	62,35	45,64	336,20	0,36	41,06	40,00	71,22	541,76	0,26	6,25
Pyr	58,45	42,14	284,65	0,43	39,19	45,35	79,75	586,38	0,32	7,59
BaA	6,53	3,69	49,63	0,78	4,96	35,52	52,32	460,44	0,65	9,71
Chr	7,06	5,72	72,78	0,66	4,73	23,34	38,06	386,54	0,41	6,54
BbF	1,87	1,94	20,53	0,05	0,86	30,31	44,04	485,11	0,72	10,28
BkF	1,42	1,45	14,56	0,03	0,67	22,04	33,37	351,85	0,50	7,58
BaP	0,64	0,42	6,29	0,02	0,39	33,30	58,90	570,36	0,33	7,58
Indeno	1,37	2,32	46,06	0,02	0,44	36,00	48,25	433,98	0,54	12,32
DahA	0,27	0,31	5,67	0,00	0,10	4,26	5,28	50,95	0,12	1,50
BghiP	1,16	2,06	40,90	0,01	0,37	26,31	31,57	266,71	0,29	10,04

Yıllık ortalama atmosferik PAH konsantrasyonları incelendiğinde, KSB örnekleme noktasında ölçülen konsantrasyonların OSB bölgesine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. PAH konsantrasyonları aylık ortalama olarak incelendiğinde her iki bölgede de en yüksek ocak ayında, en düşük konsantrasyonlar ise eylül ayında tespit edilmiştir (Şekil 4.2). KSB bölgesinde en yüksek konsantrasyon 2968 ng/m^3 olarak ölçülmüşken, OSB bölgesinde ise en yüksek konsantrasyon 3122 ng/m^3 olarak belirlenmiştir. En düşük konsantrasyon ise KSB bölgesinde 148,73 ng/m^3 ve OSB bölgesinde 113,12 ng/m^3 olarak ölçülmüştür.

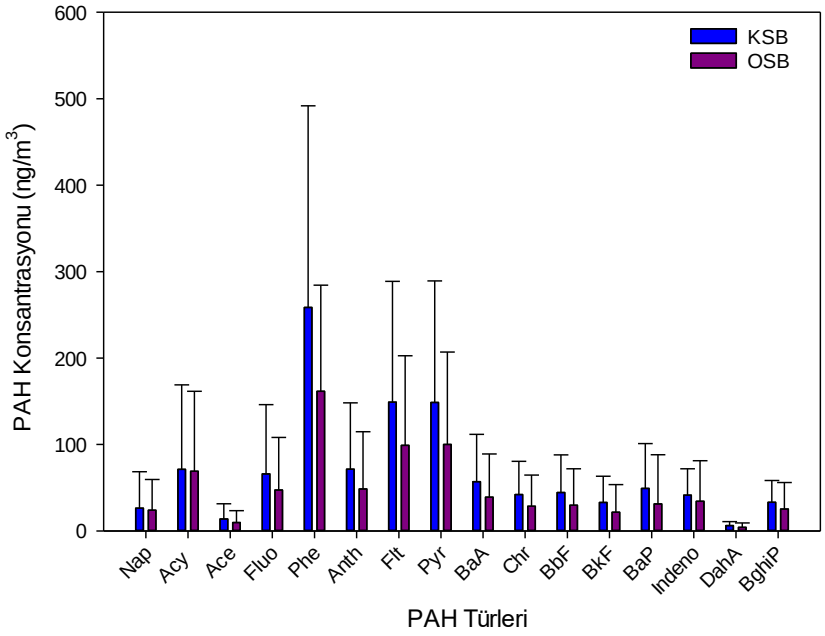
Bölgelerin aylık konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için lineer regresyon analizi kullanılmıştır. Belirleme katsayısı (r^2), modelin uyumunu ölçen bir parametredir ve bağımlı değişkendeki değişimin bağımsız değişkenle ne kadar açıklanabildiğini gösterir. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre, KSB örnekleme noktasındaki konsantrasyon değişiminin %79'u sıcaklık tarafından açıklanırken, OSB bölgesi için bu oran %60 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, sıcaklığın OSB bölgesindeki

atmosferik PAH konsantrasyonuna etkisinin daha az olduğunu göstermektedir. OSB örnekleme noktasının çevresinde tekstil, mobilya, makine, gıda, kauçuk ve plastik gibi birden fazla sanayi bulunmasının, sıcaklık parametresinin etkisini maskeleyebileceği düşünülmektedir. Her iki bölgede de sıcaklık ile aylık PAH konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir. KSB örnekleme noktasında p değeri <0,001 olarak hesaplanırken, OSB için ise 0,003 olarak bulunmuştur. Her iki bölgede de sıcaklık ile PAH konsantrasyonları arasında ters bir ilişki olduğu gözlenmiştir.



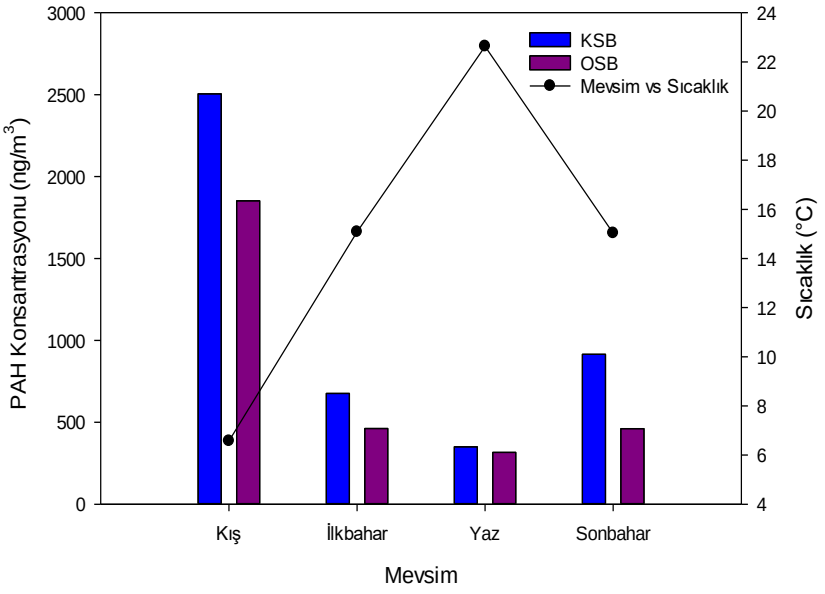
Şekil 4.2. Toplam PAH konsantrasyonlarının sıcaklık ile karşılaştırılması

Bölgedeki toplam PAH konsantrasyonların türsel değişimlerinin aylık bazda gösterimi Şekil 4.3'de verilmiştir. İtfaiye bölgesindeki tüm türlerin konsantrasyonları OSB bölgesine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Phe uçucu özelliğinden dolayı gaz fazdaki en baskın tür olarak belirlenmektedir (J. H. Tan vd., 2006; Niu vd., 2017; Gaga & Arı, 2019). Yapılan bu çalışmada da toplam PAH konsantrasyonlarında her iki bölgede Phe en yüksek konsantrasyonlarda elde edilmiştir. Phe, Anth, Flt ve Pyr gibi yüksek uçuculuğa sahip bileşikler gaz fazda yüksek miktarlarda bulunurlar. Bu türler gaz formunda kalmaya çalışan ve yüksek sıcaklıklarda parçacıktan gaza geçme eğilimi gösteren türlerdir. Hem KSB hem de OSB bölgesinde bu türlerin toplam konsantrasyonlara oranı %26-83 arasında değişim göstermiştir.



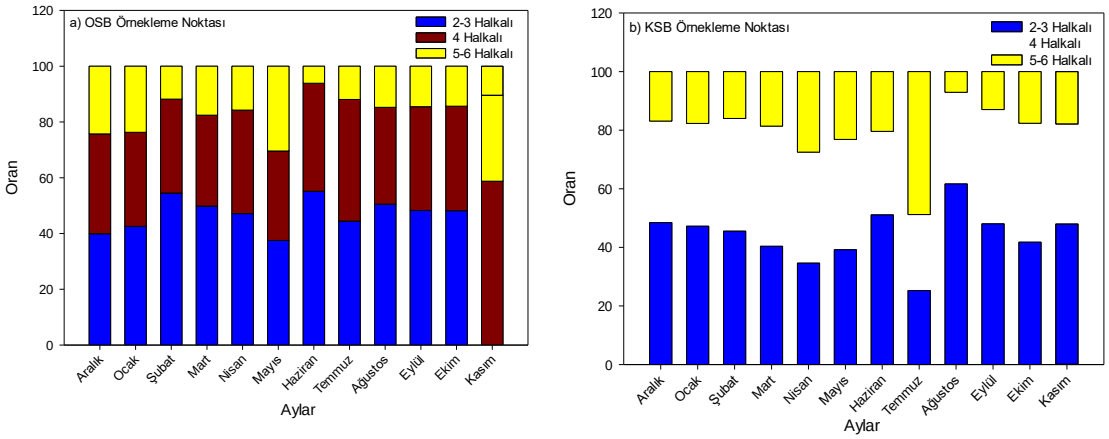
Şekil 4.3. Örnekleme dönemi boyunca toplam PAH (gaz + partikül) türlerinin değişimi

Her iki bölgede de atmosferik toplam PAH (Gaz + partikül) konsantrasyonları en yüksek kış aylarında, en düşük ise yaz aylarında tespit edilmiştir (Şekil 4.4). Kış mevsiminde, kömür, odun, mobilya atıkları, trafik vb. nedeniyle yanma faaliyetleri PAH emisyonlarına sebep olması ve yaz mevsiminde PAH kaynaklarının azalması ile birlikte artan güneş ışınları PAH'ların yapısını bozduğu için konsantrasyonlar kış aylarında daha yüksektir (Evci vd., 2016; Tiwari vd., 2018). Ayrıca, Nap, Acy, Ace, Fluo, Anth gibi hafif türlerin konsantrasyonlarının yaz mevsimine kıyasla 10-27 kat arttığı gözlenmiştir. Bu hafif türlerin yüksek artışı, mobilya sektöründe kullanılan atık ahşabın yanmasından kaynaklanabilir (Khalfi vd., 2000). KSB bölgesinde, ilkbahar dışındaki diğer mevsimlerde 2-3 halkalı türlerin baskın olduğu gözlenmiştir. Ancak ilkbahar mevsiminde, 4 halkalı türlerin baskın olduğu (%39) fakat 2-3 halkalı türler arasındaki oran farkının oldukça düşük olduğu (%38) belirlenmiştir. OSB örnekleme noktasında da benzer bir durum gözlemlenmiş ve tüm mevsimlerde 2-3 halkalı türlerin baskın olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı

Bölgelerde hesaplanana tür konsantrasyonları halka sayısına göre incelendiğinde 2-3 halkalı türleri içiren grubun her iki örnekleme noktasında da genellikle baskın olduğu görülmüştür. Bu grubu 4 halkalı türler takip ederken 5 ve 6 halkalı türler ise düşük oranlarda tespit edilmişlerdir (Şekil 4.5). KSB örnekleme noktasında hafif ve ağır molekül ağırlığına sahip türleri içeren grubun sıcaklıkla ters bir ilişki içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Bu türleri içeren grupların toplam oranları en yüksek sonbahar ayında (%83), en düşük ise yaz ayında (%74) olduğu tespit edilmiştir. OSB örnekleme noktasında ise bu oran en yüksek yaz mevsiminde (%89) en düşük ise ilkbahar (%78) olarak hesaplanmıştır. Daha önce de bahsedildiği üzere sıcaklık parametresinin OSB örnekleme noktasındaki etkisi daha azdır. Bu durum hafif ve orta molekül ağırlığına sahip türlerin toplam konsantrasyona oranlarında da görülmüştür.



Şekil 4.5. PAH konsantrasyonlarının (gaz+partikül) halka sayısına göre dağılımı

Meteorolojik parametreler ile atmosferik toplam PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkiler, Pearson korelasyon analizi kullanılarak belirlenmiştir. PAH konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiyi gösteren korelasyon katsayıları (r) ve anlamlılık düzeyleri (p), Çizelge 4.2'de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, sıcaklık parametresinin her iki örnekleme noktasında da toplam konsantrasyon ile istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve aralarında ters bir ilişki olduğu bulunmuştur ($p<0,01$). Yağış, rüzgar hızı, basınç ve bağıl nem parametreleri istatistiksel olarak anlamlı bulunamamıştır.

Çizelge 4.2. Örnekleme bölgelerinin meteorolojik veriler ile karşılaştırılması

		KSB	OSB	Sıcaklık	Rüzgar Hızı	Yağış	Basınç	Bağıl Nem
KSB	Pearson Korelasyonu	1	,880**	-,890**	0,154	0,043	0,574	-0,231
	p		0,000	0,000	0,634	0,895	0,051	0,520
OSB	Pearson Korelasyonu		1	-,779**	0,184	-0,056	0,438	-0,318
	p			0,003	0,567	0,862	0,155	0,370
Sıcaklık	Pearson Korelasyonu			1	-0,200	-0,266	-,630*	0,353
	p				0,534	0,403	0,028	0,317
Rüzgar Hızı	Pearson Korelasyonu				1	-0,244	-0,306	-,758*
	p					0,445	0,334	0,011
Yağış	Pearson Korelasyonu					1	0,156	0,468
	p						0,628	0,173
Basınç	Pearson Korelasyonu						1	-0,096
	p							0,791

** Korelasyon 0,01 anlamlılık düzeyinde (iki yönlü)

* Korelasyon 0,05 anlamlılık düzeyinde (iki yönlü)

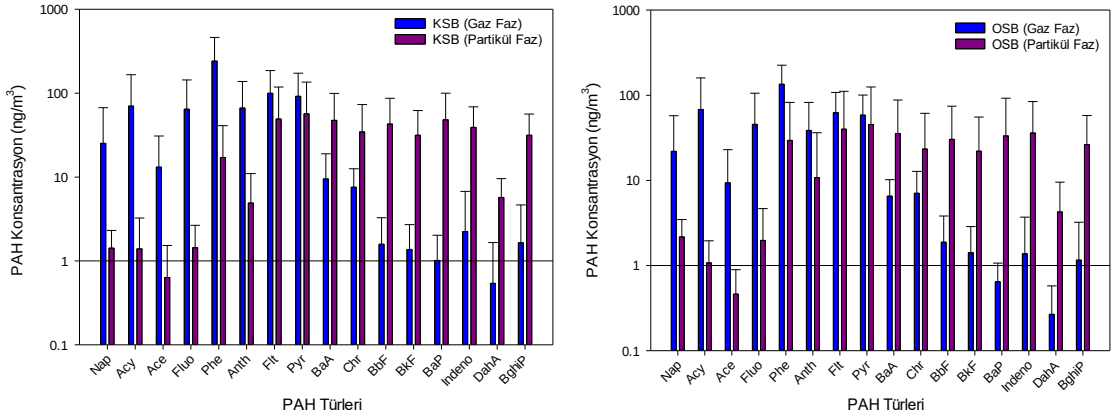
4.1.2. Gaz/Partikül faz konsantrasyonları

KSB bölgesinde elde edilen atmosferik gaz fazı PAH konsantrasyonları, partikül fazdakilere göre daha yüksek olarak bulunmuştur. Kış aylarında bazı örneklerde, OSB bölgesinde partikül fazı daha yüksek olsa da, genel olarak gaz fazdaki konsantrasyonlar KSB bölgesindeki kadar yüksek ölçülmüştür.

KSB bölgesinde, gaz fazdaki en yüksek PAH konsantrasyonu kasım ayındaki örneklemede (4794,78 ng/m^3) tespit edildi, en düşük konsantrasyon ise ağustos ayındaki örneklemede (4,58 ng/m^3) saptanmıştır. Partikül fazdaki en yüksek ve en düşük konsantrasyonlar sırasıyla ocak ve temmuz aylarındaki örneklemelerde belirlenmiştir (2683,62 ng/m^3 ve 5,12 ng/m^3). OSB bölgesinde ise en yüksek konsantrasyon kasım ayında (2526,96 ng/m^3) ve en düşük konsantrasyon temmuz ayında (8,73 ng/m^3) belirlenmiştir. Bölgedeki partikül fazdaki en yüksek konsantrasyon KSB bölgesiyle

uyumlu olarak ocak ayındaki örneklemede (3417,74 ng/m^3) tespit edilmiştir. Örnekleme noktasındaki en düşük konsantrasyon (2,19 ng/m^3) ise eylül ayındaki örneklemede ölçülmüştür.

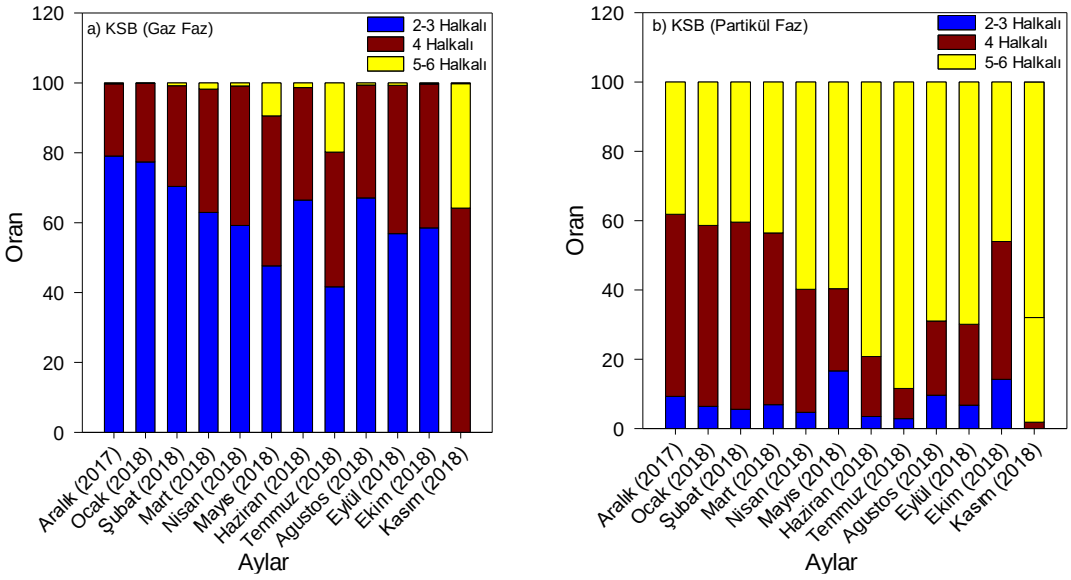
Şekil 4.6'da bölgesel gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarının tür bazında şekilsel gösterimi verilmiştir. KSB bölgesindeki tüm türlerin konsantrasyonları OSB bölgesine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Phe uçucu özelliğinden dolayı gaz fazdaki en baskın tür olarak belirlenmektedir (J. H. Tan vd., 2006; Niu vd., 2017; Gaga & Arı, 2019). Yapılan bu çalışmada da her iki bölgede de Phe türü gaz fazdaki en yüksek tür olarak belirlenmiştir. Partikül fazda ise baskın türler aydan aya değişim göstermiştir. Kış aylarında Pyr türü baskınken yaz aylarında Indeno ve BghiP türlerinin toplam konsantrasyona oranları artış göstermiştir.



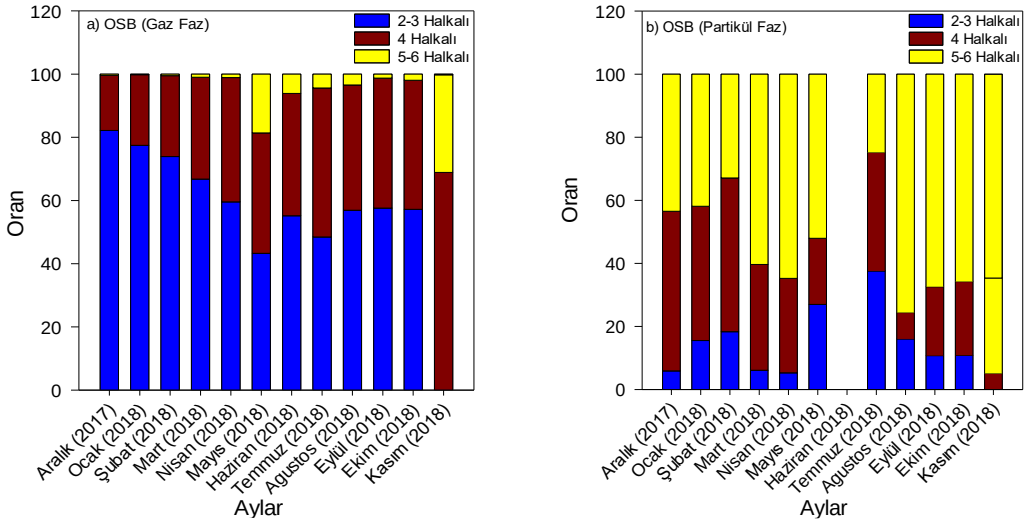
Şekil 4.6. Gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarının tür dağılımları (logaritmik)

Düşük molekül ağırlığına sahip PAH türleri genellikle gaz fazda bulunurken, yüksek molekül ağırlığına sahip PAH türlerinin çoğunluğu partikül fazda bulunma eğilimindedir (Ollivon vd., 2002). İki ve 3 halkalı PAH'lar genellikle gaz fazda bulunurken, dört halkalı PAH'lar her iki fazda da dağılım gösterebilir. Beş veya daha fazla halka içeren PAH'ların ise neredeyse tamamı partikül fazda bulunur (Goss & Schwarzenbach, 1998; Mastral & Callén, 2000; Estellano vd., 2012). KSB ve OSB örnekleme noktalarının her ikisinde de gaz fazda ölçülen PAH konsantrasyonlarında 2,3 ve 4 halkalı PAH bileşiklerinin aylık konsantrasyonların neredeyse tamamını oluşturduğu görülmektedir (Şekil 4.7ve Şekil

4.8). Gaz fazda eser oranlarda tespit edilen 5 halkalı PAH türlerinin ise partikül fazda daha baskın olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7. KSB örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonlarının halka sayısına göre dağılımı



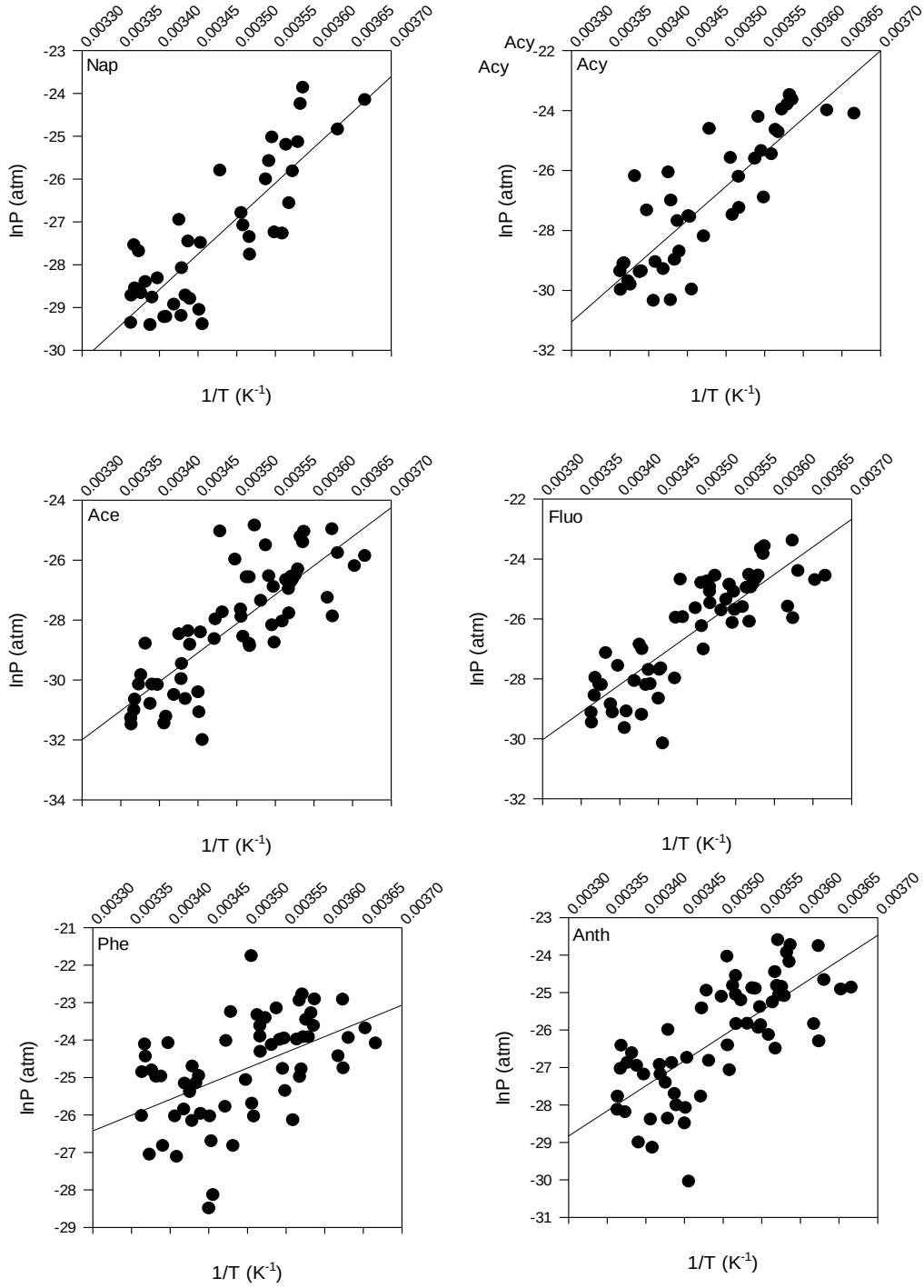
Şekil 4.8. OSB örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonlarının halka sayısına göre dağılımı

KSB örnekleme noktasında yaz ve kış aylarında gaz fazda elde dilen PAH konsantrasyonları karşılaştırıldığında ağır moleküllü PAH'ların yüzdeleri arttıkça hafif moleküllü türlerin yüzdelerinde azalma tespit edilmiştir. Muhtemelen yazın yüksek sıcaklık PAH'ların gaz-partikül dağılımını etkilemiş ve 4-halkalı PAH'ların partikül fazdan gaz fazına buharlaşmasını arttırmıştır. KSB örnekleme noktasında gaz fazdaki PAH konsantrasyonun mevsimsel değişimi 260,79-1457,33 ng/m^3 aralığında (697,82 ± 534,18 ng/m^3), partikül fazdaki ise 89,25-1047,37 ng/m^3 (413,52 ± 430,23 ng/m^3) aralığında olmuştur. OSB örnekleme noktasında ise gaz fazdaki konsantrasyonun mevsimsel değişimi 241,67-874,77 ng/m^3 (459,05 ± 864,23 ng/m^3) olarak bulunmuşken partikül fazdaki değişim 76,35-977,59 ng/m^3 (323,17 ± 436,79 ng/m^3) olarak belirlenmiştir. Her iki bölge de gaz ve partikül fazdaki en yüksek mevsimsel konsantrasyonlar kış ayında hesaplanmıştır. En düşük mevsimsel konsantrasyonlara ise genellikle yaz mevsiminde rastlanmıştır. OSB örnekleme noktasındaki partikül fazdaki en düşük konsantrasyonu ise sonbahar mevsiminde tespit edilmiştir. Partikül ve gaz fazda elde edilen konsantrasyonlar ayrı ayrı incelendiğinde OSB örnekleme noktasında kış mevsimi dışındaki tüm mevsimlerde gaz fazı partikül fazdan daha yüksek bulunmuştur.

