

BURSA ATMOSFERİNDEKİ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON KONSANTRASYONLARI VE MUHTEMEL KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Mehmet Ferhat SARI * 
*Fatma ESEN*** 

Alınma: 27.09.2022; düzeltme: 11.11.2022; kabul: 15.11.2022

Öz: Bu çalışmada Bursa’da 6 farklı noktada pasif hava örnekleyici kullanarak bir yıl boyunca dış ortam havasındaki PAH’ların konsantrasyon değerleri ve muhtemel kaynaklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. En düşük konsantrasyon değeri arka plan olarak nitelendirilen Keles örnekleme noktasında ölçülmüş iken, en yüksek konsantrasyon değeri Sanayi/Tarım olarak nitelendirilen Hasanağa örnekleme noktasında ölçülmüştür. Elde edilen konsantrasyon değerleri Bursa’da daha önceki yıllarda yapılan çalışmalardan yüksek bulunmuştur. Bunun nedeninin yıllara göre sanayinin ve nüfusun artmasına bağlı olarak atmosferik PAH girdilerinin artması olduğu düşünülmüştür. PAH’ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde ise literatürde sıklıkla kullanılan yöntem olan moleküler tanı oranlarından yararlanılmıştır. Elde edilen moleküler tanı oranlarına göre Bursa atmosferindeki PAH’ların en büyük kaynaklarının fosil yakıtların yanması ile trafik olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Bursa’da önceki yıllarda yapılan çalışmalarda belirlenen PAH kaynakları ile bu çalışmada belirlenen PAH kaynakları arasında benzerlik bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Pasif hava örnekleyici, PAH, Bursa, Moleküler tanı oranları

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations and Possible Sources in Bursa Atmosphere

Abstract: In this study, it was aimed to determine the concentration values and possible sources of PAHs in the outdoor air for a year by using passive air samplers at 6 different points in Bursa. While the lowest concentration value was measured at the Keles sampling point, which is described as the background, the highest concentration value was measured at the Hasanağa sampling point, which is described as Industry/Agriculture. The obtained concentration values were found to be higher than the studies conducted in Bursa in previous years. The reason for this was thought to be the increase in atmospheric PAH inputs due to the increase in industry and population over the years. Molecular diagnosis rates, which is the method frequently used in the literature, were used to determine the possible sources of PAHs. According to the obtained molecular diagnosis rates, it was determined that the biggest sources of PAHs in Bursa atmosphere are combustion of fossil fuels and traffic. In addition, a similarity was found between the PAH sources determined in previous studies in Bursa and the PAH sources determined in this study.

Keywords: Passive air sampler, PAH, Bursa, Molecular diagnostic ratios

* 511904004@ogr.uludag.edu.tr – Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Doktora Programı

** payan@uludag.edu.tr – Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
İletişim Yazarı: Fatma Esen - payan@uludag.edu.tr

1. GİRİŞ

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), iki yada daha fazla benzen halkasının bir araya gelmesiyle oluşan ve çoğunlukla odun ve kömür gibi organik maddelerin eksik yanması sırasında açığa çıkan kimyasal bileşiklerdir (Hanedar ve diğ., 2014; Fakinle ve diğ., 2022). Bu bileşikler genellikle renksiz olmakla birlikte bazıları beyaz ve sarı renge sahip 100'den fazla türü olan kimyasallardır (Okedere ve Elehinafe, 2022). Çevresel PAH'ların doğal (volkanik faaliyetler, orman yangınları ve yıldırımların neden olduğu bozkır yangınları) ve antropojenik (odun, kömür ve petrol yanması, evsel ısınma, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler) olmak üzere iki ana kaynağı bulunmaktadır (Kukkar ve diğ., 2022). Antropojenik kaynaklı PAH'lar esas olarak "pirojenik" ve "petrojenik" olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Boonyatumanond ve diğ., 2007). Fosil yakıtların ve biyokütlenin yanması sırasında oluşan PAH'lar pirojenik kökenli PAH'lardır. Ayrıca yanma yoluyla oluşan PAH'lar, dış ortam havasında partikül ve gaz fazında atmosferde yayılmaktadır. Hava ortamına giren PAH'lar ya foto-bozunmaya uğrayarak atmosferden uzaklaşmakta ya da ıslak veya kuru çökeltme yoluyla toprak ve yüzeysel su ortamına girmektedir (Boonyatumanond ve diğ., 2007). Ayrıca PAH'lar sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklere (buharlaşıma, çözünme, çökeltme, biyolojik bozunma ve foto oksidasyon) bağlı olarak atmosferde, toprakta, suda ve sedimentte sürekli dönüşüm halindedir (Lourenço ve diğ., 2021).

PAH'lar gibi hem her ortamda bulunabilen hem de karsinojenik, mutajenik ve genotoksikolojik gibi etkilere sahip kirleticilerin kaynaklarının belirlenmesi oldukça önem taşımaktadır (Okuda ve diğ., 2002). Farklı kaynaklara sahip PAH'ların atmosferik karışımları için belirli bir kaynak tanımlamaları oldukça zordur. Bu nedenle literatürde PAH'lar için ideal kaynak tanımlama araçları da değişiklik göstermektedir. Ancak hem basitliği hem de uygulanabilirliği açısından moleküler tanı oranları PAH kaynaklarının tanımlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Ambade ve diğ., 2022; Katsoyiannis ve Breivik, 2014; Sari ve Esen, 2022; Wu ve diğ., 2021). PAH kaynaklarının belirlenmesinde moleküler tanı oranları kullanıldığı zaman bu oranlardaki bireysel PAH türlerinin benzer oranda seyredildiği ve kaynaktan alıcılara geçen sürenin sabit olduğu varsayılmaktadır (Katsoyiannis ve diğ., 2007). Bu nedenle seçilen iki PAH türü arasındaki suda çözünürlük, uçuculuklarındaki farklılıklar ve organik karbona afinite gibi faktörlerin en aza indirilmesi için genellikle aynı moleküler ağırlığa sahip PAH türleri dikkate alınmaktadır (Katsoyiannis ve Breivik, 2014; Zhang ve diğ., 2005).

