



Bursa'nın zeytinlik arazilerindeki topraklarda poliaromatik hidrokarbon (pah) konsantrasyonlarının bölgesel değişimi

Gizem Eker*

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Nilüfer, Bursa

Ö N E Ç I K A N L A R

- Bursa'daki zeytinlik arazilerde PAH kirliliği
- PAH kirliliğinin bölgesel değişimi
- PAH halka dağılımları ve toksisite

Makale Bilgileri

Geliş: 25.05.2016

Kabul: 22.01.2016

DOI:

10.17341/gazimfd.322188

Anahtar Kelimeler:

Zeytinlik araziler,
toprak,
tür dağılımları,
toksisite

ÖZET

Bu çalışmada, Bursa ilindeki zeytinliklerdeki toprak örneklerinde poliaromatik hidrokarbon (PAH) kaynaklı kirlilik düzeylerinin İlkbahar mevsimindeki bölgesel değişimini belirlenmesi ve halka dağılımlarının ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamında, Bursa il sınırları içerisinde yer alan 7 farklı zeytinlikten toprak örnekleri alınmıştır. Örnekler ultrasonik yöntemle ekstrakte edilmiş ve PAH konsantrasyonları gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GC-MS) ölçülmüştür. En yüksek toplam 12 (\sum_{12}) PAH konsantrasyonu Gemlik-Kampüs (GK) noktasındaki topraklarda ölçüldürken (13993 ng/g Katı Madde-KM) kirliliğinin en az olduğu noktanın kırsal özellikteki Mudanya-Yörükali (MY: 5 ng/g KM) olduğu tespit edilmiştir. GK örnekleme noktasında yerleşim, yoğun trafik ve limandaki faaliyetlerden ötürü PAH konsantrasyonlarının yüksek çıktıgı sonucuna varılmıştır. Toprak örneklerinde 4-halkalı türlerin (Fl, Pyr, BaA and Chr) baskın olduğu (ortalama %72) görülmüş olup bunu 3-halkalı türler (ortalama %22) takip etmiştir. \sum_{12} BaPeq değerlerinin 12,3 ve 399,4 ng/g KM arasında değiştiği ortaya konmuştur.

Spatial variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) concentrations in olive grove area soils in Bursa

H I G H L I G H T S

- PAH pollution of soils in olive grove areas in Bursa
- Spatial variations of PAHs
- PAH ring distributions and toxicity

Article Info

Received: 25.05.2016

Accepted: 22.01.2016

DOI:

10.17341/gazimfd.322188

Keywords:

Olive grove,
soil,
distribution of compounds,
toxicity

ABSTRACT

In the present study, it was aimed to determine spatial polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution levels and PAH ring distribution of soils in olive grove areas in Bursa during spring season. Soil samples were collected from 7 regions located in the province of Bursa. Samples were ultrasonically extracted and PAH concentrations were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The highest \sum_{12} PAH level was measured in Gemlik Campus (GK) as 13993 ng/g dry matter (DM) and the minimum concentration was measured as 5 ng/g DM in Mudanya Yorukali (MY) which is classified as rural area. It was concluded that residential area, heavy traffic and harbor caused to obtain the highest PAH concentration in GK sampling point. Overall, 4-ring PAH compounds (Fl, Pyr, BaA and Chr) were dominant (average 72%) in the soil samples. This was followed by 3-ring compounds with average ratio of 22%. The \sum_{12} BaPeq values ranged from 12.3 to 399.4 ng/g DM.

* Sorumlu Yazar/Corresponding author: geker@uludag.edu.tr / Tel: +90 224 294 21 01

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) karbon içeren bileşiklerin eksik yanması sonucu oluşan yarı uçucu organik bileşiklerdir (YUOB) [1]. Doğada 100'ün üzerinde PAH türü bulunmaktadır. Atmosfere salınan PAH'lar kuru ve yaş çökelme yoluyla topraga, su kütülelerine ve bitkilerin üzerine inerler. Çeşitli yollarla besin zincirine girerek insanların bünyelerine geçebilirler [1]. PAH'lar başta deri, akciğer ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler. PAH'ların bir kısmı mutajenik, bir kısmı da kanserojenik özellik göstermektedir [2]. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından PAH'ların 16 tanesi öncelikli kirleticiler arasında sayılmıştır [3]. Bu bileşiklerin hava, su toprak gibi farklı kaynaklardaki konsantrasyonlarını, çevredeki dağılımlarını ve çevresel akibetlerini belirlemek sağlık-risk değerlendirmesi yapabilmek açısından önemlidir. Toprak kirliliği her geçen gün daha ciddi boyutlara ulaşan, önemli çevre problemlerindendir. Toprak kirlenmesine sebep olan başlıca kirleticiler, organik ve inorganik bileşiklerdir [4]. PAH'lar topraktaki organik kirletici grubunda yer alan bileşiklerdir. Toprak, PAH'lar için, karasal çevredeki en önemli rezerv alanıdır. Topraktaki PAH'lar bitkilerin ve diğer biotanın bünyesinde birikebilirler [5]. İnsanlar doğrudan veya dolaylı yollardan bu birikimden etkilenmektedir. Ayrıca, PAH'ların sizıntı yoluyla yeraltı sularının kirlenmesine sebep olduğu bilinmektedir [6]. Literatürde, farklı ülkelerdeki toprakların PAH kirlilik düzeylerini belirlemeye yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bunlar arasında, Fransa [7], Milpa Alta-Meksika [8] Kumasi-Gana [9], Tarragona-İspanya [10], Jiaxing-Çin [11], Shanghai-Çin [12] gibi sanayi ve yerleşim kentleri yer almaktadır. Nüfusun hızla arttığı ve endüstriyel faaliyetlerin yoğunluğu Türkiye'de ise PAH'lardan kaynaklanan toprak kirliliği konusundaki çalışmalar İzmir ilinde endüstriyel bölgede [13], endüstriyel bölgede [14], endüstriyel bölgede [15] yapılmış 3 araştırma ile sınırlıdır. Oysaki toprak, sediment, su gibi alıcı ortamlardaki PAH'ların tespiti çalışmaları, canlı yaşamı için risk teşkil eden bu kirleticinin kontrol altına alınması ve azaltılması çalışmalarının doğru bir biçimde planlanabilmesi için gereklilik arz etmektedir. Bursa, zeytinçilik faaliyetlerinin yoğun olduğu bir tarım ve sanayi kentidir. Ülkemizde bulunan zeytin ağacı sayısının %24'ü Marmara Bölgesinde ve bu bölgedeki zeytin ağaclarının %37'si Bursa ilinde bulunmaktadır [16]. Türkiye'nin sofralık zeytin üretiminin %40'ı bu ilden karşılanmaktadır [17]. Bursa'da nüfusun hızla artması ve sanayinin büyümesi çevre kirliliği problemlerini de beraberinde getirmiştir. PAH'lar bu unsurlara bağlı olarak artış gösteren kirleticilerden biridir. Lipofilik yapıdaki PAH bileşiklerinin zeytin gibi yağ oranı yüksek besin maddelerine ilgisinin büyük olması beklenmektedir. Son yıllarda araştırmacılar, bitkisel yağlarda [18], zeytin yapraklarında [19] ve zeytinlerde [20] PAH kirlilik düzeylerini belirlemeye yönelik çalışmalar yapmaya başlamıştır. Buradan yola çıkarak zeytinliklerin bulunduğu bölge topraklarında PAH kirliliğinin