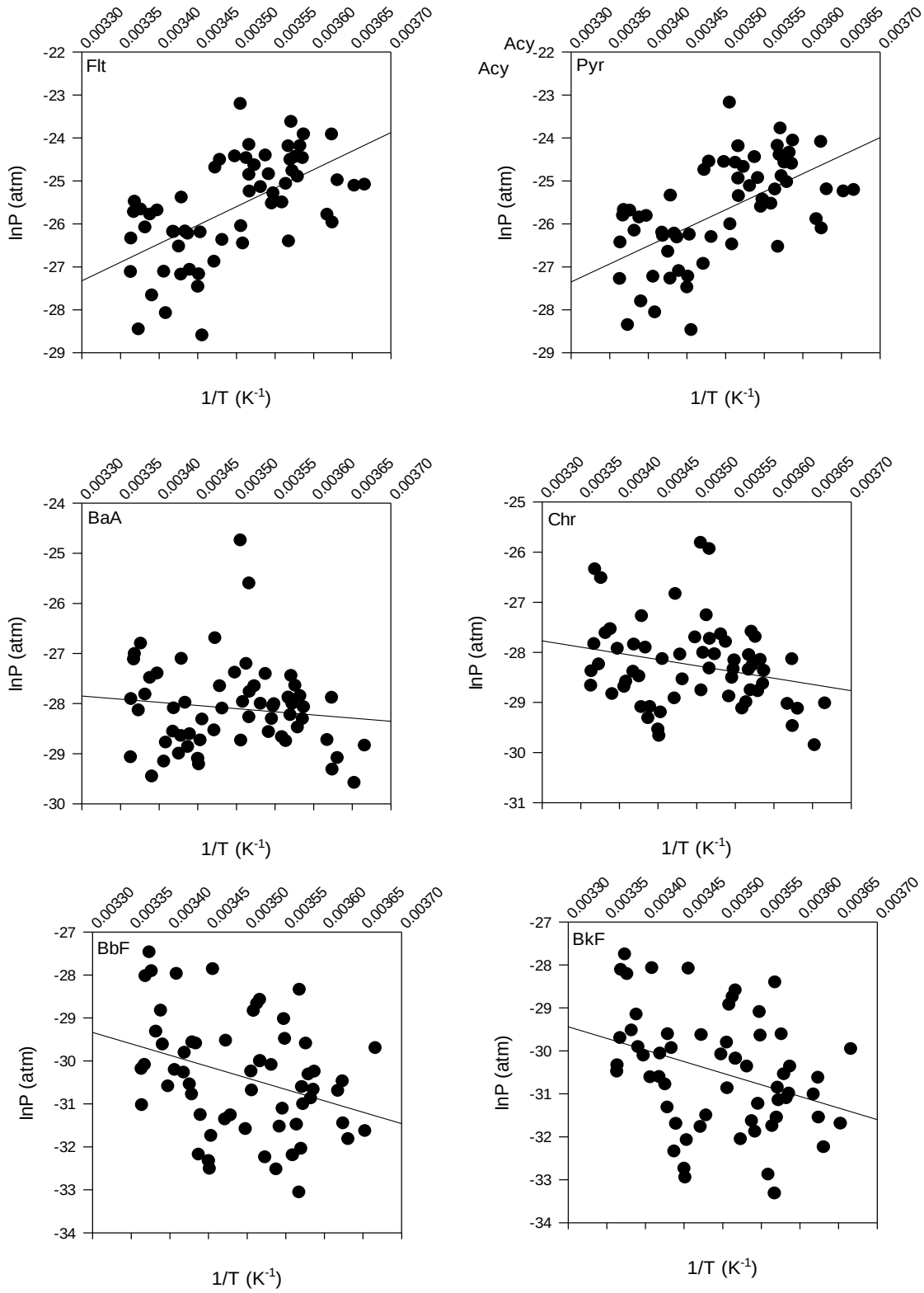
4.1.3. Clausius-clapeyron model sonuçları

Elde edilen sonuçlara göre KSB örnekleme noktasında hafif ve orta molekül ağırlığına sahip gaz fazdaki PAH türleri ile sıcaklık arasında güçlü bir ilişki varken ($p<0,001$) ağır molekül ağırlığına sahip türler arasında bir ilişki tespit edilememiştir. OSB bölgesinde ise Bap, Indeno, DahA ve BghiP dışındaki tüm PAH türlerinin sıcaklıkla güçlü bir ilişki içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'de Clausius-clapeyron model sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir. Çizelge 4.3'de ise her iki örnekleme sonucundan elde edilen model istatistikleri verilmiştir. Eğim değerinin 0'dan büyük bulunması sıcaklığın artması ile gaz fazdaki PAH konsantrasyonları arasında ters bir ilişki olduğunu ortaya koymaktayken negatif değerler de sıcaklık ile doğru orantılı bir ilişkinin olduğunu ifade etmektedir. KSB bölgesinde elde edilen pozitif ve yüksek eğim değerleri, gaz fazdaki PAH konsantrasyonlarındaki değişimlerin azalan sıcaklıkla birlikte artan yerel yanma kaynaklarından kaynaklandığını göstermektedir. OSB bölgesinde ise BaA, Chr, BbF, BkF türlerinde negatif değerler bulunmuştur. Literatürde eğimin negatif çıktığı sonuçların da yer aldığı görülmüştür (Sofuoglu vd., 2001; Verma vd., 2017). Sitaras vd.,

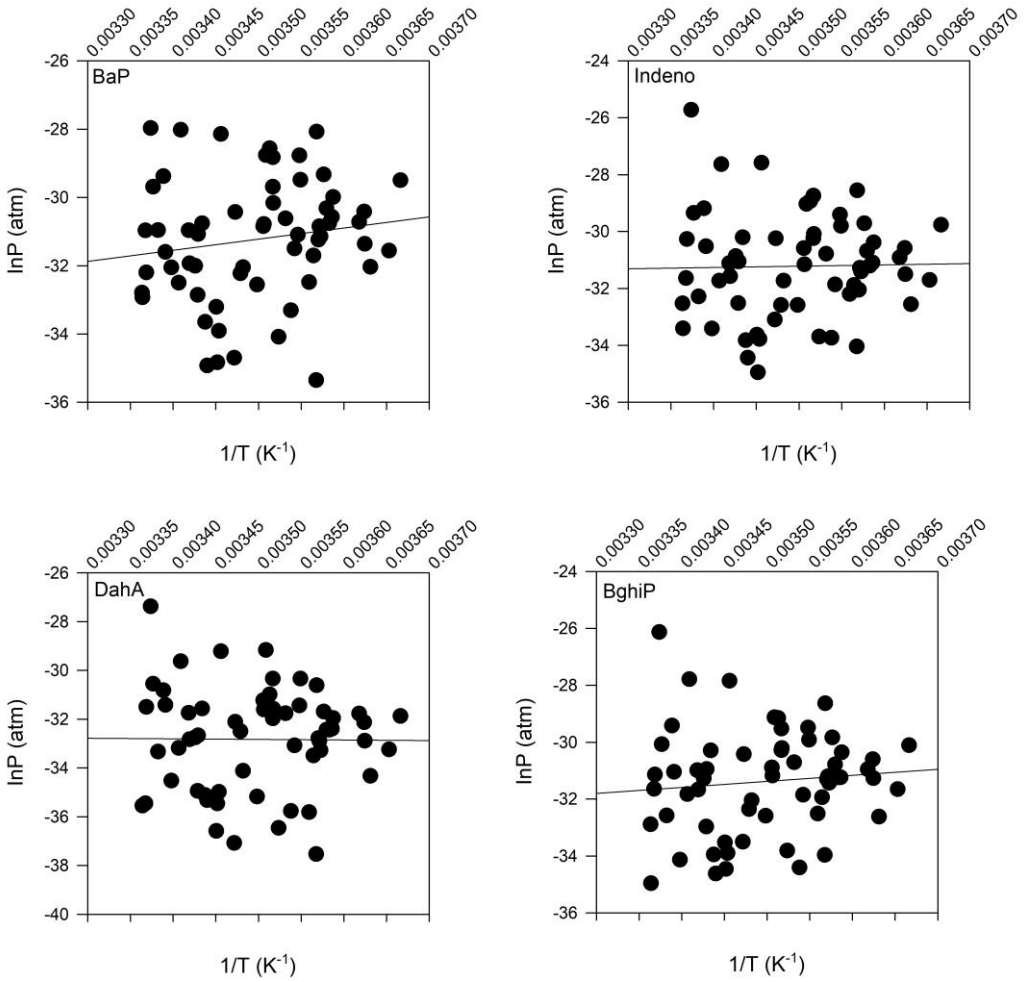
(2004) tarafından yapılan çalışmada, eğim değerleri -4420 (PYR) ile -14203 (ACE) arasında bulunmuş ve elde edilen negatif eğim değerleri, artan sıcaklıkla birlikte PAH'ların yüzeyden buharlaşmayla gaz fazına transfer olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



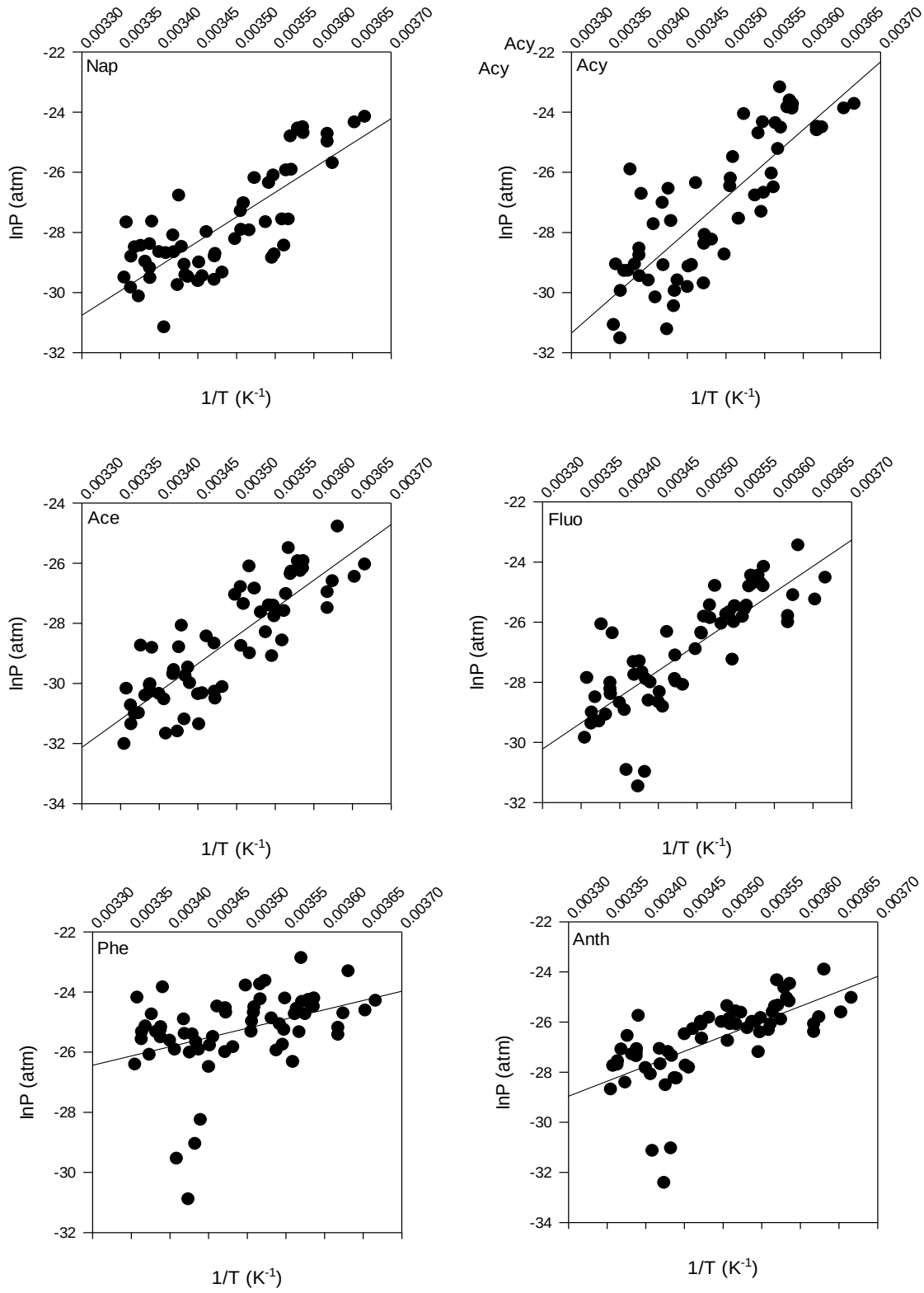
Şekil 4.9. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası)



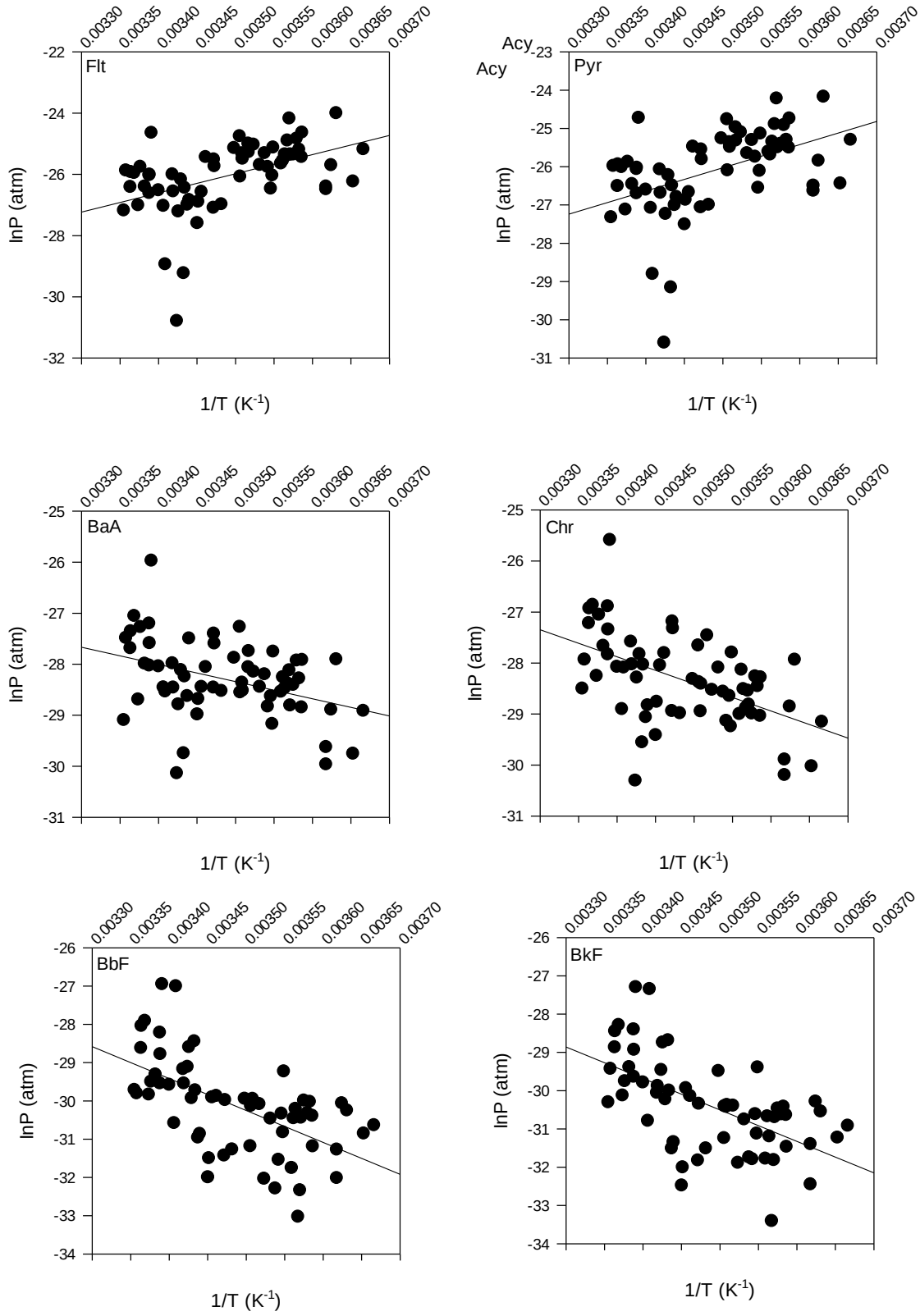
Şekil 4.9. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası) (devam)



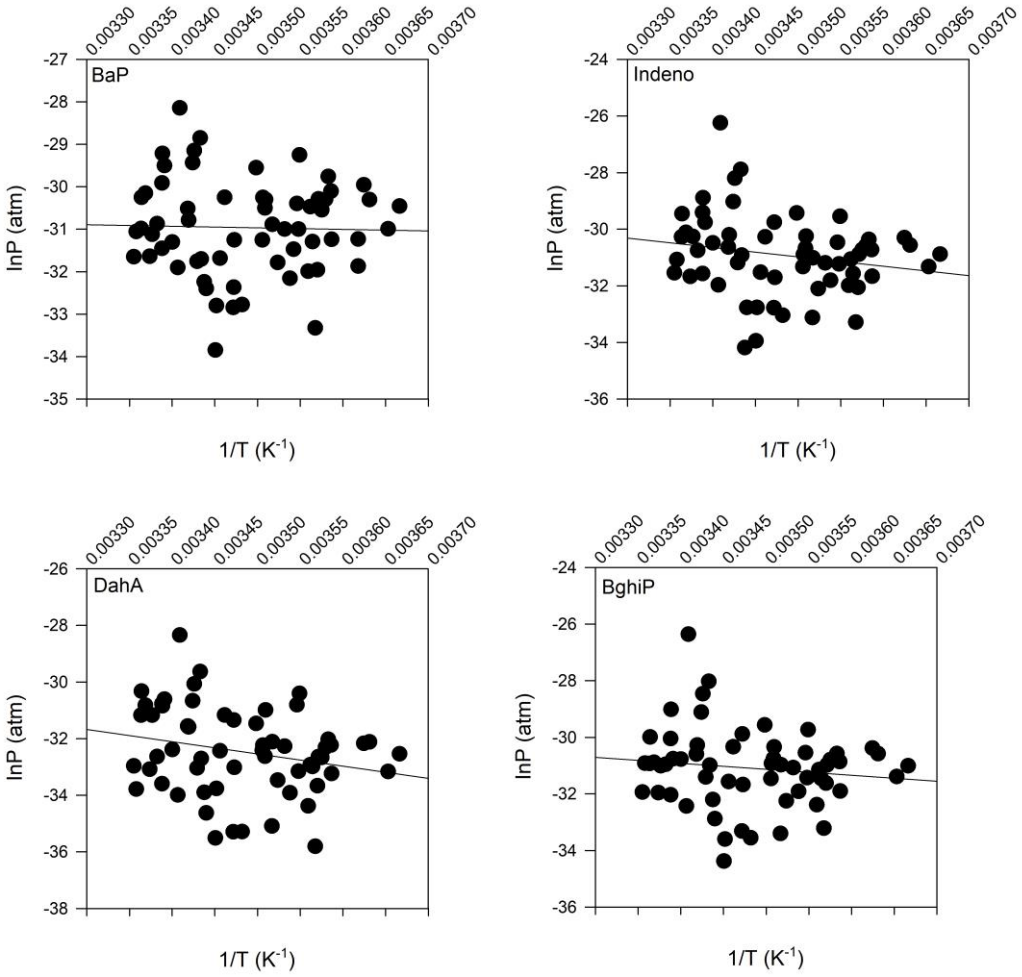
Şekil 4.9. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası) (devam)



Şekil 4.10. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası) (OSB)



Şekil 4.10. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası) (OSB) (devam)



Şekil 4.10. PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri (KSB örnekleme noktası) (OSB) (devam)

Atmosferden PAH bileşiklerinin uzaklaştırıldığı yollardan biri dönüşüm süreçleridir. Bazı PAH'lar ozon ve bazı radikallerle reaksiyona girerek farklı türevlere dönüşebilir. Özellikle gaz fazdaki PAH'lar, partiküllerden daha fazla dönüşüme uğrar. Bunun belirlenmesi için gaz fazda Ant ve Phe türlerinin oranı incelenmiştir (Panther vd., 1999; Sienra vd., 2005). Bu oranların yaz ve kış konsantrasyonları karşılaştırılarak, bozunmanın atmosferdeki PAH konsantrasyonunu azaltmada etkili olup olmadığı belirlenebilir. KSB örnekleme noktasındaki gaz faz konsantrasyonlarında Ant/Phe oranı kış aylarında 0,39 ± 0,04, yaz aylarında ise 0,12 ± 0,06 olarak belirlenmişken, OSB bölgesinde bu oran kış aylarında 0,45 ± 0,12, yaz aylarında ise 0,11 ± 0,05'dır. Her iki bölgede de oranlar kış aylarında daha yüksek olarak bulunmuşken, bu oran yaz aylarında ise daha düşük olarak hesaplanmıştır. Çalışmada BeP konsantrasyonları ölçülmediği için, partikül fazda yüksek

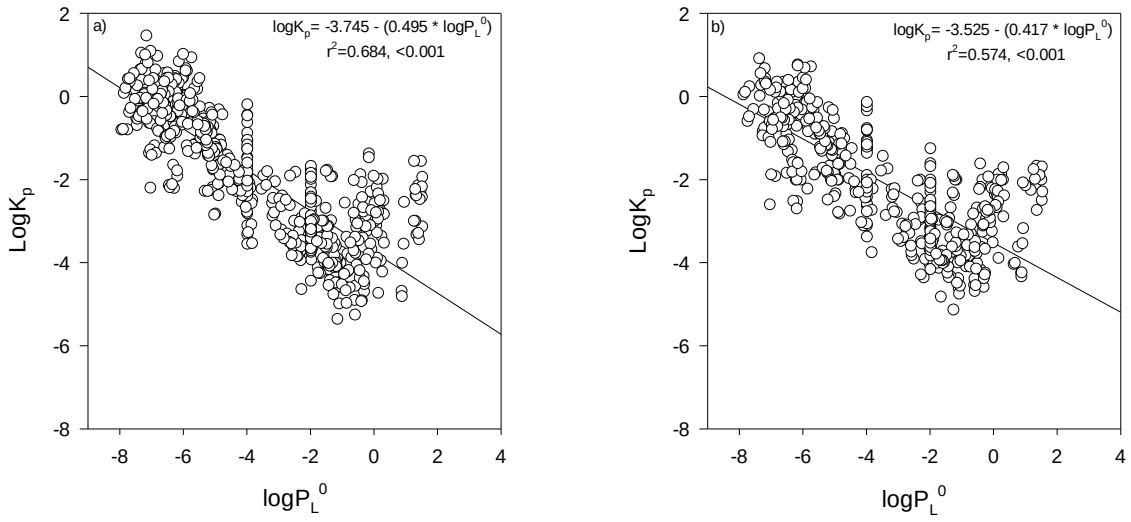
kararlılığa sahip olan BbF bileşiği kullanılmıştır. KSB bölgesinde, kış aylarında elde edilen BaP/BbF oranı 1,39 ± 0,06 ve yaz aylarında 1,12 ± 0,32 olarak hesaplanmıştır. OSB bölgesinde ise kış aylarında 1,27 ± 0,08, yaz aylarında ise 0,57 ± 0,27 olarak hesaplanmıştır. Gaz fazda olduğu gibi, kış aylarında partikül fazda da oranlar yaz aylarına kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle, bozunmanın hem KSB bölgesinde hem de OSB bölgesinde ve her iki fazda da PAH'ların atmosferden uzaklaştırılmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. PAH'lara ait lnP ile 1/T arasındaki lineer regresyon analizlerinden elde edilen istatiksel değerler

PAH Türleri	m		b		r^2		p	
	KSB	OSB	KSB	OSB	KSB	OSB	KSB	OSB
Nap	16580,94	16340,96	-84,96	-84,67	0,711	0,62	<0,001	<0,001
Acy	22613,10	22550,05	-105,671	-105,76	0,72	0,67	<0,001	<0,001
Ace	19367,98	18536,37	-95,91	-93,29	0,64	0,71	<0,001	<0,001
Fluo	18411,08	17385,50	-90,791	87,59	0,71	0,652	<0,001	<0,001
Phe	8384,89	6148,66	-54,096	46,72	0,26	0,148	<0,001	<0,001
Anth	13387,08	11953,94	-73,005	68,40	0,53	0,433	<0,001	<0,001
Flt	8625,01	6256,19	-55,787	47,88	0,35	0,216	<0,001	<0,001
Pyr	8407	6051,54	-55,095	-47,20	0,35	0,22	<0,001	<0,001
BaA	1252,59	-3374,81	-23,71	-16,53	0,01	0,15	0,358	<0,001
Chr	2491,20	-5312,40	-19,54	-9,816	0,06	0,27	0,058	<0,001
BbF	5303,47	-8342,74	-11,83	-1,051	0,11	0,337	0,009	<0,001
BkF	5396,71	-8228,78	-11,63	-1,704	0,11	0,339	0,009	<0,001
BaP	3257,28	-361,23	-42,62	-29,703	0,02	0,0007	0,248	0,832
Indeno	458,13	- 3312,57	-32,81	-19,383	4,40E-04	0,0386	0,874	0,132
DahA	231,50	- 4316,48	-32,02	-17,433	8,12E-05	0,0555	0,946	0,070
BghiP	2126,25	- 2108,10	-38,82	-23,753	0,009	0,0164	0,458	0,330

4.1.4. Gaz/Partikül dağılım sonuçları

Bölgelerin $logK_p$ grafiği $logP_L^\circ$'ya karşı Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Sonuçlar her iki bölgede de iyi bir şekilde ilişkilendirilmiş olup KSB bölgesindeki r^2 değeri 0,68 ve OSB bölgesindeki r^2 değeri 0,57 olarak bulunmuştur ($p<0,001$). Teorik olarak, deneysel hata ve girişimin olmadığı denge koşullarında eğim değerleri -1'e yakın olmalıdır (Pankow, 1994). Eğer eğim -1'den büyükse, adsorpsiyon baskındır, -0,6'dan küçükse absorpsiyon baskındır ve -1 ile -0,6 arasındaysa hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon etkilidir (Oh vd., 2001). Bu çalışmada, KSB örnekleme noktasında eğim değeri -0,495, OSB örnekleme noktasında ise -0,417 olarak hesaplanmıştır. Her iki bölgede de absorpsiyon baskındır. Gaz fazı PAH konsantrasyonları açısından eğim değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur ($p>0,05$).



