

T.C.
BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



BOLU ŞEHİR MERKEZİNDE TOPLANAN PM_{2.5}
ÖRNEKLERİNİN MUTAJENİK ÖZELLİĞİNİN
BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA KILIÇ ALSAÇ

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK

BOLU, OCAK - 2023

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kübra KILIÇ ALSAÇ tarafından hazırlanan “**BOLU ŞEHİR MERKEZİNDE TOPLANAN PM_{2.5} ÖRNEKLERİNİN MUTAJENİK ÖZELLİĞİNİN BELİRLENMESİ**” adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.
20/01/2023

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Gamze DOĞDU
Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan DEMİR
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim KÜRTÜL
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir,

aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Teze ilişkin 06/02/2023 tarihinde Turnitin adlı intihal tespit programından enstitü müdürlüğünce belirlenen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan benzerlik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 8 olarak tespit edilmiştir.

.....
KÜBRA KILIÇ ALSAÇ

ÖZET

BOLU ŞEHİR MERKEZİNDE TOPLANAN PM_{2.5} ÖRNEKLERİNİN MUTAJENİK ÖZELLİĞİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA KILIÇ ALSAÇ

BOLU ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. FATMA ÖZTÜRK)

BOLU, OCAK - 2023

XV + 90

Partikül madde (PM) sıvı ve katı fazda çok sayıda inorganik ve organik bileşeni içermekte olup havada asılı olarak bulunmaktadır. Söz konusu bu partiküllerin kompozisyonu son derece çeşitli olmakla birlikte metaller, hidrokarbonlar, iyonlar ve mikroorganizmalar gibi çeşitli parametreleri yapılarında barındırmaktadır. Aerodinamik çapları 2.5 µm'den küçük olan (PM_{2.5}), ince ve solunabilir olarak bilinen partiküller canlıların solunum yollarında çok derine hareket edip çöktikleri için sağlık üzerinde önemli olumsuz etkilere sahiptir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) çevresel matrislerde çok yaygın biçimde bulunmakla beraber doğal ve/veya antropojen kaynaklı organik maddenin eksik yanması sonucu atmosfere salınmaktadır. Bu kirleticiler havada uzun mesafeli olarak taşınabildikleri ve mutajen ve karsinojen etkilerinden dolayı küresel bir sorun olarak kabul edilmektedir. Rutin izleme çalışmalarında dikkate alınmayan bu kirleticilerin çevre sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi alınacak önlemlerin saptanması açısından son derece önemlidir. Bu çalışmada Bolu il merkezinde konuşlandırılan bir hava kalitesi izleme istasyonunda Temmuz-Ağustos 2017 ve Şubat-Mart 2018 aylarında günlük PM_{2.5} örnekleri yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak kuvars filtreler üzerinde toplanmıştır. Çalışma döneminde ortalama PM_{2.5} kütle konsantrasyonu 19.05±14.76 µg/m³ olarak belirlenmiştir. Çalışma döneminde ortalama toplam PAH konsantrasyonu 18.67±33.23 ng/m³ olarak belirlenmiş olup PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin 4±10 pg/m³ (Ace) ile 4.86±13.61 ng/m³ (Ind) arasında değiştiği bulunmuştur. Türk Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'nde de izlenen BaP bileşiğine ait konsantrasyon değerleri > 1.0 ng/m³ olan ve toplam PAH konsantrasyonu >12 ng/m³ olan örnekler Ames testine tabi tutularak söz konusu bileşiklerin insanlar üzerinde neden olduğu mutajenik etki incelenmiştir. Ames testinde *Salmonella typhimurium* (his-) TA98 ve TA100 suşlarının S9 varlığı (+) ve yokluğu (-) durumlarında PAH bileşiklerine maruz kaldıkları ortamdaki revertant sayıları sayılmıştır. TA98 suşunda S9+ ve S9- durumlarında ortalama revertant sayısı sırasıyla 835.56±320.67 ve 538.40±173.86 olarak belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, PAH bileşiklerinin metabolik aktivitesinin memeli vücudundaki metabolik reaksiyonlardan sonra azaldığını ortaya koymaktadır. Bilgimiz dahilinde bu tez ülkemizde atmosferde bulunan PAH bileşiklerinin Salmonella mutasyon deneyi ile mutajenik aktivitesinin belirlendiği ilk çalışmadır.

ANAHTAR KELİMELE: PM_{2.5}, PAH, Mutajenite, Ames test, *Salmonella typhimurium*, TA98, TA100

ABSTRACT

DETERMINATION OF MUTAGENICITY OF PM_{2.5} SAMPLES COLLECTED AT BOLU CITY CENTER

MSC THESIS

KUBRA KILIÇ ALSAÇ

BOLU ABANT İZZET BAYSAL UNIVERSITY

INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. FATMA ÖZTÜRK)

BOLU, JANUARY-2023

XV+ 90

Airborne particulate matter (PM), including many inorganic and organic chemicals in both the solid and liquid states, is present in the atmosphere as a suspension. The chemical composition of PM is variable and is mainly composed of metals, hydrocarbons, ions, and microorganisms. PM with an aerodynamic diameter of less than 2.5 μm (PM_{2.5}), which is inhaled and deposited deeper into the respiratory system, has significant adverse health impacts. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are widely present in environmental matrices and released into the atmosphere from the incomplete combustion of natural and anthropogenic organic matter. These pollutants are accepted as a global problem because they can be transported over a long range in the atmosphere and have mutagenic and carcinogenic effects. While these pollutants are not routinely monitored, the identification of their environmental impacts is significant for mitigating these pollutants. In this study, daily PM_{2.5} samples were collected employing a high volume sampler on quartz filters between July and August 2017 and February to March 2018 at a station located in the city center of Bolu. The average PM_{2.5} mass concentration during this period was determined as $19.05 \pm 14.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The total average PAH concentration was found as $18.67 \pm 33.23 \text{ ng}/\text{m}^3$ during the study period, and it ranged from $4 \pm 10 \text{ pg}/\text{m}^3$ (Ace) to $4.86 \pm 13.61 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Ind). Benzo(a)pyrene (BaP) was the only PAH compound that is monitored in Turkish Air Quality Evaluation and Management Regulation. For this reason, the samples in which BaP concentration was found to be $> 1.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ and total PAH concentration $> 12 \text{ ng}/\text{m}^3$ were selected and the Ames test was conducted on these samples to determine the impact of PAHs. The Ames test was performed on the selected samples to assess the mutagenicity of the PAHs in the human body. In this study, two tester strains of *Salmonella typhimurium* (his-) TA98 and TA100 were used with and without S9 mix metabolic activation. The results showed that the metabolic activities of PAH compounds decreased because of metabolic reactions that take place in human body. To our best knowledge, this study is the first in Türkiye study reporting the mutagenicity of atmospheric PAH compounds by using the *Salmonella typhimurium* strains.

KEYWORDS: PM_{2.5}, PAHs, Mutagenicity, Ames test, *Salmonella typhimurium*, TA98, TA100

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
ETİK BEYAN.....	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	xi
FOTOĞRAF LİSTESİ	xii
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xiii
TEŞEKKÜR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	7
2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar).....	7
2.1.1 PAH Kaynaklarını Belirlemek İçin Kullanılan Tanısal Oranlar	16
2.2 Genotoksik Testler.....	17
2.2.1 Ames Test.....	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1 Çalışma Alanının Genel Özellikleri	27
3.1.1 Çalışma Alanının Coğrafi Konumu	27
3.1.2 Çalışma Alanının Topografik Özellikleri	28
3.1.3 Çalışma Alanının Mevsimsel ve İklimsel Özellikleri.....	29
3.1.4 Çalışma Alanı ve Çevresinin Trafik Durumu.....	32
3.2 PM _{2.5} Örneklerinin Toplanması	33
3.3 Çalışma Kapsamında Toplanan PM _{2.5} Örneklerinin Analizi.....	36
3.3.1 PM _{2.5} Örneklerinin Kütle Tayini.....	36
3.3.2 PM _{2.5} Örneklerinin PAH Analizleri	37
3.4 Örneklerin Mutajenik Analizi.....	45
3.4.1 PM _{2.5} Örneklerine Ames Test Uygulanması.....	45
3.4.2 Histidin Gereksinimi	46
3.4.3 <i>rfa</i> Mutasyonu	48
3.4.4 <i>uvrB</i> Mutasyonu	49
3.4.5 R Faktörü	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
4.1 Meteorolojik Verinin Değerlendirilmesi	53
4.2 PM _{2.5} Kütle Konsantrasyonunun Zamansal Değişimi	54
4.3 PM _{2.5} Kompozisyonunda Belirlenen PAH Bileşiklerinin İstatistiksel Özeti	57
4.4 PM _{2.5} Kimyasal Kompozisyonunun Mutajenite Etkisi	62
4.5 PM _{2.5} Kimyasal Kompozisyonunda Belirlenen Parametrelerin Mevsimsel Değişimi	64

4.6 Ames Testi ile Belirlenen Revertant Değerlerinin Mevsimsel Değişimi	72
4.7 PAH Bileşikleri İçin Tanısal Oranların Hesaplanması	73
4.8 Ames Testi ile Belirlenen Revertant Değerlerinin PM _{2.5} Kimyasal Kompozisyonunda Saptanan PAH Bileşikleri İle Korelasyonları.....	75
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	78
6. KAYNAKLAR.....	82
7. EKLER.....	90



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Boyutlarına göre partikül maddenin insan vücudundaki hareketi	2
Şekil 3.1. Çalışma kapsamında takip edilen iş akım şeması.....	26
Şekil 3.2. Bolu il-ilçe sınırlarını gösterir harita	27
Şekil 3.3. Çalışma alanının sarı renkle belirtildiği Bolu İli topografik haritası (ölçeksiz)	29
Şekil 3.4. Bolu İli uzun yıllar ortalama sıcaklık değerinin aylık değişimi	32
Şekil 3.5. Karayolları Trafik Hacim Haritası.....	32
Şekil 3.6. Karayolları 4. Bölge Müdürlüğü örnekleme alanı trafik hacmini gösterir yakınlaştırılmış harita	33
Şekil 3.7. Çalışma alanını ve örnekleme noktasını gösterir yer bulduru haritası ..	34
Şekil 3.8. PM _{2.5} Yüksek hacimli hava örnekleyici	36
Şekil 3.9. (a) HB (b) MGA plakları için TA98 çoğalma durumları	47
Şekil 3.10. (a) HB (b) MGA plakları için TA100 çoğalma durumları	47
Şekil 3.11. a) TA98 (b) TA100 kristal viyole hassasiyeti testi neticesinde plaklardaki durum	48
Şekil 3.12. (a) TA98 ve (b) TA100 uygulanan ultraviyole hassasiyeti testi neticesindeki plak görünüşleri	49
Şekil 3.13. (a) TA98 (b) TA100. HBA plaklarında çoğalması neticesinde plak görünüşleri	50
Şekil 3.14. Standart plak inkorporasyon metodu iş akım şeması	51
Şekil 3.15. (a) NPD (b) SA mutajenlerinin etkisi. S9 ilavesiz pozitif kontrol plaklarındaki çoğalma görünümü.....	52
Şekil 3.16. Negatif kontrol plaklarındaki çoğalma görünümü.....	52
Şekil 3.17. Spontan kontrol plakları	52
Şekil 4.1. Temmuz 2017-Mart 2018 arasında örnekleme noktasında meteorolojik parametrelerin değişimi	53
Şekil 4.2. Örnekleme istasyonunu etkileyen hâkim rüzgâr yönü ve hızı.....	54
Şekil 4.3. PM _{2.5} kütle konsantrasyonunun zamansal değişimi	56
Şekil 4.4. PM _{2.5} ve toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	65
Şekil 4.5. Phe, Ant, Flt ve Pyr konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	66
Şekil 4.6. BaA, Chy, BkF ve BbF konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	67
Şekil 4.7. BaP, BghiP, dBahA ve Ind konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi..	68
Şekil 4.8. Çalışmada tüm dönem belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları.....	69
Şekil 4.9. Çalışmada yaz döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları.....	70
Şekil 4.10. Çalışmada kış döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları.....	70
Şekil 4.11. Halka sayılarına göre yaz döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları.....	71
Şekil 4.12. Halka sayılarına göre kış döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları.....	72
Şekil 4.13. Ames testinde kullanılan suşların S9+ ve S9- durumunda revertant koloni sayılarının mevsimsel değişimi.....	73
Şekil 4.14. Tanısal oranların yaz ve kış mevsiminde değişimleri.....	74

Şekil 4.15. Flt/(Flt+Pyr) tanısal oranının mevsimsel değişimi	75
Şekil 4.16. Ind/(Ind+BghiP) tanısal oranının mevsimsel değişimi	75
Şekil 4.17. Faktör analizinde belirlenen gruptaki yükler arasındaki korelasyon	77



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. EPA öncelikli 16 PAH ve moleköl özellikleri	4
Tablo 2.1. EPA öncelikli 16 PAH ve moleköl özellikleri	8
Tablo 2.2. EPA öncelikli 16 PAH ve moleköl özellikleri (Devamı).....	9
Tablo 3.1. Uzun yıllar (1929-2021) ortalama sıcaklık değerleri (<i>Meteoroloji Genel Müdürlüğü</i> , 2022).....	31
Tablo 3.2. Tez kapsamında analiz edilen PAH'lar	38
Tablo 3.3. GC-MS kalibrasyon parametreleri	42
Tablo 3.4. GC-MS operasyon parametreleri	43
Tablo 3.5. Her PAH bileşimi LOQ ve LOD sınırları	44
Tablo 3.6. Her PAH bileşimi LOD ve LOQ değerleri.....	45
Tablo 4.1. Meteorolojik parametrelerin istatistiksel özeti	53
Tablo 4.2. Tüm örnekleme döneminde belirlenen parametrelerin istatistiksel özeti	57
Tablo 4.3. Yaz örnekleme döneminde belirlenen parametrelerin istatistiksel özeti	58
Tablo 4.4. Kış örnekleme döneminde belirlenen parametrelerin istatistiksel özeti	58
Tablo 4.5. Bu çalışmada belirlenen PM _{2.5} ve toplam PAH konsantrasyonlarının literatür ile karşılaştırılması.....	61
Tablo 4.6. Ames test sonuçları	62
Tablo 4.7. Faktör analiz sonuçları	76

FOTOĞRAF LİSTESİ

Sayfa

Fotoğraf 3.1. Örnekleme kabinin görüntüsü	35
Fotoğraf 3.2. Alüminyum folyoda saklanan ve çalışma kapsamında analiz edilen filtre örneği.....	37
Fotoğraf 3.3. Örneklerle uygulanan ultrasonik banyo ve vortex işlemi.....	39
Fotoğraf 3.4. Cam balona alınan örneklerin evaporatörde konsantre edilmesi işlemi	39
Fotoğraf 3.5. Örneklerin cam kolondan geçirilerek susuzlaştırılması işlemi	40
Fotoğraf 3.6. Örneklerin azot gazı altında uçurulması işlemi.....	40
Fotoğraf 3.7. Viallere aktarılarak GC-MS analizine hazır hâline getirilen örnek.	41
Fotoğraf 3.8. GC-MS (GC-2010, GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu) cihazı	42

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

Ace	: Asenaften
Acy	: Asenaftilen
AED	: Aerodinamik Eşdeğer Çap
Ant	: Antrasen
BaA	: Benz(a)antrasen
BaP	: Benzo(a)piren
BbF	: Benzo(b)floranten
BghiP	: Benzo(g,h,i)perilen
BkF	: Benzo(k)fluoranten
Chr	: Krisen
DahA	: Dibenz(a,h) antrasen
DCM	: Diklorometan
DEP	: Dizel Egzoz Partikülleri
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
EC	: Elemental Karbon
EPA	: Çevre Koruma Kurumu
Flt	: Fluoranten
Flu	: Floren
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
His	: Histidin
HB	: Histidin/Biyotin
HOC	: Hidrofobik Organik Bileşikler
Ind	: İndeno[1,2,3-cd] piren
MGA	: Minimal Glukoz Agar
NA	: Nutrient Agar
Nap	: Naftalin
NPD	: 4-Nitro-o-fenilendiamin
OC	: Organik Karbon
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCB	: Poliklorlu Bifenil
PCDF	: Poliklorlu Dibenzofuranlar

Phe	: Fenantrin
PM	: Partikül Madde
Pyr	: Piren
SA	: Sodyum Azid
SRM	: Standart Referans Maddesi
UFPM	: Ultra İnce Partikül Madde
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole
VOC	: Uçucu Organik Bileşikler
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
km	: Kilometre
µg	: Mikrogram
µL	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre
mbar	: Megabar (10 ⁶)
ng	: Nanogram
±	: Artı Eksi
Σ	: Toplam

TEŞEKKÜR

Tezim kapsamında yaptığım çalışmalar boyunca bilgi, birikim ve profesyonelliği ile bana yol gösteren saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Fatma ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında birçok hafta sonunu bana ayırarak tezim kapsamında gerçekleştirdiğim PAH analizlerim konusunda bana yardımlarını sunan Dr. Öğr. Üyesi Ebru Koçak'a teşekkürü borç bilirim.

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Moleküler Toksikoloji Laboratuvarı'nda tezim kapsamında gerçekleştirdiğim AMES deneylerim konusunda bana desteklerini sunan Dr. Öğr. Üyesi Neslihan DEMİR'e teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmam kapsamında değerlendirilen örneklerin toplanmasında yüksek hacimli örnekleyiciyi temin ettiğimiz Dr. Öğr. Üyesi Seda ARSLAN KILAVUZ'a ve her türlü şartlar altında yılmadan örnekleme çalışmasını gerçekleştiren grup arkadaşım Merve AKTÜRK'e sonsuz teşekkür ederim.

Benden sevgisini ve desteğini eksik etmeyen, tezim kapsamında gerçekleştirdiğim çalışmalarda yardımlarını sunan meslektaşım ve sevgili eşim Orhan ALSAÇ'a teşekkür ederim.

Her daim destekçim olan sevgili ablam Dr. Hatice ALSAÇ'a teşekkür ederim.

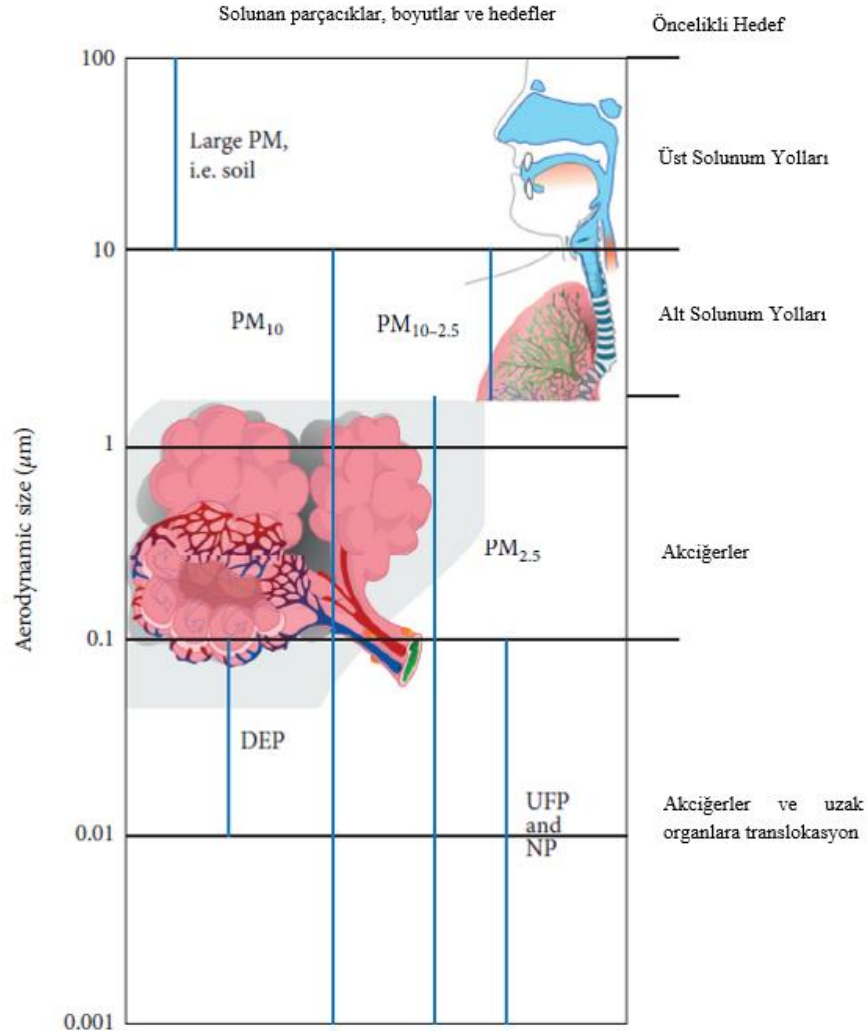
Hayatım boyunca eğitimim için maddi manevi elinden gelen her şeyin fazlasını yapan ve her daim destekçim olan canım annem Kadriye KILIÇ'a, canım babam Adem KILIÇ'a ve kıymetli kardeşlerim Merve KILIÇ ve Eren KILIÇ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması kapsamında değerlendirilen sonuçlar Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Koordinatörlüğü tarafından desteklenen BAP-2021.09.02.1524 numaralı proje kapsamında üretilmiştir. Bu desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Hava kirliliği, Dünya Sağlık Örgütü tarafından insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilen, kansere, kardiyovasküler hastalıklara, akut solunum yolu hastalıklarına yol açabilen çevresel bir durumdur.

Hava kirleticileri genel olarak gaz halindeki kirleticiler ve partikül madde (PM) olarak sınıflandırılabilir. Atmosferde gaz halinde bulunan kirleticiler arasında SO_x, NO_x, CO, O₃ ve uçucu organik bileşikler (VOC'ler) bulunmaktadır. Partikül madde (PM), çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip ultra küçük partiküllerin ve akışkan damlacıkların kompleks heterojen karışımıdır. PM, asitler (nitratlar ve sülfatlar örnek verilebilir), toprak veya toz partikülleri, metaller ve organik kimyasallar dahil olmak üzere havada asılı duran organik ve inorganik maddelerin katı ve sıvı parçacıklarının bir dizi bileşeninden oluşur. Başlıca PM kaynakları fabrikalar, enerji santralleri, motorlu taşıtlar, kömür ve petrol çeşitlerinin yanması neticesinde beliren uçucu küller, inşaat faaliyetleri, tarım faaliyetleri ve rüzgârdan savrulan doğal tozdur. PM, kaynağa bağlı olarak Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar), metaller ve diğer organik bileşenleri içermektedir. PM'nin kendisi, örneğin PM₁₀, PM_{2.5} ve Ultra İnce Partikül Madde (UFPM) gibi aerodinamik eşdeğer çap (AED) olarak bilinen partikül boyutuna bağlı olarak fraksiyonlara ayrılabilir. Boyutlarına bağlı olarak, partikül madde PM₁₀ (aerodinamik çap < 10 µm) ve PM_{2.5} (aerodinamik çap < 2.5 µm) olarak sınıflandırılabilir. Son yıllarda, PM'ye dair 0.1 µm'nin altında ultra ince partiküller ve 1 µm'nin altında ince partiküller gibi başka kategoriler de tanımlanmıştır. Aerodinamik çapı nispeten büyük partikül maddeler üst solunum yollarında birikirken aerodinamik çapı ince ve ultra ince partikül maddeler ise akciğerde bulunan alveolların derinliklerine kadar ulaşabilmektedir (*Anderson vd., 2012; Feretti vd., 2019*). Partikül maddenin boyutlarına göre solunum yollarındaki hareketi Şekil 1.1'de gösterilmiştir (*Feretti vd., 2019*).



Şekil 1.1. Boyutlarına göre partikül maddenin insan vücudundaki hareketi

Hava Kalitesi Standartları, hava kirliliğinin olumsuz etkilerine karşı halk sağlığını ve refahını korumak için dünya çapında birçok ülke tarafından benimsenmiştir. Aslında, Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) üye ülkeleri, hava kirlleticilerine ilişkin yönergeleri belirleyen bir anayasa kabul etmişlerdir. Yaklaşık 200 ülkeden temsilciliği bulunan WHO, günlük PM_{10} konsantrasyonlarının $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü, $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyonlarının günlük $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü geçmemesini önermektedir.

Partikül maddenin aerodinamik çapı küçüldükçe daha tehlikeli olduğu bilinmektedir. Fakat partiküllerin kimyasal bileşimi de toksisitesinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Anderson vd., 2012; Kampa ve Castanas, 2008).

Birincil partikül madde yakıtların yanması (önemli bir şekilde dizel egzoz partikülleri (DEP) dahil), yol yüzeyi ve frenlerdeki aşınma, yer kabuğundan gelen

toz ve polen gibi organik maddeler tarafından üretilir. İkincil partikül madde, atmosferdeki PM'nin foto-kimyasal reaksiyonları ile amonyum nitrat ve kükürt dioksit gibi kirletici gazların çekirdeklenmesiyle oluşur. PM karmaşık bir bileşime sahiptir. Metaller, elementel karbon (EC) ve organik karbon (OC), sülfatlar ve nitratlar ile diğer bileşenleri içerir (*Ghio vd., 2012*). OC genellikle mutajenik ve/veya kanserojen olan PAH'lar, Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler) ve Poliklorlu Dibenzofuranlar (PCDF'ler) gibi insan sağlığını tehlikeye sokan bileşikler içerir (*Dan vd., 2004*).

Partikül maddenin bileşenleri şeklinde değerlendirilen bir grup organik kirletici madde PAH olarak adlandırılır. PAH, organik materyallerin tam yanmaması sonucu oluşur. Partiküllere bağlı PAH'ların ve toksik eser elementlerin solunmasından kaynaklanan insan sağlığı riski hem yetişkinler hem de çocuklar için oldukça yüksektir. Ek olarak, PM_{2.5}'ta kanserojen aktiviteye sahip ilgili bileşikler olan benzo[a]piren (BaP), nitro-PAH'ler ve dioksinler gibi PAH'lar tespit edilmiştir (*Mukherji vd., 2002*).

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar), temel olarak hem doğal hem de antropojenik organik maddelerin eksik yanması ile üretilir (*D. Liu vd., 2008; Y. Liu vd., 2006; Mastral ve Callén, 2000; Mukherji vd., 2002*). Orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi doğal kaynaklar belirli zamanlarda (örneğin, büyük orman yangınlarının yaşandığı kurak mevsimler) önemli olabilirken, endüstriyel süreçlerden kaynaklanan fosil yakıt yanması, atık yakma, konut ısıtma ve motorlu taşıtlar ana kaynak olarak kabul edilmiştir (*Dan vd., 2004*). *Slezakova vd., (2009)* tarafından yapılan bir çalışmada sigara dumanının da PAH kaynağı olduğu belirlenmiştir.

PAH kaynağı olarak bahsedilen herhangi bir pirolitik işlemde üretilen PAH miktarı ve aralığı, yakıt tipine ve yanma koşullarına bağlı olarak büyük ölçüde değişir (*Baek, 1991*). Örneğin, yüksek BaP konsantrasyonları, düşük sıcaklıkta yanmadan kaynaklanmaktadır. Herhangi bir PAH kaynağının atmosfere katkısı, kaynağın emisyon oranı, coğrafi konumu ve yerel iklim koşulları gibi bir dizi faktöre bağlıdır (*Baek, 1991*).

Partikül organik bileşiklerin insan yaşamına zararlı kanserojen ve mutajenik etkileri olduğundan, hava kalitesini iyileştirmek için atmosferik kanserojenlerin seviyesinin kontrol edilmesi çok önemlidir. 1000 karsinojen türünün üçte biri en zararlı olan ve esas olarak insan faaliyetleri tarafından üretilen

PAH'lar olduğundan (Slezakova vd., 2013; K. Zhang vd., 2012), USEPA 16 PAH'ı öncelikli kontrollü kirleticiler olarak listelemiştir. İnsan sağlığı üzerindeki etki çoğunlukla ortam havasındaki PAH konsantrasyonlarına maruz kalma yoluyla ortaya çıkar; bu nedenle PAH'lar, halk sağlığını korumak için atmosferik seviyelerinin kontrol edilmesi gereken en ilgili kirleticiler arasında sayılmaktadır.

Partiküller ile ilişkili PAH'lar, yaklaşık %70-90'ı PM_{2.5}'ta olan ince parçacıklar üzerinde emilir (Y. Liu vd., 2006; Schnelle-Kreis A'b' vd., 2001). Kanserojen, mutajenik potansiyelleri ve geniş dağılımları sayesinde 16 PAH, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı'nca öncelikli kirleticiler listesine eklenmiştir (US-EPA, 2022). İlgili 16 PAH bileşiği söz konusu tez kapsamında araştırılmış olup kısaltmaları ve molekül özellikleri ile Tablo 1.1'de sunulmuştur.

Tablo 1.1. EPA öncelikli 16 PAH ve molekül özellikleri

PAH'lar	Kısaltma	Moleküler Ağırlığı (g mol ⁻¹)	Çözünürlük (mg L ⁻¹)	Buhar basıncı (mm Hg)
Naftalin	Nap	128.17	31	8.89E-02
Asenaftilen	Acy	154.21	3.8	3.75E-03
Asenaften	Ace	152.20	16.1	2.90E-02
Floren	Flu	178.23	0.045	2.55E-05
Fenantrin	Phe	178.23	1.1	6.80E-04
Anthracene	Ant	166.22	1.9	3.24E-03
Fluoranthene	Flt	202.26	0.26	8.13E-06
Piren	Pyr	228.29	0.011	1.54E-07
Benz(a)antrasen	BaA	228.29	0.0015	7.80E-09
Krisen	Chr	202.26	0.132	4.25E-06
Benzo(b)floranten	BbF	252.32	0.0038	4.89E-09
Benzo(k)fluoranthene	BkF	252.32	0.0015	8.06E-08
Benzo (a) piren	BaP	252.32	0.0008	9.59E-11
Benzo(g, h, i)perilen	BghiP	278.35	0.0005	2.10E-11
Dibenz(a, h)antrasen	DahA	276.34	0.00026	1.00E-10
İndeno[1,2,3-cd]piren	Ind	276.34	0.062	1.40E-10

PAH kaynaklı sağlık endişeleri göz önüne alındığında, özellikle insanların atmosferik PAH'lara maruz kalmasıyla ilişkili risklerin daha yüksek olabileceği kentsel alanlarda, bu bileşiklerin izleme seviyeleri önemli hale gelmiştir. PAH'lar yutma, soluma ve deri teması yoluyla emilir ve insanlar, ortam havasını (iç ve dış ortam) soluyarak, sigara içerek ve PAH'larla kirlenmiş yiyecekleri yiyerek PAH'lara maruz kalırlar. Emilimden sonra, PAH'lar organizmada hızla ve geniş çapta dağılır, lenflere girer, kanda dolaşır ve esas olarak karaciğerde metabolize edilir. Lipofilik yapıları nedeniyle, PAH'lar anne sütü ve yağ dokularında

birikebilir ve absorpsiyondan sonra pasif difüzyon yoluyla hücre zarlarını kolaylıkla geçebilir (Abbas vd., 2018). Bazı PAH'ların metabolitleri, toksik etkilerle hücresel proteinlere ve DNA'ya bağlanma yetenekleri nedeniyle başlıca sağlık sorunu haline gelmiştir ve hücre hasarlarına, mutasyonlara, gelişimsel malformasyonlara, tümörlere ve kansere yol açabilir.

Hava kirliliği derecesinin değerlendirilmesi, Çevre Koruma Ajansı (EPA) listesinde yer alan partikül madde ve PAH'ların konsantrasyonu belirlenerek ve ardından değerleri izin verilen değerlerle karşılaştırılarak yapılır. Kimyasal analize dayalı olarak birçok kirleticinin tespiti ve tanımlanması için modern analitik tekniklerin kullanılması gerekir.

Kimyasal yöntemler, belirli bileşiklerin veya gruplarının konsantrasyonlarını inceler. Toksik ve genotoksik maddelere (biyoindikatörler) karşı özel hassasiyet ile karakterize edilen canlı organizmaların kullanımına dayanan bazı testler bulunmaktadır. Biyoindikasyon testlerine dayanarak, belirli bir numunede bulunan tüm maddelerin toplam toksisitesi veya genotoksitesini değerlendirilebilir. Partikül maddelerin üzerine absorbe edilen, hücrenin genetik materyalinde çeşitli hasarlara yol açan ve sonraki nesillerde olumsuz sağlık sonuçlarına yol açabilecek kimyasal bileşiklerin de biyolojik testlerle izlenmesi gerekir.

Ames testi, havadaki partiküler maddenin mutajenik potansiyelini araştırmak için verimli bir şekilde kullanılmış ve bu amaç için en yaygın kullanılan yöntem olmuştur. Genetik olarak tasarlanmış mikroorganizmalara dayanan bir plaka inkorporasyon testi olan Ames testi, mutajenite değerlendirmesi için nispeten hızlı bir yöntem sunar. Söz konusu testte en yaygın olarak kullanılan suşlar arasında *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100 suşları bulunur (Mukherji vd., 2002). TA98, çerçeve kayması mutasyonlarını tespit etmek için tasarlanırken; TA100, baz çifti değişimi mutasyonları tespit etmek için tasarlanmıştır. Bu suşlar histidin üretemezler ve suşların histidinden bağımsız yabani tipe geri dönüşü mutajenitenin kanıtıdır. Geri dönüş sıklığı tipik olarak mutajenin dozu ile ilişkilidir. Bu bakteriyel modeller, bazı kimyasalların mutajenik türlere dönüştürülmesinden genellikle sorumlu olan aktifleştirici enzimlere sahip olmadığından, sıçan karaciğer mikrozomal fraksiyonlarından (S9) hazırlanan aktifleştirici enzimler, bu dolaylı etkili mutajenleri tanımlamak için

teste eklenebilir. Bu sayede PAH'ların organizmaya nüfuzundan sonra enzimlerin etkisi ile mutajenitesinin azalıp azalmadığı araştırılabilir.

