

**ESKİŞEHİR ATMOSFERİNDEKİ
POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN
(PAH'ların)
DERİŞİMLERİNİN ve KAYNAKLARININ
BELİRLENMESİ**

Akif ARI
Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak - 2008

**“ Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)
(Proje No: 050222) ve TÜBİTAK tarafından desteklenen projelerin bir
parçasıdır (Proje No: 104Y263).”**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Akif ARI'nın "Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Derişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi " başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 21/01/2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı – Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı): Yard. Doç. Dr. EFTADE GAGA
Üye : Doç. Dr. TUNCAY DÖĞEROĞLU
Üye : Yard. Doç. Dr. BERRİN BOZAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ESKİŞEHİR ATMOSFERİNDEKİ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'ların) DERİŞİMLERİNİN ve KAYNAKLARININ BELİRLENMESİ

Akif ARI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yar. Doç. Dr. Eftade E. GAGA

2008, 110 Sayfa

Bu tez kapsamında Eskişehir kent merkezinde atmosferik Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar'ın (PAH'lar) mevsimsel derişimlerinin, gaz-partikül dağılımlarının, profillerinin ve kaynaklarının belirlenmesine yönelik monitorlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Monitorlama çalışmaları kapsamında 2006 yılının Ocak, Şubat ve Mart aylarında *Kış Dönemi Örnekleme*, Temmuz, Ağustos ve Eylül aylarında *Yaz Dönemi Örnekleme* gerçekleştirilmiştir. Örnekleme işlemi için *Poliüretan Köpük Örnekleycisi* (PUF) kullanılmıştır. Gaz ve partikül faz örnekler ayrı olarak toplanmış ve atmosferik askıda katı madde (TSP) derişimleri belirlenmiştir. Toplanan örnekler uygun ekstraksiyon ve temizleme aşamalarından geçirilerek Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS) cihazında analiz edilmiş ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı'nın (USEPA) öncelikli kirleticiler listesindeki 16 hedef PAH bileşiminin derişimleri belirlenmiştir. Analizler öncesi GC-MS cihazı analiz metodu optimize edilmiş, kalibrasyon ve güvenilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. Yine örneklerin analizinden önce yapılan özütleme ve temizlik işlemlerinin uygunluğuna ait testler laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Eskişehir'de yapılan örnekleme çalışmasına göre kış ve yaz mevsimlerinde toplam ortalama PAH derişimlerinin sırasıyla; 1185 ve 178 ng/m³ seviyelerinde olduğu görülmüştür. Ölçülen yüksek derişimlerin sebepleri ve PAH bileşiklerinin kaynakları araştırılmıştır. Kaynak belirleme çalışması kapsamında diagnostik oranlar yöntemi ve faktör analizi testleri yapılmıştır. Ayrıca PAH bileşiklerinin gaz-partikül dağılımları incelenerek Junge-Pankow adsorbsiyon modeline uygunlukları araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hava Kalitesi, PAH, GC-MS, Kaynak Belirleme, Gaz-Partikül Dağılımı

ABSTRACT

Master of Science Thesis

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) in ESKISEHIR ATMOSPHERE, CONCENTRATIONS and SOURCE APPORTIONMENT

Akif ARI

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Eftade E. GAGA

2008, 110 pages

In this study, seasonal concentrations, gas-particulate distributions, profiles and sources of atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Eskişehir was monitored and investigated.

In the context of monitoring studies, *Winter Season Sampling Program* was performed in January, February, March 2006 and *Summer Season Sampling Program* was performed in July, August and September 2006 in the city center. *Polyurethane Foam Sampler* (PUF) was used for sampling. Gaseous and particulate phase air samples was collected separately and atmospheric total suspended particulate (TSP) concentrations was determined. Samples were extracted and cleaned properly and analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Concentrations of the 16 target PAH compounds those listed as priority pollutants by United States Environmental Protection Agency (USEPA) were determined. GC-MS analysis method was optimized, calibration and quality control tests have done before analyses. Again the convenience of the extraction and clean-up procedures were tested in the laboratory before analyses.

According the results of the sampling campaigns in Eskişehir, total average PAH concentrations in summer and winter were found as 1185 and 178 ng/m³ respectively. The possible reasons and sources of these high concentrations were investigated through diagnostic ratios and source apportionment (factor analysis) techniques. Gas-particle distribution of PAH compounds were investigated and its correlation to Junge-Pankow adsorbtion model was studied.

Keywords: Air Quality, PAH, GC-MS, Source Apportionment, Gas-Particle Partitioning

TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya başladığım ilk günden beri bütün bilgisini ve deneyimini benimle paylaşan, gelecekte de daha bir çok çalışmada yanında yer almak istediğim danışmanım Y.Doç.Dr. Eftade Gaga'ya,

Lisansüstü eğitimine başlama kararını vermemde çok büyük rolü olan hocam Prof.Dr. Serap Kara'ya,

Yaklaşık 3 yıldır birlikte çalıştığım Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kalitesi Yönetimi Grubu'ndan hocalarım Doç. Dr. Tuncay Döğeroğlu, Yard. Doç. Dr. Ozan Devrim Yay, araştırma görevlileri Özlem Özden ve Hicran Altuğ'a,

Tez çalışmamın sayfa düzenlemelerinde, çizilen tablo ve grafiklerde yardımlarından dolayı sevgili arkadaşım Gülçin Demirel'e

Hava Kirliliği Araştırma Laboratuvarında geçirdiğim uzun günler ve saatlerde arkadaşlıklarını benimle paylaşan lisans bitirme tezi öğrencileri Selen Atiker, Gamze Dila Büyükçınar, Nesimi Akyol ve Özlem Mıhçı'ya,

Eğitim öğretim hayatımın ilk gününden beri hiçbir fedakarlıktan sakınmayan, desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme,

İsimlerini sayfalara sığdıramayacağım bütün arkadaşlarıma teşekkür etmeyi kendime bir borç bilirim.