Şekil 4.11. Bölgelerin $logK_p$ & $LogP_L^\circ$ ilişkileri; a) KSB örnekleme noktası, b) OSB örnekleme noktası.

4.1.5. Kaynak karakterizasyonu

İnegöl şehrinde mobilya ve endüstriyel bölgelerin atmosferindeki PAH seviyeleri, olası kaynakları belirlemek için değerlendirilmiştir. Potansiyel kaynakları belirlemek için bazı yöntemler kullanılmıştır. İlk yöntem moleküler tanı oranlarıdır. BaA/Chr, Anth/(Anth+Phe), Fluo/(Fluo+Phe), Flt/(Flt+Pyr) ve Ind/(Ind+BghiP), emisyon kaynaklarının belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan oranlardır (Lohmann vd.,

2000; Ravindra, Wauters, vd., 2008; De La Torre-Roche vd., 2009). Literatürdeki birçok çalışmada, Ind/(Ind+BghiP) oranı için 0,5'den büyük değerler biyokütle ve kömür yanmasından kaynaklanan emisyonlar olarak kabul edilir. Anth/(Anth+Phe) oranı için 0,1'den büyük değerler de kömür yanmasına, 0,1'den küçük değerler ise araç egzozlarını ifade etmektedir (Yunker vd., 2002; Vasilakos vd., 2007).

Çizelge 4.4'de, çalışmada elde edilen moleküler tanı oranları gösterilmekte olup, her iki bölgede benzer sonuçlar elde edilmiştir. KSB örnekleme noktasında BaA/Chr değerleri 1,35 olarak belirlenirken, OSB örnekleme noktasında ise 1,37 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler, kirliliğin yerel bir kaynaktan gelmiş olabileceğini. Ayrıca, BaA/(BaA+Chr) oranı, trafik kaynaklı PAH konsantrasyonuna katkı olduğunu işaret etmektedir. Anth/(Anth+Phe) oranı 0,1'den yüksek bulunmuş ve kömür yanmasının etkisini göstermiştir. Ind/(Ind+BghiP) oranına göre ise biyokütle ve kömür yanması atmosferik kaynaklar olarak tespit edilmiştir. Genel olarak, sonuçlar İnegöl bölgesindeki PAH kirliliğinin ana kaynağının yanma olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4. Örnekleme noktalarında hesaplanan moleküler tanı oranları

	BaA/ Chr	**Fluo/ (Fluo+Pyr)**	**Flt/ (Flt+Pyr)**	**Anth/ (Anth+Phe)**	**Indeno/ (Indeno+BghiP)**	**BaA/ (BaA+Chr)**
KSB (Gaz Faz)	1,25	0,41	0,52	0,22	0,58	1,25
KSB (Partikül Faz)	1,37	0,02	0,46	0,22	0,55	0,59
KSB (Gaz + Partikül)	**1,35**	**0,31**	**0,5**	**0,22**	**0,55**	**0,57**
OSB (Gaz Faz)	0,93	0,43	0,52	0,22	0,54	0,48
OSB (Partikül Faz)	1,52	0,04	0,47	0,27	0,58	0,6
OSB (Gaz + Partikül)	**1,37**	**0,32**	**0,49**	**0,23**	**0,58**	**0,58**

Bölgedeki gaz ve parçacık fazda elde edilen BaA/Chr oranına göre değerler, 0,40'tan büyük olduğundan dolayı bölgede yeni salınan ve yüksek konsantrasyonda kirlilik

olduğunu göstermektedir (Lohmann vd., 2000). Bu, nokta ve hat kaynaklarının bölgeye yakın konumlandırılmış olmasından dolayı beklenen bir sonuçtur. BaA/(BaA+Chr) tanısal oranına göre, araç emisyonlarının PAH konsantrasyonu üzerinde her iki örnekleme noktasının tüm fazlarında etkisi olduğu gözlenmiştir. Fluo/(Fluo+Pyr) oranına göre, benzinli araçlar gaz ve parçacık fazda kaynak olarak işaretlenirken, Flt/(Flt+Pyr) oranına göre dizel yakıt gaz fazda işaretlenmiş ve fosil yakıt yanmasından kaynaklanan kirlilik parçacık fazda işaretlenmiştir. Anth/(Anth + Phe) oranı, tüm bölgelerde ve fazlarda 0,1'den büyük bulunmuştur. Bu, bir yanma kaynağının varlığını göstermektedir. Başka bir tanısal yaklaşımda, Ind/(Ind + BghiP) oranı incelenmiştir. Bu oranın her iki bölgenin her iki fazda da 0,5'ten büyük olduğu bulunmuş ve böylece biyokütle ve kömür yanmasından kaynaklanan kirlilik olduğu tespit edilmiştir.

Değişkenler arasında bir bağımlılık olduğu ve dolayısıyla bağımsız olmadıkları durumlarda, istatistiksel analizin sonuçlarının yorumlanması oldukça zorlaşır. Bu tür durumlarda kullanılan ana tekniklerden biri, temel bileşen analizidir (PCA).

PCA, çok değişkenli bir istatistiksel analizdir ve orijinal verinin varyansını oluşturan daha küçük verilere dönüştürür (Agarwal vd., 2009).Temel bileşen analizi, veri setinde ifade edilen bilgiyi alternatif bir formda ifade etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle, PCA analizi SPSS programı kullanılarak verilere uygulanmıştır. Analizde, Başlangıç Özdeğerleri değeri 1'in üzerinde olanlar dikkate alınmış ve buna göre bileşen sayısı belirlenmiştir. Bileşenler, %60'ın üzerinde olan ve bileşen oluşturduğu düşünülen öğelere dayanmaktadır. Rotasyon yöntemi olarak Kaiser Normalizasyonu ile Varimax yöntemi seçilmiştir.

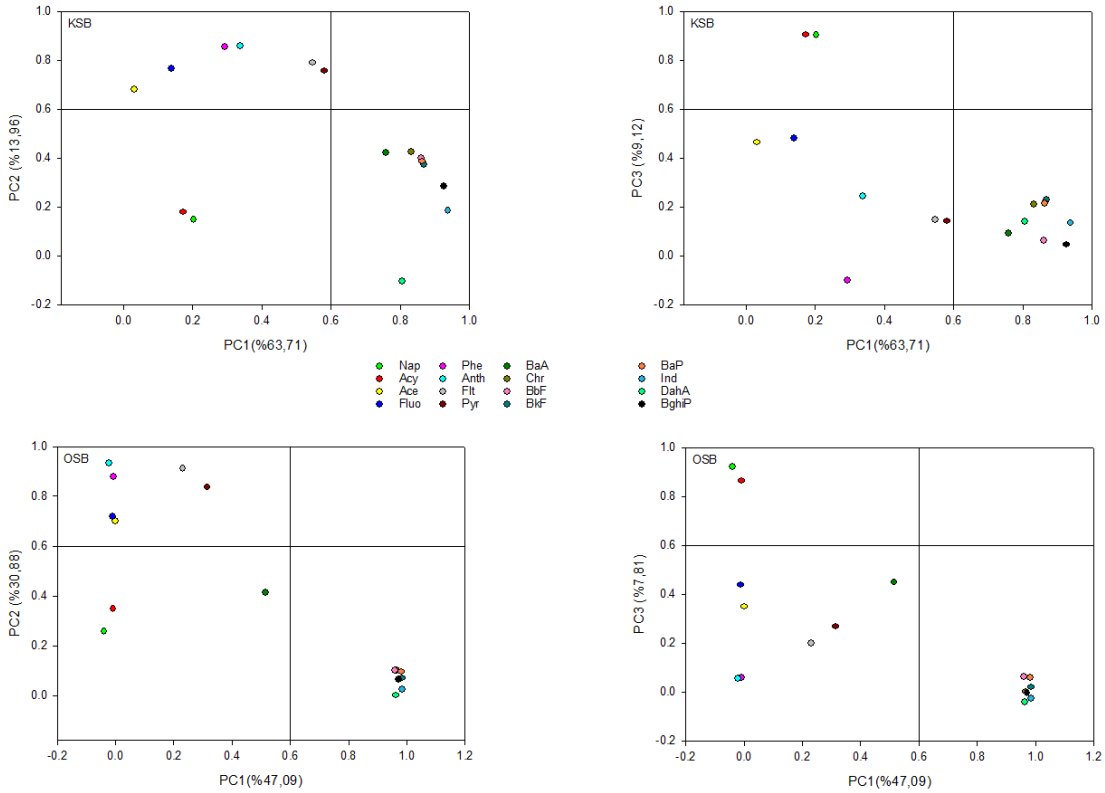
Analiz sonucunda, toplam KSB ve OSB bölgelerinde toplam varyansın %86,8 ve %86,6'sını oluşturan 3 bileşen bulunmuştur. İlk bileşen (PC1) içinde Chr, BbF, BkF, BaP, Ind, DahA, BghiP türleri baskındır (Çizelge 4.5). PC1, KSB ve OSB bölgelerinde sırasıyla toplam varyansın %63,71 ve %47,09'unu oluşturmuştur. 4, 5 ve 6 halkalı türlerin baskınlığı, bölgenin biyokütle yanması etkisi altında olduğunu göstermektedir (Rajput vd., 2014; Hong vd., 2015; Evans vd., 2016). Ind, DahA ve BghiP gibi düşük uçuculuklu PAH türlerinin kaynakları ise araç emisyonlarına bağlıdır (Callén vd., 2012; Aydin vd.,

2014). Bursa-Eskişehir yolu örnekleme noktalarının yakınındaki başlıca trafik kaynağıdır. İnegöl Ticaret ve Sanayi Odasının (2018) hazırladığı rapora göre bu yol üzerinden günlük olarak yaklaşık 27,831 araç geçtiği belirlenmiştir. Bu nedenle, PC1 bileşeni, pirojenik kaynaklı kirlilikleri yansıtmaktadır. İkinci bileşen (PC2), KSB ve OSB bölgelerinde sırasıyla toplam varyansın %13,96 ve %30,88'ini oluşturmuştur. Phe, Anth, Flt, Pyr fosil yakıt kaynaklı kirleticilerdir ve özellikle kömür yanması sonucunda atmosfere salınmaktadır (Khalili vd., 1995; Kavouras vd., 2001; Callén vd., 2012; Cetin vd., 2018).

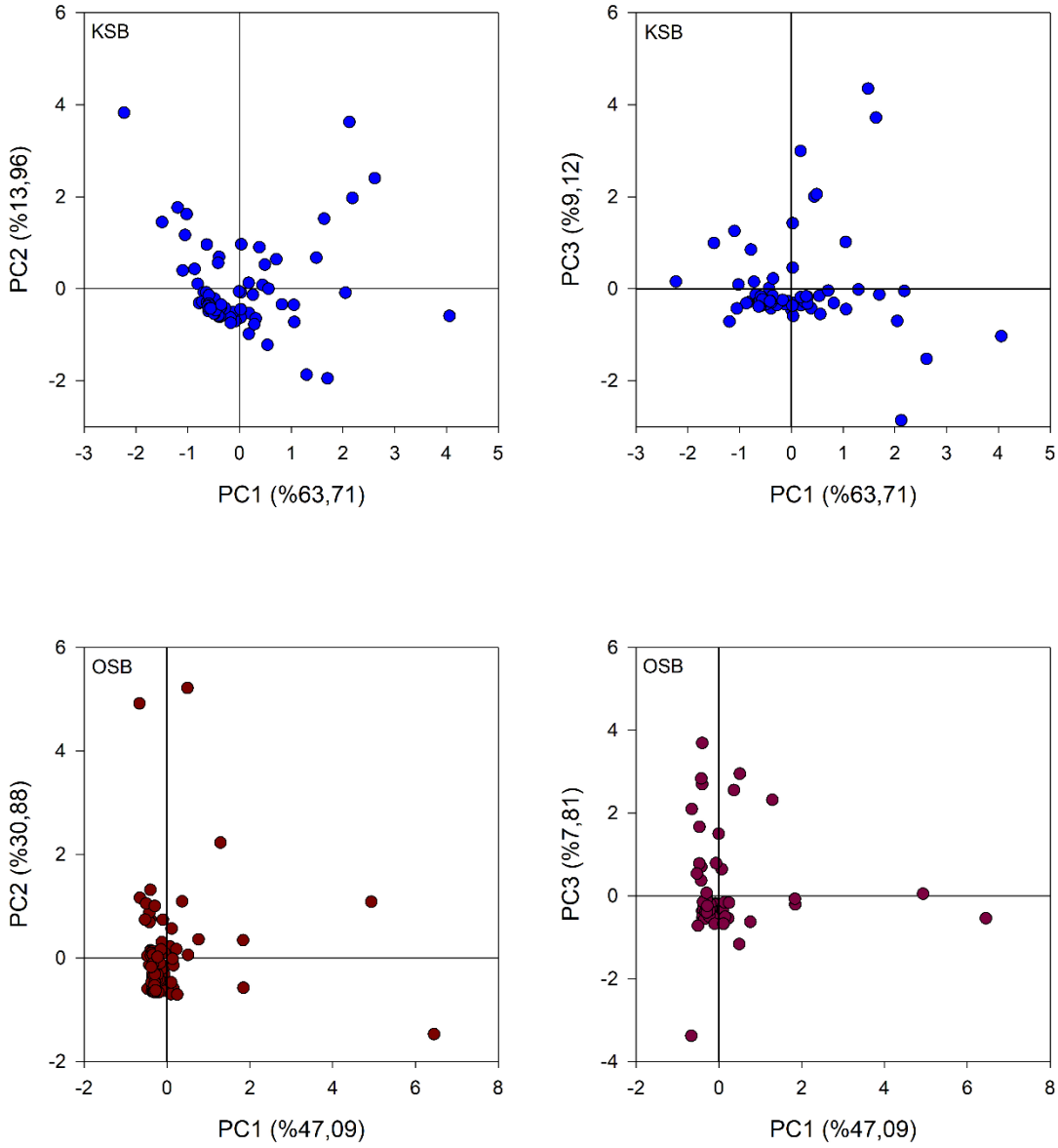
Üçüncü bileşen, her iki örnekleme noktasında da Nap ve Acy türleri tarafından domine edilmiş ve bu bileşen, KSB örnekleme bölgesinde varyansın %9,12'sini, OSB bölgesinde ise %7,81'ini oluşturmuştur. Bu iki düşük molekül ağırlıklı türün varlığı, petrol sızıntısı veya kaçağından kaynaklanan kirliliği göstermektedir (karter yağı, ham ve yakıt yağı vb.) (Mai vd., 2003; Khpalwak vd., 2019). Bununla birlikte, önceki çalışmalarda Nap'ın, tamamlanmamış yanmanın bir sonucu olduğu bildirilmiştir (Jiang vd., 2009; Wang vd., 2017). Asfalt yüzeyler ve trafik kaynakları da İnegöl atmosferinde Nap, Ace ve Acy'nin başlıca kaynaklarıdır (Demircioglu vd., 2011; Esen vd., 2017; Tavera Busso vd., 2018). PCA analizinde hesaplanan loading plots ve score plots'lar sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PCA analiz sonuçları

	KSB			OSB		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
Nap	0,203	0,149	**0,901**	-0,039	0,255	**0,919**
Acy	0,172	0,179	**0,904**	-0,008	0,346	**0,863**
Ace	0,032	**0,681**	0,464	0,000	**0,701**	0,349
Fluo	0,139	**0,765**	0,481	-0,010	**0,719**	0,438
Phe	0,292	**0,853**	-0,101	-0,007	**0,877**	0,060
Anth	0,338	**0,858**	0,243	-0,021	**0,934**	0,055
Flt	0,547	**0,789**	0,149	0,231	**0,912**	0,201
Pyr	0,580	**0,756**	0,142	0,315	**0,836**	0,268
BaA	**0,758**	0,422	0,092	0,515	0,412	0,449
Chr	**0,831**	0,424	0,211	**0,966**	0,101	0,002
BbF	**0,860**	0,398	0,063	**0,960**	0,101	0,064
BkF	**0,868**	0,374	0,228	**0,985**	0,069	0,020
BaP	**0,864**	0,386	0,213	**0,981**	0,095	0,059
Ind	**0,938**	0,184	0,135	**0,985**	0,025	-0,027
DahA	**0,806**	-0,104	0,140	**0,963**	0,000	-0,040
BghiP	**0,925**	0,283	0,046	**0,971**	0,064	-0,003



Şekil 4.12. Örnekleme noktalarındaki loading plots grafikleri



Şekil 4.13. Örnekleme noktalarındaki score plots grafikleri

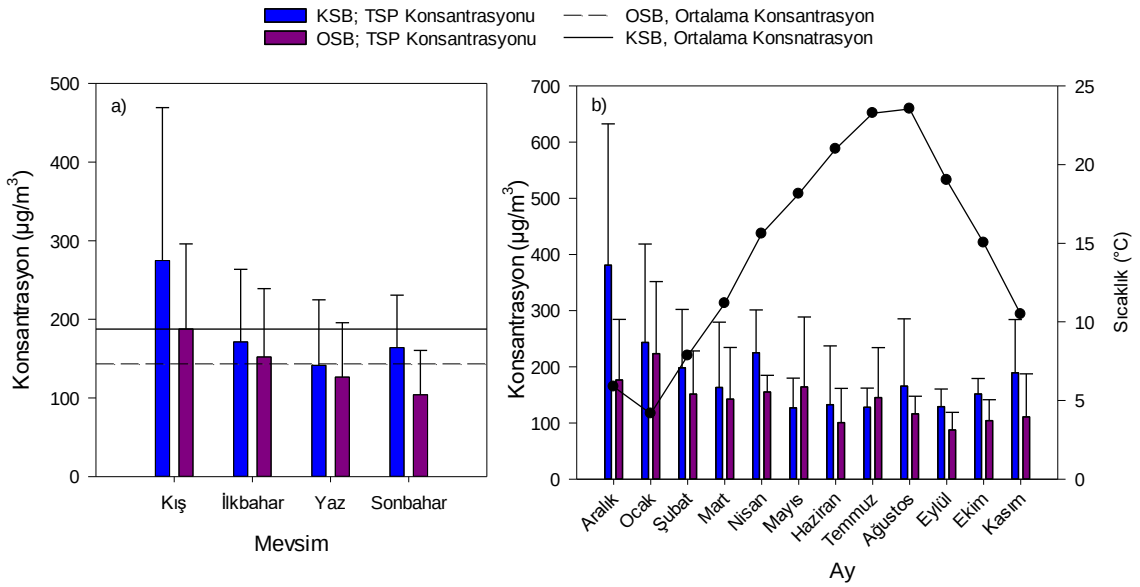
4.1.6. Sağlık riski

KSB bölgesinde, yetişkinler ve çocuklar için tüm PAH bileşikleri dahil edildiğinde toplam ILCR değeri $1{,}7\times10^{-5}$ (bireysel PAH için, $2{,}8\times10^{-9}$ - $8{,}2\times10^{-6}$) olarak hesaplandı. OSB bölgesinde ise bu değerler, sırasıyla $9{,}9\times10^{-6}$ (tüm PAH bileşikleri dahil) (bireysel PAH için, $1{,}6\times10^{-9}$ - 5×10^{-6}) ve 5×10^{-6} (bireysel PAH için, $8{,}2\times10^{-10}$ - $2{,}5\times10^{-6}$) olarak hesaplandı. ILCR değerlerine göre sınıflandırma yapıldığında, ILCR $<10^{-6}$ çok düşük risk, 10^{-6} <ILCR $<10^{-4}$ göreceli olarak düşük risk, 10^{-4} <ILCR $<10^{-3}$ orta risk ve 10^{-}

^{3}<ILCR <10^{-1} yüksek risk olarak sınıflandırılır (X. Wu vd., 2018). KSB bölgesinde kanser riski OSB bölgesine göre biraz daha yüksek bulunmuş olsa da, her iki bölge de göreceli olarak düşük risk kategorisinde yer almaktadır.

4.2. Atmosferik TSP Konsantrasyonları

OSB örnekleme noktasında yıllık TSP konsantrasyonu 143,33±87,61 µg/m^3 (12,57-437,88 µg/m^3), KSB bölgesinde ise 186,42±126,93 µg/m (25,71-839,64 µg/m^3) olarak bulunmuştur. G. C. Fang vd., (2014)'nın Tayvan'da kentsel ve endüstriyel bölgelerde gerçekleştirdikleri çalışmada ortalama konsantrasyonları sırasıyla 123,07 µg/m^3 ve 150,92 µg/m^3 bulmuşlardır. Mohammadi-Moghadam vd., (2022) İran'da ufak tefek taş madeni ve kesim atölyelerinin bulunduğu noktada yaptıkları çalışmada ortalama TSP konsantrasyonunu 52,22 µg/m^3 olarak hesaplamışlardır. Bu çalışmada elde edilen TSP konsantrasyonları her iki çalışmadan daha yüksektir. Daha önce de belirtildiği gibi, KSB bölgesi OSB bölgesine göre kontrolsüz yakmanın daha yaygın olduğu bir bölgedir. Nitekim kontrolsüz yakılan işlenmiş ahşap (mobilya, oriented strand board (OSB), boyalı ahşap, sunta, kontrplak), plastikler, kullanılmış yağ ve lastikler partikül madde konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır (Hoffer vd., 2020). X. Liu vd., (2015)'nın Çin'de koklaştırma tesislerinin bulunduğu bölgelerde gerçekleştirdikleri çalışmada ise ortalama TSP konsantrasyonunu 740 µg/m^3 olarak tespit etmişler ve bu çalışmada elde edilen ortalama konsantrasyonlardan oldukça yüksek sonuçlar bulmuşlardır.

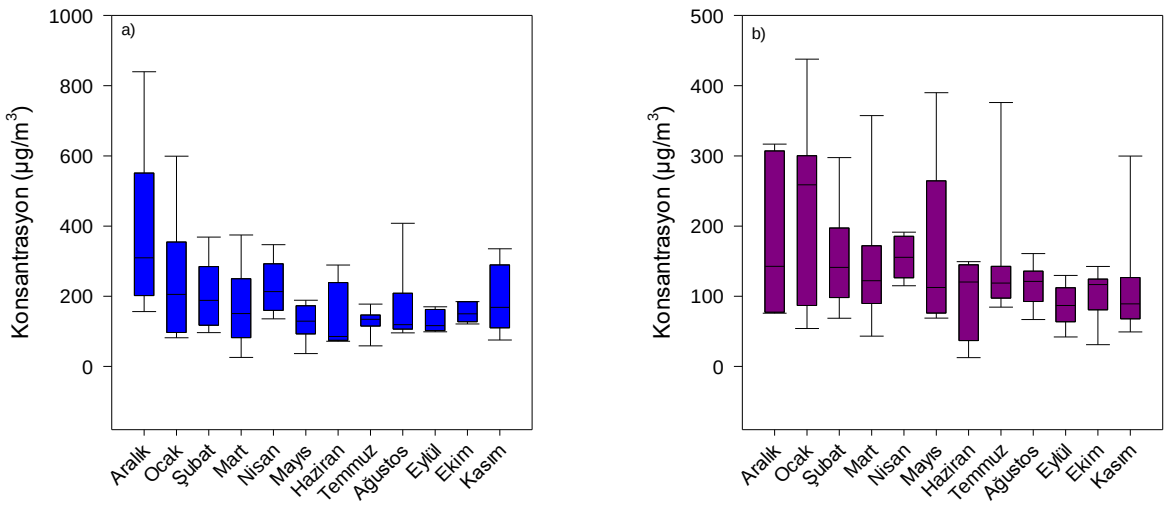


Şekil 4.14. Örnekleme noktalarındaki TSP konsantrasyonları a) mevsimsel, b) aylık

TSP konsantrasyonlarının 12 aylık örnekleme dönemi boyunca zaman içindeki (aylık ve mevsimsel) değişimleri Şekil 4.14'de sunulmuştur. Örnekleme noktalarında en yüksek ortalama konsantrasyonlar kış mevsiminde gözlenmiştir. Kış aylarında KSB ve OSB bölgelerinde tespit edilen ortalama TSP konsantrasyonları sırasıyla 274,97±194,38 µg/m^3 ve 187,67±108,45 µg/m^3'tür. Buna karşılık, en düşük konsantrasyonlar yaz aylarında KSB noktasında (141,49±83,29 µg/m^3) ve sonbaharda OSB noktasında (103,99±56,45 µg/m^3) bulunmuştur. Kış aylarında artan TSP konsantrasyonları fosil yakıtların, kömürün ve odunun yakılmasına bağlanabilir (Fuller vd., 2014). Ayrıca, bölgede ısınma amacıyla mobilya atıkları da yakılmaktadır (Caliskan vd., 2020, 2022). Kış aylarında nispeten düşük rüzgar hızı ve yüksek nem yaşanmakta, bu da aerosollerin ıslak süpürme yoluyla uzaklaştırılmasını azaltmaktadır (Singh vd., 2011). Buna karşılık, termal sirkülasyonlar nedeniyle hakim rüzgarlar daha güçlüdür ve yaz aylarında karışım yüksekliği daha derindir. Yaz aylarında büyük karışım yüksekliğine sahip rüzgar türbülansı kirleticilerin seyrelmesine neden olur (Kassomenos vd., 1995; Mantis vd., 2005).