Tez çalışması kapsamında, Bolu il merkezine konuşlandırılan ve kentsel-trafik istasyonu olarak sınıflandırılacak bir hava kalite izleme istasyonunda Temmuz 2017-Ağustos 2017 ve Şubat 2018-Mart 2018 ayları arasında toplamda 71 adet günlük $PM_{2.5}$ örneği toplanmıştır. Toplanan örneklerin tamamı EPA tarafından öncelikli olarak izlenmesi gereken PAH bileşiği olarak adlandırılan 16 PAH açısından analiz edilmiştir. PAH analiz sonuçlarına göre bu örnekler arasından 39 örnek seçilip Ames testine tabi tutulmuştur. Bu çalışmanın amaçları aşağıda özetlenmiştir.

1. Nüfusun ve trafiğin yoğun olduğu Bolu şehir merkezinde $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonlarının belirlenmesi,
2. $PM_{2.5}$ örneklerinde PAH seviyelerinin belirlenmesi ve bu kirleticilerin mevsimsel değişimlerinin incelenmesi,
3. $PM_{2.5}$ örneklerinde PAH bileşiklerinin neden olduğu mutajenik etkilerin belirlenmesi ve mutajenitenin mevsimsellik gösterip göstermediğinin saptanması,
4. Bolu hava kalitesini etkileyen PAH bileşiklerinin kaynaklarının saptanması,
5. PAH bileşikleri ve mutajenite arasındaki korelasyonun incelenmesi.

Tespitlerimiz dahilinde bu çalışma Bolu ili havasında bulunan kirleticilerin mutajenik özelliklerinin belirlendiği ilk çalışma olup ülkemizde bundan sonra yapılacak benzer çalışmalara yol göstermesi açısından son derece önemlidir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

Partiküllerin boyutu, partikül birikiminin solunum sistemlerindeki yerini belirlediği için özellikle önemli bir parametredir. Partikül boyutu ne kadar küçük olursa, penetrasyon o kadar derin olur. Son zamanlarda dikkatler $PM_{2.5}$ 'a odaklanmıştır. Çünkü bu küçük partiküller akciğerlerin daha derin kısımlarına nüfuz ederek kardiyovasküler hastalıklara ve akciğer kanserlerine neden olabilir (Kampa ve Castanas, 2008; Pui vd., 2014). Akciğer kanseri, tüm dünyada kansere bağlı ölümlerin öncelikli nedenlerinden biri olarak kabul edilmekte ve yılda 1 milyondan fazla ölüme yol açmaktadır (Taghvaei vd., 2018).

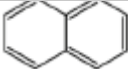
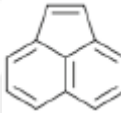
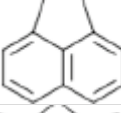
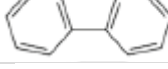
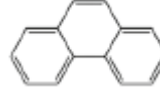
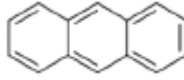
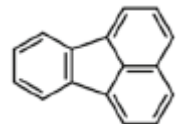
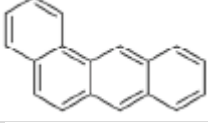
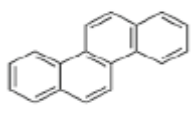
$PM_{2.5}$ toksisitesinin belirleyicileri, PM'nin tek boyutlu bir fraksiyon içinde bile bir aerosolden diğerine değişen polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi toksik bileşiklerle ilişkili bir bileşiği olması nedeniyle karmaşıktır (Anastasopoulos vd., 2012). PAH'lar, hidrofobik organik bileşikler (HOC'ler) arasında sınıflandırılan kaynaşmış benzen halkalarından oluşan bir grup organik moleküldür. Ortam havasındaki PAH'lar yarı uçucu organik bileşikler (SVOC'ler) olarak, hem gaz hem de partikül fazlarında bulunur. Daha hafif PAH türleri (yani tipik olarak 2 ve 3 halkalı yapılar) büyük ölçüde gaz fazında bulunurken daha ağır türler (yani tipik olarak 5 halkalı, moleküler ağırlık >228) büyük ölçüde partikül fazındadır ve ağırlıklı olarak $PM_{2.5}$ ve daha küçük aerodinamik çaplı partikül maddelerde bulunur (Anastasopoulos vd., 2012). Bir başka deyişle PAH'lar, birden çok kaynaşmış aromatik halkaya sahip ve yanan organik maddenin yan ürünleri olarak atmosfere yayılan bir kimyasal sınıftır. Çeşitli PAH'lar mutajenik veya kanserojen olarak tanımlanmıştır ve bu nedenle insanların ve ekosistemlerin sağlığına zarar verme potansiyeline sahiptir. PAH'lar atmosferde, insanların bu kanserojenlerin farklı kombinasyonlarını soluduğu karmaşık bir karışım olarak bulunur. Mekanistik çalışmalar, PAH'ların ve türevlerinin çoğunun mutajenik ve tümör başlatıcı aktivitelerinin, DNA hedeflerini kovalent olarak modifiye ederek mutasyona ve kanserin ilerlemesine neden olan reaktif ara maddelere yönelik metabolik aktivasyon gerektirdiğini göstermektedir (C. Chen vd., 2021). Birçok kanserojen PAH için (örneğin, benzo[a]piren, dibenz[a,h]antrasen, dibenzo[a,l]piren ve indeno[1,2,3-cd]piren), metabolizmayla ilişkili DNA

hasarının kanserle ilişkili genlerde mutasyonlara yol açabileceğine dair kanıtlar bulunmaktadır (C. Chen vd., 2021).

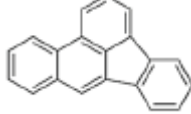
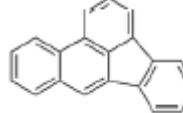
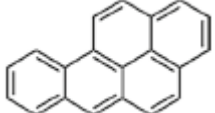
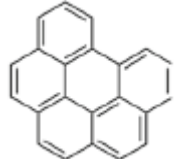
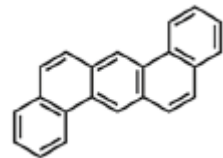
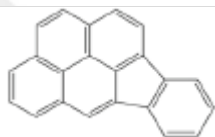
Atmosferdeki kirlenici emisyonlar için meteorolojik ve termodinamik koşullar, sıcaklık inversiyonu, PM_{2.5} seviyelerini ve mutajenik özelliklerini belirlemek için çok önemli faktörlerdir.

Söz konusu tez kapsamında araştırılan 16 adet PAH, halka sayıları ve yapıları Tablo 2.1 ve Tablo 2.2 'de sunulmuştur (Abbas vd., 2018; Slezakova vd., 2009).

Tablo 2.1. EPA öncelikli 16 PAH ve molekül özellikleri

PAH'lar	Kısaltma	Halka sayısı	Yapısı
Naftalin	Nap	2	
Asenaftilen	Acy	3	
Asenaften	Ace	3	
Floren	Flu	3	
Fenantrin	Phe	3	
Anthracene	Ant	3	
Fluoranthene	Flt	4	
Piren	Pyr	4	
Benz[a]antrasen	BaA	4	
Krisen	Chr	4	

Tablo 2.2. (devamı) EPA öncelikli 16 PAH ve molekül özellikleri

PAH'lar	Kısaltma	Halka sayısı	Yapısı
Benzo[b]floranten	BbF	5	
Benzo[k]fluoranthene	BkF	5	
Benzo[a]piren	BaP	5	
Benzo[g, h, i]perilen	BghiP	6	
Dibenz[a, h]antrasen	DahA	6	
İndeno[1,2,3-cd]piren	Ind	6	

PAH'ların çoğu, hayvan deneylerinde mutajenik, karsinojenik ve genotoksik etkiler göstermiş ve ayrıca farelerde kalıtsal mutasyonlara neden olmuştur. *Deutsch-Wenzel vd., (1983)* tarafından 1983 yılında bileşiklerin kanserojen aktivitesinin incelenmesi ve doz-yanıt ilişkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada sekiz yüksek derecede saflaştırılmış polisiklik aromatik hidrokarbonun (PAH) biyolojik aktivitesi, farelerin solunum yollarında test edilmiştir. Çalışmada benzo[a]pyrene (BaP), anthanthrene (ANT), benzo[b]fluoranthene (BbF), indeno[1,2,3-cd] pyrene (INO), benzo[j]fluoranthene (BjF) ve benzo[k]fluoranthene (BkF) için kanserojen etkiler gözlemlenirken; benzo[e]piren ve benzo[ghi]perilen, 5 mg'lık dozlarda verildiğinde bu sistemde tümör üretici etki göstermemiştir. Histolojik ve matematiksel değerlendirmeler, araştırılan bileşiklerin farklı kanserojen etkilere sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Tez kapsamında yapılan literatür çalışmasının sonucunda PAH'ların ana kaynaklarından birinin de trafik emisyonları olduğu görülmüştür. Literatürde araç emisyonlarının göstergeleri olarak BbF, BaP, IcdP, BhiP belirtilmektedir (*Miguel*

ve Pereira, 1989). Nielsen, (1996) tarafından yapılan bir çalışmada trafik emisyonları kaynaklı PAH'lar araştırılmıştır. Çalışmalar Danimarka'nın başkenti olan Kopenhag şehrinde gerçekleştirilmiş, şehir merkezi ve bir park alanında örnekleme yapılmıştır. Bu araştırmanın amacı, şehrin en yüksek hava kirliliği seviyelerine sahip olan kısımdaki trafiğin hava kirliliğine PAH katkısını belirlemek ve benzinli araçlar ile dizel araçlardan kaynaklanan emisyonları ayırt etmektir. PAH açısından zengin dizel yakıt, ana PAH'a kıyasla nispeten yüksek miktarda alkillenmiş PAH içermektedir. Bunun nedeni, düşük sıcaklıktaki PAH oluşumunun (petrojenez), yüksek sıcaklıktaki işlemlere (yanma ve piroliz) aykırı olarak alkil ile ikame edilmiş PAH ve kinetik olarak tercih edilen diğer bileşiklerle zenginleştirilmiş karışımlar üretmesidir. Dizel araçlardan gösterge olarak BeP'yi belirleyen PAH katkısının, benzinli araçlardan yaklaşık iki kat daha fazla olduğu tahmin edilmiştir.

Y. Chen vd., (2004) tarafından Çin sınırları içerisinde gerçekleştirilen bir başka çalışmada kömürün yanmasından kaynaklı PAH'lar üzerinde çalışılmıştır. Çalışmada sekiz PAH (Fl, Phe, Ant, Flu, Pyr, BaA, Chry ve BeP) model bileşikler olarak alınmıştır. Söz konusu çalışmada insan sağlığını tehlikeye atan yüksek PAH seviyeleri gözlemlenmiştir.

Ohura vd., (2004) tarafından Japonya'da yapılan örnekleme çalışması iç ve dış ortam havasındaki partikül maddenin izlenmesi için, Shizuoka Eyaletindeki iki yakın (yaklaşık 30 km) şehir olan Fuji ve Shimizu şehirlerinde dört dönem boyunca gerçekleştirilmiştir. Sanayi, ticaret ve yerleşim alanlarında toplam 88 konut örneklenmiştir. 24 saatlik entegre iç ve dış hava örnekleri aynı anda toplanmıştır. Evlerin içinde, ana yaşam alanına örnekleme ekipmanı yerleştirilmiştir. Dış mekân örnekleyici, evin egzoz kanallarından, aydınlatma ve ısıtma kaynaklarından uzağa konumlandırılmıştır. Her numune alma gününde bir boş alan numunesi belirlenmiştir. Dört dönemde ölçülen iç ortam PM_{2.5} konsantrasyonları 4.2 ila 77 µg/m³ arasında değişmiştir. Açık havada, PM_{2.5} konsantrasyonları 14 ila 97 µg/m³ arasında değişmiştir. Dört dönemde de ölçülen iç ortam toplam PAH konsantrasyonları 1.6 ila 23.7 ng/m³ arasında değişmiştir. Açık havada ölçülen toplam PAH konsantrasyonları 1.1 to 29.5 ng/m³ arasında değişmiştir. Söz konusu makalede iç mekân emisyonlarının ana kaynağının sigara dumanı olduğu bildirilmiştir (Ohura vd., 2004; Wallace, 1996). Aslında, birçok çalışmada iç mekân ve dış mekân PM_{2.5} konsantrasyonu arasında önemli

farklılıklar bulunmuştur ve bu çalışmalarda iç mekân PM_{2.5} konsantrasyonlarının dış mekandakilerden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır (Wallace, 1996).

Bourotte vd., (2005)'nın Brazilya'nın Sao Paulo şehrinde yaptıkları çalışmada örnekleme alanı, Saõ Paulo şehrinin batı bölgesinde, kampüs içinde ve çevresinde yoğun araç trafiği etkisine maruz kalan Sao Paulo Üniversitesi kampüsünde yer almaktadır. Partikül madde, sabah 8:00'den başlayarak 24 saat boyunca sürekli olarak toplanmıştır. Örnekleme periyodu 13 Mayıs 2002'de başlamış ve 19 Temmuz 2002'de sona ermiştir. Bu, daha düşük sıcaklıklar ve daha yüksek termal inversiyon atakları ile Güney Yarımküre kışının başlangıcının karakteristiğidir. Hafta sonları da dahil olmak üzere her gün örnekleme yapılmış ve toplamda 65 örnek toplanmıştır. Toplam 16 PAH incelenmiştir. Toplanan örneklerde PM_{2.5} konsantrasyonu 2.82 ila 26.6 µg/m³ arasında değişmiştir. Toplam PAH konsantrasyonları ise 5.63 ila 17.3 ng/m³ arasında değişmiştir. Bu sonuçlar, araç emisyonlarının Sao Paulo atmosferindeki PAH'ların ana kaynağı olarak kabul edilebileceğini göstermiştir. Dizel emisyonları, sabit yanma kaynağı, gaz ve odun yanmasına bağlı olarak dört faktör belirlenmiştir. Belirli kaynakların parmak izlerinin genellikle benzer olduğu ve farklı kaynak kategorilerinden profiller arasında örtüştüğü belirtilmiştir.

Akyüz ve Çabuk, (2008) tarafından Türkiye Zonguldak'ta yürütülen bir çalışmada Ocak-Aralık 2007 tarihleri arasında 24 saatlik periyotlarla haftada yaklaşık iki defa filtreler değiştirilerek PM_{2.5} örnekleri toplanmıştır. PAH analizleri HPLC sistemi ile analiz edilmiştir. PM_{2.5}'ta belirlenen baskın PAH'lar sırasıyla; PYR, FLT, BaA, CHY, BbF ve BaP için kışın 77.6, 81.9, 63.0, 69.1, 48.7 ve 43.3 ng/m³, yazın 1.9, 2.2, 3.8, 4.8, 1.7 ve 2.2 ng/m³ olarak ölçülmüştür. PAH'ların maksimum toplam konsantrasyonu, kışın 464.0 ng/m³, yazın 22.9 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Toplam PAH'ların ortalama yüzdeleri kışın 93.3±4.0 ve yaz aylarında 84.0±7.3 (%) olarak belirlenmiştir. Çalışmada insanlar için kanserojen riskleri tahmin etmek adına BaP eşdeğer yöntemi kullanılmış ve kış aylarında PM_{2.5} için toplam kanserojen aktivite (toplam BaPE konsantrasyonları) 22.5050 ng/m³; yaz aylarında 0.7223 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Çalışma kapsamında partikül maddedeki PAH'ların kaynak tanımlamaları, bazı spesifik PAH oranlarının hesaplanması ve principal component analysis ile ilişkili literatürdeki PAH kaynak parmak izleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PAH'ların mevsimsel dağılımlarından ve kaynak tanımlamalarından elde edilen

sonuçlarla, kömür yanmasından kaynaklanan emisyonların, PM için toplam varyansın %80.8'lik katkılarıyla, ortam havası partiküllerindeki PAH'ların ana kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır.

Şehir atmosferinde PAH'ın PM_{2.5} ve daha küçük partiküllerle güçlü bir şekilde ilişkili olduğu tez kapsamında sunulan literatür çalışmaları ile belirlenmiştir. Çalışmalarda PAH ile PM_{2.5} arasındaki anlamlı korelasyonun özellikle kış örneklemelerinde çok yükseldiği görülmektedir (*Anastasopoulos vd., 2012; Mastral ve Callén, 2000*). Buradan çıkaracağımız sonuç kış mevsimlerinde yükselen PAH değerlerinin ana kaynağının evsel ısınma amacıyla odun ve kömür yakılması olduğudur (*Canha vd., 2012; Gonçalves vd., 2011*). *Gonçalves vd., (2011)* tarafından yine Portekiz'de yapılan bir çalışmada odun yakılması neticesinde oluşan PAH konsantrasyonları araştırılmıştır. Çalışma kapsamında 8 farklı odun tipi yakılarak karşılaştırma yapılmıştır. Söz konusu çalışma kapsamında yanma testleri Aveiro Üniversitesi yakma tesisinde gerçekleştirilmiştir. Testler için birincisi yakma havasının elle kontrolü ile kesikli modda manuel olarak çalıştırılan bir dökme demir odun sobası, ikincisi manuel olarak çalıştırılan geleneksel bir Portekiz tuğla açık şömine kesikli modda ve yanma havası kontrolü olmadan kullanılan şömine olmak üzere iki tür ev tipi biyokütle yakma cihazı seçilmiştir. Sıcaklık ve yakıt ateşleme işleminin yanma bacası emisyon özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için, her bir cihaz ve odun yakıt türü için soğuk başlatma ve sıcak başlatma şeklinde iki deney seti yapılmıştır. Soğuk başlatmalı deneylerde cihaz, ortam sıcaklığında yanmaya başlamıştır. Bu nedenle "soğuk başlatma" deneyleri, ateşleme sonrası yanma aşamasını temsil etmektedir. Sıcak başlatma deneyleri, halihazırda yaklaşık 100°C sıcaklıkta yanma odasına bir yığın yakıtın yüklenmesi ve önceden yakılmış olan bir yakıt kümesinden az miktarda yanan kömürün varlığı ile başlatılmıştır. Çalışma, yüksek sıcaklıklarda odun sobasından çıkan emisyonların, şömineninkinden daha yüksek bir PAH içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Çalışma neticesinde soğuk çalıştırma ile odun sobası ve şömine testlerinde karşılaştırılabilir ortalama toplam PAH emisyonları elde edilmiştir. PAH miktarlarının sıcaklığın artmasıyla arttığı bilinmektedir.

Martellini vd., (2012) tarafından İtalya'da yapılan çalışmada Mart 2009 ile Mart 2010 tarihleri arasında PM_{2.5} örneklemesi yapılmıştır. PAH ve PM_{2.5} konsantrasyonları sıcak ve soğuk dönemlerde Toskana, Livorno ve Floransa

olmak üzere üç bölgede ölçülmüştür. Toskana bölgesindeki PAH konsantrasyonları, Livorno'daki sıcak dönem sırasında 0.92 ng/m^3 ve Floransa'nın merkezindeki işlek bir yolun yanındaki bir örnekleme alanında soğuk dönem boyunca 13 ng/m^3 arasında değişmiştir. Bu çalışmada benzo[a]piren, düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiş ve tüm durumlarda European Union Air Quality Daughter Directive tarafından belirlenen maksimum 1.0 ng/m^3 değerinin altında bulunmuştur. Burada bildirilen değerler Avrupa çapında en düşük değerler arasında olmasına rağmen, aynı direktifin uzun vadeli hedefi olan 0.1 ng/m^3 'ün hala karşılanmaktan uzak olduğu görülmüştür. Üç örnekleme alanının PAH profillerine yakından bakıldığında, şehir merkezi örnekleme alanı ile kentsel/banliyö arka plan alanları arasında var olan farklar görülmektedir. Şehir merkezinde toplanan örneklerdeki yüksek PAH konsantrasyonları trafik emisyonlarına bağlanırken, şehir arka planlarındaki yerleşim yerlerinde düşük PAH emisyonları gözlemlenmiştir.

Slezakova vd., (2013) tarafından Portekiz'de yapılan bir çalışmada, Oporto'da 2008 yılı Kasım ve Aralık aylarında ardışık 40 gün 24 saat boyunca $\text{PM}_{2.5}$ ve PM_{10} örnekleme yapılmıştır. Bu çalışmada havadaki 18 PAH'ın toplam konsantrasyonlarının, ortalama 70 ng/m^3 olmak üzere 16.8 ila 149 ng/m^3 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Toplanan partikül madde örneklerinde benzo[a]piren mevcuttur ve AB yıllık sınır değerini aşarak 2.02 ng/m^3 ortalama konsantrasyona ulaşmıştır. Karsinojenler için, USEPA, genellikle ihmal edilebilir kanser risklerine neden olacağı anlayışıyla, 10^{-6} 'lık bir risk seviyesi belirlemiştir. Yapılan çalışmada 8 PAH'ın kanser riski 9.98×10^{-7} ve 1.06×10^{-6} 'da seviyelerine ulaşmıştır. Özellikle moleküler ağırlığı daha yüksek olan bileşikler için kuvvetli korelasyonlar gözlemlenmiştir. Çalışmada PAH kaynakları olarak araç trafiği, petrol rafinerisi, petrokimya kompleksi ve termoelektrik santral, yakma ünitesi ve uluslararası nakliye limanı belirtilmiştir.

Bandowe vd., (2014) tarafından Çin'de yürütülen bir çalışmada toplamda 65 adet $\text{PM}_{2.5}$ örneği üzerinde çalışılmış, PAH ve PAH türevleri GC-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm örnekleme periyodu için ortam havasındaki ortalama $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyonu $140 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (aralık: $32\text{--}408 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) olarak bulunmuştur. Bu değer, Çin hükümeti tarafından belirlenen yıllık ortalama $35 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ sınırını aşmıştır. Ayrıca, Çin hükümeti tarafından belirlenen günlük konsantrasyon limiti 65 örnekleme gününün 54'ünde aşılmıştır. Σkarbonil-

OPAH'lar, Σ hidroksil +karboksil-OPAH'lar, Σ nitro-PAH'ler ve Σ alkil + ana-PAH'lerin $PM_{2.5}$ 'a bağlı konsantrasyonları 5-22, 0.2-13, 0.3-7 ve 7-387 ng/m^3 arasında değişmektedir. Kanser riskini hesaplamak için Kaliforniya evre Koruma Ajansı'nın (CalEPA) evre Sağlığı Tehlike Değerlendirme Ofisi'nin (OEHHA) onerilen ve yaygın olarak uygulanan prosedürü uygulanmıştır. Tüm izleme periyodu için ortalama $\Sigma[BaP]_{eq}$ 17 ng/m^3 olarak (aralık: 2 ila 64 ng/m^3) kış mevsiminde yaz mevsimine göre daha yüksek değerler gözlemlenmiştir.

Arı vd., (2015) tarafından Eskişehir'de yapılan bir çalışma kapsamında yarı kentsel olarak tanımlanan rneklemme noktasında 2013 Kasım ile 2014 Haziran tarihleri arasında toplam 100 adet $PM_{2.5}$ rneği toplanmıştır. GS-MS ile uygulanan PAH analizleri neticesinde yarı kentsel alan için en yüksek $PM_{2.5}$ konsantrasyonları kış mevsiminde Kasım ve Aralık aylarında sırasıyla ortalama $62.6 \pm 17 \mu g/m^3$ ve ortalama $73.0 \pm 16 \mu g/m^3$ olarak; toplam PAH konsantrasyonlarına ait yıllık ortalama ise 77.7 ng/m^3 olarak belirtilmiştir. Çalışma kapsamında konsantrasyonların kaynaklarının başlıca trafik ve evsel ısınma emisyonları olduğu sonucuna varılmıştır.

Koçak vd., (2017)'nin Ankara'da yaptıkları bir çalışmada Temmuz 2014 ile Eylül 2015 sezonlarında $PM_{2.5}$ rnekleri toplanmıştır. Toplanan rneklerdeki PAH'lar GC/MS cihazı ile belirlenmiştir. Çalışma kapsamında rneklemme Ankara ilinde iki bölgede gerçekleştirilmiştir. Bölgeler kentsel ve yarı kentsel olacak şekilde belirlenmiştir. Analizler neticesinde Chr, BbF, BkF, BeP ve BaP PAH bileşenlerinin baskın olduğu ve sırasıyla kentsel ve yarı kentsel alanlar için ortalama PAH konsantrasyonlarının 4.15, 6.96, 4.10, 4.87 ve 4.11 ng/m^3 ve 1.65, 1.99, 1.72, 1.51 ve 1.81 ng/m^3 olduğu bildirilmiştir. Kentsel ve yarı kentsel alanları simgelemek adına iki farklı noktada yapılan örneklemelerde BaP konsantrasyonunun Avrupa Birliği tarafından belirlenen sınır değerin (1.0 ng/m^3) ok üzerinde olduğu sonucuna varılmıştır. Kentsel alan kış örneklemelerinde toplam PAH konsantrasyonu 17.02-285.07 ng/m^3 , yaz örneklemelerinde 0.78-132.6 ng/m^3 arasında; yarı kentsel alan kış örneklemelerinde toplam PAH konsantrasyonu 3.9-45.3 ng/m^3 , yaz örneklemelerinde 0.01-40.9 ng/m^3 arasında değişmiştir. Söz konusu araştırma kapsamında Pozitif Matriks Faktörizasyonu kullanılarak kaynak belirleme çalışması yapılmıştır. PAH kaynakları dizel emisyonlar, pirojenik kaynaklar, kömür yakılması, petrol emisyonları ve biyoktle yakılması olarak belirlenmiştir.

Taghvaei vd., (2018) tarafından Tahran'da yapılan bir çalışmada ortamdaki PM_{2.5}'a bağlı polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) kaynağa özgü kanser riski karakterizasyonu belirlenmiştir. Söz konusu çalışma kapsamında akciğer kanseri risk değerlendirme, BaP eşdeğer yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve PAH'lara maruz kalmanın akciğer kanserine yakalanma riski ile anlamlı ilişkisi kurulmuştur. Çalışmada Mayıs 2012 ile Mayıs 2013 arasında iki farklı noktada 24 saatlik PM_{2.5} örnekleme yapılmıştır. PAH analizi için GC-MS cihazı kullanılmıştır. Risk değerlendirme analizi, her bir spesifik kaynakla ilişkili akciğer kanseri riskinin 10^{-6} - 10^{-5} aralığında olduğunu ve USEPA'nın kılavuz güvenlik değerlerini (10^{-6}) aşan kanser riskleri oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca epidemiyolojik çalışmalarda toplam ortam PAH'larına ömür boyu maruz kalma için akciğer kanseri riski $(2.8 \pm 0.78) \times 10^{-5}$ olarak bildirilmiştir. Çalışmada petrojenik kaynaklar ve petrol kalıntısı, doğal gaz ve biyokütle yakma, endüstriyel emisyonlar, dizel egzoz emisyonları ve benzin egzoz emisyonları, toplam PAH konsantrasyonlarına yaklaşık olarak eşit katkı sağlayan 5 kaynak olarak belirlenmiştir.

Shi vd., (2021)'nin Çin'de yaptıkları bir çalışmada pus dönemi boyunca (13 Ocak- 24 Ocak arası) her gün 06:00–11:00, 11:30–16:30, 17:00–22:00 ve 22:30–05:30 saatleri arasında dört örnekleme yapılmış ve toplam 48 örnek toplanmıştır. PM_{2.5} konsantrasyon ortalaması $110 \pm 48.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Ölçülen PAH konsantrasyonlarının ortalamaları ise $25.6 \pm 12.0 \text{ ng}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. PM_{2.5} konsantrasyonu akşam > sabah > öğleden sonra > LN olarak sunulurken, PAH konsantrasyonu akşam > LN > sabah > öğleden sonra olarak gösterilmiştir. Burada, günde dört numune almak için örnekleme süresi sabah (06:00–11:00), öğleden sonra (11:30–16:30), akşam (17:00–22:00) ve gece yarısı (LN, 22:30–05:30) olarak belirlenmiştir. Çalışmada PAH konsantrasyonlarının akşam ve gece yarısı daha yüksek olmasının sebebi evde yemek pişirmenin ve yoğun trafiğin akşam saatlerinde daha fazla olmasına bağlanmıştır. Diğer zaman periyotlarıyla karşılaştırıldığında, öğleden sonra kömür ve biyokütlenin yanması ile ilgili olabilecek 4 halkalı PAH'ların oranının arttığı belirtilmiştir. Sabah ve LN'deki PAH konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmada varılan sonuca göre bunun sebebi daha düşük sıcaklığın (sabah için 5.50°C ve LN, öğleden sonra 7.80°C), PAH'ların buhar fazından partikül fazına geçişi ve daha zayıf güneş radyasyonu için elverişli olmasıdır. LN'de PAH'ların

fotokimyasal ayrışmasını inhibe ettiği görülmüştür. Çalışmada elde edilen verilere göre trafik emisyonu, kömür yanması ve biyokütle yanması dahil olmak üzere üç PAH kaynağı PAH'ların sırasıyla %54,4, %13.3 ve %32.3'üne karşılık gelmiştir. Çalışma kapsamında kanser riski hesaplamaları yapılmış ve PM_{2.5}'a maruz kalmanın kanser riski oluşturmasının esas olarak yutmadan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Xue vd., (2022) tarafından yayımlanan bir başka makalede belirtildiğine göre Kuzey Çin'de Tuoji Adasında 2017 yılı Ocak ve Mart ayları arasında kış örnekleme yapılarak 32 adet PM_{2.5}; Ağustos ve Ekim ayları arasında 23 adet PM_{2.5} örneği toplanmıştır. Çalışma kapsamında toplam 55 örnek toplanmıştır. Kuzey Çin'de Mart, kışın sonu ve baharın başlangıcıdır. Yıllık PM_{2.5} ortalama konsantrasyonu $47 \pm 31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak hesaplanmış ve bir yıldaki günlerin %58'i, Sağlık Bakanlığı tarafından belirlenen İkinci Derece Ulusal Standardı (yıllık ortalama değer: PM_{2.5} için $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aştığı tespit edilmiştir. Çalışmada, ortalama PM_{2.5} konsantrasyonlarının, soğuk mevsimde ($58 \pm 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sıcak mevsime ($41 \pm 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$) göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışma kapsamında 18 PAH üzerinde çalışılmış ve en yüksek toplam PAH değeri soğuk mevsimde $28.10 \text{ ng}/\text{m}^3$; sıcak mevsimde ise $5.60 \text{ ng}/\text{m}^3$ olarak ölçülmüştür. Söz konusu çalışmanın adada yapılması sebebiyle partikül maddenin ana kaynağının gemi emisyonları ve deniz tuzu, deniz yönlerinden gelen atmosferik tozlar olduğu bildirilmiştir.

2.1.1 PAH Kaynaklarını Belirlemek İçin Kullanılan Tanısal Oranlar

Belirli emisyon kaynaklarının çevre üzerindeki etkilerini anlamak, uygun risk değerlendirmesi ve risk yönetimi için çok önemlidir. PAH tanı oranları, kirlilik emisyon kaynaklarının tanımlanması için önemli bir araç sağlamaktadır. Tanısal oranlar, petrojenik veya pirojenik ana PAH kaynaklarını tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Tobiszewski ve Namiesnik, 2012).

Belirli bir kaynak için PAH emisyon profili, PAH'ları üreten işlemlere bağlıdır (Manoli vd., 2004). Düşük sıcaklıktaki prosesler sırasında (örneğin odun yakma), düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar genellikle oluşurken, motorlardaki yakıtların yanması gibi yüksek sıcaklıktaki prosesler daha yüksek moleküler ağırlıklı PAH bileşikleri yayarlar. Çeşitli moleküler ağırlık aralığına sahip PAH'lar

piroliz işleminden kaynaklanabilirken, petrojenik kaynaklarda en düşük moleküler ağırlıklı bileşikler hakimdir.

Flt/(Flt+Pyr) oranı da literatürde bu amaçla kullanılan oranlardan bir tanesidir. Söz konusu oranın <0.4 olması örnekleme yapılan bölgede belirgin bir petrol kaynaklı emisyon olduğunu, oranın 0.4 ile 0.5 arasında olması likit fosil yakıt yakılması sonucu atmosfere salındığını ve >0.5 olması ise PAH bileşiklerinin biyokütle ve/veya kömür yakılması sonucu atmosfere salındığını göstermektedir (Yunker vd., 2002). Bu oranlar aynı zamanda benzin ve dizel taşıtların emisyonlarını ayırt etmek için de kullanılmaktadır. Flt/(Flt+Pyr) oranının <0.5 olması PAHların benzinli taşıtların emisyonlarından atmosfere salındığını, ilgili oranın >0.5 olması ise bu kirleticilerin dizel kaynaklarından atmosfere verildiğini göstermektedir (Ravindra vd., 2006). Benzer şekilde Ind/(Ind+BghiP) oranının <0.2 olması petrol kaynaklı bir emisyon olduğunu, oranın 0.2 ile 0.5 arasında olması likit fosil yakıtlı bir kaynağın olduğunu ve oranın >0.5 olması ise PAH bileşiklerinin odun, kömür ya da otların yakılması sonucu atmosfere salındığını işaret etmektedir (Yunker vd., 2002). Bazı araştırmacılar bu oranın 0.21 ile 0.22 arasında olmasını PAH'ların benzinli araçlardan salındığı sonucuna varmalarını sağlarken (Rogge vd., 1993), oranın 0.35 ile 0.70 arasında olması dizel araçları bu kirleticilerin kaynağı olarak göstermiştir (Alves vd., 2001; Pio vd., 2001; Tang vd., 2005).

PAH ölçümlerinin yanı sıra mutajenik aktivite içeriğinin belirlenmesi ve havadaki kanserojenlerin varlığını araştırmak için uygulanabilir gösterge yöntemler bulunmaktadır. Havadaki parçacıkların organik ekstraktlarında mutajenik bileşiklerin varlığı ilk kez 1975'te araştırılmıştır. Bu tarihten itibaren dünya çapında araştırmalar, hava kirleticilerine maruz kalma riskinin yanı sıra emisyon kaynaklarını ölçmeye, karakterize etmeye ve göstermeye çalışmıştır. Kentsel havadaki mutajenik ve kanserojen özellikleri araştıran bu çalışmaların çoğu, olumlu yanıtlar bildirmiştir.

2.2 Genotoksik Testler

Genetik toksikoloji, hücrelerin DNA'larında oluşan kimyasal, fiziksel, biyolojik değişimler üzerinde çalışan toksikoloji biliminin alt dalı konumunda bir bilim dalıdır (Choy, 2001).

