



ARAŞTIRMA MAKALESİ

Öne Çıkan Sonuçlar:

- PAH kirliliği bölgesel olarak değişim göstermiştir.
- Demir-çelik fabrikaları önemli bir PAH kaynağıdır.
- Kırsal bölge topraklarında PAH kirliliği azdır.

Yazışma yazarı:

Gizem EKER
geker@uludag.edu.tr

Referans:

Eker, G., (2018), Bursa Topraklarında Kış Mevsiminde Polihalkalı Aromatik Hidrokarbon (PAH) Kaynaklı Kirlilik Seviyesinin Belirlenmesi, İklim Değişikliği ve Çevre, 3, (2) 10–18,

Makale Gönderimi : 25 TEMMUZ 2018
Online Kabul : 8 AĞUSTOS 2018
Online Basım : 10 EKİM 2018

Bursa Topraklarında Kış Mevsiminde Polihalkalı Aromatik Hidrokarbon (PAH) Kaynaklı Kirlilik Seviyesinin Belirlenmesi

Gizem Eker¹

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Nilüfer, Bursa, Türkiye.

Özet Toprak, polihalkalı aromatik hidrokarbon (PAH) bileşikleri gibi yarı uçucu organik kirleticiler için karasal çevredeki en önemli rezerv alanıdır. Toprağın PAH'lara ilgisi büyüktür ve bu kirleticiler için doğal bir alıcı ortam gibi davranır. Bu çalışmada, sanayi ve tarım kenti olan Bursa'da topraklardaki PAH kirliliğinin bölgesel değişiminin kış mevsimi için belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, 20 farklı noktadan yüzeysel toprak örnekleri alınmıştır. $\Sigma 12$ PAH konsantrasyonları trafik+mangal+yerleşim bölgesi toprağında 4970 ng/g KM, çimento ve demir-çelik fabrikalarının bulunduğu bölge topraklarında ise sırasıyla 4382 ng/g KM ve 4000 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Demir-çelik ve çimento fabrikalarının önemli birer PAH kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Kirliliğin en az olduğu toprakların ise kırsal alanlarda yer aldığı görülmüştür. Toksikite değerlendirmelerini yapabilmek için her bir PAH türüne ait TEF değerleri kullanılarak PAH türlerine ait konsantrasyonlar BaP eşdeğer konsantrasyonuna (BaP_{eq}) çevrilmiştir. Örnekleme noktalarında $\Sigma 12$ BaP_{eq} değerleri 0,1 ile 381,8 ng/g KM arasında değişim göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bursa, Toprak Kirliliği, PAH, BaP_{eq}

Determination of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Pollution Level In The Soils for Winter Season In Bursa

Abstract Soil is the most important reserve area in the terrestrial environment for semi-volatile organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In this study, it was aimed to determine the regional variation of PAH pollution in the soil for winter season in Bursa, which is the industrial and agricultural city. In this content, surface soil samples were taken from 20 different sampling points. $\Sigma 12$ PAH concentrations were measured as 4970 ng/g dry matter (DM) in traffic + barbecue + settlement area soil and 4382 ng/g DM and 4000 ng/g DM in the soil around the cement and iron-steel factories. Iron- steel and cement factories were found to be a major source of PAHs. The least PAH pollution were found to be in rural areas soil. Concentrations of PAH species were converted to BaP equivalent concentration (BaP_{eq}) using the TEF values of each PAH species to perform toxicity evaluations. At the sampling points, $\Sigma 12$ BaP_{eq} values varied between 0.1 and 381.8 ng /g DM.

Keywords: Bursa, Soil Pollution, PAH, BaP_{eq}

1. Giriş

Yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB'lerden) olan polihalkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), iki yada daha fazla benzen halkasının lineer, açısız veya kümesel olarak düzenlenerek birleşmesiyle meydana gelmektedir (Baek ve diğ., 1991). Petrol ve petrol türevi olan PAH'lar, kullanım esnasındaki hatalar ve ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların (evsel ısınma, ulaşım, endüstriyel uygulamalar vb. sırasında) tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye verilmektedir (Lee ve diğ., 2001; Smith ve diğ., 1996). Bu kirleticiler, besin zinciri yoluyla insan vücuduna alındığında mutajenik/kanserojenik etki gösterme potansiyeline sahiptir (IARC 1986).

Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği mevcuttur. (ATSDR, 1995). Ancak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (US-EPA) tarafından bunların 16 tanesi öncelikli kirleticiler arasında sayılmıştır (EPA, 1999). Havadan solunma, içme suyu, yiyecekler ve PAH içeren ürünlerin deri ile temas etmesi, bu kimyasalların insan vücuduna alınma yollarının başlıcalarıdır (ATSDR, 1995). PAH'lar, vücudun yağ içeren bütün dokularına giren bileşikler olup bir kısmı mutajenik, bir kısmı da kanserojenik özellik göstermektedir. Uluslararası kanser araştırma örgütüne göre, molekül ağırlığı büyük olan PAH'lar daha kanserojeniktir. PAH'ların farklı kaynaklardaki konsantrasyonlarını, çevredeki dağılımlarını, ortama bağlanmalarını ve çevresel akıbetlerini belirlemek sağlık-risk değerlendirmesi yapabilmek açısından önemlidir.