Örnekleme sahalarındaki TSP seviyelerinin aylık değişimleri Şekil 4.15'de sunulmuştur. OSB örnekleme sahasındaki en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar sırasıyla eylül (87,63 µg/m^3) ve ocak (223,39 µg/m^3) aylarında gözlenmiştir. KSB örnekleme sahasında

en yüksek konsantrasyon (381,14 µg/m^3) aralık ayında tespit edilirken, en düşük konsantrasyon mayıs ayında (126,91 µg/m^3) ölçülmüştür.



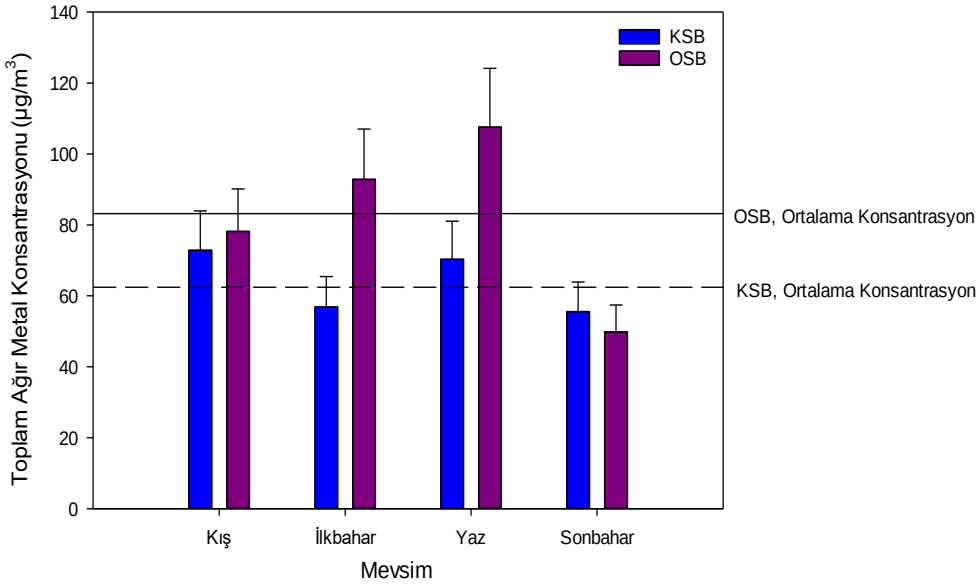
Şekil 4.15. Aylık TSP konsantrasyonları a) KSB, b) OSB

Çalışmada meteorolojik parametreler ile TSP konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi araştırmak için Pearson korelasyon analizi kullanılmıştır. Çizelge 4.6'da kütle konsantrasyonları ve meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiler için korelasyon katsayılarını (r) ve anlamlılık düzeylerini (p) sunmaktadır. OSB örnekleme noktasındaki partikül madde konsantrasyonları ile sıcaklık, rüzgar hızı, basınç ve nem dahil olmak üzere hiçbir meteorolojik parametre arasında anlamlı bir korelasyon bulunmamıştır. Ancak, KSB örnekleme noktasında sadece sıcaklık parametresi ile yüksek düzeyde ters anlamlılık tespit edilmiştir ($0.001<p<0.01$), bu da kış aylarında KSB bölgesinde çeşitli atıkların ısınma veya üretim amaçlı kontrolsüz yakılmasının bu duruma katkıda bulunmuş olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, diğer meteorolojik parametreler ile bu örnekleme noktasındaki partikül madde konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

4.3. Atmosferik Ağır Metal Konsantrasyonları

OSB örnekleme noktasındaki yıllık ortalama ağır metal konsantrasyonu, KSB bölgesindekinden yaklaşık %30 daha yüksek bulunmuştur. KSB bölgesindeki ağır metal

konsantrasyonu $\sum_{48}$ 62,42±66,86 µg/m^3, OSB bölgesinde ise $\sum_{48}$ 83,20±114,49 µg/m^3 olarak hesaplanmıştır. Ortalama ağır metal konsantrasyonları incelendiğinde, OSB bölgesindeki ağır metal kirliliğinin KSB bölgesine göre çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. İki bölge arasındaki ağır metal konsantrasyonlarındaki fark, OSB bölgesinde çeşitli sanayi kuruluşlarının varlığına bağlanmaktadır. Ayrıca, analiz edilen elementler alkali metaller, geçiş metalleri, toprak alkali metaller, geçiş sonrası metaller, metaloid, lantanid, aktinid ve diğer metaller olmak üzere 8 farklı sınıfa ayrılmıştır. Elementlerin grup sıralamasının her iki örnekleme noktasında da aynı olduğu görülmüştür. Alkali metaller toplam ağır metal konsantrasyonunun KSB bölgesinde %53'ünü, OSB bölgesinde ise %56,7'sini oluşturmuştur. Alkali metal grubunu geçiş metalleri (KSB: %20,6, OSB: %20,8), toprak alkali metaller (KSB: %11,7, OSB: %8,6), geçiş sonrası metaller (KSB: %9,6, OSB: %8,3), metaloidler (KSB: %3,2, OSB: %3,9) ve diğer metaller (KSB: %1,6, OSB: %1,4) takip etmiştir. Lantanit ve aktinitlerin oranlarının %1'den az olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. Ağır metal konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı

Çalışma, KSB ve OSB bölgelerindeki ağır metal konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişimleri incelemiştir. Sonuçlar, KSB bölgesinde ağır metal konsantrasyonlarının ilkbahar ve sonbaharda yıllık ortalamanın altında olduğunu, OSB bölgesinde ise ağır metal konsantrasyonlarının kış ve sonbaharda yıllık ortalamanın altında olduğunu

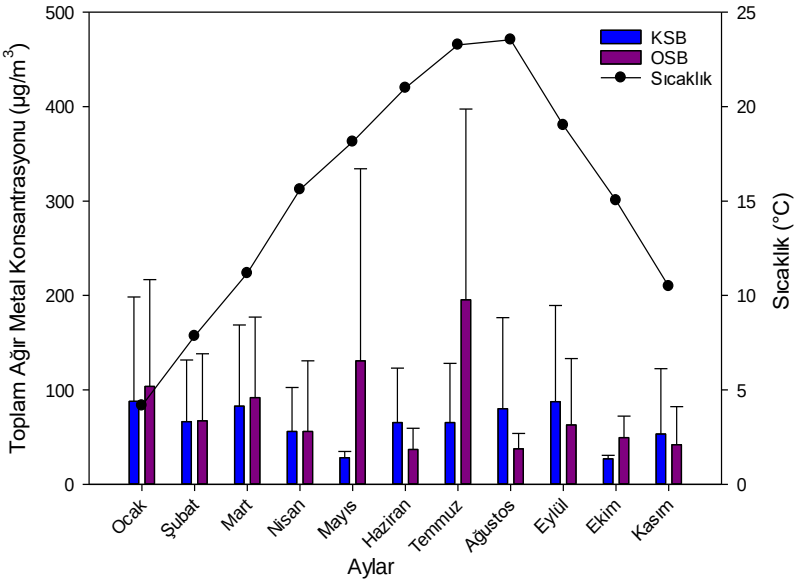
göstermiştir (Şekil 4.16). KSB bölgesindeki konsantrasyon sıralaması sırasıyla 72,83 $\mu g/m^3$, 70,32 $\mu g/m^3$, 56,86 $\mu g/m^3$ ve 55,53 $\mu g/m^3$ değerleriyle kış > yaz > ilkbahar > sonbahar şeklindedir. Buna karşılık, OSB bölgesindeki konsantrasyon sıralaması sırasıyla 107,58 $\mu g/m^3$, 92,83 $\mu g/m^3$, 78,19 $\mu g/m^3$ ve 49,82 $\mu g/m^3$ değerleriyle yaz > ilkbahar > kış > sonbahar şeklindedir. Özellikle, OSB bölgesinde yaz aylarındaki ağır metal konsantrasyonları kış aylarına göre yaklaşık %37,5 daha yüksekken, KSB bölgesinde ağır metal konsantrasyonları soğuk mevsimlerde baskındır (%56,3).

Meteorolojik parametreler ile toplam ağır metal konsantrasyonları arasındaki olası ilişkiyi araştırmak için Pearson korelasyon analizi yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Analiz, yalnızca rüzgar hızının KSB bölgesindeki ağır metal konsantrasyonları ile istatistiksel olarak anlamlı ve doğrusal bir ilişki gösterdiğini ortaya koymuştur ($0,01<p<0,05$). Ancak, ağır metal konsantrasyonları ile diğer meteorolojik parametreler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark gözlenmemiştir ($p>0,05$).

Çizelge 4.6. Partikül madde ve ağır metal konsantrasyonlarının meteorolojik veriler ile karşılaştırılması

		PM-KSB	PM-OSB	Sıcaklık	Rüzgar Hızı	Yağış Miktarı	Basınç	Bağıl Nem	Ağır Metal-KSB	Ağır Metal-OSB
PM-KSB	Pearson Kor.	1	,622*	-,742**	0,22	-0,47	0,52	0,30	0,24	-0,24
	p		0,04	0,01	0,53	0,15	0,10	0,36	0,48	0,48
PM-OSB	Pearson Kor.		1	-0,56	0,22	-0,06	-0,01	0,26	0,13	0,49
	p			0,07	0,52	0,87	0,98	0,45	0,71	0,13
Sıcaklık	Pearson Kor.			1	-0,26	-0,05	-0,52	-,734*	-0,12	0,12
	p				0,45	0,89	0,10	0,01	0,73	0,72
Rüzgar Hızı	Pearson Kor.				1	-0,10	-0,30	-0,21	,699*	0,12
	p					0,77	0,37	0,54	0,02	0,72
Yağış Miktarı	Pearson Kor.					1	-0,30	0,32	-0,43	0,15
	p						0,37	0,34	0,18	0,66
Basınç	Pearson Kor.						1	0,44	-0,23	-0,45
	p							0,17	0,50	0,16
Bağıl Nem	Pearson Kor.							1	-0,17	-0,17
	p								0,61	0,62
Ağır Metal-KSB	Pearson Kor.								1	-0,03
	p									0,93

KSB örnekleme noktasında en yüksek ağır metal konsantrasyonu ocak ayında (87,79 µg/m^3) ve OSB örnekleme noktasında ise temmuz ayında (195,36 µg/m^3) ölçülmüştür (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Ağır metal konsantrasyonlarının aylık dağılımı

Çizelge 4.7'de analiz edilen elementlerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerlerini sunmaktadır. Her iki örnekleme noktasında ortalama konsantrasyonu en yüksek olan beş element, Na, K, Zn, Ca ve Al'dır ve bu elementler KSB bölgesinde toplam konsantrasyonun %84,48'ini, OSB bölgesinde ise %84,82'sini oluşturmaktadır. K ve Zn elementlerinin atmosferdeki varlığı, Maenhaut vd., (2016) ve Phairuang vd., (2022) tarafından belirtilen biyokütle ve odun yakımına bağlanabilir. Kore'de Lim vd., (2010) tarafından yapılan bir çalışmada, K ve Zn elementlerinin konsantrasyonları sırasıyla 1159 ng/m^3 ve 657 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Khillare & Sarkar, (2012), Delhi'deki enerji santralleri çevresinde Zn konsantrasyonlarının 4100-4700 ng/m^3 aralığında olduğunu tespit etmiştir. Bu çalışmada hesaplanan Zn konsantrasyonu, Kushwaha vd., (2016) tarafından bildirilen 11700 ng/m^3 değerine en yakın olanıdır.

Çizelge 4.7. Ağır metal istatistikleri

	KSB				OSB			
	Min.	Mak.	Ort.	Std. Sap.	Min.	Mak.	Ort.	Std. Sap.
	(ng/m^3)				(ng/m^3)			
Li	0,22	7,10	1,66	1,74	0,10	14,66	2,27	3,03
Be	0,00	0,23	0,04	0,05	0,00	0,31	0,06	0,07
B	82,42	13434,04	1960,96	3377,06	42,87	26753,77	3222,71	5363,04
Na	1629,12	85196,61	19857,06	21408,86	1208,39	229108,75	28116,09	40541,60
Mg	43,90	1872,99	401,42	314,64	29,11	2078,68	422,85	418,79
Al	197,99	34148,42	5346,83	7299,53	152,02	36238,12	6062,86	8578,76
K	796,22	61574,44	13161,83	15496,29	925,52	140313,07	18951,88	27380,21
S	198,64	2539,04	982,36	445,91	109,13	3787,19	1134,77	617,96
Ca	674,29	13755,07	5360,80	3073,99	195,12	13139,72	3491,68	2549,72
Ti	21,66	748,49	303,47	173,72	4,97	830,95	143,57	117,75
V	0,26	30,36	9,15	5,36	0,39	32,20	8,55	5,54
Cr	3,57	89,78	17,45	12,06	1,51	185,19	18,06	22,62
Mn	4,65	246,76	91,50	51,23	5,42	268,96	98,90	51,95
Fe	159,76	11561,46	3302,81	1976,16	147,54	12007,81	3011,01	1943,61
Co	0,22	5,28	2,15	1,10	0,13	6,96	1,80	1,15
Ni	0,81	23,36	9,38	4,90	1,23	43,77	10,77	6,75
Cu	5,43	250,63	78,40	49,46	2,34	312,88	39,74	42,41
Zn	152,80	56480,68	8999,28	15054,30	120,69	125986,81	13948,52	24220,73
Ga	12,89	3554,64	564,77	857,23	10,34	10622,07	1037,84	1893,32
Ge	0,12	14,54	3,58	2,22	0,16	16,31	3,34	2,41
As	1,07	39,26	13,40	8,91	1,13	108,19	19,95	17,79
Se	0,00	4,77	2,10	0,96	0,00	10,50	2,45	1,52
Rb	2,44	329,46	68,05	83,51	2,77	793,59	96,49	148,17
Sr	6,47	968,74	197,25	233,83	6,26	2018,61	279,11	410,60
Zr	2,33	55,86	24,72	12,07	0,92	86,10	14,47	14,74
Nb	0,16	1,30	0,50	0,25	0,15	2,04	0,55	0,28
Mo	0,22	2,57	1,24	0,54	0,14	4,62	1,59	0,74
Ag	0,08	0,67	0,20	0,09	0,04	1,87	0,24	0,23
Cd	0,08	10,79	0,78	1,47	0,06	6,02	0,91	1,23
In	6,75	91,14	17,78	10,22	5,92	250,10	20,85	29,41
Sn	7,52	105,22	19,09	11,84	6,54	276,17	22,37	32,55
Sb	0,29	3,57	1,13	0,68	0,10	3,32	1,30	0,77
Te	0,00	0,13	0,02	0,03	0,00	3,78	0,11	0,46
Cs	0,04	1,74	0,37	0,40	0,02	3,15	0,49	0,63
Ba	83,80	8208,00	1333,78	1922,28	30,29	28915,36	2718,38	4916,35
La	0,07	3,64	0,82	0,64	0,05	3,88	0,78	0,70

Çizelge 4.7. Ağır metal istatistikleri (devam)

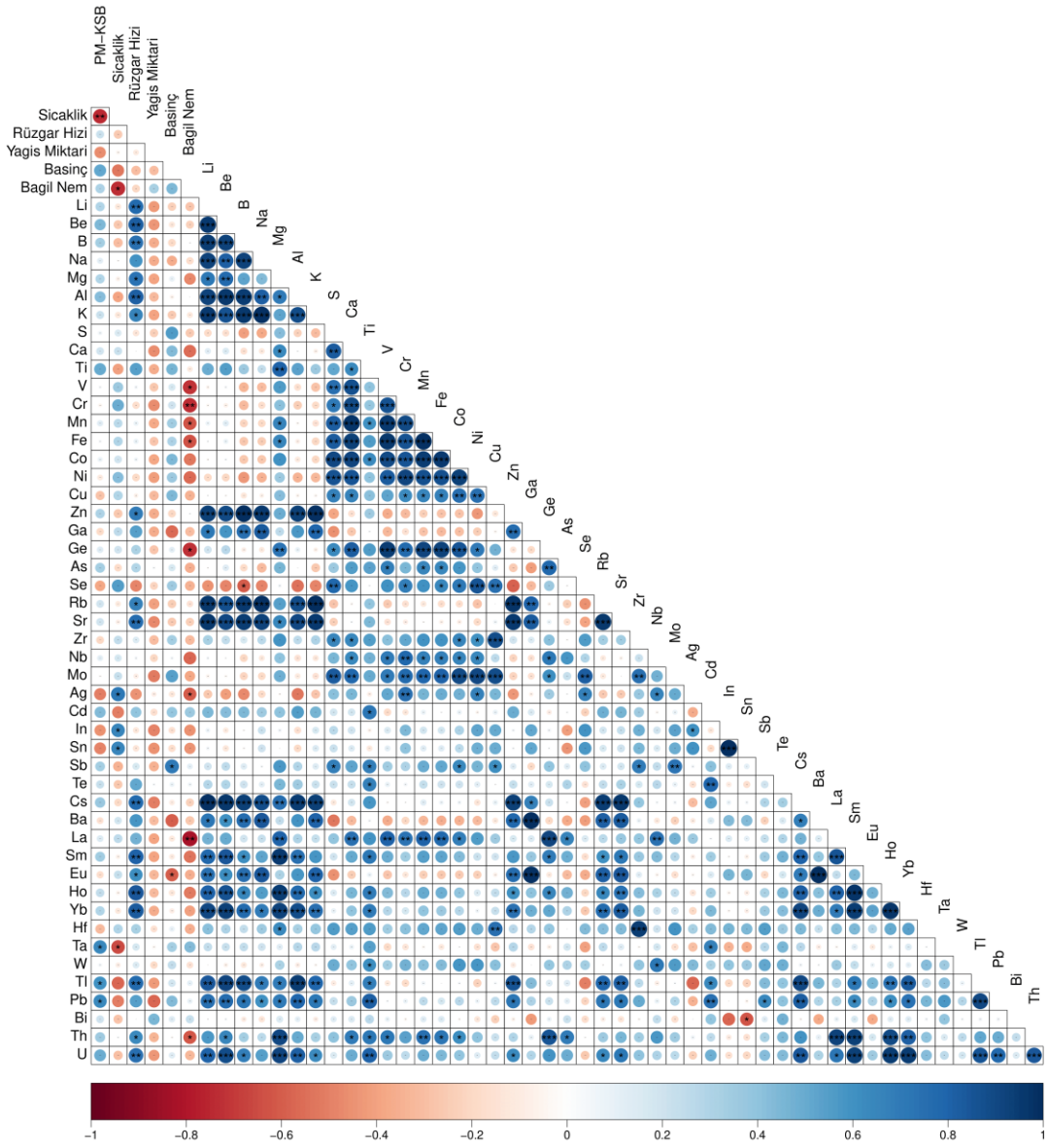
Sm	**15,41**	**1375,59**	**269,86**	**231,39**	**3,83**	**1677,28**	**273,51**	**287,60**
Eu	0,01	1,36	0,23	0,31	0,01	3,91	0,42	0,71
Ho	0,00	0,09	0,02	0,01	0,00	0,09	0,02	0,02
Yb	0,00	0,21	0,04	0,04	0,00	0,21	0,05	0,05
Hf	0,02	0,20	0,09	0,04	0,01	0,32	0,05	0,06
Ta	0,00	0,15	0,02	0,03	0,00	0,79	0,05	0,11
W	0,03	0,39	0,12	0,07	0,04	1,45	0,18	0,21
Tl	0,01	0,23	0,06	0,05	0,01	0,29	0,08	0,06
Pb	2,90	39,21	12,39	7,62	1,61	54,09	13,74	10,94
Bi	0,22	3,43	1,15	0,66	0,15	38,58	1,64	4,60
Th	0,04	1,22	0,27	0,19	0,03	1,40	0,26	0,23
U	0,01	0,36	0,09	0,07	0,02	0,43	0,12	0,09

Kentte ısınma amacıyla büyük miktarda mobilya atığı yakıldığı bilinmektedir ve bu kontrolsüz yakma, K ve Zn elementlerinin konsantrasyonlarının literatürde bildirilen değerlerden daha yüksek olmasının nedenlerinden biri olabilir. Ca ve Al ise mineral endüstrisi emisyonlarıyla yaygın olarak ilişkilendirilen elementlerdir (Mari vd., 2016; Rovira vd., 2018). (Yatkin & Bayram, (2008), İzmir'deki çalışmalarında Al, Ca, Fe ve K elementlerinin seramik endüstrisiyle ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Örnekleme noktalarının yaklaşık 2-2,5 km içinde hem hazır beton tesisleri hem de seramik tesisleri bulunmaktadır. KSB ve OSB örnekleme noktalarında La, Cd, Nb, Cs, Th, Eu, Ag, W, U, Hf, Tl, Be, Yb, Te, Ta ve Ho elementlerinin konsantrasyonları her ikisinde de 1 ng/m^3'ün altında tespit edilmiştir.

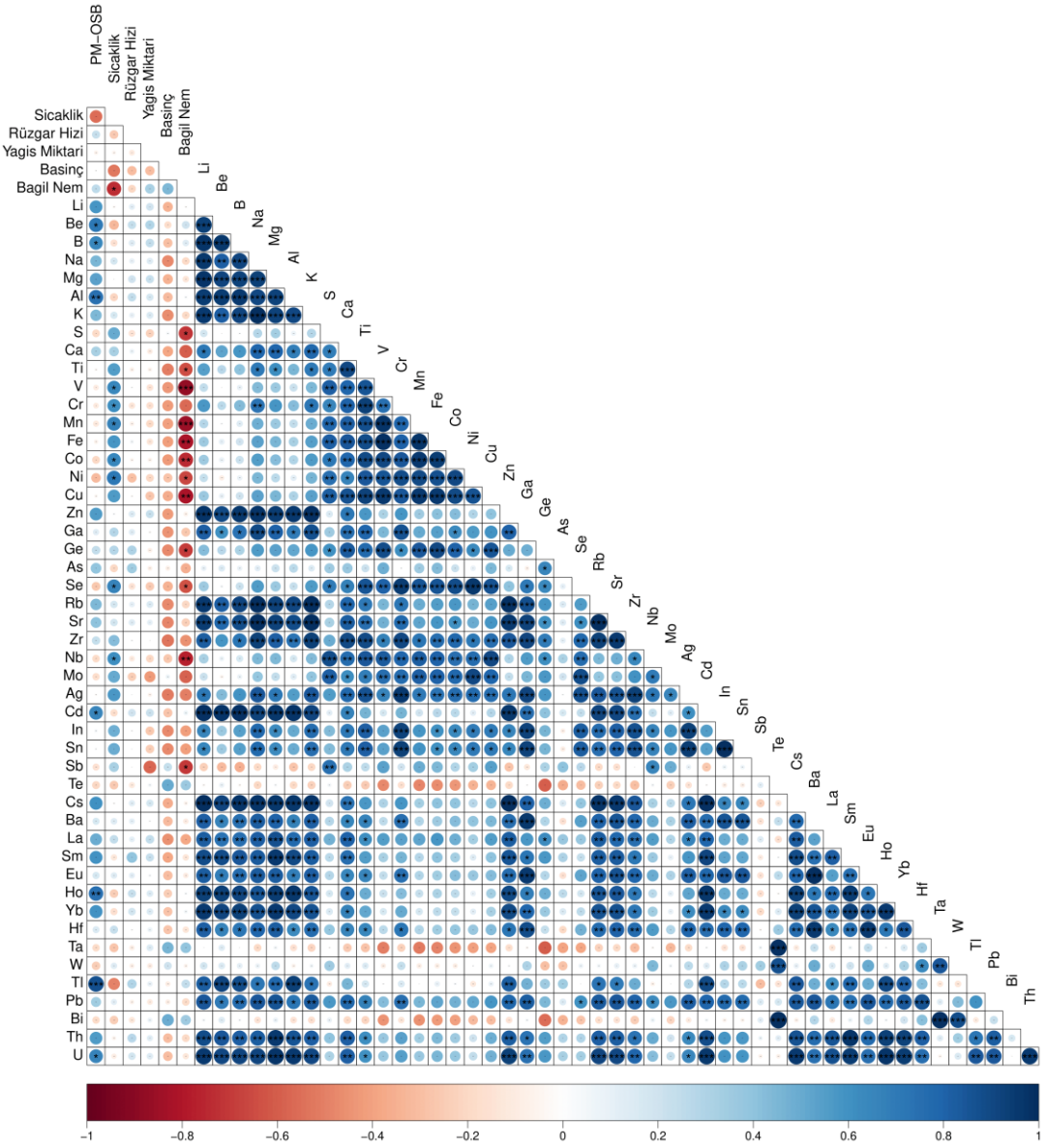
2004/107/EC direktifi, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkisi olan As, Cd ve Ni elementlerinin PM_{10}'daki yıllık ortalama konsantrasyonlarının sırasıyla 6 ng/m^3, 5 ng/m^3 ve 20 ng/m^3'ü aşmamasını belirtmektedir (Avrupa Birliği Resmi Gazetesi 2005). Cd ve Ni değerleri her iki bölgede de limit değerlerin altında bulunmuştur (sırasıyla Kadmiyum ve Nikel: KSB, 0,78 ng/m^3; 9,38 ng/m^3; OSB, 0,91 ng/m^3; 10,77 ng/m^3). Ancak, As konsantrasyonu KSB bölgesinde 13,4 ng/m^3, OSB bölgesinde ise 19,95 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Lim vd., (2010) tarafından Kore'deki bir sanayi bölgesinde yapılan bir çalışmada As konsantrasyonu 7,7 ng/m^3 olarak tespit edilmişken, Sah vd., (2019) tarafından yoğun sanayi/trafik kaynaklarına sahip bir bölgede yapılan bir çalışmada As konsantrasyonu 28,83 ng/m^3 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmadaki As konsantrasyonu

diğer iki çalışmada bildirilen aralığa dahil olsa da, hala 2004/107/EC direktifinde belirtilen limit değeri aşmaktadır.