Akif ARI

Ocak 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1.GİRİŞ.....	1
2.ATMOSFERİK HAVA KİRLETİCİLERİ	2
2.1.Kükürt Dioksit (SO ₂).....	3
2.2. Azot Oksitler (NO _x).....	3
2.3. Karbon Monoksit (CO)	4
2.4. Kurşun (Pb)	4
2.5. Ozon (O ₃)	5
2.6.Partikül Madde (PM).....	6
2.7. Diğer Dış Ortam Hava Kirleticileri	7
3. ATMOSFERDEKİ ORGANİK KİRLETİCİLER.....	8
3.1. Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)	10
3.2. PAH'ların Oluşumu, Fizikokimyasal Özellikleri ve Kaynakları	11
3.3. PAH'ların Sağlık Etkileri	14
3.4. PAH Bileşiklerinin Hava, Su ve Topraktaki Döngüsü.....	15
3.5. PAH'ların Gaz/Partikül Dağılımları.....	16
3.5.1. Junge-Pankow adsorbsiyon modeli.....	18
3.5.2. Kurum-Hava (K _{SA}) dağılım katsayısı modeli.....	21
3.5.3. Oktanol-Hava (K _{OA}) dağılım katsayısı modeli.....	24
4. LİTERATÜR	26
4.1. Toprak ve Sediman Örneklerindeki PAH Derişimleri	26
4.2. Yağmur ve Kar Örnekleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar	29
4.3. Gıdalar Üzerinde Yapılan Çalışmalar	31
4.4. Atmosferik Gaz ve Partikül Faz PAH Derişimleri.....	32

5. MATERYAL METOD.....	38
5.1 Örneklemeye	38
5.1.1. Eskişehir ili hakkında demografik bilgi	38
5.1.2. Örneklemeye noktalasının belirlenmesi ve örnekleyici	40
5.2. Meteorolojik Parametreler.....	44
5.3. Filtre ve PUF kartuşlarının ekstraksiyon ve analizi	48
5.3.1. Ekstraksiyon	48
5.3.2. Ekstraktların dönel buharlaştırıcıda önzenginleştirilmesi	48
5.3.3. Temizleme (Clean-up) ve son zenginleştirme.....	49
5.3.4. GC-MS parametrelerinin düzenlenmesi.....	52
5.3.5. Kalite kontrolü ve güvenilirlik	55
6. BULGULAR	60
6.1. Atmosferik Derişimler.....	60
6.1.1. Kış mevsimi örneklemeye sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi	60
6.1.2. Kış mevsimi atmosferik PAH derişimleri	63
6.1.3. Yaz mevsimi örneklemeye sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi ...	69
6.1.4. Yaz mevsimi atmosferik PAH derişimleri	72
6.1.5. Meteorolojik parametreler ve gaz fazı PAH bileşikleri arasındaki ilişkiler.....	78
6.2. Yaz ve kış aylarında ölçülen PAH Derişimlerinin ve Profillerinin Karşılaştırılması.....	80
6.2.1. Atmosferik PAH derişimlerinin karşılaştırılması.....	80
6.2.2. Mevsimsel PAH profillerinin karşılaştırılması.....	81
6.2.3. Ölçülen PAH derişimlerinin literatür verileri ile karşılaştırılması	82
6.3. Eskişehir İli İçin Ölçülen TSP Derişimleri ve PAH Bileşiklerinin Gaz-Partikül Dağılımları	83
6.4. Diagnostik PAH Oranlarını Kullanarak Atmosferik PAH Bileşiklerinin Kaynaklarının Belirlenmesi	89
6.5. Faktör Analizi Yöntemi (FA) Kullanarak Atmosferik PAH Bileşiklerinin Kaynaklarının Belirlenmesi.....	90
7. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR.....	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>sayfa</u>
2.1. Kentsel hava kirleticilerinin kaynakları	2
3.1. Aromatik ve aromatik olmayan hidrokarbonlara birkaç örnek	9
3.2. Benzen molekülü	10
3.3. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğinin molekül yapıları.....	12
5.1. PUF örnekleyici.....	40
5.2. PUF örnekleyici blok diyagramı	41
5.3. Eskişehir'in coğrafi konumu	42
5.4. Örnekleme noktasının konumu	43
5.5. Clean-up işleminde kullanılan kolon.....	50
5.6. Florisil optimizasyon çalışmasından elde edilen geri kazanımlar	50
5.7. Temizleme işlemi yapılmamış bir örneğe ait kromatogram.....	51
5.8. Temizleme işlemi yapılmış bir örneğe ait kromatogram.....	51
5.9. 2 ppm'lik bir kalibrasyon standardına ait kromatogram	53
5.10. Farklı zamanlarda yapılan SRM 1597a analizleri	56
5.11. Bileşiklerdeki hidrojen atomunun döteryumla değiştirilmesi	57
5.12. Vekil geri kazanım oranları, PUF (%).....	57
5.13. Vekil geri kazanım oranları, Filtre (%)	58