belirlenmesi konusu gündeme gelmektedir. Ancak bu konudaki çalışmalar son derece sınırlı sayıdadır. Bu çalışmada sunulan verilerin literatüre kazandırılmasının konuya ilgili veri tabanının oluşmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca, trafik ile endüstriyel faaliyetlerin PAH'ların ana kaynakları arasında yer aldığı göz önünde bulundurulduğunda Bursa topraklarındaki PAH kirlilik seviyesinin belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılmasının daha çok önem kazandığı anlaşılmaktadır. Bu çalışmanın amacı, Türkiye'nin 4. büyük şehri olan ve zeytinçilik faaliyetlerinin yoğun olarak gerçekleştirildiği Bursa ilinde zeytinliklerin bulunduğu bölge topraklarındaki PAH kirliliğinin mekânsal değişimini ve tür dağılımını belirlemektir.

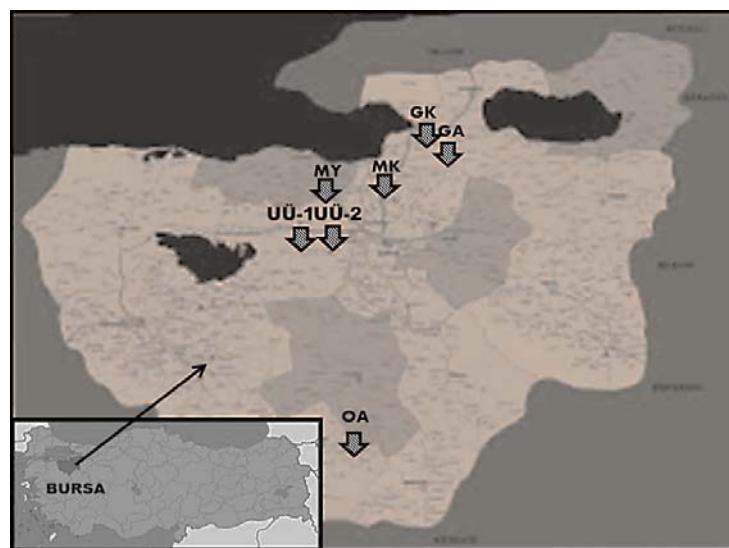
2. MATERİYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Örnekleme Noktaları (Sampling Points)

Zeytinçiliğin yaygın olarak yapıldığı Bursa'da zeytinliklerin bulunduğu topraklardaki PAH'ların konsantrasyonları ile bunların seviyelerinin bölgesel değişimlerini tespit etmek amacıyla 03-04 Mayıs 2015 tarihleri arasında değişik özelliklere sahip 7 farklı noktadaki zeytinliklerde örneklemeler yapılmıştır. Örnekleme noktaları Şekil 1'de gösterilmiştir. Örnekleme sırasında toprak sıcaklığı bir prob yardımıyla ölçülmüştür. Bunun için sıcaklık probu numune alma derinliği ile aynı (0-5 cm) derinliğe yerleştirilmiştir. Laboratuvara getirilen örneklerin pH ve katı madde değerleri de belirlenmiştir. Örnekleme noktalarının özellikleri aşağıdaki tabloda (Tablo 1) verilmiştir.

2.2. Toprak Örnekleme Çalışmaları (Soil Sampling Studies)

Toprak örnekleri, 3x3 m²'lik bir alan içerisinde [3] 4 farklı noktadan alınan yüzeysel toprak (0-5 cm) örneklerinin [21] karıştırılması ile elde edilmiştir. Her bölgeden yaklaşık 200 g toprak alınmış [22] ve analiz edilecek örnek bu karışım içerisinde seçilmiştir [23]. Örnekler içerisinde büyük taşlar ve bitkiler ayıplanarak alüminyum folyoya sarılarak laboratuvara getirilmiştir. Toprak örnekleri laboratuvara 5 dakika karıştırılarak homojenize edilmiştir [24]. Örnekler herhangi bir kurutma işlemine tabi tutulmamıştır. Çeşitli araştırmacılar kurutmaya bağlı olarak toprak örneklerdeki PAH miktarlarında kayda değer kayıplar meydana geldiğini vurgulamıştır [25]. Araziden getirilen örnekler kurutulmadan 2 mm'lik elekten geçirildikten sonra PAH analizi ön işlemlerine (ekstraksiyon vb.) tabi tutulmuştur [26]. Rastgele seçilen iki örneklem noktası toprak derinliğine bağlı olarak PAH konsantrasyonlarının değişimi belirlenmiştir. Bu kapsamda, Mudanya-Kurşunlu (MK) ve Orhangazi Asılçelik (OA) örnekleme noktalarında 0-5 cm yüzey toprağının yanı sıra 10-15 cm derinlikten de toprak örneklerinin ekstraksiyon ve diğer PAH ön analiz işlemleri (solvent değişimi, hacim azaltma, fraksiyonlarına ayırma



Şekil 1. Örnekleme Noktaları (Sampling Points)

Tablo 1. Örnekleme noktaları ve özellikleri (Sampling points and properties)

Örnekleme Noktası	Kategorisi	Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	Katı Madde (%)	Antropojenik Kaynaklar
Uludağ Kampüs-Arıcılık (UU 1)	Kırsal	26	8,8	79	Kampüs içi işletmeler
Uludağ Kampüs-Gölet (UU 2)	Yarı kırsal	19	8,2	89	Trafik ve kampüs içi işletmeler
Mudanya Kurşunlu (MK)	Yerleşim	31	8,5	79	Yerleşim ve trafik
Mudanya Yörükali (MY)	Kırsal	24	8,5	89	-
Gemlik Kampüs (GK)	Yerleşim	20	8,2	92	Liman ve trafik
Gemlik Atatepe (GA)	Kırsal	20	7,8	87	Depolama işletmeleri
Orhangazi Asılzade (OA)	Endüstri	17	7,5	90	Demir-çelik fabrikası

vb.) 0-5 cm'den alınan toprak örneklerindeki gibidir. Her iki örnek gurubunun (0-5 cm, 10-15 cm) PAH analizleri aynı metotla gerçekleştirilmiştir. MK ve OA noktalarında iki derinlikteki veriler kıyaslanarak PAH kirlilik seviyesinin toprak derinliğine bağlı değişimini ortaya konması amaçlanmıştır.

