



**NİLÜFER ÇAYI ÜZERİNDEKİ HAVA, SU VE
SEDİMENT ÖRNEKLERİNDEKİ ORGANİK
KİRLETİCİLERİN VE KAYNAKLARININ
BELİRLENMESİ**

Mehmet Ferhat SARİ



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİLÜFER ÇAYI ÜZERİNDEKİ HAVA, SU VE
SEDİMENT ÖRNEKLERİNDEKİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN VE
KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ**

Mehmet Ferhat SARI
0000-0001-7114-7286

Prof. Dr. Fatma ESEN
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

NİLÜFER ÇAYI ÜZERİNDEKİ HAVA, SU VE SEDİMENT ÖRNEKLERİNDEKİ ORGANİK KİRLETİCİLERİN VE KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Mehmet Ferhat SARİ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma ESEN

Bu çalışmada, Bursa ilindeki Nilüfer Çayı güzergâhı boyunca aylık olarak 6 farklı noktadan dış ortam havası, 7 farklı noktadan ise yüzeysel su ve sediment örneklerindeki polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve poliklorlu bifenil (PCB) konsantrasyonlarının zamansal ve bölgesel dağılımları, bölgelerin birbirleri ile olan ilişkileri, hava-su ve su-sediment medyalarındaki kirletici geçişleri ve akıları, ve muhtemel kaynaklarının belirlenmesi değerlendirilmiştir. Hava örneklerinin toplanmasında pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler), yüzeysel su örneklerinin toplanmasında poliüretan bidonlar ve sediment örneklerinin toplanmasında Ekman kepçesi kullanılmıştır. Örnekleme süresi olarak Ekim 2021-Eylül 2022 tarihleri arası seçilmiştir. Örnekleme periyodu ise hava, su ve sediment örnekleri için aylık olarak belirlenmiştir.

Örnekleme süresi boyunca toplam 16 PAH ($\sum_{16}\text{PAH}$) konsantrasyonları hava, yüzeysel su (çözünmüş ve partikül faz) ve sediment örnekleri için sırasıyla $96,2\pm45,0$ ng/m³, $360,9\pm296,2$ µg/L, $120,6\pm119,7$ µg/L ve $347,1\pm224,9$ ng/g kuru ağırlık (KA) olarak bulunmuştur. Benzer şekilde toplam 41 PCB ($\sum_{41}\text{PCB}$) konsantrasyonları hava, yüzeysel su (çözünmüş ve partikül faz) ve sediment örnekleri için sırasıyla $932,4\pm491,2$ pg/m³, $53,8\pm54,7$ µg/L, $92,8\pm59,3$ µg/L ve $71,4\pm38,7$ ng/g KA olarak bulunmuştur. Her iki kirletici için hava, su ve sediment örneklerindeki en düşük konsantrasyon seviyeleri arka plan (Keles) örnekleme noktasında, en yüksek konsantrasyon seviyeleri ise sanayi ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu örnekleme noktalarında (Hasanağa ve Karacabey) ölçülmüştür. PAH'ların muhtemel kaynakları arasında evsel ve endüstriyel faaliyetler, PCB'lerin ise muhtemel kaynakları arasında örnekleme noktalarının yakınlarında bulunan endüstriyel faaliyetler yer almaktadır. Kirleticilerin hava-su ve su-sediment arasındaki dağılımlarının belirlenmesinde fugasite oranlarından yararlanılmıştır. Fugasite oranlarına göre her iki kirletici için de sudan havaya (buharlaşıma) ve sudan sedimente bir geçişin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fugasite, pasif hava örnekleyici, PAH, PCB, sediment, yüzeysel sular

2023, xv + 147 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINATION OF ORGANIC POLLUTANTS AND THEIR SOURCES IN AIR, WATER AND SEDIMENT SAMPLES ON NILUFER STREAM

Mehmet Ferhat SARİ

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

Supervisor: Prof. Dr. Fatma ESEN

In this study, the temporal and regional distributions, the relationship among the sampling points, pollutant transitions and fluxes in air-water and water-sediment media, and identification of possible sources of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in ambient air from 6 different points, surface water and sediment samples from 7 different points on a monthly basis along the route of Nilüfer Stream in Bursa province were evaluated. Passive air samplers (PASs) were used to collect air samples, polyurethane drums were used to collect surface water samples, and Ekman buckets were used to collect sediment samples. Between October 2021 and September 2022 was chosen as the sampling period. The sampling period was determined monthly for air, water and sediment samples.

During the sampling period, total concentrations of 16 PAHs ($\sum_{16}\text{PAH}$) were 96.2 ± 45.0 ng/m³, 360.9 ± 296.2 µg/L, 120.6 ± 119.7 µg/L, 347.1 ± 224.9 ng/g DW for air, surface water (dissolved and particulate phase) and sediment samples, respectively. Similarly, total 41 PCB ($\sum_{41}\text{PCB}$) concentrations were 932.4 ± 491.2 pg/m³, 53.8 ± 54.7 µg/L, 92.8 ± 59.3 µg/L and 71.4 ± 38.7 ng/g DW for air, surface water (dissolved and particulate phase) and sediment samples, respectively. For both pollutants, the lowest concentration levels in the air, water and sediment samples were measured at the background (Keles) sampling point, and the highest concentration levels were measured at the sampling points (Hasanağa and Karacabey) where industrial and agricultural activities were intense. Possible sources of PAHs include domestic and industrial activities, and possible sources of PCBs include industrial activities near sampling points. Fugacity ratios were used to determine the distribution of pollutants between air-water and water-sediment. According to the fugacity ratios, it was determined that there was a transition from water to air (volatilization) and from water to sediment for both pollutants.

Key words: Fugacity, passive air sampler, PAH, PCB, sediment, surface water

2023, xv + 147 pages.

TEŞEKKÜR

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim süresince değerli bilgilerini, tecrübelerini ve samimiyetini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Fatma ESEN'e,

Örneklerin kütle değerlerini belirlememde desteklerini esirgemeyen Gebze Teknik Üniversitesi'nden sayın hocamlarım Prof. Dr. Banu ÇETİN ve Arş. Gör. Işıl ÇELİK SAĞLAM'a:

Bu tezin oluşturulmasında katkı ve bilgilerini her zaman benimle paylaşan tez izleme komitesindeki sayın hocamlarım Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU ve Dr. Öğr. Üyesi Saadet HACISALIHOĞLU'na:

Örneklerin toplanması ve laboratuvar ortamına getirilmesi sırasında canla başla bana destek olan Alpay KARAOĞLAN, Celal ŞENEL, Recep AKSAKAL ve Umut BALTA'ya:

Bugünlere gelmemi sağlayan ilk öğretmenim canım annem Nilgün SARI'ye, babam Veli SARI'ye, abim Ozan SARI'ye ve ikizim Mahmut Cemal SARI'ye:

Bu çalışmanın maddi desteğini sağlayan Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BaP) (Proje no: OUAP (MH)-2020/8)'ne teşekkür ederim.

Mehmet Ferhat SARI
25/05/2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK'lar).....	3
2.1.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar).....	5
2.1.2. Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)	11
2.2. Hava-Su Dağılım Katsayısı (H) Modeli	16
2.3. Oktanol-Hava (K _{OA}) ve Oktanol-Su (K _{OW}) Dağılım Katsayısı Modeli	17
2.4. Yüzeysel Sulardaki Çözünmüş/Partikül Faz Dağılımları	18
2.5. Hava-Su ve Sediment-Su Arasındaki PAH ve PCB Geçişleri.....	18
2.6. Hava-Su Arasındaki PAH ve PCB Geçiş Akıları	20
2.7. Su-Sediment Arasındaki PAH ve PCB Geçiş Akıları	22
2.8. Hava, Su ve Sediment Örneklerindeki PAH ve PCB Konsantrasyon Seviyeleri ..	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM	27
3.1. Örnekleme Programı.....	27
3.2. Örnekleme Bölgeleri.....	27
3.3. Örnekleme Yöntemi.....	29
3.3.1. Dış ortam hava örnekleme.....	29
3.3.2. Yüzeysel su örnekleme.....	31
3.3.3. Sediment örnekleme.....	31
3.3.4. Sediment örneklerinin nem tayini.....	32
3.4. Örnekleme Materyallerin Hazırlanması	32
3.4.1. Cam malzemeler	32
3.4.2. Analizlerde kullanılan PÜK disk, cam elyaf fitre ve XAD-2 reçinenin hazırlanması	33
3.5. Örneklerin Ekstraksiyonu, Analize Hazırlanması ve Fraksiyonlarına Ayrılmaları...	33
3.6. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği.....	37
3.6.1. Örnekleme materyallerinin hazırlanması.....	38
3.6.2. Ekstraksiyon işlemleri	38
3.6.3. Analitik standartlar	39
3.6.4. Şahit örneklerinin alınması	40
3.6.5. Bulunma sınır değerleri (LOD)	40
3.7. İstatistiksel Yöntemler	41
3.8. Kirleticilerin Muhtemel Kaynaklarının Belirlenmesi.....	41
3.8.1. PAH'ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesi	41
3.8.2. PCB'lerin muhtemel kaynaklarının belirlenmesi	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	45
4.1. PAH Konsantrasyonları	45
4.1.1. Dış ortam hava örneklerindeki PAH konsantrasyonları	45
4.1.2. Yüzeysel su örneklerindeki PAH konsantrasyonları	51

4.1.3. Sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonları	57
4.2. PCB Konsantrasyonları	63
4.2.1. Dış ortam hava örneklerindeki PCB konsantrasyonları.....	63
4.2.2. Yüzeysel su örneklerindeki PCB konsantrasyonları.....	68
4.2.3. Sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonları.....	72
4.3. Örnekleme Bölgelerinin Birbirleri Arasındaki İlişkilerinin Belirlenmesi	77
4.4. Hava ve Su Ortamları Arasındaki Kirletici Geçişleri ve Net Akı Değerleri	82
4.4.1. PAH geçişleri ve net akı değerleri	82
4.4.2. PCB geçişleri ve net akı değerleri	86
4.5. Su ve Sediment Ortamları Arasındaki Kirletici Geçişleri ve Net Akı Değerleri...	89
4.5.1. PAH geçişleri ve net akı değerleri	89
4.5.2. PCB geçişleri ve net akı değerleri	93
4.6. PAH ve PCB'lerin Kaynak Tanımlanması	97
4.6.1. Dış ortam havasındaki muhtemel PAH kaynakları	97
4.6.2. Yüzeysel su örneklerinde muhtemel PAH kaynakları.....	101
4.6.3. Sediment örneklerindeki muhtemel PAH kaynakları	107
4.6.4. Dış ortam havasındaki muhtemel PCB kaynakları	109
4.6.5. Yüzeysel su örneklerindeki muhtemel PCB kaynakları	113
4.6.6. Sediment örneklerindeki muhtemel PCB kaynakları	117
5. SONUÇLAR.....	119
KAYNAKLAR	124
ÖZGEÇMİŞ	145

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
m^3	Metreküp
cm^3	Santimetreküp
ng/m^3	Nano gram/metreküp
pg/m^3	Piko gram/metreküp
%	Yüzde
$^{\circ}C$	Santigrat derece
cm	Santimetre
μm	Mikrometre
Pa	Paskal
P	Basınç
L	Litre
mL	Mili litre
f	Fugasite
$\approx$	Yaklaşık
ng	Nano gram
pg	Piko gram
H	Henry Sabiti
K_{OW}	Oktanöl-su dağılım katsayısı
K_{sed}	Sediment-su dağılım katsayısı
K_{OA}	Oktanöl-hava dağılım katsayısı
K_{OC}	Organik karbon dağılım katsayısı
K_D	Çözünmüş/partikül faz dağılım katsayısı
f_{oc}	Organik karbon fraksiyonu
Ch	Havadaki kirletici konsantrasyonu
Cs	Sudaki kirletici konsantrasyonu
F	Ak1
K_H	Hava fazındaki toplam kütle transfer katsayısı
K_S	Su fazındaki toplam kütle transfer katsayısı
R	İdeal gaz yasası sabiti
T	Sıcaklık
k_h	Hava fazındaki bireysel kütle transfer katsayısı
k_s	Su fazındaki bireysel kütle transfer katsayısı
U	Rüzgar hızı
Sc	Schmidt sayısı
ΔH	Buharlaştırma entalpisi
$k_{seddiff}$	Sediment-su arasındaki difüzyon sabitini
δ_{bl}	Sınır tabaka kalınlığı
M	Moleküler ağırlık
DW	Sudaki moleküler difüzyon katsayısını
$\bar{x}$	Ortalama kirletici konsantrasyonu
m	Lineer regresyon eğim değeri
b	Lineer regresyon kesişim değeri
$\pm$	Artı-eksi
v/v	Hacim/hacim

Kısaltmalar	Açıklama
ACE	Aseton
AHÖ	Aktif hava örnekleyici
EPA	Çevre koruma ajansı
GC	Gaz kromatografisi
KA	Kuru ağırlık
KOK	Kalıcı organik kirletici
HEX	Hekzan
IARC	Uluslararası kanser araştırma ajansı
LOD	Bulunma sınır değeri
MeOH	Metanol
MS	Kütle spektrometresi
MTO	Moleküler tanı oranı
NTP	Ulusal toksikoloji program
OSB	Organize sanayi bölgesi
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PCB	Poliklorlu bifenil
PE	Petrol eteri
PHÖ	Pasif hava örnekleyici
PÜK	Poliüretan köpük
SS	Standart sapma
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
XAD-2	Reçine

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. US-EPA tarafından belirlenen 16 öncelikli PAH bileşikleri	6
Şekil 2.2. PCB bileşiğinin kimyasal yapısı	11
Şekil 3.1.Örnekleme noktaları	28
Şekil 3.2.Pasif hava örnekleyici.....	30
Şekil 3.3.Sokslet ekstraktör.....	34
Şekil 3.4.Su örneklerinin ekstraksiyon işlemi	35
Şekil 3.5.Ultrasonik ekstraktör	36
Şekil 3.6.Döner buharlaştırıcı	36
Şekil 3.7.Katı faz ekstraksiyon kartuşları	37
Şekil 4.1.Dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonları.....	46
Şekil 4.2.Dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları	50
Şekil 4.3.Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül fazındaki PAH konsantrasyonları	53
Şekil 4.4.Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları	56
Şekil 4.5.Sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonları	58
Şekil 4.6.Sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları.....	62
Şekil 4.7. Dış ortam havasındaki PCB konsantrasyonları	64
Şekil 4.8.Dış ortam havasındaki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları	67
Şekil 4.9.Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül fazındaki PCB konsantrasyonları	69
Şekil 4.10.Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül faz PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları	71
Şekil 4.11.Sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonları	73
Şekil 4.12.Sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları	76
Şekil 4.13.Hava, su ve sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına ait R değerleri	78
Şekil 4.14.Hava, su ve sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonlarına ait R değerleri	81
Şekil 4.15.Hava ve su ortamları arasındaki fugasite oranları	83
Şekil 4.16.Hava ve su ortamları arasındaki net akı değerleri	85
Şekil 4.17.Hava ve su ortamları arasındaki fugasite oranları	87
Şekil 4.18.Hava ve su ortamları arasındaki net akı değerleri	89
Şekil 4.19.Su ve sediment ortamları arasındaki fugasite oranları.....	91
Şekil 4.20.Su ve sediment ortamları arasındaki net akı değerleri.....	92
Şekil 4.21.Su ve sediment ortamları arasındaki fugasite oranları.....	94
Şekil 4.22.Su ve sediment ortamları arasındaki net akı değerleri.....	96
Şekil 4.23.Dış ortam havası için hesaplanan moleküler tanı oranları.....	98
Şekil 4.24.Atmosferik PAH'lar için Clausius–Clapeyron grafiği	100
Şekil 4.25.Yüzeysel sulardaki çözünmüş fazdaki PAH'lar için hesaplanan moleküler tanı oranları	103
Şekil 4.26.Yüzeysel sulardaki partikül fazdaki PAH'lar için hesaplanan moleküler tanı oranları	105
Şekil 4.27.PAH'lara ait logKD-logKOW grafiği	106
Şekil 4.28.Sediment örneklerindeki PAH'lar için hesaplanan moleküler tanı oranları	108
Şekil 4.29.Dış ortam havası için hesaplanan homolog grup dağılımları	109
Şekil 4.30.Atmosferik PCB'ler için Clausius–Clapeyron grafiği.....	112
Şekil 4.31.Yüzeysel su için hesaplanan homolog grup dağılımları	114

Şekil 4.32. PCB'lere ait logKD-logKOW grafiği	116
Şekil 4.33. Sediment örnekleri için hesaplanan homolog grup dağılımları.....	118



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri	10
Çizelge 2.2. PCB bileşiklerinin homolog grup dağılımları ve özellikleri.....	14
Çizelge 2.3. Örneklem bölgelerine ait TSM değerleri (kg/L).....	18
Çizelge 2.4. Örneklem noktalarına ait meteorolojik parametreler.....	22
Çizelge 3.1. Örneklem materyallerinin verim değerleri.....	40
Çizelge 3.2. Literatürde yer alan bazı moleküler tanı oranları	42
Çizelge 4.1. Atmosferik PAH'lar için Clausius–Clapeyron denklemi regresyon sonuçları.....	101
Çizelge 4.2. Atmosferik PCB'ler için Clausius–Clapeyron denklemi regresyon sonuçları.....	111

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya ekosistemi, farklı kirleticiler tarafından sürekli olarak kirletilmekte ve bu kirleticilerden bazıları çevresel bozunmaya karşı kalıcılık özelliği göstermektedir. Bu kirleticiler arasında en önemlileri olan kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar), uzun süre bozunmadan kalabilen ve uzun mesafeler boyunca taşınan, insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan kimyasallardır (Alharbi ve ark. 2018). Ayrıca KOK'lar, çok sayıda doğal ve antropojenik kaynakları olan ve özellikle İkinci Dünya Savaş'ından bu yana yaygın olarak kullanılmış kimyasallardır (Corsolini ve ark. 2019). KOK'ların üretimini ve kullanımını azaltmak ve/veya ortadan kaldırılmak için birçok ülke tarafından 2001 yılında Stockholm Sözleşmesi imzalanmıştır (Fang ve ark. 2020).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), iki veya daha fazla aromatik halka içeren çoğu kanserojen, teratojenik, mutajenik ve toksik etki gösteren organik bileşiklerdir (Ambade ve ark. 2021, Yanan Liu ve ark. 2015, Sari ve Esen 2022, J. Yang ve ark. 2019). Poliklorlu bifeniller (PCB'ler) ise bifenillerin direkt olarak klorlanmasıyla oluşan ve genel kimyasal formülü $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ ($n=1-10$) olan kimyasal bileşiklerdir (Helou ve ark. 2019). Çoğu KOK'lar uçucudur ve bu özellikleri sayesinde normal çevre sıcaklıklarında hava, su ve toprak ortamlarında dönüşüm halindedir. KOK'ların yayılması ve birikmesi su ekosistemini tahrip etmekte ve insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir (Zhu ve ark. 2020). Bu nedenle çeşitli çevresel ortamlardaki KOK'ların konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi ve çevre kalitesinin korunması önem arz etmektedir (Zhu ve ark. 2020).

Nilüfer Çayı birçok küçük derenin birleşmesiyle oluşan, dört mevsim suyun aktığı, Bursa'nın içme suyu ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan Doğancı Barajına ev sahipliği yapan önemli bir çaydır. Uludağ'ın güney yamaçlarından doğup 203 km uzunluğu ile şehrin ortasından geçerek Karacabey'den Marmara Denizine dökülmektedir. Doğduğu ve döküldüğü nokta arasında gerek evsel gerekse de endüstriyel atıksu arıtma tesisleri yer almakta olup, arıttıkları suyu Nilüfer Çayına deşarj etmektedirler. Çalışmada Nilüfer Çayının doğduğu ve döküldüğü noktalar arasında farklı özelliklere sahip 6 örnekleme noktası seçilerek bu noktalarda PAH ve PCB örnekleme yapılmıştır.

Bu kirleticiler kalıcılıkları nedeniyle hava, su ve sediment ortamlarında yaygın olarak bulunmalarına rağmen (Frouin ve ark. 2013), özellikle daha yüksek sıcaklıklarda buharlaşma derecelerine bağlı olarak hava ortamında birikim sağlar iken, daha düşük sıcaklıklarda su ve toprak ortamlarında birikim sağlarlar (Ontiveros-Cuadras ve ark. 2019). Kirleticilerin bu özelliklerinden dolayı her üç ortamdaki konsantrasyon seviyelerine de bakılarak fazlar arasındaki geçişlerin belirlenmesi ve Nilüfer Çayının doğduğu ve döküldüğü noktalar arasında hava, su ve sediment bileşenlerindeki PAH ve PCB’lerdeki değişimler ve bu değişimlere sebep olan kaynakların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma, Bursa için büyük bir öneme sahip olan Nilüfer Çayında PAH ve PCB kirleticilerinin hava, su ve sediment ortamlarında zamana ve mekana bağlı olarak değişimlerinin incelendiği ilk çalışma olma özelliğini taşımaktadır.

Çalışmanın genel amaçları;

- I. Bursa için büyük öneme sahip olan Nilüfer Çayı üzerinde farklı özellikteki noktalarda hava, su ve sediment örneklerinde PAH ve PCB konsantrasyonlarının aylık ve mevsimlik değişimleri ile mekânsal değişimlerinin ortaya konulması,
- II. PAH ve PCB konsantrasyonları arasındaki ilişkinin araştırılması,
- III. Hava-su ve su-sediment bölüşüm katsayılarını kullanılarak PAH ve PCB’lerin fazlar arasındaki geçişlerinin belirlenmesi,
- IV. Örneklem noktalarındaki güzergâh boyunca muhtemel PAH ve PCB kaynaklarının belirlenmesinde hem istatistiksel hem de kirleticilerin sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak kaynak tanımlanmasının yapılmasıdır

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK'lar)

Kimyasallar, modern hayatın gelişmesinde ve insan yaşam kalitesinin artmasında önemli katkılar sağlamakla birlikte, yıllar içerisinde kullanımları ve uygun olmayan bertaraf yöntemleri nedeniyle çevre kirliliğine yol açmıştır (Sheriff ve ark. 2021). Günümüzde dünya ekosistemi farklı kimyasal kirleticiler tarafından sürekli olarak kirletilmekte ve bu kirleticiler arasında bazıları çevresel bozulmaya (fotolitik, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlar) karşı kalıcılık özelliği göstermektedir (Alharbi ve ark. 2018). Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar), çevrede kalıcı, toksik, biyolojik olarak birikme özelliklerine sahip ve uzun menzilli atmosferik taşınmaya maruz kalan bir grup kimyasal kirleticilerdir (Akinrinade ve ark. 2020). Bu kirleticiler, antropojenik ve/veya doğal kaynakları olan bileşiklerdir ve fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozulmaya karşı oldukça direnç gösterirler (Titchou ve ark. 2021).

KOK'ların doğal ve antropojenik olmak üzere iki esas kaynakları bulunmaktadır (Negrete-Bolagay ve ark. 2021). KOK'ların doğal kaynakları arasında volkanik faaliyetler ve orman yangınları yer alırken, antropojenik kaynakları arasında ise endüstriyel ve tarımsal faaliyetler yer almaktadır (Alharbi ve ark. 2018, Negrete-Bolagay ve ark. 2021). Ayrıca sanayi ve tıp faaliyetleri de KOK kaynakları arasında gösterilmektedir (Alharbi ve ark. 2018). KOK'lar bulundukları ortamdan çıktıktan sonra hava, su, sediment, toprak, bitki örtüsü, kar, buz vb. çeşitli çevresel ortamlar arasında hemen dağılmaya başlarlar. Bu çevresel ortamlar arasındaki KOK'ların dağılımları fiziko-kimyasal özelliklere ve çevresel koşullara bağlı olarak değişim gösterirler (Ma ve ark. 2016). Ayrıca KOK'ların bulundukları ortamlardan başka ortamlara geçişlerinde sıcaklık, buhar basıncı, Henry Yasası sabiti (H), oktanol-su (K_{OW}) ve oktanol-hava (K_{OA}) dağılım katsayıları ve bozunma duyarlılıkları da olmak üzere önemli içsel fiziko-kimyasal özellikler ile dönüşüm kinetikleri de etkilidir (Ma ve ark. 2016, Odabaşı ve ark. 2006). Fiziko-kimyasal özellikler arasında en önemli parametre sıcaklıktır (Ma ve ark. 2016). Sıcaklıktaki 1 °C artışın KOK'ların uçuculuklarını %10-15 arasında arttırdığı tahmin edilmektedir (Komprda ve ark. 2013). Ayrıca sıcaklığın artmasına bağlı olarak H sabiti

de artarak sudan havaya daha yüksek oranda KOK'ların geçmesine olanak sağlamaktadır (Ma ve ark. 2016). Bu da KOK'ların atmosferik taşınımları, küresel ve çevresel ortamlardaki dağılımları ile gıdalardaki biyobirikim ile orantılıdır (Macdonald ve ark. 2005).

KOK'lar sahip oldukları karmaşık kimyasal yapılarından dolayı oldukça dirençli ve biyolojik olarak parçalanması zor kimyasallardır. Bu yüzden özellikle ekosistemlerde kalıcılık özelliği gösterirler ve bununla birlikte insan ve hayvanların yağ dokularında birikirler (Tripathi ve ark. 2022). İnsanlardaki KOK maruziyeti esas olarak gıda tüketimi, soluma ve deri teması olmak üzere üç farklı yolla gerçekleşmektedir (Lu ve ark. 2021). Ancak insanlar en çok gıda tüketimiyle vücutlarına KOK'ları almaktadır (Islam ve ark. 2018). Bu maruziyet sonucunda birden fazla kanser türü, bağışıklık ve üreme sistemlerinin bozulması, doğum kusurları, hastalığa karşı yüksek hassasiyet ve endokrin bozulması gibi önemli sağlık sorunları meydana gelmektedir (Tripathi ve ark. 2022, Yadav ve Chandra, 2018).

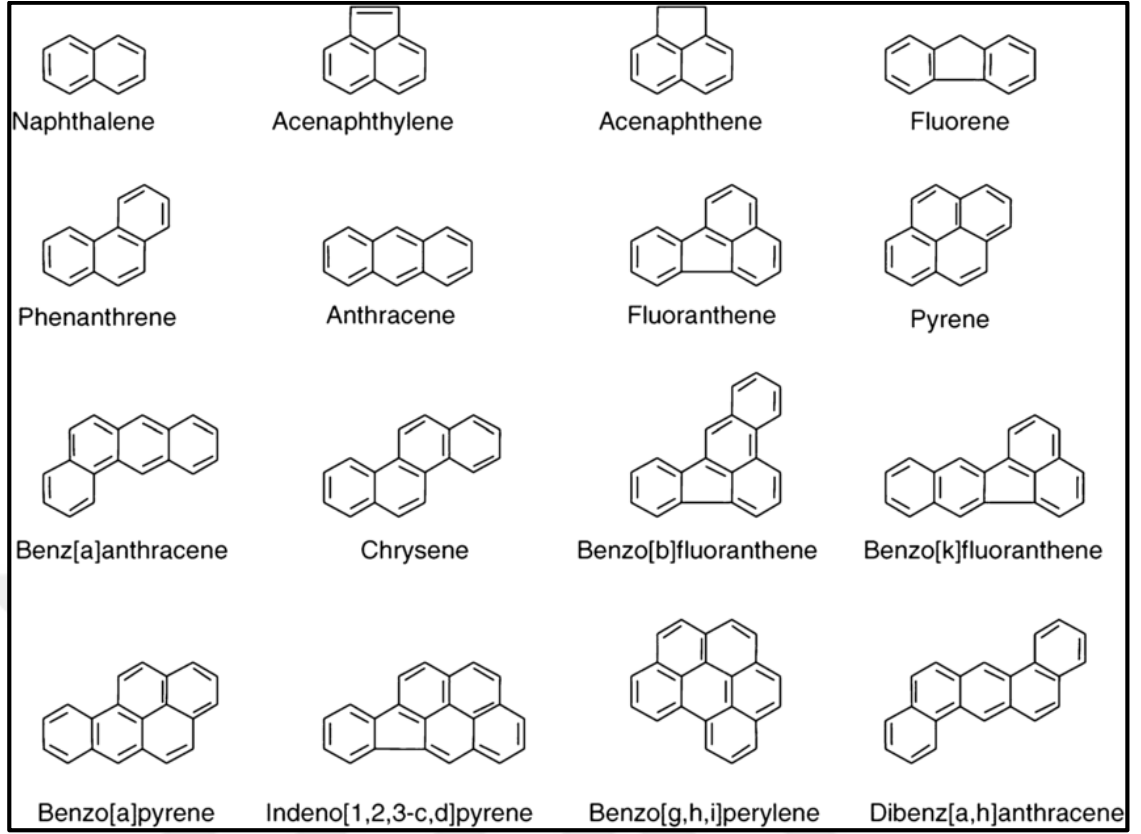
Birleşmiş Milletler evre Programı (UNEP) tarafından yönetilen “Stockholm Sözleşmesi” evresel ortamlarda onlarca yıldır bozunmadan kalan KOK'ların insan sağlığını ve çevresel ortamları korumayı taahhüt eden küresel bir anlaşmadır. Bu sözleşme İsveç'in Stockholm kentinde düzenlenmiş ve 171 ülke ve bir bölgesel ekonomik entegrasyon organizasyonun katılımıyla 22 Mayıs 2001'de kabul edilmiş ve 17 Mayıs 2004'te yürürlüğe girmiştir (Fiedler ve Sadia, 2021, Tang, 2013). 2004'teki ilk Stockholm Sözleşmesi Listesi'nde sekiz tane pestisit, iki tane endüstriyel kimyasal ve iki tane de kasıtsız olarak üretilen kimyasallar olmak üzere “kirli düzine” olarak adlandırılan toplam on iki tane kimyasal ve kimyasal gruptan oluşmaktadır. Daha sonra Ağustos 2009'da sözleşmeye dokuz yeni kimyasal daha eklenmiş ve 1 yıl sonra yürürlüğe girmiştir. 2011 yılında yapılan beşinci toplantıda ise endosülfan ve ilgili izomerleri de eklenerek toplamda 22 adet KOK Stockholm Sözleşmesi Listesi'nde yer almıştır (Fang ve ark. 2020, Fiedler ve Sadia, 2021). Stockholm Sözleşmesi Listesi'nde yer alan bu 22 adet KOK'lar EK-A, EK-B ve EK-C olarak 3 sınıfa ayrılmıştır (H. P. on Tang 2013). EK-A'da listelenen KOK'ların üretimleri ve kullanımları yasaklanmıştır. retilmeleri ve

kullanılmaları için çeşitli izin ve sınırlama getirilen KOK'lar ise EK-B'de, kasıtsız olarak üretilen KOK'lar ise EK-C'de listelenmiştir (Fang ve ark. 2020, Tang, 2013).

2.1.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), doğrusal, açısız ve küme konfigürasyonlarına sahip iki ya da daha fazla benzen halkasının bir araya gelmesiyle oluşan kimyasallardır (Kafilzadeh 2015, Sari ve Esen 2022, Tao ve ark. 2007). PAH'ların sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte çözünme, çökelme, foto-oksidasyon ve biyolojik bozunma gibi dağılım ve dönüşüm süreçlerine bağlı olarak hava, su, sediment ve biyota olmak üzere çeşitli çevresel ortamlarda sürekli dağılım halindedir (Lourenço ve ark. 2021). Çevresel ortamlardaki PAH'ların dağılımları büyük ölçüde üretim kaynaklarının yakınlığına, endüstriyel alanların gelişim düzeyine ve PAH'ların taşınma çeşitlerine bağlıdır. Ayrıca çevredeki PAH konsantrasyonları, kontamine alanın üretim kaynağına yakınlığına, endüstriyel gelişme düzeyine ve PAH taşıma mod(lar)ına bağlı olarak büyük ölçüde değişir. PAH'ların çevresel kalıcılığına molekül stabilitesi ve hidrofobikliği olmak üzere iki temel faktör etkilidir (Lawal 2017). Genel olarak PAH'ların elektrokimyasal stabilitesi, kalıcılığı, kanserojen indeksi, biyolojik bozunmaya karşı direnci, hidrofobikliği molekül ağırlığı arttıkça artmaktadır (Ghosal ve ark. 2016). Bu yüzden benzen halkası sayısı arttıkça PAH'ların çevresel kalıcılığı artmaktadır.

Yüzden fazla PAH bileşiği olmasına rağmen, toksisitesi, kalıcılığı ve çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle Amerika Birleşik Devleti Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından 16 PAH bileşiği öncelikli kirleticiler olarak listelenmiştir (Şekil 2.1.) (Drwal ve ark. 2019, Lamichhane ve ark. 2016).



Şekil 2.1. US-EPA tarafından belirlenen 16 öncelikli PAH bileşikleri

Naphthalene (Nap), petrol rafinasyonu sırasında kömür katranından üretilmektedir. Ayrıca pigmentlerde, 2-naftol sentezince ve çeşitli boyarmaddelerde kullanılmaktadır (Sharma ve Lee, 2015). Acenaphthylene (Acy), etilen köprüsüne sahip naftalin içeren kararlı ve basit bir PAH türüdür (Fukumoto ve ark. 2011). Acenaphthene (Ace), kreozot yağından damıtma yoluyla elde edilen kimyasal bileşiktir. Ayrıca ilaç, plastik, boya ve böcek ilacı üretimi gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Mallick 2019). Fluorene (Fl) sıklıkla dizel ve benzin yakıtlı motorlardan, çat kaplama katranından, gaz türbinli motorlardan ve petrol alevlerinden oluşmaktadır (Ding ve ark. 2019). Phenanthrene (Phe), diğer PAH türleri ile kontamine olmuş alanlarda yüksek seviyelerde bulunan üç benzen halkasına sahip düşük molekül ağırlıklı PAH türüdür. Anthracene (Ant), esas olarak organik maddelerin eksik yanması sırasında oluşmaktadır. Kanserojenik, mutajenik ve toksikolojik özellikleri nedeniyle öncelikli kirleticiler arasında yer almaktadır. Ayrıca Ant, su kütlelerinde yaygın olarak bulunur ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle biyolojik olarak bozunması düşük olan hidrofobik bir bileşiktir (Rubio-Clemente ve ark. 2014). Fluoranthene (Flt), odun ve petrol gibi fosil yakıtların

yanması sırasında oluşmaktadır ve çevrede en yaygın pirojenik kökenli PAH türüdür (Mojiri ve ark. 2019). Pyrene (Pyr), özellikle piroliz ve gazlaştırma proseslerinde yüksek sıcaklıkta (800-1000 °C) yakılan düşük kaliteli biyokütle veya kömür gibi fosil yakıtların eksik yanması ile oluşmaktadır (Wang ve ark. 2018). Benz[a]anthracene (BaA), ticari olarak sentezlenmemektedir ve başlıca kaynakları arasında fosil yakıtların yanması yer almaktadır. Yüzey sularında BaA uçucu hale gelebilir, asılı parçacıklara bağlanabilir veya sudaki organizmaların vücutlarında birikebilir (Mojiri ve ark. 2019). Chrysene (Chr), lipofilik bir PAH türüdür ve alkol-eter gibi polar çözücülerde çok az çözünür. Suda çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle Chr bulundukları ortamlardan kolayca uzaklaştırılmaz (Mojiri ve ark. 2019). Benzo[b]fluoranthene (BbF) ve Benzo[k]fluoranthene (BkF), tütün ve fosil yakıtların yanması sırasında oluşan ve insanlar için oldukça tehlikeli kanserojen özelliklere sahip PAH türleridir (Kim ve ark. 2013). Benzo[a]pyrene (BaP), 300 °C ile 600 °C sıcaklıklarında organik maddelerin eksik yanması sonucu oluşan ve havadan birçok gıdaya kadar neredeyse tüm ortamlarda bulunan yüksek moleküler ağırlıklı bir PAH türüdür. Indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IcdP), altı benzen halkasına sahip ve yüksek toksisite, kanserojen ve mutajenik etkilere sahip olan PAH türüdür (Ojha ve ark. 2019). Benzo[g,h,i]perylene (BghiP) benzenoid ve floresan perilen boya grubunun yoğunlaştırılmasıyla oluşan altı benzen halkasına sahip yüksek moleküler ağırlıklı bir PAH türüdür (Mandal ve Das, 2018). Dibenz[a,h]anthracene (DahA), petrol eteri, tolüen, benzen ve eter gibi organik çözücülerde çözünen ancak suda neredeyse hiç çözünmeyen yüksek moleküler ağırlıklı bir PAH türüdür (Mojiri ve ark. 2019).

PAH'ların olası kaynakları ve çevresel akıbetleri

PAH'lar doğal çevrede geniş bir alana yayılmıştır. Hem doğal hem de antropojenik süreçlerin bir sonucu olarak toprakta, sedimentlerde, suda, havada, bitkilerde ve hayvanlarda bulunmaktadır (Rubio-Clemente ve ark. 2014). PAH'ların doğal ve antropojenik olmak üzere iki temel kaynağı vardır (Negrete-Bolagay ve ark. 2021). PAH'ların doğal kaynakları arasında volkanik faaliyetler, petrol sızıntıları ve fosil yakıtların açıkta yanması yer almaktadır (Gaurav ve ark. 2021). PAH'ların antropojenik kaynakları arasında ise endüstriyel ve tarımsal faaliyetler yer almaktadır (Abdel-Shafy ve

Mansour, 2016). Petrol, kömür ve gaz gibi yakıtların yakılmasıyla oluşan PAH'lar, PAH'ların endüstriyel kaynaklarını oluşturmaktadır (Rengarajan ve ark. 2015). Bu kaynaklara ek olarak, birincil alüminyum, çimento ve asfalt üretimi, enerji üretimi PAH'ların diğer endüstriyel kaynakları arasında yer almaktadır (Inomata ve ark. 2012). PAH'ların tarımsal kaynaklarını ise çalı, odununun, samanının ve anızın açıkta yakılması oluşturmaktadır (Rengarajan ve ark. 2015). Ayrıca odun yanması sırasında oluşan PAH konsantrasyonları fırın tipine, odun tipine ve yanma sıcaklığı ile yanma süresine bağlı olarak değişim göstermektedir (Rengarajan ve ark. 2015). PAH'ların diğer antropojenik kaynakları arasında ilaç, boya, plastik üretimi ve böcek ilaçları ile ahşap koruyucular vardır (Nikolaou ve ark. 2009). Ancak bu kaynaklardan üretilen PAH'lar yapıları gereği yüksek oranda lipofilik olduklarından dolayı hava ve su ortamlarında bulunmak yerine toprak, sediment ve diğer yağlı maddelerde bulunurlar (Rengarajan ve ark. 2015).

PAH'ların çevresel akıbetleri esas olarak doğal süreçlerden (biyolojik bozunma) ve oksitleyici kirleticilerin konsantrasyonlarından (NO_x , O_3 , $\text{OH}\cdot$) etkilenmektedir (Lima ve ark. 2005). PAH'lar esas olarak gaz emisyonlarının salınmasıyla atmosfere girerler. Atmosfere girdikten sonra kısa ve uzun menzilli taşınmaya maruz kalırlar ve su, toprak ve bitki örtüsü üzerine kuru veya ıslak çökme yoluyla birikirler (Birgül ve ark. 2011, Rubio-Clemente ve ark. 2014). Öte yandan PAH'lar petrol sızıntıları, atmosferik çökme veya petrol türevi malzemelerin çıkarılması ve taşınması sırasında kaynaklanan kazara ve/veya kasıtlı yollarla doğal su sistemlerine ulaşır. Su ortamlarındaki PAH'lar, asılı parçacıklara veya sedimentlere bağlanabilir ve besin zinciri yoluyla sudaki organizmalarda biyolojik olarak birikirler (Rubio-Clemente ve ark. 2014, Zhang ve ark. 2008). Topraktaki PAH'lar ise sırasıyla gaz, sıvı ve katı fazın bir parçası olarak organik madde veya partiküllerin üzerinde uçucu hale gelebilir, çözülebilir veya adsorbe olurlar. Sıvı fazında ise yer altı suyuna girebilir ve su sistemlerinin bir parçası haline gelen akiferler içinde taşınabilirler (Rubio-Clemente ve ark. 2014).

PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

PAH'lar, yoğunlaştırılmış veya kaynaşmış en az iki benzen halkasından oluşan ve yapılarında karbon ve hidrojen atomları içeren organik maddelerdir (Kim ve ark. 2013).

Yapılarında bulundukları benzen halkası sayısına göre 3 gruba ayrılmaktadır (Li ve ark. 2020). Yapılarında 2-3 benzen halkası bulunduran PAH'lar düşük moleköl ağırlıklı (LMW) PAH'lar olarak adlandırılırken, 4 benzen halkası bulunduran PAH'lar orta moleköl ağırlıklı (MMW) PAH'lar ve 5-6 benzen halkası bulunduran PAH'lar ise yüksek moleköl ağırlıklı (HMW) PAH'lar olarak adlandırılmaktadır (Corminboeuf ve ark. 2021, Li ve ark. 2021, 2020). Atmosferde LMW PAH'lar daha düşük buhar basınçlarından dolayı ağırlıklı olarak gaz fazında bulunurken, HMW PAH'lar ise yüksek buhar basınçlarından dolayı çoğunlukla partiköl fazda bulunurlar. MMW PAH'lar ise hem sahip oldukları buhar basınçların hem de atmosferik koşullara bağılı olarak hem gaz hem de partiköl fazda bulunmaktadır (L. Zhang ve ark. 2020).

Yüksek erime ve kaynama noktaları, suda düşük çözünürlük ve buhar basınçları PAH'ların genel özellikleri arasında yer almaktadır (Haritash ve Kaushik, 2009). PAH'ların yapılarında bulunan benzen halkası sayısı arttıkça buhar basınçları ve sudaki çözünürlükleri artmaktadır (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016). Saf PAH'lar genellikle ortam sıcaklığında renkli ve kristal katılardır. PAH'ların fiziksel özellikleri yapılarına ve moleköl ağırlıklarına göre değışim göstermektedir. PAH'lar ışığa duyarlılık, iletkenlik, yayılabilirlik, ısı direnci, korozyon direnci ve fizyolojik etki gibi özellikler de göstermektedir (Masih ve ark. 2012). PAH'ların çoğı aynı zamanda floresandır ve uyarıldıkları zaman karakteristik dalga boylarında ışık yayar. Her halka yapısı eşsiz bir UV spektrumuna sahip olduklarında dolayı her izomer benzersiz bir UV absorbans spektrumu sergiler (Kim ve ark. 2013, Masih ve ark. 2012). PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir (Gürkan Ayyıldız 2019).

Çizelge 2.1. PAH’ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

PAH Türleri	Kısaltma	Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlük (mg/L)	logK _{ow}	Buhar Basıncı (25 °C, Pa)
Napthalene	Nap	C ₁₀ H ₈	128,17	218	31,6	3,37	10,9
Acenaphthylene	Acy	C ₁₂ H ₈	152,19	280	-	3,98	5,96×10 ⁻⁴
Acenaphthene	Ace	C ₁₂ H ₁₀	154,21	279	40,0	4,07	-
Fluorene	Fl	C ₁₃ H ₁₀	166,22	295	1,92	4,18	8,81×10 ⁻²
Phenanthrene	Phe	C ₁₄ H ₁₀	178,23	340	1,10	4,45	1.80×10 ⁻²
Anthracene	Ant	C ₁₄ H ₁₀	178,23	340	0,022	4,45	7,50×10 ⁻⁴
Fluoranthene	Flt	C ₁₆ H ₁₀	202,26	375	0,265	4,90	2,54×10 ⁻¹
Pyrene	Py	C ₁₆ H ₁₀	202,25	404	0,146	4,88	8,86×10 ⁻⁴
Benzo[a]anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228,29	438	0,01	5,61	7,30×10 ⁻⁶
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228,29	448	-	5,16	1,30×10 ⁻⁵
Benzo[b]fluoranthene	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252,31	481	0,01	6,04	1,20×10 ⁻⁷
Benzo[k]fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252,31	480	0,01	6,06	5,50×10 ⁻⁸
Benzo[a]pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252,31	495	0,002	6,06	1,50×10 ⁻⁵
Dibenzo[a,h]anthracene	DahA	C ₂₂ H ₁₄	278,35	524	0,002	6,50	8,00×10 ⁻⁷
Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276,33	550	-	6,84	2,00×10 ⁻⁵
Indeno[1,2,3,cd]pyrene	IcdP	C ₂₂ H ₁₂	276,33	536	-	6,58	-

PAH’ların olası sağlık riskleri

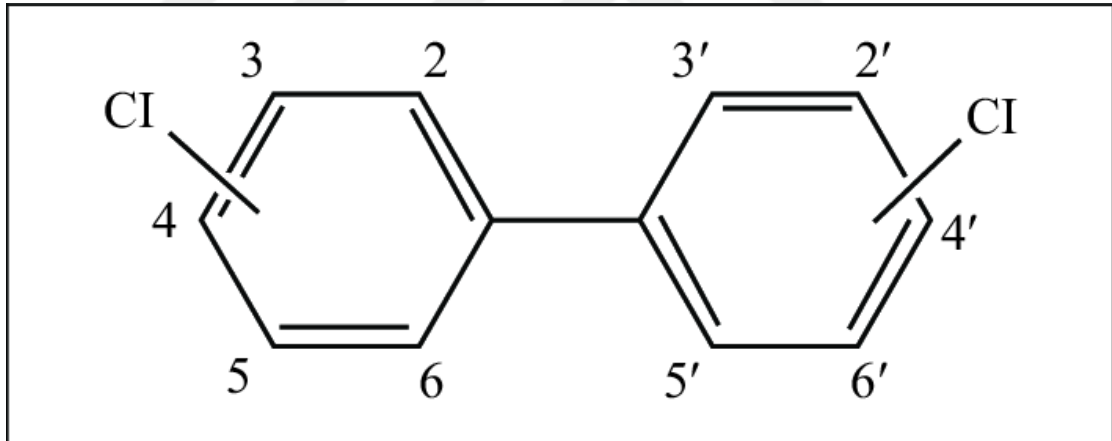
US-EPA tarafından belirlenen öncelikli 16 PAH bileşiğinin insan sağlığı için kanserojen etkileri olduğu bilinmektedir (Balcıoğlu 2016). Genel olarak insanların PAH’lara başlıca maruz kalma yolları; iç ve dış ortam havasını solumak, PAH içeren yiyecekleri tüketmek ve dermal (cilt) temastır (Kim ve ark. 2013). PAH’ların kanserojen etkileri DNA’ya kovalent olarak bağlanan aktif metabolitlerin üretimlerinden kaynaklanmaktadır (Balcıoğlu 2016). PAH bileşiklerinin kanserojen potansiyelleri genellikle yapısal özellikleri ve molekül karmaşıklığı ile ilişkilidir. Yapısal olarak daha karmaşık olan PAH bileşikleri daha fazla kanserojen etkilere neden olmaktadır (Balcıoğlu 2016).

PAH’ların tüketim yoluyla alınması insan maruziyetinin başlıca kaynaklarıdır. İnsanların PAH’lara maruz kalması, öncelikle kontamine gıdaları yemekten kaynaklanmaktadır (Balcıoğlu 2016). PAH’ların insan sağlığı üzerindeki etkileri, esas olarak maruziyetin boyutuna (maruz kalma süresinin uzunluğuna), maruziyet sırasındaki PAH konsantrasyon seviyesine, maruz kalma yoluna (soluma, yutma, gıda tüketimi, dermal) ve PAH bileşiklerinin toksisitesine bağlıdır (Kim ve ark. 2013). Örneğin, PAH’lara uzun

süre maruz kalmanın sonucu olarak karaciğer ve böbrek hasarı, sarılık ve katarakt hastalıklarına neden olmaktadır. Ayrıca bazı spesifik PAH bileşiklerine maruz kalmak da çeşitli sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Örneğin, iki benzen halkasına sahip olan naphthalene bileşiğinin solunması veya kontamine olmuş gıdaların tüketilmesi sonucunda kırmızı kan hücrelerinde parçalanmalar meydana gelmektedir (Balcıoğlu 2016).

2.1.2. Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)

Poliklorlu bifeniller (PCB'ler), iki benzen halkasına bağlı en fazla 10 klor atomu içeren ve kimyasal formülleri $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ ($n=1, 2, 3, \dots, 10$) olan bileşiklerdir (Dai ve ark. 2016, Faroon ve Ruiz, 2016, Ross, 2004) (Şekil 2.2). PCB'lerin termal kararlılık, hidroliz, asitlere karşı direnç, yalıtılabilirlik ve alev geciktirici özelliklere sahip oldukları için özellikle güç kapasitörlerinde ve transformatörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Dai ve ark. 2016).



Şekil 2.2. PCB bileşiğinin kimyasal yapısı

PCB'ler 100 yılı aşkın süre önce keşfedilmesine rağmen, ticari olarak 1920'lerde üretilmeye başlanmış ve 1960-1970'lerde ise üretimlerinin zirve yaptığı yıllar olmuştur (Ross 2004). 1970'li yılların sonunda çoğu ülkelerde yönetmelikler ve direktifler yardımıyla üretimlerine kısıtlamalar getirilmiş ve birkaç yıl sonra üretimleri yasaklanmıştır (Terzaghi ve ark. 2018). Geçmişte PCB'ler, Aroklor (ABD), Chlophen (Almanya), Kanechlor (Japonya) ve Fenclor (İtalya) gibi ticari isimler altında üretilmiştir (Reddy ve ark. 2019). Küresel bazda tahmini toplam PCB üretiminin 1,5 milyon ton

olduğu tahmin edilmektedir ve günümüzde yaklaşık %10'u çevresel ortamda bulunmaktadır (Reddy ve ark. 2019). Fosil yakıtların yanması ve katı atıkların düzensiz bertaraf edilmesinden dolayı her yıl çevreye 1000 ton PCB salınmaktadır (Dai ve ark. 2016). Ayrıca PCB'ler, yasadışı geri dönüşüm, eski elektrikli aletlerin sökülmesi ve metal geri kazanım işlemleri gibi birçok proseslerle çeşitli çevresel ortamlara sürekli taşınmaktadır (Fan ve ark. 2016).

Stockholm Sözleşmesi'nden ve küresel bazda yasaklardan önce gelişmekte olan birçok ülke çoğunlukla transformatörler ve kapasitörler olmak üzere büyük miktarlarda PCB içeren ekipmanlar üretmişlerdir (Debela ve ark. 2022). Ayrıca PCB'lerin sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı binalarda da yalıtım malzemesi olarak sıklıkla kullanılmıştır (Ross 2004). Stockholm Sözleşmesi'ni onaylayan birçok ülke gibi Türkiye'de de PCB ve PBDE'ler gibi bazı KOK'lar hiçbir zaman üretilmemiş ancak bu kimyasalları içeren transformatörler, kapasitörler ve alev geciktiriciler uzun yıllar boyunca kullanılmıştır (Kurt-Karakus ve ark. 2018). PCB'ler, 2001 yılında Stockholm Sözleşmesi'nde endüstriyel kimyasal olarak listeye eklenen ilk KOK'lardır (Fang ve ark. 2020).