Toprak kalitesi, bitki, hayvan ve insan hayatı açısından önem taşıyan bir unsurdur. Toprağın kirlenmesi yaşayan birçok canlı organizmayı etkilemekte ve besin zincirinin son halkası olan insanları da tehdit etmektedir. Bu nedenle toprak kirliliğinin kontrol altına alınması gerekir. Toprağın PAH gibi hidrofobik organik kirleticilere ilgisi büyüktür ve bu kirleticiler için doğal bir alıcı ortam gibi davranır. Topraktaki PAH miktarı, kirlilik kaynağına yakınlık, sıcaklık ve iklim koşulları gibi faktörlere bağlı olarak değişim göstermektedir (Ortiz ve diğ., 2012; Bozlaker ve diğ., 2008; Chen ve diğ., 2011; Tasdemir ve Esen 2007a). Endüstriyel bölgeler ve yerleşim alanları PAH kirliliğinin yoğun olduğu başlıca bölgelerdir. Endüstriyel bölgelerde, antropojenik kaynaklı yanma aktiviteleri ve atmosferik çökelmeler topraktaki PAH kirliliğinin önemli bir kaynağını oluşturmaktadır (Smith ve Harrison 1996; Lee ve diğ., 2001; Gaga ve Tuncel 2001). Yerleşim bölgelerinde ise ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı ve trafik yoğunluğu bölge topraklarındaki PAH konsantrasyonlarının her geçen gün artmasına neden olmaktadır (Nadal ve diğ., 2004; Bozlaker ve diğ., 2008).

Bursa (40° 183'N, 29° 131'E), 2.500.000 kişilik nüfusuyla Türkiye'nin önemli metropoller arasında yer alan bir tarım ve sanayi şehridir (TÜİK, 2010). Türkiye'nin ilk organize sanayi bölgesi 1960 yılında Bursa'da kurulmuştur. Yıllar içerisinde çeşitli evsel ve endüstriyel kirleticilerin atmosfer, toprak ve yüzeysel sular gibi alıcı ortamlara kontrolsüz verilmesi bu şehirdeki çevre kirliliğinin gün geçtikçe artmasına neden olmuştur. Bölgede özellikle tekstil, otomotiv sanayi ve makine sanayinin yoğun olması çevresel kirliliğin ana kaynağını oluşturmaktadır. Sunulan çalışmada, önemli bir tarım alanı ve sanayi kenti olan Bursa'da, topraklardaki PAH kirliliğinin bölgesel değişiminin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda farklı toprak kullanım alanlarının PAH kirlilik seviyesi üzerindeki etkisi ve olası kirlilik kaynakları belirlenmiştir. Ayrıca, BaPeq değerleri hesaplanarak toksisite değerlendirmeleri yapılmıştır.

2. Veri ve Çalışma Alanı

2.1. Toprak Örneklerinin Alınması

Bu çalışmada, toprak kullanım amaçlarına göre 5 farklı alandaki PAH kirliliğinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, 2015 yılının kış mevsiminde Bursa ili sınırlarında yer alan toplam 20 farklı noktadan yüzeysel toprak örnekleri alınmıştır. Tekrarlanabilirliği sağlamak için tüm PAH ölçüm çalışmaları 2 tekrarlı yapılmıştır. Toprak örnekleri, yaklaşık 10 m² lik bir alan içerisinde 0-5 cm derinlikteki yüzeysel toprakların dört farklı noktasından alınan örneklerin karıştırılması ile elde edilmiştir. Örnekler içerisinden büyük taşlar ve bitkiler ayıklanarak alüminyum folyoya sarılmış, hava sızdırmaz plastik poşetlere konularak laboratuvara getirilmiştir. Toprak örnekleme esnasında topraktaki ışık ve sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Örnekler 2 mm'lik elekten elendikten sonra 10 g tartılarak PAH ön işlemleri için amber renkli şişeye alınmıştır.

Tablo 1. Örnekleme noktaları ve karakterizasyonu

Örnekleme Noktası	Toprak Sıcaklığı (°C)	Katı Madde (%)	Örnekleme Noktası	Toprak Sıcaklığı (°C)	Katı Madde (%)
1.Trafik	17	88	11.Endüstriyel	7	88
2.Endüstriyel	15	83	12.Endüstriyel	15	87
3.Trafik	6	93	13.Yerleşim	17	91
4.Yerleşim	6	78	14.Endüstriyel	16	88
5.Yerleşim	8	85	15.Endüstriyel	14	87
6.Yerleşim	12	86	16.Kırsal	14	84
7.Yerleşim	12	87	17.Kırsal	9	89
8.Trafik	12	92	18.Kırsal	2	81
9.Trafik-Mangal-Yerleşim	16	94	19.Kırsal	16	81
10.Kırsal	14	80	20.Kırsal	18	75

