

**ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN  
BİYOİNDİKATÖR KARAYOSUNLARI İLE ARAŞTIRILMASI**

**Muhammet Samet KILIÇ**

**Bülent Ecevit Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK**

**Aralık 2012**



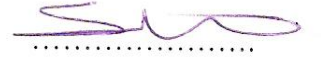
**KABUL:**

Muhammet Samet KILIÇ tarafından hazırlanan "ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLARIN BİYOİNDİKATÖR KARAYOSUNLARI İLE ARAŞTIRILMASI" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 26/12/2012.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇABUK (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Şevket ATA (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Muhammet ÖREN (BEÜ)



---

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. ..../..../2012



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*



Muhammet Samet KILIÇ



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLARIN BİYOİNDİKATÖR KARAYOSUNLARI İLE ARAŞTIRILMASI

Muhammet Samet KILIÇ

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Aralık 2012, 83 sayfa.

Bu çalışmada, Zonguldak ilinin iki farklı bölgesinden 2012 yılı haziran ve ağustos aylarında karayosunu (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) örnekleri toplanmış ve örneklerdeki polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) miktarları belirlenmiştir. Örnekleme periyodu boyunca, Zonguldak şehir merkezinden ve Zonguldak'ın önemli bir endüstriyel bölgesi olan Ereğli'den toplam 38 karayosunu örneği toplanmıştır. Toplanan örnekler, diklorometan ile ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiş ve ardından ultraviyole dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi ile analiz edilmiştir.

Zonguldak şehir merkezi ve Ereğli bölgesinden toplanan karayosunu örneklerindeki ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla 688,3 ng/g ve 100,7 ng/g olarak bulunmuştur. Zonguldak şehir merkezi örneklerinde floren (143,5 ng/g), benzo[b]floranten (104,0 ng/g) ve floranten (64,5 ng/g), Ereğli bölgesi örneklerinde ise floren (22,3 ng/g), benzo[b]floranten (16,3 ng/g) ve asenaftalen (11,1 ng/g) hakimiyeti yüksek PAH bileşikleri olarak tespit edilmiştir.

## ÖZET (devam ediyor)

PAH'ların kaynak analizleri diagnostik oranlar kullanılarak yapılmış ve sonuçlar, kömür yanması ve taşıt emisyonlarının çalışılan alanlarda ana kirletici kaynakları olduğunu ortaya koymuştur. PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi ile incelenmiştir. Zonguldak örneklerinde, PAH bileşiklerinin kendi aralarında kuvvetli ilişkilerin olması kaynaklarının benzer olduğunu ortaya koymaktadır. Ereğli örneklerinde, PAH bileşikleri arasında gözlenen zayıf ilişkiler ise bileşiklerin farklı emisyon kaynaklarından meydana geldiğini göstermektedir. PAH bileşiklerinin örnekleme noktalarına göre dağılımlarının belirlenmesi için, MapInfo yazılımı kullanılarak kirlilik haritaları oluşturulmuş ve hem Zonguldak hem de Ereğli için nüfusun yoğun olduğu bölgelerde PAH kirliliğinin daha belirgin olduğu ortaya çıkmıştır. Şehir merkezlerinden uzaklaştıkça PAH kirlilik oranlarında kademeli bir azalmanın meydana geldiği gözlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Biyoindikatör, Karayosunu, *Hypnum cupressiforme*, Polisiklik aromatik hidrokarbon, Yüksek performans sıvı kromatografisi, Zonguldak, Ereğli

**Bilim Kodu:** 405.03.01



## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **THE INVESTIGATION OF INDUSTRY ORIGINATED POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS BY USING MOSSES AS BIOINDICATORS**

**Muhammet Samet KILIÇ**

**Bülent Ecevit University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor: Asst. Prof. Hasan ÇABUK**

**December 2012, 83 pages**

In this work, moss samples (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) were collected from two different areas of Zonguldak Province in June and August of 2012 and the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the samples were determined. Throughout the sampling period, a total of 38 moss samples were collected from Zonguldak city centre and from Ereğli, an important industrial area of Zonguldak. The collected samples were extracted with dichloromethane in an ultrasonic bath and, then analyzed by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detector.

The mean concentrations of PAHs in moss samples collected from Zonguldak city centre and Ereğli region were found to be 688,3 ng/g and 100,7 ng/g, respectively. The predominant PAH compounds determined in the Zonguldak city centre samples were fluorene (143,5 ng/g), benzo[b]fluoranthene (104,0 ng/g), and fluoranthene (64,5 ng/g), whereas in Ereğli region samples were fluorene (22,3 ng/g), benzo[b]fluoranthene (16,3 ng/g), acenaphthene (11,1 ng/g). The source identification of PAHs was performed with diagnostic ratios and the results revealed that coal combustion and vehicle emissions were the major pollutant sources for PAHs in studied areas.

## **ABSTRACT (continued)**

The relationships between individual PAH compounds were investigated by Pearson's correlation analysis. In Zonguldak samples, the strong relationship was found between individual PAH compounds indicated that their emission sources were similar. In Ereğli samples, weak relationships between individual PAH compounds were observed which indicated that they were originated from different emission sources. For the determination of distributions of PAH compounds with respect to sampling points, pollution maps were constructed by MapInfo software and it was appeared for Zonguldak as well as for Ereğli that the PAH pollution was much more predominant in highly populated regions. By the moving away from the city centers, a gradual decrease in PAH pollution rates was observed.

**Key Words:** Bioindicator, Moss, *Hypnum cupressiforme*, Polycyclic aromatic hydrocarbon, High performance liquid chromatography, Zonguldak, Ereğli

**Science Code:** 405.03.01

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca, destek ve yardımlarıyla hep yanımda olan ve bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇABUK'a sonsuz Őukranlarımı sunarım.

Tez süresince çalıŐmalarımı izleyerek fikir ve tecrübeleri ile çalıŐmamı yönlendiren değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhammet ÖREN'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Güzel dostluklarından dolayı BEÜ Fen Edebiyat Fakültesindeki arkadaşlarıma ve hocalarıma ve maddi desteklerinden dolayı BEÜ Araştırma Fonuna çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalıŐmalarım boyunca da beni sabırla destekleyen anneme ve babama minnet duygularıyla teşekkür ederim.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
1.1 HAVA KİRLİLİĞİ.....	1
1.2.1 Kirlilik Çalışmalarında Karayosunlarının Kullanımı.....	4
1.2.2 PAH Birikimi Çalışmalarında Karayosunlarının Likenlere Göre Avantajı.....	4
1.3 POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLAR .....	5
1.3.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Tarihçesi .....	6
1.3.3 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Toksik Etkileri .....	7
1.3.4 PAH'ların Fizikokimyasal Özellikleri ve Çevredeki Davranışları .....	11
1.3.5 Atmosferdeki PAH'lar .....	12
1.3.6 Atmosferdeki PAH'ların Analizleri .....	14
1.3.6.1 Örneklerin Toplanması.....	14
1.3.6.2 PAH'ların Ekstraksiyonu .....	14
1.3.6.3 Temizleme Basamağı .....	15
1.3.6.4 Kromatografik Analiz .....	15
1.4 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ .....	16
BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.1 ÖRNEKLEME BÖLGESİ.....	19
2.2 BİTKİ ÖRNEKLERİNİN TOPLANMASI .....	19
2.3 KİMYASAL ANALİZ .....	23
2.3.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler.....	23
2.3.2 Örneklerin Ekstraksiyonu ve Temizlenmesi .....	24
2.3.3 Kromatografik Analiz .....	27
2.3.3.1 Kromatografik Analiz Şartları.....	28
2.3.3.2 PAH Analizleri İçin Kromatografik Sistemin Kalibrasyonu .....	29
2.4 PAH'LARIN METOT GERİ KAZANANIMLARI .....	32
2.5 ANALİZLERE AİT HPLC-UV KROMATOGRAMLARI.....	35
BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	39
3.1 KARAYOSUNU ÖRNEKLERİNDEKİ PAH KONSANTRASYONLARI.....	39
3.1.1 Zonguldak İl Merkezi ve Ereğli İlçe Merkezi Örneklerindeki PAH Konsantrasyonları .....	39
3.1.2 Karayosunlarındaki PAH'ların İstatistiksel Dağılımları.....	46
3.1.3 Karayosunu Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması .....	50
3.2 PAH'LARIN KAYNAK ANALİZLERİ .....	55
3.3 PAH KONSANTRASYONLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER .....	59
3.4 PAH KİRLİLİK HARİTALARININ ÇIKARILMASI .....	62
3.4.1 Zonguldak İçin Toplam PAH ve BaP Kirlilik Haritaları .....	62
3.4.2 Ereğli İçin Toplam PAH ve BaP Kirlilik Haritaları.....	65
3.5 GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ .....	83

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan PAH'lar ve kimyasal yapıları. ....	6
1.2 Benzo[a]pirenin epoksite yükseltgenmiş durumu. ....	9
1.3 Benzo[a]pirenin metabolik aktivasyonu.....	10
2.1 Zonguldak örnekleme noktalarına ait uydu haritası. ....	20
2.2 Ereğli örnekleme noktalarına ait uydu haritası. ....	21
2.3 <i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.'nin doğal ortamdaki görüntüsü.....	21
2.4 a-Toplanan karayosunu örneklerinin kilitli plastik torbalardaki görünümü, b- Taşı, toprağı ve diğer maddeleri temizlendikten sonraki görünümü.. ....	23
2.5 Temizleme basamağı deney düzeneği.....	25
2.6 Yosun örneklerinden PAH'ların analizinin şematik gösterimi. ....	26
2.7 HPLC-UV sistemi. ....	27
2.8 Standart PAH çözeltisinin (100 ng/mL) analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramı.....	29
2.9 PAH'ların kalibrasyon grafikleri.....	30
2.10 Geri kazanım kromatogramı.....	35
2.11 Z12 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. ....	36
2.12 Z15 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. ....	36
2.13 E19 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. ....	37
2.14 E21 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları. ....	37
3.1 Zonguldak karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin konsantrasyonları. ....	43
3.2 Zonguldak karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları.....	43
3.3 Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin konsantrasyonları. ....	44
3.4 Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları. ....	44

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.5 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları.....	47
3.6 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları. ....	48
3.7 Zonguldak il merkezi toplam PAH (ng/g) kirlilik haritası.....	64
3.8 Zonguldak il merkezi toplam BaP (ng/g) kirlilik haritası. ....	65
3.9 Ereğli ilçe merkezi toplam PAH (ng/g) kirlilik haritası.....	67
3.10 Ereğli ilçe merkezi toplam BaP (ng/g) kirlilik haritası. ....	68



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 PAH'ların kanserojen özelliklerine göre sınıflandırılması.....	8
1.2 PAH'ların bazı fizikokimyasal özellikleri.....	11
1.3 Farklı bölge ve kaynaklardaki karayosunu türlerinde biriken toplam PAH konsantrasyonları. ....	13
2.1 Zonguldak bölgesi örnekleme noktaları ve GPS koordinatları. ....	22
2.2 Ereğli bölgesi örnekleme noktaları ve GPS koordinatları. ....	22
2.3 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları. ....	28
2.5 Kalibrasyon işlemlerine ait denklemler, $R^2$ ve LOD değerleri (y: pik alanı, x: konsantrasyon). ....	32
2.6 Karayosunu örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri (Her bir madde ilavesi için deney sayısı: 3, SD: standart sapma). ....	34
3.1 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Haziran-Ağustos 2012). ....	40
3.2 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Haziran-Ağustos 2012). ....	41
3.3 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler. ....	45
3.4 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler. ....	45
3.5 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans dağılım parametreleri. ....	49
3.6 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans dağılım parametreleri ....	49
3.7 Dünyanın farklı bölgelerinde karayosunlarıyla yapılan çalışmalardan elde edilen PAH konsantrasyonları. ....	51
3.8 Literatürdeki bazı diagnostik oranlar ve emisyon kaynakları. ....	56
3.9 Bu çalışmada elde edilen ve literatürdeki çalışmalarda rapor edilen diagnostik oranlar. ....	58

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.10 Zonguldak karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.....	60
3.11 Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.....	61

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- $K_{ow}$  : Oktanol-su dağılım katsayısı  
 $P$  : Anlamlılık seviyesi (Significance level)  
 $R$  : Korelasyon katsayısı (Correlation coefficient)  
 $R^2$  : Belirleme katsayısı (Coefficient of determination)

### KISALTMALAR

- ACE : Asenaften  
ACY : Asenaftalen  
ANT : Antrasen  
BaA : Benzo[a]antrasen  
BaP : Benzo[a]piren  
BeP : Benzo[e]piren  
BbF : Benzo[b]floranten  
BghiP : Benzo[ghi]perilen  
BkF : Benzo[k]floranten  
CHY : Krisen  
DahA : Dibenzo[ah]antrasen  
DCM : Diklorometan  
EPA : Amerikan Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency)  
FID : Alev iyonlaştırma dedektörü  
FL : Floresans dedektörü  
FLT : Floranten  
FLU : Floren  
GC : Gaz kromatografisi  
GC-FID : Gaz kromatografisi-alev iyonlaştırma dedektörü  
GC-MS : Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

GPS	: Küresel yer belirleme sistemi (Global Positioning System)
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-FL	: Floresans dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-UV	: Ultraviyole dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi
IcdP	: İndeno[1,2,3-cd]piren
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Örgütü (International Agency For Research On Cancer)
KS	: Kolmogorov-Simirnov
LOD	: Algılama limiti (Limit of detection)
MDL	: Metot algılama limiti (Method detection limit)
MS	: Kütle spektrometresi
NAP	: Naftalen
PM	: Partiküler madde
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)
PCB	: Poliklorlu bifenil (Polychlorinated biphenyl)
PHE	: Fenantren
PYR	: Piren
SD	: Standart sapma (Standart deviation)
S/N	: Sinyal/gürültü (Signal/noise)
TTK	: Türkiye Taşkömürü Kurumu
UV	: Ultraviyole
VOC	: Uçucu Organik Bileşikler (Volatile Organic Compounds)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1 HAVA KİRLİLİĞİ

Günümüzde, her geçen gün artan çevre sorunlarının başında gelen hava kirliliği, geleceğin dünyasını ciddi bir şekilde tehdit etmekte, ekolojik tehlikelerle karşı karşıya bırakmaktadır. Dünya nüfusunun hızla artmasına paralel olarak, artan enerji kullanımı, endüstrinin gelişimi ve şehirleşme ile ortaya çıkan hava kirliliği insan sağlığı ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır.

Hava kirlenmesi, insan ve diğer canlılara zarar verecek miktardaki kirleticilerin, atmosfere karışması olarak tanımlanabilir. Kirleticiler doğal veya insan aktiviteleri sonucu atmosfere karışabilirler. Hava kirliliğine neden olan kirleticiler, tabii kaynaklardan meydana gelenler ve insan faaliyetleri sonucu suni kaynaklardan meydana gelenler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Orman yangınları ile atmosfere önemli miktarlarda duman ve zehirli gazların karışması, foto kimyasal olaylarla azot dioksitin ve yanardağlardaki volkanik faaliyetler sonucunda kükürt dioksitin açığa çıkması tabii kirliliğe sebep olan örneklerden bazılarıdır.

Hava kirliliğinde, tabii kirlilik kaynaklarından çok suni kaynaklardan meydana gelen kirlilik önemlidir. Çünkü günümüzde insanları en çok ilgilendiren, özellikle büyük yerleşim merkezleri ve sanayi alanlarındaki hava kirliliğidir.

Endüstri şehirlerinde kirliliğe neden olan çok sayıda faktör vardır. Genel olarak Cd, Pb, poliklorlu bifeniller (PCB), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve furanlar, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, duman O<sub>3</sub> ve uçucu organik bileşenler (VOC) gibi kirliliğe neden olan maddeler görülmektedir. Havadaki CO, NO<sub>x</sub>, PAH, O<sub>3</sub> ve peroksi asetilnitrat konsantrasyonundaki artış, yollardaki motorlu taşıt sayısının ve binaların ısıtılmasında kömür kullanımının artmasına bağlıdır (Alloway and Ayres 1997).

## 1.2 BİYOLOJİK MONİTÖRLERİN KRİTER VE ÖZELLİKLERİ

Biyolojik monitör, çevresinin kalitesi hakkında bilgi verebilen bir organizma veya organizmalar topluluğudur. Çevre bilimlerinde “biyomonitör”, “biomonitoring” veya “monitoring” terimleri de kullanılmaktadır. Biyomonitörü yine birçok araştırmacı “çevrenin kirlenip kirlenmediği hakkında bilgi veren bir organizma, organizma parçası veya organizma topluluğudur” şeklinde tanımlamaktadır. Biyomonitörler kirlenici gruplarının miktarları, biyomonitör canlılar üzerindeki etkileri ve durumları hakkında bilgiler sağlamaktadır. Kirlenici grupları uzun süre bünyelerinde biriktirebilme özellikleri, yetiştirilmelerinin kolay ve maliyetin düşük olması biyomonitör olarak kullanılan bitkilerin avantajlarından (Markert 1993).

Biyomonitör olarak kullanılacak türün bir takım özellikleri barındırması gerekmektedir (Martin and Coughtrey 1982, Aksoy and Öztürk 1996, 1997). Bu özellikler :

1. Organizma veya onun ilgili parçalarının hem miktarsal hem de dağılım olarak örneklenebilir düzeyde olması gerekir.
2. Geniş coğrafik alana yayılış göstermelidir.
3. Yıl boyunca sağlanabilmeli ya da çalışmanın bütün periyodu için nispeten toplama kolaylığı olmalıdır.
4. Standart analiz metotlarına uygun olmalıdır.
5. Tekrarlanabilirlik şarttır.
6. Pestisit ve hastalıklara karşı kontrol problemleri olmamalıdır.
7. Örneklerin toplanması ve analizlerin maliyeti kabul edilebilir düzeyde olmalıdır.

Biyomonitöring tekniğine uygun bitkiler bryofitler ve likenler olarak gösterilir. İdeal biyolojik monitörler olarak bilinen bryofitler ve likenler bazı özelliklere sahiptirler (Chakraborty and Paratkar 2006).

Bunlar:

1. Bazı türleri geniş coğrafik dağılışa sahiptir. Bu türlerin kırsal ve endüstriyel alanlarda bulunuyor olması, takip eden kirlilik birikimi çalışmalarına kıyaslama olanağı sağlamaktadır.

2. Bryofit ve likenlerin morfolojileri mevsimsel olarak değişim göstermez. Bu da onların yıl boyunca birikim yapabilmelerini sağlar. Ayrıca bu bitkilerin uzun ömürlü oluşu atmosferik birikimin uzun dönemde de bakılabilmesine olanak sağlamaktadır.
3. Bryofitler küçüktür ve işlemleri kolaydır.
4. Birçok türü daima yeşil kalır ve bütün yıl boyunca incelenebilir. Taze örneklerin, herbaryumlarda bulunan daha önceden aynı bölgelerden toplanmış türler ile karşılaştırılması sonucunda, kirliliğinin geçmişe yönelik analizi de yapılabilmektedir.
5. Bu bitkiler onların beklenen fizyolojik ihtiyaçlarından daha fazla seviyelerde birikim yapabilme yeteneğine sahiptirler. Bu özellik kısmen bu bitkilerin iyon değişim mekanizmaları tarafından, ayrıca bitkinin pürüzlü yüzey yapısı ile birlikte partiküllerin tutulması ve alıkonulmasını sağlamaları ile açıklanmaktadır.
6. Ayrıca bu bitkiler yüksek bitkilerin aksine, özellikle bitki içerisine çözünür minerallerin difüzyonunu azaltan iyi gelişmiş kutikul yapısına ve kendileri için gerekli olan su ve madensel tuzları alabilecekleri gelişmiş kök yapılarına sahip olmamaları sebebi ile, üzerlerine ıslak veya kuru olarak düşerek birikmiş maddeleri kendi mineral besinleri ve su alımları sırasında yüksek oranda talep etmektedirler.
7. Analizlerin tekrarlanabilme şansı vardır.
8. Örnek toplama ve analiz maliyetleri kabul edilebilir seviyelerdedir.

Bu nedenlerden dolayı, karasal ekosistemlerde en etkili ve ekonomik kirlilik izleme çalışmaları, karayosunları ve likenler gibi biyomönitör bitkiler kullanılarak yapılan çalışmalardır. Uzun süredir karayosunları ve likenler element birikiminin izini sürmekte biyoindikatör olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda kara yosunları ve likenler birçok çalışmada organik bileşiklerin ve PAH'ların izlenmesinde iyi bir biyomonitör olarak gösterilmektedir (Holoubek et al. 2000, Gerdol et al. 2002, Orliński 2002, Ötvös et al. 2004, Gałuszka 2007, Mięaszewski et al. 2009). PAH'ların yosunlar tarafından sentezlenmiş olabileceğine dair bir kanıt bulunmamaktadır (Gałuszka 2007). Dolayısıyla yosunlar bileşiklerini bünyelerine atmosferden almaktadırlar. PAH'lar kalıcı organik kirletici grupları olarak tanımlanmaktadır ve böylece atmosferik seviyeleri kontrol edilmelidir (Prevedouros et al. 2004, Xia et al. 2010).

### **1.2.1 Kirlilik Çalışmalarında Karayosunlarının Kullanımı**

Karayosunları neredeyse tüm karasal ekosistemlerde gelişebilen organizmalardır ve uzun süren kuraklıklara dayanabildiklerinden dolayı sıra dışı çevre koşullarında bile çoğalabilme özelliğine sahiptirler. Geniş yüzey alanına sahip olmaları, basit anatomileri ve mumsu bir kutikuladan yoksun olma özelliklerinden dolayı ağır metalleri, PAH'ları, poliklorlu bifenilleri (PCB) ve bunlar gibi atmosferdeki kirlilikleri dokularında toplayarak biriktirirler. Bu yüzden kara yosunları çevresel kirlenmenin önemli birer biyomonitörleri olarak değerlendirilirler.

Kara yosunlarının, yüksek oranda ve kısa sürede atmosferdeki kirlilikleri biriktirebilme yetenekleri, endüstriyel alanlarda yaşayabilmeleri ve üreyebilmeleri mümkündür. Bu özelliklerinden dolayı geniş alanlarda PAH birikiminin izlenmesinde kullanılabilirler.

### **1.2.2 PAH Birikimi Çalışmalarında Karayosunlarının Likenlere Göre Avantajı**

Karayosunları geniş bir coğrafi dağılıma sahip olmaları, morfolojik açıdan sabit olmaları, her mevsimde bulunabilmeleri ve SO<sub>2</sub>'e duyarlılıkları nedeniyle likenlere benzerlik gösterirler. Bazı özellikleri nedeni ile PAH'ların (PAH) izlenmesinde likenlerden daha uygundur. Karayosunlarının PAH'ları biriktirme özellikleri likenlerle kıyaslandığında daha fazladır. Bunun ana nedeni, toprak üzerinde halı gibi geniş yüzey alanına sahip olmalarıdır. Böylece yağmurla gelen parçacıkları daha fazla tutabilirler. Ayrıca liken tallusunun uzun ömürlü olmasına karşın, karayosunları (*Sphagnum* sp. hariç) likenler kadar uzun süre yaşayamazlar. Bu nedenle karayosunlarının yeşil kısımları gerçek birikim hızını yansıtır. Buna karşılık likenlerdeki PAH miktarının belirli bir zaman dilimi ile ilişkilendirilmesi genellikle olanaksızdır. Karayosunlarının diğer büyük avantajı ise yüksek oranlarda ve kısa sürede birikim yapabilmeleridir. Ayrıca likenlerin genellikle bulunmadıkları şehir merkezleri ve endüstriyel alanlarda yaşayabilmeleri de bu çalışmalar için önemli bir avantajdır. Bazı sorunlar olmasına rağmen, fizyolojileri likenlerden daha iyi bilinmektedir (Manning and Feder 1980).

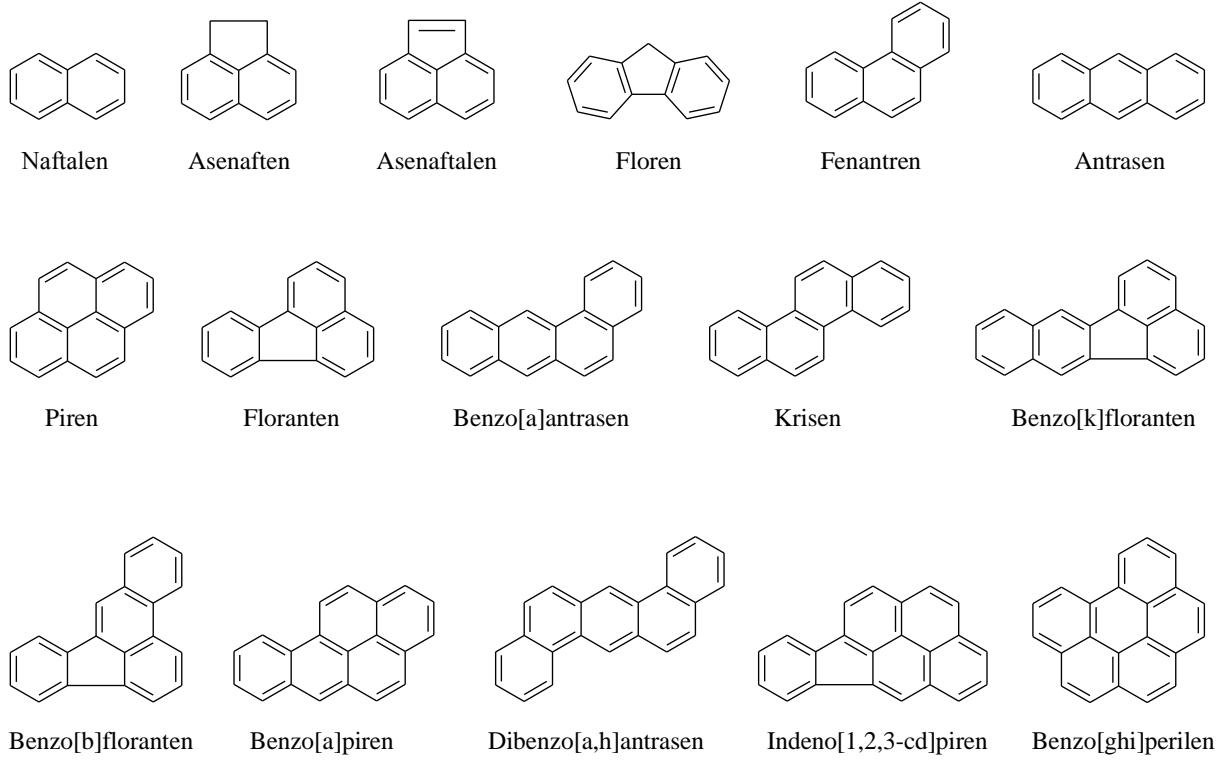
Biyomonitör olan karayosunlarıyla ağır metal birikiminin belirlenmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Karayosunlarının likenlere göre avantajlı olması sebebiyle 1960'ların sonlarında İsveçli bilim adamları Rühling ve Tyler İskandinavya ülkelerindeki ağır metal birikimini belirlemek için indikatör bitki olarak karayosunlarını kullanmışlardır (Rühling and



Tyler 1968). Daha sonra birçok bilim adamı çevresel kirlilik belirteci olarak karayosunlarını ve likenleri, çevresinin kalitesi üzerine bilgi veren bir organizma veya organizmalar topluluğu anlamına gelen biyomonitör olarak kullanmıştır (Ellison et al. 1976, Callaghan et al. 1978, Steinnes 1984, Thomas 1986, Ross 1990, Markert et al. 1996).

