



**AĞAÇ BİLEŞENLERİNİN ATMOSFERİK
POLİHALKALİ AROMATİK HİDROKARBONLARIN
(PAH'LARIN) MODELLENMESİNDE KULLANILMASI**

Abdul Alim NOORI



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AĞAÇ BİLEŞENLERİNİN ATMOSFERİK POLİHALKALI AROMATİK
HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) MODELLENMESİNDE
KULLANILMASI**

Abdul Alim NOORI
0000-0003-2437-0527

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AĞAÇ BİLEŞENLERİNİN ATMOSFERİK POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) MODELLENMESİNDE KULLANILMASI

Abdul Alim NOORI

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmada, zeytin ağacı bileşenleri (bir yaşındaki dal, iki yaşındaki dal ve yapraklar) ve dış ortam havasındaki atmosferik polihalkalkalı aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) konsantrasyonları belirlenmiştir. Ortam havası, zeytin yaprağı, bir yaşındaki dal ve iki yaşındaki dal için toplam PAH 14 türünde ($\Sigma_{14}\text{PAH}$) konsantrasyon ortalamaları sırasıyla $24,5\pm 4,05 \text{ ng/m}^3$, $468,28\pm 374,92$, $558,16\pm 261,84$ ve $321,02\pm 203,48 \text{ ng/g}$ KA olarak ölçülmüştür.

Atmosferik PAH konsantrasyonlarını tahmin etmek ve PAH'ların geçiş yönünü belirlemek için on bir farklı model kullanılmıştır. Bu modellerde dal-hava (K_{BA}) ve yaprak-hava (K_{LA}) dağılım katsayıları gözönüne alınmıştır. Dallarda ölçülen PAH değerleri Zhao vd. (2008) modelinde kullanılmıştır. Ölçülen ve modellenen PAH türleri arasındaki ilişki bir ve iki yaşındaki dallar için sırasıyla $R^2=0,73$ ve $R^2=0,70$ olarak elde edilmiştir. Yapraklarda ölçülen PAH konsantrasyonları ile on farklı model kullanılarak, havadaki PAH konsantrasyonu tahmin edilmiştir. Modellerin sonuçları log K_{OA} değerlerine karşı grafikte gösterilmiştir. Trapp ve Matthies (1995) ile Steayaert vd. (2009) türettiği modellerin değerleri, ölçülen değerlere daha yakın sonuçlar vermiştir. Modellenen/ölçülen konsantrasyon oranı 1,0'e yakın olduğunda denge durumu beklenirken, soğuk aylarda havadan ağaç bileşenlerine birikme ve sıcak aylarda ise ağaçtan havaya buharlaşma olduğu gözlenmiştir. Ortam sıcaklığının yanında, ağaç bileşenlerinin lipid oranları modellerde etkili faktörler arasında tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PAH, Bursa, hava–yaprak, hava–dal, hava–bitki dağılım katsayıları.

2021, ix + 82 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

USAGE OF TREE COMPONENTS IN MODELING ATMOSPHERIC POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs)

Abdul Alim NOORI

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

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

In this study, the concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in olive tree components (one-year-old branch, two-year-old branch and leaves) and in ambient air were determined. The mean concentrations of total of 14 PAH compounds ($\Sigma_{14}\text{PAH}$) for ambient air, olive leaf, one-year-old branch and two-year-old branch were $24.5 \pm 4.05 \text{ ng/m}^3$, 468.28 ± 374.92 , 558.16 ± 261.84 , and $321.02 \pm 203.48 \text{ ng/g DM}$, respectively.

Eleven different models were used to predict atmospheric PAH concentrations and determine the direction of PAHs movement. In these models, branch-air (C_{BA}) and leaf-air (C_{LA}) distribution coefficients are taken into account. Zhao et al. (2008) model was applied for the values measured in branches. The relationship between the measured and modeled PAH compounds was obtained as $R^2=0.73$ and $R^2=0.70$ for one- and two-year-old branches, respectively. PAH concentrations in the air were estimated using ten different models with PAH concentrations measured in leaves. The results of the models are plotted against $\log K_{OA}$ values. Trapp and Matthies (1995) and Steayaert et al. (2009) models gave results closer to the measured values. Equilibrium is expected when the modeled/measured concentration ratio is close to 1.0, while deposition from air to tree components in cold months and evaporation from tree to air in hot months is observed. In addition to the ambient temperature, the lipid ratios of the wood components were determined among the effective factors in the models.

Key words: PAH, Bursa, air–leaf/needle, air–branch, air–plant partition coefficients

2021, ix + 82 pages.

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasının gerçekleştirilmesi sırasında bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, her zaman destek olan ve her konuda anlayışla yaklaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e,

Eğitim öğrenimim boyunca destekleri ve bilgilerini esirgemeyen, değerli hocam Prof. Dr. Ufuk ALKAN'a,

Tez çalışmam sırasında, gerekli bilgileri edinmeme yardımcı olan arkadaşlarım Mehmet Ferhat SARI'ye ve Anıl ELELE'ye,

Gösterdiği sabır, anlayış ve destekleri için eşim Mina NOORI'ye,

Tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili aileme,

Eğitim hayatım boyunca bana emeği geçmiş hocalarıma, arkadaşlarıma, en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda kullanılan veriler TÜBİTAK 114Y577 nolu proje çalışmasından temin edilmiştir. TÜBİTAK'a maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Abdul Alim NOORI
.../.../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)	3
2.2. Ağaç Bileşenlerinin KOK'ların Örneklelenmesinde Kullanılması.....	5
2.2.1. Ağaç kabuklarının (dalların) kullanımı	6
2.2.2. Yaprakların kullanımı	7
2.3. Tez Kapsamında Ele Alınan Modeller.....	9
2.3.1. Zhao ve ark. (2008) modeli.....	9
2.3.2. Bacci ve ark. (1990) modeli	13
2.3.3. Riederer (1990) modeli	14
2.3.4. Barber ve ark. (2004) modeli	15
2.3.5. Kim ve ark. (2014) modeli	16
2.3.6. Trapp ve Matthies (1995) modeli.....	17
2.3.7. Müller ve ark. (1994) modeli	19
2.3.8. Steyaert ve ark (2009) modeli	21
2.3.9. Bolinius ve ark. (2016) modeli.....	22
2.3.10. Kömp ve McLachlan (1997) modeli	23
2.3.11. Taylor ve ark. (2020) modeli	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Örnekleme Noktası ve Programı	27
3.2. Örneklerin Ekstraksiyon İşlemleri	28
3.3. Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi	28
3.4. Örneklerin Fraksiyonlara Ayırma İşlemleri	28
3.5. Örneklerin Jel Geçirgenlik Kromatografi Kolonlarından Geçirilmesi	29
3.6. Gaz Kromatografi Analizi.....	30
3.7. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenirlik.....	30
3.8. Meteorolojik Parametreler ve İstatistiksel Yöntemler	31
3.9. Modellerde Kullanılan Parametreler	32
3.10. Sıcaklık Düzeltmeleri.....	33
3.10.1. Henry (K _{AW}) sıcaklık düzeltmesi	33
3.10.2. K _{OA} 'nın sıcaklık düzeltmesi.....	34
3.10.3. K _{OW} 'nın sıcaklık düzeltmesi	34
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	36
4.1. Dış Ortam ve Ağaç Bileşenlerindeki PAH Konsantrasyonları	36
4.2. PAH Konsantrasyonlarının Meteorolojik Parametreler ile İlişkisi	38
4.3. Model Sonuçlarının Değerlendirilmesi	40
4.3.1. Zhao ve ark. (2008) model sonuçları	40
4.3.2. Bacci ve ark. (1990) model sonuçları	43
4.3.3. Riederer (1990) model sonuçları.....	45
4.3.4. Barber ve ark. (2004) model sonuçları.....	47

4.3.5. Kim ve ark. (2014) model sonuçları	49
4.3.6. Trapp ve Matthies (1995) model sonuçları	51
4.3.7. Müller ve ark. (1994) model sonuçları	54
4.3.8. Steyaert ve ark. (2009) model sonuçları	57
4.3.9. Bolinius ve ark. (2016) model sonuçları	59
4.3.10. Kömp ve McLachlan (1997) model sonuçları	61
4.3.11. Taylor ve ark. (2020) model sonuçları	63
4.4. K_{OA} ile Yaprak–Hava Dağılım Katsayısının (K_{LA})’nin Karşılaşması.....	65
4.5. Modellenen/Ölçülen PAH Konsantrasyonlarının Tüm Modeller Üzerinden Karşılaştırılması	66
5. SONUÇ	68
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	82



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre-kare
cm ³	Santimetre-küp
dk	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
L	Litre
m	Metre
m ³	Metre-küp
mL	Mililitre
mm	Milimetre
ng	Nanogram
P	Olasılık değeri
pg	Pikogram
R	Korelasyon katsayısı
R ²	Regresyon katsayısı
sn	Saniye
T	Sıcaklık
Σ	Toplam sembolü
%	Yüzde
°C	Santigrat derece
°K	Kelvin
±	Artı-eksi

Kısaltmalar Açıklama

Ace	Acenaphthene
ACE	Aseton
AHÖ	Aktif hava örnekleyici
Ant	Anthracene
BaA	Benz(a)anthracene
BaP	Benzo(a)pyrene
BbF	Benzo(b)fluoranthene
BCF	Biyo konsantrasyon faktörü
BghiP	Benzo(g,h,i)perylene
BkF	Benzo(k)fluoranthene
Ca	Havada ölçülen konsantrasyon
Ca*	Havada öngörülen konsantrasyon
Chr	Chrysene
DahA	Dibenz(a,h)anthracene
DCM	Diklorometan
EEA	Avrupa Çevre Ajansı
Flu	Fluoranthene
Fl	Fluorene
GC	Gaz kromatografisi
HEX	Hekzan
IcdP	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene
KA	Kuru ağırlık
K _{BA}	Dal-hava dağılım katsayısı
K _{CW}	Kütükül-su dağılım katsayısı
K _{LA}	Yaprak-hava dağılım katsayısı
K _{OA}	Oktanöl-hava dağılım katsayısı
KOK	Kalıcı organik kirletici
K _{OW}	Oktanöl-su dağılım katsayısı
K _{PA}	Bitki-ha dağılım katsayısı
OCF	Organoklorlu pestisit
PAH	Polihalkalı aromatik hidrokarbonlar
PCB	Poliklorlu bifeniller
PCC	Pearson korelasyon katsayısı
Phe	Phenanthrene
PHÖ	Pasif hava örnekleyici
PÜK	Poliüretan köpük
Pyr	Pyrene
US-EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
YHHÖ	Yüksek hacimli aktif hava örnekleyici

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US–EPA) ve Avrupa Çevre Ajansı (EEA) tarafından öncelikli çevresel kirleticiler olarak listelenen 16 PAH bileşikleri	4
Şekil 2.2. Ağaç kabuğu anatomisi	7
Şekil 2.3. Yaprak anatomisi	9
Şekil 3.1. Örnekleme Noktası	27
Şekil 4.1. Ağaç bileşenlerinde ve havada ölçülen PAH konsantrasyonları	37
Şekil 4.2. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Zhao ve ark. (2008) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	42
Şekil 4.3. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Bacci ve ark. (1990) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	44
Şekil 4.4. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Riederer (1990) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	46
Şekil 4.5. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Barber ve ark. (2004) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	48
Şekil 4.6. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Kim ve ark. (2014) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	50
Şekil 4.7. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Trapp ve Matthies (1995) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	53
Şekil 4.8. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Müller ve ark. (1994) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	56
Şekil 4.9. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Steyaert ve ark. (2009) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	58
Şekil 4.10. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Bolinius ve ark. (2016) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	60
Şekil 4.11. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Kömp ve McLachlan (1997) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	62
Şekil 4.12. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Taylor ve ark. (2020) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri	64
Şekil 4.13. Yaprak–hava (K_{LA}) ile oktanol–hava (K_{OA}) dağılım katsayılarının logaritmik değerlerinin karşılaştırılması	65
Şekil 4.14. Tüm modellenen ve ölçülen değerlerin karşılaştırılması	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. PAH'ları özellikleri	5
Çizelge 2.2 Bitki–hava dağılım katsayıları	26
Çizelge 3.1. Modellerde yaprak–hava dağılım katsayısı için gerekli parametreler ve değerleri.....	32
Çizelge 3.2. Sıcaklık düzeltmesinde kullanılan parametrelerin değerleri.....	33
Çizelge 3.3. PAH bileşikleri için A ve B değerleri	34
Çizelge 4.1. Örnekleme periyodundaki meteorolojik parametreler	39



1. GİRİŞ

Son yıllarda kirletici emisyonları önemli oranda azalmasına rağmen hava kirliliği, Avrupa da dahil üzere dünyanın birçok ülkesinde hala en önemli çevre sorunlarından biridir (Terzaghi ve ark. 2021). Genellikle fazla nüfus yoğunluklarına sahip kentsel alanlarda daha yüksek miktarlarda hava kirletici konsantrasyon değerleri gözlenmektedir (Terzaghi ve ark. 2021). Birleşmiş Milletler 2001 yılında Stockholm Konferansı'nda, kalıcı organik kirleticilerin (KOK'ların) küresel tehdidini kabul eden uluslararası bir anlaşma imzalamıştır (Abramov ve ark. 2020). KOK'lar; biyolojik, kimyasal ve fotolitik bozunmaya karşı dirençlidir ve bu özelliklerinden dolayı çeşitli ortamlarda birikirler ve/veya yarı uçucu özelliklerinden dolayı uzun mesafeler kat etmektedirler (Cindoruk ve ark. 2020, Wang ve ark. 2020). KOK ailesinden biri olan polihalkalkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), çevresel ortamlarda yaygın olarak bulunmaktadır (Sakshi ve Haritash 2020, Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2021, Cao ve ark. 2021, Guo ve ark. 2021, Wang ve ark. 2021). PAH'lar organik maddelerin eksik yanma ve pirolizi ile çeşitli evsel ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Sakshi ve Haritash 2020, Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2021, Cao ve ark. 2021, Guo ve ark. 2021, Wang ve ark. 2021).

Dış ortam havasındaki KOK'ların konsantrasyon değerlerinin belirlenmesinde genellikle aktif ve pasif örnekleyiciler olmak üzere iki geleneksel yöntem kullanılmaktadır (Cindoruk ve ark. 2020, Wang ve ark. 2020, 2021). AHÖ'lerin aksine pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) ise düşük maliyetleri, kullanım kolaylıkları ve elektriğe ihtiyaç olmamaları gibi bir çok avantaja sahiptirler (Huang ve ark. 2018, Climent ve ark. 2019). Bununla birlikte, ekstraksiyon hacmi ve uzun örnekleme dönemleri hakkındaki belirsizlikler, PHÖ'lerin dezavantajları arasında sayılmaktadır (Lai ve ark. 2019).

Bitki örtüsü dünyadaki toprak yüzeyinin %80'den fazlasını kaplamaktadır (Odabaşı ve ark. 2016). Bitki örtüsünün yüzey alanı, toprağın kaplandığı yüzey alanından yaklaşık olarak 6–14 kat daha fazladır (Sari ve ark. 2021a). Biyoizleme çalışmaları, 1980'lerin sonlarından beri çeşitli ortamlarda PAH konsantrasyonlarının değerlendirilmesinde geleneksel bir yöntem haline gelmiştir. Böylelikle, çevre kirliliğinin doğal bir ortam ile belirlenmesi mümkün olmuştur (Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2021, Sari ve ark. 2021a, 2021b). Birçok çalışma kentlerde bulunan ağaçların, önemli ekosistem hizmetleri

sağlayan, hava kirliliği yönetimine ve şehirlerde hava kalitesinin iyileştirilmesine katkıda bulunabilecek "doğa temelli çözümler" olabileceğini göstermiştir (Marando ve ark. 2016, Vieira ve ark. 2018, Gopalakrishnan ve ark. 2019, Terzaghi ve ark. 2021). Ağaç bileşenlerinde PAH konsantrasyon seviyeleri, çeşitli çevresel koşullar (kirletici kaynağına uzaklık, iklim koşulları, arazi koşulları) nedeniyle değişiklik göstermektedir (Oishi 2018, Esen ve ark., 2008).

Gaz halindeki PAH'lar yapraklarda stomalar ve kütiküler yoluyla doğrudan alınmaktadır. Partiküler PAH'lar ise yerçekimi, kesişme, brownian difüzyon, atalet ve türbülans çarpmaları yoluyla yapraklara absorbe edilmekte, ardından partiküllerden adsorbe edilerek kütiküllere aktarılmaktadır (Zhang ve ark. 2019, Ray ve ark. 2021). Ölçülen yaprak/hava dağılım katsayılarının sıcaklıklar ile doğru orantılı olduğu belirlenerek, havadaki PAH konsantrasyonu ile yapraklar arasında önemli bir korelasyon olduğu belirtilmiştir (Yin ve ark. 2021).

Ağaç bileşiklerinden (kabuğu, dal, yaprak) gelen kirletici konsantrasyonlarını kullanarak, havadaki konsantrasyonun tahmin edilebilmesi adına yapılan birçok matematiksel model bulunmaktadır (Trapp ve Matthies 1995, Zhao ve ark. 2008, Steyaert ve ark. 2009, Bolinius ve ark. 2016, Taylor ve ark. 2020, Lyons ve Hageman 2021). Bu modellerle istenen ortamın kirletici konsantrasyonu tahmin edilerek, bulunan değerler geçişin yönünü ve miktarını değerlendiren çalışmalarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın amaçları;

1. Ağaç bileşenlerindeki PAH konsantrasyonlarını kullanarak, havadaki PAH seviyelerini tahmin etmek,
2. Model sonuçlarını kullanarak zamansal değişimleri ortaya koymak,
3. Modellerden hangilerinin daha uygun olduğunu belirlemek ve nedenlerini araştırmak,
4. Modelleri etkileyen faktörleri tartışmaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

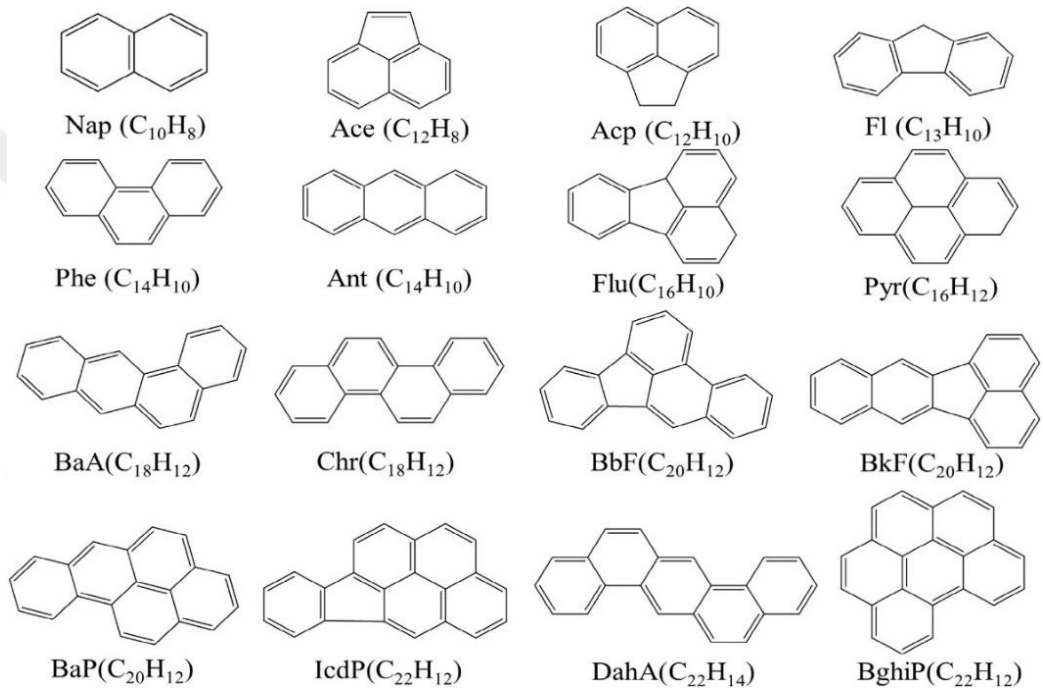
Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) ailesinden biri olan polihalkalkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), çevrede yaygın olarak bulunan organik maddelerin eksik yanmaları ve pirolizleri ile çeşitli faaliyetler sonucu oluşan organik kirleticiler olarak tanımlanmaktadır (Sakshi ve Haritash 2020, Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2021, Cao ve ark. 2021, Guo ve ark. 2021, Wang ve ark. 2021). Yüksek çevresel konsantrasyon seviyeleri, yaygın dağılımları ve canlı organizmalar üzerindeki birikimleri ve toksik etkilerinden dolayı PAH'lar dünya çapında bir endişe yaratmaktadır (Mukhopadhyay ve ark. 2020). Araştırmacılar bu tehlikeli kirleticilerin zararlı etkilerini önlemek için hava kalitesi izleme ve iyileştirme tekniklerini geliştirmeye yönelmişlerdir (Mukhopadhyay ve ark. 2020, Çalışkan Eleren ve Tasdemir 2021).

PAH'ların doğal ve antropojenik olmak üzere iki kaynağı bulunmaktadır (Erawaty Silalahi ve ark. 2021, Lara–Moreno ve ark. 2021, Pichler ve ark. 2021, Sun ve ark. 2021). Doğal kaynaklar arasında orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi doğal afetler yer alırken (Hudson–Hanley ve ark. 2021, Lara–Moreno ve ark. 2021, Sun ve ark. 2021), antropojenik kaynaklar arasında ise evsel ve endüstriyel faaliyetler, konut ve büro ısıtmaları, motorlu taşıtlarda kullanılan yakıtların eksik yanması sırasında oluşan emisyonlar yer almaktadır (Çalışkan ve ark. 2020, Cao ve ark. 2021, Guo ve ark. 2021, Hudson–Hanley ve ark. 2021, Li ve ark. 2021, Nam ve ark. 2021, Ray ve ark. 2021, Sun ve ark. 2021, Yin ve ark. 2021).

Amerika Birleşik Devletleri'nde PAH'ların konsantrasyon seviyeleri ve insan maruziyetleri izlenerek halk sağlığının korunması ve gerekli önlemlerin alınabilmesi amacıyla 1980'li yıllarda çeşitli çalışmalar başlamıştır (Hudson–Hanley ve ark. 2021). Yapılan araştırmalar sonucunda PAH'lar insan vücuduna soluma, sindirim, deri, emilim ve plasental (anneden bebeğe) yoluyla geçmektedir (Guo ve ark. 2021). Ayrıca PAH'lar karaciğer tarafından metabolize edilmekte ve insan vücudunda ortalama yarılanma ömrü 30 saatten az olup idrar ve dışkı yoluyla atılmaktadır (Motorykin ve ark. 2015).

PAH'lar, solunum hastalıkları ve akciğer kanseri ile yakından ilişkili bileşiklerdir. Yüksek konsantrasyon seviyelerinde PAH'lara maruz kalmak, kanserojenik, mutajenik

ve teratojenik hastalıklara neden olmaktadır (Mukhopadhyay ve ark. 2020, Nam ve ark. 2021, Ray ve ark. 2021, Wang ve ark. 2021). Ayrıca dünya çapında bilinen 1000 kanserojen maddenin en az üçte birini PAH'lar oluşturmaktadır (Guo ve ark. 2021). PAH'ların bu etkilerinden dolayı Avrupa Çevre Ajansı (EEA) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından 1978'de 16 tane PAH bileşiğini öncelikli çevresel kirleticiler olarak listelenmiştir (Şekil 2.1) (Mukhopadhyay ve ark. 2020, Golzadeh ve ark. 2021, Guo ve ark. 2021, Lara-Moreno ve ark. 2021, Sun ve ark. 2021).



Şekil 2.1. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) ve Avrupa Çevre Ajansı (EEA) tarafından öncelikli çevresel kirleticiler olarak listelenen 16 PAH bileşikleri (Sun ve ark. 2021)

Atmosferdeki PAH'lar, atmosferik koşullara bağlı olarak gaz veya partikül fazda bulunurlar. PAH'lar yaygın kaynakları nedeniyle, çevrede uzun süre kalır ve bunun sonucunda uzak mesafelere taşınabilirler (Çalışkan ve ark. 2020, Nam ve ark. 2021).

PAH'lar, iki ya da daha fazla aromatik halkaya sahip (Cindoruk ve ark. 2020, Lara-Moreno ve ark. 2021, Yu ve ark. 2021), çoğunlukla renksiz, beyaz veya soluk sarı renkli (Silalahi ve ark. 2021), yağda kolayca çözünebilen ve bozunmaya dirençli, suda nispeten düşük bir çözünürlüğe sahip, lipofilik ve termodinamik olarak kararlı ve negatif rezonansları nedeniyle çevre şartlarına karşı dirençli organik kirleticilerdir (Silalahi ve

ark. 2021, Nam ve ark. 2021, Zhao ve ark. 2021). Ayrıca PAH'lar sahip oldukları benzen halkası sayısına göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre; 2-3 benzen halkasına sahip PAH bileşiklerine düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar, 4 ve daha fazla benzen halkasına sahip olan PAH bileşiklerine ise yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar olarak isimlendirilmektedir (Mukhopadhyay ve ark. 2020, Zhao ve ark. 2021). Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar genellikle atmosferde gaz fazda bulunurken (Sun ve ark. 2021), yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar ise atmosferde partikül fazda bulunurlar (Kadri ve ark. 2017). Ayrıca gaz fazda bulunan PAH'lar sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak atmosferde daha uzun mesafeye daha fazla taşınırlar (Sun ve ark. 2021).

14 PAH türü için literatürden elde edilen bazı özellikler Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir. Burada K_{OA} , oktanol-hava dağılım katsayısı; ΔH_{vap} ise soğutulmuş buhar fazındaki entalpi değerini ifade etmektedir. B ise PAH'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak kabul edilen sabit değeri ifade etmektedir.

Çizelge 2.1. PAH'ları özellikleri (Odabaşı ve ark. 2016)

PAH Bileşikleri	K_{OA} (25°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)	B (m^3/ng)
Acenaphthene (Act)	$3,31 \times 10^6$	57,0	$4,2 \times 10^{-11}$
Fluorene (Fl)	$7,94 \times 10^6$	61,9	$2,6 \times 10^{-11}$
Phenanthrene (Phe)	$4,79 \times 10^7$	71,3	$2,4 \times 10^{-12}$
Anthracene (Ant)	$5,13 \times 10^7$	71,8	$3,3 \times 10^{-12}$
Fluoranthene (Flu)	$5,75 \times 10^8$	83,9	$8,3 \times 10^{-13}$
Pyrene (Pyr)	$4,07 \times 10^8$	71,4	$9,2 \times 10^{-13}$
Benz(a)Anthracene (BaA)	$1,91 \times 10^{10}$	101,2	$6,2 \times 10^{-13}$
Chrysene (Chr)	$2,00 \times 10^{10}$	101,4	$3,8 \times 10^{-13}$
Benzo(b)Fluoranthene (BbF)	$2,19 \times 10^{11}$	98,6	$5,2 \times 10^{-13}$
Benzo(k)Fluoranthene (BkF)	$2,34 \times 10^{11}$	98,9	$5,2 \times 10^{-13}$
Benzo(a)Pyrene (BaP)	$3,63 \times 10^{11}$	100,6	$4,8 \times 10^{-13}$
Indeno(1,2,3-cd)Pyrene (IcdP)	$3,89 \times 10^{12}$	109,0	$6,4 \times 10^{-14}$
Dibenz(a,h)Anthracene (DahA)	$3,55 \times 10^{12}$	110,9	$1,1 \times 10^{-14}$
Benzo(g,h,i)Perylene (BghiP)	$2,69 \times 10^{12}$	109,8	$5,8 \times 10^{-14}$

2.2. Ağaç Bileşenlerinin KOK'ların Örneklenmesinde Kullanılması

KOK'ların atmosferdeki konsantrasyonlarını belirlemek için aktif ve pasif örnekleme yöntemleri vardır (Cindoruk ve ark. 2020). Bu kısımda, pasif örnekleme gibi

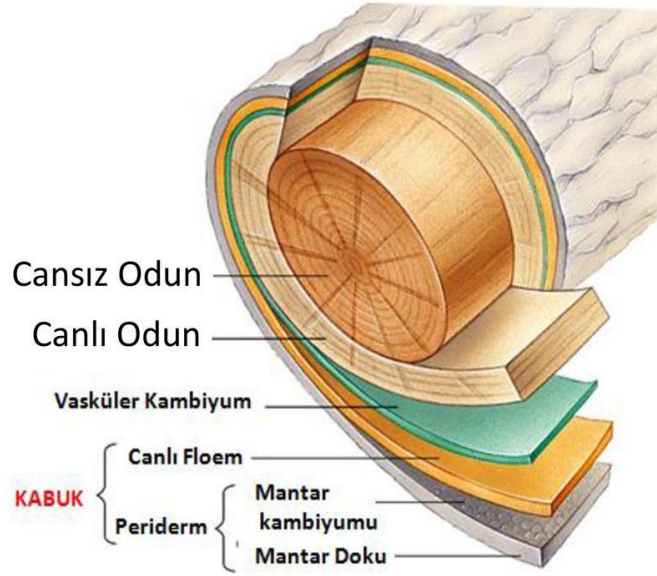
değerlendirilen ağaç bileşenleri açıklanacaktır. Pasif örnekleyiciler bölgesel ve mevsimsel kirleticiler dağılımlarını analiz etmek için etkili yöntemdir (Sari ve ark. 2021b).

2.2.1. Ağaç kabuklarının (dalların) kullanımı

PAH'ların ağacın bileşenlerindeki (kabuk, dal ve yaprak) konsantrasyon seviyeleri; yüksek hacimli aktif hava örnekleyici (YHHÖ), pasif hava örnekleyici (PHÖ) ve bioizleme yöntemleri kullanılarak belirlenmektedir (Harner 2016, Jia ve ark. 2018). YHHÖ'lerin yüksek maliyetleri ve elektrik gereksinimleri gibi dezavantajlarından dolayı PHÖ'lere göre daha az kullanılmaktadır. PHÖ'lerin ise (bioizleme yöntemi ve ağaç bileşenleri) YHHÖ'ler gibi dezavantajları bulunmadığı için kullanımları YHHÖ'lere göre daha yaygındır (Harner 2016, Jia ve ark. 2018).

Özellikle ağaç kabukları, uzun süre çevrede bulunmalarından atmosferik KOK'ların konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesinde doğal pasif örnekleyici gibi işlev görmektedir (Salamova ve Hites 2010, Rauert ve Harner 2016, Rauert ve ark. 2017, Chen ve ark. 2020) ve 1987'den bu yana yaygın olarak kullanılmaktadır (Peeverly ve ark. 2015). Ağaç kabukları hem yüksek lipit içeriklerine hem de geniş yüzey alanlarına sahip oldukları için özellikle büyük K_{OA} değerlerine sahip olan bileşikler burada birikmektedir (Salamova ve Hites 2010, He ve ark. 2016).