2.3. Ekstraksiyon ve Diğer Ön İşlemler (Extraction and Other Pre-Analyses)

Elekten geçirilen 10 g örneğe hacimce 1/1 oranında Diklometan/Petroleteri (DCM/PE)'den oluşan 35 mL'lik solvent karışımı ilave edilmiştir. Ekstraksiyon öncesiinde örnekler 4 ng/mL standart PAH Mix A verim standarı eklenmiştir. Her bir örnek aşağıda detayları verilen ön işlemlere tabi tutulmuştur. Çeşitli araştırmacılar, bu ön

işlemleri kullanarak toprakta [21], sedimentte [27], Bursa'da [28] ve İzmir'de [29] hava örneklerinde, kentsel [30] ve endüstriyel [31] arıtma çamurlarında ve sentetik katı matrikslerde [32] PAH belirleme çalışmaları yapmıştır. Örnekler orbital çalkalayıcıda yaklaşık 5 saat çalkalanmıştır. Ekstraksiyon işlemi (30 dakika) ultrasonik banyoda yapılmıştır. Bu süre sonunda örnek, cam elyaf filtreden süzülmüştür. Şişede kalan toprağın üzerine 25 mL DCM/PE (1/1) eklenip ikinci kez 30 dakikalık ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstrakt tekrar süzülerek bir önceki ile birleştirilmiştir. Döner buharlaştırıcı (30 rpm hız, 25°C su sıcaklığı) kullanılarak solvent değişimi yapılmıştır. Burada, örnek hacmi iki aşamada 5 mL'ye düşürülmüş ve PAH'ların HEX içine alınması sağlanmıştır. Örneğe 5 mL'lik HEX eklenip hacim 2 mL'ye düşürülmüştür. Bundan sonraki aşama fraksiyonlarına ayırmadır.

Fraksiyonlarına ayırma kolonu aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla cam yünü, 3 g deaktive silisik asit, 2 g deaktive alümina ve 1 cm aktive sodyum sülfat (Na_2SO_4) içermektedir. Kolon, sırasıyla 20 mL DCM ile 20 mL PE geçirilerek temizlenmiştir. 2 mL'lik örnek kolondan geçtikten sonra 5 mL PE ilave edilmiştir. Ardından 30 mL PE kolona ilave edilerek PCB fraksiyonu toplanmıştır. Son olarak kolona 20 mL DCM eklenerek PAH fraksiyonu toplanmıştır.

2.4. GC-MS'te PAH Analizi

(PAH Analysis with Gas Chromatography- Mass Spectrometry)

PAH analizinden önce, GC-MS cihazının verdiği sonuçların lineerliğini tanımlayabilmek için yedi konsantrasyon değerine göre (0,01-0,1-0,5-1,25-2,5, 5 ve 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri $>0,99$ mertebesindedir. Cihazın performansı 24 saatte bir orta noktası kalibrasyon standardının analizlenmesiyle kontrol edilmiştir. PAH sonuçları toprak örneklerinin katı maddesine göre düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g KM biriminde verilmiştir [33]. GC-MS'teki çalışma koşulları Tablo 2'de verilmiştir. GC-MS'teki PAH konsantrasyonlarının ölçümüne yönelik detaylı bilgiler literatürde yer almaktadır [34].

2.5. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

(Quality Assurance / Quality Control)

Örneklerin alınması, laboratuvara taşınması ve saklanması sırasında alüminyum folyo ve teflon malzemeler kullanılmıştır. Laboratuvara kullanılan cam malzemeler ise musluk suyuyla yıkanmış ardından sırasıyla saf su ve HEX'dan geçirilerek kurutulmuştur. Kuruma sonrası alüminyum folyo ile tüm malzemelerin ağızları kapatılarak hava ile temasları kesilmiştir. Örneklerin analitik verimini yani analiz işlemleri sırasında meydana gelebilecek kayıpları ve/veya kirlemeleri hesaba katmak amacıyla verim standarı kullanılmıştır. Örneklerde 4 ng/mL Standard

Mix A PAH verim standardından 1 mL ilave edilmiştir. Verim standartları içindeki farklı türler belli PAH türlerinin verimlerini belirlemek için kullanılmıştır. Fenantren-d₁₀ (Phe, Ant, Fl, Pyr ve BaA'nın standarı), Krisen-d₁₂ (Chr, BbF, BkF ve BaP'nın standarı) ve Perilen-d₁₂ (InP, DahA ve BghiP'nın standarı) verim standartının içindeki türlerdir. Verim değerleri Fenantren-d₁₀ için %30'un üzerindeyken, diğerleri için (Chr-d₁₀ ve Perd12) %80-%130 aralığında değişmektedir. Örnek alımı ve diğer işlemler sırasında herhangi bir kirlenmenin meydana gelip gelmediğini tespit etmek için şahit örnekleri alınmıştır. Toprak örneklerinin alınması sırasında 5 g aktive edilmiş Na_2SO_4 içeren amber renkli şişenin ağızı açık tutularak arazi şahitleri hazırlanmış ve toprak örneklerine uygulanan tüm işlemler şahitlere de uygulanmıştır. Şahitlerde ölçülen her bir PAH miktarının ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi (Ort.+3xStandart Sapma) ile belirleme sınır değeri (LOD) bulunmuştur. Örneklerdeki PAH türleri LOD değerinin üzerindeyse hesaplamalarda rapor edilmiştir. LOD değerleri genel olarak 8-50 ng/g KM arasında değişim göstermiştir. Ayrıca, her örnek şahit düzeltmesine tabi tutulmuştur.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