Ağır metal elementleri, partikül madde konsantrasyonları ve meteorolojik veriler arasındaki Pearson korelasyon analizi sonuçları, Şekil 4.18ve Şekil 4.19'de sunulmuştur. KSB örnekleme noktasında, partikül madde ile Ta, Tl ve Pb elementleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. OSB bölgesinde ise Be, B, Cd, U elementleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuş ve Al, Ho ve Tl elementleri yüksek derecede anlamlı bulunmuştur.



Şekil 4.18. KSB bölgesindeki ağır metal elementlerinin pearson korelasyon analiz sonuçları



Şekil 4.19. OSB bölgesindeki ağır metal elementlerinin pearson korelasyon analiz sonuçları

4.3.1. Kuru çökelme

Ağır metal elementlerinin kuru çökelme hızı özellikle atmosferik partiküllerin boyutu ve bileşimine bağlıdır. Genel olarak, daha büyük partiküllerin kuru birikme hızı daha yüksektir çünkü yerçekimi etkisi daha güçlüdür ve daha hızlı bir şekilde yere düşerler (Tasdemir vd., 2006; Lyu vd., 2017). Aynı zamanda, partikül bileşimi de kuru çökelme hızını etkiler.

Bazı ağır metal elementleri, özellikle hava partikülleri ile ilişkili olanlar, insan sağlığına ciddi riskler oluşturabilir (Lyu vd., 2017; S. P. Wu vd., 2022). Bu nedenle, hava kalitesi izleme programları ve modeller, ağır metallerin kuru çökelme hızlarını ve diğer faktörleri kullanarak bu riskleri değerlendirmektedir (Beegum vd., 2020). Bununla birlikte, her elementin kuru çökelme hızı, bileşimi ve havadaki diğer faktörlere bağlı olarak değişebilir. Formül (4.1), akı değerini tahmin etmek için kullanılmıştır. Kuru çökelme akı değeri, çökelme hızının belirlenmesi için literatürde gereken değerlerden hesaplanmıştır (Yi vd., 2001).

$$F = V_d \times C \tag{4.1}$$

Mg, Cr, Mn, Cu, Zn ve Pb'nin çökelme akıları sırasıyla 0,17-7,44 mg/(m^2xgün) (1,60±1,25 mg/(m^2xgün)), 0-0,04 mg/(m^2xgün) (0,01±0,01 mg/(m^2xgün)), 0-0,23 mg/(m^2xgün) (0,09±0,05 mg/(m^2xgün)), 0,01-0,65 mg/(m^2xgün) (0,20±0,13 mg/(m^2xgün)), 0,40-146,40 mg/(m2xgün) (23,33±39,02 mg/(m^2xgün)), 0-0,06 mg/(m^2xgün) (0,02±0,01 mg/(m^2xgün)) aralığında bulunmaktadır.

4.3.2. Element oranları ve kaynak analizi

Ağır metal oranları, kaynakları, hava kütlelerini ve olası yerel kaynakları tahmin etmek için kullanılır (Wang vd., 2001; Voutsa vd., 2002; Bencharif-Madani vd., 2019). Sb elementinin en önemli kaynağı fren balatası aşınması iken, Cu elementinin kaynağı hem fren balatası aşınması hem de endüstriyel faaliyetlerdir (Sternbeck vd., 2002; López vd., 2005; Salma & Maenhaut, 2006). Cu/Sb oranı yaklaşık 5 olduğunda fren balatası aşınmasını, daha yüksek değerler (>10) ise bölgedeki metalürjik faaliyetlerden kaynaklanan kirliliği gösterir (Weckwerth, 2001; Arditsoglou & Samara, 2005). Bu çalışmada, her iki örnekleme noktasında da (KSB: 69.55; OSB: 30.60) 10'dan yüksek değerler bulunmuş ve diğer kaynaklara işaret etmektedir.

V elementi kömürle ilişkilendirilirken, Pb elementi trafik kaynaklarıyla ilişkilidir (Thorpe & Harrison, 2008; Bencharif-Madani vd., 2019). Bu nedenle, V/Pb oranı yanma işlemlerinde kömür yanmasını ayırt etmek için kullanılabilir. V/Pb oranı 1'den büyükse kömür yanması emisyonlarını, 1'den küçükse trafik emisyonlarını ayırt etmek için

kullanılır (Srinivasa Gowd vd., 2010). Bu oran KSB örnekleme noktasında 0,74 ve OSB örnekleme noktasında 0,62 olarak bulunmuştur. V/Ni oranı metalürjik faaliyetleri, araç emisyonlarını, petrol/kömür yanmasını temsil edebilir (Polissar vd., 2001). Arditsoglou & Samara, (2005) yaptığı çalışmada, V/Ni oranı 0.7 olarak hesaplanmış ve yanmadan kaynaklanan kirliliğin olduğu belirtilmiştir. Moreno vd., (2010) çalışmasında, bu oran 1,4 olarak hesaplanmış ve kirlilik nedeninin metalürjik faaliyetler olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, bu oran KSB ve OSB bölgelerinde sırasıyla 0,98 ve 0,79 olarak bulunmuştur.

TSP örneklerinde ağır metal kaynaklarını belirlemek için PCA SPSS 28.0 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Faktör analizi, varimax rotasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Temel bileşenlerin çıkarılması, özdeğerleri > 1 temeline dayanmaktadır. Bu çalışmada, kaynak profillerini belirlemek için tüm ölçülen parametrelere Z-puan standartizasyonu uygulanarak standartlaştırma sağlanmıştır. Tüm kaynak profilleri ve her faktör incelendikten sonra, en iyi sonuçları veren 34 ağır metal elementin kullanılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 4.8. Ağır metal bileşiklerinin PCA analiz sonuçları

Ağır Metal Bileşikleri	Bileşen-KSB				Bileşen-OSB			
	1	2	3	4	1	2	3	4
B	0,992	0,058	0,022	-0,014	0,950	0,084	0,274	-0,044
Na	0,953	0,100	0,232	-0,041	0,807	0,218	0,520	-0,070
Mg	0,790	0,571	-0,035	-0,097	0,888	0,376	0,122	0,018
Al	0,934	0,264	-0,117	-0,090	0,925	0,329	-0,035	-0,102
K	0,969	0,119	0,167	-0,011	0,831	0,220	0,462	-0,082
S	-0,055	0,640	0,174	0,356	-0,016	0,583	0,268	0,557
Ca	0,201	0,902	0,065	0,094	0,639	0,647	0,244	0,223
Ti	0,192	0,795	-0,058	0,150	0,268	0,819	0,309	0,168
V	0,172	0,934	0,077	-0,080	0,234	0,922	0,132	0,153
Cr	0,048	0,673	0,368	0,084	0,274	0,358	0,867	0,075
Mn	0,224	0,963	0,034	0,028	0,372	0,841	0,237	0,140
Fe	0,229	0,960	0,012	-0,058	0,394	0,884	0,157	0,089
Co	0,168	0,955	0,080	0,110	0,333	0,865	0,259	0,091
Ni	0,007	0,903	0,291	0,172	0,147	0,693	0,616	0,205
Cu	0,117	0,600	0,124	0,483	0,044	0,672	0,352	0,341
Zn	0,988	0,059	0,065	-0,016	0,898	0,169	0,329	-0,102
Ga	0,829	-0,067	0,388	0,012	0,672	0,136	0,629	-0,078
Gee	0,321	0,904	0,014	-0,167	0,443	0,854	-0,015	0,073
As	-0,120	0,592	-0,175	0,370	0,026	0,316	-0,076	0,661
Se	-0,035	0,710	0,456	0,225	0,108	0,599	0,701	0,129
Rb	0,965	0,121	0,169	-0,008	0,817	0,219	0,486	-0,087
Sr	0,971	0,158	0,138	-0,023	0,836	0,249	0,440	-0,100
Mo	0,150	0,821	0,294	0,295	0,229	0,680	0,256	0,462
Ag	0,373	0,316	0,693	-0,038	0,381	0,259	0,856	0,064
Cd	0,547	-0,095	-0,047	0,208	0,942	0,125	0,281	0,009
In	0,131	0,148	0,951	0,042	0,247	0,170	0,920	0,072
Sn	0,101	0,127	0,958	0,042	0,231	0,171	0,925	0,068
Sb	0,040	0,361	0,053	0,786	-0,215	0,234	0,132	0,833
Cs	0,963	0,245	0,038	-0,001	0,924	0,193	0,318	-0,014
Ba	0,830	-0,067	0,382	-0,014	0,697	0,031	0,607	0,034
La	0,621	0,622	-0,017	-0,210	0,785	0,495	-0,048	0,042
Sm	0,781	0,567	-0,098	-0,159	0,829	0,428	-0,027	0,007
Tl	0,930	0,274	-0,055	0,115	0,922	0,222	-0,017	0,156
Pb	0,818	0,408	0,073	0,282	0,809	0,278	0,369	0,236

KSB örnekleme noktasındaki ilk faktör B, Na, Mg, Al, K, Zn, Ga, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Sm, Tl ve Pb elementlerinden oluşmaktadır. OSB örnekleme noktasında ise bu elementlere ek olarak Ca ve Cd elementleri de bulunmaktadır. Zn, K, B, Ba ve Sr elementleri antropojenik emisyonlarla ilişkilidir. Zn ve K, biyokütle yanmasının izleyicileri olarak kullanılır (Adam vd., 2021) ve Cd ve Pb ile birlikte boyama işleminden atmosfere salınabilir (Tafesse vd., 2015). Ba ve Tl elementleri kömür ve fosil yakıtların yanmasıyla atmosfere salınırken, La seramik malzemelerin üretimi sırasında emisyonlarla ilişkilidir (Nath vd., 2018; Koukoulakis vd., 2019; Negral vd., 2020). Ca, Na, Mg, Al, Zn ve Sr elementleri çimento ve beton endüstrileriyle ilişkilidir (Zhang vd., 2018; Xue vd., 2019). Sonuç olarak, bu faktör her iki örnekleme noktasında da endüstriyel kökenli olarak sınıflandırılmış olup, KSB ve OSB örnekleme noktalarında sırasıyla toplam varyansın %37,88 ve %38,68'ini açıklamaktadır.

İkinci faktör, KSB bölgesinde S, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Se ve Mo elementlerini içerirken, OSB bölgesinde Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge ve Mo belirlenmiştir. Bu elementler, sırasıyla KSB ve OSB örnekleme noktalarında varyansın %33,01 ve %25,07'sini açıklamaktadır. Bu faktörde etkili olan Fe, Co ve Ni elementleri demir ve çelik endüstrisiyle ilişkilidir. Özellikle Ni, çelik fabrikalarındaki endüstriyel süreçlerle oluşur (Mansha vd., 2012). Ayrıca, Se, Ni ve V, ısıtma kaynaklarında yakıt yanmasının göstergeleri olarak kullanılır (Lim vd., 2010; Cesari vd., 2014). Ca, çimento endüstrisinden kaynaklanabilen çimento tozunun bir belirtecidir, Cr, Ni ve Ti ise endüstriyel faaliyetler, araç emisyonları ve kömür yanması kaynaklıdır (Xue vd., 2019; Moniruzzaman vd., 2022). Cu ve Mo özellikle egzoz dışı trafik emisyonlarıyla ilişkilidir (Cesari vd., 2014; Maenhaut vd., 2016). Bu nedenle, bu faktör endüstriyel kaynaklara ek olarak araç emisyonlarını içermektedir.

Üçüncü ve dördüncü faktör, KSB örnekleme noktasında sırasıyla toplam varyansın %9.96 ve %4,71'ini, OSB örnekleme noktasında ise sırasıyla %20,18 ve %6,27'sini oluşturur. KSB bölgesinde üçüncü bileşende yalnızca Sn elementi tespit edilirken, dördüncü bileşende yalnızca Sb elementi tespit edilmiştir. OSB örnekleme noktasında, üçüncü bileşen Cr, Se ve Sn elementlerini, dördüncü bileşen ise As ve Sb elementlerini içermektedir. Sn ve Sb, fren aşınmasıyla yaygın olarak ilişkilendirilen elementlerdir,

çünkü fren balataları bu elementleri içerir (Wåhlin vd., 2006). Ek olarak, Cr elementi genellikle araçlardaki yanma süreçlerinden sonra atmosfere salınır (Ntziachristos & Samaras, 2009; Song & Gao, 2011). Sonuç olarak, bu iki faktör öncelikle araç emisyonlarıyla ilişkilidir.

4.3.3. Ağır metallerin oluşturduğu sağlık riski

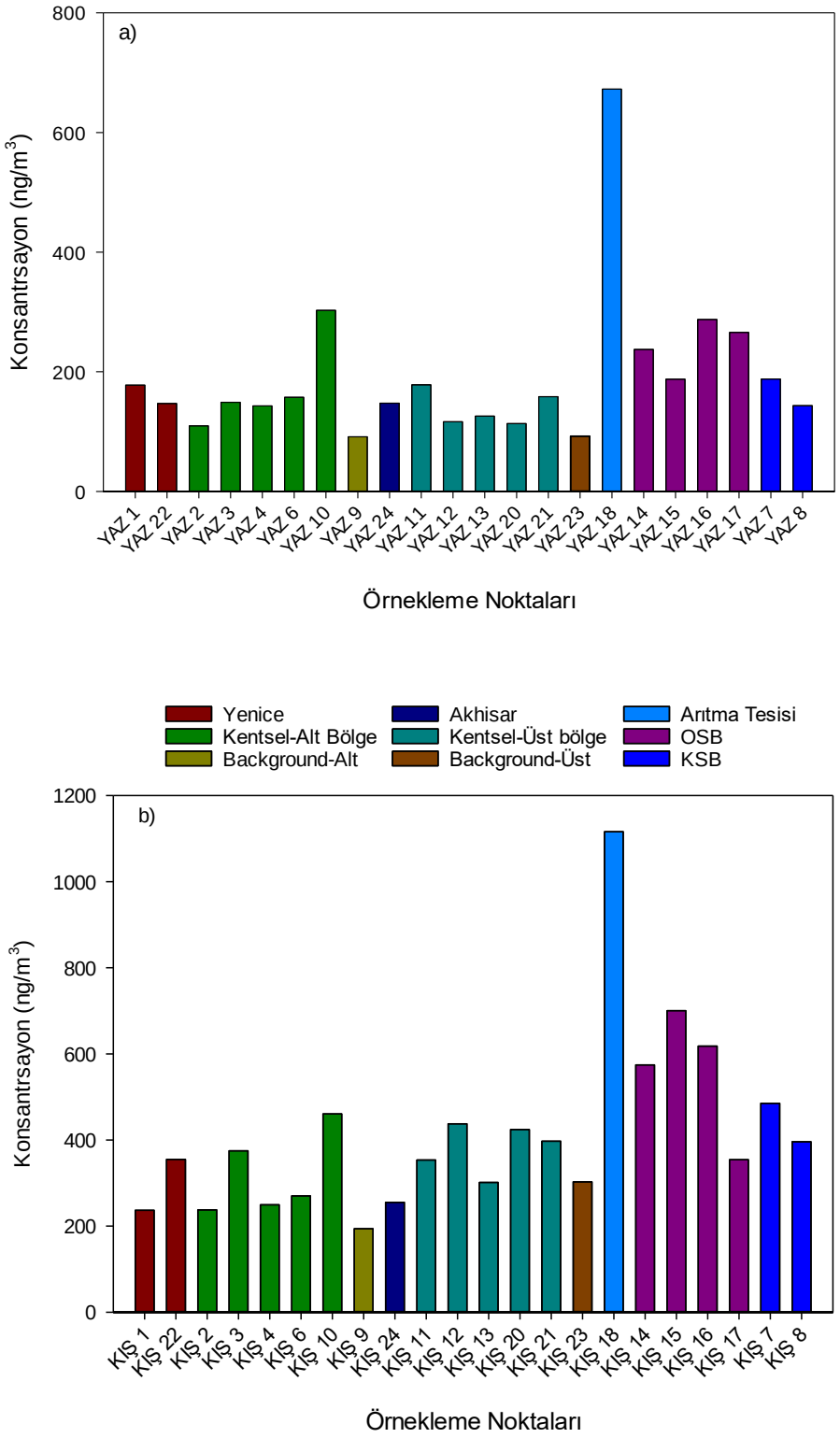
TSP kaynaklı ağır metal elementlere maruz kalan yetişkinler ve çocuklar için solunum, yutma ve dermal maruziyetten kaynaklanan ELCR'ler ve HI değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Her iki bölgede de yutma kaynaklı HQ değeri çocuklar ve yetişkinler için 1'in üzerinde bulunmuştur (KSB: sırasıyla 19,91 ve 2,13; OSB: sırasıyla 34,78 ve 3,72). Solunum ve dermal kaynaklı HQ değerinin 1'in altında kaldığı gözlenmiştir. Örnekleme bölgelerinde hesaplanan HI değeri çocuklar için yetişkinlere göre daha yüksek bulunmuştur. KSB bölgesinde çocuklar için hesaplanan HI değeri 20,25, yetişkinler için ise 2,60 iken, OSB bölgesinde çocuklar ve yetişkinler için sırasıyla 35,30 ve 4,44 olarak hesaplanmıştır. Sanayi çeşitliliği göz önüne alındığında, OSB bölgesinde riskin KSB bölgesine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, kanserojen olmayan riskin büyük bir kısmının yutmadan kaynaklandığı görülmektedir. Çalışma kapsamında As'in her iki bölgede de çocuklar ve yetişkinler için toplam riskin yarısından fazlasını oluşturduğu belirlenmiştir.

Şehirdeki en yüksek riskin yutma kaynaklı kanser riski olduğu belirlenmiştir. OSB bölgesinde çocuklar ve yetişkinler için sırasıyla $5{,}3 \times 10^{-3}$ (yüksek kanser riski), $5{,}19 \times 10^{-4}$ (orta düzey kanser riski) ELCR değerleri bulunurken, KSB bölgesinde çocuklar ve yetişkinler için sırasıyla $8{,}06 \times 10^{-3}$ (yüksek kanser riski) ve $7{,}90 \times 10^{-4}$ (yüksek kanser riski) ELCR değerleri bulunmuştur. Şehirdeki toplam kanser riskinin her iki bölge için çocuklarda yüksek, yetişkinlerde ise orta düzeyde olduğu belirlenmiştir. Bu durum literatürle benzerlik göstermektedir (B. Tan vd., 2021). Literatürde birçok ağır metal için CSF değerlerinin bulunmadığı göz önünde bulundurulmalıdır, bu nedenle partikül madde kaynaklı ağır metallerin neden olduğu kanser riskinin hesaplanan değerlerden daha yüksek olabileceği unutulmamalıdır.

4.4. Atmosferik Siloksan Konsantrasyonları

İnegöl ilçesi Yenice, Akhisar, ilçenin kentsel alt ve üst bölgeleri, OSB, KSB, sanayi içerisindeki arıtma tesisi ve arka plan bölgeleri olmak üzere 8 farklı bölgeye ayrılmış ve bu bölgelerde toplamda 22 örnekleme noktası belirlenerek yaz ve kış mevsimlerinde iki örnekleme kampanyası gerçekleştirilmiştir. Kış mevsiminde gerçekleştirilen örnekleme de elde edilen konsantrasyonlar yaz mevsimine kıyasla 2,17 kat daha yüksek tespit edilmiştir. Yaz mevsimini kapsayan örneklemede ortalama ilçenin ortalama siloksan konsantrasyonu 190,48±122,71 ng/m^3 (91,36 ng/m^3 -672,56 ng/m^3) bulunmuşken, kış mevsiminde 413,37±203,79 ng/m^3 (193,99 ng/m^3- 1116,09 ng/m^3) olarak hesaplanmıştır.

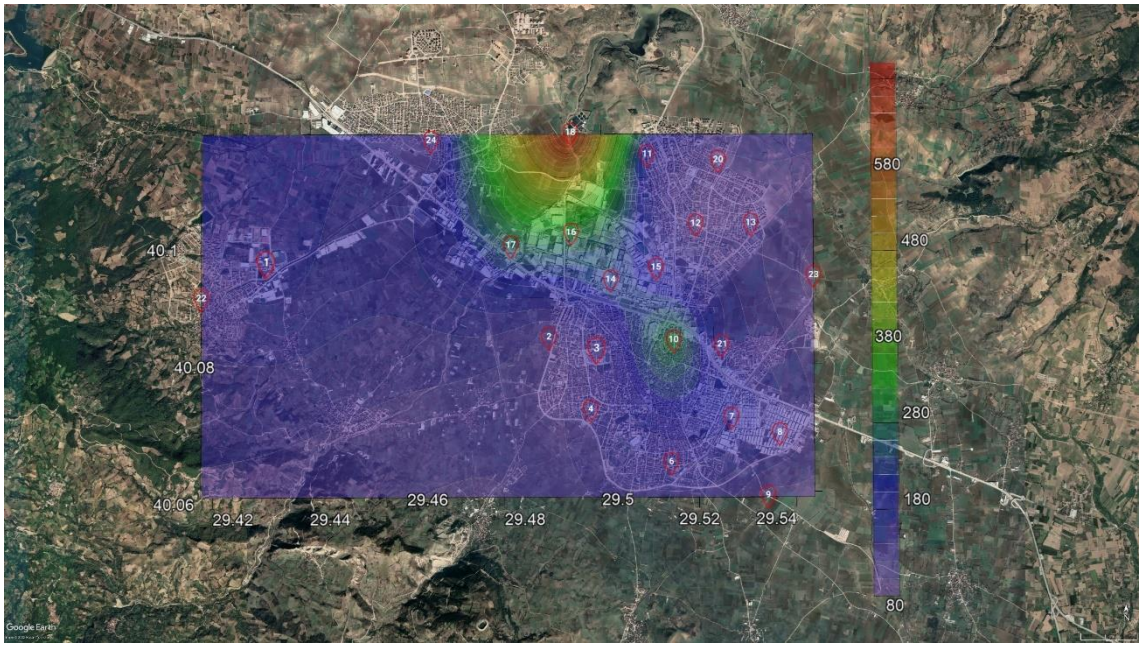
Yaz mevsiminde gözlenen VMS'lerin düşük seviyeleri, yüksek sıcaklıklarda artan foto kimyasal reaksiyon hızlarına ve akıntı koşullarına (yüksek karışım yükseklikleri ve rüzgar hızları gibi) bağlı olabilir. Şekil 4.20'de yaz ve kış örneklemelerinde tespit edilen siloksan konsantrasyonları verilmiştir. Shoeib ve ark. (2016) atık su arıtma tesisinin çevresindeki VMS konsantrasyonlarını ölçmüştür. Yaz ve kış dönemlerinde sırasıyla 3000±730 ng/m^3 ve 1700±170 ng/m^3 yüksek atmosferik konsantrasyonlar bildirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre AAT'lerin atmosfere VMS için ana kaynaklar olduğu sonucuna varmışlardır. Yaman vd., (2020)'i İzmir ilinde yer alan Küçük Menderes Nehri çevresinde ölçümler yapmışlardır. 140 km uzunluğunda tektonik bir çöküntü havzasına sahip olan nehir boyunca çok sayıda tarım arazisi, çeşitli yerleşim ve sanayi siteleri bulunmaktadır. Bölgedeki en önemli sanayi kolunu gıda ve tekstil üretim tesisleri oluşturmaktadır. Bu tesislerin yanında bölgede irili ufaklı makine, demir-çelik, inşaat malzemeler, otomotiv, kağıt, orman ürünleri ve deri üretim fabrikaları yer almaktadır. Nehir havzası üzerinden 17 Nisan- 2 Mayıs 2019 tarihleri arasında 10 faklı hava örnekleri toplanmıştır. Ortalama VMs konsantrasyonunu 138±124 ng/m^3 olarak bulmuşlardır. Amerika'nın West Branch bölgesinde (kentsel) gerçekleştirilen çalışmada D4, D5 ve D6 olmak üzere 3 bileşiğe araştırılmış ve ortalama konsantrasyon 280 ng/m^3, Cedar Rapids bölgesinde (kentsel) 73 ng/m^3 (Yucuis vd., 2013), Kanada'nın Ontario şehrinde ise D3, D4, D5, D6, L3, L4, L5 olmak üzere 7 bileşik araştırılmış ve ortalama atmosferik konsantrasyon 3980 ng/m^3 olarak tespit edilmiştir (Cheng vd., 2011).