Gaz veya partikül fazında bulunan kirleticiler ıslak ve kuru birikim mekanizmasıyla ağaç kabuğunda birikebilirler (Wang ve ark. 2004). Bu kirleticiler, bitki bünyesine ya stomalardan ya da hem yaprak hem de gövde yüzeyinde bulunan katikül tabakasından alınmaktadır (Şekil 2.2). Ayrıca atmosferik kirleticiler, yeni ağaç halkası olarak da bilinen büyüme katmanında (kambiyum) da birikebilmektedir (Rauert ve Harner 2016).



Şekil 2.2. Ağaç kabuğu anatomisi

Ayrıca, atmosferik KOK seviyelerini değerlendirmek için yapılan çalışmalarda ağaç kabuğunda örneklemeler yapılmış ve ağaç kabuğu ile hava arasında kirleticilerin dağılımlarını açıklayan matematiksel modeller oluşturulmuştur (Chen ve ark. 2020, He ve ark. 2016, Wang ve ark. 2020, Zhao ve ark. 2008).

2.2.2. Yaprakların kullanımı

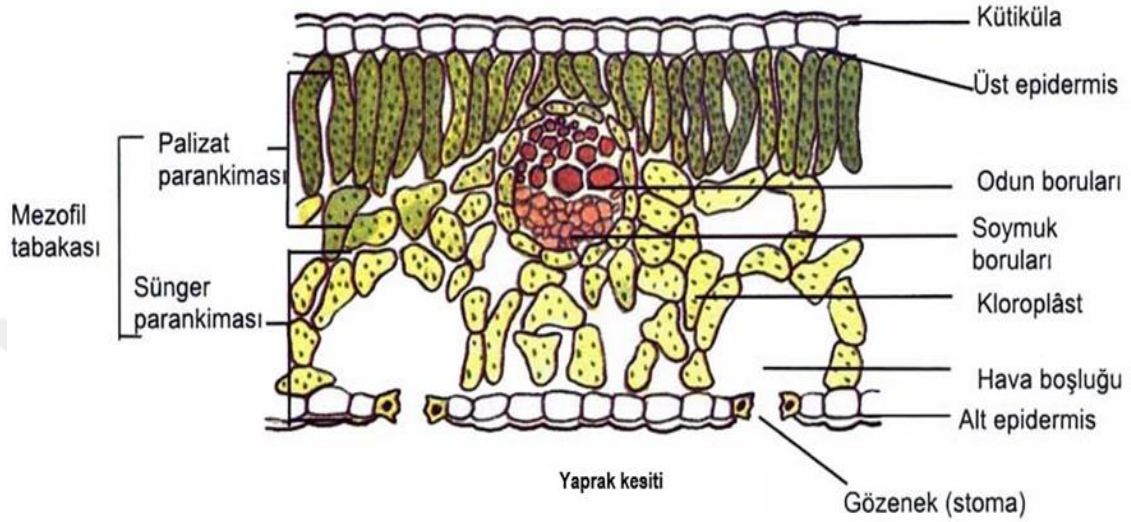
Ağaç bileşenleri (kabuk, yapraklar ve gövde), kirleticilerin çevresel konsantrasyonlarını ölçmek için doğal PHÖ'ler olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle çam ağaçlarının yapraklarının yıl boyunca dökülmemesi ve uzun ömürlü olmalarından dolayı birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır (Chun 2011, Rauert ve Harner 2016, Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2021). Literatürde yaprak yaşı, yaprağın özgül yüzey alanı, yaprak alanı indeksi, yaprak biyokütlesi, sıcaklık gibi meteorolojik ve ekolojik parametrelerin KOK'ların bitkilerde birikiminde etkili olduğunu kanıtlayan ve bitki yapraklarının doğal pasif hava örnekleyicileri olarak kullanıldığı çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Bakker ve ark. 2000, Terzaghi ve ark. 2015). Yağış miktarı ve rüzgar hızı, KOK alımını hassas bir şekilde etkileyebilmektedir (Zhao ve ark. 2018). Durgun hava koşullarında yani rüzgar hızının 2 m/s altında olduğu ortamlarda, gaz fazında bulunan KOK'ların alımı daha yüksek olurken, rüzgar hızının daha yüksek olduğu koşullarda KOK'ların alımı daha düşük seviyelerde olmaktadır (Bakker ve ark. 2000). Bitkinin KOK alım oranlarını

etkileyen sınır tabakası kalınlığı ve aerodinamik yüzey pürüzlülüğü, bitkinin morfolojik özelliklerinden kanaklanan faktörlerdir (Bakker ve ark. 2000). Eski yapraklar, yeni oluşan yapraklara göre daha fazla yüzey alanlarına sahiptir. Böylece daha büyük yüzey alanlarından dolayı eski yapraklarda daha fazla PAH birikebilir (Bakker ve ark. 2000). Gaz ve partikül fazda bulunan atmosferik PAH'lar, ağaçlara ilk olarak yaprak üzerinde birikim yoluyla tutulmaktadır (Hui Yin ve ark. 2011). Ağaç yapraklarında çökeltme yoluyla biriken PAH'lar, dikey translokasyona maruz kalarak ağacın diğer kısımlarına taşınmaktadır ve PAH'ların alım modeli bu iki çalışmada açıklanmıştır (Thomas ve ark. 2002, Rauert ve Harner 2016).

Bitki yaprağında bulunan lipofilik mumlar, kütiküller ve diğer özelliklerinden dolayı PAH'lar yaprakların yüzeyine kolayca birikebilmektedir (Thomas ve ark. 2002, Sun ve ark. 2018). Gaz fazındaki atmosferik KOK'lar, kütikül tabakası üzerine toplanarak türbülanslı taşınım ile yaprak yüzeyinin üzerindeki atmosferik sınır tabakasından (difüzyon) geçerek, kütikülün iç kısmı ve yaprağın derinindeki diğer lipit bölümlerine yayılmaktadır (Thomas ve ark. 2003).

Kütikül; bitki yapraklarında su kaybına karşı bariyer görevi gören, lipit yüzey yapısıyla kaplı olan ince tabakadır (Kersters 1996). Kütikül tabakası, yaprağın çözünür bitki mumları ile kaplanmış biyopolimer yapıdan oluşmaktadır (Barber ve ark. 2002). Şekil 2.2.'de gösterilen yaprağın anatomisinde, yaprak altındaki kütikülünde stoma adı verilen gözenekler yer almaktadır (Barber ve ark. 2002). Bu gözenekler yaprağın iç kısmında bulunan hücreler ile hava arasında gerekli olan gaz değişimini sağlamak için, yaprak hücrelerinin arasında bulunan hava boşluklarına gaz nüfuz etmesini sağlar (Barber ve ark. 2002). Stoma açıklığı; ışık yoğunluğuna, hava nem oranına, CO₂ konsantrasyonuna ve diğer faktörlere bağlıdır (Barber ve ark. 2002). KOK'ların yapraklar üzerinde stoma ve kütikül yoluyla transferi karşılaştırıldığında, lipitlerdeki yüksek çözünürlükleri nedeniyle bitkiye esas olarak kütikül yoluyla girdiğine inanılmaktadır (Sabljić ve ark. 1990, Riederer ve ark. 1995). PAH alımı bitkinin lipit ve kütiküller içeriğine bağlıdır (De Nicola ve ark. 2008). Stoma gözeneklerinde KOK'lardan daha az lipofilik olan SO₂, NO_x ve toluen gibi gaz halindeki kirleticiler daha yüksek oranda tutulabilmektedir (Kindermann ve ark. 1995). KOK'ların kütikül ve stoma yolları ile alımı, bitki türüne bağlı olarak fizikokimyasal özelliklerine, kütikülün geçirgenliğine ve stoma sayısına göre

değişmektedir (Barber ve ark. 2002). Yüksek geçirgenliğe sahip olan kütiküllerde, stoma yoluyla alım ihmal edilebilir (Barber ve ark. 2002). Kafur yaprakları yüksek geçirgenliğe sahip kütiküllerden oluştuğu için partikül ve gaz fazındaki PAH'ların iç katmana bu yolla geçtiği gösterilmiştir (Rauert ve ark. 2017).



Şekil 2.3. Yaprak anatomisi

2.3. Tez Kapsamında Ele Alınan Modeller

2.3.1. Zhao ve ark. (2008) modeli

Ağaç bileşenleri (kabuk, dal, yaprak ve gövde), kirleticilerin çevresel konsantrasyonlarının belirlenmesinde doğal pasif örnekleyiciler gibi kullanılarak farklı matematiksel modeller yardımıyla atmosferik kirleticilerin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Polder ve ark. 1998, Barber ve ark. 2002, Satayavibul 2005, Rauert ve Harner 2016, Rauert ve ark. 2017). KOK'lar sahip oldukları buhar basınçları ve yarı uçucu özelliklerinden dolayı atmosferde partikül ve gaz fazında bulunurlar. Partikül ve gaz fazında bulunma oranları ise K_{OA} değerleri ile tahmin edilebilmektedir (Finizio ve ark. 1997). Kirleticilerin partikül ve gaz faz oranları Denklem 2.1 yardımıyla hesaplanmaktadır;

$$B(TSP)K_{OA} = \frac{C_P}{C_G} \quad (2.1)$$

Burada;

C_p : Partikül fazdaki KOK'ların atmosferik konsantrasyon değerleri (ng/m^3)

C_G : Gaz fazdaki KOK'ların atmosferik konsantrasyon değerleri (ng/m^3)

TSP: Havada asılı halde bulunan partikül maddelerin konsantrasyon değerleri (ng/m^3)

B: Sabit (m^3/ng)

Atmosferik KOK'lar ağaç kabuğunda gaz difüzyonu ve partikül fazında çökmesi yoluyla birikmektedirler (Wang ve ark. 2004, Zhao ve ark. 2006). Buna göre denge durumunda çözünmüş (K_{BA}^g) ve partikül (K_{BA}^p) fazdaki ağaç kabuğu/hava dağılım katsayıları, sırasıyla denklem 2.2 ve 2.3 yardımıyla hesaplanmaktadır;

$$K_{BA}^g = \frac{C_B^g}{C_G} \quad (2.2)$$

$$K_{BA}^p = \frac{C_B^p}{C_P} \quad (2.3)$$

Burada, C_B^g Ağaç kabuğundaki çözünmüş fazda bulunan KOK konsantrasyonlarını (pg/m^3), C_B^p ise ağaç kabuğundaki partikül fazda bulunan KOK konsantrasyonlarını (pg/m^3) ifade etmektedir.

Genelde belirli KOK için kabuk/hava dağılım katsayısı (K_{BA}) Denklem 2.4, 2.5 ve 2.6 ile ifade edilmektedir (Odabaşı ve ark. 2016);

$$K_{BA} = \frac{(C_B^g + C_B^p)}{(C_G + C_P)} = \frac{(K_{BA}^g \times C_G + C_P \times K_{BA}^p)}{(C_G + C_P)} \quad (2.4)$$

$$K_{BA} = \frac{(C_B^g + C_B^p)}{(C_G + C_P)} = \frac{(K_{BA}^g \times C_G + C_G \times B(\text{TSP})K_{OA} K_{BA}^p)}{(C_G + C_G \times B(\text{TSP})K_{OA})} \quad (2.5)$$

$$K_{BA} = \frac{mK_{OA}^n + bB(\text{TSP})K_{OA}}{1 + B(\text{TSP})K_{OA}} \quad (2.6)$$

Gaz fazındaki hidrofobik (molekülün sudan kaçınma özelliği) KOK'lar kabuktaki lipid maddelerle etkileşim yoluyla birikmektedir. Ayrıca K_{BA}^g ile K_{OA} arasındaki ilişki Denklem 2.7 ile ifade edilmektedir (Komp ve ark. 1997, McLachlan 1999);

$$K_{BA}^g = mK_{OA}^n \quad (2.7)$$

Burada m ve n ampirik sabitleri ifade etmektedir. Bu sabitler sırasıyla kabuğun lipid konsantrasyonundan (g lipid/m³ kabuk) ve lipidin kimyasal yapısından elde edilmektedir.

Partikül fazdaki KOK'lar ağaç kabuklarına sadece çarpma yoluyla birikebildiği için K_{BA}^p değerlerinin b sabit değerine eşit olduğu varsayılmaktadır (Denklem 2.8);

$$K_{BA}^p = b \quad (2.8)$$

Burada, b kabuğun spesifik yüzey alanı (SSA) ile ilişkilendirilmesi gereken ampirik bir sabittir (m²/m³). Denklem 2.7 ve 2.8'de ifade edilen parametreleri Denklem 2.6'da yerine yerleştirildiğinde K_{BA} değeri Denklem 2.9'a eşit olmaktadır.

$$K_{BA} = \frac{mK_{OA}^n + bB(TSP)K_{OA}}{1 + B(TSP)K_{OA}} \quad (2.9)$$

Zhao ve Yang (2008) tarafından belirlenen modelde m ve b değerleri sırasıyla Denklem 2.10 ve 2.11'deki gibi ifade edilmektedir;

$$m = 2 \times 10^{-6}(\text{Lipid Cont})^{1,67} \quad (2.10)$$

$$b = 210 \times (\text{SSA})^{0,706} \quad (2.11)$$

Meteorolojik şartların en etkili faktörlerinden olan sıcaklık ve yağış oranı K_{BA}^g ve K_{BA}^p'yi önemli derecede etkilemektedir (Komp ve Mclachlan 1997, Hites 2010). Denklemi daha verimli ve kapsamlı hale getirebilmek adına Van't Hoff denklemi ($\ln K = -\Delta H/RT + C$) kullanılarak denklem (2.12) ve (2.13)'de açıklanmıştır (Stepanov 2005);

$$\ln K_{BA}^g = \frac{-\Delta H_{BA}}{RT} + C \quad (2.12)$$

$$\log K_{BA}^p = -0,766 \log P_{ptn} + 8,856 \quad (2.13)$$

Burada R, ideal gaz sabitini (8.314 Pa×m³/mol×K), T Ortam sıcaklığını (K), C ise sabit bir değeri ifade etmektedir. Ayrıca ΔH_{BA}, kabuk ve hava arasındaki faz transferinin entalpisini ifade etmektedir.

Yukarıdaki denklemlere bakıldığında, lnK_{BA}^g ve logK_{BA}^p değerleri sırası ile denklem (2.10 ile 2.12), denklem (2.9 ile 2.13), farklı şartlarda uyumlu K_{BA} değeri elde edilebilir. K_{BA} denklemini meteorolojik şartlar (sıcaklık, yağış oranı), ağacın önemli faktörlerinden olan lipid içeriği, spesifik yüzey alanı, KOK'ların fiziksel ve kimyasal özelliğine bağlı sabiti, gaz sabiti, K_{OA} değeri, ortamın askıda partikül konsantrasyonu, soğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisi gibi değerler ile bir kompleks denklem haline getirebilmesi için, denklem (2.6) aşağıdaki gibi yazılmıştır;

$$K_{BA} = \frac{(mK_{OA}^n * \ln K_{BA}^g + b * \log K_{BA}^p * B(TSP)K_{OA})}{1 + B(TSP)k_{OA}} \quad (2.14)$$

Denklem (2.10), (2.12), (2.11) ve (2.13)'deki parametreleri Denklem 2.14'de yerine yazılırsa Denklem 2.15 elde edilir ve bu denklem K_{BA}'nın en genel halidir (Zhao ve ark., 2008):

$$K_{BA} = \frac{\{2 \times 10^{-6} (\text{LipCont})^{1.67} \cdot K_{OA}^{0.542} \cdot \exp \left[(-0.964 \Delta H_{VAP} + 3.130) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{302.05} \right) \times \frac{10^3}{R} \right] + 210B(SSA)^{0.706} \left(\frac{P_{ptn}}{154} \right)^{-0.766} \cdot TSPK_{OA}\}}{(1 + B(TSP)K_{OA})} \quad (2.15)$$

Burada,

LipCont: Lipid içeriği (g/m³)

SSA: Ağaç kabuğunun spesifik yüzey alanı (m²/m³)

T: Ortamın sıcaklığı (K)

R: Gaz sabiti (Pa×m³/mol×K)

P_{ptn}: Yağış miktarı (mm)

TSP: Toplam askıda partikül konsantrasyonu (μg/m³)

K_{OA}: Oktanol hava dağılım katsayısı

B: Bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliğine bağlı sabiti (m³/ng)

ΔH_{VAP}: Soğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisini (kJ/mol) ifade etmektedir.

2.3.2. Bacci ve ark. (1990) modeli

Daha az suda çözünabilir organik kirleticilerin bitki yapraklarına alınması, üç farklı yöntem ile gerçekleşmektedir. Kirlenmiş topraklardan kökler yoluyla, kirlenmiş partiküllerin atmosferik birikimiyle (havadan buhar alımıyla) ve gaz halindeki organik kirleticilerin havadan yaprağa birikimiyle bitki yaprağında birikmektedir (Gaggi ve ark. 1985). Bu özellikleri gözönüne alınarak Bacci ve ark. (1990) tarafından bir model önerilmiştir.

Oktanöl/su katsayısı (K_{OW}) ve hava/su katsayısı (K_{AW})'nın ilişkisinden elde edilen hava/yaprak boyutsuz dağılım katsayısı biyokonsantrasyon faktörünü (BCF) tahmin etmek için bir model geliştirmiştir. Modelde K_{AW} ile Henry yasasının sabitinin (H) ilişkili olduğu varsayılarak;

$$K_{AW} = \frac{H}{R * T} \quad (2.16)$$

Burada;

H: Henry yasasının sabiti ($\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{mol}$)

R: Gaz sabiti ($8,314 \text{ Pa} \times \text{m}^3/\text{mol} \times \text{K}$)

T: Sıcaklık (K)

K_{AW} ve K_{OW} 'un hacim/hacim dağılım katsayıları olduğu, BCF'nin ise kütle/kütle oranı olarak ifade edilmesi karışıklıklar yaratabilir. Bu nedenle, BCF'yi hacim/hacim (ng/L ıslak yaprak)/(ng/L hava) dağılım katsayısı olarak ifade edilmesi için açelya yapraklarının yoğunluğu ile (890 g/L ve hava yoğunluğu $1,19 \text{ g/L}$), hacim/hacim yaparak BCF'yi aşağıdaki denklem haline getirmiştir;

$$\log(\text{BCF}) = -1,95 + 1,14\log K_{OW} - \log K_{AW} \quad (2.17)$$

BCF, K_{AW} ve K_{OW} , hacim/hacim boyutsuz dağılım katsayılarıdır. Korelasyonun eğimini 1'e çok yakın bulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre BCF'nin K_{OW} ile doğru orantılı ve K_{AW} ile ters orantılı olduğunu göstermiştir.

Denklem 2.17'den elde edilen yaprak/hava katsayı değeri ile yaprakta ölçülen konsantrasyon (ng/m^3) aşağıdaki denkleme yerleştirerek, havada olması gereken konsantrasyon tahmin edilebilecektir (Collins ve Finnegan 2010);

$$\text{BCF} = \frac{\text{yapraktaki konsantrasyon}(\frac{\text{ng}}{\text{m}^3})}{\text{havadaki konsantrasyon}(\frac{\text{ng}}{\text{m}^3})} \approx C_a^* = \frac{C_L}{\text{BCF}} \quad (2.17)$$

Burada;

C_L : Yapraktaki örneklenen konsantrasyonu (ng/m^3)

C_a^* : Havada modellenen konsantrasyonu (ng/m^3)

BCF: Biokonsantrasyon faktörünü ifade etmektedir.

2.3.3 Riederer (1990) modeli

Alman araştırmacı olan Riederer (1990) bitki/hava dağılım katsayısı (K_{BA}) modelini türetmiş, havadaki organik kirleticilerin denge konsantrasyonunu tahmin etmiştir. Türettiği modelde organik kirleticilerin havadan yaprağa geçişi ve yapraktan havaya buharlaşması, yaprak yapısında birbirine bağlı olan kütikül, lipid, su ve havanın hacim oranlarına bağlı olarak hava/su (K_{AW}), kütikül/hava (K_{CA}) ve lipid/hava (K_{GA}) dağılım katsayılarının etkili faktörler olduğunu ön görmüştür. Geniş yapraklı ağaçları temsil eden bir ağaç yaprağını göz önüne alarak, 50 cm^2 yüzey alanına, $0,3 \text{ mm}$ kalınlığa ve $1 \mu\text{m}$ kütikül kalınlığa sahip olduğunu varsaymıştır (Markus Riederer 1990). Toplam yaprak hacminin taze yapraklarda $V_A = 4,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ %30'u hava boşluğu, $V_w = 9,7 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ %64,5'i su, $V_C = 1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ %0,7 kütikül ve lipidler için $V_G = 2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ %0,1 olarak kabul ederek aşağıdaki denklemi sunmuştur (Riederer 1990);

$$K_{LA} = V_A + \frac{V_w}{K_{AW}} + V_C * K_{CA} + V_G * K_{GA} \quad (2.18)$$

Burada;

V_A , V_w , V_G ve V_C sırasıyla yapraktaki havanın, suyun, lipidin ve kütikülün hacim bazından yüzde oranlarını ifade eder. K_{AW} , K_{CA} ve K_{GA} sırasıyla hava su, kütikül hava ve lipid hava dağılım katsayılarını ifade edecektir. K_{CA} ve $K_{GA} \approx K_{OA}$ değerini ifade etmektedir (Collins ve Finnegan 2010, Ding ve ark. 2014). Bu dağılım katsayıları yaprak

ile hava arasındaki organik kirleticilerin geçişini tahmin edebilmemize yardımcı olmaktadır (Older ve ark. 1998).

2.3.4 Barber ve ark. (2004) modeli

Barber ve ark. (2004) yaptığı çalışmada kalıcı organik kirleticilerin yapraklara geçişini inceleyen Riederer modelini irdelemiş ve farklı çalışmalarda ampirik olarak hesaplanan K_{CA} dağılım katsayısını bu modele dahil etmiştir. Hava–bitki geçişinin kirleticilerin fizikokimyasal özellikleri, sıcaklık, rüzgar hızı, nem ve ışık koşulları gibi çevresel faktörlerin yanı sıra yaprak türü, yüzey alanı, lipid oranı, kütiküller yapısı ve yaprak ömrü gibi bitki özellikleri tarafından etkilendiğini ön görmüştür. Bu faktörlerin farklı modellerde yer aldığını ve Riederer (1990) modelinde kütikül/hava katsayısını oktanol/hava katsayısına eşit bulması Barber tarafından araştırılmıştır. 1998 yılında yapılan iki çalışmadan (Burghardt ve ark. 1998, Schuler ve Schlatter 1998) kütikül/hava dağılım katsayısının jel ve matriks içerdiğini ve iki farklı modelle hesaplanabileceğini görmüştür. Sonuç olarak Barber bu iki modeli Riederer modeline ekleyerek güncel bir model haline getirmiştir.

$$K_{LA} = V_A + \frac{V_w}{K_{AW}} + (V_C * K_{CA}) + (V_G * K_{OA}) \quad (2.19)$$

$$K_{CA} = (V_{Wax} * K_{wax/air}) + (V_{Matrix} * K_{Matrix/air}) \quad (2.20)$$

$$\log K_{Wax/air} = -1,06(\pm 0,18) + 1(\pm 0,05)\log K_{Matrix/air} \quad (2.21)$$

$$\log K_{Matrix/air} = 0,820(\pm 0,375) + 0,668(\pm 106)\log K_{OA} \quad (2.22)$$

Burada;

K_{LA} : Yaprak/hava dağılım katsayısı

V_A, V_w, V_C, V_G : Sırasıyla yapraklardaki hacimsel olarak hava, su, kütikül, lipid oranlarını

V_{Wax} ve V_{Matrix} : Sırasıyla kütikül tabakasındaki jel ve matriksin hacimsel oranlarıdır (matriks; kromozom kıvrımları arasındaki sıvıya verilen addır).

Denklem 2.21'in asıl hali Burghardt ve ark. (1998) yaptığı çalışmada jel/su dağılım katsayısı için aşağıdaki denklem verilmiştir:

$$\log K_{Wax / Water} = -1,06(\pm 0,18) + 1(\pm 0,05) \log K_{Matrix / Water} \quad (2.23)$$

Schuler ve Schlatter (1998) yaptığı çalışmasında jel/hava katsayısını aşağıdaki gibi vermiştir:

$$K_{Wax / air} = \frac{K_{Wax / Water} * R * T}{H} \quad (2.24)$$

$$\log K_{wax / Water} = 0,057 + 0,970 * \log K_{OW} \quad (2.25)$$

Burada;

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol×K)

T: Ortam sıcaklığı (K)

H: Henry sabiti (J/mol)

$K_{Wax / Water}$: Kütikülün jel/su dağılım katsayısı (birimsiz)

K_{OW} : oktanol/su dağılım katsayısını (birimsiz) ifade etmektedir.

2.3.5 Kim ve ark. (2014) modeli

Bölüm 2.3.3’de Riederer (1990) tarafından oluşturulan model farklı araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır (Polder ve ark. 1998, Collins ve Finnegan 2010, Ding ve ark. 2014). Riederer modelinin ilk hali denklem (2.18)’de verilmiştir. Bu modelde kütikül/hava dağılım katsayısı (K_{CA}) ve lipid/hava dağılım katsayısı (K_{GA}) farklı çalışmalarda K_{OA} ’ya eşit alınmıştır (Polder ve ark. 1998, Collins ve Finnegan 2010, Ding ve ark. 2014). Barber ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışma Bölüm 2.3.4’te açıklandığı gibi K_{CA} için iki farklı araştırmacı tarafından sunulan denklemleri bir araya getirerek Riederer ve ark. modelini güncel hale getirebilmiştir. Barber’in çalışmasında K_{GA} ilgili güncellemeler yapılmamıştır.

Bu bölümde, eski çalışmalar ve Barber ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada K_{CA} güncellemesi göz önüne alınarak Kim ve ark. (2014) tarafından sunulan iki modelle PAH’lar için kütikül/su ve lipid/su dağılım katsayıları Denklem 2.26 ve 2.27 ile hesaplanmaktadır.

$$\log K_{GW} = 0,53 \log K_{OW} + 1,72 \quad (2.26)$$

$$\log K_{CW} = 1,09(\pm 0,03) \log K_{OW} - 0,26(\pm 0,17) \quad (2.27)$$

Yapılan deneysel çalışmaların çoğunluğu ilk önce su ve/veya sıvılar üzerinde yapılmıştır. Barber ve ark. (2004) tarafından bu denklemler hava içinde uygulanacağı belirtilmiştir. Böylelikle K_{GA} ve K_{CA} Denklem 2.28 ve 2.29 yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\log K_{GA} = 0,53 \log K_{OA} + 1,72 \quad (2.28)$$

$$\log K_{CA} = 1,09(\pm 0,03) \log K_{OA} - 0,26(\pm 0,17) \quad (2.29)$$

Yukarıda yazıldığı gibi bu iki katsayının (K_{CA} ve K_{GA})'yi, K_{OA} 'ya eşit kabul eden çalışmalar vardır (Polder ve ark. 1998, Collins ve Finnegan 2010, Ding ve ark. 2014). Böylece bu iki denklemin (2.28) ve (2.29) Riederer modeline ekleyerek güncel model olarak başarılı sonuçlar vermesi beklenmektedir.

2.3.6 Trapp ve Matthies (1995) modeli

Trapp ve Matthies (1995) tarafından yapılan çalışmada, organik kirleticilerin topraktan kök yoluyla pasif alımı, bitkilere geçişi, hava–yaprak değişimi, metabolizma, büyüme ile seyreltmeyi dikkate alan mekanik bir model sunmuştur. Geçiş sürecinin temel bir özelliği olarak bitki örtüsü ve su arasında bir dağılım katsayısı (K_{LW}) kurarak, kökler ve yaprakların lipid oranlarını modele dahil etmiştir. Hem topraktan hem de havadan bitki ortamına giren ve çıkan (α ile β) akış ve kütle dengesi yaklaşımı kullanılarak, çözünen kirleticilerin konsantrasyon değerinin tahmin edilmesini sağlamıştır. Model doğruluğunu soya fasulyesi ve çayır otu bitkileri tarafından kirletici (2,3,7,8–TCDD) geçişi ve aktarımı ile deneysel çalışmalarla incelemiştir (Trapp ve Matthies 1995). Önceki matematiksel modellerde yaprağın fiziksel ve kimyasal özelliği değerlendirilmemiştir (Bacci ve ark. 1990, Riederer 1990). Yüksek K_{OW} bileşikleri için daha uzun denge süreleri vardır (Gao ve Collins 2009). Polarlı ve uçucu olmayan kirleticiler, yani düşük K_{OW} , K_{AW} ve yüksek K_{OA} içeren kirleticiler, topraktan bitkilere en yüksek birikim potansiyeline sahiptir (Trapp ve Legind 2011). Buna dayanarak farklı çalışmalar incelenmiştir ve üç farklı model karşılaştırıldığında yüksek ($K_{OA} > 11$) değerlerine sadece (Trapp ve Matthies 1995) modeli BCF'ye yakın sonuçlar vermiştir ve diğer modellerin sabit kaldığı görülmüştür (Polder

ve ark. 1998, Collins ve Finnegan 2010, Ding ve ark. 2014). Modeli daha kapsamlı hale getiren faktörler yaprağın büyüme ve seyreltme, lipid içeriği, su oranları, yaprak hacmi, yüzey alanı, yaprağın ve suyun yoğunluğu, K_{AW} ve K_{OW} dağılım katsayılarıdır.

$$\frac{dC_{leaf}}{dt} = -\alpha_{leaf} C_{leaf} + \beta_{leaf} \quad (2.30)$$

C_{leaf} : Yaprakta ölçülen konsantrasyon (ng/m^3)

α_{leaf} : Yaprığın büyüme zamanındaki kayıp sabiti ($gün^{-1}$)

β_{leaf} : Gaz fazındaki yaprak üzerindeki birikme sabiti ($ng/m^3.gün$)

$$\alpha_{leaf} = \frac{A_{leaf} \times g_{leaf}}{K_{LA} \times V_{leaf}} + k_{growth \ plant} \quad (2.31)$$

$$\beta_{leaf} = C_{air} \times g_{leaf} \frac{A_{leaf}}{V_{leaf}} \quad (2.32)$$

C_{air} : Havada ölçülen konsantrasyon (ng/m^3)

$K_{growth \ plant}$: Bitki büyüme ile seyreltmesi için birinci derece hız sabiti ($0,035gün^{-1}$)

A_{leaf} : Yaprığın yüzey alanı ($5m^2$)

V_{leaf} : Yaprığın hacmi ($0,002m^3$)

g_{leaf} : Yaprığın iletkenliği ($86,4 m/gün$)

$$K_{LA} = \frac{K_{LW}}{K_{AW}} \quad (2.33)$$

$$K_{LW} = [W_L + (L_L \times K_{OW}^b)] \left(\frac{\rho_L}{\rho_W} \right) \quad (2.34)$$

K_{LW} : Yaprak/su dağılım katsayısı

W_L : Yaprığın su içeriği ($0,8 g/g$)

L_L : Yaprığın lipid içeriği ($0,002 g/g$)

b : bitki lipidleri ve oktanol arasındaki farkları hesaba katmak için düzeltme üssü ($0,97$)

ρ_L : Yaprığın yoğunluğu ($800 kg/m^3$)

ρ_W : Suyun yoğunluğu ($1000 kg/m^3$)

$$C_{\text{leaf}}^{\infty} = \frac{\beta_{\text{leaf}}}{\alpha_{\text{leaf}}} \quad (2.35)$$

$$BCF_{AV} = \frac{\beta_{\text{leaf}}}{(\alpha_{\text{leaf}} \times C_{\text{air}})} \quad (2.36)$$

C_{leaf}^{∞} : Geniş zamanda modellenen yapraktaki konsantrasyonu (ng/m³)

BCF_{AV} : Hava ile bitki arasındaki biokonsantrasyon faktörü (birimsiz)

Bu model, kirleticinin bitkiye geçişinden kaynaklanan riskleri taramak için Avrupa Birliği Yeni ve Mevcut Maddelerin Değerlendirilmesi Sistemi (EUSES) kapsamında geçerli bir model olarak tanımlanmıştır (Rikken ve ark. 2001). Yaprak, bitki örtüsü ve kökler tarafından organik kimyasalların alınması için mekanik, jenerik tek dağılımlı bir modeldir (Collins ve ark. 2006). Birçok araştırmacı tarafından kök ve yaprağın modellemesinde kullanan ve bu modele dayanarak hava, toprak ve kök ile yeni modeller sunulmuştur (Hung ve Mackay 1997, Kim ve ark. 2014, Unluturk ve Akyildiz 2017, Zhu ve ark. 2021).