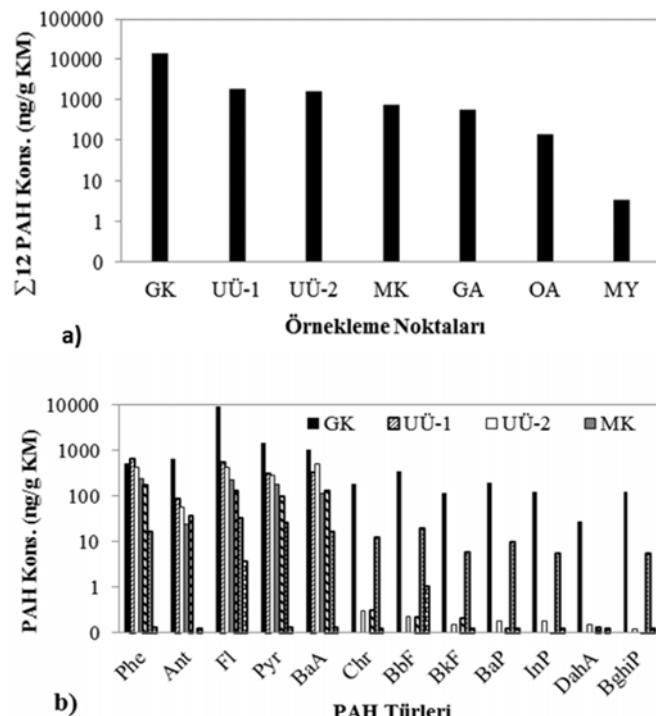
3.1. PAH Konsantrasyonlarının Bölgesel Değişimi ve Tür Dağılımları

(Spatial variations in PAH Concentrations and Distributions of PAH Species)

Bursa ilinin farklı noktalarındaki zeytinliklerden alınan toprak örneklerinde EPA tarafından hazırlanan öncelikli kirlilikler listesinde yer alan toplam 12 (Σ_{12}) PAH türünün konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Topraklardaki PAH miktarlarının örnekleme noktalarına göre değişimleri Şekil 2'de verilmiştir. Yedi nokta için Σ_{12} PAH konsantrasyonları 4-13993 ng/g KM aralığında değişim göstermiştir. Topraklardaki PAH kirliliklerinin örnekleme noktalarına

Tablo 2. GC çalışma koşulları (GC analysis conditions)

Gaz Kromotografi	Agilent 6890 N
Kolon	
Taşıyıcı Gaz	Helyum, 1,5 mL/dak
Enjeksiyon Modu	SIM
Enjektör Sıcaklığı	280 °C
Enjeksiyon Hacmi	1 μL
Temizleme Süresi	1 dakika
Sıcaklık Programı	Başlangıç fırın sıcaklığı 50 °C'de 1 dakika bekletilir, 25 °C/dak artış ile 200 °C'ye yükseltılır, 8 °C/dak artış ile 300 °C'ye yükseltılır.
Kütle Seçici Dedektör (MSD): Agilent 5973 inert MSD model kütle seçicili dedektör	
İyonizasyon Modu	Elektron Etki (EI) Modu
Dedektör Modu	Seçilmiş İyon Görüntüleme (SIM) Modu



Şekil 2. a) \sum_{12} PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimi (Spatial variations in PAH concentrations)
 b) PAH türlerinin örnekleme noktalarındaki dağılımı
 (Each PAH species distribution for sampling points)

göre değişim net olarak gözükmemiştir. Maksimum konsantrasyon seviyesi GK noktasında elde edilmiş olup konsantrasyon değeri 13993 ng/g KM'dir. Burada PAH kirlitici kaynağı olarak değerlendirilebilecek olan öğrenci yurtları, otoyol ve yerleşim alanın bulunmaktadır. Bölge konum olarak Gemport liman ve depolama işletmelerine yakın bir konumdadır. Dolayısıyla buradaki deniz trafiğinden ve endüstriyel faaliyetlerden etkilenmektedir. Ayrıca bölge rüzgar alan bir yerdedir. Bu nedenle bölge civarındaki diğer kaynaklardan çıkan PAH kirlilikleri atmosferik taşınım ile kolayca sürüklendiği bu bölgede birikmiş olabilir. En düşük PAH konsantrasyonu Mudanya'nın Yörükali Köyü'ndeki zeytinlikte 4 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Bu nokta şehir merkezinden uzakta ve herhangi bir kaynak etkisinde olmadığından en düşük konsantrasyon bu noktada elde edilmesi beklenen bir sonuçtur. Endüstriyel bir bögede yer alan OA noktasında PAH kirliliğinin beklenenden az olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada sonuçlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması örnekleme şekli, analitik ve teknik farklılıklar nedeniyle oldukça zor olmasına karşın farklı ülkelerindeki topraklarda yapılan çeşitli çalışma sonuçları ile genel bir karşılaştırma yapılmıştır. Sunulan çalışmada elde edilen değerler Almanya [35], Hindistan [36], Japonya [37] ve Çin [38] topraklarında bulunan PAH konsantrasyonlarıyla uyumludur. Türkiye'de yapılmış araştırmalarla karşılaştırıldığında, sunulan çalışmada Hanedar ve ark. [39] tarafından Tekirdağ ilindeki

topraklarda bulunan değerlerden daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir [39]. Türkiye'de gerçekleştirilmiş bir başka çalışmada, Bozlaker ve ark. [13] tarafından, İzmir Aliaga endüstriyel alanından toplanan 48 toprak numunesinde yaz ve kış aylarında PAH ölçümü yapılmıştır. PAH değerlerinin 11-4628 ng/g arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerler özellikle endüstriyel alan ortalaması için sunulan çalışmada elde edilen bulgulardan daha yüksek çıkmıştır. Ancak GK noktası bir istisna olmuştur.

Yedi örnekleme noktasındaki toplam PAH (\sum_{12} PAH) konsantrasyonları Şekil 2a'daki gibidir. Örnekleme noktalarında 12 PAH türünün hebirine ait konsantrasyon değerleri de Şekil 2b'de verilmiştir. PAH kılığının en yüksek olduğu 3 örnekleme noktasında (GK, ÜÜ-1 ve ÜÜ-2) Phe, Ant, Fl, Pyr ve BaA türlerinin baskın türler olduğu tespit edilmiştir. Toksisite değerlendirmelerini yapabilmek için her bir PAH türüne ait TEF değerleri kullanılarak PAH türlerine ait konsantrasyonlar BaP eşdeğer konsantrasyonuna (BaP_{eq}) çevrilmiştir. TEF değerleri kullanılarak PAH türlerinin kanserojenik potansiyeli BaP türü referans alınarak belirlenmiştir. Sunulan çalışmada, Tsai et al. [40] ve Collins et al. [41] çalışmalarında yer alan TEF değerleri kullanılmıştır. $\sum_{12} BaP_{eq}$ değerleri 12,3 ve 399,4 ng/g KM arasında değişmektedir. Ortalama değeri ise $63,2 \pm 127$ ng/g KM'dir. \sum_{12} PAH konsantrasyonunun en yüksek olduğu GK, ÜÜ-1, ve ÜÜ-2 noktalarında $\sum_{12} BaP_{eq}$ değerleri de yüksek çıkmıştır. En yüksek $\sum_{12} BaP_{eq}$ değeri (399,4 ng/g KM) GK 'da elde edilmiştir.