6.1. Acenaphtylene, pyrene ve dibenzo(a,h)anthracenene bileşiklerine ait frekans histogramları	61
6.2. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri I	64
6.3. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri II	65
6.4. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri III	66
6.5. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri IV	67
6.6. Eskişehir kış mevsimi toplam ortalama PAH derişimleri	68
6.7. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH bileşikleri yüzde dağılımları	68
6.8. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH – sıcaklık grafiği	69
6.9. Napthalene, flouranthene ve benzo(a,h)anthracenene bileşiklerine ait frekans histogramları	71
6.10. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri I	73
6.11. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri II	74
6.12. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri III	75
6.13. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri IV	76
6.14. Eskişehir yaz mevsimi toplam ortalama PAH derişimleri	77
6.15. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH bileşikleri yüzde dağılımları.....	77
6.16. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH-sıcaklık grafiği	78
6.17. Gaz fazı PAH'lar için Clausius-Clapeyron diyagramı	80
6.18. Eskişehir kış-yaz toplam PAH derişimleri	81
6.19. Eskişehir yaz ve kış mevsimleri PAH profilleri	82
6.20. Eskişehir'de ölçülen PAH derişimlerinin literaürden derlenen verilerle karşılaştırılması	82

6.21. Eskişehir kış örnekleri için $\log K_p$ 'ye $\log P_L^0$ uygulamaları	84
6.22. Eskişehir yaz örnekleri için $\log K_p$ 'ye $\log P_L^0$ uygulamaları	85
6.23. Eskişehir kış mevsimi gaz ve partikül faz ortalama PAH derişimleri.....	87
6.24. Eskişehir yaz mevsimi gaz ve partikül faz ortalama PAH derişimleri.....	88
6.25. Eskişehir mahallelere göre kömür tüketim miktarları	94
6.26. Eskişehir mahallelere göre doğalgaz tüketim miktarları	95
6.27. Eskişehir'deki önemli sanayi kuruluşları	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>sayfa</u>
3.1. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler.....	13
3.2. Bazı PAH bileşikleri için belirlenmiş , ve Log değerleri	19
3.3. Bazı PAH türleri için değerleri.....	20
3.4. Bazı PAH bileşiklerinin 298°K'deki fiziksel-kimyasal özellikleri ve dağılım katsayıları	24
4.1. Ham kömürün ekstraksiyonu sonucu elde edilen PAH miktarları ve yakılmasından kaynaklanan emisyon faktörleri	34
4.2. Flanders bölgesindeki örnekleme noktalarına ait özellikler ve ölçülen PAH derişimleri.....	36
5.1. Meteorolojik parametreler ve TSP derişimleri.....	45
5.2. GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri.....	52
5.3. GC-MS operasyon parametreleri.....	53
5.4. PAH analizleri için düzenlenen SIM parametreleri	54
5.5. SRM 1597a analiz sonuçları.....	55
5.6. Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan vekil bileşikleri	56
5.7. PAH bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri.....	59
6.1. Kış dönemi örneklerine ait istatistiksel analizlerin özeti.....	60
6.2. Kış dönemi örneklerine ait Kolgomorov-Smirnov DN, Skewness ve Kurtosis katsayıları.....	63

6.3. Yaz dönemi örneklerine ait istatistiksel analizlerin özeti.....	70
6.4. Yaz dönemi örneklerine ait Kolgomorov-Smirnov DN, Skewness ve Kurtosis katsayıları	72
6.5. Eskişehir verileri ve benzer çalışmalardan elde edilen m_r ve b_r değerleri	87
6.6. Literatürden derlenen diagnostik oranlar ve işaret ettikleri emisyon kaynakları	89
6.7. Eskişehir yaz örneklerine uygulanan FA sonuçları	92
6.8. Eskişehir kış örneklerine uygulanan FA sonuçları	93

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

b_r	: Kesim noktası
ϕ	: Yarı uçucu organiklerin partikül üzerine adsorplanan fraksiyonu
m	: Eğim
P_L^0	: Yarı soğutulmuş buhar basıncı
f_{EC}	: Aerosoldeki elemental karbon fraksiyonu
f_{OM}	: Aerosoldeki organik madde fraksiyonu
∂_{AC}	: Aktif karbonun yüzey alanı
∂_{EC}	: Elemental karbonun yüzey alanı
ζ_{OM}	: Maddenin organik madde içindeki aktivite katsayısı
ζ_{OM}	: Maddenin organik madde içindeki aktivite katsayısı
ρ_{OCT}	: Oktanolun yoğunluğu(0,820 kg/L)
ζ_{OCT}	: Oktanolun yoğunluğu(0,820 kg/L)
ζ_{OCT}	: Maddenin oktanol içindeki aktivite katsayısı
ΔH_{vap}	: Yarısoğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisi
%	: Yüzde

A	: Bileşimin gaz fazındaki derişimi (ng/m ³)
Ace	: Acenaphthene
Ace d-10	: Acenaphthene d-10
Acy	: Acenaphthylene
Ant	: Anthracene
A _{TSP}	: TSP'nin spesifik yüzey alanı
BaA	: Benzo (a) anthracene
BaP	: Benzo (a) pyrene
BbF	: Benzo (b) fluoranthene
BGB	: Batı-güneybatı
BgP	: Benzo (g,h,i) perylene
BKB	: Batı-kuzeybatı
BkF	: Benzo (k) fluoranthene
C ₆ H ₆	: Benzen
Ca ²⁺	: Kalsiyum iyonu
CFC	: Kloro flor karbon
Cg	: Partikül fazındaki PAH derişimi
Chr	: Chrysene
Chr d-12	: Chrysene d-12
Cl ⁻	: Klorür iyonu
CO	: Karbon monoksit
C _p	: Gaz fazındaki PAH derişimi

C _{TSP}	: TSP derişimi
D ⁺	: Döteryum
DahA	: Dibenzo (a,h) anthracene
dak	: Dakika
DGD	: Doğu-güneydoğu
DKD	: Doğu-kuzeydoğu
DNA	: Deoksi ribonökleik asit
eV	: Elektron volt
F	: Bileşimin filtre üzerinde toplanan partikül derişimi (ng/m ³)
FA	: Faktör analizi
Flt	: Fluoranthene
Flu	: Flourene
GB	: Güneybatı
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
GD	: Güneydoğu
GGB	: Güney-güneybatı
GGD	: Güney-güneydoğu
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı
Ind	: Indeno(1,2,3-c,d)pyrene
KB	: Kuzeybatı