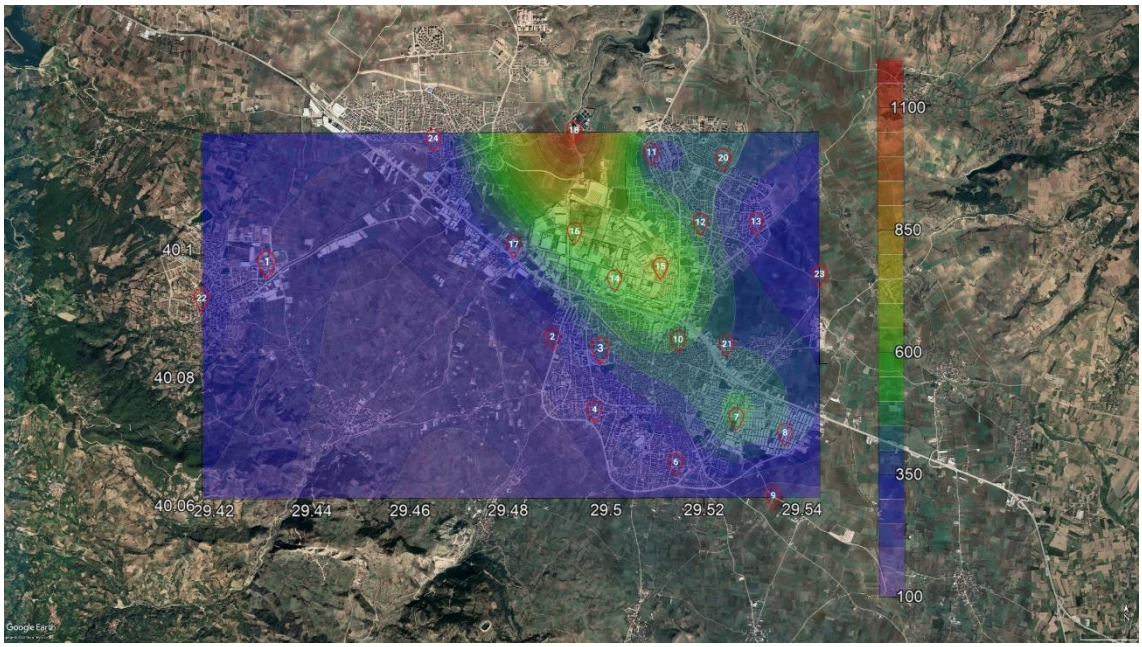
Şekil 4.20. Örnekleme noktalarındaki toplam siloksan konsantrasyonları a) yaz örnekleme dönemi, b) kış örnekleme dönemi

Yaz ve kış mevsimlerinde gerçekleştirilen örnekleme dönemlerinde, siloksan konsantrasyonu açısından en yüksek değerler 18 numaralı örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Bu noktada, yaz döneminde toplam siloksan konsantrasyonu 672,56 ng/m^3 olarak ölçülürken, kış döneminde ise 1116,09 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. İlginç bir nokta olarak, bu örnekleme noktasının yakınında, evsel ve endüstriyel arıtımın gerçekleştirildiği bir arıtma tesisi bulunmaktadır. Literatürde de bu tesis ve çevresindeki kirlilik seviyelerinin daha yüksek olduğuna dair bulgular yer almaktadır. Bu durumun nedeni, bu tür kirleticilerin özellikle kişisel bakım ürünlerinde sıkça kullanılmasıdır (Wang vd., 2009; Shoeib vd., 2016). En düşük konsantrasyon ise 9 numaralı örnekleme noktasında, yani arka plan olarak seçilen noktada tespit edilmiştir. Bu noktada, toplam siloksan konsantrasyonu yaz ayındaki örnekleme döneminde 91,36 ng/m^3, kış ayındaki örnekleme döneminde ise 193,99 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de ilçedeki örnekleme noktalarında ölçülen toplam siloksan konsantrasyonunun dağılım haritası verilmiştir. Bu haritalar incelendiğinde, özellikle arıtma tesisi ve çevresinde siloksan konsantrasyonlarının baskın olduğu görülmektedir. Diğer örnekleme noktalarında konsantrasyonlar yaz mevsiminde 91,36-302,51 aralığında, kış mevsiminde ise 193,99-700,50 ng/m^3 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kış mevsiminde arıtma tesisi dışında özellikle OSB bölgesinde bir dağılım gözlenmektedir. İlçenin kuzey batısından ilçenin alt kısımlarına doğru bir dağılım söz konusudur. Ayrıca kış mevsiminde siloksan konsantrasyonları, yaz mevsimine kıyasla yaklaşık 2,5 kat daha yüksek bulunmuş ve kış/yaz oranları 1,33 ila 3,76 aralığında değişim göstermiştir. En yüksek artış 12 numaralı örnekleme noktasında gözlenirken, en düşük artış 17 numaralı örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Her iki örnekleme noktasının da ilçenin kuzey batısında olması, arıtma tesisi ve çevresinden ilçenin iç kısımlarına doğru bir kirlilik yayılması olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.21. Toplam siloksan konsantrasyonlarının dağılım haritası (yaz dönemi)



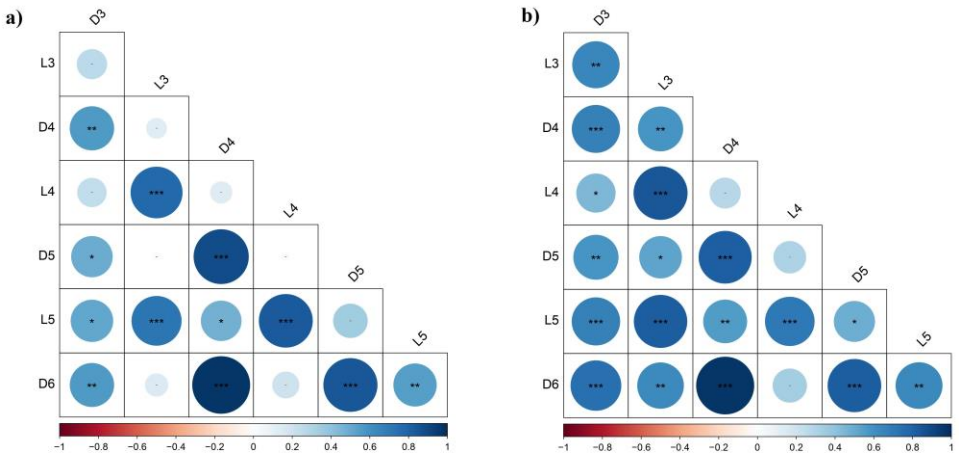
Şekil 4.22. Toplam siloksan konsantrasyonlarının dağılım haritası (kış dönemi)

Örnekleme kampanyalarında cVMs'ler toplam VMs'nin yaklaşık %99'unu temsil etmektedir. Yaz mevsiminde ortalama cVMs konsantrasyonu 188,59 ng/m^3, lVMs'ler 1,89 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır. Kış mevsiminde ise cVMS ve lVMs'lerin ortalama konsantrasyonları sırasıyla 409,34 ng/m^3 ve 4,03 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. lVMs'lerin emisyon kaynakları hakkında yetersiz bilgi mevcuttur, ancak lVMS emisyonlarının cVMS'lerden çok daha düşük olduğu tahmin edilmektedir (Gallego vd., 2017). cVMS'ler lVMS'lerden çok daha yüksek konsantrasyonlarda salınır ve aralarındaki fark oldukça yüksektir (Tran & Kannan, 2015). Bu fark, kişisel bakım ürünlerinin VMS bileşimine bağlıdır. Kişisel bakım ürünlerinde cVMS'lerin sıklığı, lVMS'lerinkinden daha yüksektir ve bu ürünlerdeki cVMS konsantrasyonları genellikle lVMS konsantrasyonlarının 2 katıdır (Horii & Kannan, 2008). Ayrıca VMS'ler molekül ağırlıklarına göre oldukça yüksek buhar basınçlarına sahiptir ve cVMS'ler, lVMS'lere kıyasla daha uçucudur. Son olarak, atmosferdeki daha düşük yarı ömürleri de gözlemlenen lVMS konsantrasyonlarını etkileyebilecek bir diğer faktördür (Whelan vd., 2004).

Yaz mevsiminde gerçekleştirilen örnekleme döneminde örnekleme noktalarında çoğunlukla D3 bileşiği baskın konumdadır ancak bazı örnekleme noktalarında D4 ve D5 bileşikleri de daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Kış mevsiminde ise tüm örnekleme noktalarında D3 bileşiği baskın olarak tespit edilmiştir. Önceki araştırmalar, atmosferik kaynaklardan elde edilen bilgileri değerlendirmek amacıyla D5/D4 oranını incelemiştir (Yucuis vd., 2013).Yapılan çalışmalarda, D4 için 11 gün, D5 için 7 gün yarı ömürleri bulunmuştur (Rauert vd., 2018). D5 daha hızlı bir şekilde bozunduğundan dolayı bu oran, yerel emisyon kaynaklarının etrafında yüksek ve kentsel alanlardan uzaklaştıkça daha düşük olarak bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmada yaz ve kış mevsiminde hesaplanan ortalama D5/D4 oranı sırasıyla 2,82 ve 2,52 olarak bulunmuştur. Yaz ve kış mevsimlerinde yapılan örnekleme dönemlerinde, en düşük oranlar arıtma tesisindeki örnekleme noktasında tespit edilmiştir. Öte yandan, en yüksek oranlar yaz mevsiminde 13 numaralı örnekleme noktasında (5,58) ve kış mevsiminde ise 6 numaralı örnekleme noktasında (4,40) belirlenmiştir. Bu noktalar, arıtma tesisine kısmen uzak olan kentsel bölgelerde bulunmaktadır. Bu durum, literatürdeki bazı çalışmalarla çelişmektedir. Cheng vd., (2011) arıtma tesisi ve çevresinde yaptıkları çalışmada, atmosferde D5 bileşiğinin baskın olduğunu bulmuşlardır. Bu bileşiği D4 izlemektedir. Saini vd., (2023)

kentsel bir bölgede gerçekleştirdikleri çalışmada da benzer sonuçlar elde etmiş ve D5 bileşiğinin baskın olduğunu belirtmişlerdir. Bu sonuçlar, bu çalışmadan farklılık göstermektedir. Bu çalışmada, yaz mevsiminde D5 bileşiği bazı örnekleme noktalarında baskın olarak bulunsa da özellikle kış mevsiminde ilçe atmosferinde D3 bileşiklerinin baskın olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, D4 ve D5 bileşikleri bazı örnekleme noktalarında birbirlerine yakın oranlarda tespit edilmiştir. Bu çalışmadaki farklılık nedeniyle özellikle arıtma tesisinin çevresindeki oranlar düşükken, ilçe genelinde yüksek oranlar belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma D5/D4 oranının farklı olduğunu ortaya koymaktadır. Literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, ilçe atmosferindeki bileşik dağılımının mevsimsel olarak değişebildiği ve arıtma tesisi çevresindeki oranların diğer bölgelere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu bulgular, atmosferdeki siloksan kirliliğiyle ilgili daha geniş kavrayışımıza katkıda bulunmaktadır.

Yaz ve kış mevsimlerinde gözlenen farklılıkları daha fazla incelemek için bir korelasyon analizi yapılmıştır (Şekil 4.23). İstatiksel olarak anlamlı tespit edilen tüm türler bir birleri ile pozitif bir ilişki içerisinde bulunmuştur. Ayrıca mevsimsel olarak özellikle kış mevsimindeki siloksan bileşiklerinin birkaç istisna dışında neredeyse tamamı birbirleri ile istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur.



Şekil 4.23. Siloksan konsantrasyonlarının pearson korelasyon analizi; a) yaz mevsimi, b) kış mevsimi

5. SONUÇ

Bu çalışmada, Bursa ilinin İnegöl ilçesinde atmosferik PAH, ağır metaller ve siloksan konsantrasyonlarının atmosferik seviyelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. PAH ve ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için ilçede bulunan iki farklı örnekleme noktasında yüksek hacimli hava örnekleyiciler kullanılmıştır. Örnekleme, partikül ve gaz fazlarını içerecek şekilde gerçekleştirilmiştir. PAH ölçümleri 04 Aralık 2017 ile 29 Kasım 2018 tarihleri arasında, ağır metal ölçümleri ise 22 Ocak 2018 ile 29 Kasım 2018 tarihleri arasında toplanmıştır. Siloksan konsantrasyonları ise İnegöl ilçesinin 22 farklı noktasında pasif hava örnekleyiciler ile tespit edilmiştir. Örnekleme, yaz mevsiminde 29 Haziran 2020 ile 29 Temmuz 2020 tarihleri arasında, kış mevsiminde ise 17 Aralık 2020 ile 19 Ocak 2021 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, atmosferdeki PAH, ağır metaller ve siloksanların aylık ve mevsimsel değişimleri incelenerek mekânsal farklılıkları ve potansiyel kirletici kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, her bir kirletici türünün kanserojenik riski de belirlenmiştir. İleriye dönük yapılabilecek çalışmalar arasında partiküllerin boyut dağılımının belirlenmesi, ağır metallerin çökelme hızlarının belirlenmesi ve ilçenin polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) veya diğer kalıcı organik kirleticilerinin, özellikle sanayi bölgelerinin dışında yerleşim yerlerindeki konsantrasyonlarının belirlenmesi gibi konular yer alabilir. Bu tür çalışmalar, İnegöl ilçesinin kirlilik yükü hakkında daha fazla bilgi sağlayarak çevresel sağlık etkilerini anlamamıza ve gelecekteki çevre koruma stratejilerini geliştirmemize yardımcı olabilir
Bu çalışma sonucunda elde edilen en önemli bulgular şunlardır:

1. KSB bölgesinde yıllık ortalama PAH konsantrasyonunun 1111 ± 1045 ng/m³ olduğu tespit edilirken, OSB bölgesinde bu konsantrasyonun 772,92 ± 864,12 ng/m³ olduğu bulunmuştur. Bu, bölgeler arasında %40'lık bir fark olduğunu göstermektedir.

2. Örnekleme noktalarında en yüksek PAH konsantrasyonlarının ocak ayında, en düşük konsantrasyonların ise eylül ayında tespit edildiği gözlenmiştir. KSB bölgesinde en yüksek konsantrasyon 2968 ng/m^3, OSB bölgesinde ise 3122 ng/m^3 olarak belirlenmiştir.

3. KSB ve OSB bölgelerinde sıcaklık ile PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki hem lineer regresyon ile hem de clausius-clapeyron modeli ile ortaya konmaya çalışılmıştır.

Her iki analiz sonucuna göre de örnekleme noktasında gaz fazındaki PAH türlerinin sıcaklıkla güçlü bir ilişkisi olduğu tespit edilmiştir. KSB bölgesinde sıcaklığın PAH konsantrasyonlarına %79 etki ettiği, OSB bölgesinde ise bu etkinin %60 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, sıcaklığın OSB bölgesindeki atmosferik PAH konsantrasyonuna etkisinin daha az olduğunu göstermektedir. Gaz fazında absorpsiyonun etkili olduğu gözlenmiş, bu da yerel yanma kaynaklarının etkisini işaret etmektedir.

4. Çalışmada toplam PAH konsantrasyonlarında her iki bölgede Phe türünün en yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Gaz fazında daha hafif türlerin, partikül fazda ise ağır türlerin baskın olduğu görülmüştür. Ayrıca her iki bölgede gaz fazdaki PAH konsantrasyonlarının en yüksek kış aylarında, en düşük ise yaz aylarında tespit edilmiştir. Partikül fazda ise hafif türlerin yaz aylarında artış gösterdiği, bu artışın mobilya atığı yakılmasından kaynaklanabileceği bulunmuştur.

5. Hem moleküler tanı oranlarına hem de PCA analiz sonucuna göre, bölgenin yanma kaynaklarının etkisi altında olduğu ve bunların biyokütle, kömür yanması ve araç emisyonlarına dayandığı belirlenmiştir.

6. PAH kaynaklı kanser riski, KSB örnekleme noktasında OSB bölgesine göre biraz daha yüksek olsa da, her iki bölge de genel olarak düşük risk kategorisindedir.

7. Çalışma alanındaki yıllık ortalama TSP konsantrasyonları OSB bölgesinde 186,42±126,93 $\mu g/m^3$ ve KSB bölgesinde 143,33±87,61 $\mu g/m^3$ olarak belirlenmiştir. Bu değerler, Bursa'nın diğer bölgeleri ve dünya çapındaki TSP konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir. Özellikle KSB bölgesindeki TSP konsantrasyonları, literatürde benzer bölgelerdeki ölçümlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek bulunmuştur.

8. Kış aylarında TSP konsantrasyonlarının diğer mevsimlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın, kış aylarında kömür, odun ve atık yakmaya bağlı olduğu düşünülmektedir. Bölgede kontrolsüz yakma, işlenmiş ahşap, plastik, kullanılmış yağ ve lastiklerin yakılması gibi faaliyetlerin TSP konsantrasyonlarını artırdığı görülmüştür.

9. OSB bölgesinde yıllık ortalama ağır metal konsantrasyonu, KSB bölgesindekinden yaklaşık %30 daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Her iki bölgede de ağır metal konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri gözlenmiştir. KSB bölgesinde ilkbahar ve sonbaharda, OSB bölgesinde ise kış ve sonbaharda ağır metal konsantrasyonları yıllık ortalamanın altında bulunmuştur. Ağır metal elementlerinin gruplamaları, her iki örnekleme noktasında da benzerdir. Alkali metaller, geçiş metalleri ve toprak alkali metaller en yüksek oranlara sahiptir.

10. Özellikle Zn, K, Ba, Sr ve Tl elementleri endüstriyel kaynaklar ve biyokütle yanmasına bağlanabilir. Cu, Mo ve Ni ise egzoz dışı trafik emisyonlarından kaynaklanmıştır.

11. Her iki örnekleme noktasında da endüstriyel kökenli bir faktör tanımlanmış ve bu faktör, toplam varyansın büyük bir kısmını açıklamıştır. Diğer faktörler araç emisyonları ve fren balatası aşınması ile ilişkilendirilmiştir.

12. Şehirdeki toplam kanser riskinin her iki bölge için çocuklarda yüksek, yetişkinlerde ise orta düzeyde olduğu belirlenmiştir. Literatürde birçok ağır metal için CSF değerlerinin bulunmadığı göz önünde bulundurulmalıdır, bu nedenle partiküler ağır metallerin neden olduğu kanser riskinin hesaplanan değerlerden daha yüksek olabileceği unutulmamalıdır.

13. İnegöl ilçesinin farklı bölgelerinde yapılan örnekleme kampanyalarında yaz ve kış mevsimlerinde elde edilen siloksan konsantrasyonlarının karşılaştırılması sonucunda, kış mevsiminde konsantrasyonların yaz mevsimine kıyasla %117 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yaz mevsimini kapsayan örneklemede ilçenin ortalama siloksan konsantrasyonu 190,48±122,71 ng/m^3 olarak ölçülmüş, bu değer yazın daha sıcak hava koşulları ve foto kimyasal reaksiyonların hızlanmasına bağlanmıştır. Kış mevsiminde ise siloksan konsantrasyonları ortalama 413,37±203,79 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır, bu artışın mevsimsel farklılığın ötesinde, kış aylarında kömür, odun ve atık yakma gibi faaliyetlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuçlar, ilçenin mevsimsel siloksan kirliliği açısından önemli bir değişkenlik gösterdiğini göstermektedir.

14. İlçenin farklı bölgeleri arasında siloksan konsantrasyonlarında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Özellikle arıtma tesisi çevresi, OSB ve bazı kentsel bölgelerde yüksek siloksan konsantrasyonları belirlenmiştir. Arka plan bölgeleri, siloksan konsantrasyonları açısından genellikle daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Bu bölgesel farklılıklar, siloksanların kaynaklarının bölgeye göre değişebileceğini ve kentsel bölgelerde daha yüksek siloksan kirliliği olduğunu göstermektedir.

15. Yaz mevsiminde cVMS'ler ve lVMS'lerin toplam VMs içindeki oranı, kış mevsimine göre daha düşük bulunmuştur. Arıtma tesislerinin çevresinde cVMS'lerin konsantrasyonlarının düşük olduğu gözlenmiştir, bu da kişisel bakım ürünlerinin cVMS içeriğine bağlı olabilir. Genel olarak, atmosferde cVMS'lerin lVMS'lere göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu görülmüştür.

16. İstatistiksel olarak anlamlı tespit edilen tüm siloksan türleri birbirleri ile pozitif bir ilişki içerisindedir. Özellikle kış mevsiminde siloksan bileşiklerinin neredeyse tamamı istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu durum, siloksan kirliliğinin karmaşık ve mevsimsel olarak birbiriyle bağlantılı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. M. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, *25*(1), 107–123. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011

Adam, M. G., Tran, P. T. M., Bolan, N., & Balasubramanian, R. (2021). Biomass burning-derived airborne particulate matter in Southeast Asia: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, *407*(December 2020), 124760. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124760

Agarwal, T., Khillare, P. S., Shridhar, V., & Ray, S. (2009). Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(2–3), 1033–1039. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.058

Al-Harbi, M., Alhajri, I., & Whalen, J. K. (2021). Characteristics and health risk assessment of heavy metal contamination from dust collected on household HVAC air filters. *Chemosphere*, *277*, 130276. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130276

Albers, P. H. (2002). Petroleum and individual polycyclic aromatic hydrocarbons. Içinde *Handbook of Ecotoxicology, Second Edition* (ss. 341–372). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420032505.ch14

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

Arditsoglou, A., & Samara, C. (2005). Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: A source identification and apportionment study. *Chemosphere*, *59*(5), 669–678. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.056

Aydin, Y. M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, M., & Elbir, T. (2014). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmospheric Environment*, *97*, 271–285. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.032

Bach, P. B., Kelley, M. J., Tate, R. C., & McCrory, D. C. (2003). Screening for lung cancer: A review of the current literature. *Chest*, *123*(1 SUPPL.), 72S-82S.

Baldantoni, D., De Nicola, F., & Alfani, A. (2014). Air biomonitoring of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons near a cement plant. *Atmospheric Pollution Research*, *5*(2), 262–269. https://doi.org/10.5094/APR.2014.032

Bandowe, B. A. M., & Meusel, H. (2017). Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. *Science of the Total Environment*, *581–582*, 237–257. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.115

Bayramoğlu Karşı, M. B., Berberler, E., Berberler, T., Aslan, Ö., Yenisoy-Karakaş, S., & Karakaş, D. (2020). Correction and source apportionment of vehicle emission factors obtained from Bolu Mountain Highway Tunnel, Turkey. *Atmospheric Pollution Research*, *11*(12), 2133–2141. https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.06.021

Beegum, S. N., Tuomiranta, A., Gherboudj, I., Flemming, J., & Ghedira, H. (2020). Simulation of aerosol deposition flux over the Arabian Peninsula with CHIMERE-2017: Sensitivity to different dry deposition schemes. *Atmospheric Research*, *241*(July 2019), 104949. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104949

Bencharif-Madani, F., Ali-Khodja, H., Kemmouche, A., Terrouche, A., Lokorai, K., Naidja, L., & Bouziane, M. (2019). Mass concentrations, seasonal variations, chemical compositions and element sources of PM10 at an urban site in Constantine, northeast Algeria. *Journal of Geochemical Exploration*, *206*(April), 106356. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106356

Bidleman, T. F., & McConnell, L. L. (1995). A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants. *Science of the Total Environment*, *159*(2–3), 101–117. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04255-Y

Bletsou, A. A., Asimakopoulos, A. G., Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., & Kannan, K. (2013). Mass loading and fate of linear and cyclic siloxanes in a wastewater treatment plant in Greece. *Environmental Science and Technology*, *47*(4), 1824–1832. https://doi.org/10.1021/es304369b

Branca, J. J. V., Morucci, G., & Pacini, A. (2018). Cadmium-induced neurotoxicity: Still much ado. *Neural Regeneration Research*, *13*(11), 1879–1882. https://doi.org/10.4103/1673-5374.239434

Bridges, J., & Solomon, K. R. (2016). Quantitative weight-of-evidence analysis of the persistence, bioaccumulation, toxicity, and potential for long-range transport of the cyclic volatile methyl siloxanes. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews*, *19*(8), 345–379. https://doi.org/10.1080/10937404.2016.1200505

Cai, L., Li, X.-K., Song, Y., & Cherian, M. G. (2005). Essentiality, Toxicology and Chelation Therapy of Zinc and Copper. *Current Medicinal Chemistry*, *12*(23), 2753–2763. https://doi.org/10.2174/092986705774462950

Cai, L. M., Wang, Q. S., Luo, J., Chen, L. G., Zhu, R. L., Wang, S., & Tang, C. H. (2019). Heavy metal contamination and health risk assessment for children near a large Cu-smelter in central China. *Science of the Total Environment*, *650*, 725–733. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.081

Cai, M., Duan, M., Guo, J., Liu, M., Qi, A., Lin, Y., & Liang, J. (2018). PAHs in the Northern South China Sea: Horizontal transport and downward export on the continental shelf. *Marine Chemistry*, *202*, 121–129. https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.03.004

Caliskan, B., Artun, G., Durmuş, H., Gaga, E. O., & Cindoruk, S. S. (2022). Atmospheric volatile organic compounds levels in furniture-manufacturing city in Turkey. *Urban Climate*, *43*, 101163. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101163

Caliskan, B., Kücük, A., Tasdemir, Y., & Cindoruk, S. S. (2020). PAH levels in a furniture-manufacturing city atmosphere. *Chemosphere*, *240*. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124757

Caliskan, B., Özengin, N., & Cindoruk, S. S. (2020). Air quality level, emission sources and control strategies in Bursa/Turkey. *Atmospheric Pollution Research*, *11*(12), 2182–2189. https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.05.016

Callén, M. S., López, J. M., & Mastral, A. M. (2012). Apportionment of the airborne PM10 in Spain. Episodes of potential negative impact for human health. *Journal of Environmental Monitoring*, *14*(4), 1211–1220. https://doi.org/10.1039/c2em10802j

Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Ma, J., Dong, T., Huang, N., Sun, C., He, B., & Wei, F. (2014). Health risks from the exposure of children to As, Se, Pb and other heavy metals near the largest coking plant in China. *Science of the Total Environment*, *472*, 1001–1009. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.124

Capela, D., Alves, A., Homem, V., & Santos, L. (2016). From the shop to the drain -

Volatile methylsiloxanes in cosmetics and personal care products. *Environment International*, *92–93*, 50–62. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.016

Capela, D., Ratola, N., Alves, A., & Homem, V. (2017). Volatile methylsiloxanes through wastewater treatment plants – A review of levels and implications. *Environment International*, *102*, 9–29. https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.03.005

Casarett, LJ; Doull, J; Klaassen, C. (2008). *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons* (C. Klaassen (ed.); 7th baskı). McGraw-Hill.