Atmosferik kalıcılıkları nedeniyle PAH'lar, uzun menzilli atmosferik taşınmaya maruz kalmakta ve daha sonra da bölgesel/küresel ölçekte hava yoluyla hızla taşınmaktadır (Zhan ve diğ., 2022). Türkiye'de özellikle İstanbul, Ankara, İzmir ve Bursa gibi büyük şehirlerde hızlı sanayileşme ve ekonomik gelişmeler nedeniyle son yıllarda PAH emisyonlarında sürekli bir artış meydana gelmekte ve bu da özellikle PAH'ların atmosferik konsantrasyon değerlerinin izlenmesini zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda Türkiye'de kentsel, kırsal ve yarı-kentsel alanlarda atmosferik PAH'ların konsantrasyon seviyeleri ve muhtemel kaynakları hakkında bir çok çalışma rapor edilmiştir (Akyüz ve Çabuk, 2008; Bozlaker ve diğ., 2008; Cetin ve diğ., 2017; Esen ve diğ., 2008; Hanedar ve diğ., 2011; Sari ve Esen, 2022; Tasdemir ve Esen, 2007; Vardar ve diğ., 2008).

Bu çalışmanın asıl amacı; Bursa'da 6 farklı noktada pasif hava örnekleyci (PHÖ) kullanılarak atmosferik PAH konsantrasyonları ile muhtemel kaynaklarının ortaya koyulması ve elde edilen konsantrasyon seviyelerinin özellikle Bursa'da daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılmasıdır. Böylelikle bu çalışmada Bursa'daki atmosferik PAH kirliliğinin zamansal ve mekânsal olarak dağılımları net olarak ortaya konulacaktır.

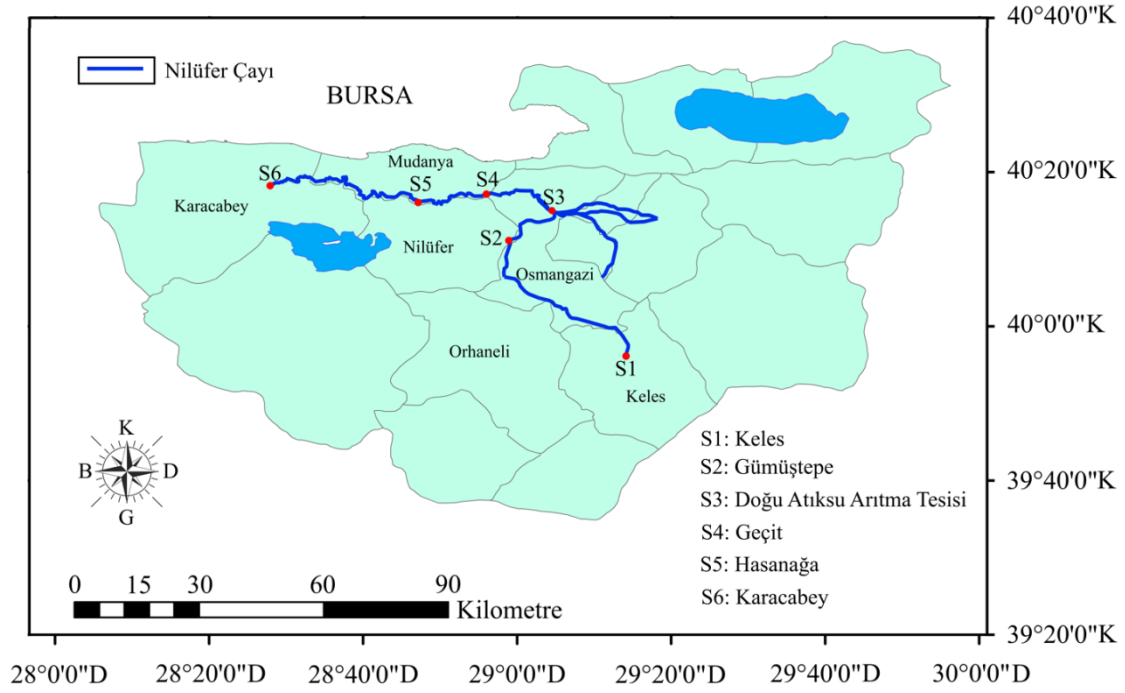
2. MATERYAL ve METOT

2.1.Örnekleme Noktaları ve Programı

Bursa, kentleşme, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler ve nüfus bakımından Türkiye'nin en büyük şehirleri arasında yer almaktadır. Artan ekonomik gelişmeler nedeniyle şehrin hava kalitesi olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu çalışmada, Bursa sınırları içerisinde yer alan ve farklı özelliklere sahip 6 noktadan Ekim 2020 - Eylül 2021 tarihleri arasında aylık olarak PHÖ'ler kullanılarak dış ortam hava örnekleri toplanmıştır (Şekil 1). COVID-19 karantina kısıtlamaları kapsamında uygulanan sokağa çıkma yasağı nedeniyle Nisan ayında örnekleme yapılamamıştır. Bu nedenle toplam 11 hava örneği alınmıştır. Örnekleme noktalarına ait bilgiler Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Örnekleme noktalarının özellikleri