DNA’da mutasyona neden olan mutajen maddeler doğrudan veya dolaylı yoldan DNA hasarına sebebiyet vererek kansere, bazı genetik ve multifaktoryal hastalıklara yol açmaktadır (*Kirsch-Volders vd., 2003*).

Canlılar için karsinojen olarak nitelendirilen bileşiklerin birçoğu aynı zamanda genotoksik olarak nitelendirilmiştir. Bu ilişkiyi belirlemek ve riskleri ortaya çıkarmak amacıyla birçok test geliştirilmiştir (*Choy, 2001; Kirsch-Volders vd., 2003*). En sık kullanılan testler; KKD- Kardeş Kromatit Değişimi, Comet testi, MN- Mikronükleus testi, KA- Kromozom Anormallikleri Testi ve bu tez çalışması kapsamında da kullanılan Ames testidir.

2.2.1 Ames Test

Mutagenез ve karsinojenler dahil PAH'ların biyolojik etkilerinin çoğuna, aktif metabolitlerini oluşturmak için enzimatik olarak katalize edilen bir dizi reaksiyonun aktivasyonunun aracılık ettiğine inanılmaktadır (*Jarvis vd., 2013*). PAH'ların mutajenik potansiyeli, muhtemelen DNA adüktleri arasındaki yapısal farklılıklar ve bunların DNA onarım mekanizmaları tarafından uzaklaştırılmasının müteakip etkileri ile ilişkilidir (*de Oliveira Galvão vd., 2018*). Kimyasal-analitik yöntemlerin, özel ekstraksiyon stratejilerinin ve kısa süreli biyoanalizlerin kombinasyonu, hava gibi karmaşık çevresel örneklerde çeşitli mutajenik bileşiklerin etkilerini değerlendirmek için başarıyla kullanılmıştır (*de Oliveira Galvão vd., 2018; Palacio vd., 2016*). Söz konusu test ekonomik, düşük teknoloji, hızlı ve taşınabilir olması açısından araştırmacılara avantaj sağlamaktadır. Bunlara ek olarak karşılaştırılabilir sonuçlar sunması, geniş kullanım alanı olması ve test ile spesifik bir parametrenin değerlendirilebilmesi de Ames testini mutajenite belirleme konusunda tercih edilir kılmaktadır.

Ames tarafından 1975 yılında genotoksisite için hassas bir mikrobiyolojik test geliştirilmesinden kısa bir süre sonra *Pitts vd., (1977)*, havadaki partiküllerin organik fraksiyonundaki mutajenik aktiviteyi araştırmak için Ames test sistemini kullanmıştır (*Ames vd., 1975*). Daha sonra *Talcott ve Wei, (1977)* tarafından Buffalo, New York, Berkeley ve California’da toplanan havadaki partikül kirleticiler, Ames *Salmonella typhimurium* test sisteminde mutajenik aktivite açısından test edilmiştir.

Ames test, havadaki partikül maddenin mutajenitesinin saptanması, karakterize edilmesi ve anlaşılması için kullanılan ana testlerden biridir. Ames testi, mutasyonları saptamak için hızlı bir tarama aracı olarak yaygın şekilde

kullanılan, genetiği değiştirilmiş mikroorganizmalara dayalı bir plaka inkorporasyon testidir (*Mortelmans ve Zeiger, 2000; Mukherji vd., 2002; Press vd., 1983*). Çevresel çalışmalarda en sık kullanılan suşlar arasında *Salmonella* TA98 ve TA100 suşları bulunur. Bu iki bakteriyel suş sırasıyla çerçeve kayması mutasyonlarını ve baz çifti değişimi mutasyonlarını belirlemek için kullanılır. Her iki suş da histidin operonundaki çeşitli genlerde farklı mutasyonlar taşıyan histidin üretemez (*Sugita vd., 2019; Mortelmans ve Zeiger, 2000*). Suşların histidinden bağımsız yabani tipe döndürülmesi, mutajenitenin kanıtıdır ve geri döndürme sıklığı tipik olarak mutajenin dozuyla ilişkilidir. Bu bakteri modellerinde, genellikle bazı kimyasalların mutajenik türlere dönüştürülmesinden sorumlu olan etkinleştirici enzimler bulunmadığından, bu dolaylı etkili mutajenlerin tanımlanması için deneye sıçan karaciğeri mikrozomal fraksiyonlarından (S9) hazırlanan etkinleştirici enzimler eklenebilir (*Ames vd., 1975; Pitts vd., 1977; Sugita vd., 2019*). İki test suşuyla elde edilen mutajenite değerlerindeki varyasyon literatürde bildirilmiş ve ilgili mutasyon tiplerinin olasılığının göstergesi olarak yorumlanmıştır (*Ames vd., 1975; Pitts vd., 1977; Mukherji vd., 2002*).

Asita vd., (1991), yaptıkları çalışmada beş ağaç türünün yakılmasından elde edilen duman kondensatlarının mutajenitesini test etmiştir. Her bir *Salmonella* testindeki duman kondensatlarının çoğu metabolik fraksiyonun varlığında ve yokluğunda mutajen olarak bildirilmiştir.

Hava örneklerindeki mevsimsel farklılıklar daha önceki birçok çalışmada da irdelenmiştir. *Cerna vd., (2000)*, Çek Cumhuriyeti'nde yaptıkları bir çalışmada ve *du Four vd., (2004)*, Belçika'da yaptıkları çalışmada mevsimsel farklılıkları gözler önüne sererek kış mevsiminde yaz mevsimine göre toplam mutajenitenin çok daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Cerna vd., (2000), mutajeniteyi revertant/m³ ile ifade ederek kış mevsiminde 2 ila 107 revertant/m³ arasında değerler kaydederken, yaz mevsiminde 2 ila 23 revertant/m³ aradında değerler kaydetmişlerdir. Diğer çalışmalara göz atıldığında *Binkova vd., (2003)*'nin yaptıkları çalışma kapsamında mutajenite kış mevsimi örneklerinde 13 ila 25 revertant/m³ arasında ölçülürken; yaz mevsimi örneklerinde 4 ila 8 revertant/m³ arasında ölçülmüştür. *Zhao vd., (2002)* tarafından yapılan bir çalışmada ise mutajenitede mevsimsel farklılıklar ortaya koyulmuştur. Kış örnekleri 7 ila 24 revertant/m³ olarak kaydedilirken yaz örnekleri 2 ila 8 revertant/m³ olarak kaydedilmiştir.

Mukherji vd., (2002) tarafından yapılan bir çalışmada Hindistan'da yaygın olarak kullanılan ev tipi pişirme cihazlarında biyoyakıtın yanmasından üretilen aerosol özlerindeki mutajenite belirlenmiştir. Çeşitli soba tiplerinde odun, gübre keki ve biyoyakıt briketi kullanılmış ve PM_{2.5} örnekleme yapılmıştır. Bu çalışmada, doğrudan etkili ve dolaylı etkili mutajenlerin nispi katkısını belirlemek için, sıçan karaciğer mikrozomal fraksiyonlarından (S9) enzimlerin varlığında ve yokluğunda mutajenite belirlenmiştir. Herhangi bir sobadaki biyoyakıt için yanma deneyi, kapalı bir düz tabanlı alüminyum kapta 1,5 kg su kaynatmak ve 5 dakika boyunca kaynamaya devam etmek için yeterli yakıt yakmaktan oluşan standart bir yanma döngüsüne göre gerçekleştirilmiştir. Filtreler, steril önceden tartılmış test tüplerinde 30 dakika boyunca bir ultrasonik banyoda 5 ml DCM (diklorometan) içinde ekstrakte edilmiş ve yüksek saflıkta bir nitrojen akışı kullanılarak tamamen kuruyana kadar buharlaştırılmıştır. Ekstrakt daha sonra 1 ml DMSO (dimetilsülfoksit) içinde yeniden çözündürülmüştür. Bu ekstraktın seyreltileri, 20, 30 ve 50 µg/ml Ames testinde test edilerek sırasıyla çerçeve kayması mutasyonunu ve baz çifti mutasyonunu saptamak için önerilen iki tip *Salmonella typhimurium*, TA98 ve TA100 suşu kullanılmıştır. Test, uygun bir destek ortamı sağlayan alt agar (%1.5), gerekirse metabolik aktivasyon reaktifi ve test suşu uygulamak için üst agar (%0.7) olmak üzere iki kat agar içeren plakalarda gerçekleştirilmiştir. Tüm reaktifler *Maron ve Ames (1983)* metotlarına göre hazırlanmıştır (*Press vd., 1983*). Agar ve glikoz takviye edilmiş Vogel – Bonner minimal ortam E (50X) alt agar olarak kullanılmıştır. Her bir plaka, 25 ml sertleştirilmiş alt agarın üzerine yerleştirilen iki mililitre üst agar, agar, NaCl, histidin / biyotin (0.05mm), S9 karışımı (0.5 ml sadece metabolik aktivite istendiğinde), test kimyasalları (100µl) ve istenen test suşundan (100µl) oluşmaktadır. Değişen dozlarda örnek içeren test plakalarına ek olarak, DMSO'dan oluşan bir negatif kontrol ve bilinen mutajenleri içeren pozitif kontrol plakaları da her bir suşun geri dönüş özelliklerini ve S9 karışımının aktivitesini belirlemek için kullanılmıştır. S9 içermeyen deneyler için, sodyum azid pozitif kontrol olarak kullanılırken S9 ile deneyler için Benzo[a]piren, pozitif kontrol olarak kullanılmıştır. Uygulanan test kimyasallarının mutajenitesine karşılık gelen test plakaları üzerinde geri dönen yabani tip (his+) kolonileri geliştiği gözlemlenmiştir. Test edilen soba-yakıt kombinasyonları için TA100 için mutajenite emisyon faktörlerinin TA98 için olanlardan daha yüksek olduğu

bulunmuştur. Genel olarak, TA98 ve TA100 ile elde edilen mutajenite emisyon faktörleri aynı genel eğilimi izlemiş, ancak korelasyonların olumlu olmadığı belirlenmiştir (S9'suz verileri için 0.69 ve S9'lu verileri için 0.52). TA100/TA98 verilerinin oranı, doğrudan etkili mutajenite ölçümleri için 0.96 ila 2.81; genel mutajenite ölçümleri için 0.93 ila 3.45 arasında değişmektedir. TA100'ün hem negatif kontrol plakalarında hem de pozitif kontrol plakalarında TA98'e kıyasla daha yüksek rev/plaka verdiği not edilebilir. Bu, çerçeve kayması mutajenitesine kıyasla baz çifti mutajenitesi için daha yüksek bir potansiyele işaret etmektedir. Söz konusu çalışmada metabolik aktivasyon ile (S9+), mutajenite emisyon faktörleri, metabolik aktivasyon olmadan ölçülen değerlerden daha yüksektir. Çalışmada, PAH emisyon faktörleri de ölçüldüğünden, S9 varlığındaki mutajenite artışının çoğunun, PAH'lar gibi dolaylı etkili bileşenlerin varlığından kaynaklandığı bildirilmiştir.

Gilli vd., (2007) tarafından Torino'da yapılan çalışma kapsamında Kasım 2001 ile Aralık 2004 arasında 340 adet PM_{2.5} örneği toplanmıştır. Çalışma kapsamında aylık ortalama PM_{2.5} 48.76±24.12 µg/m³'tür. Örneklerle S9 ilaveli ve ilavesiz TA98 ve TA100 *Salmonella typhimurium* kültürleri kullanılarak Ames test uygulanmıştır. TA98 için metabolik aktivasyon (S9 ilaveli) ile ve aktivasyon olmadan (S9 ilavesiz) pozitif bir genotoksik etki gözlenmiştir. Ölçülen PAH'ların aylık ortalaması 8.24±6.30 ng/m³'tür. Değerler 0.20 ile 21.38 ng/m³ arasında değişmiştir. Mevsimsel değerlendirmede ise gravimetrik, PAH ve mutajenik değerler değişiklik göstermiştir. Kışın kaydedilen ortalamalar, yaz aylarında kaydedilen ortalamalardan istatistiksel olarak farklı ölçülmüştür. TA98 için 34±21 - 4±3 rev/m³; TA100 için 58±47 - 5±6 rev/m³ olarak belirlenmiştir. *Salmonella* testi sonuçları, PM_{2.5} ve PAH konsantrasyonları ile istatistiksel olarak ilişkili olsa da eşit konsantrasyonda kirleticinin olduğu durumlarda mutajenik potansiyelleri oldukça farklı gözlenmiştir. Çalışma kapsamında kişilerin soluduğu ortalama havaya eşdeğer olan, örneklenen 20 m³ hava başına mutajenite oranı, örnek plakalardaki revertant koloni sayısının spontan kontroldekine bölünmesiyle hesaplanmıştır. Geri dönenlerin sayısında en az iki kat artış varsa, pozitif bir mutajenik etkinin varlığı yorumlanmıştır. 20 m³ hava eşdeğerinden elde edilen karışımın mutajenik aktivitesi Torino'da oldukça yüksek belirlenmiştir.

Yang vd., (2008) tarafından Çin'de yapılan bir çalışmada motosiklet egzozlarından PM_{2.5} örnekleri toplanmış ve PM_{2.5} ile ilişkili polisiklik aromatik

hidrokarbonların (PAH'lar) emisyon özellikleri ve mutajeniteleri incelenmiştir. Esas olarak 15.000 km'den fazla birikmiş kilometre temelinde seçilen kullanılmış motosikletler, aynı üretici tarafından üretilmiş ve tedarik edilmiştir. Bu çalışmada her ikisi de 125 cc hacme sahip 4 zamanlı karbüratörlü motorlu motosiklet ve 4 zamanlı yakıt enjeksiyonlu motorlu motosiklet olmak üzere iki tür motosiklet test edilmiştir. Sürüş kilometresinin emisyon özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için yeni ve kullanılmış motosikletler her iki motosiklet türü için de test edilmiştir. Kullanılan test yakıtı, Çin Petrol Şirketi tarafından üretilen, Tayvan'da en yaygın kullanılan kurşunsuz benzin olan 95 oktan sayısına sahip ticari bir yakıttır. Bu çalışmada ölçülen ortalama PM_{2.5} emisyon faktörleri, yeni ve kullanılmış yakıt enjeksiyonlu motosikletler ve yeni ve kullanılmış karbüratörlü motosikletler için sırasıyla 1.38, 3.18, 7.02 ve 8.48 mg/km'dir. Kullanılmış motosikletlerin PM_{2.5} emisyon faktörleri, test edilen tüm motosikletler için yeni olanlardan daha yüksektir. Sonuçlar, motosiklet motorlarının bozulmasının daha yüksek PM_{2.5} emisyonlarına yol açacağını göstermektedir. PM_{2.5} ile aynı şekilde, PAH'ların emisyon faktörleri, gidilen kilometre başına yayılan PAH'ların kütlesi olarak ifade edilmiştir. Yeni ve kullanılmış yakıt enjeksiyonlu motosikletler ile yeni ve kullanılmış karbüratörlü motosikletler için ortalama PAH emisyon faktörleri sırasıyla 12.3, 16.3, 25.5 ve 26.5 µg/km'dir. Ames testi uygulamasında TA100 suşu kullanılmıştır. Metabolik aktivasyon olmaksızın mutajenitelerin emisyon faktörleri (S9-), yeni yakıt enjeksiyonu, kullanılmış yakıt enjeksiyonu, yeni karbüratör ve kullanılmış karbüratörlü motosikletler için sırasıyla 2.03×10^4 , 1.14×10^5 , 8.05×10^4 ve 1.04×10^5 rev/km'dir. S9'lu deneylerde ise 7.77×10^4 , 1.18×10^5 , 1.32×10^5 and 1.15×10^5 rev/km olarak belirlenmiştir. Metabolik aktivasyon ile mutajenite emisyon faktörleri, metabolik aktivasyon olmadan karşılık gelen değerlerden daha yüksektir. Hem doğrudan (S9-) hem de dolaylı (S9+) etkili mutajenitenin katkısı nedeniyle S9 ile tahlilde daha yüksek değerler beklenmektedir; oysa S9'suz tahlillerde yalnızca doğrudan etkili bileşen katkıda bulunur. Bu çalışmada TA100 S9'lu deneylerde mutajenite daha yüksek bulunmuştur. Söz konusu çalışma neticesinde motosiklet emisyonlarının yüksek mutajenik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Filep vd., (2015) tarafından yapılan bir çalışmada 24 saat boyunca toplanan partikül madde örnekleri, üç Macar mevkiinde (kırsal arka plan, kentsel arka plan, trafik alanı) kış mevsiminde incelenmiştir. Örnekleme periyotları

sırasında ortalama PM₁₀ kütle konsantrasyonu sırasıyla 20.9, 30.5 ve 38.15 µg/m³ şeklindedir. Toplamda 52 örnek toplanmıştır. Çalışmanın amacı, atmosferik örneklerin toksisitesi ve farklı kaynağa özgü parametreler (yani organik karbon/elementel karbon, fosil yakıt ve BC (black carbon) ve ağır metallerin ilgili bileşenlerini yakan biyokütle) arasındaki potansiyel bağlantının araştırılmasıdır. Çalışmada genotoksisite araştırmaları için Ames test kapsamında *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA1535 suşları kullanılmıştır. Fosil yakıt yanması TA98 suşu ile ölçülen genotoksisite ile güvenilir bir korelasyon göstermiştir. Ancak TA1535 suşu ile belirlenen genotoksisite ile anlamlı bir bağlantı yoktur. Sonuçlar, atmosferik aerosol örneklerinin genotoksisitesinin trafik emisyon kaynaklarıyla daha yakından ilişkili olduğunu ortaya koymuştur.

Canha vd., (2016) yaptıkları bir çalışmada *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100 ile Ames deneyleri kullanılarak PM₁₀'da PAH bileşiklerinin fraksiyonunun evsel yanmadan kaynaklı mutajenite potansiyelini değerlendirmişlerdir. Filtreler ekstrakte edilip GC-MS cihazı ile PAH analizi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, her bir yanma deneyinden kurutulmuş PAH ekstraktları, 1.6 ml DMSO içerisinde çözündürülmüş ve ekstraktların seyreltileri Ames deneylerinde test edilmiştir. Ames testi *Salmonella typhimurium* belirtilen suşları kullanılarak S9 ilaveli ve S9 ilavesiz olarak gerçekleştirilmiştir. Test, iki farklı agar tabakası içeren plakalarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmacılar, destek ortamı sağlamak için 25 ml alt agar (glikoz minimal agar) ve ekstrakt konsantrasyonu, S9 karışımı (S9+) veya tampon (S9-) ve test suşunu alt agar olarak kullanmıştır. Her testte, spontan revertanları belirlemek için sterilize edilmiş su (50µl/plaka) negatif kontrol dahil edilmiştir. Spontan revertanları da belirlemek için tüm test suşlarına DMSO solventi kullanılarak ikinci bir negatif kontrol dahil edilmiş, ek olarak her bir suşun geri dönüş özelliklerini ve spesifikliklerini, S9 karışımının aktivitesini ve analizde sunulan diğer bileşenleri doğrulamak için bilinen mutajenlerden oluşan pozitif bir kontrol kullanılmıştır. S9 içermeyen deneyler için, sırasıyla *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100 ile test için pozitif kontrollerde 2- nitrofloren (10 µg/plaka) ve sodyum azid (10 µg/plaka) kullanılmıştır. S9'un dahil edildiği analizler için, bakteri suşları, TA98 ve TA100 için pozitif kontrolde 2-aminoantrasen (10 µg/plaka) kullanılmıştır. Plakalar 37 °C sıcaklık altında 48 saat boyunca inkübasyona bırakılıp ardından her bir plakada oluşan geri dönüşümlü koloniler sayılmıştır. Doğrudan etkili

mutajenik veya sitotoksik etkiye sahip bazı örnekler için, çalışılan suşlara S9 eklendiğinde, önceki etki ortadan kalkmıştır. Bu, doğrudan etkili çerçeve kayması mutajenleri içeren örneklerin, S9 karaciğer fraksiyonundan enzimler tarafından metabolize edildikten sonra mutajenitelerini kaybettiğini göstermektedir. S9 eklendiğinde mutajenik aktivitenin azalması sonucu literatürde *Kim Oanh vd., (2002)* ve *Vu vd., (2012)* tarafından da belirtilmiştir. *Vu vd., (2012)*'nin Portekiz'de yaptıkları bir çalışmada PM_{2.5}'ta odun yanmasından kaynaklanan emisyonlardaki aerosollerin mutajenite değerlendirmesi yapılmıştır. Her bir yanma deneyinden elde edilen toplam PAH özütleri, dolaylı ve doğrudan etkili, çerçeve kayması ve baz çifti değişimini değerlendirmek için S9 fraksiyonu ile metabolik aktivasyon olan ve olmayan *Salmonella* TA98 ve TA100 suşları ile Ames testi gerçekleştirilerek örnekler mutajenitenin genotoksik etkisi açısından test edilmiştir. S9 karaciğer fraksiyonu ile yapılan deneylerde, tüm ekstraktlar için hiçbir mutajenik tepki tespit edilmemiştir.

Sugita vd., (2019) tarafından Japonya'da farklı konumlarda yapılan bir çalışmada yüksek ve düşük hacimli olarak iki yöntemle toplanan PM_{2.5} örneklerinde EC, OC, bazı iyon bileşenleri ve PAH konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. Kanserojen potansiyel, geleneksel Ames testi için kullanılan suşlar olan TA98 ve TA100 suşları ile metabolik aktivasyon varlığında ve yokluğunda olarak değerlendirilmiştir. 2012 yılı yazı ve 2013 yılı kışında yüksek hacimli örnekleyici ile toplanan 64 örnek üzerinde mutajenite değerlendirmesi yapılmıştır. Çalışma kapsamında PAH ölçümleri için filtreler asetonda çözündürülerek Soxhlet ekstrasyonu uygulanmıştır. EPA tarafından önceliklendirilen 16 PAH üzerinde çalışılmıştır. Örnekler DMSO içinde çözülmüş ve mutajenite açısından test edilmiştir. Nap, Flu, Ant bileşikleri için mutajenlik gözlemlenmezken, Acy, Ace, Phe ve Pyr için belirsizlik sonucuna ulaşılmıştır. FLN, BaA, Chy, BbF, BkF, BaP, dBahA, IndP ve BghiP bileşikleri için yüksek mutajen aktivite bildirilmiştir. Fakat mutajenite TA100 S9'suz ve TA98 S9'lu koşullarda negatiftir. TA100 S9'lu ve TA98 S9'suz koşullarda yüksek mutajenite gözlemlenmiştir. Kış örnekleri ile yaz örnekleri karşılaştırıldığında kış örneklerinde mutajenik aktivitenin daha yüksek olduğu sonucu elde edilmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında önerilen yüksek hacimli örnekleme yönteminin, kanserojenlerin sağlık üzerindeki etkilerinin mutasyon testiyle ve ince

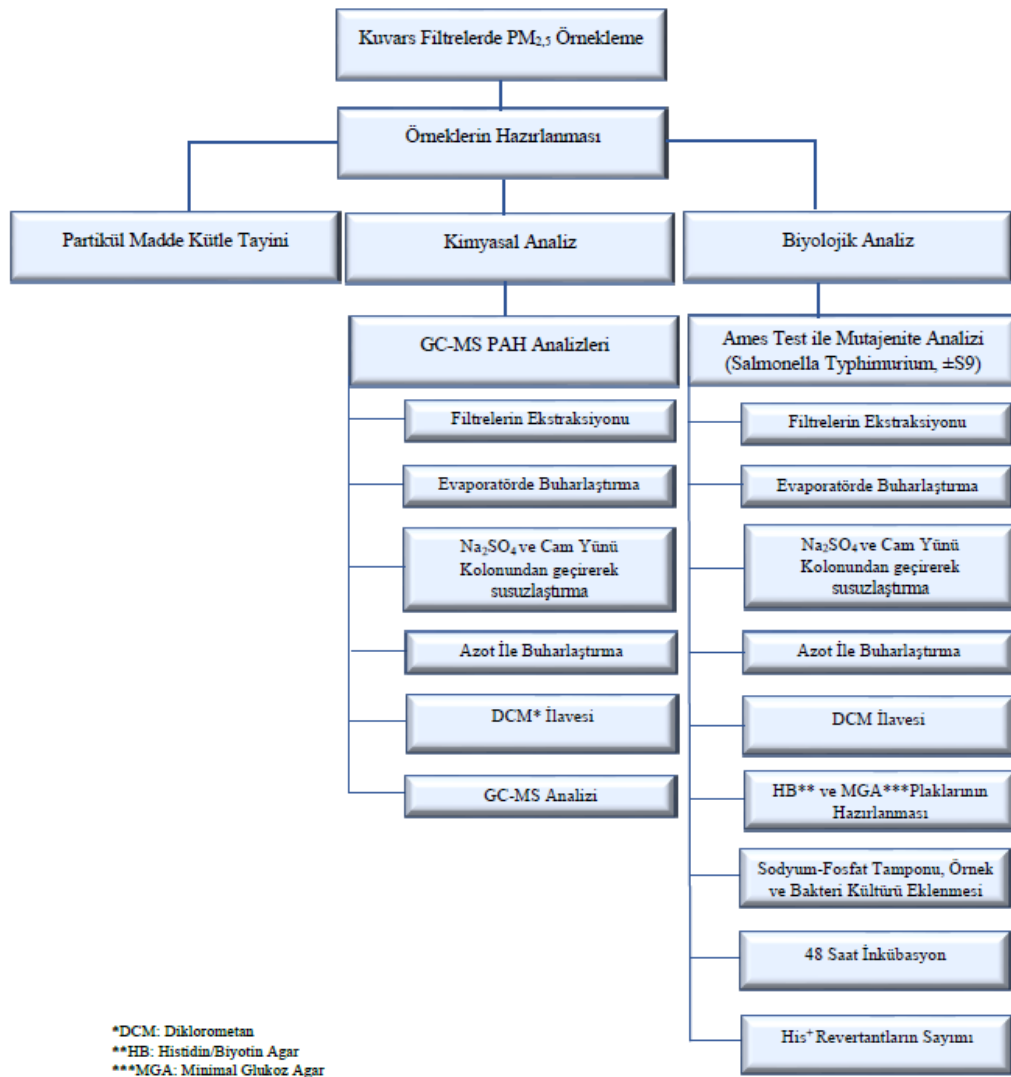
parçacıklardaki iz kimyasalların hassas ölçümüyle kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi için çok yararlı bir araç olduğu düşünülmektedir.

Tez çalışmasında yapılan detaylı literatür taraması kapsamında Türkiye çapında yapılan araştırmalar neticesinde ise hava örneklerinde mikrobiyolojik yöntemlerle mutajenite belirlemek adına yalnızca bir çalışma yapıldığı görülmüştür. Söz konusu çalışma *Bağcı vd., (1992)* tarafından 30 yıl önce Ankara’da yapılmıştır. Çalışma kapsamında Ankara ilinin farklı örnekleme noktaları kırsal, kentsel ve alışveriş alanları olarak belirlenip 79 hava örneği toplanarak Ames test uygulanmıştır. Test kapsamında *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100 suşları kullanılmıştır. Filtreler aseton içerisinde ekstrakte edilip sokslet cihazında distile edilerek DMSO içerisinde çözülmüştür. Deney $S9\pm$ şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda Ankara havasında mutajen madde varlığı kanıtlanmıştır. Çalışma sonucunda havadaki partikül maddenin kent insanı üzerinde önemli düzeyde genotoksik etkisi olduğu bildirilmiştir.

Yapılan literatür çalışmasından da anlaşılabacağı üzere Türkiye’de hava örnekleri üzerinde mikrobiyolojik mutajenite deneyleri kapsamlıca araştırılmış bir konu değildir. Söz konusu tez çalışması; mevsimsel olarak toplanan partikül maddede PAH analizlerini içermesi, Ames test ile mutajenite belirlenmesi, PAH’lar ile mutajenite arasında kurulan ilişki, mevsimsel değişkenlikler ve kirletici kaynakları ortaya koymak adına Türkiye’de yapılan ilk çalışma niteliğindedir. Yapılacak sonraki çalışmalara öncü olacağına ve literatüre önemli katkılar sunacağına inanılmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

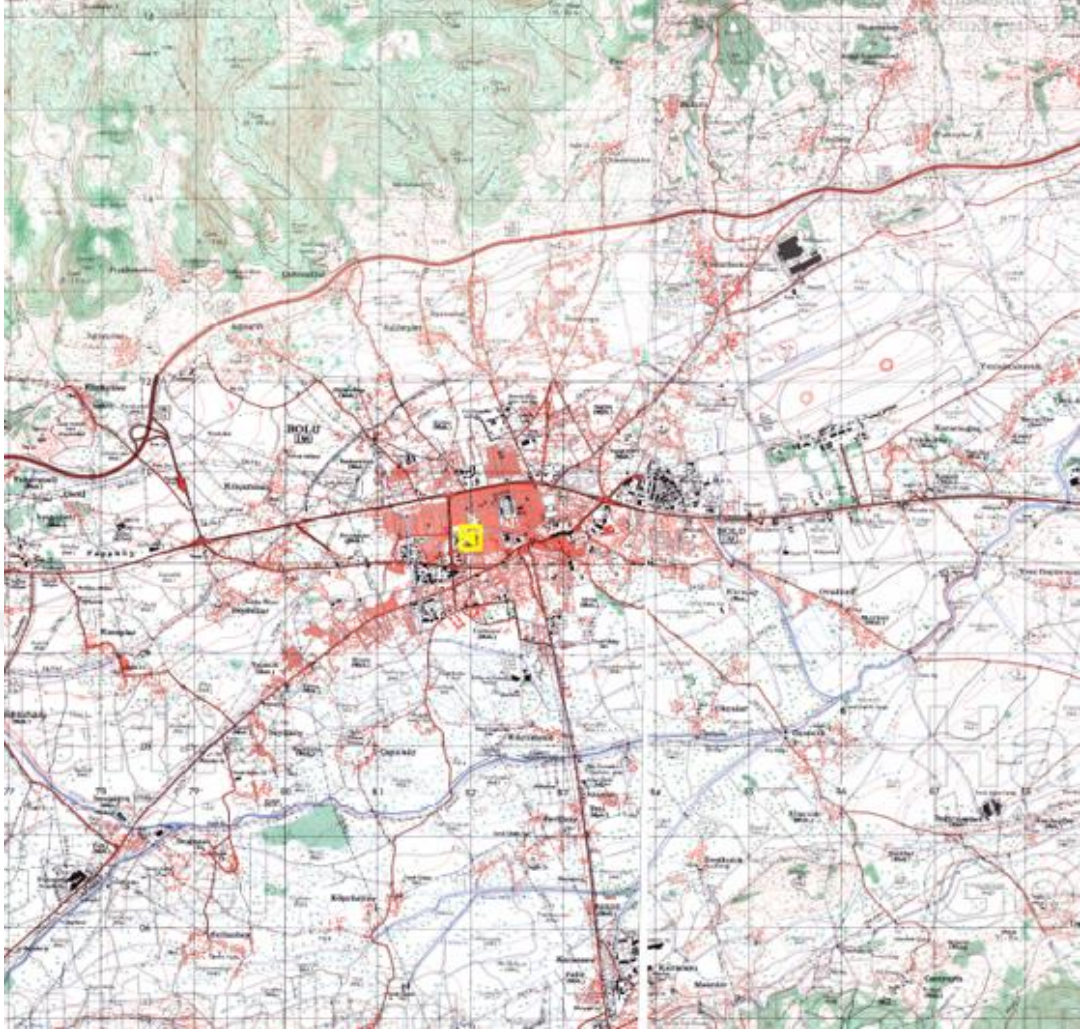
Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında takip edilen iş akış şeması Şekil 3.1’de sunulmuştur. Çalışma PM_{2.5} örneklerinin kuvars filtreleri üzerinde yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak başlamış, daha sonra ise toplanan PM_{2.5} örneklerinin kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra ise örneklerin kimyasal ve mutajenik analizleri gerçekleştirilmiştir. Her aşama ile ilgili ayrıntılı bilgiler konu başlıklarının altında tartışılmıştır.



Şekil 3.1. Çalışma kapsamında takip edilen iş akım şeması

3.1.2 Çalışma Alanının Topografik Özellikleri

Şehir merkezi Bolu Ovası'nda kuruludur. Şehir kuzey ve güneyinde sıralanan dağ şeritlerinin arasında konumlanmıştır. Şehirdeki ovalar ve dağların yüksek bölgelerindeki düz arazilerin meydana getirdiği platolar, Bolu topografyasının ana morfolojik öğelerini oluşturur (DPT,2002). Bolu ili topraklarının yaklaşık olarak %56'sı dağlardan meydana gelmektedir. Şehrin güneybatı yönünde Bolu Dağları; en yüksek mevkisi olan 1980 metre yükselti ile Çele Doruğu ve 1748 m yükseltisi ile Abant Dağları, Gerede ilçesinin kuzeyinde 1877 metre ile Arkut ve 1112 metre ile Göl Dağları yer almaktadır. Şehrin güneyine inildikçe en yüksek mevkisi 2499 metre olan Köroğlu Dağları uzanır. Bolu'nun güneyinde 1854 metre ile Seben Dağları, Mudurnu civarında 1443 metre ile Ardıç Dağları bulunmaktadır (AFAD, 2021). Etrafı dağlarla kaplı olan Bolu il merkezi çanak şeklinde görünüm vermektedir (Keleş, 2014). Topografik yapı hava kirliliği kaynakları ve bileşenleri belirlenirken önemli bir parametredir. Zira Bolu'nun topografik yapısı hava sirkülasyonu olmasına izin vermemekte ve kirleticilerin şehrin üzerinde birikmesine sebep olmaktadır. Tez kapsamında belirlenen örnekleme noktasının işaretlendiği 1/25.000 ölçekli olarak hazırlanmış olan topografik harita EK 1'de, ölçeksiz topografik harita Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışma alanının sarı renkle belirtildiği Bolu İli topografik haritası (ölçeksiz)

3.1.3 Çalışma Alanının Mevsimsel ve İklimsel Özellikleri

Bolu ili için iklim değerlendirmesi yapacak olursak yoğun olarak Karadeniz iklimi altında olduğunu söyleyebiliriz. Bulunduğu konum itibarıyla Marmara ve Orta Anadolu ikliminden etkilendiğini de bildirmek son derece doğru olacaktır. Topografyasının farklılığı, denize olan uzaklığı ve yükseltinin de etkisiyle farklı iklim tipleri gözlemlenebilmektedir. Hatta mikro klima bölgelerinin varlığına rastlamak imkan dahilindedir.