2.2. Ekstraksiyon ve Diğer Ön İşlemler

Örnekleme noktalarından alınarak laboratuvara getirilen topraklar metal spatula ile 5 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir. 2 mm'lik elekten geçirilen örneklerden 10 g tartılarak amber renkli şişelere alınmış ve üzerine hacimce 1/1 (v/v) oranında diklorometan/petroleteri (DCM/PE)'den oluşan 30 mL'lik solvent karışımı ilave edilmiştir. Ekstraksiyon öncesinde örnekler 1 mL verim standardı eklenmiştir. Tüm toprak örnekleri, orbital çalkalayıcıda 280 rpm'de 5 saat çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan çıkarılan örnekler 35 kHz Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Örnekler 110 mm çaplı cam elyaf filtereden toprak şişede kalacak şekilde süzülükten sonra şişede kalan toprak üzerine 25 mL DCM/PE (1/1:v/v) eklenip ikinci kez 30 dakikalık ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstrakt süzülerek bir önceki ile birleştirilmiştir. Örnek şişesi 5 mL DCM/PE (1/1:v/v) ile çalkalanıp filtre edilerek bu aşama tamamlanmıştır. Örneklerin hacimleri, döner buharlaştırıcıda 5 mL'ye düşürülmüştür. 15 mL Hegzan (HEX) balonuna ilave edilmiş ve hacim 2 mL'ye düşürüldükten sonra fraksiyonlarına ayırma aşamasına geçilmiştir. Fraksiyonlarına ayırma kolonu aşağıda yukarıya doğru sırasıyla cam yünü, 3 g deaktive edilmiş silisik asit, 2 g deaktive edilmiş alümina ve 1 cm yüksekliğinde aktive edilmiş sodyum sülfat (Na₂SO₄) içermektedir. Kolon, sırasıyla 20 mL DCM ile 20 mL PE geçirilerek temizlenmiştir. 2 mL'lik örnek kolondan tamamen geçtikten sonra 25 mL PE kolona ilave edilerek poliklorlu bifenil fraksiyonu toplanmıştır. Daha sonra kolona 20 mL DCM eklenerek PAH fraksiyonu ayrılmıştır. PAH örneklerinin hacmi yavaş bir azot gazı akımıyla 1 mL'ye indirilmiş ve cam viallere alınmıştır.

2.3. Toksikite Değerlendirme Hesaplamaları

Toksosite değerlendirmelerini yapabilmek için her bir PAH türüne ait toksisite denklik faktörü (TEF) değerleri kullanılarak PAH türlerine ait konsantrasyonlar BaP eşdeğer konsantrasyonuna (BaP_{eq}) çevrilmiştir. Bu çalışmada, Tsai ve diğ. (2004), Collins ve diğ. (1998) ve Jones ve diğ. (1989)'un çalışmalarında yer alan TEF değerleri kullanılmıştır. Buna göre TEF değerleri, BaP ve DahA için 1; BaA, BbF, BkF, InP için 0,1; Ant, Chr, BghiP için 0,01 ve Phe, Fl, Pyr için 0,001'dir (Tsai ve diğ., 2004; Jones ve diğ., 1989; Collins ve diğ., 1998). BaP_{eq} konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir (Karacık ve diğ., 2009; Garcia ve diğ., 2012):

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

$\sum BaP_{eq}$: Toplam toksisite denklik konsantrasyonu (ng/g KM),
 C_n : Örnekteki her bir PAH türüne ait konsantrasyon (ng/g KM),
 TEF_n : Örnekteki her bir PAH türü için toksisite denklik faktörü

2.4. Kalite Güvenilirliği / Kalite Kontrol

Toprak örnek sayısının %10'u kadar arazi şahit örneği hazırlanarak örnekleme ve işlemler sırasında herhangi bir kirlenmenin olup olmadığı tespit edilmiştir (Wang ve diğ., 2007; Karaca ve Tasdemir 2014). Toprak örneklerinin alınması sırasında 5 gr aktive edilmiş Na₂SO₄ içeren amber renkli şişenin ağzı açık tutularak arazi şahitleri hazırlanmıştır (Karaca ve Tasdemir 2013; Karaca ve Tasdemir 2011). Toprak örneklerine uygulanan işlemler şahitlere de uygulanmıştır. Her bir örneğe 4 ng/mL Standard Mix A PAH verim standardı ilave edilmiştir.

PAH konsantrasyonları Agilent 7890 Model Gaz Kromatografisi (GC)'nin Agilent 5975C kütle seçicili üçlü eksenli detektörü (MSD) ile ölçülmüştür. GC-MS'te ölçülen PAH konsantrasyonları