KD	: Kuzeydoğu
Kg	: Kilogram
KKD	: Kuzey-kuzeydoğu
km ²	: Kilometrekare
K _{OA}	: Oktanol-Hava dağılım katsayısı
K _{oc}	: Organik karbon paylaşım katsayısı
K _{ow}	: Oktanol-su paylaşım katsayısı
K _p	: Gaz-partikül dağılım katsayısı
K _{SA}	: Kurum-Hava dağılım katsayısı
LOD	: Dedeksiyon limiti
LOQ	: Hesaplama limiti
m/z	: Kütlev / Yük oranı
m ³	: Metreküp
mbar	: Milibar
Mg ²⁺	: Magnezyum iyonu
mL	: Mililitre
MW _{OCT}	: Oktanolün molekül ağırlığı
MW _{OM}	: Organik maddenin molekül kütlesi
N	: cm ² başına düşen yüzey adsorbsiyon sitesinin mol sayısı
N ₂ O ₅	: Dinitrojen pentaoksit
Na ⁺	: Sodyum iyonu
Nap	: Naphthalene

Nap d-8	: Naphthalene d-8
ng	: Nanogram (10 ⁻¹²)
NO ₂	: Azot dioksit
NO ₃ ⁻	: Nitrat iyonu
NO _x	: Azot oksit
O ₂	: Oksijen molekülü
O ₃	: Ozon
°C	: Santigrat derece
OH	: Hidroksit molekülü
OSB	: Organize sanayi bölgesi
PAC	: Çok halkalı aromatik bileşik
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
Pb	: Kurşun
PCB	: Çok klorlu bifenil
Per d-12	: Perylene d-12
Phe	: Phenanthrene
Phe d-10	: Phenanthrene d-10
PM	: Partikül madde
PM 10	: Çapı 0 – 10 µm arasındaki parçacıklar
PM 2,5	: Çapı 0 – 2,5 µm arasındaki parçacıklar
POP	: Dayanıklı organik kirletici
ppm	: Milyonda bir parça

PUF	: Poliüretan köpük
Pyr	: Pyrene
R	: Gaz sabiti
s	: Saniye
S/N	: Sinyal / Gürültü oranı
SIM	: Seçilmiş iyon monitorlama
SO ₂	: Kükürt dioksit
SO ₃	: Sülfür trioksit
SRM	: Standart referans maddesi
S _T	: Partikül madde yüzey alanı
TSP	: Toplam askıda partikül
USEPA	: Amerikan Çevre Koruma Ajansı
VOC	: Uçucu organik bileşik
YUO	: Yarı uçucu organik bileşik
ΔH_d	: Yarı uçucu organik bileşiklerin yüzeyden direk olarak desorpsiyon entalpisi
μg	: Mikrogram (10^{-9})

1.GİRİŞ

Hava kirliliği gelişmiş ve gelişmekte olan tüm ülkeleri etkileyen önemli bir evre sorunudur. 18. yüzyılda başlayıp 19. yüzyılın ortalarına kadar süren endüstri devrimi ile birlikte çok yüksek miktarlara ulaşan fosil yakıt tüketimi, son zamanlarda oldukça hızlı artan motorlu taşıt sayısı, endüstrinin ve konutların ihtiyaç duyduğu enerjinin üretilmesi faaliyetleri şehirlerdeki hava kalitesinin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmuştur.

Kentlerde hava kirliliği büyük ölçüde evsel ısınma faaliyetleri ve trafikten kaynaklanmaktadır. Fosil yakıtların yakılması birçok kirleticinin atmosfere karışmasına neden olmaktadır. SO_x, NO_x, uçucu ve yarı uçucu organik (YUO) kirleticilerle çeşitli boyutta partikül maddeler bu kirleticilerin en önemlileridir.

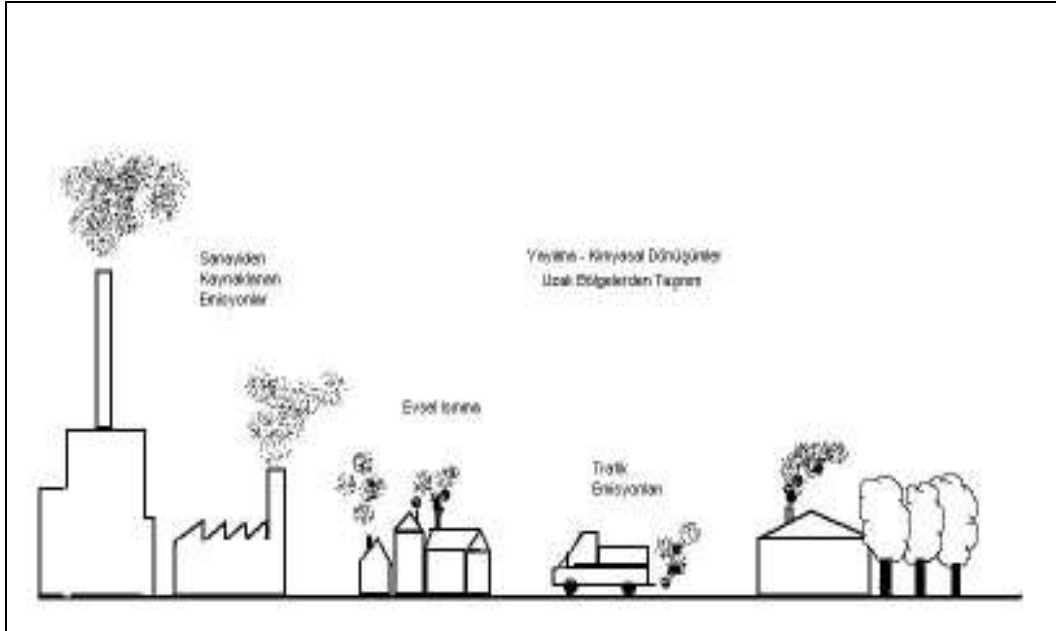
Tam olmayan yanma şartlarında oluşan ve bazı türleri kanserojen olan çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) trafiğin yoğun olduğu, evsel ısınma amacıyla çoğunlukla kömür kullanılan ve demir-elik endüstrisi gibi ağır sanayi tesislerinin kurulu olduğu şehirlerde çok yüksek derişimlere ulaşabilmektedirler.