Örnekleme Noktası	Örnekleme Noktası Özellikleri
Keles	Arka plan olarak nitelendirilen Keles örnekleme noktası, tarım faaliyetleri ile yerleşimin nispeten yoğun olduğu bir bölge olup, bu örnekleme bölgesi diğer tüm örnekleme bölgelerine kıyasla sanayiden en uzakta yer alan bölgedir.
Gümüştepe	Gümüştepe örnekleme noktası, şehir merkezine 10-12 km uzaklıkta yer almaktadır. Ayrıca trafik ve özellikle yaz aylarında piknik ve mangal aktivitelerinin yoğun olduğu bir bölgeyi temsil etmektedir.
Doğu Atıksu Arıtma Tesisi	Nüfus yoğunluğunun yüksek olduğu Osmangazi İlçesi'nde yer almaktadır. Ayrıca yakınlarında Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi yer almaktadır. Bu sebepten dolayı bu bölge "Kentsel/Sanayi" olarak değerlendirilmiştir.
Geçit	Geçit örnekleme noktası endüstriyel faaliyetlerin ve trafiğin yoğun olduğu bir bölgeyi temsil etmektedir.
Hasanağa	Hasanağa örnekleme noktası hem sanayi bölgelerine yakınlığı hem de tarımsal faaliyetlerin yer aldığı bir bölgede yer almasından dolayı "Sanayi/Tarım" örnekleme noktası olarak değerlendirilmiştir.
Karacabey	Karacabey örnekleme noktası hayvancılığın, trafiğin ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu bir bölgede yer almaktadır. Bu sebepten dolayı Karacabey örnekleme noktası "Kentsel/Tarımsal" örnekleme noktası olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 1:
Örnekleme Noktaları

PHÖ'lerde örnekleme materyali olarak kullanılan poliüretan köpükler (PÜK'ler) 14 cm çapa, 1,35 cm kalınlığa, 365 cm² yüzey alanına, 207 cm³ hacme ve 0,0213 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. PHÖ'ler her örnekleme noktasına birer tane olmak üzere yaklaşık 1,5 m yüksekliğe konuşlandırılmıştır. Örnekleme periyodu boyunca örnekleme noktalarındaki PHÖ'lerden geçen hava hacimleri Herkert ve diğ. (2016) (http://s-ihr41.ihr.uiowa.edu/pufpas_model) tarafından önerilen modele göre hesaplanmıştır. Bu bağlamda hava hacimlerinin 2.08 m³/gün ile 6.60 m³/gün arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir.

2.2. Örneklerin Ekstraksiyon ve Fraksiyon İşlemleri

Hava örneklerinin ekstraksiyon işlemlerinde literatürde sıklıkla kullanılan sokslet ekstraksiyon metodu uygulanmıştır (Esen ve diğ., 2008; Sari ve Esen, 2022; Tasdemir ve Esen, 2007; Vardar ve diğ., 2008). Örnekleme noktalarından getirilen PÜK'lere önce 300 mL Aseton/Hekzan (ACE/HEX 1/1) karışımı eklenmiş ve 1 gün boyunca sokslet ekstraksiyon metodu ile ekstrakte edilmiştir. Analitik verimin belirlenmesi amacıyla ekstraksiyondan önce her örneğe 4 mg/L konsantrasyonunda verim standardı (PAH Mix 31) eklenmiştir. Verim standardı "Acenaphthene-D10, Chrysene-D12, Naphthalene-D8, Perylene-D12 ve Phenanthrene-D10" bileşiklerinden oluşmaktadır (Sari ve Esen, 2022). Ekstraksiyon işlemleri tamamlanan örnekler döner buharlaştırıcı (Laborota 4001, Heidolph, Germany) ile hacimleri ilk olarak 5 mL'ye indirilmiş ve daha sonra üzerine 10 mL HEX ilave edildikten sonra hacimleri 2 mL'ye indirilmiştir. Hacimleri 2 mL'ye indirilen örnekler fraksiyon işlemleri için -20 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemleri tamamlanan hava örneklerine SPE C18 kartuşları ile fraksiyon işlemleri uygulanmıştır. Bu bağlamda ilk olarak kartuşlardaki olası kirliliğin giderilmesi amacıyla 5-10 mL HEX geçirilmiştir. Temizlenen kartuşlardan ilk olarak hacimleri 2 mL'ye indirilmiş örnekler geçirilmiştir. Daha sonra üzerine sırasıyla 20 mL HEX ve 30 mL ACE ilave edilmiştir. Kartuşlardan geçirilen örnekler döner buharlaştırıcı ile ilk olarak hacimleri 5 mL'ye indirilmiş

daha sonra üzerine 5 mL HEX ilave edilip son olarak hacimleri 1 mL'ye indirilmiştir. Hava örneklerindeki PAH kütlelerinin belirlenmesi işlemine kadar örnekler $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

2.3. Enstrümantal Analiz

Dış ortam havasındaki PAH'ların kütle değerlerinin belirlenmesi için Agilent 6890 N model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5973 inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrometresi (MS) kullanılmıştır. GC-MS'in çalışma koşulları Tablo 2'de özetlenmiştir. Bu çalışmada 16 PAH türünün belirlenmesi hedeflenmiştir. Hedeflenen 16 PAH türleri ve kısaltmaları Tablo 3'te özetlenmiştir.

Tablo 2. GC-MS'in çalışma koşulları

Gaz Kromatograf	Gaz Kromatografı Agilent 6890 N
Kolon	HP5-MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
İyonizasyon Modu	Elektron Etki (EI) Modu
Sıcaklık (Fırın) Programı	Başlangıç fırın sıcaklığı 50 °C'de 1 dakika bekletilir, sonra 25 °C/dk hızla 200 °C'ye yükseltilir, daha sonra 8 °C/dak artış ile 300 °C'ye yükseltilir ve bu sıcaklıkta 5,5 dakika bekletilir.