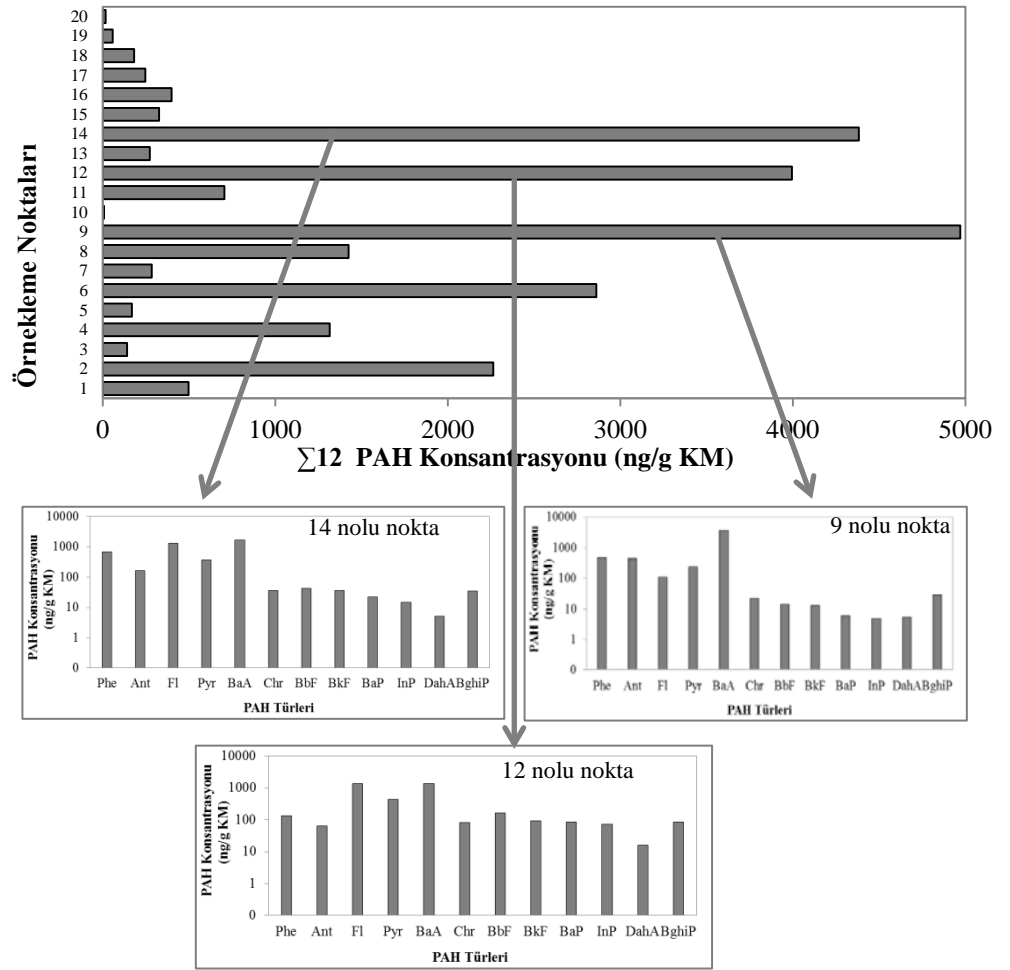
verim standardına göre düzeltilmiştir. Phenanthrene-d10, Chrysene-d12 ve Perylene-d12 için ortalama verim değerleri sırasıyla %30, %85 ve %65 mertebelerindedir. Her bir PAH türü için belirlenme sınırları (LOD) hesaplanmıştır. Şahitlerde ölçülen PAH miktarının ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile LOD değeri bulunmuştur (LOD=Şahit ort.+3std.sapma) (Tasdemir ve diğ., 2004; Stevens ve diğ., 2003). Tüm örneklerde PAH türlerine ait miktarlar belirlendikten sonra bu değerler LOD değeri ile kıyaslanmıştır. LOD'den küçük çıkan PAH değerleri hesaplamalara katılmamıştır. PAH analizinden önce, GC-MS cihazının verdiği sonuçların lineerliğini tanımlayabilmek için yedi konsantrasyon değerine göre (0.01, 0.1, 0.5, 1.25, 2.5, 5 ve 10 µg/mL) kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri >0,99 mertebesinde dir. Cihazın performansı 24 saatte bir orta noktası kalibrasyon standardının analizlenmesiyle kontrol edilmiştir. PAH sonuçları toprak örneklerinin katı maddesine göre düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g KM biriminde verilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Önemli bir tarım ve sanayi kenti olan Bursa ilinde topraklardaki PAH kirlilik düzeyinin bölgesel değişimine dair değerlendirmeler ve toksik türlerin mevcudiyeti aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