Bu alışmada,

- Eskişehir atmosferindeki gaz ve partikül faz PAH bileşiklerinin derişimlerinin ölçülmesi ve gaz-partikül dağılımlarının incelenmesi,
- Dış ortam PAH derişimlerindeki mevsimsel değişimin belirlenmesi,
- Meteorolojik parametrelerin, özellikle sıcaklık değişiminin, dış ortam PAH derişimlerine etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

2.ATMOSFERİK HAVA KİRLETİCİLERİ

Hava kirleticileri pek çok aktivite sonucu çevreye atılırlar. Örneğin volkanik patlamalar sonucu yoğun miktarda kül, yanmamış hidrokarbon, karbon monoksit, karbon dioksit açığa çıkmaktadır. Kent ortamlarındaki en önemli kirletici kaynağı ise motorlu taşıt emisyonları ve evsel ısınmadır. Her gün caddelerimizde dolaşan motorlu taşıtlardan başta CO (karbonmonoksit), NO_x (azotoksitler) olmak üzere pek çok kirletici soluduğumuz havaya karışmaktadır. Şekil 2.1'deki basit çizimde şehir atmosferinde bulunan kirleticilerin kaynakları görülmektedir. Görüldüğü gibi kirleticiler, volkan patlamaları, şimşekler gibi doğal aktiviteler sonucu oluşabildiği gibi trafik, endüstri gibi insan yapısı kaynaklar tarafından da oluşabilmektedir. Bu mantıkla kirletici kaynaklarını *doğal kaynaklar* ve *antropojenik (insan kaynaklı) kaynaklar* olarak ikiye ayırmak mümkündür. En önemli doğal kaynaklar arasında volkan patlamaları, orman ve çalı yangınları, yıldırımlar, okyanuslar, toz fırtınaları, ağaçlar, bitkiler sayılabilir. Endüstriyel aktiviteler, motorlu taşıtlar, evsel ısınma ise antropojenik kaynaklara örnek olarak gösterilebilir (Finlayson-Pitts, 1986; Baumbach, 1996; Müezzinoğlu, 2000).



Şekil 2.1. Kentsel hava kirleticilerinin kaynakları

2.1.Kükürt Dioksit (SO₂)

Kükürt dioksit (SO₂), kirlenici, boğucu renksiz, asidik bir gazdır. Atmosferik SO₂'nin yarısı doğal emisyonlardan kaynaklanmaktadır. İnsansal aktiviteler sonucu oluşan SO₂, kömür ve fuel-oil'in doğal olarak yapısında bulunan kükürt bileşiklerinin yanması ile açığa çıkmaktadır. Dünya çapındaki temel kaynakları, endüstriyel prosesler, ısınma amaçlı kullanılan evsel yakıtlar, termik santraller ve az miktarı ise dizel yakıtlı taşıtlardır.

Kükürt dioksit asit yağmurunun temel kaynağıdır. Atmosferde oksijenle reaksiyona girerek SO₃'e dönüşür ve daha sonra su ile reaksiyona girerek sülfürik asidi oluşturur. Asit yağmurları hem bitki ve ağaç türlerini, göl ve nehirlerdeki canlı türlerini yok edebilirler hem de heykel ve binalardaki metal ve taş malzemeye zarar verebilirler. Asit yağmurlarının etkileri yerel bir sorun değildir, kaynağından yüzlerce mil ötedeki bölgelerde bile sorun yaratabilir.

SO₂'nin atmosferik konsantrasyonları, genellikle evsel ısıtma amacıyla kömür kullanımının yaygın olduğu şehirlerde ve endüstriyel alanların çevresinde yüksektir (Baumbach, 1996; Müezzinoğlu 2000).

2.2. Azot Oksitler (NO_x)

Azot oksitleri, yüksek sıcaklık kullanılan yakma işlemlerinde yanma havasındaki veya yakıtın bünyesinde bulunan azotun oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Doğal kaynaklardan ve insan aktiviteleri sonucunda hemen hemen eşit oranda atmosfere atılırlar. Doğal kaynaklar, dünya çapında eşit olarak dağılmasına rağmen insan aktiviteleri sonucu oluşan kaynaklar, nüfusun yoğun olduğu alanlarda yoğunlaşmıştır.

Kentsel alanlardaki NO₂'nin kaynakları arasında elektrik üretimi, fabrikaların ısıtılması, endüstriyel prosesler yüksek sıcaklıkta fosil yakıtların yanması sayılabilir. Genel olarak azot oksitler toprakta doğal bir şekilde bakteriler tarafından oluşturulur ve bitkilerin büyümesinde büyük rol alırlar.

NO₂ yüksek oranda toksik, solunum yollarında tahriş edici bir etkiye sahiptir. Fotokimyasal duman, asit yağmurları, ikincil formdaki partiküllerin

oluşumunda önemli rolü bulunmaktadır. SO₂ ve ozon ile birlikte, ekinler ve bitki örtüsü üzerine zararlı etkileri vardır (Baumbach, 1996; Müezzinoğlu 2000).