2.3.7 Müller ve ark. (1994) modeli

Müller ve ark. (1994) hava/bitki örtüsü sistemindeki kalıcı hidrofobik bileşiklerin K_{BA} 'nın hesaplaması adına model çalışması yapmıştır. Yaprığın hacimsel beş ana fazdan, yani kütikül, lipid, protein, karbonhidrat ve sudan oluştuğu bilinmektedir. Dağılım katsayıları (K_{CW} , K_{LW} , K_{PW} , K_{FW}) ile ortam havasındaki gaz fazların arasında kirleticilerin parçalandığını düşünerek, yapraktaki bileşiğin K_{OW} , Henry Yasası (H), ortam sıcaklığı ve gaz sabitiyle teorik yaprak/hava dağılım katsayısı (K_{BA}) modeli türetmiştir (Müller ve ark. 1994).

$$K_{BA} = (RT/H) * [(V_C K_{CW}) + (V_W) + (V_L K_{LW}) + (V_F K_{FW}) + (V_P K_{PW})] \quad (2.37)$$

$$K_{CW} = 1,11 K_{OW}^{0,97} \quad (2.38)$$

$$K_{FW} = 0,037 K_{OW}^{0,95} \quad (2.39)$$

$$K_{PW} = 86,2 K_{OW}^{-1} + 3,7 \quad (2.40)$$

$$K_{LW} = K_{OW} \quad (2.41)$$

$$K_{BA} = (RT/H) * \left[V_C * 1,11K_{OW}^{0,97} + V_W + V_L K_{OW} + V_F * 0,037K_{OW}^{0,95} + \left(V_P \left(\frac{86,2}{K_{OW}} + 3,7 \right) \right) \right] \quad (2.42)$$

Burada;

K_{CW} , K_{FW} , K_{PW} ve K_{LW} sırasıyla kütikül/su, karbonhidrat/su, protein/su ve lipid/su dağılım katsayıları ve değerleri ise yukarıdaki denklemlerden alınmıştır (Müller ve ark. 1994).

V_C (0,01), V_F (0,078), V_P (0,039), V_L (0,001) ve V_W (0,400) sırasıyla yapraklardaki kütikül, karbonhidrat, protein, lipid ve suyun hacimsel fraksiyonlarıdır.

T: Ölçülen ortam sıcaklığı (K)

G: Gaz sabiti ($\text{atm} \times \text{m}^3 / \text{mol} \times \text{K}$)

H: Henry sabiti ($\text{atm} \times \text{m}^3 / \text{mol}$)

Denklem (2.38), (2.39), (2.40) ve (2.41) değerleri yerleştirilerek denklem (2.42) elde edilmiştir (Müller ve ark. 1994). Yaprak için teorik denge dağılım katsayısı (K_{BA}) denklem (2.42) kullanılarak hesaplanabilir. Teorik K_{BA} değeri ladin iğneleri, çimen ve bitkiler üzerinde yapılan deneysel çalışmalarla doğrulanmıştır. Model, sistemi mükemmel bir şekilde temsil ediyorsa, deneysel biyokonsantrasyon faktörleriyle teorik K_{BA} grafiğinden geçen noktalar bire yakın eğim göstermeleri gerekir.

$$\text{deneysel } K_{BA} = 0,82 \text{ teorik } \log K_{BA} + 0,95 \quad (2.43)$$

Denklem (2.43)'un deneysel ve teorik K_{BA} değerini karşılaştırıldığında ($R=0,88$, $n=25$) nispeten iyi bir uyum içinde olduğu söylenebilir. Modelin uygulaması kolay olduğu için nispeten basit bir yapıya sahiptir, ancak bazı sınırlamaları vardır. Bir kirleticilerin yaprak ve atmosferdeki denge konsantrasyonlarına dayanır ve bu nedenle, yaprağın büyümesi, biyodegradasyonu (biyolojik bozunma) ve bitkideki kirleticinin kovalent bağlarıyla seyretilmesi denklemde olmadığı için denklemin kullanımını sınırlandırmaktadır. Genel olarak $\log K_{OW} > 7$ olan bileşiklerde biyokonsantrasyon faktörleri olduğundan yüksek tahmin etmiştir (Müller ve ark. 1994).

2.3.8 Steyaert ve ark (2009) modeli

Steyaert ve ark. (2009) tarafından yarı uçucu organik bileşiklerin bitkiyle hava fazında allometri prensiplerine dayanarak model çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada 12 bitki türü için PAH, PCB, Dioksin, Furan, Klorobenzenler gibi organik kirleticilerin biokonsantrasyon faktörünü (BCF) hesaplamış ve havadaki kirletici konsantrasyonunu tahmin edebilmiştir. Toprak–bitki modellemesine dayanan bu model, bitki kütlesi ve oktanol–hava dağılım katsayısının bir fonksiyonu olan geçişini ve eliminasyon kinetiği olarak hesaplanması gerektiğini belirtmiştir. Kirleticilerin değişimini, laminar hava sınır tabakası boyunca difüzyon sırasında karşılaşılan dirençler ve yaprağın kütikülünden nüfuz edebilmesini öngörerek, bu modeli güncel hale getirebilmek adına laminar hava sınır tabakasının difüzyon direnci (R_a) ile yapraktaki lipit tabakası geçirgenlik direncini (R_l) yaprak büyüme seyrelmesi, yaprak kütlesi, hava–su–lipid, oranları, K_{OA} ve K_{AW} fraksiyonlarını denkleme dahil etmiştir (Steyaert ve ark. 2009).

$$BCF = \frac{C_p}{C_a} = \frac{K_{in}}{K_{out} + K_{growth}} \quad (2.44)$$

$$K_{in} = \frac{m^{-0,25}}{R_a + \frac{R_l}{K_{OA}}} \quad (2.45)$$

$$K_{out} = \frac{1}{K_{pa}} * K_{in} \quad (2.46)$$

$$K_{pa} = P_a + \frac{P_w}{K_{AW}} + P_l * K_{OA} \quad (2.47)$$

K_{in} : Kütikül yoluyla yaprağa kirletici geçişi (1/gün)

K_{out} : Yapraktan havaya buharlaşma akısı (1/gün)

K_{growth} : Yaprığın büyüme seyrelmesi (1/gün) oranıysa $0,035\text{gün}^{-1}$ (Ding ve ark. 2014)

m : Yaprığın ıslak halindeki kütle ağırlığı (kg) zeytin yaprağı (0,0003kg)

R_a : Laminar hava sınır tabakasının difüzyon direnci $10^{-6} \text{gün*kg}^{-0,25}$ (Steyaert ve ark. 2009)

R_l : Lipit tabakası geçirgenlik direnci $850 \text{gün*kg}^{-0,25}$ (Steyaert ve ark. 2009)

P_a , P_w , P_l : sırasıyla yaprakların hacimsel olarak hava, su ve lipid oranı

Steyaert ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada kloro benzen için BCF değerlerini model tahminlerinden yaklaşık 10 kat yüksek bulmuştur. Dikloro difenil trikloroetan (DDT) kirleticisi için BCF değerlerini ise model tahminlerinden 10 kat daha düşük ve pestisitler için BCF değerlerinin modellenenden 100 kat daha düşük belirlemiştir. Ancak PAH'ların ölçülen BCF değerleri tahmin edildiği gibi K_{OA} ile doğru orantılı olarak artmıştır.

10^{10} 'dan yüksek K_{OA} 'ya sahip bileşikler, partikül fazında birikerek biyo-konsantrasyon faktörlerinin K_{OA} ile orantılı biçimde artmasına neden olmaktadır (McLachlan 1999). Model PCB'ler, kloro benzenler, hekza kloro siklo heksanlar ve bazı dioksinler gibi 10^{10} 'dan küçük K_{OA} 'ya sahip bileşikler için geçerli sonuçlar elde ettiği görülmüştür.

2.3.9 Bolinius ve ark. (2016) modeli

Bolinus ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada yaprakların hava ve sudan kirleticileri alma kapasitesi, kirletici maddelerin besin zinciri ve toprağa nasıl aktarıldığı belirlenmiştir. Yedi farklı orman gülü ağaç yaprakları, yıl boyunca mevcudiyetleri ve sert yapıları nedeniyle Stockholm Üniversitesinin Frescati Kampüsü'nden toplanarak iki farklı modelle (Riederer 1990, Kim ve ark. 2014) K_{CW} ve K_{OW} , (Bacci ve ark. 1990, Su ve ark. 2007) modelleriyle K_{LA} ve K_{OA} sekiz farklı BCB'ler için hesaplayarak, değişkenler arasındaki ilişkiyi sırasıyla $R^2=0,95$ ve $R^2=0,96$ bulmuştur (Bolinus ve ark. 2016).

$$\log K_{Plant/air} = 0,8637 \log K_{OA} - 0,5108 \quad (2.48)$$

$K_{Plant/air}$: Bitki/hava dağılım katsayısı

K_{OA} : Oktanol/hava dağılım katsayısı

Bu çalışmada ki modeli seçme sebebi farklı ağaç türleri üzerine olduğu, örnek sayısının çoğunluğu ve iki farklı modelle hesaplayarak kıyaslamasıydı. Model basit logaritmik olsa bile yukarıda anlatıldığı gibi çok sayıda verilerle elde edilmesi bu modelin başarılı sonuçlar vereceğini öngörülmüştür.

2.3.10 Kömp ve McLachlan (1997) modeli

Kömp ve McLachlan (1997b) tarafından yapılan çalışmada PCB'lerin hava ile çavdar otu arasında parçalanmasının sıcaklık faktörü, fugasite kavramına dayanarak laboratuvarda araştırılmıştır. Yarı uçucu organik bileşiklerin bitkiye geçişine matematiksel bir model oluşturmuştur. Ölçülen bitki/hava dağılım katsayıları teorik beklentilerle uyumlu ve sıcaklıklara karşı orantılı oldukları görülmüştür. Bitki/hava faz değişim entalpisi, aşırı soğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisiyle doğru orantılı olduğu bildirilmiştir. Burada entegre formunda ifade edilen Van't Hoff tipi bir denklem, sıcaklık bağımlılığını ifade etmek için teorik bir temel sağlar.

$$K_{\text{Plant-air}}(T) = K_{\text{Plant-air}}(T_{\text{ref}}) * e^{\left[\left(\frac{\Delta H_{\text{PA}}}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right]} \quad (2.49)$$

Burada;

$K_{\text{Plant-air}}$ bitki-hava dağılım katsayısı, T ortam sıcaklığı (K), T_{r} referans sıcaklığı (K), R gaz sabiti ($\text{Pa} \times \text{m}^3 / \text{mol} \times \text{K}$) ve ΔH_{PA} bitki ile hava arasındaki faz değişiminin entalpisidir (J mol^{-1}).

Sıcaklıkla K_{PA} arasındaki yapılan çalışmalara göre çavdar otu ve PCB 52 kirleticisi için aşağıdaki denklem tanımlanmıştır;

$$\ln K_{\text{PA}} = 10,48(1000/T) - 21,627; R^2 = 0,9925 \quad (2.50)$$

K_{PA} 'nın sıcaklığa yüksek oranda ilişkili olduğunu görmüştür. Soğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisi ΔH_{VAP} , bitki ile hava arasındaki faz değişim entalpisine (ΔH_{PA})'ya karşı çizilerek denklem (2.51)'de gösterdiği gibi bulunmuştur;

$$\Delta H_{\text{PA}} = 2,6675 \Delta H_{\text{VAP}} - 129,88; R^2 = 0,9681 \quad (2.51)$$

K_{PA} sıcaklık ile ilişkisini belirlemek için 5 ile 50 °C arasında altı farklı sıcaklıkta ölçmüştür. Denklem (2.51)'de PCB 52 için gösterildiği gibi, K_{PA} ve sıcaklık arasında yüksek bir ilişki elde etmiştir. $\ln K_{\text{PA}}$ ile $1/T$ arasındaki korelasyonlar, $R^2 = 0,96$ ile $0,99$ ile oldukça anlamlı bulunmuştur.

ΔH_{PA} değerleri farklı organik kirleticiler de farklı değerlere sahiptir. İki Şekilde hesaplanabilirler; birincisi denklem (2.51) ile mümkündür. Çünkü farklı organik kirleticilerin ΔH_{VAP} 'leri farklıdır. İkincisi yaygın Şekilde birçok araştırmacı tarafından kullanılan denklem (2.52)'dir (Grimalt ve Van Drooge 2006, Komp ve McLachlan 1997b, Zhao ve ark. 2018);

$$\Delta H_{PA} = 2,303RB \quad (2.52)$$

Burada;

R gaz sabiti (kJ/mol*°K) ve B değeri ise PAH'lar için Çizelge 3.1'de verilmiştir. ΔH_{PA} denklemlerinin doğruluğunu deneme adına iki (2.51), (2.52) ampirik değerle hesaplamalar yapılmıştır ve birbirlerine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir.

25°C sıcaklığında ölçülen çavdar otuyla PCB'dan gelen $\log K_{OA}$, $\log K_{PA}$ 'ya karşı yüksek ilişkili olduğu görülmüştür ve denklem (2.52)'de özetlenmiştir;

$$\log K_{PA} = 1,0928 \log K_{OA} - 2,5258; R^2 = 0,9906 \quad (2.53)$$

K_{PA} ve K_{OA} arasında mükemmel bir korelasyon elde edilirken, denklem (2.49)'de 25°C'deki K_{PA} yerine denklem (2.53)'den elde edilen değerler aşağıdaki denklem (2.54)'de yazılabilmektedir;

$$K_{Plant-air(T)} = 0,0030 \log K_{OA}^{1,0928} * e^{\left[\left(\frac{\Delta H_{pa}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]} \quad (2.54)$$

K_{OA} üzerindeki rakamın 1'den büyük olması, çavdar otunun lipofilik organik bileşikler için 1-oktanolden daha az polar bir depolama ortamı olduğunu göstermektedir. Bu model atmosferde bulunan organik kirleticilerin yapraklara geçişini tahmin etmek için sıcaklık faktörünü, kirletici buharlaşma entalpisine, yaprak-hava faz değişim entalpisine ve K_{OA} 'ya yüksek bağı olduğunu kanıtlamıştır. Yukarıdaki model kirletici olarak PCB'ler ve bitki olarak çavdar otuna deneysel olarak uygulansa da hesaplamalarda kullandığımız zeytin yaprağındaki PAH kirleticilerine de başarılı ve başka yapılan K_{PA} model çalışmalarına benzer sonuçlar vereceği öngörülmüştür.

2.3.11 Taylor ve ark. (2020) modeli

Taylor ve ark. (2020) tarafından yapılan ekilmiş olan bir tarım alanında pestisit buharlaşma oranlarını tahmin etmek ve anlamak için geliştirmiştir. Türettiği modelde, pestisit özelliklerini, çeşitli toprak ve bitki tanımlayıcılarını ve iklim koşulları gibi faktörlerin etkisini göz önüne almıştır. Modellenmiş saatlik kümülatif yüzde volatilizasyon (CPV_{24s}) değerleri literatürden derlenen ölçülen değerlerle karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Literatürden bir dizi K_{PA} tahmin denklemi Çizelge (2.2)'de verilmiştir (Taylor ve ark. 2020). Bu denklemler, PCB'ler, hekza kloro heksanlar (HCH'ler) ve PAH'lar için ölçümlere dayanmaktadır. Bitki–hava pestisite özgü tahmini denklemleri şu anda literatürde mevcut olmadığı için, bu denklemlerle hesaplamaları yapmıştır. Örneklenen pestisitlerin sıcaklık düzeltmelerini yaptıktan sonra Çizelge (2.2)'deki tüm denklemlerle K_{PA} hesaplamasını yapmıştır. Ardından K_{PA} 'yı K_{OA} 'ya karşı denklem (2.55)'de belirttiği gibi ilişkide olduğunu açıklamıştır;

$$\log K_{PA} = 0,7 \log K_{OA} + 0,15 \quad (2.55)$$

Lyons ve Hageman (2021) yukarıdaki modeli (2.55) Tarım Arazilerinden Pestisit Dağılımının Geliştirilmesi ve Değerlendirilmesi (PeDAL) Model çalışmalarında kullanmıştır.

Çizelge 2.2 Bitki–hava dağılım katsayıları (Taylor ve ark. 2020)

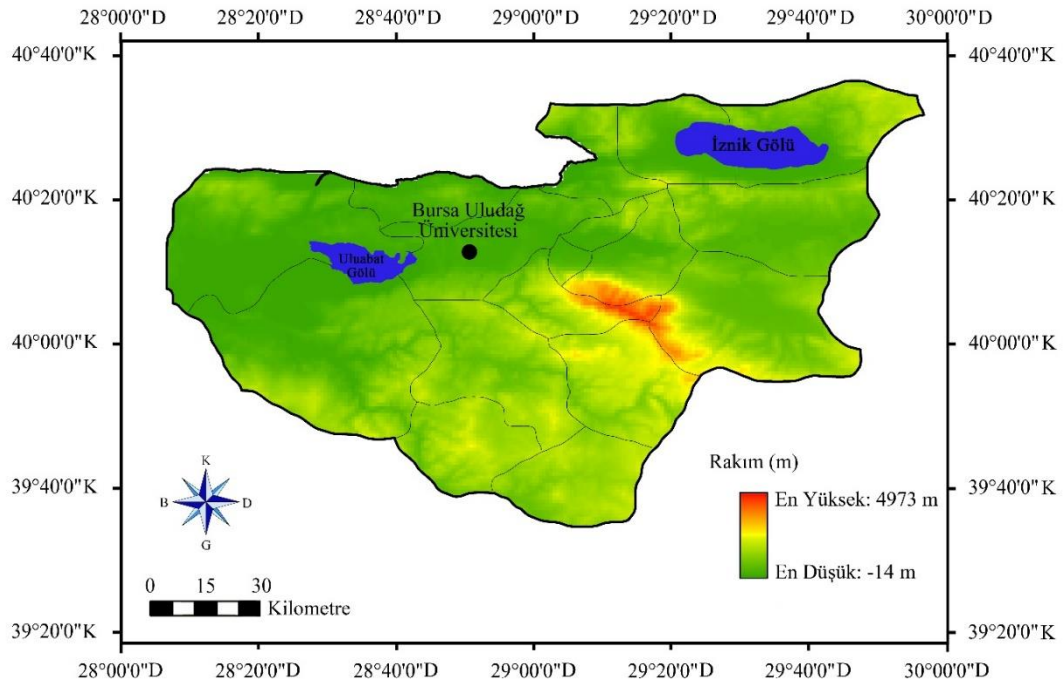
Kaynaklar	Sıra	Bitk Adı	Denklemler	R ²	T	RH ^a	Bileşik
(Nizzetto ve ark. 2008)	1	Kestane	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,46 \log K_{\text{OA}} - 2,83$	0,87	25	100	PCB
	2	Dişbudak	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,09 \log K_{\text{OA}} - 3,10$	0,94	25	100	PCB
	3	Fındık	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,38 \log K_{\text{OA}} - 2,12$	0,93	25	100	PCB
	4	Dağlı	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,37 \log K_{\text{OA}} - 1,94$	0,93	25	100	PCB
	5	Akçaağacı	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,49 \log K_{\text{OA}} - 3,08$	0,90	25	100	PCB
	6	Kayın	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,45 \log K_{\text{OA}} - 2,60$	0,95	25	100	PCB
	7	Karaçams	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,48 \log K_{\text{OA}} - 2,99$	0,98	25	100	PCB
	8	Ladin	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,33 \log K_{\text{OA}} - 1,75$	0,86	25	100	PCB
Kömp ve McLachlan (1997a)	9	Çayır otu	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 1,0928 \log K_{\text{OA}} - 2,5258$	0,99	25	100	PCB
(Kömp ve McLachlan 1997b)	10	Çayır otu	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 1,15 \log K_{\text{OA}} - 3,56$	0,98	25	100	PCB
	11	Yonca	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,7 \log K_{\text{OA}} + 0,15$	0,86	25	100	PCB
	12	Muz	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,87 \log K_{\text{OA}} - 1,3$	0,98	25	100	PCB
	13	Kıskı	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,74 \log K_{\text{OA}} - 0,07$	0,97	25	100	PCB
	14	Civanperçe	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,57 \log K_{\text{OA}} + 1,8$	0,93	25	100	PCB
(Tolls ve McLachlan 1994)	15	Işın çimen	$\log K_{\text{bitki-hava}} = 0,91 \log K_{\text{OA}} + 0,68$	0,90	18	100	PCB HCH PAH

^aK_{PA}'nın ölçüldüğü şartlar

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Örnekleme Noktası ve Programı

Bu çalışma, Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Kampüs'ünde ($40^{\circ} 13' 27.25''$ K– $28^{\circ} 51' 46.57''$ D) 2016–2017 yılları arasında aylık olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekleme noktası Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Örnekleme noktası Bursa Çevre Yolu'na yaklaşık olarak 1,2 km, Nilüfer Organize Sanayi Bölgesi'ne 3,5 km ve Görükle Beldesine ise 5 km uzaklıktadır. Çalışma kapsamında zeytin ağacı yaprak ve 1–2 yıllık dal örnekleri ile birlikte bu örneklere paralel olacak şekilde hava örnekleri alınmıştır. Ağaç örnekleri yaklaşık olarak 1,5–2 metre yüksekten alınmıştır. Örneklerin olabildiğince homojen olarak alınmaya çalışılmıştır. Hava örnekleri ise pasif hava örnekleyici (PHÖ) kullanarak alınmıştır. PHÖ'ler zeytin ağacı örneklerinin alındığı dallara asılmıştır.



Şekil 3.1. Örnekleme Noktası

Hem ağaç hem de hava örneklerinin alınması sırasında kullanılan tüm metal malzemeler öncesinde Aseton/Hekzan (ACE/HEX) (1/1) karışımı ile temizlenmiştir. Örnekler alındıktan sonra alüminyum folyolara sarılıp hava ile teması kesilip buz aküsü çantaları ile laboratuvar ortamına getirilmiştir. Laboratuvar ortamına getirilen örnekler -20°C 'de analizleri gerçekleştirilene kadar derin dondurucularda saklanmıştır.

3.2. Örneklerin Ekstraksiyon İşlemleri

Çalışkan ve ark. (2020), Çalışkan Eleren ve Taşdemir (2021), Sari ve ark. (2021b) Yaptıkları çalışmalarına dayanarak ağaç örneklerinden (yaprak, 1 ve 2 yıllık dal) yaklaşık olarak 5'er gram tartılmıştır. Dal örnekleri tartıldıktan sonra yaklaşık 1–1,5 cm kadar kesilmiştir. Kesme işlemi sırasında kullanılan makas kullanılmadan önce ACE/HEX (1/1) karışımı ile temizlenmiştir. Tartma ve kesme işlemi tamamlanan ağaç örnekleri 250 mL'lik şişelere alınmış ve üzerlerine 50 mL Diklorometan/Petrol eteri (DCM/PE) (1/1) karışımı ilave edilmiştir. Örneklerin analitik verimlerinin belirlenmesi amacıyla 1 mL verim standardı eklenmiştir. Daha sonra örnekler yaklaşık 24 saat boyunca 20 °C ve 4 rpm hızında çalkalayıcıya (Multi Shaker FMS3 FINEPCR, Kore) konulmuştur. Çalkalayıcıdan alınan örnekler ilk olarak 15 dakika ultrasonik ekstraksiyon (Elmasonic, S 80 H Model, Almanya) cihazında ekstrakte edilmiştir. Daha sonra örnek şişelerinin içerisinde bulunan DCM/PE karışımı yeni şişeye alınmıştır. Ağaç bileşenlerinin bulunduğu eski şişelerin üzerlerine 40 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ilave edilip tekrar 30 dakika boyunca ekstraksiyon işlemine devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda ACE/HEX karışımı ile DCM/PE karışımının bulunduğu şişeye alınmıştır.

Hava örneklerinin ekstraksiyon işlemlerinde ise sokslet ekstraksiyon yöntemi ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. PUF diskler sokslet ekstraktörüne konulmuş ve üzerine 250–300 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ilave edilmiştir. Ayrıca analitik verimin belirlenmesi amacıyla 1 mL verim standardı ilave edilmiştir. Ekstraksiyon işleminin sonunda örnekler 500 mL'lik şişelere alınıp 20 °C'de derin dondurucuda saklanmıştır.

3.3. Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi

Ekstrakte edilen ağaç ve hava örnekleri döner buharlaştırıcı (Heidolph Rotary Evaporators Laborota 4001) yardımıyla 30 dev/dk ve 22–24 °C'de hacimleri ilk olarak 5 mL'ye indirilmiştir. Daha sonra örneklerin üzerlerine 10 mL HEX ilave edilmiştir ve daha sonra örnek hacmi 2 mL'ye indirilmiştir (Sari ve ark. 2021b).

3.4. Örneklerin Fraksiyonlara Ayırma İşlemleri

Hacimleri 2 mL'ye indirilen örnekler sırasıyla cam elyaf yünü, silisik asit (3 gram), alüminyum oksit (2 gram) ve sodyum sülfat (2 gram) içeren fraksiyon kolonlarından

geçirilmiştir. Fraksiyon kolonlarında kullanılan kimyasal maddeler 450 °C’de kül fırınında yaklaşık 24 saat bekletilmiş ve nemi giderilmiştir. Kül fırınından çıkarılan kimyasallar desikatör yardımıyla soğutulmuştur. Desikatörde soğutulan silisik asitten 3 gram alınarak üzerine 100 µL saf su eklenmiştir. Benzer şekilde alüminyum oksitten 2 gram alınarak üzerine 120 µL saf su eklenmiştir. Böylelikle hem silisik asitin hem de alüminanın de-aktivasyon işlemleri tamamlanmıştır. Fraksiyon kolonundan sırasıyla 20’şer mL DCM ve PE geçirilmiştir. Böylelikle ortamdaki olası kirliliğin temizlenmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra fraksiyon kolonunun altına 50 mL hacmindeki temiz cam şişe yerleştirilmiştir. Hacimleri 2 mL’ye indirilen örnekler kolona boşaltılıp üzerine 25 mL PE ilave edilerek kolondan geçirilip 50 mL hacmindeki temiz şişede toplanmıştır. Böylelikle örneklerdeki PCB fraksiyonları toplanmıştır. Örneklerdeki PAH fraksiyonlarının toplanması amacıyla 50 mL hacmindeki temiz başka şişe fraksiyon kolonunun altına yerleştirilmiştir. Fraksiyon kolonuna 20 mL DCM kolondan geçirilip PAH fraksiyonları 50 mL hacmindeki temiz şişede toplanmıştır. Yaklaşık 20 mL olan PAH fraksiyonunun döner buharlaştırıcı kullanılarak ilk olarak hacmi 5 mL’ye düşürülmüştür. 5 mL’ye düşürülen örneğin üzerine 15 mL HEX ilave edilip son olarak hacmi 1 mL’ye indirilip viallere alınmıştır.

3.5. Örneklerin Jel Geçirgenlik Kromatografi Kolonlarından Geçirilmesi

KOK’ların analiz işlemlerinden dikkat edilmesi gereken en önemli aşama ise temizleme işlemidir. Çünkü KOK’lar hidrofobik yapılarından dolayı yağda çözünürler ve gaz kromatografi sistemlerine adsorbe olma eğilimine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı gaz kromatografi aşamalarında performans düşüklüğüne neden olmaktadır (Chung ve Chen 2011). Bunun önüne geçebilmek için ağaç örnekleri jel geçirgenlik kromatografi (GPC) kolonlarından geçirilmiştir. Bu kolonun hazırlanmasında biobead (biobead S–X3) kullanılmıştır. 6 gram tartılan biobead 250 mL hacmindeki ağzı kapatılabilen balon jöjeye konulup üzerine yaklaşık 50 mL HEX/DCM (1/1) karışımı eklenip 2 gün (apolar çözücüler için ise 1 gün) bekletilmiştir.

2 gün bekletilen biobead ucunda yaklaşık cam elyaf yünü bulunan ve iç çapı 20 mm uzunluğu ise 60 cm olan cam kolonlara aktarılmıştır. GPC adımı uygulanmadan önce en az 30 mL HEX/DCM (1/1) karışımı kolondan geçirilerek kolonun temizlenmesi

sağlanmıştır. Daha sonra 1 mL hacmindeki örnek kolona ilave edilmiş ve üzerine 15 mL HEX/DCM (1/1) karışımı ilave edilmiştir. Bu eklenen 15 mL analizlere dahil edilmemiştir. Daha sonra kolonun altına 50 mL hacmindeki temiz şişe yerleştirilmiştir. Kolondan 35 mL HEX/DCM (1/1) karışımı ilave edilmiştir. Toplanan 35 mL solvent döner buharlaştırıcı yardımıyla hacmi 1 mL'ye indirilmiş ve böylelikle gaz kromatografi (GC) analizlerine hazır hale getirilmiştir.