3.1. Bursa Topraklarında $\Sigma 12$ PAH Konsantrasyonları

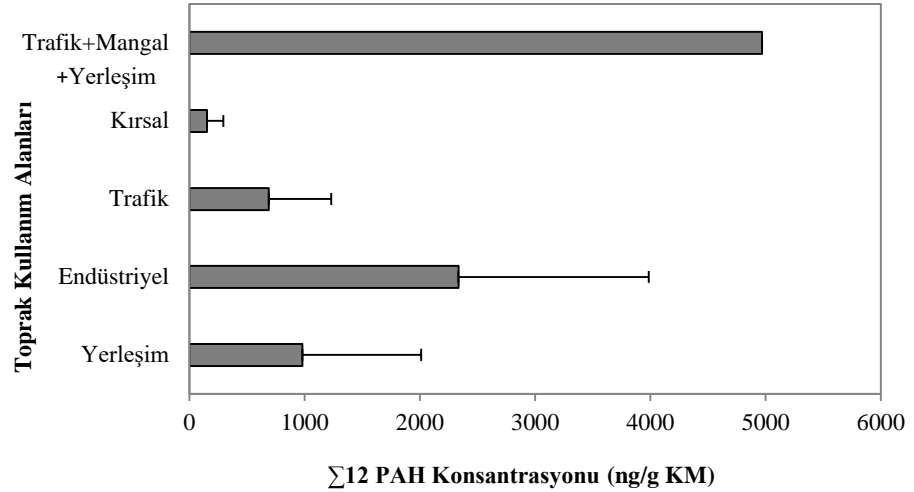
$\Sigma 12$ PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimi Şekil 1'de verilmiştir. Bursa topraklarındaki $\Sigma 12$ PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişim aralığının 8-4970 ng/g KM olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler, Bozlaker ve diğ. (2008) tarafından İzmir'de (Türkiye) yapılan çalışma sonuçlarıyla kıyaslanabilir niteliktedir. İzmir'de çalışmanın yapıldığı bölgede endüstriyel faaliyetlerin yoğunluğu ve nüfusun çokluğu Bursa'daki ile benzerlik göstermekte olup buna bağlı olarak yüzey topraklarındaki PAH kirliliklerinin yüksek seviyelerde olduğu kanaatine varılmıştır. En yüksek $\Sigma 12$ PAH konsantrasyonu 9 numaralı örnekleme noktasında ölçülmüştür (4970 ng/g KM). Bu örnekleme noktasında üç farklı PAH kirlilik kaynağı bir arada etkili olmaktadır. Bunlar; trafik, ısınma amaçlı yakıt kullanımı ve mangal kömürü kullanımıdır. Trafik'in PAH kirliliğindeki önemli faktörlerden biri olduğu bilinmektedir. Araştırmacılar, atmosferdeki ve/veya topraktaki PAH kirliliğinin trafik'in yoğun olduğu bölgelerde nispeten yüksek çıktığını ortaya koymuştur (Zhang ve diğ., 2006; Bortey-Sam ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2013; Smith ve Harrison 1996). Örnekleme döneminde kentte hava sıcaklıkları oldukça düşük seviyelerde seyretmiş olup 17 °C'yi aşmamıştır. Hava sıcaklıkları düşük olduğu için ısınma amaçlı yakıt kullanımı yükündür. Dolayısıyla atmosferik PAH kirliliğinin ve buna bağlı olarak topraktaki PAH kirliliğinin yüksek olması beklenir (Nadal ve diğ., 2004; Papageorgopoulou ve diğ., 1999; Tasdemir ve Esen 2007b; Bae ve diğ., 2002). Endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu iki bölge toprağındaki PAH konsantrasyonları da nispeten yüksek çıkmıştır. 14 nolu örnekleme noktasının bulunduğu bölgede PAH konsantrasyonlarının yüksek çıkmasında, bu bölgede faaliyet gösteren çimento fabrikasında gerçekleşen ısı işlemlerin rol oynadığı düşünülmektedir (Mosca ve diğ., 2012; Cho ve diğ., 2014; Jiao ve diğ., 2009). 12 nolu örnekleme noktasında ise yakınında bulunan demir çelik fabrikasının PAH kirliliğine sebep olduğu ifade edilebilir (Odabasi ve diğ., 2009).



Şekil 1. Topraklardaki PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimi.

Şekil 1'de kirliliğin en yoğun olduğu 3 örnekleme noktası (9,12 ve 14 nolu noktalar) için 12 PAH türünün dağılımı verilmiştir. Her 3 örnekleme noktasında da 4 halkalı türlerin toplamının (Fl, Pyr, BaA ve Chr) baskın olduğu tespit edilmiştir. Bu noktalar dışındaki 17 örnekleme noktasında da benzer durum söz konusu olup baskın olan türlerin 4 halkalılar olduğu görülmüştür. Literatürdeki çalışmalarda topraklardaki PAH tür dağılımlarının farklılık gösterdiği görülmüştür. Çin-Nanjing, Çin-Şangay (Yin ve diğ., 2008; Wang ve diğ., 2013) ve İspanya-Tarrogo (Nadal ve diğ., 2004) topraklarında yapılan çalışmalarda 4 halkalılar baskın türler olduğu rapor edilmiştir. Nadal ve diğ. (2004) petrokimya kompleksi yakınındaki toprakta 2- ve 5-, 6- halkalı türlerin, kimya endüstrisi yakınında ise 3-, 4- halkalılar baskın türler olduğunu tespit etmiştir. Çimento fabrikaları civarındaki topraklarda hafif türlerin (3 halkalılar) baskın türler olduğu rapor edilmiştir (Orecchio, 2010; Jiao ve diğ., 2009).

Yüzeysel toprak örneklerinin alındığı 20 nokta toprak kullanım alanları açısından 5 farklı kategoriye ayrılmış ve her bir kategoriye ait ortalama Σ_{12} PAH konsantrasyonları ile standart sapma değerleri Şekil 2'de verilmiştir. Bu kapsamda, endüstriyel alanlardan 5 adet örnek, yerleşim alanlarından 5 adet örnek, trafiğin yoğun olduğu alanlardan 3 adet örnek ve kırsal alanlardan 6 adet örnek alınmıştır. Ayrıca, birçok PAH kirlilik kaynağının etkisinde kalan trafik-yerleşim-kömür kullanımı alanından da 1 adet örnek alınmıştır. En kirliliği olan trafik+mangal+yerleşim alanından alınan örnekteki Σ_{12} PAH konsantrasyonu daha önce de belirtildiği üzere 4970 ng/g KM olarak ölçülmüştür. En az kirlilik ise beklenildiği üzere kırsal alan topraklarında ölçülmüştür. Bu kategori için ortalama Σ_{12} PAH konsantrasyonu ve standart sapma değeri 152 ± 172 ng/g KM'dir. Benzer şekilde, Nadal ve diğ. (2004) tarafından İspanya topraklarında yapılan çalışmada 3 farklı kırsal alandaki ortalama Σ_{15} PAH konsantrasyonu 112 ng/g KM olup sunulan çalışma sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Kırsal alanlarda PAH kirliliğinin atmosferik taşınım kaynaklı olduğu söylenebilir. Endüstriyel alan PAH kirliliğinin yüksek olduğu ikinci alandır. Yerleşim ve trafik alanlarındaki kirlilik seviyeleri birbirine yakın olup ortalama Σ_{12} PAH konsantrasyonları sırasıyla 982 ± 1242 ve 688 ± 670 ng/g KM'dir. Yerleşim alanlarında ısınma amaçlı yakıt kullanımının, trafiğin yoğun olduğu alanlarda ise egzoz gazlarının topraktaki PAH kirliliğinin artmasına sebep olduğu söylenebilir.