### **1.3 POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR**

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), herhangi bir organik materyalin tam yanmaması sonucu oluşan karmaşık organik kirleticiler grubudur. Kanserojen olmaları, mutasyona yol açmalarından dolayı çevresel kirlilik bakımından önem arz etmektedir. Fosil yakıtların evsel ve endüstriyel kullanımı, motorlu taşıt egzozları, volkanik patlamalar ve orman yangınları PAH'ların temel kaynakları olarak bilinmektedir. Benzen halkalarının doğrusal, açısız ya da kümelenmiş düzende birleşmesiyle oluşmuşlardır. Sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşmalarına rağmen, benzen halkasında azot, oksijen ve kükürt atomlarının bulunduğu heterosiklik aromatik hidrokarbonlar da çoğunlukla PAH grubuna dahil edilmektedir (Lundstedt 2003). PAH'lar kalıcı organik kirletici grupları olarak tanımlanmaktadır ve bundan dolayı atmosferik seviyeleri kontrol edilmektedir (Prevedouros et al. 2004). Doğada 100' den fazla PAH bulunmakla beraber bunlardan 16 tanesi toksik özelliklerinin bulunması, dayanıklı olmaları ve çevrede yaygın olarak bulunmalarından dolayı Amerikan Çevre Koruma Örgütü'nün (EPA) öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır. EPA'nın listesinde bulunan PAH'lar ve kimyasal yapıları Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan PAH'lar ve kimyasal yapıları.

### 1.3.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Tarihçesi

PAH ilk defa 1775'te Percival Pott tarafından baca temizlikçilerinde tanımlanmıştır. Bu kişilerde, çok küçük yaşta çalışmaya başladıklarından iste bulunan benzo[a]pirenin (BaP) neden olduğu cilt kanserine rastlanmıştır. 1875'te Almanya'da katran endüstrisinde çalışan işçilerde deri kanseri gözlenmiştir. 1872 ve 1947'de gaz endüstrisi ve katran işçilerinde kanser araştırması yapılmıştır (Alloway and Ayres 1997). Günümüzde PAH'larla ilgili çok sayıda ve çeşitlilikte çalışma bulunmaktadır ve insanlar üzerinde tehlike boyutu büyük olduğu için araştırmalar devam etmektedir.

### 1.3.2 Poliaromatik Hidrokarbonların Kaynakları

PAH'ların kaynakları doğal kaynaklar ve antropojenik faaliyetler olmak üzere iki kategoride incelenmektedir. PAH'ların doğal kaynakları orman yangınları ve volkanik patlamalar olarak bilinmektedir. PAH'ların antropojenik kaynakları sabit ve hareketli kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kömür, odun, çöp, kurutulmuş hayvan gübresi ve tarımsal atıkların evlerde ısınma amaçlı yakılması, alüminyum, kok, çimento, asfalt, ahşap koruyucu ve araba lastiği üretimi gibi endüstriyel faaliyetler PAH'ların önemli sabit antropojenik kaynaklarıdır.

Bunların yanında petrokimya endüstrisi, demir çelik endüstrisi enerji üretim tesisleri de PAH'ların önemli emisyon kaynakları olarak bilinmektedir. Otomobiller, trenler, gemiler ve uçaklar ise PAH'ların hareketli kaynakları olarak bilinmektedir (Marchand et al. 2004, Ravindra et al. 2008). Bu kirletici kaynaklardan atmosfere geçen PAH bileşiklerinin miktarları ve türleri farklıdır. Her yıl yaklaşık kırk üç bin ton PAH atmosfere verilmektedir (Eisler 2000).

PAH'lar belirli bir amaç için üretilmemektedir. Bu bileşikler kömür, fueloil, akaryakıt, odun gibi maddelerden enerji elde edilirken yanma ya da tam yanmama sonucu oluşur. Bu nedenle bu maddeler atmosferde sürekli bulunurlar. Çevresel etmenler sonucunda havadaki oranı değişim göstermektedir. Örnek olarak, minimum PAH kaynağı olan fakat insanlık için oldukça büyük tehlike teşkil eden sigara dumanıdır. Sigara içilmeyen evlerde PAH oranı 0,1-0,6 ng/m<sup>3</sup> iken, içilen evlerde 0,4-1,8 ng/m<sup>3</sup> tür. Sigara dumanında nikotin, asetaldehit, aseton, benzen, formaldehit, BaP gibi maddeler bulunmaktadır. Sigara içilen ortamlarda PAH oranı içilmeyen yerlerdekilere göre ortalama 5 kat daha fazladır (Alloway and Ayres 1997).

PAH'lar insanların sebep oldukları bazı işlemlerden, trafikten ve antropojenik kaynaklardan oluştukları için PAH miktarları kullanılan reaktöre, yakıtın cinsine vb. gibi değişkenlere bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir. Atmosferik PAH'ların en önemli kaynakları yanma prosesleri ile karbon ve hidrojen içeren maddelerin pirolizi şeklinde olduğundan bu tür faaliyetlerin yapıldığı sektörlerde çalışan insanlar yüksek miktarlarda PAH'lara maruz kalmaktadırlar. Dolayısıyla PAH'ların kanserojenik potansiyeli nedeni ile yüksek miktarda cilt ve akciğer kanseri görülmektedir (Mastral and Callén 2000).

### **1.3.3 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Toksik Etkileri**

PAH'larla yapılan çalışmaları ilgi çekici hale getiren en önemli etkilerden biri, bitki bünyelerine geçmeleri ve bu bitkilerin doğrudan ya da dolaylı olarak besin zincirine katılarak insan bünyesine nüfuz etmesidir. Bunun yanında kok üretimi yapan endüstri kuruluşlarında çalışan işçilerde sıklıkla görülen cilt kanseri hastalığı da PAH'larla yapılan çalışmaları ilgi çekici hale getirmiştir. Yapılan çalışmalar kok endüstrisinde çalışan insanların akciğer, cilt ve mesane kanserlerine yakalanma risklerinin yüksek olduğunu göstermiştir (Swaen et al. 1991, Boffetta et al. 1997). Uluslararası Kanser Araştırmaları Örgütü (IARC) PAH içeren birçok karışımı ve mesleki açıdan PAH'lara maruz kalma durumlarını değerlendirmiş ve insanlar

için kanserojen olmalarına göre sınıflandırmıştır. Yapılan sınıflandırmada kömür katranı, kurum, zift, işlenmemiş yağlar gibi maddeler ve tütün dumanı, alüminyum üretimi, kömürün gazlaştırılması, kok üretimi gibi maruz kalma durumları insanlar için kanserojen olarak değerlendirilmiştir. Aynı sınıflandırmada krezot ve dizel yakıt egzozları muhtemel kanserojenler olarak, sıvı benzin ve benzin egzozları ise şüpheli kanserojenler olarak değerlendirilmiştir (IARC 1984a, b, 1985, 1989a, b). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar ve PAH'lara maruz kalan insanlardaki olumsuz etkiler değerlendirilerek PAH'lar IARC tarafından kanserojen etkilerine göre sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre benzo[a]piren, dibenzo[ah]antrasen ve benzo[a]antrasen muhtemel kanserojenler olarak naftalen, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten ve indeno[1,2,3-cd]piren ise şüpheli kanserojenler olarak değerlendirilmiştir. PAH'ların kanserojen etkilerine göre sınıflandırılması Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 PAH'ların kanserojen özelliklerine göre sınıflandırılması (IARC 1983, WHO 1998, IARC 2002).

PAH'lar	Kısaltma	Halka sayısı	WHO	EPA	IARC	
					Hayvanlar	İnsanlar
Naftalen	NAP	2	(+/-)	√	S	2B
Asenaften	ACE	3	(+/-)	√		
Asenaftalen	ACY	3		√		
Floren	FLU	3	(-)	√	I	3
Fenantren	PHE	3	(+/-)	√	I	3
Antrasen	ANT	3	(-)	√	I	3
Piren	PYR	4	(+/-)	√	I	3
Floranten	FLT	4	(+)	√	I	3
Benzo[a]antrasen	BaA	4	(+)	√	S	2A
Krisen	CHY	4	(+)	√	L	3
Benzo[b]floranten	BbF	5	(+)	√	S	2B
Benzo[k]floranten	BkF	5	(+)	√	S	2B
Benzo[a]piren	BaP	5	(+)	√	S	2A
Dibenzo[ah]antrasen	DahA	5	(+)	√	S	2A
İndeno[1.2.3-cd]piren	IcdP	6	(+)	√	S	2B
Benzo[ghi]perilen	BghiP	6	(-)	√	I	3

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

(+): Pozitif

(-): Negatif

(+/-): Şüpheli

EPA: Amerikan Çevre Koruma Örgütü

√: Öncelikli kirleticiler

IARC: Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü

I: Yetersiz kanıt

L: Limitli kanıt

S: Yeterli kanıt

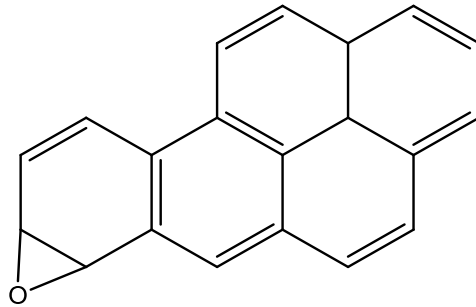
2A: Muhtemel kanserojen

2B: Şüpheli kanserojen

3: Kanserojen olarak sınıflandırılmayan

İnsanlar çeşitli yollarla PAH'lara maruz kalmaktadır. Evsel ısınmanın ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerdeki ortam havasının teneffüs edilmesi, sigara tüketimi, otomobil egzozlarının solunması, ana yol kenarlarında ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerde yetiştirilen sebze ve meyvelerin tüketilmesi, zift, kurum, katran gibi kömür ve petrol kaynaklı ürünlerin cilde temas etmesi PAH'lara maruz kalma yollarından başlıcalarıdır. PAH'ların, maruz kalan insanların organlarında (akciğer, cilt, yemek borusu, bağırsak, pankreas, mesane ve meme) oluşan tümörlerle ilişkisi olduğu bilinmektedir (Boffetta et al. 1997, Boström et al. 2002, Armstrong et al. 2004).

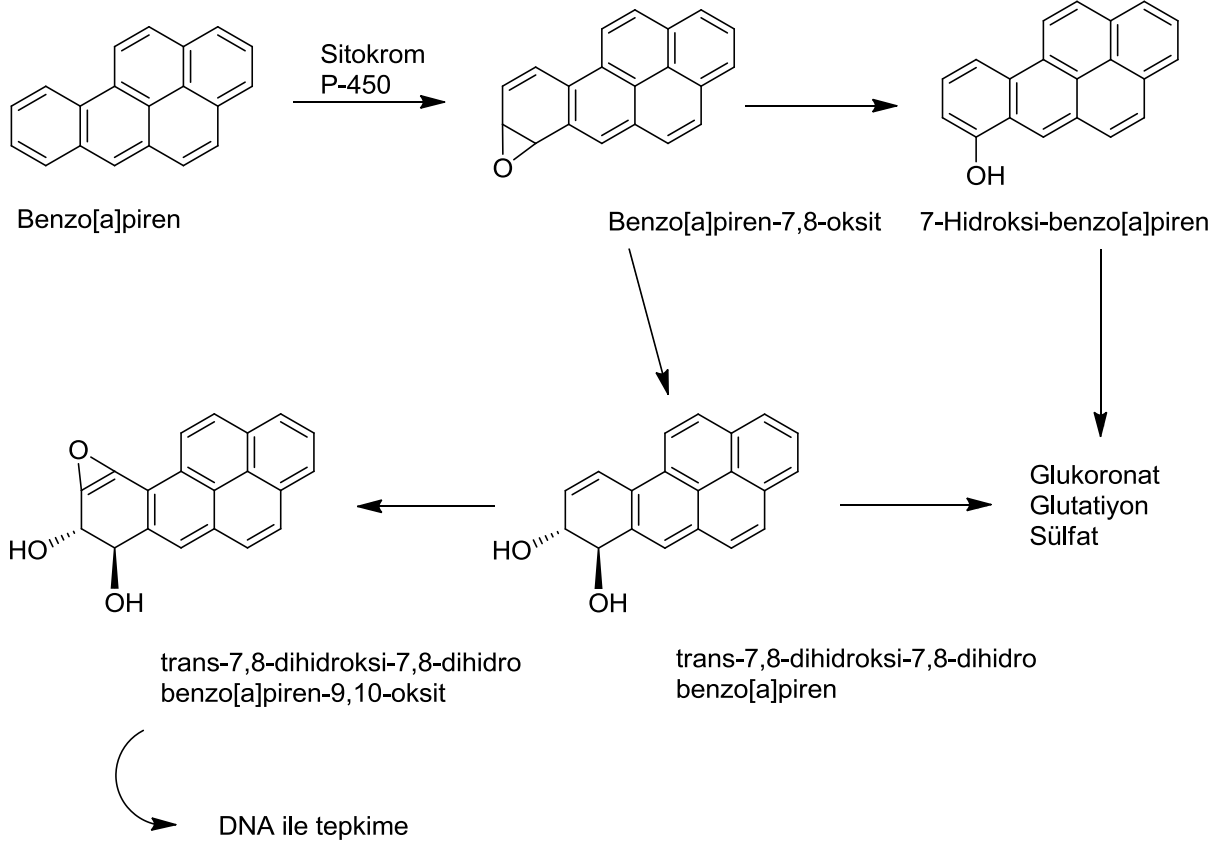
PAH'lar canlı bünyesinde oksitlenir, enzimlerle etkileşir, tepkimeye girer. Genellikle PAH'lar çeşitli organizmalarda enzim oksidasyonunu aktif hale getiren biyotransforma neden olmaktadır. PAH'lar içerisinde en tehlikelisi BaP'dir. DNA, RNA gibi hücrel makro moleküllerle bağ yapar ve BaP epoksite (Şekil 1.2) yükseltgenir. Özellikle serbest radikaller tarafından kolay yükseltgenir. Doğada oksitlenmiş türevleri meydana gelir. PAH'ların çok önemli çevresel kirleticilerden sayılmasının sebebi DNA ile etkileşim göstererek canlı bünyesinde kanserojenik ve mutajenik özellik göstermesidir. Yapılan araştırmalar PAH'ların canlı bünyesinde Sitokrom P450 enziminin miktarını ve aktivitesini artırdığını göstermiştir. Dokularda Sitokrom P450 enziminin aktif bir halde olması kimyasal maddelerin biyoaktivasyonunu ve böylece kanserojen ve mutajen olma etkilerini artırmaktadır.



Şekil 1.2 Benzo[a]pirenin epoksite yükseltgenmiş durumu (Alloway and Ayres 1997).

Şekil 1.3'de BaP'nin metabolik aktivasyonu verilmiştir. BaP'nin metabolizmasının ilk basamağında Sitokrom P-450 enzim sistemi sayesinde bileşikteki çifte bağa bir tane oksijen atomunun katılmasıyla farklı epoksitler meydana gelir. Epoksitler kısa ömürlü bileşikler olduklarından dolayı fenollere ya da dihidrodiollere dönüşürler. Oluşan bu bileşikler daha sonra glukuronat, glutatyon ve sülfatlar gibi çok daha fazla suda çözünür formlarında organizmadan dışarı atılırlar. Ancak metabolizmanın ilk basamağında oluşan dihidrodioller,

Sitokrom P-450 enzim sistemi ile tekrar etkileşirse yeni dihidrodiol epoksitler meydana getirebilirler. Meydana gelen bu dihidrodiol epoksitler bir kez daha hidrolize uğramazlar ve proteinler, RNA ve daha da önemlisi DNA ile reaksiyona girerek mutasyonlara ve muhtemel kanserlere neden olurlar (Stowers and Anderson 1985, Pickering 1999).



Şekil 1.3 Benzo[a]pirenin metabolik aktivasyonu (Lundstedt 2003).

PAH'lara maruz kalan insanların araştırılması ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmaların neticesinde PAH'ların yapısal özellikleri ile kanserojen etkileri arasında bir ilişki olduğu belirlenmiş fakat bu ilişkinin oldukça karmaşık olduğu saptanmıştır. Genellikle PAH'ların kanserojen etki göstermesi için en az 4 benzen halkası içermesi gerekmektedir. Ancak bu, her 4 ya da daha fazla sayıda halka içeren PAH'ların kanserojen etki göstereceği anlamına gelmez. Hatta halkaya metil gibi grupların farklı pozisyonlardan bağlanmasıyla kanserojen etki değişebilmektedir (Pickering 1999).

### 1.3.4 PAH'ların Fizikokimyasal Özellikleri ve Çevredeki Davranışları

PAH'lar molekül ağırlığı, erime noktası, çözünürlük ve buhar basıncı gibi fizikokimyasal özellikler bakımından önemli ölçüde farklılık gösteren bileşiklerdir. EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan PAH'ların bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2 PAH'ların bazı fizikokimyasal özellikleri (Mackay et al. 2006).

Bileşik ismi	Formül	Molekül kütlesi (g/mol)	Kaynama Noktası ( <sup>0</sup> C)	Sudaki Çözünürlüğü (mg/L)	Buhar Basıncı (Pa)	Log K <sub>ow</sub> *
NAP	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	218	31	1,0.10 <sup>2</sup>	3,35
ACY	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,19	265-275	16	9,0.10 <sup>-1</sup>	3,98
ACE	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	279	3,8	3,0.10 <sup>-1</sup>	3,92
FLU	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,22	293-295	1,9	9,0.10 <sup>-2</sup>	4,18
PHE	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	340	1,1	2,0.10 <sup>-2</sup>	4,57
ANT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	340	0,045	1,0.10 <sup>-3</sup>	4,45
PYR	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,25	399	0,13	6,0.10 <sup>-4</sup>	4,88
FLT	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,25		0,26	1,2.10 <sup>-3</sup>	5,16
BaA	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29		0,011	2,8.10 <sup>-5</sup>	5,91
CHY	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	228,29		0,006	5,7.10 <sup>-7</sup>	5,73
BbF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,31		0,0015	5,0.10 <sup>-8</sup>	5,78
BkF	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,31	480	0,0008	5,2.10 <sup>-8</sup>	6,06
BaP	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,31		0,0038	7,0.10 <sup>-7</sup>	5,97
DahA	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,35	524	0,0006	3,7.10 <sup>-10</sup>	6,50
IcdP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,33		0,00019	1,0.10 <sup>-8</sup>	6,72
BghiP	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,33	500	0,00026	1,4.10 <sup>-8</sup>	6,63

\*Oktanöl – su dağılım katsayısının logaritması.

PAH'ların fizikokimyasal özellikleri çevredeki davranışlarını etkilemektedir. Halka sayısı iki veya üç olan düşük molekül ağırlıklı PAH'ların sudaki çözünürlükleri ve uçuculukları büyük molekül ağırlıklı PAH'lara göre daha yüksektir. Hidrofobik bileşikler olan PAH'lar suda çözünmeyi istemezler bunun yerine partiküllere tutunma eğilimindedirler. Bu nedenle de sulu ortamlarda daha çok sedimentlerde birikirler ve bu da biyobozunmalarını yavaşlatmaktadır (Lima et al. 2005). Sedimentlerdeki PAH'ların biyobozunma oranlarının belirlenmesi

amacıyla yapılan bir çalışmada, düşük molekül ağırlıklı PAH'ların büyük molekül ağırlıklı PAH'lara oranla daha hızlı bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. Yaklaşık 100 günlük bekleme süresi sonunda 4 ve 5 halkalı PAH'larda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. 1 yıllık bekleme süresi sonunda ise sırasıyla FLU % 67, PHE % 58, CHY % 25, BaP % 24, PYR % 13 ve BaA % 9 oranında bozunmaya uğramıştır (Rothermich et al. 2002).

PAH'lar ayrıca biyotik olmayan prosesler sonucunda da bozunmaktadır. Özellikle atmosferdeki PAH'lar kimyasal oksidasyona ve fotokimyasal bozunmalara duyarlıdır. PAH'lar atmosferdeki ozon (O<sub>3</sub>), NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> ve hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek nitro-PAH'lar gibi daha toksik bileşikler meydana getirebilirler (Lima et al. 2005). PAH'ların güneş ışığı varlığında daha fazla kimyasal bozunmaya uğradığı da yapılan laboratuvar çalışmalarında ortaya konmuştur (Çabuk 2009).

PAH'ların kimyasal, biyolojik ve fotokimyasal bozunmaları sonucunda son ürün olarak ketonlar, kinonlar, dikarboksilliasit anhidritler, kumarinler, karboksilli asitler ve fenoller gibi bileşik gruplarının meydana geldiği belirtilmektedir (Akimoto et al. 1997, Kanaly and Harayama 2000, Mallakin et al. 2000, Rivas et al. 2000).

### **1.3.5 Atmosferdeki PAH'lar**

PAH'lar atmosferde gaz fazında veya parçacıklar üzerine adsorblanmış halde bulunma eğilimindedirler. Bu faz dağılımı, ortam sıcaklığına, bağıl neme, bileşiklerin konsantrasyonlarına ve fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak değişim gösterir. İki ve üç halkalı PAH'lar çoğunlukla gaz fazında bulunurlar. Dört halkalı PAH'lar, gaz ve parçacık fazlarının her ikisinde de dağılım gösterme eğilimindeyken, beş veya daha fazla halka içeren PAH'ların tamamına yakını parçacık fazında bulunur (Goss and Schwarzenbach 1998, Mastral and Callén 2000).

PAH'ların atmosferdeki konsantrasyonları bölgeden bölgeye önemli değişiklikler göstermektedir. Endüstriyel faaliyetlerin, trafiğin ve evsel ısınmanın yoğun olarak bulunduğu bölgelerde PAH konsantrasyonlarının, kırsal kesimlere göre daha yüksek olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya koyulmuştur (Fang et al. 2004, Gigliotti et al. 2005, Tasdemir and Esen 2007). PAH'ların farklı bölgelerden ve kaynaklardan bazı karayosunu türlerine tutunma miktarları 'ng/g' olarak Çizelge 1.3'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda biyomonitör



tekniki olarak aktif ve pasif örnekleme yöntemleri kullanılmıştır. Aktif örnekleme, temiz olduğu düşünülen veya temizlenen karayosunu örneklerinin belli bir süre için çalışılacak bölgeye yerleştirilmesiyle yapılmaktadır. Pasif örnekleme ise, araştırma alanında doğal olarak bulunan bitkilerin örnekleme yöntemidir.

Çizelge 1.3 Farklı bölge ve kaynaklardaki karayosunu türlerinde biriken toplam PAH konsantrasyonları.

Bölge	Yosun türü	Bölge özellikleri	Biyomonitör tekniği	Toplam PAH (ng/g)	Referans
Finlandiya	<i>Pleurozium schreberi</i>	Motorlu taşıtlar	Aktif	120-480	(Viskari et al. 1997)
Finlandiya	<i>Pleurozium schreberi</i>	Motorlu taşıtlar	Aktif	166-404	(Viskari 2000)
Polonya	<i>Hylocomium splendens</i>	Motorlu taşıtlar	Aktif	828-3573	(Orliński 2002)
Çek Cumhuriyeti	<i>Hypnum cupressiforme</i>	Kömür ve petrol şirketleri, Fabrikalar	Pasif	< 0,3-16,733	(Holoubek et al. 2000)
Kuzey İtalya	<i>Tortula muralis</i>	Evsel ısınma, Motorlu taşıtlar, Endüstriyel aktiviteler	Pasif	0,2-1,5	(Gerdol et al. 2002)
Macaristan	<i>Hypnum cupressiforme</i>	Yerel endüstri, Kömür ve petrol yanması, Trafik	Pasif	1567-10,450	(Ötvös et al. 2004)
Polonya	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Evsel ısınma, Motorlu taşıtlar	Pasif	183-1629	(Gałuszka 2007)
Alaska	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Odun yanması, Orman yangınları	Pasif	80-3390	(Migaszewski et al. 2009)
Polonya	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Evsel ve endüstriyel kömür kullanımı, Motorlu taşıtlar, Orman yangınları	Pasif	473-2970	(Migaszewski et al. 2009)
Polonya	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Evsel ve endüstriyel kömür kullanımı, Motorlu taşıtlar, Enerji santralleri	Pasif	558-4457	(Dolegowska and Migaszewski 2011)

PAH konsantrasyonları mevsimlere göre de önemli değişim göstermektedir. Soğuk hava dalgalarının artmasıyla evsel ısınmanın yüksek olduğu kış mevsiminde PAH konsantrasyonları en yüksek seviyelere ulaşmaktadır (Ravindra et al. 2008). Buna ek olarak

endüstrinin ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerde PAH salınım miktarları da kış mevsiminde konsantrasyonları daha da arttırmaktadır.

### **1.3.6 Atmosferdeki PAH'ların Analizleri**

Atmosferdeki PAH'ların analizleri genel olarak örneklerin toplanması, toplanan örneklerden PAH'ların ekstraksiyonu, temizleme proseslerinin uygulanması ve kromatografik analiz basamaklarını içermektedir.

#### **1.3.6.1 Örneklerin Toplanması**

PAH'ların ve atmosferdeki diğer bazı organik kirleticilerin konsantrasyonlarının izlenmesinde yosun, liken, ağaç kabuğu ve çam iğneleri gibi bazı bitki materyalleri kullanılmaktadır (Holoubek et al. 2000, Ötvös et al. 2004, Domeño et al. 2006). Biyomonitör tekniği olarak adlandırılan bu yöntem, maliyeti düşük olduğundan ve geniş alanlara kolaylıkla uygulanabildiğinden yaygın olarak kullanılmaktadır (Ötvös et al. 2004).

Biyomonitör tekniğiyle, atmosferde dağılım gösteren PAH'ları inceleyebilmek için genel olarak pasif ve aktif örnekleme sistemleri kullanılmaktadır. Pasif örnekleme, araştırma alanında doğal olarak bulunan bitkilerin örnekleme yöntemidir. Pasif örneklemenin avantajı geniş coğrafik dağılım ve örnekleme kolaylığıdır. Aktif örnekleme, temiz olduğu düşünülen veya temizlenen karayosunu örneklerinin naylon filelere koyularak belli bir süre için çalışılacak bölgeye yerleştirilmesiyle yapılmaktadır. Bu sayede haftalık, aylık veya yıllık periyotlarda lokal kirlilik hakkında bir dizi bilgi elde etmek mümkündür.

#### **1.3.6.2 PAH'ların Ekstraksiyonu**

Biyomonitör çalışmalarında PAH'ların ekstraksiyonu için genelde ultrasonik ekstraksiyon ve sokslet ekstraksiyonu kullanılmaktadır. Kullanılan bu tekniklerin kendi avantaj ve dezavantajları vardır.

Sokslet ekstraksiyonu katı örnekler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin defalarca temiz çözücü ile temas etmesi, büyük miktarlarda örneklerin ekstraksiyonuna imkân tanınması, ekstraksiyonun ardından süzme işlemine ihtiyaç duyulmaması ve yöntemin maliyetinin kabul edilebilir düzeyde olması tekniğin avantajlı yönleridir. Yöntemin fazla

çözücü gerektirmesi, çok zaman alması ve ekstraksiyon sonrası uçurma işlemine gerek duyulması ise sokslet ekstraksiyonunun dezavantajlarıdır (Luque de Castro and García-Ayuso 1998). Dezavantajlarına rağmen, sokslet ekstraksiyon tekniği biyomonitör çalışmalarındaki PAH'ların ekstraksiyonu için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Holoubek et al. 2000, Lim et al. 2006).

Ultrasonik ekstraksiyon tekniği özellikle biyomonitör çalışmalarındaki PAH'ların ekstraksiyonu işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ötvös et al. 2004, Wang et al. 2006). Bu teknikte karayosunlarının yüksek frekanslı ses dalgalarına maruz bırakılmasıyla PAH'ların organik çözücüye geçişi sağlanmaktadır. İşlem birkaç kez tekrarlandığından çözücü kullanımı sokslet ekstraksiyonunda olduğu gibi fazladır ancak zamandan tasarruf sağlanmaktadır.

### **1.3.6.3 Temizleme Basamağı**

Kromatografik analiz öncesinde, ekstraksiyon ile çözücüye geçen farklı türden organik maddelerin ve istenmeyen safsızlıkların çözücü ortamından uzaklaştırılması için temizleme basamağı yapılmaktadır. Böylece kromatografik performans artırılır (Jaouen-Madoulet et al. 2000, Fuoco et al. 2005). Temizleme basamağında en çok kolon kromatografisi tekniği ve kolon dolgu maddesi olarak da silika jel, alümina ve florosil kullanılmaktadır (Moret and Conte 2000). Ayrıca bu teknikte ortamdaki suyun uzaklaştırılması amacıyla kolon dolgu maddesine ilave olarak susuz sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) kullanılmaktadır (Çabuk 2009). Silika jel ile temizleme işlemi biyomonitör çalışmalarındaki PAH'ların kromatografik analizleri öncesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Orliński 2002, Lim et al. 2006).