PCB'lerin olası kaynakları ve çevresel akıbetleri

KOK'ların çevresel akıbetleri, taşınımları ve dağılımları hakkında bilgi sahibi olmak için genellikle emisyon envanterlerinden yararlanılmaktadır. Bu envanterlere göre atmosferde iki tür KOK emisyonu bulunmaktadır. Bunlardan ilki kasıtlı olarak üretilen KOK'lardan kaynaklanan emisyonlar, ikincisi kasıtsız olarak üretilen KOK'lardan kaynaklanan emisyonlardır (Cui ve ark. 2013). Büyük kapasitörler, transformatörler, ısı transfer sıvıları ve hidrolik sıvılarda dielektrik sıvı olarak kullanılan PCB'ler kasıtlı olarak üretilen PCB'lerin kaynaklarını oluştururken (Nie ve ark. 2014), kasıtsız olarak üretilen kaynaklarını endüstriyel proseslerde ve yanma işlemlerinde yan ürün olarak açığa çıkan veya oluşan PCB'ler oluşturmaktadır (Cui ve ark. 2016, Mao ve ark. 2021).

PCB'ler çevresel ortamlara kasıtlı deşarjlar yoluyla ya da kasıtsız olarak dökülmeler ve sızıntılar yoluyla girmektedir (Megson ve ark. 2014). Klor sayısına bağlı olarak PCB'ler

su, toprak, sediment ve hava gibi çevresel ortamlarda sürekli döngü halindedir. Örneğin, su ortamına giren PCB'ler sedimentlere ve/veya diğer organik maddelerin yüzeylerine adsorbe olurlar. PCB'lerin toprak ortamına girmesinin ise iki yolu vardır. Bunlardan birincisi doğrudan PCB'lerin toprak yüzeylerine dökülmeleri (bertarafı), ikincisi ise atmosferik taşınımıdır (Reddy ve ark. 2019). PCB'ler sahip oldukları moleküler ağırlık, uçuculuk ve suda çözünürlük gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak özellikle atmosferde uzun mesafelere taşınmaktadır (Gałuszka ve ark. 2020, Reddy ve ark. 2019). Genel olarak yapılarında daha fazla sayıda Cl atomu barındıran PCB'ler daha az Cl atomu barındıran PCB'lere göre suda çözünürlükleri ve buhar basınçları daha düşükken, kalıcılıkları ve lipofilik özellikleri daha yüksektir (Gałuszka ve ark. 2020). PCB'ler genel olarak düşük buhar basınçlarına sahip oldukları için en düşük konsantrasyon seviyeleri hava ($10-1000 \text{ pg/m}^3$) ve su (ng/L) ortamlarında ölçülürken, en yüksek konsantrasyon seviyeleri ise sedimentlerde ve hayvan dokularında ($1-1000 \text{ ng/g}$) ölçülmüştür. Nispeten düşük buhar basınçlarının bir sonucu olarak havadaki düşük PCB seviyelerine rağmen, küresel yayılma için uzun menzilli atmosferik taşınma en önemli yoldur (Gałuszka ve ark. 2020).

PCB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

PCB'ler, genel kimyasal formülleri $\text{C}_{12}\text{H}_{(10-n)}\text{Cl}_n$ ($n=1, 2, 3, \dots, 10$) olan, doğrudan bifenillerin klorlanmasıyla oluşan ve aromatik halkalar üzerinde farklı sayıda ve konumda olan kimyasallardır. Kimyasal yapı olarak, moleküldeki atom sayısına göre 10 homolog gruba ve 209 türe sahiptir (Ziegler ve ark. 2017). PCB bileşiklerinin homolog grup dağılımları ve özellikleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir (George ve ark. 1988).

Çizelge 2.2.PCB bileşiklerinin homolog grup dağılımları ve özellikleri

Homolog Grup	Formül	Moleküler Ağırlık (g/mol)	Klor Sayısı	Klor Yüzdesi	Tür Sayısı	Buhar Basıncı (Pa) (25°C)	Suda Çözünürlük (g/m ³) (25°C)
Monoklorobifenil	C ₁₂ H ₉ Cl	188	1	18	3	1,1	4,0
Diklorobifenil	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	222	2	31	12	0,24	1,6
Triklorobifenil	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	256	3	41	24	0,054	0,65
Tetraklorobifenil	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	290	4	48	42	0,012	0,26
Pentaklorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	324	5	54	46	0,026	0,099
Hekzaklorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	358	6	58	42	5,8×10 ⁻⁴	0,038
Heptaklorobifenil	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	392	7	62	24	1,3×10 ⁻⁴	0,014
Oktaklorobifenil	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	426	8	65	12	2,8×10 ⁻⁵	5,5×10 ⁻⁵
Nonaklorobifenil	C ₁₂ HCl ₉	460	9	68	3	6,3×10 ⁻⁶	2,0×10 ⁻³
Dekaklorobifenil	C ₁₂ Cl ₁₀	494	10	79	1	1,4×10 ⁻⁶	7,6×10 ⁻⁴

Her bir PCB bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri sahip olduğu klor atomu sayısına göre değişiklik göstermektedir. Örneğin düşük klor atomuna sahip PCB'ler renksiz ve yağlı olma eğilimi gösterirken, yüksek klor atomuna sahip PCB'ler ise daha koyu renkli ve bal benzeri bir yapıya sahiptir (Borja ve ark. 2005). Kaynama noktaları 280-415 °C arasında değişen PCB'ler, ışık ve ısı gibi çevresel şartlara son derece dayanıklıdır (Sarı, 2019).

PCB'lerin suda çözünürlükleri düşüktür ancak sıvı ve katı yağlarda ise çözünürlükleri son derece artmaktadır. Örneğin yapısında bir klor atomu ihtiva eden PCB bileşiklerinin suda çözünürlükleri 6 ppm iken, yapılarında sekiz klor atomu ihtiva eden PCB bileşiklerinin suda çözünürlükleri ise 0.007 ppm'dir (Borja ve ark. 2005). PCB'ler lipofiliktir ve düşük buhar basıncına sahiptir. Yapısında bir klor atomu ihtiva eden PCB bileşiklerinin 25 °C'de buhar basınçları 1,1 Pa iken, yapılarında dokuz klor atomu ihtiva eden PCB bileşiklerinin buhar basınçları 25 °C'de 6,3× 10⁻⁶ Pa'dır. Ayrıca octanol-su dağılım katsayıları da (K_{OW}) logaritma on tabanında 3,9-8,2 aralığında değişim göstermektedir (Gałuszka ve ark. 2020).

PCB'lerin olası sağlık riskleri

1930'lu yılların başlarında PCB'lerin üretimlerinde çalışan insanlarda bazı akut sağlık etkilerinin olduğu bildirilmiştir ve 1940'lu yıllarda ise ilk olarak işyeri maruziyet limitleri belirlenmiştir. Ancak bu limit değerlerin belirlenmesinden sonra çevresel PCB'lerin endişe verici sağlık riskleri 1960'lı yılların da sonunda ortaya konulmuştur (Ross 2004). İnsanların kontamine gıdalardan PCB'lere maruz kalmasının belirlenmesinde ise iki önemli olay etkili olmuştur. Bu olaylardan ilki 1968 yılında Japonya'da, ikinci olay ise 1979'da Tayvan'da meydana gelmiştir. Her iki olayda da, PCB'lerin işlenmesi sırasında elektronik ekipmanlardan sızan PCB'ler pirinç yağını kontamine etmiş ve bu yağı tüketen insanlarda sağlık sorunları meydana gelmiştir (Yu ve ark. 1991). Bu iki olayın meydana gelmesinden sonra tüm dünyada PCB'lerin ciddi sağlık sorunlarına neden olduğu belirtilmiştir (Ross 2004).

Çevresel ortamdaki daha yüksek klor oranına sahip PCB'lerin varlığı sonucunda 1971 yılında ABD'nin önde gelen PCB üreticisi olan "Monsanto Chemical Company", üretimlerinin %60'tan daha az klor içeren PCB'lerle sınırlandırmıştır. Şirket ayrıca yüksek klorlu PCB yüzdesini azaltmak amacıyla Aroclor 1242'yi damıtarak daha çevresel bir kapasitör sıvısı geliştirip gönüllü olarak PCB içeren ekipmanların satışını kapalı kullanımlarla sınırlandırmıştır. Ancak bu gibi çevresel yaklaşımlara rağmen PCB'lerin sahip olduğu kalıcılık ve lipofilik özelliklerden dolayı 1976 yılında ABD'de "Toksik Madde Kontrol Yasası" kapsamında belirli düzenlemeler oluşturulmuştur. Daha sonra 1978 yılında EPA, PCB içeren ekipmanların etiketlenmesi ve bertaraf edilmesine yönelik kurallar yayımladı ve akabinde 1979 yılında PCB'lerin üretilmesi yasakladı (Erickson ve Kaley 2011, Ross 2004).

PCB'ler tüm dünyada hava, su, sediment, toprak, yüzeysel sularda, balıklarda ve diğer tüm canlı yapılarında bulunmaktadır. Ayrıca biyolojik olarak yüksek konsantrasyon seviyelerinde bulunabilirler ve insanların ve hayvanların yağ dokularında birikirler (Meeker ve Hauser 2010). İnsanlar PCB'lere genel olarak ağız yoluyla (yutma-PCB'lerle kontamine olmuş gıdaların alınması), havanın solunması (evde ve/veya elektronik endüstrisindeki bir işte çalışan insanların PCB'leri direk solunması) ve deri teması şeklinde

maruz kalmaktadır (Reddy ve ark. 2019). Ayrıca PCB'ler biyolojik olarak da birikebilme özelliğine sahip olduklarından dolayı PCB'lerle kontamine olmuş gıdaların tüketilmesi insanların bu kirleticileri bünyelerine almalarının en yaygın yolunu oluşturmaktadır (Gioia ve ark. 2014).

PCB'ler daha yüksek tropik seviyelerde biyolojik olarak birikebilir ve biyolojik olarak büyüyebilir; bu nedenle balıklardaki seviyeler, besin zincirinin tabanında yer alan planktondaki seviyelerden çok daha yüksek olabilir. İnsan numunelerindeki PCB konsantrasyonları ile balık ve kabuklu deniz hayvanlarının diyetle alımı arasında pozitif bir ilişki rapor edilmiştir (Gioia ve ark. 2014). Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) ve Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) verilerine göre, PCB'lerin insan için kanserojen olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca yapılan toksikolojik araştırmalara göre PCB'lerin, melonum, beyin, safra kesesi ve karaciğer kanserine neden olduğu belirtilmiştir (Reddy ve ark. 2019).

2.2. Hava-Su Dağılım Katsayısı (H) Modeli

Henry yasası sabiti (Hava-Su Dağılım Katsayısı) (H), organik bileşiklerin ortamdaki taşınımını, akıbetlerini ve davranışlarını belirlemede temel rol oynayan önemli bir parametredir ve hava-su arasındaki bileşiklerin aktarımını modellemek için kullanılmaktadır. Denklem 2.1 ile hesaplanmaktadır (Çetin ve Odabaşı, 2005, Odabaşı ve ark. 2006).

$$H = \frac{P_g}{C_s} \quad (2.1)$$

Burada, P_g gaz fazındaki kısmi basıncı (atm) ve C_s ise çözünmüş faz konsantrasyonunu (mol/L) ifade etmektedir. İdeal gaz yasası kullanılarak Birimsiz Henry (H') değeri elde edilmektedir (Çetin ve ark. 2006).

$$H' = \frac{H}{RT} \quad (2.2)$$

Burada, R ideal gaz yasası sabitini (0,082051 (L×atm)/(mol×K)) ve T ise mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

2.3. Oktanol-Hava (K_{OA}) ve Oktanol-Su (K_{OW}) Dağılım Katsayısı Modeli

Oktanol-hava dağılım katsayısı (K_{OA}), denge durumundaki bir kimyasalın oktanol içerisindeki konsantrasyon değeri K_{OW} ve Henry sabiti kullanılarak hesaplanır ve Denklem 2.3 ile ifade edilir (Meylan ve Howard, 2005).

$$K_{OA} = \frac{K_{OW} \times (RT)}{H} \quad (2.3)$$

Burada, K_{OW} oktanol-su dağılım katsayısını (Birimsiz), R ideal gaz yasası sabitini (0,082051 (L×atm)/(mol×K)), T mutlak sıcaklığı (K) ve H ise Henry yasası sabitini (atm/(mol/L)) ifade etmektedir.

Çeşitli modeller, organik bileşiklerin çevresel kalıcılıklarının ve uzun menzilli taşınımalarının belirlenmesinde K_{OA} 'yı kullanmaktadır (Meylan ve Howard, 2005). K_{OA} 'ya benzer şekilde K_{OW} , denge durumundaki bir kimyasalın oktanol içerisindeki konsantrasyon değerinin sudaki konsantrasyon değerine oranı şeklinde ifade edilmekte ve Denklem 2.4 ile hesaplanmaktadır (Marrero ve Gani, 2002).

$$K_{OW} = \frac{C_o}{C_s} \quad (2.4)$$

Burada, C_o ve C_s denge durumundaki bir kimyasalın sırasıyla oktanol ve sudaki konsantrasyon değerlerini (mg/L) ifade etmektedir.

2.4. Yüzeysel Sulardaki Çözünmüş/Partikül Faz Dağılımları

PAH ve PCB'lerin yüzeysel sulardaki çözünmüş-partikül faz dağılımları çözünmüş-partikül faz dağılım katsayısı (K_D) ile hesaplanmaktadır (Denklem 2.5) (Nellier vd., 2015).

$$K_D = \frac{C_p}{\frac{TSM}{C_d}} \quad (2.5)$$

Burada, K_D çözünmüş-partikül faz dağılım katsayısı (kg/L), C_p ve C_d sırasıyla yüzeysel sulardaki partikül ve çözünmüş faz kirletici konsantrasyonlarını (ng/L) ifade etmektedir. TSM ise toplam askıda katı madde konsantrasyonunu (kg/L) ifade etmektedir. Bu çalışmada elde edilen TSM değerleri Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Örnekleme bölgelerine ait TSM değerleri (kg/L)

	Keles	Gümüštepe	DAAT Öncesi	DAAT Sonrası	Geçit	Hasanağa	Karacabey
Ekim	0,20	0,28	1,41	1,10	2,40	2,96	4,07
Kasım	0,19	0,34	1,54	1,31	2,70	3,07	3,88
Aralık	0,27	0,39	1,68	1,28	3,02	3,33	4,25
Ocak	0,29	0,41	1,72	1,32	3,13	3,74	4,01
Şubat	0,17	0,39	1,81	1,13	3,28	3,59	4,26
Mart	0,17	0,34	1,70	1,40	3,00	3,19	4,30
Mayıs	0,15	0,31	1,80	1,57	2,99	3,27	4,44
Haziran	0,14	0,28	1,62	1,52	2,87	3,12	4,15
Temmuz	0,13	0,24	1,67	1,43	2,62	3,29	4,09
Ağustos	0,10	0,22	1,92	1,27	2,73	3,08	4,29
Eylül	0,18	0,29	1,67	1,24	2,51	3,08	4,09

2.5. Hava-Su ve Sediment-Su Arasındaki PAH ve PCB Geçişleri

Hava-su değişimi, KOK'ların çevresel akıbetinin belirlenmesinde kritik bir süreçtir. Genel olarak Henry kanunu sabiti, hava ve su ortamları arasındaki organik bileşiklerin

akıbetlerinin belirlenmesinde önemli bir gösterge olup kimyasal bir molekülün gaz ve sulu faz arasında dağılma kabiliyetini tanımlamaktadır (Odabaşı ve ark. 2006). Hava ve su ortamlarında eş zamanlı olarak ölçülen KOK konsantrasyonları sayesinde, hava-su ara yüzeyleri arasındaki her bir KOK bileşikleri için denge durumları değerlendirilmektedir. Hava-su fugasite oranları, KOK'ların sudan havaya, ya da havadan suya geçişin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Çetin ve Odabaşı, 2007). Hava-su fugasite oranları Denklem 2.6 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\frac{f_h}{f_s} = \frac{C_h}{H'C_s} \quad (2.6)$$

Burada, f_h/f_s hava-su fugasite oranını, C_h ve C_s sırasıyla hava (ng/m^3) ve su (ng/m^3) fazındaki kirleticinin denge halindeki konsantrasyonlarını ve H' ise Henry yasası sabitini (birimsiz) ifade etmektedir. Eğer f_h/f_s oranı <1 ise sudan havaya bir geçişin (buharlaştırmanın), eğer f_h/f_s oranı >1 ise, havadan su ortamına bir geçişin (çökelmenin) olduğu anlamına gelmektedir. Eğer bu oran ≈ 1 ise kirleticilerin denge durumunda olduğunu ifade etmektedir (Çetin ve Odabaşı, 2007).

Benzer şekilde kirleticilerin sediment-su arasındaki geçişlerinin belirlenmesinde de fugasite oranlarından yararlanılmakta ve Denklem 2.7 ile ifade edilmektedir (Cui ve ark. 2020).

$$ff = \frac{f_{\text{sediment}}}{f_{\text{sediment}} + f_{\text{su}}} = \frac{1000 \times C_{se} \times K_{OW} / 0.41}{(1000 \times C_{se} \times f_{oc} \times K_{OW}) / (0.41 + C_s)} \quad (2.7)$$

Burada, ff sediment-su arasındaki fugasite oranını, C_{se} sediment ortamındaki kirletici konsantrasyonunu (ng/g kuru ağırlık (KA)), C_s su ortamındaki kirletici konsantrasyonunu (ng/L), K_{OW} oktanol-su dağılım katsayısı (birimsiz) ve f_{oc} sedimentteki organik karbon fraksiyonunu ifade etmektedir. Eğer ff oranı $<0,5$ ise sudan sediment ortamına bir geçişin, eğer ff oranı $>0,5$ ise, sediment ortamından su ortamına bir geçişin olduğu anlamına gelmektedir. Eğer bu oran $\approx 0,5$ ise kirleticilerin denge durumunda olduğunu ifade etmektedir (Cui ve ark. 2020).

2.6. Hava-Su Arasındaki PAH ve PCB Geçiş Akıları

Hava-su arasındaki kirletici geçişleri, KOK'ların küresel ölçekteki davranışları ve akıbetleri için kritik öneme sahiptir. Yüzey sularındaki KOK'lar karışma derinliği, depolama kapasiteleri ve biyojeokimyasal süreçlerden etkilenmektedir. Hava-su arasındaki KOK değişiminin yönü ve büyüklüğü, çevredeki KOK'ların döngüsünü anlamada kritik bir rol oynamaktadır (J. O. Cheng ve ark. 2013). Hava-su arasında meydana gelen net akı miktarları su ve havadaki konsantrasyon değerlerine ve bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. İki-film teorisi KOK'ların su kütlelerine atmosferik yüklenmesini ve/veya su kütlelerinden buharlaşma yoluyla atmosfere girmesini açıklamaktadır (J. O. Cheng ve ark. 2013). İki-film teorisi Denklem 2.8 ile açıklanmaktadır.

$$F = K_H (C_H - C_H^*) = K_S (C_S - C_S^*) \quad (2.8)$$

Burada, F net akı değerini (ng/m²-gün), K_H ve K_S sırasıyla hava ve su fazındaki toplam kütle transfer katsayısını (m/gün), C_H ve C_S sırasıyla hava ve su fazındaki kirletici konsantrasyonlarını (ng/m³), C_H^{*} havada olması beklenen kirletici konsantrasyonunu (ng/m³) ve C_S^{*} ise suda olması beklenen kirletici konsantrasyonunu (ng/m³) ifade etmektedir. F değerinin pozitif olması kirleticinin su ortamından buharlaşarak atmosfere girdiğini, F değerinin negatif olması ise kirleticinin hava ortamından çökelerek su ortamına girdiğini göstermektedir (J. O. Cheng ve ark. 2013). Ayrıca C_H^{*} ve C_S^{*} Denklem 2.9 ve 2.10 ile ifade edilmektedir (J. O. Cheng ve ark. 2013).

$$C_H^* = \frac{C_S H}{RT} \quad (2.9)$$

$$C_S^* = \frac{C_H RT}{H} \quad (2.10)$$

Burada, H Henry katsayısını (atm.m³/mol), R ideal gaz yasasını (atm.m³)/(mol.K) ve T ise atmosferik sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

İki-film teorisi, hava-su ortamları arasındaki konsantrasyon farkı ile kütle transfer katsayısı (KTK)'nın bir fonksiyonudur. KTK hem hava (K_H) hem de su (K_S) fazları için ifade edilir ve bireysel KTK (k_h ve k_s) değerlerinin fonksiyonlarından oluşmaktadır (J. O. Cheng ve ark. 2013). K_H değeri Denklem 2.11 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\frac{1}{K_H} = \frac{1}{k_h} + \frac{H}{k_s RT} \quad (2.11)$$

Burada, k_h ve k_s sırasıyla hava ve su fazındaki bireysel KTK (cm/s)'ni ifade etmektedir. Ayrıca, hava-su arasındaki kirlenici geçişlerinin rüzgar hızına bağlı olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından bulunmuştur (J. O. Cheng ve ark. 2013, Nightingale ve ark. 2000). Rüzgar hızına göre k_h ve k_s değerlerinin hesaplanmasında kullanılan ampirik denklemler aşağıda gösterilmiştir.

$$k_h = 0,001 + 0,0462(U^*)(Sc_h)^{-0,67} \quad (2.12)$$

$$k_s = 1 \times 10^{-6} + 34,1 \times 10^{-4}(U^*)(Sc_s)^{-0,5} \quad (2.13)$$

$$k_s = 1 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4}(U^*)(Sc_s)^{-0,5} \quad (2.14)$$

$$U^* = U_{10}(6,1 - 0,63U_{10})^{0,5} \times 10^{-2} \quad (2.15)$$

Burada, U₁₀ 10 m yükseklikteki rüzgar hızını (m/s), Sc_h ve Sc_s sırasıyla hava ve su fazındaki Schmidt sayısını ifade etmektedir. k_s'nin hesaplanmasında eğer U* > 0,3 ise Denklem 2.13, U* < 0,3 ise Denklem 2.14 kullanılmaktadır. Örnekleme periyodu boyunca örnekleme noktalarında ölçülen meteorolojik parametreler Çizelge 2.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 2.4.Örnekleme noktalarına ait meteorolojik parametreler

	Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)	Karışım yüksekliği (m)	Rüzgar hızı (m/s)
Keles	11,8±7,2	65,8±9,0	487,2±158,2	4,6±0,8
Gümüştepe	12,6±7,2	65,9±8,4	505,4±140,8	4,8±0,7
DAAT Öncesi ve Sonrası	12,7±7,2	65,9±8,2	505,0±138,6	4,8±0,7
Geçit	13,7±7,2	66,9±8,2	516,7±127,7	5,4±0,9
Hasanağa	13,0±7,3	65,7±8,1	509,9±135,4	5,0±0,8
Karacabey	13,6±7,2	66,7±7,8	517,2±134,4	5,4±0,9

KOK'lar için hava-su arasındaki kirlenici geçişlerinde kullanılacak olan H'nin doğru hesaplanabilmesi amacıyla örnekleme periyotları boyunca örnekleme noktalarındaki hava sıcaklıkları dikkate alınmalıdır. Aksi halde hesaplanan akı değerlerinde yanlışlıklar oluşmaktadır. Bu bağlamda H'nin sıcaklığa bağlı olarak değişimi Denklem 2.16 ile ifade edilmektedir (Cindoruk 2007).

$$\log H_T = \log H_{298} + \frac{\Delta H_w}{2,303R(298)} - \frac{\Delta H_w}{2,303RT} \quad (2.16)$$

Burada ΔH_w buharlaşma entalpisini (kJ/mol) ve R ise ideal gaz yasası sabitini ($8,314 \times 10^{-4}$ kJ/(K.mol)) ifade etmektedir.

2.7. Su-Sediment Arasındaki PAH ve PCB Geçiş Akıları

Su ve sediment arasındaki difüzyon deneyiyle çözünmüş bileşiklerin kütle akısı Denklem 2.17 ile hesaplanmaktadır (Meijer ve ark. 2006).

$$F_{seddiff} = -k_{seddiff} \left(C_s - \frac{C_{se}}{K_{sed}} \right) \quad (2.17)$$

Burada, C_s ve C_{se} sırasıyla su (ng/m^3) ve sedimentteki (ng/kg) kirletici konsantrasyonlarını, K_{sed} sediment-su dağılım katsayısını (m^3/kg), $k_{seddiff}$ ise sediment-su arasındaki difüzyon katsayısını (m/gün) ifade etmektedir. K_{sed} ve $k_{seddiff}$ sırasıyla Denklem 2.18 ve 2.19 yardımıyla hesaplanmaktadır (Meijer ve ark. 2006).

$$K_{sed} = f_{oc} \times K_{oc} \quad (2.18)$$

$$k_{seddiff} = \frac{D_w}{\delta_{bl}} \quad (2.19)$$

Burada, f_{oc} organik karbon fraksiyonunu (0,041) (Meijer ve ark. 2006) ve K_{OC} organik karbon dağılım katsayısını ifade etmektedir. D_w KOK'lar için sudaki moleküler difüzyon katsayısını ($\text{m}^2/\text{gün}$) ve δ_{bl} sınır tabaka kalınlığını (m) ifade etmektedir. Meijer ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada δ_{bl} değerini su kütlesinde akıntı olduğu zamanlarda 0,5 m kabul ederken, su kütlesinde tabakalaşma ve/veya buz tuttuğu zamanlarda 5 m kabul etmişlerdir. Bu çalışmada tüm örnekleme periyodunda örnekleme noktalarında sürekli akış olduğu için δ_{bl} değeri 0,5 m olarak alınmıştır. Ayrıca D_{IW} değerleri (cm^2/s) Schwarzenbach ve ark. (2003) tarafından aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$D_{IW} = \frac{2,7 \times 10^{-4}}{M_i^{0,71}} \quad (2.20)$$

Burada, M_i sudaki moleküler difüzyon katsayısının hesaplanması istenilen bileşiğin moleküler ağırlığını (g/mol) ifade etmektedir (Schwarzenbach ve ark. 2003).

2.8. Hava, Su ve Sediment Örneklerindeki PAH ve PCB Konsantrasyon Seviyeleri

Hem ülkemizde hem de yurt dışında hava, su ve sediment örneklerindeki PAH ve PCB konsantrasyon seviyelerinin belirlendiği bir çok çalışma bulunmaktadır. Literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Çetin ve ark. (2018) tarafından 2015-2016 yılları arasında Kocaeli’de sanayinin yoğun olduğu bir bölgede (Dilovası) pasif hava örnekleyici (PHÖ) kullanılarak 23 farklı noktada yapılmış olan çalışmada $\sum_{15}$ PAH konsantrasyon seviyeleri ortalama 285 ± 431 ng/m³ olarak raporlanmıştır. Bu çalışmada PAH konsantrasyonlarında özellikle sıcaklığın azalmasına bağlı olarak artış gözlemlendiği ve endüstriyel, trafik ve konut ısıtmasının en önemli PAH kaynakları arasında yer aldığı belirtilmiştir. Sari ve ark. (2021) tarafından 2016 yılında Bursa’da PHÖ kullanılarak yapılan bir başka çalışmada, $\sum_{14}$ PAH konsantrasyon seviyeleri ortalama 15 ± 16 ng/m³ olarak raporlanmıştır. Özellikle LMW PAH’ların baskın olduğu ve bölgedeki en önemli PAH kaynaklarının odun ve kömür kullanımı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca konut ısıtmasına bağlı olarak yaz mevsimine kıyasla kış mevsiminde 16 kat daha fazla PAH konsantrasyon seviyeleri ölçülmüştür. Aynı bölgede Esen ve ark. (2017) tarafından 2013-2014 yılları arasında PHÖ ile yapılan çalışmada ise 10, 20, 30 ve 60 günlük örnekleme periyotlarında $\sum_{16}$ PAH konsantrasyon seviyelerini sırasıyla ortalama 206 ± 205 , 126 ± 165 , 144 ± 211 ve 76 ± 98 ng/m³ olarak raporlanmıştır. Aydın ve ark. (2014a) tarafından İzmir’de yapılan çalışmada, $\sum_{14}$ PAH konsantrasyonlarının 1,6 ile 838 ng/m³ arasında değiştiği ve endüstriyel bölgelerde en yüksek PAH konsantrasyonlarının ölçüldüğü belirtilmiştir. Choi ve ark. (2012) tarafından 2011 yılında Kore’de PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada, $\sum_{13}$ PAH konsantrasyon seviyeleri ortalama 43 ng/m³ olarak raporlanmıştır. Bu çalışmada her ne kadar örnekleme bölgeleri PAH kaynaklarına çok yakın olsa da rüzgar yönünün ve hızının PAH konsantrasyonları üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Lin ve ark. (2015) tarafından 2011 yılında Çin’de PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada, $\sum_{25}$ PAH konsantrasyon seviyeleri ortalama 294 ng/m³ olarak raporlanmıştır. Ayrıca bölgedeki en baskın PAH kaynaklarının kömür-biyokütle yanması olduğu belirtilmiştir. Son olarak havadaki NO₂ konsantrasyonlarının PAH’ların nitro-PAH’lara (N-PAH) dönüşümünde katkısı olduğu vurgulanmıştır. Sari ve Esen, (2022) tarafından PHÖ kullanılarak Bursa’da kentsel ve yarı kentsel bölgede yapılan çalışmada, ortalama $\sum_{50}$ PCB konsantrasyon seviyeleri kentsel ve yarı kentsel bölgelerde sırasıyla $522,5 \pm 196,9$ pg/m³ ve $439,5 \pm 166,6$ pg/m³ olarak raporlanmıştır. Bu çalışmada, yaz aylarında PCB’lerin topraktan buharlaşarak atmosferik konsantrasyon seviyelerinin artmasına neden olduğu belirtilmiştir. Çetin ve ark. (2018) tarafından 2015-2016 yılları arasında Kocaeli’de sanayinin yoğun olduğu bir bölgede (Dilovası) PHÖ kullanılarak 23 farklı noktada yapılmış olan çalışmada $\sum_{41}$ PCB

konsantrasyon seviyeleri ortalama 4152 ± 6072 pg/m³ olarak raporlanmıştır. Pozo ve ark. (2017) tarafından Şili’de 3 bölgede PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada, $\sum_7$ PCB konsantrasyon seviyelerinin 0,4-36,0 pg/m³ olarak raporlamışlardır. Ayrıca aynı çalışmada yüksek klorlu PCB’lerin endüstriyel bölgelerde daha baskın olduğu belirtilmiştir. Li ve ark. (2012) tarafından PHÖ kullanılarak Antartika’da yapılan ilk çalışmada, $\sum_7$ PCB konsantrasyon seviyelerinin 1,66-6,50 pg/m³ olarak raporlamışlardır. Bu çalışmada Antartika’da hiç PCB kaynağının olmamasına rağmen PCB’lerin küresel olarak taşındığı belirtilmiştir.

Zhu ve ark. (2015) tarafından Çin’de 3 farklı nehirde yapılan bir çalışmada, $\sum_{15}$ PAH konsantrasyon seviyeleri 130,8-227,5 ng/L olarak raporlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada BaP’nin ekosistem için çok tehlikeli bir bileşik olduğu ve yüzeysel su ortamında petrol, biyokütle ve kömür yanmasının en önemli PAH kaynakları arasında yer aldığı belirtilmiştir. Li ve ark. (2017) tarafından Çin’de yapılan bir başka çalışmada ise $\sum_{16}$ PAH konsantrasyon seviyelerinin 11,84-393,12 ng/L arasında değiştiği raporlanmıştır. Bu çalışmada da petrol ve petrol yanmasının yüzeysel sulardaki en büyük PAH kaynakları arasında yer aldığı belirtilmiştir. Samia ve ark. (2018) tarafından Tunus’ta yapılan bir çalışmada, atıksularda toplam PAH konsantrasyonlarının 0,37-0,83 mg/L arasında değiştiği belirtilmiştir. Hindistan’da yapılan bir çalışmada ise $\sum_{16}$ PAH konsantrasyon seviyelerinin 0,05-65,90 ng/L arasında değiştiği ayrıca nüfus yoğunluğu ile PAH konsantrasyonları arasında güçlü bir ilişki olduğu raporlanmıştır (Sharma ve ark. 2018). Zhang ve ark. (2011) tarafından Çin’de 26 farklı bölgede yapılan bir çalışmada, $\sum_{38}$ PCB konsantrasyonlarını (partikül ve çözünmüş faz) 1,23 ile 16,6 ng/L arasında olduğu belirtilmiştir. Moret ve ark. (2005) tarafından 2001’de Venedik’te yapılan çalışmada, $\sum_{49}$ PCB konsantrasyonlarını çözünmüş faz için 250-1273 pg/L arasında, partikül faz için ise 105-1273 pg/L arasında değiştiği belirtilmiştir. Pham ve ark. (1999) tarafından Kanada’da yapılan bir çalışmada, $\sum_{13}$ PCB konsantrasyon seviyelerini $1,34 \pm 0,71$ ng/L olarak raporlamışlardır. Ayrıca sudaki PCB konsantrasyonlarının istatistiksel olarak mevsimsel değişim göstermediği belirtilmiştir.

Hong ve ark. (2016) tarafından Çin’de gerçekleştirilen çalışmada, yüzeysel sediment örneklerindeki $\sum_{46}$ PAH konsantrasyon seviyelerinin kış ve yaz mevsimi için sırasıyla

172-4700 ng/g KA ve 71.1-1090 ng/g KA olarak raporlamışlardır. Her iki mevsimde de en yüksek PAH konsantrasyonlarını endüstriyel alanlara yakın noktalarda ölçmüşlerdir. Su-sediment arasındaki PAH geçişleri için de hem kış hem de yaz mevsiminde HMW PAH'lar için sudan sedimente, LMW PAH'lar için ise sedimentten su ortamına bir geçişin olduğu belirtilmiştir. Ramdine ve ark. (2012) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, toplam PAH konsantrasyon seviyelerinin 49-1065 ng/g KA arasında değişim gösterdiği ve sediment ortamındaki en büyük PAH kaynaklarının pirolitik girdiler olduğu raporlanmıştır. Ünlü ve Alpar, (2006) tarafından Bursa Gemlik'te 61 noktada gerçekleştirilen bir çalışmada ise sediment örneklerindeki Σ_{16} PAH konsantrasyon seviyelerinin 50,8-13482 ng/g olarak raporlamışlardır. Bölgedeki en büyük PAH kaynakları arasında ise liman atıkları, gemi atıkları, petrol sızıntıları ve evsel-endüstriyel atıklar olduğu belirtilmiştir. Howell ve ark. (2008) tarafından Texas'ta yapılan bir çalışmada, Σ_{209} PCB konsantrasyon değerlerinin 4,18-4601 ng/g KA arasında değiştiği belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, en yüksek PCB konsantrasyonları endüstriyel bölgelerin yakınlarındaki sediment örneklerinde bulunmuş ve sudan-sedimente bir PCB geçişin olduğu belirtilmiştir. Tam ve Yao, (2002) tarafından Çin'de yapılan bir çalışmada toplam PCB konsantrasyonlarının 0,5-5,8 ng/g KA olarak raporlamışlardır. En yüksek PCB konsantrasyonlarının PCB kaynaklarına en yakın alanlarda olduğu belirtilmiştir.

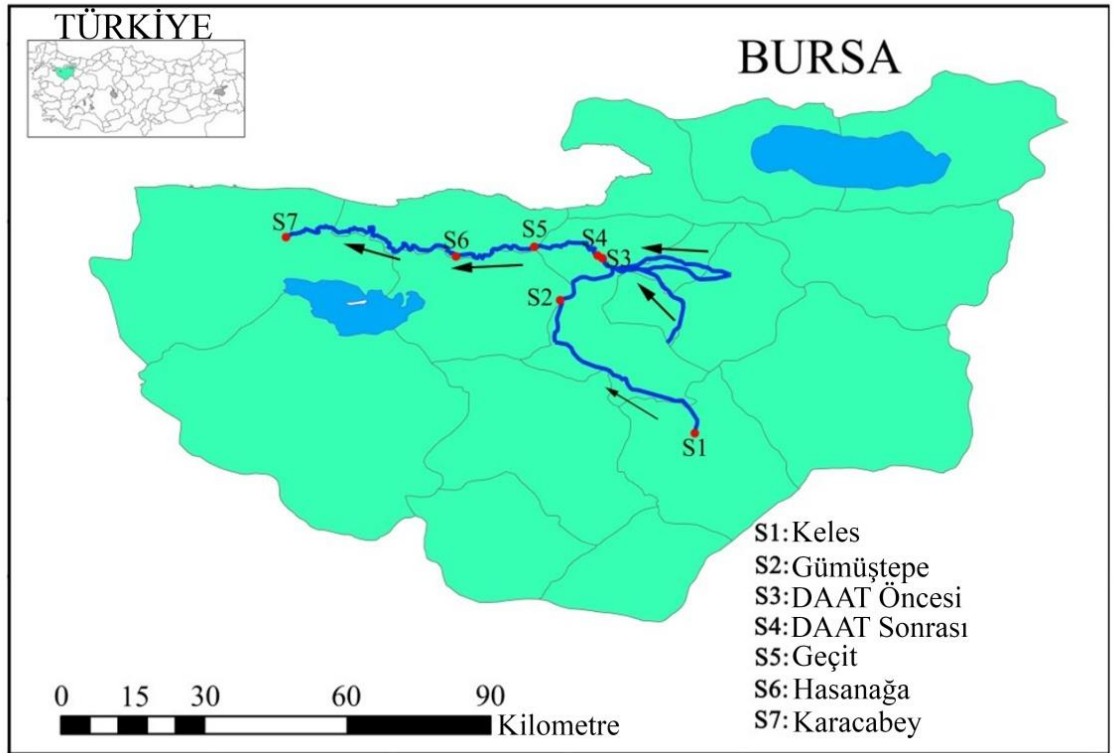
3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Örnekleme Programı

Bu çalışmada Bursa Nilüfer Çayı üzerinde belirlenen farklı özelliklerdeki örnekleme noktalarından Ekim 2020 ile Eylül 2021 tarihleri arasında aylık olarak dış ortam havası, yüzeysel su ve sediment örnekleri alınmıştır. Hava örnekleri için altı farklı örnekleme noktası, yüzeysel su ve sediment örnekleri için yedi farklı örnekleme noktası seçilmiştir. Dış ortam havası örneklerinin toplanmasında pasif hava örnekleyciler (PHÖ'ler) kullanılmıştır. Yüzeysel su örneklerinin alımında poliüratan bidonlar kullanılmıştır. Sediment örneklerinin toplanmasında ise Ekman Kepçesi kullanılmıştır. COVID-19 önlemleri kapsamında Nisan ayı sonunda sokağa çıkma yasağı olduğu için pasif hava örnekleycisine bırakılan örnekleme materyali Mayıs ayı sonunda alınmış dolayısı ile dış ortam havasındaki PAH ve PCB konsantrasyonları Nisan-Mayıs olarak değerlendirilmiştir. Yüzeysel su ve sediment örnekleri ise Nisan ayında değerlendirilememiştir.

3.2. Örnekleme Bölgeleri

Örnekleme, Bursa İli Keles mevkiinde doğan ve Bursa İli Karacabey ilçesinden Marmara Deniz'ine dökülen, Bursa'nın içme suyu barajlarından biri olan Doğancı Barajının da üzerinde yer aldığı Nilüfer Çayında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Örnekleme noktaları ve özellikleri aşağıda özetlenmiştir;



Şekil 3.1.Örnekleme noktaları

1 No'lu Örnekleme Bölgesi (Keles S1): Arka plan olarak nitelendirilen 1 No'lu örnekleme bölgesi, Keles Delice Köprüsü mevkiinde yer almaktadır. Bu örnekleme bölgesi tarım faaliyetleri ile yerleşimin yoğun olduğu bir bölge olup, diğer tüm örnekleme bölgelerine kıyasla sanayiden en uzakta yer almaktadır. Ayrıca bu örnekleme noktası Nilüfer Çayının doğduğu yeri temsil etmektedir.

2 No'lu Örnekleme Bölgesi (Gümüştepe S2): Bursa Orhaneli yolu üzerinde, etrafı ormanlarla çevrili, eğimli bir arazi üzerine kurulu tarihi bir yerleşim yeridir. Bu yerleşim yerinin Bursa merkeze uzaklığı 12 km'dir. Bu örnekleme bölgesi Bursa'nın içme suyu ihtiyacını karşılayan Doğancı Barajı'ndan sonraki ilk örnekleme noktası olma özelliği taşımaktadır.

3 No'lu Örnekleme Bölgesi (Doğu Atıksu Arıtma Tesisi S3): Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisi, kentin doğu havzasındaki evsel atıksuların arıtılması amacıyla Küçük Balıklı mevkiinde kurulmuştur. Bu örnekleme bölgesinde ise arıtma tesisinin öncesi ve

sonrasında su örnekleri alınıp, arıtma tesisinin kirlilik yükünün ne denli etkili olduğunun belirlenmesi ön görülmektedir.

4 No’lu Örneklem Bölgesi (Geçit Mevki S4): 4 No’lu örneklem bölgesine Bursa İl’indeki bütün Doğu Havzası yani Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB), Kestel Sanayi Bölgesi, Gürsu Sanayi Bölgesi ve Doğu Atıksu Arıtma Tesisinden deşarj edilen sular gelmektedir. Bu örneklem bölgesi ile Bursa’nın doğu havzasındaki kirlilik yükünün Nilüfer Çayına olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

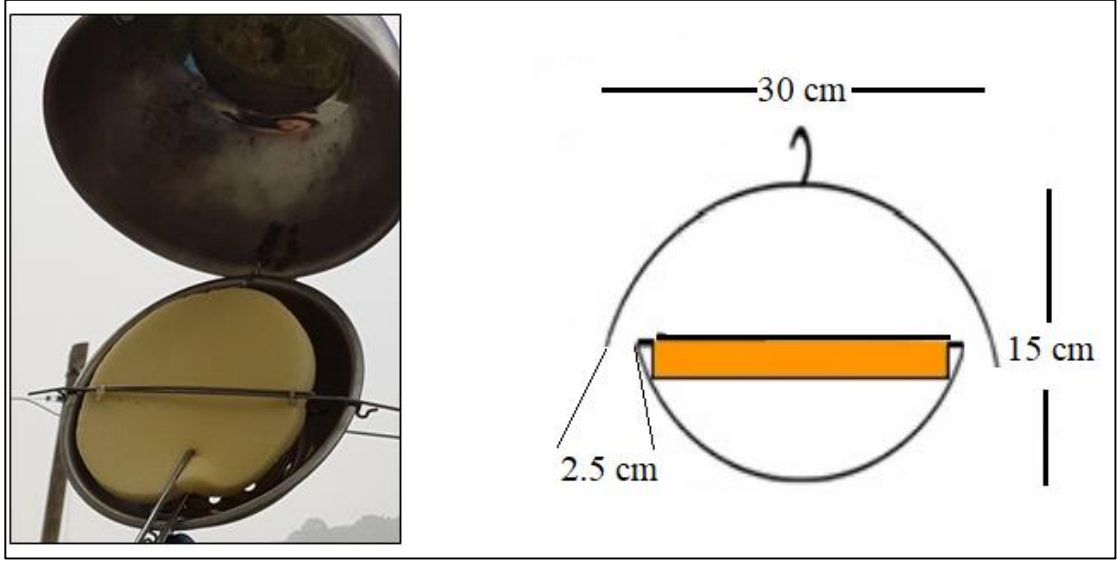
5 No’lu Örneklem Bölgesi (Hasanağa S5): Bu örneklem bölgesi 4 No’lu Örneklem bölgesine benzer şekilde Bursa İl’indeki bütün Güney Havzası’ndan gelen atıksuların birleştiği noktadır. Bu noktaya, Nilüfer Organize Sanayi Bölgesi (NOSAB), Organize Sanayi Bölgesi (OSB) ve Batı Atıksu Arıtma Tesisinden deşarj edilen arıtılmış sular gelmektedir. Bu örneklem bölgesi ile Bursa’nın güney havzasındaki kirlilik yükünün Nilüfer Çayına olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

6 No’lu Örneklem Bölgesi (Karacabey S6): Karacabey, Bursa’nın batısında yer alan ve nüfus bakımından Bursa’nın 5. büyük İlçesi’dir. İlçede tarım ve hayvancılık halkın en büyük gelir kaynakları arasında yer almaktadır. Bu örneklem bölgesi Nilüfer Çayının Susurluk Çayına karışmadan önceki son noktasıdır. Bu bölgenin en önemli özelliği Nilüfer Çayının son bulduğu yer olmasıdır. Bu bölgeden elde edilen sonuçlar ile Nilüfer Çayının başlangıç noktasındaki (S1) değerleri arasındaki farklar/benzerlikler ve bu fark/benzerliklerin nedenlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

3.3. Örneklem Yöntemi

3.3.1. Dış ortam hava örnekleme

Havadaki KOK konsantrasyonlarının belirlenmesinde pasif hava örnekleyicileri (PHÖ’ler) yaygın bir kullanıma sahiptir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2.Pasif hava örnekleyici

PHÖ'ler özellikle birden fazla bölgede eşzamanlı olarak KOK'ların atmosferik dağılımlarının belirlenmesi için basit ve uygun maliyetli araçlardır (Estellano ve ark. 2012). Günümüzde PHÖ'ler, KOK'ların yerel, bölgesel ve küresel dağılımlarının değerlendirilmesinde yaygın bir kullanıma sahiptir (Tombesi ve ark. 2017).

Hava örnekleri PHÖ'ler ile alınmıştır. Örnekler yaklaşık bir aylık periyotlarda toplanmıştır. PHÖ'de kullanılan poliüretan küpük (PÜK) diskler 1,35 cm kalınlık, 14 cm çap, 4,40 g ağırlık, 365 cm² yüzey alanı, 207 cm³ hacim ve 0,0213 g/cm³ yoğunluğa sahiptirler. PHÖ'ler her bölgeye 1 tane olacak şekilde yaklaşık olarak yer seviyesinden 1,5 m yukarıya konumlandırılmıştır. PHÖ'lerin etkin hava hacimlerinin hesaplanmasında saflaştırma bileşiklerinin kullanılması, aktif hava örnekleyici (AHÖ) ile kalibrasyon ve matematiksel metotlarının kullanılması gibi genellikle üç yaklaşım metodu mevcuttur (Herkert ve ark. 2016). Bu yöntemler arasında etkin hava hacimlerinin hesaplanmasında en doğru sonuçları saflaştırma bileşikleri kullanılarak elde edilmektedir ancak bu bileşiklerin pahalı olması ve örnekleyicilerin performansı hakkında temel bilgileri sağlamadığı için fazla kullanılmamaktadır (Melymuk ve ark. 2014). Etkin hava hacimlerinin hesaplanmasında AHÖ'lerin kullanılması “altın yöntem” olarak kabul edilmektedir. Ancak burada PHÖ'ler AHÖ'lerin kalibrasyonunun yapıldığı yerden farklı bir ortama taşındığında kalibrasyon sonuçlarının farklı çıkmasından dolayı sıklıkla tercih

edilmemekte ve bu sebepten dolayı etkin hava hacimlerinin hesaplanmasında kabul görmüş metod olarak matematiksel modellerden yararlanılmaktadır (Herkert ve ark. 2016). Ölçülmesi hedeflenen her bir PAH ve PCB bileşiklerine ait hava hacimleri Herkert ve ark. (2016) tarafından önerilen modele göre hesaplanmıştır. Örnekleme bölgelerine ait PAH ve PCB bileşikleri için hesaplanan hava hacimleri EK1’de gösterilmiştir.

3.3.2. Yüzeysel su örneklemesi

Yüzeysel su ortamlarındaki KOK kaynakları arasında evsel ve endüstriyel atıksuların deşarjları, noktasal olmayan kaynaklardaki yüzeysel akışlar ve gübre kullanımı gibi faaliyetler yer almaktadır (Ntengwe 2006). Ayrıca yüzeysel suların KOK kaynakları arasında atmosferik çökme de (ıslak ve kuru) yer almaktadır (Esen, 2006). Poliüretan bidonlar ile yaklaşık olarak 30 cm derinlikten ve her örnekleme periyodunda her bir örnekleme noktasından yaklaşık 10 L su örneği alınmıştır. Alınan su örneklerinin ağızları sıkıca kapatılıp güneş görmeyecek şekilde laboratuvar ortamına getirilmiştir. Laboratuvara getirilen su örnekleri analizleri gerçekleştirilinceye kadar 4 °C’de buzdolabında saklanmıştır.

3.3.3. Sediment örneklemesi

Sedimentler, KOK’ların küresel dağılımında ve çevresel akıbetlerinde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca bölgesel olarak değişiklik göstermekle birlikte sedimentler KOK’ların konsantrasyon değerleri ve depolanma kapasiteleri, sıcaklık, karışma derinliği ve biyo-jeokimyasal süreçlerinden de etkilenmektedir (Ntengwe, 2006). Sedimentler uygun koşullar altında KOK’ların çevreye ve partiküllerden su ortamına yeniden yayılmasından sorumludurlar. Sedimentlerdeki KOK’ların konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi, sucul ortamların KOK’lar ile kirlenme seviyeleri, kaynakları ve ekolojik riskleri hakkında temel bilgiler vermektedir (Sakan ve ark. 2017). Bu kapsamda sediment örnekleri, paslanmaz çelik kepçe ile alındıktan sonra steril cam kavanozlara konularak laboratuvara getirilmiştir (Qiu ve ark. 2020). Laboratuvara getirilen sediment örnekleri analizleri gerçekleştirilinceye kadar 4 °C’de buzdolabında saklanmıştır.

3.3.4. Sediment örneklerinin nem tayini

Literatürde sediment örneklerindeki PAH ve PCB bileşikleri, ıslak ya da kuru ağırlık bazında rapor edilmiştir. Ancak bu konuda literatürde bir fikir birliği sağlanamamıştır (Odabaşı ve ark. 2016). Bu nedenle, bu çalışma kapsamında tüm sediment örneklerindeki PAH ve PCB konsantrasyon seviyeleri kuru ağırlık (KA) biriminde rapor edilmiştir.

Nem tayininde kullanılan tüm cam malzemeler (petri kapları ve cam bagetler) ilk olarak sabit tartıma getirilmiştir. Bu amaçla cam malzemeler ilk olarak sabit tartıma gelene kadar etüvde 105 °C’de bekletilmiştir. Sabit tartıma getirilen cam malzemeler soğuması amacıyla desikatöre alınmıştır. Petri kapları içerisine alınan yaklaşık 10 gr sediment örnekleri etüvde 105 °C’de 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda etüvden çıkarılan örneklerin ortam sıcaklığına getirilmesi amacıyla tekrar desikatöre alınmış ve son tartıma hazır hale getirilmiştir. Nem tayini Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \frac{(İlk\ tartım - Son\ tartım)}{İlk\ tartım} \times 100 \quad (3.1)$$

3.4. Örneklem Materyallerin Hazırlanması

3.4.1. Cam malzemeler

Örneklem materyallerinin hazırlanması, örneklem noktalarına götürülmeleri ve laboratuvar analizleri boyunca kullanılan tüm cam malzemeler, örneklem periyodunun başlanmasından önce özel deterjanlı su ile yıkanmıştır. Yıkanan cam malzemeler daha sonra sırasıyla aseton (ACE) ve petrolüm eter (PE) ile çalkalanmış ve daha sonra etüvde 105 °C’de 1 gün boyunca kurutulmuş ve soğuması için desikatöre konulmuştur. Desikatörden çıkarılan cam malzemeler örneklemeye kadar alüminyum folyo ile sarılmış ve tekrar kullanımına kadar saklanmıştır (Çetin ve ark. 2006, 2019, Odabasi ve ark. 2006, Sari ve ark. 2020a).