3.2. Topraklardaki PAH Kirliliğinin Yasal Mevzuata Göre Değerlendirilmesi (Assessment of PAH Pollution in Soil by Legal Legislation)

Toprak örneklerindeki PAH konsantrasyon değerleri Toprak Kirliliği'nin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik'teki EK-1:Jenerik Kirletici Sınır Değerler Listesi'nde [42] yer alan sınır değerlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 3). Σ_{12} PAH konsantrasyonları hiçbir noktada ilgili yönetmeliğin toplam sınır değerini aşmamaktadır. Tür bazında değerlendirmeler yapıldığında ise genel olarak toprakların PAH sınır değerlerini aşmadığı görülmüştür. Sadece GK noktasında BaA ve kanserojenitesi en yüksek tür olan BaP konsantrasyonları sınır değerlerin üzerinde çıkmıştır.

Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerdeki topraklarda uygulanan yasal duruma bakıldığından, endüstriyel alan, yerleşim alanı, tarımsal alan ve ticari alan gibi farklı toprak kullanım grupları için toprak kirlilik sınıflarına göre ayrı PAH limit değerleri belirlenmiştir. Limit değerlere bakıldığından, Türkiye'deki değerlerin, birçok PAH türü için yüksek olduğu görülmüştür [42]. Yönetmeliklerin yanı sıra Maliszewska-Kordybach [43] tarafından yapılan çalışmada topraklar PAH konsantrasyon seviyelerine göre kirlilik sınıflarına ayrılmıştır. Buna göre, EPA'nın önceliklendirdiği 16 PAH türünün toplamı için topraklar az

kirli, kirli ve çok kirli olarak kategorize edilmiştir. Σ_{16} PAH<200 ng/g KM olan topraklar az kirli, $200 < \Sigma_{16}$ PAH<600 ng/g KM olanlar kirli, Σ_{16} PAH>1000 ng/g KM olanlar ise PAH'lar açısından çok kirli toprak olarak sınıflandırılmıştır. Sunulan çalışmada 12 PAH türü için konsantrasyonlarının toplamı hesaplanmış ve bu değerlerin 7 noktanın 3'ünde (UU-1, UU-2, GK) 1000 ng/g DM'in üzerinde olup çok kirli toprak sınıfında yer aldığı ayrıca 2 noktanın da (MK ve GA) 4 türün daha ilavesiyle bu sınıfa dahil olmasının muhtemel olduğu görülmüştür. Yönetmeliğe göre topraklarımızdaki PAH kirliliğininendişenverici düzeyde olmadığı görülse de uluslararası camiadaki sınıflandırma baz alındığında topraklarımızdaki PAH kirlilik düzeyinin kayda değer seviyelere ulaştığı anlaşılmaktadır.

3.3. Topraklardaki PAH'ların Halka Dağılımı (PAH Ring Distribution for Soils)

Şekil 3'te 7 farklı noktadan alınan toprak örneklerinde ölçülen PAH konsantrasyonlarının halka dağılımları görülmektedir. Tüm örnekleme noktalarında 4-halkalı türlerin baskın olduğu tespit edilmiştir. Yedi örnekleme noktasında Σ 4-halkalı PAH'ların oranı %58 ile %100 arasında değişim göstermiş olup PAH'ların ortalama %72'sini 4-halkalı türler teşkil etmiştir. Bunu, ortalama %22'lik oranla 3-halkalılar ve daha sonra %5 ile 5- ve 6-

Tablo 3. PAH Analiz Sonuçlarının Sınır Değerlerle Karşılaştırılması
(Comparison of PAH analysis results with limit values)

Tür Adı	Örnekleme Noktalarındaki PAH Konsantrasyonları (ng/g KM)								Sınır Değer* (ng/g KM)
	UU1	UU2	MK	MY	GK	GA	OA		
Fenanren (Phe)	641	418	236	**	495	170	16	-	
Antrasen (Ant)	84	55	23	**	641	36	**	17203000	
Floranten (Fl)	521	411	227	4	9287	128	32	2294000	
Piren (Pyr)	303	276	175	**	1477	95	25	1720000	
Benzo(a)antrasen (BaA)	317	496	114	**	1000	128	16	600	
Krizen (Chr)	**	0,3	**	**	178	0,3	12	62000	
Benzo(k) floranten (BkF)	**	0,22	**	**	338	0,22	19	6000	
Benzo(b) floranten(BbF)	**	0,15	**	**	113	0,20	6	600	
Benzo(a)piren (BaP)	**	0,18	**	**	194	0,12	10	60	
İnden(1,2,3-cd)piren (InP)	**	0,18	**	**	123	0,11	5	600	
Dibenzo(a,h) antrasen (DahA)	**	0,15	**	**	28	0,13	**	60	
Benzo(g,h,i) perilen (BghiP)	**	0,12	**	**	119	0,11	5	-	
Σ_{12} PAH	1866	1656	775	4	13993	559	145	21286920	

*: Toprağın yutulması ve deri yoluyla emilim için sınır değer

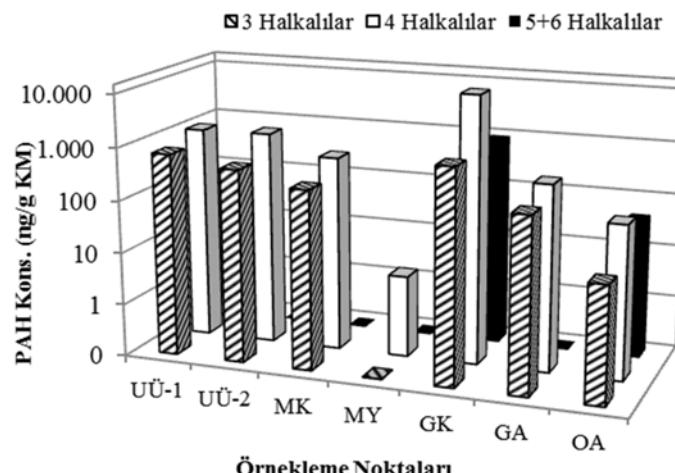
**: LOD değerinin altındadır.