2.3. Karbon Monoksit (CO)

Karbon monoksit, karbonun karbondioksite oksidasyonunun bir ara ürünüdür. Karbon monoksitin karbondioksite oksidasyonu yaklaşık 720°C gibi yüksek bir sıcaklık gerektirmektedir. Yanma sıcaklığı ve alıkoyma süresi yetersiz ise, veya ortamdaki oksijen miktarı gerekenden az ise bir miktar karbon monoksit yanma ortamından emisyon olarak verilmektedir.

CO'in şehir atmosferindeki ana kaynağı motorlu taşıt trafiğidir. Kandaki oksijen taşıyan hemoglobin üzerinde kuvvetli etkisi vardır. Baş ağrısına, kalp rahatsızlıklarına, merkezi sinir sistemi rahatsızlıklarına ve uzun süre maruz kalma durumunda ölüme sebep olur.

Kentsel ortamlarda karbonmonoksitin mekansal dağılımı trafiğe bağlıdır. Derişimler otoyol yakınlarında en yüksek düzeyde olup yoldan uzaklaştıkça hızla azalır (Baumbach, 1996; Müezzinoğlu 2000).

2.4. Kurşun (Pb)

En yaygın ağır metal kirleticidir. Eskiden en büyük kaynağı kurşunlu yakıt kullanan motorlu taşıt emisyonları olan kurşunun günümüzde otomobil yakıtlarında kullanımı yasaklanmıştır. Çevredeki en önemli kaynağı endüstriyel aktivitelerdir. Kurşun birikim gösteren bir elementtir. Vücutta önemli ölçüde birikerek merkezi sinir sistemi hasarlarına neden olur.

Atmosferdeki kurşunun yaklaşık olarak % 80-90'ı, yakıtlara katkı maddesi olarak ilave edilen alkil kurşunun yanması sonucunda meydana gelmekteydi. Son yıllarda hemen hemen bütün dünyada kurşunun yakıt katkı maddesi olarak kullanılması yasaklanmıştır. Günümüzde kurşun cevherinin çıkarılması amacı ile yapılan çalışmalar, endüstriyel faaliyetler, kurşun içeren eşya ve maddelerin insineratörlerde yakılması gibi işlemlerde atmosferik kurşun emisyonuna katkıda bulunmaktadır (Baird, 2000; Müezzinoğlu 2000).

2.5. Ozon (O₃)

Güneş ışığının varlığında, azot oksitleri ile uçucu organik bileşikler arasındaki atmosferik reaksiyonlar sonucu troposferde oluşan ikincil bir kirleticidir. Ozon, biyolojik materyallerle reaksiyona girer, bitki örtüsüne zarar verebilir ve göz, burun ve boğaz tahrişine sebep olabilir. Boyalar, elastomerler ve kauçuk üzerine etkileri vardır. Asit yağmurlarının oluşumuna neden olur ve atmosferde sera gazı olarak hareket eder (Finlayson-Pitts, 1986).

Ozonun mekansal dağılımı, diğer kentsel hava kirleticilerden farklıdır. Atmosferdeki oluşumu günün saatleri boyunca değişir. Konsantrasyonlar uçucu organik bileşikler ve azot bileşikleri emisyonlarından oluşur. Azot oksitler ve karbon monoksit gibi birincil kirletici konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu yerlerdeki kentsel konsantrasyonlarının düşük olması beklenir.

Atmosferin stratosfer tabakasında bulunan ozon, *iyi huylu ozon* olarak bilinir ve yeryüzünü güneşten gelen ultraviyole ışınlarla karşı korur. Yeryüzüne yakın olan troposfer tabakasında bulunan ozon ise bir kirleticidir ve zararlı etkileri vardır (Yay, 2006).

Ozon akciğer dokusuna zarar verir, solunum fonksiyonlarını azaltır, ve akciğerleri diğer kirleticilere karşı hassaslaştırır. Bilimsel bulgular ozonun sadece astım hastaları gibi hassas kimselere değil sağlıklı bireylere de zarar verdiğini göstermiştir. Bu etkiler göğüs ağrısı, öksürük ve hapşırma gibi problemleri de beraberinde getirir. Yer seviyesinde yüksek miktarda ozon ağaçlar ve ekinler de dahil olmak üzere bitkilere zarar verir ve kauçuk, kumaş gibi bazı maddelerin bozulmasına yol açar (Baumbach, 1996; Müezzinoğlu 2000).

2.6. Partikül Madde (PM)

Partikül madde, atmosferdeki ağırlıkları nedeniyle hızla çökebilen büyük partiküllerin dışında, atmosferde yayılan çok küçük tanecikli katı veya sıvı partikülleri kapsar. Doğal kaynakları; volkanlar, orman yangınları ve çöl alanlarıdır. Antropojenik (insan kaynaklı) kaynakları arasında un değirmenleri, inşaat, çelik endüstrisi, enerji tesisleri, trafik, fosil yakıt tüketimi ve tarımsal aktiviteler sayılabilir (Kahramantekin, 2006).

Genel tanımıyla partikül madde (PM), parçacık çapı 0,002 ile 100 μm arasında değişen, havada asılı halde bulunan katı veya sıvı taneciklerdir. Parçacık çapı 0-2,5 μm arasında olanlara PM 2,5, 0-10 μm arasında olanlara PM 10 ve tanıtımda bahsedildiği gibi 0,002 ile 100 μm arasındaki parçacıklara Toplam Askıda Katı (TSP - *total suspended particles*) denilmektedir.