3.6. Gaz Kromatografi Analizi

Hacimleri 1 mL'ye indirilen örneklerin PAH kütlelerinin belirlenmesinde Agilent 7890 Bir model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrometresi (MS) kullanılmıştır. Kapiler kolon olarak HP5–MS (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm) kullanılmıştır. GC–MS'de kullanılan okuma programı; fırın başlangıç sıcaklığı 50 °C 'de 1 dk bekletme, 25 °C/dk artış ile 200 °C 'ye yükselme, 8 °C/dk artış ile 200 °C 'den 300 °C 'ye yükselme ve 300 °C'de 5,5 dk bekleme şeklindedir. Enjektör, iyon kaynağı ve quadropole sıcaklıkları sırasıyla 295, 300 ve 180 °C 'dir. GC–MS'de taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta Helyum gazı (1,4 L/dk sabit debide) kullanılmıştır. Kütle spektrometresi yüksek hassasiyet için seçilmiş iyon izleme modunda çalıştırılmıştır.

3.7. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenirlik

Bu çalışmada kullanılan tüm cam ve metal malzemeler sırasıyla saf su, ACE ve PE ile yıkanmış ve 105 °C'de etüvde 1 gün bekletilmiştir. Çalışmada elde edilen konsantrasyon değerlerinin güvenilir ve doğru olması amacıyla uluslararası çalışmalarda kabul görmüş ve uygulanmış metotlar kullanılmıştır. Bu uygulamalar Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (US–EPA) tarafından yayınlanan “Green Bay Kütle Dengesi Çalışması Kalite Güvenirlik Planı'na” dayanmaktadır. Örnekleyicilerin yerleştirilmesi, örneklerin alınması, laboratuvar ortamına getirilmesi, şahit örneklerin alınması, standartların seçilmesi ve hazırlanması, ekstraksiyon ve fraksiyon işlemleri, şahitlerin alınması ve diğer tüm deneysel işlemler bu plana göre yapılmıştır.

Örneklerin toplanması, laboratuvar ortamına getirilmesi ve analizlerinin gerçekleştirilmesi sırasında oluşabilecek olası kontaminasyonu elimine etmek için

toplanan örnek sayısının en %10'u kadar şahit örnekleri alınmıştır. Ağaç örneklerinin şahitleri için sodyum sülfat şahitleri analiz edilmiştir. Hava örneklerinin şahit örnekleri için ise temiz PUF disk PHÖ'leyici konulup yaklaşık 10 dakika bekletildikten sonra laboratuvar ortamına getirilmiş ve gerçek örneklerle uygulanan tüm prosedürlere uygun şekilde analizleri gerçekleştirilmiştir. Şahit numunelerin kütle değerlerinin ortalamasına standart sapmasının 3 katı eklenerek LOD (limit of detection) değerleri elde edilmiştir. Örnek kütleleri eğer LOD değerlerinden küçük ise hesaplamalara dahil edilmemiştir.

Bu çalışmada incelenen PAH tür sayısı 14'dir. GC-MS analizinde kalibrasyon işlemi sırasında 7 farklı konsantrasyon seviyelerinde kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Kalibrasyon standartlarının konsantrasyon değerleri 125, 250, 500, 1000, 2000, 4000 ve 8000 ng/mL'dir. Tüm kalibrasyon standartlarının konsantrasyon seviyeleri için R^2 değerleri $>0,99$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca örneklerin götürülmesi, laboratuvar ortamına getirilmesi ve analizlerinin gerçekleştirilmesi aşamasında meydana gelebilecek kayıpların bulunması amacıyla verim standardı (Surrogate) kullanılmıştır. Kullanılan verim standardı Acenaphthene-d10, Chrysene-D12, Naphthalene-D8, Perylene-D12 ve Phenanthrene-D10 bileşiklerini içermektedir.

Bu çalışmada analiz edilen 14 PAH bileşiği şunlardır; Acenaphthene (Ace), Fluorene (Fl), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flu), Pyrene (Pyr), Benz(a)anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Indeno(1,2,3-c,d)pyrene (IcdP), Dibenzo(a,h)anthracene (DahA) ve Benzo(g,h,i)perylene (BghiP)'dir. Ayrıca verim değerleri %50-%120 arasında olan örnekler değerlendirilmiştir (Çalışkan ve ark. 2020, Çalışkan Eleren ve Taşdemir 2021, Cindoruk ve ark. 2020, Sari ve ark. 2021b).

3.8. Meteorolojik Parametreler ve İstatistiksel Yöntemler

Örnekleme sahasının sıcaklık (°C), karışım yüksekliği (m), rüzgar hızı (m/s) ve bağıl nem (%) gibi meteorolojik parametreler NOAA'dan elde edilmiştir. Toplam asılı partikül (TSP) ve çökeltme verileri de ölçüm alanına yerleştirilen cihazlardan elde edildi.

Bu çalışmanın yazılımı ve Çizelgeleri için MS Office 2016 ve SigmaPlot® 13.0 programları kullanılmıştır.

3.9. Modellerde Kullanılan Parametreler

Çalışma kapsamında 11 farklı model üzerinden hesaplama yapılmıştır. Bu modellerin 10 tanesi yaprak–hava dağılım katsayısının (K_{LA}) kullanıldığı modellerdir. Yaprak hava dağılım katsayısı hesaplanırken 10 farklı model içerisinde farklı parametreler kullanılmıştır. Bu parametreler önceki yapılan çalışmalar incelenerek, kullanılan model içerisinde en yakın sonucu veren parametre değerleri hesaplamalara dahil edilmiştir. Hesaplamalarda en yakın sonucu veren parametre değerleri Çizelge 3.1.’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Modellerde yaprak–hava dağılım katsayısı için gerekli parametreler ve değerleri

Yaprakların hacimsel içeriklerin yüzde oranları (*100)												
V_A	V_W	V_C	V_G	V_{WX}	V_M	V_P	V_F	Kg	g	SYA	V	Kaynaklar
50	40	1	0,1	-	-	-	-	0,04	86,4	5	0,002	(Collins ve Finnegan 2010)
50	40	1	0,1	-	-	-	-	0,04	86,4	-	-	(Ding ve ark. 2014)
50	40	1	0,1	-	-	-	-	0,04	86,4	5	0,002	(Polder ve ark. 1998)
30	64,5	0,7	0,1	-	-	-	-					(Riederer 1990)
30	64	-	3,5	-	-	-	-					(Steyaert ve ark. 2009)
-	62	1,9	1,3	-	-	4,2	9					(Müller ve ark. 1994)
-	65	0,4	0,3	-	-	3,9	7,8					(Chrostowski ve Foster 1996)
-	33,7	-	3,06	1,26	-	-	-					(Q. Li ve ark. 2017)
-	-	-	-	-	0,14	-	-					(Riederer ve ark. 1995)
-	-	-	-	1,94	-	-	-					(Simões ve ark. 2020)
-	-	-	-	1,07	-	-	-					(Sharma ve ark. 2018)
-	-	-	-	-	0,16	-	-					(Welke ve ark. 1998)

V_A : Yaprakta havanın hacim fraksiyon oranı

V_W : Yaprakta suyun hacim fraksiyonu

V_C : Yaprakta kütikülün hacim fraksiyonu

V_G : Yaprakta lipitin hacim fraksiyonu

V_{WX} : Yaprakta jelin hacim fraksiyonu (m^3/m^3)

V_M : Yaprakta matriksin hacim fraksiyonu (m^3/m^3)

V_P : Yaprakta protein hacim fraksiyonu (m^3/m^3)

V_F : Yaprakta karbonhidrat hacim fraksiyonu (m^3/m^3)

Kg: Yaprığın büyüme seyrelmesi (1/gün)

g: Yaprığın iletkenliği (m/gün)

SYA: Yaprığın spesifik yüzey alanı (m^2)

V: Yaprak hacmi (m^3)

3.10. Sıcaklık Düzeltmeleri

Yıl boyunca farklı sıcaklıklarda hava ve ağaç bileşiklerinden PAH seviyeleri örneklenmiştir. Modellerde ağaç bileşikleriyle hava dağılım katsayısının hesaplamasında K_{AW} , K_{OW} , K_{OA} kullanılarak hesaplama yapılabilmektedir (Odabaşı ve ark. 2006, EPA 2001, Xu ve Kropscott 2014). K_{AW} , K_{OW} ve K_{OA} dağılım katsayılarını örneklenen sıcaklık değerine getirebilmek amacıyla aşağıdaki denklemler kullanılarak sıcaklık düzeltmeleri yapılmıştır.

3.10.1. Henry (K_{AW}) sıcaklık düzeltmesi

Farklı PAH türleri için literatürde Henry yasasının sabitleri $\text{atm}\times\text{m}^3/\text{mol}$ birimlerinde bulunarak, istenen sıcaklıklarda birimsiz halleri aşağıdaki denklemle hesaplanabilmektedir (EPA 2001).

$$H'_{TS} = \frac{\exp\left[-\frac{\Delta H_{v,TS}}{R_C}\left(\frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_R}\right)\right] H_R}{RT_S} \quad (3.1)$$

$H'_{TS}(K_{AW})$: Henry sabiti ile bileşiklerin sıcaklık düzeltmesi (birimsiz)

R_C : Gaz sabiti ($8,314\times10^{-3} \text{ KJ/mol}\times\text{K}$)

R : Gaz sabiti ($8,205\times10^{-5} \text{ atm}\times\text{m}^3/\text{mol}\times\text{K}$)

T_S : Ölçülen ortam sıcaklığı (K)

T_R : Henry sıcaklık sabiti 298,15 (K)

$\Delta H_{v,TS}$: Bileşiğin buharlaşma entalpisi (KJ/mol)

H_R : Henry sabiti PAH bileşikleri için 298,15°K sıcaklığında ($\text{atm}\times\text{m}^3/\text{mol}$)

Çizelge 3.2. Sıcaklık düzeltmesinde kullanılan parametrelerin değerleri (Odabaşı ve ark. 2006, EPA 2001).

Kısa	Δh (kJ/mol)	H_R ($\text{atm}\times\text{m}^3/\text{mol}$)	R_C (kJ/mol*°K)	R ($\text{atm}\times\text{m}^3/\text{mol}\times\text{°K}$)	T_R (°K)	T_S (°K) Ocak	H
Ace	57,0	1,55E-04	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	9,94E-04
Fl	61,9	6,37E-05	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	3,46E-04
Phe	71,3	3,20E-05	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	1,26E-04
Ant	71,8	6,51E-05	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	2,53E-04
Flu	83,9	1,61E-05	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	4,15E-05
Pyr	71,4	1,10E-05	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	4,33E-05

BaA	101,2	3,34E-06	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	4,79E-06
Chr	101,4	9,46E-05	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	1,35E-04
BbF	98,6	1,11E-04	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	1,74E-04
BkF	98,9	8,29E-07	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	1,29E-06
Bap	100,6	1,13E-06	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	1,66E-06
IcdP	109,0	1,60E-06	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	1,77E-06
DahA	110,9	1,47E-08	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	1,52E-08
BghiP	109,8	7,40E-07	8,31E-03	8,21E-05	2,98E+02	275,04	7,92E-07

3.10.2. K_{OA}'nın sıcaklık düzeltmesi

Odabaşı ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, Türkiye'nin İzmir ilinde yaptığı çalışmada 14 PAH türü için K_{OA} dağılım katsayılarının sıcaklık düzeltmelerini gaz kromatografik tutma yöntemi kullanılarak denklem (3.2)'yi türetmiştir. Bu denklemi kullanarak sıcaklık düzeltmeleri yapılabilmektedir.

$$\log K_{OA} = A + B/(T, K) \quad (3.2)$$

Yapılan hesaplamalarda K_{OA} değerleri ile sıcaklık değerlerinin ters orantılı olduğu belirlenmiştir. K_{OA} değerleri soğuk aylardaki düşük sıcaklıklarda yükselmiş ve yaz aylarındaki yüksek sıcaklıklarda düşük değerler kazanmıştır. Bu değişim Çizelge 3.3.'de gösterilmiştir.

3.10.3. K_{OW}'nın sıcaklık düzeltmesi

K_{AW} ile K_{OA} değerleri denklem 3.3. üzerine yerleştirilerek oktonal–dağılım katsayısının sıcaklık düzeltilmesi yapılabilmektedir (Xu ve Kropscott 2014).

$$\log K_{OW} = \log K_{OA} + \log K_{AW} \quad (3.3)$$

Çizelge 3.3. PAH bileşikleri için A ve B değerleri (Odabaşı ve ark. 2006)

Kısa	A	B	T(°K)	Log K _{OA}	Log K _{OW}	T(°K) Ocak	Log K _{OA}	Log K _{OW}
Ace	-2,20	2597	298,15	6,51	4,15	275,04	7,24	4,24
Fl	-2,61	2833	298,15	6,89	4,18	275,04	7,69	4,23
Phe	-3,37	3293	298,15	7,67	4,57	275,04	8,60	4,70
Ant	-3,41	3316	298,15	7,71	4,45	275,04	8,65	5,05

Flu	−4,34	3904	298,15	8,75	5,22	275,04	9,85	5,47
Pyr	−4,56	3985	298,15	8,81	4,88	275,04	9,93	5,57
BaA	−5,64	4746	298,15	10,28	5,79	275,04	11,62	6,30
Chr	−5,67	4754	298,15	10,27	5,73	275,04	11,61	7,75
BbF	−6,40	5285	298,15	11,33	6,11	275,04	12,82	9,06
BkF	−6,42	5301	298,15	11,36	6,11	275,04	12,85	6,96
Bap	−6,50	5382	298,15	11,55	6,13	275,04	13,07	7,29
IcdP	−7,00	5791	298,15	12,42	6,72	275,04	14,06	8,30
DahA	−7,17	5887	298,15	12,58	6,5	275,04	14,23	6,42
BghiP	−7,03	5834	298,15	12,54	6,9	275,04	14,18	8,08



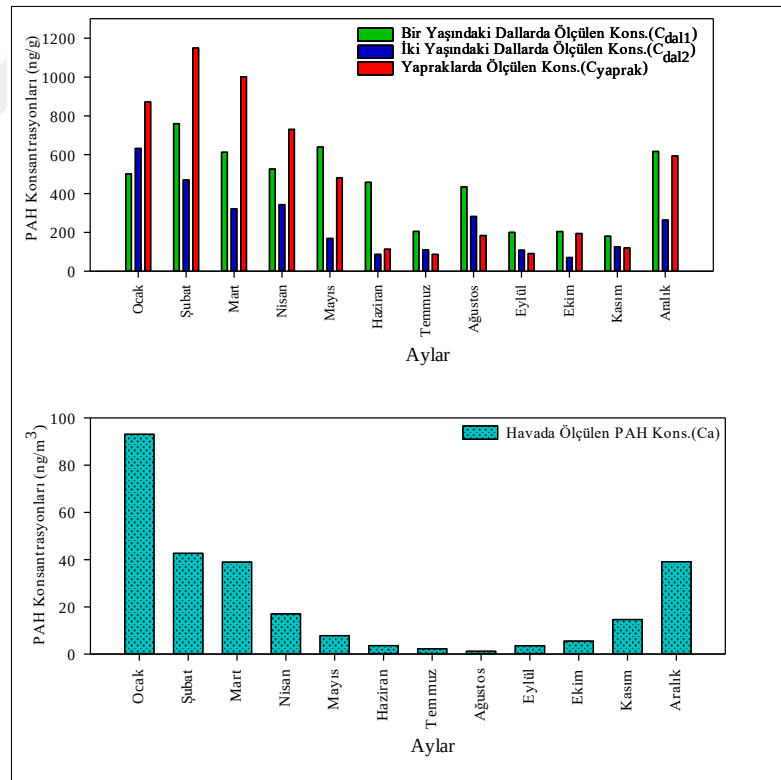
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Dış Ortam ve Ağaç Bileşenlerindeki PAH Konsantrasyonları

Havada örneklenen Σ_{14} PAH konsantrasyon ortalaması $24,5 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. En yüksek konsantrasyonlar üzere soğuk aylar olan Ocak, Şubat, Mart ve Aralık aylarında sırasıyla $93,65$, $42,70$, $38,97$ ve $38,85 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1). En düşük konsantrasyonlar ise Şekil 4.1’de gösterildiği üzere sıcak aylar olan Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında sırasıyla $3,61$, $1,37$, $0,027$ ve $2,02 \text{ ng/m}^3$ olarak ölçülmüştür. Yapılan örneklemeler, farklı bölgelere yerleştirilen PHÖ’ler kullanılarak yapılan çeşitli çalışmalarda elde edilen konsantrasyon seviyeleri ile benzerlikler göstermiştir. Örneğin, Güney Kore’de gerçekleştirilen bir çalışmada, gaz fazı konsantrasyonlarındaki Σ_{13} PAH $1,04\text{--}10 \text{ ng/m}^3$ olarak bildirilmiştir (Nguyen ve ark. 2018). Çin’de kırsal bölgede yapılan çalışmada gaz fazındaki Σ_{16} PAH konsantrasyonları $11,7\text{--}12,86 \text{ ng/m}^3$ olarak raporlamıştır (Niu ve ark. 2019). Kanada’nın Ottawa şehrinin yakınında yer alan kozalak ağaçlarında yapılan çalışmada atmosferik PAH’ların ortalaması $7,03\pm 20,60 \text{ pg/m}^3$ olarak belirlenmiş ve PAH konsantrasyonlarının kış mevsiminde yüksek ve yaz aylarında düşük olduğu bildirilmiştir (St-amand ve ark. 2009). Meksika’da gaz fazında bulunan Σ_{13} PAH konsantrasyonunun $6,1\text{--}180 \text{ ng/m}^3$ arasında değiştiği belirtilmiştir (Bohlin ve ark. 2008, Nguyen ve ark. 2018).

PAH’ların kentsel ve kırsal hava arasındaki taşınmasında; sıcaklık, emisyon oranı, dağılım boyutu, taşıma hızı gibi parametrelerin etkili olduğu belirtilmiştir (Zhao ve ark. 2018). Ölçülen PAH’ın zaman içerisinde oluşan dalgalanmasına bakıldığında, aylık konsantrasyon seviyelerine göre, daha soğuk aylarda daha yüksek PAH konsantrasyonları gözlemlenmiştir ve sıcak aylarda daha düşük PAH konsantrasyonları bulunmuştur (Esen ve ark. 2008). PAH’ların kış mevsiminde daha yüksek konsantrasyon göstermesinin ana nedenleri, kış aylarında konut ısıtımının artması, kentsel ve sanayi bölgesinin önemli ölçüde kirletildiğini göstermiştir (Esen ve ark. 2008, Kim ve ark. 2014, Song ve ark. 2016).

Bu çalışmada tüm ağaç bileşenlerindeki PAH konsantrasyon seviyeleri hesaplanmış ve kuru ağırlık üzerinden rapor edilmiştir (Finizio ve ark. 1997, Odabaşı ve ark. 2016; Cindoruk ve ark., 2020, Sari ve ark., 2021a). Ölçüm süresi boyunca 1 ve 2 yaşındaki zeytin dallarında ölçülen toplam 14 tane PAH ($\Sigma_{14}\text{PAH}$) konsantrasyon ortalaması sırası ile $558,16 \pm 261,84$ ve $321,02 \pm 203,48$ ng/g KA'dır (Şekil 4.1). İki yaşındaki dal için PAH konsantrasyonunun, bir yaşındaki dalın PAH konsantrasyonuna göre yüksek çıkmasını beklerken, Şekil 4.1'de gösterildiği gibi daha düşük çıkmıştır. Bunun olası nedenlerinden birisi bir yaşındaki dalların, iki yaşındaki dallara göre daha fazla yaprak ile kaplı olması ve dolayısıyla daha yüksek oranda PAH biriktirmesidir (Sari ve ark. 2021a). Ayrıca bir yaşındaki dallar ağacın en dış kısmında yer aldığı için hava ortamına daha yüksek oranda maruz kalmakta ve kirletici ile temas oranı daha yüksek olmaktadır. Bununla birlikte şiddetli yağmur veya rüzgar gibi meteorolojik olaylar, partikül kirletici maddelerin dallardan ayrılmasına sebep olmaktadır (Tavera Busso ve ark. 2018).



Şekil 4.1. Ağaç bileşenlerinde ve havada ölçülen PAH konsantrasyonları

Bu çalışmada zeytin yapraklarında ölçülen PAH konsantrasyonları çözünmüş faz olarak incelenmiştir. Silme işleminden sonra yapraklarda bulunan PAH'lar çözünmüş faz olarak kabul edilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar Şekil 4.1'de gösterildiği üzere kuru ağırlık bazında Şubat ve Mart aylarında sırasıyla 1149,37 ile 1001,80 ng/g ve en düşük konsantrasyon değerleri ise Temmuz ve Eylül aylarında sırasıyla 86,80 ile 91,48 ng/g olarak ölçülmüştür. Toplam bir yıl boyunca zeytin ağacının yaprağındaki çözünmüş Σ_{14} PAH ortalaması 468,28 ng/g olarak hesaplanmıştır.

Ağaç bileşenlerinde yapılan çalışmalarda da literatürdekilere benzer sonuçlar bulunmuştur. İtalya'da yapılan bir çalışmada zeytin yapraklarındaki PAH konsantrasyonlarının yaklaşık 275–470 ng/g KA aralığında olduğu bildirilmiştir (De Nicola ve ark. 2016). Ancak, literatürde zeytin yapraklarının incelendiği PAH'lar ile ilgili çalışmalar sınırlı olduğu için bu çalışmada elde edilen konsantrasyonlar diğer ağaçların yaprakları ile karşılaştırılmıştır. Örneğin, Çin'in Jilin eyaletinde bulunan Yanji şehrinde söğüt ağacına yapılan çalışmada toplam PAH'larda kış ve yaz aylarındaki konsantrasyon 596,6 ile 134,6 ng/g arasında değişmiştir (Zhao ve ark. 2018). Şangay'daki (Çin) sanayi bölgelerine yakın marul bitkisinin kullanıldığı çalışmada, Σ_{16} PAH konsantrasyon seviyeleri 66 ile 458 ng/g arasında ölçülmüştür (Jiao ve ark. 2017). İzmir İlinde bir sanayi bölgesinde çam iğneleri kullanılarak yapılan bir çalışmada elde edilen Σ_{16} PAH konsantrasyon seviyeleri 139 ile 854 ng/g arasında rapor edilmiştir (Kargar ve ark. 2017). Galiçya (İspanya)'da meşe yapraklarında ölçülen PAH konsantrasyonları 132 ile 363 ng/g arasında ölçmüştür (De Nicola ve ark. 2016). Bursa'da bir atık su arıtma tesisinde, endüstriyel ve yarı kırsal alanlarda çam ağacı iğnelerinde ölçülen PAH konsantrasyonları 24 ile 2565 ng/g arasında değişmiştir (Sari ve ark. 2020). Literatürde farklı yaprak örnekleri kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmışsa da konsantrasyon seviyelerinin bu çalışma ile uyumlu olduğu görülmüştür.

4.2. PAH Konsantrasyonlarının Meteorolojik Parametreler ile İlişkisi

Sıcaklık, yağış miktarı ve rüzgar hızı gibi meteorolojik parametreler KOK'ların alımını bir şekilde etkilemektedir (Barber ve ark. 2002). Aynı zamanda, meteorolojik parametreler atmosferik ve kirletici konsantrasyonlarında değişikliklere neden olmaktadır

(Sari ve ark. 2019). Yıl boyunca örneklenen ortam sıcaklıkları ile yağış oranları Çizelge 4.1.'de gösterilmiştir. Bir yaşındaki dal örnekleri, iki yaşındaki dal örnekleri ve ortam havası örnekleri arasında korelasyon katsayıları sırasıyla $R=0,75$, $R=0,92$ ve $R=0,69$ olarak hesaplanmıştır (Sari ve ark. 2021a).

Yapılan değişik çalışmalardaki sonuçların çoğu soğuk mevsimlerde daha yüksek PAH seviyeleri göstermiştir. Bu durum, ısınmaya bağlı olarak artan PAH emisyonlarına ve düşük sıcaklıklarda PAH'ların bozulmasının azalmasına neden olmuştur (Ma ve ark. 2018). Rüzgar hızları ve yağış dahil olmak üzere bazı meteorolojik koşullar ile örnekleme materyallerinde ölçülen konsantrasyonlar arasında anlamlı bir ilişki gözlenmemiştir. Bazı çalışmalar da rüzgar hızları ile PAH konsantrasyonları arasında düşük veya anlamlı bir ilişki olmadığını göstermiştir (Lin ve ark. 2006, Akyüz ve Çabuk 2009, Hao Yin ve Xu 2018). Örnekleme periyodu sırasında ortalama rüzgar hızı $3,27 \pm 0,27$ m/s'dır (Çizelge 4.1). Düşük rüzgar hızlarında kirleticilerin dağılımı yeterli olmamış ve bu nedenle bölgesel ölçekte bir birikim gözlemlenmiştir. Yağışların PAH seviyeleri üzerinde sınırlı bir etkisi olduğu düşünülmüştür (Hites 2010). Bu nedenle yağış, atmosferik kirletici konsantrasyonlarında bir azalmaya neden olabileceği gibi yapraklardaki PAH konsantrasyonlarını değiştirmede de etkilidir (Zhao ve ark. 2018).

Çizelge 4.1. Örnekleme periyodundaki meteorolojik parametreler

	Meteorolojik Parametreler			
Aylar	Sıcaklık (K)	TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Yağış (mm)	Rüzgar Hızı (m/s)
Ocak	275,04 $\pm$ 279,18	74,02 $\pm$ 50,40	122,4	3,55 $\pm$ 2,08
Şubat	281,48 $\pm$ 277,7	78,24 $\pm$ 39,09	80,7	3,36 $\pm$ 2,07
Mart	283,48 $\pm$ 277,6	64,37 $\pm$ 34,32	75,6	3,46 $\pm$ 2,04
Nisan	287,1 $\pm$ 278,21	81,41 $\pm$ 38,88	23	2,92 $\pm$ 1,92
Mayıs	287,84 $\pm$ 277,85	60,22 $\pm$ 37,41	71,1	3,16 $\pm$ 2,00
Haziran	294,01 $\pm$ 278,96	58,73 $\pm$ 16,32	36,8	3,26 $\pm$ 1,78
Temmuz	295,29 $\pm$ 277,91	48,81 $\pm$ 14,78	1,4	3,79 $\pm$ 1,69
Ağustos	295,79 $\pm$ 277,72	57,58 $\pm$ 15,85	7,8	3,72 $\pm$ 1,68
Eylül	291,72 $\pm$ 278,39	51,91 $\pm$ 17,58	35,3	3,18 $\pm$ 1,58
Ekim	291,8 $\pm$ 278,4	58,55 $\pm$ 23,07	16,2	3,22 $\pm$ 1,59
Kasım	286,66 $\pm$ 277,6	99,81 $\pm$ 60,86	51,4	2,99 $\pm$ 1,71
Aralık	274,3 $\pm$ 276,3	94,49 $\pm$ 37,56	109,8	3,21 $\pm$ 1,85

4.3. Model Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bu kısımda, dış ortam havasında tahmin edilen PAH konsantrasyon seviyeleri ile ölçümü yapılan PAH konsantrasyonları tartışılacaktır. Bu kapsamda, tezde dikkate alınan model çıktıları detaylı bir şekilde sunulacaktır.

4.3.1 Zhao ve ark. (2008) model sonuçları

Havadaki PAH konsantrasyonunu tahmin edebilmek için dal/hava dağılım katsayısını (K_{BA}) hesaplamak gerekmektedir (He ve ark. 2016). K_{BA} 'yi denklem (2.15)'i kullanarak bu çalışmada belirlenen veriler ile 12 ay için hesaplanmıştır. Havada olması gereken konsantrasyonu (Ca^*), daldaki konsantrasyon/dal-hava dağılım katsayısı (K_{BA}) yani ($Ca^*=Cb/K_{BA}$) denklemi kullanılarak tahmin edilmiştir (Odabaşı ve ark. 2016).

Modelden elde edilen Σ_{14} PAH türünün değerleri kış aylarında yüksek ve yaz aylarında ise düşük tahmin edilmiştir. Dolayısıyla daha önce yapılan çalışmaların sonuçları ile uyum sağladığı görülmüştür. Kış aylarında Σ_{14} PAH değerlerinin yüksek bulunması muhtemelen ısınma ve kötü atmosferik koşullardan kaynaklanmaktadır.

Yapılan hesaplamalara göre modellenen konsantrasyon değerleri, ölçülen konsantrasyon değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bir yaşındaki dallar kullanılarak elde edilen model değerleri, havada ölçülen konsantrasyon değerlerinden yaklaşık 3 kat, iki yaşındaki dal için modelden elde edilen değerler ölçülen değerlerden yaklaşık 2 kat daha yüksek bulunmuştur (Şekil 4.2).

Bir yaşındaki dallar kullanılarak hesaplanan en yüksek PAH konsantrasyonları Phe ve Flu türleri için tahmin edilmiştir. Phe türü için Şubat ayında $116,8 \text{ ng/m}^3$, Flu türü için Mart ayında $36,54 \text{ ng/m}^3$ değerleri bulunmuştur. Modellenen Phe konsantrasyonu, ölçülen Phe konsantrasyonunun yaklaşık 6 katı olarak hesaplanmıştır. Diğer 12 PAH türü içinde en düşük konsantrasyon DahA, Ace, IcdP, BghiP türlerinde bulunmuştur. Bu konsantrasyon değerleri ise sırasıyla bir yıl içinde ölçülen – modellenen değerler; 0,15–2,82; 0,19–9,06; 0,72–0,49; 0,56–0,43 ng/m^3 olarak elde edilmiştir (Şekil 4.2).