Tablo 3. PAH türleri ve kısaltmaları

PAH Türü	Kısaltılması
Naphthalene	Nap
Acenaphthylene	Ace
Acenaphthene	Acy
Fluorene	Fln
Phenanthrene	Phe
Anthracene	Ant
Fluoranthene	Fl
Pyrene	Py
Benz(a)anthracene	BaA
Chrysene	Chr
Benzo(b)fluoranthene	BbF
Benzo(k)fluoranthene	BkF
Benzo(a)pyrene	BaP
Indeno(1,2,3-cd)pyren	IcdP
Dibenz[a,h]anthracene	DahA
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP

GC-MS'in kalibrasyon işlemlerinde 6 farklı konsantrasyon seviyesinde standartlar kullanılmıştır. Kalibrasyon standartlarının konsantrasyonları değerleri 40, 400, 1000, 4000, 6000 ve 10000 ng/mL'dir. Tüm kalibrasyon standartlar HEX içerisinde hazırlanmış ve hazırlanan tüm kalibrasyon seviyeleri için r^2 değerleri 0,99'dan büyük bulunmuştur. Cihazın kalibrasyonlarındaki sapmalarını belirlemek amacıyla orta seviyeli (1000 ng/mL) kalibrasyon standardı yaklaşık her 50 örnekte bir tekrar okutulup kontrol edilmiştir.

2.4. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirlik

Bu çalışmada kullanılan tüm cam malzemeler ve ekipmanlar sırasıyla musluk suyu, saf su, ACE ve petrolüm eter (PE) ile yıkanmıştır. Yıkanan malzemeler 105 °C’de 1 gün boyunca etüvde bekletilmiş ve ardından soğumaları için desikatöre konulmuştur. Desikatörden çıkarılan malzemelerin hepsi alüminyum folyoya sıkıca sarılıp temiz dolaplarda muhafaza edilmiştir. Ayrıca örnekleme materyallerinin örnekleme bölgelerine götürülmesi, laboratuvar ortamına geri getirilmesi ve analizlerin gerçekleştirilmesi sırasında oluşabilecek tüm kontaminasyonun belirlenmesi amacıyla örnek sayısının en az %10’u kadar şahit numuneler toplanmıştır. Toplanan şahit örneklerinin de gerçek örnekler gibi laboratuvarında analizleri gerçekleştirilmiş ve kütle değerleri hesaplanmıştır. Kütle değerleri belirlenen şahit örnekler yardımıyla her bir PAH bileşiğine ait belirleme limit değerleri (LOD) hesaplanmıştır. LOD değerleri şahit örneklerinin ortalama kütle değerlerine standart sapmalarının 3 katı eklenerek hesaplanmıştır. LOD değerlerinden küçük olan PAH bileşikler hesaplamalara dahil edilmemiştir. Hava örnekleri için en küçük LOD değeri 1,1 ng iken, en büyük LOD değeri 93,0 ng olarak hesaplanmıştır. Analitik verimin belirlenmesi amacıyla her bir örneğe fraksiyon işlemlerinin hemen öncesinde 4 mg/L konsantrasyonunda surrogate standardı eklenmiştir. Bu çalışmada verim değeri %60-%120 arasında olan örnekler hesaplamalara dahil edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Dış Ortam Havasındaki PAH Konsantrasyonları

Bu çalışmada toplam PAH konsantrasyon değerlerini belirlemek için Bursa’da 6 farklı noktadan pasif hava örnekleme noktaları kullanılarak Ekim 2020-Eylül 2021 tarihleri arasında hava örnekleri alınmıştır. Dış ortam hava örnekleri aylık periyotlarla toplanmıştır. Ancak COVID-19 önlemleri kapsamında Nisan ayında örnekleme gidilememiştir ve bu sebepten dolayı konsantrasyon değerleri Nisan ve Mayıs ayları için birlikte verilmiştir. Örnekleme oranlarının belirlenmesinde Herkert ve diğ. (2016) tarafından geliştirilen model kullanılmıştır. Böylelikle her bir PAH bileşiğine ait örnekleme oranları tüm örnekleme noktaları için net olarak belirlenmiştir. Toplam 16 PAH ($\sum_{16} \text{PAH}$) konsantrasyonu seviyeleri Şekil 2’de gösterilmiştir.

En düşük konsantrasyon seviyesi ($40,9 \pm 11,0 \text{ ng/m}^3$) “arka plan” olarak nitelendirilen Keles örnekleme noktasında ölçülmüş iken, en yüksek konsantrasyon seviyesi ($132,8 \pm 39,3 \text{ ng/m}^3$) “Sanayi/Tarım” olarak nitelendirilen Hasanağa örnekleme noktasında ölçülmüştür. Bu durum örnekleme noktalarının karakteristiği ile açıklanmaktadır. Literatürde dış ortam havasındaki en düşük PAH konsantrasyonları arka plandaki noktalarda ölçülmüşken (Mandalakis ve diğ., 2005; Tsapakis ve Stephanou, 2005; Wang ve diğ., 2011), en yüksek PAH konsantrasyonları genellikle tarımsal ve endüstriyel alanlar ile trafiğin yoğun olduğu noktalarda ölçülmüştür (Sharma ve diğ., 2018). Ayrıca Keles örnekleme noktasında en yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ölçülmüş iken, en düşük PAH konsantrasyonları yaz aylarında ölçülmüştür. Özellikle Keles örnekleme noktasında havaların ısınmasına bağlı olarak piknik ve mangal aktiviteleri ve bu duruma bağlı olarak trafik yoğunlukları da artmaktadır. Hassan ve Khoder (2012) tarafından yapılan çalışmaya göre, trafik yoğunluğunun dönemsel olarak bir bölgede artış göstermesinin o bölgedeki PAH konsantrasyonlarının artmasına neden olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada da benzer olarak yaz aylarında Keles örnekleme noktasındaki trafik, piknik ve mangal aktivitelerin artması bu aylarda PAH konsantrasyonlarında artmalara neden olmaktadır. Diğer örnekleme bölgelerinde ise kış aylarındaki yüksek konsantrasyon seviyelerinin gözlemlenmesi ise sıcaklıkların düşmesine bağlı olarak özellikle evsel ısınmadaki fosil yakıt kullanımı ile alakalı olduğu düşünülmüştür. Özellikle soğuk aylarda güneş, radyasyon ve karışım yüksekliğinin azalmasına bağlı olarak PAH konsantrasyonlarında artmalar meydana gelmektedir (Sari ve Esen, 2022). Bu çalışmadan elde edilen konsantrasyon değerleri ile Bursa’da daha önce yapılmış çalışmalardan elde edilen konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması Tablo 4’te özetlenmiştir.