halkalılar toplamı takip etmiştir. Literatürdeki çalışmalarında topraklardaki PAH tür dağılımlarının farklılık gösterdiği görülmüştür. Çin-Nanjing [44], Çin-Şangay [12] ve İspanya-Tarrogona [10] topraklarında yapılan çalışmalarında 4-halkalıların baskın türler olduğu rapor edilmiştir. İzmir'de [45] yapılan çalışmada 3-, 4-halkalılar, Tibet Platosu'nda (Çin) [46] ise 2-, 3-halkalılar baskın türler olarak karşımıza çıkarken Jiaxing, Çin topraklarında ise 4-, 5-, 6-halkalılar baskındır [11]. 3-halkalı PAH türlerinin en baskın olduğu nokta GK olarak tespit edilmiştir. Bu noktada 3-halkalı PAH türlerinin (Phe+Ant) toplam konsantrasyon değeri 1135 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Diğer noktalar 3-halkalı PAH konsantrasyonları açısından UÜ-1>UÜ-2>MK>GA>OA olarak sıralanmıştır. MY'de ise 3-halkalı PAH türüne rastlanmamıştır. Uçuculuk özelliği nispeten yüksek olan 3-halkalı türlerin havada bulunma isteğinin fazla olması [47] sebebiyle MY'de bu türlerin bulunmadığı kanaatine varılmıştır [48]. 4-halkalı PAH türlerinin en baskın olduğu noktası GK olup toplam (Fl+Pyr+BaA+Chr) konsantrasyon değeri 11941 ng/g KM'dir. 4-halkalı türlerin konsantrasyonlarının çoktan aza doğru değişim gösterdiği örnekleme noktaları sırasıyla UÜ-

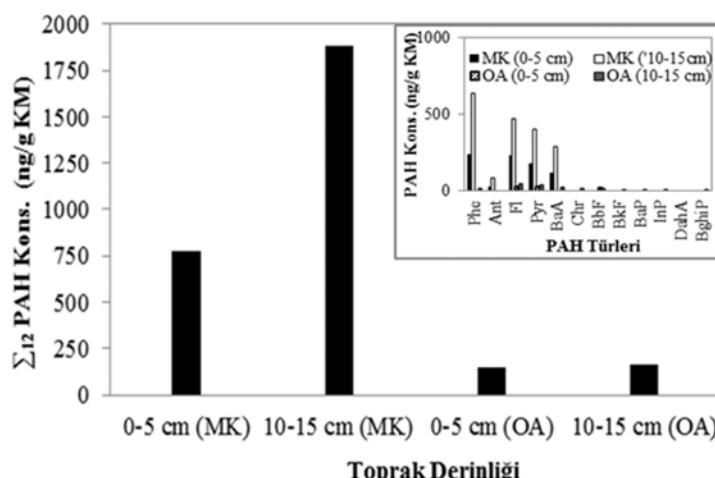
>UÜ-1>MK>GA>OA'dır. Taşit egzoslarından çıkan PAH'ların çoğunlukla 4-halkalılardanoluştuğu [49] ve havaalanı [36], motorlu taşıt yolları [50] vb. yakınındaki topraklarda 4-halkalı PAH'ların baskın olduğu dikkate alındığında kara ve deniz trafiğinin yoğun olduğu GK'da bu türlerin konsantrasyonlarının yüksek çıkması beklenen bir sonucutur. MY noktasının 3 ng/g KM ile en düşük 4-halkalı PAH konsantrasyonuna sahip olduğu tespit edilmiştir. 5- ve 6-halkalı PAH türlerinin en baskın olduğu yer yine GK olup konsantrasyon değeri 915 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. OA'da ise 5- ve 6-halkalı toplam PAH konsantrasyon değerinin 44 ng/g KM olduğu görülmüştür. Yapılan deneyel çalışmalarla göre diğer örnekleme noktalarında 5- ve 6-halkalı PAH türlerine rastlanmamıştır.

3.4. PAH Konsantrasyonlarının Toprak Derinliği Bağlı Değişimi (Variation of PAH Concentrations Depend on Soil Depth)

İki örnekleme noktasında (MK ve OA) 0-5 cm ve 10-15 cm derinlikten alınan toprak örneklerinde ölçülen \sum_{12} PAH konsantrasyonları Şekil 4'te gösterildiği gibidir. Mudanya



Şekil 3. Zeytinlik Arazilerdeki PAH Bileşiklerinin Halka Dağılımı (Ring distribution of PAH compounds in olive grove area soils)



Şekil 4. \sum_{12} PAH Konsantrasyonlarının Toprak Derinliğine Bağlı Değişimi (Variation of \sum_{12} PAH concentration depend on soil depth)

Kurşunlu (MK) noktasında derinlikle doğru orantılı olarak PAH konsantrasyonlarının arttığı tespit edilmiştir. 0-5 cm derinlikten alınan örneklerin Σ_{12} PAH konsantrasyonları 775 ng/g KM olarak görüldürken 10-15 cm derinlikten alınan örneklerde Σ_{12} PAH konsantrasyonu 1878 ng/g KM'dir. Orhangazi Asilzade (OA)'den alınan örneklerin Σ_{12} PAH konsantrasyon değerleri 0-5 cm derinlikte 145 ng/g KM ve 10-15 cm derinlikte 163 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Farklı ülkelerde toprak örneklerinde yapılan araştırmalarda derinliğe bağlı PAH konsantrasyon değişiminin farklılık gösterdiği görülmüştür. Örneğin, Lübnan'da yapılan bir çalışmada toprak derinliği arttıkça PAH konsantrasyonlarının azaldığı bulgulanmıştır [51]. Almanya [52] ve Türkiye topraklarında [53] yapılan çalışmalarda ise derinliğe bağlı olarak PAH kirliliğinin arttığı görülmüştür.

Yapılan çalışmalar PAH bileşiklerinin topraktan süzülerek alt katmanlara ilerlemesinin toprağın organik madde miktarı ve bileşigin molekül ağırlığı ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır [54]. Nispeten düşük moleküller ağırlıklı PAH'lar toprakta daha derinlere inebilirken yüksek moleküller ağırlıklı olanlar ise toprağın üst katmanlarında birikme eğilimi göstermektedir [55]. Toprağın organik madde miktarının yüksek olması da bu bileşiklerin üst katmanlarda birikmesine neden olmaktadır [51]. Daha önce Karaca [21] tarafından yapılan çalışmada Mudanya toprağı için toplam organik karbon (TOK) değeri %2,8 Orhangazi toprağı için yaklaşık %1 olarak bulunmuştur. Topraktaki PAH'ların alt katmanda nispeten yüksek çıkışının bir sebebi bu olabilir. Ayrıca, 5-6 halkalı ağır türlerden ziyade 3-, 4-halkalı türlerin toprak örneklerinde baskın olmasından dolayı PAH'ların derinlere daha kolay indiği düşünülmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Endüstriyel faaliyetlerin yoğun ve nüfusun fazla olduğu bölge topraklarındaki kirletici tür ve miktarlarının ortaya konması kirlilik seviyesinin tespiti ve ıslah çalışmalarının planlanması açısından önem arz etmektedir. Topraklardaki PAH birimlerinin önüne geçmek ve sınır değerlerin altında tutmak, bu bileşiklerin miktarlarını azaltıcı önlemlerin alınması çevre ve insan sağlığı için büyük önem taşımaktadır. Sunulan çalışmada öne çıkan başlıca sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Yedi nokta için Σ_{12} PAH konsantrasyonları 4-13993 ng/g KM aralığında değişim göstermiştir. Maksimum konsantrasyon seviyesi Gemlik Kampüs (GK) noktasında elde edilmiş olup konsantrasyon değeri 13993 ng/g KM'dir. Öğrenci yurtları, otoyol, yerleşim alanı ve Gempore Limanı gibi birçok kirletici kaynağı bu noktada PAH kirliliğinin yüksek çıkışında etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Toprak örneklerindeki PAH konsantrasyon değerleri yönetmelikte yer alan sınır değerlerle karşılaştırılmıştır. Sadece GK noktasında BaA ve BaP konsantrasyonları sınır değerlerin üzerinde çıkmıştır. Tüm noktalarda 4 halkalı türlerin baskın olduğu tespit edilmiş olup PAH'ların ortalama %72'si 4 halkalı türlerden oluşmaktadır. MK ve