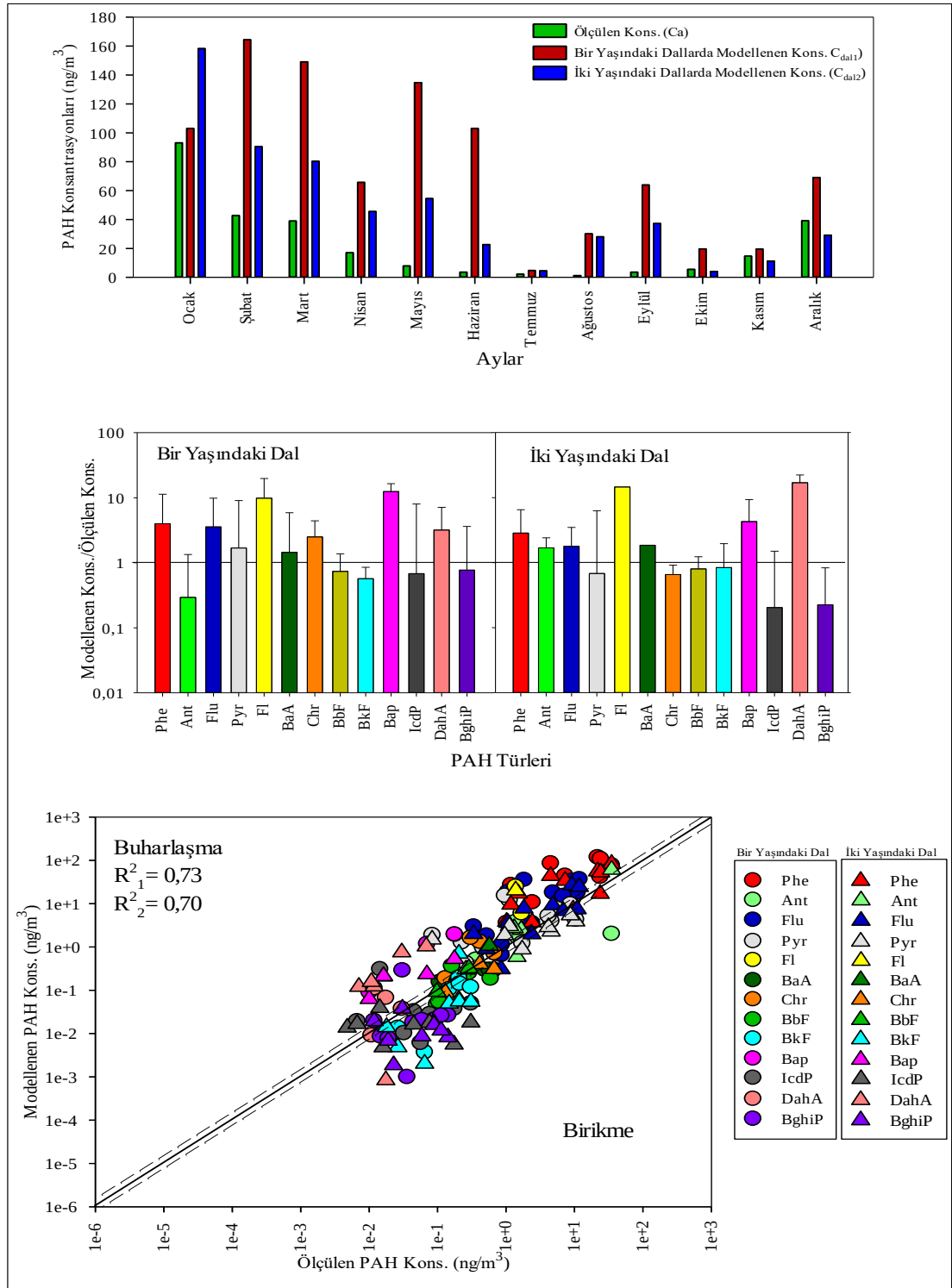
İki yaşındaki dalın en yüksek konsantrasyonları Phe, Ant, ve Flu türleri için tahmin edilmiştir. Phe türü için Ocak ayında $83,39 \text{ ng/m}^3$, Ant türü için Ocak ayında $61,0 \text{ ng/m}^3$

ve Flu türü için Ocak ayında $7,45 \text{ ng/m}^3$ olarak tahmin edilmiştir. Dolayısıyla modellenen Phe konsantrasyonu, ölçülen Phe konsantrasyonunun yaklaşık 3 katı olarak hesaplanmıştır. PAH türü olarak en yüksek konsantrasyonların elde edildiği ikinci tür Flu'dir. Havada ölçülen toplam Flu konsantrasyonu, havada ölçülen toplam PAH konsantrasyonunun %19,35'ini oluşturmaktadır. PAH türü olarak en yüksek konsantrasyonların elde edildiği üçüncü tür Ant'dir. Havada ölçülen toplam Ant konsantrasyonu, havada ölçülen toplam PAH konsantrasyonunun %15,02'ini oluşturmaktadır. Diğer 12 PAH türü içinde en düşük konsantrasyon ise BghiP, IcdP ve BbF türlerinde bulunmuştur (Şekil 4.2).

Düşük moleküler ağırlığı olan PAH'lar (2 ve 3 halkalı) esas olarak yakıt yanması ve biyokütle yanmasından kaynaklanmaktadır (Lai ve ark. 2017). 4 halkalı PAH'lar kömür yanmasından kaynaklanan emisyonları temsil etmektedir (Cetin ve ark. 2018). Ayrıca, Flu ve Pyr gibi bazı 4 halkalı PAH'lar dizel emisyonları ile ilişkilendirilmiştir (Ravindra ve ark. 2008, Perrone ve ark. 2014).

5 ve 6 halkalı PAH bileşikleri herhangi bir model izlememiştir ve dalda birikme veya daldan uçma eğilimi göstermişlerdir. Bununla birlikte, orta moleküler ağırlıklı (4–halkalı) ve yüksek moleküler ağırlıklı (5– ve 6 halkalı) PAH'lar esas olarak denge ve çökelme eğilimi göstermişlerdir.

Bir ve iki yaşındaki dallardan modellenen konsantrasyonların dengede olması için Ca/Ca^* değerinin yaklaşık 1 civarında olması gerekir (Sari ve ark. 2021a). Modellenen ve ölçülen değişkenler arasındaki ilişki (regresyon) sırasıyla bir yaşındaki dal ve iki yaşındaki dal için $R^2 = 0,73$; $R^2 = 0,7$ olarak hesaplanmıştır.

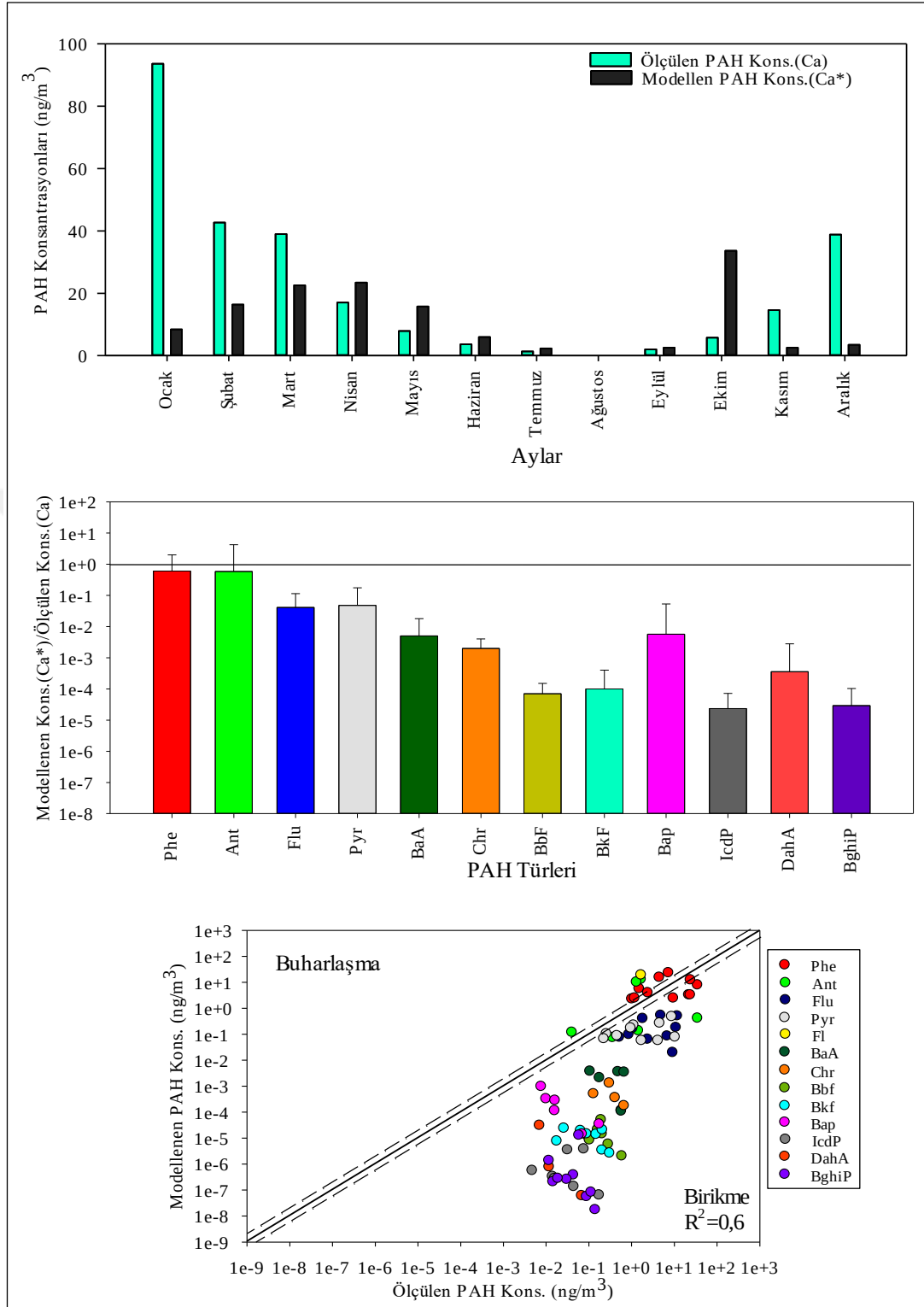


Şekil 4.2. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Zhao ve ark. (2008) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

4.3.2. Bacci ve ark. (1990) model sonuçları

Bacci ve ark. (1990) tarafından sunulan modeli kullanarak yaprak/hava katsayısı yani biyokonsantrasyon faktörü (BCF) denklem 2.16'yi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Modeldeki K_{OW} ile K_{OA} 'yi farklı aylarda ölçülen sıcaklıklar ile düzelterek BCF değerinin hesaplanması yapılmıştır. Yaprak konsantrasyonunu kullanarak denklem 2.17'den havada olması gereken konsantrasyon tahmin edilmiştir. Genellikle modellenen değerler, ölçülen değerlerden daha düşük bulunmuştur. $\sum_{14}PAH$ türünün bir yıldaki ölçülen ve modellenen oranlarına bakıldığında, en yüksek konsantrasyon Phe türünde bulunmuştur. Yıllık bazda havada ölçülen Phe konsantrasyonu oranı %49,9 ve havada modellenen Phe konsantrasyonu oranı %58,9 olarak hesaplanmıştır. Diğer yüksek oranlarda modellen PAH türlerinden Ace, Fl_n ve Ant sırasıyla %7,8, 13,7 ve 17,01 olarak hesaplanmıştır. BbF, BkF, BghiP, Bap, IcdP, DahA gibi 5–6 halkalı PAH'lar yıl boyunca çok düşük oranlarda $<1ng/m^3$ ölçülmüş ve modellenmiştir (Şekil 4.3).

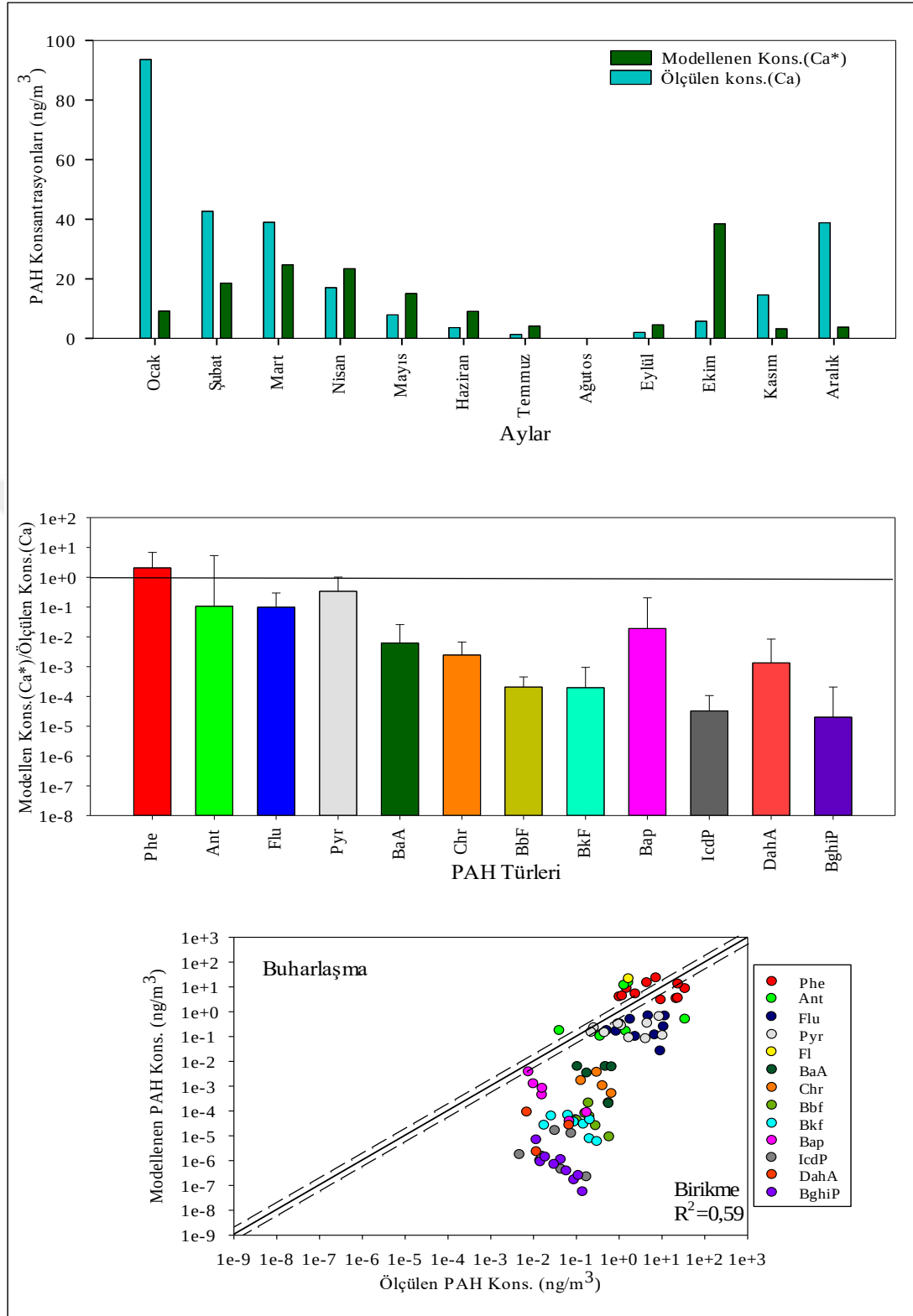
En yüksek modellenen PAH konsantrasyon değerleri Mart, Nisan ve Ekim aylarında elde edilmiştir. Bu aylarda konsantrasyon değerleri sırasıyla 22,58, 23,43 ve 33,64 ng/m^3 olarak belirlenmiştir. En düşük konsantrasyon değerleri ise Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında elde edilmiştir. Bu sıcak aylarda konsantrasyon değerleri sırasıyla 2,33, 0,001 ve 2,57 ng/m^3 olarak tahmin edilmiştir. Ekim ayında yüksek konsantrasyon değeri bulunmasının sebebi, Ace ve Fl'nin sadece bu ayda örneklenmesi ve yılın geri kalan aylarında ise tespit edilmemesidir. Ölçülen ve modellenenler arasındaki ilişki incelendiğinde $R^2=0,6$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi genelde havadan yapraklara çökelme baskın olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Bacci ve ark. (1990) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

4.3.3. Riederer (1990) model sonuçları

Riederer (1990) tarafından sunulan denklem 2.18'i kullanarak yaprak/hava dağılım katsayısı hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamada bir yıl boyunca zeytin ağaçlarının yapraklarından toplanan konsantrasyon değerlerini kullanarak, havadaki konsantrasyon değerleri tahmin edilmiştir. Hesaplardan elde edilen sonuçlara göre en yüksek konsantrasyon değerleri sırasıyla Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Ekim aylarında 18,57, 24,69, 23,39, 15,06 ve 38,46 ng/m³ olarak tahmin edilmiştir (Şekil 4.4). Ekim ayındaki konsantrasyon değerinin yüksek çıkması, Bacci ve ark. (1990) modelinde açıklandığı gibi aynı ayda iki PAH türünün yani Ace ile Fl'nin bu ayda görülmesidir. Ölçülen ve modellenen değerler arasındaki ilişkiye bakıldığında $R^2=0,59$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.4'de gösterildiği üzere yaz aylarında yapraklardan havaya buharlaşma gerçekleşmektedir. Kış ve ilkbahar aylarında ise havadan yapraklara çökeltme gözlenmiştir. $\sum_{14}$ PAH türleri içinde en yüksek konsantrasyona sahip olanlar Phe, Ant ve Fl türleridir.



Şekil 4.4. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Riederer (1990) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

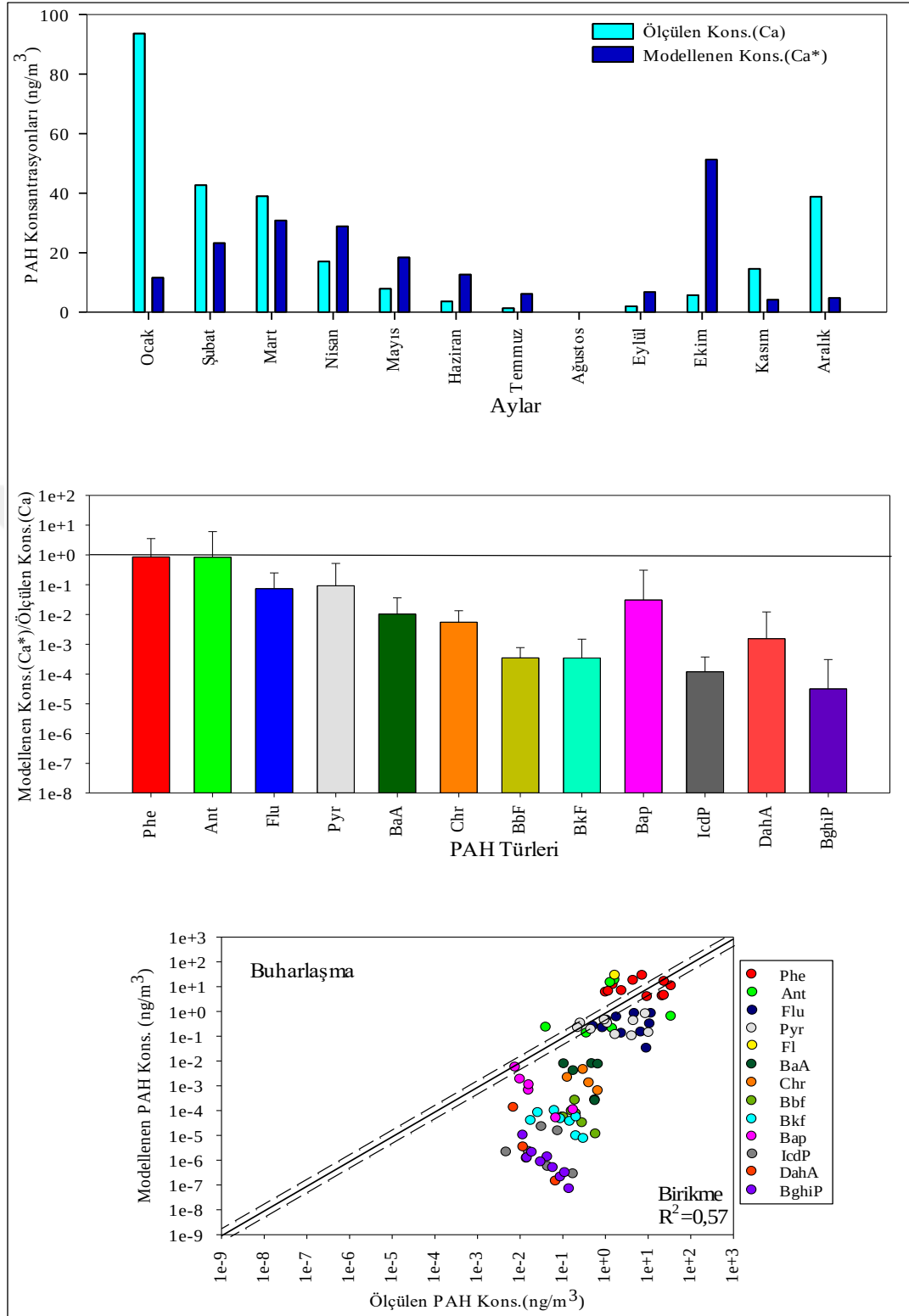
4.3.4. Barber ve ark. (2004) model sonuçları

Barber ve ark. (2004) sunduğu yöntemle yukarıda verilen denklemlerden 2.19–2.22 kullanılarak yaprak–hava katsayısı hesaplanmıştır. Denklemlerdeki hacimsel fraksiyonlar Çizelge 3.1’de verildiği üzere literatürde yapılan benzer çalışmalardan alınmıştır. Yapraklardaki lipid oranı deneysel olarak bir yıldaki ölçülen konsantrasyonlarla beraber elde edilmiştir.

Şekil 4.5’te gösterildiği üzere en yüksek konsantrasyonların tahmin edildiği Şubat, Mart, Nisan ve Ekim aylarında toplam PAH konsantrasyonları sırasıyla 23,22, 30,86, 28,89 ve 51,26 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Havada en yüksek oranda modellenen PAH türleri; Phe, Fl, Ant, Ace, Flu, Pyr olarak bulunmuştur. En yüksek orana sahip bu PAH türlerinin yüzde oranları sırasıyla %57,51–14,08–16,97–7,98–1,88–1,53 olarak hesaplanmıştır. Geriye kalan 8 PAH türünün ise yüzde oranları 1’in altında hesaplanmıştır. PAH türlerinin konsantrasyon oranlarının hesaplamasının ana nedeni, örneklenen bölgedeki buharlaşan veya havadan yaprağa biriken PAH bileşiklerinin geçişini göstermektir.

Şekil 4.5’de gösterildiği üzere sıcak aylarda modellenen konsantrasyonların ölçülen konsantrasyonlardan yüksek olması nedeniyle, Haziran, Temmuz, Eylül ve Ekim aylarında modellenen/ölçülen değerleri 1’in üzerindedir. Bu durum, yapraktan havaya buharlaşma olduğunu göstermektedir. Ağustos ayındaki Σ_{14} PAH türü 0,027–0,006 ng/m³ olarak örneklenmiş ve modellenen değerlerin çok düşük olması dikkat çekmiştir.

Soğuk aylardan olan Ocak, Şubat, Mart, Kasım ve Aralık aylarındaki sonuçlar havadan yaprağa geçiş olduğunu göstermiştir. Ölçülenler ve modellenenler arasındaki ilişkiyi belirleme adına regresyon hesaplaması yapılmış ve R² değeri 0,57 olarak bulunmuştur. Örneklerin farklı sıcaklıklarda ölçülmesi ve yaprağın her ay için farklı lipid oranlarına sahip olması verilerin arasında birtakım salınımlara yol açmıştır.

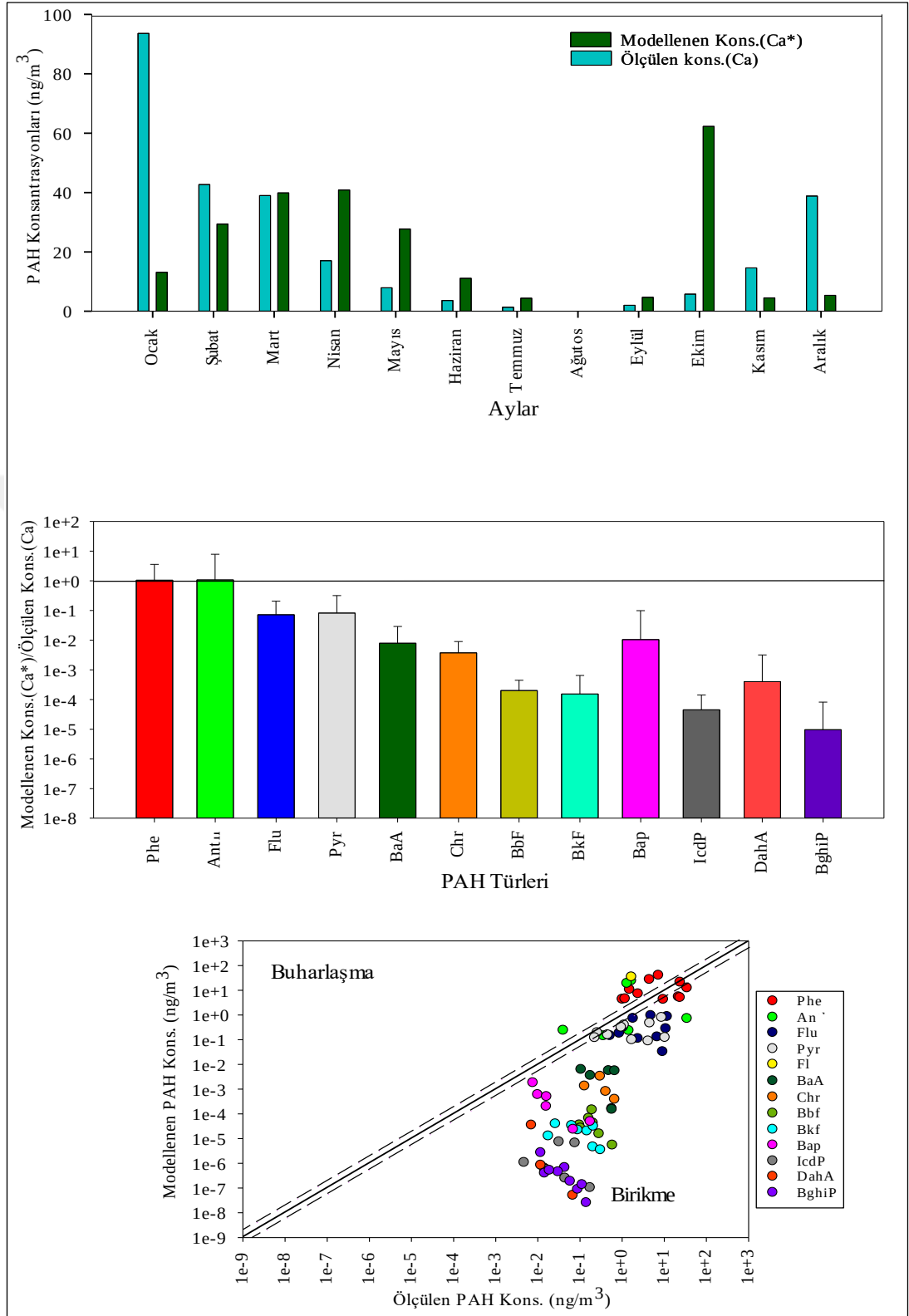


Şekil 4.5. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Barber ve ark. (2004) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

4.3.5. Kim ve ark. (2014) model sonuçları

Riederer modelini güncelleyen Barber ve arkadaşlarının çalışmasına dayanarak, K_{LA} dağılım katsayısının hesaplanabileceği ön görülmüştür. Kim ve ark. (2014), K_{GA} ve K_{CA} için iki farklı denklem sunmuştur. Bu modelde K_{OA} ve K_{AW} değerleri etkili faktörlerdir. Ölçülen sıcaklıkların K_{OA} ve K_{AW} değerlerine göre sıcaklık düzeltmeleri yapılmıştır. Yapraklardaki lipid ve katı madde oranları laboratuvar çalışması ile elde edilmiştir. Modelde yer alan hava ve kütükülün hacimsel fraksiyonları, literatürde bulunan benzer çalışmalardan alınmıştır. Çalışma kapsamında ilk olarak $\log K_{OA}$ değeri düzeltilmesi yapılmış ve ardından lipid ve kütükül dağılım katsayıları denklem 2.28 ile 2.29 hesaplanmıştır. Yaprak–hava dağılım katsayısını hesaplayabilmek için elde edilen lipid ve kütükül dağılım katsayılarıyla literatürden seçilen hacimsel fraksiyonlar denklem 2.18’e yerleştirilerek havada olması gereken PAH konsantrasyonları tahmin edilmiştir. Yapılan hesaplamalarda modellenen ve ölçülen konsantrasyonlar Şekil 4.6’da sunulmuştur. Modellenen en yüksek PAH konsantrasyonları Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Ekim aylarında sırasıyla 29,4, 39,93, 40,83, 27,68 ve 62,31 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır.

Yüksek oranlarda modellenen Phe, Ant, Fl, Ace ve Flu sırasıyla %57,17, 17,73, 14,00, 8,46 ve 1,5 olarak hesaplanmıştır. Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA, BghiP türlerinin oranları ise yüzde olarak 1’den düşük hesaplanmıştır. Sıcak aylarda modellenen konsantrasyonların yüksek olması ve modellenen/ölçülen konsantrasyon oranlarının birden yüksek olmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.6’da modellenen ile ölçülen değerler arasındaki ilişki gösterilmiştir. En çok buharlaşmanın gerçekleştiği aylar sırasıyla Mayıs, Haziran, Temmuz, Eylül ve Ekim aylarıdır. Mart ayının yıllık ortalama modellenen/ölçülen PAH değerinin oranları 1’çok yakın yani 0,98 bulunarak dengeye çok yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ölçülen ve modellenen değerler arasındaki ilişki $R^2=0,6$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.6. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Kim ve ark. (2014) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

4.3.6. Trapp ve Matthies (1995) model sonuçları

Hollanda'da yapılan çalışmada doğal ve tarımsal topraklardaki bitki örtüsünü temsil eden parametreler seçilerek gaz fazındaki hava ve yapraklar arasında difüzyon değişimi incelemiştir. Havanın gaz fazıyla toprak ve kök geçişi için farklı denklemler kullanılmıştır. Trapp ve Matthies tarafından bitkilerin yer üstü kısımları için genel bir tek dağılımlı modelle toprak/kök dağılım katsayısı hesaplanmıştır (Severinsen ve Jager 1998).