Cesari, D., Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, M., Mascolo, G., Grasso, F. M., & Contini, D. (2014). Source apportionment of PM2.5 in the harbour-industrial area of Brindisi (Italy): Identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions. *Science of the Total Environment*, *497–498*, 392–400. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.007

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

Chandra, G. (2013). *Organosilicon materials* (C. 3). Springer.

Chen, B. H., & Lin, Y. S. (1997). Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Processing of Duck Meat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(4), 1394–1403. https://doi.org/10.1021/jf9606363

Cheng, Y., Shoeib, M., Ahrens, L., Harner, T., & Ma, J. (2011). Wastewater treatment plants and landfills emit volatile methyl siloxanes (VMSs) to the atmosphere: Investigations using a new passive air sampler. *Environmental Pollution*, *159*(10), 2380–2386. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.002

Ciecierska, M., & Obiedziński, M. W. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bakery chain. *Food Chemistry*, *141*(1), 1–9. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.03.006

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

Civan, M. Y. (2010). Spatial Distribution Of Organic Pollutants In Bursa Atmosphere: Seasonality And Health Effects. *Middle East Technical University*, *February*, 35–37.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. (2014). Içinde W. M. Haynes (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/b17118

De La Torre-Roche, R. J., Lee, W. Y., & Campos-Díaz, S. I. (2009). Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(2–3), 946–958. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.089

Delmelle, P., & Bernard, A. (2000). Downstream composition changes of acidic volcanic waters discharged into the Banyupahit stream, Ijen caldera, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *97*(1–4), 55–75. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(99)00159-6

Demircioglu, E., Sofuoglu, A., & Odabasi, M. (2011). Atmospheric Concentrations and Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Izmir, Turkey. *Clean - Soil, Air, Water*, *39*(4), 319–327. https://doi.org/10.1002/clen.201000221

Deng, H., Tu, Y., Wang, H., Wang, Z., Li, Y., Chai, L., Zhang, W., & Lin, Z. (2022). Environmental behavior, human health effect, and pollution control of heavy

metal(loid)s toward full life cycle processes. *Eco-Environment and Health*, *1*(4), 229–243. https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.11.003

Diggs, D. L., Huderson, A. C., Harris, K. L., Myers, J. N., Banks, L. D., Rekhadevi, P. V., Niaz, M. S., & Ramesh, A. (2011). Polycyclic aromatic hydrocarbons and digestive tract cancers: A perspective. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, *29*(4), 324–357. https://doi.org/10.1080/10590501.2011.629974

Du, Y., Gao, B., Zhou, H., Ju, X., Hao, H., & Yin, S. (2013). Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dusts in Urban Parks of Beijing, China. *Procedia Environmental Sciences*, *18*, 299–309. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.039

Dumanoglu, Y., Yaman, B., & Odabasi, M. (2018). Seasonal variations of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in an urban atmosphere. *38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) & 10th International PCB Workshop-DIOXIN*.

Durães, N., Novo, L. A. B., Candeias, C., & Da Silva, E. F. (2017). Distribution, transport and fate of pollutants. Içinde *Soil Pollution: From Monitoring to Remediation* (ss. 29–57). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00002-9

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

Essumang, D. K., Dodoo, D. K., & Adjei, J. K. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in smoke-cured fish products. *Journal of Food Composition and Analysis*, *27*(2), 128–138. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2012.04.007

Estellano, V. H., Pozo, K., Harner, T., Corsolini, S., & Focardi, S. (2012). Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany region, Italy. *Atmospheric Pollution Research*, *3*(1), 88–94. https://doi.org/10.5094/APR.2012.008

Evans, M., Davies, M., Janzen, K., Muir, D., Hazewinkel, R., Kirk, J., & De Boer, D. (2016). PAH distributions in sediments in the oil sands monitoring area and western Lake Athabasca: Concentration, composition and diagnostic ratios. *Environmental Pollution*, *213*, 671–687. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.014

Evci, Y. M., Esen, F., & Taşdemir, Y. (2016). Monitoring of Long-Term Outdoor Concentrations of PAHs with Passive Air Samplers and Comparison with Meteorological Data. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *71*(2), 246–256. https://doi.org/10.1007/s00244-016-0292-6

Fang, M. Der, Ko, F. C., Baker, J. E., & Lee, C. L. (2008). Seasonality of diffusive exchange of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene across the air-sea interface of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Science of the Total Environment*, *407*(1), 548–565. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.021

Fang, G. C., Chang, S. C., Chen, Y. C., & Zhuang, Y. J. (2014). Measuring metallic elements of total suspended particulates (TSPs), dry deposition flux, and dry deposition velocity for seasonal variation in central Taiwan. *Atmospheric Research*, *143*, 107–117. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.02.002

Farsani, M. H., Shirmardi, M., Alavi, N., Maleki, H., Sorooshian, A., Babaei, A., Asgharnia, H., Marzouni, M. B., & Goudarzi, G. (2018). Evaluation of the relationship between PM10 concentrations and heavy metals during normal and dusty days in Ahvaz, Iran. *Aeolian Research*, *33*(April), 12–22.

https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2018.04.001
Ferreira-Baptista, L., & De Miguel, E. (2005). Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: A tropical urban environment. *Atmospheric Environment*, *39*(25), 4501–4512. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.026
Franzen, A., Van Landingham, C., Greene, T., Plotzke, K., & Gentry, R. (2016). A global human health risk assessment for Decamethylcyclopentasiloxane (D5). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *74*, S25–S43. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.10.023
Fuller, G. W., Tremper, A. H., Baker, T. D., Yttri, K. E., & Butterfield, D. (2014). Contribution of wood burning to PM10 in London. *Atmospheric Environment*, *87*, 87–94. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.12.037
Gaga, E. O., & Arı, A. (2019). Gas-particle partitioning and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at urban, suburban and tunnel atmospheres: Use of measured EC and OC in model calculations. *Atmospheric Pollution Research*, *10*(1), 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.05.004
Gaj, K. (2020). Properties, Potential Toxicity, and Transformations of VMSs in the Environment. Içinde V. Homem & N. Ratola (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry* (C. 89, ss. 1–31). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/698_2018_360
Gallego, E., Perales, J. F., Roca, F. J., Guardino, X., & Gadea, E. (2017). Volatile methyl siloxanes (VMS) concentrations in outdoor air of several Catalan urban areas. *Atmospheric Environment*, *155*, 108–118. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.013
Garza-Lombó, C., Pappa, A., Panayiotidis, M. I., Gonsebatt, M. E., & Franco, R. (2019). Arsenic-induced neurotoxicity: a mechanistic appraisal. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, *24*(8), 1305–1316. https://doi.org/10.1007/s00775-019-01740-8
Genualdi, S., Harner, T., Cheng, Y., MacLeod, M., Hansen, K. M., Van Egmond, R., Shoeib, M., & Lee, S. C. (2011). Global distribution of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in air. *Environmental Science and Technology*, *45*(8), 3349–3354. https://doi.org/10.1021/es200301j
Ghanavati, N., Nazarpour, A., & Watts, M. J. (2019). Status, source, ecological and health risk assessment of toxic metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust of Abadan, Iran. *Catena*, *177*, 246–259. https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.02.022
Gilmour, C., Bell, J. T., Soren, A. B., Riedel, G., Riedel, G., Kopec, A. D., & Bodaly, R. A. (2018). Distribution and biogeochemical controls on net methylmercury production in Penobscot River marshes and sediment. *Science of the Total Environment*, *640–641*, 555–569. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.276
Gitari, M., Petrik, L., Etchebers, O., Key, D., Iwuoha, E., & Okujeni, C. (2006). Treatment of acid mine drainage with fly ash: Removal of major contaminants and trace elements. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, *41*(8), 1729–1747. https://doi.org/10.1080/10934520600754425
Goldhaber, S. B. (2003). Trace element risk assessment: Essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *38*(2), 232–242. https://doi.org/10.1016/S0273-2300(02)00020-X
Gope, M., Masto, R. E., George, J., Hoque, R. R., & Balachandran, S. (2017).

Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *138*(December 2016), 231–241. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.008

Goss, K. U., & Schwarzenbach, R. P. (1998). Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. Içinde *Environmental Science and Technology* (C. 32, Sayı 14, ss. 2025–2032). https://doi.org/10.1021/es9710518

Gray, C. W., McLaren, R. G., & Roberts, A. H. C. (2003). Atmospheric accessions of heavy metals to some New Zealand pastoral soils. *Science of the Total Environment*, *305*(1–3), 105–115. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00404-7

Harischandra, D. S., Ghaisas, S., Zenitsky, G., Jin, H., Kanthasamy, A., Anantharam, V., & Kanthasamy, A. G. (2019). Manganese-induced neurotoxicity: New insights into the triad of protein misfolding, mitochondrial impairment, and neuroinflammation. *Frontiers in Neuroscience*, *13*(JUN). https://doi.org/10.3389/fnins.2019.00654

Harner, T., & Bidleman, T. F. (1998). Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology*, *32*(10), 1494–1502. https://doi.org/10.1021/es970890r

Haroun, E. M. A., Khalid, T., Altawil, A. M., Osman, G. A. M., & Diab, E. E. (2020). Potentiality of municipal sludge for biological gas production at Soba Station South of Khartoum (Sudan). *World Journal of Biology and Biotechnology*, *5*(2), 11. https://doi.org/10.33865/wjb.005.02.0300

He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *19*(2–3), 125–140. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010

Hoffer, A., Jancsek-Turóczi, B., Tóth, Á., Kiss, G., Naghiu, A., Andrea Levei, E., Marmureanu, L., MacHon, A., & Gelencsér, A. (2020). Emission factors for PM10 and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from illegal burning of different types of municipal waste in households. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*(24), 16135–16144. https://doi.org/10.5194/acp-20-16135-2020

Homem, V., & Ratola, N. (2020). *Volatile Methylsiloxanes in the Environment*. Springer.

Hong, Y., Chen, J., Zhang, F., Zhang, H., Xu, L., Yin, L., & Chen, Y. (2015). Effects of urbanization on gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in a coastal city, China: levels, sources, and health risks. *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(19), 14919–14931. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4616-2

Horii, Y., & Kannan, K. (2008). Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *55*(4), 701–710. https://doi.org/10.1007/s00244-008-9172-z

Hossain, M. M., Yuan, Y., Huang, H., Wang, Z., Baki, M. A., Dai, Z., Rizwan, M., Xiong, S., Cao, M., & Tu, S. (2021). Exposure to dodecamethylcyclohexasiloxane (D6) affects the antioxidant response and gene expression of Procambarus clarkii. *Sustainability (Switzerland)*, *13*(6), 3495. https://doi.org/10.3390/su13063495

Hosseini Beinabaj, S. M., Heydariyan, H., Mohammad Aleii, H., & Hosseinzadeh, A. (2023). Concentration of heavy metals in leachate, soil, and plants in Tehran's landfill: Investigation of the effect of landfill age on the intensity of pollution. *Heliyon*, *9*(1), e13017. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13017

Hsu-Kim, H., Kucharzyk, K. H., Zhang, T., & Deshusses, M. A. (2013). Mechanisms

regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: A critical review. *Environmental Science and Technology*, *47*(6), 2441–2456. https://doi.org/10.1021/es304370g

Hu, H., Tian, M., Zhang, L., Yang, F., Peng, C., Chen, Y., Shi, G., Yao, X., Jiang, C., & Wang, J. (2019). Sources and gas-particle partitioning of atmospheric parent, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in a humid city in southwest China. *Atmospheric Environment*, *206*, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.02.041

Hu, T., Mao, Y., Ke, Y., Liu, W., Cheng, C., Shi, M., Zhang, Z., Zhang, J., Qi, S., & Xing, X. (2021). Spatial and seasonal variations of PAHs in soil, air, and atmospheric bulk deposition along the plain to mountain transect in Hubei province, central China: Air-soil exchange and long-range atmospheric transport. *Environmental Pollution*, *291*, 118139. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118139

Hu, X., Zhang, Y., Ding, Z., Wang, T., Lian, H., Sun, Y., & Wu, J. (2012). Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, *57*, 146–152. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.056

Huff, W. D., & Owen, L. A. (2015). Volcanic Landforms and Hazards☆. İçinde *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.09512-9

IARC. (1983). *IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF THE CARCINOGENIC RISK OF CHEMICALS TO HUMANS*.

IARC. (2004). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. *IARC, Lyon*, *1*, 1–1452.

İTSO. (2018). İnegöl Ekonomi Raporu. İçinde *İnegöl Ekonomi Raporu*. https://www.itso.org.tr/dosyalar/EkonomiRaporu2018.pdf

Jia, Y., Huang, H., Zhong, M., Wang, F. H., Zhang, L. M., & Zhu, Y. G. (2013). Microbial arsenic methylation in soil and rice rhizosphere. *Environmental Science and Technology*, *47*(7), 3141–3148. https://doi.org/10.1021/es303649v

Jiang, Y. F., Wang, X. T., Wang, F., Jia, Y., Wu, M. H., Sheng, G. Y., & Fu, J. M. (2009). Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China. *Chemosphere*, *75*(8), 1112–1118. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.027

Kassomenos, P., Kotroni, V., & Kallos, G. (1995). Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area. *Atmospheric Environment*, *29*(24), 3671–3688. https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00358-R

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

Keshavarzi, B., Tazarvi, Z., Rajabzadeh, M. A., & Najmeddin, A. (2015). Chemical speciation, human health risk assessment and pollution level of selected heavy metals in urban street dust of Shiraz, Iran. *Atmospheric Environment*, *119*, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.001

Khalfi, A., Trouvé, G., Delobel, R., & Delfosse, L. (2000). Correlation of CO and PAH emissions during laboratory-scale incineration of wood waste furnitures. *Journal of*

Analytical and Applied Pyrolysis, *56*(2), 243–262. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00099-1

Khalili, N. R., Scheff, P. A., & Holsen, T. M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, *29*(4), 533–542. https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00275-P

Khillare, P. S., & Sarkar, S. (2012). Airborne inhalable metals in residential areas of Delhi, India: Distribution, source apportionment and health risks. *Atmospheric Pollution Research*, *3*(1), 46–54. https://doi.org/10.5094/APR.2012.004

Khpalwak, W., Jadoon, W. A., Abdel-dayem, S. M., & Sakugawa, H. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust, Afghanistan: Implications for human health. *Chemosphere*, *218*, 517–526. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.087

Kim, H. S., Kim, Y. J., & Seo, Y. R. (2015). An Overview of Carcinogenic Heavy Metal: Molecular Toxicity Mechanism and Prevention. *Journal of Cancer Prevention*, *20*(4), 232–240. https://doi.org/10.15430/jcp.2015.20.4.232

Kodavanti, P. R. S., Royland, J. E., & Sambasiva Rao, K. R. S. (2014). Toxicology of Persistent Organic Pollutants. Içinde *Reference Module in Biomedical Sciences*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801238-3.00211-7

Koukoulakis, K. G., Chrysohou, E., Kanellopoulos, P. G., Karavoltsos, S., Katsouras, G., Dassenakis, M., Nikolelis, D., & Bakeas, E. (2019). Trace elements bound to airborne PM10 in a heavily industrialized site nearby Athens: Seasonal patterns, emission sources, health implications. *Atmospheric Pollution Research*, *10*(4), 1347–1356. https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.03.007

Kurkcuoglu, M. A. S., & Zengin, B. N. (2021). Spatio-temporal modelling of the change of residential-induced PM10 pollution through substitution of coal with natural gas in domestic heating. *Sustainability (Switzerland)*, *13*(19). https://doi.org/10.3390/su131910870

Kushwaha, K., Sham Sundar, K. M., & Karthikeyan, S. (2016). Assessment of Heavy Metals From Respirable Suspended Particulate Matter (Pm10) in Thiruvottiyur, Chennai, India. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 796–802. www.irjet.net

Lei, Y. D., Chankalal, R., Chan, A., & Wania, F. (2002). Supercooled liquid vapor pressures of the polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *47*(4), 801–806. https://doi.org/10.1021/je0155148

Li, H. H., Chen, L. J., Yu, L., Guo, Z. B., Shan, C. Q., Lin, J. Q., Gu, Y. G., Yang, Z. B., Yang, Y. X., Shao, J. R., Zhu, X. M., & Cheng, Z. (2017). Pollution characteristics and risk assessment of human exposure to oral bioaccessibility of heavy metals via urban street dusts from different functional areas in Chengdu, China. *Science of the Total Environment*, *586*, 1076–1084. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.092

Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y., & Gao, H. (2013). Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Science of the Total Environment*, *456–457*, 212–221. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.094

Li, H. Y., Gao, P. P., & Ni, H. G. (2019). Emission characteristics of parent and halogenated PAHs in simulated municipal solid waste incineration. *Science of the Total Environment*, *665*, 11–17. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.002

Li, Y., Ma, L., Ge, Y., & Abuduwaili, J. (2022). Health risk of heavy metal exposure from dustfall and source apportionment with the PCA-MLR model: A case study in the Ebinur Lake Basin, China. *Atmospheric Environment*, *272*(January), 118950. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.118950

Li, Y., Ye, Z., Yu, Y., Li, Y., Jiang, J., Wang, L., Wang, G., Zhang, H., Li, N., Xie, X., Cheng, X., Liu, K., & Liu, M. (2023). A combined method for human health risk area identification of heavy metals in urban environments. *Journal of Hazardous Materials*, *449*, 131067. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131067

Lim, J. M., Lee, J. H., Moon, J. H., Chung, Y. S., & Kim, K. H. (2010). Airborne PM10 and metals from multifarious sources in an industrial complex area. *Atmospheric Research*, *96*(1), 53–64. https://doi.org/10.1016/J.ATMOSRES.2009.11.013

Lin, Y., Cai, M., Chen, M., Huang, P., Lei, R., Chen, M., Gui, D., & Ke, H. (2022). Evidence for the growing importance of Eurasian local source to PAHs in the Arctic central basin. *Science of the Total Environment*, *851*, 158373. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158373

Liu, C. C., Kar, S., Jean, J. S., Wang, C. H., Lee, Y. C., Sracek, O., Li, Z., Bundschuh, J., Yang, H. J., & Chen, C. Y. (2013). Linking geochemical processes in mud volcanoes with arsenic mobilization driven by organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, *262*, 980–988. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.050

Liu, N., Shi, Y., Li, W., Xu, L., & Cai, Y. (2014). Concentrations and distribution of synthetic musks and siloxanes in sewage sludge of wastewater treatment plants in china. *Science of the Total Environment*, *476–477*, 65–72. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.124

Liu, X., Peng, L., Bai, H., & Mu, L. (2015). Characteristics of organic carbon and elemental carbon in the ambient air of coking plant. *Aerosol and Air Quality Research*, *15*(4), 1485–1493. https://doi.org/10.4209/aaqr.2014.12.0331

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

López, J. M., Callén, M. S., Murillo, R., García, T., Navarro, M. V., De La Cruz, M. T., & Mastral, A. M. (2005). Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research*, *99*(1), 58–67. https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2005.01.007

Lu, D., Liu, Q., Yu, M., Yang, X., Fu, Q., Zhang, X., Mu, Y., & Jiang, G. (2018). Natural Silicon Isotopic Signatures Reveal the Sources of Airborne Fine Particulate Matter. *Environmental Science and Technology*, *52*(3), 1088–1095. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06317

Lu, M., Jones, S., McKinney, M., Wagner, R., Ahmad, S. M., Kandow, A., Donahoe, R., & Lu, Y. H. (2022). Sources and composition of natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from an impacted estuary. *Science of the Total Environment*, *838*, 155779. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155779

Lyu, Y., Zhang, K., Chai, F., Cheng, T., Yang, Q., Zheng, Z., & Li, X. (2017). Atmospheric size-resolved trace elements in a city affected by non-ferrous metal smelting: Indications of respiratory deposition and health risk. *Environmental Pollution*, *224*, 559–571. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.039

Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., & Roekens, E. (2016). Sources of the PM10 aerosol in Flanders, Belgium, and re-assessment of the

contribution from wood burning. *Science of the Total Environment*, *562*, 550–560. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.074

Mai, B., Qi, S., Zeng, E. Y., Yang, Q., Zhang, G., Fu, J., Sheng, G., Peng, P., & Wang, Z. (2003). Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Coastal Region off Macao, China: Assessment of Input Sources and Transport Pathways Using Compositional Analysis. *Environmental Science and Technology*, *37*(21), 4855–4863. https://doi.org/10.1021/es034514k

Mansha, M., Ghauri, B., Rahman, S., & Amman, A. (2012). Characterization and source apportionment of ambient air particulate matter (PM2.5) in Karachi. *Science of the Total Environment*, *425*(July 2001), 176–183. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.056

Mantis, J., Chaloulakou, A., & Samara, C. (2005). PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, *59*(5), 593–604. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.019

Marchetti, C. (2014). Interaction of metal ions with neurotransmitter receptors and potential role in neurodiseases. *BioMetals*, *27*(6), 1097–1113. https://doi.org/10.1007/s10534-014-9791-y

Mari, M., Sánchez-Soberón, F., Audí-Miró, C., van Drooge, B. L., Soler, A., Grimalt, J. O., & Schuhmacher, M. (2016). Source apportionment of inorganic and organic PM in the ambient air around a cement plant: Assessment of complementary tools. *Aerosol and Air Quality Research*, *16*(12), 3230–3242. https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.06.0276

Masindi, V., Mkhonza, P., & Tekere, M. (2021). *Sources of Heavy Metals Pollution* (ss. 419–454). https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6_17

Mastral, A. M., & Callén, M. S. (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH): Emissions from energy generation. Içinde *Environmental Science and Technology* (C. 34, Sayı 15, ss. 3051–3057). https://doi.org/10.1021/es001028d

McKim, J. M., Wilga, P. C., Breslin, W. J., Plotzke, K. P., Gallavan, R. H., & Meeks, R. G. (2001). Potential estrogenic and antiestrogenic activity of the cyclic siloxane octamethylcyclotetrasiloxane (D4) and the linear siloxane hexamethyldisiloxane (HMDS) in immature rats using the uterotrophic assay. *Toxicological Sciences*, *63*(1), 37–46. https://doi.org/10.1093/toxsci/63.1.37

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A., & Diamond, M. L. (2012). PCBs, PBDEs, and PAHs in Toronto air: Spatial and seasonal trends and implications for contaminant transport. *Science of the Total Environment*, *429*, 272–280. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.022

Meyers, V. E., García, H. D., McMullin, T. S., Tobin, J. M., & James, J. T. (2013). Safe human exposure limits for airborne linear siloxanes during spaceflight. *Inhalation Toxicology*, *25*(13), 735–746. https://doi.org/10.3109/08958378.2013.845629

Miguel, A. H., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., & Hering, S. V. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, *32*(4), 450–455. https://doi.org/10.1021/es970566w

Mitra, S., Chakraborty, A. J., Tareq, A. M., Emran, T. Bin, Nainu, F., Khusro, A., Idris, A. M., Khandaker, M. U., Osman, H., Alhumaydhi, F. A., & Simal-Gandara, J. (2022). Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University - Science*, *34*(3), 101865. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865

Miura, S., Takahashi, K., Imagawa, T., Uchida, K., Saito, S., Tominaga, M., & Ohta, T. (2013). Involvement of TRPA1 activation in acute pain induced by cadmium in mice. *Molecular Pain*, *9*(1), 1744-8069-9–7. https://doi.org/10.1186/1744-8069-9-7

Mohammadi-Moghadam, F., Heidari, M., Farhadkhani, M., Sadeghi, M., Forouzandeh, S., Ahmadi, A., & Khabaz-Ghasemi, E. (2022). TSP, PM10, PM2.5, and PM1 in ambient air of Shahr-e Kord, Iran's rooftop; levels, characterisation and health risk assessment of particles-bound heavy metals. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *102*(17), 5356–5372. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1796992

Mojsiewicz-Pieńkowska, K., & Krenczkowska, D. (2018). Evolution of consciousness of exposure to siloxanes—review of publications. *Chemosphere*, *191*, 204–217. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.045

Moniruzzaman, M., Shaikh, M. A. A., Saha, B., Shahrukh, S., Jawaa, Z. T., & Khan, M. F. (2022). Seasonal changes and respiratory deposition flux of PM2.5 and PM10 bound metals in Dhaka, Bangladesh. *Chemosphere*, *309*(P2), 136794. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136794

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. M., Minguillón, M. C., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., & Gibbons, W. (2010). Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air. *Science of the Total Environment*, *408*(20), 4569–4579. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.016

Mueller, J. A., Di Toro, D. M., & Maiello, J. A. (1995). Fate of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) in the atmosphere and in sewage treatment plants as an estimation of aquatic exposure. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *14*(10), 1657–1666. https://doi.org/10.1002/etc.5620141005

Nadgórska–Socha, A., Kandziora-Ciupa, M., Trzęsicki, M., & Barczyk, G. (2017). Air pollution tolerance index and heavy metal bioaccumulation in selected plant species from urban biotopes. *Chemosphere*, *183*, 471–482. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.128

Nath, M., Song, S., Li, Y., & Xu, Y. (2018). Effect of Cr2O3 addition on corrosion mechanism of refractory castables for waste melting furnaces and concurrent formation of hexavalent chromium. *Ceramics International*, *44*(2), 2383–2389. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.207

Nazmara, S., Sorooshian, A., Delikhoon, M., Baghani, A. N., Ashournejad, Q., Barkhordari, A., Basmehchi, N., & Kasraee, M. (2020). Characteristics and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with dust in household evaporative coolers. *Environmental Pollution*, *256*, 113379. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113379

Negral, L., Suárez-Peña, B., Zapico, E., Fernández-Nava, Y., Megido, L., Moreno, J., Marañón, E., & Castrillón, L. (2020). Anthropogenic and meteorological influences on PM10 metal/semi-metal concentrations: Implications for human health. *Chemosphere*, *243*. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125347

Nguyen, H. M. N., Khieu, H. T., Le, H. Q., Duong, T. T., Do, T. Q., Minh, T. B., & Tran, T. M. (2022). Assessment of distributional characteristics and ecological risks of cyclic volatile methylsiloxanes in sediments from urban rivers in northern Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(20), 29917–29926. https://doi.org/10.1007/s11356-021-18487-y

Nguyen, T. N. T., Kwon, H. O., Lammel, G., Jung, K. S., Lee, S. J., & Choi, S. D. (2020).