Bolu ilinin üst bölgelerinde, Yedigöller etrafında küçük bir bölgede, Batı Karadeniz iklimi hüküm sürmektedir. Aşağı doğru ilerledikçe hâkim Karadeniz ikliminin etkisinin gitgide azaldığını görürüz ve İç Anadolu ikliminin etkisini hissetmeye başlarız. Aradaki bölgede Karadeniz ardı iklimi olarak bildirilen bir iklim tipi hissedilir. Bolu için en çarpıcı iklim etkeni topografyadaki yükselti

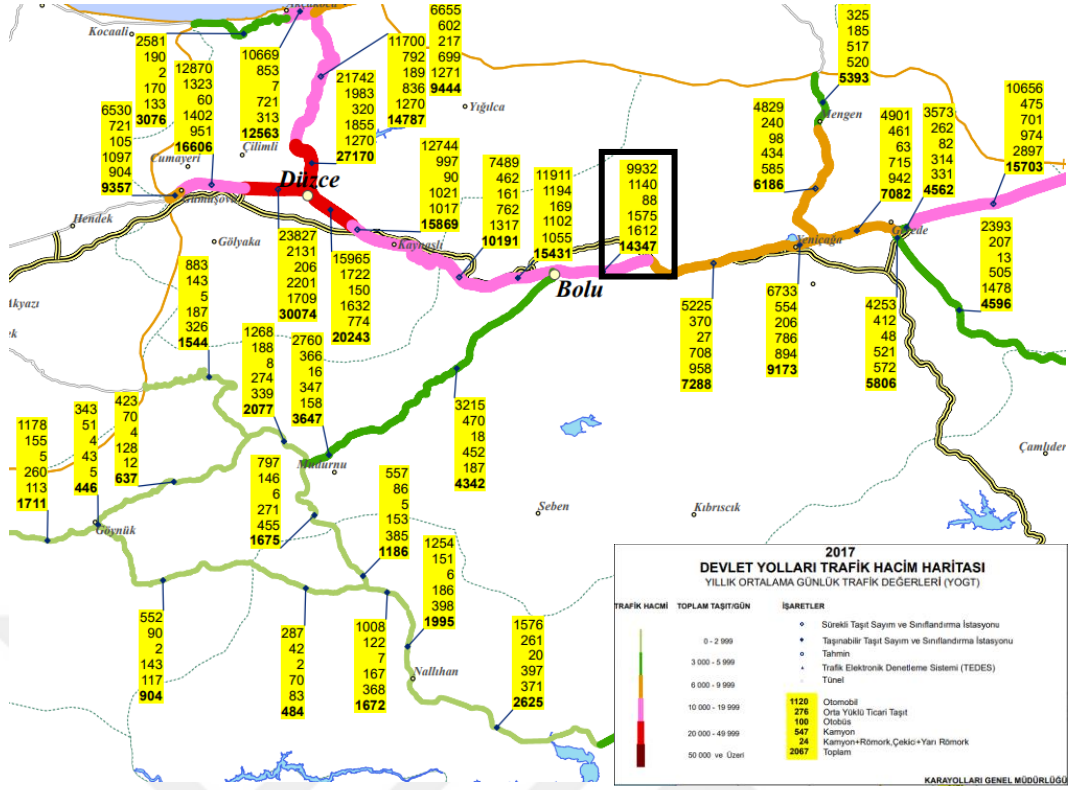
farklılıklarıdır (CSB,2021). Keza hava kirliliğini tetikleyen en önemli etkenlerden biri de bu topografik yapıdır.

Bolu ili genelinde kış ayları soğuk ve karlı geçerken yaz ayları kısa süreli, yarı kurak ve sıcak seyretmektedir. Şekil 3.3'te sunulan topografik haritadan da görüleceği üzere ildeki yükselti farkı farklı iklimleri oluşturmaktadır.

Bolu Meteoroloji İstasyonu gözlem verilerinin ışığında 1929-2021 arasında yıllık ölçülen ortalama sıcaklık değeri 10.4 °C olarak belirtilmiştir. Maksimum ortalama sıcaklık 17.1 °C, minimum ortalama sıcaklık ise 4.7 °C olarak verilmiştir. İl genelinde uzun yıllar verileri incelendiğinde en yüksek sıcaklık değeri 39.8 °C olarak Ağustos'ta ve en düşük sıcaklık -31.5 °C olarak Ocak'ta ölçülmüştür. İstasyon uzun yıllar ortalama sıcaklık değerleri Tablo 3.1'de, uzun yıllar ortalama sıcaklık değerleri grafiği Şekil 3.4'te sunulmuştur (MGM,2022).

Tablo 3.1. Uzun yıllar (1929-2021) ortalama sıcaklık değerleri

	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Yıllık
Aylık Ortalama Sıcaklık (°C)	0.5	1.8	4.7	9.6	14.1	17.3	19.8	19.9	16.1	11.8	6.9	2.7	10.4
Aylık Maksimum Sıcaklık (°C)	5.2	7.1	11.1	16.6	21.4	24.7	27.4	27.9	24.3	19.3	13.2	7.4	17.1
Aylık Minimum Sıcaklık (°C)	-3.6	-2.6	-0.5	3.5	7.6	10.4	12.4	12.6	9.5	6.1	2.1	-1.2	4.7

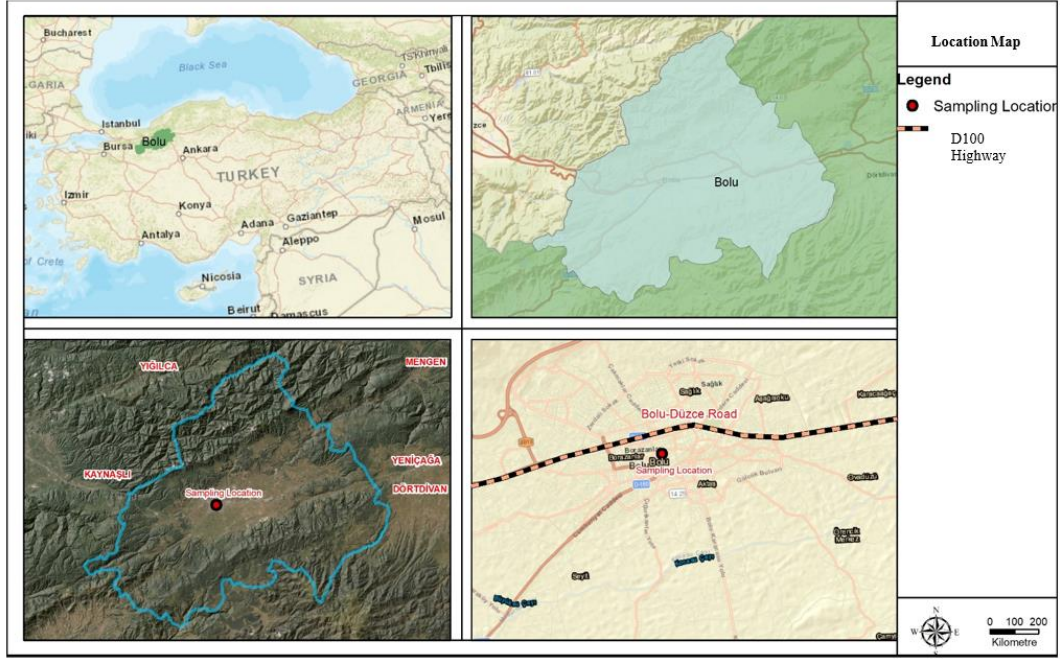


Şekil 3.6. Karayolları 4. Bölge Müdürlüğü örnekleme alanı trafik hacmini gösterir yakınlaştırılmış harita

Şekil 3.6’da sunulan haritada yıllık ortalama günlük trafik değerleri verilmiştir. Harita lejantı incelendiğinde çalışma alanının yakınından geçen D100 karayolundan günlük otomobil, otobüs, kamyon ve ağır taşıtlar dahil toplam 14.347 araç geçmiştir. Araç emisyonları PM_{2.5} için bilinen önemli kaynaklardan biridir. Bu sebeple örnekleme lokasyonu hava kirliliğine araç emisyonlarının etkisini değerlendirmek adına önem arz etmektedir.

3.2 PM_{2.5} Örneklerinin Toplanması

Söz konusu tez kapsamında yapılan çalışmada PM_{2.5} örnekleme Bolu ili, Merkez İlçesi, Tabaklar Mahallesi mevkiinde bulunan Meteoroloji İl Müdürlüğü’nün bahçe alanında yapılmıştır. Çalışma alanını ve örnekleme noktasını gösterir yer bulduru haritası Şekil 3.7’de sunulmuştur. Bahçe alanında yaklaşık olarak X:381981.219, Y:4510273.661 (UTM 6° ve ED50 formatında) koordinatına konumlandırılmış örnekleme istasyonunda örnekleme yapılmıştır.



Şekil 3.7. Çalışma alanını ve örnekleme noktasını gösterir yer bulduru haritası

Şekil 3.7’de sunulan Yer Bulduru Haritası ve Şekil 3.3’te sunulan 1/25.000 ölçekli Topografik Haritası incelendiğinde anlaşılaacağı üzere örnekleme konumu şehrin tam merkezinde seçilmiştir. D100 Karayolu ve E-80 Karayolu örnekleme noktasına yakın lokasyonda bulunmaktadır. Ayrıca şehir içi trafiğin de yoğun olduğu bir bölgedir. Örnekleme alanının hemen yanından Hastane Caddesi geçmektedir. PM_{2.5} örneklerinde PAH konsantrasyonları ve Mutajeniteye trafik emisyonlarının etkisini anlamak adına önemli bir konumdur. Ek olarak nüfus yoğunluğu da diğer ilçelere nazaran merkezde daha yüksektir. Nüfusun yüksek olması ve yoğun yerleşim Bolu gibi kış ayları son derece soğuk geçen bir ilde evsel ısınma kaynaklarının hava kirliliğine olan etkisini anlamak adına önemlidir.

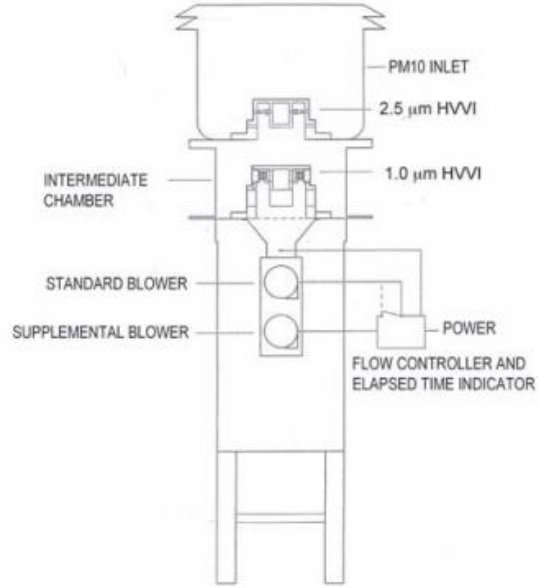
Kirlilik kaynaklarını belirleme noktasında örneklemenin doğru ve güvenilir yapılması önem arz etmektedir. Örnekleme esnasında cihaza dışarıdan müdahale olmadığına emin olmak adına bir kamu kurumu olan Meteoroloji İl Müdürlüğü’nün bahçe alanı seçilip örnekleme güvenliği sağlanmıştır. Örnekleme yapılan kabinin görüntüsü Fotoğraf 3.1’de sunulmuştur.



Fotoğraf 3.1. Örnekleme kabinin görüntüsü

Fotoğraf 3.1’de gösterilen kabin üzerine yerleştirilen $PM_{2.5}$ örnekleme cihazı yerden yaklaşık 2.5 metre yükseğe konumlandırılmıştır. Örnekleme Thermo marka yüksek hacimli örnekleyci kullanılarak yapılmıştır. Yüksek Hacimli $PM_{2.5}$ örnekleyci, partikülleri $PM_{2.5}$ boyut seçici bir giriş aracılığıyla 17-28.2 l/saat (36-60 cfm) arasındaki bir akış hızında toplamaktadır. Söz konusu çalışma için örnekleme 40 cfm debide yapılmıştır. Partiküller boyut belirleyici giriş boyunca ilerlerken, daha küçük $PM_{2.5}$ partikülleri $PM_{2.5}$ girişinden geçmeye devam etmekte ve kuvars filtre kağıdında toplanmaktadır. Daha büyük partiküller ise girişin içinde tutulmaktadır. Bu kuvars filtre, 2.5 mikrondan küçük partiküllerin kütlesini belirlemek için örnekleme öncesinde ve sonrasında tartılmaktadır. Bu cihazdaki akış hızı, bir kütle akış kontrolörü, bir hacimsel akış kontrolörü tarafından kontrol edilmektedir.

Yüksek Hacimli $PM_{2.5}$ Hava Örnekleycileri aynı temel bileşenlerle üretilmiştir. Bu bileşenler motor, zamanlayıcı, akış kontrolörü, zaman göstergesi, dış mekân alüminyum kabin ve basınç kaydedicidir. Yüksek Hacimli $PM_{2.5}$ Hava örnekleycinin görseli ve şeması Şekil 3.8’de sunulmuştur (Marple vd., 2014).



Şekil 3.8. PM_{2.5} Yüksek hacimli hava örnekleyici

Çalışma kapsamında Temmuz 2017 ile Ağustos 2017 tarihleri arasında 40 adet; Şubat 2018 ile Mart 2018 tarihleri arasında 31 adet PM_{2.5} örneği toplanmıştır. Yaz ve kış mevsimlerinde PM_{2.5} örnekleme her gün dolu filtreler alınıp yerine boş filtreler takılarak 24 saatlik periyotlarda gerçekleştirilmiştir.

3.3 Çalışma Kapsamında Toplanan PM_{2.5} Örneklerinin Analizi

3.3.1 PM_{2.5} Örneklerinin Kütle Tayini

Söz konusu tez çalışması kapsamında yüksek hacimli örnekleyici yardımıyla PM_{2.5} örnekleri toplamak amacıyla Whatman marka 20.3 cm x 25.4 cm boyutlarında kuvars filtreler kullanılmıştır. Filtreler örnekleme cihazına yerleştirilmeden önce 4 saat boyunca 450°C sıcaklıkta yakılmıştır. Daha sonra 24 saat süreyle %40 bağıl neme ve 23°C'ye ayarlanmış şartlandırma kabinde bekletilmiştir. 20.3 cm x 25.4 cm boyutlu kuvars filtreler örnekleme cihazına yerleştirilmeden önce 0.01 mg hassasiyetli mikro terazi (AND GH 202, Almanya) yardımıyla tartılmıştır.

Kütleleri belirlenen filtreler, kontaminasyonu engellemek amacıyla yakılarak sterilize edilmiş olan alüminyum folyolarda muhafaza edilmiştir. Folyolara sarılan filtreler örnekleme işlemi için örnekleme noktasına götürülene kadar -18 °C'de saklanmıştır. Tez kapsamında yapılan örneklemede örnekleyici 5 dakika boyunca çalıştırılarak arazi şahidi örnek filtreler de toplanmıştır. Arazi

şahitleri de partikül madde toplanmış filtrelere aynı saklama koşullarında muhafaza edilmiştir.

Örnekleme işleminden sonra partikül madde yüklü filtreler 0.01 mg hassasiyetli mikro terazi (AND GH 202, Almanya) yardımıyla tartılmıştır. Filtreler dört eşit parçaya bölünerek 1/4'ü PAH analizleri için, 1/4'ü Ames test için kullanılmıştır. Filtrenin 1/4'ünün görüntüsü Fotoğraf 3.2'de sunulmuştur.



(a) Alüminyum Folyaya Sarılmış Filtre

(b) Filtre Örneği

Fotoğraf 3.2. Alüminyum folyoda saklanan ve çalışma kapsamında analiz edilen filtre örneği

3.3.2 PM_{2.5} Örneklerinin PAH Analizleri

Tez kapsamında kış ve yaz örnekleri olarak toplanan her filtre USEPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunan ve Tablo 3.2'de sunulan 16 adet organik markör bileşik analiz edilmiştir.

Tablo 3.2. Tez kapsamında analiz edilen PAH'lar

PAHlar	Kısaltmaları
Naftalin	Nap
Asenaftilen	Acy
Asenaften	Ace
Floren	Flu
Fenantrin	Phe
Anthracene	Ant
Fluoranthene	Flt
Piren	Pyr
Benz(a)antrasen	BaA
Krisen	Chr
Benzo(b)floranten	BbF
Benzo(k)fluoranthene	BkF
Benzo (a) piren	BaP
Benzo(g, h, i)perilen	BghiP
Dibenz(a, h)antrasen	DahA
İndeno[1,2,3-cd]piren	Ind

Örnekler GC-MS cihazında nicelendirilmeden önce analize hazırlanmıştır. Hazırlık aşaması aşağıda maddeler halinde görsel detaylarla birlikte sunulmuştur.

1. Belirlenen örnekleme noktasından toplanan filtrelerin 1/4'ü küçük parçalara ayrılarak 100 ml hacimli kapaklı cam şişelere eklenmiştir. Küçültülen filtrelerin üzerine 40 ml diklorometan (DCM) eklenerek -18 °C'de 24 saat bekletilmiştir.
2. DCM'de bekletilmiş filtre örneklerinin bulunduğu şişelere ekstraksiyon ve saflaştırma kayıplarını ölçebilmek adına 0.5 ppm standart çözelti (surrogate, referans veya vekil) ilave edilmiştir.
3. DCM içerisinde çözünmüş ve üzerine standart çözelti eklenmiş filtreler 30 dakika ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ultrasonik banyodan çıkan örnekler vortex işlemi uygulanmıştır. İşlemlere ait görüntüler Fotoğraf 3.3'te sunulmuştur.
4. Ekstraksiyon işleminden sonra cam şişedeki çözücü evaporatörde (Rotary Evaporator-Heidolph, Laborota 4001) konsantre edilmek amacıyla 100 ml hacimli cam balonlara alınarak 600 mbar vakum ile 41°C'lik saf su banyosu ile 5 ila 7 ml'ye kadar uçurulmuştur. İşleme ait görüntü Fotoğraf 3.4'te sunulmuştur.
5. Hacmi 5 ml'ye kadar düşürülen örnekler önceden hazırlanan Na₂SO₄ ve cam yünü içerikli cam kolonlardan süzülerek susuzlaştırılmış ve 10 ml hacimli amber şişelere alınmıştır. Cam kolonların görüntüsü ve susuzlaştırma işlemine ait görüntü Fotoğraf 3.5'te sunulmuştur.



(a) Örneklerin ultrasonik banyoda ekstraksiyonu



(b) Vortex işlemi

Fotoğraf 3.3. Örneklerle uygulanan ultrasonik banyo ve vortex işlemi



Fotoğraf 3.4. Cam balona alınan örneklerin evaporatörde konsantre edilmesi işlemi



(a) Cam yünü ve Na₂SO₄ içerikli kolon (b) Kolondan geçirerek susuzlaştırma işlemi

Fotoğraf 3.5. Örneklerin cam kolondan geçirilerek susuzlaştırılması işlemi

6. Amber şişelere süzülen örnekler işlemiden hemen sonra sekiz şişe aynı anda alacak şekilde dizayn edilen azot tüpüne bağlı düzenekte azot gazı ile neredeyse tamamı kurutularak buharlaştırılmıştır. Düzenegin gösterildiği görüntü Fotoğraf 3.6’da sunulmuştur.



Fotoğraf 3.6. Örneklerin azot gazı altında uçurulması işlemi

7. Neredeyse tamamen kurutulan örnek şişelerine otomatik pipet yardımıyla 200 µl DCM ilave edilerek 1 dakika boyunca vortex işlemi uygulanmıştır. Vortex işlemi uygulanan örnekler 2 ml’lik GC-MS viallere yerleştirilen insertlerin içerisine aktarılmıştır. Viallere aktarılan

örneklere vortex işlemi uygulanarak GC-MS analizi için hazır hale getirilmiştir. Viallere aktarılan örneğin görüntüsü Fotoğraf 3.7’de sunulmuştur.



Fotoğraf 3.7. Viallere aktarılarak GC-MS analizine hazır hâline getirilen örnek

Viallere çekilen hava örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla GC-MS (GC-2010, GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu) cihazı kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan cihazın görüntüsü Fotoğraf 3.8’de sunulmuştur.

GC-MS cihazında, tez kapsamında belirlenen 16 PAH bileşiğinin ve 4 standart vekil (surrogate) bileşiğin analizlerinin gerçekleştirilmesi ve konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için ayrıştırma ve veri analiz etme yöntemi hazırlanmıştır. Bileşikler için kalibrasyon yapmak adına 16 PAH bileşiği (Dr. Ehrenstorfer Pah Mix 14) ve 4 vekil bileşiğinin (Acenaphthene D10, Phenanthrene D10, Chrysene D12, Perylene D12) (Dr. Ehrenstorfer Pah Mix 24 deuterated) standartları kullanılmıştır. Daha sonra “SIM” (Seçilmiş İyon Monitorlama) seçeneğinde analizleri gerçekleştirebilmek adına seçilen bileşik türlerinin iyonları SIM penceresinde hazırlanmıştır. Kalibre etmek için 0.1-0.25-0.5-1.25-2.5 ppm olmak üzere beş farklı konsantrasyon seçilmiştir. 0.5 ppm olarak hazırlanmış Internal Standart (1-Phenyldodecane) çözeltinin konsantrasyonu her noktada sabit belirlenmiştir. Her bir kalibrasyon için derişimler üçer kere basılmıştır. Belirlenen PAH bileşikleri kapsamında kalibrasyon parametreleri kullanılan iyonlar, akış zamanları ve hazırlanan

kalibrasyon eğrilerinin regresyon katsayılarıdır. Tüm veriler Tablo 3.3'te düzenlenmiştir.



Fotoğraf 3.8. GC-MS (GC-2010, GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu) cihazı

Tablo 3.3. GC-MS kalibrasyon parametreleri

PAHlar	İyonlar m/z 1	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppm)	Regresyon Katsayısı (r ²)
Naftalin	128	8.055	0.5 -2.5	0.9800
Asenaftilen	152	14.652	0.5 -2.5	0.9985
Asenaften	153	15.528	0.5 -2.5	0.9899
Floren	165	17.943	0.5 -2.5	0.9706
Fenantrin	178	22.528	0.5 -2.5	0.9897
Anthracene	178	22.758	0.5 -2.5	0.9876
Fluoranthene	202	28.432	0.5 -2.5	0.9760
Piren	202	29.474	0.5 -2.5	0.9985
Benz(a)antrasen	228	35.504	0.5 -2.5	0.8824
Krisen	228	35.697	0.5 -2.5	0.9989
Benzo(b)floranten	252	40.557	0.5 -2.5	0.9983
Benzo(k)fluoranthene	252	40.670	0.5 -2.5	0.9274
Benzo (a) piren	252	41.919	0.5 -2.5	0.9643
Benzo(g, h, i)perilen	276	46.309	0.5 -2.5	0.9543
Dibenz(a, h)antrasen	278	46.446	0.5 -2.5	0.9786
İndeno[1,2,3-cd]piren	276	47.242	0.5 -2.5	0.9456

GC-MS Cihazı işletme parametreleri özetlenerek Tablo 3.4'te sunulmuştur

Tablo 3.4. GC-MS operasyon parametreleri

GC Kolonu	30 m x 0.10 µm x 0.25 mm nominal film kalınlığı
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam liner
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Enjeksiyon Tipi	Splitless
Enjeksiyon Portu Sıcaklığı	300 °C
Fırın Sıcaklığı	90 °C (2 dk) 5 °C /dk ile 320 °C'ye (12dk)
Enjeksiyon Hacmi	2 µl
Kütle Spektrometresi	0.7 kV
Kütle Spektrometresi Quadropol Sıcaklığı	300 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	320 °C

PM_{2.5} örneklerindeki kirleticilerin analiz edilmesi için tez kapsamında kullanılan cihaz ve hazırlık metotlarının kalite kontrolünü sağlamak için tayin sınırları, laboratuvar ve arazi şahitlerinin tayini ve SRM tayinleri gerçekleştirilmiştir.

GC-MS analiz sınırlarının belirlenmesi adına (Bundan sonra LOD olarak ifade edilecektir.) hazırlanan her grup için kalibrasyon noktalarının en düşük olanı üzerinden yedi defa GC-MS cihazında okunmuştur. Hesaplanan konsantrasyon bulgularının standart sapması belirlendikten sonra 3 ile çarpılarak LOD değerleri bulunmuştur.

Tayin sınırının genelde gerçek ölçümler kapsamında çok küçük kalması sebebiyle yöntem ölçüm sınırlarının bildirilmesi zorunludur. Ölçüm sınırını (LOQ olarak ifade edilecektir.) tayin etmek adına da her bir gruba kalibrasyon noktalarının minimum olanı seçilerek yedi defa GC-MS cihazında ölçülmüştür. Ölçülen konsantrasyon standart sapması belirlendikten sonra 10 sayısı ile çarpılarak LOQ değerleri bulunmuştur. Okumalar sonucunda bulunan LOD ve LOQ değerleri Tablo 3.5'te bildirilmiştir.

Tablo 3.5. Her PAH bileşigi LOQ ve LOD sınırları

PAHlar	LOQ ppm	LOD ppm
Nap	0.00003	0.00001
Acy	0.0002	0.00005
Ace	0.0002	0.00007
Flu	0.0002	0.00006
Phe	0.0002	0.00005
Ant	0.0001	0.00004
Flt	0.0002	0.00006
Pyr	0.0001	0.00002
BaA	0.0001	0.00004
Chr	0.00003	0.00001
BbF	0.0001	0.00002
BkF	0.0002	0.00006
BaP	0.0002	0.00005
BghiP	0.0002	0.00005
DahA	0.0001	0.00004
Ind	0.0001	0.00003

Tez kapsamında toplanan filtre örneklerinde dış etkenlerden (araziye taşıma, örnekleyiciye yerleştirme esnasında kirlenme vb.) kaynaklı kontaminasyon olup olmadığını belirlemek adına arazi şahitleri (boş filtreler) ve laboratuvar şahitleri kullanılmıştır. Laboratuvar şahitleri boş arazi şahitlerinin arazide örnekleme yapılmadan önce ekstrakte edilip analiz edildiği örneklerdir. Arazi ve laboratuvar şahitleri tez çalışması için toplanan diğer örnekler gibi hazırlık ve GS-MS analiz işlemlerinden geçmiştir. Belirlenen bütün parametreler bu örnekler için de ölçülmüştür. Bulgular asıl örneklerin verileriyle karşılaştırılarak şahit örneklerin asıl örneklere oranı belirlenmiştir. Arazi şahitlerinin belirlenen değerlerinin bütününde ölçülen analit konsantrasyonlarının en düşük örnek derişimi için %10'un altında olduğu sonucuna varılmıştır. Bu şu anlama gelmektedir: Filtre veya örnekleyici kaynaklı bir kontaminasyon söz konusu olmamıştır.

PAH analizleri kapsamında belirlenen ekstraksiyon yönetimiyle yapılan analizlerin doğruluğu ve tekrar üretilebilirliği için NIST 1649b kentsel toz SRM kullanılarak sertifikalı SRM analizleri uygulanmıştır.

SRM analizleri kapsamında kullanılan SRM 1649b materyali tez çalışmasında kullanılan kalibrasyonlarla örtüşecek şekilde (~0.002 gr) tartılmıştır. Sonrasında analiz edilen örneklerle aynı şartlarda ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemi ve azot ile uçurma işlemi uygulanmıştır. SRM örnekleri diğer örneklerde olduğu gibi GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Kromatogramlardan konsantrasyonlar hesaplanmıştır. Konsantrasyonlar, başlangıçta eklenen SRM

miktarı baz alınarak ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılarak kullanılan yöntemle bileşenlerin geri kazanım oranları ve hata oranları hesaplanarak %10'un altında olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan geri kazanım ve hata oranları Tablo 3.6'da belirtilmiştir.

Tablo 3.6. Her PAH bileşiği LOD ve LOQ değerleri

PAH	Konsantrasyon (ppm)	Geri Kazanım (%)	Hata Payı	SRM 1649b
Nap	0.023	92.5	7.5	0.025
Ant	0.009	97.8	2.2	0.009
Flt	0.133	96.8	3.2	0.137
Pyr	0.112	104.6	4.6	0.107
BaA	0.043	93.2	6.8	0.047
Chr	0.061	91.5	8.5	0.067
BbF	0.142	106.4	6.4	0.134
BkF	0.042	106.8	6.8	0.039
BeP	0.060	91.1	8.9	0.066
BaP	0.053	96.2	3.8	0.055
Pe	0.013	96.1	3.9	0.014
DahA	0.006	97.7	2.3	0.006
BghiP	0.083	94.8	5.2	0.088

3.4 Örneklerin Mutajenik Analizi

3.4.1 PM_{2.5} Örneklerine Ames Test Uygulanması

Tez kapsamında PAH analizleri yapılan 71 adet PM_{2.5} filtresi içerisinde yaz ve kış mevsimlerini temsil edecek şekilde 37 filtre seçilerek daha önce “3.3.2. PM_{2.5} Örneklerinin PAH Analizleri” atında da sunulan ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Ames testine tabi tutulacak olan örnekler için Türk Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği referans olarak alınmıştır. İlgili yönetmelikte izlenen tek PAH bileşiği BaP olup bu kirleticiye ait konsantrasyon değerleri $> 1.0 \text{ ng/m}^3$ ve toplam PAH konsantrasyonu $>12 \text{ ng/m}^3$ olan örnekler Ames testine tabi tutularak söz konusu bileşiklerin insanlar üzerinde neden olduğu mutajenik etki incelenmiştir.

Filtrelerin dörtte biri küçük parçalara ayrılarak 100 ml hacimli kapaklı cam şişelere koyulmuştur. Küçültülen filtrelerin üzerine 40 ml diklorometan (DCM) eklenerek -18°C 'de 24 saat bekletilmiştir. DCM içerisinde çözünmüş filtreler 30 dakika süreyle ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ultrasonik banyodan çıkan örneklerle vortex işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra cam şişedeki çözücü evaporatörde (Rotary Evaporator-Heidolph, Laborota 4001) konsantre edilmek amacıyla 100 ml hacimli cam balonlara alınarak 600 mbar vakum ve 41°C sıcaklıktaki saf su banyosu ile 5 ila 7 ml'ye

kadar konsantre edilmiştir. Hacmi 5 ml'ye kadar düşürülen filtre numuneleri önceden hazırlanan Na₂SO₄ (sodyum sülfat) ve cam yünü içerikli cam kolonlardan süzülerek susuzlaştırılmış ve 10 ml hacimli amber şişelere alınmıştır. Amber şişelere süzülen örnekler işlemiden hemen sonra sekiz şişe aynı anda alacak şekilde dizayn edilmiş azot tüpüne bağlı düzenekte azot gazı ile neredeyse tamamı kurutularak buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işleminden sonra şişelere 500 µl DCM basılmıştır. Örnekler Ames test uygulanana kadar -18 °C'de kısa süre saklanmıştır.

Tez kapsamında yapılan mutajenite çalışmasında, Salmonella LT2 atasal kültüründen mutasyonlar neticesinde oluşturulan TA98 ve TA100 suşları çalışma kapsamında kullanılmıştır. TA98 suşu ile çerçeve kayması mutasyonu belirlenirken, TA100 suşu sayesinde baz çifti değişimi mutasyonu belirlenmiştir (*Mortelmans ve Zeiger, 2000; Press vd., 1983*).

Mutajenite deneylerinde pozitif kontrol sistemi olarak S9 ilavesi olmadan (S9-) yapılan deneylerde TA100 için sodyum azid (SA) ve TA98 için 4-nitro-*o*-fenilendiamin (NPD) kullanılmıştır. S9 ilavesi (S9+) ile yapılan deneylerde kullanılan suşların deneylerinde 2-aminofloren kullanımı söz konusudur. Negatif kontrol için örneklerin ekstrakte edildiği DCM kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında his⁻ olan *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100 suşları belirli şatlar altında kendi kendine (spontan) his⁺ şekline dönüşebilmektedir. Literatürde bildirilen veriler ışığında TA98 suşu dahilinde spontan kontrol olarak belirlenen kendi kendine geri dönen koloni sayısı 20-50 revertant/plak, TA100 suşu dahilinde ise geri dönen koloni sayısı 75-200 revertant/plak'tır (*Mortelmans ve Zeiger, 2000*).

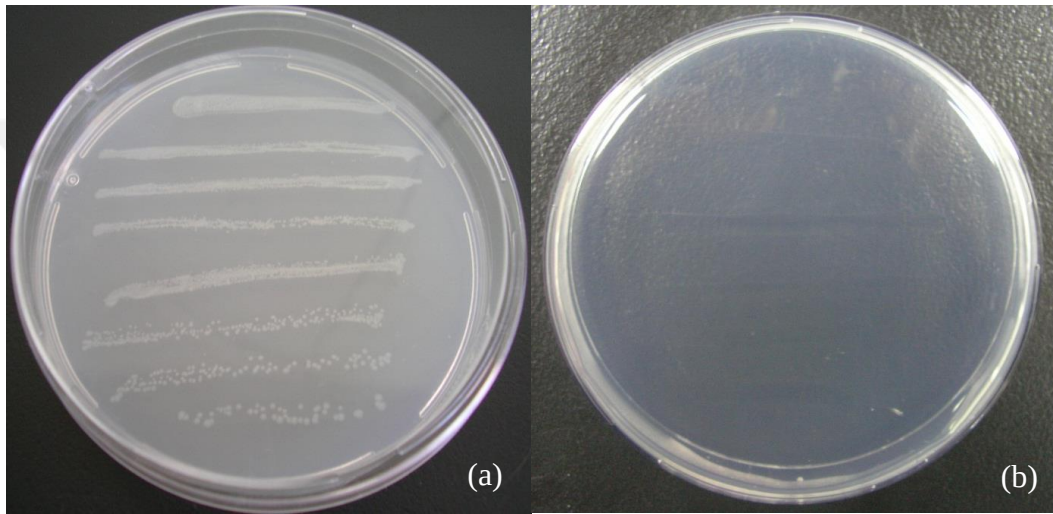
Tez çalışması kapsamında hava örneklerinde uygulacak mutajenite testinin güvenilir olması açısından seçilen suşların orjinal mutasyonlu olup olmadıkları bir takım testler devamlı kontrol edilmiştir. Bahse konu testler alt başlıklarda detaylandırılmıştır. Ames test; Ames ve arkadaşları tarafından 1973 yılında yapılan çalışmada ve *Mortelmans ve Zeiger, (2000)* tarafından yapılan çalışmalarda sundukları yöntem çerçevesinde uygulanmıştır (*Ames vd., 1973a*).