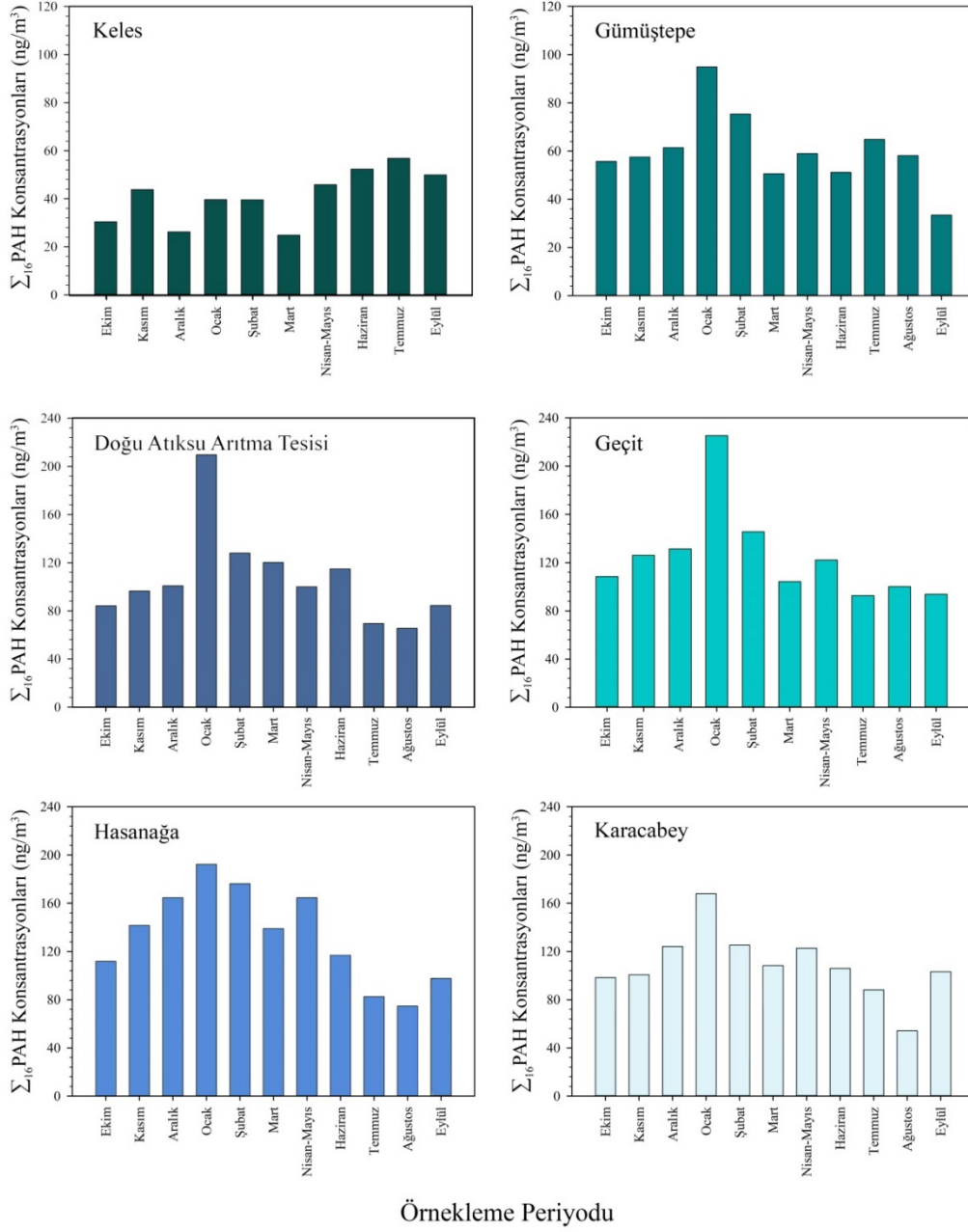
Tablo 4. Çalışmadan elde edilen PAH konsantrasyonlarının Bursa’da daha önce yapılmış çalışmalarla karşılaştırılması

Örnekleme bölgesi özelliği	Örnekleme dönemi	PAH tür sayısı	Konsantrasyon (ng/m ³)	Referans
Kentsel	2017-2018	14	54,4±22,6	Sari ve Esen, (2022)
Yarı-Kentsel			51,7±34,3	
Yarı-Kentsel	2018 (Yaz)	14	8±4	Sari ve diğ. (2020a)
Kentsel	2014	10	10,2±6,0	Esen ve Kayıkcı, (2018)
Bu çalışma (Arka plan) (Keles)	2020-2021	16	40,9±11,0	-
Bu çalışma (Yarı-Kentsel) (Gümüştepe)	2020-2021	16	60,1±15,4	-
Bu çalışma (Kentsel/Sanayi) (Doğu Atıksu Arıtma Tesisi)	2020-2021	16	106,6±39,5	-
Bu çalışma (Sanayi) (Geçit)	2020-2021	16	125,1±39,8	-
Bu çalışma (Sanayi/Tarım) (Hasanağa)	2020-2021	16	132,8±39,3	-
Bu çalışma (Kentsel/Tarımsal) (Karacabey)	2020-2021	16	109,0±28,0	-