### **1.3.6.4 Kromatografik Analiz**

PAH'ların kromatografik analizleri için birçok analitik teknik kullanılmaktadır. Alev iyonlaştırma dedektörlü gaz kromatografisi (GC-FID) (Tavares Jr et al. 2004, Sharma et al. 2007), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) (Meudec et al. 2006, Liu et al. 2007), UV dedektörlü yüksek-performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV) (Kozák et al. 2003, Rehwagen et al. 2005, Pekey et al. 2007, Smith et al. 2011), floresans dedektörlü yüksek-performans sıvı kromatografisi (HPLC-FL) (Villar et al. 2004, Hien et al. 2007, Foan et al. 2010) en çok kullanılan tekniklerdir. Kullanılan GC ve HPLC tekniklerinin birbirlerine göre bazı üstünlük ve yetersizlikleri mevcuttur.

Gaz kromatografisi ilk geliştirilen kromatografik ayırma tekniklerinden biri olup yüksek ayırma gücüne sahip olması, geniş konsantrasyon aralığında analiz yapılmasına imkan sağlaması, hassas ve doğru sonuçlar elde edilmesi gibi üstünlüklerinden dolayı hala geçerliliğini korumaktadır (Poster et al. 2006). GC tekniği, PAH'ların analizinde ilk olarak 1960'lı yılların başında kullanılmaya başlanmış ve tekniğin hızla geliştirilmesiyle beraber günümüzde bu bileşikler için standart bir metot haline gelmiştir (Lee 2001).

HPLC tekniği uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen PAH'ların analizleri için GC tekniğine alternatif olarak kullanılmaktadır (Boer and Law 2003). PAH'ların analizi için en çok tercih edilen dedektörler ultraviyole (UV) ve floresans (FL) dedektörleridir.

PAH bileşikleri, UV radyasyonunu kuvvetli olarak absorpladıklarından, bu bileşiklerin analizlerinde UV dedektörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. PAH'lar çok geniş dalga boyu aralığında absorpsiyon yaptıklarından bu bileşikler için dalga boyu programlanabilen UV dedektörleri daha uygundur (Çabuk 2009).

FL dedektörü, yüksek hassaslık ve seçicilik gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri UV dedektörüne göre daha iyi sonuçlar vermesini sağlamaktadır. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalar, PAH'ların tayin edilmesinde UV dedektörüne oranla FL dedektörünün hassasiyetinin çok daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır (Chen et al. 1996, Villar et al. 2004, Moreno et al. 2007).

#### **1.4 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ**

Çevre ve insan sağlığı için atmosferdeki ilgili organik kirleticilerin bölgesel ve küresel anlamda izlenmesi son derece önemlidir. Bu çalışmayla Zonguldak bölgesindeki endüstriyel kaynaklı PAH seviyelerinin ilk defa belirlenecek olması çalışmanın özgün değerini oluşturmaktadır. Dünyada ve ülkemizde karayosunlarının ağır metallerin izlenmesinde kullanımlarıyla ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen PAH'ların izlenmesindeki kullanımları özellikle ülkemizde sınırlı sayıdadır. Bu nedenle bu çalışmadan elde edilen sonuçlar bundan sonra yapılacak çalışmalar için yol gösterici olacaktır. Ayrıca elde edilen sonuçlar dünyanın farklı bölgelerinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılacak ve bölgedeki kirliliğin ne boyutlarda olduğu ortaya çıkarılacaktır. Elde edilen sonuçlar ayrıca daha sonradan yapılacak çalışmalar için bir veri tabanı oluşturacaktır.

Bununla beraber Zonguldak bölgesindeki endüstriyel kaynaklı PAH seviyelerinin belirlenmesi en başta bölge halkının sağlığı açısından önemlidir. Elde edilen sonuçlarla, bölgedeki organik madde kirliliğinin boyutları belirlenecek ve söz konusu maddelerin miktarlarının minimum düzeyde tutulabilmesi için gerekli tedbirlerin alınması sağlanmış olacaktır. Sonuçlar, bölge için vazgeçilmez bir enerji kaynağı olan kömürün endüstriyel anlamda temiz ve etkili kullanımı için yol gösterici olacaktır.



## BÖLÜM 2

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 2.1 ÖRNEKLEME BÖLGESİ

Zonguldak, Batı Karadeniz Bölgesi'nde Karadeniz'e batı ve kuzeyden kıyısı olan bir ildir. 3.309 km<sup>2</sup>'lik yüzölçümüyle Türkiye topraklarının binde altısını kaplar ve 106.729 kişilik bir merkez nüfusa sahiptir. Zonguldak yönetsel anlamda Merkez İlçe, Alaplı, Çaycuma, Devrek, Gökçebey ve Ereğli ilçelerinden oluşmuştur. İldeki sanayi kuruluşlarının büyük çoğunluğu kömür ve kömür ürünlerine dayalıdır. Türkiye Taşkömürü Kurumu'nun (TTK) işlettiği ocaklar en önemli sanayi kuruluşları arasında yer almaktadır.

Karadeniz Ereğli, Zonguldak il sınırları içinde bulunan bir ilçedir. Türkiye'nin kuzeyinde, Batı Karadeniz Bölgesi'nde yer almaktadır. Zonguldak ilinin en büyük ilçesidir ve yüzölçümü 782 km<sup>2</sup>'dir. İlçenin merkez nüfusu 101.485'tir. İlçede 15 ağır sanayi kuruluşu, 81 orta ölçekli işletme faaliyet göstermektedir. Uluslararası nitelikte tersaneleri bulunmaktadır. Ayrıca Ereğli ilçe merkezinde bulunan ve uluslararası kalite standartlarında üretim yapan demir çelik sanayi (ERDEMİR), hem bölge hem de Türkiye ekonomisi için önemli bir yere sahiptir.

#### 2.2 BİTKİ ÖRNEKLERİNİN TOPLANMASI

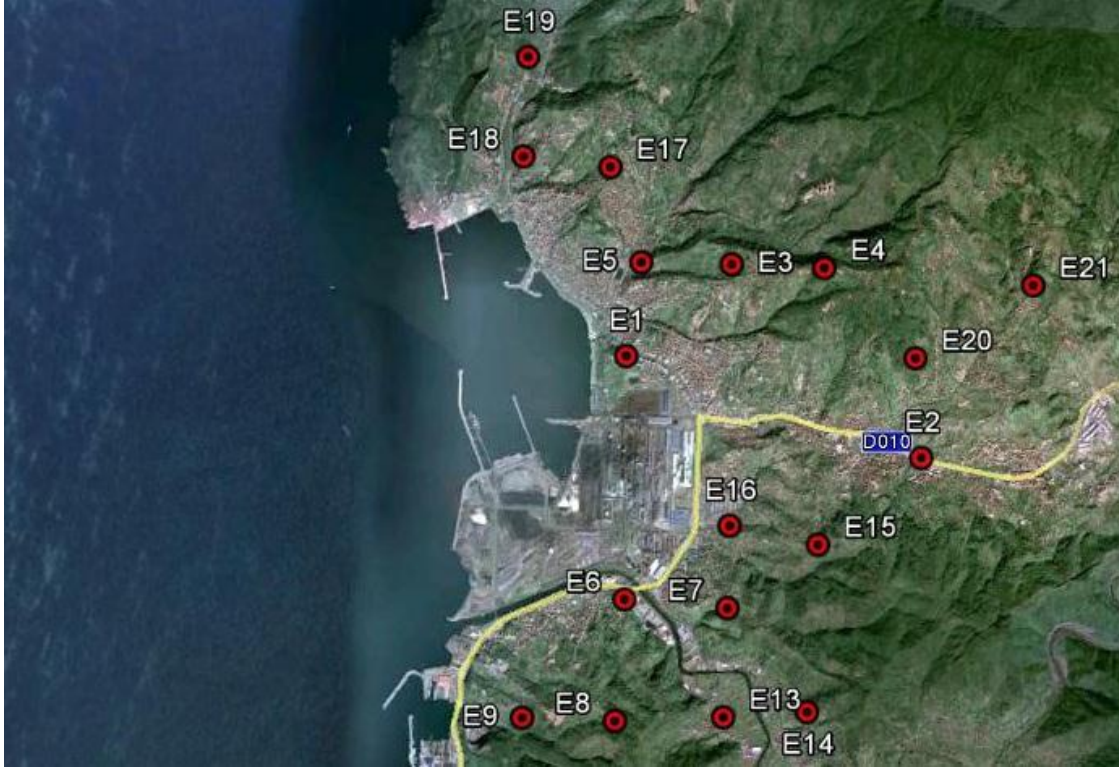
Hedeflenen alanı tamamen inceleyebilmek için, Haziran-Ağustos 2012 tarihleri arasında Zonguldak il merkezinde toplam iki adet arazi çalışması ve Ereğli ilçe merkezinde toplam bir adet arazi çalışması yapılmıştır. Kurak dönemde yapılan arazilerde Zonguldak il merkezinde 17 örnekleme noktası ve Ereğli ilçe merkezinde 21 örnekleme noktası belirlenmiştir. Şekil 2.1'de Zonguldak, Şekil 2.2'de Ereğli örnekleme noktalarına ait uydu haritaları verilmiştir. Her bir noktanın koordinatları, Garmin Oregon 550 marka GPS (Global Positioning System: Dünya çapında konumlandırma sistemi) aleti ile tespit edilip kaydedilmiştir. Karayosunu örneklerinin alındığı örnekleme noktaları ve GPS koordinatları (lokalite) Çizelge 2.1 ve

Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu örnekleme noktalarından, yaygın olarak dağılım gösteren *Hypnum cupressiforme* Hedw. karayosunu örnekleri toplanmıştır (*Hypnum cupressiforme* Hedw. karayosunu, örnek teşkil etmesi açısından Şekil 2.3’de fotoğraflanmıştır). 3 cm’lik yeşil sürgünleri alınan örnekler, önceden hazırlanmış ve hafifçe nemlendirilmiş olan kilitli plastik torbalarda geçici olarak muhafaza edilmiştir. Şekil 2.4’de toplanan karayosunu örneklerinin kilitli plastik torbalardaki görünümü ve taşı, toprağı ve diğer maddeleri temizlendikten sonraki görünümü verilmiştir. Ayrıca her bir torbanın üzerine toplandığı bölgenin istasyon numarasını içeren bir etiket yapıştırılmıştır. Ayrıca bu istasyon bilgileri detaylı bir şekilde arazi defterine not edilmiştir.



Şekil 2.1 Zonguldak örnekleme noktalarına ait uydu haritası.





Şekil 2.2 Ereğli örnekleme noktalarına ait uydu haritası.



Şekil 2.3 *Hypnum cupressiforme* Hedw.'nin doğal ortamdaki görüntüsü.

Çizelge 2.1 Zonguldak bölgesi örnekleme noktaları ve GPS koordinatları.

Örnek noktası	Lokalite (GPS koordinatları)	Örnek noktası	Lokalite (GPS koordinatları)	Örnek noktası	Lokalite (GPS koordinatları)
Z1	41°25'31.89"K 31°43'50.29"E	Z7	41°27'3.39"K 31°45'44.07"E	Z13	41°28'6.99"K 31°48'9.40"E
Z2	41°25'43.88"K 31°43'23.19"E	Z8	41°26'13.54"K 31°45'59.09"E	Z14	41°27'31.26"K 31°48'35.79"E
Z3	41°26'4.84"K 31°43'51.53"E	Z9	41°26'43.18"K 31°46'59.16"E	Z15	41°27'6.41"K 31°48'23.86"E
Z4	41°25'51.40"K 31°44'25.85"E	Z10	41°26'45.39"K 31°47'46.35"E	Z16	41°25'49.12"K 31°45'18.61"E
Z5	41°26'12.18"K 31°44'49.48"E	Z11	41°27'52.22"K 31°47'32.39"E	Z17	41°26'43.60"K 31°46'34.30"E
Z6	41°26'37.29"K 31°45'22.23"E	Z12	41°27'24.06"K 31°47'39.17"E		

Çizelge 2.2 Ereğli bölgesi örnekleme noktaları ve GPS koordinatları.

Örnek noktası	Lokalite (GPS koordinatları)	Örnek noktası	Lokalite (GPS koordinatları)	Örnek noktası	Lokalite (GPS koordinatları)
E1	41°16'31.80"K 31°25'31.18"E	E8	41°14'22.17"K 31°25'32.68"E	E15	41°15'27.27"K 31°27'5.15"E
E2	41°15'59.51"K 31°27'53.01"E	E9	41°14'21.69"K 31°24'48.82"E	E16	41°15'32.68"K 31°26'23.38"E
E3	41°17'5.45"K 31°26'19.30"E	E10	41°13'24.27"K 31°24'45.97"E	E17	41°17'38.55"K 31°25'20.34"E
E4	41°17'5.17"K 31°27'2.73"E	E11	41°13'25.43"K 31°25'32.10"E	E18	41°17'41.58"K 31°24'38.74"E
E5	41°17'5.50"K 31°25'36.60"E	E12	41°13'28.70"K 31°26'49.93"E	E19	41°18'16.96"K 31°24'39.17"E
E6	41°15'4.93"K 31°25'34.83"E	E13	41°14'24.08"K 31°26'23.93"E	E20	41°16'35.00"K 31°27'48.29"E
E7	41°15'3.46"K 31°26'23.67"E	E14	41°14'27.60"K 31°27'3.16"E	E21	41°17'2.11"K 31°28'41.75"E



Şekil 2.4 a-Toplanan karayosunu örneklerinin kilitli plastik torbalardaki görünümü, b-Taşı, toprağı ve diğer maddeleri temizlendikten sonraki görünümü.

## 2.3 KİMYASAL ANALİZ

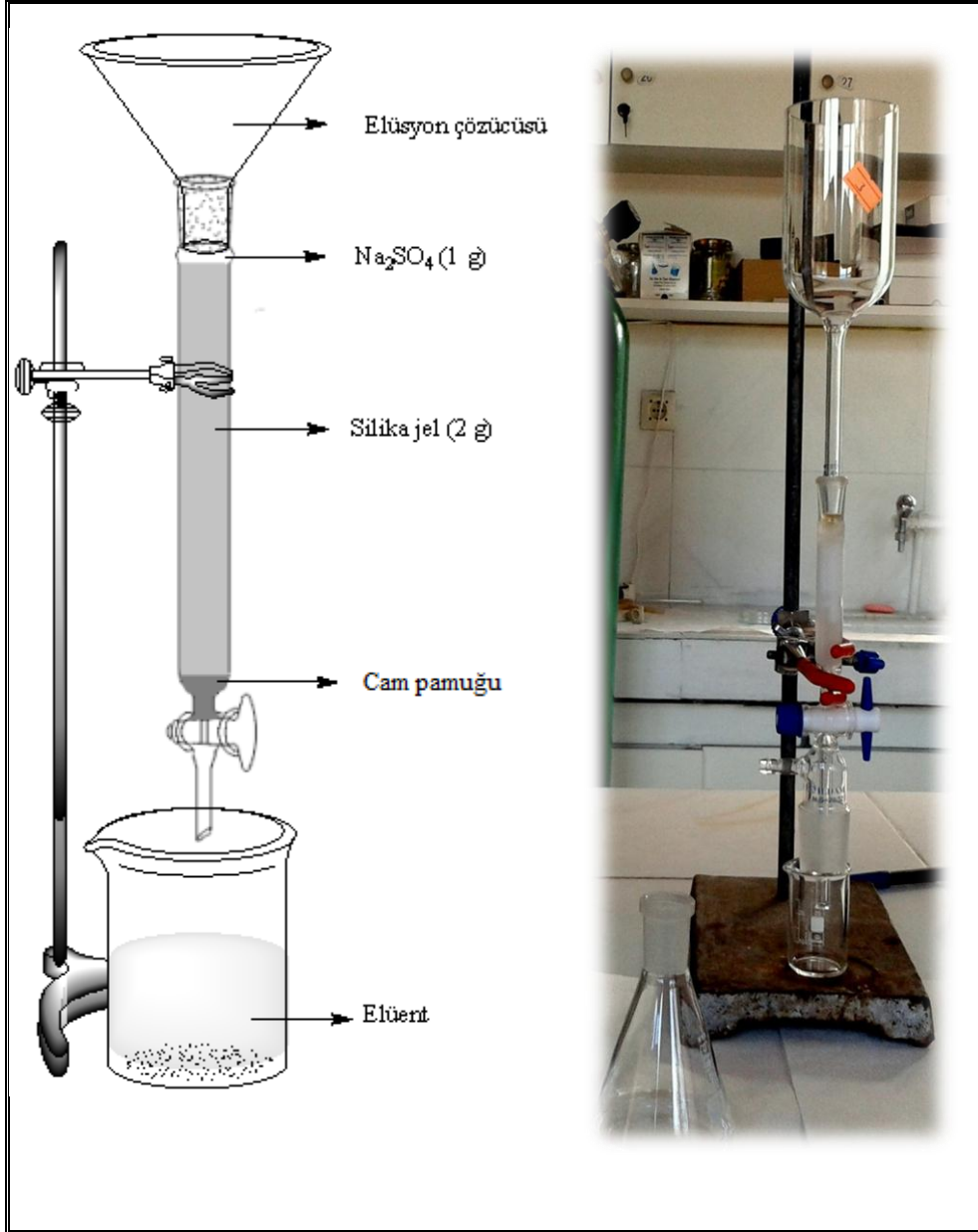
### 2.3.1 Kullanılan Madde ve Malzemeler

DeneySEL işlemler süresince kullanılan kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Ekstraksiyon ve kolon kromatografisi işlemlerinde  $\geq$  % 99,9 saflıkta diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\geq$  % 99,5 saflıkta pentan ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ ), silika jel 60 mesh ve susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılmıştır. Uçurma işleminde yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Analizlerde,  $\geq$  % 99,9 saflıkta asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ve Direct-Q3 su arıtma sistemi ile arındırılmış, saf su kullanılmıştır. PAH standart karışımı, QTM PAH Mix (Naftalen, asenaften, asenaftalen, floren, fenantren, antrasen, piren, floranten, benzo[a]antrasen, krisen, benzo[b]floranten, benzo[a]piren, dibenzo[ah]antrasen, İndeno[1,2,3-cd]piren, Benzo[ghi]perilen) Supelco firmasından temin edilmiştir.

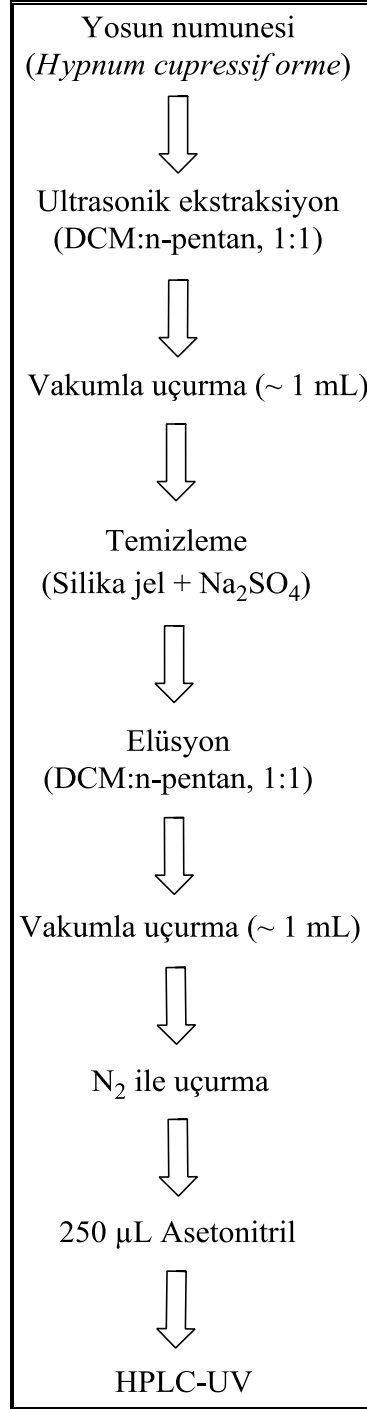
Cam malzemelerin kurutulmasında Nüve FN 500 etüv, deneysel işlemler sırasında Hamilton mikro enjektör ( $100\mu\text{L}$ ), ekstraksiyon işlemlerinde Protech Ultrasonik banyo, konsantre etme işlemlerinde Heidolph Laborota 4000 Efficient Rotary Evaporatör ve PAH'ların analizlerinde Thermo Finnigan HPLC sistemi ve Phenomenex Max-RP, 250x4,6 mm, 4 $\mu\text{m}$  kolonu kullanılmıştır.

### 2.3.2 Örneklerin Ekstraksiyonu ve Temizlenmesi

Karayosunu örneklerindeki PAH'ların ekstraksiyon işleminde ultrasonik ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. Öncelikle 3 cm'lik yeşil sürgünleri alınan karayosunu örneklerinin toprağı, taşı ve diğer maddeleri temizlenmiştir. 5 g karayosunu örneği tartılıp 500 ml'lik erlene aktarılarak ultrasonik banyoda 200 mL diklorometan ile 30 dakika ekstrakte edilerek PAH'lar organik faza alınmıştır. PAH'ları içeren organik faz vakum altında yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar uçurulmuştur. Yosun örneklerinin ekstraksiyonu sırasında PAH'larla birlikte organik çözücüye geçen farklı türden organik maddelerin ve istenmeyen safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla kromatografik analiz öncesinde kolon kromatografisi tekniği ve sabit faz olarak da silika jel kullanılmıştır. Bu amaçla 2 g silika jel, tabanına cam pamuğu yerleştirilen cam kolonun (uzunluk: 10 cm, iç çap: 1 cm) içine hava kabarcığı oluşmayacak şekilde doldurulmuştur. Bazı yosun örneklerinin bünyesinde barındırdığı suyu uzaklaştırmak için silika jelin üzerine su tutucu olarak bilinen 1 g sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ilave edilmiştir. Sabit fazın şartlandırılması amacıyla kolondan 30 mL *n*-pentan:DCM geçirilerek kolon kullanıma hazır hale getirilmiştir. Temizleme basamağında kullanılan kolon sisteminin genel görünümü Şekil 2.5'de verilmiştir. Uçurma işlemi sonrası 1 mL'lik kısım kolona yüklenmiş ve PAH'lar 20 mL *n*-pentan:DCM (1:1) çözücü karışımı ile geri alınmıştır. PAH'ları içeren organik faz tekrar vakum altında yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar uçurulmuştur. Daha sonra kalan çözücü  $\text{N}_2$  gazı altında kuruluğa kadar uçurulmuştur. Ardından hazırlanan örneğe 250  $\mu\text{L}$  asetonitril ilave edilerek son çözeltinin kromatografik analizi yapılmıştır (Akyüz and Çabuk 2009, Çabuk 2009). Standart bir şekilde tüm örneklere uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.5 Temizleme basamağı deney düzeneği.



Şekil 2.6 Yosun örneklerinden PAH'ların analizinin şematik gösterimi.

### 2.3.3 Kromatografik Analiz

PAH'ların kromatografik analizi UV dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV) ile yapılmıştır. Kullanılan HPLC-UV sisteminin görüntüsü ve sistem ile ilgili özellikler sırasıyla Şekil 2.7 ve Çizelge 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.7 HPLC-UV sistemi.

Çizelge 2.3 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları.

Sistem Parametreleri	Sistem Model ve Özellikleri
Enjeksiyon sistemi:	Thermo Finnigan AS 3000 Autosampler
Pompa sistemi:	Thermo Finnigan P1000
Degazör:	Thermo Finnigan SCM 1000
Dedektör:	Thermo Finnigan UV1000
Kontrol sistemi:	Thermo Finnigan SN 4000
Yazılım:	ChromQuest
Kolon:	Phenomenex Max-RP, 250x4,6 mm, 4µm
Hareketli faz:	Asetonitril ve Su
Akış hızı:	1 mL/dak
Basınç:	1500-3000 psi
Sıcaklık:	Ortam sıcaklığı
Enjeksiyon miktarı:	20µL
Dalga boyu:	254 nm

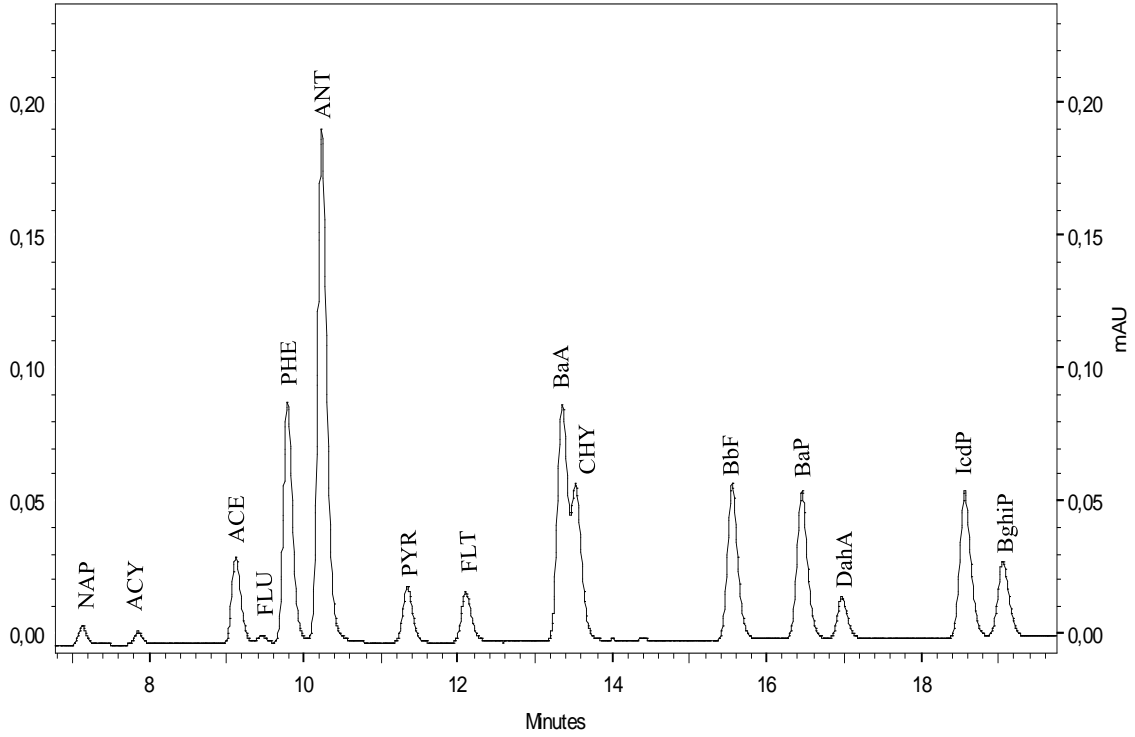
### 2.3.3.1 Kromatografik Analiz Şartları

Hareketli fazı oluşturan çözücü bileşimi, analiz süresince çözücü bileşiminin kademeli olarak değişimi, akış hızı, dalga boyu gibi parametreler ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmış ve en uygun analiz şartları belirlenmiştir. Bu çalışmalarda PAH kalibrasyon karışımından (Supelco, 2000 ng/mL) seyreltmeyle hazırlanan standart PAH çözeltisi (100 ng/mL) kullanılmış ve karışımı oluşturan bileşiklerin en iyi şekilde birbirlerinden ayrılmaları ve hassasiyetin artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca en uygun dalga boyunun 254 nm olduğu belirlenmiştir. Belirlenen hareketli faz bileşiminin zamanla değişimi ve akış hızları Çizelge 2.4’de verilmiştir. Belirlenen HPLC-UV analiz şartlarında, standart PAH çözeltisinin (100 ng/mL) analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramı Şekil 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Hareketli faz bileşiminin zamanla kademeli değişimi.