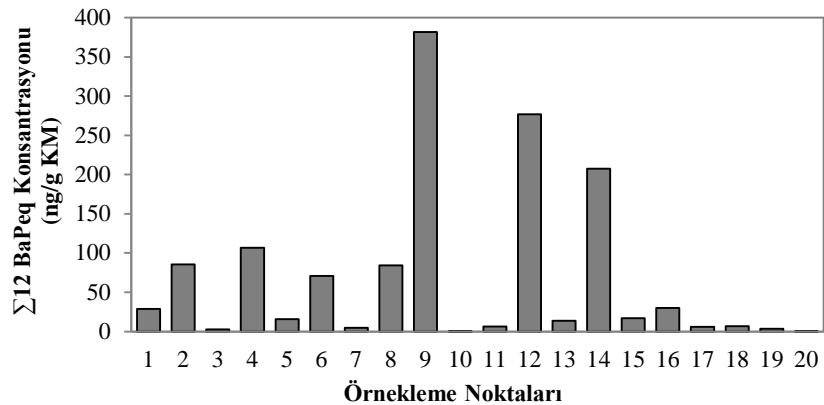


Şekil 2. Farklı toprak kullanım alanlarındaki ortalama Σ12 PAH konsantrasyonları.

3.2. Topraktaki PAH'lar İçin Toksikite Değerlendirmeleri

EPA tarafından önceliklendirilen 16 PAH türünden 7 tanesi insanlar için muhtemel kanserojen kirletici olarak tanımlanmaktadır (IARC 2010). Bu türler benzoantrasen (BaA), benzopiren (BaP), benzoflorenten (BbF), kresen (Chr), dibenzoantrasen (DahA) ve indeno piren (InP) olarak sıralanabilir. Yedi türün her bir örnekleme noktasındaki toplam (\sum_7 kanserojen PAH) konsantrasyonlarının 1-3684 ng/g KM arasında değiştiği görülmüştür. Toplam PAH'ların %5-74'ünün bu türlerden oluştuğu tespit edilmiştir. PAH kirliliğinin en fazla olduğu 9, 14 ve 12 nolu örnekleme noktalarında \sum_7 kanserojen PAH'ların % etkisi sırasıyla %74, %47 ve %42 olarak hesaplanmıştır.

PAH'ların sebep olacağı sağlık risklerini belirlemek üzere EPA tarafından geliştirilen TEF metodolojisi kullanılmıştır. Özellikleri en iyi bilinen ve toksisitesi en yüksek olan Benzo(a)piren (BaP) referans PAH bileşiği olarak kullanılmıştır (USEPA, 1993). TEF değerleri kullanılarak PAH türlerine ait konsantrasyonlar BaP eşdeğer konsantrasyonuna (BaP_{eq}) çevrilmiştir. Her bir örnekleme noktası için Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanan toplam BaP_{eq} konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 3'te verilmiştir. Şekle göre $\sum_{12} BaP_{eq}$ değerleri 0,1 ile 381,8 ng/g KM arasında değişim göstermekte olup ortalama değer 67 ± 101 ng/g KM'dir. \sum_{12} PAH miktarının en yüksek çıktığı üç örnekleme noktasında (9, 12, 14) $\sum_{12} BaP_{eq}$ değerleri de yüksek çıkmıştır. En yüksek $\sum_{12} BaP_{eq}$ değeri 381,8 ng/g KM olup 9 nolu örnekleme noktasında elde edilmiştir. Türkiye'de BaP_{eq} için herhangi bir sınır değer bulunmamaktadır. *Kanada Çevre Kalite Kılavuzu'nda* tarımsal ve endüstriyel kullanım alanları için topraktaki $\sum_7 BaP_{eq}$ değerinin 5300 ng/g KM'yi aşmaması gerektiği ifade edilmektedir. (CCME, 1999). Bursa topraklarında, CCME'de belirtilen $\sum_7 BaP_{eq}$ sınır değerinin aşılmadığı tespit edilmiştir. Farklı ülke topraklarında yapılan toksisite belirleme çalışmalarında toplam 16 BaP_{eq} değerleri İspanya'da 24-124 ng/g KM (Nadal ve diğ., 2004), İtalya'da 3-69 ng/g KM (Orecchio 2010), Kuzey İspanya'da 1-98 ng/g KM (Garcia ve diğ., 2012), Gana'da 1-188 ng/g KM (Bortey-Sam ve diğ., 2014), Kanada'da 5-4931 ng/g KM (Man ve diğ., 2013) aralığında değişim göstermiştir. İstanbul Boğazı (Türkiye) sediment örneklerinde ise bu değer 0,1-382 ng/g KM arasında değişmekte olup (Karacik ve diğ., 2009) Bursa topraklarındaki toplam BaP_{eq} değerleriyle benzerlik göstermektedir.



Şekil 3. Toprak örneklerindeki toplam BaP_{eq} konsantrasyonları.