Partiküller; tanecik boyutları, koyuluğu, kimyasal bileşimi ve sağlık etkileri potansiyeline göre geniş çapta değişim gösterirler. Büyük partiküller, insan vücudunun doğal savunma mekanizması tarafından uzaklaştırılır. Daha küçük partiküller (<10 μm) akciğerlerin derinliklerine nüfuz ederek tahriş ve tıkaçıcı etkilere sebep olabilirler. Özellikle parçacık çapı 2,5 μm 'den daha küçük olan parçacıklar, koruyucu yapıları aşarak akciğerlerde gaz alışverişinin gerçekleştiği *alveol* denilen kısımlara kadar ulaşabilirler. Üzerleri mukus gibi herhangi bir koruyucu maddeyle kaplı olmayan alveolleri tahriş ederek veya taşıdıkları zehirli kimyasal maddelerin ve ağır metallerin insan bünyesine geçmesine sebep olarak ciddi sağlık sorunlarını tetiklerler.

Partikül maddeler genel olarak bileşimlerinde ;

- Yanmamış karbon parçacıkları
- Metal oksitleri
- Kül parçacıkları (ash)
- Yüksek molekül ağırlıklı yoğunlaşmış hidrokarbonlar (katran gibi)
- Çeşitli inorganik iyonlar (NO_3^- , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})

- Toprak veya su yüzeylerinde buharlaşarak parçacıklar üzerine adsorbsiyon/absorbsiyon gibi çeşitli kuvvetlerle tutunmuş kimyasallar (PAH'lar, PCB'ler, Pestisitler, vb).

Kentsel alanlardaki partikül konsantrasyonları; büyük ölçüde kaynak tiplerine ve emisyon kaynaklarına bağlıdır. Konsantrasyonları aynı şehrin içinde ve şehirden şehire büyük ölçüde değişim göstermektedir (Finlayson-Pitts,1986; Baumbach, 1996; Müezzinoğlu 2000).

2.7. Diğer Dış Ortam Hava Kirleticileri

Geleneksel hava kirleticileri olarak adlandırılan partikül madde, SO₂, NO_x, CO, kurşun ve O₃'ün yanında, çok daha düşük derişimlerde daha büyük sorunlara sebep olan farklı kirleticiler de bulunmaktadır. Son zamanlarda *Hava Toksikleri*, *Asitli Hava*, *Dayanıklı Organik Kirleticiler (POP)* gibi konular üzerindeki araştırmaların artış gösterdiği dikkat çekmektedir. Hava toksikleri; tarımsal faaliyetler, motorlu taşıtlar, kok üretimi, kömür yakılması ve çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atmosfere verilen pestisitler, çok klorlu bifeniller, poliaromatik hidrokarbonlar (PAHlar) ve petrol yanmasından birincil olarak oluşan benzen (C₆H₆) gibi uçucu organik bileşiklerdir. Ayrıca çeşitli inorganik maddelerin atmosferdeki reaksiyonları sonucu oluşan asitler de önemli ve tehlikeli hava kirleticileridir. Asitli havanın ana bileşenleri nitrik ve sülfirik asit (HNO₃ ve H₂SO₄), NO₂ ve SO₂'nin su buharı ile tepkimeleri sonucunda oluşmaktadır (Finlayson-Pitts,1986; Baumbach, 1996; Müezzinoğlu 2000).

3. ATMOSFERDEKİ ORGANİK KİRLETİCİLER

Kentsel ve endüstriyel gelişmenin çok hızlı bir şekilde arttığı günümüzde insanların soludukları havanın, kullandıkları suyun ve yiyeceklerin yetiştiği toprakların kalitesi, yine insanlar tarafından üretilip kullanılan yüzlerce sentetik kimyasal, ağır metal ve organik kirleticiler tarafından bozulmaktadır. Bu kirleticilerden bazıları (PCB'ler, dioksinler, pestisitler ve kurşun) üretildikleri yerlerden yüzlerce kilometre uzakta, örneğin bu tür kirleticiler, Grönland'daki ve kutuplardaki buzulların içinde bile görülebilmektedirler (Gaga, 2004; Esen, 2006).

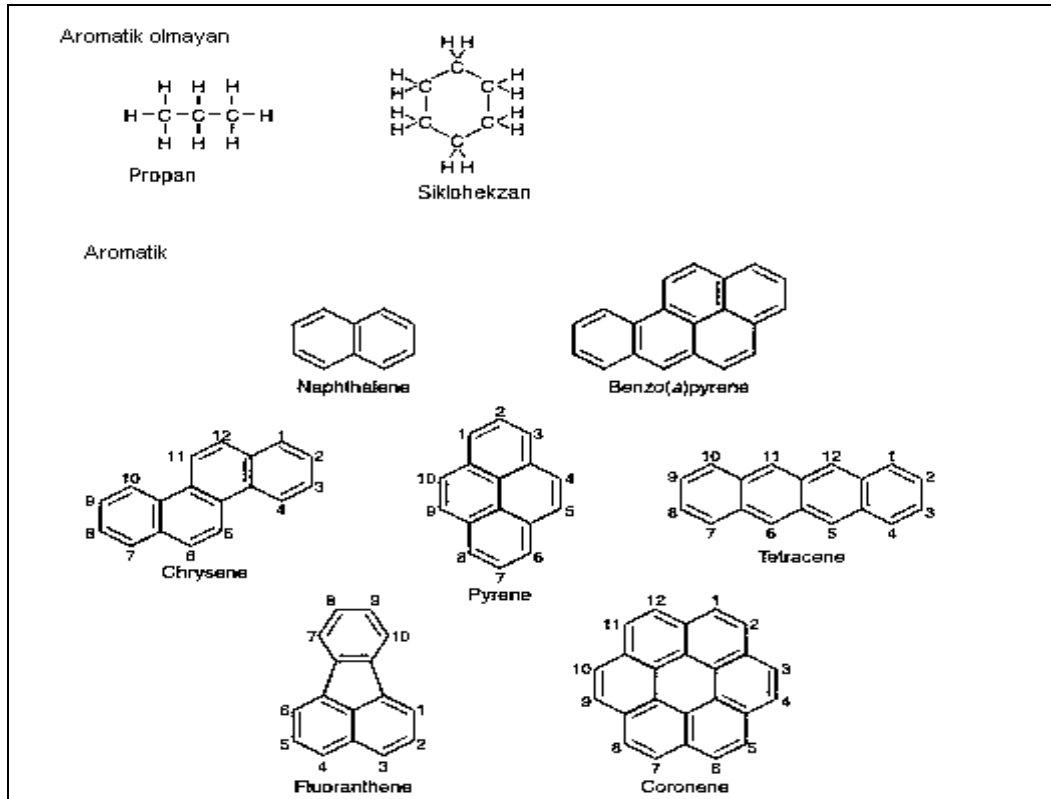
Önceleri gözle görülebilen etkileri sebebiyle (asit yağmurları gibi) atmosferik araştırmalar ve analizler genel olarak inorganik kirleticiler üzerine yapılmaktaydı. Günümüzde ise farkına varılan önemli sağlık etkilerinden dolayı araştırmalar organik kirleticiler üzerine yoğunlaşmış durumdadır (Polkowska ve diğerleri, 2000; Garban ve diğerleri, 2002; Gaga, 2004).