Sari ve Esen (2022) tarafından 2017-2018 yılları arasında kentsel ve yarı-kentsel örnekleme noktalarında PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada \sum_{14} PAH konsantrasyon seviyelerini sırasıyla 54,4±22,6 ng/m³ ve 51,7±34,3 ng/m³ olarak rapor etmişlerdir. Bu çalışmada “yarı-kentsel” olarak nitelendirilen Gümüştepe örnekleme noktasında ise \sum_{16} PAH konsantrasyonu 60,1±15,4 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Bu da her iki örnekleme dönemi arasında aynı özellikteki örnekleme noktalarında benzer sonuçlar elde edildiğini göstermektedir. Benzer şekilde Sari ve diğ. (2020a) tarafından Haziran-Ağustos 2018 tarihleri arasında pasif hava örnekleme noktaları kullanılarak Bursa Uludağ Üniversitesi’nde yapılan çalışmada \sum_{14} PAH konsantrasyon seviyesinin 8±4 ng/m³ olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada yaz aylarında elde edilen konsantrasyon seviyeleri Sari ve diğ. (2020a) tarafından yapılan çalışmaya göre 5 ila 10 kat daha yüksek bulunmuştur. Bu durumun örnekleme noktaları arasındaki farklılıklardan meydana gelebileceği düşünülmektedir. Bursa Uludağ Üniversitesi’ndeki örnekleme noktası çam ağaçlarının arasında yer almaktadır. Chun, (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, çam ağaçlarındaki reçinelerin özellikle gaz fazındaki PAH’ları adsorbe ettiği belirtilmiştir. Pasif hava örnekleme noktasının çam ağaçlarının arasında yer almasından dolayı bu çalışmaya göre çok daha düşük PAH konsantrasyonları belirlenmiştir (Sari ve diğ., 2020a). Son olarak Esen ve Kayıkcı (2018) tarafından 2014 yılında pasif hava örnekleme noktaları kullanılarak dış ortam havasında yapılan örneklemede \sum_{10} PAH konsantrasyonu seviyeleri yaz mevsiminde 10,2±6,0 ng/m³, sonbahar mevsiminde ise 20,5±11,0 ng/m³ olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen PAH konsantrasyonu seviyelerinin daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen PAH konsantrasyonu seviyelerine göre daha yüksek bulunmasının nedenlerinden biri de nüfusun artmış olduğu düşünülmektedir. TÜİK verilerine göre Bursa’nın 2014 yılındaki nüfusu 2 787 539 iken, 2020 yılında ise 3 101 833 olarak belirlenmiştir. Sharma ve diğ. (2018)

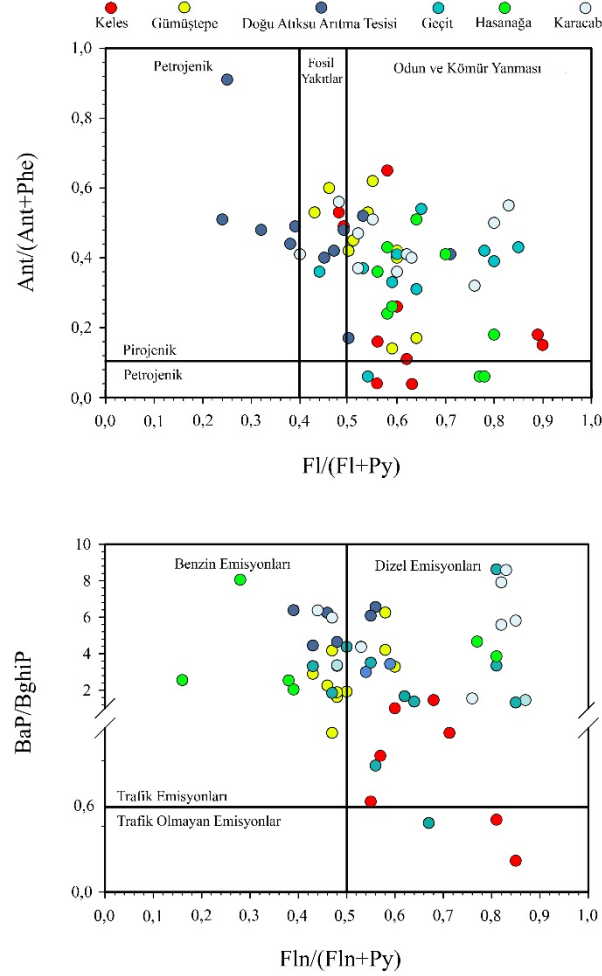
tarafından yapılan çalışmada, nüfusun artmasına bağlı olarak özellikle dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonlarının da arttığı belirtilmiştir.



Şekil 2:
Örnekleme noktalarına ait $\Sigma_{16}PAH$ konsantrasyon seviyeleri

3.2. Dış Ortam Havasındaki PAH'ların Muhtemel Kaynakları

Bu çalışmada PAH'ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde literatürde sıklıkla kullanılan yöntem olan moleküler tanı oranlarından yararlanılmıştır. Emisyon kaynaklarındaki değişikliğe bağlı olarak PAH bileşiklerinin de dağılımlarında değişiklik olmaktadır. Özellikle birçok yerel, endüstriyel, tarımsal ve mobil kaynakların ayırt edilmesinde belli moleküler tanı oranları kullanılmaktadır. Örneğin, yağ ve yanma emisyonlarının belirlenmesinde Ant/(Ant+Phe) oranları kullanılırken, biyokütle yanmasından kaynaklanan emisyonların belirlenmesinde Fl/(Fl+Py) oranları kullanılmaktadır (Sari ve diğ., 2020b). Bu çalışmada ele alınan moleküler tanı oranları ve sonuçları Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3:
Örneklem noktalarına ait moleküler tanı oranları