OA örneklemeye noktalarında 10-15 cm derinlikte PAH kirliliğinin 0-5 cm derinlikte kirlilikten daha fazla olduğu görülmüştür. 3-4 halkalı türlerin baskın olmasının ve toprakların organik karbon içeriklerinin çok yüksek olmamasının bu duruma sebep olduğu düşünülmüştür.

Bitkilerle arıtma (fitoremediasyon) toprağın yapısındaki organik [56] ve inorganik [57] kirleticilerin gideriminde kullanılan yerinde arıtma alternatiflerinden biridir. PAH kirliliğinin yüksek olduğu GK örneklemeye notasında bulunan topraklara, kirleticileri bünyesine alan uygun bitki çeşitleri ekilerek kirlilik düzeyi düşürülebilir. Ayrıca, PAH'ı parçalayan bakterilerin ortama ekilmeleri ile ekosistemin dengelerin kurulmasına katkı sağlamak mümkündür. Toprakta bulunan PAH'lar, gerek bitki ekimi gereksiz bakteri ekimiyle azaltılarak yer altı sularına karışması ve ağaç kökleriyle emilerek zeytinin yapısına geçmesi önlenecek ve çevreye/insana verebileceği zararlar en aza indirgenmiş olacaktır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Melis Hatipoğlu'na, Kübra Yılmaz'a ve Sabriye Sivri'ye örnek alımı ve laboratuvar aşamasındaki özverili çalışmaları için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- ASTDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta (GA): Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA, 1995.
- IARC, International Agency for Research on Cancer, PAH as occupational carcinogens, in: Bjorseth, A., Becker, G. (Eds.), PAH work atmosphere occurrence and determination. CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
- Gülçük G., Topraktaki polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) için sınır değerlerin uygulanabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2011.
- Başçı N., Cr (VI) İyonunun Süs Bitkileri Kullanılarak Topraktan Gideriminin Araştırılması,, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- Li Y.T., Li F.B., Chen J.J., Yang G.Y., Wan H.F., Bin Zhang T., Zeng X.D. ve Liu J.M., The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde, Guangdong, China, Environ Monit Assess, 139 (1-3), 61-76, 2008.
- Bispo A., Jourdain M.J., Jauzein M., Toxicity and genotoxicity of industrial soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), Org Geochem, 30 (8B), 947-952, 1999.
- Villanneau E.J., Saby N.P.A., Orton T.G., Jolivet C.C., Boulonne L., Caria G., Barriuso E., Bispo A., Briand O., Arrouays D., First evidence of large-scale PAH trends in French soils, Environ Chem Lett, 11 (1), 99-104, 2013.

8. Ortiz R., Vega S., Gutierrez R., Gibson R., Schettino B., Ramirez M.D., Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Top Soils from Rural Terrains in Mexico City, *B Environ Contam Tox*, 88 (3), 428-432, 2012.
9. Bortey-Sam N., Ikenaka Y., Nakayama S.M.M., Akoto O., Yohannes Y.B., Baidoo E., Mizukawa H., Ishizuka M., Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana, *Sci Total Environ*, 496, 471-478, 2014.
10. Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L., Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain, *Environ Pollut*, 132 (1), 1-11, 2004.
11. Zhang Y.J., Wang J., Ge Z.G., Guo G.L., Gao S.M., Survey of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in Jiaxing city, China, *Environ Earth Sci*, 71 (3), 1095-1103, 2014.
12. Wang X.T., Miao Y., Zhang Y., Li Y.C., Wu M.H., Yu G., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk, *Sci Total Environ*, 447, 80-89, 2013.
13. Bozlaker A., Muezzinoglu A., Odabasi M., Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *J Hazard Mater*, 153 (3), 1093-1102, 2008.
14. Kaya E., Dumanoglu Y., Kara M., Altiock H., Bayram A., Elbir T., Odabasi M., Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region, *Atmos Pollut Res*, 3 (4), 435-449, 2012.
15. Odabasi M., Falay E.O., Tuna G., Altiock H., Kara M., Dumanoglu Y., Bayram A., Tolunay D., Elbir T., Biomonitoring the Spatial and Historical Variations of Persistent Organic Pollutants (POPs) in an Industrial Region, *Environ Sci Technol*, 49 (4), 2105-2114, 2015.
16. Kutkan F., Zeytin ve zeytinyağı raporu, in T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Araştırma Planlama ve Koordinasyon Kurulu Başkanlığı Yayınları, 2002, Ankara.
17. TÜİK, Tarımsal İstatistik Göstergeler, Türkiye Ulusal İstatistik Kurumu, 2011.
18. Shi L.K., Zhang D.D. ve Liu Y.L., Incidence and survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils in China, *Food Control*, 62, 165-170, 2016.
19. Baldantoni D., De Nicola F. ve Alfani A., Air biomonitoring of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons near a cement plant, *Atmos Pollut Res*, 5 (2), 262-269, 2014.
20. Moret S., Purcaro G. ve Conte L.S., Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of soil and olives collected in areas contaminated with creosote released from old railway ties, *Sci Total Environ*, 386 (1-3), 1-8, 2007.
21. Karaca G., Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentrations in Soils from Bursa, Turkey, *Arch Environ Con Tox*, 70 406-417 2016.
22. Wang C.H., Wu S.H., Zhou S.L., Wang H., Li B.J., Chen H., Yu Y.N. ve Shi Y.X., Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk, *Sci Total Environ*, 527 375-383, 2015.
23. Zhang H.B., Luo Y.M., Wong M.H., Zhao Q.G. ve Zhang G.L., Distributions and concentrations of PAHs in Hong Kong soils, *Environ Pollut*, 141 (1), 107-114, 2006.
24. Wilcke W., Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, *Geoderma*, 141 (3-4), 157-166, 2007.
25. Wilcke W., Amelung W., Krauss M., Martius C., Bandeira A. ve Garcia M., Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil, *Org Geochem*, 34 (10), 1405-1417, 2003.
26. Salihoglu G., Salihoglu N.K., Aksoy E. ve Tasdemir Y., Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey, *J Environ Manage*, 92 (3), 724-732, 2011.
27. Karaca G. ve Tasdemir Y., Temporal and spatial variations in PAH concentrations in the sediment from the Nilufer Creek in Bursa, Turkey, *J Environ Sci Heal A*, 49 (8), 900-912, 2014.
28. Esen F., Tasdemir Y. ve Vardar N., Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey, *Atmos Res*, 88 (3-4), 243-255, 2008.
29. Vardar N. ve Noll K.E., Atmospheric PAH concentrations in fine and coarse particles, *Environ Monit Assess*, 87 (1), 81-92, 2003.
30. Karaca G., Cindoruk S.S. ve Tasdemir Y., Migration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban treatment sludge to the air during PAH removal applications, *J Air Waste Manage*, 64 (5), 568-577, 2014.
31. Salihoglu N.K., Salihoglu G., Tasdemir Y., Cindoruk S.S., Yolsal D., Ogulmus R. ve Karaca G., Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Levels in Sludges from Municipal and Industrial Wastewater Treatment Plants, *Arch Environ Con Tox*, 58 (3), 523-534, 2010.
32. Karaca G., Tasdemir Y., Application of various methods for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from synthetic solid matrices, *Environ Technol*, 35 (14), 1840-1850, 2014.
33. Salihoglu N.K., Karaca G., Salihoglu G. ve Tasdemir Y., Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from municipal sludge using UV light, *Desalin Water Treat*, 44 (1-3), 324-333, 2012.