3.4.2. Analizlerde kullanılan PÜK disk, cam elyaf fitre ve XAD-2 reçinenin hazırlanması

Örnekleme materyali olarak kullanılacak PÜK diskler üzerlerindeki kirlilik kalıntılarının giderilmesi amacıyla 1 gün saf suda bekletildikten sonra sokslet ekstraksiyon metodu ile sırasıyla ortalama 24 saatlik periyotlarda 2 gün ACE ve daha sonra tekrar 24 saat boyunca ACE/Hekzan (HEX) (1/1, v/v) çözücülerini ile temizlenmiştir (Birgül ve ark. 2017, Sari ve ark. 2021). Temizlenen PÜK diskler alüminyum folyolara sarılarak 30-35 °C’de etüvde 1 gün bekletilmiştir. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra her bir PÜK disk alüminyum folyoya sarıldıktan sonra kilitli buzdolabı poşetlerine koyulup örnekleme noktalarına götürülene dek -20 °C’de derin dondurucuda saklanmıştır.

Su örneklerinin ekstraksiyon işlemlerinde kullanılacak olan cam elyaf fitre alüminyum folyo içerisine gevşekçe sarıldıktan sonra kül fırınında 450 °C’de 24 saat bekletilmiş ve ardından soğumaları için desikatöre alınmıştır. Desikatörden çıkarılan cam elyaf fitre kullanılabileceği kadar -20 °C’de derin dondurucularda muhafaza edilmiştir. XAD-2 reçineler ise sokslet ekstraksiyon yöntemi ile temizlenmiştir. XAD-2 reçine sokslet içinde saf su, ardından MeOH, DCM ve ACE/HEX (hekzan) karışımı sırası ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra XAD-2 reçine temiz bir behere alınmış ve ağzı alüminyum folyo ile kapatıldıktan sonra 60 °C’de etüvde kurutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra temiz, teflon kapaklı şişelere alınmış ve kullanılabileceği kadar -20 °C’de derin dondurucularda muhafaza edilmiştir.

3.5. Örneklerin Ekstraksiyonu, Analize Hazırlanması ve Fraksiyonlarına Ayrılmaları

PÜK disklerin ekstraksiyon işleminde sokslet ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır (Aydın ve ark. 2014a, Esen ve ark. 2019, Odabasi ve ark. 2006, Sari ve Esen 2022). Örneklemeden sonra laboratuvara getirilen PÜK diskler sokslet ekstraktörüne yerleştirip, üzerine 300 mL ACE:HEX (1:1) karışımı ve analitik verimin belirlenmesi amacıyla 1 mL verim standardı eklendikten sonra 24 saat ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.3) (Çetin ve ark. 2018, Esen 2013, Sari ve ark. 2021). PAH’lar için verim (surrogate)

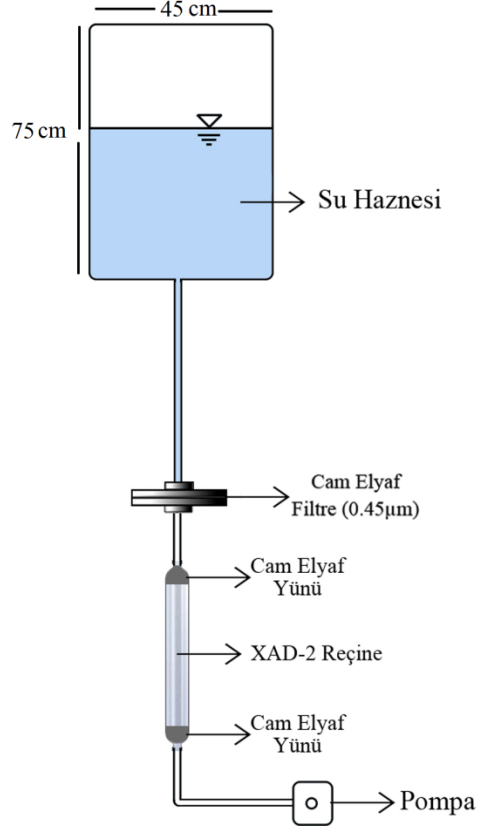
standardı naphthalene-D8, acenaphthene-D10, phenanthrene-D10, chrysene-D12 ve perylene-D12 bileşiklerinden, PCB'ler için PCB#14, PCB#65 ve PCB#166'dan meydana gelmektedir (Esen ve ark. 2008, Evcı ve ark. 2016, Esen ve Kayıkçı 2018, Çetin ve ark. 2016). Bu çalışmada, US-EPA tarafından öncelikli olan 16 PAH bileşikleri “(Naphthalene (Nap), Acenaphthylene (Ace), Acenaphthene (Act), Fluorene (Flu), 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), İndeno(1,2,3-c,d)pyrene (IcdP), Dibenz(a,h)anthracene (DahA), ve Benzo(g,h,i)perylene (BghiP))” ile 41 PCB bileşiklerinin “PCB #17, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 70, 74, 82, 87, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 128, 132, 138, 149, 151, 153, 156, 158, 169, 170, 171, 177, 180, 183, 187, 191, 194, 195, 199, 205, 206, 208 ve 209)” konsantrasyon değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3.3. Sokslet ekstraktör

Su örneklerinin ekstraksiyon işlemlerinde örnek öncelikle filtre ve XAD-2 reçineden geçirilmiştir (Esen 2006). Yaklaşık 2 L su örneği 0,45 µm gözenek çapında ve 13 cm çap genişliğinde filtrenin yerleştirildiği kartuşdan geçtikten sonra XAD-2 reçineden geçirilmiştir (Şekil 3.4). Böylelikle sudaki partikül fazındaki kirleticilerin filtrede, çözülmüş fazdaki kirleticilerin ise reçinede toplanması gerçekleştirilmiştir. Daha sonra filtre ve reçinenin her biri kavanozlara alınmış ve üzerlerine yaklaşık 50 mL ACE:HEX (1:1) karışımı ve 1 mL verim standardı ilave edilip 24 saat buzdolabında saklanmıştır. 24

saatin sonunda filtre ve reçine örneklerinin her biri 30 dakika ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).



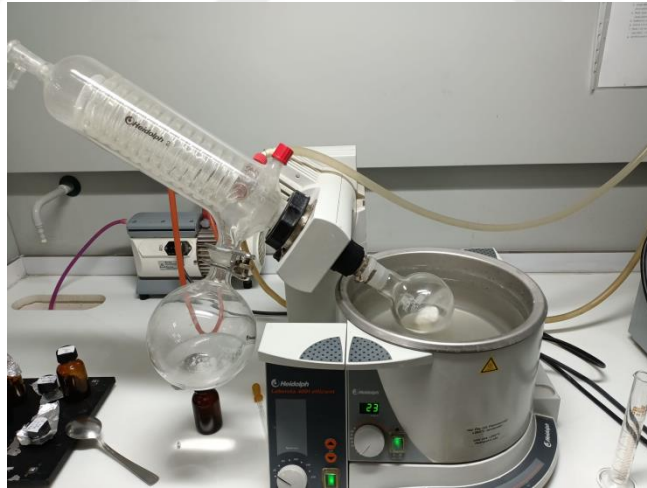
Şekil 3.4. Su örneklerinin ekstraksiyon işlemi

Sediment örneklerinin ekstraksiyon işleminde de ultrasonik ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır (Şekil 3.5). Bunun için yaklaşık 10 gram tartılan sediment örneklerinin üzerine yaklaşık 50 mL ACE:HEX (1:1) karışımı ve 1 mL verim standardı ilave edilip 24 saat buzdolabında saklanmıştır. 24 saatin sonunda 30 dakika ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Ultrasonik ekstraktör

Ekstraksiyonları gerçekleştirilen hava, su ve sediment örnekleri döner buharlaştırıcı (Laborota 4001 Model, Heidolph, Germany) ile konsantre hale getirilmiştir (Şekil 3.6). Bunu için ilk olarak örneklerin döner buharlaştırıcıda hacimleri yaklaşık olarak 5 mL'ye kadar azaltılmıştır. 5 mL'ye inen örneklerin üzerine 10 mL HEX ilave edilerek tekrar döner buharlaştırıcıda hacimleri yaklaşık 2 mL olana kadar azaltılmış, böylece ortamdaki çözücünün HEX'ana dönüşmesi sağlanmıştır. Bir sonraki aşamaya kadar örnek şişeleri - 20 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.6. Döner buharlaştırıcı

Hava, su ve sediment örneklerindeki PAH ve PCB bileşiklerinin konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi amacıyla katı faz ekstraksiyon (SPE (C18)) kartuşları kullanılmıştır (Şekil 3.7). Kartuşlardan ilk olarak olası kirliliğin giderilmesi amacıyla 10-15 mL HEX geçirilmiştir. Olası kirliliği giderilen kartuşlara daha önceden 2 mL'ye

azaltılan örnekler ilave edilerek sırasıyla 20 mL HEX ve 30 mL ACE eklenerek süzölmüştür.



Şekil 3.7. Katı faz ekstraksiyon kartuşları

Kartuştan geçirilen örneklerin döner buharlaştırıcı ile hacimleri ilk olarak 5 mL'ye indirilip üzerine 5 mL HEX ilave edildikten sonra son olarak hacimleri 1 mL'ye indirilmiş ve GC okumaları için viallere alınmıştır.

3.6. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

Çalışmada uygulanan deneysel yöntemler ve elde edilen konsantrasyon değerleri hem ulusal hem de uluslararası literatürde kabul görmüş uygulamalara dayanmaktadır (Çetin ve ark. 2006, Çetin and Odabasi 2007, Esen, 2013, Estellano ve ark. 2012, Pozo ve ark. 2016, Sari ve ark. 2021, Zhang ve ark. 2021). Bu çerçevede örneklerin hazırlanması, örnekleme bölgelerine götürülmesi ve laboratuvar ortamına tekrar getirilmesi, ekstraksiyon işlemleri, kullanılan analitik standartlar ve bu standartların hazırlanması, şahit örneklerin toplanması ve bulunma sınır değerleri ile ilgili yapılan tüm aşamalar aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

3.6.1. Örnekleme materyallerinin hazırlanması

Hava örneklemesinde kullanılacak PHÖ'ler örnekleme bölgelerine götürülmeden önce ilk olarak çeşme suyuyla iyice yıkanmış ve su kalıntısının kalmaması amacıyla Metanol (MeOH) ile durulanmıştır. Daha sonra temiz bir peçete yardımıyla ACE/HEX (1/1, v/v) karışımı ile hem iç hem de dış çevresi iyice silinmiş ve alüminyum folyolara sarıldıktan sonra örnekleme bölgelerine götürülünceye kadar temiz dolaplarda muhafaza edilmiştir.

Su örnekleme için kullanılacak olan poliüretan bidonlar ve sediment örnekleme için kullanılan ekman kepçesi ilk olarak çeşme suyu ile iyice temizlendikten sonra su kalıntısı kalmaması için MeOH ile durulanmıştır. MeOH ile durulanan bidonlar son olarak ACE/HEX karışımı ile çalkalanıp örnekleme bölgelerine götürülünceye kadar bidonların ağızları sıkıca kapatılıp güneş görmeyecek şekilde dolaplarda saklanmıştır. Ekman kepçesi ise MeOH ile durulanmıştır. Daha sonra temiz bir peçete yardımıyla ACE/HEX (1/1, v/v) karışımı ile hem iç hem de dış çevresi iyice silinmiş ve örnekleme bölgelerine götürülünceye kadar alüminyum folyoya sarılarak temiz dolaplarda muhafaza edilmiştir.

3.6.2. Ekstraksiyon işlemleri

Hava örneklerinin ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan sokslet ekstraktör ve cam malzemeler herhangi bir kontaminasyonu önlemek amacıyla sırasıyla çeşme suyu, saf su, ACE ve PE ile temizlenmiştir. Temizlenen sokslet ekstraktör ve cam malzemeler 105 °C'de bir gün boyunca etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan malzemeler desikatörde soğutulmuş ve kullanılıncaya kadar alüminyum folyolara sarılıp bekletilmiştir. Su ve sediment örneklerinde kullanılan cam şişeler de sırasıyla çeşme suyu, saf su, ACE ve PE ile temizlenmiştir. Diğer cam malzemeler gibi 105 °C'de bir gün boyunca etüvde bekletilmiş ve soğuması amacıyla desikatöre konulmuştur. Desikatörden çıkarılan tüm cam malzemelerin ağızları sıkıca kapatılıp güneş görmeyecek şekilde dolaplarda muhafaza edilmiştir.

3.6.3. Analitik standartlar

Bu çalışmada GC-MS'in kullanılması amacıyla kalibrasyon standardı ve analitik verimin belirlenmesi amacıyla verim standardı olmak üzere iki farklı standart kullanılmıştır. Her iki standart da HEX içerisinde hazırlanmıştır. Standartların hazırlanması sırasında kullanılan tüm cam malzeme ve pipetler ilk olarak sırasıyla çeşme suyu, saf su, ACE ve PE ile temizlenmiştir. Daha sonra 105 °C'de etüvde 1 saat bekletildikten sonra desikatörde soğutulmuştur. Desikatörde soğuyan malzemeler ile hem kalibrasyon hem de verim standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm standartlar -20 °C'de derin dondurucularda muhafaza edilmiştir.

PAH'lar için 6 seviyeli, PCB'ler için ise 5 seviyeli kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. GC-MS'de okunan PAH'ların kütle değerlerinin belirlenmesinde 6 farklı konsantrasyon seviyelerinde (40, 400, 1000, 4000, 6000 ve 10000 ng/mL) kalibrasyon standardı hazırlanırken, PCB'lerin kütle değerlerinin belirlenmesinde 5 farklı konsantrasyon seviyelerinde (4, 10, 40, 60 ve 1000 ng/mL) kalibrasyon standardı hazırlanmıştır. Hem PAH hem de PCB'ler için hazırlanan kalibrasyon seviyeleri için R^2 değerleri 0,99'dan büyük bulunmuştur.

Örnekleme materyallerinin hazırlanması, örnekleme bölgelerine götürülmesi ve getirilmesi, ekstraksiyon ve fraksiyon işlemlerinde, saklanmalarında ve örneklerin okunması sırasında meydana gelebilecek verim kayıplarının belirlenmesi amacıyla verim standardı kullanılmıştır. PAH'lar için kullanılan verim standartları 4000 ng/mL konsantrasyon değerlerine sahip Naphthalene-D8, Acenaphthene-D10, Phenanthrene-D10, Chrysene-D12 ve Perylene-D12 bileşiklerinden oluşurken; PCB'ler için kullanılan verim standartları 4 ng/mL konsantrasyon değerlerine sahip PCB#14, PCB#65 ve PCB#166 bileşiklerinden oluşmaktadır. Verim standartları tüm örneklere ekstraksiyon işlemlerinden hemen önce 1 mL eklenmiştir. Çalışmada elde edilen verim değerleri Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Örneklem materyallerinin verim değerleri

Verim Standartları	Dış ortam havası	Yüzeysel Su (Çözünmüş Faz)	Yüzeysel Su (Partikül Faz)	Sediment
Naphthalene-D8	67,1±8,9	65,2±7,1	72,5±3,4	74,4±3,7
Acenaphthene-D10	72,3±12,2	70,8±6,2	78,6±7,1	72,5±6,8
Phenanthrene-D10	76,0±7,4	71,5±3,4	81,9±7,9	80,9±7,3
Chrysene-D12	81,5±11,3	78,6±10,7	83,0±10,4	81,3±7,8
Perylene-D12	84,8±6,7	77,3±11,8	87,6±13,4	86,6±9,3
PCB#14	71,7±12,3	62,3±7,6	72,4±7,6	76,8±7,2
PCB#65	75,6±6,8	72,9±8,3	68,7±10,7	86,3±6,4
PCB#166	83,2±10,5	73,3±6,0	73,9±6,2	90,7±8,9

3.6.4. Şahit örneklerinin alınması

Örneklerin hazırlanması, örneklem bölgelerine götürülüp laboratuvara geri getirilmesi, saklanması ve laboratuvar analizlerinin gerçekleştirilmesi sırasında oluşabilecek herhangi bir kirliliğin belirlenmesi amacıyla şahit örnekleri alınmıştır. Hava örneklerinin şahit numuneleri için temiz bir PÜK disk örneklem bölgesine götürülmüş ve PHÖ'ye asılıp yaklaşık 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra şahit örnek alüminyum folyo ile sıkıca sarılıp buzdolabı poşetine konularak laboratuvara getirilmiştir. Su örneklerinin şahit numuneleri için yaklaşık 10 L saf su filtre ve reçine kolonlarından geçirilmiştir. Sediment örneklerinin şahit numuneleri için ise temiz Na₂SO₄ alüminyum folyonun içinde laboratuvar da 10 dakika bekletilmiştir. Tüm alınan şahit örneklerinde gerçek örnekler gibi ekstraksiyon, fraksiyon ve kütle değerlerinin belirlenmesi işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.5. Bulunma sınır değerleri (LOD)

Bulunma sınır değerleri hava, su ve sediment materyallerine ait şahit örneklerinin ortalama kütle değerlerine (ng) standart sapmalarının 3 katının eklenmesiyle hesaplanmıştır (LOD = ortalama şahit kütleleri + 3×SS). Daha sonra elde edilen LOD değerleri gerçek örneklerdeki kütle değerleriyle karşılaştırılmıştır. Eğer bir bileşiğin kütle değeri LOD değerinden küçük ise hesaplamalara dahil edilmemiştir.

LOD düzeltmesi yapıldıktan sonra şahit düzeltmesi de yapılmıştır. Bunun için LOD düzeltmesi yapılan bileşiklerden şahit örneklerin ortalama kütle değerleri çıkarılmıştır. Son olarak geri kazanım verim değerlerinin de düzeltilmesi yapıldıktan sonra raporlanmıştır. Bu çalışmada, verim değerleri %60-%120 arasında olan örnekler değerlendirilmiştir. Değerlendirilmeye alınan örneklerin kütle değerleri %100 verime göre düzeltilmiştir.

3.7. İstatistiksel Yöntemler

Bu çalışmada, dış ortam havası, su ve sediment örneklerinde ölçülen PAH ve PCB konsantrasyonları arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla Pearson korelasyon katsayısı (R) yöntemi kullanılmış ve Denklem 3.2 yardımıyla hesaplanmıştır (Shojaeefard ve ark. 2017)

$$R_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_j) \times (x_{ik} - \bar{x}_k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \times \sum_{i=1}^p (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}} \quad (3.2)$$

Burada, x_{ij} ve x_{ik} örnekleme noktalarına ait hava, su ve sediment ortamlarındaki PAH ve PCB konjenerlerinin konsantrasyon değerlerini, $\bar{x}$ hava, su ve sediment ortamlarındaki PAH ve PCB ortalama konsantrasyon değerlerini, p ise PAH ve PCB türlerinin sayısını ifade etmektedir.

3.8. Kirleticilerin Muhtemel Kaynaklarının Belirlenmesi

3.8.1. PAH'ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesi

PAH bileşiklerinin dağılımları, kirletici kaynaklarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Yerel, mobil, endüstriyel ve tarımsal kaynaklar da dahil olmak üzere PAH'ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde moleküler tanı oranları (MTO) kullanılmaktadır (Dat ve Chang, 2017, Sari ve ark. 2020d). Farklı kaynaklardan atmosfere karışan PAH'ların kaynaklarının ayırt edilmesi çok güçtür. Bu sebepten dolayı çeşitli teknikler

önerilmiştir ve bilimsel literatürde bu teknikler hakkında çok fazla tartışma bulunmaktadır. Ancak basitliği ve literatürde yer alan kaynak tanımlamaların çoğunluğunu moleküler tanı oranları oluşturduğu için bu çalışmada da kaynak tanımlamasında kullanılmıştır (Katsoyiannis ve Breivik 2014).

MTO'lar, belirli bireysel PAH türlerinin (genellikle aynı moleküler ağırlığa sahip) konsantrasyonlarının birbirlerine oranlarıdır. Bu yaklaşımda bir kaynaktan çıkan PAH'ların her zaman aynı oranda bireysel PAH türlerini içerdiği varsayımına dayanmaktadır. Bir başka varsayımda ise, aynı moleküler ağırlığa sahip PAH'ların benzer çevresel akıbetleri olacağıdır ve bir PAH türünün diğer bir PAH türüne karşı konsantrasyon oranı, bu PAH'ların tüm çevresel akıbetlerinde sabit kalacağıdır (Katsoyiannis ve Breivik 2014). Spesifik PAH kaynaklarının belirlenmesinde değişik MTO'lar kullanılmaktadır. Literatürde yer alan çeşitli moleküler tanı oranları ve kaynakları Çizelge 3.2'de özetlenmiştir (Dat ve Chang 2017, Katsoyiannis ve Breivik 2014, Sari ve ark. 2020d, Thang ve ark. 2020).

Çizelge 3.2. Literatürde yer alan bazı moleküler tanı oranları

Moleküler Tanı Oranları	Değer	Kaynak	Referans
Ant/(Ant+Phe)	<0,1	Petrojenik	(Thang ve ark. 2020, Tobiszewski ve Namieśnik 2012)
	>0,1	Pirojenik	
Flt/(Flt+Py)	<0,4	Petrojenik	(Tobiszewski ve Namieśnik 2012)
	0,4-0,5	Fosil yakıtların yanması	
	>0,5	Çim, odun ve kömür yanması	
BaA/(BaA+CHR)	<0,2	Petrol	(Akyüz ve Çabuk, 2008, Sari ve ark. 2020d, Tobiszewski ve Namieśnik 2012)
	0,2-0,35	Kömür yanması	
	>0,35	Biyokütle ve kömür yanması ve araç emisyonları	
BaP/BghiP	<0,6	Trafik olmayan emisyonlar	(Tobiszewski ve Namieśnik 2012)
	>0,6	Trafik emisyonları	
Fl/(Fl+Py)	<0,5	Benzin emisyonları	
	>0,5	Dizel emisyonları	
BbF/BkF	2,5-2,9	Alüminyum eritme/döküm emisyonları	

3.8.2. PCB'lerin muhtemel kaynaklarının belirlenmesi

PCB'ler hava, su ve sediment gibi çeşitli çevresel ortamlara girdikten sonra bozunma, buharlaşma, çökelme ve sorpsiyon gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerden

geçmekte ve bunun sonucu olarak değişimlere uğramaktadır (Niu ve ark. 2022). Bu değişimler ortamdaki PCB'lerin fizikokimyasal özelliklerine ve klor derecesine göre değişim göstermektedir (Iwegbue ve ark. 2022). PCB'lerin homolog grup dağılımları, bu kimyasalların kaynakları, taşınımları ve akıbetleri hakkında bilgiler vermektedir (Deng ve ark. 2020).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ne göre PCB#1-PCB#3 arasındaki PCB türdeşleri monoklorlu PCB'ler, PCB#4-PCB#15 arasındaki PCB türdeşleri diklorlu PCB'ler, PCB#16-PCB#39 arasındaki PCB türdeşleri triklorlu PCB'ler, PCB#40-PCB#81 arasındaki PCB türdeşleri tetraklorlu PCB'ler, PCB#82-PCB#127 arasındaki PCB türdeşleri pentaklorlu PCB'ler, PCB#128- PCB#169 arasındaki PCB türdeşleri hexaklorlu PCB'ler, PCB#170-PCB#193 arasındaki PCB türdeşleri heptaklorlu PCB'ler, PCB#194-PCB#205 arasındaki PCB türdeşleri octaklorlu PCB'ler, PCB#206-PCB#208 arasındaki PCB türdeşleri nonaklorlu PCB'ler ve PCB#209 ise decaklorlu PCB'ler olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada homolog grup dağılımlarının belirlenmesinde yukarıdaki tür aralıkları dikkate alınmıştır.

PAH ve PCB gibi uçucu organik kirleticilerin dış ortam hava konsantrasyonlarının ortam sıcaklıkları ile güçlü bir ilişkisi bulunmaktadır. Termodinamik olarak bu ilişki Clausius-Clapeyron denklemi ile açıklanmaktadır (Denklem 3.3) (Akyüz ve Çabuk 2009).

$$\ln P = m \left(\frac{1}{T} \right) + b \quad (3.3)$$

Burada, m ve b değerleri sırasıyla lineer regresyonun eğim ve kesişim noktalarını, P her bir bileşiğin kısmi basınçlarını (atm) ve T ise dış ortam havası sıcaklığını (K) ifade etmektedir. Genellikle Clausius-Clapeyron denklemi uzun menzilli atmosferik taşınım ile kirletici kaynaklarının yakınlığının araştırılmasında kullanılmaktadır (St-Amand ve ark. 2008). Lineer regresyon yardımıyla hesaplanan negatif eğim değerleri uzun menzilli atmosferik taşınımı işaret ederken, pozitif eğim değerleri ise kirletici kaynakların yakınlığını işaret etmektedir.

Bu çalışmada, atmosferik PAH'ların kaynak tanımlamasında Clausius–Clapeyron denklemine ilave moleküler tanı oranları (Bölüm 4.6.1) da kullanılmıştır. Buradaki amaç, örnekleme noktalarındaki atmosferik PAH girdilerinin uzun menzilli atmosferik taşıyımın mı yoksa yakındaki bir kaynağın mı etkili olduğunun belirlenmesidir. Bu bağlamda, Clausius–Clapeyron denkleminde moleküler tanı oranlarında kullanılan 11 PAH türü dikkate alınmıştır. Benzer şekilde atmosferik PCB'lerin kaynak tanımlanmasında ise homolog grup dağılımlarından yararlanılmıştır. Atmosferik PCB'ler için Clausius–Clapeyron denklemlerinde 7 indikatör tür olan PCB#28, 52, 101, 108, 138, 153 ve 180 konjenerleri dikkate alınmıştır.



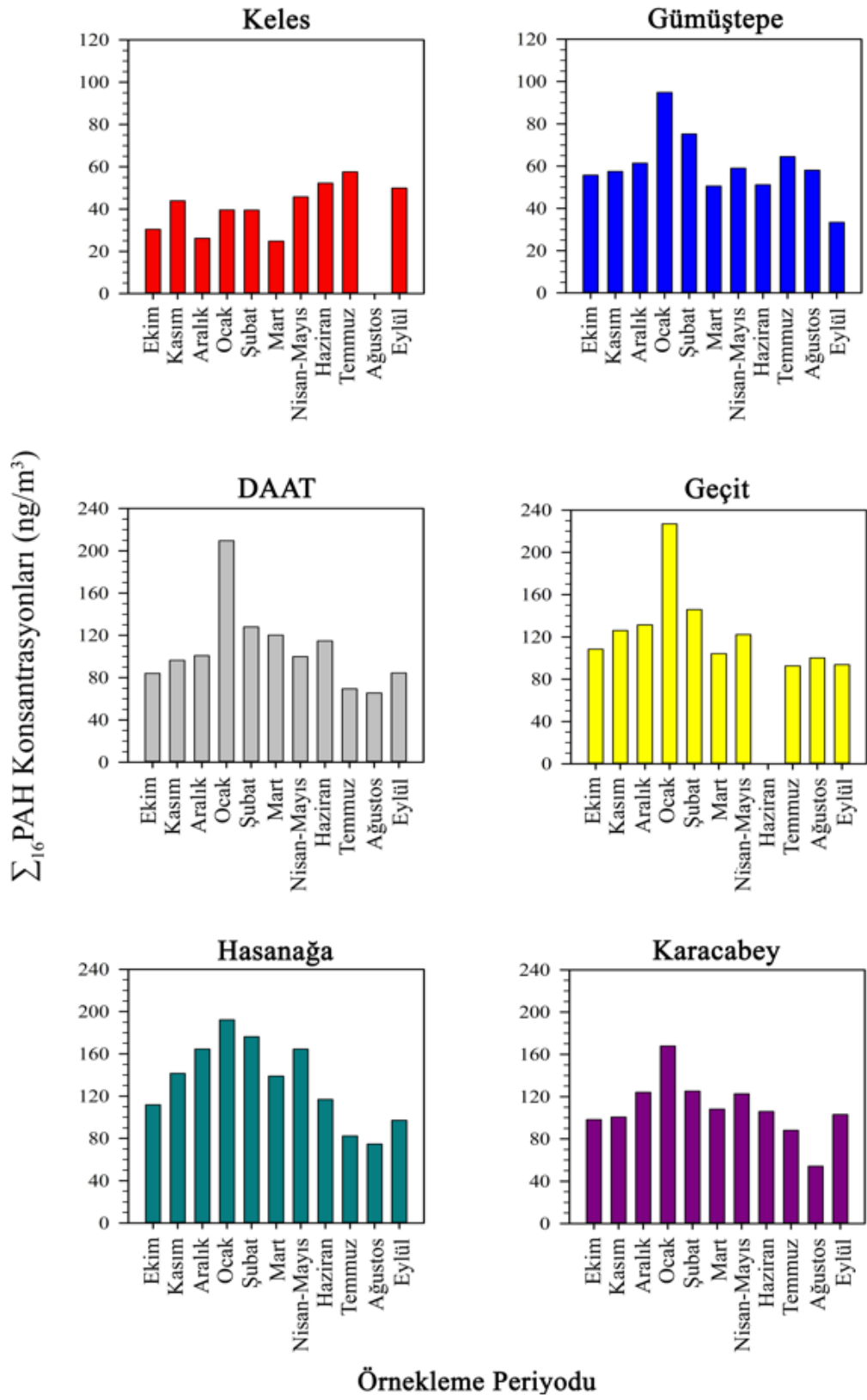
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. PAH Konsantrasyonları

4.1.1. Dış ortam hava örneklerindeki PAH konsantrasyonları

Tüm örnekleme noktalarında, dış ortam havasındaki $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonları 24,8 ile 226,9 ng/m³ (96,2±45,0 ng/m³; ortalama±STD) arasında değişim göstermektedir. En düşük PAH konsantrasyonları Keles örnekleme bölgesinde (arka plan) ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında (endüstriyel/tarımsal) ölçülmüştür (Şekil 4.1).

Keles örnekleme noktasına ait toplam 16 PAH bileşiği ($\sum_{16}\text{PAH}$) konsantrasyonları 24,8 ng/m³ ile 57,8 ng/m³ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.1). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri 40,9±11,0 ng/m³ olarak belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon değerleri literatürde arka plan örnekleme noktalarında yapılan bazı çalışmalardan yüksek (Érseková ve ark. 2014, Mandalakis ve ark. 2005), bazı çalışmalarla ise benzerlik göstermiştir (Thang ve ark. 2020, Tsapakis ve Stephanou, 2005, Wang ve ark. 2011). Örneğin, Érseková ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyon değerleri Slovakya için 11,8 ng/m³ olarak belirlenmişken, Sırbistan için 13,6 ng/m³ olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde Mandalakis ve ark. (2005) $\sum_{12}\text{PAH}$ konsantrasyon değerlerini Yunanistan'da 10,8 ng/m³, Hırvatistan'da 4,8±2,6 ng/m³ ve İsveç'te ise 1,6±1,6 ng/m³ olarak raporlamışlardır. Literatürde yer alan bu iki çalışmadaki örnekleme yapılan ülkelerin nüfusları 2021 yılı sayımlarına göre yaklaşık 5 397 036 (Slovakya) ile 10 682 547 (Yunanistan) arasında değişiklik göstermiştir. Thang ve ark. (2020) tarafından Güney Kore'de arka planda yapılan çalışmada ise $\sum_{13}\text{PAH}$ konsantrasyon değerlerini kış aylarında 42,2±17,2 ng/m³ olarak belirlemişlerdir. Güney Kore'nin 2021 yılında nüfusu ise 51 709 098'dir. TÜİK verilerine göre Türkiye'nin 2021 yılındaki nüfusu 84 680 273'tür. Nüfusun artışı ile PAH konsantrasyon seviyeleri arasında pozitif ilişki olduğu çeşitli çalışmalarda ortaya koyulmuştur (Sharma ve ark. 2018, Thang ve ark. 2020, Wang ve ark. 2011).



Şekil 4.1. Dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonları

Bu çalışmada Keles'te (arka plan) ölçülen PAH konsantrasyon değerlerinin literatürde arka planda yapılan çeşitli çalışmalardan yüksek çıkmasının nüfus yoğunluğu olduğu düşünülmüştür. Keles örnekleme noktasında en düşük PAH konsantrasyonları Mart ayında ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları ise Temmuz ayında ölçülmüştür (Şekil 4.1). Keles örnekleme noktası özellikle dağlık bir alanda yer aldığından havaların ısınmasına bağlı olarak piknik ve mangal aktiviteleri bu bölgede artmaktadır. Mangal aktivitesi sırasında kömür, odun, gıda yağı, gıda besin maddeleri ve katı yağ içeriklerinin eksik yanmasından dolayı bu bölgelerde PAH konsantrasyonlarında artmalar olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Lao ve ark. 2018, Oz ve Yuzer 2016). Dolayısıyla Haziran ve Temmuz aylarında PAH konsantrasyonlarındaki artmaların piknik ve mangal aktivitelerin artmasına bağlı olduğu düşünülmüştür. Özellikle bu tür bölgelerde trafiğin dönemsel olarak yoğun artmasına bağlı olarak yüksek PAH konsantrasyon seviyeleri görülmektedir (Hassan ve Khoder 2012). Sonuç olarak Keles örnekleme noktasında yaz aylarındaki PAH konsantrasyonlarının ani olarak artması dönemsel olarak trafik, piknik ve mangal aktivitelerin artmasına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Gümüştepe örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları $33,4 \text{ ng/m}^3$ ile $94,9 \text{ ng/m}^3$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.1). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $60,1 \pm 15,4 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon değerleri literatürde yarı-kentsel örnekleme noktalarında yapılan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermiştir (Alani ve ark. 2021, Evcı ve ark. 2016, Pozo ve ark. 2012, Sari ve ark. 2020c, Sari ve Esen 2022). Sari ve Esen, (2022) tarafından Bursa'da yarı-kentsel bölgede yapılan çalışmada $\sum_{14}$ PAH konsantrasyon seviyeleri $51,7 \pm 34,4 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca Bursa'da yarı-kentsel örnekleme bölgelerindeki en büyük PAH kaynaklarını yanma kaynaklarının oluşturduğu belirtilmiştir (Sari ve Esen 2022). Gümüştepe örnekleme bölgesinde en düşük PAH konsantrasyonları Eylül ayında ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları ise Ocak ayında ölçülmüştür (Şekil 4.1). Özellikle kış mevsiminde yüksek ölçülen PAH konsantrasyonlarının hava sıcaklığının düşmesine bağlı olarak fosil yakıtların kullanımının artmasından kaynaklandığı çoğu çalışmada belirtilmiştir (Akyüz ve Çabuk 2008, Bari ve ark. 2010, Liu ve ark. 2015, Sari ve Esen 2022, Tao ve ark. 2007). Kış aylarından sonra en yüksek PAH konsantrasyon seviyeleri Temmuz ve

Ağustos aylarında ölçülmüştür. Bunun sebebi de Keles örnekleme bölgesine benzer şekilde yaz aylarında piknik ve mangal aktivitelerinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

DAAT örnekleme noktasına ait $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonları $65,5 \text{ ng/m}^3$ ile $209,6 \text{ ng/m}^3$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.1). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $106,6 \pm 39,5 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon değerleri literatürde kentsel örnekleme noktalarında yapılan çeşitli çalışmalardan yüksek (Sampath ve ark. 2015, Sari ve Esen 2022, Thang ve ark. 2020, Wannaz ve ark. 2013), endüstriyel örnekleme noktalarında yapılan çeşitli çalışmalardan ise düşük bulunmuştur (Aydın ve ark. 2014, Fang ve ark. 2004, Pozo ve ark. 2012). Bu durum örnekleme noktasının hem kentsel hem de endüstriyel bölgeyi aynı anda temsil etmesinden kaynaklanmaktadır.

DAAT örnekleme noktasında en düşük PAH konsantrasyonları Temmuz ve Ağustos aylarında ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları ise Ocak ayında ölçülmüştür (Şekil 4.1). Ocak ayında ölçülen yüksek konsantrasyon seviyeleri kış aylarında sıcaklığın düşmesine bağlı olarak artan fosil yakıt kullanımına bağlıdır. Ayrıca yaz aylarında (Temmuz ve Ağustos) ölçülen düşük konsantrasyon seviyeleri ise sıcaklığın yükselmesiyle evsel ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımının azalmasıyla ilgili olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Sari ve Esen, 2022, Tao ve ark. 2007, Zhu ve ark. 2015). Ayrıca sonbahar ve kış mevsimlerinde ölçülen daha yüksek PAH konsantrasyonları düşük güneş radyasyonuna, düşük fotodegradasyona ve daha düşük karışım yüksekliği ile ilgilidir (Sari ve Esen, 2022, Thang ve ark. 2020). Örnekleme noktalarının meteorolojik parametrelerle olan ilişkisi daha sonraki bölümlerde detaylı olarak tartışılacaktır.

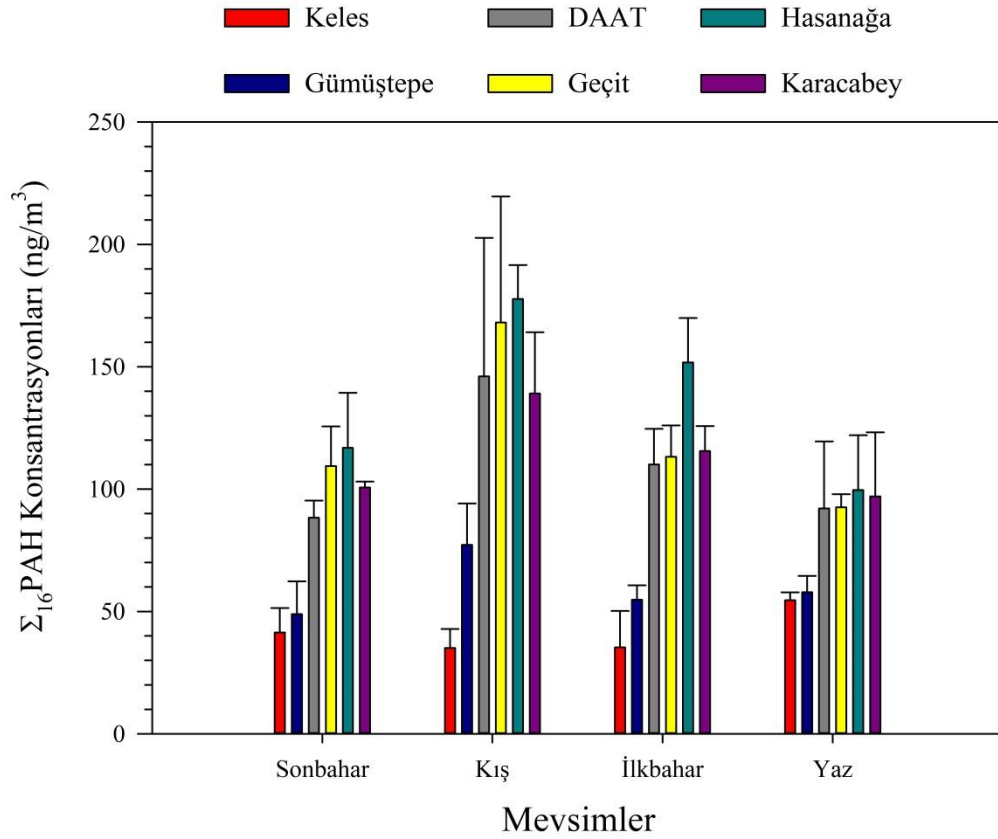
Geçit örnekleme noktasına ait $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonları $92,6 \text{ ng/m}^3$ ile $226,9 \text{ ng/m}^3$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.1). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $125,1 \pm 39,8 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon seviyeleri ile literatürde sanayi bölgelerinde ölçülen konsantrasyon seviyeleri arasında benzerlik görülmüştür (Aydın ve ark. 2014, H. Cheng ve ark. 2013, Pozo ve ark. 2012). Geçit örnekleme noktasında en yüksek PAH

konsantrasyonları kış aylarında ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyonları ise yaz aylarında ölçülmüştür. Bu durum hem evsel ısınmanın kış mevsiminde artması hem de kış mevsiminde görülen düşük sıcaklıklar, düşük solar radyasyon ve daha düşük karışım yüksekliği gibi atmosferik koşulların PAH konsantrasyonlarını artmasıyla açıklanmaktadır.

Hasanağa örnekleme noktasına ait $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonları $74,6 \text{ ng/m}^3$ ile $192,2 \text{ ng/m}^3$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.1). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $132,8 \pm 39,3 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon seviyeleri literatürde sanayi ve tarımsal bölgelerinde ölçülen konsantrasyon seviyeleri ile benzerlik göstermiştir (Arias ve ark. 2020, Aydın ve ark. 2014, H. Cheng ve ark. 2013, Pozo ve ark. 2012, Sharma ve ark. 2018). Hasanağa örnekleme noktasına ait PAH konsantrasyonları hem DAAT hem de Geçit örnekleme bölgelerine benzer şekilde en yüksek seviyeleri kış aylarında (Ocak-Şubat) ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyon seviyeleri ise yaz aylarında (Temmuz-Ağustos) ölçülmüştür. Bu durum da diğer örnekleme bölgelerine benzer şekilde sıcaklığın azaldığı kış aylarında ısınma amacıyla fosil yakıt kullanımının artması, sıcaklığın arttığı yaz aylarında ise ısınma amacıyla fosil yakıt kullanımının azalması ile açıklanmaktadır.

Karacabey örnekleme noktasına ait $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonları $54,2 \text{ ng/m}^3$ ile $167,9 \text{ ng/m}^3$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.1). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $109,0 \pm 28,0 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Karacabey örnekleme noktasına ait PAH konsantrasyonları DAAT, Geçit ve Hasanağa örnekleme bölgelerine benzer şekilde en yüksek seviyeleri kış aylarında (Ocak-Şubat-Aralık) ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyon seviyeleri ise yaz aylarında (Temmuz-Ağustos) ölçülmüştür (Şekil 4.1). Bu durum diğer örnekleme bölgelerinde bahsedildiği gibi fosil yakıt kullanımının kış aylarında artmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

Örnekleme noktalarına ait dış ortam havasındaki $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları

Genellikle örnekleme noktalarındaki en yüksek PAH konsantrasyonları kış mevsiminde ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyonları ise yaz mevsiminde ölçülmüştür. Bu durumun özellikle kış mevsiminde daha düşük hava sıcaklıkları, daha düşük güneş radyasyonu ve daha düşük karışma yüksekliklerine bağlı olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Sari ve Esen 2022, Thang ve ark. 2020, Tsapakis ve Stephanou 2005). Ayrıca kış mevsiminde hava sıcaklıklarının düşmesine bağlı olarak fosil yakıt kullanımının artması da PAH konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır (Akyüz ve Çabuk 2008, Bari ve ark. 2010, Liu ve ark. 2015, Sari ve Esen 2022, Tao ve ark. 2007). Albuquerque ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, kış mevsimlerinde daha sık ve daha güçlü sıcaklık değişimleri gözlemlendiği için atmosferde kirleticiler daha az karışmaktadır ve bunun da kirleticilerin konsantrasyon değerlerinin artmasına neden olduğu bildirilmiştir. Bu sebepler göz önüne alındığında en yüksek PAH konsantrasyonları sanayi ve tarımsal aktivitelerin yüksek olduğu Hasanağa örnekleme

noktasında ölçülmüştür. Ayrıca bu bölge aynı zamanda konutlara da yakın olduğu için kış mevsiminde evsel ısınmaya bağlı olarak PAH konsantrasyonlarında artmalar gözlemlenmiştir.

Yaz mevsimlerinde ise daha düşük PAH konsantrasyonlarının görülmesinin birkaç nedeni vardır. Bunlardan birincisi sıcaklığın artmasına bağlı olarak fosil yakıt kullanımının azalmasıdır. Diğer bir sebep ise sıcaklık inversiyonlarının yaz mevsiminde daha az görülmesidir. Bu durum hem daha yüksek fotokimyasal oksidasyon olaylarının görülmesine hem de ortam havasındaki PAH'ların daha fazla dağılıp seyrelmesine neden olmaktadır (Albuquerque ve ark. 2016, Sari ve ark. 2020b).

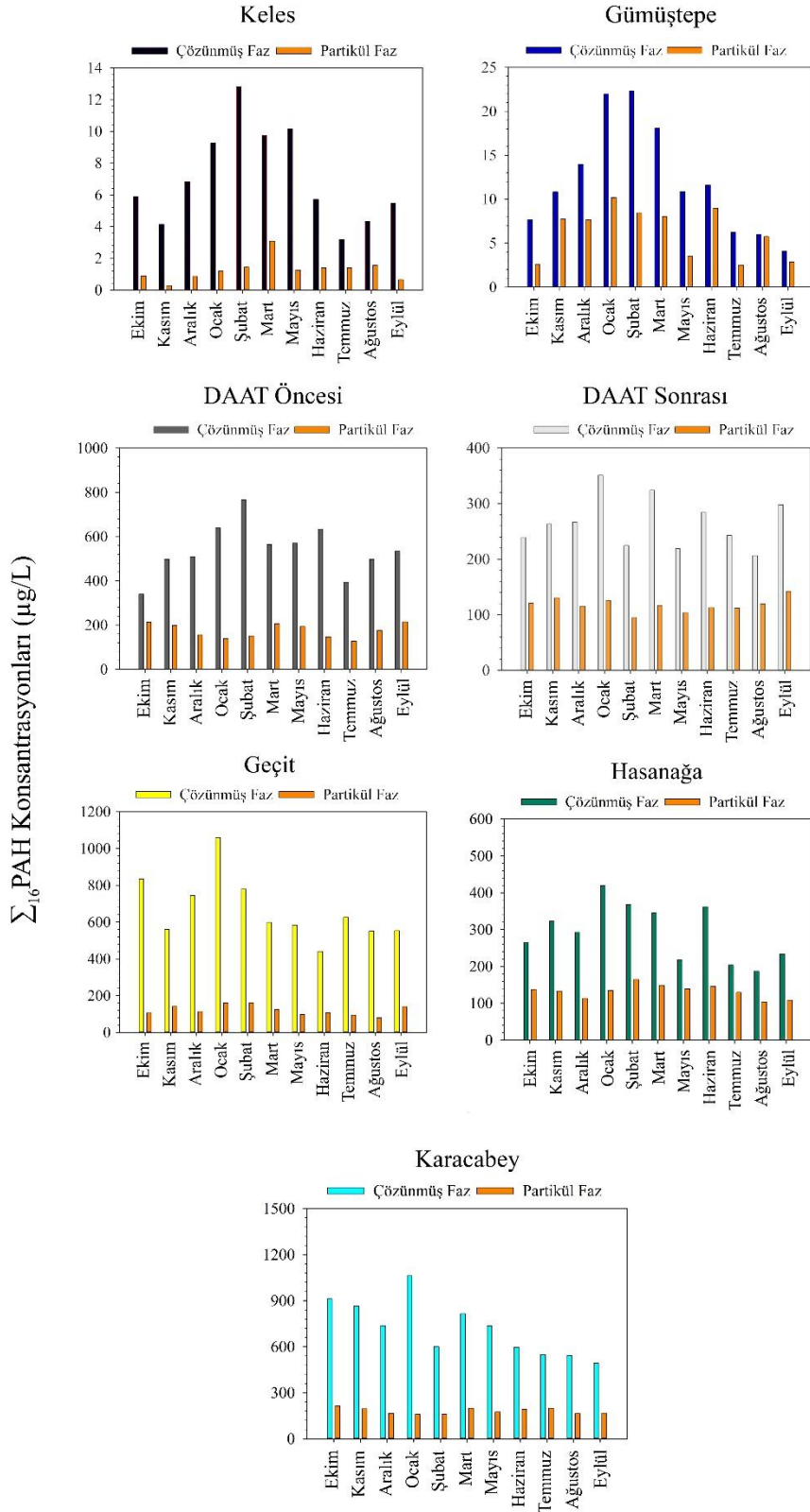
4.1.2. Yüzeysel su örneklerindeki PAH konsantrasyonları

Tüm örnekleme noktalarında, yüzeysel sulardaki çözünmüş fazdaki $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 2,3 ila 1118,5 $\mu\text{g/L}$ ($360,9 \pm 296,2 \mu\text{g/L}$) arasında değişim göstermiştir. Benzer şekilde yüzeysel sulardaki partikül fazdaki $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 0,3 ila 855,1 $\mu\text{g/L}$ ($120,6 \pm 119,7 \mu\text{g/L}$) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). En düşük PAH konsantrasyonları Keles örnekleme bölgesinde (arka plan) ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında (endüstriyel/tarımsal) ölçülmüştür.

Keles örnekleme bölgesi Nilüfer Çayının doğduğu yeri temsil etmektedir ve $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 3,2 $\mu\text{g/L}$ ile 12,8 $\mu\text{g/L}$ ve 0,3 $\mu\text{g/L}$ ile 3,1 $\mu\text{g/L}$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla $6,6 \pm 2,9 \mu\text{g/L}$ ve $1,3 \pm 0,7 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Keles örnekleme bölgesi için toplam PAH konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) $8,3 \pm 3,3 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiş olup literatürde yapılan çalışmalarla benzerlik göstermiştir (Chen ve ark. 2004, Guo ve ark. 2009, King ve ark. 2004, Rabodonirina ve ark. 2015). Toplam PAH konsantrasyonlarının %15,3'ü partikül fazında bulunurken, %84,7'si çözünmüş fazda bulunmaktadır. Ya ve ark. (2014) tarafından Çin'de yapılan çalışmada, yüzeysel sulardaki çözünmüş fazındaki PAH'ların toplam PAH'lara oranının %72'den daha fazla

olduğu belirtilmiştir. Benzer şekilde Ustafson ve Ickhut, (1997) tarafından 4 farklı nehirde yapılan çalışmada, çözünmüş fazındaki PAH'ların toplam PAH'lara oranlarının %72,1-%92,9 arasında değiştiği raporlanmıştır. Çözünmüş fazdaki en yüksek PAH konsantrasyonları Ocak-Şubat aylarında ölçülmüş iken; en düşük PAH konsantrasyonları Temmuz-Ağustos aylarında ölçülmüştür. Bilindiği üzere PAH'ların en büyük kaynaklarını antropojenik kaynaklar oluşturmaktadır (Bari ve ark. 2010, Liu ve ark. 2015, Sari ve ark. 2020a). Kış aylarında düşen hava sıcaklıkları ile birlikte evsel ısınmadaki artışa paralel şekilde fosil yakıt kullanımı artmaktadır. Bu da hem hava hem de su ortamlarında yüksek PAH girdilerine sebep olmakta ve konsantrasyon değerleri artmaktadır.