Zaman (dakika)	Asetonitril (%)	Su (%)	Akış hızı (mL/dk)
0	70	30	1
20	100	0	1
25	100	0	1
35	70	30	1

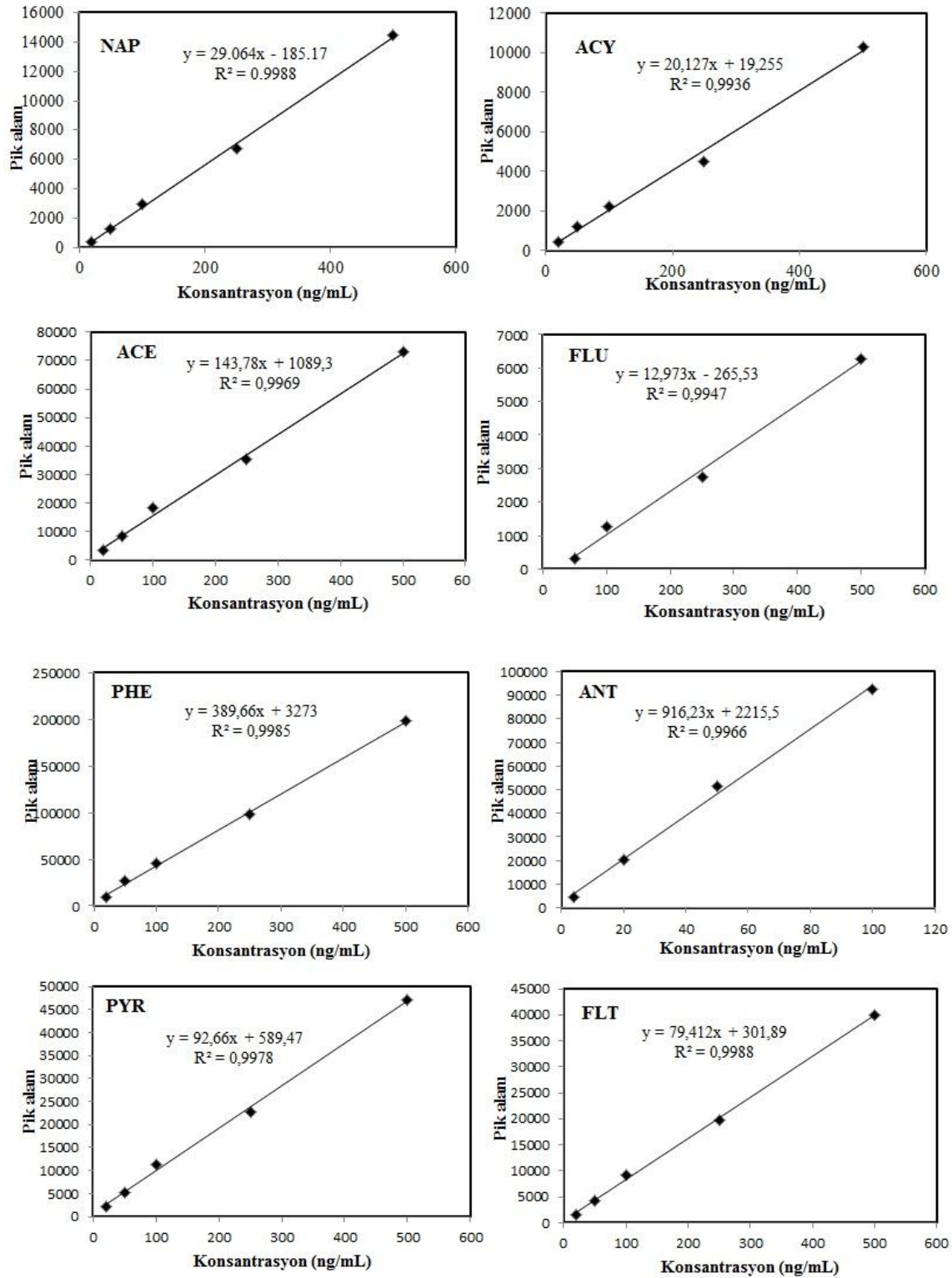




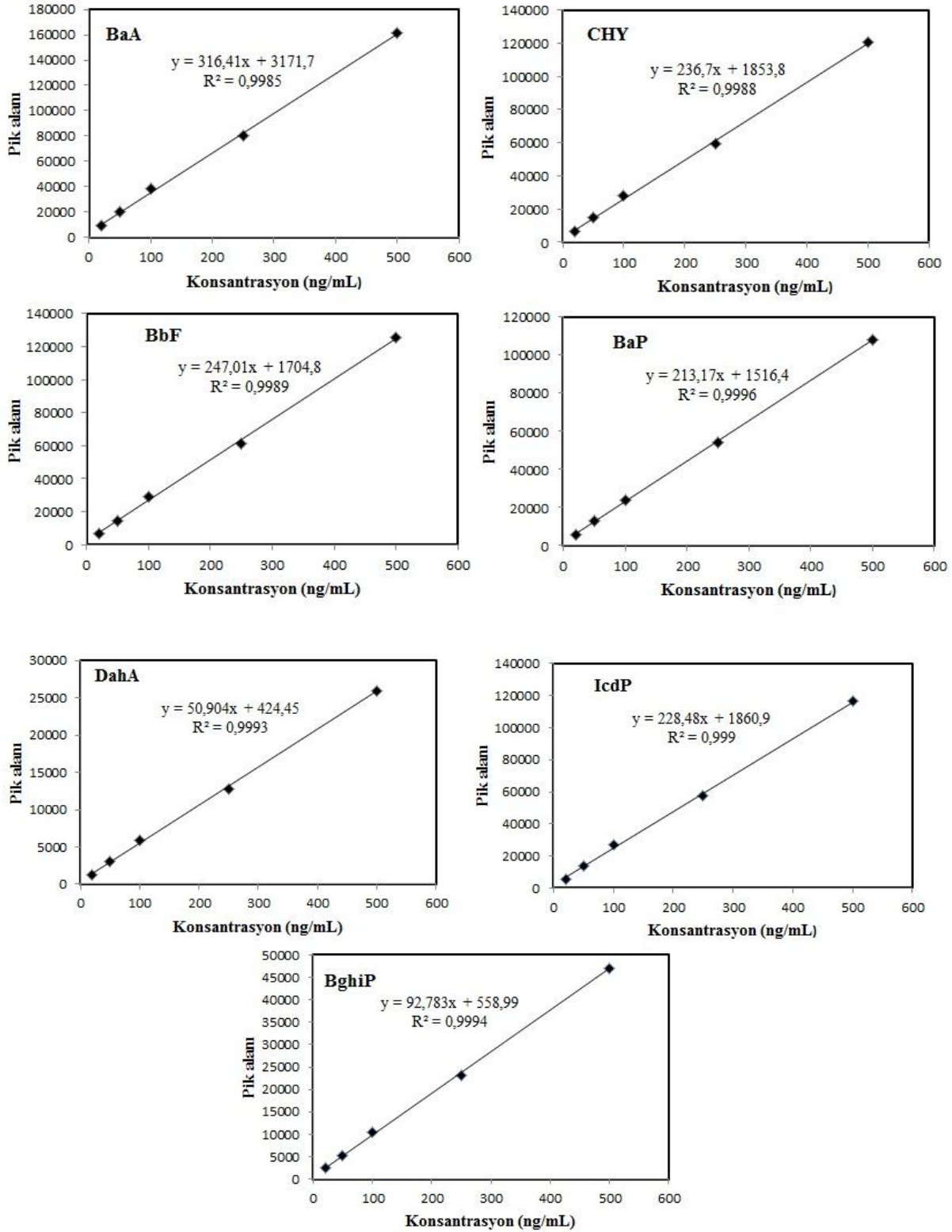
Şekil 2.8 Standart PAH çözeltisinin (100 ng/mL) analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramı.

### 2.3.3.2 PAH Analizleri İçin Kromatografik Sistemin Kalibrasyonu

PAH kalibrasyon karışımından seyreltmeyle hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerin HPLC-UV ile analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarından, her bir bileşiğe ait pik alanı değerleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafikleri farklı lineer aralıkta ve her bir madde için ayrı ayrı hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon grafikleri Şekil 2.9'da verilmiştir. Yapılan kalibrasyon işlemlerine ait denklemler ve belirleme katsayıları ( $R^2$ ) Çizelge 2.4'de verilmiştir. Bununla beraber PAH'ların algılama limitlerinin (LOD) hesaplanmasında sinyal/gürültü (S/N) oranı 3 olarak alınmıştır. LOD değerlerinin hesaplanmasında, konsantrasyonu 20 ng/mL olan standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen S/N oranları kullanılmıştır. Örnek olarak standart PAH çözeltisinin (20 ng/mL) analizinden, ACE için S/N oranı 19,3 bulunmuştur. ACE için LOD değeri, ACE konsantrasyonunun 3 ile çarpılıp S/N oranına bölünmesiyle hesaplanmıştır ( $20 \text{ ng/mL} \times 3 / 19,3 = 3,1 \text{ ng/mL}$ ). PAH'lar için hesaplanan LOD değerleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.9 PAH'ların kalibrasyon grafikleri.



Şekil 2.9 (devam ediyor).

Çizelge 2.5 Kalibrasyon işlemlerine ait denklemler, R<sup>2</sup> ve LOD değerleri (y: pik alanı, x: konsantrasyon).

PAH'lar	Kalibrasyon Denklemi (20 - 500 ng/mL)	R <sup>2</sup>	LOD (ng/mL)
NAP	$y = 29,064x - 185,17$	R <sup>2</sup> = 0,9988	12.2
ACY	$y = 20,127x + 19,255$	R <sup>2</sup> = 0,9936	15.6
ACE	$y = 143,78x + 1089,3$	R <sup>2</sup> = 0,9969	3.1
FLU	$y = 12,973x - 265,53$	R <sup>2</sup> = 0,9947	5.6
PHE	$y = 389,66x + 3273$	R <sup>2</sup> = 0,9985	1.2
ANT	$y = 916,23x + 2215,5$	R <sup>2</sup> = 0,9966	0.6
PYR	$y = 92,66x + 589,47$	R <sup>2</sup> = 0,9978	4.2
FLT	$y = 79,412x + 301,89$	R <sup>2</sup> = 0,9988	5.5
BaA	$y = 316,41x + 3171,7$	R <sup>2</sup> = 0,9985	1.5
CHY	$y = 236,7x + 1853,8$	R <sup>2</sup> = 0,9988	2.0
BbF	$y = 247,01x + 1704,8$	R <sup>2</sup> = 0,9989	3.0
BaP	$y = 213,17x + 1516,4$	R <sup>2</sup> = 0,9996	3.3
DahA	$y = 50,904x + 424,45$	R <sup>2</sup> = 0,9993	14.0
IcdP	$y = 228,48x + 1860,9$	R <sup>2</sup> = 0,9990	2.6
BghiP	$y = 92,783x + 558,99$	R <sup>2</sup> = 0,9994	2.8

## 2.4 PAH'LARIN METOT GERİ KAZANANIMLARI

PAH'ların geri kazanımlarını belirleyebilmek için arazi çalışmaları sonucu toplanan karayosunu örneklerinden en temiz olduğu düşünülen yosun örneği seçilmiştir. Seçilen bu yosun örneğinin taşı, toprağı ve diğer maddeleri temizlendikten sonra 500 mL'lik bir erlene aktarılarak üzerine diklorometan ilave edilmiştir. Ultrasonik banyoda yarım saat süre ile iki kez ekstrakte edildikten sonra diklorometanı süzülen örnek, kurumaya bırakılmıştır. Temizlenen ve 5'er g şeklinde tartılan üç örneğe 250 ng PAH'ları içeren standart çözelti

ilavesi yapılarak deneysel prosedür bu üç örneğe uygulanmıştır. 5 g ağırlığında tartılan dördüncü örnek, herhangi bir standart ilavesi yapılmadan deneysel prosedüre tabi tutulmuştur. Son olarak bu dört örneğin kromatografik analizi yapılmıştır. Standart ilavesi yapılmayan yosun örneğindeki PAH miktarlarının da hesaba katılmasıyla belirlenen miktarın başlangıçta ilave edilen miktara oranından metot için PAH'ların geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. PAH'ların geri kazanım değerlerini hesaplamak için Eşitlik 2.1 kullanılmıştır. Ayrıca metot algılama limitleri (MDL) hesabı için 250 ng standart ilavesi yapılan yosun örneği analizinden elde edilen S/N oranları kullanılmıştır. MDL değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.2 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, naftalene ait pik başka bir safsızlıkla aynı alıkonma zamanında çakışmıştır. Dolayısıyla naftalen için kantitatif tayin yapılamamıştır ve naftalen bu çalışmadan çıkarılmıştır.

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \frac{(M_a - M_b)}{M} \times 100 \quad (2.1)$$

Ma: Standart madde ilavesi yapılan örnekte tespit edilen bileşik miktarı (ng)

Mb: Standart madde ilavesi yapılmayan örnekte tespit edilen bileşik miktarı (ng)

M: Başlangıçta ilave edilen bileşik miktarı

$$\text{MDL} \left( \frac{\text{ng}}{\text{g}} \right) = \frac{M (\text{ng}) \times 3 / (S/N)}{m (\text{g})} \quad (2.2)$$

MDL: Metot algılama limiti (ng/g)

M: Başlangıçta ilave edilen bileşik miktarı

S/N: Sinyal/gürültü oranı

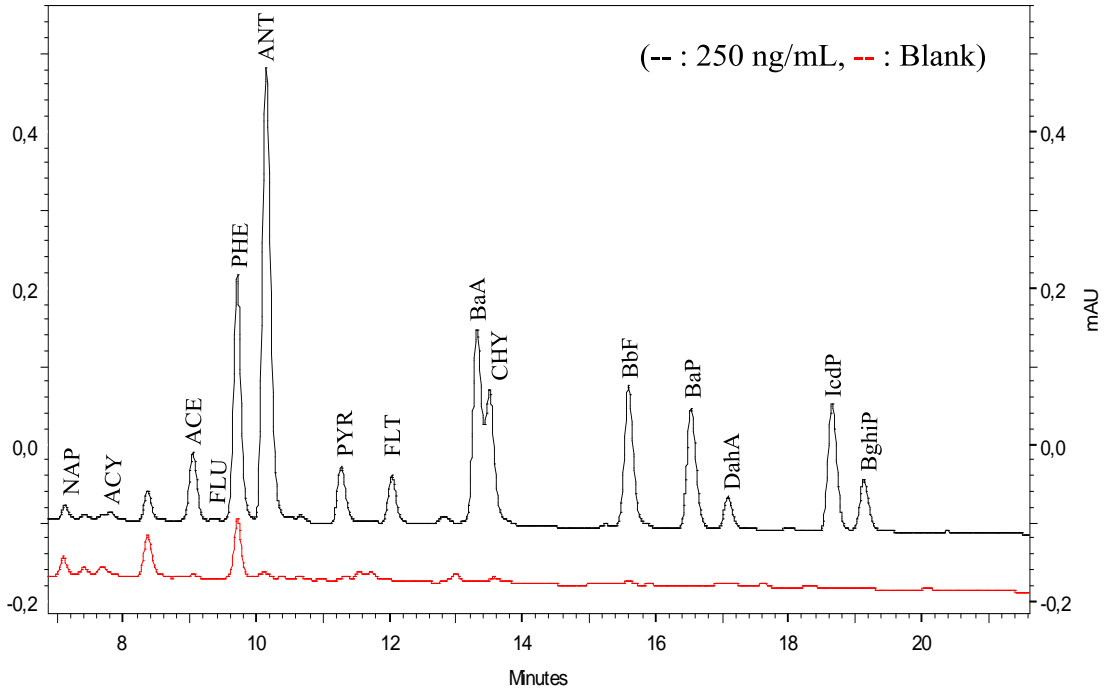
m: Tartılan yosun miktarı

MDL değerlerinin hesaplanmasında örneklenen karayosunu miktarı 5 g olarak alınmıştır. Uygulanan metot için hesaplanan PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. Ayrıca standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan örneklerin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları Şekil 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Karayosunu örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri (Her bir madde ilavesi için deney sayısı: 3, SD: standart sapma).

PAH'lar	250 ng Geri Kazanım (%) $\pm$ SD	MDL (ng/g)
ACY	42 $\pm$ 2	4,57
ACE	44 $\pm$ 3	0,44
FLU	40 $\pm$ 4	12,71
PHE	52 $\pm$ 3	0,12
ANT	54 $\pm$ 3	0,06
PYR	64 $\pm$ 5	0,47
FLT	69 $\pm$ 7	0,54
BaA	77 $\pm$ 7	0,13
CHY	69 $\pm$ 8	0,18
BbF	73 $\pm$ 5	0,43
BaP	75 $\pm$ 6	0,50
DahA	74 $\pm$ 7	1,92
IcdP	73 $\pm$ 6	0,49
BghiP	72 $\pm$ 5	1,24

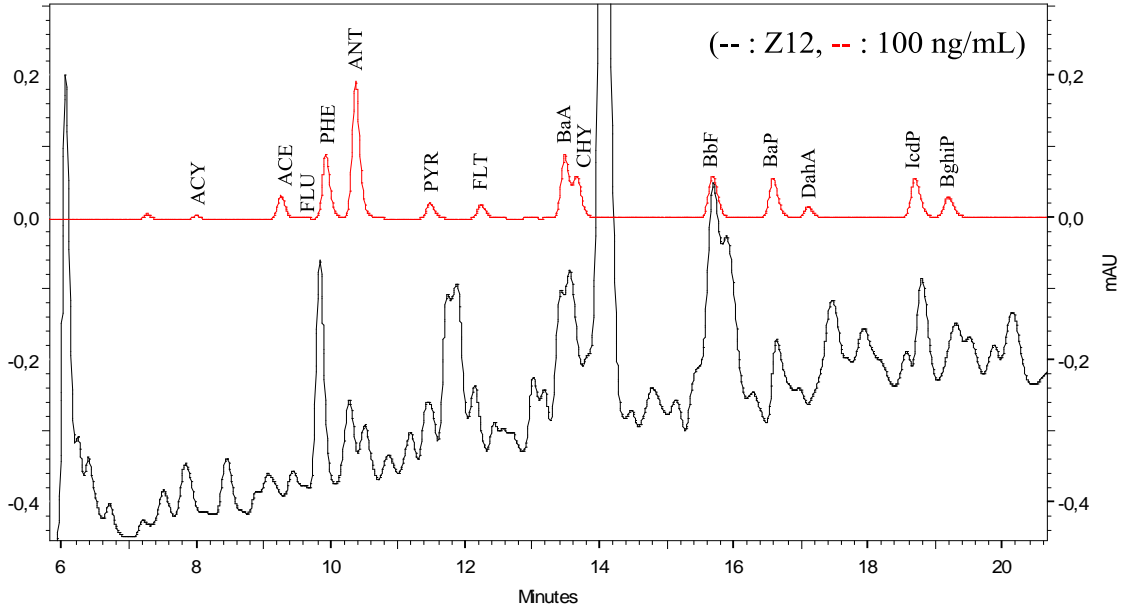
PAH'lar organik fazın uçurulması işlemiinde bir miktar kayba uğrar. Fakat PAH'lar arasında, iki veya üç halkalı düşük moleköl ağırlıklı olanların, büyük moleköl ağırlıklı olanlara oranla uçuculukları daha yüksektir. Çizelge 2.6 incelendiğinde üç halkalı düşük moleköl ağırlıklı ACY, ACE ve FLU'in geri kazanım değerlerinin düşük olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum literatürdeki bazı çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Miège et al. 2003, Mantis et al. 2005, Christensen and Arora 2007).



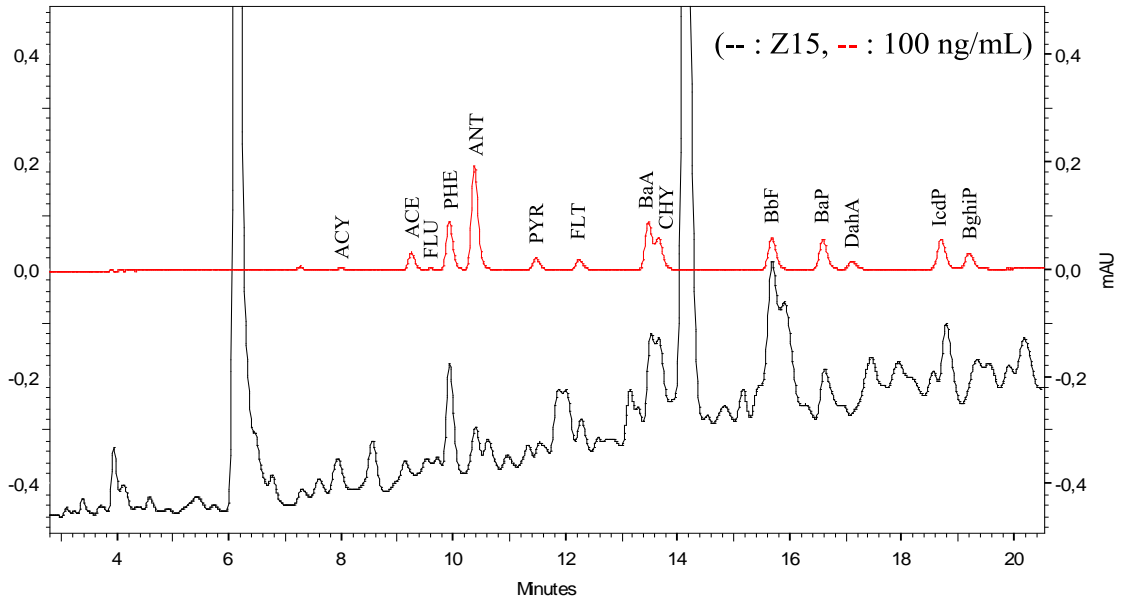
Şekil 2.10 Standart madde ilavesi yapılan ve yapılmayan örneklerin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.

## 2.5 ANALİZLERE AİT HPLC-UV KROMATOGRAMLARI

Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezinden toplanan karayosunu örneklerinin (Z12, Z15, E19 ve E21) analizlerinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları Şekil 2.11, Şekil 2.12, Şekil 2.13 ve Şekil 2.14’de verilmiştir. Ayrıca bu örnek kromatogramlara, 100 ng/mL’lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramı eklenerek örnek içindeki PAH’ların karşılaştırılması sağlanmıştır.

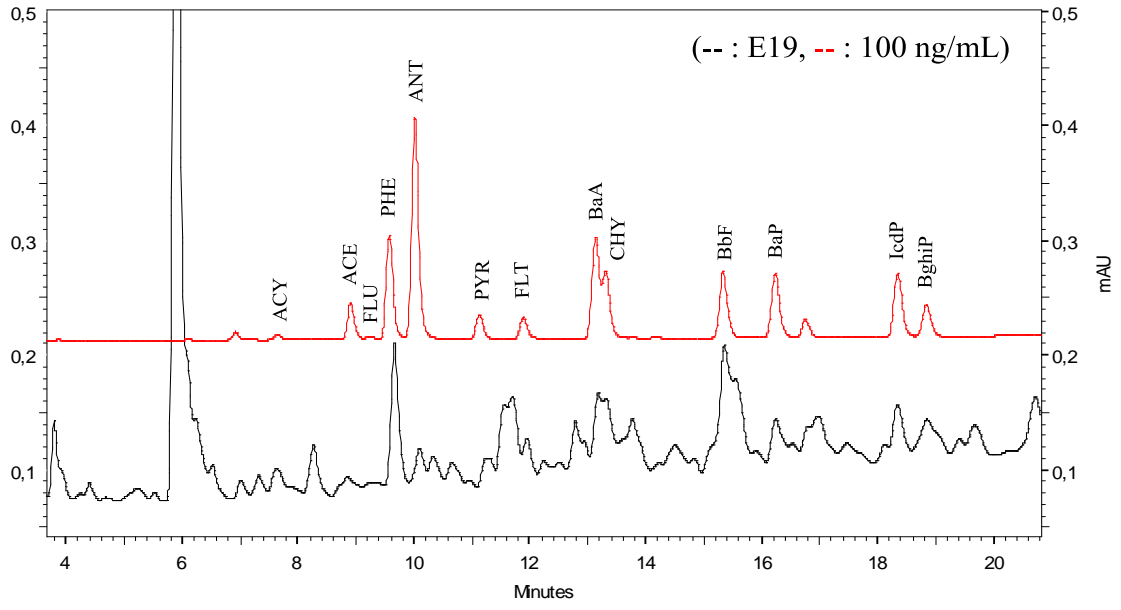


Şekil 2.11 Z12 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.

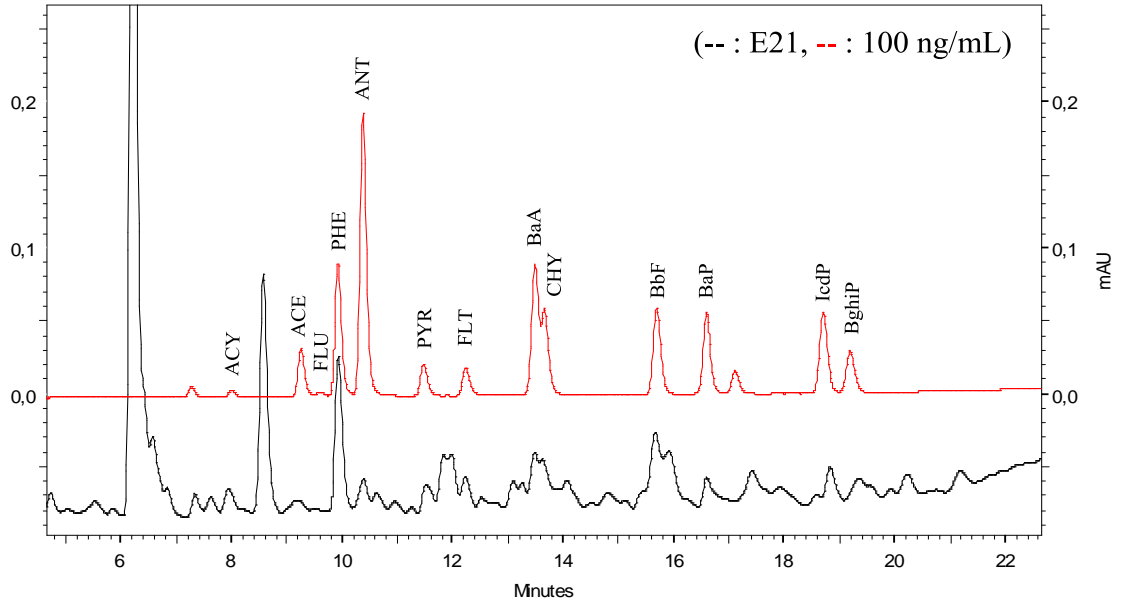


Şekil 2.12 Z15 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.





Şekil 2.13 E19 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.



Şekil 2.14 E21 örneğinin ve 100 ng/mL'lik standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen HPLC-UV kromatogramları.



## BÖLÜM 3

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

#### 3.1 KARAYOSUNU ÖRNEKLERİNDEKİ PAH KONSANTRASYONLARI

Hedeflenen bölgeyi tamamen inceleyebilmek için Haziran-Ağustos 2012 tarihleri arasında, Zonguldak il merkezinde toplam iki adet arazi çalışması ve Ereğli ilçe merkezinde toplam bir adet arazi çalışması yapılmıştır. Nispeten kuru periyotta yapılan arazilerde Zonguldak il merkezinde 17 örnekleme noktasından ve Ereğli ilçe merkezinde 21 örnekleme noktasından istenilen yosun türü (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) toplanmıştır. Arazi çalışmaları sonucu toplanan yosun örneklerinin tamamına standart bir ekstraksiyon ve temizleme yöntemi uygulandıktan sonra kromatografik analizi HPLC-UV ile yapılmıştır. Ardından karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları ng/g olarak hesaplanmıştır.

##### 3.1.1 Zonguldak İl Merkezi ve Ereğli İlçe Merkezi Örneklerindeki PAH Konsantrasyonları

Zonguldak il merkezinde toplam 17 yosun örneği ve Ereğli ilçe merkezinde toplam 21 yosun örneği, Haziran-Ağustos 2012 tarihleri arasında toplanmış ve analiz edilmiştir. Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezi yosun örneklerine ait PAH konsantrasyonlarının istatistiksel verileri sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Haziran-Ağustos 2012).