3.4.2 Histidin Gereksinimi

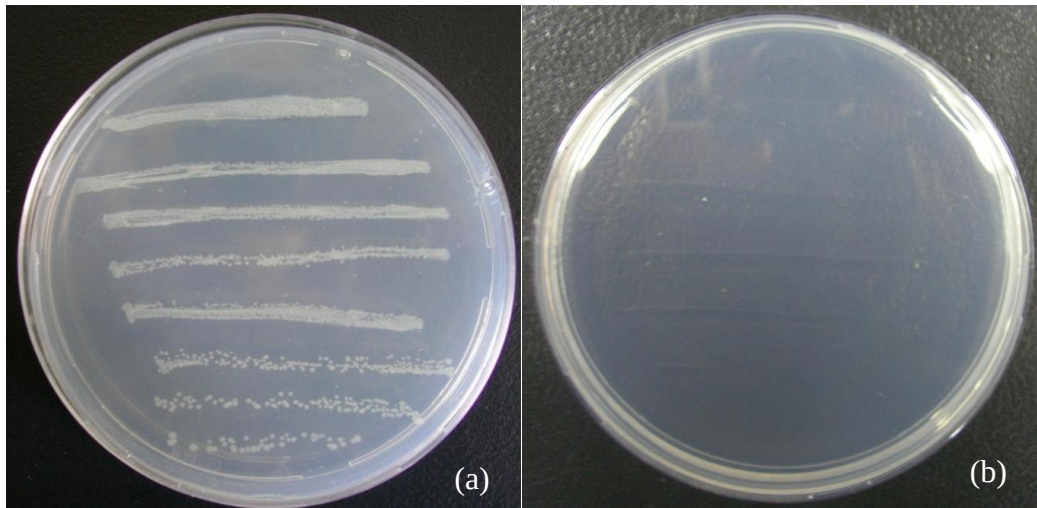
Deney güvenilirliği açısından söz konusu testte kullanılacak bakteri suşlarının öncelikli olarak histidin oksotrofu (his⁻) olduklarının kesinleştirilmesi gerekmektedir. Histidin üretebilme kabiliyetlerini kaybeden mutant bakteri

suşları, söz konusu aminoasitin ilave edilmediği minimal glokoz agar (MGA) plaklarında çoğalamazken histidine/biyotin (HB) ilave edilmiş agar plaklarında çoğalabilmektedirler.

Ames test kapsamında HB agar ve biyotin içerikli MGA plakları kullanılmıştır. Besiyerinde (Nutrient Broth, NB) bir gece bekletilerek oluşturulan kültürden hazırlanan HB agar ve MGA plaklarına öze yardımıyla çizgi şeklinde ekim yapılmıştır. Ekim yapılan plaklar, 48-72 saat 37 °C’de inkübasyona bırakılmıştır. Plaklardaki üreme durumları Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da sunulmuştur.



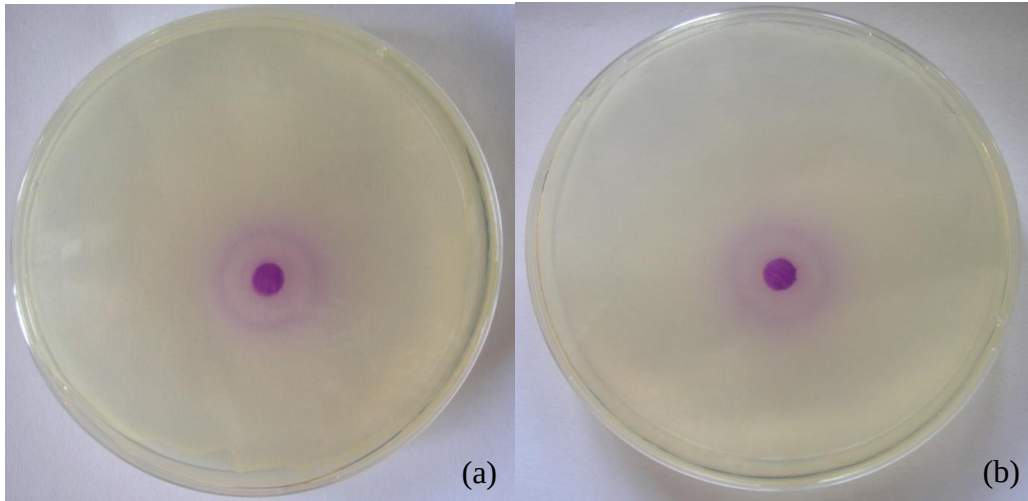
Şekil 3.9. (a) HB (b) MGA plakları için TA98 çoğalma durumları



Şekil 3.10. (a) HB (b) MGA plakları için TA100 çoğalma durumları

3.4.3 *rfa* Mutasyonu

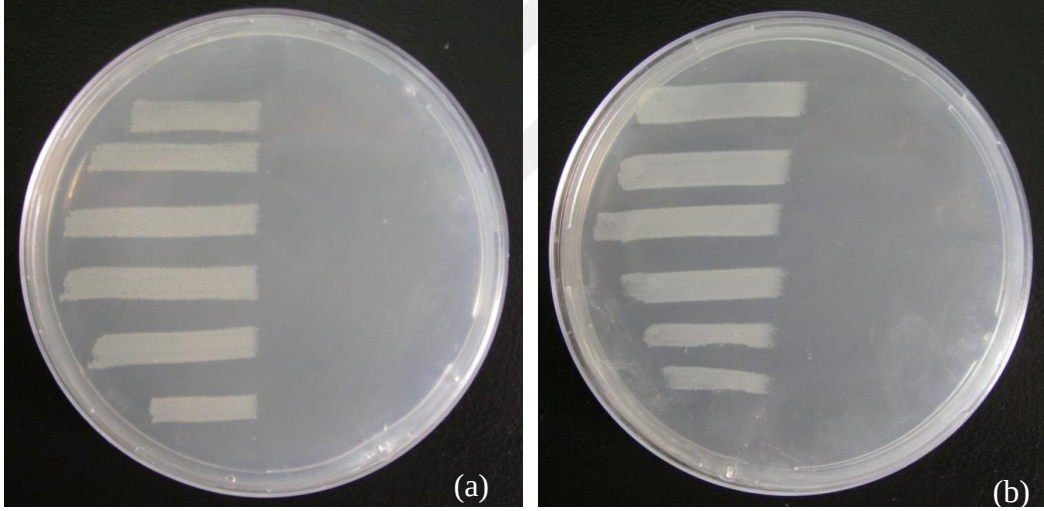
rfa mutasyonu bakterinin yüzeyini kaplayan lipopolisakkarit bariyerinin kısmi kaybına neden olur ve normal hücre duvarına nüfuz etmeyen benzo[a]piren gibi büyük moleküllere karşı geçirgenliği artırır (Press vd., 1983; Ames vd., 1973a) Tez kapsamında kullanılan bakteri suşlarının *rfa* mutasyonu taşıyıp taşımadığı durumu kristal viyole hassasiyeti testi uygulanarak belirlenmiştir. Test için besiyeri olarak nutrient agar (NA) plakları kullanılmıştır. 12 ila 16 saat arasında bekletilerek gecelik kültürleri hazırlanan TA98 ve TA100 bakteri suşları, mikropipet ile 100 µl çekilerek plaklara ekilmiştir. Filtre kâğıdı kullanılarak elde edilmiş olan 0.5 cm çaplı sterilize disklerden bir tanesi plağın orta kısmına yerleştirilmiştir. %0.1'lik kristal viyole çözeltisinden 10 µl çekilerek hazırlanan diske emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Plaklar 24 saat 37°C'de inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon neticesinde disklerin çevresinde şeffaf olarak beliren yaklaşık 14mm'lik bir inhibisyon zonu oluşup oluşmadığı gözlemlenmiştir. Çoğalma gerçekleşmeyen bu şeffaf katman, normal şartlar altında hücre çeperinden giriş sağlayamayacak çaptaki kristal viyole boya moleküllerinin *rfa* mutasyonu taşıyan mikroorganizma hücrelerine intikali neticesinde meydana gelmektedir (Ames vd., 1973a). Kristal viyole hassasiyeti testi neticesinde gözlemlenen plak görüntüleri Şekil 3.11'de sunulmuştur.



Şekil 3.11. (a) TA98 (b) TA100 kristal viyole hassasiyeti testi neticesinde plaklardaki durum

3.4.4 *uvrB* Mutasyonu

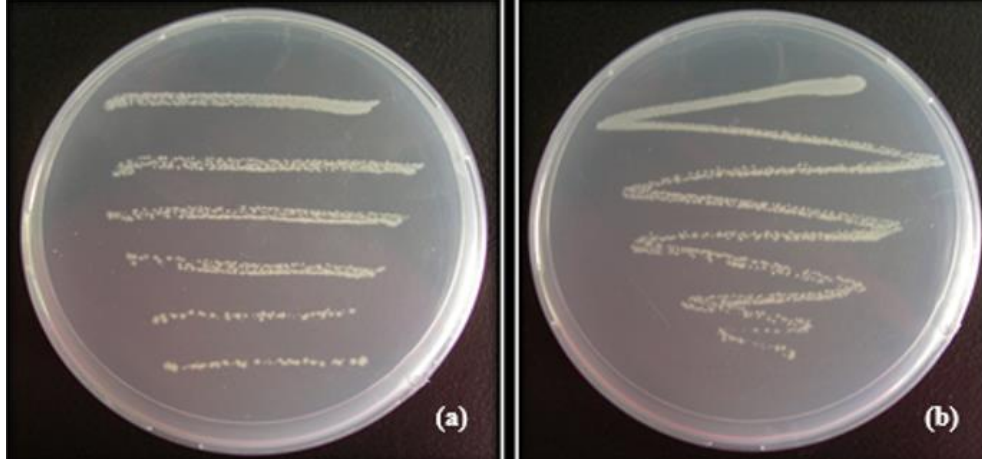
Kullanılan bakteri suşlarının *uvrB* mutasyonu taşıyıp taşımadıkları UV hassasiyeti testi ile kontrol edilmiştir. Söz konusu test için de nutrient broth (NA) plakları kullanılmıştır. Gecelik hazırlanan kültürden eküvyonla NA (nutrient agar) plağına paralel çizgiler şeklinde bakteri ekim işlemi uygulanmıştır. İşlemin uygulandığı petrinin kapağı açılarak plastik bir tabaka ile çizgileri yarıdan kesecek şekilde kapatılmıştır. Yarıları açık plaklar; 33 cm yüksekliğe yerleştirilen 30-watt gücünde germisidal UV lambası kullanılarak 8 saniye boyunca ışınlar maruz bırakılmıştır. Daha sonra 24 saat 37 °C’de bekletilmiştir. 24 saat sonra plağın plastik tabaka ile kapatılan yarısında üreme olduğu tespit edilmiştir. Bu da göstermektedir ki üzerinde çalışılan suşlar *uvrB* mutasyonu taşımaktadır (*Ames vd., 1973a*). UV testi sonuçlarında alınan plak görüntüleri Şekil 3.12’de sunulmuştur.



Şekil 3.12. (a) TA98 ve (b) TA100 uygulanan ultraviyole hassasiyeti testi neticesindeki plak görüntüleri

3.4.5 R Faktörü

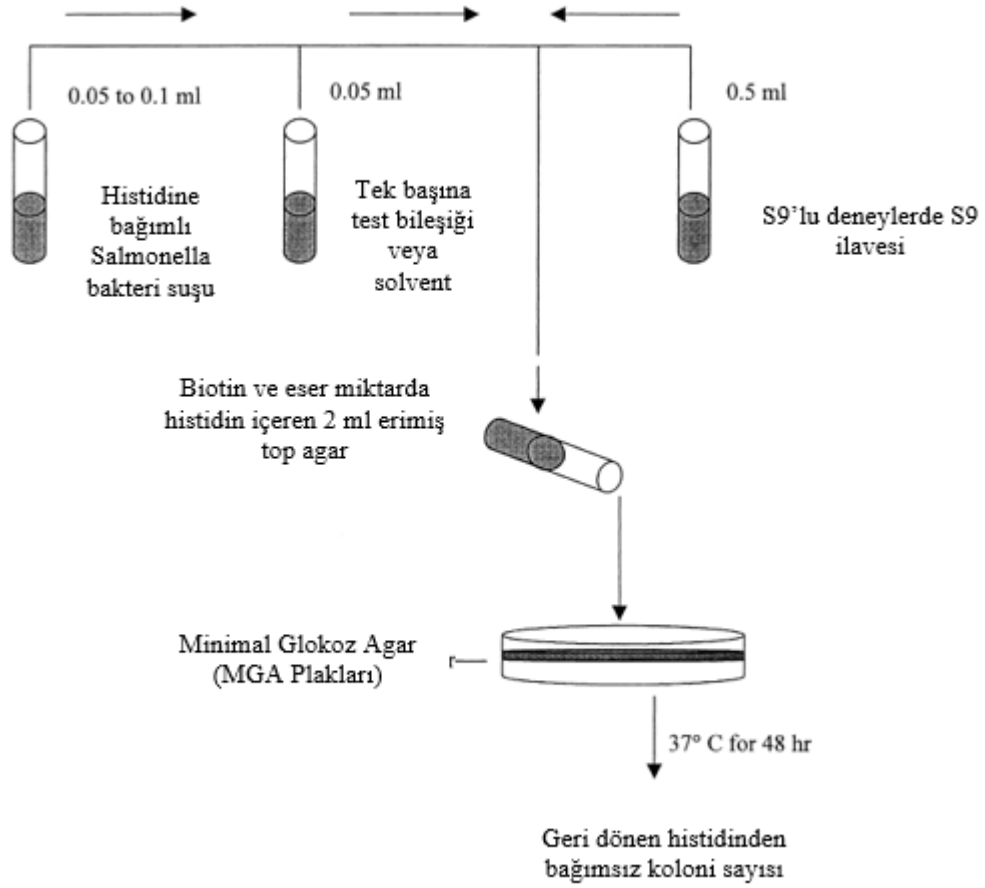
R Faktör testi için histidin/biyotin/ampisilin (HBA) plakları hazırlanmıştır. Bakteri suşları hazırlanan HBA plaklarına ekilmiştir. Burada amaç Ampisilin direnç faktörünü (R faktörü) içeren pKM101 plazmidinin olup olmadığını belirlemektir. Ekim yapılan plaklar 24 saat süreyle 37°C’de bekletilmiştir. Sürenin sonunda HBA plakları içerisinde pKM101 plazmidini taşıyan suşlar üremiştir. Plaklardaki üreme durumunu gösterir plak görselleri Şekil 3.13’te sunulmuştur.



Şekil 3.13. (a) TA98 (b) TA100. HBA plaklarında çoğalması neticesinde plak görünümleri

Tez kapsamında Bolu havasında araştırılan PAH'ların potansiyel mutajenik aktiviteleri, standart plak inkorporasyon metoduna dayalı Ames test sistemi ile araştırılmıştır. Mutajenik aktivite belirlemek adına yapılan çalışmalar metabolik aktivasyon varlığında ve yokluğunda (yani sıçan karaciğerinden elde edilen enzimler, S9±) test edilmiştir. Burada amaç enzimlerin mutajenite üzerindeki azaltıcı veya arttırıcı özelliklerini incelemektir. Deneyleri S9 varlığında ve yokluğunda gerçekleştirmek ince partikül maddeyle solunan PAH'ların canlı vücuduna girdiğindeki etkisini anlamak adına önem arz etmektedir.

Mutajenik aktiviteyi belirlemek amacıyla yapılan çalışmada 43 °C'de bekletilen 2 ml HB eklenmiş top agara peşi sıra S9 karışımı veya 500 µl sodyum-fosfat tamponu, 100 µl PAH ekstraktı ve 100 µl bakteri kültürü eklenip MGA plaklarına eklenmiştir. Hazırlanan plaklar 48 saat boyunca 37°C sıcaklıkta inkübasyona bırakılmıştır. Belirlenen sürenin sonunda plaklar üzerinde geri dönen koloniler (his⁺ revertantlar) sayılmıştır. Mutajenik potansiyeli ölçülen hava örneklerinin her biri üç farklı plakta ekilip çalışmalar birbirine bağımlı olmayan iki deney şeklinde uygulanmıştır. Deneyler ile paralel olarak pozitif, negatif ve spontan kontroller uygulanmıştır. İnkorporasyona ait iş akım şeması Şekil 3.14'te sunulmuştur (Mortelmans ve Zeiger, 2000).

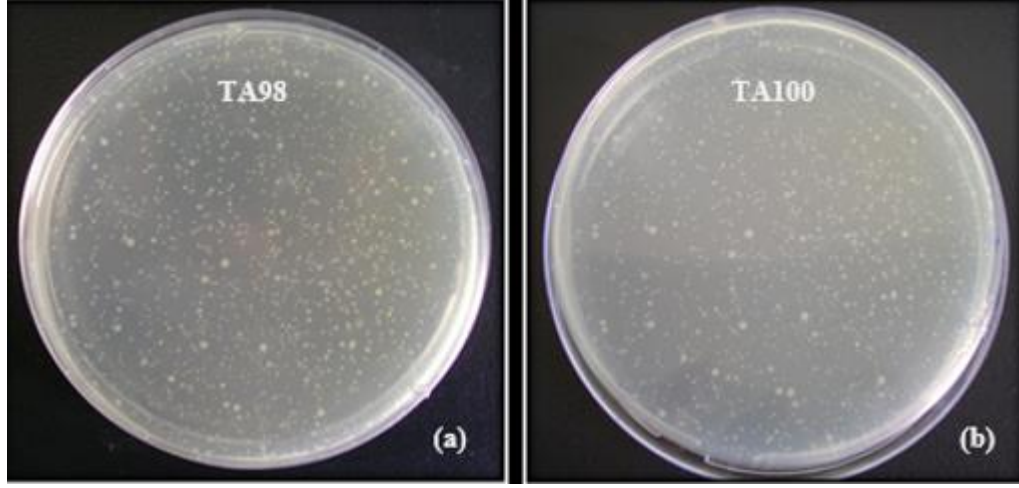


Şekil 3.14. Standart plak inkorporasyon metodu iş akım şeması

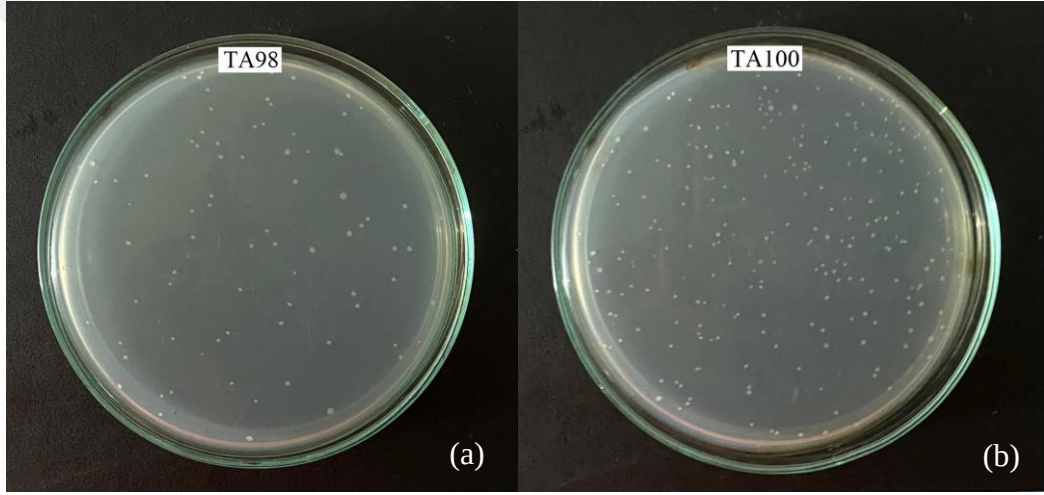
Tez çalışması kapsamında pozitif kontrol deneyleri dahilinde NPD ve SA sırasıyla TA98 ve TA100 suşları için kullanılmıştır. Pozitif kontrollere ait plaklardaki görünüm Şekil 3.15'te sunulmuştur.

Negatif kontrol deneylerinde filtrelerin ekstrakte edildiği DCM kullanılmıştır. Revertant/plak birim olarak değerlendirme yapıldığında negatif kontrol plaklarında sayılan koloni sayısını 2 katına çıkaran örnek mutajen olarak belirlenmiştir. Negatif kontrole ait plaklardaki görünüm Şekil 3.16'da sunulmuştur.

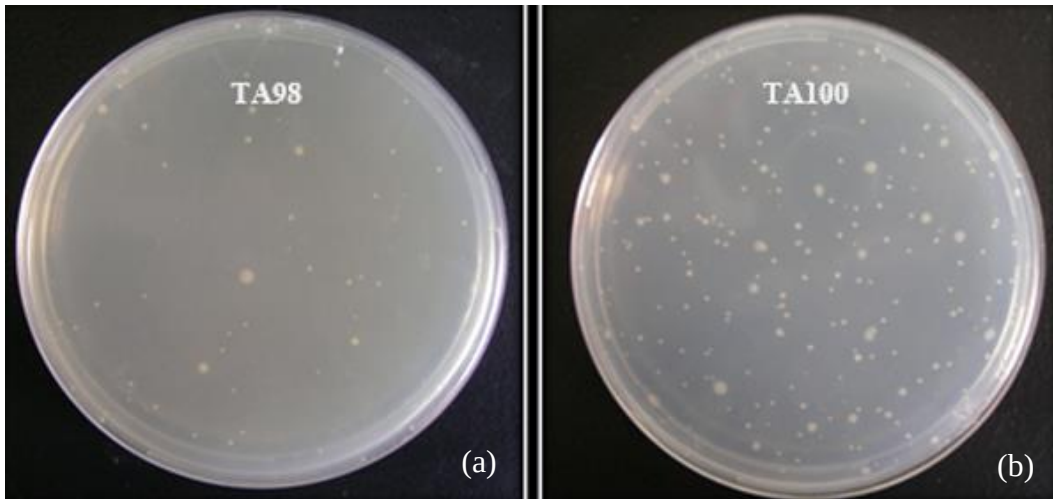
Kullanılan his⁻ özellikteki TA98 ve TA100 suşları uygun ortamda spontan olarak his⁺ şekline dönüşebilmektedir. Söz konusu sınırlar TA98 ve TA100 suşları adına sırasıyla 20-50 ve 75-200 revertant/plak olarak literatürde bildirilmiştir (Mortelmans ve Zeiger, 2000). Spontan kontrol deneylerinde kendiliğinden geri dönen kolonileri gösterir plakların görünümü Şekil 3.15 ile Şekil 3.17 arasında sunulmuştur.



Şekil 3.15. (a) NPD (b) SA mutajenlerinin etkisi. S9 ilavesiz pozitif kontrol plaklarındaki çoğalma görünümü



Şekil 3.16. Negatif kontrol plaklarındaki çoğalma görünümü

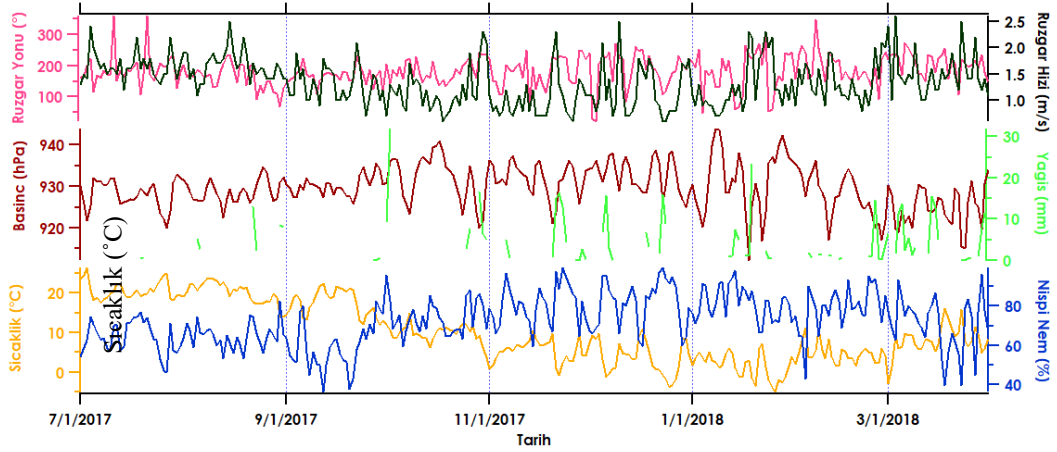


Şekil 3.17. Spontan kontrol plakları

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Meteorolojik Verinin Değerlendirilmesi

Söz konusu tez çalışması kapsamında örnekleme yapılan tarih aralıklarında MGM tarafınca işletilen gözlemleme istasyonundan elde edilen veriler meteorolojik değerlendirme için kullanılmıştır. Temmuz 2017-Mart 2018 yılları arasında örneklemenin yapıldığı noktada Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından çalıştırılan otomatik istasyonda ölçülen meteorolojik parametrelerin zamansal değişimi Şekil 4.1’de sunulmuştur. Ayrıca bu meteorolojik parametrelere ait istatistiksel özet değerleri de Tablo 4.1’de verilmiştir. Söz konusu bu dönemde ortalama sıcaklık $10.24 \pm 7.60^\circ\text{C}$, ortalama yağış 4.79 ± 5.96 mm, ortalama nispi nem $\% 72.75 \pm 12.98$, ortalama basınç 929.82 ± 5.27 hPa ve ortalama rüzgar hızı 1.35 ± 0.44 m/s olarak belirlenmiştir.



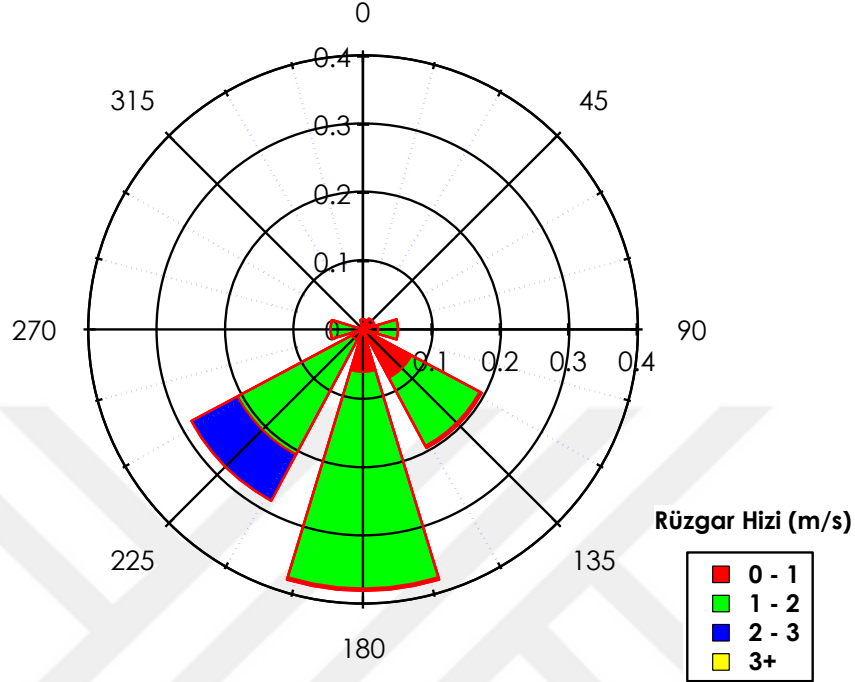
Şekil 4.1. Temmuz 2017-Mart 2018 arasında örnekleme noktasında meteorolojik parametrelerin değişimi

Tablo 4.1. Meteorolojik parametrelerin istatistiksel özeti

Parametre	N	Ort	SS	Ortanca	Min	Maks.
Yağış (mm)	273	4.79	5.96	2.3	0.1	31.9
Sıcaklık (°C)	274	10.24	7.60	8.75	-5	26.4
Nispi Nem (%)	274	72.75	12.98	73.1	36.3	99.5
Basınç (hPa)	274	929.82	5.27	930	912.2	943.9
Rüzgar Yönü (°)	274	183.67	49.80	183	21	360
Rüzgar Hızı (m/s)	274	1.35	0.44	1.3	0.6	2.6

Örnekleme noktasını etkileyen hâkim rüzgâr yönü ve hızı Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi örnekleme noktasını etkileyen

hâkim rüzgar yönü güney ve güney batıdan esen rüzgarlar olup en şiddetli rüzgarlar (2-3 m/sn) güney batı yönünden esmektedir.



Şekil 4.2. Örnekleme istasyonunu etkileyen hâkim rüzgâr yönü ve hızı

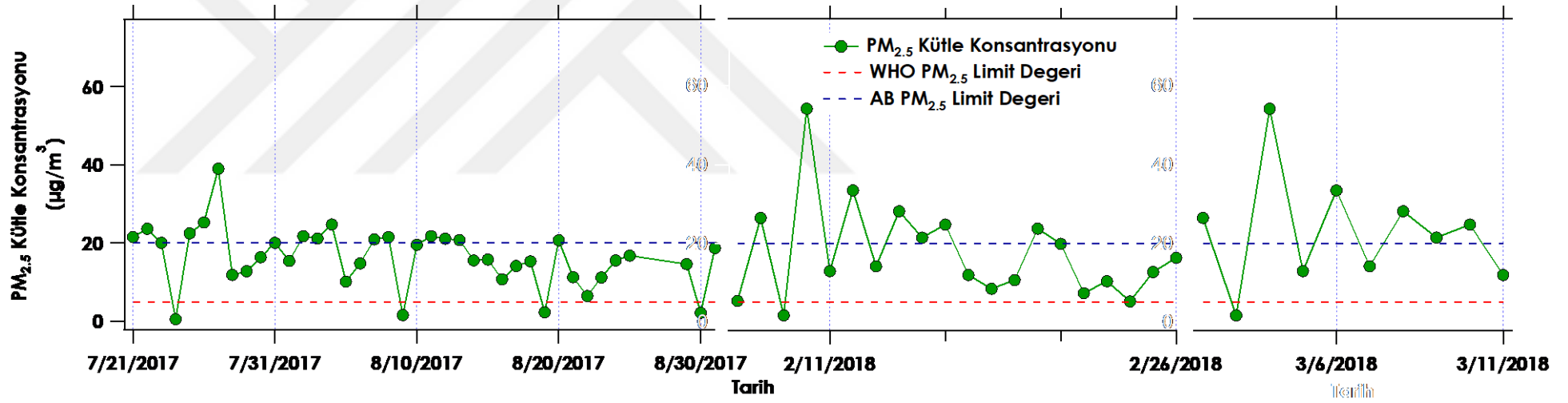
4.2 PM_{2.5} Kütle Konsantrasyonunun Zamansal Değişimi

Tez çalışması kapsamında belirlenen PM_{2.5} kütle konsantrasyonunun zamansal değişimi Şekil 4.3’de verilmiştir. Örnekleme dönemi boyunca toplanan örneklerde belirlenen ortalama PM_{2.5} konsantrasyonu $19.05 \pm 14.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Türk Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’nde henüz PM_{2.5} için sınır değeri belirlenmemiştir. Diğer taraftan Avrupa Birliği (AB) Parlamentosu ve Konseyi tarafından 2008 yılında hazırlanan ve 21 Mayıs 2008 yılından itibaren geçerli olan Direktif 2008/50/EC ya da diğer adıyla CAFE (Clean Air for Europe) olarak bilinen direktif 1 Ocak 2015 tarihinden itibaren PM_{2.5} için yıllık ortalama değeri $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve kentsel arkaplan istasyonlarında ise 3 yıllık ortalama değeri $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. AB Parlamentosu söz konusu bu limit değerleri güncelleyerek 1 Ocak 2020 tarihinden itibaren yıllık ortalama PM_{2.5} kütle konsantrasyonlarının $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ limit değerini aşmaması yönünde karar almıştır. Avrupa Birliği ülkelerinde PM_{2.5} için henüz kısa dönem limit değerleri bulunmamaktadır. Avrupa Birliği’nde Yeşil Mütakabat kapsamında 2050 yılında net sıfır hedefine ulaşmak için 2030 yılına kadar PM_{2.5} limit değerinin daha da

düşürülmesi planlanmaktadır. Bununla birlikte Dünya Sağlık Örgütü (WHO) söz konusu kirletici için yıllık limit değeri $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlemiştir.

Şekil 4.3’de aynı zamanda AB ve WHO tarafından belirtilen limit $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyon değerleri de gösterilmektedir. Bu çalışmada belirlenen $\text{PM}_{2.5}$ kütle konsantrasyonu ile AB ve WHO yıllık limit değerleri karşılaştırıldığında çalışma kapsamında toplanan örneklerin %95’inde WHO limit değerinin aşıldığı benzer şekilde AB tarafından belirlenen limit değerin ise bu çalışmada toplanan örneklerin %84’ünde aşıldığı belirlenmiştir.