Gümüştepe örnekleme noktasına ait Σ_{16} PAH konsantrasyonları çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 4,1 $\mu\text{g/L}$ ile 22,3 $\mu\text{g/L}$ ve 2,5 $\mu\text{g/L}$ ile 10,2 $\mu\text{g/L}$ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). Örnekleme periyodu boyunca Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla $12,2 \pm 6,4$ $\mu\text{g/L}$ ve $6,2 \pm 2,9$ $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Toplam PAH konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) $18,4 \pm 8,8$ $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Gümüştepe örnekleme bölgesi için toplam PAH konsantrasyonlarının %33,7'si partikül fazında bulunurken, %66,3'ü çözünmüş fazda bulunmaktadır. Yüzeysel suların hidrodinamiği de partikül-çözünmüş faz konsantrasyonları arasında değişikliğe neden olmaktadır. Ayrıca yaz aylarında yüksek sıcaklık ve daha güçlü güneş ışınları da PAH'ların fotodegradasyonunu etkilediğinden partikül fazındaki kirleticilerin adsorpsiyon kapasitelerini düşürmektedir (Yang ve ark. 2019). Gümüştepe örnekleme bölgesinin etrafının ormanlarla kaplı olması nedeniyle güneş ışınları Keles örnekleme bölgesine göre daha etkili değildir. Bu sebepten dolayı Gümüştepe örnekleme bölgesinde adsorpsiyon kapasitelerinde bir düşüş meydana gelmeyeceği için Keles örnekleme noktasına göre partikül fazındaki PAH konsantrasyonları çok fazladır.



Şekil 4.3. Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül fazındaki PAH konsantrasyonları

DAAT öncesi örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 339,2 µg/L ile 766,8 µg/L ve 126,8 µg/L ile 214,9 µg/L arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 540,6±117,4 µg/L ve 174,6±32,2 µg/L olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde DAAT sonrası örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 260,3 µg/L ile 350,7 µg/L (265,2±45,5 µg/L) ve 94,9 µg/L ile 142,1 µg/L (117,7±12,7 µg/L) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). DAAT öncesi örnekleme bölgesi için toplam PAH konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) 383,0±52,8 µg/L olarak belirlenmiştir. DAAT öncesi alınan su örnekleri DAAT sonrası alınan su örnekleriyle karşılaştırıldığında çözünmüş faz olarak %50,9, partikül faz olarak ise %32,6 ve toplamda da %46,5 oranlarında azaldığı görülmüştür. Buradan da arıtma tesisinin ciddi anlamda PAH yüklerini azalttığı görülmektedir. Bergqvist ve ark. (2006) tarafından atıksu arıtma tesisi öncesi ve sonrası su numunelerinde yapılan çalışmada, düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların uzaklaştırılma verimlerinin %33-%100 arasında, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar için ise %5-%60 arasında değiştiği belirtilmiştir. Bu çalışmada atıksu arıtma tesisine giren PAH yükü bilinmediği için bir karşılaştırma yapılamamıştır. Ancak buna rağmen evsel atıksuların arıtılıp deşarj edilmesi ile Nilüfer Çayı'ndaki PAH yükünün o bölge için %46,5 oranında azaltıldığı belirlenmiştir.

Geçit örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 440,3 µg/L ile 1060,1 µg/L (666,3±174,2 µg/L) ve 79,7 µg/L ile 160,7 µg/L (120,3±27,1 µg/L) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). Toplam PAH konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) 786,6±189,1 µg/L olarak belirlenmiştir. Geçit örnekleme noktası, DAAT örnekleme noktalarındaki atık suyun da geldiği Bursa'nın doğu havzasındaki atıksuları içermektedir. Geçit örnekleme noktasında ölçülen partikül fazındaki PAH konsantrasyonları DAAT sonrası ölçülen partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarından %2,2, çözünmüş fazdaki PAH konsantrasyonları ise DAAT sonrası ölçülen çözünmüş fazdaki PAH konsantrasyonlarından %466,0 daha fazla ölçülmüştür. Toplam (partikül+çözünmüş) PAH konsantrasyonları ise DAAT sonrası ölçülen PAH konsantrasyonlarına kıyasla %196,5 daha fazla ölçülmüştür. Buradan, Nilüfer Çayı'na iki örnekleme bölgesi arasında çözünmüş fazdaki PAH girdilerinin

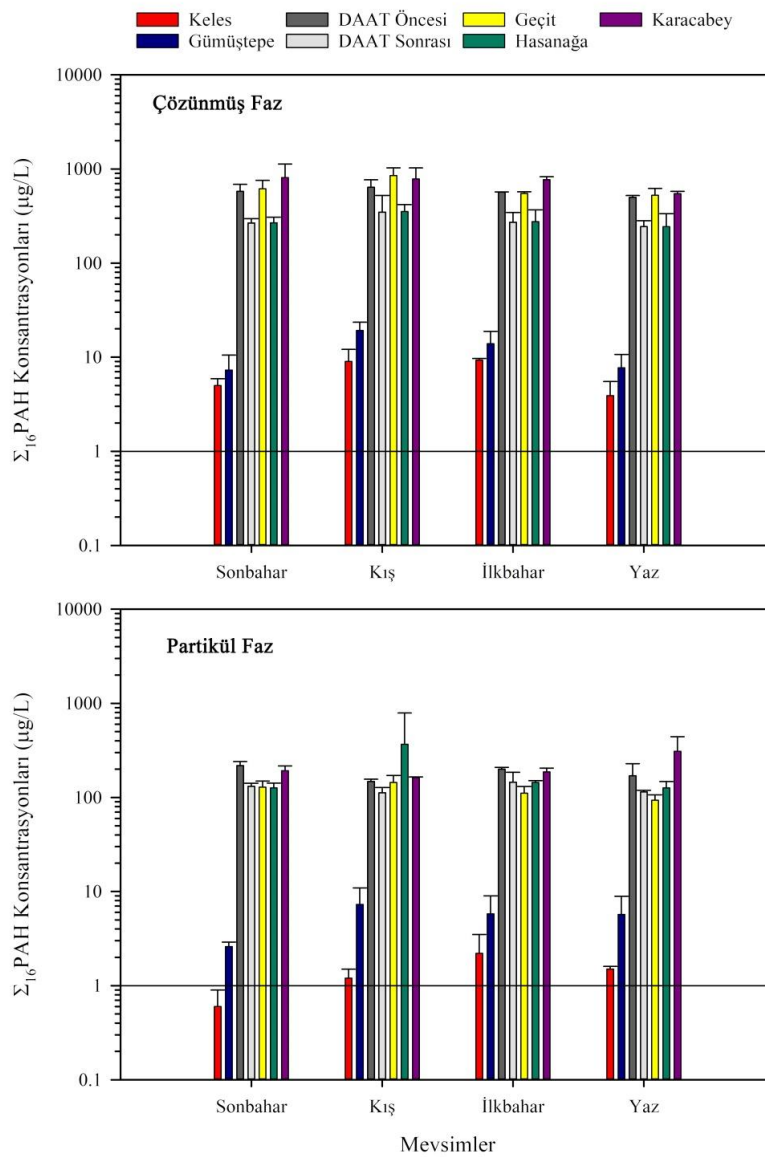
olduğu anlaşılmaktadır. Guigue ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, özellikle antropojenik kaynakların yüzeysel sulardaki çözünmüş faz PAH konsantrasyonlarını ciddi şekilde arttırabileceği belirtilmiştir. Buradan da, her iki örnekleme bölgesi arasında PAH kaynağı olarak sanayi bölgeleri, konutlaşma, trafik emisyonları ve arıtılmamış atıksu deşarjları olabileceği ön görülmektedir.

Hasanağa örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 187,4 µg/L ile 419,9 µg/L ($292,4 \pm 77,1$ µg/L) ve 104,0 µg/L ile 164,9 µg/L ($132,7 \pm 18,3$ µg/L) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). Toplam PAH konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) $425,2 \pm 89,4$ µg/L olarak belirlenmiştir. Hasanağa örnekleme noktasına ait partikül fazdaki PAH konsantrasyonları toplam PAH konsantrasyonlarının %31,2'sini oluşturmaktadır. Genel olarak partikül fazındaki PAH konsantrasyonları örnekleme periyodu boyunca çok fazla dalgalanma göstermemiştir. Ancak çözünmüş fazdaki PAH konsantrasyonları örnekleme periyodu boyunca fazla dalgalanmalara neden olmuştur. Buradan da yüksek oranda çözünmüş fazda PAH girdisinin olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle yüzeysel sularda fazla antropojenik kaynakların girdisi çözünmüş fazdaki PAH konsantrasyonlarını arttırmaktadır (Guigue ve ark. 2014). Ayrıca Hasanağa örnekleme noktasında ölçülen toplam PAH konsantrasyonları Nilüfer Çayı'nın doğduğu bölgeye (Keles örnekleme noktası) göre yaklaşık 51 kat artış göstermiştir.

Karacabey örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları çözünmüş ve partikül faz için sırasıyla 492,4 µg/L ile 1062,0 µg/L ($719,0 \pm 180,4$ µg/L) ve 159,2 µg/L ile 214,3 µg/L ($181,1 \pm 19,5$ µg/L) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.3). Toplam PAH konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) $900,1 \pm 184,9$ µg/L olarak belirlenmiştir. Hasanağa örnekleme bölgesine benzer şekilde partikül fazdaki PAH'lar örnekleme periyodu boyunca fazla dalgalanma göstermezken, çözünmüş fazdaki PAH'lar ise örnekleme periyodu boyunca dalgalanmalar göstermiştir (Şekil 4.3). Elde edilen sonuçlar Nilüfer Çayı'nın doğduğu yerdeki (Keles örnekleme noktası) konsantrasyon değerleri ile karşılaştıracak olursak toplam PAH konsantrasyonları Keles örnekleme noktasına göre Gümüştepe örnekleme noktasında 2 kat, DAAT öncesi örnekleme noktasında 86 kat, DAAT sonrası örnekleme noktasında 46 kat, Geçit örnekleme noktasında 94 kat ve

Hasanağa örnekleme noktasında 51 kat, son olarak Karacabey örnekleme noktasında 100 kat daha yüksek ölçülmüştür. Tüm örnekleme noktalarında kış aylarında en yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşmıştır. Bu da özellikle kışın sıcaklığın düşmesi ile artan PAH emisyonlarının etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Örnekleme noktalarına ait yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül fazındaki Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

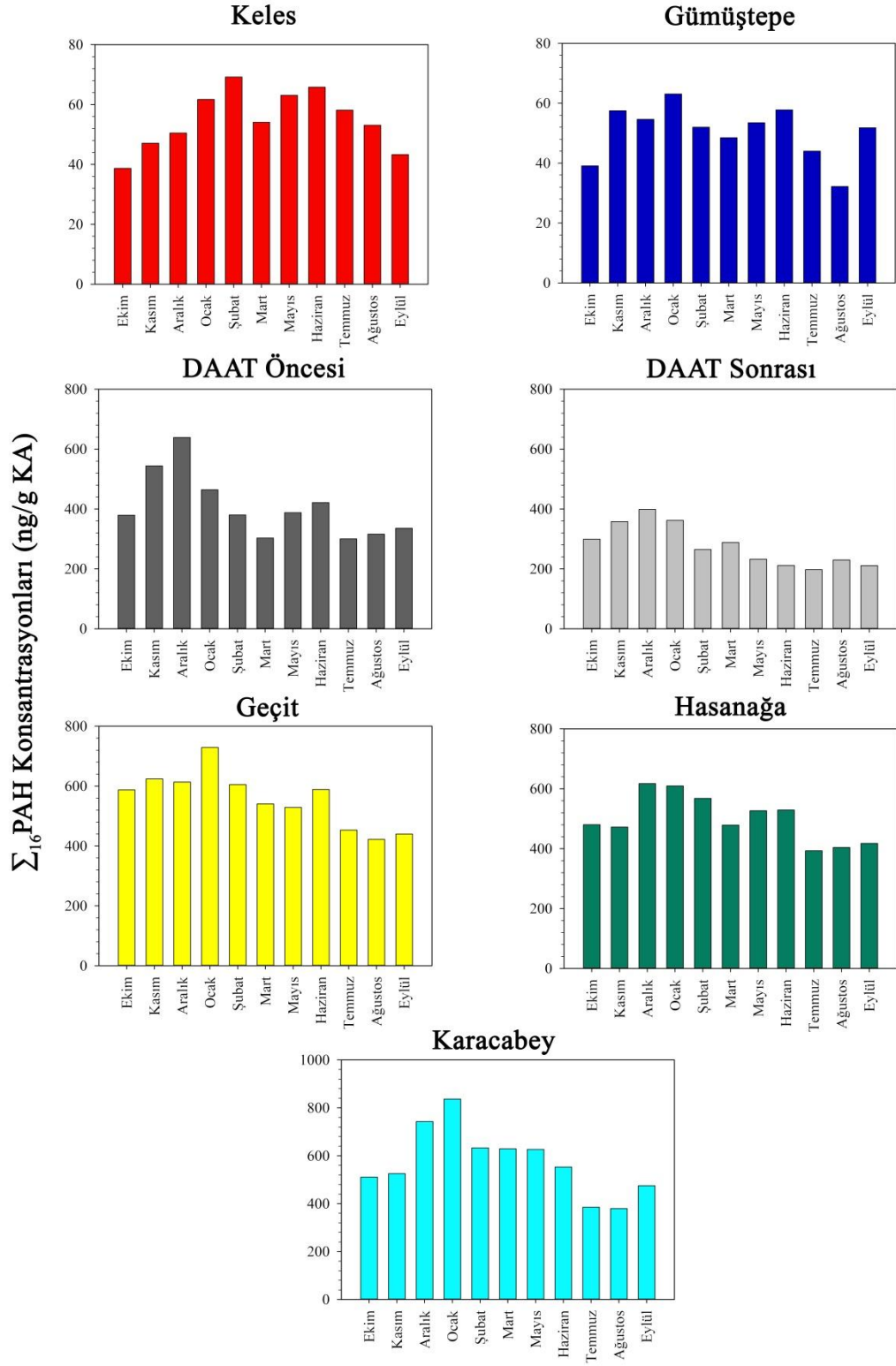


Şekil 4.4. Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları

Genellikle örnekleme noktalarındaki en yüksek PAH konsantrasyonları kış mevsiminde ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyonları ise yaz mevsiminde ölçülmüştür. Y. Wang ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, özellikle insan ve endüstriyel faaliyetlerinin yüksek olduğu bölgelerde tüm mevsimlerde en yüksek PAH konsantrasyonlarının ölçüldüğü belirtilmiştir. Bu çalışmada ise en yüksek PAH konsantrasyonları hem çözünmüş hem de partikül faz için Karacabey örnekleme noktasında ölçülmüştür. Bu durum özellikle Karacabey örnekleme noktasının hem insan hem de tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kong ve ark. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada ise, kış mevsiminde özellikle fosil yakıt kullanımının artması nedeniyle yüzeysel sulardaki PAH konsantrasyonlarının önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir. Ayrıca özellikle kış mevsiminde atmosferik PAH konsantrasyonlarının artması nedeniyle bu mevsimlerde kuru/ıslak çökeltme mekanizmaları da yüzeysel sulardaki hem çözünmüş hem de partikül fazdaki PAH'ların artmasına neden olmaktadır (Kong ve ark. 2021).

4.1.3. Sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonları

Tüm örnekleme noktalarında, sedimentlerdeki $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 32,2 ila 836,6 ng/g KA (kuru ağırlık) ($347,1 \pm 224,9$ ng/g KA) arasında değişim göstermektedir. En düşük PAH konsantrasyonları Keles örnekleme bölgesinde (arka plan) ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları Karacabey örnekleme noktasında (endüstriyel/tarımsal) ölçülmüştür (Şekil 4.5).



Örnekleme Periyodu

Şekil 4.5. Sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonları

Keles örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 38,7 ng/g KA ile 69,2 ng/g KA arasında değişim göstermiştir. Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $55,0 \pm 9,6$ ng/g KA olarak belirlenmiştir. Keles örnekleme noktasında en yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyonları ise sonbahar aylarında ölçülmüştür. Bu durum hem kışın artan fosil yakıtlara hem de nehir akış hızına bağlıdır (Ko ve ark. 2007). Özellikle nehir akış hızının örnekleme periyodu boyunca değişmesi, yüzeysel sularla birlikte sedimentlerdeki PAH konsantrasyonlarını da etkilenmektedir. Kafilzadeh (2015) tarafından yapılan çalışmada, sediment örneklerinin özellikle kış aylarında artan fosil yakıt kullanımına bağlı olarak kirliliğin arttığı belirtilmiştir. Ayrıca Xu ve ark. (2007) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise sedimentin fiziksel ve kimyasal özellikleri (su, organik karbon ve kil içeriği) de PAH konsantrasyonlarının dağılımlarında önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Ayrıca Keles örnekleme noktasından elde edilen konsantrasyon seviyeleri literatürde yapılan çeşitli çalışmalardan düşük bulunmuştur (Doong ve Lin 2004, Kafilzadeh 2015, Xu ve ark. 2007). Bu durum ise örnekleme noktasının arka planı temsil etmesi ile açıklanmaktadır.

Gümüştepe örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 32,2 ng/g KA ile 63,1 ng/g KA arasında değişim göstermiştir. Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $50,4 \pm 9,0$ ng/g KA olarak belirlenmiştir. Gümüştepe örnekleme noktasında en yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyonları ise yaz aylarında ölçülmüştür. Ayrıca hava ve su örneklerinin aksine sediment örneklerinde Gümüştepe örnekleme noktasında elde edilen konsantrasyon değerleri Keles örnekleme noktasında elde edilen konsantrasyon değerlerinden daha düşük bulunmuştur. Bu durumda özellikle nehir akış hızının önemli rol oynadığı bilinmektedir (Ko ve ark. 2007). Gümüştepe örnekleme noktası öncesi Doğancı Barajı yer almasından dolayı nehir akış hızı daha kontrollü bir biçimde akmaktadır. Ayrıca Gümüştepe örnekleme noktasının hemen yakınlarında bir piknik alanı olması ve bu alanın içinden akan Nilüfer Çayı'na çeşitli setler inşa edilmesi akış hızının belli ölçüde stabil hale gelmesine neden olmaktadır. Belirtilen bu durumların Gümüştepe örnekleme noktasındaki sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının

artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kış aylarında artan fosil yakıt kullanımı da özellikle bu aylardaki PAH konsantrasyonlarının artmasında önemli rol oynamaktadır.

DAAT öncesi ve sonrası örnekleme noktalarına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları sırasıyla 300,5 ng/g KA ile 639,0 ng/g KA ve 197,3 ng/g KA ile 398,8 ng/g KA arasında değişim göstermiştir. Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri DAAT öncesi ve sonrası örnekleme noktaları için sırasıyla $406,5 \pm 106,4$ ng/g KA ve $282,3 \pm 71,6$ ng/g KA olarak belirlenmiştir. Her iki örnekleme noktaları için de en yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ölçülmüş iken, en düşük PAH konsantrasyonları yaz mevsiminde ölçülmüştür. Ayrıca DAAT sonrası örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonları DAAT öncesi örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonlarına göre %23,4'lık bir azalma görülmüştür. Buradan da atık suların önce arıtılıp sonra deşarj edilmesinin önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Atıksuların arıtıldıktan sonra deşarj edilmesi sonucunda sedimentteki PAH konsantrasyonlarında önemli ölçüde bir azalma olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Edokpayi ve ark. 2016, Jiries ve ark. 2000). Ayrıca benzer durum su örneklerindeki PAH konsantrasyonları için de geçerlidir. DAAT sonrası yüzeysel sulardaki PAH konsantrasyonlarının DAAT öncesi örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonlarına göre %46,5'lik bir azalma görüldüğü Bölüm 4.1.2'de belirtilmiştir.

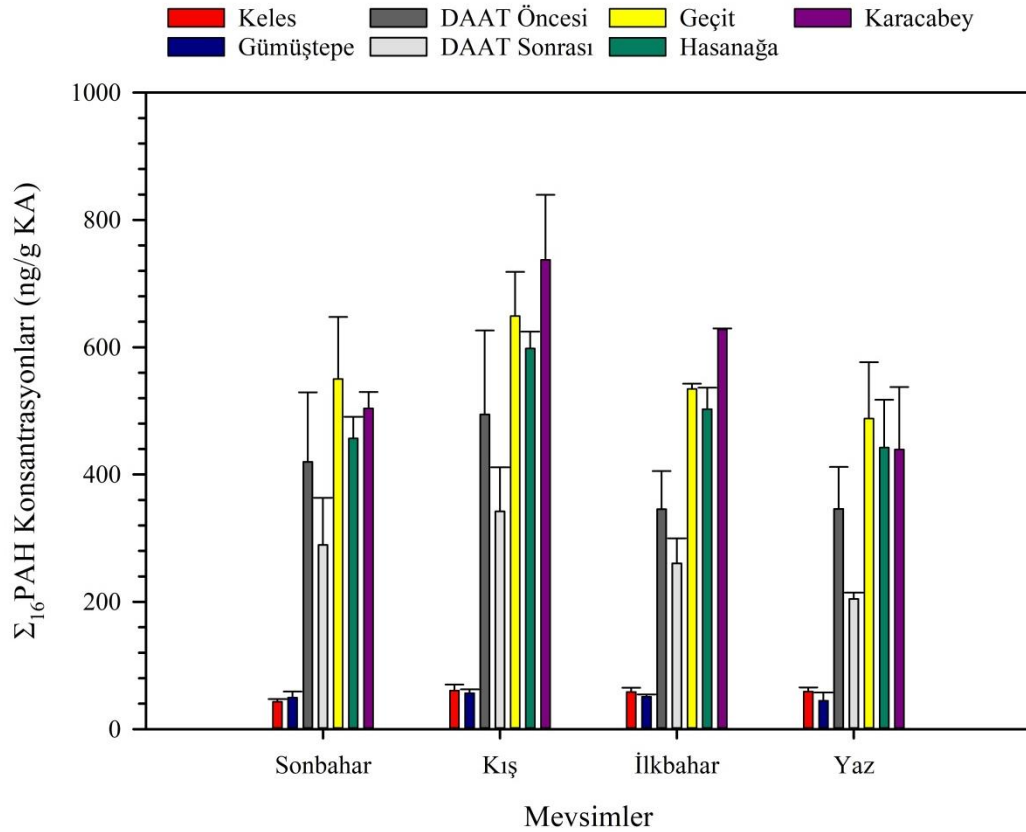
Geçit örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 421,9 ng/g KA ile 729,0 ng/g KA arasında değişim göstermiştir. Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $557,3 \pm 92,4$ ng/g KA olarak belirlenmiştir. Geçit örnekleme noktasında örnekleme periyodu boyunca en yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ölçülürken, en düşük PAH konsantrasyonları yaz aylarında ölçülmüştür. Genel olarak tüm örnekleme materyallerinde kış mevsimindeki yüksek PAH konsantrasyonlarının fosil yakıtlar ile biyokütle ve kömür yakılmasından kaynaklandığı önceki bölümlerde belirtilmiştir. Ayrıca elde edilen konsantrasyon seviyeleri literatürde yapılan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermiştir (Liu ve ark. 2008, Woodhead ve ark. 1999, Xu ve ark. 2007).

Hasanağa örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 393,3 ng/g KA ile 617,3 ng/g KA arasında değişim göstermiştir. Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $499,7 \pm 78,1$ ng/g KA olarak belirlenmiştir. Diğer örnekleme noktalarına benzer şekilde Hasanağa örnekleme noktasında en yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ölçülürken, en düşük PAH konsantrasyonları ise yaz aylarında ölçülmüştür. Geçit örnekleme noktası Bursa'nın doğu havzasındaki kirlilik yüklerinin belirlendiği örnekleme noktası özelliği gösterirken, Hasanağa örnekleme noktası Bursa'nın güney havzasındaki kirlilik yüklerinin belirlendiği örnekleme noktası özelliği göstermektedir. Doğu havzasındaki konsantrasyon değerleri genellikle güney havzadaki konsantrasyon değerlerinden yüksektir. Bu durumun, Bursa'da özellikle sanayi bölgelerinin doğu-batı güzergahı üzerinde kurulu olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İlaven nüfusun ve trafiğin en yoğun olduğu bölgeler de şehrin doğu-batı güzergahında olduğu için bu bölgelerdeki PAH konsantrasyonu seviyelerinde artışlar meydana gelmiştir. Ayrıca elde edilen konsantrasyon seviyeleri literatürde yapılan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermiştir (Ke ve ark. 2005, Liu ve ark. 2008, Woodhead ve ark. 1999, Xu ve ark. 2007).

Karacabey örnekleme noktasına ait $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonları 379,4 ng/g KA ile 836,6 ng/g KA arasında değişim göstermiştir. Örnekleme periyodu boyunca $\sum_{16}$ PAH konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $572,5 \pm 140,2$ ng/g KA olarak belirlenmiştir. Karacabey örnekleme noktasında en yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ölçülürken, en düşük PAH konsantrasyonları ise yaz aylarında ölçülmüştür. Ayrıca Nilüfer Çayı'nın doğu yer olan Keles örnekleme noktasına göre Karacabey örnekleme noktasındaki sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonları yaklaşık 10 kat bir artış göstermiştir. Ayrıca toplam PAH konsantrasyonları Keles örnekleme noktasına göre Gümüştepe örnekleme noktasında artış meydana gelmemişken, DAAT öncesi örnekleme noktasında 7,4 kat, DAAT sonrası örnekleme noktasında 5,1 kat, Geçit örnekleme noktasında 10,1 kat, Hasanağa örnekleme noktasında 9,2 kat ve son olarak Karacabey örnekleme noktasında 10,4 kat daha yüksek ölçülmüştür. Bu da özellikle Nilüfer Çayı'nın doğduğu yerle hem güzergâh boyunca hem de Nilüfer Çayı'nın döküldüğü yer arasında ciddi PAH girdisinin olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca benzer durumun su ve hava örnekleri için de geçerli olduğu önceki bölümlerde

belirtilmiştir. Ancak en fazla artış su örneklerindeki (sediment örneklerine göre yaklaşık 2 kat) konsantrasyonlarda gözlenmiştir.

Örnekleme noktalarına ait sediment örneklerindeki Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6.Sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları

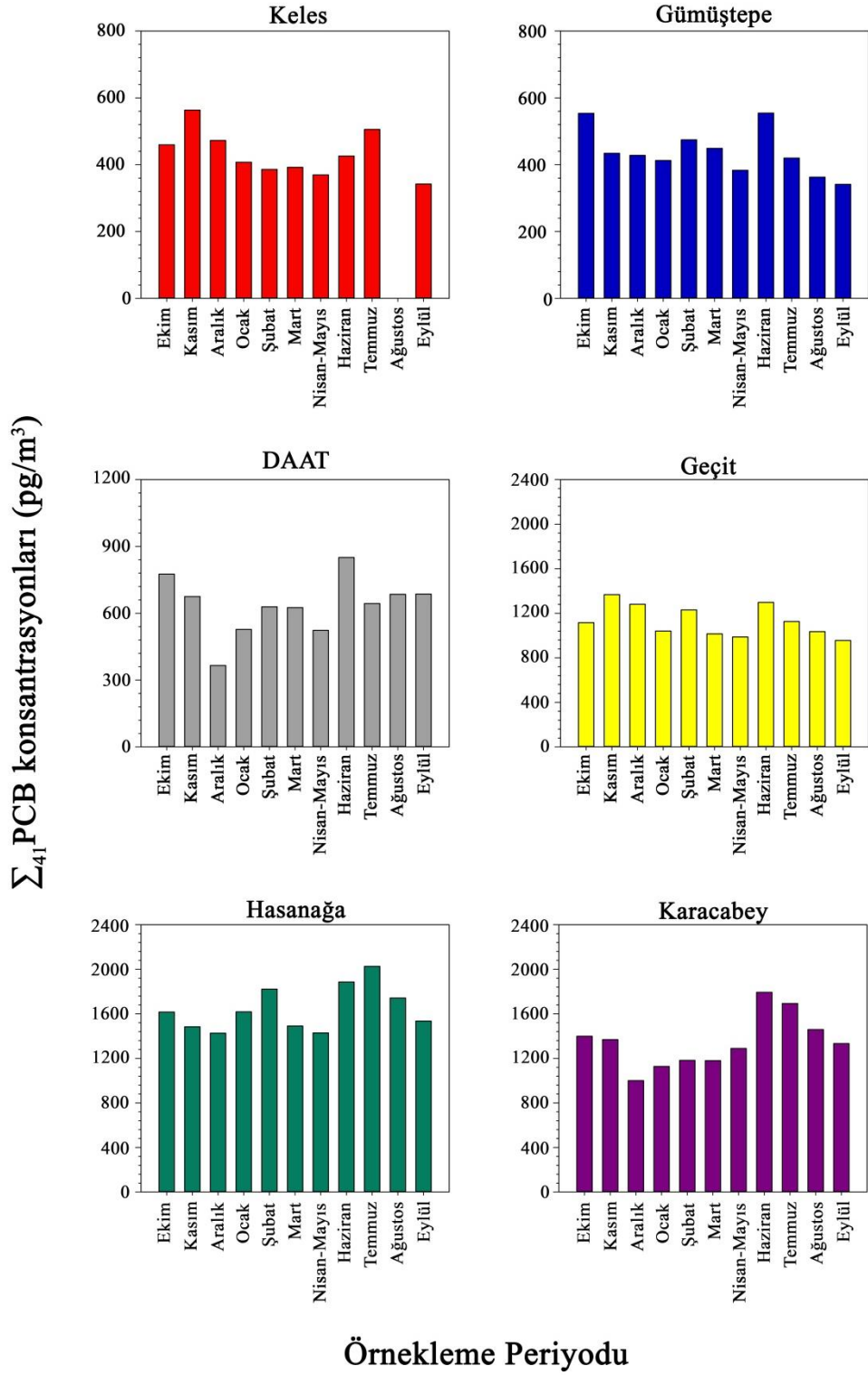
Dış ortam havası ve yüzeysel su örneklerine benzer şekilde örnekleme noktalarındaki en yüksek PAH konsantrasyonları kış mevsiminde ölçülmüşken, en düşük PAH konsantrasyonları yaz mevsiminde ölçülmüştür. Buradan da özellikle bu üç medyadaki PAH konsantrasyonlarının kış mevsiminde fosil yakıtların artmasına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Dong ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, PAH’lar doğrudan yanma emisyonları ile ilişkili olduğundan kış mevsiminde PAH konsantrasyonlarının sediment örneklerinde arttığı belirtilmiştir. Ayrıca bu mevsimlerde atmosferik çökeltme, kentsel ve endüstriyel atık deşarjları ve yüzeysel akışlar nedeniyle sediment

örneklerindeki PAH konsantrasyonları kış mevsiminde artmaktadır (Dong ve ark. 2022). Genellikle Karacabey örnekleme noktasında tüm mevsimlerde en yüksek konsantrasyon değerleri ölçülmüşken, Keles örnekleme noktasında ise en düşük konsantrasyon değerleri ölçülmüştür. PAH'ların en büyük kaynakları arasında tarım ve sanayi yer almaktadır (Dong ve ark. 2022, Qiu ve ark. 2020, Sari ve Esen 2022). Bu durum PAH konsantrasyonlarının örnekleme bölgeleri arasındaki farklılıklarının nedenini ortaya koymaktadır. Ayrıca sediment konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları hem hava hem de yüzeysel sulardaki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımlarına benzediği için Bursa'da PAH konsantrasyonlarının en büyük kaynaklarının evsel ısınma ve endüstriyel kaynaklar olduğu düşünülmektedir. Bu durum PAH'ların kaynak tanımlama bölümünde detaylı olarak irdelenecektir.

4.2. PCB Konsantrasyonları

4.2.1. Dış ortam hava örneklerindeki PCB konsantrasyonları

Tüm örnekleme noktalarında, dış ortam havasındaki $\sum_{41}\text{PCB}$ konsantrasyonları 234,8 ile 2025,9 pg/m^3 ($932,4 \pm 491,2 \text{ pg/m}^3$; ortalama $\pm$ STD) arasında değişim göstermektedir. En düşük PCB konsantrasyonları Keles örnekleme bölgesinde (arka plan) ölçülmüşken, en yüksek PCB konsantrasyonları ise Hasanağa örnekleme noktasında (endüstriyel/tarımsal) ölçülmüştür (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Dış ortam havasındaki PCB konsantrasyonları

Keles örnekleme noktasına ait toplam 41 PCB bileşiği (Σ_{41} PCB) konsantrasyonları 234,8 ng/m³ ile 563,4 pg/m³ arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.7). Örnekleme periyodu

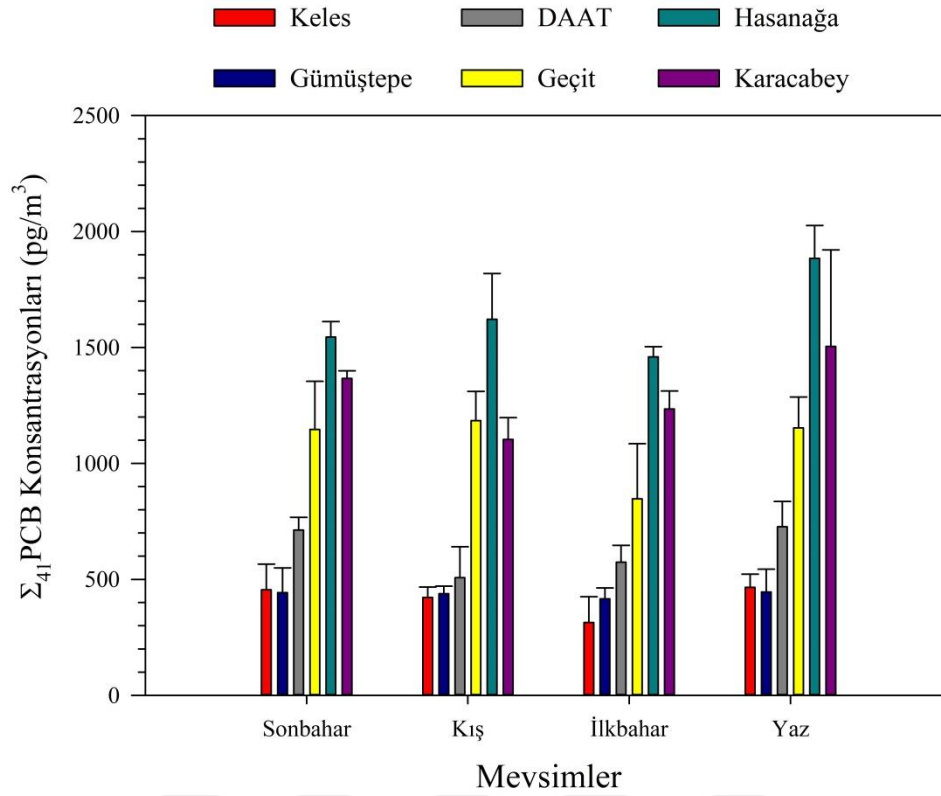
boyunca $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonlarının ortalama ve standart sapma değerleri $419,0 \pm 91,1$ pg/m^3 olarak belirlenmiştir. Pasif hava örnekleyici kullanılarak arka plan örnekleme bölgelerindeki PCB konsantrasyonlarının ölçüldüğü çalışmalar bulunmaktadır (Li ve ark. 2010, Mao ve ark. 2020). Li ve ark. (2010) tarafından dünya genelinde yapılan çalışmada, arka plan örnekleme bölgelerindeki ortalama PCB konsantrasyonlarının Avrupa için 70 pg/m^3 , Kuzey Amerika için 79 pg/m^3 , Güney Amerika için 66 pg/m^3 , Orta Amerika için 270 pg/m^3 , Asya için 59 pg/m^3 ve Avustralya için 15 pg/m^3 olarak bildirmişlerdir. Mao ve ark. (2020) tarafından Doğu Çin'de (Zhejiang Eyaleti) arka plan örnekleme bölgelerinde yapılan çalışmada ortalama $\sum_{40}$ PCB konsantrasyonlarının 145 ± 80 pg/m^3 olduğunu bildirmişlerdir. Keles örnekleme noktası için elde edilen konsantrasyon değerleri, literatürde yapılan çalışmalardan biraz daha yüksek bulunmuştur. Bu durum ilk olarak, birincil atmosferik PCB emisyonlarının devam eden bir etkisi olarak yorumlanabilmektedir. Ayrıca bazı arka plan örnekleme bölgelerinde bir veya daha fazla yerel emisyon kaynağı olması, bu bölgelerde daha yüksek PCB konsantrasyonlarının ölçülmesine neden olmaktadır (Halse ve ark. 2011). Ayrıca Keles örnekleme noktasının şehir merkezine çok uzak olmaması ve ayrıca meteorolojik parametrelerin PCB'lerin taşınmasında rol oynadığı düşünülmektedir (Sari ve ark. 2020a). Keles örnekleme noktasından sonra ikinci en düşük PCB seviyeleri, sırasıyla Gümüştepe (yarı-kentsel) ($437,6 \pm 68,9$ pg/m^3) ve DAAT (kentsel/endüstriyel) ($635,2 \pm 130,4$ pg/m^3) örnekleme bölgelerinde ölçülmüştür. Sari ve Esen, (2022) tarafından yapılan çalışmada, 2017-2018'de Bursa'da yarı kentsel alandaki ortalama $\sum_{50}$ PCB konsantrasyon seviyelerini $439,5 \pm 166,6$ pg/m^3 olarak bildirilmiştir. Birgül ve ark. (2017) tarafından yapılan çalışmada, 2014 yılında Bursa'da yarı kentsel alanlardaki ortalama $\sum_{43}$ PCB konsantrasyon seviyelerinin $43,8 \pm 24,4$ pg/m^3 ve $140,0 \pm 190,0$ pg/m^3 olduğunu bildirmiştir.

Hasanağa (sanayi/tarım) örnekleme bölgesinde $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonu $1426,4$ ile $2025,9$ pg/m^3 ($1643,1 \pm 200,5$ pg/m^3) arasında değişim göstermiştir. Birgül ve ark. (2017) tarafından sanayi bölgelerinde yapılan çalışmada, ortalama $\sum_{43}$ PCB konsantrasyonunun 2014 yılında 170 ± 150 pg/m^3 ve 280 ± 540 pg/m^3 olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada Hasanağa örnekleme bölgesinde elde edilen daha yüksek konsantrasyon seviyelerinin sanayi işletmelerinin ve nüfusun 8 yıllık süre içinde artmasından kaynaklandığı

düşünülmüştür. PCB'lerin ana kaynaklarının düzenli depolama alanlarında uygunsuz veya yasa dışı yakma, toprağa veya akarsulara doğrudan veya dolaylı deşarj ve PCB içeren eski ekipmanların bakım ve onarımları olduğu bilinmektedir (Aydın ve ark. 2014). Ancak bu çalışmada sanayi bölgesi için elde edilen sonuçlar, diğer sanayi siteleri için daha önce bildirilen değerlerden nispeten daha düşüktür (Aydın ve ark. 2014, Çetin ve ark. 2007, Li ve ark. 2008). Örneğin, Çetin ve ark. (2007) tarafından İzmir'de sanayi bölgesinde yapılan çalışmada, ortalama $\Sigma_{36}\text{PCB}$ konsantrasyon seviyesini kış mevsimi için $3136 \pm 824 \text{ pg/m}^3$ ve yaz mevsimi için $1371 \pm 642 \text{ pg/m}^3$ olarak bildirmiştir. Aydın ve ark. (2014) tarafından İzmir'de sanayi bölgesinde yapılan başka bir çalışmada ise, $\Sigma_{35}\text{PCB}$ konsantrasyonunun 346 ile 94.363 pg/m^3 arasında değiştiği bildirilmiştir. Li ve ark. (2008) tarafından Güneydoğu Çin'de bulunan bir sanayi bölgesinde ortalama $\Sigma_{18}\text{PCB}$ konsantrasyon seviyesini 7220 pg/m^3 olarak bildirmiştir.

Hasanağa örnekleme bölgesinden sonra en yüksek ikinci PCB seviyesi sırasıyla Karacabey (kentsel/tarım) ($1347,8 \pm 237,1 \text{ pg/m}^3$) ve Geçit (endüstriyel) ($1132,2 \pm 140,9 \text{ pg/m}^3$) örnekleme bölgelerinde ölçülmüştür. Geçmişte tarım toprakları PCB'ler için doğrudan bir deşarj noktası olduğundan, günümüzde bile bu tür alanlarda yüksek PCB konsantrasyonları ölçülmektedir (Di Guardo ve ark. 2020). Pozo ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, tarımsal alanlarda ölçülen PCB konsantrasyonlarının kentsel alanlarda ölçülen PCB konsantrasyonlarından daha yüksek olduğunu bildirmiştir.

Dış ortam havasındaki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Genellikle örnekleme noktalarındaki en yüksek PCB konsantrasyonları yaz mevsiminde ölçülmüşken, en düşük PCB konsantrasyonları ise kış mevsiminde ölçülmüştür.



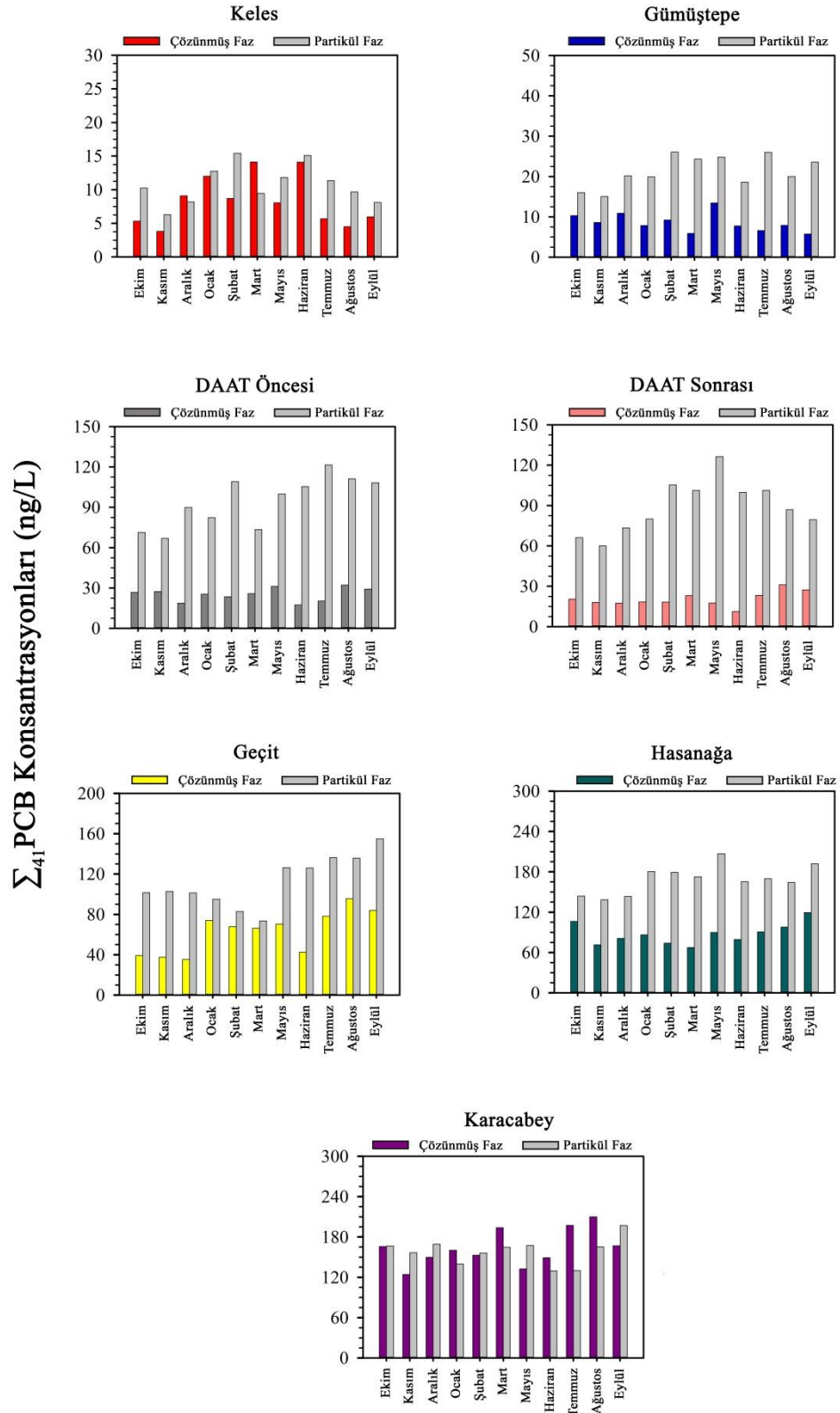
Şekil 4.8. Dış ortam havasındaki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları

Dış ortam havasındaki en yüksek PCB konsantrasyonlarının yaz mevsiminde ölçülmesi, bu mevsimde yüksek sıcaklıklarda PCB'lerin toprak ve su gibi yüzeysel ortamlardan atmosfere buharlaşmasıdır (Ozcan ve Aydın 2009, Sari ve Esen 2022). Ayrıca bölgesel olarak PCB konsantrasyonlarının dağılımları ise örnekleme noktalarının karakteristik özelliklerine bağlıdır (Aydın ve ark. 2014). Özellikle tarımsal ve endüstriyel alanlara yakın örnekleme noktalarında tüm mevsimlerde yüksek PCB konsantrasyonları gözlemlenmiştir. Bu durum literatürde yapılan çeşitli çalışmalarla benzerlik göstermiştir (Aydın ve ark. 2014, Ozcan ve Aydın 2009, Sari ve Esen 2022). Sari ve Esen (2022) tarafından yapılan çalışmada, Bursa atmosferindeki PCB konsantrasyonlarının asıl kaynaklarının endüstriler ve PCB içeren atıkları uygun olmayan depolanmaları ve taşınmaları, eski elektronik eşyaların kullanılması ve bu eşyaların bertarafı olduğu raporlanmıştır. Buradan da bu çalışmada en yüksek PCB konsantrasyonlarının Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktalarında ölçülmesinin asıl nedeninin endüstriyel emisyonlar olduğu düşünülmektedir.

4.2.2. Yüzeysel su örneklerindeki PCB konsantrasyonları

Tüm örnekleme noktalarında, yüzeysel sulardaki çözünmüş fazdaki $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonları 3,8 ila 209,9 $\mu\text{g/L}$ ($53,8 \pm 54,7 \mu\text{g/L}$) arasında değişim göstermiştir. Benzer şekilde yüzeysel sulardaki partikül fazdaki $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonları 6,3 ila 206,9 $\mu\text{g/L}$ ($92,8 \pm 59,3 \mu\text{g/L}$) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.9). En düşük PCB konsantrasyonları Keles örnekleme bölgesinde (arka plan) ölçülmüşken, en yüksek PCB konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında (endüstriyel/tarımsal) ölçülmüştür (Şekil 4.9).

Keles örnekleme noktasına bilinen bir deşarj noktası yoktur. Bu nedenle en düşük PCB konsantrasyonları bu noktada ölçülmüştür. Ancak bu bölge tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu bir bölgede yer almaktadır. Özellikle yağışlı aylarda yüzeysel akışın daha fazla artmasıyla birlikte taşınan kirleticilerde artmakta bu da konsantrasyon değerlerinin artmasına neden olmaktadır. En düşük konsantrasyon seviyeleri yağışın az olduğu yaz aylarında ölçülmüş iken, sonbahar ve kış mevsimlerinde yağışla birlikte konsantrasyon değerlerinde artışlar gözlenmiştir. Keles örnekleme noktasından sonra en düşük PCB konsantrasyon seviyeleri sırasıyla Gümüştepe, DAAT Öncesi ve Sonrası, Geçit ve Hasanağa örnekleme noktalarında ölçülmüştür. DAAT Öncesi ve DAAT Sonrası örnekleme noktaları arasında yaklaşık 500 m mesafe bulunmaktadır. DAAT Öncesi örnekleme noktası belediye atık su arıtma tesisinden önceki bir noktada yer alırken, DAAT sonrası örnekleme noktası ise atık su arıtma tesisinin Nilüfer Çayı'na deşarjından 500 m ileride bir noktada yer almaktadır. Atıksu arıtma tesisine göre atıksulardaki PCB konsantrasyonları analiz edilemediği için atıksu arıtma tesisinin verimi belirlenememiştir. Ancak DAAT öncesi ve sonrası PCB konsantrasyonları arasında %20'lik bir fark olmasına rağmen, aralarında istatistiksel bir fark bulunmamıştır (Mann-Whitney, $p > 0.05$). Bu sonuçlar, atıksu arıtma tesisinde arıtılıp daha sonra DAAT sonrası örnekleme noktasına deşarj edilmesinin Nilüfer Çayı'na herhangi bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

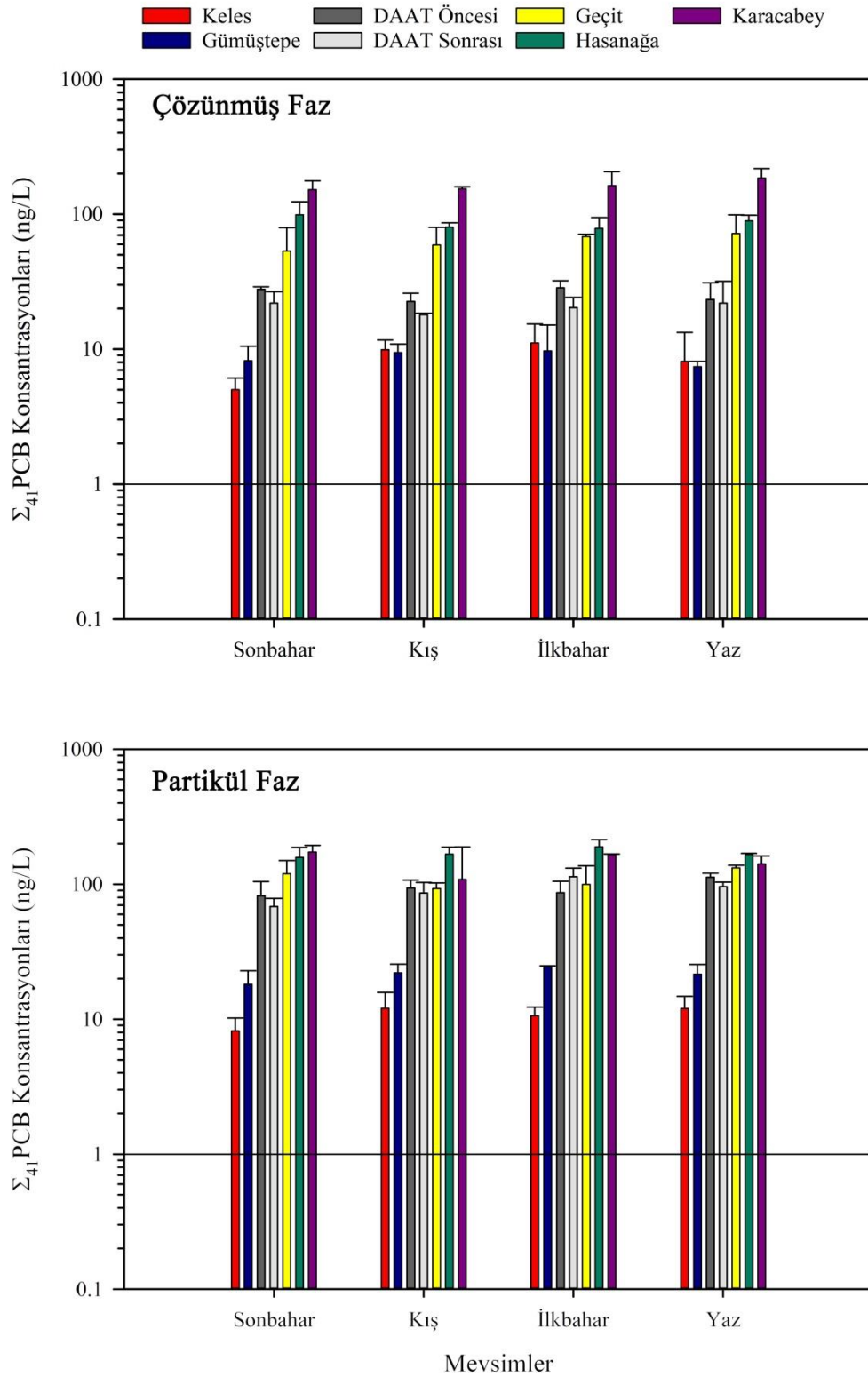


Şekil 4.9. Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül fazındaki PCB konsantrasyonları

Karacabey örnekleme noktası hem kentsel nüfusun hem de tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu bir alanı temsil etmektedir. Bettinetti ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, PCB'lerin geniş tarımsal alanlar ile yoğun nüfuslu alanlardan yüzeysel sulara taşındığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Montuori ve ark. (2016) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, yüzeysel sulardaki PCB'lerin en önemli kaynaklarının geniş tarımsal alanlar ile arıtılmamış atıksuların doğrudan deşarjı olduğu belirtilmiştir. Karacabey örnekleme noktasının özelliklerinden dolayı en yüksek PCB konsantrasyonları bu örnekleme noktasında ölçülmüştür. Karacabey örnekleme noktasından sonraki en yüksek PCB konsantrasyonları hem endüstriyel hem de tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Hasanağa örnekleme noktasında ölçülmüştür. Özellikle endüstriyel alanlardaki tesislerden deşarj edilen atık sular, su ortamındaki en önemli PCB kaynağıdır (Balasubramani ve ark. 2014).