Örneklem periyodu boyunca tüm örneklem bölgelerindeki dış ortam havasına ait Ant/(Ant+Phe) oranlarının %92,2'si 0,1'den büyük bulunmuştur. Buradan da örneklem bölgelerinin çoğunluğundaki PAH konsantrasyonlarının asıl kaynakların pirojenik olduğu sonucuna varılmıştır. Pirojenik kaynaklar, fosil yakıt kullanan enerji santrallerinden, endüstriyel işlemlerden, çöp yakma fırınlarından, benzin ve/veya dizel yakıtla çalışan araçlardan ve organik maddelerin (odun, kömür ve petrol gibi) eksik yanmasından kaynaklanmaktadır (Saha ve diğ., 2009). Ayrıca Fl/(Fl+Py) oranlarının örneklem periyodu boyunca tüm örneklem bölgelerinde

%85,0'i 0,5'den büyük, BaP/BghiP oranları ise %97,5'i 0,6'dan büyüktür. Fl/(Fl+Phe) ve BaP/BghiP oranlarına bakıldığında örnekleme bölgelerinde çoğunlukla odun ve kömür yanması ile trafik emisyonlarının etkili olduğu görülmüştür. Bursa'da PHÖ kullanılarak yapılan önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur (Sari ve Esen, 2022; Sari ve diğ., 2020a). Buradan da Bursa atmosferindeki en önemli PAH kaynaklarının anız, odun ve kömür yanması ile trafik emisyonları olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Fln/(Fln+Py) oranları 0,5'den büyük ise trafikten kaynaklanan emisyonlara dizel yakıt kullanan araçlar etkili iken, bu oran 0,5'den küçük ise benzin kullanan araçlar etkilidir (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012). Fln/(Fln+Py) oranlarına bakılarak trafikten kaynaklanan emisyonlarının çoğunluğunu da (%62,5) dizel yakıt kullanan araçlardan meydana geldiği belirlenmiştir.

4. SONUÇ

Bu çalışmada 2020-2021 yılları arasında Bursa'da 6 farklı özellikteki örnekleme noktalarından pasif hava örnekleme kullanarak dış ortam havasındaki PAH'ların konsantrasyon değerleri ile muhtemel kaynakları değerlendirilmiştir. En düşük PAH konsantrasyonları PAH kaynaklarının en uzak olduğu Arka plan (Keles) ve Yarı-Kentsel (Gümüştape) örnekleme noktalarında ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları ise Sanayi/Tarım (Hasanağa) örnekleme noktasında ölçülmüştür. Elde edilen konsantrasyon değerleri Bursa'da daha önce yapılan çalışmalarla (2014-2018) karşılaştırıldığında yaklaşık 10 kat bir artışın meydana geldiği belirlenmiştir. Bu artışta Bursa nüfusunun artması ile birlikte fosil yakıt kullanımının ve sanayi ve endüstrilerin gelişmesinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Örnekleme noktalarındaki PAH'ların asıl kaynaklarının fosil yakıtlar, benzin ve/veya dizel yakıtla çalışan araçların oluşturduğu emisyonlar ve organik maddelerin eksik yanmaları olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada farklı özellikteki örnekleme noktalarının seçilmesi ile birbirlerine yakın olan örnekleme noktaları arasındaki konsantrasyon farklarının olabileceği gösterilmiştir. Bu sebeple sunulan çalışma, özellikle bu konuda daha sonra yapılacak çalışmalarda örnekleme noktalarının seçiminin ne kadar önemli olduğuna ışık tutacaktır.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, OUAP (MH) 2020/8 nolu proje tarafından desteklenmiştir. PAH verilerinin GC okumalarındaki katkısından dolayı Prof. Dr. Banu Çetin'e ve ekibine teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Mehmet Ferhat Sari ve Fatma Esen, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkarı bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Mehmet Ferhat Sari çalışmanın örnekleme, laboratuvar analizleri, verilerin düzenlenmesi ve yazım süreçlerinde, Fatma Esen laboratuvarın dizayn edilmesi, örnekleme ve verilerin oluşturulması, yorumlanması ve kontrolü, çalışmanın gerçekleştirilmesi ve yönetim süreçlerinde katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. Akyüz, M. ve Çabuk, H. (2008) Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey, *Science of the Total Environment*, 05, 2–10. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.026
2. Ambade, B., Sethi, S.S., Giri, B., Biswas, J.K. ve Bauddh, K. (2022) Characterization, Behavior, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Estuary Sediments, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 108, 243–252. doi.org/10.1007/s00128-021-03393-3
3. Aydın, Y.M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, M. ve 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. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.032
4. Boonyatumanond, R., Murakami, M., Wattayakorn, G., Togo, A. ve Takada, H. (2007) Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand, *Science of the Total Environment*, 384, 420–432. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.06.046
5. Bozlaker, A., Muezzinoglu, A. ve Odabasi, M. (2008) Atmospheric concentrations, dry deposition and air – soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *Journal of the Hazardous Materials*, 153, 1093–1102. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.064
6. Cetin, B., Yurdakul, S., Keles, M., Celik, I., Ozturk, F. ve Dogan, C. (2017) Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey, *Chemosphere*, 183, 69–79. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.103
7. Chun, M.Y. (2011) Relationship between PAHs Concentrations in Ambient Air and Deposited on Pine Needles, *Environmental Health and Toxicology*, 26, e2011004. doi.org/10.5620/eh.2011.26.e2011004
8. Esen, F. ve Kayıkçı, G. (2018) Determination of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air samples in Bursa, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33, 1531–1541. doi.org/10.17341/gazimmfd.416449
9. Esen, F., Tasdemir, Y. ve Vardar, N. (2008) Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey, *Atmospheric Research*, 88, 243–255. doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.11.022
10. Fakınle, B.S., Odekanle, E.L., Ike-Ojukwu, C., Sonibare, O.O., Falowo, O.A., Olubiyo, F.W., Oke, D.O. ve Aremu, C.O. (2022) Quantification and health impact assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from crop residue combustion, *Helikon*, 8, e09113. doi.org/10.1016/j.helikon.2022.e09113
11. Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J., Avsar, E. ve Odman, M.T. (2011) Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey, *Atmospheric Research*, 99, 391–399. doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.11.017
12. Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, ve Avsar, E. (2014) Toxicity evaluation and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at three stations in Istanbul, Turkey, *Science of the Total Environment*, 488, 437–466. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.123