PAH	N	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Geometrik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
ACY	17	64,2	61,6	46,7	37,4	12,6	217,7
ACE	17	13,6	16,3	8,9	8,7	2,1	68,0
FLU	17	143,5	207,4	85,8	91,2	19,0	873,7
PHE	17	48,9	50,6	34,4	29,3	7,4	213,6
ANT	17	8,5	9,8	5,6	4,3	1,1	36,1
PYR	16	47,8	54,6	29,9	33,7	4,6	224,6
FLT	17	64,5	67,5	46,1	43,7	9,9	276,5
BaA	17	27,1	29,2	17,6	20,5	2,1	106,5
CHY	17	55,2	60,7	37,9	32,5	6,7	221,3
BbF	17	104,0	110,4	75,5	71,5	20,8	466,7
BaP	17	31,8	34,8	22,6	20,5	5,6	122,7
DahA	10	6,5	7,8	4,5	3,7	2,1	27,9
IcdP	17	39,2	31,9	30,9	33,8	7,6	128,4
BghiP	17	40,7	35,7	32,0	33,2	10,8	153,1
ΣPAH	17	688,3	729,4	490,7	430,0	111,7	2751,3

N: Bileşiklerin tayin edildiği örnek sayısı.

Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonu 688,3 ng/g olarak bulunmuştur. PAH bileşikleri arasında FLU (143,5 ng/g), BbF (104,0 ng/g) ve FLT (64,5 ng/g) hakimiyeti en yüksek bileşikler olarak bulunmuştur. DahA (6,5 ng/g), ANT (8,5 ng/g) ve ACE (13,6 ng/g) ise hakimiyeti en düşük bileşikler olarak tespit edilmiştir. Çizelge 3.1 incelendiğinde genellikle PAH konsantrasyonlarına ait standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Çevre örneklerinde yapılan analizlerden elde edilen sonuçlarda standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden yüksek olması karşılaşılan bir durumdur. Bunun sebebi örnekleme süresince örnek bileşimlerinde meydana gelen değişimlerdir (Pekey 2004).

Çizelge 3.2 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Haziran-Ağustos 2012).

PAH	N	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Geometrik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
ACY	18	11,1	5,0	10,1	9,7	5	21,3
ACE	18	1,8	1,1	1,5	1,9	0,5	4,3
FLU	6	22,3	5,0	21,9	21,4	17,0	29,6
PHE	21	9,8	4,3	8,9	7,9	3,3	19,2
ANT	21	1,5	1,6	1,1	0,9	0,2	7,4
PYR	20	8,4	4,1	7,5	7,1	2,1	16,0
FLT	20	10,6	5,9	9,0	8,5	2,6	21,5
BaA	21	6,1	11,9	3,6	3,0	1,0	57,5
CHY	21	6,8	6,3	4,7	4,8	0,9	24,2
BbF	21	16,3	12,6	13,1	12,0	4,4	57,6
BaP	21	7,2	9,1	4,0	3,3	0,9	35,7
IcdP	21	8,1	8,2	5,9	6,1	1,6	36,8
BghiP	21	9,4	11,9	6,4	5,5	2,2	56,5
ΣPAH	21	100,7	69,8	80,8	82,2	20,2	282,0

N : Bileşiklerin tayin edildiği örnek sayısı.

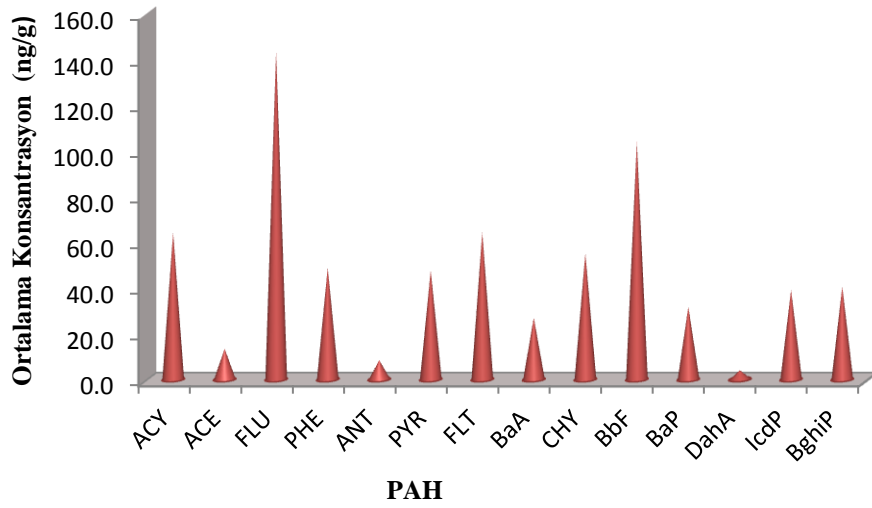
Not : Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerinde DahA tayin edilememiştir.

Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki ΣPAH konsantrasyonu 100,7 ng/g olarak bulunmuştur. PAH bileşikleri arasında FLU (22,3 ng/g), BbF (16,3 ng/g) ve ACY (11,1 ng/g) hakimiyeti en yüksek bileşikler ve ANT (1,5 ng/g), ACE (1,8 ng/g) ve BaA (6,1 ng/g) hakimiyeti en düşük bileşikler olarak tespit edilmiştir. Zonguldak ve Ereğli karayosunu örneklerinde hakimiyeti yüksek ve düşük olan bileşikler benzerlik göstermektedir.

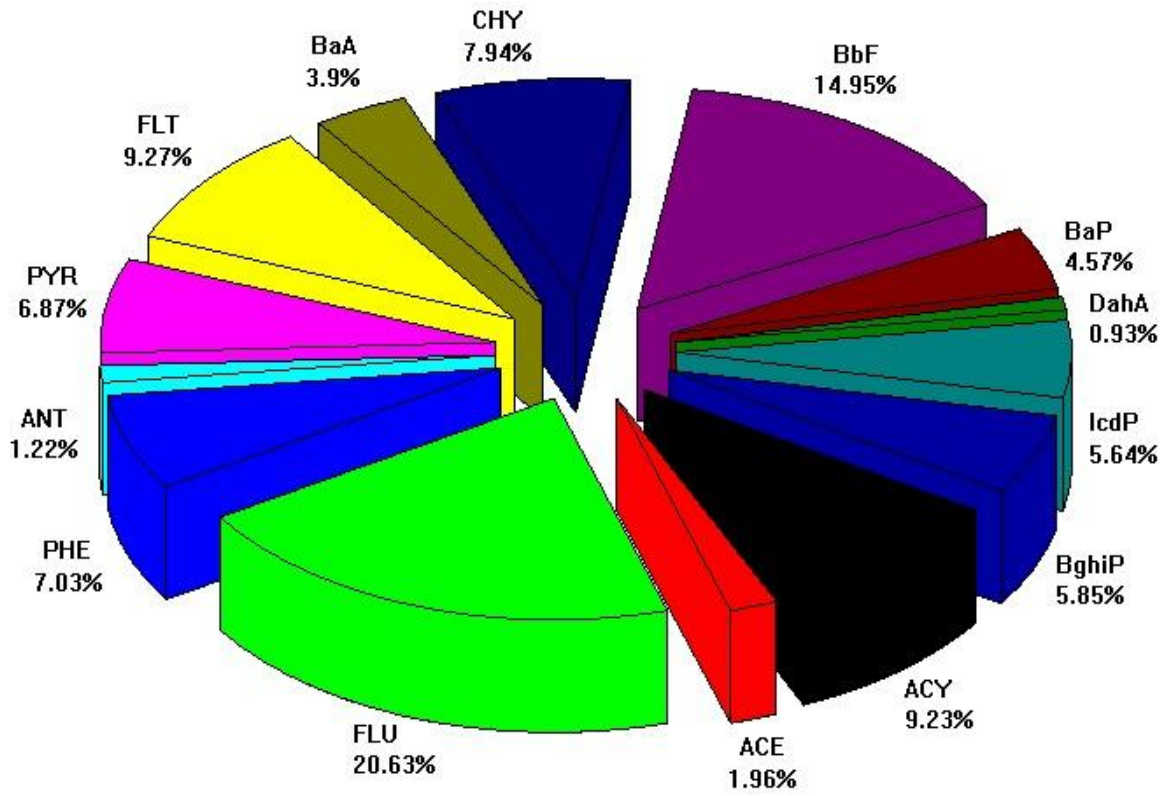
Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2 incelendiğinde PAH bileşiklerine ait aritmetik ortalama değerlerinin geometrik ortalama değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Geometrik ortalama, verilerin logaritmaları ortalamasının anti logaritması olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla aritmetik ortalama çok yüksek ve çok düşük konsantrasyon değerlerine duyarlı iken, geometrik ortalama verilerin logaritmaları kullanıldığından değerler arasındaki ani değişimlerden fazla etkilenmemektedir (Çabuk 2009). Genellikle geometrik ortalama, aritmetik ortalama ve medyan değerlerinin bir birine yakın olduğu durumlarda, konsantrasyon değerleri istatistiksel olarak normal dağılım göstermektedir. Aritmetik ortalamadan farklı olduğu durumlarda ise konsantrasyon değerleri genellikle log-normal

dağılım göstermektedir (Karakaş 2000). PAH'ların istatistiksel dağılımları Bölüm 3.1.2'de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

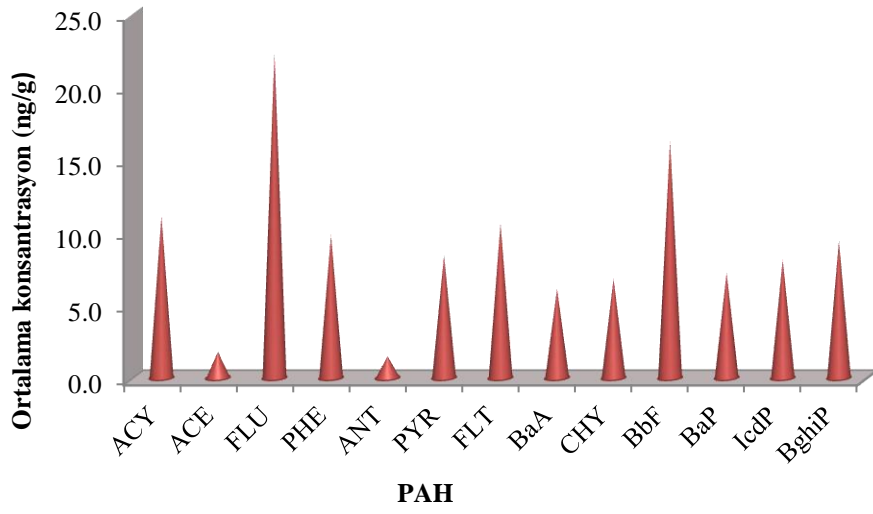
Zonguldak karayosunu örneklerinde FLU (143,5 ng/g), BbF (104,0 ng/g) ve FLT (64,5 ng/g), konsantrasyonları en yüksek bileşikler olarak göze çarpmaktadır. Şekil 3.1'de Zonguldak karayosunu örneklerinin konsantrasyon grafiği verilmiştir ve baskın olan bileşikler açıkça görülmektedir. Ayrıca konsantrasyon grafiğini desteklemek amacıyla PAH'ların yüzde bileşimleri belirlenmiştir. Zonguldak karayosunu örneklerinde FLU (% 20,63), BbF (% 14,95) ve FLT (% 9,27) hakimiyeti en yüksek bileşikler olarak bulunmuştur. DahA (6,5 ng/g, % 0,93), ANT (8,5 ng/g, % 1,22) ve ACE 13,6 ng/g, % 1,96) hakimiyeti en düşük bileşikler olarak Şekil 3.2'de göze çarpmaktadır. Bulunan sonuçlar literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir (Guo et al. 2003, Chun 2011, Ratola et al. 2011). Çabuk (2009) tarafından Zonguldak'ta yapılan çalışmada PM<sub>2,5</sub> ve PM<sub>2,5-10</sub> partikül fraksiyonlarında hakimiyeti yüksek PAH'lar olarak PYR, FLT, IcdP, CHY ve BbF bileşikleri tespit edilmiştir. Zonguldak bölgesinde partiküllerde ve karayosunlarında bulunan bileşik konsantrasyonlarının benzerlik gösterdiği ortadadır. Ereğli karayosunu örneklerinde ise FLU (22,3 ng/g), BbF (16,3 ng/g) ve ACY (11,1 ng/g) konsantrasyonları en yüksek bileşikler olarak göze çarpmaktadır. Şekil 3.3'de Ereğli karayosunu örneklerinin konsantrasyon grafiği verilmiştir ve baskın olan bileşikler açıkça görülmektedir. Ayrıca konsantrasyon grafiğini desteklemek amacıyla PAH'ların yüzde bileşimleri belirlenmiştir. Ereğli karayosunu örneklerinde FLU (% 18,68), BbF (% 13,65) ve ACY (% 9,30) hakimiyeti en yüksek bileşikler olarak bulunmuştur. ANT (1,5 ng/g, % 1,26), ACE (1,8 ng/g, % 1,51) ve BaA (6,1 ng/g, % 5,11) hakimiyeti en düşük bileşikler olarak Şekil 3.4'de göze çarpmaktadır. Bulunan sonuçlar literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir (Guo et al. 2003, Chun 2011, Ratola et al. 2011) Ereğli ve Zonguldak PAH konsantrasyonları arasında bariz bir fark olmasına rağmen konsantrasyonu yüksek ve düşük olan bileşikler benzerdir.



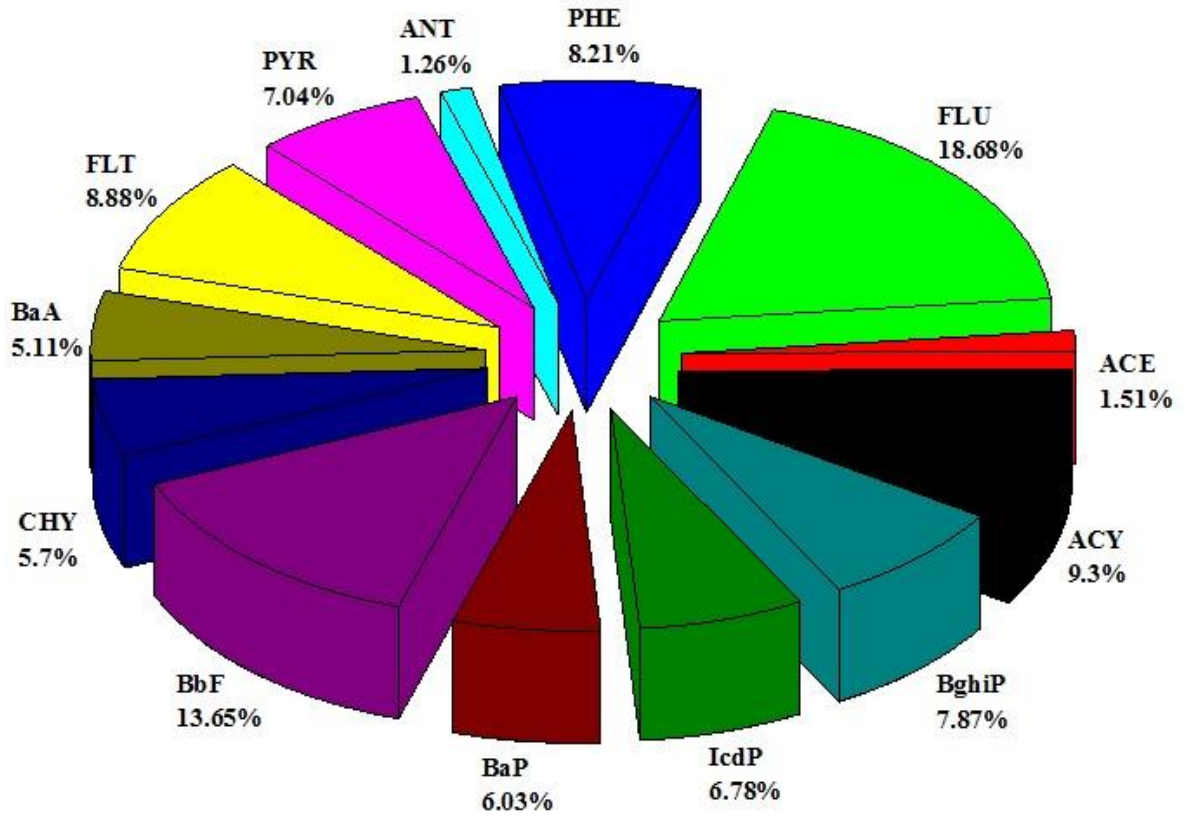
Şekil 3.1 Zonguldak karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin ortalama konsantrasyonları.



Şekil 3.2 Zonguldak karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları.



Şekil 3.3 Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin ortalama konsantrasyonları.



Şekil 3.4 Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları.



PAH'ların molekül yapısına göre dağılımlarının belirlenmesi amacıyla 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH'lar kendi içerisinde ayrıca değerlendirilmiştir. Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezi yosun örneklerine ait 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH konsantrasyonlarının istatistiksel verileri sırasıyla Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler.

ΣPAH'lar	Aritmetik ortalama	Standart Sapma	Medyan	Konsantrasyon aralığı (ng/g)
Σ3-Halkalı PAH'lar	279	325	173	42-1275
Σ4-Halkalı PAH'lar	192	207	130	25-818
Σ5-Halkalı PAH'lar	138	144	92	26-589
Σ6-Halkalı PAH'lar	80	67	66	18-282

Çizelge 3.4 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH konsantrasyonlarına (ng/g) ait istatistiksel veriler.

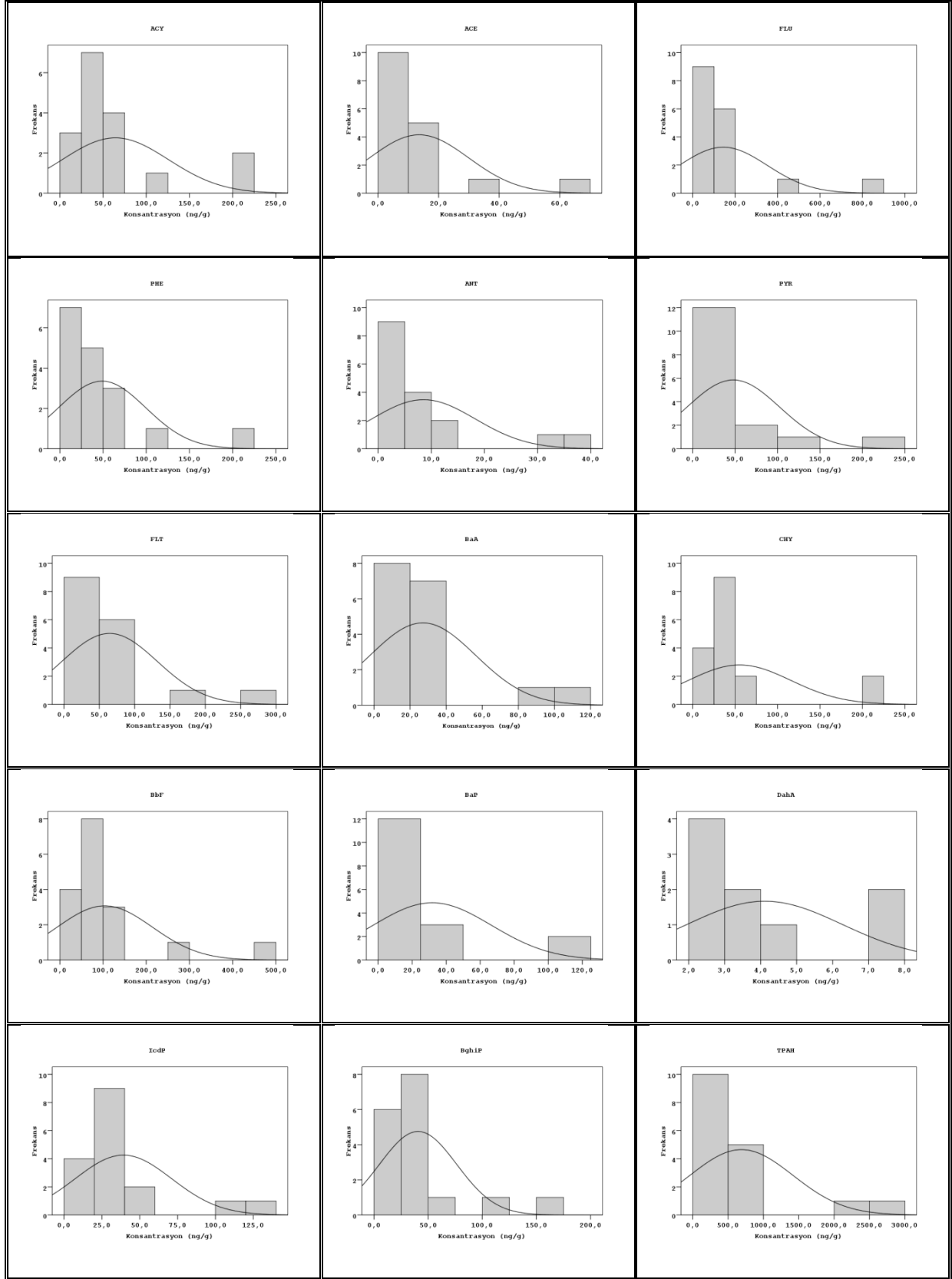
ΣPAH'lar	Aritmetik ortalama	Standart Sapma	Medyan	Konsantrasyon aralığı (ng/g)
Σ3-Halkalı PAH'lar	29	20	21	7-75
Σ4-Halkalı PAH'lar	31	22	23	2-96
Σ5-Halkalı PAH'lar	23	20	14	5-77
Σ6-Halkalı PAH'lar	17	20	12	4-93

Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyon aralığı, Σ3 halkalı PAH'lar için 42-1275 ng/g, Σ4 halkalı PAH'lar için 25-818 ng/g, Σ5 halkalı PAH'lar için 26-589 ng/g ve Σ6 halkalı PAH'lar için 18-282 ng/g olarak bulunmuştur. Zonguldak il merkezi örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları Σ3 halkalılar için % 40,5, Σ4 halkalılar için 27,9, Σ5 halkalılar için % 20,0 ve Σ6 halkalılar için % 11,6 olarak tespit edilmiştir. Σ3 halkalı ve Σ4 halkalı PAH'ların konsantrasyonlarının baskın olduğu ve sonuçların literatürle uyum sağladığı bulunmuştur (Orliński 2002, Dolegowska and Migaszewski 2011).

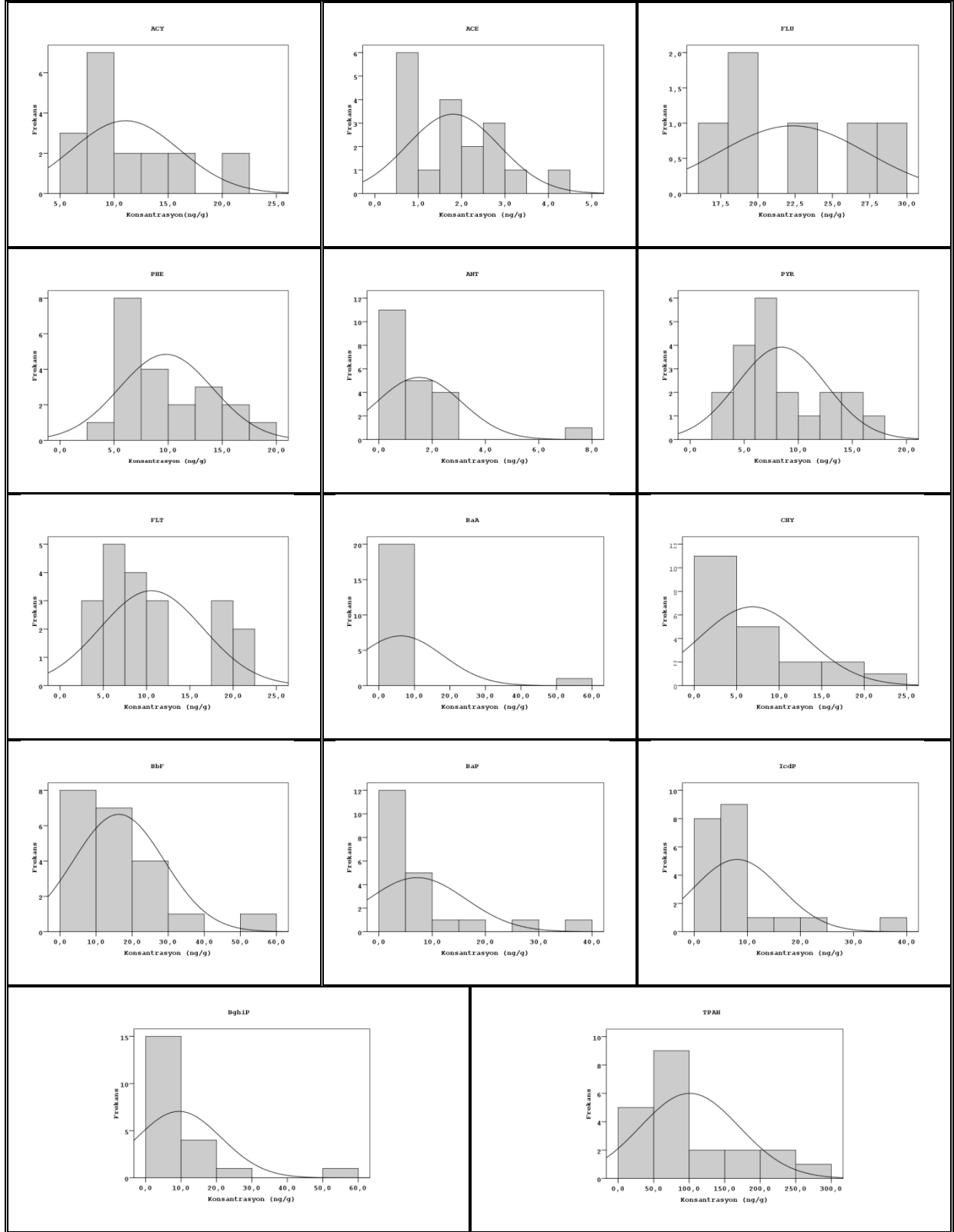
Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları;  $\Sigma 3$  halkalı PAH'lar için 7-75 ng/g,  $\Sigma 4$  halkalı PAH'lar için 2-96 ng/g,  $\Sigma 5$  halkalı PAH'lar için 5-77 ng/g ve  $\Sigma 6$  halkalı PAH'lar için 4-93 ng/g olarak bulunmuştur. Ereğli ilçe merkezi örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları  $\Sigma 3$  halkalılar için % 29,  $\Sigma 4$  halkalılar için % 31,  $\Sigma 5$  halkalılar için % 23 ve  $\Sigma 6$  halkalılar için % 17 olarak tespit edilmiştir.  $\Sigma 3$  ve  $\Sigma 4$  halkalı PAH'ların konsantrasyonlarının baskın olduğu ve sonuçların literatürle uyum sağladığı bulunmuştur (Orliński 2002, Dolegowska and Migaszewski 2011).

### 3.1.2 Karayosunlarındaki PAH'ların İstatistiksel Dağılımları

Haziran–Ağustos 2012 örnekleme periyodu içinde karayosunlarındaki PAH konsantrasyonlarının istatistiksel dağılımları SPSS 13.0 paket programı kullanılarak incelenmiştir. Karayosunlarındaki PAH'ların normal veya log-normal dağılım gösterip göstermedikleri Kolmogorov-Smirnov (KS) testleri ile belirlenmiştir. KS testinde PAH bileşiğine ait merkezi tek bir değer yerine veri seti dağılımının tamamı kullanılır ve deneysel dağılım fonksiyonu ile hipotez edilen dağılım karşılaştırılır (Pekey 2004). Bu test ile toplanan verilerin normal dağılım gösterip göstermediklerini incelemek mümkündür. Öncelikle Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezi örneklerindeki PAH'ların normal dağılım gösterip göstermedikleri test edilmiştir. Test sonucunda, elde edilen anlamlılık değerlerine ( $P$ ) göre PAH'ların normal dağılım gösterdiği kabul edilmiş ( $P>0,05$ ) ya da reddedilmiştir ( $P<0,05$ ). Daha sonra normal dağılım göstermeyen PAH'ların log-normal dağılım gösterip göstermedikleri test edilmiştir. Bunun için verilerin logaritması alınıp, bu logaritma verilerinin normal dağılım gösterip göstermedikleri test edilmiştir. Yine test sonucunda, elde edilen anlamlılık değerlerine göre PAH'ların log-normal dağılım gösterip göstermedikleri kabul edilmiş ( $P>0,05$ ) ya da reddedilmiştir ( $P<0,05$ ). Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezi PAH konsantrasyonlarına ait frekans histogramları sırasıyla Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmiştir. PAH'ların frekans dağılım parametreleri ise sırasıyla Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.5 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları.