34. Karaca G. ve Tasdemir Y., Migration of PAHS in food industry sludge to the air during removal by UV and TiO₂, *Sci Total Environ*, 488 358-363, 2014.
35. Aichner B., Bussian B.M., Lehnik-Habrink P. ve Hein S., Regionalized concentrations and fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in German forest soils, *Environ Pollut*, 203,31-39, 2015.
36. Ray S., Khillare P.S., Agarwal T. ve Shridhar V., Assessment of PAHs in soil around the international airport in Delhi, India, *J Hazard Mater*, 156 (1-3), 9-16, 2008.
37. Yang Y., Zhang X.X. ve Korenaga T., Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil of Tokushima, Japan, *Water Air Soil Poll*, 138 (1-4), 51-60, 2002.
38. Wang Y., Tian Z.J., Zhu H.L., Cheng Z.N., Kang M.L., Luo C.L., Li J. ve Zhang G., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and vegetation near an e-waste recycling site in South China: Concentration, distribution, source, and risk assessment, *Sci Total Environ*, 439 187-193, 2012.
39. Hanedar A. G.E., Kaykoğlu, G., Çelik,S. Ö., Cabi E., "Meriç-Ergene Havzası'nda Toprak ve Liken Örneklerinde PAH, PCB ve OCP Seviyelerinin Belirlenmesi", 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu 2015, 7-9 Ekim 2015, İzmir- Türkiye, 319-331.
40. Tsai P.J., Shih T.S., Chen H.L., Lee W.J., Lai C.H. ve Liou S.H., 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 (2), 333-343, 2004.
41. Collins J.F., Brown J.P., Alexeef G.V. ve Salmon A.G., Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives, *Regul Toxicol Pharm*, 28 (1), 45-54, 1998.
42. TKKNK, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik in Resmi Gazete, Sayı 27605. 2010.
43. MaliszewskaKordybach B., Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination, *Appl Geochem*, 11 (1-2), 121-127, 1996.
44. Yin C.Q., Jiang X., Yang X.L., Bian Y.R. ve Wang F., Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China, *Chemosphere*, 73 (3), 389-394, 2008.
45. Falay E.O., Tuna G., Altıok H., Kara M., Dumanoglu Y., Bayram A., Tolunay D., Elbir T. ve M. O., Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Air, Soil and Tree Components in Iskenderun Industrial Region, Turkey, *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, 263-267
46. Wang C.F., Wang X.P., Gong P. ve Yao T.D., Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil across the Tibetan Plateau: Spatial distribution, source and air-soil exchange, *Environ Pollut*, 184 138-144, 2014.
47. Wang D.G., Chen J.W., Xu Z., Qiao X.L. ve Huang L.P., Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [Pinus thunbergii] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis, *Atmos Environ*, 39 (25), 4583-4591, 2005.
48. Hawthorne S.B. ve Grabanski C.B., Vaporization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from sediments at ambient conditions, *Environ Sci Technol*, 34 (20), 4348-4353, 2000.
49. Earl N., Cartwright C.D., Horrocks S.J., Worboys M., Swift S., Kirton J.A., Askan A.U., Kelleher H. ve D.J. N., Review of the fate and transport of selected contaminants in the soil environment draft, TGechnical Report P5-079/TR1, 2003.
50. Crepineau-Ducoulombier C. ve Rycken G., Assessment of soil and grass Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) contamination levels in agricultural fields located near a motorway and an airport, *Agronomie*, 23 (4), 345-348, 2003.
51. Krauss M., Wilcke W. ve Zech W., Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate, *Environ Pollut*, 110 (1), 79-88, 2000.
52. Witter B., Winkler M. ve Friese K., Depth distribution of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in floodplain soils of the river Elbe, *Acta Hydroch Hydrol*, 31 (4-5), 411-422, 2004.
53. Aydin M.E., Aydin S., Bedük F. ve Tekniay A., Atıksuların Sulamada Kullanımı: Toprak ve üründe kalıcı organik kirleticiler, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 20 (2), 2015.
54. Wang T., Wang Y.W., Fu J.J., Wang P., Li Y.M., Zhang Q.H. ve Jiang G.B., Characteristic accumulation and soil penetration of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in wastewater irrigated farmlands, *Chemosphere*, 81 (8), 1045-1051, 2010.
55. Wilcke W., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a review, *J Plant Nutr Soil Sc*, 163 (3), 229-248, 2000.
56. Xiao N., Liu R., Jin C.X. ve Dai Y.Y., Efficiency of five ornamental plant species in the phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil, *Ecol Eng*, 75 384-391, 2015.
57. Güven D.E., Akıncı G.G., Gök G., Chemical fractionation and transfer of Cr, Cu, Zn and Ni in grass grown soil amended with tannery sludge compost, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (3), 589-596, 2016.