Örnekleme periyodu boyunca, Karacabey örnekleme noktası dışındaki tüm örnekleme noktalarında yüzeysel sularda partikül fazındaki PCB'ler baskındır (%66,8±12,1). Sudaki partikül fazındaki kirleticilerin baskın olmasının asıl nedeni suyun türbülansıdır (Zhang ve ark. 2011). PCB'lerin hidrofobiklik ve düşük çözünürlük gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı partikül faza kolayca adsorbe olurlar (Wolska ve ark. 1999). Ayrıca PCB'lerin suda çözünmüş ve partikül fazdaki akıbetleri, hava-su ara kesit değişimi, kimyasal ve biyolojik dönüşüm, sedimantasyon ve su sıcaklığı gibi birçok faktöre bağlı olarak değişim göstermektedir (Smith ve McLachlan, 2006). Örnekleme süresi boyunca en düşük su sıcaklıkları Keles örnekleme noktasında (9,6±4,7 °C), en yüksek su sıcaklıkları ise DAAT Öncesi örnekleme noktasında (22,6±7,4 °C) ölçülmüştür. Karacabey örnekleme noktası dışında, Keles örnekleme noktasında en düşük partikül madde oranına (%57,7±9,0) sahipken, DAAT Öncesi örnekleme noktasında ise en yüksek partikül madde oranı (%78,5±5,1) gözlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen konsantrasyon değerleri literatürde yapılan çalışmalarla benzerlik göstermiştir (Bruhn ve McLachlan, 2002, Chen ve ark. 2011, Nellier ve ark. 2015, Wang ve ark. 2017).

Örnekleme noktalarına ait yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül fazındaki $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



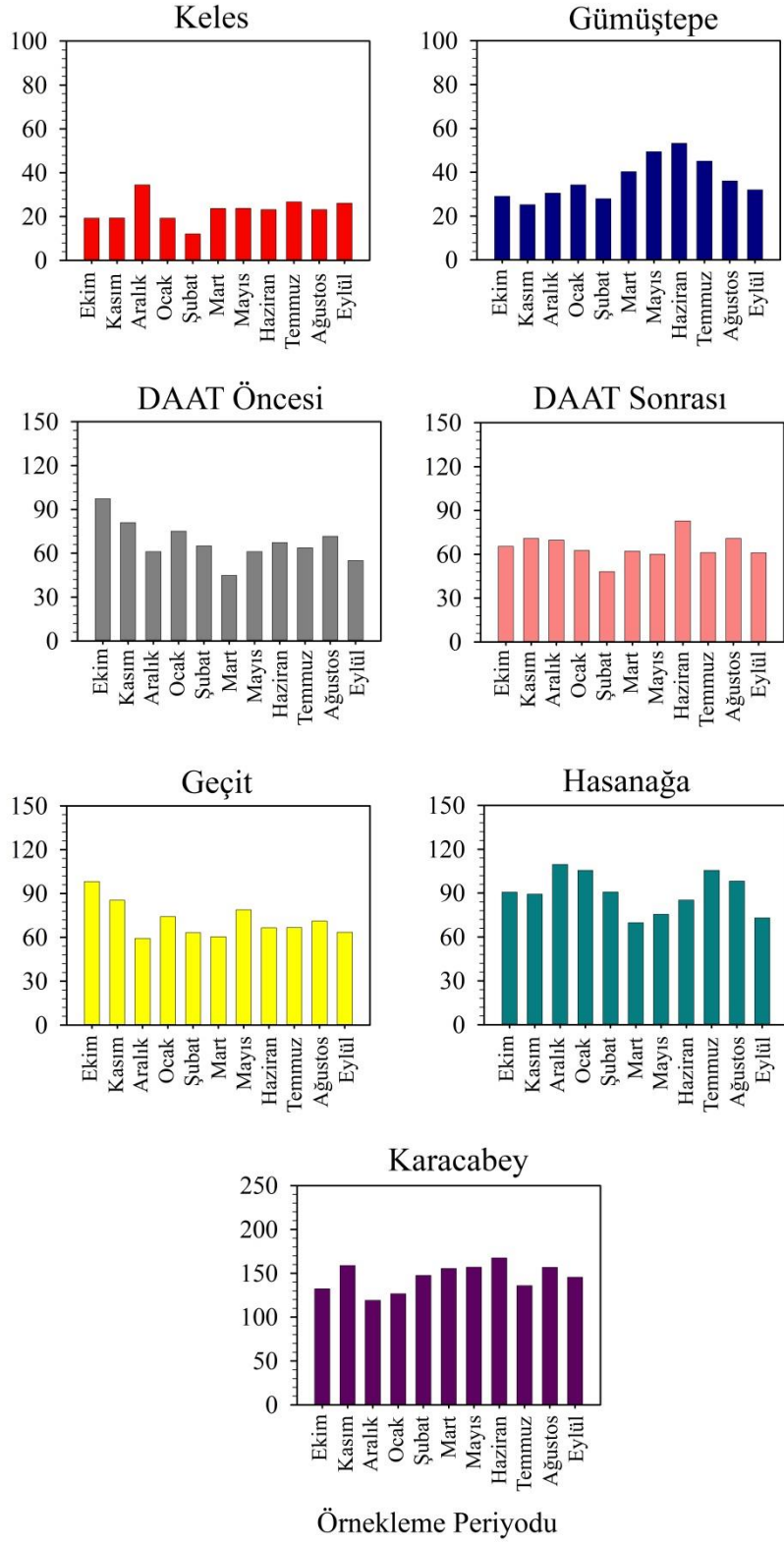
Şekil 4.10. Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül faz PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları

Genellikle örnekleme noktalarındaki en yüksek PCB konsantrasyonları ilkbahar ve yaz mevsimlerinde ölçülmüşken, en düşük PCB konsantrasyonları ise sonbahar ve kış mevsimlerinde ölçülmüştür. Yüzeysel sulardaki PCB konsantrasyonlarının dağılımları, yüzeysel akış hızları, sıcaklık, PCB'lerin hidrofobiklik ve çözünürlük gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak değişim göstermektedir (Wolska ve ark. 1999). Ayrıca su sıcaklıkları, sedimentasyon, hava-su ve su-sediment ara kesit değişimleri de mevsimsel olarak hem yüzeysel sulardaki PCB konsantrasyonlarını hem de çözünmüş-partikül faz dağılımlarını etkilemektedir (Smith ve McLachlan, 2006). Son olarak yüzeysel suların endüstriyel alanlara yakınlığı ve buna bağlı atıksuların deşarjları da PCB'lerin yüzeysel sulardaki mevsimsel dağılımlarını etkilen faktörler arasındadır (Balasubramani ve ark. 2014). Bu bilgiler ışığında, en yüksek PCB konsantrasyonlarının yaz aylarında Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktalarında ölçülmesi, en düşük PCB konsantrasyonlarının ise gene yaz aylarında Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarında ölçülmüş olması beklenen bir durumdur.

4.2.3. Sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonları

Tüm örnekleme noktalarına ait $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonları 12,1 ila 167,4 ng/g KA (kuru ağırlık) ($71,4 \pm 38,7$ ng/g KA) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.11). En düşük PCB konsantrasyonları Keles örnekleme noktasında ölçülmüş iken, en yüksek PCB konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında ölçülmüştür. Bu çalışmada elde edilen konsantrasyon seviyeleri, Güney Baltık Denizi (Konat ve Kowalewska 2001), Mısır (Salem ve ark. 2013) ve Türkiye'de (Gedik ve ark. 2010) yapılan çalışmalardan elde edilen konsantrasyon seviyeleri ile benzerlik göstermiştir. Ayrıca konsantrasyon seviyeleri Birleşik Krallık (Vane ve ark. 2007) ve Türkiye'de (Özyürek ve ark. 2013) yapılan çalışmalardan elde edilen konsantrasyon seviyelerinden düşük, Küba (Alonso-Hernandez ve ark. 2014), Çin (An ve ark. 2009, Duan ve ark. 2013, Zhang ve Jiang, 2005), İran (Arfaeina ve ark. 2017) ve Vietnam (Hoang ve ark. 2021)'da yapılan çalışmalardan elde edilen konsantrasyon seviyelerinden yüksek bulunmuştur.

Σ_{41} PCB Konsantrasyonları (ng/g KA)



Şekil 4.11. Sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonları

Sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonları genellikle örnekleme bölgelerinin karakteristiği ile ilişkilidir (H. Yang ve ark. 2012). Ayrıca sedimentlerdeki PCB'lerin esas kaynakları arasında nüfus, tarımsal faaliyetler ve endüstriyel atıkların doğrudan veya dolaylı olarak deşarj edilmesi yer almaktadır (Aly Salem ve ark. 2013). Tüm bu faktörler göz önünde bulunduğunda en yüksek PCB konsantrasyonları Karacabey örnekleme noktasında daha sonra da Hasanağa örnekleme noktasında ölçülmüştür. PCB'lerin hidrofobik yapısı ve yüksek dağılma katsayısı (Alonso-Hernandez ve ark. 2014) gibi fiziko-kimyasal özellikleri ile difüzyon, biyo-türbasyon, bozunma ve çökelme hızı gibi fiziko-kimyasal özelliklerinden dolayı çökeltelerde birikme eğilimi gösterdiği de bildirilmiştir (Sahu ve ark. 2009). Keles ve Karacabey örnekleme noktalarında ölçülen $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonları arasında 6-7 kat fark bulunmuştur.

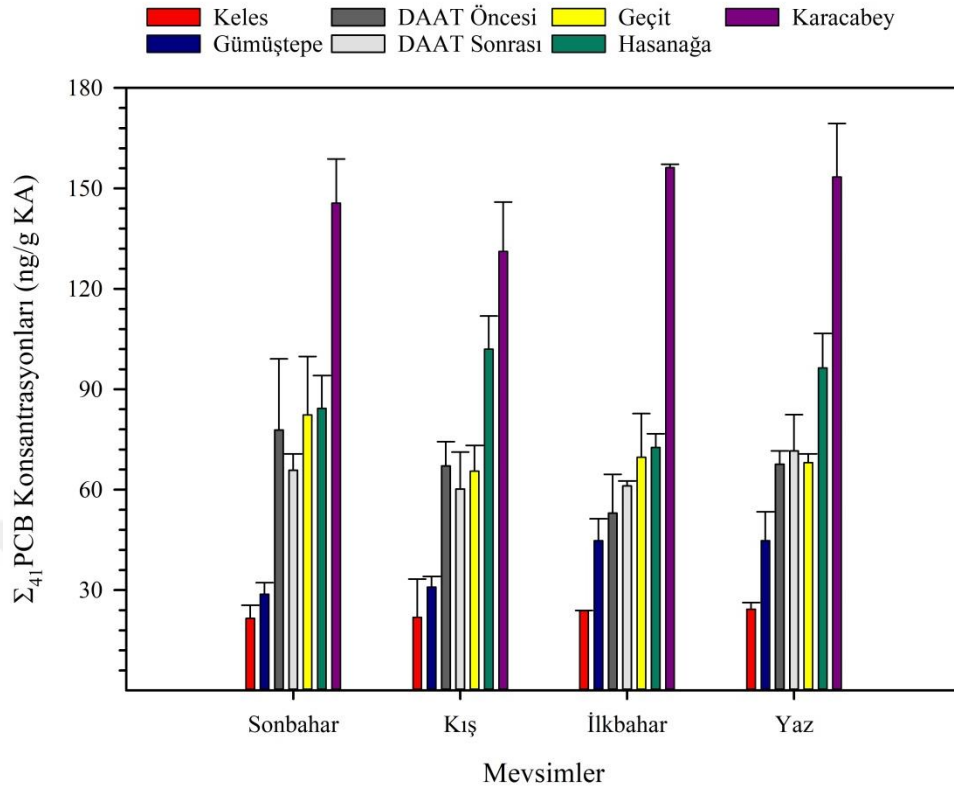
Keles örnekleme noktasından sonra en düşük PCB konsantrasyonları Gümüştepe örnekleme noktasında ölçülmüştür. Bu örnekleme noktasındaki $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonları 25,3 ila 53,22 ng/g KA ($36,6 \pm 9,2$ ng/g KA) arasında değişim göstermektedir. Gümüştepe örnekleme noktası Keles örnekleme noktasına benzer şekilde kısmen PCB kaynaklarından uzak yarı-kentsel bölgeyi temsil etmektedir. Lidia Wolska ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada, özellikle PCB kaynaklarının uzak olduğu bölgelere ait sediment örneklerindeki PCB kaynaklarının artırılmamış atık suyun ve/veya kanalizasyon sularının doğrudan veya dolaylı olarak nehir sularına deşarjı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca gene aynı çalışmada atmosferik çökelme mekanizmalarının sedimentlerdeki PCB'lerin esas kaynakları olduğu raporlanmıştır. Bu çalışmada, Gümüştepe örnekleme bölgesinde Nilüfer Çayı'na bilinen bir atıksu deşarjı yoktur. Bu bölgedeki sediment örneklerindeki PCB kaynaklarının atmosferik çökelme olabileceği düşünülmektedir.

DAAT Öncesi ve Sonrası örnekleme noktalarındaki $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonları sırasıyla 44,8 ila 97,3 ng/g KA ($67,6 \pm 13,8$ ng/g KA) ve 48,1 ila 82,8 ng/g KA ($65,0 \pm 8,7$ ng/g KA) arasında değişim göstermektedir. Yüzeysel sediment örneklerindeki PCB'lerin kaynakları arasında yüzeysel sulardaki organik madde konsantrasyonları yer almaktadır (Sobek ve ark. 2015). Bu iki örnekleme noktası arasındaki mesafe yaklaşık olarak 500

m'dir ve aynı PCB kaynaklarından etkileniyor olması sebebiyle bu iki örnekleme noktası arasında istatistiksel olarak bir fark bulunmamıştır (Mann-Whitney, $p>0.05$).

Geçit ve Hasanağa $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonları sırasıyla 59,3 ila 98,1 ng/g KA ($71,6\pm 11,9$ ng/g KA) ve 69,7 ila 109,7 ng/g KA ($90,3\pm 13,7$ ng/g KA) arasında değişim göstermektedir. Bu iki örnekleme noktası sırasıyla kentsel ve kentsel/tarımsal örnekleme noktalarını temsil etmektedir. Sedimentlerdeki PCB'lerin kaynakları arasında endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucunda oluşan atıksu deşarjları yer almaktadır (Lidia Wolska ve ark. 2014). İki örnekleme noktası arasındaki PCB konsantrasyonlarındaki farklılıklar Hasanağa örnekleme noktasına muhtemelen tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıksuların deşarjları yer almaktadır. Ayrıca Hasanağa örnekleme noktası endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bir bölgede yer aldığından bu örnekleme noktasında hem hava hem de yüzeysel sularda yüksek PCB konsantrasyonları ölçülmüş ve bunun sonucu olarak atmosferik çökeltme ve su-sediment ara geçiş mekanizmaları nedeniyle sedimentlerde yüksek PCB konsantrasyonları gözlenmiştir.

Örnekleme noktalarına ait sediment örneklerindeki $\sum_{41}$ PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



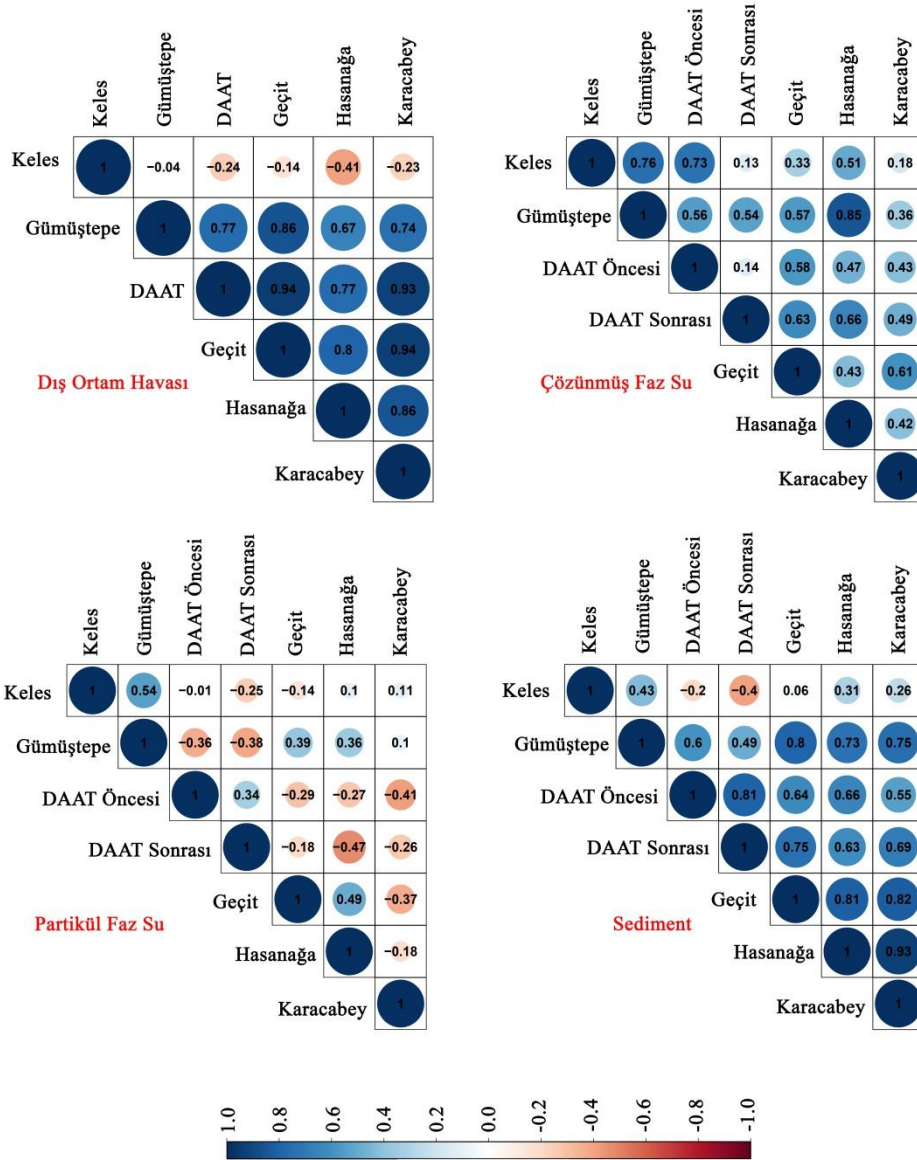
Şekil 4.12. Sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları

Örnekleme periyodu boyunca sediment örneklerindeki PCB'lerin mevsimsel dağılımlarına bakıldığında genellikle en yüksek PCB konsantrasyonları ilkbahar ve yaz mevsimlerinde, en düşük PCB konsantrasyonları ise sonbahar ve kış mevsimlerinde ölçülmüştür. Chowdhury ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada, sedimentlerin mevsimsel dağılımlarını etkilen faktörler arasında yağış ve sıcaklık gibi meteorolojik faktörler ile örnekleme noktalarının karakteristiği yer almaktadır. Yağış ve sıcaklık gibi meteorolojik faktörler yüzeysel suların dinamiğini etkilemekte ve bunun sonucu özellikle yüzeysel su-sediment arasındaki kirleticilerin geçişlerini etkilemektedir. Benzer şekilde örnekleme noktalarının endüstriyel ve tarımsal faaliyetlere yakınlığın dış ortam havası, yüzeysel su ve sediment konsantrasyonlarının artması ile doğru orantılıdır (Chowdhury ve ark. 2022, Sari ve ark. 2023). Tüm bu sebepler göz önüne alındığında tüm mevsimlerde en yüksek konsantrasyon seviyeleri kentsel ve sanayi bölgelerini temsil eden Karacabey örnekleme noktasında, en düşük konsantrasyon seviyeleri ise arka planı temsil eden Keles örnekleme noktasında ölçülmüştür.

4.3. Örnekleme Bölgelerinin Birbirleri Arasındaki İlişkilerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada örnekleme noktalarındaki hava, su ve sediment örneklerine ait PAH ve PCB konsantrasyonları arasındaki ilişkinin belirlenmesinde Pearson korelasyon katsayısından (R) yararlanılmıştır. Örnekleme noktalarındaki hava, su ve sediment örneklerine ait PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkinin belirlenmesinde hesaplanan R değerleri Şekil 4.13'te gösterilmiştir.

Örnekleme noktalarına ait dış ortam havasındaki R değerlerine bakıldığında Keles örnekleme noktası hariç diğer örnekleme noktalarında pozitif korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu durum dış ortam havasında Keles örnekleme noktası hariç diğer örnekleme noktalarında PAH konsantrasyonlarının zamansal dağılımları arasında bir farklılığın olmadığı anlamına gelmektedir. Keles örnekleme noktasının diğer örnekleme noktalarına göre zamansal olarak konsantrasyon değerlerinin farklı olması ise bu bölgede yaz aylarında piknik ve mangal aktivitelerinin olduğu düşünülmüştür. Çünkü PAH'ların en büyük kaynakları arasında piknik ve mangal aktiviteleri yer almaktadır (Lao ve ark. 2018). Piknik ve mangal aktiviteleri sırasında odun, kömür, gıda besinleri ve katı yağ içeriklerinin eksik yanması sırasında PAH konsantrasyonlarının arttığı daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Lao ve ark. 2018, Oz ve Yuzer, 2016).



Şekil 4.13. Hava, su ve sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına ait R değerleri

Yüzeysel sulardaki çözünmüş faz PAH konsantrasyonları için hesaplanan pozitif R değerlerine göre, örnekleme noktaları arasında zamansal olarak önemli farklılıklar tespit edilmemiştir. Keles örnekleme noktası ile Gümüştepe örnekleme noktası arasında hesaplanan yüksek R değeri, bu iki örnekleme noktaları arasında zamansal olarak konsantrasyon değerlerinde bir farklılığın olmadığı belirlenmiştir ($p < 0,001$). Yüzeysel sulardaki çözünmüş faz PAH konsantrasyonlarının Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarında zamansal olarak farklılıklarının olmamasının birkaç nedeni olduğu

düşünülmüştür. İlk olarak Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları sırasıyla arkan plan ve yarı-kentsel örnekleme noktalarını temsil etmektedir. Bu durumda diğer örnekleme noktalarına kıyasla daha az PAH kaynaklarından etkilendiği anlamına gelmektedir. Diğer bir neden ise bu iki örnekleme noktalarında bilinen bir atıksu ve/veya bir endüstriyel deşarjın olmamasıdır. Guigue ve ark. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, yüzeysel sulardaki çözünmüş faz PAH'ların en büyük kaynakları arasında atıksu ve endüstriyel atıkların deşarjının yer aldığı belirtilmiştir.

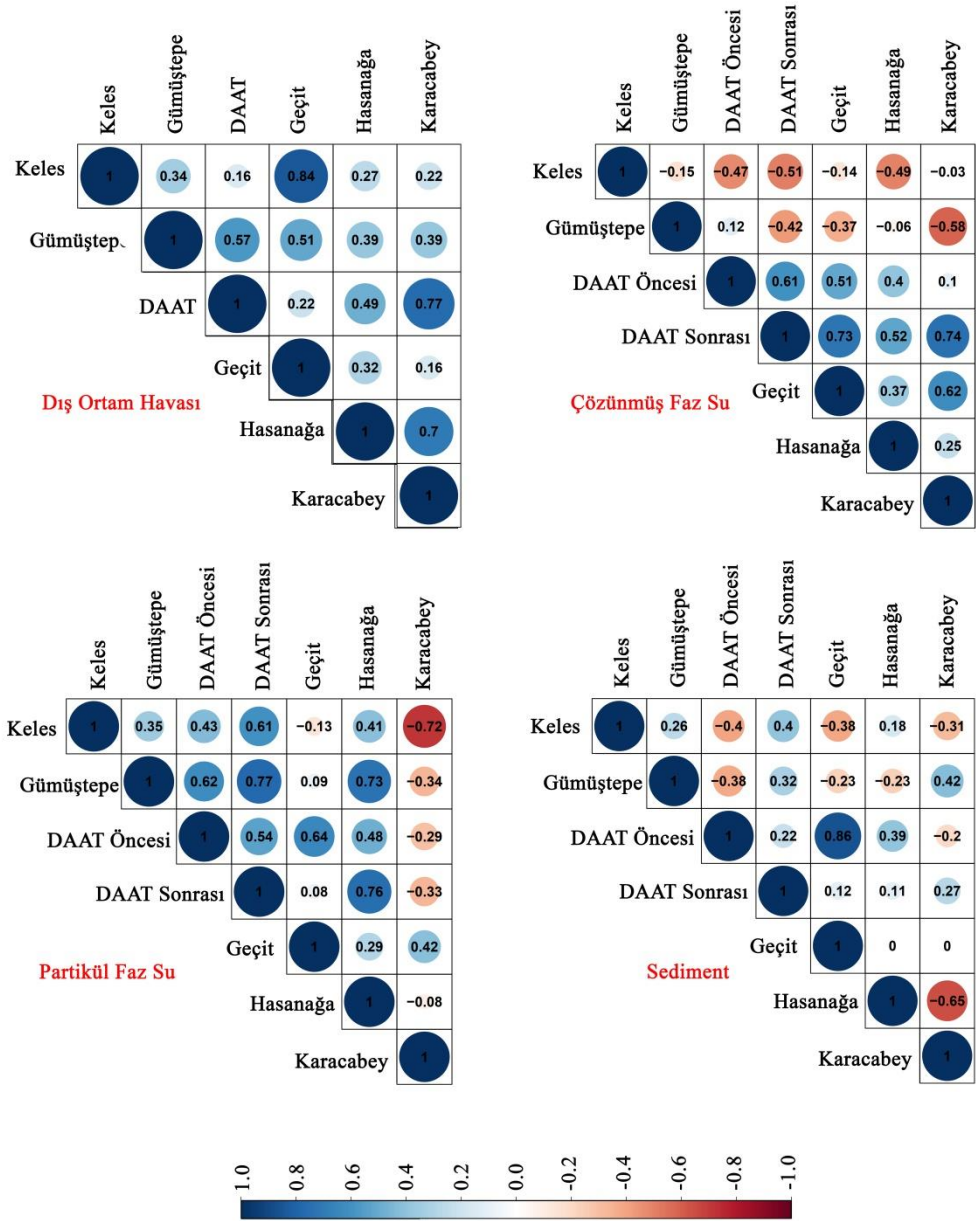
Yüzeysel sulardaki partikül faz PAH konsantrasyonları için çoğunlukla R değerleri negatif bulunmuştur. Bu durum örnekleme noktaları arasında zamansal olarak önemli farklılıkların olduğu anlamına gelmektedir. Kong ve ark. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, kış mevsiminde özellikle fosil yakıt kullanımının artması nedeniyle yüzeysel sulardaki PAH konsantrasyonlarının önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir. Ayrıca atmosferik PAH konsantrasyonlarının artması nedeniyle kuru/ıslak çökelme mekanizmaları da yüzeysel sulardaki partikül fazdaki PAH'ların artmasına neden olmaktadır (Kong ve ark. 2021). Dış ortam havasındaki PAH kaynaklarının yakın olduğu örnekleme bölgelerinde (Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları hariç) yüksek bulunmuştur. Bu örnekleme noktalarında yüksek ölçülen atmosferik PAH konsantrasyonları nedeniyle ıslak/kuru çökelme mekanizmalarının bu noktalarda daha etkili olduğu düşünülmekte ve bunun sonucu olarak örnekleme bölgelerinde zamansal olarak konsantrasyon değerlerinin farklılaşmasına neden olmaktadır.

Örnekleme noktalarına ait sediment örneklerindeki R değerlerine bakıldığında Keles örnekleme noktası hariç diğer örnekleme noktalarında pozitif korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonlarını kentsel ve endüstriyel atıksu deşarjları, yüzeysel akışlar ve atmosferik çökelme mekanizmaları etkilemektedir (Dong ve ark. 2022). Benzer durum partikül fazındaki yüzeysel su örneklerinde de geçerlidir ve Keles örnekleme noktasında diğer örnekleme bölgelerine kıyasla negatif R değerleri Keles örnekleme noktasının arka planı temsil etmesi, Karacabey örnekleme noktasının ise hem kentsel hem de tarımsal-sanayi örnekleme noktasını temsil etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Örnekleme noktalarındaki hava, su ve sediment örneklerine ait PCB konsantrasyonları arasındaki ilişkinin belirlenmesinde hesaplanan R değerleri Şekil 4.14'te gösterilmiştir.

Örnekleme noktalarına ait dış ortam havasındaki R değerlerine bakıldığında örnekleme noktaları arasında pozitif korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Bu durum dış ortam havasında örnekleme noktalarındaki PCB konsantrasyonlarının zamansal dağılımları arasında bir farklılığın olmadığı anlamına gelmektedir. Yüzeysel sulardaki çözünmüş faz PCB konsantrasyonları için hesaplanan R değerlerine bakıldığında Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları diğer örnekleme noktaları ile negatif, diğer örnekleme noktalarının ise kendi aralarında pozitif R değerleri hesaplanmıştır. Bu durum Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarının diğer örnekleme noktalarına göre zamansal olarak konsantrasyon değerleri arasında bir farklılığın olduğunu göstermektedir. Bu durum Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarının diğer örnekleme noktalarına göre PCB kaynaklarına biraz daha uzak olmasından kaynaklanıyor olabileceğini göstermektedir.

Yüzeysel sulardaki partikül faz PCB konsantrasyonları için hesaplanan R değerlerine bakıldığında Karacabey örnekleme noktasının diğer örnekleme noktaları ile negatif, diğer örnekleme noktalarının ise kendi aralarında pozitif R değerleri hesaplanmıştır. Bu durum yüzeysel sulardaki partikül faz konsantrasyonlarının Karacabey örnekleme noktası için diğer örnekleme noktalarına göre zamansal olarak farklılık gösterdiği anlamına gelmektedir. Karacabey örnekleme noktası diğer örnekleme noktalarına göre kısmen daha çok PCB kaynaklarından etkilenmektedir. Ayrıca tüm örnekleme materyallerinde (dış ortam havası, yüzeysel su ve sediment) en yüksek konsantrasyon değerlerine sahiptir. Bu durum da hava-su ara geçişinde en fazla akı değerlerine ve daha fazla kirletici birikime neden olmaktadır.



Şekil 4.14. Hava, su ve sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonlarına ait R değerleri

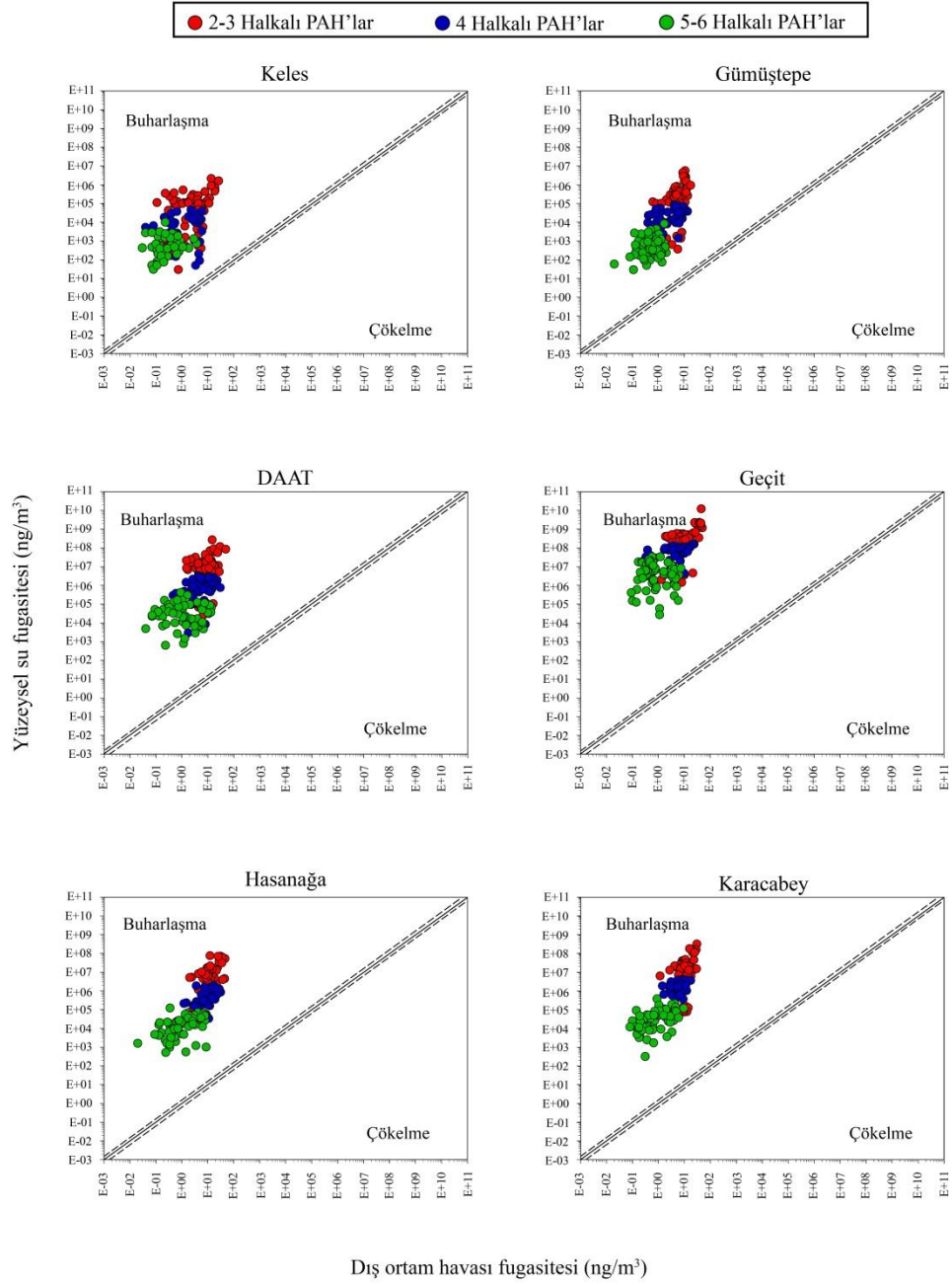
Örnekleme noktalarına ait sediment örneklerindeki R değerlerine bakıldığında örnekleme noktaları arasında hem pozitif hem de negatif korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu durum özellikle zamansal olarak örnekleme noktalarının birbirleriyle benzer konsantrasyon dağılımlarının olmadığını göstermektedir. Sedimentler özellikle kalıcı organikler için bir yutak görevi görmektedir ve genellikle yüzeysel sulardaki konsantrasyonlara bağlı olarak değişim göstermektedir. Özellikle yüzeysel su

konsantrasyonlarındaki dağılımlar sediment örneklerindeki konsantrasyonlarının dağılımlarını etkilemektedir. Ayrıca sulardaki organik madde içerikleri, yüzeysel akış hızları ve su sıcaklıkları gibi faktörler sediment örneklerindeki konsantrasyon dağılımlarını etkileyen faktörler arasında yer almaktadır (Sahu ve ark. 2009). Geçit örnekleme noktası ile hem Hasanağa hem de Karacabey örnekleme noktaları arasında R değerleri 0 hesaplanmıştır. Buradan da bu örnekleme noktaları arasında sediment örneklerindeki PCB'lerin zamansal olarak konsantrasyonlarındaki dağılımlarının benzer olmadığı anlamına gelmektedir.

4.4. Hava ve Su Ortamları Arasındaki Kirleticiler ve Net Akı Değerleri

4.4.1. PAH geçişleri ve net akı değerleri

Kirleticilerin farklı ortamlar arasındaki geçişlerinin belirlenmesinde genellikle fugasite oranları kullanılmaktadır. Bu çalışmada hava ve su ortamları arasındaki PAH geçişlerinin belirlenmesi için hesaplanan fugasite oranları Şekil 4.15'te gösterilmiştir.

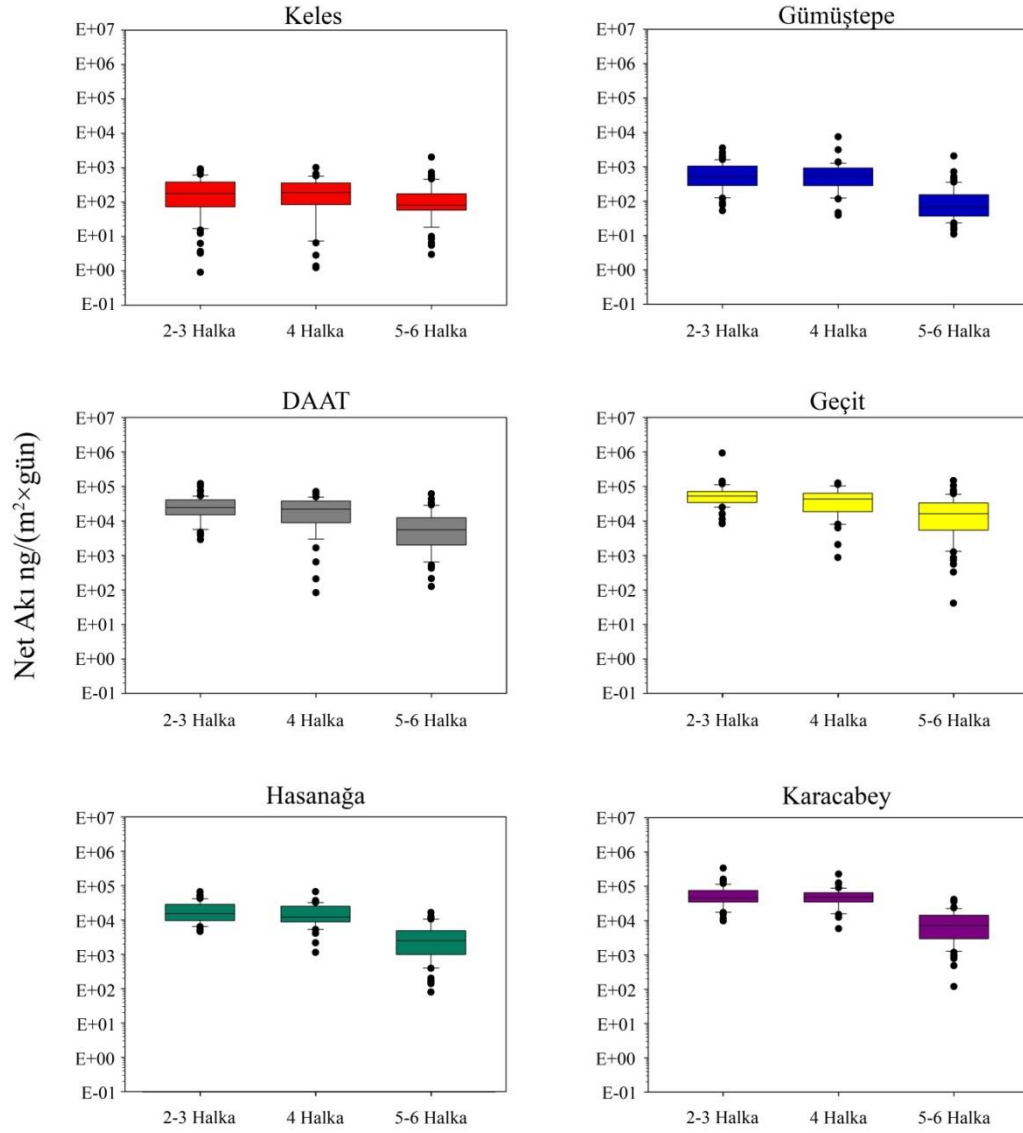


Şekil 4.15. PAH'ların hava ve su ortamları arasındaki fugasite oranları

Hesaplanan fugasite oranlarına göre tüm örnekleme noktalarında sudan havaya bir buharlaşmanın olduğu görülmektedir. Özellikle düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar (2-3 halkalı PAH'lar) daha fazla buharlaşma eğilimi göstermiştir. Bu durumun özellikle düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların yüksek buhar basınçları ve daha düşük buharlaşma entalpilerine bağlı olduğu belirtilmiştir (Wu ve ark. 2019). Tucça ve ark. (2020)

tarafından yapılan çalışmada, PAH'ların hem hava hem de yüzeysel sulardaki fugasite oranlarının örnekleme noktalarının PAH kaynaklarına uzaklığının ve atmosferik taşınımın etkili olduğu raporlanmıştır (Tucca ve ark. 2020). Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları diğer örnekleme noktalarına göre PAH kaynaklarına nispeten daha uzaktır. Bu sebepten dolayı diğer örnekleme noktalarına göre daha düşük yüzeysel su fugasitesi ölçülmüştür. Öte yandan tüm örnekleme bölgelerinde moleküler ağırlıkların artmasına bağlı olarak yüzeysel sulardan olan fugasite azalmaktadır. Bu sonuç, moleküler ağırlıkların artması ile birlikte PAH'ların partikül maddeye adsorbe olma eğiliminin artması ile tutarlıdır (Du ve ark. 2020). Feng ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, PAH'ların su ortamından hava ortamına daha fazla buharlaşma eğilimi göstermesinin en önemli etkenleri arasında aşırı kirli yüzeysel akışların ve kirli endüstriyel kaynakların örnekleme noktalarına yakınlıklarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada Geçit, Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktalarının endüstriyel tesislere yakın olmasının bu noktalarda daha fazla yüzeysel su fugasitesi ölçülmesine neden olduğu düşünülmüştür.

Örnekleme noktalarına ait hava ve su ortamları için net akı değerleri Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Elde edilen akı değeri $0,9 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Keles) ile $92.539,4 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Geçit) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. PAH'ların hava ve su ortamları arasındaki net akı değerleri

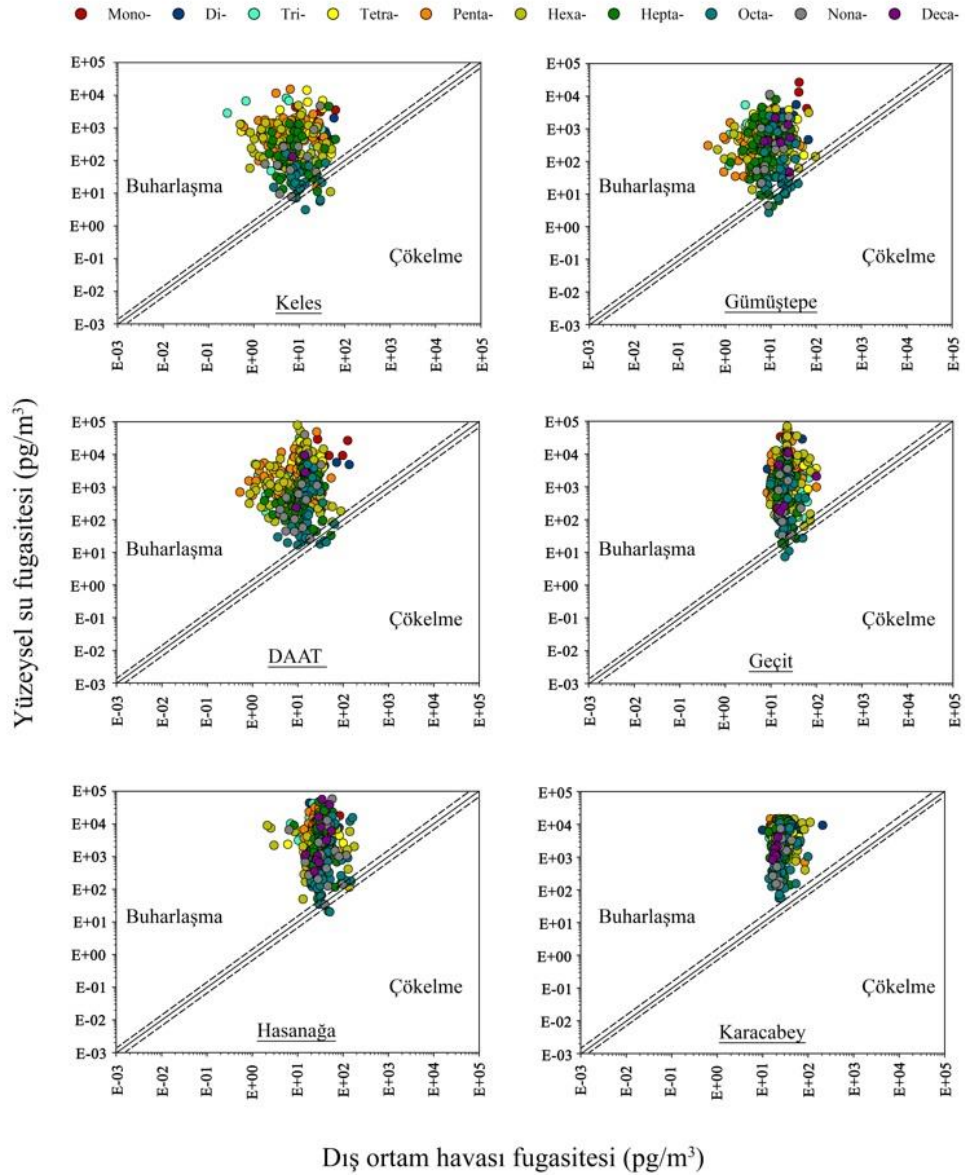
Genel olarak en yüksek akı değerleri 2-3 halkalı PAH'larda ölçülmüştür. Bu durum PAH'ların fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır (Cheng ve ark. 2013). Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar yüksek buhar basıncına sahiptir ve ayrıca ortamda rüzgar hızlarının artmasına bağlı olarak daha yüksek buharlaşma özelliği göstermektedir (Cheng ve ark. 2013). Ayrıca hava-su ortamlarındaki akı değerlerinin değişim göstermesinin en önemli faktörleri arasında Henry kanunu sabiti (H) ve hava-su sıcaklıkları yer almaktadır (Fang ve ark. 2012). Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarında hava sıcaklığı örnekleme periyodu boyunca sırasıyla $11,8 \pm 7,2$ °C ve $12,6 \pm 7,2$ °C'dir. Benzer şekilde Keles ve

Gümüştepe örnekleme noktalarında su sıcaklığı örnekleme periyodu boyunca sırasıyla $13,6 \pm 5,9$ °C ve $17,4 \pm 5,1$ °C'dir. Diğer örnekleme noktalarına göre bu iki örnekleme noktalarındaki hava sıcaklıkları ortalama 1 °C daha soğuktur. Benzer şekilde diğer örnekleme noktalarındaki ortalama su sıcaklıkları ise Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarındaki ortalama su sıcaklıklarına göre sırasıyla 7,5 °C ve 3,7 °C daha soğuktur. Ayrıca, Fang ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada akı değerleri üzerinde etkili 5 parametrenin, partikül ve çözünmüş faz PAH konsantrasyonları, rüzgar hızı, su sıcaklıkları ve tuzluluk parametreleri olduğu belirtilmiştir. Bu parametreler arasında çözünmüş PAH konsantrasyonları, su sıcaklığı ve tuzluluğun diğer iki parametreye oranla akı değerleri üzerinde daha etkili olduğu belirtilmiştir. Keles ve Gümüştepe örnekleme noktasında diğer örnekleme noktalarına kıyasla daha düşük su sıcaklıkları ve rüzgar hızı ölçülmüştür. Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarında hesaplanan akı değerlerinin diğer örnekleme noktalarına göre daha düşük olmasının sebebinin su sıcaklıkları ve rüzgar hızlarının düşük olmasının yanı sıra bu iki örnekleme bölgelerindeki konsantrasyon seviyelerinin de düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

4.4.2. PCB geçişleri ve net akı değerleri

Fugasite, PCB'lerin hava ve yüzey suyu arasındaki denge durumlarını ve yön değiştirmelerini belirlemek için kullanılmaktadır (Gioia ve ark. 2008). PCB'ler için hava-su fugasite oranları Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Tüm örnekleme alanlarında çoğunlukla yüzey suyundan havaya bir buharlaşma meydana geldiği belirlenmiştir. PCB'ler, klor içeriğinin derecesi arttıkça ortam havasından yüzey suyuna doğru dengeden sapma eğilimindedir. Örnekleme alanlarının %93,5'inden fazlası, dikkate alınan PCB türdeşleri için net buharlaşma göstermiştir. Bu, yüzey suyunun atmosferik PCB seviyelerini kontrol ettiğini ve örnekleme alanlarında bir PCB kaynağı olarak hareket edebileceğini göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen fugasite sonuçları, Hint Okyanusu (Huang ve ark. 2014), Pakistan (Ullah ve ark. 2020) ve ABD'de (Yan ve ark. 2008) yapılan çalışmalarla benzerlik göstermiştir. Yüzey suyunda en düşük PCB konsantrasyonlarına sahip örnekleme bölgelerinde (Keles ve Gümüştepe) havadan yüzey suyuna hafif bir çökme varken, en yüksek yüzey suyu konsantrasyonlarının elde edildiği örnekleme bölgesinde (Karacabey) çökme eğilimi gözlemlenmedi. Benzer şekilde

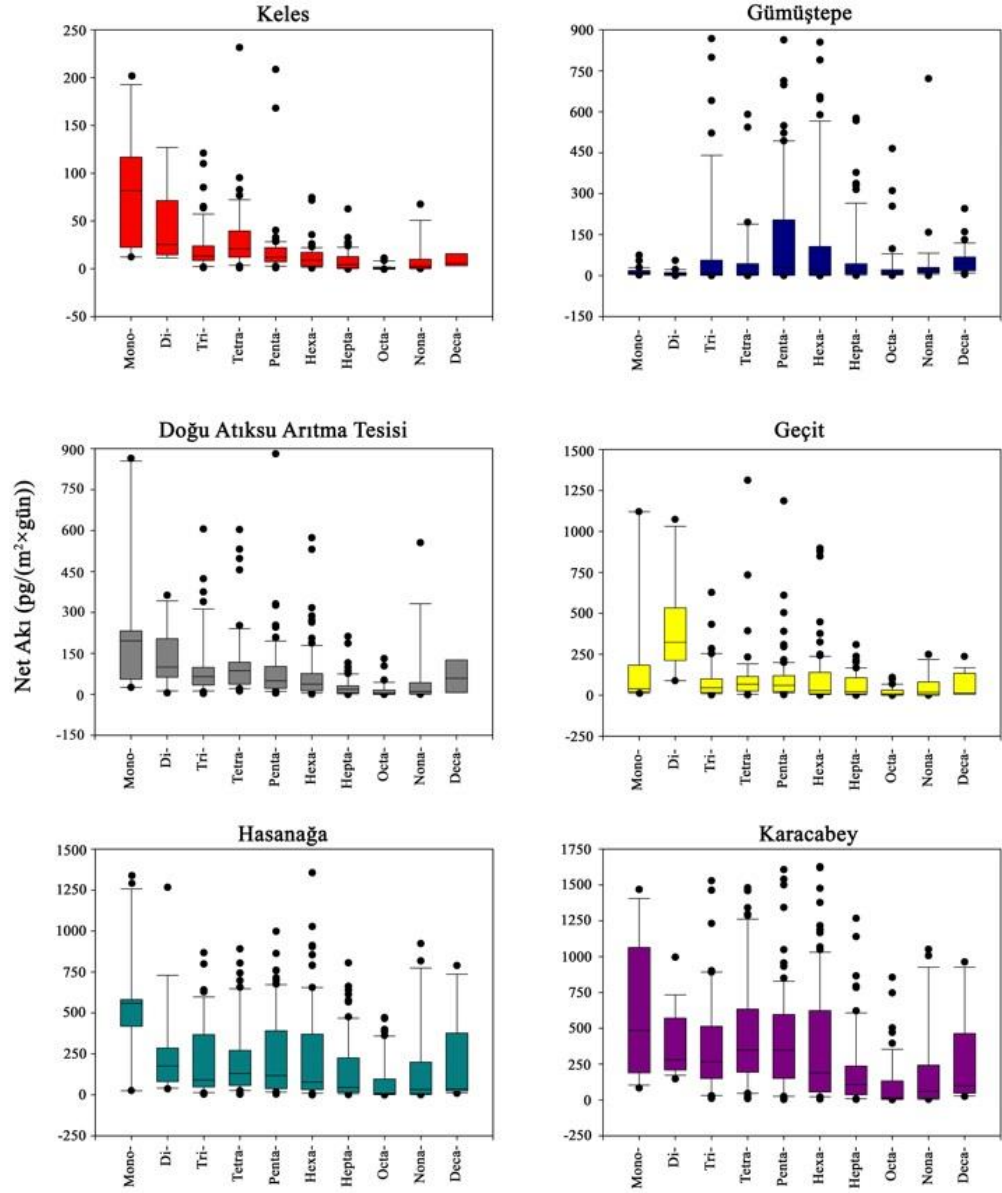
Apell ve Gschwend, (2017) tarafından yapılan çalışmada, yüzeysel su konsantrasyonlarının yüksek, dış ortam havası konsantrasyonları ise düşük olduğu noktalarda net bir buharlaşma eğilimi olduğu belirtilmiştir.