Şekil 3.6 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları.

Çizelge 3.5 Zonguldak il merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans dağılım parametreleri.

PAH'lar	N	Çarpıklık (Skewness)	Basıklık (Kurtosis)	P	Dağılım şekli
ACY	17	1,90	2,73	0,12	Normal
ACE	17	2,76	8,11	0,11	Normal
FLU	17	3,17	10,61	0,46	Log-normal
PHE	17	2,49	6,98	0,19	Normal
ANT	17	2,25	4,42	0,14	Normal
PYR	16	2,57	7,57	0,22	Normal
FLT	17	2,51	6,30	0,06	Normal
BaA	17	2,20	4,23	0,05	Normal
CHY	17	2,33	4,57	0,55	Log-normal
BbF	17	2,73	7,71	0,37	Log-normal
BaP	17	2,39	4,72	0,45	Log-normal
DahA	9	1,14	-0,04	0,75	Normal
IcdP	17	2,06	4,01	0,07	Normal
BghiP	17	2,44	6,25	0,11	Normal
ΣPAH	17	2,37	4,85	0,59	Log-normal

Çizelge 3.6 Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH'ların frekans dağılım parametreleri.

PAH'lar	N	Çarpıklık (Skewness)	Basıklık (Kurtosis)	P	Dağılım şekli
ACY	18	0,86	-0,04	0,55	Normal
ACE	18	0,63	0,02	0,76	Normal
FLU	6	0,48	-1,51	0,89	Normal
PHE	21	0,75	-0,44	0,24	Normal
ANT	21	2,83	9,67	0,24	Normal
PYR	20	0,56	-0,71	0,60	Normal
FLT	20	0,76	-0,74	0,35	Normal
BaA	21	4,41	19,86	0,70	Log-normal
CHY	21	1,51	1,78	0,24	Normal
BbF	21	2,04	4,87	0,18	Normal
BaP	21	2,17	4,41	0,06	Normal
IcdP	21	2,68	7,68	0,65	Log-normal
BghiP	21	3,43	13,23	0,09	Normal
ΣPAH	21	1,19	0,78	0,31	Normal

Çarpıklık (Skewness) dağılımın simetrik olmasının bir ölçüsü olarak nitelendirilmektedir. Simetrik dağılımlarda çarpıklık değeri sıfırdır. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 incelendiğinde histogramlardaki çubukların sağ tarafa doğru küçüldüğü görünmektedir. Çubuk yüksekliklerinin küçüldükleri taraflara “kuyruk” adı verilmektedir. Histogramlardaki kuyrukların görüntüsü dağılımın çarpıklığının türünü belirler. Çarpıklık değerinin sıfırdan büyük olduğu durumlarda sağdaki kuyruk daha uzundur ve dağılımın kütlesi grafiğin sol tarafında yoğunlaşmıştır. Bu tür dağılımlar için “sağdan çarpık” ifadesi kullanılır. Çarpıklık değerinin sıfırdan küçük olduğu durumlarda ise soldaki kuyruk daha uzundur ve dağılımın kütlesi grafiğin sağ tarafında yoğunlaşmıştır. Bu tür dağılımlar için ise “soldan çarpık” ifadesi kullanılır (Çabuk 2009). Bu çalışmada ve genellikle çevre araştırmalarında sağdan çarpık dağılımlar daha yaygındır. Basıklık (Kurtosis) ise dağılımın yayvan ya da dik olmasının bir ölçüsü olarak nitelendirilir. İdeal normal dağılımlarda basıklık değeri sıfırdır. Basıklık değerinin sıfırdan büyük olduğu durumlarda dağılım dik, sıfırdan küçük olduğu durumlarda ise yayvandır (Karakaş 2000, Gaga 2004, Işıkdemir 2006).

Elde edilen sonuçlara göre, Zonguldak ve Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH’ların büyük bir kısmı normal dağılım göstermiştir. Zonguldak örneklerinde FLU, CHY, BbF, BaP ve ΣPAH, Ereğli örneklerinde BaA ve IcdP log-normal dağılım göstermiştir. Çarpıklık değerleri Zonguldak ve Ereğli örneklerindeki bileşikler için sıfırdan büyük bulunmuştur. Bu da bileşiklerin sağdan çarpık bir dağılım izlediği anlamına gelmektedir.

### **3.1.3 Karayosunu Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması**

PAH konsantrasyonları bölgeden bölgeye önemli derecede değişim göstermektedir. Bir bölgedeki PAH miktarı o bölgenin yerel ve bölgesel endüstriyel faaliyetlerine, motorlu araç trafiğine, bölgenin coğrafyasına ve iklimine önemli derece bağlıdır (Querol et al. 2004). Bu çalışmada Zonguldak il merkezi ve Ereğli bölgesinden toplanan karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları, dünyanın farklı bölgelerinde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırılan bölgelerin farklı karakteristik özellikleri olmasına rağmen bu çalışmada çıkan sonuçlar hakkında genel bir profil elde edilmesi amaçlanmıştır. Dünyanın farklı bölgelerinde karayosunlarıyla yapılan çalışmalardan elde edilen PAH konsantrasyonları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Dünyanın farklı bölgelerinde karayosunlarıyla yapılan çalışmalardan elde edilen PAH konsantrasyonları.

Bölge	Yosun türü	Bölge özellikleri	Biyomonitör tekniği	Toplam PAH (ng/g)	Referans
Zonguldak, Türkiye	<i>Hypnum cupressiforme</i>	Endüstriyel kaynaklar, Eysel ısınma	Pasif	Merkez: 111,7-2751,3 Ereğli: 20,2-282,0	Bu çalışma
Finlandiya	<i>Pleurozium schreberi</i>	Motorlu taşıtlar	Aktif	120-480	Viskari et al. (1997)
Finlandiya	<i>Pleurozium schreberi</i>	Motorlu taşıtlar	Aktif	166-404	Viskari (2000)
Polonya	<i>Hylocomium splendens</i>	Motorlu taşıtlar	Aktif	828-3573	Orlinski (2002)
Çek Cumhuriyeti	<i>Hypnum cupressiforme</i>	Kömür ve petrol şirketleri, Fabrikalar	Pasif	< 0,3-16,733	Holoubek et al. (2000)
Kuzey İtalya	<i>Tortula muralis</i>	Eysel ısınma, Motorlu taşıtlar, Endüstriyel aktiviteler	Pasif	0,2-1,5	Gerdol et al. (2002)
Macaristan	<i>Hypnum cupressiforme</i>	Yerel endüstri, Kömür ve petrol yanması, Trafik	Pasif	1567-10,450	Ötvös et al.(2004)
Polonya	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Eysel ısınma, Motorlu taşıtlar	Pasif	183-1629	Galuszka (2007)
Alaska	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Odun yanması, Orman yangınları	Pasif	80-3390	Migaszewski et al. (2009)
Polonya	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Eysel ve endüstriyel kömür kullanımı, Motorlu taşıtlar, Orman yangınları	Pasif	473-2970	Migaszewski et al. (2009)
Polonya	<i>Hylocomium splendens, Pleurozium schreberi</i>	Eysel ve endüstriyel kömür kullanımı, Motorlu taşıtlar, Enerji santralleri	Pasif	558-4457	Sabina Dolegowska, Zdzislaw M. Migaszewski (2011)

Bu çalışmada, Zonguldak ve Ereğli bölgesi örneklerinden elde edilen sonuçlar kendi içinde değerlendirildiğinde, Zonguldak il merkezi yosun örneklerinde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu Ereğli bölgesi örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonundan yaklaşık 6 kat daha yüksektir. Zonguldak bölgesinde hava kalitesini etkileyen en önemli faktör yanma prosesleri sonucu atmosfere salınan kirleticilerdir. Yanma kaynaklı hava kirleticileri evsel ısınmadan, endüstriyel tesislerden ve motorlu taşıtlardan atmosfere salınmaktadır. Kötü koşullarda gerçekleşen yanma işlemi, yakıt olarak fosil yakıtların kullanımı, kalitesiz yakıtların kullanımı, bilinçsiz yakma ve yakma sistemlerinin bakımsız ve onarımsız olması hava kirliliğinin en önemli nedenleridir. Yakıtların tam yanma için gerekli standartları sağlamaması ve yakma sistemlerinin uygun olmaması sonucunda eksik yanma gerçekleşmekte ve bu sayede karbon monoksit, hidrokarbonlar, uçucu organik bileşikler ve partikül maddeler gibi hava kirleticileri meydana gelmektedir (Zeydan 2008). Zonguldak'ta düzensiz kentleşmeye bağlı olarak gece konu sayısının oldukça fazla olması ve özellikle kış aylarında bu evlerde ısınma amacıyla düşük kalitede işlenmemiş kömürün kullanılması havadaki PAH konsantrasyonlarını önemli ölçüde artırmaktadır. Zonguldak atmosferindeki PAH miktarları, PAH'ların mevsimsel değişimleri ve kaynakları daha önceden yapılan çalışmalarla detaylı olarak incelenmiştir. Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında yapılan ölçümler sonucunda, Zonguldak il merkezinde özellikle kış aylarında PAH konsantrasyonları çok yüksek seviyelere ulaşmıştır. PAH konsantrasyonları Ekim ayında ısınma sezonunun başlamasıyla aniden artış göstermiş ve Mayıs ayında ısınma sezonunun bitmesiyle birlikte PAH konsantrasyonları önemli ölçüde azalmıştır (Akyüz and Çabuk 2009). Zonguldak'taki PAH konsantrasyonlarının önemli bir bölümü evsel ısınma kaynaklıdır. Bunun yanında endüstriyel faaliyetlerin ve trafiğin katkısından söz edilebilir. Ayrıca şehir merkezinin çok dar bir alanda toplanması ve çevre yolunun bulunmaması nedeniyle motorlu taşıtlar, Zonguldak'taki PAH seviyelerinin artmasına önemli katkı yapmaktadır.

Ereğli bölgesindeki PAH miktarlarının Zonguldak'a göre düşük çıkmasının en önemli nedenleri arasında yakıt olarak doğal gazın kullanılıyor olması gösterilebilir. Doğal gaz, diğer yakıt türleri ile karşılaştırıldığında çok daha temiz bir enerji kaynağıdır. Ülkemizin birçok bölgesinde son yıllarda yoğun kentleşme ile ortaya çıkan hava kirliliğini gidermede doğal gazdan faydalanma yoluna gidilmektedir ve bu bölgelerde doğal gaz kullanımıyla birlikte hava kirliliği önemli ölçüde azalma göstermiştir (Keçebaş vd. 2010, Çay ve Yıldız 2011). Ereğli bölgesindeki PAH konsantrasyonlarının daha düşük çıkmasının bir diğer nedeni de



bölgede faaliyet gösteren Ereğli Demir-Çelik Fabrikalarının (ERDEMİR) oldukça yeni teknolojiye sahip olması ve emisyonların azaltılması için çok büyük yatırımlar yapmasıdır. Ayrıca biyolojik monitör tekniğiyle Zonguldak ve Ereğli de yapılan atmosferik ağır metal birikim çalışmalarında, Ereğli ağır metal miktarları Zonguldak ağır metal miktarlarından düşük çıkmıştır (Uyar et al. 2008, Uyar et al. 2009).

Viskari et al. (1997) tarafından Finlandiya yapılan çalışmada aktif biyolojik monitör tekniği kullanılmıştır. Aktif biyolojik monitör tekniğinde temiz olduğu düşünülen ya da temizlenen yosun örnekleri yosun çantalarına koyulmakta ve çalışılacak yerlere asılmaktadır. Yapılan bu çalışmada yosun örnekleri (*Pleurozium schreberi*) trafiğin yoğun olduğu otoyoldan 10 m, 30 m, 60 m ve 100 m uzaklaşarak belli yerlere yerleştirilmiştir. Otoyol çevresinde bir ay kalan örnekler tekrar toplanarak kromatografik analizi yapılmıştır. Otoyoldan uzaklaştıkça PAH birikim seviyelerinin düştüğü görülmüştür. 120-480 ng/g aralığında çıkan veriler Ereğli ile benzerlik göstermektedir fakat Zonguldak ile kıyaslandığında Zonguldak'ın PAH birikim seviyelerinin oldukça yüksek olduğu ortadadır.

Viskari (2000) tarafından yapılan bir başka çalışmada da aktif biyolojik monitör tekniği kullanılmıştır. Yapılan çalışmanın özgünlüğü, yosun örneklerinin günlük trafik yoğunlukları farklı olan yolların civarına yerleştirilmesidir. Trafikten kaynaklanan PAH birikim seviyelerini bulmak için otoyol, şehir merkez yolu ve kırsal kesimde bir yol seçilmiştir. Yapılan analizler sonucunda PAH birikim miktarı otoyol etrafından toplanan örneklerde 403,9 ng/g, şehir merkezi yolundan toplanan örneklerde 299,6 ng/g ve kırsal kesimde kalan yolun etrafından toplanan örneklerde ise 160,9 ng/g olarak bulunmuştur. Kırsal kesime doğru gidildikçe PAH birikim miktarlarının düştüğü saptanmıştır. İnsanlar trafiğin yoğun olduğu büyük şehirlerde kanserojenik özellikleri ile insanları tehdit eden PAH'lara daha yüksek seviyelerde maruz kalmaktadır (Viskari 2000). Zonguldak ve Ereğli'de bulunan PAH miktarlarının bir kısmı trafikten gelmektedir. Fakat Zonguldak'ın bir kömür şehri olduğu düşünülürse, trafikten gelen kirlilik kömürden gelen kirliliğin yanında ihmal edilebilecek düzeydedir.

Orlinski (2002) tarafından yapılan çalışmada, toplam PAH miktarının 828-3573 ng/g aralığında değiştiği bulunmuştur. Varşova'da yapılan bu çalışmada motorlu araçlardan kaynaklanan kirlilik seviyesi Zonguldak'a göre farklılık göstermektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Varşova'nın PAH birikim seviyelerinin daha yüksek olduğu

görülmektedir. Bununla beraber yapılan bu çalışmada fenantren, floranten, piren gibi üç ve dört halkalı bileşiklerin miktarlarının yüksek olduğu vurgulanmıştır (Orliński 2002).

Holoubek (2000) tarafından Çek Cumhuriyeti'nde yapılan çalışmada 1988-1994 yılları arasında Kosetice, Valesske Mezirici ve Vresova bölgelerindeki endüstriyel faaliyetlerden, kömür ve petrol şirketlerinin emisyonlarından kaynaklanan PAH miktarları çalışılmıştır. Kullanılan yosun türü (*Hypnum cupressiforme* Hedw.), endüstriyel salınım ve kömür kullanımı bakımından çalışmamızla ortak yönler taşımaktadır. Yapılan çalışmada toplam PAH miktarı <0,3-16,733 ng/g aralığında bulunmuştur ve birkaç yıl süren çalışmada PAH miktarlarının geniş bir aralığı sunulmuştur. PAH miktarlarının çalışılan bölgedeki faaliyetlerle değişim gösterdiği vurgulanmıştır (Holoubek et al. 2000). Zonguldak bölgesi için bulunan konsantrasyonlara oranla yaklaşık 8 kat daha fazla olduğu görülmektedir.

Kuzey İtalya'da Ferrara kentinde yapılan çalışmada kırsal kesimdeki PAH birikim miktarları incelenmiştir. Örnekler 1999 yılında yerel emisyon kaynaklarından 10 km, trafiğin aktığı yollardan 1 km uzak olan kırsal bölgeden kış mevsimi sonlarında toplanmış ve analiz edilmiştir. Endüstrinin ve trafiğin olmadığı bölgede toplam PAH konsantrasyonunun 0,2-1,5 ng/g olduğu tespit edilmiştir. Zonguldak ve Ereğli ile kıyaslandığında Ferrara kentindeki PAH miktarların çok düşük olduğu ve PAH konsantrasyonu bakımından hava kalitesinin oldukça iyi olduğu ortaya çıkmaktadır (Gerdol et al. 2002).

Ötvös et al. (2004) tarafından Macaristan'da yapılan çalışma, *Hypnum cupressiforme* Hedw. yosun örnekleri tercih edilmesi bakımından çalışmamızla benzerlik göstermektedir. Macaristan'ın farklı bölgelerinden Eylül – Kasım 1997 tarihleri arasında toplam 29 örnek toplanmış ve yapılan analizler sonucunda toplam PAH konsantrasyonunun 1567-10,450 ng/g aralığında olduğu bulunmuştur (Ötvös et al. 2004). Macaristan da yapılan bu çalışmada PAH konsantrasyonları Zonguldak bölgesinden 4 kat ve Ereğli bölgesinden 37 kat daha fazladır.

Evsel ısınmadan ve motorlu taşıtlardan kaynaklanan PAH konsantrasyonlarının araştırıldığı Galuszka (2007) tarafından Güney Polonya'da yapılan çalışmada, Holy Cross dağlarından iki ayrı yosun türü ve toplam 20 örnek alınmıştır. 183-1629 ng/g aralığında değişen konsantrasyonlar Zonguldak bölgesi sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir fakat Ereğli bölgesi konsantrasyon değerlerinden yaklaşık 6 kat daha fazladır. İncelen örneklerde 4 halkalı

PAH'ların toplam PAH miktarında en büyük paya sahip olduğu vurgulanmıştır (Gałuszka 2007).

Migaszewski et al. (2009) tarafından yapılan çalışma hem Polonya'da hem de Alaska'da yürütülmüştür. Yosun örnekleri (*Hylocomium splendens* ve *Pleurozium schreberi*) 2-8 Ağustos 2007 tarihleri arasında Alaska'dan ve 18-25 Temmuz 2007 tarihleri arasında Polonya'da bulunan Holy Cross dağlarından toplanmıştır. Toplamda 44 örnek toplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda Alaska'da toplam PAH konsantrasyonunun 80-3390 ng/g aralığında olduğu ve Polonya'da toplam PAH konsantrasyonunun 473-2970 ng/g aralığında olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar Zonguldak bölgesiyle yakınlık göstermektedir fakat Ereğli bölgesi konsantrasyon aralığından çok fazla olduğu ortaya çıkmaktadır. Alaska'da güneşlenme süresinin kısa olmasına ve yıllık sıcaklık ortalamasının düşük olmasına bağlı olarak ısınma amaçlı odun yakılmasının PAH konsantrasyonlarını büyük ölçüde artırdığı vurgulanmıştır (Migaszewski et al. 2009).

Dolegowska ve Migaszewski (2011) tarafından yapılan çalışma Polonya'nın Kielce kentinde yapılmıştır. 2008 yılının Temmuz ayı başında ve sonunda 24 istasyondan toplam 48 yosun örneği (*Hylocomium splendens* ve *Pleurozium schreberi*) toplanmıştır. Diagnostik oranların literatürle ilişkilendirilmesi sonucu evsel ve endüstriyel kömür kullanımının, motorlu taşıtların ve enerji santrallerinin kaynak olarak belirtildiği çalışmada, toplam PAH konsantrasyonu aralığı 558-4457 ng/g olarak bulunmuştur. Emisyon kaynakları bakımından Zonguldak ve Ereğli bölgesiyle yakınlık gösteren bu çalışmanın konsantrasyon değerleri yaklaşık olarak Zonguldak bölgesinin 2 katı ve Ereğli bölgesinin 15 katı kadardır.

### **3.2 PAH'LARIN KAYNAK ANALİZLERİ**

Diagnostik oranlar olarak bilinen bazı spesifik PAH'ların konsantrasyon oranları, emisyon kaynaklarının karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. IcdP/(IcdP+BghiP), FLT/(FLT+PYR), ANT/(ANT+PHE), BaA/(BaA+CHY), BaP/BghiP ve FLT/PYR emisyon kaynaklarının belirlenmesinde en sık kullanılan diagnostik oranlardır (De Martinis et al. 2002, Bourotte et al. 2005, Mandalakis et al. 2005, Zhou et al. 2005, Fang et al. 2006). Literatürdeki pek çok çalışmada, IcdP/(IcdP+BghiP) oranı için 0,50 ve üzerindeki değerler kömürün yanmasından kaynaklanan emisyonlar olarak değerlendirilmektedir (Mandalakis et al. 2005, Zhou et al. 2005, Fang et al. 2006). Ayrıca IcdP/(IcdP+BghiP) oranı, 0,20'nin altında kalan

değerler petrolden kaynaklanan emisyonlar, 0,20-0,50'nin arasında kalan değerler ham petrol ve araçlardan kaynaklanan emisyonlar olarak değerlendirilmektedir (Mandalakis et al. 2005). ANT/(ANT+PHE) oranı için 0,1'den büyük olan değerler yine kömür yanması, 0,1'den küçük olan değerler ise taşıt egzozları olarak değerlendirilmektedir (Yunker et al. 2002, Vasilakos et al. 2007). PAH'lar için belirlenen diagnostik oranlar ve bu oranlarla ilişkilendirilen emisyon kaynakları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8 Literatürdeki bazı diagnostik oranlar ve emisyon kaynakları.

	$\frac{IcdP}{(IcdP + BghiP)}$	$\frac{FLT}{(FLT + PYR)}$	$\frac{ANT}{(ANT + PHE)}$	$\frac{BaP}{BghiP}$	$\frac{BaA}{(BaA + CHY)}$	$\frac{FLT}{PYR}$
Kömür yanması	0,56	> 0,5	> 0,1	0,9-6,6	> 0,35	1,4
Taşıt eksozları	0,18-0,40	0,4-0,5	< 0,1	0,3-0,44	0,2-0,35	< 1
Odun yanması	0,62	> 0,5			0,43	
Kök üretim				5,1		
Bu çalışma						
Merkez	0,51 ± 0,02	0,64 ± 0,12	0,14 ± 0,03	0,73 ± 0,19	0,36 ± 0,04	1,49 ± 0,31
Ereğli	0,50 ± 0,05	0,55 ± 0,10	0,12 ± 0,07	0,78 ± 0,30	0,41 ± 0,09	1,32 ± 0,20

(Kavouras et al. 1999, Simcik et al. 1999, Pio et al. 2001, Yunker et al. 2002, Mantis et al. 2005, Wu et al. 2007, Zencak et al. 2007, Migaszewski et al. 2009).

Bu çalışmada IcdP/(IcdP+BghiP) oranı, Zonguldak ve Ereğli karayosunu örnekleri için sırasıyla 0,51 ve 0,50 olarak bulunmuştur ve bu sonuç karayosunu örneklerindeki PAH'ların kömür yanmasından kaynaklandığını işaret etmektedir. Literatürde IcdP/(IcdP+BghiP) oranının 0,50 ve üzerindeki değerlere çıkması kömür ve odun yanması ile ilişkilendirilmektedir (Mandalakis et al. 2005). Yine literatürde 0,52 (Zhou et al. 2005, Dolegowska and Migaszewski 2011) ve 0,54 (Fang et al. 2006) gibi değerler de kömürün yanması sonucu meydana gelen emisyonlar olarak değerlendirilmiştir. FLT/(FLT+PYR) oranı Zonguldak ve Ereğli karayosunu örnekleri için sırasıyla 0,64 ve 0,55 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler yine kömür yanmasından kaynaklanan emisyonları işaret etmektedir. Literatürde FLT/(FLT+PYR) oranının belli aralıklarda olması farklı emisyon kaynaklarının göstergesidir. 0,4 ile 0,5 arasındaki değerler taşıt egzozlarını (dizel ve benzin) ve 0,5'den büyük olan değerler ise bitki materyalleri, odun ve kömür yanmalarını işaret etmektedir (Yunker et al. 2002, Zencak et al. 2007, Dolegowska and Migaszewski 2011).

ANT/(ANT+PHE) oranı Zonguldak ve Ereğli karayosunu örnekleri için 0,14 ve 0,12 olarak bulunmuştur. ANT/(ANT+PHE) oranı için 0,1'den büyük olan değerler kömür yanması, 0,1'den küçük olan değerler ise taşıt egzozları olarak değerlendirilmektedir. (Vasilakos et al. 2007). Zonguldak ve Ereğli karayosunu örnekleri için BaA/(BaA+CHY) oranı sırasıyla 0,36 ve 0,41 ve FLT/PYR oranı ise 1,49 ve 1,2 olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar, literatürdeki diğer sonuçlarla (Liu et al. 2007, Wu et al. 2007) kıyaslandığında Zonguldak atmosferindeki PAH'ların ana kaynağının kömür yanması olduğu ortaya çıkmaktadır. BaP/BghiP oranı ise Zonguldak ve Ereğli örnekleri için sırasıyla 0,73 ve 0,78 olarak bulunmuştur. Bu değerler her iki bölge için de kömür yanmasının dışında başka kaynakları da işaret etmektedir. Literatürde BaP/BghiP oranı için 0,46-0,81 aralığındaki değerler taşıt eksozlarından kaynaklanan emisyonlar olarak değerlendirilmiştir (Bourotte et al. 2005). Ayrıca BaP/BghiP oranı için 0,6'dan daha büyük olan değerlerin yine taşıt emisyonlarının varlığına işaret ettiği belirtilmiştir (Delhomme and Millet 2012). Dolayısıyla literatürdeki sonuçlarla bağlantılı olarak Zonguldak ve Ereğli örneklerindeki PAH'ların kaynakları olarak kömür yanmasının yanında az da olsa trafiğin katkısının olabileceği söylenebilir.

Bu çalışmada bulunan diagnostik oranlar, farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda bulunan diagnostik oranlarla karşılaştırılmıştır. Elde edilen karşılaştırma sonuçları Çizelge 3.9'da verilmiştir. Bu çalışmada bulunan diagnostik oranlar Tayvan, Brezilya, İsviçre ve İspanya gibi ülkelerde yapılan çalışmalardan elde edilen diagnostik oranlarla yakın benzerlik göstermektedir ve bu çalışmalarda diagnostik oranlarla bağlantılı olarak PAH'ların kaynakları olarak fosil yakıtların yanması gösterilmektedir (Fang et al. 2006, Bourotte et al. 2005, Bucheli et al. 2004, Blasco et al. 2006). Bursa'da yapılan çalışmada da benzer diagnostik oranlar elde edilmiş ve PAH'ların oluşumlarında kömür ve odun yanmasının ve trafiğin ana kaynaklar olduğu belirtilmiştir (Esen et al. 2008). İzmir'de yapılan çalışmada ise FLT/(FLT+PYR) ve IcdP/(IcdP+BghiP) oranları 0,50'den büyük bulunmuş ve bu oranlar kaynak olarak kömür ve biyokütle yanması ile ilişkilendirilmiştir. Aynı çalışmada BaA/(BaA+CHY) oranı ise 0,35'den daha düşük bulunmuş ve bu da trafikten kaynaklanan emisyonlar olarak değerlendirilmiştir (Demircioglu et al. 2011).

Çizelge 3.9 Bu çalışmada elde edilen ve literatürdeki çalışmalarda rapor edilen diagnostik oranlar.