Lelieveld vd., (2019) tarafından yapılan çalışmada dünya genelinde 8.8 milyon kişinin hava kirliliğine bağlı olarak hayatını kaybettiğini bunun 5.5 milyonunun antropojenik kaynaklı hava kirliliği, 3.6 milyonunun ise kömür yanması sonucu oluşan hava kirliliği olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışma kapsamında belirlenen $\text{PM}_{2.5}$ kütle konsantrasyonlarının AB ve WHO limit değerlerinin üzerinden olması hem Bolu hem de ülkemizde bu kirletici üstünde acil önlemler alınması gerektiği ve Türk Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’nde güncellemeye gidilerek bu kirleticinin de Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından işletilen istasyonlarda izlenmesi gerektiği sonucunun çıkarılmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.3. PM_{2.5} kütle konsantrasyonunun zamansal değişimi

4.3 PM_{2.5} Kompozisyonunda Belirlenen PAH Bileşiklerinin İstatistiksel Özeti

Temmuz 2017-Mart 2018 tarihleri arasında toplanan PM_{2.5} örneklerinde belirlenen PAH bileşiklerinin istatistiksel özeti Tablo 4.2’de sunulmuştur. Örneklerde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu bu dönemde 18.67 ± 33.23 ng/m³ olarak belirlenirken PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin 4 ± 10 pg/m³ (Ace) ila 4.86 ± 13.61 ng/m³ (Ind) arasında değiştiği belirlenmiştir.

Tablo 4.2. Tüm örnekleme döneminde belirlenen parametrelerin istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Geo.Ort.	Ortanca	Min	Maks.
PM _{2.5}	µg/m ³	70	19.05	14.76	14.75	17.70	0.50	108.18
Nap	ng/m ³	4	0.31	0.18	0.26	0.28	0.12	0.54
Acy	ng/m ³	13	0.26	0.15	0.22	0.21	0.10	0.54
Ace	ng/m ³	57	0.004	0.010	0.001	0.001	0.00	0.059
Flu	ng/m ³	23	0.03	0.08	0.00	0.00	0.00	0.38
Phe	ng/m ³	70	0.25	0.38	0.16	0.14	0.02	2.46
Ant	ng/m ³	70	0.05	0.08	0.03	0.03	0.00	0.44
Flt	ng/m ³	70	2.53	3.19	1.64	1.58	0.12	21.07
Pyr	ng/m ³	70	0.84	1.16	0.49	0.43	0.05	5.85
BaA	ng/m ³	70	0.58	0.89	0.27	0.26	0.02	4.70
Chy	ng/m ³	70	0.88	1.25	0.51	0.47	0.06	7.72
BbF	ng/m ³	70	1.53	1.67	0.98	0.96	0.10	9.95
BkF	ng/m ³	70	1.03	0.96	0.69	0.72	0.03	5.76
BaP	ng/m ³	70	1.00	1.04	0.65	0.65	0.05	6.73
BghiP	ng/m ³	70	4.64	13.72	1.86	1.60	0.32	99.59
dBahA	ng/m ³	70	0.41	1.54	0.10	0.09	0.02	11.12
Ind	ng/m ³	70	4.86	13.61	2.02	1.72	0.35	97.50
Toplam PAH	ng/m ³	70	18.67	33.23	10.50	9.33	1.62	233.15

Ortalama PAH konsantrasyonları incelendiğinde Ind, BghiP ve Flt’nin baskın oldukları anlaşılmaktadır. Sırasıyla ortalama konsantrasyonları 4.86 ± 13.61 ng/m³, 4.64 ± 13.72 ng/m³, 2.53 ± 3.19 ng/m³ olarak hesaplanmıştır.

Temmuz 2017-Ağustos 2017 tarihleri arasında toplanan PM_{2.5} örneklerinde belirlenen PAH bileşiklerinin istatistiksel özeti Tablo 4.3’de sunulmuştur. Yaz döneminde toplanan örneklerde belirlenen ortalama PM_{2.5} konsantrasyonu 16.40 ± 7.42 µg/m³ olarak belirlenmiştir. Örneklerde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu bu dönemde 8.15 ± 4.31 ng/m³ olarak belirlenirken PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin 1 ± 0.3 Ng/m³ (Flu) ila 1.63 ± 0.86 ng/m³ (Ind) arasında değiştiği belirlenmiştir.

Şubat 2018-Mart 2018 tarihleri arasında toplanan PM_{2.5} örneklerinde belirlenen PAH bileşiklerinin istatistiksel özeti Tablo 4.4’de sunulmuştur. Kış

döneminde toplanan örneklerde belirlenen ortalama $PM_{2.5}$ konsantrasyonu $22.39 \pm 19.90 \mu g/m^3$ olarak belirlenmiştir. Örneklerde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu bu dönemde $31.91 \pm 46.05 ng/m^3$ olarak belirlenirken PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin $8 \pm 12 ng/m^3$ (Ace) ila $8.91 \pm 19.54 ng/m^3$ (Ind) arasında değiştiği belirlenmiştir.

Tablo 4.3. Yaz örnekleme döneminde belirlenen parametrelerin istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Geo.Ort.	Ortanca	Min	Maks.
PM_{2.5}	$\mu g/m^3$	39	16.40	7.42	13.29	16.38	0.50	38.97
Nap	ng/m^3	3	0.37	0.13	0.34	0.33	0.23	0.54
Acy	ng/m^3	1	0.26	0.00	0.26	0.26	0.26	0.26
Ace	ng/m^3	34	0.002	0.006	0.000	0.000	0.000	0.027
Flu	ng/m^3	11	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Phe	ng/m^3	39	0.13	0.08	0.11	0.10	0.02	0.38
Ant	ng/m^3	39	0.03	0.04	0.02	0.02	0.00	0.29
Flt	ng/m^3	39	1.39	0.79	1.15	1.11	0.12	3.60
Pyr	ng/m^3	39	0.53	0.89	0.34	0.31	0.05	5.80
BaA	ng/m^3	39	0.25	0.46	0.15	0.15	0.02	3.02
Chy	ng/m^3	39	0.56	1.18	0.35	0.36	0.06	7.72
BbF	ng/m^3	39	0.80	0.54	0.65	0.67	0.10	2.65
BkF	ng/m^3	39	0.61	0.36	0.50	0.51	0.05	1.50
BaP	ng/m^3	39	0.60	0.40	0.47	0.45	0.05	1.72
BghiP	ng/m^3	39	1.50	0.85	1.27	1.28	0.32	4.20
dBahA	ng/m^3	39	0.08	0.06	0.06	0.06	0.02	0.35
Ind	ng/m^3	39	1.63	0.86	1.42	1.45	0.39	4.53
Total PAH	ng/m^3	39	8.15	4.31	7.09	6.34	1.62	19.81

Tablo 4.4. Kış örnekleme döneminde belirlenen parametrelerin istatistiksel özeti

Parametre	Birim	N	Ort	SS	Geo.Ort.	Ortanca	Min	Maks.
PM_{2.5}	$\mu g/m^3$	31	22.39	19.90	16.81	18.65	1.68	108.18
Nap	ng/m^3	1	0.12	0.00	0.12	0.12	0.12	0.12
Acy	ng/m^3	12	0.26	0.15	0.22	0.20	0.10	0.54
Ace	ng/m^3	23	0.008	0.012	0.003	0.005	0.000	0.059
Flu	ng/m^3	12	0.06	0.11	0.02	0.02	0.00	0.38
Phe	ng/m^3	31	0.41	0.52	0.27	0.25	0.08	2.46
Ant	ng/m^3	31	0.07	0.10	0.04	0.04	0.01	0.44
Flt	ng/m^3	31	3.97	4.27	2.55	2.97	0.40	21.07
Pyr	ng/m^3	31	1.23	1.31	0.75	0.72	0.09	5.85
BaA	ng/m^3	31	0.99	1.09	0.55	0.52	0.04	4.70
Chy	ng/m^3	31	1.27	1.19	0.81	0.80	0.08	4.74
BbF	ng/m^3	31	2.44	2.07	1.66	1.83	0.15	9.95
BkF	ng/m^3	31	1.55	1.19	1.02	1.41	0.03	5.76
BaP	ng/m^3	31	1.49	1.32	0.96	1.13	0.08	6.73
BghiP	ng/m^3	31	8.60	19.74	2.99	3.53	0.32	99.59
dBahA	ng/m^3	31	0.82	2.22	0.19	0.16	0.02	11.12
Ind	ng/m^3	31	8.91	19.54	3.17	3.89	0.35	97.50
Total PAH	ng/m^3	31	31.91	46.05	17.23	19.81	1.90	233.15

Yaz örneklerinin konsantrasyon verilerini incelediğimizde baskın bileşikler yine Ind, Flt ve BghiP olarak karşımıza çıkmaktadır. Yaz örneklerinde Flt'de bir artış söz konusudur. Tablo 4.3'te sunulan veriler incelendiğinde sırasıyla 1.63 ± 0.86 ng/m³, 1.39 ± 0.79 ng/m³, 150 ± 0.85 ng/m³ olarak ölçülmüştür. BaP konsantrasyonuna karşılık gelen değer ise 0.60 ± 0.40 ng/m³ olarak bildirilmiştir. Sınır değerın altında seyretmiştir. Flt için artışın sebebi trafik emisyonlarına bağlanabilir. Literatürde birçok kaynakta trafik emisyonları neticesinde Flt oluşabileceği bildirilmiştir (*Chang vd., 2006*). Yaz aylarında insanların daha çok seyahat ettiği ve Bolu ilinin konumu itibarıyla büyük şehirler arasında kalması sebebiyle Türkiye'nin uğrak şehirleri arasında olması ölçülen PAH miktarlarını açıklamaktadır.

Mevsimsel inceleme yapacak olursak kış örneklerinde baskın olan bileşikler sırasıyla Ind, BghiP ve Flt'dir. Tablo 4.4'te sunulan istatistiksel özetle belirtildiği üzere bu bileşiklerin ortalama konsantrasyonları sırasıyla 8.91 ± 19.54 ng/m³, 8.60 ± 19.74 ng/m³, 3.97 ± 4.27 ng/m³'tür. Kış örneklerinde ortalama BaP konsantrasyon değerinin karşılığı 1.49 ± 1.32 ng/m³'tür. Yapılan günlük örneklemelerde birçok yaz ve kış örneklerinde değerler 1 ng/m³'ün üzerinde seyretmektedir. Özellikle, benzo[a]piren (BaP) oldukça kanserojen bir bileşik olarak tanımlanmıştır (*Chang vd., 2006; Schneider vd., 2002*). Bu noktada bildirilen değer Avrupa Birliği tarafından belirlenen 1 ng/m³ sınırını aşmaktadır. BaP konsantrasyonlarının kış aylarında yüksek çıkması Bolu gibi kışları çok soğuk geçen yerleşkelerde evsel ısınma kaynaklı olabilir. Topografik yapının çanak şeklinde olup kirli havayı sirküle etme imkanının da az olması göz önüne alındığında bu durum Bolu halkı için tehlike arz etmektedir.

Bu çalışmada belirlenen PM_{2.5} ve toplam PAH konsantrasyonlarına ait değerler literatürde verilen değerler ile de karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 4.5'te sunulmuştur. Karşılaştırmada kullanılan istasyonların bu tez çalışmasında örneklerin toplandığı istasyonu ile benzer özelliklere sahip olmasına dikkat edilmiştir.

Tablo 4.5'ten de görülebileceği gibi *Bourotte vd., (2005)* tarafından Brezilya'da belirlenen PM_{2.5} ve toplam PAH konsantrasyon değerlerinin bu çalışmada belirlenen değerlere kıyasla yaklaşık %50 daha az olduğu ancak toplam PAH/PM_{2.5} oranının bu çalışmada belirlenen değere oldukça yakın olduğunu söylemek mümkündür. Benzer şekilde *Ma vd., (2020)* tarafından Kuzeydoğu

Çin’de yapılan çalışmada da söz konusu oran 0.91 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan *Ma vd., (2020)* yaptığım bu çalışmada hem $PM_{2.5}$ hem de toplam PAH konsantrasyonu bu çalışmaya kıyasla yaklaşık 4 kat daha fazla bulunmuştur. Karşılaştırmada kullanılan çalışmalar arasında en yüksek PAH konsantrasyonu *Wang vd., (2020)* tarafından Anshan (Çin) için elde edilmiştir. En düşük PAH konsantrasyonu ise *X. Zhang vd. (2020)* tarafından 1 ng/m^3 olarak Kanawaza’da (Japonya) için raporlanmıştır.



Tablo 4.5. Bu çalışmada belirlenen PM_{2.5} ve toplam PAH konsantrasyonlarının literatür ile karşılaştırılması

Şehir	İstasyon Türü	PM _{2.5} Konsantrasyonu (µg/m ³)	PAH Konsantrasyonu (ng/m ³)	PAH Sayısı	Kaynak
Bolu, Türkiye	Kentsel	19.05	18.67	16	<i>Bu Çalışma</i>
İsfahan, İran	Kentsel-Endüstriyel	60.21	4.65	19	<i>(Soleimani vd., 2022)</i>
Kuzey Çin	Kentsel	47	28.10	16	<i>(Xue vd., 2022)</i>
Tahran, İran	Kentsel	59.8	30.1	16	<i>(Ali-Taleshi vd., 2021)</i>
Huang-gang, Çin	Kentsel	110	25.6	16	<i>(Shi vd., 2021)</i>
Anshan, Çin	Endüstriyel/Konut	81.22	131.98	16	<i>(Wang vd., 2020)</i>
Seoul, Kore	Kentsel		5.6	14	<i>(Kang vd., 2020)</i>
Kanawaza, Japonya	Kentsel	16.1	1	9	<i>(X. Zhang vd., 2020)</i>
İslamabad, Pakistan	Kentsel	51.59	25.69	16	<i>(Mehmood vd., 2020)</i>
Kuzeydoğu Çin	Kenstsel	80.08	86.9	16	<i>(Ma vd., 2020)</i>
Beijing, Çin	Konut	136.9	58.3	20	<i>(Feng vd., 2019)</i>
Jinan, Çin	Kentsel		39.8	19	<i>(Y. Zhang vd., 2019)</i>
Shangai, Çin	Kentsel	53	6.9	16	<i>(Wang vd., 2016)</i>
Taiwan, Çin	Kentsel	31.7	2.98	22	<i>(Chen vd., 2016)</i>
Bangi, Malezya	Yarı-kentsel		2.79	16	<i>(Khan vd., 2015)</i>
Selanik, Yunanistan	Kentsel	37.75	7.02	16	<i>(Tolis vd., 2015)</i>
Guangzhou, Çin	Kentsel	64.88	33.89	17	<i>(Liu vd., 2015)</i>
Zaragoza, İspanya	Kentsel	13.05	2.15	19	<i>(Callén vd., 2014)</i>
Oporto, Portekiz	Kenstsel		70	18	<i>(Slezakova vd., 2013)</i>
Venice, İtalya	Endüstriyel	32	10	11	<i>(Masiol vd., 2012)</i>
Sao Paulo, Brezilya	Kentsel	11.9	10.8	16	<i>(Bourrotte vd., 2005)</i>

4.4 PM_{2.5} Kimyasal Kompozisyonunun Mutajenite Etkisi

Söz konusu testin temel mekanizması, kimyasalların mutajenik aktivitesini ve karsinojenik potansiyelini değerlendirmek için *Salmonella typhimurium* mutantlarını kullanarak prototrofi için ters mutasyonların neden olduğu DNA molekülündeki değişiklikleri belirlemektir. Gösterge suşları, histidin operonunda, baz çifti ikamesi veya çerçeve kayması mutasyonu üretebilen maddeleri tespit etmek için seçilen farklı mutasyonlar sunar (Ins vd., 1995; Vargas, 2003).

Test, bir *in vitro* metabolik aktivasyon sisteminin varlığında ve yokluğunda gerçekleştirilmiştir (S9+ ve S9-). *Salmonella* bakteri suşlarının kullanıldığı bu yöntemde histidin sentezleme yeteneği olmayan His- bakterilerine histidin yeteneği kazandıran bir mutasyon etkisine dayanmaktadır. Bu çalışmada özellikle BaP ve yüksek toplam PAH konsantrasyonlarının belirlendiği örnekler Ames testine tabi tutulmuştur. *Salmonella* bakteri suşlarının kullanıldığı bu yöntemde histidin sentezleme yeteneği olmayan His- bakterilerine histidin yeteneği kazandıran bir mutasyon etkisine dayanmaktadır. Bu çalışmada TA98 ve TA100 suşları kullanılarak gerçekleştirilen Ames testinin sonuçları Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de sunulmuştur.

Tablo 4.6. Ames test sonuçları

Uygulama	His ⁺ Revertant Koloni Sayısı/Plak			
	TA98		TA100	
	S9 (-)	S9 (+)	S9 (-)	S9 (+)
	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS
PK	NPD	1106.67±16.58		
	SA		1844.67±36.67	
	2AF	885.67±64.63		913.00±68.79
21/07/2017	607.00±08.54	322.00±84.07	1082.67±173.28	630.00±63.21
22/07/2017	592.67±12.86	336.00±63.50	1056.00±173.85	600.00±99.14
23/07/2017	597.67±15.14	328.00±42.57	1081.33±107.95	624.00±60.89
24/07/2017	598.67±30.01	366.33±29.14	610.67±79.66	611.33±46.61
25/07/2017	591.67±31.79	340.00±40.84	1037.00±80.21	660.00±62.64
26/07/2017	982.67±39.95	794.67±41.05	1402.33±292.09	960.00±113.42
30/07/2017	563.33±18.45	399.00±50.48	874.67±66.21	520.33±42.77
31/07/2017	502.67±71.46	371.00±42.00	821.67±250.40	588.00±50.48
01/08/2017	661.67±44.61	459.67±75.50	1302.00±395.60	599.67±49.17
06/08/2017	481.67±54.37	317.33±81.73	666.33±128.51	539.00±74.08

Tablo 4.6 (devamı) Ames test sonuçları

Uygulama	His ⁺ Revertant Koloni Sayısı/Plak			
	TA98		TA100	
	S9 (-)	S9 (+)	S9 (-)	S9 (+)
	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS	Ort±SS
NPD	1106.67±16.58			
PK SA	1844.67±36.67			
2AF	913.00±68.79			
08/08/2017	974.00±155.62	704.67±106.24	1257.33±255.97	730.33±56.15
12/08/2017	1151.33±49.44	858.67±155.32	1454.33±215.57	756.00±91.00
16/08/2017	1211.67±356.35	770.00±129.64	1564.33±68.53	800.33±105.08
31/08/2017	636.33±65.62	452.67±45.54	1098.33±130.18	737.33±59.53
10/02/2018	631.33±57.66	431.67±33.08	1107.67±207.08	753.67±71.84
11/02/2018	739.67±51.60	511.00±38.97	1489.00±210.76	891.33±91.36
12/02/2018	757.33±62.74	515.67±51.60	1541.00±122.85	989.33±105.31
13/02/2018	636.00±47.32	438.67±33.08	1136.00±173.76	770.00±758.24
14/02/2018	924.67±34.45	639.33±49.17	1864.67±277.02	1092.00±45.90
15/02/2018	851.00±88.50	588.00±50.48	1554.67±361.06	1036.00±73.75
16/02/2018	879.33±93.18	530.00±60.10	1858.00±290.79	1044.00±37.47
17/02/2018	855.33±91.62	522.00±54.00	1649.67±103.47	854.00±128.73
19/02/2018	753.33±64.38	442.00±44.23	872.33±83.70	496.00±64.16
20/02/2018	668.00±57.30	404.00±45.03	1139.67±154.76	634.00±84.29
21/02/2018	1057.00±87.08	632.00±44.23	2098.00±84.79	1082.00±75.97
22/02/2018	582.00±57.61	354.00±43.27	894.00±80.13	512.00±61.29
23/02/2018	1423.67±171.03	989.33±134.53	1965.67±116.51	1248.33±119.68
26/02/2018	587.33±16.50	496.00±72.00	917.33±59.62	688.00±56.00
01/03/2018	1326.00±174.85	605.33±172.76	2725.33±210.82	1565.33±253.28
02/03/2018	642.33±44.00	501.33±92.03	1289.67±294.20	925.33±179.84
03/03/2018	948.33±50.65	770.67±48.88	2054.33±96.07	1085.33±176.06
05/03/2018	696.33±72.57	578.67±60.04	1363.00±255.78	1018.67±85.54
06/03/2018	1066.67±118.69	720.00±69.20	2135.00±431.39	870.00±112.09
07/03/2018	2249.33±256.09	972.00±171.00	3465.33±367.53	1860.00±95.39
08/03/2018	806.33±77.47	462.00±31.75	1187.67±210.50	684.00±93.15
10/03/2018	862.00±57.17	585.67±66.16	1731.67±239.06	933.33±74.85
11/03/2018	662.33±30.89	408.33±46.61	1221.00±278.39	882.00±87.71
NK Diklorometan	38.00±3.00	35.33±6.51	156.00±11.53	79.33±15.04
SK	37.67±5.13	32.67±6.03	168.67±19.55	88.00±6.56

PK: Pozitif kontrol, NK: Negatif kontrol, SK: Spontan kontrol, NPD: 4-nitro-o-fenilendiamin (10^{-2} µg/plaka), SA: Sodyum azid (10^{-3} µg/plaka), AF: 2-Aminofloren (5×10^{-3}).

Çalışma kapsamında daha önce literatürde de bildirildiği üzere negatif kontrol değerlerinin iki katı olan örnekler “mutajen” sayılmıştır (*Mortelmans ve Zeiger, 2000; Press vd., 1983*). Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de negatif kontrol değerlerinin TA98 (S9-), TA98 (S9+), TA100 (S9-) ve TA100 (S9+) için sırasıyla 38.00±3.00 rev/plak, 35.33±6.51 rev/plak, 156.00±11.53 rev/plak ve 79.33±15.04 olduğu belirtilmiştir. Çalışma kapsamında deneye tabi tutulan örneklerin tamamı negatif kontrollerinin 2 katından çok daha yüksektir.

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7 incelendiğinde Ames testinin gerçekleştirildiği tüm örneklerde belirlenen revertant sayısının negatif kontrol sayılarının

oldukça üzerinde (en az 10 kat) olduğu görülmektedir. TA98 suşunda S9+ ve S9- durumlarında ortalama revertant sayısı sırasıyla 835.56 ± 320.67 ve 538.40 ± 173.86 olarak belirlenmiştir. TA98 suşu için en yüksek ortalama revertant sayısı S9- durumunda 7 Mart 2018 tarihinde 2249.33 ± 256.09 olarak saptanmıştır. Bu suş için S9+ durumunda en yüksek ortalama revertant sayısı 989.33 ± 134.53 değerinde 23 Şubat 2018 tarihli örnekte belirlenmiştir. TA100 suşu için durum değerlendirdiğinde 7 Mart 2018 tarihli örnekte hem S9- hem de S9+ durumunda en yüksek revertant sayısı elde edilmiştir.

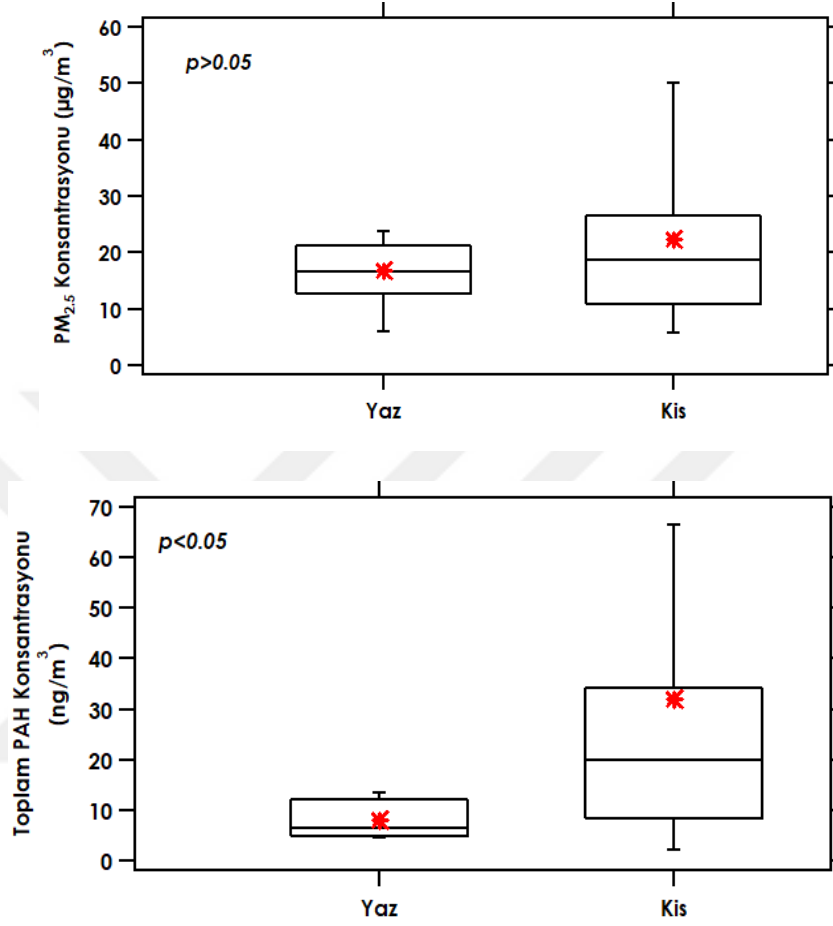
Salmonella typhimurium TA98 ve TA100 suşları ile yapılan bu çalışmada S9 varlığında elde edilen ortalama revertant koloni sayılarının S9 yokluğunda elde edilen ortalama revertant koloni sayılarına kıyasla daha düşük olduğunu söylemek mümkündür. Bu sonuca göre çalışma kapsamında analiz edilen örneklerin yapısında bulunan kirleticilerin metabolik aktivitesi memeli vücudundaki metabolik reaksiyonlardan sonra azalmaktadır. Lemos vd., (2016) tarafından yapılan çalışmada petro-kimya endüstrisinin etkisinde bulunan bir örnekleme çalışmasında toplanan örneklerin mutajenite sonuçlarında da benzer bulgular elde edilmiştir.

4.5 PM_{2.5} Kimyasal Kompozisyonunda Belirlenen Parametrelerin Mevsimsel Değişimi

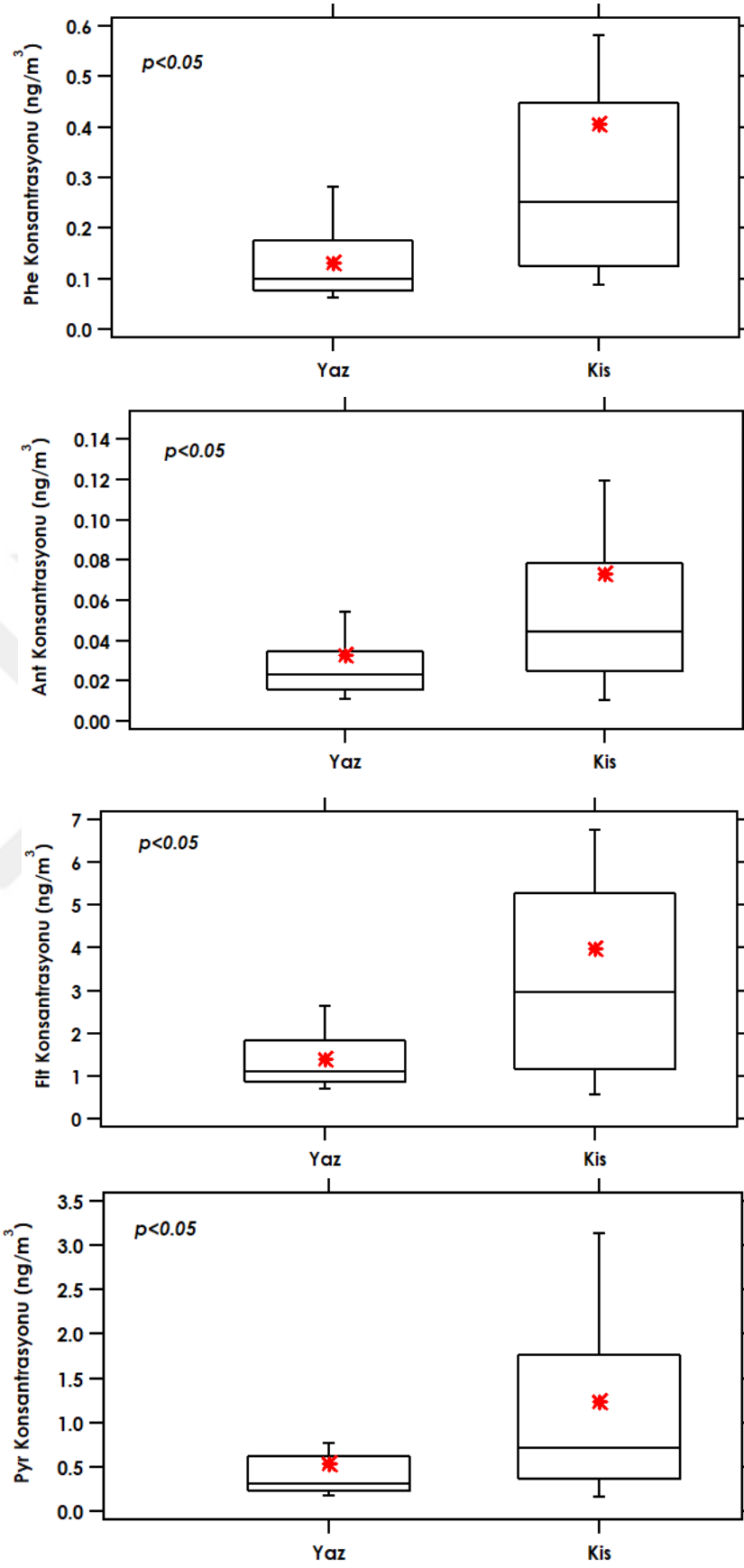
Bu çalışmada, PM_{2.5} kütle konsantrasyonu ve PM_{2.5} kimyasal kompozisyonunda belirlenen parametrelerin mevsimselliği de incelenmiş elde edilen sonuçlar Box-Whisker grafikleri ile Şekil 4.4 -Şekil 4.7 arasında sunulmuştur. Grafikler üzerinde ayrıca mevsimsel ortalamaların istatistiksel açıdan anlamlı fark gösterip göstermediğini belirten *p*-değeri de sunulmuştur. Box-Whisker grafiklerinde kutuların alt ve üst noktaları sırasıyla %25 ve %75'lik değere karşılık gelen değerleri, kutularda bulunan kırmızı yıldızlar ortalama değeri, kutuların ortasındaki çizgi ortanca (%50) değeri, kutularda bulunan alt ve üst şapkalar ise sırasıyla %10 ve %90'lık değerleri göstermektedir.

Yaz örneklerinde ortalama PM_{2.5} kütle konsantrasyonu $16.40 \pm 7.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kış örneklerinde ise $22.39 \pm 19.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiş olup iki mevsim arasında PM_{2.5} kütle konsantrasyonunun istatistiksel açıdan anlamlı fark göstermediği ($p > 0.05$) saptanmıştır. PM_{2.5} kimyasal kompozisyonunda belirlenen PAH bileşiklerinin ise kış mevsimi ortalama değerlerinin yaz mevsimi ortalamasına kıyasla daha yüksek olduğu ve bu farkın istatistiksel açıdan anlamlı

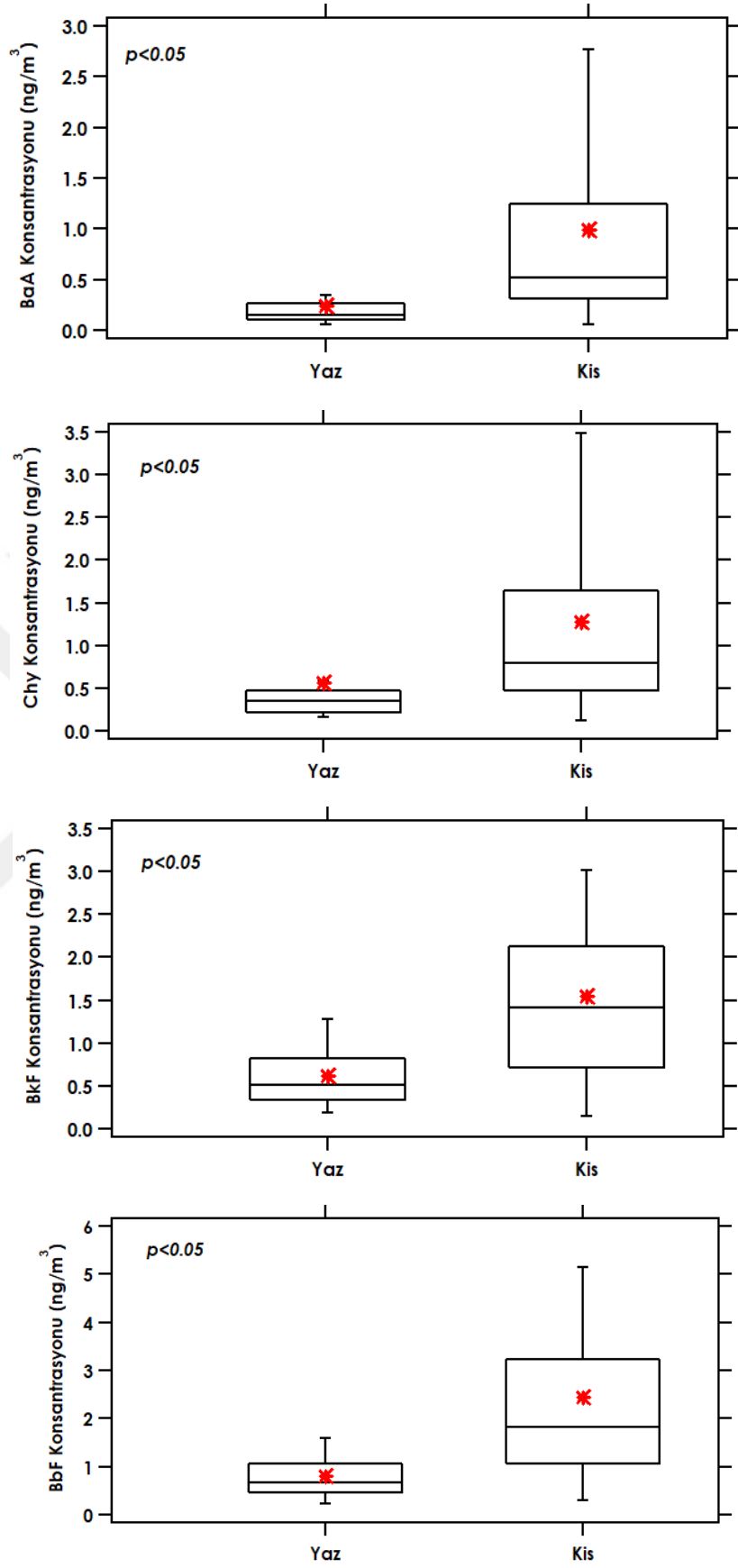
($p < 0.05$) olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, eksik yanma sonucu atmosfere salınan PAH bileşiklerinin kış aylarında evsel ısınmanın artmasına bağlı olarak kent atmosferinde biriktiğini göstermektedir.