Şekil 4.17. PCB'lerin hava ve su ortamları arasındaki fugasite oranları

Bu çalışmada, $\sum_{41}$ PCB'lerin hava-yüzey suyu akı değerleri $-1,2 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (çökme, Keles) ile $1730,6 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (buharlaşma, Karacabey) arasında değişim göstermiştir (Şekil 4.18). Genel olarak, en yüksek net akı değerleri düşük klor içeriğine sahip PCB'lerde (Mono-, Di-, Tri- ve Tetra-Cl) ölçülürken, en düşük net akı değerleri yüksek

klor içeriğine sahip PCB'lerde (Octa-, Nona- ve Deca-Cl) ölçülmüştür (Şekil 4.17). Martinez ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada, en yüksek akı değerlerinin Tri-, ve Tetra-Cl PCB'lerde ölçüldüğünü bildirilmiştir. Bunun nedeni, yüksek klor içeriğine sahip PCB'lerin daha yavaş kütle transfer katsayılarına ve daha düşük çözünmüş faz konsantrasyon değerlerine sahip olmasıdır (Yan ve ark. 2008). Ek olarak, kütle transfer hızları öncelikle rüzgar hızına, PCB'lerin uçuculuğuna ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir (Liu ve ark. 2016). Keles örnekleme bölgesi, hem rüzgar hızının hem de sıcaklığın en düşük olduğu bölgedir. Daha yüksek rüzgar hızları, toplam kütle aktarım hızlarını artırarak daha yüksek akı değerlerinin ölçülmesine neden olmaktadır (Liu ve ark. 2016). Ayrıca meteorolojideki küçük değişiklikler akının yönünü değiştirebilir (Palm ve ark. 2004). Bu nedenle örnekleme alanlarındaki farklı meteorolojik koşulların PCB akıları üzerinde büyük etkileri vardır. Bu çalışmada elde edilen akı değerleri literatürdeki çeşitli çalışmalardan daha düşük bulunmuştur (Gevao ve ark. 1998, Martinez ve ark. 2019, Nelson ve ark. 1998, Zhang ve ark. 1999).



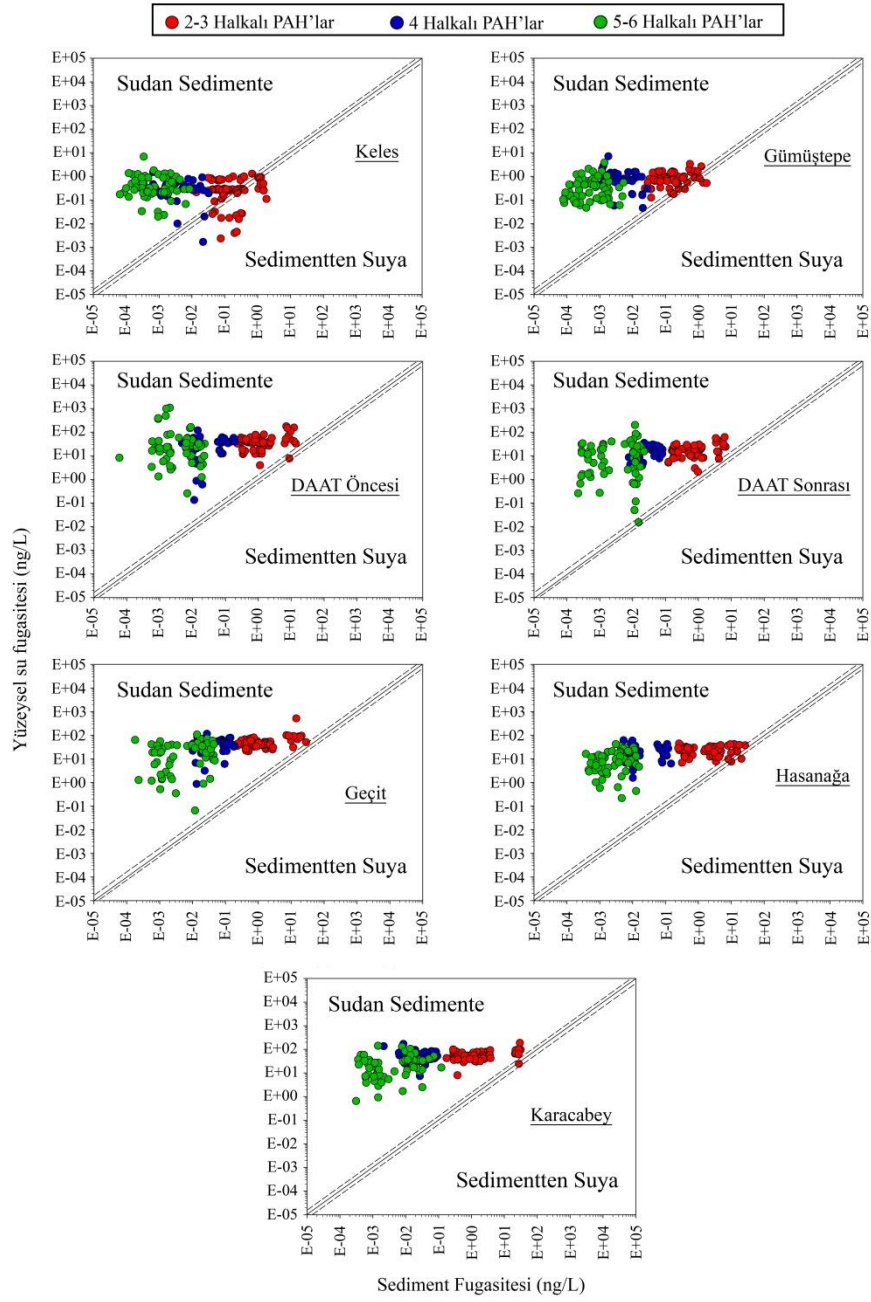
Şekil 4.18. PCB’lerin hava ve su ortamları arasındaki net akı değerleri

4.5. Su ve Sediment Ortamları Arasındaki Kirletici Geçişleri ve Net Akı Değerleri

4.5.1. PAH geçişleri ve net akı değerleri

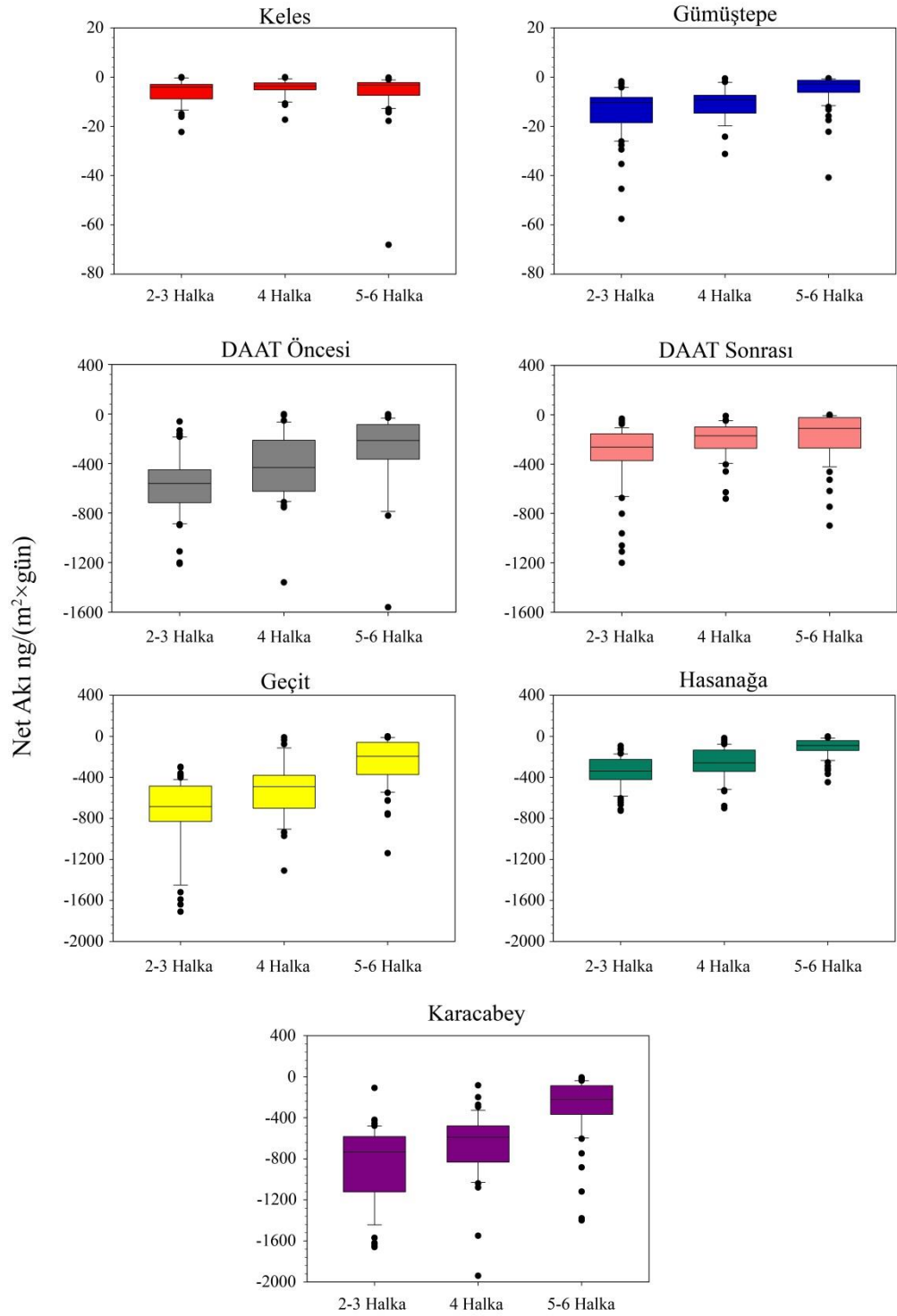
Su ve sediment ortamları arasındaki PAH geçişlerinin belirlenmesi için hesaplanan fugasite oranları Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Örnekleme bölgelerinin çoğunda su ortamından sediment ortamına bir taşınımın olduğu belirlenmiştir. Bu durumda tüm örnekleme noktaları için sedimentlerin su ortamı için ikincil bir PAH kaynağı olmasından

ziyade bir rezervuar görevi gördüğü anlaşılmaktadır (Du ve ark. 2020). Keles örnekleme noktasında % 6,1, Gümüştepe örnekleme noktasında ise % 3,2 oranında denge durumu gözlenmiştir. Ayrıca bu örnekleme noktalarında sırasıyla % 12,6 ve % 1,2 oranlarında sediment ortamından su ortamına bir taşınım olduğu hesaplanmıştır. Genel olarak PAH kaynakları çevrede çok fazla yaygındır ve bu kaynaklar farklı çevresel ortamlardaki kirleticilerin davranışlarını belirlemektedir. Farklı çevresel ortamlardaki (hava, su ve sediment vb.) PAH konsantrasyonları arasındaki farklılıklarda bu ortamlar arasındaki PAH'ların taşınımlarını ve çevresel akıbetlerini etkilemektedir (Cui ve ark. 2016). Ayrıca, Ashayeri ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada, farklı numune alma noktalarındaki su ve sediment ortamlarındaki PAH'ların davranışları, bu noktalardaki sedimentlerin organik karbon içeriklerindeki değişikliklerle ilişkili olduğu belirtilmiştir. Özellikle Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları dışındaki diğer örnekleme noktalarından Nilüfer Çayı'na bir atık su deşarjının yapıldığı bilinmektedir. Deşarj edilen atık su nedeniyle özellikle Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları dışındaki diğer örnekleme noktalarında ciddi bir organik madde girişi bulunmaktadır. Bu sebeplere bağlı olarak DAAT öncesi ve sonrası, Geçit, Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktalarında belirlenen su ortamından sediment ortamına taşınımın hem atık su deşarjları hem de sıcaklık ve rüzgar hızlarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.19. PAH'ların su ve sediment ortamları arasındaki fugasite oranları

Örnekleme noktalarına ait su ve sediment ortamları için net akı değerleri Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Elde edilen akı değeri $-0,02 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Keles) ile $8852,0 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ arasında (Geçit) değişim göstermiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. PAH'ların su ve sediment ortamları arasındaki net akı değerleri

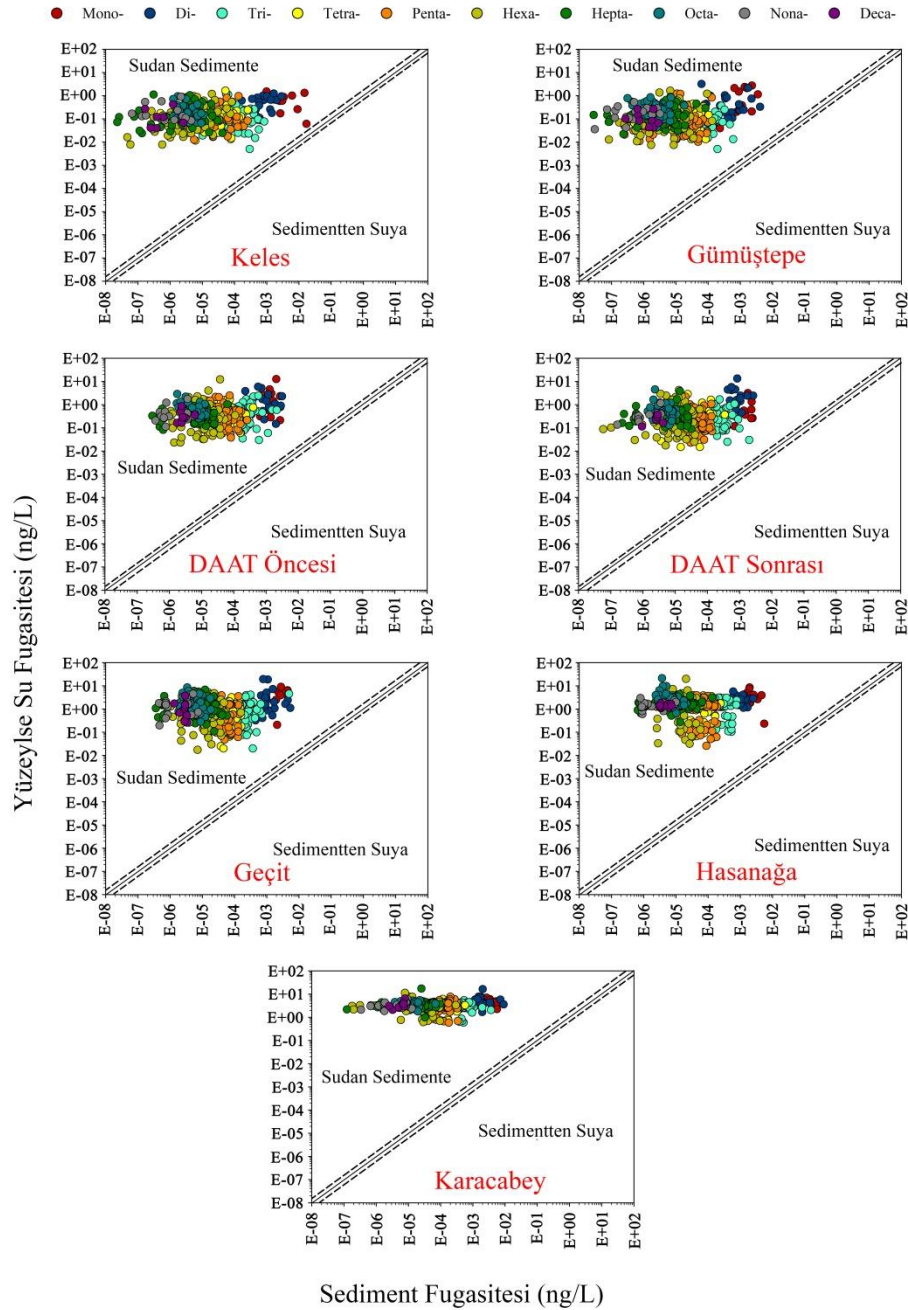
Genel olarak en yüksek akı değerleri 2-3 halkalı PAH'larda ölçülmüştür. Bu durum PAH'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğu çeşitli çalışmalarda

belirtilmiştir (Cui ve ark. 2016, Fang ve ark. 2012). Hidrodinamik faktörler de (rüzgar hızı, akış hızı ve su sıcaklığı), su ve sediment ortamları arasındaki kirletici geçişlerinin belirlenmesinde önemlidir. Ayrıca organik kirleticilerin çevresel davranışları sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir ve yüksek sıcaklıklarda bu kirleticiler nispeten kararlı ortamlardan hızla diğer ortamlara geçiş yapabilmektedir (Cui ve ark. 2016). En düşük rüzgar hızları ve su sıcaklıkları Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarında ölçüldüğü için bu bölgelerde hem sudan sedimente hem de sedimentten suya geçiş durumları gözlenmiştir. Bu duruma bağlı olarak net akı değerleri bu iki örnekleme noktalarında en düşük seviyedir. Farklı örnekleme bölgelerine ait akı değerleri arasındaki büyük farklılıkların yüzeysel sulardaki PAH konsantrasyonları arasındaki farklılıktan meydana geldiği çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (Fakhradini ve ark. 2019, Sun ve ark. 2017). Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarında suda çözünmüş fazdaki PAH konsantrasyon seviyeleri diğer örnekleme noktalarına göre 70-110 kat arasında daha düşüktür. Örnekleme noktaları arasında suda çözünmüş fazdaki PAH konsantrasyonu seviyelerindeki farklılıkların akı değerlerindeki farklılıkların kaynağı olduğu düşünülmektedir.

4.5.2. PCB geçişleri ve net akı değerleri

PCB'lerin sediment ve yüzey suları için kaynak-yutak eğilimleri, fugasite oranı hesaplamaları kullanılarak belirlenmiş ve Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Sonuçlar, sedimentlerin ikincil bir kaynak olmaktan ziyade PCB'ler için bir yutak (birikme) görevi gördüğünü göstermiştir. Ek olarak, Şekil 4.21'den, sudan sedimente taşınma eğiliminin Keles örnekleme bölgesinden Karacabey örnekleme bölgesine yükseldiği açıkça görülmektedir. Hidrodinamik faktörler (yani rüzgar hızı, akış hızı ve hızları ve su sıcaklığı) sediment-yüzeysel su arasındaki kirletici geçişlerinin belirlenmesinde önemli faktörler arasında yer almaktadır (Du ve ark. 2020). Genel olarak Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarındaki yüzeysel sulara herhangi bir kirlilik girişi olmadığı bilinmektedir. Ayrıca bu iki örnekleme noktalarında hem su hem de hava sıcaklıklarının en düşük olduğu noktalardır. Atık sular yüzeysel sulara DAAT Öncesi örnekleme noktalarından itibaren deşarj edilmektedir. Bu noktadan itibaren Karacabey örnekleme noktasına kadar farklı endüstriyel sektörlerden deşarjlar olmaktadır. Bu nedenle bu

örnekleme noktalarında suyun sıcaklığı ve organik karbon içeriği artarak su ve sediment arasındaki geçişlerin dağılımında farklılıklara neden olmaktadır (Ashayeri ve ark. 2018). Ayrıca elde edilen sonuçlara göre hiçbir PCB türünün denge durumunda yer almadığı görülmektedir (Şekil 4.21).

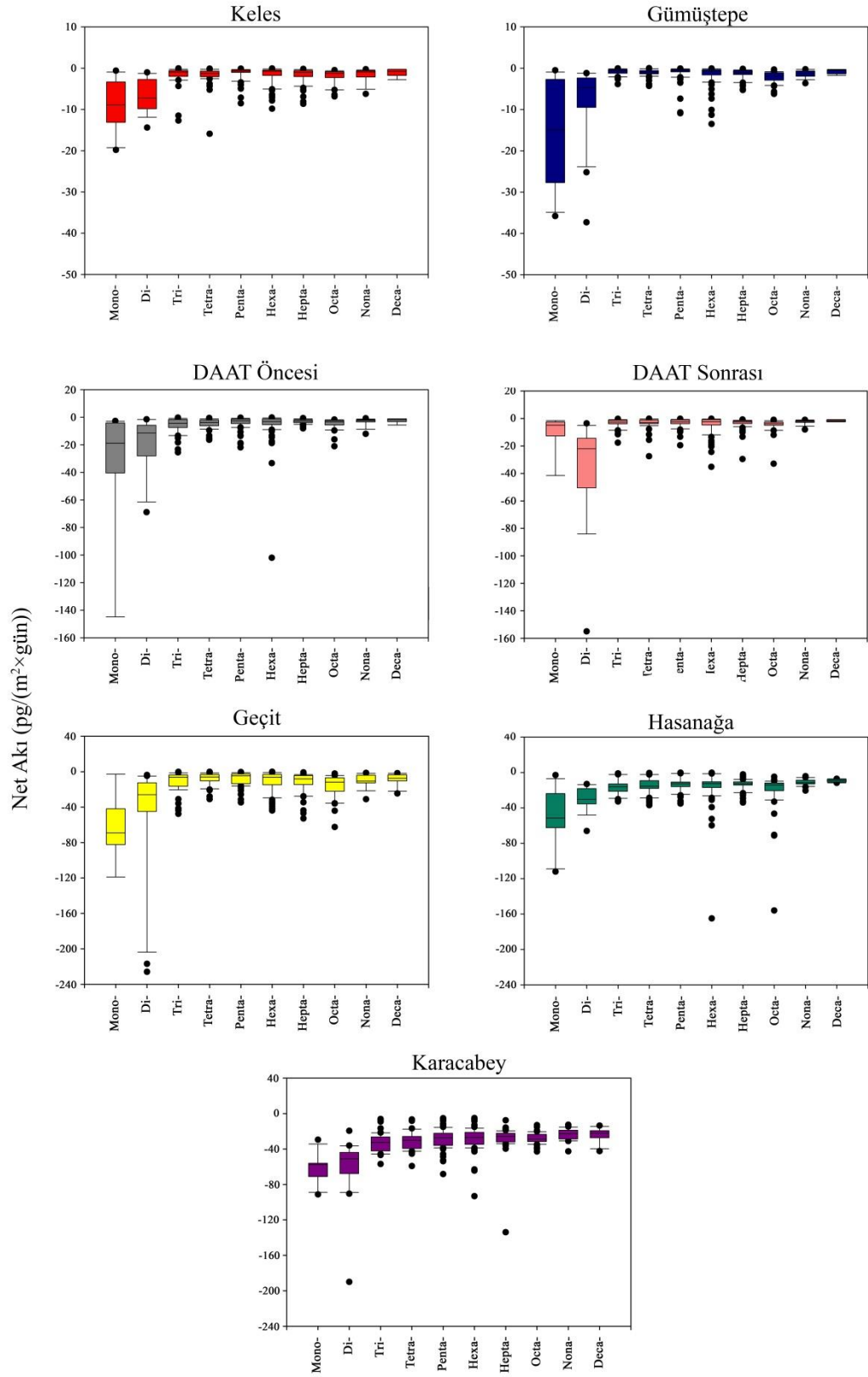


Şekil 4.21. PCB'lerin su ve sediment ortamları arasındaki fugasite oranları

Bu çalışmada, $\sum_{41}\text{PCB}$ 'lerin sediment-yüzeysel su akı değerleri $-225,9 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Keles) ile $0,001 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Karacabey) arasında değişim göstermiştir. Genel olarak, en yüksek akı değerleri düşük klor içeriğine sahip PCB'lerde (Mono-, Di-Cl PCB'ler) ölçülmüşken, en yüksek akı değerleri yüksek klor içeriğine sahip PCB'lerde (Octa-, Nona- ve Deca-Cl PCB'ler) ölçülmüştür (Şekil 4.22).

Daha yüksek klor içeriğine sahip PCB'ler daha yüksek K_{OW} dağılım katsayılarına sahiptir. Bu nedenle bu PCB'ler su ortamına geçmek yerine sediment ortamında kalma eğilimindedir (Sun ve ark. 2018). Elde edilen sonuçlar, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak PCB'lerin çevresel dağılımlardaki davranışları ile tutarlıdır.



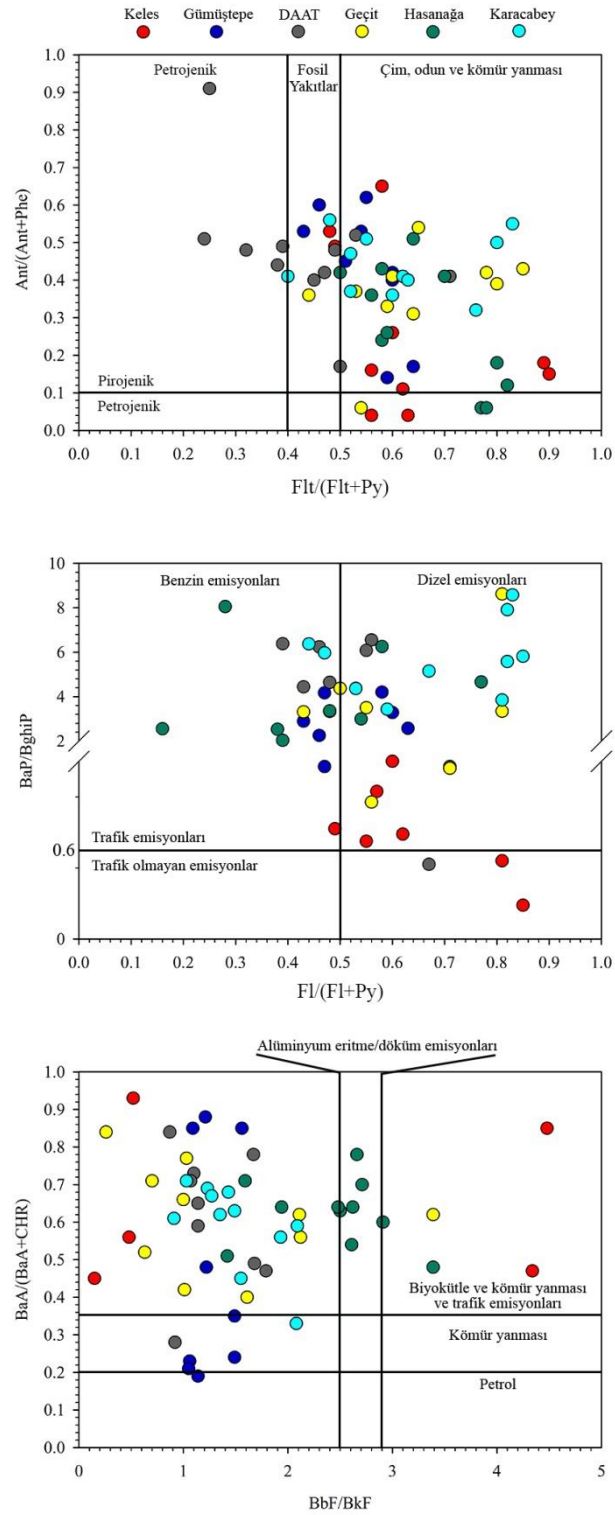


Şekil 4.22. PCB'lerin su ve sediment ortamları arasındaki net akı değerleri

4.6. PAH ve PCB'lerin Kaynak Tanımlanması

4.6.1. Dış ortam havasındaki muhtemel PAH kaynakları

Dış ortam havasındaki PAH'ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde moleküler tanı oranları kullanılmıştır. Bu çalışmada dış ortam havası için elde edilen moleküler tanı oranları Şekil 4.23'te gösterilmiştir. Örnekleme periyodu boyunca tüm örnekleme bölgelerindeki dış ortam havasına ait Ant/(Ant+Phe) oranlarının %92,2'si 0,1'den büyük bulunmuştur. Buradan da örnekleme 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 ark. 2009). Örnekleme periyodu boyunca tüm örnekleme bölgelerinde Fl/(Fl+Py) oranlarının %68,2'si 0,5'den büyük, BaP/BghiP oranlarının ise %87,5'i 0,6'dan büyüktür. Benzer şekilde Flt/(Flt+Py) oranlarının %90,2'si 0,4'ten, %62,3'ü ise 0,5'ten büyük, BaA/(BaA+CHR) oranlarının %91,3'ü 0,2'den, %81,6'sı ise 0,35'ten büyük bulunmuştur. Flt/(Flt+Py), BaA/(BaA+CHR) ve BaP/BghiP oranlarına bakıldığında örnekleme bölgelerinde çoğunlukla biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonlarının etkili olduğu görülmüştür. Bursa'da PHÖ kullanılarak yapılan önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar bulunmuştur (Sari ve ark. 2020a, Sari ve Esen, 2022). Buradan da Bursa atmosferindeki en önemli PAH kaynaklarının biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonları olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Fl/(Fl+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). Fl/(Fl+Py) oranlarına bakılarak trafikten kaynaklanan emisyonlarının çoğunluğunu da (%68,2) dizel yakıt kullanan araçlardan meydana geldiği belirlenmiştir.



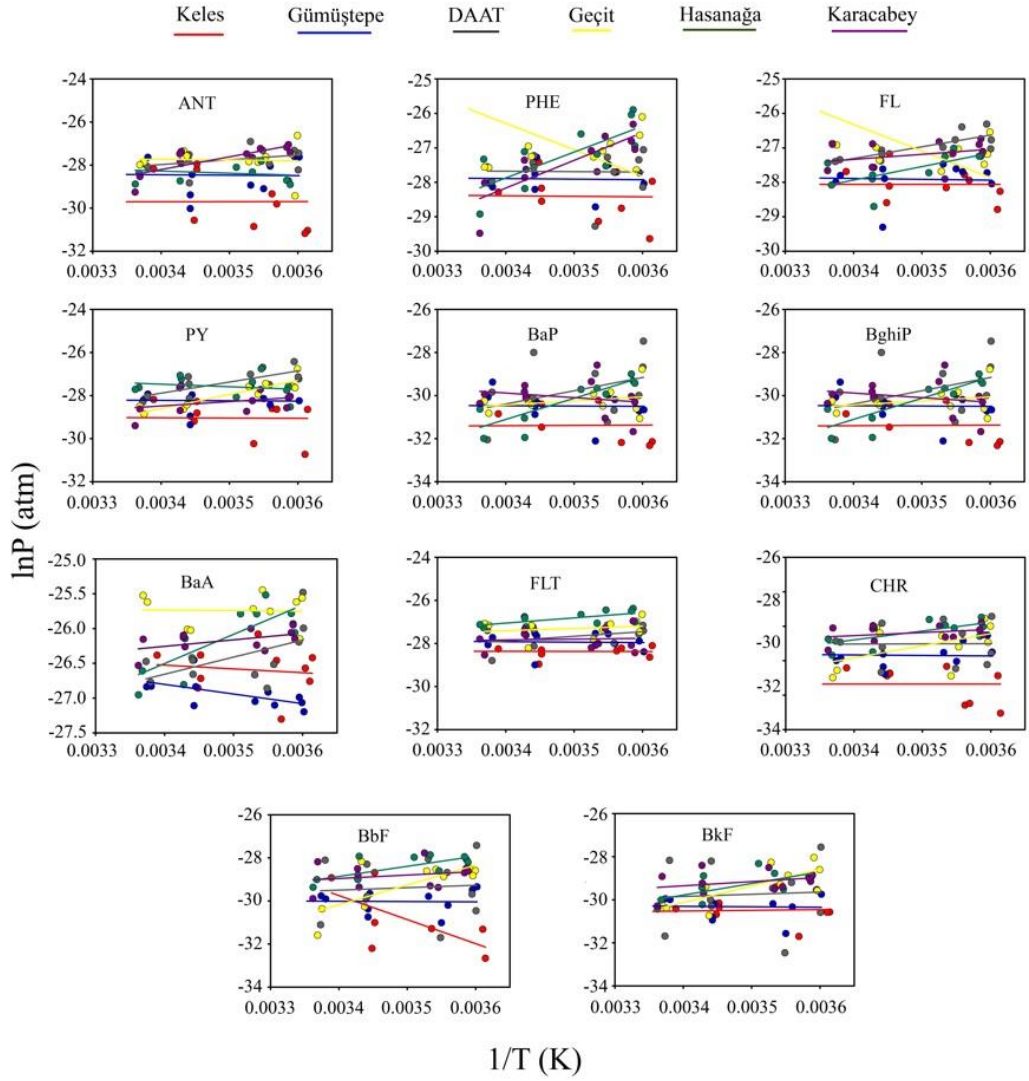
Şekil 4.23. PAH'ların dış ortam havası için hesaplanan moleküler tanı oranları

Son olarak BbF/BkF oranlarına göre örnekleme noktalarında alüminyum eritme/dökme emisyonlarından etkilenip etkilenmediğine bakılmıştır. Eğer BbF/BkF oranları 2,5-2,9

arasında ise örnekleme noktalarında alüminyum eritme/dökme emisyonları da etkilidir (Tobiszewski ve Namieśnik, 2012). Şekil 4.23'e bakıldığında bir tek Hasanağa örnekleme noktasında alüminyum eritme/dökme emisyonlarından etkilendiği görülmektedir. Diğer örnekleme noktalarına kıyasla Hasanağa örnekleme noktası farklı özelliklere sahip sanayi bölgelerine yakın olmasından dolayı alüminyum eritme/dökme emisyonlarından daha fazla etkilendiği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada, atmosferik PAH'ların kaynak tanımlamasında kullanılan moleküler tanı oranlarına ilave olarak Clausius–Clapeyron denklemi de kullanılmıştır. Buradaki amaç, örnekleme noktalarındaki atmosferik PAH girdilerinde uzun menzilli atmosferik taşınımın mı yoksa yakındaki bir kaynağın mı etkili olduğunun belirlenmesidir. Bu bağlamda, moleküler tanı oranlarında kullanılan 11 PAH türü dikkate alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Ayrıca Clausius–Clapeyron denklemi ile hesaplanan eğim, kesişim noktası, R^2 ve p değerleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarının çoğunda eğim değerleri pozitif bulunmuştur. Buradan da Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarındaki PAH kaynaklarının uzun menzilli atmosferik taşınma olduğu, diğer örnekleme noktalarında ise bölgesel PAH kaynaklarının etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun ayrıca örnekleme noktalarının karakteristiği ile de ilgili olduğu düşünülmektedir. Çünkü Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları sırasıyla arka plan ve yarı-kentsel örnekleme noktalarını temsil etmektedir. Bu noktalarda PAH kaynaklarının az olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.24. Atmosferik PAH’lar için Clausius–Clapeyron grafiği

Moleküler tanı oranlarına göre örnekleme bölgelerinin çoğunluğundaki PAH konsantrasyonlarının asıl kaynakların pirojenik olduğu sonucuna varılmıştır. Clausius–Clapeyron denklemi sonuçları ile moleküler tanı oranları birlikte değerlendirildiğinde, Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarındaki PAH kaynaklarının uzun menzilli organik maddelerin eksik yanması, diğer örnekleme noktalarındaki PAH kaynaklarının ise sanayi, trafik ve tarımsal aktiviteler olduğu anlaşılmıştır.

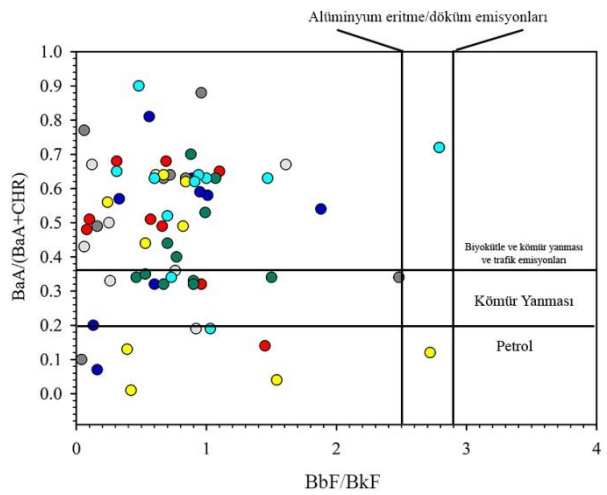
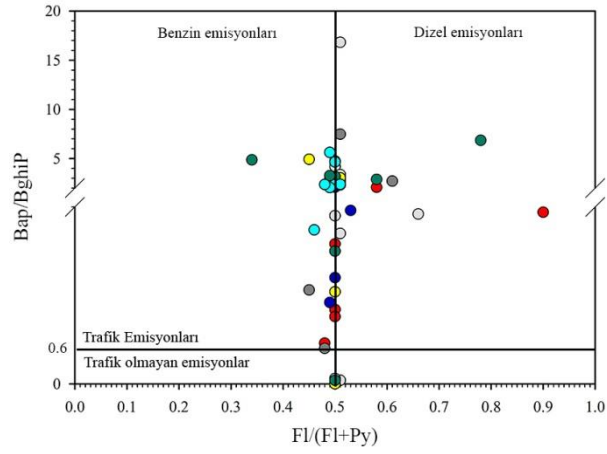
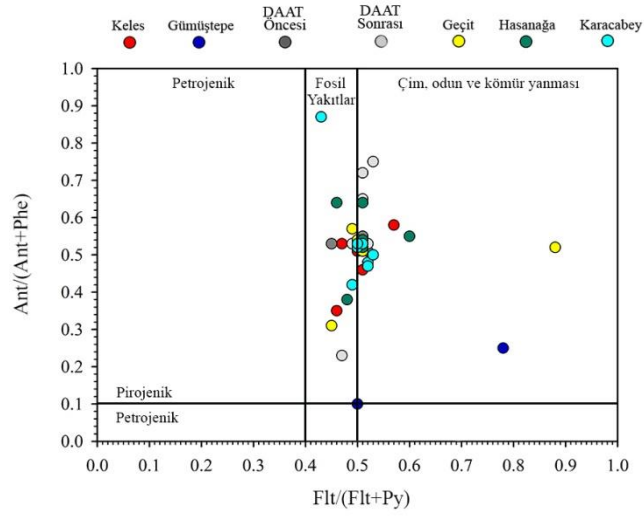
Çizelge 4.1.Atmosferik PAH’lar için Clausius–Clapeyron denklemi regresyon sonuçları

Örnekleme Bölgeleri		PAH Türleri										
		ANT	PHE	FL	PY	BaP	BghiP	BaA	FLT	CHR	BbF	BkF
Keles	m	37,7	-160,0	0,1	-116,2	150,2	231,5	-10,5	-41,1	-1,70	-11172,0	336,9
	b	-29,83	-37,85	-28,06	-28,64	-31,91	-32,05	-26,56	-28,22	-31,35	8,24	-31,67
	R ²	0,00	0,07	0,00	0,02	0,09	0,09	0,001	0,03	0,00	0,41	0,30
Gümüştepe	m	-208,2	-165,5	-244,6	-162,5	-134,3	8,0	30,0	-200,4	-301,4	-140,7	-209,4
	b	-17,74	-27,33	-27,06	-27,67	-30,02	-31,23	-27,04	-27,24	-28,64	-29,53	-29,59
	R ²	0,07	0,17	0,21	0,09	0,04	0,00	0,02	0,19	0,19	0,08	0,12
DAAT	m	2213,2	-112,8	3388,6	5156,9	6143,5	1173,4	2463,2	2113,4	116,1	1128,4	1010,8
	b	-35,50	-27,29	-38,83	-45,42	-51,28	-35,02	-35,03	-35,06	-29,43	-33,33	-33,28
	R ²	0,14	0,00	0,64	0,58	0,15	0,01	0,30	0,13	0,00	0,01	0,00
Geçit	m	-292,0	-7665,4	-7697,4	6526,3	1888,9	3577,9	-78,4	1063,8	7061,8	9207,9	7687,3
	b	-26,74	-0,22	-0,15	-50,79	-36,86	-43,68	-25,46	-31,02	-53,85	-61,48	-59,27
	R ²	0,00	0,99	0,99	0,81	0,07	0,30	0,00	0,05	0,26	0,57	0,58
Hasanağa	m	-985,6	7516,7	3935,5	-1191,4	9839,8	8750,4	4204,2	2431,2	5104,6	4701,2	5374,1
	b	-24,93	-53,43	-41,32	-23,42	-64,56	-62,14	-40,80	-35,32	-46,14	-44,84	-48,05
	R ²	0,03	0,56	0,46	0,05	0,69	0,44	0,63	0,44	0,38	0,55	0,49
Karacabey	m	5909,8	8047,8	1471,5	2052,9	-2132,7	1637,8	936,0	380,9	1782,7	1591,0	1944,8
	b	-48,30	-55,53	-32,34	-35,46	-22,63	-37,46	-29,44	-29,13	-34,60	-34,37	-35,96
	R ²	0,61	0,67	0,10	0,10	0,05	0,05	0,26	0,00	0,11	0,05	0,10

4.6.2. Yüzeysel su örneklerinde muhtemel PAH kaynakları

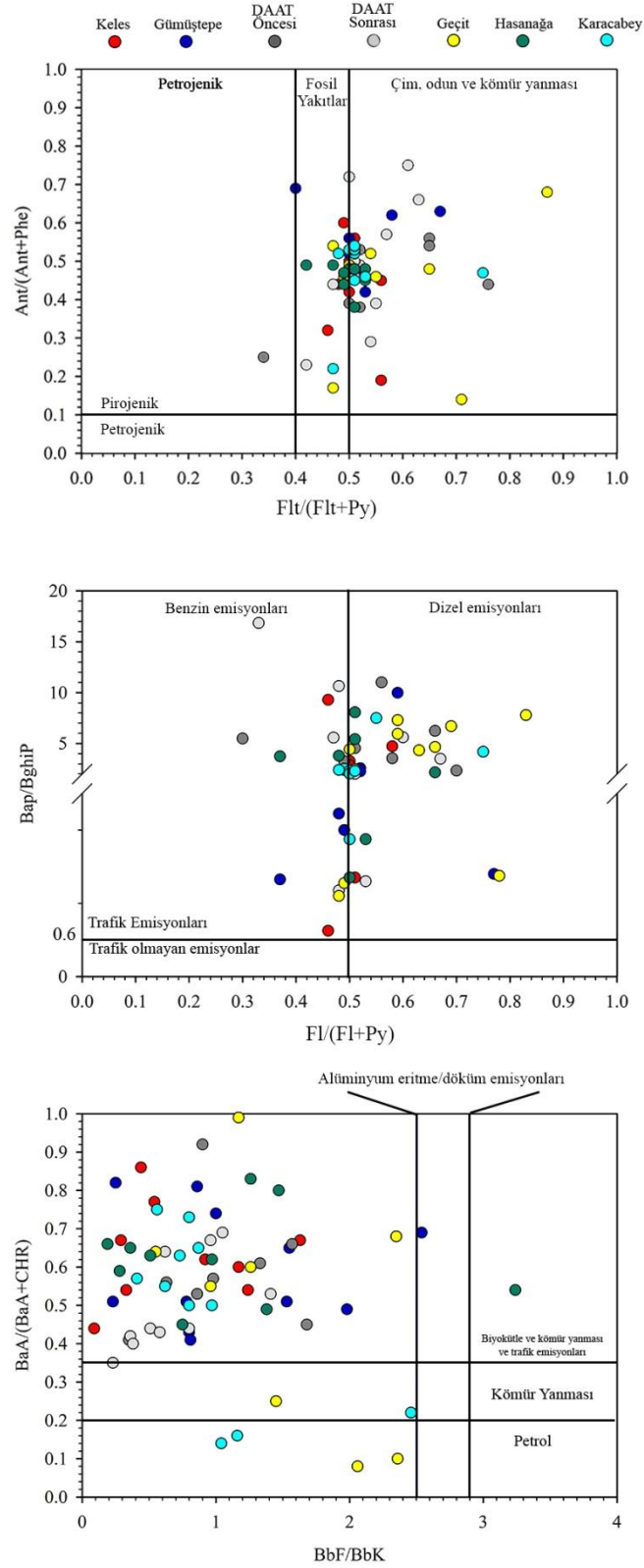
Dış ortam havasına benzer şekilde yüzeysel sulardaki PAH’ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde moleküler tanı oranları kullanılmıştır. Yüzeysel sulardaki çözünmüş fazdaki PAH’lara ait moleküler tanı oranları Şekil 4.25’te gösterilmiştir. Çözünmüş fazdaki PAH’lar için Ant/(Ant+Phe) oranlarına bakıldığında neredeyse tüm örnekleme noktaları için 0,1’den büyük bulunmuştur. Buradan da yüzeysel sulardaki çözünmüş fazdaki PAH’ların aynı kaynaktan etkilendiği sonucuna varılmıştır. Örnekleme periyodu

boyunca tüm örnekleme bölgelerinde BaP/BghiP oranlarının %87,5'i 0,6'dan büyüktür. Flt/(Flt+Py) oranlarının %90,2'si 0,4'ten, %62,3'ü ise 0,5'ten büyük, BaA/(BaA+CHR) oranlarının %91,3'ü 0,2'den, %81,6'sı ise 0,35'ten büyük bulunmuştur. Benzer şekilde Fl/(Fl+Py) oranları örnekleme periyodu boyunca tüm örnekleme noktalarında %62,7'si 0,5'den büyük BaA/(BaA+CHR) oranlarının %74,7'si 0,2'den, %69,3'ü ise 0,35'ten büyük, BaP/BghiP oranlarının da %97,2'si 0,6'dan büyük bulunmuştur. Flt/(Flt+Py), BaA/(BaA+CHR) ve BaP/BghiP oranlarına bakıldığında örnekleme bölgelerinde çoğunlukla biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonlarının etkili olduğu görülmüştür. Fl/(Fl+Py) oranlarına göre tüm örnekleme noktalarında trafik emisyonlarının hem benzin hem de dizel yakıtlardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Son olarak BbF/BkF oranlarına bakıldığında örnekleme noktalarının alüminyum erime/döküm emisyonlarından etkilenmediği belirlenmiştir (Şekil 4.25). Yüzeysel sularda hesaplanan moleküler tanı oranları literatürde yapılan çoğu çalışma ile benzerlik göstermiştir (Ambade ve ark. 2021, Khuman ve ark. 2018, Santana ve ark. 2015, Tang ve ark. 2017).