Bölge	$\frac{\text{IcdP}}{(\text{IcdP} + \text{BghiP})}$	$\frac{\text{FLT}}{(\text{FLT} + \text{PYR})}$	$\frac{\text{ANT}}{(\text{ANT} + \text{PHE})}$	$\frac{\text{BaP}}{\text{BghiP}}$	$\frac{\text{BaA}}{(\text{BaA} + \text{CHY})}$	$\frac{\text{FLT}}{\text{PYR}}$	Referans
Tayvan, Taichung	0,54						Fang et al. (2006)
Brezilya, Sao Paulo	0,47	0,52		0,25	0,45	1,56	Bourotte et al. (2005)
Çin, Tianjin				0,31		1,54	Zhang et al. (2005)
İsviçre	0,50	0,57	0,06	1,13	0,36		Bucheli et al. (2004)
Şili, Santiago	0,32	0,41					Kavouras et al. (1999)
Hong Kong	0,58						Guo et al. (2003)
Meksika	0,33	0,43	0,14	0,21	0,43		Munoz et al. (2012)
İspanya		0,37	0,30		0,41	1,66	Blasco et al. (2006)
Türkiye, İzmir	0,50	0,59		0,84	0,24		Demircioğlu et al. (2011)
Türkiye, Bursa				0,77		1,16	Esen et al. (2008)
Türkiye, Zonguldak	0,57	0,50	0,25	1,42	0,52		Akyüz and Çabuk (2008)
Bu çalışma							
Merkez	0,51 ± 0,02	0,64 ± 0,12	0,14 ± 0,03	0,73 ± 0,19	0,36 ± 0,04	1,49 ± 0,31	
Ereğli	0,50 ± 0,05	0,55 ± 0,10	0,12 ± 0,07	0,78 ± 0,30	0,41 ± 0,09	1,32 ± 0,20	

### 3.3 PAH KONSANTRASYONLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak belirlenmiştir. Zonguldak ve Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları (r) SPSS 13. paket programı kullanılarak belirlenmiş ve Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11'de verilmiştir.

PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ilişkiler, bileşiklerin kaynakları ve alıcı ortama gelme mekanizmaları hakkında bilgi edinilmesi açısından çevre çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Çabuk 2009). Bileşiklerin konsantrasyonları arasında yüksek ilişki olması, bileşiklerin aynı kaynaktan meydana gelip benzer mekanizmalarla alıcı ortama geldiğini göstermektedir (Pekey 2004, Rajput and Lakhani 2009, Dolegowsa and Migaszewski 2011).

Korelasyon analizi sonuçlarına göre Zonguldak karayosunu örneklerindeki PAH bileşikleri kendi aralarında kuvvetli ilişkiler göstermişlerdir ( $P < 0,01$ ). Bu sonuçlar da bileşiklerin kaynaklarının ortak olabileceğini göstermektedir. Ancak DahA bileşiği ile diğer bileşikler arasındaki ilişkiler zayıftır. Bu bileşik diğer bileşiklere oranla daha az sayıda örnekte tespit edildiğinden ilişkileri zayıf gözlenmiştir. Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH bileşikleri kendi aralarında genel olarak zayıf ilişkiler göstermişlerdir. Bu sonuçlar da PAH bileşiklerinin emisyon kaynaklarının farklı olabileceğini göstermektedir. Ayrıca Ereğli örneklerinde, molekül ağırlığı yüksek olan PAH'ların (BaA, CHY, BbF, BaP, IcdP ve BghiP) kendi aralarında kuvvetli ilişkiler gösterdiği ve düşük molekül ağırlıklı PAH'ların (ACY, ACE, FLU, PHE, ANT, PYR ve FLT) ise kendi aralarında zayıf ilişkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Literatürde genellikle düşük molekül ağırlıklı PAH'lar taşıt emisyonları ile, yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar ise yanma kaynakları ile ilişkilendirilmektedir (Rajput and Lakhani 2009, Ravindra et al. 2008).

Çizelge 3.10 Zonguldak karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CHY	BbF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	ΣPAH
ACY	<b>1,000</b>														
ACE	<b>0,881</b>	<b>1,000</b>													
FLU	<b>0,880</b>	<b>0,716</b>	<b>1,000</b>												
PHE	<b>0,880</b>	<b>0,953</b>	<b>0,677</b>	<b>1,000</b>											
ANT	<b>0,951</b>	<b>0,938</b>	<b>0,847</b>	<b>0,943</b>	<b>1,000</b>										
PYR	<b>0,863</b>	<b>0,975</b>	<b>0,658</b>	<b>0,986</b>	<b>0,931</b>	<b>1,000</b>									
FLT	<b>0,936</b>	<b>0,975</b>	<b>0,781</b>	<b>0,977</b>	<b>0,985</b>	<b>0,974</b>	<b>1,000</b>								
BaA	<b>0,944</b>	<b>0,883</b>	<b>0,919</b>	<b>0,839</b>	<b>0,965</b>	<b>0,834</b>	<b>0,930</b>	<b>1,000</b>							
CHY	<b>0,937</b>	<b>0,925</b>	<b>0,876</b>	<b>0,918</b>	<b>0,991</b>	<b>0,909</b>	<b>0,973</b>	<b>0,977</b>	<b>1,000</b>						
BbF	<b>0,913</b>	<b>0,791</b>	<b>0,983</b>	<b>0,762</b>	<b>0,907</b>	<b>0,746</b>	<b>0,854</b>	<b>0,962</b>	<b>0,933</b>	<b>1,000</b>					
BaP	0,931	0,927	0,902	0,876	0,964	0,885	0,952	0,981	0,981	0,948	1,000				
DahA	0,550	0,594	0,603	0,553	0,628	0,611	0,607	0,645	0,647	<u>0,673</u>	<u>0,682</u>	<b>1,000</b>			
IcdP	<b>0,896</b>	<b>0,870</b>	<b>0,914</b>	<b>0,794</b>	<b>0,912</b>	<b>0,802</b>	<b>0,888</b>	<b>0,970</b>	<b>0,939</b>	<b>0,962</b>	<b>0,967</b>	0,643	<b>1,000</b>		
BghiP	<b>0,875</b>	<b>0,806</b>	<b>0,955</b>	<b>0,747</b>	<b>0,889</b>	<b>0,748</b>	<b>0,845</b>	<b>0,956</b>	<b>0,922</b>	<b>0,987</b>	<b>0,950</b>	<u>0,730</u>	<b>0,984</b>	<b>1,000</b>	
ΣPAH	<b>0,960</b>	<b>0,897</b>	<b>0,943</b>	<b>0,873</b>	<b>0,970</b>	<b>0,865</b>	<b>0,943</b>	<b>0,983</b>	<b>0,981</b>	<b>0,977</b>	<b>0,985</b>	0,632	<b>0,965</b>	<b>0,964</b>	<b>1,000</b>

Not: Koyu yazılan değerler için  $P < 0,01$  ve altı çizili değerler için  $P < 0,05$ 'dir.



Çizelge 3.11 Ereğli karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CHY	BbF	BaP	IcdP	BghiP	ΣPAH
<b>ACY</b>	<b>1,000</b>													
<b>ACE</b>	0,143	<b>1,000</b>												
<b>FLU</b>	0,512	-0,642	<b>1,000</b>											
<b>PHE</b>	<b>0,806</b>	0,464	0,072	<b>1,000</b>										
<b>ANT</b>	<b>0,814</b>	-0,061	0,406	<b>0,569</b>	<b>1,000</b>									
<b>PYR</b>	<u>0,583</u>	<b>0,612</b>	-0,130	<b>0,755</b>	0,348	<b>1,000</b>								
<b>FLT</b>	0,447	<b>0,632</b>	-0,347	<b>0,839</b>	0,163	<b>0,775</b>	<b>1,000</b>							
<b>BaA</b>	-0,206	0,100	-0,289	-0,006	0,018	-0,021	0,032	<b>1,000</b>						
<b>CHY</b>	0,297	0,342	0,167	<u>0,522</u>	0,354	0,395	<b>0,567</b>	<b>0,735</b>	<b>1,000</b>					
<b>BbF</b>	0,233	0,426	-0,055	<u>0,493</u>	0,244	<u>0,447</u>	<u>0,520</u>	<b>0,832</b>	<b>0,926</b>	<b>1,000</b>				
<b>BaP</b>	0,204	<b>0,624</b>	-0,617	<u>0,494</u>	0,289	0,439	<b>0,657</b>	0,419	<b>0,744</b>	<b>0,660</b>	<b>1,000</b>			
<b>IcdP</b>	-0,067	<u>0,475</u>	-0,749	0,263	0,100	0,249	0,348	<b>0,865</b>	<b>0,807</b>	<b>0,886</b>	<b>0,730</b>	<b>1,000</b>		
<b>BghiP</b>	-0,142	0,308	-0,530	0,137	0,029	0,181	0,205	<b>0,948</b>	<b>0,792</b>	<b>0,891</b>	<b>0,553</b>	<b>0,954</b>	<b>1,000</b>	
<b>ΣPAH</b>	0,371	<u>0,538</u>	-0,247	<b>0,616</b>	0,397	<b>0,571</b>	<b>0,633</b>	<b>0,704</b>	<b>0,941</b>	<b>0,956</b>	<b>0,796</b>	<b>0,870</b>	<b>0,812</b>	<b>1,000</b>

Not: Koyu yazılan değerler için  $P < 0,01$  ve altı çizili değerler için  $P < 0,05$ 'dir.

### **3.4 PAH KİRLİLİK HARİTALARININ ÇIKARILMASI**

PAH'lar yüksek kanserojen potansiyele sahip bileşikler grubudur. Bu grupta yer alan her bir bileşik farklı potansiyele sahiptir. PAH'lar arasında en yüksek kanserojen potansiyeline sahip bileşik ise BaP'dir. (Ohura et al. 2004, Tsai et al. 2004). BaP metabolizmada enzimlerle etkileşerek epoksitler oluşturur. İleriki adımlarda hidrolize uğramazlarsa, vücutta proteinler, RNA ve daha da önemlisi DNA ile reaksiyona girerek mutasyonlara ve muhtemel kanserlere neden olurlar (Stowers and Anderson 1985, Pickering 1999). İnsan sağlığı açısından büyük tehlike yaratan BaP'in, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliğine göre 2020 yılına kadar kontrol altına alınması planlanmaktadır. Yönetmelikte hava kalitesini arttırmak için BaP konsantrasyonunun havada 1 ng/m<sup>3</sup> değerinin altında olması gerekmektedir (HKDYY 2008).

Çevre ve insan sağlığı açısından PAH'ların konsantrasyon profillerinin bilinmesi, gerekli önlemlerin alınması için önem taşımaktadır. Bir kömür kenti olan Zonguldak ve Türkiye'nin en büyük demir-çelik tesislerine sahip Ereğli ilçesi için kirlilik haritalarının çıkarılması ve değerlendirilmesi halk ve çevre sağlığı açısından son derece önemlidir. Bu amaçla Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezi için PAH ve BaP bakımından kirlilik haritaları çıkarılmıştır. Kirlilik haritalarının çıkarılmasında MapInfo Professional 4.1 ve Vertical Mapper Version 1.51 paket programları kullanılmıştır. Vertical Mapper programı istasyonlar arasında kalan alanların konsantrasyon değerlerini tahmin etmek ve bu değerlerin bölgesel yoğunlaşmalarını gösterecek sınır çizgileri belirleyebilmek amacı ile interpolasyon metodu kullanılmaktadır. İnterpolasyon metodu bilinen inceleme noktaları arasındaki değerlerin tahmin edilmesinde kullanılan matematiksel bir yöntemdir.

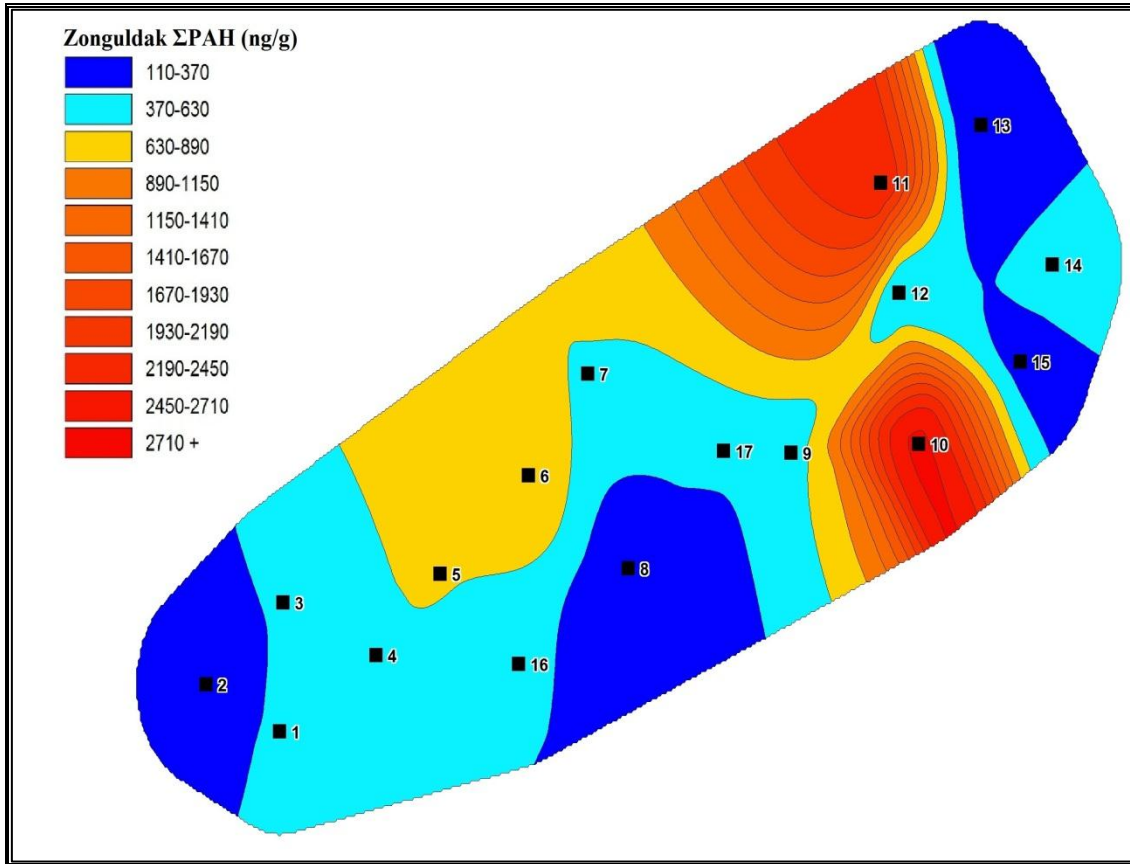
#### **3.4.1 Zonguldak İçin Toplam PAH ve BaP Kirlilik Haritaları**

Isınmada kömür kullanılan Zonguldak'ta kış mevsimiyle birlikte kalorifer ve sobaların yakılmasına bağlı olarak hava kirliliği de artmaktadır. Özellikle dar gelirli kesimin ucuz olması nedeniyle kalitesiz kömürü tercih etmesi, kurallara uygun kalorifer yakılmaması gibi nedenlerle bacalardan yükselen siyah dumanlar kentin üzerini kaplamaktadır. Özellikle sabah ve akşam saatlerinde yaşamı olumsuz etkileyen sis bulutu gözle görülebilir seviyelere ulaşmaktadır. Evsel ısınmanın yanı sıra sanayi tesisleri ve motorlu taşıt emisyonları da hava

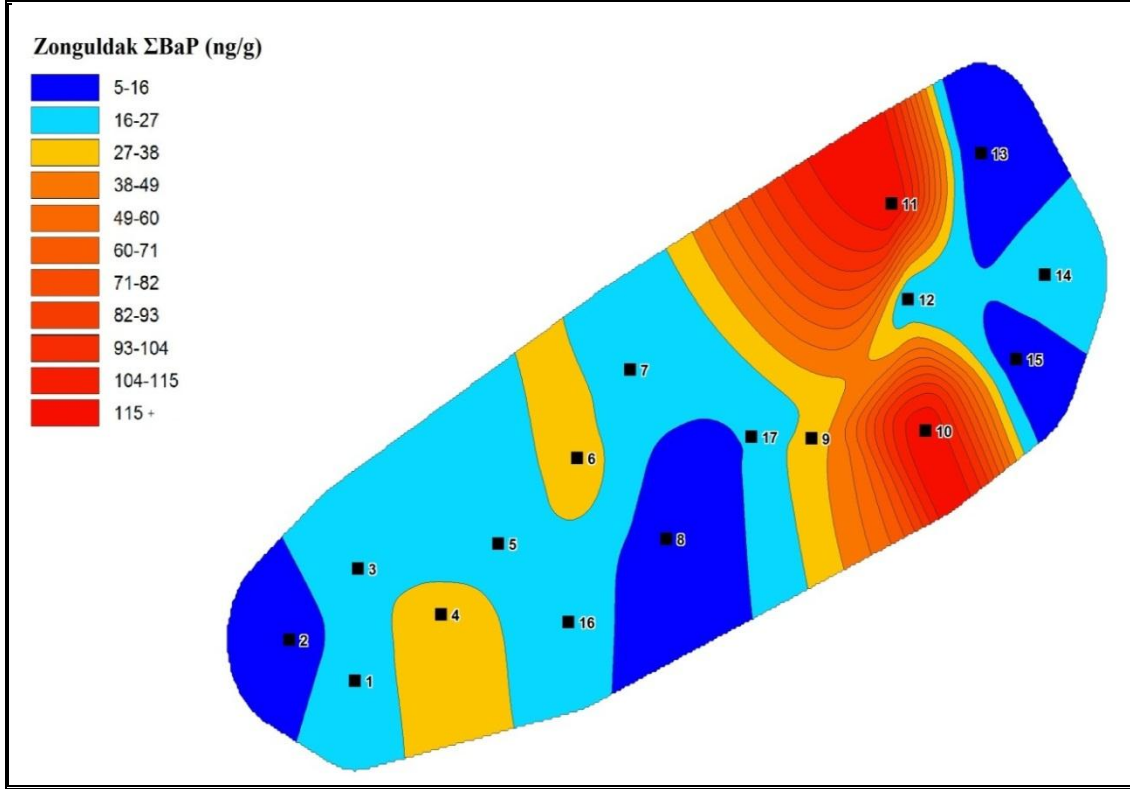
kirliliğine sebep olmaktadır. Zonguldak merkezde hava kirliliğine sebep olan başlıca sanayi tesisleri arasında TTK ocakları ve taş kömürü kullanımına göre tasarlanmış termik santrali bulunmaktadır. Bu sanayi kuruluşlarından atmosfere önemli oranlarda partikül madde, uçucu organik bileşik, karbon monoksit ve PAH gibi kirleticiler salınmaktadır. Ayrıca şehirde, merkez nüfusuna yakın sayıda motorlu taşıtın bulunması hava kirliliğinde önemli bir başka etmendir. Hava kirliliğini oluşturan bütün bu parametreler çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Atmosfere salınan maddeler arasında insan sağlığı açısından en tehlikeli olanları PAH'lardır. Çeşitli kanserlere yol açabilen BaP ve PAH'ların, Zonguldak merkez mahallelerindeki konsantrasyonlarına ait kirlilik haritaları çıkarılmıştır.

Zonguldak il merkezinde 17 istasyon belirlenmiştir ve bu istasyonlardan toplanan örneklerin analizleri sonucunda farklı konsantrasyon değerleri bulunmuştur. Toplam PAH konsantrasyonları 111,7-2751,3 ng/g aralığında ve toplam BaP konsantrasyonları 5,6-122,7 ng/g aralığında değişim göstermektedir. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de sırasıyla Zonguldak il merkezi toplam PAH ve toplam BaP kirlilik haritaları verilmiştir. Kirlilik haritalarında konsantrasyon değerlerine göre kırmızıdan-maviye doğru bir skala oluşturulmuştur. Kırmızı renkte olan bölgeler konsantrasyonu en yüksek yerleri temsil ederken mavi renkte olan bölgeler konsantrasyonu en düşük yerleri temsil etmektedir. Karaelmas mahallesindeki 10. istasyon ve Yayla mahallesindeki 11. istasyon bölgedeki en yüksek PAH konsantrasyonlarına sahip istasyonlar olarak tespit edilmiştir. Karaelmas mahallesinde toplam PAH konsantrasyonu 2751,3 ng/g ve toplam BaP konsantrasyonu 122,0 ng/g olarak bulunmuştur. Karaelmas mahallesi, Zonguldak'ın kalabalık nüfuslu mahalleleri arasında bulunmaktadır. Mahallenin engebeli yapısından dolayı gece kondu şeklindeki yapıların daha baskın olması ve kalabalık bir nüfusa sahip olması PAH konsantrasyonlarını etkilemektedir. Konsantrasyonun bu denli yüksek çıkmasının ana nedeni evsel ısınmadır. Özellikle dar gelirli insanların kalitesiz kömürü tercih etmesi PAH konsantrasyonlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Soba ve kalorifer sistemlerinde yakma işleminin yanlış ve bilinçsiz bir şekilde gerçekleştirilmesi, kömürün tamamen yanabilmesi için gerekli ısının sağlanamaması konsantrasyonları arttırmaktadır. Evsel ısınmanın yanı sıra motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonlar da PAH konsantrasyonlarını önemli ölçüde etkiler. Bu etmenlere ek olarak Karaelmas Mahallesi yakınlarında bulunan tren garı ve oto sanayi sitesi de toplam PAH konsantrasyonlarını arttırmaktadır. Bölgedeki yüksek PAH konsantrasyonuna sahip diğer yer, Yayla mahallesindeki 11. istasyondur. Toplam PAH konsantrasyonu 2372,2 ng/g ve toplam BaP

konsantrasyonu 122,7 ng/g olarak bulunmuştur. Yayla mahallesinde toplam PAH konsantrasyonunun yüksek çıkmasının en büyük nedenlerinden biri evsel ısınmadır. Bunun yanında Yayla Mahallesi, birçok okulun ve Zonguldak Atatürk Devlet Hastanesinin yoğun baca dumanı etkisi altındadır. Ayrıca bu istasyonda trafiğin yoğunluğuna bağlı olarak motorlu taşıt emisyonları da alanda kirletici baskı yaratmaktadır. Bu kirletici etmenlere ek olarak rüzgar yoluyla taşınan PAH'larda, konsantrasyon değerlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca Zonguldak'ta biyolojik monitör tekniğiyle yapılan ağır metal çalışmasında da Karaelmas ve Yayla Mahalleleri, konsantrasyonları yüksek istasyonlar olarak bulunmuştur (Uyar et al. 2009). Şehir merkezinin dışından alınan örneklerdeki toplam PAH ve toplam BaP konsantrasyonları şehir merkezine göre oldukça düşüktür. Dolayısıyla şehir merkezinden uzaklaştıkça PAH konsantrasyonları kademeli olarak azalmaktadır. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de görüldüğü gibi Değirmen ağzındaki (2. İstasyon) ve İncir Harmanı kampüs yolundaki (8. İstasyon) istasyonlarda toplam PAH konsantrasyonları en düşük seviyelerdedir.



Şekil 3.7 Zonguldak il merkezi toplam PAH (ng/g) kirlilik haritası.

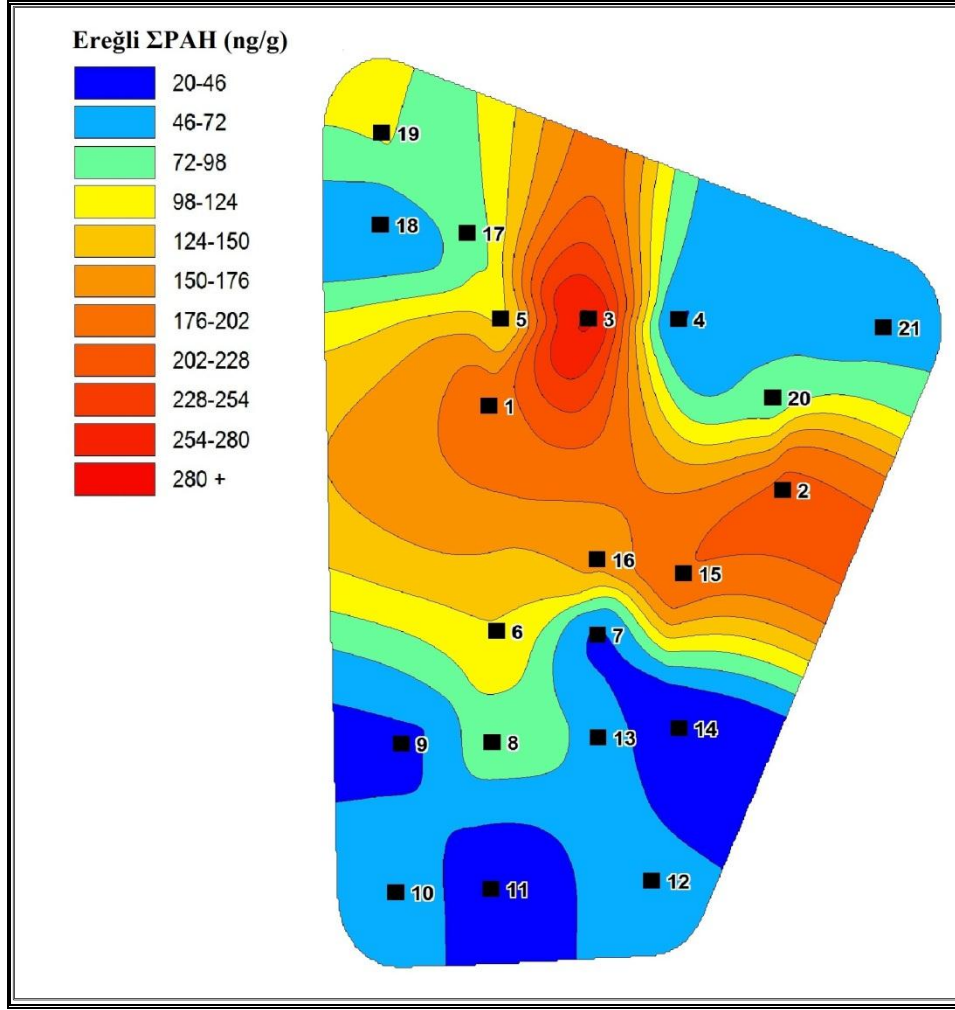


Şekil 3.8 Zonguldak il merkezi toplam BaP (ng/g) kirlilik haritası.