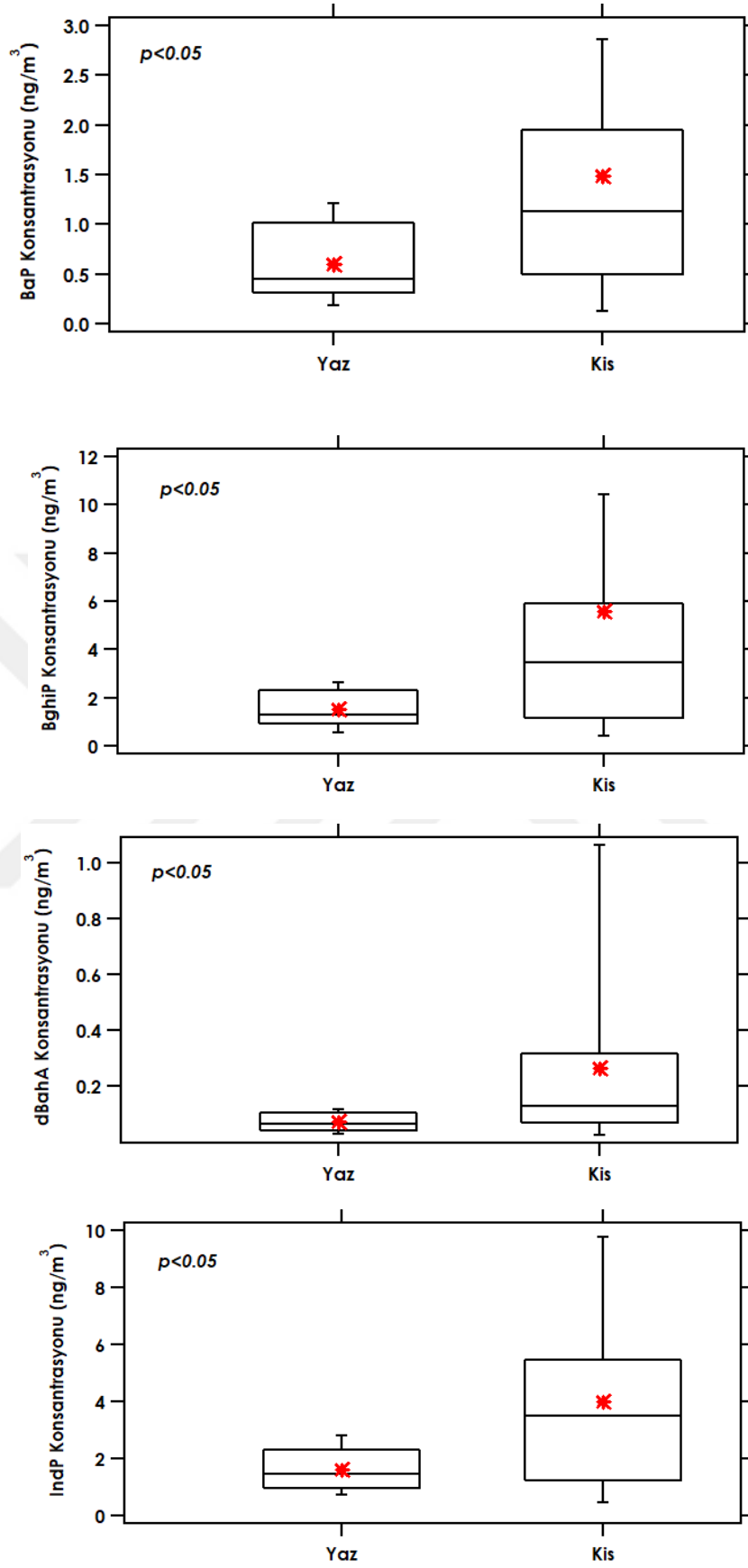
Şekil 4.4. PM_{2.5} ve toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri



Şekil 4.5. Phe, Ant, Flt ve Pyr konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

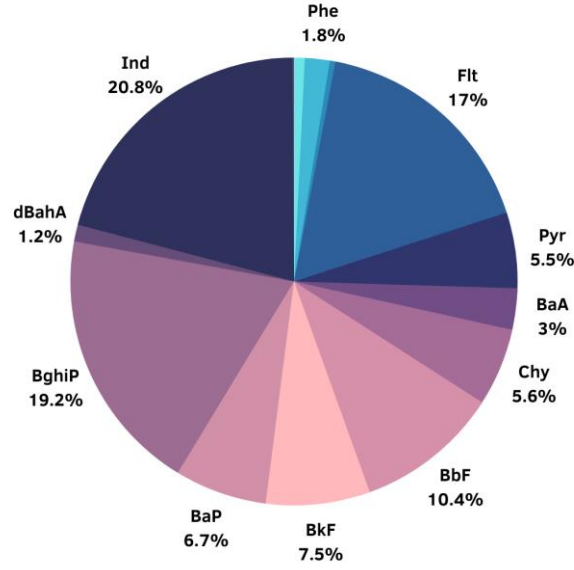


Şekil 4.6. BaA, Chy, BkF ve BbF konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi



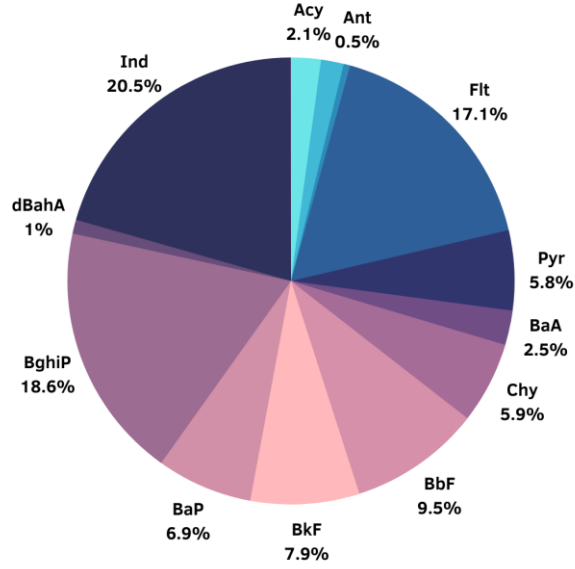
Şekil 4.7.BaP, BghiP, dBahA ve Ind konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Çalışma kapsamında PM_{2.5} fraksiyonunda belirlenen herbir PAH bileşeninin toplam PAH konsantrasyonuna katkısı da bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Tüm örnekleme dönemi için söz konusu değerlendirme yapıldığında (Şekil 4.8), Ind ve BghiP bileşiklerinin toplam PAH konsantrasyonuna en fazla katkısı olan kirleticiler olduğu ve bu bileşiklerin katkılarının sırasıyla %20.8 ve %19.2 olduğu belirlenmiştir.

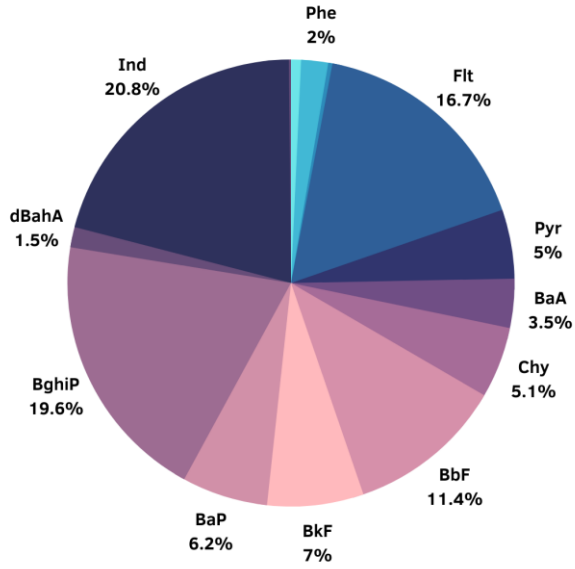


Şekil 4.8. Çalışmada tüm dönem belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları

Benzer değerlendirme yaz ve kış dönemi içinde yapılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da sunulmuştur. Pasta grafikleri incelendiğinde tüm örnekleme dönemi için varılan sonucun mevsimsellik açısından da geçerli olduğu görülmektedir. Ind ve BghiP yine toplam PAH konsantrasyonuna en fazla katkıda bulunan iki kirletici olarak ortaya çıkmaktadır. Kış mevsiminde özellikle BghiP ve BbF parametrelerinin yaz mevsimine kıyasla az da olsa toplam PAH konsantrasyonuna katkılarının artması bu kirleticilerin yanma faaliyetleri sonucu atmosfere salındığına işaret etmektedir.



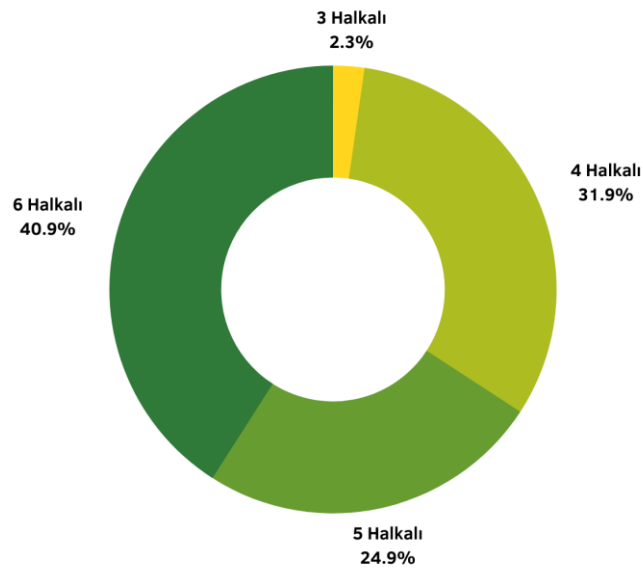
Şekil 4.9. Çalışmada yaz döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları



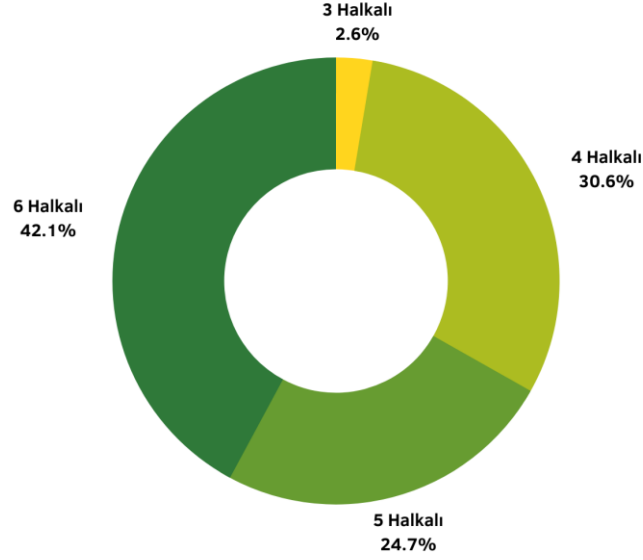
Şekil 4.10. Çalışmada kış döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları

PAH bileşikleri halka sayısına göre gruplandırılıp toplam PAH konsantrasyonuna yaz ve kış mevsimindeki katkıları açısından da incelenmiş ve elde edilen sonuçları Şekil 4.11 ve 4.12’de sunulmuştur. Her iki mevsimde de toplam PAH konsantrasyonuna en fazla katkının 6 halkalı PAHlardan (BghiP, dBahA ve Ind) kaynaklandığı belirlenmiştir. Her iki mevsimde de bileşiklerin halka sayısı arttıkça başka bir ifadeyle molekül ağırlıkları arttıkça partikül maddede konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür. Bu durum yüksek molekül

ağırlıklı PAHların (4, 5 ve 6 halkalı PAHlar) uçuculuğunun az olması ve partikül fazında yoğunlaşmaları ile açıklanabilir. Benzer durum *Soleimani vd., (2022)* tarafından İran’da yapılan çalışmada da bulunmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı PAHlar trafik araçları gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşen yanma prosesleri sonucu atmosfere salınmaktadır (*Dachs vd., 2002*). Dolayısıyla bu çalışmada bu bileşiklerin konsantrasyonlarının yüksek olması örnekleminin yapıldığı alanda yanmanın en önemli antropojenik kaynağı olduğunu göstermektedir. Bilindiği üzere PAH’lar yarı uçucu bileşiklerdir. Başka bir ifade ile bu bileşikler atmosferde gaz ve partikül fazda taksim edilmiş durumdadır. Düşük molekül ağırlıklı PAHlar (2 ve 3 halkalı PAHlar) atmosferde daha çok gaz fazında bulunurken yüksek molekül ağırlıklı PAHlar partikül fazda yoğunlukla bulunmaktadır. Dolayısı ile bu çalışmada düşük molekül ağırlıklı PAHların konsantrasyonlarının düşük olması bu kirleticilerin sadece partikül fazda az olmaları ile açıklanabilirken toplam (gaz+partikül) PAH formundaki seviyeleri ile ilgili sonuca varmak mümkün değildir.



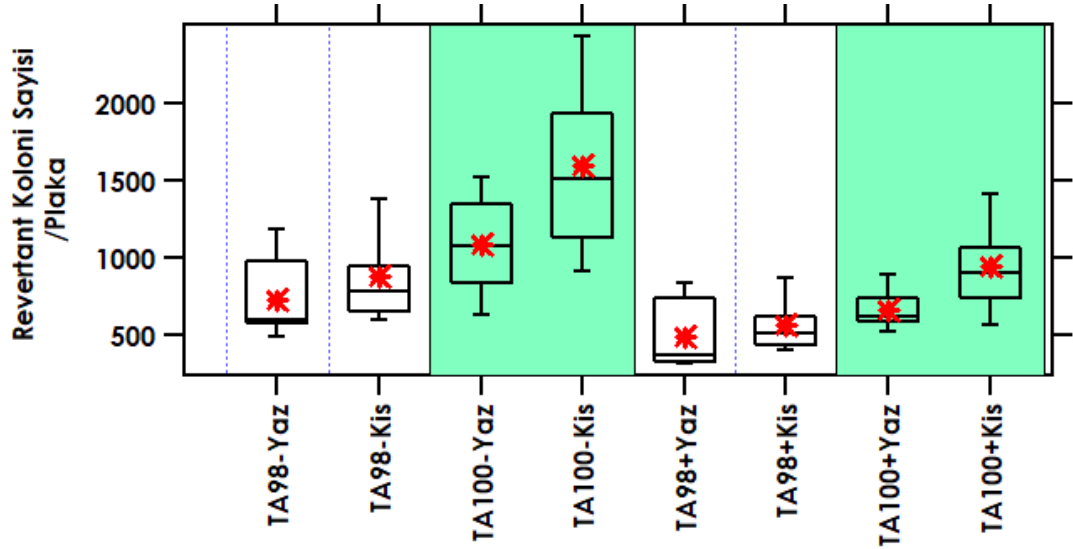
Şekil 4.11. Halka sayılarına göre yaz döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları



Şekil 4.12. Halka sayılarına göre kış döneminde belirlenen PAH bileşiklerinin toplam PAH içerisindeki oranları

4.6 Ames Testi ile Belirlenen Revertant Değerlerinin Mevsimsel Değişimi

Çalışmada kullanılan TA98 ve TA100 suşlarının S9 varlığında ve yokluğunda revertant koloni sayılarının mevsimsel değişimleri Şekil 4.13'te sunulmuştur. S9- ve S9+ durumunda TA100 suşunda gözlenen koloni sayısının TA98 suşuna kıyasla her iki durumda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca TA100 suşunda S9+ ve S9- durumunda kış aylarında belirlenen revertant sayısının yaz ayına kıyasla her iki durum içinde yaklaşık 1.5 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. TA98 suşunda ise S9+ ve S9- durumunda kış revertant sayılarının yaz değerlerine göre yüksek olduğu belirlenmiş olsa da bu fark TA100 suşunda gözlenen değerlere kıyasla ihmal edilebilir düzeydedir. Her iki suş için S9+ durumunda revertant sayısının S9- durumuna kıyasla daha az olması PAH bileşiklerinin memeliler üzerindeki mutajenik özelliğinin daha az olduğu anlamına gelmektedir.

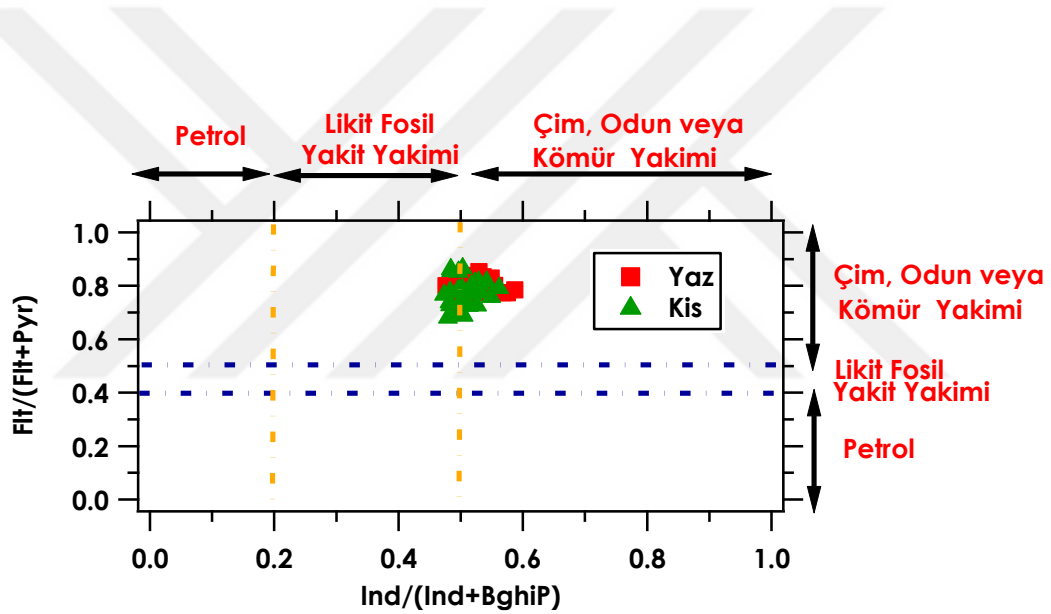


Şekil 4.13. Ames testinde kullanılan suşların S9+ ve S9- durumunda revertant koloni sayılarının mevsimsel değişimi

4.7 PAH Bileşikleri İçin Tanısal Oranların Hesaplanması

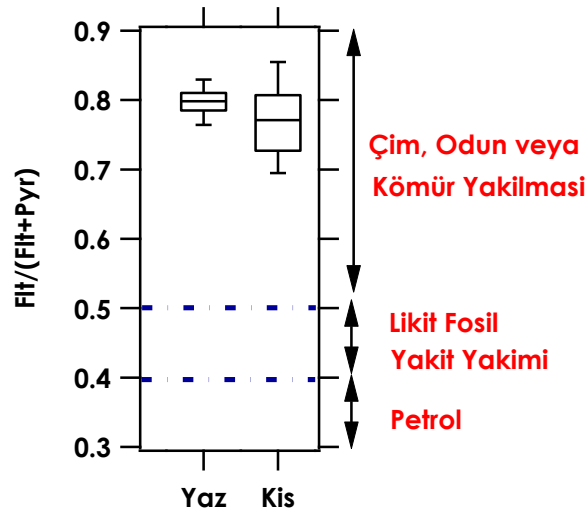
Düşük molekül ağırlıklı PAH'ların yüksek molekül ağırlıklı PAHlara oranları PAH bileşiklerinin kaynaklarını belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Flt/(Flt+Pyr) oranı da literatürde bu amaçla kullanılan oranlardan bir tanesidir. Söz konusu oranın <0.4 olması örnekleme yapılan bölgede belirgin bir petrol kaynaklı emisyon olduğunu, oranın 0.4 ile 0.5 arasında olması likit fosil yakıt yakılması sonucu atmosfere salındığını ve >0.5 olması ise PAH bileşiklerinin biyokütle ve/veya kömür yakılması sonucu atmosfere salındığını göstermektedir (Yunker vd., 2002). Bu oranlar aynı zamanda benzin ve dizel taşıtların emisyonlarını ayırt etmek için de kullanılmaktadır. Flt/(Flt+Pyr) oranının <0.5 olması PAHların benzinli taşıtların emisyonlarından atmosfere salındığını, ilgili oranın >0.5 olması ise bu kirleticilerin dizel kaynaklarından atmosfere verildiğini göstermektedir (Ravindra vd., 2006). Benzer şekilde Ind/(Ind+BghiP) oranının <0.2 olması petrol kaynaklı bir emisyon olduğunu, oranın 0.2 ile 0.5 arasında olması likit fosil yakıtlı bir kaynağın olduğunu ve oranın >0.5 olması ise PAH bileşiklerinin odun, kömür ya da otların yakılması sonucu atmosfere salındığını işaret etmektedir (Yunker vd., 2002). Bazı araştırmacılar bu oranın 0.21 ile 0.22 arasında olmasını PAH'ların benzinli araçlardan salındığı sonucuna varmalarını sağlarken (Rogge vd., 1993), oranın 0.35 ile 0.70 arasında olması dizel araçları bu kirleticilerin kaynağı olarak göstermiştir (Alves vd., 2001; Pio vd., 2001; Tang vd., 2005).

Bu çalışma kapsamında da tanısal oranlar hesaplanarak PAH emisyonlarının kaynakları belirlenmiştir. $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ ve $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$ tanısal oranlarının yaz ve kış mevsiminde gözlenen değişimleri Şekil 4.14’de sunulmuştur. Şekil 4.14 incelendiğinde hem yaz hem de kış mevsiminde $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$ oranının 0.4 ila 0.6 arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuç Bolu ili hava kalitesini etkileyen kaynaklar arasında hem trafik emisyonlarının hem de evsel yanma kaynaklı emisyonların olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ oranının her iki mevsimde >0.5 olduğu ve bu nedenle bu oran baz alındığında yine şehir atmosferini etkileyen en önemli kirletici kaynağının biyokütle ve kömür yanması olduğu sonucu çıkartılmaktadır.

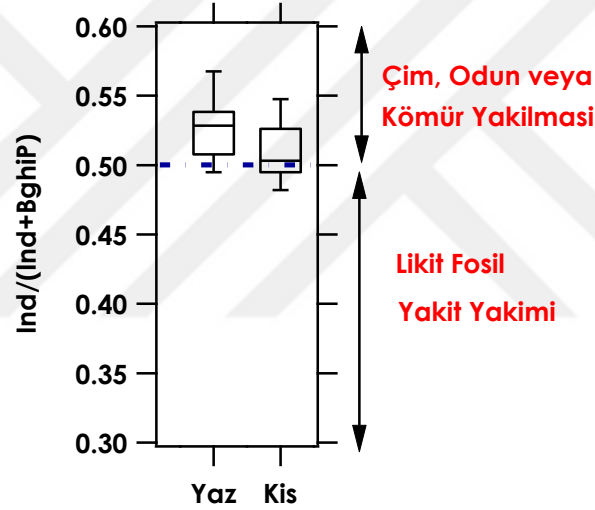


Şekil 4.14. Tanısal oranların yaz ve kış mevsiminde değişimleri

$\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ oranının yaz ve kış mevsimlerinde ortalama değerleri sırasıyla 0.80 ve 0.77 olarak bulunurken (Şekil 4.15), $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$ oranına ait bu değerler sırasıyla 0.53 ve 0.50 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.16). Her iki tanısal oran Bolu hava kalitesini etkileyen kirletici kaynağının daha çok dizel araçlar olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15. Flt/(Flt+Pyr) tanısal oranının mevsimsel değişimi



Şekil 4.16. Ind/(Ind+BghiP) tanısal oranının mevsimsel değişimi

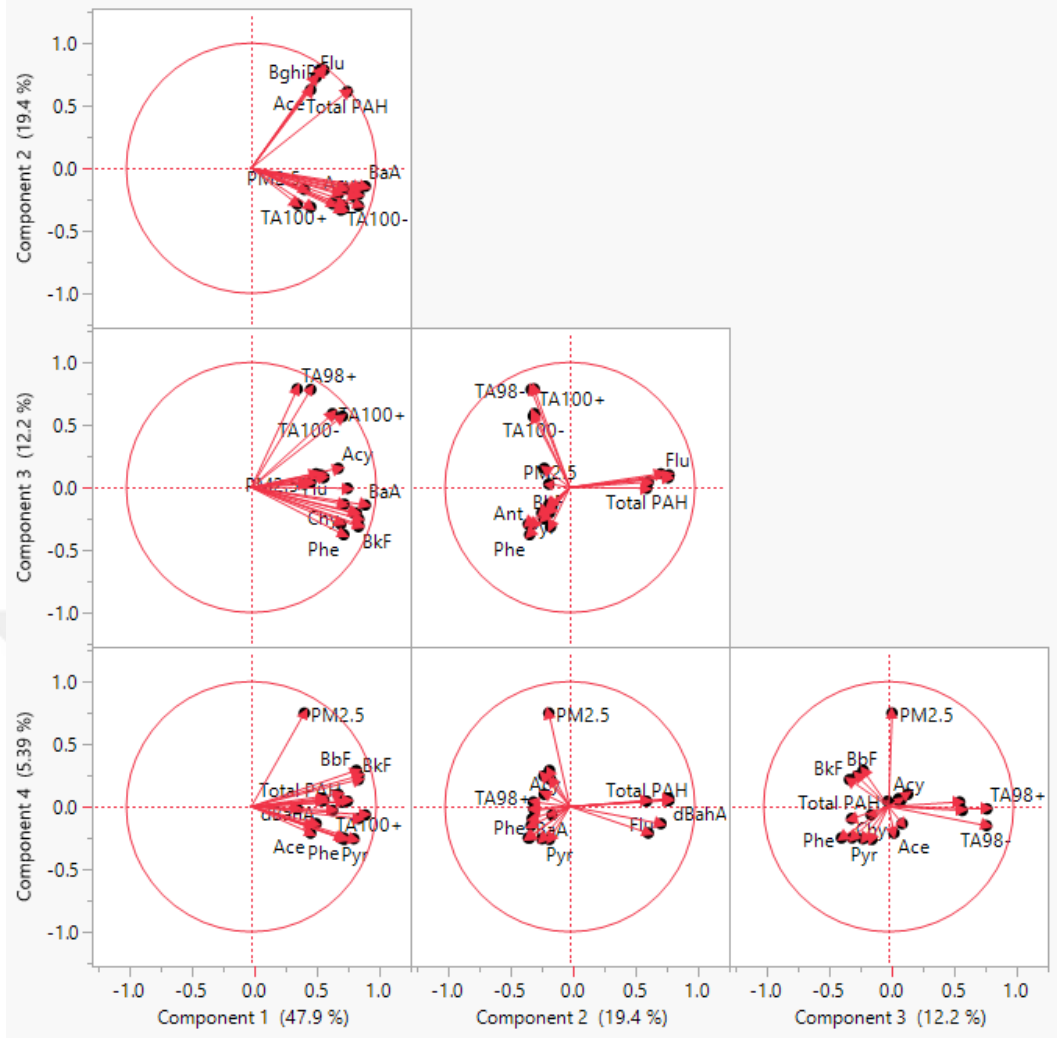
4.8 Ames Testi ile Belirlenen Revertant Değerlerinin PM_{2.5} Kimyasal Kompozisyonunda Saptanan PAH Bileşikleri İle Korelasyonları

Çalışma kapsamında PM_{2.5} kompozisyonunda belirlenen PAH bileşikleri ve TA98 ve TA100 suşları için S9+ ve S9- durumlarında elde edilen revertant koloni sayıları arasındaki ilişki faktör analizi modeli çalıştırılarak incelenmiştir. JMP 15.0 (ABD, 2020) programı ile gerçekleştirilen faktör analizinde dört farklı grup saptanmıştır. Faktör analiz sonuçları Tablo 4.8 ve Şekil 4.17’de sunulmuştur. İlk grupta TA100 S9+ ve TA100 S9- suşları ile PAH bileşiklerinden Acy, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA, Chy, BbF, BaP’ın olduğu belirlenmiştir. İkinci grupta, toplam

PAH ve Ace, Flu, bGHİp, dBahA, IndP parametreleri bulunmaktadır. Üçüncü grupta, Acy ve TA98 S9+, TA98 S9-, TA100 S9+ ve TA100 S9- iyi korelasyon göstermektedir. Son grupta ise PM_{2.5}, BbF, BkF ve BaP bileşikleri ile iyi korelasyon göstermiştir.

Tablo 4.7. Faktör analiz sonuçları

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Communality
PM _{2.5}	0.173411	0.024646	0.171969	0.841348	0.76812
ΣPAH	0.354725	0.894459	0.092346	0.185581	0.96885
Acy	0.505531	0.154633	0.444444	0.285922	0.55876
Ace	0.169562	0.783186	0.043211	-0.139627	0.66349
Flu	0.115686	0.896092	0.081184	-0.068935	0.82771
Phe	0.922746	0.033151	0.059038	0.000249	0.85604
Ant	0.868676	0.021232	0.127412	-0.008843	0.77136
Flt	0.925353	0.108712	0.155382	0.173296	0.92227
Pyr	0.869483	0.174044	0.211502	-0.003175	0.83104
BaA	0.829010	0.287345	0.262677	0.192474	0.87587
Chy	0.757415	0.197643	0.227877	-0.037621	0.66608
BbF	0.716957	0.217192	0.158397	0.520714	0.85743
BkF	0.797408	0.225233	0.071126	0.459490	0.90278
BaP	0.781679	0.183610	0.139403	0.490118	0.90438
BghiP	0.095678	0.962059	0.042482	0.132361	0.95404
dBahA	0.075632	0.963158	0.052405	0.116289	0.94966
IndP	0.106797	0.965894	0.047130	0.121380	0.96131
TA98-	0.147662	0.031486	0.966254	-0.035836	0.95773
TA100-	0.384745	0.136912	0.851748	0.220720	0.94097
TA98+	0.019638	-0.002264	0.911251	0.062353	0.83466
TA100+	0.329019	0.113143	0.843392	0.133637	0.85022
Variance (%)	47.907	19.391	12.181	5.391	
Cumulative Variance (%)	47.907	67.298	79.480	84.870	



Şekil 4.17. Faktör analizinde belirlenen gruptaki yükler arasındaki korelasyon

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Söz konusu tez çalışması kapsamında Bolu il merkezinde kentsel-trafik istasyonu olarak sınıflandırılabilen bir istasyonda Temmuz-Ağustos 2017 ve Şubat-Mart 2018 tarihleri arasında günlük 71 adet PM_{2.5} örnekleri toplanmış ve toplanan örnekler EPA tarafından öncelikli PAH listesinde belirlenen 16 PAH bileşiği tarafından analiz edilmiştir.

Çalışma döneminde ortalama PM_{2.5} kütle konsantrasyonu $19.05 \pm 14.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada belirlenen PM_{2.5} kütle konsantrasyonu ile AB ve WHO yıllık limit değerleri karşılaştırıldığında çalışma kapsamında toplanan örneklerin %95'inde WHO limit değerinin aşıldığı benzer şekilde AB tarafından belirlenen limit değerin ise bu çalışmada toplanan örneklerin %84'ünde aşıldığı saptanmıştır.

Örneklerde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu bu dönemde $18.67 \pm 33.23 \text{ ng}/\text{m}^3$ olarak belirlenirken PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin $4 \pm 10 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Ace) ile $4.86 \pm 13.61 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Ind) arasında değiştiği belirlenmiştir.

Yaz döneminde toplanan örneklerde belirlenen ortalama PM_{2.5} konsantrasyonu $16.40 \pm 7.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Örneklerde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu bu dönemde $8.15 \pm 4.31 \text{ ng}/\text{m}^3$ olarak belirlenirken PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin $1 \pm 0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Flu) ile $1.63 \pm 0.86 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Ind) arasında değiştiği belirlenmiştir.

Kış döneminde toplanan örneklerde belirlenen ortalama PM_{2.5} konsantrasyonu $22.39 \pm 19.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Örneklerde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu bu dönemde $31.91 \pm 46.05 \text{ ng}/\text{m}^3$ olarak belirlenirken PAH bileşiklerine ait konsantrasyon değerlerinin $8 \pm 12 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Ace) ile $8.91 \pm 19.54 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Ind) arasında değiştiği belirlenmiştir.

PAH analizleri yapılan örnekler arasından seçilen örneklerde *Salmonella typhimurium* TA98 ve TA100 suşları kullanılarak S9 varlığında ve yokluğunda Ames testi gerçekleştirilmiştir. TA98 suşunda S9+ ve S9- durumlarında ortalama revertant sayısı sırasıyla 835.56 ± 320.67 ve 538.40 ± 173.86 olarak belirlenmiştir. TA98 suşu için en yüksek ortalama revertant sayısı S9- durumunda 7 Mart 2018 tarihinde 2249.33 ± 256.09 olarak saptanmıştır. Bu suş için S9+ durumunda en yüksek ortalama revertant sayısı

989.33±134.53 değerinde 23 Şubat 2018 tarihli örnekte belirlenmiştir. TA100 suşu için durum değerlendirildiğinde 7 Mart 2018 tarihli örnekte hem S9- hem de S9+ durumunda en yüksek revertant sayısı elde edilmiştir.

Salmonella typhimurium TA98 ve TA100 suşları ile yapılan bu çalışmada S9 varlığında elde edilen ortalama revertant koloni sayılarının S9 yokluğunda elde edilen ortalama revertant koloni sayılarına kıyasla daha düşük olduğunu söylemek mümkündür. Bu sonuca göre çalışma kapsamında analiz edilen örneklerin yapısında bulunan kirleticilerin metabolik aktivitesi memeli vücudundaki metabolik reaksiyonlardan sonra azalmaktadır.