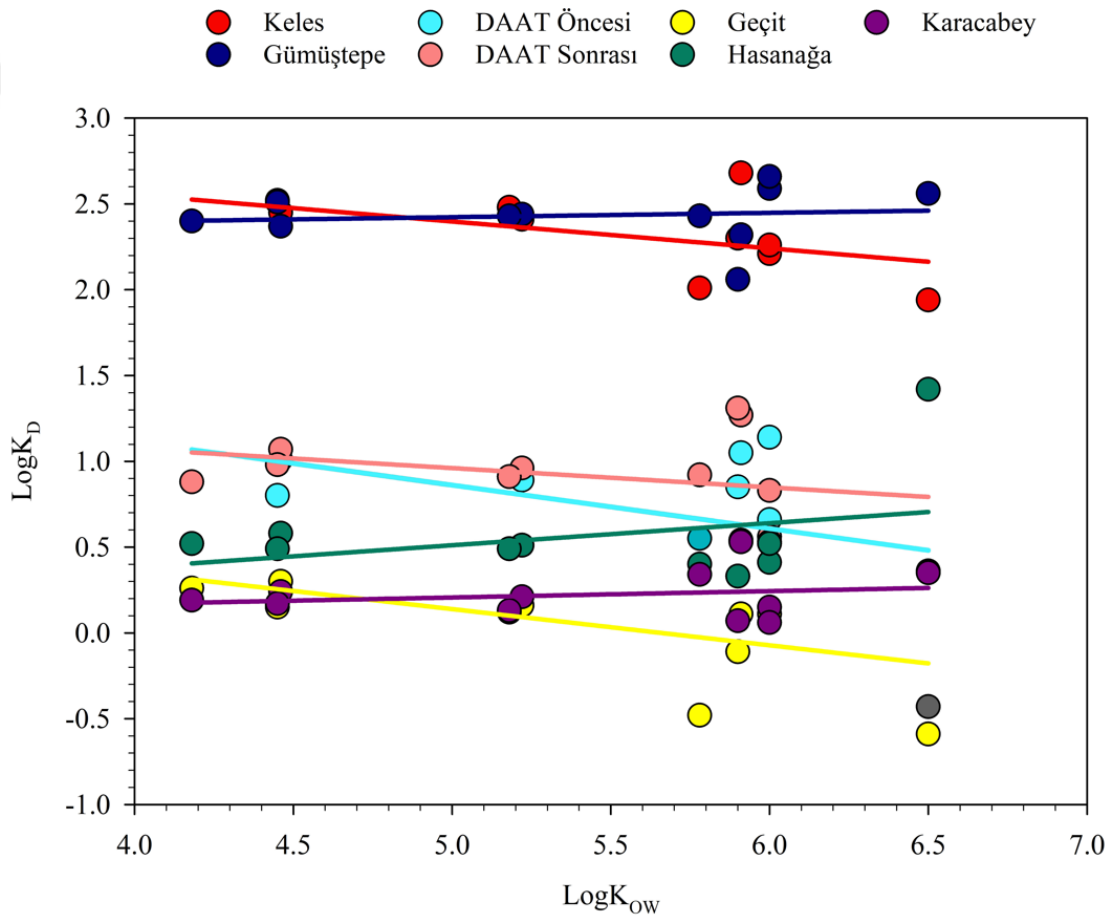
Şekil 4.25. Yüzeysel sulardaki çözünmüş fazdaki PAH'lar için hesaplanan moleküler tanı oranları

Yüzeysel sulardaki partikül fazdaki PAH'lara ait moleküler tanı oranları Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Partikül fazdaki PAH'lara ait Ant/(Ant+Phe) oranlarına bakıldığında tüm örnekleme noktaları için 0,1'den büyük bulunmuştur. Buradan da yüzeysel sulardaki partikül fazdaki PAH'lar için pirojenik kaynak girdilerinin hakim olduğu belirlenmiştir. Bursa'da sanayi ve kentleşme oldukça yoğundur. Ayrıca fosil yakıt kullanımı, endüstriyel girdiler, trafikten kaynaklı emisyonlar Bursa'da en önemli PAH kaynaklarını oluşturmaktadır (Sari ve Esen 2022, Tobiszewski ve Namieśnik 2012). Bu sebepten dolayı Ant/(Ant+Phe) oranları örnekleme noktalarında ve tüm örnekleme periyodunda 0,1'den büyük bulunmuştur. BaP/BghiP oranlarının %85,3'ü 0,6'dan büyüktür. Benzer şekilde Flt/(Flt+Py) oranlarının %100,0'ü 0,4'ten, %87,2'si ise 0,5'ten büyük, BaA/(BaA+CHR) oranlarının %87,6'sı 0,2'den, %79,7'si ise 0,35'ten büyük bulunmuştur. Flt/(Flt+Py), BaA/(BaA+CHR) ve BaP/BghiP oranlarına bakıldığında örnekleme bölgelerinde çoğunlukla biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonlarının etkili olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar dış ortam havasında da ölçüldüğü için Bursa'da biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonlarının en önemli PAH kaynakları arasında yer aldığı anlaşılmaktadır. Fl/(Fl+Py) oranlarına göre tüm örnekleme noktalarında %48,7'si 0,5'den büyük bulunmuştur. Buradan da trafik emisyonlarının hem benzin hem de dizel yakıtlardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Son olarak BbF/BkF oranlarına bakıldığında örnekleme noktalarının alüminyum erime/döküm emisyonlarından etkilenmediği belirlenmiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. Yüzeysel sulardaki partikül fazdaki PAH'lar için hesaplanan moleküler tanı oranları

PAH'ların genel faz dağılımları, hem her bir molekülün hidrofobik özelliklerine hem de örnekleme bölgelerinin karakteristiğine göre değişim gösterebilmektedir. Ayrıca su sıcaklığı, K_{ow} ve TSM (toplam askıda katı madde) gibi çeşitli parametreler yüzeysel sulardaki çözünmüş-partikül faz dağılımlarını etkilemektedir (Nellier ve ark. 2015). Bu çalışmada moleküler tanı oranlarında kullanılan 11 PAH (Ant, Phe, Fl, Py, BaP, BghiP, Flt, BaA, CHR, BbF ve BkF) türü için hesaplanan çözünmüş/partikül faz dağılım katsayısı ($\log K_D$) değerleri ile bu türlere ait $\log K_{ow}$ değerleri arasındaki regresyon sonuçları Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. PAH'lara ait $\log K_D$ - $\log K_{ow}$ grafiği

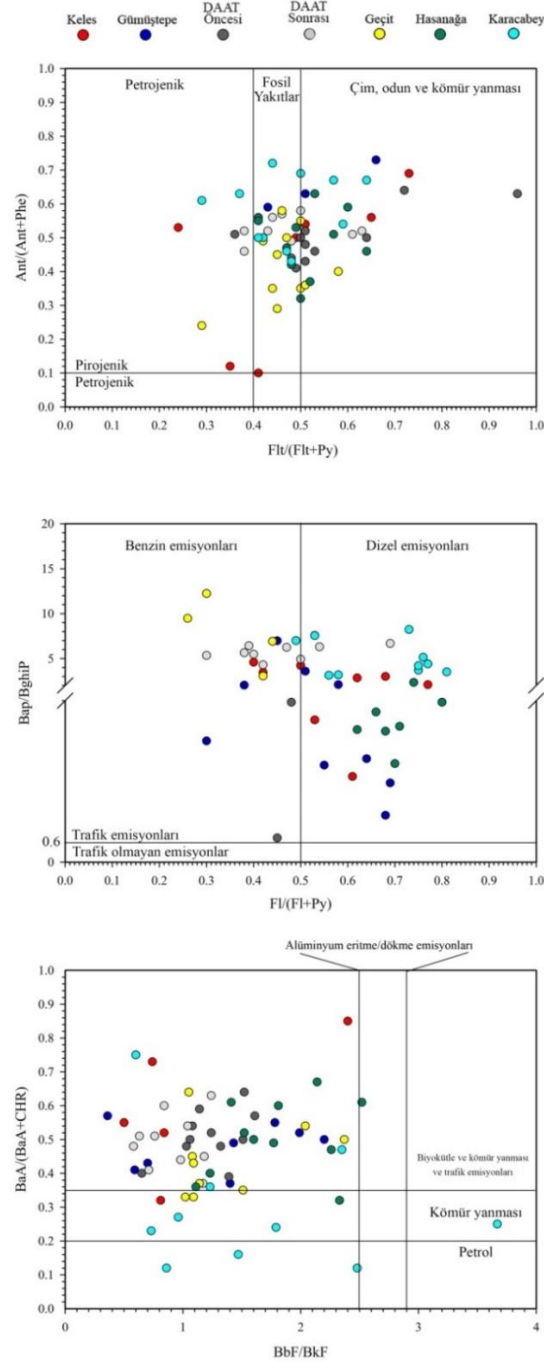
Elde edilen sonuçlara göre $\log K_D$ ve $\log K_{ow}$ arasında Gümüştepe, Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktalarında pozitif, diğer örnekleme noktalarında ise negatif ilişki gözlenmiştir. Örnekleme noktaları arasındaki bu farklılıklar, partikül maddelerin organik madde içeriği ile ilişkilendirilmektedir. Organik madde açısından zengin olan partikül

maddeler cam elyaf filtre tarafından tutulamaz ve çözünmüş faz konsantrasyonlarına katkıda bulunurlar (Vilanova ve ark. 2001). Ayrıca su ve sedimentlerdeki PAH'ların dağılımları ve çevresel akıbeti çeşitli faktörler tarafından etkilenmektedir (Li ve ark. 2014). Bu faktörler arasında en önemlileri su sıcaklıkları, yüzeysel akış hızları, organik madde içerikleri ve PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri yer almaktadır (Li ve Ran, 2012). En düşük su sıcaklıkları Keles ($13,6 \pm 5,9$ °C) ve Gümüştepe ($17,4 \pm 5,1$ °C) örnekleme noktalarında ölçülmüştür. Diğer örnekleme noktalarında ise su sıcaklıkları bu iki bölgeye oranla yaklaşık 5 °C daha fazladır. Ayrıca örnekleme noktaları arasındaki atmosferik PAH kaynakları da sudaki konsantrasyon değerlerini etkilemektedir. Çünkü sudaki en önemli PAH kaynakları arasında atmosferik çökeltme (kuru-ıslak) yer almaktadır. Keles ve Gümüştepe örnekleme noktalarındaki PAH kaynaklarının organik maddelerin eksik yanması, diğer örnekleme noktalarındaki PAH kaynaklarının ise sanayi, trafik ve tarımsal aktiviteler olduğu anlaşılmıştır. Örnekleme noktaları arasında çözünmüş-partikül faz dağılımları arasındaki farklılıkların örnekleme noktalarının değişik karakteristikte olması ve farklı PAH kaynaklarından etkilenmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

4.6.3. Sediment örneklerindeki muhtemel PAH kaynakları

Sediment örneklerindeki Ant/(Ant+Phe) oranlarına bakıldığında tüm örnekleme noktaları için 0,1'den büyük bulunmuştur (Şekil 4.28). Buradan da sediment örneklerindeki PAH'ların esas kaynaklarının pirojenik kökenli olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Flt/(Flt+Py) oranlarına bakıldığında ise sediment örneklerinin çoğunlukla fosil yakıtlar ile çim, odun ve kömür yanmasından etkilendiği sonucuna varılmıştır. Jiang ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, sediment örneklerindeki PAH'ların asıl kaynaklarının pirojenik ve fosil yakıtlar olduğu belirtilmiştir. BaP/BghiP oranlarının %100,0'ü 0,6'dan büyüktür. Benzer şekilde Fl/(Fl+Py) oranlarının %72,3'ü 0,5'ten büyük, BaA/(BaA+CHR) oranlarının %94,7'si 0,2'den, %86,2'si ise 0,35'ten büyük bulunmuştur. Fl/(Fl+Phe), BaA/(BaA+CHR) ve BaP/BghiP oranlarına bakıldığında örnekleme bölgelerinde çoğunlukla biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonlarının etkili olduğu görülmüştür. Fl/(Fl+Py) oranlarına göre tüm örnekleme noktalarında trafik emisyonlarının dizel yakıtlardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Son olarak BbF/BkF

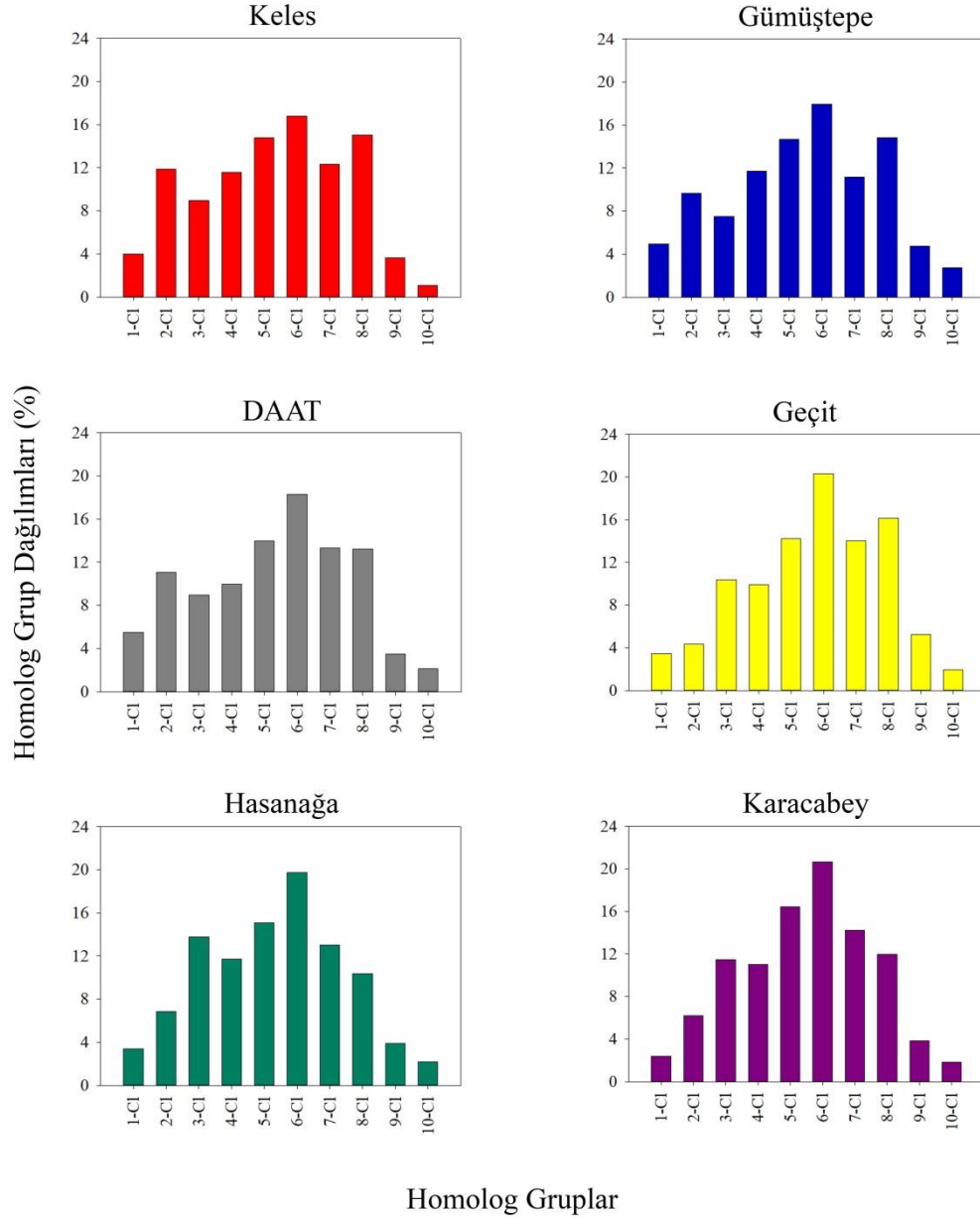
oranlarına bakıldığında örnekleme noktalarının alüminyum erime/döküm emisyonlarından etkilenmediği belirlenmiştir. Hem hava hem de su örneklerine benzer şekilde sediment örneklerinin de benzer PAH kaynaklarından etkilendiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.28. Sediment örneklerindeki PAH'lar için hesaplanan moleküler tanı oranları

4.6.4. Dış ortam havasındaki muhtemel PCB kaynakları

Dış ortam havasındaki PCB'lerin muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde homolog grup dağılımları kullanılmıştır. Bu çalışmada dış ortam havası için elde edilen homolog grup dağılımları Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Dış ortam havası için hesaplanan homolog grup dağılımları

6-Cl PCB'ler tüm örnekleme noktasında en baskın hesaplanan homolog gruptur. 6-Cl gibi yüksek klor içeriğine sahip PCB'lerin esas kaynakları arasında yerel kaynaklar yer almaktadır (Devi ve ark. 2014). Arka plan olarak nitelendirilen Keles örnekleme noktasında 6-Cl PCB'lerin baskın olması bu bölgenin yerel emisyon kaynaklarından etkilendiği anlamına gelmektedir. Bu durum Keles örnekleme noktasının şehir merkezine çok uzak olmaması ve ayrıca meteorolojik parametrelerin PCB'lerin taşınmasında rol oynadığı düşünülmektedir. Ayrıca bazı arka plan örnekleme bölgelerinde bir veya daha fazla yerel emisyon kaynağı olması, bu bölgelerde daha yüksek PCB konsantrasyonlarının ölçülmesine neden olmaktadır (Halse ve ark. 2011). Hasanağa örnekleme noktasında ölçülen 6-Cl PCB'lerin esas kaynaklarını bu bölgedeki tarımsal ve endüstriyel faaliyetler oluşturmaktadır. Di Guardo ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada, tarımsal ve endüstriyel alanlardaki PCB'lerin esas kaynaklarını oluşturduğu belirtilmiştir. Karacabey örnekleme noktası hem insan faaliyetlerinin hem de tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu kentsel/tarımsal alanı temsil etmektedir. Karacabey örnekleme noktasında baskın olarak ölçülen 6-Cl'lerin bu bölgedeki PCB'lerin esas kaynaklarının tarımsal faaliyetler olabileceğini göstermektedir.

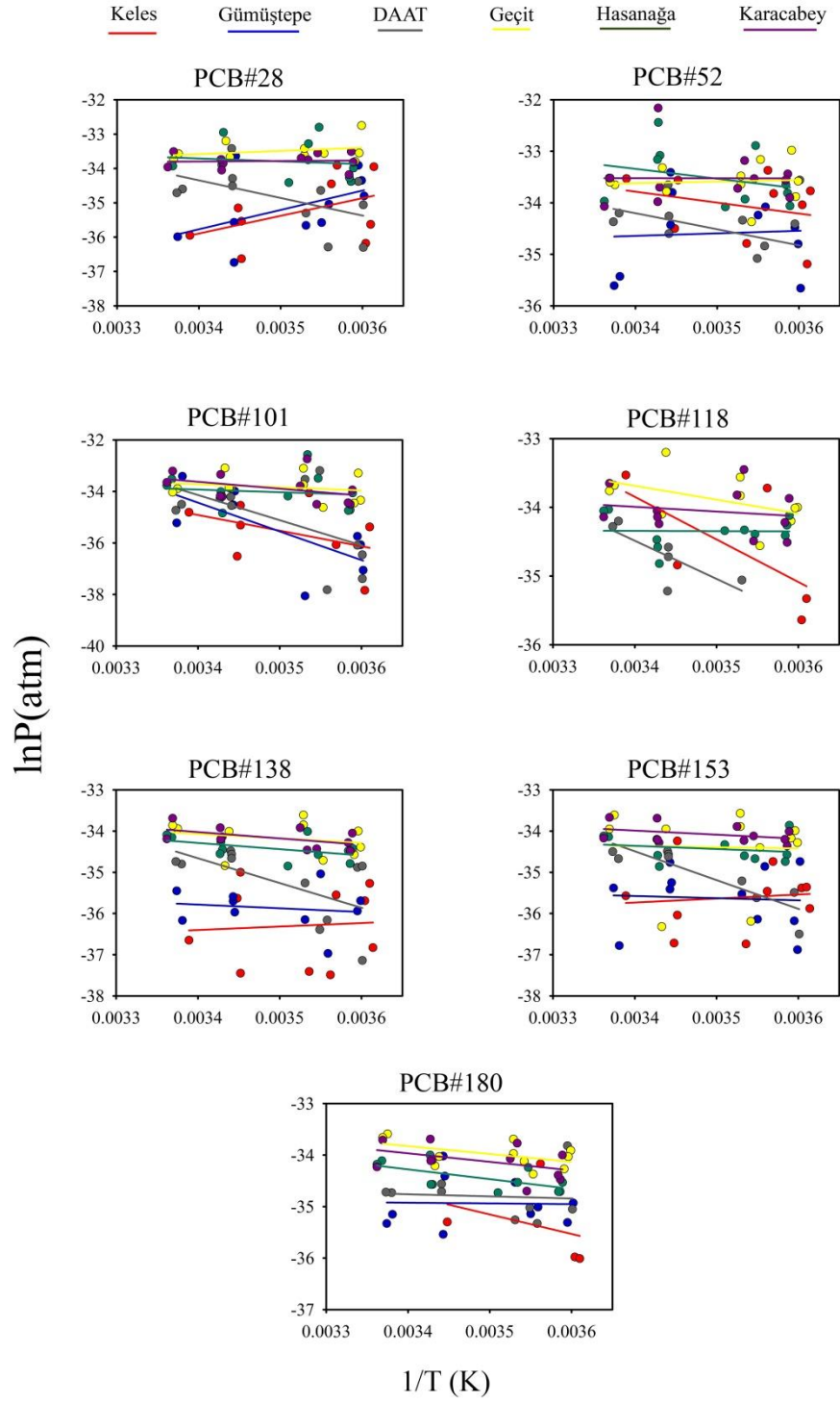
6-Cl PCB'lerden sonra en baskın homolog grup Keles, Gümüştepe ve Geçit örnekleme noktaları için 8-Cl PCB'ler, DAAT, Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktaları için ise 5-Cl PCB'lerdir. Keles, Gümüştepe ve Geçit örnekleme noktalarında 8-Cl PCB'lerin baskın homolog tür olması bu bölgelerin yerel kaynaklardan etkilendiği anlamına gelmektedir (Devi ve ark. 2014). Kaya et ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, 5-Cl PCB'lerin endüstriyel bölgelere yakın olan örnekleme noktalarında en baskın homolog tür olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada, Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktalarındaki 5-Cl PCB'lerin baskın olması, bu örnekleme noktalarında endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada, atmosferik PCB'lerin kaynak tanımlamasında kullanılan homolog grup dağılımlarına ilave olarak Clausius–Clapeyron denklemi de kullanılmıştır (Şekil 4.30). Buradaki amaç, örnekleme noktalarındaki atmosferik PCB girdilerinin uzun menzilli atmosferik taşınımın mı yoksa yakındaki bir kaynağın mı etkili olduğunun belirlenmesidir. Bu bağlamda, indikatör PCB türleri (PCB#28, 52, 101, 118, 138, 153 ve

180) dikkate alınmıştır. Ayrıca Clausius–Clapeyron denklemi ile hesaplanan eğim, kesişim noktası ve R^2 değerleri Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Atmosferik PCB’ler için Clausius–Clapeyron denklemi regresyon sonuçları

Örnekleme Bölgeleri		PCB Türleri						
		PCB#28	PCB#52	PCB#101	PCB#118	PCB#138	PCB#153	PCB#180
Keles	m	5150,5	-2124,45	-6072,45	-6203,45	842,26	971,30	-3797,35
	b	-53,41	-26,56	-14,26	-12,75	-39,24	-39,04	-21,87
	R^2	0,21	0,08	0,17	0,41	0,00	0,01	0,11
Güniştepe	m	5641,5	491,21	-11159,48	-	-897,22	-527,29	-131,30
	b	-54,95	-36,31	3,5076	-	-32,73	-33,78	-34,48
	R^2	0,23	0,00	0,49	-	0,02	0,00	0,00
DAAT	m	-5136,7	-3122,52	-9764,93	-5563,06	-6015,74	-6991,19	-409,87
	b	-16,88	-23,59	-0,94	-15,57	-14,20	-10,72	-33,37
	R^2	0,28	0,13	0,30	0,60	0,36	0,79	0,00
Geçit	m	936,93	304,87	-1194,18	-2014,03	-1087,26	-288,98	-1531,12
	b	-36,77	-34,65	-29,66	-26,84	-30,37	-33,38	-28,62
	R^2	0,07	0,01	0,04	0,23	0,06	0,00	0,27
Hasanaga	m	-833,47	-1906,26	-1006,89	-35,97	-1516,92	-776,03	-1893,99
	b	-30,87	-26,86	-30,50	-34,22	-29,13	-31,72	-27,84
	R^2	0,017	0,09	0,02	0,00	0,24	0,05	0,40
Karacabey	m	134,52	-11,61	-2686,38	-685,81	-1537,63	-989,96	-1654,27
	b	-34,25	-33,48	-24,49	-31,66	-28,80	-30,62	-28,34
	R^2	0,00	0,00	0,16	0,03	0,29	0,14	0,20



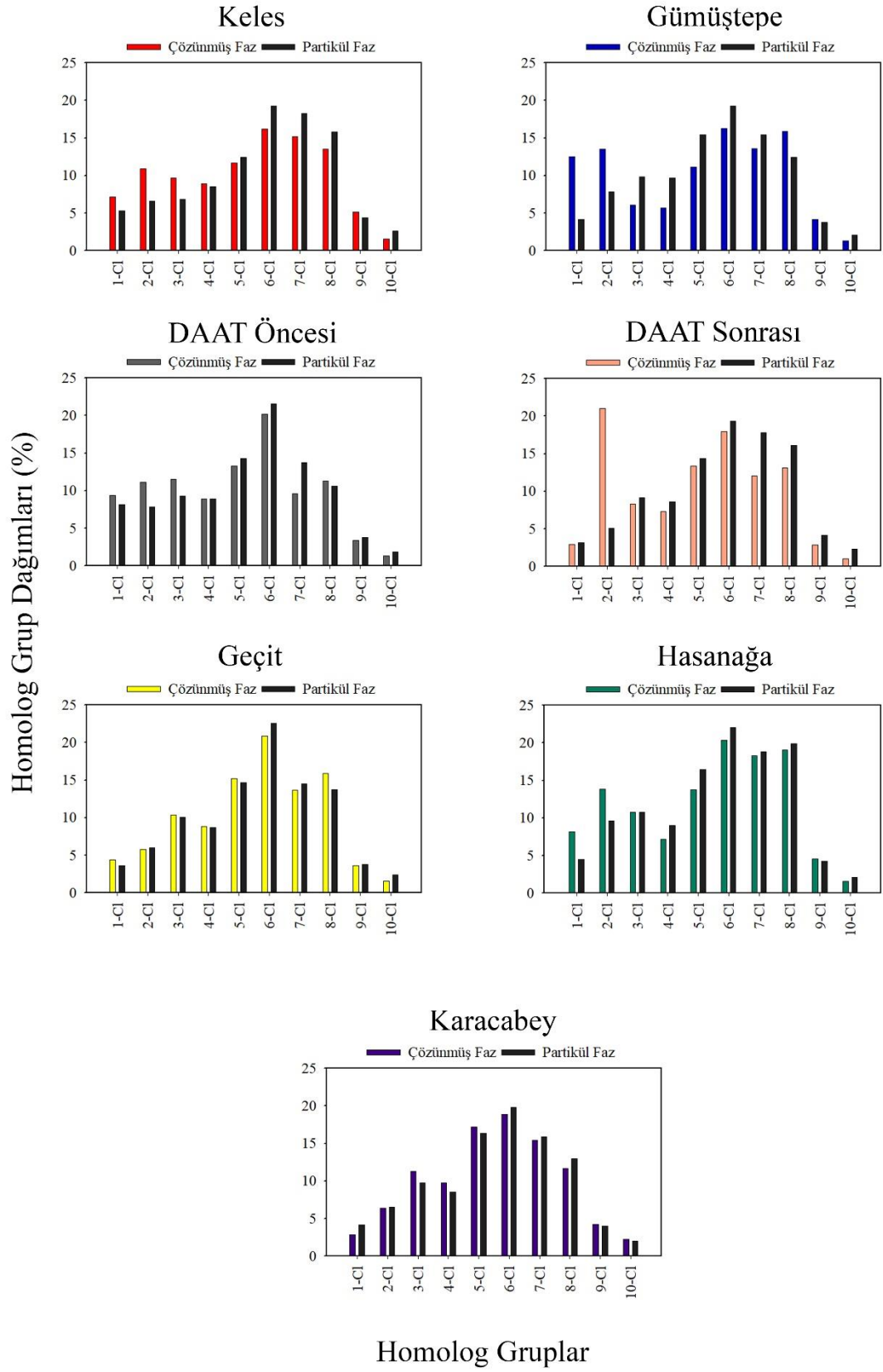
Şekil 4.30. Atmosferik PCB'ler için Clausius–Clapeyron grafiği

Atmosferik PCB'lerin için hesaplanan Clausius–Clapeyron denklemi sonucunda eğim değerleri genellikle tüm bileşikler ve örnekleme noktaları için negatif bulunmuştur. Bu

durum örnekleme noktalarındaki atmosferik PCB'lerin yerel kaynaklardan etkilendiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar homolog grup dağılımında elde edilen sonuçlarla örtüşmekte olup, Bursa atmosferi için PCB'lerin esas kaynaklarının yerel kaynaklar olduğu anlamına gelmektedir. Özellikle DAAT, Geçit, Hasanağa ve Karacabey örnekleme noktalarının sanayi bölgelerine yakın olması bu dört örnekleme noktalarındaki PCB'lerin kaynağının endüstriyel kaynaklar olduğu anlaşılmaktadır. Keles ve Gümüştepe örnekleme noktaları sırasıyla arka plan ve yarı-kentsel örnekleme noktalarını temsil etse de bulundukları konum itibari ile şehir merkezine çok uzak değildir. Bu durum meteorolojik faktörler (rüzgar hızı ve yönü) gibi etmenler yardımıyla PCB kaynaklarının bu örnekleme noktalarına taşındığını göstermektedir.

4.6.5. Yüzeysel su örneklerindeki muhtemel PCB kaynakları

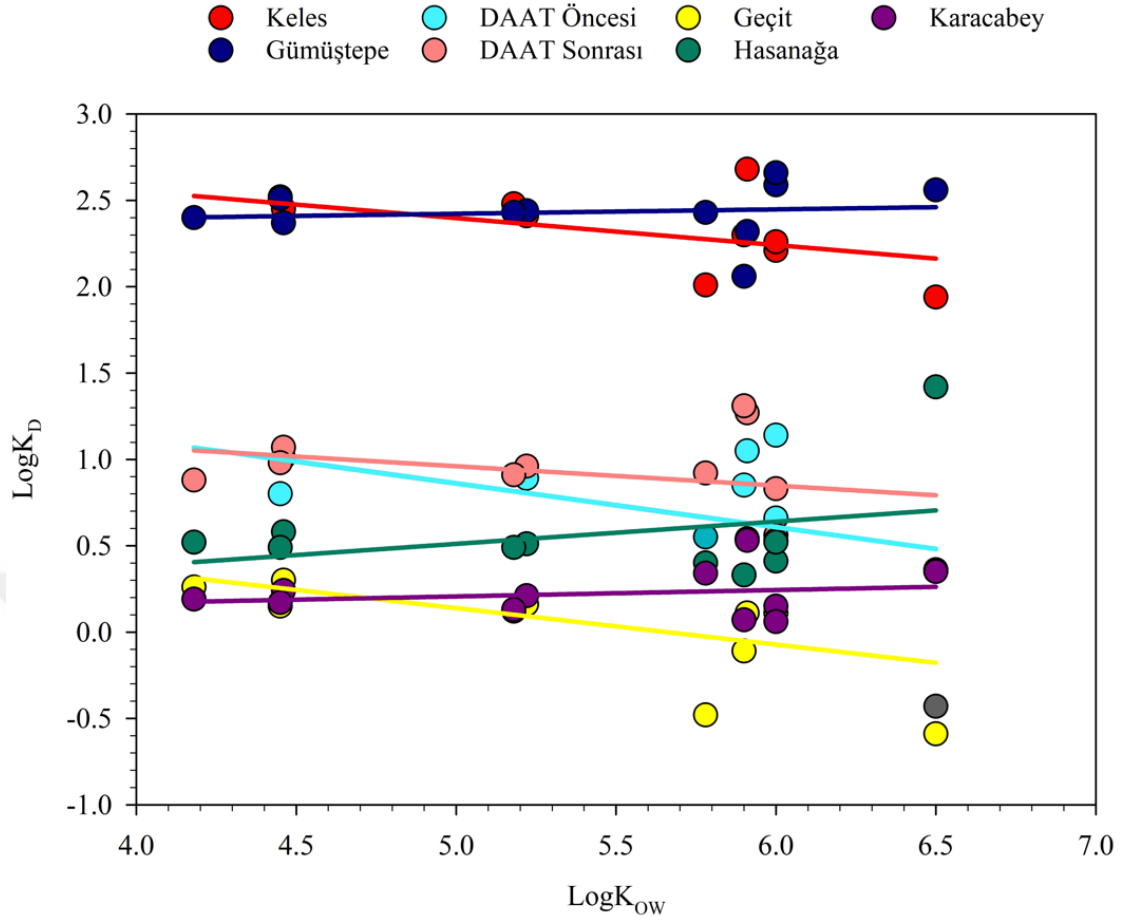
Dış ortam havasına benzer şekilde yüzeysel sulardaki PCB'lerin muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde homolog grup dağılımları kullanılmıştır. Yüzeysel sulardaki çözünmüş ve partikül fazlardaki PCB'lere ait homolog grup dağılımları Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31. Yüzeysel su için hesaplanan homolog grup dağılımları

Yüzeysel sulardaki hem çözünmüş hem de partikül fazındaki PCB'lerin için hesaplanan homolog grup dağılımlarına göre, çoğunlukla yüksek klor içeriğine sahip homolog gruplar (5-Cl, 6-Cl, 7-Cl ve 8-Cl) baskındır. Yüksek klor içeriğine sahip PCB'lerin baskın olması bu bölgelerdeki PCB'lerin yerel kaynaklardan etkilendiği anlamına gelmektedir (Devi ve ark. 2014). DAAT Sonrası örnekleme noktasındaki çözünmüş faz PCB'lerin homolog grup dağılımlarına bakıldığında ise 2-Cl'lu PCB'lerin baskın homolog tür olduğu görülmektedir. Vecchiato ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, yüzeysel sulardaki yüksek klor içeriğine sahip PCB'lerin varlığı o ortamın yerel kaynaklardan etkilendiğini belirtmiştir. Bu bağlamda, DAAT Sonrası örnekleme noktasında 2-Cl'lu PCB'lerin baskın homolog tür olmasının nedeni bu bölgenin yerel kaynaklardan etkilenmediğini göstermektedir. Bu durum, DAAT Sonrası örnekleme noktasının hemen öncesinde atıksu arıtma tesisinin çıkış suyunun bu bölgeye deşarj edilmesinden kaynaklanıyor olabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmada yüzeysel sulardaki PCB'lerin kaynak tanımlanmasında homolog grup dağılımlarına ek olarak Clausius–Clapeyron denklemi de kullanılmıştır. Bu bağlamda 7 PCB (PCB#28, 52, 101, 118, 138, 153 ve 180) türü için hesaplanan $\log K_D$ değerleri ile bu türlere ait $\log K_{OW}$ değerleri arasındaki regresyon sonuçları Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



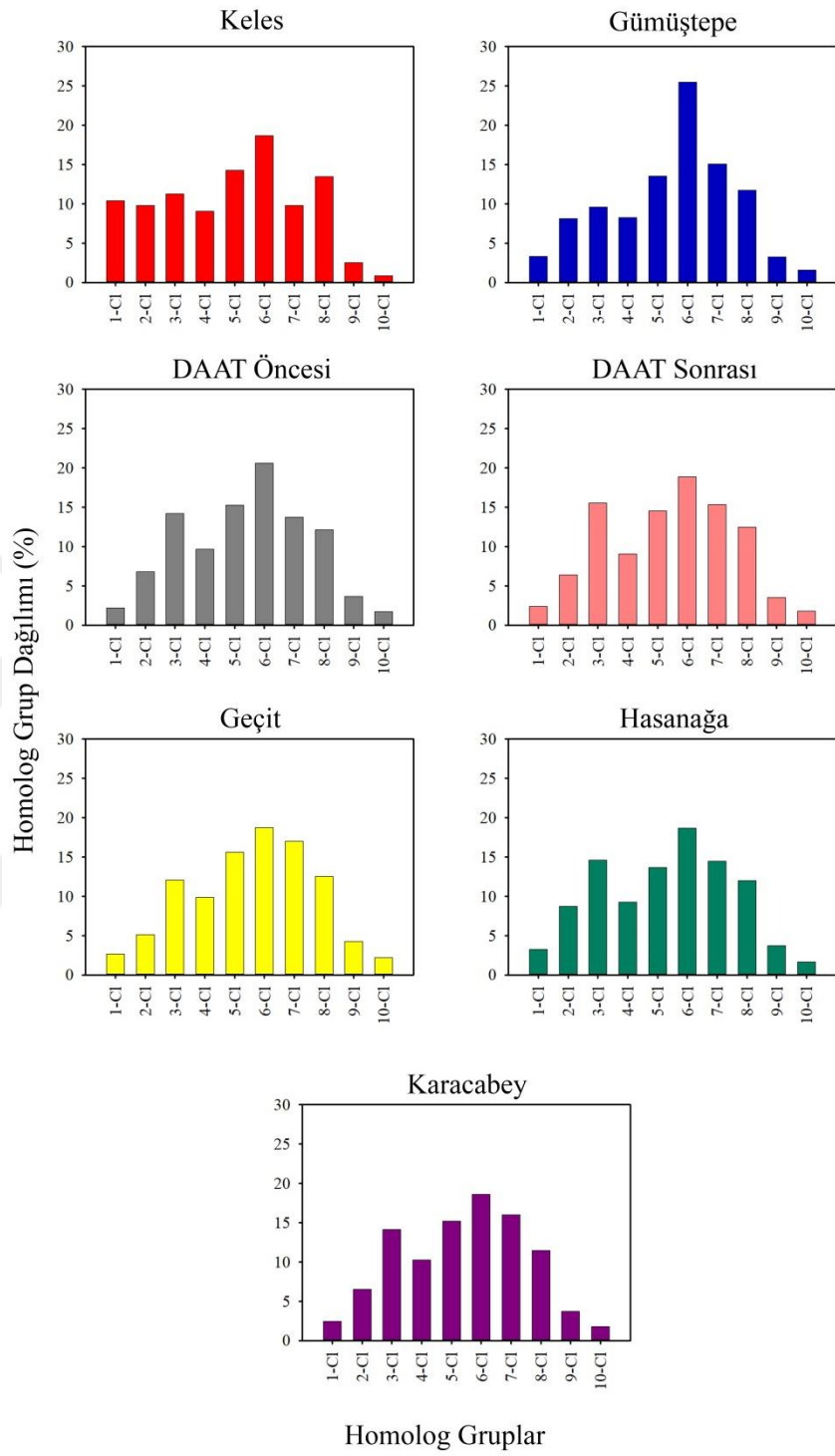
Şekil 4.32. PCB'lere ait $\log K_D$ - $\log K_{OW}$ grafiği

Elde edilen sonuçlara göre $\log K_D$ ve $\log K_{OW}$ arasında Keles, DAAT Öncesi, DAAT Sonrası ve Geçit örnekleme noktalarında negatif, diğer örnekleme noktalarında ise pozitif ilişki gözlenmiştir. Pearson ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmada, $\log K_D$ ile $\log K_{OW}$ arasındaki negatif ve/veya pozitif eğim değerleri, örnekleme noktaları arasındaki farklılıklardan, suyun organik madde içeriğinden, noktasal-bölgesel kaynaklardaki değişiklikler gibi birçok faktöre göre değişiklik gösterebileceğini belirtmişlerdir. Örnekleme noktaları arasındaki bu farklılıklar, partikül maddelerin organik madde içeriği ile ilişkilendirilmektedir. Organik madde açısından zengin olan partikül maddeler cam elyaf filtre tarafından tutulamaz ve çözünmüş faz konsantrasyonlarına katkıda bulunurlar (Vilanova ve ark. 2001). Ayrıca su sıcaklıkları, nehir akış hızı, türbülans ve atmosferik çökeltme mekanizmaları sulardaki PCB'lerin çözünmüş-partikül faz konsantrasyonları ve dağılımları üzerinde etkilidir. Örnekleme noktaları arasında çözünmüş-partikül faz

dağılımları arasındaki farklılıkların örnekleme noktalarının değişik karakteristikte olması ve farklı PCB kaynaklarından etkilenmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

4.6.6. Sediment örneklerindeki muhtemel PCB kaynakları

Sediment örneklerindeki homolog grup dağılımları Şekil 4.33'te gösterilmiştir. Sediment örneklerindeki homolog grup dağılımlarına bakıldığında tüm örnekleme noktalarında 6-Cl PCB'ler baskın homolog grubu oluşturmaktadır. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi 6-Cl PCB'lerin baskın homolog grup olması, örnekleme noktalarının yerel kaynaklardan etkilendiğini göstermektedir (Devi ve ark. 2014). Bölüm 4.5.2 "PCB geçişleri ve net akı değerleri"de belirtildiği gibi su-sediment arasındaki PCB geçişlerine bakıldığında tüm örnekleme noktalarında su ortamından sediment ortamına bir geçiş bulunmaktadır. Yüzeysel suların yerel kaynaklardan etkilenip kirlenmesi ve PCB'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak sediment ortamına taşınması nedeniyle sediment örnekleri su örnekleri ile benzer homolog grup dağılımı göstermiştir.



Şekil 4.33. Sediment örnekleri için hesaplanan homolog grup dağılımları

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Bursa ili sınırları içerisinde yer alan Nilüfer Çayı üzerindeki 6 farklı noktadan dış ortam havası, 7 farklı noktadan ise yüzeysel su ve sediment örneklerindeki polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve poliklorlu bifenil (PCB) konsantrasyonlarının zamansal ve bölgesel dağılımları, örnekleme noktalarının birbirleri ile olan ilişkileri, hava-su ve su-sediment medyalarındaki kirletici geçişleri ve akıları, ve muhtemel kaynaklarının belirlenmesi değerlendirilmiştir. Örnekleme süresi olarak Ekim 2021-Eylül 2022 tarihleri arası seçilmiştir. Örnekleme periyodu ise hava, su ve sediment örnekleri için aylık olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen en önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Tüm örnekleme noktalarında dış ortam havasındaki en düşük PAH konsantrasyonları arka plan örnekleme noktasında (Keles), en yüksek PAH konsantrasyonları ise endüstriyel/tarımsal örnekleme noktalarında (Hasanağa ve Karacabey) ölçülmüştür. Benzer durum PCB'lerde de gözlenmiştir. Dış ortam havasında en düşük PCB konsantrasyonları Keles örnekleme noktasında, en yüksek PCB konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında ölçülmüştür. Bu durum özellikle Bursa atmosferindeki PAH ve PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

2. Dış ortam havasındaki kirleticilerin mevsimlik dağılımlarına bakıldığında, PAH'larda en yüksek konsantrasyon seviyeleri kış mevsiminde, PCB'lerde ise yaz mevsiminde ölçülmüştür. PAH konsantrasyonlarının kış mevsiminde yüksek seviyelerinde ölçülmesinin asıl nedeni evsel ısınma ve endüstriyel faaliyetler sonucunda fosil yakıt kullanımının artmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. PCB'lerde ise yaz mevsiminde ölçülen yüksek konsantrasyon seviyelerinin asıl nedeni sıcaklığın artmasına bağlı olarak yüzeysel sular, toprak ve bitki örtüsü gibi ortamdanlardan PCB'lerin buharlaşarak atmosfere geçmesi olduğu belirlenmiştir.

3. Yüzeysel su örneklerindeki kirletici konsantrasyonları hem çözünmüş faz hem de partikül faz halinde belirlenmiştir. Tüm örnekleme noktalarında, yüzeysel sulardaki

çözünmüş fazdaki Σ_{16} PAH konsantrasyonları 2,3 ila 1118,5 $\mu\text{g/L}$ arasında, partikül fazdaki Σ_{16} PAH konsantrasyonları ise 0,3 ila 855,1 $\mu\text{g/L}$ arasında değişim göstermiştir. Elde edilen sonuçlar Nilüfer Çayı'nın doğduğu yerdeki (Keles örnekleme noktası) konsantrasyon değerleri ile karşılaştıracak olursak toplam PAH konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) Keles örnekleme noktasına göre Gümüştepe örnekleme noktasında 2 kat, DAAT öncesi örnekleme noktasında 86 kat, DAAT sonrası örnekleme noktasında 46 kat, Geçit örnekleme noktasında 94 kat, Hasanağa örnekleme noktasında 51 kat ve son olarak Karacabey örnekleme noktasında ise 100 kat daha yüksek ölçülmüştür. Tüm örnekleme noktalarında kış aylarında en yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşmıştır. Bu da özellikle kışın sıcaklığın düşmesi ile artan PAH emisyonlarının etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

4. Çözünmüş fazdaki en yüksek PAH konsantrasyonları Ocak-Şubat aylarında ölçülmüş iken; en düşük PAH konsantrasyonları Temmuz-Ağustos aylarında ölçülmüştür. Bu durum özellikle kış aylarında fosil yakıt kullanımına bağlı olarak PAH konsantrasyonlarının artmasına bağlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yaz aylarında yüksek sıcaklık ve daha güçlü güneş ışınları da PAH'ların fotodegradasyonunu etkilemekte ve bu durumda partikül fazındaki kirleticilerin adsorpsiyon kapasitelerini düşürmektedir. Buna bağlı olarak çözünmüş fazdaki en düşük PAH konsantrasyonları yaz aylarında ölçülmüştür.

5. Yüzeysel sulardaki PCB konsantrasyonları çözünmüş faz için 3,8 ila 209,9 $\mu\text{g/L}$ arasında, partikül faz için ise 6,3 ila 206,9 $\mu\text{g/L}$ arasında değişim göstermiştir. Yüzeysel sulardaki en düşük PCB konsantrasyonları Keles örnekleme noktasında, en yüksek PCB konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında ölçülmüştür. Elde edilen sonuçları Nilüfer Çayı'nın doğduğu yerdeki (Keles örnekleme noktası) konsantrasyon değerleri ile karşılaştıracak olursak toplam PCB konsantrasyonları (çözünmüş+partikül faz) Keles örnekleme noktasına göre Gümüştepe örnekleme noktasında 2 kat, DAAT öncesi örnekleme noktasında 6 kat, DAAT sonrası örnekleme noktasında 5 kat, Geçit örnekleme noktasında 9 kat, Hasanağa örnekleme noktasında 13 kat ve son olarak Karacabey örnekleme noktasında ise 16 kat daha yüksek ölçülmüştür.

6. Tüm örnekleme noktalarında, sedimentlerdeki $\sum_{16}\text{PAH}$ konsantrasyonları 32,2 ila 836,6 ng/g KA (kuru ağırlık) ($347,1 \pm 224,9$ ng/g KA) arasında değişim göstermektedir. En düşük PAH konsantrasyonları Keles örnekleme bölgesinde (arka plan) ölçülmüşken, en yüksek PAH konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında (endüstriyel/tarımsal) ölçülmüştür. Nilüfer Çayı'nın doğdu yer olan Keles örnekleme noktasına göre Karacabey örnekleme noktasındaki sediment örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının yaklaşık 10 kat bir artış göstermiştir. Ayrıca toplam PAH konsantrasyonları Keles örnekleme noktasına göre Gümüştepe örnekleme noktasında artış meydana gelmemişken, DAAT öncesi örnekleme noktasında 7,4 kat, DAAT sonrası örnekleme noktasında 5,1 kat, Geçit örnekleme noktasında 10,1 kat, Hasanağa örnekleme noktasında 9,2 kat ve son olarak Karacabey örnekleme noktasında 10,4 kat daha yüksek ölçülmüştür. Bu da özellikle Nilüfer Çayı'nın doğduğu yerle hem güzergah boyunca hem de Nilüfer Çayı'nın döküldüğü yer arasında ciddi PAH girdisinin olduğu tespit edilmiştir.

7. Tüm örnekleme noktalarındaki sedimentlere ait $\sum_{41}\text{PCB}$ konsantrasyonları 12,1 ila 167,4 ng/g KA ($71,4 \pm 38,7$ ng/g KA) arasında değişim göstermiştir. Sediment örneklerinde en düşük PCB konsantrasyonları Keles, en yüksek PCB konsantrasyonları ise Karacabey örnekleme noktasında ölçülmüştür. Ayrıca sediment örneklerindeki PCB konsantrasyonlarının genellikle örnekleme bölgelerinin karakteristiği ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca toplam PCB konsantrasyonları Keles örnekleme noktasına göre Gümüştepe örnekleme noktasında 2 kat, DAAT öncesi örnekleme noktasında 3 kat, DAAT sonrası örnekleme noktasında 3 kat, Geçit örnekleme noktasında 3 kat, Hasanağa örnekleme noktasında 4 kat ve son olarak Karacabey örnekleme noktasında ise 6 kat daha yüksek ölçülmüştür.

8. Örnekleme noktaları arasındaki hava, su ve sediment örneklerine ait PAH ve PCB konsantrasyonları arasındaki ilişkinin belirlenmesinde Pearson korelasyon katsayısından (R) yararlanılmıştır. Dış ortam havası için Keles örnekleme noktası hariç diğer örnekleme noktalarında PAH konsantrasyonlarının zamansal dağılımları arasında bir farklılık tespit edilmemiştir. Benzer durum yüzeysel sularda ve sedimentlerdeki PAH konsantrasyonları için de geçerlidir. Buradan Bursa için PAH konsantrasyonlarının benzer kaynaklardan

etkilendiği anlaşılmıştır. Tüm medyalarındaki PCB'ler için R değerleri genellikle negatif bulunmuştur. Buradan da örnekleme noktaları arasında zamansal olarak farklılıkların olduğu anlamına gelmektedir. Özellikle PCB'ler gibi antropojenik kaynakları olmayan kirleticilerin konsantrasyon dağılımları çoğunlukla örnekleme noktalarının karakteristiği ile ilgilidir. Bu çalışmada farklı özelliklerdeki örnekleme noktalarından ölçülen PCB konsantrasyonları, PCB'lerin farklı karakteristikteki bölgeler üzerindeki etkilerinin belirlenmesine olanak sağlamıştır.

9. PAH ve PCB'lerin hava-su-sediment medyalarındaki geçişlerinin belirlenmesinde fugasite oranlarından yararlanılmıştır. Hesaplanan fugasite oranlarına göre tüm örnekleme noktalarında hem PAH'lar hem de PCB'ler için sudan havaya buharlaşarak bir geçişin olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde su-sediment arasındaki fugasite oranlarına göre hem PAH'lar hem de PCB'ler için sudan sedimente bir geçişin olduğu tespit edilmiştir. Buradan da yüzeysel suların hem PAH hem de PCB kirleticileri için dış ortam havası ve sedimente göre daha fazla kirli olduğu anlamına gelmektedir.

10. PAH'lar için hava ve su ortamları arasındaki net akı değerleri $0,9 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Keles) ile $92.539,4 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Geçit) arasında değişim göstermiştir. Benzer şekilde PCB'ler için hava-yüzey suyu akı değerleri $-1,2 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (çökeltme, Keles) ile $1730,6 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Karacabey) arasında değişim göstermiştir. PAH'lar için en yüksek akı değerleri Geçit örnekleme noktasında, PCB'ler için ise en yüksek akı değerleri Karacabey örnekleme noktalarında ölçülmüştür. Buradan da özellikle PAH ve PCB'ler için endüstriyel ve tarımsal faaliyetlere yakın örnekleme noktalarında çok fazla girdilerinin olduğu anlamına gelmektedir.

11. PAH'lar için su ve sediment ortamları arasındaki net akı değerleri $-0,02 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Keles) ile $8852,0 \text{ ng}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Geçit) arasında değişim göstermiştir. Benzer şekilde PCB'ler için hava-yüzey suyu akı değerleri $-225,9 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Keles) ile $0,001 \text{ pg}/(\text{m}^2 \times \text{gün})$ (Karacabey) arasında değişim göstermiştir. Hem hava-su hem de su-sediment ortamları arasındaki PAH ve PCB'lerin net akı değerleri sırasıyla Geçit ve Karacabey örnekleme noktalarında yüksek ölçülmüştür. Buradan da Geçit ve Karacabey örnekleme noktalarında yüzeysel sulardaki PAH ve PCB konsantrasyonlarının seviyeleri

aynı bölgelerdeki dış ortam havası ve sediment ortamlarına göre çok yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

12. Dış ortam havasındaki PAH'ların muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde moleküler tanı oranları ve Clausius–Clapeyron denklemleri kullanılmıştır. Örneklem noktalarının çoğunluğundaki PAH konsantrasyonlarının asıl kaynaklarında pirojenik ve biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonlarının etkili olduğu bulunmuştur. Clausius–Clapeyron denklemi sonuçları ile moleküler tanı oranları birlikte değerlendirildiğinde, Keles ve Gümüştepe örneklem noktalarındaki PAH kaynaklarının uzun menzilli organik maddelerin eksik yanması, diğer örneklem noktalarındaki PAH kaynaklarının ise sanayi, trafik ve tarımsal aktiviteler olduğu anlaşılmıştır.