Spatially high-resolved monitoring and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrial city. *Journal of Hazardous Materials*, *393*, 122409. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122409

Nicholson, M., & Willis, C. M. (1999). The influence of patch test size and design on the distribution of erythema induced by sodium lauryl sulfate. *Contact Dermatitis*, *41*(5), 264–267. https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1999.tb06158.x

Niu, S., Dong, L., Zhang, L., Zhu, C., Hai, R., & Huang, Y. (2017). Temporal and spatial distribution, sources, and potential health risks of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Delta (YRD) of eastern China. *Chemosphere*, *172*, 72–79. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.108

Ntziachristos, L., & Samaras, Z. (2009). EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009. *European Environment Agency (EEA)*, 1–6. http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:EMEP/EEA+emission+inventory+guidebook+2009#0

Nuhoglu, Y., Yazıcı, M., Nuhoglu, C., Kuzu, S. L., Osmanlıoğlu, A. E., & Kam, E. (2020). Distribution of Trace Metals in Street Dusts and Tree Leaves and Their Source Identification in a Mid-Populated Anatolian City. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *105*(1), 103–110. https://doi.org/10.1007/s00128-020-02882-1

Nzihou, A., & Stanmore, B. (2013). The fate of heavy metals during combustion and gasification of contaminated biomass-A brief review. *Journal of Hazardous Materials*, *256–257*, 56–66. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.050

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

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

Oh, J. E., Choi, J. S., & Chang, Y. S. (2001). Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models. *Atmospheric Environment*, *35*(24), 4125–4134. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00201-1

Okan, F., Odabasi, M., Yaman, B., & Dumanoglu, Y. (2021). Development of a New Passive Sampling Method for the Measurement of Atmospheric Linear and Cyclic Volatile Methyl Siloxanes. *Environmental Science and Technology*, *55*(8), 4522–4531. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00227

Pankow, J. F. (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment (1967)*, *21*(11), 2275–2283. https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90363-5

Pankow, J. F. (1994). An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, *28*(2), 185–188. https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90093-0

Panther, B. C., Hooper, M. A., & Tapper, N. J. (1999). A comparison of air particulate

matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment*, *33*(24–25), 4087–4099. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00150-8

Parvizimehr, A., Baghani, A. N., Hoseini, M., Sorooshian, A., Cuevas-Robles, A., Fararouei, M., Dehghani, M., Delikhoon, M., Barkhordari, A., Shahsavani, S., & Badeenezhad, A. (2020). On the nature of heavy metals in PM10 for an urban desert city in the Middle East: Shiraz, Iran. *Microchemical Journal*, *154*(January), 104596. https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104596

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

Phairuang, W., Inerb, M., Hata, M., & Furuuchi, M. (2022). Characteristics of trace elements bound to ambient nanoparticles (PM0.1) and a health risk assessment in southern Thailand. *Journal of Hazardous Materials*, *425*, 127986. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127986

Pio, C., Rienda, I. C., Nunes, T., Gonçalves, C., Tchepel, O., Pina, N. K., Rodrigues, J., Lucarelli, F., & Alves, C. A. (2022). Impact of biomass burning and non-exhaust vehicle emissions on PM10 levels in a mid-size non-industrial western Iberian city. *Atmospheric Environment*, *289*(June). https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119293

Poirier, M. C. (2004). Chemical-induced DNA damage and human cancer risk. *Nature Reviews Cancer*, *4*(8), 630–637. https://doi.org/10.1038/nrc1410

Polissar, A. V., Hopke, P. K., & Poirot, R. L. (2001). Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources. *Environmental Science and Technology*, *35*(23), 4604–4621. https://doi.org/10.1021/es0105865

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

Pourret, O., & Hursthouse, A. (2019). It's Time to Replace the Term "Heavy Metals" with "Potentially Toxic Elements" When Reporting Environmental Research. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *16*(22), 4446. https://doi.org/10.3390/ijerph16224446

Primbs, T., Wilson, G., Schmedding, D., Higginbotham, C., & Simonich, S. M. (2008). Influence of Asian and Western United States agricultural areas and fires on the atmospheric transport of pesticides in the Western United States. *Environmental Science and Technology*, *42*(17), 6519–6525. https://doi.org/10.1021/es800511x

Prohaska, J. R. (2000). Long-term functional consequences of malnutrition during brain development: Copper. *Nutrition*, *16*(7–8), 502–504. https://doi.org/10.1016/S0899-9007(00)00308-7

Qin, Y., Liu, Y., Wang, J., Lu, Y., & Xu, Z. (2022). Emission of PAHs, PCBs, PBDEs and heavy metals in air, water and soil around a waste plastic recycling factory in an industrial park, Eastern China. *Chemosphere*, *294*, 133734. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133734

Rajput, P., Sarin, M. M., Sharma, D., & Singh, D. (2014). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and isomer ratios as tracers of biomass burning emissions in Northern India. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(8), 5724–5729.

https://doi.org/10.1007/s11356-014-2496-5
Rauert, C., Shoieb, M., Schuster, J. K., Eng, A., & Harner, T. (2018). Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network. *Environmental Pollution*, *238*, 94–102. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.017
Ravindra, K., Sokhi, R., & Van Grieken, R. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, *42*(13), 2895–2921. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010
Ravindra, K., Wauters, E., & Van Grieken, R. (2008). Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment*, *396*(2–3), 100–110. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.018
Rengarajan, T., Rajendran, P., Nandakumar, N., Lokeshkumar, B., Rajendran, P., & Nishigaki, I. (2015). Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, *5*(3), 182–189. https://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4
Rovira, J., Sierra, J., Nadal, M., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2018). Main components of PM 10 in an area influenced by a cement plant in Catalonia, Spain: Seasonal and daily variations. *Environmental Research*, *165*(February), 201–209. https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.04.010
Rücker, C., & Kümmerer, K. (2015). Environmental chemistry of organosiloxanes. *Chemical Reviews*, *115*(1), 466–524. https://doi.org/10.1021/cr500319v
Sadorsky, P. (2014). The effect of urbanization and industrialization on energy use in emerging economies: Implications for sustainable development. *American Journal of Economics and Sociology*, *73*(2), 392–409. https://doi.org/10.1111/ajes.12072
Sah, D., Verma, P. K., Kandikonda, M. K., & Lakhani, A. (2019). Pollution characteristics, human health risk through multiple exposure pathways, and source apportionment of heavy metals in PM10 at Indo-Gangetic site. *Urban Climate*, *27*(June 2018), 149–162. https://doi.org/10.1016/j.uclim.2018.11.010
Saini, A., Chinnadurai, S., Schuster, J. K., Eng, A., & Harner, T. (2023). Per- and polyfluoroalkyl substances and volatile methyl siloxanes in global air: Spatial and temporal trends. *Environmental Pollution*, *323*, 121291. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121291
Salma, I., & Maenhaut, W. (2006). Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environmental Pollution*, *143*(3), 479–488. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.11.042
Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., Albero, B., & Tadeo, J. L. (2010). Determination of cyclic and linear siloxanes in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1217*(45), 7024–7030. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.09.031
Sanderson, E. G., & Farant, J. P. (2005). Atmospheric size distribution of PAHs: Evidence of a high-volume sampling artifact. *Environmental Science and Technology*, *39*(19), 7631–7637. https://doi.org/10.1021/es0510111
Sari, M. F., Esen, F., & Tasdemir, Y. (2021). Characterization, source apportionment, air/plant partitioning and cancer risk assessment of atmospheric PAHs measured with tree components and passive air sampler. *Environmental Research*, *194*,

110508. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110508
Scerri, M. M., Genga, A., Iacobellis, S., Delmaire, G., Giove, A., Siciliano, M., Siciliano, T., & Weinbruch, S. (2019). Investigating the plausibility of a PMF source apportionment solution derived using a small dataset: A case study from a receptor in a rural site in Apulia - South East Italy. *Chemosphere*, *236*, 124376. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124376
Scientific Committee on Consumer Safety. (2010). *Scientific Committee on Consumer Safety Cyclomethicone Octamethylcyclotetrasiloxane (Cyclotetrasiloxane , D4) and* (Sayı June). https://doi.org/10.2772/24205
Sharma, B. M., Melymuk, L., Bharat, G. K., Přibylová, P., Sáňka, O., Klánová, J., & Nizzetto, L. (2018). Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges River basin. *Science of the Total Environment*, *627*, 1495–1504. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.262
Shields, W. J., Ahn, S., Pietari, J., Robrock, K., & Royer, L. (2013). Atmospheric Fate and Behavior of POPs. Içinde *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants* (ss. 199–289). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59424-2.00006-2
Shoeib, M., Schuster, J., Rauert, C., Su, K., Smyth, S. A., & Harner, T. (2016). Emission of poly and perfluoroalkyl substances, UV-filters and siloxanes to air from wastewater treatment plants. *Environmental Pollution*, *218*, 595–604. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.043
Siciliano, T., Giua, R., Siciliano, M., Di Giulio, S., & Genga, A. (2021). The morphology and chemical composition of the urban PM10 near a steel plant in Apulia determined by scanning electron microscopy. Source Apportionment. *Atmospheric Research*, *251*(December 2020), 105416. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105416
Sielski, J., Kaziród-Wolski, K., Jóźwiak, M. A., & Jóźwiak, M. (2021). The influence of air pollution by PM2.5, PM10 and associated heavy metals on the parameters of out-of-hospital cardiac arrest. *Science of the Total Environment*, *788*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147541
Sienra, M. del R., Rosazza, N. G., & Préndez, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, *75*(4), 267–281. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.01.003
Simonen, K., Huang, M., Aicher, C., & Morris, P. (2018). Embodied carbon as a proxy for the environmental impact of earthquake damage repair. *Energy and Buildings*, *164*, 131–139. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.12.065
Singh, D. P., Gadi, R., & Mandal, T. K. (2011). Characterization of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals composition of urban air in Delhi, India. *Atmospheric Environment*, *45*(40), 7653–7663. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.058
Sitaras, I. E., Bakeas, E. B., & Siskos, P. A. (2004). Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. *Science of the Total Environment*, *327*(1–3), 249–264. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.08.022
Sofuoglu, A., Odabasi, M., Tasdemir, Y., Khalili, N. R., & Holsen, T. M. (2001). Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment*,

35(36), 6503–6510. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00408-3
Song, F., & Gao, Y. (2011). Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey-New York metropolitan area. *Atmospheric Environment*, *45*(37), 6714–6723. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.031
Sparks, D. L. (1995). Environmental Soil Chemistry: an Overview. Içinde *Environmental Soil Chemistry* (ss. 1–22). Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-656445-7.50005-x
Sparks, D. L. (2005). Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces. *Elements*, *1*(4), 193–197. https://doi.org/10.2113/gselements.1.4.193
Srinivasa Gowd, S., Ramakrishna Reddy, M., & Govil, P. K. (2010). Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Journal of Hazardous Materials*, *174*(1–3), 113–121. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.024
Sternbeck, J., Sjödin, Å., & Andréasson, K. (2002). Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - Results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, *36*(30), 4735–4744. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00561-7
Stuart Bondurant, Virginia Ernster, R. H. (1999). *Safety of Silicone Breast Implants*. National Academies Press. https://doi.org/10.17226/9602
Sun, J., Shen, Z., Zhang, T., Kong, S., Zhang, H., Zhang, Q., Niu, X., Huang, S., Xu, H., Ho, K. F., & Cao, J. (2022). A comprehensive evaluation of PM2.5-bound PAHs and their derivative in winter from six megacities in China: Insight the source-dependent health risk and secondary reactions. *Environment International*, *165*, 107344. https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107344
Tafesse, T. B., Yetemegne, A. K., & Kumar, S. (2015). Analysis of Copper, Chromium & Lead in Hawassa and Arba Minch Textile Effluents. *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*, *5*(4), 153–168. www.chemistry-journal.org
Taghvaee, S., Sowlat, M. H., Hassanvand, M. S., Yunesian, M., Naddafi, K., & Sioutas, C. (2018). Source-specific lung cancer risk assessment of ambient PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in central Tehran. *Environment International*, *120*, 321–332. https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.08.003
Tamakawa, K. (2008). Chapter 17 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Içinde *Comprehensive Analytical Chemistry* (C. 51, ss. 599–651). https://doi.org/10.1016/S0166-526X(08)00017-2
Tan, B., Wang, H., Wang, X., Ma, C., Zhou, J., & Dai, X. (2021). Health risks and source analysis of heavy metal pollution from dust in Tianshui, China. *Minerals*, *11*(5), 1–19. https://doi.org/10.3390/min11050502
Tan, J. H., Bi, X. H., Duan, J. C., Rahn, K. A., Sheng, G. Y., & Fu, J. M. (2006). Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 in Guangzhou, China. *Atmospheric Research*, *80*(4), 250–262. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.09.004
Tanaka, K. I., & Kawahara, M. (2017). Copper enhances zinc-induced neurotoxicity and the endoplasmic reticulum stress response in a neuronal model of vascular dementia. *Frontiers in Neuroscience*, *11*(FEB). https://doi.org/10.3389/fnins.2017.00058
Tasdemir, Y., & Esen, F. (2007). Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, *84*(1), 1–12. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2006.04.003
Tasdemir, Y., Kural, C., Cindoruk, S. S., & Vardar, N. (2006). Assessment of trace

element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, *81*(1), 17–35. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.10.003

Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., & Holsen, T. M. (2004). Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution*, *131*(1), 35–44. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.02.031

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

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. Içinde *Exs* (C. 101, ss. 133–164). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Science of the Total Environment*, *400*(1–3), 270–282. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007

Tiwari, D., Sailo, L., Yoon, Y. Y., & Lee, S. M. (2018). Efficient use of ferrate(VI) in the oxidative removal of potassium hydrogen phthalate from aqueous solutions. *Environmental Engineering Research*, *23*(2), 129–135. https://doi.org/10.4491/eer.2017.087

Topuz, F. (2022). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from water through degradable polycaprolactone electrospun membrane. *Turkish Journal of Chemistry*, *46*(6), 2080–2089. https://doi.org/10.55730/1300-0527.3504

Tower, P. (2012). New Technology for Removal of Siloxanes in Digester Gas Results in Lower Maintenance Costs and Air Quality Benefits in Power Generation Equipment. *Proceedings of the Water Environment Federation*, *2003*(9), 440–447. https://doi.org/10.2175/193864703784639859

Tran, T. M., Abualnaja, K. O., Asimakopoulos, A. G., Covaci, A., Gevao, B., Johnson-Restrepo, B., Kumosani, T. A., Malarvannan, G., Minh, T. B., Moon, H. B., Nakata, H., Sinha, R. K., & Kannan, K. (2015). A survey of cyclic and linear siloxanes in indoor dust and their implications for human exposures in twelve countries. *Environment International*, *78*, 39–44. https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.02.011

Tran, T. M., & Kannan, K. (2015). Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *Science of the Total Environment*, *511*, 138–144. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.022

Tran, T. M., Le, H. T., Vu, N. D., Minh Dang, G. H., Minh, T. B., & Kannan, K. (2017). Cyclic and linear siloxanes in indoor air from several northern cities in Vietnam: Levels, spatial distribution and human exposure. *Chemosphere*, *184*, 1117–1124. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.092

Unwin, J., Cocker, J., Scobbie, E., & Chambers, H. (2006). An assessment of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK. *Annals of Occupational Hygiene*, *50*(4), 395–403. https://doi.org/10.1093/annhyg/mel010

US/ICCA. (2010). *SIAM 31 , 20-22 October 2010 SIDS INITIAL ASSESSMENT PROFILE BIAC / ICCA CAS No . 2-Ethylhexyl Acetate Structural Formula SIAM 31 , 20-22 October 2010 BIAC / ICCA*. *31*(October), 20–22.

US Environmental Protection Agency. (2011). Exposure Factors Handbook: 2011 Edition. *U.S. Environmental Protection Agency*, *EPA/600/R*-(September), 1–1466.

https://doi.org/EPA/600/R-090/052F
US EPA. (2002). Supplemental Guidance for developing soil screening levels for Superfund sites. Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER). *United States Environmental Protection Agency*, *December*, 1–187. https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/91003IJK.PDF?Dockey=91003IJK.PDF
Vasilakos, C., Levi, N., Maggos, T., Hatzianestis, J., Michopoulos, J., & Helmis, C. (2007). Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, *140*(1–2), 45–51. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.047
Vera Castellano, A., López Cancio, J., Santana Alemán, P., & Santana Rodríguez, J. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*, *29*(4), 475–480. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00003-5
Verma, P. K., Sah, D., Kumari, K. M., & Lakhani, A. (2017). Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-PAHs at Indo-Gangetic sites. *Environmental Science: Processes and Impacts*, *19*(8), 1051–1060. https://doi.org/10.1039/c7em00168a
Voutsa, D., Samara, C., Kouimtzis, T., & Ochsenkühn, K. (2002). Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, *36*(28), 4453–4462. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00411-9
Wåhlin, P., Berkowicz, R., & Palmgren, F. (2006). Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*, *40*(12), 2151–2159. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.049
Wang, B., & Du, Y. (2013). Cadmium and its neurotoxic effects. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, *2013*, 1–12. https://doi.org/10.1155/2013/898034
Wang, C. X., Zhu, W., Peng, A., & Guichreit, R. (2001). Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Netherlands. *Environment International*, *26*(5–6), 309–313. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00005-8
Wang, C., Yang, Z., Zhang, Y., Zhang, Z., & Cai, Z. (2018). PAHs and heavy metals in the surrounding soil of a cement plant Co-Processing hazardous waste. *Chemosphere*, *210*, 247–256. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.177
Wang, L., Zhao, Y., Yi, X., Wang, Z., Yi, Y., Huang, T., Gao, H., & Ma, J. (2017). Spatial distribution of atmospheric PAHs and their genotoxicity in petrochemical industrialized Lanzhou valley, northwest China. *Environmental Science and Pollution Research*, *24*(14), 12820–12834. https://doi.org/10.1007/s11356-017-8808-9
Wang, R., Moody, R. P., Koniecki, D., & Zhu, J. (2009). Low molecular weight cyclic volatile methylsiloxanes in cosmetic products sold in Canada: Implication for dermal exposure. *Environment International*, *35*(6), 900–904. https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.03.009
Wang, W., Chen, C., Liu, D., Wang, M., Han, Q., Zhang, X., Feng, X., Sun, A., Mao, P., Xiong, Q., & Zhang, C. (2022). Health risk assessment of PM2.5 heavy metals in county units of northern China based on Monte Carlo simulation and APCS-MLR. *Science of the Total Environment*, *843*(June), 156777. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156777
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. *Science of the Total Environment*, *439*, 187–193. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.018

Wania, F., Haugen, J. E., Lei, Y. D., & Mackay, D. (1998). Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. Içinde *Environmental Science and Technology* (C. 32, Sayı 8, ss. 1013–1021). https://doi.org/10.1021/es970856c

Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric Environment*, *35*(32), 5525–5536. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00234-5

Whelan, M. J., Estrada, E., & Van Egmond, R. (2004). A modelling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere*, *57*(10), 1427–1437. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.100

Wu, S. P., Li, X., Xiao, S. H., Zhang, J., & Schwab, J. J. (2022). Solubility of aerosol minor and trace elements in Xiamen Island, Southeast China: Size distribution, health risk and dry deposition. *Science of the Total Environment*, *844*(May), 157100. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157100

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

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

Xu, L., Shi, Y., & Cai, Y. (2013). Occurrence and fate of volatile siloxanes in a municipal Wastewater Treatment Plant of Beijing, China. *Water Research*, *47*(2), 715–724. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.046

Xu, S., Liu, W., & Tao, S. (2006). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. *Environmental Science and Technology*, *40*(3), 702–708. https://doi.org/10.1021/es0517062

Xue, Q., Jiang, Z., Wang, X., Song, D., Huang, F., Tian, Y., Huang-fu, Y., & Feng, Y. (2019). Comparative study of PM10-bound heavy metals and PAHs during six years in a Chinese megacity: Compositions, sources, and source-specific risks. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *186*(September), 109740. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109740

Yaman, B., Erkuzu, H., Okan, F., & Odabasi, M. (2020). Spatial variations of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in a river basin and their air-water exchange. *Atmospheric Pollution Research*, *11*, 2308–2316. https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.06.005

Yang, X., Yang, X., Lu, D., Lu, D., Tan, J., Sun, X., Zhang, Q., Zhang, L., Zhang, L., Li, Y., Wang, W., Wang, W., Liu, Q., Liu, Q., Liu, Q., & Jiang, G. (2020). Two-Dimensional Silicon Fingerprints Reveal Dramatic Variations in the Sources of Particulate Matter in Beijing during 2013-2017. *Environmental Science and Technology*, *54*(12), 7126–7135. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00984

Yatkin, S., & Bayram, A. (2008). Determination of major natural and anthropogenic

source profiles for particulate matter and trace elements in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, *71*(4), 685–696. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.070

Yi, S. M., Shahin, U., Sivadechathep, J., Sofuoglu, S. C., & Holsen, T. M. (2001). Overall elemental dry deposition velocities measured around Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, *35*(6), 1133–1140. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00242-9

Yin, H., & Xu, L. (2018). Comparative study of PM10/PM2.5-bound PAHs in downtown Beijing, China: Concentrations, sources, and health risks. *Journal of Cleaner Production*, *177*, 674–683. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.263

Yoshiie, R., Yamamoto, Y., Uemiya, S., Kambara, S., & Moritomi, H. (2008). Simple and rapid analysis of heavy metals in sub-micron particulates in flue gas. *Powder Technology*, *180*(1–2), 135–139. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.020

Yucuis, R. A., Stanier, C. O., & Hornbuckle, K. C. (2013). Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in chicago and distinct diurnal variation. *Chemosphere*, *92*(8), 905–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.051

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*(4), 489–515. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5

Zambelli, B., Uversky, V. N., & Ciurli, S. (2016). Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics*, *1864*(12), 1714–1731. https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.09.008

Zhang, M., Yang, C., Zhao, M., Yu, L., Yang, K., Zhu, X., & Jiang, X. (2018). Immobilization of Cr(VI) by hydrated Portland cement pastes with and without calcium sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, *342*, 242–251. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.039

Zhang, Q., Meng, J., Su, G., Liu, Z., Shi, B., & Wang, T. (2021). Source apportionment and risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at a typical coking plant. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *222*, 112509. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112509

Zhang, X., Leng, S., Qiu, M., Ding, Y., Zhao, L., Ma, N., Sun, Y., Zheng, Z., Wang, S., Li, Y., & Guo, X. (2023). Chemical fingerprints and implicated cancer risks of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from fine particulate matter deposited in human lungs. *Environment International*, *173*, 107845. https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107845

Zhang, Y., & Tao, S. (2009). Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, *43*(4), 812–819. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050

Zhao, R., Zhang, Q., Xu, X., Wang, W., Zhao, W., Zhang, W., & Zhang, Y. (2022). Effect of photooxidation on size distribution, light absorption, and molecular compositions of smoke particles from rice straw combustion. *Environmental Pollution*, *311*, 119950. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119950

Zhu, Z., Xu, Y., Huang, T., Yu, Y., Bassey, A. P., & Huang, M. (2022). The contamination, formation, determination and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products. *Food Control*, *141*, 109194. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109194

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burak ÇALIŞKAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara / 11.07.1991
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Hürriyet Anadolu Lisesi
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : burakcaliskan@uludag.edu.tr

Yayınları :

Caliskan, B., Artun, G., Durmuş, H., Gaga, E. O., & Cindoruk, S. S. (2022). Atmospheric volatile organic compounds levels in furniture-manufacturing city in Turkey. *Urban Climate, 43*, 101163. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101163

Caliskan, B., Kücük, A., Tasdemir, Y., & Cindoruk, S. S. (2020). PAH levels in a furniture-manufacturing city atmosphere. *Chemosphere, 240*. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124757

Caliskan, B., Özengin, N., & Cindoruk, S. S. (2020). Air quality level, emission sources and control strategies in Bursa/Turkey. *Atmospheric Pollution Research, 11*(12), 2182–2189. https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.05.016

Kayalar, Ö., Arı, A., Babuççu, G., Konyalılar, N., Doğan, Ö., Can, F., Şahin, Ü. A., Gaga, E. O., Levent Kuzu, S., Arı, P. E., Odabaşı, M., Taşdemir, Y., Sıddık Cindoruk, S., Esen, F., Sakın, E., Çalışkan, B., Tecer, L. H., Fıçıcı, M., Altın, A., … Bayram, H. (2021). Existence of SARS-CoV-2 RNA on ambient particulate matter samples: A nationwide study in Turkey. Science of the Total Environment, 789, 147976. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147976