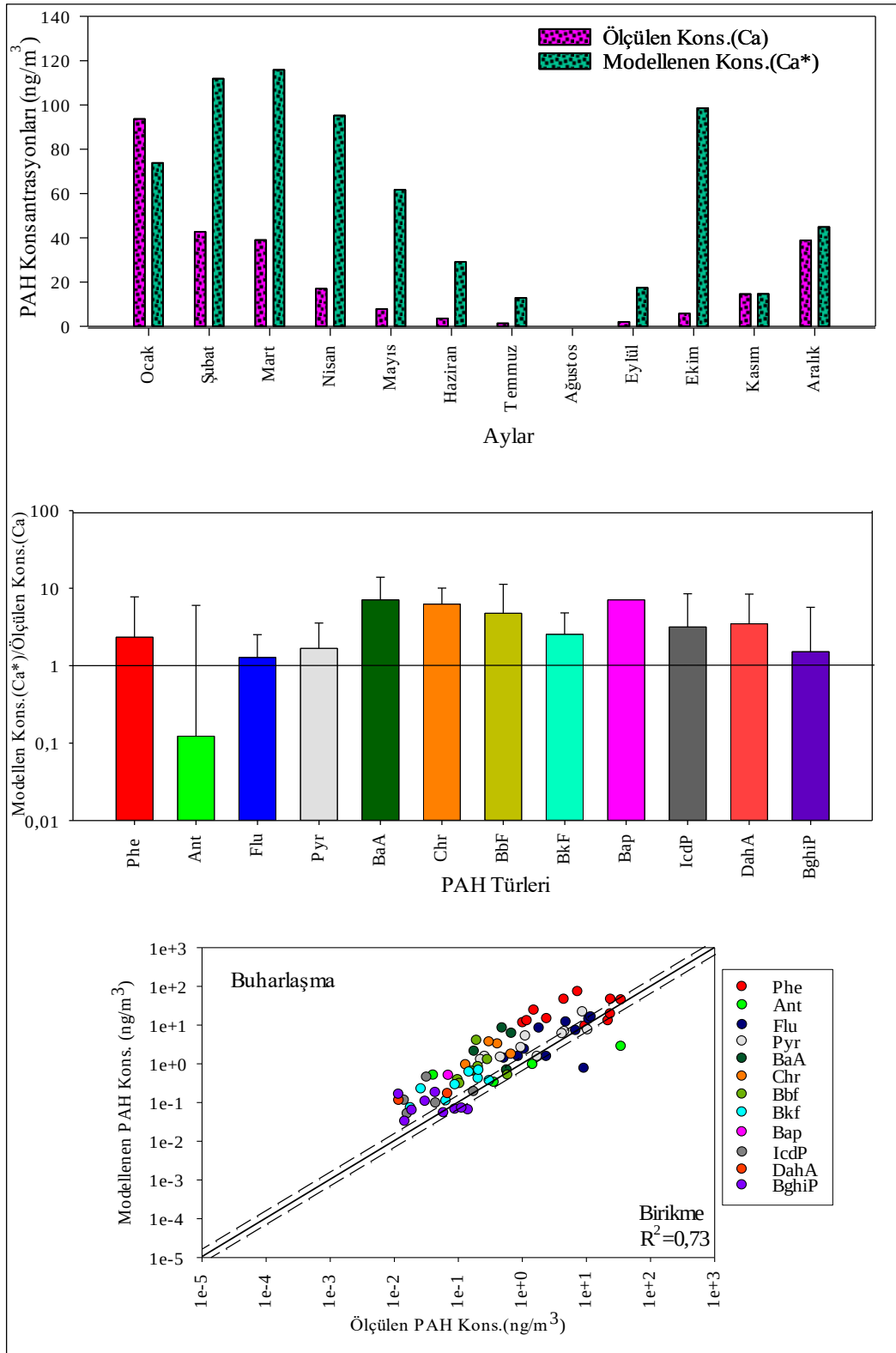
Polder ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmada insan sağlığı ve çevrede yaşayan canlılar için bir risk değerlendirme sisteminde iki modelin (Riederer ve Trapp-Matthies) uygulanmasını otsu bitkilerde, ladin ve açelya ağaçları ile karşılaştırmıştır. İki modelin otsu bitkilerde ve ağaçlarda deneysel ve modellenen BCF değerleri karşılaştırdığında, Trapp-Matthies modeli otsu bitkilerde değişkenler arasındaki ilişki $n=10$, $R^2=0,95$ ve ladin açelya ağaçlarına $n=20$, $R^2=0,71$ olarak hesaplanmıştır. Yani otsu bitkilerdeki sonuçların daha yakın ve ağaç verilerinin ise daha dağınık olduğu saptanmıştır. Buna rağmen eski çalışmalara göre başarılı yani ölçülen BCF değerleri modellenen BCF değerlerine uyum sağlamıştır. Riederer'in 10^7 'nin üzerindeki K_{LA} değerlerinde öngördüğü kirletici seviyeleri deneysel olarak ölçülen seviyelere göre daha dağınık sonuçlar verirken, Trapp ve Matthies metodu ile hesaplanan K_{LA} değerleri düşük ve deneysel verilere daha yakın sonuçlar vermiştir (Polder ve ark. 1998). Yani Trapp ve Matthies modelinin daha başarılı olduğu kanıtlanmıştır.

Collins ve Finnegan (2010) tarafından toprak hava bitki yolu dahil olmak üzere organik kirleticilerin bitkiye geçişinin modellenmesi adına yapılan çalışmada Bacci, Riederer ve Trapp ve Matthies modelleri karşılaştırılmıştır. $\log K_{OA} > 9$ ve $\log K_{AW} < -3$ olan kirletici değerlerine göre toprak-hava-bitki yoluyla yüksek miktarda kirletici birikimi olduğu görülmüştür. BCF ve $\log K_{OA}$ arasındaki ilişkiye baktığında, $\log K_{OA}$ 3 ile 8 arasındaki bileşikler dengeye yakın ve $\log K_{OA}$ 8 ile 13 değerleriyse dengeden uzakta çıkmıştır. Bacci ve Riederer modellerinin tahminleri, $\log K_{OA} > 8$ değerleri düz grafik olduğu ve sırasıyla regresyon sonuçları $R^2=0,69$, ve $0,56$ olduğu için hesaba dahil edilmemiştir. Ayrıca Trapp ve Matthies modelinde tüm $\log K_{OA}$ değerleri, deneysel BCF'ye yakın ve doğrusal ilişkileri ($R^2=0,9$) olduğu için hesaba dahil edilmiştir. Sonuç olarak havadaki kirleticilerin tahmin edilmesinde Trapp ve Matthies modeli seçilmiştir (Collins ve Finnegan 2010).

Genelde kullanılan denklemlerde yaprakların yapı özelliğine ve kirleticinin suda çözünürlüğüne bağlı katsayıları kullanılarak model hesaplaması yapılmıştır (Bacci ve ark. 1990). Ancak Tarpp-Matthies modeli yaprağın iletkenliği, yoğunluğu, ve metabolizmasına bağlı olan büyüme ve seyrisme gibi faktörleri kapsamaktadır (Trapp ve Matthies 1995).

Çalışmamızda, öncelikle K_{OW} ile K_{AW} değeri için 12 aylık süreçte sıcaklık düzeltmeleri hesaplanmıştır. Yaprak-su ve yaprak-hava dağılım katsayıları 2.33 ve 2.34 denklemleriyle hesaplanarak, yaprağın PAH alımı ve aktarımı terimleri (α ve β) denklem 2.31 ile 2.32 yardımıyla hesaplanmıştır. Son olarak denklem 2.36 ile BCF değeri elde edilmiştir.

Trapp ve Matthies modeli, aynı aylarda başka modellerle elde edilen değerlere göre yaklaşık 5 kat daha yüksek sonuç vermiştir. Bunun sebebi, muhtemelen yaprağın büyüme periyodunda havaya buharlaşan PAH miktarı ile açıklanabilir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere toplam bir yıldaki PAH’ların konsantrasyon oranı Kasım, Aralık ve Ocak aylarında havada ölçülen konsantrasyon değerleri ile yapraklardan modellenen sonuçlar dengededir. PAH konsantrasyon oranlarına göre geriye kalan 9 ayda yapraktan havaya buharlaşma olmuştur. Soğuk aylarda havada modellenen PAH konsantrasyonları ile ölçülen değerler benzer sonuçlar verirken, sıcak aylarda ölçülen konsantrasyonlar modellenen konsantrasyonlardan oldukça uzak ve farklı sonuçlar vermiştir. 14 PAH türü için ölçülen ve modellenen konsantrasyonlar regresyon işlemine tabi tutulduğunda, dengeye yakın ayların (Ocak, Kasım ve Aralık) verilerinin diğer modellere göre nispeten daha iyi regresyon değeri ($R^2=0,73$) kazandığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Trapp ve Matthies (1995) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

4.3.7. Müller ve ark. (1994) model sonuçları

Havadaki PAH konsantrasyonunun modelleme için Müller ve ark. (1994) tarafından sunulan denklem 2.42'yi kullanarak hesaplama yapılabilir. Yapılan hesaplamada bir yılda Σ_{14} PAH türleri için modellenen ve ölçülen konsantrasyonlar arasında yaklaşık 2 katlık bir fark hesaplanmıştır (Şekil 4.8).

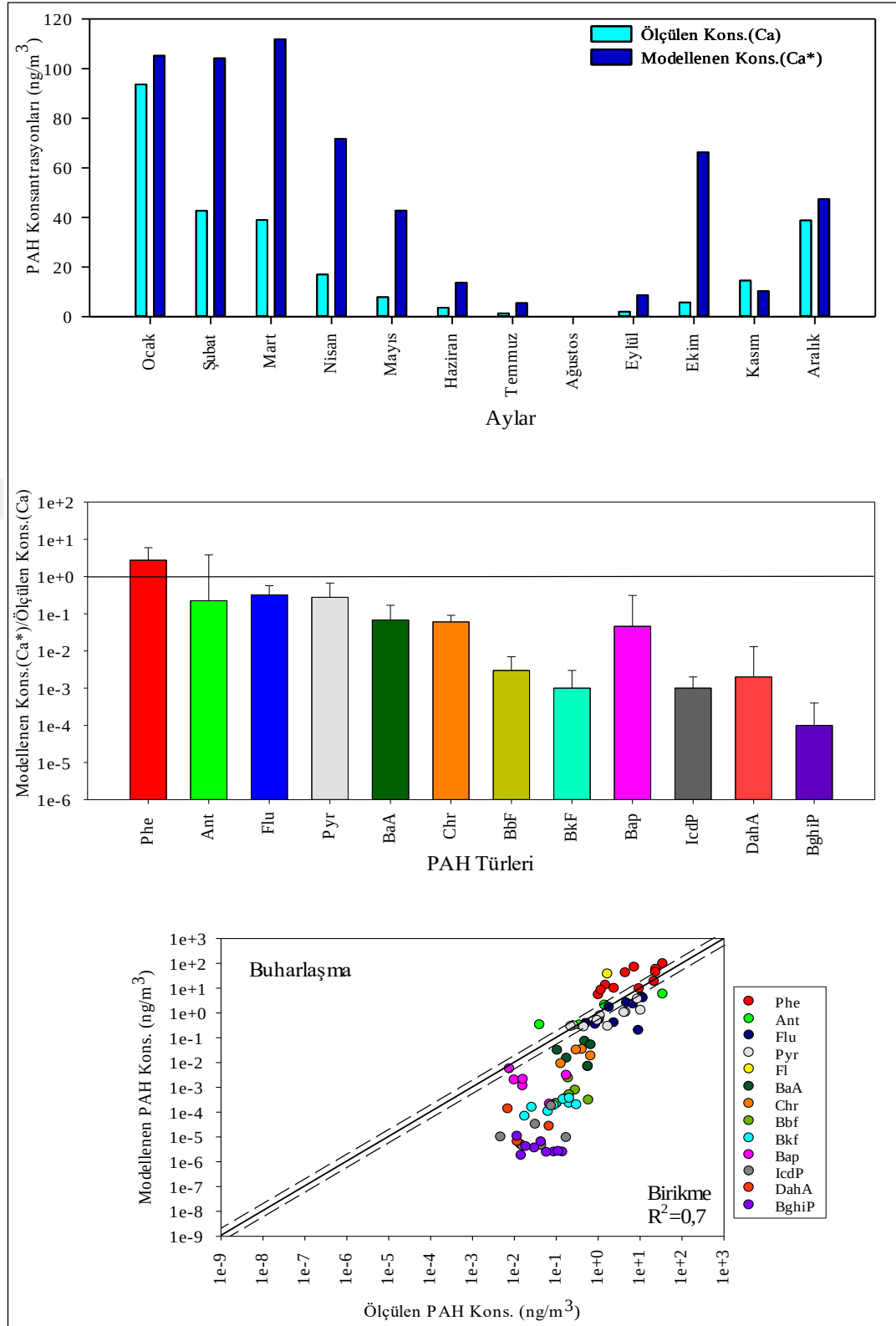
En yüksek konsantrasyonlar Ocak, Şubat, Mart ve Nisan aylarında sırasıyla 105,19–104,18–111,87–71,71 ng/m³ olarak tahmin edilmiştir. Bu tür denklemler kompleks yapıdadır ve etkili faktörlerin birbirine orantılı yükselme ve düşmelerine sebep olabilmektedir. Örneğin; yapraktaki lipit oranı, K_{AW} ve K_{OW} sıcaklık düzeltmeleri etkili faktörlerdir ve bu düzeltmelerden sonra hesaplamalar, modellenen konsantrasyonların yaklaşık 10 kat azaldığını göstermiştir. Beklendiği üzere soğuk aylarda PAH konsantrasyonları yüksek miktardadır ve daha önce yapılan çalışmalara benzerlik göstermiştir (St-amand ve ark. 2009, Zhao ve ark. 2018, Sari ve ark. 2021a). Yaz aylarında Σ_{14} PAH türleri için modellenen konsantrasyon değerleri sırasıyla Haziran, Temmuz, Ağustos ve Eylülde 13,75, 5,51, 0,006 ve 8,7 ng/m³'tür. Deneysel olarak belirlenen yani ölçülen veriler ise sırasıyla 3,62, 1,37, 0,027 ve 2,02 ng/m³ olarak belirlenmiştir (Şekil 4.8). PAH konsantrasyonlarının düşük olarak belirlenmesi, daha önce açıklandığı gibi yaz mevsimlerinde ısıtma kullanılmamasından kaynaklanmaktadır (Feng ve ark. 2019).

Ocak, Kasım ve Aralık aylarında modellenen/ölçülen değerler başka aylara göre denge durumuna daha yakın bulunmuştur. Sıcak aylarda yapraktan havaya buharlaşma gözlenirken, Ağustos ayı için oluşturulan grafik değerlerinin birikme bölgesinde olmasının nedeni PAH seviyelerinin düşük miktarlarda (0,006–0,027 ng/m³) tahmin edilmesi ve ölçülmesidir. Bu sebeple, Ağustos ayı için elde edilen veriler ihmal edilebilir. Çünkü Ağustos ayı için modellenen/ölçülen değerler matematiksel işlemi yapıldığında, elde edilen sonuçlar başka aylar ile kıyaslandığında çok yüksek bulunmuş ve yaprakta çok yüksek biriktiğini göstermiştir. Bu sebeple, sonuçların yanlış olduğu kabul edilip, Ağustos ayı verileri göz ardı edilmiştir.

Denge durumu için modellenen/ölçülen değerler 1'e yakın olmalıdır (Sari ve ark. 2021a). Modellenen konsantrasyonlar, sıcak aylarda ölçülen konsantrasyonlardan yüksek olduğu

için yapraklardan havaya buharlaşma olduğu söylenebilir. 12 ay boyunca tüm PAH türlerinin modellenen ve ölçülen konsantrasyonları için regresyon hesaplanmıştır ve $R^2=0,7$ olarak yakın değerler göstermiştir. Sıcak aylarda yapraklardan havaya buharlaşama olduğu ancak soğuk aylarda modellenen/ölçülen konsantrasyonların dengeye yakın olduğu tahmin edilmektedir.





Şekil 4.8. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Müller ve ark. (1994) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

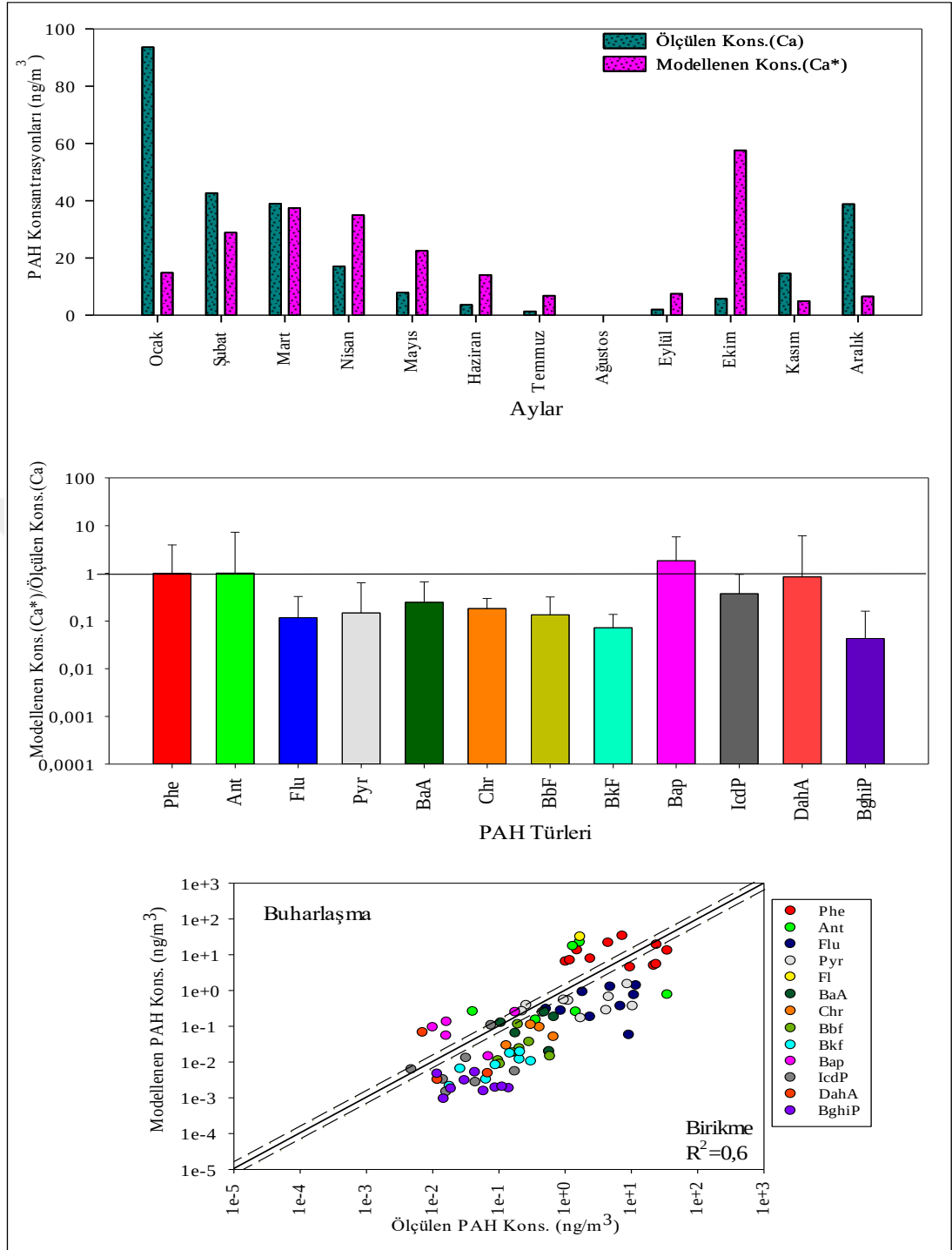
4.3.8. Steyaert ve ark. (2009) model sonuçları

Yaprak/hava dağılım katsayısının hesaplanabilmesi için, denklem 2.44–2.47 Steyaert ve ark. (2009) türettiği modeli kullanılarak; kirleticinin havadan kütikül yoluyla yaprak içerisine alımı (K_{in}), kirleticinin yapraktan havaya buharlaşma ile geçişi (K_{out}) ve yaprağın büyüme seyrelmesi (K_{growth}) oranı incelenmiştir. İlk olarak yukarıdaki denklemlerde kullanılacak faktörleri hesaplayabilmek için araştırmalar yapılmış ve araştırma sonuçları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Modelde kullanılan K_{AW} ve K_{OA} dağılım katsayıları sıcaklık düzeltmeleri aylara göre yapılmıştır. Kalan tüm faktörlerin değerlerin matematiksel hesaplamaları ardından BCF değeri elde edilmiştir. Ana denklem olan $BCF=CI/Ca$ denklemiyle, yapraklardaki konsantrasyonlar kullanılarak, havadaki konsantrasyon değerleri tahmin edilmiştir.

Modellenen PAH konsantrasyonları içinde konsantrasyon sıralaması şu şekilde gerçekleşmiştir: Phe, Ant, Fl, Ace, Flu ve Pyr.

Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Ekim aylarında PAH konsantrasyonları sırasıyla 28,86, 37,45, 34,98, 22,52 ve 57,64 ng/m³ olarak tahmin edilmiş ve ölçülenden daha yüksek konsantrasyonlarda tahmin edilmiştir (Şekil 4.9). Denge durumunu açıklayabilmek için modellenen/ölçülen konsantrasyon değerlerine bağlı olarak grafik oluşturulmuştur. Şekil 4.9’de görüldüğü üzere Mart ayındaki değerlerin diğer aylara göre denge durumuna daha yakın olduğu görülmüştür. Ocak, Şubat, Kasım ve Aralık aylarında kirleticilerin havadan yaprağa geçerek birikime sebep olduğu görülmüştür. Sıcak aylarda ise modellenen/ölçülen değerler 1’den yüksek olduğu için PAH’ların yapraklardan hava ortamına buharlaşmış oldukları öngörülmüştür. Değişkenler arasındaki ilişki düşük regresyon ($R^2=0,6$) vermiştir.



Şekil 4.9. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Steyaert ve ark. (2009) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

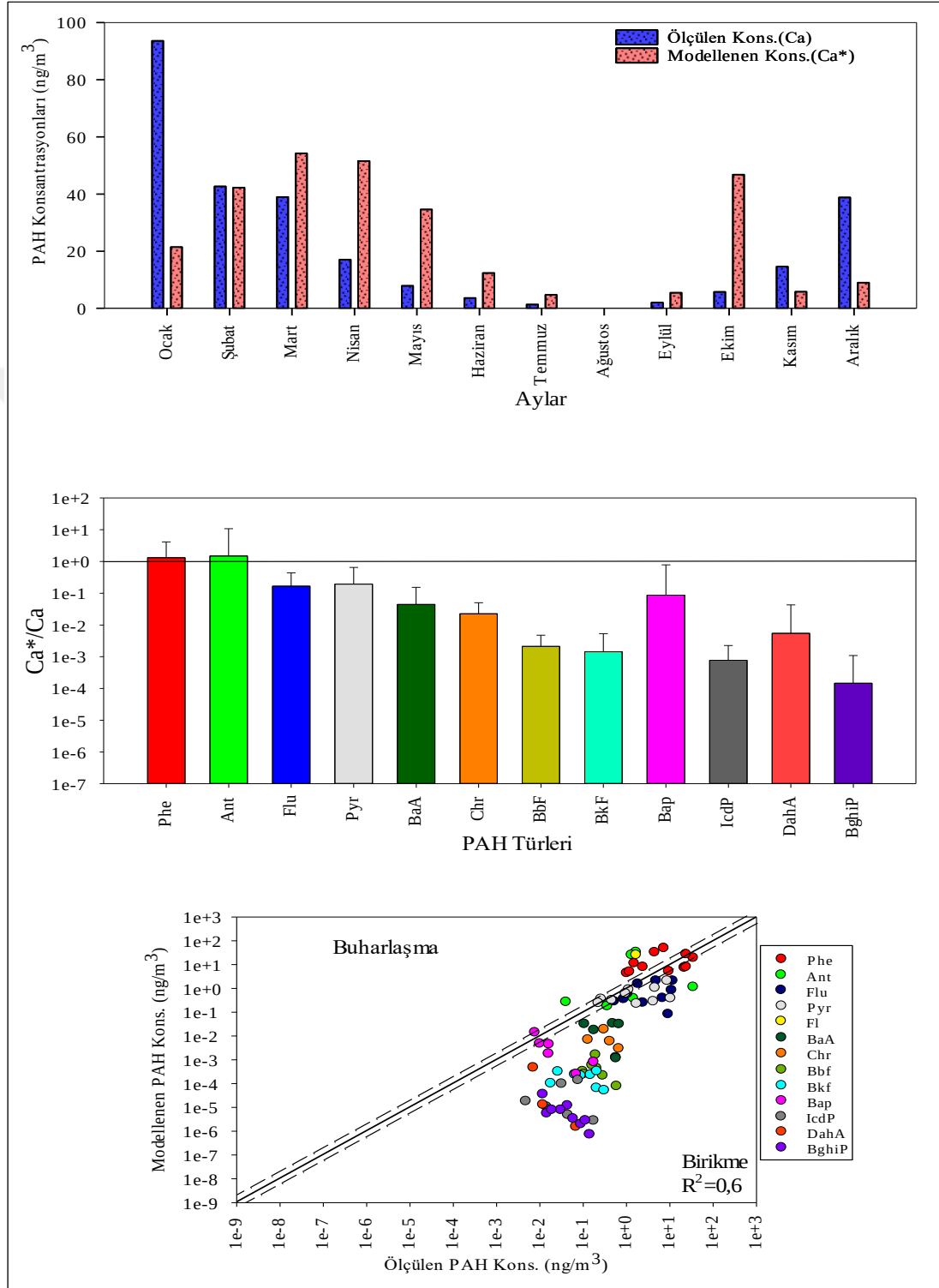
4.3.9. Bolinius ve ark. (2016) model sonuçları

Bolinus ve ark. (2016) tarafından denklem 2.48, kalıcı organik kirleticilerin (KOK'lar) ailesinden olan poliklorlu bifeniller (PCB'ler) için türetilmiştir. KOK'lar yarı uçucu özelliklerinden dolayı atmosferde partikül ve gaz fazında bulunurlar. KOK'ların konsantrasyonu oktanol–hava dağılım katsayısından (K_{OA}) tahmin edilebilir (Finizio ve ark., 1997). Farklı organik kirleticiler için oktanol–hava dağılım katsayısı değişmektedir. Bu değişim göz önüne alınarak, PAH'ların havadaki konsantrasyonunun tahmin edilmesinde bitki–hava dağılım katsayısının (K_{PA}) hesaplaması için Bolinius ve ark. modeli kullanılmıştır. Bir yıl boyunca her ay için farklı sıcaklık değerlerinde yapraklar örneklenmiş ve PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Literatürdeki K_{OA} değerleri için sıcaklık düzeltmesi yapılmıştır. Hesaplanan K_{PA} değeri, ana denklem olan $K_{PA}=Cl/Ca$ kullanılarak, havada olması gereken (Ca^*) PAH konsantrasyonu tahmin edilebilmiştir.

Bolinus ve ark. (2016) türettiği model kullanılarak havada modellenen PAH konsantrasyonlarının sonuçları diğer çalışmaların sonuçları ile benzerlik göstermiştir (Barber ve ark. 2004, Kim ve ark. 2014, Steyaert ve ark. 2009). Model ile bir yıl boyunca $\sum_{14}$ PAH türü için hesaplama yapılmıştır. Buradaki PAH'ların bulunma miktarları sırlaması şu şekilde gerçekleşmiştir: Phenanthrene, Anthracene ve Fluoranthene. Geriye kalan PAH türlerinden Ace, Flu, Pyr, BaA, Chr, BbF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP ölçülmüş, ancak düşük yüzdelerde tahmin edilmiştir.

Toplam PAH'ların en yüksek konsantrasyonları Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Ekim aylarında sırasıyla 42,26, 54,24, 51,57, 34,61 ve 46,79 ng/m³ olarak tahmin edilmiştir. En düşük toplam PAH konsantrasyonları ise Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında tahmin edilmiştir. Şekil 4.10.'da görüldüğü üzere aylara göre en yüksek ve en düşük PAH konsantrasyonları belirtilmiştir. Modellenen/ölçülen değerlerin sonucuna bakıldığında Ocak, Kasım ve Aralık aylarında havadan yaprağa birikme olduğu görülmüştür. Şekil 4.10.'da görüldüğü üzere Ağustos ayı içerisinde kirleticinin havadan yaprağa birikmesi söz konusudur. Ağustos ayının, diğer sıcak aylara uyum sağlamamasının ana nedeni, bu ayda kirletici konsantrasyonlarının 1ng/m³ seviyesinde çok düşük olmasıdır. Şekil 4.10'da görüldüğü üzere Şubat ayı konsantrasyonları denge durumuna yakın ve Haziran, Temmuz, Ekim, Kasım aylarında yapraklardan havaya buharlaşma olduğu tahmin

edilmiştir. PAH türleri arasında modellenen konsantrasyona karşılık olarak ölçülen konsantrasyonların grafiği oluşturulmuş ve regresyon değeri $R^2 = 0,6$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Bolinius ve ark. (2016) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

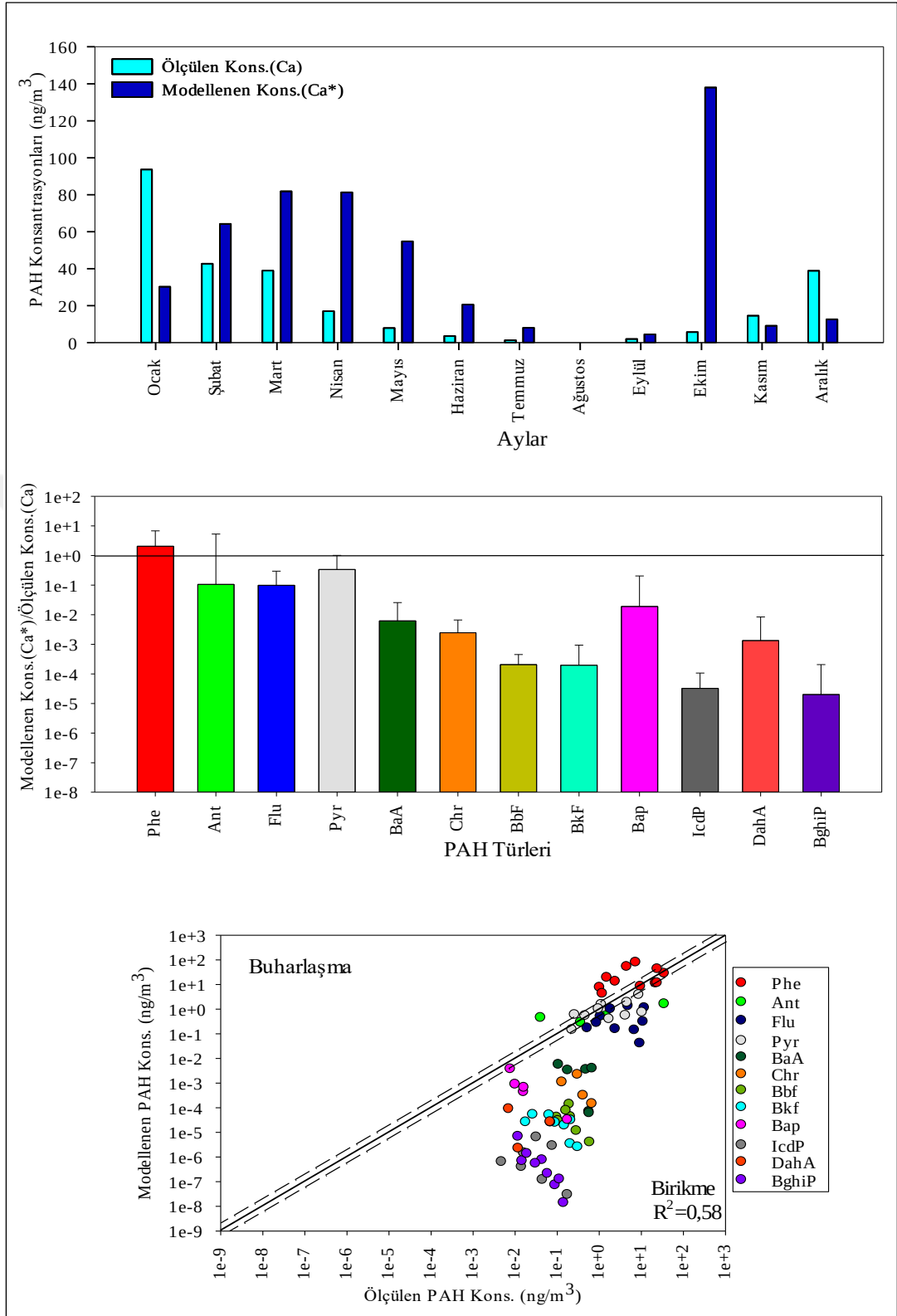
4.3.10. Kömp ve McLachlan (1997) model sonuçları

Kömp ve McLachlan (1997a) modeli için denklem 2.54'yi kullanarak yaprak–hava dağılım katsayısı hesaplanmıştır. Bu model, gazların fugasite kavramına dayanmaktadır ve model kirleticilerin soğutulmuş sıvı buharlaşma entalpisine, sıcaklık değişimine ve oktanol–hava dağılım katsayısına bağlıdır. Modelde gerekli parametrelerin K_{OA} (25°C) değeri, gaz sabiti değeri, örneklenen ve referans sıcaklık değerleri Çizelge 2.1'dan alınmıştır. Bitki–hava değişim entalpisi (ΔH_{PA}) değerleri iki şekilde hesaplanabilmektedir;

- I. Denklem 2.52 ile sabit gaz değerleri $\text{kJ/mol}^{\circ}\text{K}$ cinsinden hesaplanır ve Çizelge 3.3'den PAH'ların B değerleri kullanılarak hesaplaması yapılabilir.
- II. Denklem 2.51, PCB'ler için türetilmiştir ancak benzer organik kirleticilerinin buharlaşma entalpi değerleriyle başarılı sonuç verdiği görülmüştür. Bu çalışmada yukarıda anlatılan iki denklem ile hesaplanan ΔH_{PA} değerleri çok benzer ve yakın bulunmuştur.