13. Dış ortam havasındaki PCB'lerin muhtemel kaynaklarının belirlenmesinde homolog grup dağılımları ve Clausius–Clapeyron denklemleri kullanılmıştır. Bursa atmosferindeki PCB'lerin en önemli kaynakları arasında tarımsal ve endüstriyel faaliyetleri olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tüm örneklem noktalarında yerel kaynaklarında PCB konsantrasyonlarının dağılımlarında etkili olduğu belirlenmiştir.

14. Yüzeysel sulardaki ve sedimentlerdeki muhtemel PAH kaynaklarında dış ortam havasına benzer şekilde sırasıyla pirojenik ve biyokütle ve kömür yanması ile trafik emisyonları etkilidir. Bu ortamlardaki muhtemel PCB kaynaklarında yine dış ortam havasına benzer şekilde tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin olduğu tespit edilmiştir.

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>
- Akinrinade, O. E., Stubbings, W., Abou-Elwafa Abdallah, M., Ayejuyo, O., Alani, R., Harrad, S. (2020). Status of brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons in air and indoor dust in AFRICA: A review. *Emerging Contaminants*, 6(June 1998), 405–420. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.11.005>
- Akyüz, M., Çabuk, H. (2008). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment*, 405(1-3), 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.026>
- Akyüz, M., Çabuk, H. (2009). Meteorological variations of PM_{2.5}/PM₁₀ concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.029>
- Alani, R., Zhao, S., Liu, X., Akinrinade, O., Agunbiade, F., Ayejuyo, O., Zhang, G. (2021). Concentrations, profiles and exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in passive air samples from Lagos , Nigeria. *Atmospheric Pollution Research*, 12(9), 101162. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101162>
- Albuquerque, M., Coutinho, M., Borrego, C. (2016). Long-term monitoring and seasonal analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measured over a decade in the ambient air of Porto, Portugal. *Science of the Total Environment*, 543, 439–448. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.064>
- Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khat tab, R. A., Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>
- Alonso-Hernandez, C. M., Mesa-Albernas, M., Tolosa, I. (2014). Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Gulf of Batabanó, Cuba. *Chemosphere*, 94, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.007>
- Aly Salem, D. M. S., Khaled, A., El Nemr, A. (2013). Assessment of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the Egyptian Mediterranean Coast. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 39(3), 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2013.11.001>
- Ambade, B., Sethi, S. S., Kurwadkar, S., Kumar, A., Sankar, T. K. (2021). Toxicity and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water, sediments and groundwater vulnerability in Damodar River Basin. *Groundwater for Sustainable Development*, 13(September 2020), 100553. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100553>
- An, Q., Wu, Y., Wang, J., Li, Z. (2009). Heavy metals and polychlorinated biphenyls in sediments of the Yangtze river estuary, China. *Environmental Earth Sciences*, 59(2), 363–370. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0034-4>

- Apell, J. N., Gschwend, P. M. (2017). The atmosphere as a source/sink of polychlorinated biphenyls to/from the Lower Duwamish Waterway Superfund site. *Environmental Pollution*, 227, 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.070>
- Arfaeinia, H., Asadgol, Z., Ahmadi, E., Seifi, M., Moradi, M., Dobaradaran, S. (2017). Characteristics, distribution and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in coastal sediments from the heavily industrialized area of Asalouyeh, Iran. *Water Science and Technology*, 76(12), 3340–3350. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.500>
- Arias, H., Oliva, A. L., Ronda, A. C., Orazi, M. M., Marcovecchio, J. E. (2020). Characterization of atmospheric and soil polycyclic aromatic hydrocarbons and evaluation of air-soil relationship in the Southwest of Buenos Aires province (Argentina), *Chemosphere*, 240, 124847. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124847>
- Ashayeri, N. Y., Keshavarzi, B., Moore, F., Kersten, M., Yazdi, M., Lahijanzadeh, R. A. (2018). Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and surface water from Shadegan wetland – Iran : A focus on source apportionment , human and ecological risk assessment and Sediment-Water Exchange. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148(2018), 1054–1066. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.055>
- Aydın, 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>
- Balasubramani, A., Howell, N. L., Rifai, H. S. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in industrial and municipal effluents: Concentrations, congener profiles, and partitioning onto particulates and organic carbon. *Science of the Total Environment*, 473–474, 702–713. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.105>
- Balcioğlu, E. B. (2016). Potential effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine foods on human health: a critical review. *Toxin Reviews*, 35(3–4), 98–105. <https://doi.org/10.1080/15569543.2016.1201513>
- Bari, A., Baumbach, G., Kuch, B. (2010). Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 3, 103–116. <https://doi.org/10.1007/s11869-009-0057-8>
- Bergqvist, P. A., Augulyte, L., Jurjoniene, V. (2006). PAH and PCB removal efficiencies in Umeå (Sweden) and Šiauliai (Lithuania) municipal wastewater treatment plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 175(1–4), 291–303. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9139-5>
- Bettinetti, R., Galassi, S., Quadroni, S., Volta, P., Capoccioni, F., Ciccotti, E., De Leo, G. A. (2011). Use of anguilla anguilla for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs) in Brackish and Riverine Waters in Central and Southern Italy. *Water, Air, and Soil Pollution*, 217(1–4), 321–331. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0590-y>
- Birgül, Askin, Tasdemir, Y., Cindoruk, S. S. (2011). Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, 101(1–2), 341–353. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2011.03.012>

- Birgöl, Aşkın, Kurt-Karakus, P. B., Alegria, H., Gungormus, E., Celik, H., Cicek, T., Güven, E. C. (2017). Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa-Turkey: Spatial and temporal variations and health risk assessment. *Chemosphere*, 168, 1345–1355. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.124>
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J., Gallardo, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry*, 40(6), 1999–2013. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>
- Bruhn, R., McLachlan, M. S. (2002). Seasonal variation of polychlorinated biphenyl concentrations in the southern part of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44(2), 156–163. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00198-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00198-9)
- Çetin, B., Odabasi, M. (2005). Measurement of Henry's law constants of seven polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 39(29), 5273–5280. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.029>
- Çetin, B., Odabasi, M. (2007). Air-water exchange and dry deposition of polybrominated diphenyl ethers at a coastal site in Izmir Bay, Turkey. *Environmental Science and Technology*, 41(3), 785–791. <https://doi.org/10.1021/es061368k>
- Çetin, B., Ozer, S., Sofuoglu, A., Odabasi, M. (2006). Determination of Henry's law constants of organochlorine pesticides in deionized and saline water as a function of temperature. *Atmospheric Environment*, 40(24), 4538–4546. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.04.009>
- Çetin, B., Yarkin, S., Bayram, A., Odabasi, M. (2007). Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 69(8), 1267–1277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.064>
- Çetin, 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>
- Çetin, B., Yurdakul, S., Odabasi, M. (2019). Spatio-temporal variations of atmospheric and soil polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in highly industrialized region of Dilovasi. *Science of the Total Environment*, 646, 1164–1171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.299>
- Chen, B., Xuan, X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y., Yang, K., Shen, X., Lou, B. (2004). Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Research*, 38(16), 3558–3568. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.013>
- Chen, M. Y., Yu, M., Luo, X. J., Chen, S. J., Mai, B. X. (2011). The factors controlling the partitioning of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in the water-column of the Pearl River Estuary in South China. *Marine Pollution Bulletin*, 62(1), 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.09.018>
- Cheng, H., Deng, Z., Chakraborty, P., Liu, D., Zhang, R., Xu, Y., Luo, C., Zhang, G., Li, J. (2013). A comparison study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Indian cities using PUF disk passive air samplers. *Atmospheric Environment*, 73, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.001>

- Cheng, J. O., Ko, F. C., Lee, C. L., Fang, M. Der (2013). Air-water exchange fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the tropical coast, Taiwan. *Chemosphere*, 90(10), 2614–2622. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.020>
- Choi, S. D., Kwon, H. O., Lee, Y. S., Park, E. J., Oh, J. Y. (2012). Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city. *Journal of Hazardous Materials*, 241–242, 252–258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.039>
- Chowdhury, N. J., Shammi, M., Rahman, M. M., Akbor, M. A., Uddin, M. K. (2022). Seasonal distributions and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surficial sediments from the Turag River, Dhaka, Bangladesh. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(30), 45848–45859. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19176-0>
- Cindoruk, S.S. (2007). Poliklorlu bifenillerin (PCB'ler) konsantrasyonlarının, kuru çökeltme ve hava-su ara kesit akılarının belirlenmesi. Doktora Tezi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.
- Corminboeuf, A., Montero-Serrano, J. C., St-Louis, R. (2021). Spatial and temporal distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Canadian Arctic Archipelago. *Marine Pollution Bulletin*, 171(January), 112729. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112729>
- Cui, S., Fu, Q., Li, T., Ma, W., Liu, D., Wang, M. (2016). Sediment-Water Exchange, Spatial Variations, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Songhua River, China. *Water*, 8(8), 1–13. <https://doi.org/10.3390/w8080334>
- Cui, S., Fu, Q., Li, Y. F., Li, W. long, Li, T. xiao, Wang, M., Xing, Z. xiang, Zhang, L. ji (2016). Levels, congener profile and inventory of polychlorinated biphenyls in sediment from the Songhua River in the vicinity of cement plant, China: a case study. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(16), 15952–15962. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6761-7>
- Cui, S., Hough, R., Yates, K., Osprey, M., Kerr, C., Cooper, P., Coull, M., Zhang, Z. (2020). Effects of season and sediment-water exchange processes on the partitioning of pesticides in the catchment environment: Implications for pesticides monitoring. *Science of the Total Environment*, 698, 134228. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134228>
- Cui, S., Qi, H., Liu, L. Y., Song, W. W., Ma, W. L., Jia, H. L., Ding, Y. S., Li, Y. F. (2013). Emission of unintentionally produced polychlorinated biphenyls (UP-PCBs) in China: Has this become the major source of PCBs in Chinese air?. *Atmospheric Environment*, 67, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.028>
- Dai, Q., Min, X., Weng, M. (2016). A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in indoor air environment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66(10), 941–950. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1184193>
- Dat, N. D., Chang, M. B. (2017). Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. *Science of the Total Environment*, 609, 682–693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.204>
- Debela, S. A., Sheriff, I., Goyomsa, G. G., Guta, A. T., Gebrehiwot, M. (2022). Management of polychlorinated biphenyls stockpiles and contaminated sites in Africa: A review of 34 countries. *Chemosphere*, 298(July 2021), 134133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134133>

- Deng, Z., Li, X., Chen, C., Zhang, N., Zhou, H., Wang, H., Han, X., Zhang, C. (2020). Distribution characteristics and environmental fate of PCBs in marine sediments at different latitudinal regions: Insights from congener profiles. *Marine Pollution Bulletin*, 161(June), 111710. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111710>
- Devi, N. L., Yadav, I. C., Shihua, Q., Chakraborty, P., Dan, Y. (2014). Distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the remote air and soil of Manipur, India. *Environmental Earth Sciences*, 72(10), 3955–3967. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3284-8>
- Di Guardo, A., Raspa, G., Terzaghi, E., Vergani, L., Mapelli, F., Borin, S., Zanardini, E., Morosini, C., Anelli, S., Nastasio, P., Sale, V. M., Armiraglio, S. (2020). PCB vertical and horizontal movement in agricultural soils of a highly contaminated site: Role of soil properties, cultivation history and PCB physico-chemical parameters. *Science of the Total Environment*, 747, 141477. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141477>
- Ding, Z., Yi, Y., Zhang, Q., Zhuang, T. (2019). Theoretical investigation on atmospheric oxidation of fluorene initiated by OH radical. *Science of the Total Environment*, 669, 920–929. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.400>
- Dong, L., Lin, L., He, J., Pan, X., Wu, X., Yang, Y., Jing, Z. (2022). PAHs in the surface water and sediments of the middle and lower reaches of the Han River, China : Occurrence, source, and probabilistic risk assessment. *Process Safety and Environmental Protection*, 164(June), 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.009>
- Doong, R. A., Lin, Y. T. (2004). Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research*, 38(7), 1733–1744. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.042>
- Drwal, E., Rak, A., Gregoraszczuk, E. L. (2019). Review: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)—Action on placental function and health risks in future life of newborns. *Toxicology*, 411(October 2018), 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2018.10.003>
- Du, W., Liu, M., Li, Y., Zhu, J., Wei, X., Yang, J., Huang, Y., Zhao, D., Gao, D., Qadeer, A. (2020). Cross-interface transfer of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a shallow urban lake in Shanghai, China based on the fugacity model. *Science of the Total Environment*, 736: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139369>
- Duan, X., Li, Y., Li, X., Zhang, D., Li, M. (2013). Polychlorinated biphenyls in sediments of the Yellow Sea: Distribution, source identification and flux estimation. *Marine Pollution Bulletin*, 76(1–2), 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.024>
- Edokpayi, J. N., Odiyo, J. O., Popoola, O. E., Msagati, T. A. M. (2016). Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers, sediments and wastewater effluents in Vhembe District, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(4): <https://doi.org/10.3390/ijerph13040387>
- Erickson, M. D., Kaley, R. G. (2011). Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2), 135–151. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1>
- Érsekóvá, A., Hilscherová, K., Klánová, J., Giesy, J. P., Novák, J. (2014). Effect-based assessment of passive air samples from four countries in Eastern Europe.

- Environmental Monitoring and Assessment*, 186(6), 3905–3916.
<https://doi.org/10.1007/s10661-014-3667-z>
- Esen, F. (2013). Development of a Passive Sampling Device Using Polyurethane Foam (PUF) to Measure Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) near Landfills. *Environmental Forensics*, 14(1), 1–8.
<https://doi.org/10.1080/15275922.2012.729008>
- Esen, F., Evci, Y. M., Tasdemir, Y. (2017). Evaluation and application of a passive air sampler for polycyclic 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>
- Esen, F., Tasdemir, Y., Bozkurt, Y. M. (2019). Assessments of seasonal trend, gas–particle partitioning and deposition flux of polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 54(6), 572–581.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1574158>
- 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>
- 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>
- Fakhradini, S. S., Moore, F., Keshavarzi, B., Lahijanzadeh, A. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment of Hoor Al-Azim wetland, Iran : a focus on source apportionment, environmental risk assessment, and sediment-water partitioning. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(233). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7360-0>
- Fan, G., Wang, Y., Fang, G., Zhu, X., Zhou, D. (2016). Review of chemical and electrokinetic remediation of PCBs contaminated soils and sediments. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 18(9), 1140–1156.
<https://doi.org/10.1039/c6em00320f>
- Fang, M. Der, Lee, C. L., Jiang, J. J., Ko, F. C., Baker, J. E. (2012). Diffusive exchange of PAHs across the air-water interface of the Kaohsiung Harbor lagoon, Taiwan. *Journal of Environmental Management*, 110, 179–187.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.001>
- Fang, G., Wu, Y., Fu, P. P., Yang, I., Chen, M. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of suburban and industrial regions of central Taiwan. *Chemosphere*, 54(4), 443–452. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00706-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00706-9)
- Fang, J., Zhao, H., Zhang, Y., Lu, M., Cai, Z. (2020). Atmospheric pressure chemical ionization in gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of persistent organic pollutants. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25, e00076.
<https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00076>
- Faroon, O., Ruiz, P. (2016). Polychlorinated biphenyls: New evidence from the last decade. *Toxicology and Industrial Health*, 32(11), 1825–1847.
<https://doi.org/10.1177/0748233715587849>

- Feng, Z., Wang, C., Zhang, C., Wang, W., Wang, J., Li, Y., Zou, X. (2021). Air-Water Exchange and Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coral Reef Areas of the South China Sea. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(9), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2020JD033399>
- Fiedler, H., Sadia, M. (2021). Regional occurrence of perfluoroalkane substances in human milk for the global monitoring plan under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants during 2016–2019. *Chemosphere*, 277, 130287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130287>
- Fukumoto, S., Nakagawa, T., Kawai, S., Nakashima, T., Kawai, T. (2011). Syntheses and photochromic properties of diaryl acenaphthylene derivatives. *Dyes and Pigments*, 89(3), 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.04.004>
- Gałaszka, A., Migaszkowski, Z. M., Rose, N. L. (2020). A consideration of polychlorinated biphenyls as a chemostratigraphic marker of the Anthropocene. *Anthropocene Review*, 7(2), 138–158. <https://doi.org/10.1177/2053019620916488>
- Gedik, K., Demircioğlu, F., Imamoğlu, İ. (2010). Spatial distribution and source apportionment of PCBs in sediments around izmit industrial complexes, Turkey. *Chemosphere*, 81(8), 992–999. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.005>
- George, C. J., Bennett, G. F., Simoneaux, D., George, W. J. 1988. Polychlorinated biphenyls a toxicological review. *Journal of Hazardous Materials*, 18(2), 113–144. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(88\)85018-0](https://doi.org/10.1016/0304-3894(88)85018-0)
- Gevao, B., Hamilton-Taylor, J., Jones, K. C. (1998). Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a small lake in Cumbria, UK. *Environmental Pollution*, 102(1), 63–75. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00067-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00067-0)
- Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T. K., Ahn, Y. (2016). Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. *Frontiers in Microbiology*, 7(AUG): <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01369>
- Gioia, R., Akindele, A. J., Adebuseye, S. A., Asante, K. A., Tanabe, S., Buekens, A., Sasco, A. J. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in Africa: A review of environmental levels. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(10), 6278–6289. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1739-1>
- Gioia, R., Nizzetto, L., Lohmann, R., Dachs, J., Temme, C., Jones, K. C. (2008). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air and seawater of the Atlantic Ocean: Sources, trends and processes. *Environmental Science and Technology*, 42(5), 1416–1422. <https://doi.org/10.1021/es071432d>
- Guigue, C., Tedetti, M., Ferretto, N., Garcia, N., Méjanelle, L., Goutx, M. (2014). Spatial and seasonal variabilities of dissolved hydrocarbons in surface waters from the Northwestern Mediterranean Sea: Results from one year intensive sampling. *Science of the Total Environment*, 466–467, 650–662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.082>
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Men, B. (2009). Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1379–1385. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.083>

- Halse, A. K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K. C., Breivik, K. (2011). Spatial variability of POPs in European background air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4), 1549–1564. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1549-2011>
- Haritash, A. K., Kaushik, C. P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1–3), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>
- Hassan, S. K., 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. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2210-8>
- Helou, K., Harmouche-Karaki, M., Karake, S., Narbonne, J. F. (2019). A review of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Lebanon: Environmental and human contaminants. *Chemosphere*, 231, 357–368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.109>
- Herkert, N. J., Martinez, A., 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 and Technology*, 50(13), 6690–6697. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00319>
- Hoang, A. Q., Takahashi, S., Da Le, N., Duong, T. T., Huong Pham, T. M., Mai Pham, T. N., Huong Nguyen, T. A., Tran, T. M., Tu, M. B., Quynh Le, T. P. (2021). Comprehensive determination of polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants in surface sediment samples from Hanoi urban area, Vietnam: Contamination status, accumulation profiles, and potential ecological risks. *Environmental Research*, 197(March), 111158. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111158>
- Hong, W. J., Jia, H., Li, Y. F., Sun, Y., Liu, X., Wang, L. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylated PAHs in the coastal seawater, surface sediment and oyster from Dalian, Northeast China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 128, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.02.003>
- Howell, N. L., Suarez, M. P., Rifai, H. S., Koenig, L. (2008). Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas. *Chemosphere*, 70(4), 593–606. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.031>
- Huang, Y., Li, J., Xu, Y., Xu, W., Cheng, Z., Liu, J., Wang, Y., Tian, C., Luo, C., Zhang, G. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB) in the equatorial Indian Ocean: Temporal trend, continental outflow and air-water exchange. *Marine Pollution Bulletin*, 80(1–2), 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.007>
- Inomata, Y., Kajino, M., Sato, K., Ohara, T., Kurokawa, J. I., Ueda, H., Tang, N., Hayakawa, K., Ohizumi, T., Akimoto, H. (2012). Emission and atmospheric transport of particulate PAHs in Northeast Asia. *Environmental Science and Technology*, 46(9), 4941–4949. <https://doi.org/10.1021/es300391w>
- Islam, R., Kumar, S., Karmoker, J., Kamruzzaman, M., Rahman, M. A., Biswas, N., Tran, T. K. A., Rahman, M. M. (2018). Bioaccumulation and adverse effects of persistent organic pollutants (POPs) on ecosystems and human exposure: A review study on Bangladesh perspectives. *Environmental Technology and Innovation*, 12(April), 115–131. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.08.002>

- Iwegbue, C. M. A., Oshenyen, V. E., Tesi, G. O., Olisah, C., Nwajei, G. E., Martincigh, B. S. (2022). Occurrence and spatial characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from rivers in the western Niger delta of Nigeria impacted by urban and industrial activities. *Chemosphere*, 291(P3), 132671. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132671>
- Jiang, J. J., Lee, C. L., Fang, M. Der, Liu, J. T. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: An appraisal of diagnostic ratios in source recognition. *Marine Pollution Bulletin*, 58(5), 752–760. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.12.017>
- Jiries, A., Hussain, H., Lintelmann, J. (2000). Determination of Polycyclic Aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak province, Jordan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 121(1–4), 217–228. <https://doi.org/10.1023/a:1005257207607>
- Kafilzadeh, F. (2015). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Soltan Abad River, Iran. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41(3), 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2015.06.004>
- Katsoyiannis, A., 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>
- 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(4), 435–449. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.050>
- Ke, L., Yu, K. S. H., Wong, Y. S., Tam, N. F. Y. (2005). Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments. *Science of the Total Environment*, 340(1–3), 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.08.015>
- Khuman, S. N., Chakraborty, P., Cincinelli, A., Snow, D., Kumar, B. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters and riverine sediments of the Hooghly and Brahmaputra Rivers in the Eastern and Northeastern India. *Science of the Total Environment*, 636, 751–760. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.109>
- Kim, K. H., Jahan, S. A., Kabir, E., Brown, R. J. C. (2013). A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, 60, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>
- King, A. J., Readman, J. W., Zhou, J. L. (2004). Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton marina, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 48(3–4), 229–239. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00393-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00393-X)
- Ko, F. C., Baker, J., Fang, M. Der, Lee, C. L. (2007). Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from the Susquehanna River. *Chemosphere*, 66(2), 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.033>
- Komprda, J., Komprdová, K., Sáňka, M., Možný, M., Nizzetto, L. (2013). Influence of climate and land use change on spatially resolved volatilization of persistent organic pollutants (POPs) from background soils. *Environmental Science and Technology*, 47(13), 7052–7059. <https://doi.org/10.1021/es3048784>

- Konat, J., Kowalewska, G. 2001. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the southern Baltic Sea - Trends and fate. *Science of the Total Environment*, 280(1–3), 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00785-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00785-9)
- Kong, J., Dai, Y., Han, M., He, H., Hu, J., Zhang, J., Shi, J., Xian, Q., Yang, S., Sun, C. (2021). Nitrated and parent PAHs in the surface water of Lake Taihu, China: Occurrence, distribution, source, and human health risk assessment. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 102, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.09.025>
- Kurt-Karakus, P. B., Ugranli-Cicek, T., Sofuoglu, S. C., Celik, H., Gungormus, E., Gedik, K., Sofuoglu, A., Okten, H. E., Birgul, A., Alegria, H., Jones, K. C. (2018). The first countrywide monitoring of selected POPs: Polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and selected organochlorine pesticides (OCPs) in the atmosphere of Turkey. *Atmospheric Environment*, 177(July 2017), 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.021>
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K. C., Sarukkalg, R. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere*, 148, 336–353. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.036>
- Lao, J., Wu, C., Bao, L., Liu, L., Shi, L., Zeng, E. Y. (2018). Size distribution and clothing-air partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons generated by barbecue. *Science of the Total Environment*, 639, 1283–1289. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.220>
- Lawal, A. T. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environmental Science*, 3(1):. <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>
- Li, H., Lu, L., Huang, W., Yang, J., Ran, Y. (2014). In-situ partitioning and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons among water, suspended particulate matter, and fish in the Dongjiang and Pearl Rivers and the Pearl River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 83(1), 306–316. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.04.036>
- Li, H., Ran, Y. (2012). Distribution and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and fishes. *The Scientific World Journal*, 2012 (2), 632910. <https://doi.org/10.1100/2012/632910>
- Li, J., Li, F., Liu, Q. (2017). PAHs behavior in surface water and groundwater of the Yellow River estuary: Evidence from isotopes and hydrochemistry. *Chemosphere*, 178, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.052>
- Li, T. Y., Xie, M. Y., Bao, L. J., Wu, C. C., Zeng, E. Y. (2021). Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from primitive e-waste recycling: Particle size dependence and potential health risk. *Science of the Total Environment*, 781, 146814. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146814>
- Li, X., Li, L., Du, Y., Liu, M., Huang, Q., Yang, J., Tang, L., Yan, D. (2020). Chemical industrial kilns used for co-processing of hazardous waste: Low environmental risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5):. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104312>
- Li, Y. F., Harner, T., Liu, L., Zhang, Z., Ren, N. Q., Jia, H., Ma, J., Sverko, E. (2010). Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: Distributions, air?soil exchange, and fractionation effect. *Environmental Science and Technology*, 44(8), 2784–2790. <https://doi.org/10.1021/es901871e>
- Li, Y., Geng, D., Liu, F., Wang, T., Wang, P., Zhang, Q., Jiang, G. (2012). Study of PCBs and PBDEs in King George Island, Antarctica, using PUF passive air sampling.

- Atmospheric Environment*, 51, 140–145.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.01.034>
- Li, Y. M., Jiang, G. Bin, Wang, Y. W., Wang, P., Zhang, Q. H. (2008). Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, southeast China. *Chinese Science Bulletin*, 53(4), 521–528. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0125-8>
- Lima, A. L. C., Farrington, J. W., Reddy, C. M. (2005). Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment - A review. *Environmental Forensics*, 6(2), 109–131. <https://doi.org/10.1080/15275920590952739>
- Lin, Y., Qiu, X., Ma, Y., Ma, J., Zheng, M., Shao, M. (2015). Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs. *Environmental Pollution*, 196, 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.10.005>
- Liu, Yanan, Tao, S., Yang, Y., Dou, H., Yang, Y., Coveney, R. M. (2015). Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 383(2007), 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.05.008>
- Liu, Ying, Chen, L., Jianfu, Z., Qinghui, H., Zhiliang, Z., Hongwen, G. (2008). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China. *Environmental Pollution*, 154(2), 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.10.020>
- Liu, Ying, Wang, S., McDonough, C. A., Khairy, M., Muir, D. C. G., Helm, P. A., Lohmann, R. (2016). Gaseous and Freely-Dissolved PCBs in the Lower Great Lakes Based on Passive Sampling: Spatial Trends and Air-Water Exchange. *Environmental Science and Technology*, 50(10), 4932–4939. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04586>
- Lourenço, R. A., Taniguchi, S., da Silva, J., Gallotta, F. D. C., Bicego, M. C. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine mammals: A review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*, 171(January): <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112699>
- Lu, M., Li, G., Yang, Y., Yu, Y. (2021). A review on in-vitro oral bioaccessibility of organic pollutants and its application in human exposure assessment. *Science of the Total Environment*, 752, 142001. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142001>
- Ma, J., Hung, H., Macdonald, R. W. (2016). The influence of global climate change on the environmental fate of persistent organic pollutants: A review with emphasis on the Northern Hemisphere and the Arctic as a receptor. *Global and Planetary Change*, 146, 89–108. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2016.09.011>
- Macdonald, R. W., Harner, T., Fyfe, J. (2005). Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, 342(1–3), 5–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.059>
- Mallick, S. (2019). Biodegradation of acenaphthene by *Sphingobacterium* sp. strain RTSB involving trans-3-carboxy-2-hydroxybenzylidenepyruvic acid as a metabolite. *Chemosphere*, 219, 748–755. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.046>

- Mandal, S. K., Das, N. (2018). Biodegradation of perylene and benzo [ghi] perylene (5-6 rings) using yeast consortium: Kinetic study, enzyme analysis and degradation pathway. *Journal of Environmental Biology*, 39(1), 5–15. <https://doi.org/10.22438/jeb/39/1/MRN-540>
- Mandalakis, M., Gustafsson, Ö., Alsberg, T., Egebäck, A. L., Reddy, C. M., Xu, L., Klanova, J., Holoubek, I., Stephanou, E. G. (2005). Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three european background sites. *Environmental Science and Technology*, 39(9), 2976–2982. <https://doi.org/10.1021/es048184v>
- Mao, S., Liu, S., Zhou, Y., An, Q., Zhou, X., Mao, Z., Wu, Y., Liu, W. (2021). The occurrence and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils across China with an emphasis on unintentionally produced PCBs. *Environmental Pollution*, 271, 116171. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116171>
- Mao, S., Zhang, G., Li, J., Geng, X., Wang, J., Zhao, S., Cheng, Z., Xu, Y., Li, Q., Wang, Y. (2020). Occurrence and sources of PCBs, PCNs, and HCB in the atmosphere at a regional background site in east China: Implications for combustion sources. *Environmental Pollution*, 262, 114267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114267>
- Marrero, J., Gani, R. (2002). Group-contribution-based estimation of octanol/water partition coefficient and aqueous solubility. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(25), 6623–6633. <https://doi.org/10.1021/ie0205290>
- Martinez, A., Awad, A. M., Herkert, N. J., Hornbuckle, K. C. (2019). Determination of PCB fluxes from Indiana Harbor and Ship Canal using dual-deployed air and water passive samplers. *Environmental Pollution*, 244, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.048>
- Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, V. K., Taneja, A. (2012). Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of Northern India. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(4), 515–525. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.11.0192>
- Meeker, J. D., Hauser, R. (2010). Exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) and male reproduction. *Systems Biology in Reproductive Medicine*, 56(2), 122–131. <https://doi.org/10.3109/19396360903443658>
- Megson, D., Brown, T. A., Johnson, G. W., O’Sullivan, G., Bicknell, A. W. J., Votier, S. C., Lohan, M. C., Comber, S., Kalin, R., Worsfold, P. J. (2014). Identifying the provenance of Leach’s storm petrels in the North Atlantic using polychlorinated biphenyl signatures derived from comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Chemosphere*, 114, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.061>
- Meijer, S. N., Dachs, J., Fernandez, P., Jurado, E., Grimalt, J. O. (2006). Modelling the dynamic air e water e sediment coupled fluxes and occurrence of polychlorinated biphenyls in a high altitude lake. *Environmental Pollution*, 140, 546–560. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.06.015>
- Melymuk, L., Bohlin, P., Sáňka, O., Pozo, K., Klánová, J. (2014). Current challenges in air sampling of semivolatile organic contaminants: Sampling artifacts and their influence on data comparability. *Environmental Science and Technology*, 48(24), 14077–14091. <https://doi.org/10.1021/es502164r>

- Meylan, W. M., Howard, P. H. (2005). Estimating octanol-air partition coefficients with octanol-water partition coefficients and Henry's law constants. *Chemosphere*, 61(5), 640–644. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.029>
- Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T. (2019). Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the Total Environment*, 696, 133971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Triassi, M. (2016). Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk. *Science of the Total Environment*, 571, 1001–1016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.089>
- Moret, I., Gambaro, A., Piazza, R., Ferrari, S., Manodori, L. (2005). Determination of polychlorobiphenyl congeners (PCBs) in the surface water of the Venice lagoon. *Marine Pollution Bulletin*, 50(2), 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.10.005>
- Negrete-Bolagay, D., Zamora-Ledezma, C., Chuya-Sumba, C., De Sousa, F. B., Whitehead, D., Alexis, F., Guerrero, V. H. (2021). Persistent organic pollutants: The trade-off between potential risks and sustainable remediation methods. *Journal of Environmental Management*, 300(May), 113737. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113737>
- Nellier, Y. M., Perga, M. E., Cottin, N., Fanget, P., Naffrechoux, E. (2015). Particle-Dissolved Phase Partition of Polychlorinated Biphenyls in High Altitude Alpine Lakes. *Environmental Science and Technology*, 49(16), 9620–9628. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01274>
- Nelson, E. D., McConnell, L. L., Baker, J. E. (1998). Diffusive exchange of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls across the air-water interface of the Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 32(7), 912–919. <https://doi.org/10.1021/es9706155>
- Nie, H., Fu, S., Dong, Y., Yang, Z. (2014). Polychlorinated biphenyls in respirable particulate matter from different industrial areas in northern China. *Chemosphere*, 114, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.078>
- Nightingale, P. D., Liss, P. S., Schlosser, P. (2000). Measurements of air-sea gas transfer during an open ocean algal bloom. *Geophysical Research Letters*, 27(14), 2117–2120. <https://doi.org/10.1029/2000GL011541>
- Nikolaou, A., Kostopoulou, M., Petsas, A., Vagi, M., Lofrano, G., Meric, S. (2009). Levels and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(6), 653–664. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.04.004>
- Niu, L., Mao, S., Zhou, J., Zhao, L., Zhu, Y., Xu, C., Sun, X., Sun, J., Liu, W. (2022). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils from typical paddy fields of China: Occurrence, influencing factors and human health risks. *Environmental Pollution*, 307(May): <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119567>
- Ntengwe, F. W. (2006). Pollutant loads and water quality in streams of heavily populated and industrialised towns. *Physics and Chemistry of the Earth*, 31(15–16), 832–839. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.08.025>
- Odabasi, M., Çetin, B., Sofuoglu, A. (2006). Henry's law constant, octanol-air partition coefficient and supercooled liquid vapor pressure of carbazole as a function of temperature: Application to gas/particle partitioning in the atmosphere.

- Chemosphere*, 62(7), 1087–1096.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.035>
- Ojha, N., Mandal, S. K., Das, N. (2019). Enhanced degradation of indeno(1,2,3-cd)pyrene using *Candida tropicalis* NN4 in presence of iron nanoparticles and produced biosurfactant: a statistical approach. 3 *Biotech*, 9(3), 1–13.
<https://doi.org/10.1007/s13205-019-1623-x>
- Oz, F., Yuzer, M. O. (2016). The effects of cooking on wire and stone barbecue at different cooking levels on the formation of heterocyclic aromatic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in beef steak. *Food Chemistry*, 203, 59–66.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.02.041>
- Ozcan, S., Aydın, M. E. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey. *Atmospheric Research*, 93(4), 715–722.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.02.012>
- Özyürek, N. A., Gedik, K., Şiltu, E., Imamoğlu, I. (2013). Levels and sources of polychlorinated biphenyls in Ankara creek sediments, Turkey. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48(7), 800–808.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2013.744652>
- Palm, A., Cousins, I., Gustafsson, Ö., Axelman, J., Grunder, K., Broman, D., Brorström-Lundén, E. (2004). Evaluation of sequentially-coupled POP fluxes estimated from simultaneous measurements in multiple compartments of an air-water-sediment system. *Environmental Pollution*, 128(1–2), 85–97.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.023>
- Pearson, R. F., Hornbuckle, K. C., Eisenreich, S. J., Swackhamer, D. L. (1996). PCBs in Lake Michigan water revisited. *Environmental Science and Technology*, 30(5), 1429–1436. <https://doi.org/10.1021/es940626n>
- Pham, T. T., Proulx, S., Brochu, C., Moore, S. (1999). Composition of PCBs and pahs in the montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence river (Canada). *Water, Air, and Soil Pollution*, 111(1–4), 251–270.
<https://doi.org/10.1023/a:1005090309906>
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Sinha, R. K., Sengupta, B., Loewen, M., Geethalakshmi, V., Kannan, K., Volpi, V. (2011). Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 159(2), 646–653.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.09.025>
- Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V. H., Rudolph, R. A. T., Garrido, M., Pozo, K., Mabilia, R., Focardi, S. (2012). Atmospheric Pollution Research Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 3(4), 426–434. <https://doi.org/10.5094/APR.2012.049>
- Pozo, K., Oyola, G., Estellano, V. H., Harner, T., Rudolph, A., Prybilova, P., Kukucka, P., Audi, O., Klánová, J., Metzdorff, A., 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.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.054>

- Pozo, K., Palmeri, M., Palmeri, V., Estellano, V. H., Mulder, M. D., Efstathiou, C. I., Sará, G., Romeo, T., Lammel, G., Focardi, S. (2016). Assessing persistent organic pollutants (POPs) in the sicily island atmosphere, mediterranean, using PUF disk passive air samplers. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(20), 20796–20804. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7131-1>
- Qiu, Y. W., Wang, D. X., Zhang, G. (2020). Assessment of persistent organic pollutants (POPs) in sediments of the Eastern Indian Ocean. *Science of the Total Environment*, 710, 136335. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136335>
- Rabodonirina, S., Net, S., Ouddane, B., Merhaby, D., Dumoulin, D., Popescu, T., Ravelonandro, P. (2015). Distribution of persistent organic pollutants (PAHs, Me-PAHs, PCBs) in dissolved, particulate and sedimentary phases in freshwater systems. *Environmental Pollution*, 206, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.06.023>
- Ramdine, G., Fichet, D., Louis, M., Lemoine, S. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: Levels, bioavailability, and effects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 79, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.12.005>
- Reddy, A. V. B., Moniruzzaman, M., Aminabhavi, T. M. (2019). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. *Chemical Engineering Journal*, 358(October 2018), 1186–1207. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.205>
- 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](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4)
- Ross, G. (2004). The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59(3), 275–291. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.003>
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A., Peñuela, G. A. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Science of the Total Environment*, 478, 201–225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.126>
- Saha, M., Mizukawa, K., Murakami, M., 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(2), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.04.049>
- Sakan, S., Ostojić, B., Đorđević, D. (2017). Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *Journal of Geochemical Exploration*, 180(September 2016), 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.06.008>
- Salem, D. M. S. A., Khaled, A., Nemr, A. El (2013). Assessment of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the Egyptian Mediterranean Coast. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 39(3), 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2013.11.001>
- 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(3), 724–732. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.019>
- Samia, K., Dhouha, A., Anis, C., Ammar, M., Rim, A., Abdelkrim, C. (2018). Assessment of organic pollutants (PAH and PCB) in surface water: sediments and shallow groundwater of Grombalia watershed in northeast of Tunisia. *Arabian Journal of Geosciences*, 11(2):. <https://doi.org/10.1007/s12517-017-3362-9>
- Sampath, S., Shanmugam, G., Selvaraj, K. K., Sampath, S., Shanmugam, G., Selvaraj, K. K., Ramaswamy, B. R. (2015). Spatio-Temporal Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Atmospheric Air of Tamil Nadu, India, and Human Health Risk Assessment. *Environmental Forensics*, 16(1), 76-87. <https://doi.org/10.1080/15275922.2014.991002>
- Santana, J. L., Massone, C. G., Valdés, M., Vazquez, R., Lima, L. A., Olivares-Rieumont, S. (2015). Occurrence and source appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface waters of the Almendares River, Cuba. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(2), 143–152. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0136-9>
- Sari, M. F., Córdova Del Águila, D. A., Tasdemir, Y., Esen, F. (2020). Atmospheric concentration, source identification, and health risk assessment of persistent organic pollutants (POPs) in two countries: Peru and Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(10), <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08604-8>
- Sari, M. F., 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*, 32082–32092. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17987-1>
- Sari, M. F., Esen, F., Çetin, B. (2023). Concentration levels, spatial variations and exchanges of polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air, surface water and sediment in Bursa, Türkiye. *Science of the Total Environment*, 880(December 2022), 163224. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163224>
- Sari, M. F., Esen, F., Cordova Del Aguila, D. A., Kurt Karakus, P. B. (2020a). Passive sampler derived polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor and outdoor air in Bursa, Turkey: Levels and an assessment of human exposure via inhalation. *Atmospheric Pollution Research*, 11(6), 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.03.001>
- Sari, M. F., Esen, F., 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. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00722-1>
- 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(October 2020), 110508. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110508>
- Sharma, A., Lee, B. K. (2015). Adsorptive/photo-catalytic process for naphthalene removal from aqueous media using in-situ nickel doped titanium nanocomposite. *Journal of Environmental Management*, 155, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.008>
- Sharma, B. M., Melymuk, L., Bharat, G. K., Příbylová, P., Sánka, 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>
- Sheriff, I., Debela, S. A., Sesay, M. T., Thullah, A. (2021). Research status and regulatory challenges of persistent organic pollutants in Sierra Leone. *Scientific African*, 13, e00905. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00905>
- Shojaeefard, M. H., Khalkhali, A., Yarmohammadisatri, S. (2017). An efficient sensitivity analysis method for modified geometry of Macpherson suspension based on Pearson correlation coefficient. *Vehicle System Dynamics*, 55(6), 827–852. <https://doi.org/10.1080/00423114.2017.1283046>
- Smith, K. E. C., McLachlan, M. S. (2006). Concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls in the surface waters of the southern Baltic Sea - Seasonal effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(10), 2569–2575. <https://doi.org/10.1897/05-660R.1>
- Sobek, A., Sundqvist, K. L., Assefa, A. T., Wiberg, K. (2015). Baltic Sea sediment records: Unlikely near-future declines in PCBs and HCB. *Science of the Total Environment*, 518–519, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.093>
- St-Amand, A. D., Mayer, P. M., Blais, J. M. (2008). Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmospheric Environment*, 42(13), 2948–2958. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.050>
- Sun, C., Zhang, J., Ma, Q., Chen, Y., Ju, H. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin : sediment – water partitioning, source identification and environmental health risk assessment. *Environmental Geochemistry and Health*, 39(1), 63–74. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9807-3>
- Tam, N. F. Y., Yao, M. W. Y. (2002). Concentrations of PCBs in coastal mangrove sediments of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 44(7), 642–651. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00306-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00306-X)
- Tang, H. P. (2013). Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm Convention. *TrAC-Trends in Analytical Chemistry*, 45, 48–66. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.01.005>
- Tang, Y. M., Junaid, M., Niu, A., Deng, S., Pei, D. S. (2017). Diverse toxicological risks of PAHs in surface water with an impounding level of 175 m in the Three Gorges Reservoir Area, China. *Science of the Total Environment*, 580, 1085–1096. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.064>
- Tao, S., Wang, Y., Wu, S., Liu, S., Dou, H., Liu, Y. (2007). Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric boundary layer of Beijing in winter. *Atmospheric Environment*, 41(40), 9594–9602. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.026>
- Terzaghi, E., Zanardini, E., Morosini, C., Raspa, G., Borin, S., Mapelli, F., Vergani, L., Di Guardo, A. (2018). Rhizoremediation half-lives of PCBs: Role of congener composition, organic carbon forms, bioavailability, microbial activity, plant species and soil conditions, on the prediction of fate and persistence in soil. *Science of the Total Environment*, 612, 544–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.189>
- Thang, P. Q., Kim, S. J., Lee, S. J., Kim, C. H., Lim, H. J., Lee, S. B., Kim, J. Y., Vuong, Q. T., Choi, S. D. (2020). Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using

- passive air samplers in Seoul, South Korea: Spatial distribution, seasonal variation, and source identification. *Atmospheric Environment*, 229(April), 117460. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117460>
- Titchou, F. E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Akbour, R. A., Hamdani, M. (2021). Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. *Groundwater for Sustainable Development*, 13(October 2020), 100575. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100575>
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Tombesi, N., Pozo, K., Álvarez, M., Příbylová, P., Kukučka, P., Audy, O., Klánová, J. (2017). Tracking polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and soils from the southwest of Buenos Aires Province, Argentina (South eastern part of the GRULAC region). *Science of the Total Environment*, 575, 1470–1476. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.013>
- Tripathi, S., Chandra, R., Purchase, D., Bilal, M., Mythili, R., Yadav, S. (2022). Quorum sensing - a promising tool for degradation of industrial waste containing persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 292(PB), 118342. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118342>
- Tsapakis, M., Stephanou, E. G. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean. *Environmental Science and Technology*, 39(17), 6584–6590. <https://doi.org/10.1021/es050532l>
- Tucca, F., Luarte, T., Nimptsch, J., Woelfl, S., Pozo, K., Casas, G., Dachs, J., Barra, R., Chiang, G., Galbán-Malagón, C. (2020). Sources and diffusive air–water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in an oligotrophic North–Patagonian lake. *Science of the Total Environment*, 738:. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139838>
- Ullah, R., Asghar, R., Baqar, M., Mahmood, A., Alamdar, A., Qadir, A., Sohail, M., Schäfer, R. B., Musstjab Akber Shah Eqani, S. A. (2020). Assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Himalayan Riverine Network of Azad Jammu and Kashmir. *Chemosphere*, 240:. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124762>
- Ünlü, S., Alpar, B. (2006). Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey). *Chemosphere*, 64(5), 764–777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.064>
- Ustafson, K. U. R. T. E. G., Ickhut, R. E. M. D. (1997). Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay Surface Water: Evaluation of Three Methods For Determining Freely Dissolved Water Concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(3), 452–461.
- Vane, C. H., Harrison, I., Kim, A. W. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *Science of the Total Environment*, 374(1), 112–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.036>
- Vecchiato, M., Zambon, S., Argiriadis, E., Barbante, C., Gambaro, A., Piazza, R. (2015). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Antarctic ice-free areas: Influence of local sources on lakes and soils.

- Vilanova, R. M., Fernández, P., Grimalt, J. O. 2001. Polychlorinated biphenyl partitioning in the waters of a remote mountain lake. *Science of the Total Environment*, 279(1–3), 51–62. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00725-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00725-2)
- Wang, W., Simonich, S., Giri, B., Chang, Y., Zhang, Y., Jia, Y., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Li, W., Cao, J., 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(15), 2942–2950. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.021>
- Wang, X., Han, J., Bi, C., Huang, X., Jia, J., Chen, Z. (2017). Distribution, sources, and risk assessment of polychlorinated biphenyls in surface waters and sediments of rivers in Shanghai, China. *Frontiers of Earth Science*, 11(2), 283–296. <https://doi.org/10.1007/s11707-016-0590-3>
- Wang, Y., Zhang, S., Cui, W., Meng, X., Tang, X. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water from the Yongding River basin, China: Seasonal distribution, source apportionment, and potential risk assessment. *Science of the Total Environment*, 618, 419–429. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.066>
- Wannaz, E. D., Abril, G. A., Rodriguez, J. H., Pignata, M. L. (2013). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *Biochemical Pharmacology*, 1(4), 1028–1035. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.012>
- Wolska, L., Galer, K., Górecki, T., Namieśnik, J. (1999). Surface water preparation procedure for chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Talanta*, 50(5), 985–991. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00193-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00193-9)
- Wolska, Lidia, Mechlińska, A., Rogowska, J., Namieśnik, J. (2014). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in bottom sediments: Identification of sources. *Chemosphere*, 111, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.025>
- Woodhead, R. J., Law, R. J., Matthiessen, P. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. *Marine Pollution Bulletin*, 38(9), 773–790. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00039-9)
- Wu, X., Wang, Y., Zhang, Q., Zhao, H., Yang, Y., Zhang, Y., Xie, Q., Chen, J. (2019). Seasonal variation, air-water exchange, and multivariate source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal area of Dalian, China. *Environmental Pollution*, 244, 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.075>
- Xu, J., Yu, Y., Wang, P., Guo, W., Dai, S., Sun, H. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. *Chemosphere*, 67(7), 1408–1414. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.074>
- Ya, M. L., Wang, X. H., Wu, Y. L., Ye, C. X., Li, Y. Y. (2014). Enrichment and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea surface microlayer and subsurface water along the coast of Xiamen Island, China. *Marine Pollution Bulletin*, 78(1–2), 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.053>

- Yadav, S., Chandra, R. (2018). Detection and assessment of the phytotoxicity of residual organic pollutants in sediment contaminated with pulp and paper mill effluent. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190(10):. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6947-1>
- Yan, S., Rodenburg, L. A., Dachs, J., Eisenreich, S. J. (2008). Seasonal air-water exchange fluxes of polychlorinated biphenyls in the Hudson River Estuary. *Environmental Pollution*, 152(2), 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.074>
- Yang, H., Zhuo, S., Xue, B., Zhang, C., Liu, W. (2012). Distribution, historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. *Environmental Pollution*, 169, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.003>
- Yang, J., Qadeer, A., Liu, M., Zhu, J., Huang, Y., Du, W. (2019). Occurrence, source, and partition of PAHs, PCBs, and OCPs in the multiphase system of an urban lake, Shanghai. *Applied Geochemistry*, 106(January), 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.04.023>
- Yu, M. L., Hsu, C. C., Gladen, B. C., Rogan, W. J. (1991). In utero PCB/PCDF exposure: Relation of developmental delay to dysmorphology and dose. *Neurotoxicology and Teratology*, 13(2), 195–202. [https://doi.org/10.1016/0892-0362\(91\)90011-K](https://doi.org/10.1016/0892-0362(91)90011-K)
- Zhang, H., Eisenreich, S. J., Franz, T. R., Baker, J. E., Offenberg, J. H. (1999). Evidence for increased gaseous PCB fluxes to Lake Michigan from Chicago. *Environmental Science and Technology*, 33(13), 2129–2137. <https://doi.org/10.1021/es981073+>
- Zhang, L., Shi, S., Dong, L., Zhang, T., Zhou, L., Huang, Y. (2011). Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Chemosphere*, 85(3), 399–405. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.064>
- Zhang, L., Yang, L., Zhou, Q., Zhang, X., Xing, W., Wei, Y., Hu, M., Zhao, L., Toriba, A., Hayakawa, K., Tang, N. (2020). Size distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in fresh combustion smoke and ambient air: A review. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 88, 370–384. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.09.007>
- Zhang, Q., Jiang, G. (2005). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 61(3), 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.099>
- Zhang, S., Zhang, W., Shen, Y., Wang, K., Hu, L., Wang, X. (2008). Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. *Atmospheric Research*, 89(1–2), 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.01.003>
- Zhang, Y., Xi, B., Tan, W. (2021). Release, transformation, and risk factors of polybrominated diphenyl ethers from landfills to the surrounding environments: A review. *Environment International*, 157, 106780. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106780>
- Zhu, Y., Yang, Y., Liu, M., Zhang, M., Wang, J. (2015). Concentration, Distribution, Source, and Risk Assessment of PAHs and Heavy Metals in Surface Water from the Three Gorges Reservoir, China. *Human and Ecological Risk Assessment*, 21(6), 1593–1607. <https://doi.org/10.1080/10807039.2014.962315>

Ziegler, S., Schettgen, T., Beier, F., Wilop, S., Quinete, N., Esser, A., Masouleh, B. K., Ferreira, M. S. V., Vankann, L., Uciechowski, P., Rink, L., Kraus, T., Brümmendorf, T. H., Ziegler, P. (2017). Accelerated telomere shortening in peripheral blood lymphocytes after occupational polychlorinated biphenyls exposure. *Archives of Toxicology*, 91(1), 289–300. <https://doi.org/10.1007/s00204-016-1725-8>