Çalışma kapsamında hem PM_{2.5} kütle konsantrasyonları hem de PAH bileşiklerinin mevsimselliği de incelenmiştir. PM_{2.5} kütle konsantrasyonunun mevsimler arasında istatistiksel açıdan anlamlı fark göstermediği ($p>0.05$) saptanmıştır. PM_{2.5} kimyasal kompozisyonunda belirlenen PAH bileşiklerinin ise kış mevsimi ortalama değerlerinin yaz mevsimi ortalamasına kıyasla daha yüksek olduğu ve bu farkın istatistiksel açıdan anlamlı ($p<0.05$) olduğu saptanmıştır. Bu sonuç, eksik yanma sonucu atmosfere salınan PAH bileşiklerinin kış aylarında evsel ısınmanın artmasına bağlı olarak kent atmosferinde biriktiğini göstermektedir.

PM_{2.5} fraksiyonunda belirlenen her bir PAH bileşeninin toplam PAH konsantrasyonuna katkısı da bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Tüm örnekleme dönemi için söz konusu değerlendirme yapıldığında, Ind ve BghiP bileşiklerinin toplam PAH konsantrasyonuna en fazla katkısı olan kirleticiler olduğu ve bu bileşiklerin katkılarının sırasıyla %20.8 ve 19.2 olduğu belirlenmiştir.

Yaz ve kış mevsiminde toplam PAH konsantrasyonuna en fazla katkının 6 halkalı PAHlardan (BghiP, dBahA ve Ind) kaynaklandığı belirlenmiştir. Her iki mevsimde de bileşiklerin halka sayısı arttıkça başka bir ifadeyle molekül ağırlıkları arttıkça partikül madde konsantrasyonlarının arttığı görölmüştür. Bu durum yüksek molekül ağırlıklı PAHların (4, 5 ve 6 halkalı PAHlar) uçuculuğunun az olması ve partikül fazında yoğunlaşmaları ile açıklanabilir.

Çalışmada kullanılan TA98 ve TA100 suşlarının S9 varlığında ve yokluğunda revertant koloni sayılarının mevsimsel değişimleri de incelenmiştir. S9- ve S9+ durumunda TA100 suşunda gözlenen koloni sayısının TA98 suşuna kıyasla her iki durumda daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca TA100

suşunda S9+ ve S9- durumunda kış aylarında belirlenen revertant sayısının yaz ayına kıyasla her iki durum içinde yaklaşık 1.5 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. TA98 suşunda ise S9+ ve S9- durumunda kış revertant sayılarının yaz değerlerine göre yüksek olduğu belirlenmiş olsa da bu fark TA100 suşunda gözlenen değerlere kıyasla ihmal edilebilir düzeydedir. Her iki suş için S9+ durumunda revertant sayısının S9- durumuna kıyasla daha az olması PAH bileşiklerinin memeliler üzerindeki mutajenik özelliğinin daha az olduğu anlamına gelmektedir.

Bu çalışma kapsamında da tanısal oranlar hesaplanarak PAH emisyonlarının kaynakları belirlenmiştir. Flt/(Flt+Pyr) ve Ind/(Ind+BghiP) tanısal oranlarının yaz ve kış mevsiminde gözlenen değişimleri incelenmiştir. Hem yaz hem de kış mevsiminde Ind/(Ind+BghiP) oranının 0.4 ila 0.6 arasında değiştiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuç Bolu ili hava kalitesini etkileyen kaynaklar arasında hem trafik emisyonlarının hem de evsel yanma kaynaklı emisyonların olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan Flt/(Flt+Pyr) oranının her iki mevsimde >0.5 olduğu ve bu nedenle bu oran baz alındığında yine şehir atmosferini etkileyen en önemli kirletici kaynağının biyokütle ve kömür yanması olduğu sonucu çıkartılmaktadır.

Çalışma kapsamında PM_{2.5} kompozisyonunda belirlenen PAH bileşikleri ve TA98 ve TA100 suşları için S9+ ve S9- durumlarında elde edilen revertant koloni sayıları arasındaki ilişki faktör analizi modeli çalıştırılarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen faktör analizinde dört farklı grup saptanmıştır. İlk grupta TA100 S9+ ve TA100 S9- suşları ile PAH bileşiklerinden Acy, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA, Chy, BbF, BaP'ın olduğu belirlenmiştir. İkinci grupta, toplam PAH ve Ace, Flu, BghiP, dBahA, Ind parametreleri bulunmaktadır. Üçüncü grupta, Acy ve TA98 S9+, TA98 S9-, TA100 S9+ ve TA100 S9- iyi korelasyon göstermektedir. Son grupta ise PM_{2.5}, BbF, BkF ve BaP bileşikleri ile iyi korelasyon göstermiştir.

Sonuç olarak, söz konusu tez çalışması Bolu ilinde toplanan PM_{2.5} hava örneklerinin mutajenik ve karsinojen potansiyellerini ve PAH'lar ile olan doğrusal ilişkisini sunmaktadır. AMES test ile yapılan mutajenite belirleme çalışmaları sonucunda hava örnekleri ekstraktlarının önemli düzeyde mutajenik olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sebeple Bolu atmosferinde bulunan PM_{2.5} nüfusun yoğun olduğu Merkez ilçesinde yaşayan insanlar üzerinde önemli seviyelerde

genotoksik etki yaratmaktadır. Bu kapsamda yetkili organlar tarafından ivedilikle gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir.

Tez çalışması sonucunda havadaki PAH konsantrasyonunu ve dolayısıyla mutajeniteyi arttıran öncelikli kaynağın evsel ısınma olduğu görülmüştür. Bu kapsamda devletin yetkili organları tarafından evsel ısınma kaynağı olarak doğalgaz kullanımı üzerinde daha etkili çalışmalar gerçekleştirilmelidir. Fosil yakıtların yakımı engellenerek doğalgaz kullanımı konusunda halkı teşvik etmek önem arz etmektedir.

Hava örneklerinde PAH konsantrasyonunu ve mutajeniteyi arttıran ikincil kaynağın trafik emisyonları ve özellikle dizel araçlar olduğu sonucuna varılmıştır. Son dönemlerde dünya genelinde elektrikli ve hibrit araçların kullanımı son derece popüler olmuştur. Türkiye’de de elektrikli ve hibrit araçların kullanımına teşvik önem arz etmektedir. Özellikle dizel araçların kullanımının kısıtlanması, belli yaşların üzerindeki araçların kullanımının yasaklanması trafik emisyonlarını azaltmak için büyük bir adım olabilir.

Hava kirliliğinin çevresel etkilerinin lokal olmadığı, çeşitli kirleticilerin taşınabilir olduğunun ve yalnızca kaynağın bulunduğu bölgeyi değil kilometrelerce uzaktaki bölgeleri etkileyebildiği unutulmamalıdır. Bu kapsamda bütün dünyayı olumsuz yönde etkileyen hava kirliliği problemini azaltmak ve önlemek için bilimsel çalışmalara destek verilerek konu hakkında daha fazla veri edilmesi sağlanmalıdır.

Türkiye’de hava örnekleri üzerinde mikrobiyolojik mutajenite deneyleri kapsamıca araştırılmış bir konu değildir. Söz konusu tez çalışması; mevsimsel olarak toplanan partikül maddede PAH analizlerini içermesi, Ames test ile mutajenite belirlenmesi, PAH’lar ile mutajenite arasında kurulan ilişki, mevsimsel değişkenlikler ve kirletici kaynakları ortaya koymak adına Türkiye’de yapılan ilk çalışma niteliğindedir. Yapılacak sonraki çalışmalara öncü olacağına ve literatüre önemli katkılar sunacağına inanılmaktadır.

6. KAYNAKLAR

(Bu tez çalışmasında APA 6 atıf sistemi kullanılmıştır.)

- Abbas, I., Badran, G., Verdin, A., Ledoux, F., Roumié, M., Courcot, D., & Garçon, G. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. Vol. 16, *Environmental Chemistry Letters*. Springer Verlag; 2018. p. 439–75. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0697-0>
- Akyüz, M., ve Çabuk, H. (2008). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*, 405(1-3), 62-70. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.026>
- Ali-Taleshi, M. S., Moeinaddini, M., Riyahi Bakhtiari, A., Feiznia, S., Squizzato, S., ve Bourliva, A. (2021). A one-year monitoring of spatiotemporal variations of PM_{2.5}-bound PAHs in Tehran, Iran: Source apportionment, local and regional sources origins and source-specific cancer risk assessment. *Environmental Pollution*, 274. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115883>
- Alves, E., Pio, C., ve Duarte, A. (2001). Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. Vol. 35, *Atmospheric Environment*.
- Ames BN, Mccann J, Yamasaki E. (1975). Methods For Detecting Carcinogens And Mutagens With The Salmonella/Mammalian-Microsome Mutagenicity Test. Vol. 31, *Mutation Research. Mutat. Res.* 31: 347–364.
- Ames, B.N., F.D. Lee and W.E. (1973a). Durston. An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens, *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.)*. 70, 782-786.
- Anastasopoulos, A. T., Wheeler, A. J., Karman, D., ve Kulka, R. H. (2012). Intraurban concentrations, spatial variability and correlation of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, 59, 272-283. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.004>
- Anderson, J. O., Thundiyil, J. G., ve Stolbach, A. (2012). Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. İçinde *Journal of Medical Toxicology* (C. 8, Issue 2, ss. 166-175). <https://doi.org/10.1007/s13181-011-0203-1>
- Arı, A., Ertürk, P., ve O. Gaga, E. (2015). Yarı-Kentsel Bir Bölgede Toplanan Pm_{2.5} Örneklerinin Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi <https://www.researchgate.net/publication/283479359>
- Asita, A. O., Matsui, M., Nohmi, T., Matsuoka, A., Hayashi, M., Ishidate, M., Sofuni, T., Koyano, M., ve Matsushita, H. (1991). Mutagenicity of wood smoke condensates in the Salmonella/microsome assay. Vol. 264, *Mutation Research*
- Baek, S. O.; Field, R. A.; Goldstone, M. E.; Kirk, P. W.; Lester, J. N.; Perry, R. (1991). A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior. 60, 279-300.
- Bağcı, H., Yurttaş, R., ve Aşçıoğlu, C. (1992). *Ankara Havaşından Filtrasyonla Toplanan Partiküllerdeki Mutajenik Potansiyelin mikrobiyolojik Yöntemlerle Belirlenmesi*.
- Bandowe, B. A. M., Meusel, H., Huang, R. jin, Ho, K., Cao, J., Hoffmann, T., ve Wilcke, W. (2014). PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment. *Science of the Total Environment*, 473-474, 77-87. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.108>
- “Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı”. [Internet] 2002. (2022, Kasım 10). https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2022/07/Bolu-Ili_Raporu.pdf.

- Binkova, B., Cerna, M., ve Pastorkova, A. (2003). Biological activities of organic compounds adsorbed onto ambient air particles: comparison between the cities of Teplice and Prague during the summer and winter seasons 2000–2001. *Science Direct*, 43-59.
- “Bolu Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü”. [Internet]. 2021. (2022, Kasım 15). https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/2020_bolu_cevre_durum_raporu-20210603214558.pdf.
- “Bolu Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü”. [Internet]. 2021. (2022, Kasım 15). https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/2020_bolu_cevre_durum_raporu-20210603214558.pdf.
- “Bolu Valiliği İl Afet ve Acil Durum Müdürlüğü”. [Internet]. 2021. (2022, Kasım 15). https://bolu.afad.gov.tr/kurumlar/bolu.afad/il-Planlari/Bolu_irap_01_11_2021.pdf.
- Bourotte, C., Forti, M. C., Taniguchi, S., Bicego, M. C., ve Lotufo, P. A. (2005). A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(21), 3799-3811. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.054>
- Callén, M. S., Iturmendi, A., ve López, J. M. (2014). Source apportionment of atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health. *Environmental Pollution*, 195, 167-177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.025>
- Canha, N., Freitas, M. C., Almeida-Silva, M., Almeida, S. M., Dung, H. M., Dionísio, I., Cardoso, J., Pio, C. A., Caseiro, A., Verburg, T. G., ve Wolterbeek, H. T. (2012). Burn wood influence on outdoor air quality in a small village: Foros de Arrão, Portugal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 291(1), 83-88. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1261-1>
- Canha, N., Lopes, I., Vicente, E. D., Vicente, A. M., Bandowe, B. A. M., Almeida, S. M., ve Alves, C. A. (2016). Mutagenicity assessment of aerosols in emissions from domestic combustion processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11), 10799-10807. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6292-2>
- Chang, K. F., Fang, G. C., Chen, J. C., ve Wu, Y. S. (2006). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004. *Environmental Pollution*, 142(3), 388-396. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.09.025>
- Chen, C., Min, Y., Li, X., Chen, D., Shen, J., Zhang, D., Sun, H., Bian, Q., Yuan, H., ve Wang, S. L. (2021). Mutagenicity risk prediction of PAH and derivative mixtures by in silico simulations oriented from CYP compound I-mediated metabolic activation. *Science of the Total Environment*, 787. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147596>
- Chen, Y., Bi, X., Mai, B., Sheng, G., ve Fu, J. (2004). Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion. *Fuel*, 83(7-8), 781-790. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.003>
- Chen, Y. C., Chiang, H. C., Hsu, C. Y., Yang, T. T., Lin, T. Y., Chen, M. J., Chen, N. T., ve Wu, Y. S. (2016). Ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Changhua County, central Taiwan: Seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment. *Environmental Pollution*, 218, 372-382. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.016>
- Choy, W. N. (2001). *Genetic toxicology and cancer risk assessment*. Marcel Dekker. 390 p.
- Dachs, J., Glenn Iv, T. R., Gigliotti, C. L., Brunciak, P., Totten, L. A., Nelson, E. D., Franz, T. P., ve Eisenreich, S. J. (2002). Processes driving the short-term variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltimore and northern Chesapeake Bay atmosphere, USA. Vol. 36, *Atmospheric Environment*.

- Dan, M., Zhuang, G., Li, X., Tao, H., ve Zhuang, Y. (2004). The characteristics of carbonaceous species and their sources in PM_{2.5} in Beijing. *Atmospheric Environment*, 38(21), 3443-3452. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.052>
- de Oliveira Galvão, M. F., de Oliveira Alves, N., Ferreira, P. A., Caumo, S., de Castro Vasconcellos, P., Artaxo, P., de Souza Hacon, S., Roubicek, D. A., ve Batistuzzo de Medeiros, S. R. (2018). Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. *Environmental Pollution*, 233, 960-970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.068>
- Deutsch-Wenzel, R. P., Brune, H., Grimmer, G., Dettbarn, G., ve Misfeld, J. (1983.). *Experimental Studies in Rat Lungs on the Carcinogenicity and Dose-Response Relationships of Eight Frequently Occurring Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. J. Natl. Cancer Inst. 1983, 71 (3), 539-544.
- du Four VA, van Larebeke N, Janssen CR. (2004). Genotoxic and mutagenic activity of environmental air samples in Flanders, Belgium. *Mutat Res Genet Toxicol Environ Mutagen*. 558(1-2):155-67.
- Feng, B., Li, L., Xu, H., Wang, T., Wu, R., Chen, J., Zhang, Y., Liu, S., Ho, S. S. H., Cao, J., ve Huang, W. (2019). PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Beijing: Seasonal variations, sources, and risk assessment. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 77, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.025>
- Feretti, D., Pedrazzani, R., Ceretti, E., Dal Grande, M., Zerbini, I., Viola, G. C. V., Gelatti, U., Donato, F., ve Zani, C. (2019). "Risk is in the air": Polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and mutagenicity of atmospheric particulate matter in a town of Northern Italy (Respira study). *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 842, 35-49. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2018.11.002>
- Filep, Á., Drinovec, L., Palágyi, A., Manczinger, L., Vágvölgyi, C., Bozóki, Z., Hitzenberger, R., ve Szabó, G. (2015). Source specific Cyto-and genotoxicity of atmospheric aerosol samples. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(6), 2325-2331. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.03.0131>
- Ghio, A. J., Carraway, M. S., ve Madden, M. C. (2012). Composition of air pollution particles and oxidative stress in cells, tissues, and living systems. İçinde *Journal of Toxicology and Environmental Health -Part B: Critical Reviews* (C. 15, Issue 1, ss. 1-21). <https://doi.org/10.1080/10937404.2012.632359>
- Gilli, G., Pignata, C., Schilirò, T., Bono, R., la Rosa, A., ve Traversi, D. (2007). The mutagenic hazards of environmental PM_{2.5} in Turin. *Environmental Research*, 103(2), 168-175. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.08.006>
- Gonçalves, C., Alves, C., Fernandes, A. P., Monteiro, C., Tarelho, L., Evtyugina, M., ve Pio, C. (2011). Organic compounds in PM_{2.5} emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. *Atmospheric Environment*, 45(27), 4533-4545. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.071>
- In~s, M., Sato, Z., Valent, G. U., Coimbrão, C. A., Cristina, M., Coelho, L. S., Sanchez Sanchez, P., Alonso, D., ve Martins, M. T. (1995). Mutagenicity of airborne particulate organic material from urban and industrial areas of Paulo, Brazil. Vol. 335, *Mutation Research*.
- Jarvis, I. W. H., Bergvall, C., Bottai, M., Westerholm, R., Stenius, U., ve Dreij, K. (2013). Persistent activation of DNA damage signaling in response to complex mixtures of PAHs in air particulate matter. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 266(3), 408-418. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2012.11.026>
- Kampa, M., ve Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* (C. 151, Issue 2, ss. 362-367). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>

- Kang, M., Kim, K., Choi, N., Kim, Y. P., ve Lee, J. Y. (2020). Recent occurrence of PAHs and n-Alkanes in PM_{2.5} in Seoul, Korea and characteristics of their sources and toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(4). <https://doi.org/10.3390/ijerph17041397>
- Karayolları Genel Müdürlüğü. [Internet]. 2022. (2022, Kasım 8). Available from: <https://www.kgm.gov.tr/SiteCollectionDocuments/KGMdocuments/Trafik/trafikhacimharitasi/2017HacimHaritalari/Bolge4.pdf>
- Keleş M. (2014). Determination of Chemical Composition of PM₁₀ Samples Collected at Two Different Stations in Bolu. Graduate School of Natural Sciences. M.Sc. Abant İzzet Baysal University, Bolu, Turkey.
- Khan, S., Waqas, M., Ding, F., Shamshad, I., Arp, H. P. H., ve Li, G. (2015). The influence of various biochars on the bioaccessibility and bioaccumulation of PAHs and potentially toxic elements to turnips (*Brassica rapa* L.). *Journal of Hazardous Materials*, 300, 243-253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.050>
- Kim Oanh, N. T., Nghiem, L. H., ve Phyu, Y. L. (2002). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons, toxicity, and mutagenicity from domestic cooking using sawdust briquettes, wood, and kerosene. *Environmental Science and Technology*, 36(5), 833-839. <https://doi.org/10.1021/es011060n>
- Kirsch-Volders, M., Vanhauwaert, A., Eichenlaub-Ritter, U., ve Decordier, I. (2003). Indirect mechanisms of genotoxicity. *Toxicology Letters*, 140-141, 63-74. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00498-8](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00498-8)
- Koçak E, Aslan Kilavuz S, İmamoğlu İ, Tuncel G. (2017). Ankara’da PM_{2.5} Fraksiyonundaki Partiküllerde Pah Derişimlerinin Ve Kaynaklarının Belirlenmesi. VII. Ulusal Hava Kirliliği Ve Kontrolü Sempozyumu. Hava Kirlenmesi Araştırmaları ve Denetimi Türk Milli Komitesi Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 1-3 Kasım 2017-Antalya.
- Kong SF, Li L, Li XX, Yin Y, Chen K, Liu DT, vd.(2015). The impacts of firework burning at the Chinese Spring Festival on air quality: Insights of tracers, source evolution and aging processes. *Atmos Chem Phys*. 15(4):2167–84.
- Lelieveld, J., Klingmüller, K., Pozzer, A., Burnett, R. T., Haines, A., ve Ramanathan, V. (2019). Effects of fossil fuel and total anthropogenic emission removal on public health and climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(15), 7192-7197. <https://doi.org/10.1073/pnas.1819989116>
- Lemos, A. T., Lemos, C. T. de, Flores, A. N., Pantoja, E. O., Rocha, J. A. V., ve Vargas, V. M. F. (2016). Genotoxicity biomarkers for airborne particulate matter (PM_{2.5}) in an area under petrochemical influence. *Chemosphere*, 159, 610-618. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.087>
- Liu, D., Gao, S., ve An, X. (2008). Distribution and source apportionment of Polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter PM_{2.5} in Beijing. *Advances in Atmospheric Sciences*, 25(2), 297-305. <https://doi.org/10.1007/s00376-008-0297-9>
- Liu, J., Man, R., Ma, S., Li, J., Wu, Q., ve Peng, J. (2015). Atmospheric levels and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) bound to PM_{2.5} in Guangzhou, China. *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 134-143. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.014>
- Liu, Y., Liu, L., Lin, J.-M., Tang, N., ve Hayakawa, K. (2006). Distribution and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in airborne particulates of the eastern Asia. *China Particuology*, 4(6), 283–292.
- Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere* 56, 867-878.

- Maron DM, Ames BN. (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutat Res.* 113:173–215.
- Marple, V., Lundgren, D., ve Olson, B. (2014). A PM_{1.0/2.5/10} Trichotomous Virtual Impactor Based Sampler: Design and Applied to Arid Southwest Aerosols—Part II: Application to Arid Southwest Aerosols. *KONA Powder and Particle Journal.* 31(31), 2–9.
- Martellini, T., Giannoni, M., Lepri, L., Katsoyiannis, A., ve Cincinelli, A. (2012). One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications. *Environmental Pollution*, 164, 252-258. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.040>
- Masiol, M., Hofer, A., Squizzato, S., Piazza, R., Rampazzo, G., ve Pavoni, B. (2012). Carcinogenic and mutagenic risk associated to airborne particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: A source apportionment. *Atmospheric Environment*, 60, 375-382. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.073>
- Mastral, A. M., ve Callén, M. S. (2000). A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH): Emissions from energy generation. İçinde *Environmental Science and Technology* (C. 34, Issue 15, ss. 3051-3057). <https://doi.org/10.1021/es001028d>
- Mavournin KH, Blakey DH, Cimino MC, Salamone MF, Heddle JA.(1990). The in vivo micronucleus assay in mammalian bone marrow and peripheral blood. A report of the U.S. Environmental Protection Agency Gene-Tox Program. *Mutation Research*.
- Mehmood, T., Zhu, T., Ahmad, I., ve Li, X. (2020). Ambient PM_{2.5} and PM₁₀ bound PAHs in Islamabad, Pakistan: Concentration, source and health risk assessment. *Chemosphere*, 257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127187>
- Meteoroloji Genel Müdürlüğü.* [Internet] (2022, Kasım 15). <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=BOLU>
- Miguel, A. H., ve Pereira, P. A. P. (1989). Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1, 2, 3-cd)pyrene: New tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science and Technology*, 10(2), 292-295. <https://doi.org/10.1080/02786828908959265>
- Mortelmans, K., ve Zeiger, E. (2000). The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. Vol. 455, *Mutation Research*.
- Mukherji, S., Swain, A. K., ve Venkataraman, C. (2002). Comparative mutagenicity assessment of aerosols in emissions from biofuel combustion. Vol. 36, *Atmospheric Environment*.
- Nielsen, T. (1996). Traffic Contribution Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In The Center Of A Large City. Vol. 30, *Atmospheric Environment*
- Ohura, T., Amagai, T., Sugiyama, T., Fusaya, M., ve Matsushita, H. (2004). Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan. *Atmospheric Environment*, 38(14), 2045-2054. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.038>
- Oliveira Galvão MF, de Oliveira Alves N, Ferreira PA, Caumo S, de Castro Vasconcellos P, Artaxo P, vd. (2018). Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. *Environmental Pollution*. 2018 Feb 1;233:960–70.
- Palacio, I. C., Oliveira, I. F., Franklin, R. L., Barros, S. B. M., ve Roubicek, D. A. (2016). Evaluating the mutagenicity of the water-soluble fraction of air particulate matter: A comparison of two extraction strategies. *Chemosphere*, 158, 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.058>

- Pio, C., Iliadou, A., ve Duarte, A. (2001). Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. Vol. 35, *Atmospheric Environment*.
- Pitts, J. N., Grosjean, D., Mischke, T. M., Simmon, V. F., ve Poole, D. (1977). Mutagenic activity of airborne particulate organic compounds. *Toxicol. Ind. Health*, 1, 65-70.
- Pui, D. Y. H., Chen, S. C., ve Zuo, Z. (2014). PM_{2.5} in China: Measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation. Vol. 13, *Particuology*. Elsevier B.V. p. 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.11.001>
- Ravindra, K., Benes, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., ve van Grieken, R. (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40(4), 771-785. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.011>
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cawley, G. R., ve Simoneit, B. R. T. (1993). Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. Vol. 27, *Environ. Sci. Technol.*
- Schnelle-Kreis, A. B., Gebefugi, I., Welzl, G., Jaensch, T., ve Kettrup, A. (2001). Atmospheric Environment Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. Vol. 35, 571-581, *Atmospheric Environment*.
- Shi, M., Hu, T., Mao, Y., Cheng, C., Liu, W., Tian, Q., Chen, Z., Xing, X., ve Qi, S. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric pm_{2.5} during winter haze in Huang-Gang, Central China: Characteristics, sources and health risk assessment. *Aerosol and Air Quality Research*, 21(5). <https://doi.org/10.4209/aaqr.2020.06.0337>
- Slezakova, K., Castro, D., Pereira, M. C., Morais, S., Delerue-Matos, C., ve Alvim-Ferraz, M. C. (2009). Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM₁₀ and PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, 43(40), 6376-6382. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.015>
- Slezakova, K., Pires, J. C. M., Castro, D., Alvim-Ferraz, M. C. M., Delerue-Matos, C., Morais, S., ve Pereira, M. C. (2013). PAH air pollution at a Portuguese urban area: Carcinogenic risks and sources identification. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(6), 3932-3945. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1300-7>
- Soleimani, M., Ebrahimi, Z., Mirghaffari, N., Moradi, H., Amini, N., Gulmark Pulsen, K., ve Christensen, J. H. (2022). Seasonal Trend And Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated With Fine Particulate Matters (PM_{2.5}) In Isfahan City, Iran Using Diagnostic Ratio and PMF Model. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-422750/v1>
- Sugita, K., Kin, Y., Yagishita, M., Ikemori, F., Kumagai, K., Ohara, T., Kinoshita, M., Nishimura, K., Takagi, Y., ve Nakajima, D. (2019). Evaluation of the genotoxicity of PM_{2.5} collected by a high-volume air sampler with impactor. *Genes and Environment*, 41(1). <https://doi.org/10.1186/s41021-019-0120-0>
- Taghvaei, S., Sowlat, M. H., Hassanvand, M. S., Yunesian, M., Naddafi, K., ve Sioutas, C. (2018). Source-specific lung cancer risk assessment of ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in central Tehran. *Environment International*, 120, 321-332. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.08.003>
- Talcott R, Wei E. Brief Communication: Airborne Mutagens Bioassayed in Salmonella typhimurium [Internet]. Available from: <https://academic.oup.com/jnci/article-abstract/58/2/449/1012941>
- Tang, L., Tang, X. Y., Zhu, Y. G., Zheng, M. H., ve Miao, Q. L. (2005). Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. *Environment International*, 31(6), 822-828. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.031>

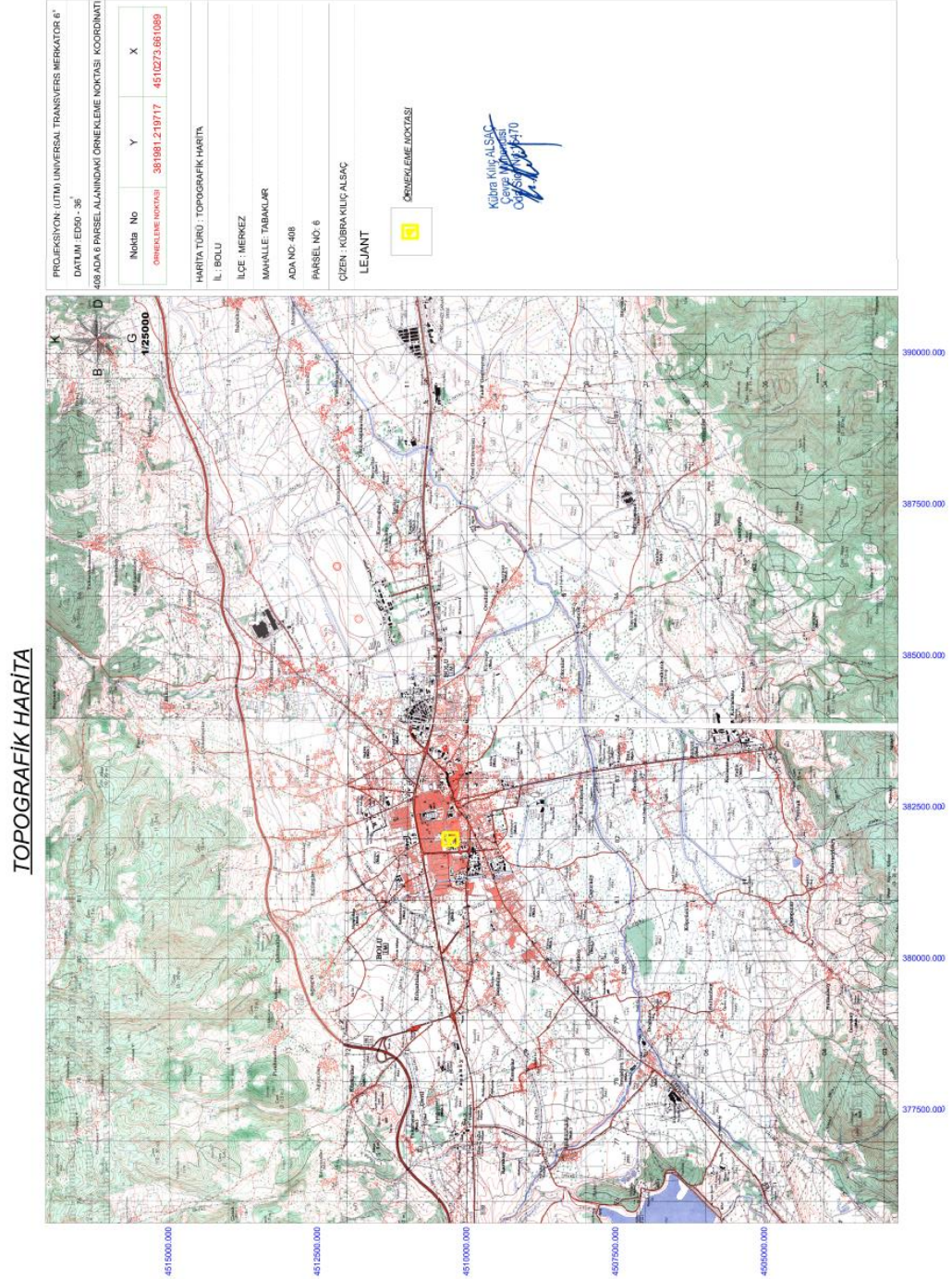
- Tobiszewski M, Namiesnik J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ Pollut* 162:110– 119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Tolis, E. I., Saraga, D. E., Lytra, M. K., Papathanasiou, A. C., Bougaidis, P. N., Prekas-Patronakis, O. E., Ioannidis, I. I., ve Bartzis, J. G. (2015). Concentration and chemical composition of PM_{2.5} for a one-year period at Thessaloniki, Greece: A comparison between city and port area. *Atmospheric Environment*, 113, 197-207. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.05.014>
- "US-EPA (United States of Environmental Protection Agency), A. A. to 40 CFR. P. 423e126 P. P. [Internet]. (2022, Kasım 15). Available from: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.
- Vargas, V. M. F. (2003). Mutagenic activity as a parameter to assess ambient air quality for protection of the environment and human health. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 544(2-3), 313-319. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2003.06.020>
- Vu, B., Alves, C. A., Gonçalves, C., Pio, C., Gonçalves, F., ve Pereira, R. (2012). Mutagenicity assessment of aerosols in emissions from wood combustion in Portugal. *Environmental Pollution*, 166, 172-181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.005>
- Wallace, L. (1996). Indoor Particles: A Review. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 46(2), 98-126. <https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467451>
- Wang, S., Ji, Y., Zhao, J., Lin, Y., ve Lin, Z. (2020). Source apportionment and toxicity assessment of PM_{2.5}-bound PAHs in a typical iron-steel industry city in northeast China by PMF-ILCR. İçinde *Science of the Total Environment* (C. 713). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136428>
- Xue, Q., Tian, Y., Liu, X., Wang, X., Huang, B., Zhu, H., ve Feng, Y. (2022). Potential Risks of PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metals from Inland and Marine Directions for a Marine Background Site in North China. *Toxics*, 10(1). <https://doi.org/10.3390/toxics10010032>
- Yang, H. H., Lee, S. A., Hsieh, D. P. H., Chao, M. R., ve Tung, C. Y. (2008). PM_{2.5} and associated polycyclic aromatic hydrocarbon and mutagenicity emissions from motorcycles. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(4), 412-415. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9478-6>
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., ve Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. www.elsevier.com/locate/orggeochem
- Zhang, K., Zhang, B. Z., Li, S. M., Wong, C. S., ve Zeng, E. Y. (2012). Calculated respiratory exposure to indoor size-fractioned polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban environment. *Science of the Total Environment*, 431, 245-251. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.059>
- Zhang, X., Zhang, L., Yang, L., Zhou, Q., Xing, W., Toriba, A., Hayakawa, K., Wei, Y., ve Tang, N. (2020). Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and common air pollutants at wajima, a remote background site in Japan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3). <https://doi.org/10.3390/ijerph17030957>
- Zhang, Y., Yang, L., Zhang, X., Li, J., Zhao, T., Gao, Y., Jiang, P., Li, Y., Chen, X., ve Wang, W. (2019). Characteristics of pm_{2.5}-bound pahs at an urban site and a suburban site in jinan in north china plain. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(4), 871-884. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.09.0353>

Zhao, X., Wan, Z., Chen, G., Zhu, H., Jiang, S., ve Yao, J. (2002). Genotoxic activity of extractable organic matter from urban airborne particles in Shanghai, China. Vol. 514, Mutation Research.



7. EKLER

EK 1



Şekil 7.1. Çalışma alanının işaretlendiği Bolu iline ait 1/25.000 ölçekli topografik harita