4. Tartışma

PAH kaynaklı toprak kirliliğinin mevcut durumunun ortaya konması kirlilik seviyesinin tespiti ve ıslah çalışmalarının planlanması açısından önem arz etmektedir. Bursa ili yoğun endüstriyel faaliyetler ve nüfus yükünün getirdiği tehditlerle karşı karşıyadır. Bursa'da PAH'tan kaynaklanan atmosferik kirliliğe ilişkin veriler mevcuttur. Ancak önemli bir tarım kenti olmasına rağmen topraklardaki PAH kirliliğinin düzeyine ilişkin veriler sınırlı sayıdadır. Sunulan çalışma ile literatürdeki bu boşluğun doldurulması amaçlanmıştır. Sunulan çalışmada öne çıkan bazı sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Örneklem noktaları toprak kullanım alanları açısından 5 farklı kategoriye ayrılmış olup en yüksek ortalama konsantrasyonlar trafik+mangal+yerleşim bölgesinde (4970 ng/g KM) ve endüstriyel alanlarda (2335 ng/g KM) ölçülmüştür. Demir-çelik ve çimento fabrikalarının önemli birer PAH kaynağı olduğu ortaya konmuştur.
- PAH kirliliğinin en az olduğu topraklar kırsal bölge topraklarıdır. Bu bölgelerdeki tek PAH kaynağının atmosferik taşınım olduğu dikkate alındığında kirlilik seviyesinin düşük çıkması makul bir sonuç olarak değerlendirilmektedir.
- Toprak örneklerindeki PAH konsantrasyonları ve TEF değerleri kullanılarak hesaplanan $\sum_{12} \text{BaP}_{\text{eq}}$ değerleri 0,1 ile 381,8 ng/g KM arasında değişim göstermiştir. Bu değerler, Kanada Çevre Kalite Kılavuzu'ndaki sınır değeri (5300 ng/g KM) aşmamıştır.

5. Teşekkürler

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 114Y833 nolu projesi tarafından desteklenmiştir. Melis HATİPOĞLU'na ve Sabriye SİVRİ'ye laboratuvar aşamasındaki özverili çalışmaları için teşekkür ederim.

6. Kaynaklar

- ATSDR-Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1995), "Toxicological Profile For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)", Atlanta (GA): Department Of Health And Human Services, Public Health Service, USA
- Bae, S.Y., Yi, S.M., Kim, Y.P. (2002), Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 5491-5500.
- Bortey-Sam, N., Ikenaka, Y., Nakayama, S.M.M., Akoto, O., Yohannes, Y.B., Baidoo E, Mizukawa, H., Ishizuka, M. (2014), Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana, *Science of the Total Environment*, 496, 471-478.
- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., Odabasi, M. (2008), Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 153,1093-1102.
- CCME-Canadian Council Of Minister of the Environment, (2010), "Canadian Soil Quality Guidelines For The Protection Of Environmental And Human Health:Carcinogenic And Other PAHs, In: In Canadian Environmental Quality Guidelines", Canadian Coucil Of Ministers Of The Environment, Winnipeg.
- Chen, Y.J., Feng, Y.L., Xiong, S.C., Liu, D.Y., Wang, G., Sheng, G.Y., Fu, J.M. (2011), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Shanghai, China, *Environmental Monitoring and Assessment*, 172, 235-247.
- Cho, Y., Kim, G.B., Cho, Y.S., Choi, M.S., Ryu, S.H., Choi, S.H., Park, Y.K., Choi, J.W. (2014), Polycyclic aromatic hydrocarbons exposure in residents living near a cement factory with kilns, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 87, 889-896.
- Collins, J.F., Brown, J.P., Alexeeff, G.V., Salmon, A.G. (1998), Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 28, 45-54.
- Gaga, E.O., Tuncel, S.G. (2001), The Occurrence And Distribution Of Trace Organic Compounds in Ankara Precipitation, *Second International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*, İstanbul/Turkey.
- Garcia, R., Diaz-Somoano, M., Calvo, M., Lopez-Anton, M.A., Suarez, S., Ruiz, I.S., Martinez-Tarazona, M.R. (2012), Impact of a semi-industrial coke processing plant in the surrounding surface soil part ii: PAH content, *Fuel Processing Technology*, 104, 245-252.
- Hu, Y.D., Bai, ZP., Zhang, L.W., Wang, X., Zhang, L., Yu, Q.C., Zhu, T. (2007), Health risk assessment for traffic policemen exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Tianjin, China, *Science of the Total Environment*, 382, 240-250.
- IARC-International Agency For Research On Cancer (1986), PAH As Occupational Carcinogens, In: Bjorseth, A., Becker, G. (Eds.), *PAH Work Atmosphere Occurrence And Determination*, CRC Press, Boca Raton, FL..
- Jiao, W.T., Lu, Y.L., Wang, T.Y., Li, J., Han, J.Y., Wang, G., Hu, W.Y. (2009), Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils around guanting reservoir, Beijing, China, *Chemistry and Ecology*, 25, 39-48.

- Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Vogt, N.B. (1989), Organic contaminants in welsh soils - polynuclear aromatic-hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 23, 540-550.
- Karaca, G., Tasdemir, Y. (2011), Effect of diethylamine on PAH removal from municipal sludge under UV light, *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 1777-1784.
- Karaca, G., Tasdemir, Y. (2013), Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from industrial sludges in the ambient air conditions: automotive industry, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 48, 855-861.
- Karaca, G., Tasdemir, Y. (2014), Migration of PAHs in food industry sludge to the air during removal by UV and TiO₂, *Science of the Total Environment*, 488, 358-363.
- Karacik, B., Okay, O.S., Henkelmann, B., Bernhoft, S., Schramm, K.W. (2009), Polycyclic aromatic hydrocarbons and effects on marine organisms in the Istanbul strait, *Environment International*, 35, 599-606.
- Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara M., Altiok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, M. (2012), Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region, *Atmospheric Pollution Research*, 3, 435-449.
- Latimer, L.S., Zheng, J. (2003), *The sources, transport and fate of PAHs in marine environment an exotoxicological perspective* wiley, Chichester. John Wiley & Sons Ltd, USA.
- Lee, S.C., Ho, K.F., Chan, L.Y., Zielinska, B., Chow, J.C. (2001), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 35, 5949-5960.
- Man, Y.B., Kang, Y., Wang, H.S., Lau, W., Li, H., Sun, X.L., Giesy, J.P., Chow, K.L., Wong, M.H. (2013), Cancer risk assessments of hong kong soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Hazardous Materials*, 261, 770-776.
- Mosca, S., Torelli, G., Tramontana, G., Guerriero, E., Rotatori, M., Bianchini, M. (2012), Concentration of organic micropollutants in the atmosphere of Trieste, Italy, *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1927-1935.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. (2004), Levels of PAHs in soil and vegetation samples from tarragona county, Spain, *Environmental Pollution*, 132, 1-11.
- Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Bozlaker, A., Demircioglu, H., Altiok, H., Yatkin, S., Cetin, B. (2009), Electric arc furnaces for steel-making: hot spots for persistent organic pollutants, *Environmental Science and Technology*, 43, 5205-5211.
- Odabasi, M., Falay, E.O., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. (2015), Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region, *Environmental Science and Technology*, 49, 2105-2114.
- Orecchio, S. (2010), Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a natural reserve (isola delle femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 358-368.
- Ortiz, R., Vega, S., Gutierrez, R., Gibson, R., Schettino, B., Ramirez, M.D. (2012), Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in top soils from rural terrains in Mexico City, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 428-432.
- Papageorgopoulou, A., Manoli, E., Touloumi, E., Samara, C. (1999), polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of greek towns in relation to other atmospheric pollutants, *Chemosphere*, 39, 2183-2199.
- Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Aksoy, E., Tasdemir, Y. (2011), Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (pcb) concentrations in soils of an industrialized city In Turkey", *Journal of Environmental Management*, 92, 724-732.
- Smith, D.J.T., Harrison, R.M. (1996), concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere, *Atmospheric Environment*, 30, 2513-2525.
- Stankovic, D., Krstic, B., Nikolic, N. (2008), Effect of traffic on the soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 22, 736-741.
- Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C. (2003), "PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, And Polychlorinated N-Alkanes In UK Sewage Sludge: Survey Results and Implications", *Environmental Science and Technology*, 37, pp.462-467.
- Tasdemir Y, Esen F (2007a), Urban air PAHs: concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site In Turkey, *Atmospheric Research*, 84, 1-12.
- Tasdemir, Y., Esen, F. (2007b), Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site In Turkey, *Atmospheric Environment*, 41, 1288-1301.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T.J., Holsen, T.M. (2004), Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles, *Atmospheric Environment*, 38, 2447-2456.
- Telli-Karakoc, F., Tolun, L., Henkelmann, B., Klimm, C., Okay, O., Schramm, K.W. (2002), Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the bay of Marmara sea: Izmit bay, *Environmental Pollution*, 119, 383-397.

- Tsai, P.J., Shih, T.S., Chen, H.L., Lee, W.J., Lai, C.H., Liou, S.H. (2004), Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers, *Atmospheric Environment*, 38, 333-343.
- US Environmental Protection Agency (EPA) (1999), Compendium Method TO-13A, Cincinnati, OH, USA.
- US Environmental Protection Agency (EPA) (1993), United States Environmental Protection Agency, Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Vol EPA/600/R/089. Washington, DC: Office of Research and Development, USA.
- Wang, X.T., Miao, Y., Zhang, Y., Li, Y.C., Wu, M.H., Yu, G. (2013), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk, *Science of the Total Environment*, 447, 80-89.
- Wang, Y.W., Zhang, Q.H., Lv, J.X., Li, A., Liu, H.X., Li, G.G., Jiang, G.B. (2007), Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants In China, *Chemosphere*, 68, 1683-1691.
- Weiss, P., Riss, A., Gschmeidler, E., Schentz, H. (1994), Investigation of heavy-metal, PAH, PCB patterns and PCDD/F profiles of soil samples from an industrialized urban area, (linz, upper austria) with multivariate statistical-methods, *Chemosphere*, 29, 2223-2236.
- Wilcke, W. (2007), Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, *Geoderma*, 141,157-166.
- Wilcke, W., Amelung, W., Krauss, M., Martius, C., Bandeira, A., Garcia, M. (2003), Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones Of Brazil” *Organic Geochemistry*, 34, 1405-1417.
- Zhang, H.B., Luo, Y.M., Wong, M.H., Zhao, Q.G., Zhang, G.L. (2006), Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils”, *Environmental Pollution*, 141, 107-114.