13. Hassan, S.K. ve Khoder, M.I. (2012) Gas – particle concentration, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons at a traffic area of Giza, Egypt, *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 3593–3612. doi.org/10.1007/s10661-011-2210-8
14. Herkert, N.J., Martinez, A. ve Hornbuckle, K.C. (2016) A Model Using Local Weather Data to Determine the Effective Sampling Volume for PCB Congeners Collected on Passive Air Samplers, *Environmental Science & Technology*, 50, 6690–6697. doi.org/10.1021/acs.est.6b00319
15. Katsoyiannis, A. ve Breivik, K. (2014) Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool, *Environmental Pollution*, 184, 488–494. doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028
16. Katsoyiannis, A., Terzi, E. ve Cai, Q. (2007) On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?, *Chemosphere*, 69, 1337–1339. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.084
17. Kukkar, D., Kukkar, P., Younis, S.A. ve Kim, K.H. (2022) The use of nanophotocatalysts for the effective mitigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous phase, *Journal of Cleaner Production*, 333, 130026. doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130026
18. Lourenço, R.A., Taniguchi, S., da Silva, J., Gallotta, F.D.C. ve Bicego, M.C. (2021) Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine mammals: A review and synthesis, *Marine Pollution Bulletin*, 171. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112699
19. Mandalakis, M., Gustafsson, Ö., Alsberg, T., Egeback, A.L., Reddy, C.M., Xu, L., Klanova, J., Holoubek, I. ve Stephanou, E.G. (2005) Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three european background sites, *Environmental Science & Technology*, 39, 2976–2982. doi.org/10.1021/es048184v
20. Okedere, O.B. ve Elehinafe, F.B. (2022) Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in Nigeria’s environment: A review, *Scientific African*, 16, e01144. doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01144
21. Okuda, T., Kumata, H., Zakaria, M.P., Naraoka, H., Ishiwatari, R. ve Takada, H. (2002) Source identification of Malaysian atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons nearby forest fires using molecular and isotopic compositions, *Atmospheric Environment*, 36, 611–618. doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00506-4
22. Pozo, K., Oyola, G., Estellano, V.H., Harner, T., Rudolph, A., Prybilova, P., Kukucka, P., Audi, O., Klánová, J., Metzdorff, A. ve Focardi, S. (2017) Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of three Chilean cities using passive air samplers, *Science of the Total Environment*, 586, 107–114. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.054
23. Saha, M., Mizukawa, K., Murakami, M. ve Takada, H. (2009) Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters : Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance, *Marine Pollution Bulletin*, 58, 189–200. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.049
24. Sari, M.F., Córdova Del Águila, D.A., Tasdemir, Y. ve Esen, F. (2020a) Atmospheric concentration, source identification, and health risk assessment of persistent organic pollutants (POPs) in two countries: Peru and Turkey, *Environmental Monitoring Assessment*, 192. doi.org/10.1007/s10661-020-08604-8
25. Sari, M.F. ve Esen, F. (2022) Atmospheric concentration, spatial variations, and source identification of persistent organic pollutants in urban and semi-urban areas using passive air

- samplers in Bursa, Turkey, *Environmental Science and Pollution Research*, doi.org/10.1007/s11356-021-17987-1
26. Sari, M.F., Esen, F. ve Tasdemir, Y. (2020b) Biomonitoring and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Pine Tree Components from Three Different Sites in Bursa, Turkey, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 78, 646–657. doi.org/10.1007/s00244-020-00722-1
 27. Sharma, B.M., Melymuk, L., Bharat, G.K., Příbylová, P., Sáňka, O., Klánová, J. ve 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. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.262
 28. Tasdemir, Y. ve Esen, F. (2007) Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, *Atmospheric Research*, 84, 1–12. doi.org/10.1016/j.atmosres.2006.04.003
 29. Tobiszewski, M. ve Namieśnik, J. (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environmental Pollution*, 162, 110–119. doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025
 30. Tsapakis, M. ve Stephanou, E.G. (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean, *Environmental Science & Technology*, 39, 6584–6590. doi.org/10.1021/es0505321
 31. Vardar, N., Esen, F. ve Tasdemir, Y. (2008) Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey, *Environmental Pollution*, 155, 298–307. doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.026
 32. Wang, W., Simonich, S., Giri, B., Chang, Y., Zhang, Y., Jia, Y., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Li, W., Cao, J. ve Lu, X. (2011) Atmospheric concentrations and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing-Tianjin region, North China, *Science of the Total Environment*, 409, 2942–2950. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.021
 33. Wu, Y., Salamova, A. ve Venier, M. (2021) Using diagnostic ratios to characterize sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes atmosphere, *Science of the Total Environment*, 761, 143240. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143240
 34. Yurdakul, S., Çelik, I., Çelen, M., Öztürk, F. ve Cetin, B. (2019) Levels, temporal/spatial variations and sources of PAHs and PCBs in soil of a highly industrialized area, *Atmospheric Pollution Research*, 10, 1227–1238. doi.org/10.1016/j.apr.2019.02.006
 35. Zhan, L., Huang, H., Zhao, S., Wang, Z., Zhang, G. ve Cheng, H. (2022) Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over six years at a CAWNET background site in central China: Changes of seasonal variations and potential sources, *Chemosphere*, 299, 134298. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134298
 36. Zhang, X.L., Tao, S., Liu, W.X., Yang, Y., Zuo, Q. ve Liu, S.Z. (2005) Source Diagnostics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Species Ratios: A Multimedia Approach, *Environmental Science & Technology*, 39, 9109–9114. doi.org/10.1021/es0513741