Modelde baskın PAH türleri sırasıyla Phe, Ant, Fl ve Ace'dir (Şekil 4.11). En yüksek konsantrasyonlar Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Ekim aylarında tahmin edilmiştir. Aylara göre elde edilen PAH konsantrasyon değerleri Şekil 4.11.'da gösterilmiştir.

Ekim ayı için PAH konsantrasyonun çok yüksek tahmin edilmesinin ana nedeni, Ace ve Fl PAH türlerinin bu ay içerisinde yapraklarda ölçülebiliyor olmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşikler yarı uçucu özelliklerinden dolayı atmosferde gaz fazında bulunurlar ve düşük K_{OA} ile ΔH_{VAP} değerlerine sahiptirler (Sun ve ark. 2021). Bu nedenle, hesaplamalarda Ace ve Fl türlerinin yüksek konsantrasyonlarda tahmin edilmesini sağlamıştır. Ocak, Kasım ve Aralık aylarında havadan yaprağa birikme olmuştur ve sıcak aylarda ise yapraktan havaya buharlaşma olduğu gözlenmiştir. Verilerin arasında denge durumuna en yakın ay Şubat'tır. Şekil 4.11'da görüldüğü üzere ölçülen ve modellenen PAH türleri arasındaki regresyon $R^2 = 0,58$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Kömp ve McLachlan (1997) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

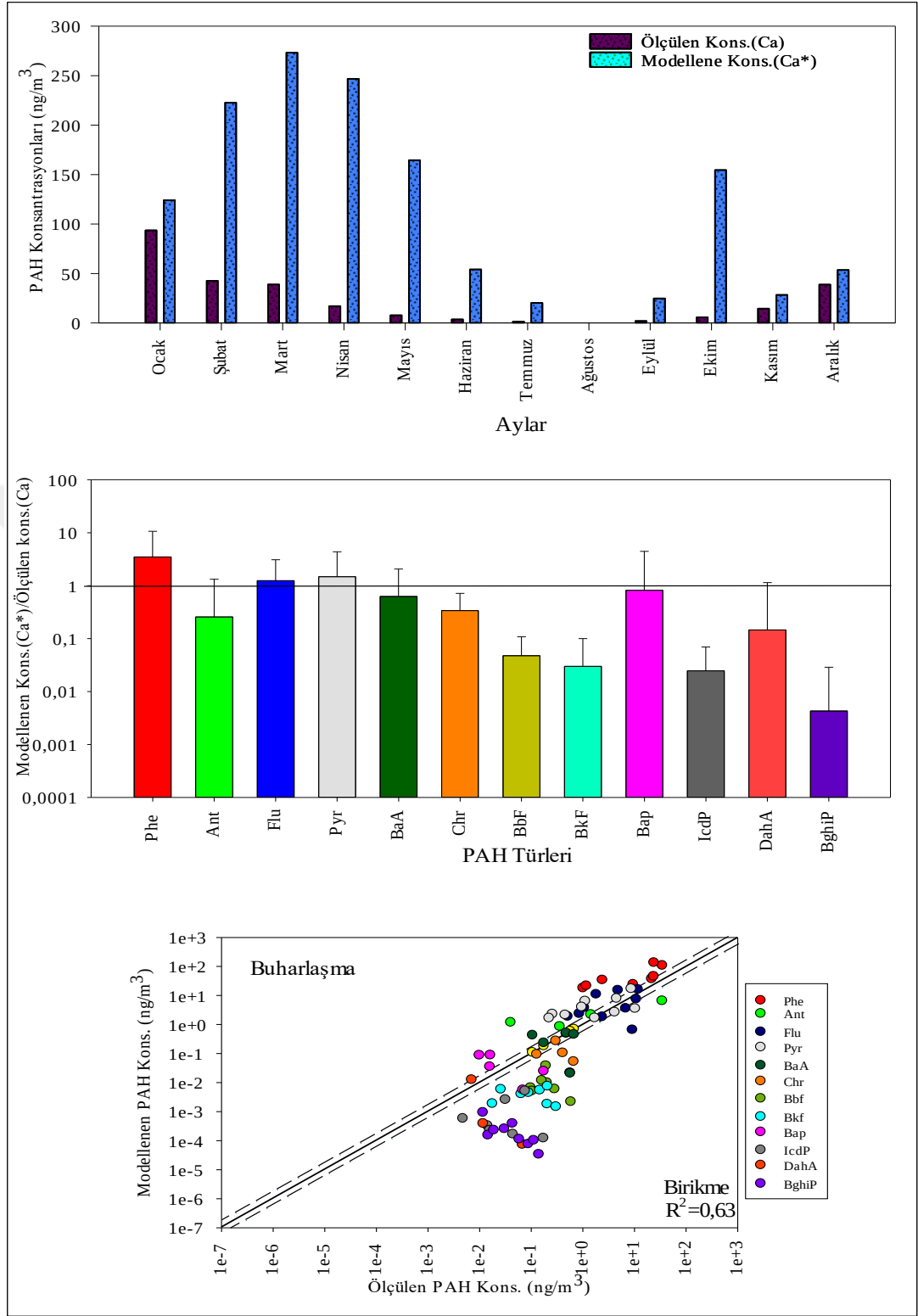
4.3.11. Taylor ve ark. (2020) model sonuçları

Taylor ve ark. (2020) tarafından türetilen tarım bitkileri ile hava arasındaki pestisitlerin geçişini inceleyen bu model, PAH kirleticileri için zeytin yapraklarında benzer sonuçları vermiştir. Yapraklardaki lipit oranları yükselince modellenen konsantrasyon değerleri düşüş göstermektedir. Denklem 2.55, Taylor ve ark. (2020) modeli, diğer modellere göre yüksek sonuçlar vermiş olup bunun olası sebebi, modelin çim ve bitki yapraklarına göre türetilmiştir olmasındandır. Ancak düşük lipit içeren ağaç ve bitkilerde daha başarılı sonuçlar vermesi öngörülmektedir. Ayrıca, yüksek K_{OA} değerlerine sahip organik kirleticiler sınıfından olan özellikle $\log K_{OA} > 11$ değerlerine sahip PAH türlerinde, modellenen/ölçülen değerler K_{BA} değerlerine orantılı sonuçlar vermiştir. Bu durum da Taylor ve ark. (2020) modelinin başarılı olduğunu kanıtlamıştır.

Modelle bulunan PAH türlerinde baskın olanlar sırasıyla Phe, Ant, Fl ve Flu'dur. Geriye kalan yüzdelik kısımları ise Ace, Pyr, BaA, Chr, BbF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP kirleticileri oluşturmuş ancak bu PAH türleri görüldüğü üzere düşük yüzdelerde tahmin edilmiştir.

En yüksek konsantrasyonlar Ocak, Şubat, Mart, Nisan, Mayıs ve Ekim aylarında sırasıyla bulunmuştur. PAH kirleticisi için hava ortamında en düşük konsantrasyonlar ise Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında tahmin edilmiştir. Şekil 4.12'de aylara göre PAH kirleticilerinin modellenen konsantrasyon değerleri gösterilmiştir.

PAH kirleticileri için Ocak, Kasım ve Aralık aylarında modellenen/ölçülen konsantrasyon değerleri 1'e yakın olarak bulunmuş yani denge durumuna yakın oldukları belirlenmiştir. Sıcak aylarda yapraklardan havaya buharlaşma olduğu görülmüştür (Şekil 4.12). PAH türleri arasındaki ilişkiyi hesaplamak için regresyon değeri hesaplanmış ve $R^2=0,63$ olarak bulunmuştur. Bu durumda regresyon değeri nispeten güçlü bir ilişki olduğunu ve modelin başarılı olduğunu göstermiştir.

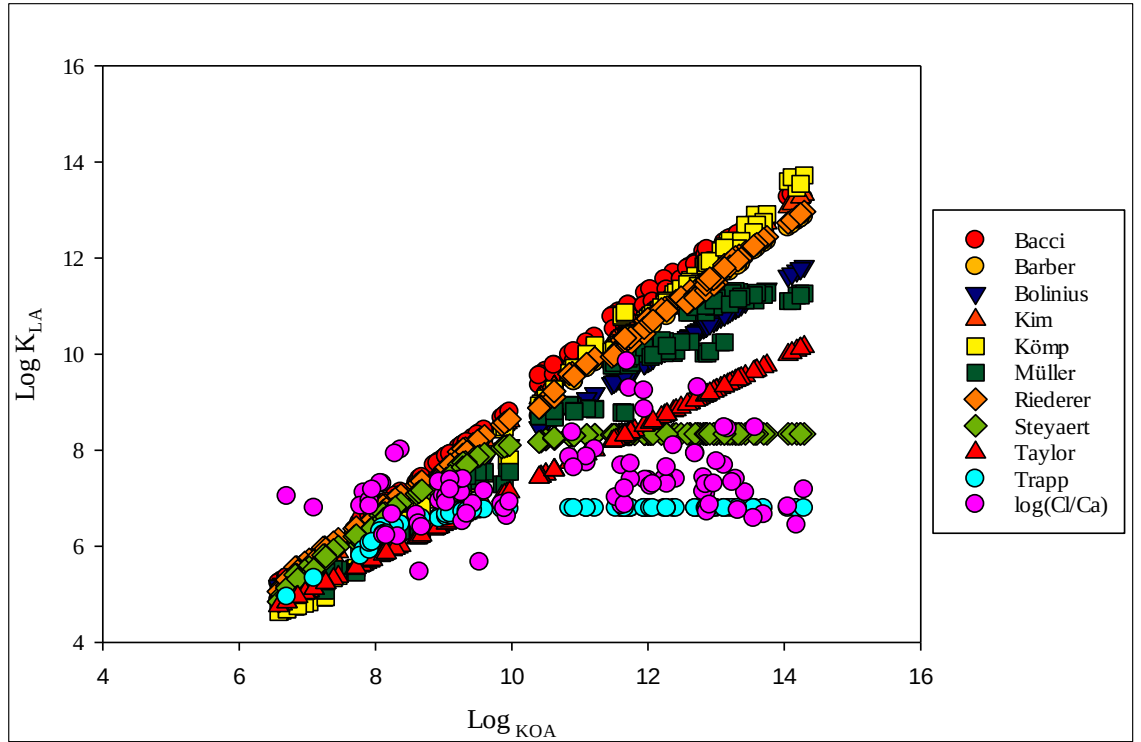


Şekil 4.12. Atmosfer ve bitki bileşenlerinde ölçülen ile Taylor ve ark. (2020) modeli ile hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri

4.4. K_{OA} ile Yaprak–Hava Dağılım Katsayısının (K_{LA})’nin Karşılaştırması

Collins ve Finnegan (2010), Ding ve ark. (2014), Polder ve ark. (1998) çalışmalarında Trapp ve Matthies modelini, Bacci ve Riederer modeliyle karşılaştırarak doğruluğuna bakmıştır. Yukarıda yapılan çalışmalara dayanarak, tüm modellerin verdiği sonuçlar birbiri ile kıyaslanmış ve $\log K_{OA}$ değerinin $\log K_{LA}$ ’ya karşı grafikleri Şekil 4.13’te gösterilmiştir.

14 PAH türü için sıcaklık düzeltmesi yapılan $\log K_{OA}$ değerleri ve farklı modeller ile hesaplanan $\log K_{LA}$ değerleri kullanılarak grafik oluşturulmuştur. Hesaplanan $\log K_{OA}$ değerleri, $\log K_{LA}$ ’ya karşı 6 ile 14 aralığında değişim göstermiştir.



Şekil 4.13. Yaprak–hava (K_{LA}) ile oktanol–hava (K_{OA}) dağılım katsayılarının logaritmik değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.13.’de görüldüğü gibi tüm PAH’lardan gelen K_{LA} değerleri ile K_{OA} değerleri karşılaştırılmıştır. Kullanılan modellerde ölçülen değerlerin logaritmik karşılıkları ($\log Cl/Ca$), $\log K_{LA}$ – $\log K_{OA}$ grafiğinde 6 ve 10 değerlerine karşılık gelen bölgede başarılı sonuç vermektedir. $\log K_{OA}$ değeri 10’un üzerinde olduğunda, ölçülen $\log Cl/Ca$ değerleri tahminlerden daha uzak sonuç vermiştir. Bu sonuçlar yapılan farklı çalışmalar ile

benzerlik göstermiştir (Polder ve ark. 1998, Collins ve Finnegan 2010, Ding ve ark. 2014).

Bacci ve ark. (1990) ve Riederer (1990) modelinin sonucuna bakıldığında, $\log K_{OA} > 9$ ve $\log K_{AW} < -3$ olduğunda organik kirleticilerin konsantrasyonu yakın tahmin edilememiştir. Ölçülen ile modellenen ve K_{LA} ile K_{OA} değerler arasında büyük fark olmuştur. Bacci ve Riederer (1990) denklemleri $\log K_{OA} > 9$ değerlerine sahip organik kirleticiler için sonuç vermediğini göstermiştir (Polder ve ark. 1998, Collins ve Finnegan 2010, Ding ve ark. 2014).

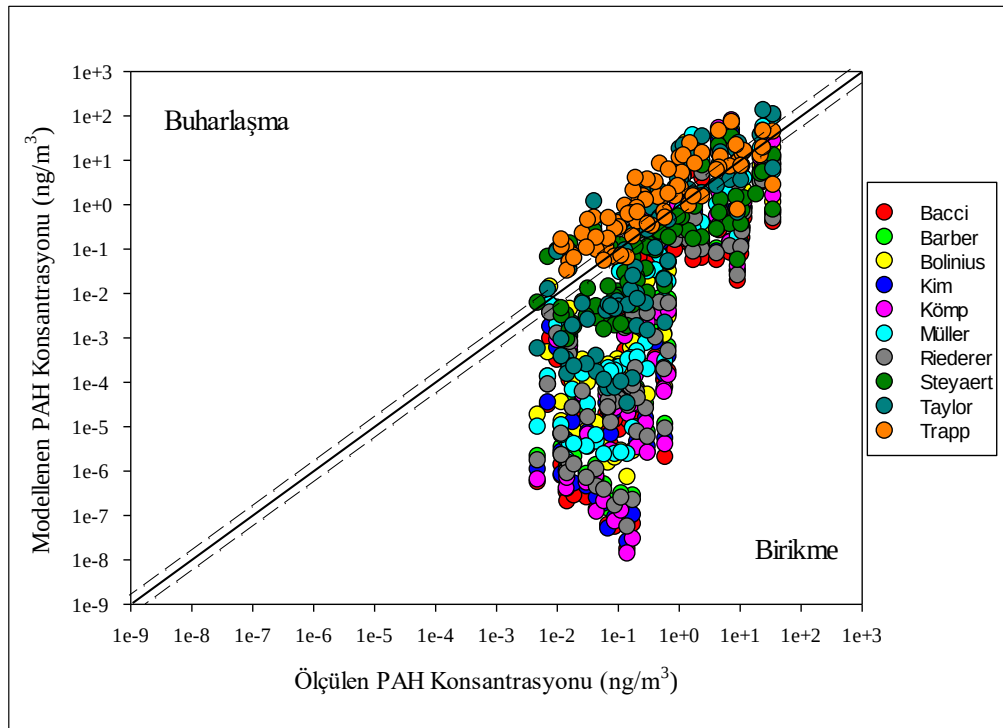
Bu çalışmada, PAH konsantrasyon değerleri Şekil 4.13’de görüldüğü gibi Bacci ve ark. (1990), Riederer (1990), Kim ve ark. (2014), Barber ve ark. (2004), Müller ve ark. (1994), Bolinius ve ark. (2016) ve Kömp ve McLachlan (1997) modellerinden gelen $\log K_{OA} > 10$ değerlere sahip PAH türlerinde, $\log(Cl/Ca)$ değerleri orantısız sonuçlar vermiştir. Yukarıda açıklaması yapılan modellerin tümü, $\log K_{OA} > 10$ değerlerine sahip PAH türleri için başarısız olmuştur. Bu modellerin $\log K_{OA} < 10$ değerlerine sahip organik kirleticiler için başarılı sonuçlar verebileceği öngörülmüştür.

Polder ve ark. (1998), Collins ve Finnegan (2010), Ding ve ark. (2014) yaptıkları çalışmalarda, $\log K_{LA}$ ’ya karşı $\log K_{OA}$ grafikleri oluşturmuşlardır. Modellerdeki değerler, $\log(Cl/Ca)$ ’ya çok yakın ve orantılı sonuçlar verdiğinden modelin başarılığı olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada oluşturulan $\log K_{LA}$ – $\log K_{OA}$ grafiğinde Trapp, Steyaert ve Taylor’un türettiği modellerden elde edilen değerler, $\log(Cl/Ca)$ ’ya yakın olmaları sebebiyle başarılı sonuçlar olarak kabul edilmiştir. Bu üç model kendi arasında kıyaslanırsa, düşük lipit oranlarına sahip olan bitkiler için Taylor ve ark. (2020) modelinin, orta ve yüksek lipitler içeren ağaç türlerinde Trapp ve Matthies (1995) ile Steyaert’ ve ark. (2009) modellerinin daha başarılı sonuçlar vereceği öngörülmüştür.

4.5. Modellenen/Ölçülen PAH Konsantrasyonlarının Tüm Modeller Üzerinden Karşılaştırılması

Farklı modeller kullanılarak $\sum_{14}$ PAH türü için hava ortamında modellenen (Ca^*) konsantrasyona karşılık hava ortamında ölçülen (Ca) konsantrasyonların grafiği çizilmiştir. Şekil 4.14’te görüldüğü üzere yapraklardan havaya buharlaşmanın en yüksek

olduğunu tahmin eden modeller; Taylor ve ark. (2020), Kömp ve McLachlan (1997), Trapp ve Matthies (1995), Bolinius ve ark. (2016) ve Müller ve ark. (1994) modelleridir. Bacci ve ark. (1990), Riederer (1990), Kim ve ark. (2014), Barber ve ark. (2004) ve Steyaert ve ark. (2009) modellerinin daha çok havadan yaprağa birikmeyi temsil ettikleri gözlenmiştir. Ağustos ayı içerisinde 14 PAH türünden sadece üç PAH türü örneklenebilmiştir. Ölçülen değer 10^{-3} ng/m³ değerine yakın olduğu için Ağustos ayında modellenen konsantrasyon sonuçları da çok düşük bulunmuştur. Dolayısıyla Ağustos ayı için elde edilen değerler ihmal edilmiştir.



Şekil 4.14. Tüm modellenen ve ölçülen değerlerin karşılaştırılması

5. SONUÇ

Bu çalışma, Bursa Uludağ Üniversitesi, Görükle Kampüs'ünde belirlenen bir zeytin ağacından onun yaprakları ve 1–2 yıllık dal örnekleri ile birlikte pasif hava örnekleyci (PHÖ) kullanarak tamamlanmıştır.

Yıl boyunca boyunca ortalama dış ortam havası, zeytin yaprağı, bir ve iki yaşındaki dal konsantrasyonları sırasıyla $24,5 \pm 4,05$ ng/m³, $468,28 \pm 374,92$ ng/g, $558,16 \pm 261,84$ ng/g, $321,02 \pm 203,48$ ng/g kuru ağırlık bazından ölçülmüştür.

Kış mevsiminde Σ_{14} PAH konsantrasyonları $44,52 \pm 25,68$ ng/m³, yaz mevsiminde ise $4,38 \pm 1,88$ ng/m³ bulunmuştur. Kış mevsiminde ölçülen yüksek PAH konsantrasyonlarının başlıca sebebinin konut ısıtma ve kötü meteorolojik şartların olmasıdır. Yapraklarda PAH konsantrasyonlarının yüksek olmasının sebebi, büyük yüzey alanlarına sahip olmalarından ve yapılarındaki özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bir yaşındaki dalların PAH konsantrasyonları ise iki yaşındaki dalların PAH konsantrasyonlarına göre daha yüksek bulunmuştur. Yukarıdaki veriler kullanılarak, 11 farklı model ile K_{BA} dağılım katsayı hesaplamaları yapılmış ve havadaki PAH konsantrasyon değerleri tahmin edilmiştir. Bu kapsamda, aşağıda genel bir değerlendirme yapılmıştır:

- I. Zhao ve ark. (2008) tarafından önerilen model kullanılarak dallardan ölçülen konsantrasyonlar ile havada olması gereken konsantrasyonlar tahmin edilmiştir. Bir ve iki yaşındaki dallardan havaya buharlaşma olduğu ve iki yaşındaki dalların Kasım ve Aralık aylarında denge durumunda olduğu görülmüştür. PAH türleri arasındaki regresyon bir ve iki yaşında olan dallarda sırasıyla $R^2=0,73$; $R^2=0,70$ olarak hesaplanmıştır.
- II. Riederer (1990) modelinde Ocak ve Aralık aylarında denge durumuna çok yakın sonuçlar elde edilmiş, ancak sıcak aylarda yapraklardan havaya buharlaşma olabileceği öngörülmüştür. PAH türleri arasındaki ilişki ise $R^2=0,59$ olarak hesaplanmıştır.
- III. Kim ve ark. (2014) ve Barber ve ark. (2004) modelleri ile Riederer (1990) modelinin lipit ve kütikül dağılım katsayıları güncelleştirilerek hesaplamalar yapılabilmektedir. Bu iki modelin sonuçları birbirine çok yakın bulunmuş ve

modellenen ve ölçülen PAH türlerinin regresyon sonuçları sırasıyla $R^2=0,6$; $R^2=0,57$ olarak bulunmuştur.

- IV. Müller ve ark. (1994) modeli ile Ocak, Kasım ve Aralık aylarında yaprakla hava arasındaki konsantrasyonların denge durumuna çok yakın olduğu bulunmuştur. Sıcak aylarda ise yapraktan havaya buharlaşma vardır ve bu modelde PAH türleri arasındaki regresyon değeri $R^2=0,7$ olarak hesaplanmıştır.
- V. Bacci ve ark. (1990), Bolinius ve ark. (2016) ve Taylor ve ark. (2020) modelleri doğrusal basit logaritmik bir denklemden oluşmaktadır ve K_{OA} değerlerine ilişki içerisindedir. Bu modellerin sonuçları benzerlik gösterirken, Ocak, Kasım ve Aralık aylarında havadan yaprağa birikme ve sıcak aylarda yapraklardan havaya buharlaşma olduğu gösterilmiştir. Taylor ve ark. (2020) modelinde ise tüm aylarda yapraktan havaya buharlaşma olmuştur. PAH türleri arasındaki regresyon sonuçları ise Bacci ve ark. (1990), Bolinius ve ark. (2016) ve Taylor ve ark. (2020) modellerinde sırasıyla $R^2=0,6$, $R^2=0,6$ ve $R^2=0,63$ olarak hesaplanmıştır.
- VI. Kömp ve Mclachlan (1997) modeli soğuk aylarda yaprakla hava arasındaki PAH konsantrasyonlarının denge durumuna yakın olduğunu ve sıcak aylarda yapraklardan buharlaşma olduğunu tahmin etmiştir. PAH türleri arasında regresyon hesaplaması ile elde edilen değer $R^2=0,58$ 'dir.
- VII. Trapp ve Matthies (1995) modeli yaprakların hacmi, yüzey alanları, iletkenliği ve büyüme seyrelme gibi başka modellerde tanımlanmayan faktörleri içermektedir. Yapılan hesaplamalarda Ocak, Kasım ve Aralık aylarında ölçülen ile modellenen konsantrasyon seviyeleri denge durumuna çok yakın bulunmuştur. Sıcak aylardaki sonuçlar ise yapraklardan hava ortamına buharlaşma olduğunu göstermektedir. Ayrıca PAH türleri arasında regresyon değeri $R^2=0,73$ olarak hesaplanmıştır.
- VIII. Steyaert ve ark. (2009) modeli, Trapp-Mattheis (1995) modelinde bulunan faktörleri ve laminar hava sınır tabakası difüzyon direncini, lipit tabakası nüfuz direncini ve yaprağın ıslak kütlelerini kapsayan bir modeldir. Yüksek lipit oranlarına sahip yaprakların örneklendiği çalışmalarda daha başarılı bir model olduğu görülmüştür. Yapılan hesaplamaların sonunda Ocak, Kasım ve Aralık aylarında havadan yaprağa birikme olduğu, Şubat ve Mart aylarında ise hava ile yaprak arasındaki değerlerin denge durumuna yakın olduğu bulunmuştur. Sıcak

aylarda modellenen değerler ise yapraktan havaya buharlaşma olduğu göstermiştir. Tüm llen ve modellenen PAH türleri arasındaki ilişkisi ise $R^2=0,6$ olarak hesaplanmıştır.

Tüm modellerde görüldüğü üzere sıcaklık değeri arttıkça yapraktan havaya buharlaşma artış olmuştur. Yapılan hesaplamalarda, ağaç bileşenlerinin lipid oranlarının tüm modellerde modellenen konsantrasyon değerlerini etkilediği belirlenmiştir. Lipit oranı arttıkça, modellenen (Ca^*) kirletici konsantrasyonları düşüş göstermiştir. $25^{\circ}C$ 'deki K_{OA} değerleri, ölçülen ortam sıcaklığına düzeltilmiş ve bu K_{OA} değerleri kıyaslandığında aralarında büyük fark gözlemlenmiştir. Bu da sıcaklık düzeltilmesinin çok etkili bir faktör olduğunu göstermiştir.

Tüm modellerde yaprak/hava dağılım katsayısı hesaplanmıştır. Düşük moleküler ağırlığına ve $\log K_{OA}<10$ sahip PAH'larda tüm modeller ölçülen konsantrasyonlara karşı orantılı ve benzer sonuçlar vermiştir. Ancak $\log K_{OA}>10$ değerlerine sahip PAH türleri için yaprak/hava dağılım katsayıları sadece Taylor ve ark. (2020), Trapp ve Mattheis (1995) ve Steyaert ve ark. (2009) modelleriyle başarılı bir şekilde tahmin edilmiştir. Bitki veya ağaç yapraklarından gelen konsantrasyonlar ile havadaki konsantrasyon seviyelerini tahmin etmek amacıyla yapılan çalışmalarda, düşük lipitlere sahip bitkiler ve çimler gibi otlarda Taylor ve ark. (2020) modeli, orta lipit oranlara sahip yapraklı, iek, bitki ve ağaç türlerinde Trapp ve Matthies (1995) modeli, yüksek lipit oranlarına sahip meyveli ağaç türlerinde ise Steyaert ve ark. (2009) modelinin kullanılabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abramov, A. V., Pchelenok, O. A., Kozlova, N. M., Borisova, I. V. 2020.** Migration patterns of toxic volatile compounds in the atmospheric air of urban areas. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* : IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*, 913:, 20–56. <https://doi.org/10.1088/1757899X/913/5/052056>
- Akyüz, M., Çabuk, H. 2009.** Meteorological variations of PM_{2.5}/PM₁₀ concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 170:, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.029>
- Arey, J., Atkinson, R. 1994.** Atmospheric Chemistry of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102(4):, 117–126.
- Bacci, E., Calamari, D., Gaggi, C., Vighi, M. 1990.** Biconcentration of Organic Chemical Vapors in Plant Leaves: Experimental Measurements and Correlation. *Environmental Science and Technology*, 24(6):, 885–889.
- Bakker, M. I., Casado, B., Koerselman, J. W., Tolls, J., Kollöffel, C. 2000.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *Science of the Total Environment*, 263(1–3):, 91–100. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00669-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00669-0)
- Barber, J. L., Kurt, P. B., Thomas, G. O., Kerstiens, G., Jones, K. C. 2002.** Investigation into the importance of the stomatal pathway in the exchange of PCBs between air and plants. *Environmental Science and Technology*, 36(20):, 4282–4287. <https://doi.org/10.1021/es025623m>
- Barber, J. L., Thomas, G. O., Kerstiens, G., Jones, K. C. 2004.** Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air – vegetation exchange and within-plant processing of POPs. *Environmental Pollution*, 128:, 99–138. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.024>
- Birgul, A., Tasdemir, Y. 2015.** Concentrations, Gas-Particle Partitioning, and Seasonal Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Four Sites in Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 68:, 46–63. <https://doi.org/10.1007/s00244-014-0105-8>
- Bohlin, P., Jones, K. C., Tovalin, H., Strandberg, B. 2008.** Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment*, 42:, 7234–7241. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.012>
- Böhme, F., Pausch, K., McLachlan, M. S. 1999.** Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability. *Environmental Science and Technology*, 33:, 1805–1813. <https://doi.org/10.1021/es980832l>
- Bolinus, D. J., Macleod, M., McLachlan, M. S., Mayer, P., Jahnke, A. 2016.** A passive dosing method to determine fugacity capacities and partitioning properties of leaves: Processes and Impacts. *Environmental Science*, 18(10):, 1325–1332. <https://doi.org/10.1039/c6em00423g>
- Burghardt, M., Schreiber, L., Riederer, M. 1998.** Enhancement of the Diffusion of Active Ingredients in Barley Leaf Cuticular Wax by Monodisperse Alcohol Ethoxylates.

- Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(4);, 1593–1602. <https://doi.org/10.1021/jf970737g>
- Caliskan, B., Küçük, A., Tasdemir, Y., Cindoruk, S. S. 2020.** PAH levels in a furniture-manufacturing city atmosphere. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124757>
- Çalışkan Eleren, S., Tasdemir, Y. 2021.** Levels, distributions, and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air and pine components. *Environmental Monitoring and Assessment*. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09028-8>
- Cao, F., Zhang, Y. X., Lin, X., Zhang, Y. L. 2021.** Characteristics and source apportionment of non-polar organic compounds in PM_{2.5} from the three megacities in Yangtze River Delta region, China. *Atmospheric Research*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105443>
- Cetin, B., Yurdakul, S., Gungormus, E., Ozturk, F., Sofuoglu, S. C. 2018.** Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived PAHs and PCBs in a heavily industrialized region. *Science of the Total Environment*, 633;., 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.145>
- Chen, Y., Zhang, A., Li, H., Peng, Y., Lou, X., Liu, M., Hu, J., Liu, C., Wei, B., Jin, J. 2020.** Concentrations and distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soils and tree bark in Inner Mongolia, northern China, and the risks posed to humans. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125950>
- Chrostowski, P. C., Foster, S. A. 1996.** A methodology for assessing congener-specific partitioning and plant uptake of dioxins and dioxin-like compounds. *Food and Agriculture organization of the united nations*, 32(11);, 2285–2304.
- Chun, M. Y. 2011.** Relationship between PAHs Concentrations in Ambient Air and Deposited on Pine Needles. *Environmental Health and Toxicology*. <https://doi.org/10.5620/eh.2011.26.e2011004>
- Chung, S. W. C., Chen, B. L. S. 2011.** Determination of organochlorine pesticide residues in fatty foods: A critical review on the analytical methods and their testing capabilities. *Journal of Chromatography A*, 1218(33);, 5555–5567. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.06.066>
- Cindoruk, S. S., Sakin, A. E., Tasdemir, Y. 2020.** Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113418>
- Climent, M. J., Coscollà, C., López, A., Barra, R., Urrutia, R. 2019.** Legacy and current-use pesticides (CUPs) in the atmosphere of a rural area in central Chile, using passive air samplers. *Science of the Total Environment*, 662;., 646–654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.302>
- Collins, C., Fryer, M., Grosso, A. 2006.** Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, 40;., 45–52. <https://doi.org/10.1021/es0508166>
- Collins, Chris D., Finnegan, E. 2010.** Modeling the Plant Uptake of Organic Chemicals , Including the Soil–Air–Plant Pathway. *Environmental Science and Technology*, 44(3);, 998–1003. <https://doi.org/10.1021/es901941z>
- De Nicola, F., Concha Graña, E., Aboal, J. R., Carballeira, A., Fernández, J., López Mahía, P., Prada Rodríguez, D., Muniategui Lorenzo, S. 2016.** PAH detection in Quercus robur leaves and Pinus pinaster needles: A fast method for biomonitoring purpose. *Talanta*, 153;., 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.01.067>

- De Nicola, F., Maisto, G., Prati, M. V., Alfani, A. 2008.** Leaf accumulation of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Quercus ilex* L. *Environmental Pollution*, 153(2);, 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.008>
- Ding, C., Chang, W. J., Zeng, H., Ni, H. G. 2014.** Field and modeling study of PBDEs uptake by three tree species. *Science of the Total Environment*, 472; 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.141>
- Erawaty Silalahi, E. T. M., Anita, S., Teruna, H. Y. 2021.** Comparison of Extraction Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil. *Journal of Physics: Conference Series : Journal of Physics*. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1819/1/012061>
- Esen, F., Cindoruk, S. S., Taşdemir, Y. 2006.** Ambient concentrations and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban site in Turkey. *Environmental Forensics*, 7(4);, 303–312. <https://doi.org/10.1080/15275920600996099>
- Esen, F., Tasdemir, Y., Bozkurt, Y. M. 2019.** Assessments of seasonal trend, gas–particle partitioning and deposition flux of polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi–rural site. *Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1574158>
- Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N. 2008.** Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas–to–particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 88(3–4);, 243–255. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.11.022>
- Evci, Y. M., Esen, F., Taşdemir, Y. 2016.** Monitoring of Long–Term Outdoor Concentrations of PAHs with Passive Air Samplers and Comparison with Meteorological Data. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 71(2);, 246–256. <https://doi.org/10.1007/s00244-016-0292-6>
- Feng, B., Li, L., Xu, H., Wang, T., Wu, R., Chen, J., Zhang, Y., Liu, S., Ho, S. S. H., Cao, J., Huang, W. 2019.** PM_{2.5}–bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Beijing: Seasonal variations, sources, and risk assessment. *Journal of Environmental Sciences*, 77; 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.025>
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T. 1997.** Octanol–air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi–volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment*, 31(15);, 2289–2296. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00013-7)
- Gaggi, C., Bacci, E., Calamari, D., Fanelli, R. 1985.** Chlorinated hydrocarbons in plant foliage: An indication of the tropospheric contamination level. *Chemosphere*, 14(11–12);, 1673–1686. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(85\)90108-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(85)90108-0)
- Gao, Y., Collins, C. D. 2009.** Uptake pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons in white clover. *Environmental Science and Technology*, 43(16);, 6190–6195. <https://doi.org/10.1021/es900662d>
- Garriga, G., Grimalt, J. O., van Drooge, B. L. 2014.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles (*Pinus Halepensis*) along a spatial gradient between a traffic intensive urban area (Barcelona) and a nearby natural park. *Atmospheric Pollution Research*, 5(3);, 398–403. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.046>
- Gobas, F. A. P. C., Burkhard, L. P., Doucette, W. J., Sappington, K. G., Verbruggen, E. M. J., Hope, B. K., Bonnell, M. A., Arnot, J. A., Tarazona, J. V. 2016.** Review of existing terrestrial bioaccumulation models and terrestrial bioaccumulation modeling

needs for organic chemicals. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 12:, 123–134. <https://doi.org/10.1002/ieam.1690>

Golzadeh, N., Barst, B. D., Baker, J. M., Auger, J. C., McKinney, M. A. 2021. Alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons are the largest contributor to polycyclic aromatic compound concentrations in traditional foods of the Bigstone Cree Nation in Alberta, Canada. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116625>

Gopalakrishnan, V., Ziv, G., Hirabayashi, S., Bakshi, B. R. 2019. Nature–Based Solutions Can Compete with Technology for Mitigating Air Emissions across the United States. *Environmental Science and Technology*, 53(22):, 13228–13237. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01445>

Grimalt, J. O., Van Drooge, B. L. 2006. Polychlorinated biphenyls in mountain pine (*Pinus uncinata*) needles from Central Pyrenean high mountains (Catalonia, Spain). *Ecotoxicology and Environmental Safety : Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63:, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.06.005>

Guo, X., Zhang, W., Gu, J., Chen, F., Yang, Q. 2021. The determination of the level, source, and risk of polycyclic aromatic hydrocarbon content in traditional Chinese medicines using a QuEChERS based extraction and HPLC–UV–FLD analysis. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 44(3–4):, 210–219. <https://doi.org/10.1080/10826076.2021.1883649>

He, C., Jin, J., Li, G., Wang, Y. 2016. Exchange of organohalogen compounds between air and tree bark in the Yellow River region. *Chemosphere*, 153:, 478–484. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.089>

Hites, R. A. 2010. Evaluation of Tree Bark as a Passive Atmospheric Sampler for Flame Retardants , PCBs , and Organochlorine Pesticides. *Environmental Science and Technology*, 44(16):, 6196–6201. <https://doi.org/10.1021/es101599h>

Huang, C., Shan, W., Xiao, H. 2018. Recent advances in passive air sampling of volatile organic compounds. *Aerosol and Air Quality Research*, 18:, 602–622. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.12.0556>

Hudson–Hanley, B., Smit, E., Branscum, A., Hystad, P., Kile, M. L. 2021. Trends in urinary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the non–smoking U.S. population, NHANES 2001–2014. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130211>

Hung, H., Mackay, D. 1997. A novel and simple model of the uptake of organic chemicals by vegetation from air and soil. *Chemosphere*, 35(5):, 959–977. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00182-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00182-3)

Jia, J., Bi, C., Zhang, J., Jin, X., Chen, Z. 2018. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in vegetables near industrial areas of Shanghai, China: Sources, exposure, and cancer risk. *Environmental Pollution*, 241:, 750–758. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.002>

Jiao, H., Wang, Q., Zhao, N., Jin, B., Zhuang, X., Bai, Z. 2017. Distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils around a chemical plant in Shanxi, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101198>

Kadri, T., Rouissi, T., Kaur Brar, S., Cledon, M., Sarma, S., Verma, M. 2017. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: A review. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 51:, 52–74. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.08.023>

- Kalugina, O. V., Mikhailova, T. A., Shergina, O. V. 2018.** Contamination of Scots pine forests with polycyclic aromatic hydrocarbons on the territory of industrial city of Siberia, Russia. *Environmental Science and Pollution Research*, 25:, 21176–21184. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2230-9>
- Kargar, N., Matin, G., Matin, A. A., Buyukisik, H. B. 2017.** Biomonitoring, status and source risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using honeybees, pine tree leaves, and propolis. *Chemosphere*, 186:, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.127>
- Karnchanasest, B. Satayavibul, A. 2005.** Orange jasmine leaves as an indicator of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science and Technology*, 27:, 877–888.
- Kerstiens, G. 1996.** Signalling across the divide: A wider perspective of cuticular structure–function relationships. *Trends in Plant Science*, 1(4):, 125–129. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(96\)90007-2](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(96)90007-2)
- Kim, S. J., Lee, H., Kwon, J. H. 2014.** Measurement of partition coefficients for selected polycyclic aromatic hydrocarbons between isolated plant cuticles and water. *Science of the Total Environment*, 494–495:, 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.119>
- Kindermann, G., Hüve, K., Slovik, S., Lux, H., Rennenberg, H. 1995.** Emission of hydrogen sulfide by twigs of coniferes – a comparison of Norway spruce (*Picea abies* (L.) Karst.), Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) and Blue spruce (*Picea pungens* Engelm.). *Plant and Soil*, 168–169:, 412–423. <https://doi.org/10.1007/BF00029355>
- Komp, P., Mclachlan, M. S. 1997.** Interspecies variability of the plant/air partitioning of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 31:, 2944–2948. <https://doi.org/10.1021/es970141+>
- Kömp, P., Mclachlan, M. S. 1997.** Influence of temperature on the plant/air partitioning of semivolatile organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 31:, 886–890. <https://doi.org/10.1021/es960590u>
- Kuang, Y. wen, Li, J., Hou, E. qing 2015.** Lipid–content–normalized polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the xylem of conifers can indicate historical changes in regional airborne PAHs. *Environmental Pollution*, 196:, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.018>
- Lai, F. Y., Rauert, C., Gobelius, L., Ahrens, L. 2019.** A critical review on passive sampling in air and water for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.009>
- Lai, Y. C., Tsai, C. H., Chen, Y. L., Chang–Chien, G. P. 2017.** Distribution and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial region in Kaohsiung, Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, 17:, 776–787. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.11.0482>
- Lara–Moreno, A., Morillo, E., Merchán, F., Villaverde, J. 2021.** A comprehensive feasibility study of effectiveness and environmental impact of PAH bioremediation using an indigenous microbial degrader consortium and a novel strain *Stenotrophomonas maltophilia* CPHE1 isolated from an industrial polluted soil. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112512>
- Li, J., Li, X., Xia, Y., Fan, H. Z., Fan, D., Xi, X., Ye, Q., Zhu, Y., Xiao, C. 2021.** Subgroup analysis of the relationship between polycyclic aromatic hydrocarbons and rheumatoid arthritis: Data from the National Health and Nutrition Examination Survey, 2003–2014. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145841>

- Li, Q., Li, Y., Zhu, L., Xing, B., Chen, B. 2017.** Dependence of Plant Uptake and Diffusion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Leaf Surface Morphology and Micro-structures of Cuticular Waxes. *Scientific Reports*, 7(April):, 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep46235>
- Lin, Y., Liu, H., Hseu, Z., Wu, W. 2006.** Study of transportation and distribution of PCBs using an ecologically simulated growth chamber. *Chemosphere*, 64:, 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.2005.11.065>
- Liu, X., Zhang, G., Jones, K. C., Li, X., Peng, X., Qi, S. 2005.** Compositional fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from the northern slope of Nanling Mountains, South China. *Atmospheric Environment*, 39(30):, 5490–5499. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.048>
- Lyons, S. M., Hageman, K. J. 2021.** Foliar Photodegradation in Pesticide Fate Modeling: Development and Evaluation of the Pesticide Dissipation from Agricultural Land (PeDAL) Model. *Environmental Science and Technology*, 55(8):, 4842–4850. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07722>
- Ma, W. L., Liu, L. Y., Jia, H. L., Yang, M., Li, Y. F. 2018.** PAHs in Chinese atmosphere Part I: Concentration, source and temperature dependence. *Atmospheric Environment*, 173:, 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.029>
- Marando, F., Salvatori, E., Fusaro, L., Manes, F. 2016.** Removal of PM10 by forests as a nature-based solution for air quality improvement in the Metropolitan city of Rome. *Forests*. <https://doi.org/10.3390/f7070150>
- McLachlan, M. S. 1999.** Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants. *Environmental Science and Technology*, 33(11):, 1799–1804. <https://doi.org/10.1021/es980831t>
- Motorykin, O., Santiago-Delgado, L., Rohlman, D., Schrlau, J. E., Harper, B., Harris, S., Harding, A., Kile, M. L., Massey Simonich, S. L. 2015.** Metabolism and excretion rates of parent and hydroxy-PAHs in urine collected after consumption of traditionally smoked salmon for Native American volunteers. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.083>
- Mukhopadhyay, S., Dutta, R., Das, P. 2020.** A critical review on plant biomonitors for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air through solvent extraction techniques. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126441>
- Müller, J. F., Hawker, D. W., W., C. Des 1994.** Calculation of Bioconcentration Factors of Persistent Hydrophobic Compounds in the Air/Vegetation System. *Chemosphere*, 29(4):, 623–640.
- Nam, K. J., Li, Q., Heo, S. K., Tariq, S., Loy-Benitez, J., Woo, T. Y., Yoo, C. K. 2021.** Inter-regional multimedia fate analysis of PAHs and potential risk assessment by integrating deep learning and climate change scenarios. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125149>
- Nguemté, P. M., Kengne Nouns, I. M., Djumyom Wafo, G. V., Djocgoue, P. F., Wanko, A. 2020.** Modelling PAHs transfer from polluted soil to herbaceous species in phytoremediation attempts. *Water (Switzerland)*. <https://doi.org/10.3390/w12061759>
- Nguyen, T. N. T., Jung, K. S., Son, J. M., Kwon, H. O., Choi, S. D. 2018.** Seasonal variation, phase distribution, and source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site in Ulsan, South Korea. *Environmental Pollution*, 236:, 529–539. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.080>

- Niu, L., Xu, C., Zhou, Y., Liu, W. 2019b.** Tree bark as a biomonitor for assessing the atmospheric pollution and associated human inhalation exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural China. *Environmental Pollution*, 246:, 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.019>
- Nizzetto, L., Pasture, C., Liu, X., Camporini, P., Stroppiana, D., Herbert, B., Boschetti, M., Zhang, G., Brivio, P. A., Jones, K. C., Di Guardo, A. 2008.** Accumulation parameters and seasonal trends for PCBs in temperate and boreal forest plant species. *Environmental Science and Technology*, 42(16):, 5911–5916. <https://doi.org/10.1021/es800217m>
- Odabasi, M., Cetin, E., Sofuoglu, A. 2006.** Determination of octanol–air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas–particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40:, 6615–6625. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.051>
- Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2016.** Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components. *Chemosphere*, 160:, 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.076>
- Oishi, Y. 2018.** Comparison of moss and pine needles as bioindicators of transboundary polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in central Japan. *Environmental Pollution*, 234:, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.035>
- Older, M. A. D. P., Ulzebos, E. T. J. E. M. H., Ager, D. T. J. J. 1998.** Bioconcentration of gaseous organic chemicals in plant leaves: comparison of experimental data with model predictions. *Environmental Toxicology and chemistry*, 17(5):, 962–968. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170527>
- Pereira, G. M., Ellen da Silva Caumo, S., Mota do Nascimento, E. Q., Parra, Y. J., de Castro Vasconcellos, P. 2019.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in tree barks, gaseous and particulate phase samples collected near an industrial complex in São Paulo (Brazil). *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124499>
- Perrone, M. G., Carbone, C., Faedo, D., Ferrero, L., Maggioni, A., Sangiorgi, G., Bolzacchini, E. 2014.** Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n–alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. *Atmospheric Environment*, 82:, 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.040>
- Peverly, A. A., Salamova, A., Hites, R. A. 2015.** Locating POPs Sources with Tree Bark. *Environmental Science and Technology*, 49(23):, 13743–13748. <https://doi.org/10.1021/es505394y>
- Pichler, N., Maria de Souza, F., Ferreira dos Santos, V., Martins, C. C. 2021.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the amazon coast: Evidence for localized sources in contrast to massive regional biomass burning. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115958>
- Polder, Marieke D., Hulzebos, E. M., Jager, D. T. 1998.** Bioconcentration of gaseous organic chemicals in plant leaves: Comparison of experimental data with model predictions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5):, 962–968. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170527>
- Rauert, C., Harner, T. 2016.** A preliminary investigation into the use of Red Pine (*Pinus Resinosa*) tree cores as historic passive samplers of POPs in outdoor air. *Atmospheric Environment*, 140:, 514–518. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.024>

- Rauert, C., Kananathalingam, A., Harner, T. 2017.** Characterization and Modeling of Polycyclic Aromatic Compound Uptake into Spruce Tree Wood. *Environmental Science and Technology*, 51(9):, 5287–5295. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01297>
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. 2008.** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13):, 2895–2921. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>
- Ray, D., Ghosh, S. K., Raha, S. 2021.** Seasonal foliar uptake of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons by some local plants in a tropical metropolis in India. *Atmospheric Pollution Research*, 12:, 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.10.013>
- Riederer, M., Burghardt, M., Mayer, S., Obermeire, H. 1995.** Sorption of Monodisperse Alcohol Ethoxylates and Their Effects on the Mobility of 2,4-D in Isolated Plant Cuticles. *Environmental Science and Technology*, 43:, 1067–1075.
- Riederer, M. 1990.** Estimating Partitioning and Transport of Organic Chemicals in the Foliage/Atmosphere System: Discussion of a Fugacity-Based Model. *Environmental Science and Technology*, 24(6):, 829–837. <https://doi.org/10.1021/es00076a006>
- Rikken, M. G. J., Lijzen, J. P. a., Cornelese, a. a. 2001.** Evaluation of model concepts on human exposure. *Rivm*, 787:, 138. Retrieved from <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/711701022.pdf>
- Sabljić, A., Gusten, H., Schonherr, J., Riederer, M. 1990.** Modeling plant uptake of airborne organic chemicals. 1. Plant cuticle/water partitioning and molecular connectivity. *Environmental Science and Technology*, 24(9):, 1321–1326. <https://doi.org/10.1021/es00079a004>
- Sakshi, Haritash, A. K. 2020.** A comprehensive review of metabolic and genomic aspects of PAH–degradation. *Archives of Microbiology*. <https://doi.org/10.1007/s00203-020-01929-5>
- Salamova, A., Hites, R. A. 2010.** Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environmental Science and Technology*, 44(16):, 6196–6201. <https://doi.org/10.1021/es101599h>
- Sari, M. F., Tasdemir, Y., Esen, F. 2019.** Major air pollutants in Bursa, Turkey: their levels, temporal changes, interactions, and sources. *Environmental Forensics*, 20:, 182–195. <https://doi.org/10.1080/15275922.2019.1597782>
- Sari, M. F., Esen, F., Tasdemir, Y. 2020.** Biomonitoring and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Pine Tree Components from Three Different Sites in Bursa, Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00722-1>
- Sari, M. F., Esen, F., Tasdemir, Y. 2021a.** Characterization, source apportionment, air/plant partitioning and cancer risk assessment of atmospheric PAHs measured with tree components and passive air sampler. *Environmental Research*. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110508>
- Sari, M. F., Esen, F., Tasdemir, Y. 2021b.** Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) in honeybees and bee products and their evaluation with ambient air concentrations. *Atmospheric Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117903>
- Schuler, F., Schlatter, C. 1998.** Photodegradation of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans in Cuticular Waxes of Laurel Cherry (*Prunus Laurocerasus*). *Chemosphere*, 36(1):, 21–34.
- Severinsen, M., Jager, T. 1998.** Modelling the influence of terrestrial vegetation on the environmental fate of xenobiotics. *Chemosphere*, 37(1):, 41–62. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)80002-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)80002-7)

- Sharma, P., Kothari, S. L., Rathore, M. S., Gour, V. S. 2018.** Properties, variations, roles, and potential applications of epicuticular wax: A review. *Turkish Journal of Botany*, 42(2);, 135–149. <https://doi.org/10.3906/bot-1702-25>
- Simões, R., Rodrigues, A., Ferreira-Dias, S., Miranda, I., Pereira, H. 2020.** Chemical composition of cuticular waxes and pigments and morphology of leaves of quercus suber trees of different provenance. *Plants*, 9(9);, 1–15. <https://doi.org/10.3390/plants9091165>
- Song, S., Su, C., Lu, Y., Wang, T., Zhang, Y., Liu, S. 2016.** Urban and rural transport of semivolatile organic compounds at regional scale : A multimedia model approach. , 39:. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.005>
- St-amand, A. D., Mayer, P. M., Blais, J. M. 2009.** Prediction of SVOC vegetation and atmospheric concentrations using calculated deposition velocities. *Environment International*, 35(6);, 851–855. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.02.002>
- Stepanov, I. A. 2005.** The heats of chemical reactions: The Van't-Hoff equation and calorimetry. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. 219;, 1089–1097. <https://doi.org/10.1524/zpch.2005.219.8.1089>
- Steyaert, N. L. L., Hauck, M., Hulle, S. W. H. Van, Hendriks, A. J. 2009.** Modelling bioaccumulation of semi-volatile organic compounds (SOCs) from air in plants based on allometric principles. *Chemosphere*, 77(6);, 727–732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.032>
- Su, Y., Wania, F., Harner, T., Lei, Y. D. 2007.** Deposition of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons to a boreal deciduous forest. *Environmental Science and Technology*, 41(2);, 534–540. <https://doi.org/10.1021/es0622047>
- Sun, H., Guo, S., Nan, Y., Ma, R. 2018.** Ecotoxicology and Environmental Safety Direct determination of surfactant effects on the uptake of gaseous parent and alkylated PAHs by crop leaf surfaces. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 154;, 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.045>
- Sun, K., Song, Y., He, F., Jing, M., Tang, J., Liu, R. 2021.** A review of human and animals exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: Health risk and adverse effects, photo-induced toxicity and regulating effect of microplastics. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145403>
- Tasdemir, Y., Esen, F. 2008.** Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site. *Arch Environ Contam Toxicol*, 55;, 191–198. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9096-z>
- Tavera Busso, I., Tames, F., Silva, J. A., Ramos, S., Homem, V., Ratola, N., Carreras, H. 2018.** Biomonitoring levels and trends of PAHs and synthetic musks associated with land use in urban environments. *Science of the Total Environment*, 618;, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.295>
- Taylor, M., Lyons, S. M., Davie-Martin, C. L., Geoghegan, T. S., Hageman, K. J. 2020.** Understanding Trends in Pesticide Volatilization from Agricultural Fields Using the Pesticide Loss via Volatilization Model. *Environmental Science and Technology*, 54(4);, 2202–2209. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04762>
- Terzaghi, E., Posada-baquero, R., Di, A., Ortega-calvo, J. 2021.** Microbial degradation of pyrene in holm oak (Quercus ilex) phyllosphere : Role of particulate matter in regulating bioaccessibility. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147431>
- Terzaghi, E., Zacchello, G., Scacchi, M., Raspa, G., Jones, K. C., Cerabolini, B., Di Guardo, A. 2015.** Towards more ecologically realistic scenarios of plant uptake

- modelling for chemicals: PAHs in a small forest. *Science of the Total Environment*, 505:, 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.108>
- Thomas, G. O., Kerstiens, G., Jones, K. C. 2002.** Air–Side and Plant–Side Resistances Influence the Uptake of Airborne PCBs by Evergreen Plants. , 36(15):, 3224–3229. <https://doi.org/10.1021/es010275u>
- Thomas, G. O., Kerstiens, G., Jones, K. C. 2003.** Study of Plant – Air Transfer of PCBs from an Evergreen Shrub : Implications for Mechanisms and Modeling. , 37(17):, 3838–3844. <https://doi.org/10.1021/es0261325>
- Tolls, J., McLachlan, M. S. 1994.** Partitioning of Semivolatile Organic Compounds between Air and *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environmental Science and Technology*, 28:, 159–166. <https://doi.org/10.1021/es00050a022>
- Trapp, S., Legind, C. N. 2011.** Chapter 9 Uptake of Organic Contaminants from Soil into Vegetables and Fruits. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-9757-6>
- Trapp, S., Matthies, M. 1995.** Generic One–Compartment Model for Uptake of Organic Chemicals by Foliar Vegetation. *Environmental Science and Technology*, 29(9):, 2333–2338. <https://doi.org/10.1021/es00009a027>
- US–EPA, 2001.** Fact sheet: Correcting the Henry’s Law Constant for Soil Temperature. Retrieved from <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015/09/documents/factsheet.pdf>
- Unluturk, B. D., Akyildiz, I. F. 2017.** An End–to–End Model of Plant Pheromone Channel for Long Range Molecular Communication. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 16(1):, 11–20. <https://doi.org/10.1109/TNB.2016.2628047>
- Vieira, J., Matos, P., Mexia, T., Silva, P., Lopes, N., Freitas, C., Correia, O., Santos–Reis, M., Branquinho, C., Pinho, P. 2018.** Green spaces are not all the same for the provision of air purification and climate regulation services: The case of urban parks. *Environmental Research*, 160:, 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.006>
- Wang, Q., Zhao, Y., Yan, D., Yang, L., Li, Z., Huang, B. 2004.** Historical records of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by analyzing dated corks of the bark pocket in a longpetiole beech tree. *Environmental Science and Technology*, 38(18):, 4739–4744. <https://doi.org/10.1021/es049685j>
- Wang, X., Gong, P., Wang, C., Wang, X., Pokhrel, B., Dotel, J. 2020.** Spatial distribution patterns and human exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Nepal using tree bark as a passive air sampler. *Environmental Research*. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109510>
- Wang, X., Wang, C., Gong, P., Wang, X., Zhu, H., Gao, S. 2021.** Century–long record of polycyclic aromatic hydrocarbons from tree rings in the southeastern Tibetan Plateau. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125152>
- Welke, B., Ettlinger, K., Riederer, M. 1998.** Sorption of volatile organic chemicals in plant surfaces. *Environmental Science and Technology*, 32:, 1099–1104. <https://doi.org/10.1021/es970763v>
- Xu, S., Kropscott, B. 2014.** Evaluation of the three–phase equilibrium method for measuring temperature dependence of internally consistent partition coefficients (KOW, KOA, and KAW) for volatile methylsiloxanes and trimethylsilanol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(12):, 2702–2710. <https://doi.org/10.1002/etc.2754>
- Yin, Hao, Xu, L. 2018.** Comparative study of PM10/PM2.5–bound PAHs in downtown Beijing, China: Concentrations, sources, and health risks. *Journal of Cleaner Production*, 177:, 674–683. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.263>

- Yin, Hui, Tan, Q., Chen, Y., Lv, G., Hou, X. 2011.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution recorded in annual rings of ginkgo (*Gingko biloba* L.): Determination of PAHs by GC/MS after accelerated solvent extraction. *Microchemical Journal*, 97(2):, 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.08.008>
- Yin, S., Tian, L., Ma, Y., Tan, H., Xu, L., Sun, N., Meng, H., Liu, C. 2021.** Sources and sinks evaluation of PAHs in leaves of *Cinnamomum camphora* in megacity: From the perspective of land–use types. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123444>
- Yu, H., Guo, T., Wu, Z., Lin, T., Hu, L., Guo, Z. 2021.** Distribution and gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons over the East China Sea and Yellow Sea in spring: Role of atmospheric transport transition. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143071>
- Zhang, L., Zhang, Z., Chen, L., McNulty, S. 2019.** An investigation on the leaf accumulation–removal efficiency of atmospheric particulate matter for five urban plant species under different rainfall regimes. *Atmospheric Environment*, 208:, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.010>
- Zhao, C., Xu, J., Shang, D., Zhang, Y., Zhang, J., Xie, H., Kong, Q., Wang, Q. 2021.** Application of constructed wetlands in the PAH remediation of surface water: A review. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146605>
- Zhao, X., He, M., Shang, H., Yu, H., Wang, H., Li, H., Piao, J., Quinto, M., Li, D. 2018.** Biomonitoring polycyclic aromatic hydrocarbons by *Salix matsudana* leaves : A comparison with the relevant air content and evaluation of environmental parameter effects. *Atmospheric Environment*, 181:, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.004>
- Zhao, Y., Wang, Q., Yang, L., Li, Z., Satake, K., Tsunoda, K. I. 2006.** Alternative normalization method of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons pollution level recorded by tree bark. *Environmental Science and Technology*, 40(19):, 5853–5859. <https://doi.org/10.1021/es060498q>
- Zhao, Y., Yang, L., Wang, Q. 2008.** Modeling Persistent Organic Pollutant (POP) Partitioning between Tree Bark and Air and Its Application to Spatial Monitoring of Atmospheric POPs in Mainland China. *Environmental Science and Technology*, 42(16):, 6046–6051. <https://doi.org/10.1021/es800188q>
- Zhu, Y., Huang, H., Zhang, Y., Xiong, G., Zhang, Q., Li, Y., Tao, S., Liu, W. 2021.** Evaluation of PAHs in edible parts of vegetables and their human health risks in Jinzhong City, Shanxi Province, China: A multimedia modeling approach. *Science of The Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145076>