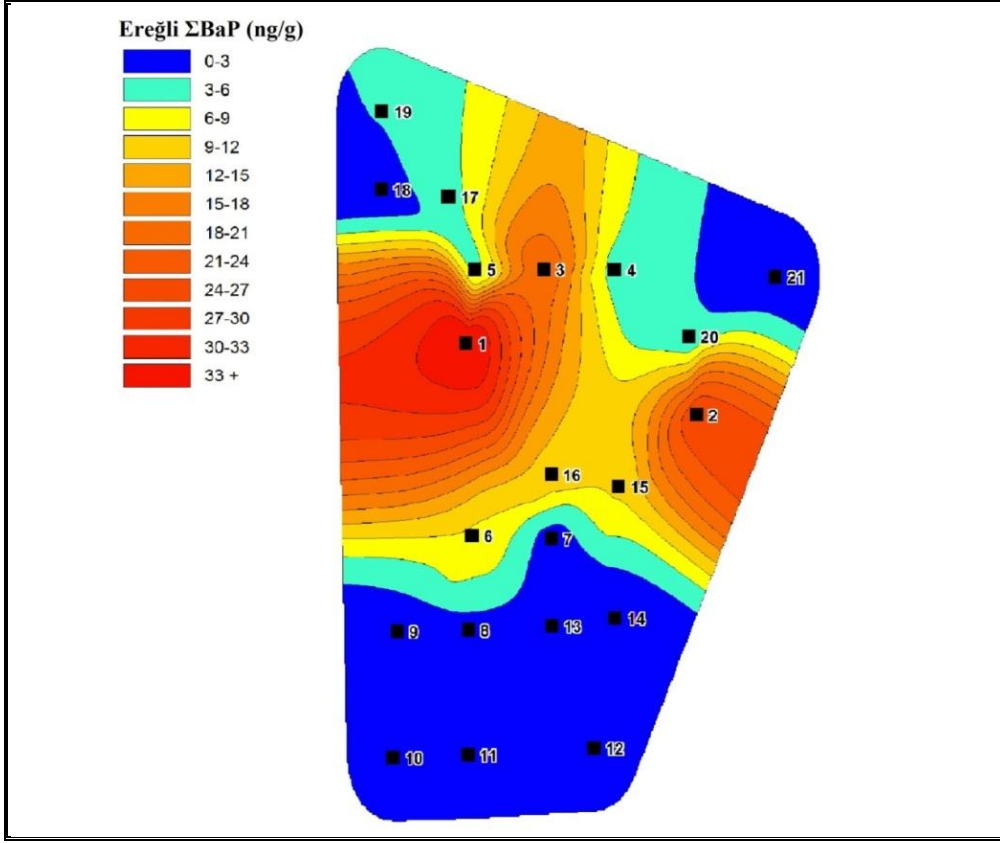
### 3.4.2 Ereğli İçin Toplam PAH ve BaP Kirlilik Haritaları

Ereğli bölgesindeki PAH konsantrasyonlarının Zonguldak'a göre oldukça düşük çıkmasının en önemli nedeni, Ereğli'nin 2006 yılı itibari ile yakıt olarak doğal gaz kullanımına geçmiş olmasıdır. Doğal gazda SO<sub>2</sub> ve partikül madde emisyonları ihmal edilebilecek kadar az olup, bu yakıtta en önemli kirletici emisyonu olarak azot oksitler gösterilmektedir. Bu nedenle ısınmada kömür yerine doğal gazın kullanımı önemli bir ölçüde zararlı gaz emisyonlarını azaltmaktadır (Keçebaş vd. 2010). Yakıt olarak doğal gaz kullanımına başlayan şehirlerde, zamanla hava kirliliği oranları önemli ölçüde azalma göstermektedir (Keçebaş vd. 2010, Çay ve Yıldız 2011). Ereğli ilçesinin yaklaşık 6 senedir doğal gaz kullanması göz önüne alındığında, PAH konsantrasyonlarının düşük çıkması tahmin edilebilir bir durumdur. Ayrıca ülkemizde yassı çelik sektörünün en büyük tedarikçilerinden Ereğli Demir-Çelik Fabrikası tesislerinin, yeni teknolojiye sahip olması ve emisyonların azaltılması için çok büyük yatırımlar yapması PAH konsantrasyonlarının genel olarak düşük çıkmasını açıklamaktadır. Ereğli ilçe merkezinde 21 istasyon belirlenmiştir ve bu örneklerin analizleri sonucunda konsantrasyon değerleri bulunmuştur. Toplam PAH konsantrasyonları 20,2-282,0 ng/g ve

toplam BaP konsantrasyonları 0,9-35,7 ng/g aralığında değişim göstermektedir. Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da sırasıyla Ereğli ilçe merkezi toplam PAH ve toplam BaP kirlilik haritaları verilmiştir. Kirlilik haritalarında konsantrasyon değerlerine göre kırmızıdan-maviye doğru bir skala oluşturulmuştur. Kırmızı renkte olan bölgeler konsantrasyonu en yüksek yerleri temsil ederken mavi renkte olan bölgeler konsantrasyonu en düşük yerleri temsil etmektedir. Bölgedeki en yüksek PAH konsantrasyonuna sahip istasyonlar, Ereğli Demir-Çelik Fabrikası civarından toplanan örneklerdir. Toplam PAH konsantrasyonları açısından 1. istasyon (190,4 ng/g), 2. istasyon (208,3 ng/g), 3. istasyon (282,0 ng/g), 15. istasyon (200,8 ng/g) ve toplam BaP konsantrasyonları açısından 1. istasyon (35,7 ng/g), 2. istasyon (25,7 ng/g), 3. İstasyon (19,7 ng/g) ve 16. istasyon (10,7 ng/g) en kirli yerler olarak tespit edilmiştir. 2008 yılında Ereğli'de biyomonitör tekniğiyle yapılan ağır metal çalışmasında, Ereğli Demir-Çelik Fabrikası civarından alınan örneklerdeki metal birikim seviyeleri oldukça yüksek bulunmuştur ve bu birikimin kaynağı, Ereğli Demir-Çelik Fabrikası olarak gösterilmiştir (Uyar et al. 2008). Ereğli Demir-Çelik Fabrikasının, ilçe için en büyük emisyon kaynağı olduğu ortadadır. Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilen Ereğli kirlilik haritaları incelendiğinde, kırmızı renkten koyu mavi renge doğru kademeli bir geçiş olduğu görölmektedir. Bu da şehir merkezinden uzaklaştıkça örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının azaldığını açık bir şekilde göstermektedir. Dolayısıyla Göktepe (11. İstasyon) ve Topçalı (14. İstasyon) istasyonlarında toplam PAH ve toplam BaP konsantrasyonları düşük seviyelerdedir.



Şekil 3.9 Ereğli ilçe merkezi toplam PAH (ng/g) kirlilik haritası.



Şekil 3.10 Ereğli ilçe merkezi toplam BaP (ng/g) kirlilik haritası.



### 3.5 GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Zonguldak il ve Ereğli ilçe merkezinden toplanan biyomonitör karayosunlarındaki (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) PAH'ların konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışmada ilk olarak karayosunu örneklerindeki PAH'ların analizlerinde kullanılan metot belirlenmiştir. Karayosunu örneklerinin ekstraksiyonunda, ultrasonik ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. PAH'ların kromatografik analizi ultraviyole dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV) ile yapılmıştır. Karayosunlarına uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım değerleri % 40 ile % 77 arasında değişim göstermiştir. PAH'ların metot algılama limitlerinin 0,06 ng/g ile 12,71 ng/g arasında değişim gösterdiği bulunmuştur.

Haziran-Ağustos 2012 tarihleri arasında toplanan karayosunu örneklerinin analizleri yapılmış ve her bir örnekteki PAH miktarları belirlenmiştir. Zonguldak şehir merkezi ve Ereğli bölgesinden toplanan karayosunu örneklerindeki ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla 688,3 ng/g ve 100,7 ng/g olarak bulunmuştur. Zonguldak şehir merkezi örneklerinde FLU (143,5 ng/g), BbF (104,0 ng/g), ve FLT (64,5 ng/g), Ereğli bölgesi örneklerinde ise FLU (22,3 ng/g), BbF (16,3 ng/g) ve ACY (11,1 ng/g) hakimiyeti yüksek PAH bileşikler olarak tespit edilmiştir.

PAH'ların emisyon kaynaklarının belirlenmesinde bazı PAH bileşiklerinin konsantrasyon oranları kullanılmıştır. IcdP/(IcdP+BghiP), FLT/(FLT+PYR), ANT/(ANT+PHE), BaP/BghiP, BaA/(BaA+CHY) ve FLT/PYR oranları, literatürdeki sonuçlarla uyumlu olarak kömür yanması ve taşıt emisyonlarının çalışılan alanlarda ana kirletici kaynakları olduğunu ortaya koymuştur.

Zonguldak il merkezi ve Ereğli ilçe merkezi karayosunu örneklerinde PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi ile incelenmiştir. Zonguldak örneklerinde, PAH bileşiklerinin kendi aralarında kuvvetli ilişkilerin olması kaynaklarının benzer olduğunu ortaya koymaktadır. Ereğli örneklerinde, PAH bileşikleri arasında gözlenen zayıf ilişkiler ise bileşiklerin farklı emisyon kaynaklarından meydana geldiğini göstermektedir.

PAH bileşiklerinin örnekleme noktalarına göre dağılımlarının belirlenmesi için, MapInfo yazılımı kullanılarak kirlilik haritaları oluşturulmuş ve hem Zonguldak hem de Ereğli için nüfusun yoğun olduğu bölgelerde PAH kirliliğinin daha belirgin olduğu ortaya çıkmıştır. Şehir merkezlerinden uzaklaştıkça PAH kirlilik oranlarında kademeli bir azalmanın meydana geldiği gözlenmiştir.

PAH'lar yüksek kanserojen potansiyele sahip bileşikler grubudur. PAH'lardan kanserojen etkisi en yüksek olan ve üzerinde en çok araştırma yapılan benzo[a]pirendir. Avrupa Birliğinin 96/62/EC, 99/30/EC, 2000/69/EC, 2002/3/EC ve 2004/107/EC sayılı direktiflerine paralel olarak hazırlanan yeni yönetmelik "HAVA KALİTESİ DEĞERLENDİRME VE YÖNETİMİ YÖNETMELİĞİ" nde Benzo[a]piren için sınır değeri 1 ng/m<sup>3</sup> olarak verilmiştir ve bu sınır değere 1 Ocak 2020 tarihine kadar ulaşılması hedeflenmektedir. Yapılan bilimsel çalışmalar Zonguldak atmosferindeki benzo[a]piren konsantrasyonunun bu sınır değerinin çok üzerinde olduğunu göstermektedir. Yakın zamanda ilgili yönetmelik gereği illerde benzo[a]piren ölçümleri zorunlu hale gelecektir. Dolayısıyla Zonguldak atmosferindeki benzo[a]piren ve diğer PAH'ların seviyesinin düşürülmesi ile ilgili stratejilerin belirlenmesi önem arz etmektedir. Elde edilen sonuçlar, Ereğli bölgesi hava kalitesinin Zonguldak'ın hava kalitesinden çok daha iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla yapımına başlanan doğal gaz çalışmaları Zonguldak hava kalitesi için büyük önem arz etmektedir. Temiz bir enerji kaynağı olan doğal gazın Zonguldak bölgesi ve çevresinde hem evsel ısınmada hem de endüstriyel anlamda kullanımı artırılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Akimoto Y, Aoki T, Nito S i and Inouye Y** (1997) Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from MSW incinerator fly ash. *Chemosphere*, 34: 263-273.
- Aksoy A and Öztürk M A** (1997) Nerium oleander L. as a biomonitor of lead and other heavy metal pollution in Mediterranean environments. *Sci. Total Environ.*, 205: 145-150.
- Aksoy A and Öztürk M A** (1996) Phoenix dactylifera L. as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution in Turkey. *J. Trace Microprobe Tech.*, 14:604-614.
- Akyüz M and Çabuk H** (2008) Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Sci. Total Environ.*, 405: 62-70.
- Akyüz M and Çabuk H** (2009) Meteorological variations of PM2.5/PM10 concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *J. Hazard. Mater.*, 170: 13-21.
- Alloway B J and Ayres D C** (1997) Chemical Principles of Environmental Pollution, B.J. Alloway and D.C. Ayres. *Water. Air. Soil Poll.*, 102: 216-218.
- Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J and Fletcher T** (2004) Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environ. Health. Persp.*, 112: 970-978.
- Blasco M, Domeno C and Nerin C** (2006) Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas: Comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel (Pyrenees). *Environ. Sci.Technol.*, 40: 6384-6391.
- Boer J and Law R J** (2003) Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A.*, 1000: 223-251.
- Boffetta P, Jourenkova N and Gustavsson P** (1997) Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer. Cause. Control.*, 8: 444-472.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Boström C E, Gerde P, Hanberg A, Jernström B, Johansson C, Kyrklund T, Rannug A, Törnqvist M, Victorin K and Westerholm R** (2002) Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. *Environ. Health. Persp.*, 110: 451-488.
- Bourotte C, Forti M-C, Taniguchi S, Bicego M C and Lotufo P A** (2005) A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmos. Environ.*, 39: 3799-3811.
- Bucheli T D, Blum F, Desaulles A and Gustafsson Ö** (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, 56: 1061–1076.
- Callaghan T V, Collins N J and Callaghan C H** (1978) Photosynthesis, Growth and Reproduction of *Hylocomium splendens* and *Polytrichum commune* in Swedish Lapland. Strategies of Growth and Population Dynamics of Tundra Plants 4. *Oikos*, 31: 73-88.
- Chakraborty S and Paratkar G T** (2006) Biomonitoring of Trace Element Air Pollution Using Mosses. *Aerosol. Air. Qual. Res.*, Vol. 6, No.3, pp. 247-258.
- Chen B H, Wang C Y and Chiu C P** (1996) Evaluation of Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meat Products by Liquid Chromatography. *J. Agr. Food. Chem.*, 44: 2244-2251.
- Christensen E R and Arora S** (2007) Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records: Application to Lake Michigan, USA. *Water. Res.*, 41: 168-176.
- Chun M Y** (2011) Relationship between PAHs Concentrations in Ambient Air and Deposited on Pine Needles. *Environ. Health. Toxicol.*, 26: e2011004.
- Çabuk H** (2009) Zonguldak Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Dağılımları, Mevsimsel Değişimleri Ve Kaynakları, Doktora tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Çay Y ve Yıldız A** (2011) Fosil Kaynaklı Yakıtların Neden Olduğu Hava Kirliliğinin Doğal Gaz Kullanımı İle Değişimi, Van İli Örneği. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 8: 45-52.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Delhomme O and Millet M** (2012) Characterization of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the east of France urban areas. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19: 1791–1799.
- De Martinis B S, Okamoto R A, Kado N Y, Gundel L A and Carvalho L R F** (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM<sub>10</sub> collected in São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.*, 36: 307-314.
- Demircioğlu E, Sofuoğlu A, and Odabaşı M** (2011) Atmospheric concentrations and phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in Izmir, Turkey. *Clean-Soil Air Water*, 39: 319–327.
- Dolegowska S and Migaszewski Z M** (2011) PAH concentrations in the moss species *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from the Kielce area (south-central Poland). *Ecotox. Environ. Safe.*, 74: 1636-1644.
- Domeño C, Blasco M, Sánchez C and Nerín C** (2006) A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods. *Anal. Chim. Acta.*, 569: 103-112.
- Eisler R** (2000) Handbook of Chemical Risk Assessment Health Hazards to Humans Plants and Animals, 25, Lewis Publisher, Washington D.C.
- Ellison G, Newham J, Pinchin M J and Thompson I** (1976) Heavy metal content of moss in the region of Consett (North East England). *Environ. Pollut.*, 11: 167-174.
- EPA** (1993) Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA/600/R-93/089. United States Environmental Protection Agency.
- Esen F, Tasdemir Y and Vardar N** (2008) Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmos. Res.*, 88: 243–255.
- Fang G-C, Wu Y-S, Chen M-H, Ho T-T, Huang S-H and Rau J-Y** (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. *Atmos. Environ.*, 38: 3385-3391.
- Fang G C, Wu Y S, Chang C N and Ho T T** (2006) A study of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and source identifications by methods of diagnostic ratio and principal component analysis at Taichung chemical Harbor near Taiwan Strait. *Chemosphere*, 64: 1233-1242.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Foan L, Sablayrolles C, Elustondo D, Lasheras E, González L, Ederra A, Simon V and Santamaría J M** (2010) Reconstructing historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbon deposition in a remote area of Spain using herbarium moss material. *Atmos. Environ.*, 44: 3207-3214.
- Fuoco R, Giannarelli S, Onor M, Ceccarini A and Carli V** (2005) Optimized cleanup methods of organic extracts for the determination of organic pollutants in biological samples. *Microchem. J.*, 79: 69-76.
- Gaga E O** (2004) Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara. PhD Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- Galuszka A** (2007) Distribution patterns of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from different forest communities: A case study, south-central Poland. *Chemosphere*, 67: 1415-1422.
- Gerdol R, Bragazza L, Marchesini R, Medici A, Pedrini P, Benedetti S, Bovolenta A and Coppi S** (2002) Use of moss (*Tortula muralis* Hedw.) for monitoring organic and inorganic air pollution in urban and rural sites in Northern Italy. *Atmos. Environ.*, 36: 4069-4075.
- Gigliotti C L, Totten L A, Offenbergh J H, Dachs J, Reinfelder J R, Nelson E D, Glenn and Eisenreich S J** (2005) Atmospheric Concentrations and Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Mid-Atlantic East Coast Region. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 5550-5559.
- Goss K-U and Schwarzenbach R P** (1998) Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2025-2032.
- Guo H, Lee S C, Ho K F, Wang X M and Zou S C** (2003) Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 37: 5307-5317.
- Hien T T, Thanh L T, Kameda T, Takenaka N and Bandow H** (2007) Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmos. Environ.*, 41: 1575-1586.
- HKDYY** (2008) Hava Kalitesi Değerlendirme Ve Yönetimi Yönetmeliği, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 6 Haziran 2008 tarih ve 26898 sayılı Resmî Gazete.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Holoubek I, Kořínek P, Šeda Z, Schneiderová E, Holoubková I, Pacl A, Tříška J, Cudlín P and Čáslavský J** (2000) The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. *Environ. Pollut.*, 109: 283-292.
- IARC** (1983) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data, Volume 32, Lyon, France.
- IARC** (1984a) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; polynuclear aromatic compounds, Part 2, Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes, Volume 33, Lyon, France.
- IARC** (1984b) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; polynuclear aromatic compounds, Part 3, Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding, Volume 34, Lyon, France.
- IARC** (2002) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; some traditional herbal medicines, some mycotoxines, naphthalene and styrene, Volume 82, Lyon, France.
- IARC** (1989a) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Vol. 46, IARC, Lyon, France.
- IARC** (1989b) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels, Vol. 45, IARC, Lyon, France.
- IARC** (1985) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4, Bitumens, coal-tars and derived products, shale oils and soots, Vol. 35, IARC, Lyon, France.
- Işıkdemir Ö** (2006) Investigation of 8-year-long composition record in the Eastern Mediterranean precipitation. Master Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- Jaouen-Madoulet A, Abarnou A, Le Guellec A M, Loizeau V and Leboulenger F** (2000) Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *J. Chromatogr. A.*, 886: 153-173.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kanaly R A and Harayama S** (2000) Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. *J. Bacteriol.*, 182: 2059-2067.
- Karakaş S Y** (2000) Biomonitoring of Atmospheric Pollutants at Western Anatolia. PhD Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- Kavouras I G, Lawrence J, Koutrakis P, Stephanou E G and Oyola P** (1999) Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.*, 33: 4977-4986.
- Keçebaş A, Gedik E ve Kayfeci M** (2010) Fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan hava kirliliği üzerine jeotermal enerji ve doğalgaz kullanımının etkisi: Afyon örneği. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7: 23-30.
- Kozák I O, Kozák M, Fekete J and Sharma V K** (2003) Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Moss (*Hypnum cupressiforme*) from Hungary. *J. Environ. Sci. Heal., Part A*, 38: 2613-2619.
- Lim T B, Xu R, Tan B and Obbard J P** (2006) Persistent organic pollutants in moss as bioindicators of atmospheric pollution in Singapore. *Chemosphere*, 64: 596-602.
- Lima A L C, Farrington J W and Reddy C M** (2005) Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment-A Review. *Environ. Forensics.*, 6: 109-131.
- Liu Y N, Tao S, Dou H, Zhang T W, Zhang X L and Dawson R** (2007) Exposure of traffic police to Polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing, China. *Chemosphere*, 66: 1922-1928.
- Lundstedt S** (2003) Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes, Umea University, SWEDEN, ISBN 91-7305-452-6.
- Luque de Castro M D and García-Ayuso L E** (1998) Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Anal. Chim. Acta.*, 369: 1-10.
- Mackay D, Shiu W Y, Ma K C and Lee S C** (2006) Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Second Edition, CRC press, Taylor and Francis Group, USA.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mallakin A, George Dixon D and Greenberg B M** (2000) Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, 40: 1435-1441.
- Mandalakis M, Gustafsson Ö, Alsberg T, Egeback A-L, Reddy C M, Xu L, Klanova J, Holoubek I and Stephanou E G** (2005) Contribution of Biomass Burning to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Three European Background Sites. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 2976-2982.
- Manning W J and Feder W A** (1980) Biomonitoring air pollutants with plants, Applied Science Publishers Ltd., Ripple Road, Barking, Essex, England, ISBN: 0-85334-916-9.
- Mantis J, Chaloulakou A and Samara C** (2005) PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59: 593-604.
- Marchand N, Besombes J L, Chevron N, Masclet P, Aymoz G and Jaffrezo J L** (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos. Chem. Phys.*, 4: 1167–1181.
- Markert B** (1993) Plant as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment, Vch Weinheim, Newyork/ Basel/ Cambridge.
- Markert B, Herpin U, Siewers U, Berlekamp J and Lieth H** (1996) The German heavy metal survey by means of mosses. *Sci. Total. Environ.*, 182: 159-168.
- Martin M H and Coughtrey P J** (1982) Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, Applied Science Publishers, London.
- Mastral A M and Callén M S** (2000) A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3051-3057.
- Munoz A O, Bazan-Torija S, Villa-Ferreira S A, Villalobos-Pietrini R, Bravo-Cabrera J L, Munive-Colin Z, Hernandez-Mena L, Saldarriaga-Norena H, Murillo-Tovar M A** (2012) Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM<sub>10</sub>, health risk and sources in Southwest Mexico City. *Atmos. Res.*, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.10.003.
- Meudec A, Dussauze J, Jourdin M, Deslandes E and Poupart N** (2006) Gas chromatographic–mass spectrometric method for polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in plant biota. *J. Chromatogr. A.*, 1108: 240-247.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Miège C, Dugay J and Hennion M C** (2003) Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A.*, 995: 87-97.
- Migaszewski Z M, Galuszka A, Crock J G, Lamothe P J and Dołęgowska S** (2009) Interspecies and interregional comparisons of the chemistry of PAHs and trace elements in mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) B.S.G. and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. from Poland and Alaska. *Atmos. Environ.*, 43: 1464-1473.
- Moreno E, Reza J and Trejo A** (2007) Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil using water under subcritical conditions. *Polycycl. Aromat. Comp.*, 27: 239-260.
- Moret S and Conte L S** (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *J. Chromatogr. A.*, 882: 245-253.
- Ohura T, Amagai T, Sugiyama T, Fusaya M and Matsushita H** (2004) Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan. *Atmos. Environ.*, 38: 2045-2054.
- Orliński R** (2002) Multipoint moss passive samplers assessment of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons: concentrations profile and distribution along Warsaw main streets. *Chemosphere*, 48: 181-186.
- Ötvös E, Kozák I O, Fekete J, Sharma V K and Tuba Z** (2004) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. *Sci. Total. Environ.*, 330: 89-99.
- Pekey B** (2004) İzmit Körfezi Yaş ve Kuru Çökeltme Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar: Kaynakları, Seviye Tespiti ve Zamana Göre Değişimleri. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Pekey B, Karakaş D and Ayberk S** (2007) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to İzmit Bay, Turkey. *Chemosphere*, 67: 537-547.
- Pickering R W** (1999) A Toxicological Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Cutan. Ocul. Toxicol.*, 18: 101-135.
- Pio C A, Alves C A and Duarte A C** (2001) Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmos. Environ.*, 35: 1365-1375.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Poster D, Schantz M, Sander L and Wise S** (2006) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Anal Bioanal Chem*, 386: 859-881.
- Prevedouros K, Brorström-Lundén E, J. Halsall C, Jones K C, Lee R G M and Sweetman A J** (2004) Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations: evidence and implications. *Environ. Pollut.*, 128: 17-27.
- Querol X, Alastuey A, Ruiz C R, Artiñano B, Hansson H C, Harrison R M, Buringh E, ten Brink H M, Lutz M, Bruckmann P, Straehl P and Schneider J** (2004) Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmos. Environ.*, 38: 6547-6555.
- Rajput N and Lakhani A** (2009) Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial site in India. *Environ. Monit. Assess.*, 150: 273-284.
- Ratola N, Alves A and Psillakis E** (2011) Biomonitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contamination in the Island of Crete Using Pine Needles. *Water. Air. Soil. Poll.*, 215: 189-203.
- Ravindra K, Sokhi R and Van Grieken R** (2008) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, 42: 2895-2921.
- Rehwagen M, Müller A, Massolo L, Herbarth O and Ronco A** (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Sci. Total. Environ.*, 348: 199-210.
- Rivas F J, Beltrán F J and Acedo B** (2000) Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. *J. Hazard. Mater.*, 75: 89-98.
- Ross H** (1990) On the use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for estimating atmospheric trace metal deposition. *Water. Air. Soil. Poll.*, 50: 63-76.
- Rothermich M M, Hayes L A and Lovley D R** (2002) Anaerobic, Sulfate-Dependent Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Contaminated Harbor Sediment. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4811-4817.
- Sharma H, Jain V K and Khan Z H** (2007) Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere*, 66: 302-310.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Simcik M F, Eisenreich S J and Lioy P J** (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.*, 33: 5071-5079.
- Smith M J, Flowers T H, Duncan H J and Saito H** (2011) Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils: Comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works. *J. Hazard. Mater.*, 192: 1219-1225.
- Steinnes E** (1984) Monitoring of trace element deposition by means of mosses. *Z. Anal. Chem.*, 317: 350-350.
- Stowers S J and Anderson M W** (1985) Formation and persistence of benzo[a]pyrene metabolite-DNA adducts. *Environ. Health. Persp.*, 62:31-39.
- Swaen G M, Slangen J J, Volovics A, Hayes R B, Scheffers T and Sturmans F** (1991) Mortality of coke plant workers in The Netherlands. *British. J. Ind. Med.*, 48: 130-135.
- Tasdemir Y and Esen F** (2007) Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmos. Res.*, 84: 1-12.
- Tavares Jr M, Pinto J P, Souza A L, Scarmínio I S and Cristina Solci M** (2004) Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmos. Environ.*, 38: 5039-5044.
- Thomas W** (1986) Representativity of mosses as biomonitor organisms for the accumulation of environmental chemicals in plants and soils. *Ecotox. Environ. Safe.*, 11: 339-346.
- Tsai P-J, Shih T-S, Chen H-L, Lee W-J, Lai C-H and Liou S-H** (2004) Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers. *Atmos. Environ.*, 38: 333-343.
- Uyar G, Avcil E, Ören M, Karaca F and Öncel M S** (2009) Determination of Heavy Metal Pollution in Zonguldak (Turkey) by Moss Analysis (*Hypnum cupressiforme*). *Environ. Eng. Sci.*, Volume 26, Number 1, 2009.
- Uyar G, Ören M, Yildirim Y and Öncel S** (2008) Biomonitoring of Metal Deposition in the Vicinity of Ereğli Steel Plant in Turkey. *Environ. Forensics.*, 9: 350-363.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Vasilakos C, Levi N, Maggos T, Hatzianestis J, Michopoulos J and Helmis C** (2007) Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *J. Hazard. Mater.*, 140: 45-51.
- Villar P, Callejón M, Alonso E, Jiménez J C and Guiraúm A** (2004) Optimization and validation of a new method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography after microwave assisted extraction. *Anal. Chim. Acta.*, 524: 295-304.
- Viskari E-L** (2000) Epicuticular Wax of Norway Spruce Needles as Indicator of Traffic Pollutant Deposition. *Water. Air. Soil. Poll.*, 121: 327-337.
- Viskari E L, Rekilä R, Roy S, Lehto O, Ruuskanen J and Kärenlampi L** (1997) Airborne pollutants along a roadside: Assessment using snow analyses and moss bags. *Environ. Pollut.*, 97: 153-160.
- Wang G, Huang L, Xin Z, Niu H and Dai Z** (2006) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmos. Res.*, 81: 54-66.
- WHO** (1998) Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202. Geneva, World Health Organization.
- Wu S-P, Tao S, Zhang Z-H, Lan T and Zuo Q** (2007) Characterization of TSP-bound n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons at rural and urban sites of Tianjin, China. *Environ. Pollut.*, 147: 203-210.
- Xia Z, Duan X, Qiu W, Liu D, Wang B, Tao S, Jiang Q, Lu B, Song Y and Hu X** (2010) Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. *Sci. Total. Environ.*, 408: 5331-5337.
- Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, Mitchell R H, Goyette D and Sylvestre S** (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.*, 33: 489-515.
- Zencak Z, Klanova J, Holoubek I and Gustafsson Ö** (2007) Source apportionment of atmospheric PAHs in the Western Balkans by natural abundance radiocarbon analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 3850-3855.
- Zeydan Ö** (2008) Zonguldak bölgesi sera gazı emisyon miktarlarının belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

**Zhang X L, Tao S, Liu W X, Yang Y, Zuo Q and Liu S Z** (2005) Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 9109-9114.

**Zhou J, Wang T, Huang Y, Mao T and Zhong N** (2005) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China. *Chemosphere*, 61:792-799.

## ÖZGEÇMİŞ

M. Samet KILIÇ, 1986 yılında Zonguldak ilinde doğdu. İlk ve orta öğretimini aynı şehirde tamamladı. 2004 yılında Zonguldak Uzun Mehmet Lisesi'nden mezun olduktan bir sene sonra Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2010 yılında mezun olduktan sonra 2010 yılında BEÜ Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazandı.

### **ADRES BİLGİLERİ:**

Adres : Karaelmas Mah. Babadağ Sok. NO:2 D:4  
67100 Merkez / ZONGULDAK

Tel : (372) 253 91 69  
(544) 743 56 72

E-posta : Sametkiloc\_4274@hotmail.com