Organik maddeler atmosfere toprak yüzeyinden evaporasyonla veya insanlar tarafından üretilen emisyonlarla karışmaktadır. Organik maddelerin yakıldığı birçok doğal ve antropojenik kaynaktan uçucu organik (VOC) emisyonları atmosfere verilmektedir. Bulutlardaki su damlacıklarının içerisinde çözünebilen bu maddeler, atmosfer hareketleriyle uzak mesafelere taşınabilmekte, kuru ve yağ çökme olaylarıyla tekrar yeryüzüne geri dönmektedirler (Gryniewicz ve diğerleri, 2002).

Uçucu organik bileşikler (VOC), fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı birçok bileşik için kullanılmaktadır. VOC'ler içinde sadece karbon ve hidrojenden oluşan alkan, alken, alkil ve aromatik bileşikler gibi sınıflar önemli bir yer tutmaktadır. Oksijen, klor veya başka elementleri bünyesinde bulunduran diğer VOC bileşikleri de ayrı bir önem taşımaktadırlar. Örneğin aldehitler, ketonlar, eterler, alkoller, esterler, klorlu alkan ve alkenler ile kloroflorokarbonlar (CFC'ler) sahip oldukları toksik etkilerden dolayı gözardı edilmemesi gereken kimyasal maddelerdir (Hewitt, 1999).

Dayanıklı organik kirleticiler (*persistent organic pollutants*, POP), doğada uzun süre bozulmadan kalabilen, bu özelliklerinden dolayı besin zinciri vasıtasıyla canlılarda biyoakümülyasyon gösteren ve zehirli etkileri nedeniyle sağlık sorunlarına yol açan kimyasallardır (Dickhut ve diğerleri, 2000; Gaga, 2004).

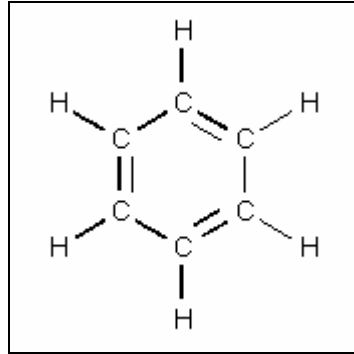
Hidrokarbonlar, sadece karbon ve hidrojenden oluşan bileşiklerdir ve iki gruba ayrılırlar. Bunlardan birincisi *Aromatik Hidrokarbonlar*, yani benzen gibi halka (zincir) yapıda olan bileşiklerdir. İkinci grup ise bir halka şeklinde olmayan *Aromatik Olmayan Hidrokarbonlar*'dır. Doymuş hidrokarbonlar olan alkanlar, bir veya daha fazla çift bağ taşıyan alkenler ve bir veya daha fazla üçlü bağ taşıyan alkinler bu gruba girmektedirler. Şekil 3.1'de değişik tipteki hidrokarbonların molekül şekilleri görülmektedir. Aromatik olmayan hidrokarbonlardan halka yapıda olmayanlar yine kendi aralarında *alifatik* (aliphatic) ve sikloheksan gibi halka yapıda olanlar *alisiklik* (alicyclic) olarak isimlendirilirler (Walker, 2001).



Şekil 3.1. Aromatik ve aromatik olmayan hidrokarbonlara birkaç örnek

3.1. Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

Çok halkalı aromatik bileşikler (Polycyclic aromatic compounds, PAC), yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, bunlara bağlı olarak çeşitli elementler içerebilen farklı fonksiyonel gruplar taşıyan bileşiklerin oluşturduğu bir gruptur. PAC'ların içerisinde önemli bir grup olan çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), yine yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir. Şekil 3.2'de benzen molekülünün yapısı görülmektedir. Nitrasyon, sülfürinasyon ve fotooksidasyon gibi kimyasal tepkimeler sonucu yapıları değişerek daha zehirli olan farklı bileşiklere dönüşebilmektedirler. Örneğin bazı koşullarda, nitrik asit varlığında bazı PAH bileşikleri nitro-PAH bileşiklerine dönüşebilmektedirler (Gaga, 2004; Crimmins ve Baker, 2006).



Şekil 3.2. Benzen molekülü

PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılmasıdır. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Yukarıda sayılan kirlenici kaynaklarının her birinden atmosfere verilen PAH bileşiklerinin türleri ve miktarları birbirinden farklıdır (Masih ve Taneja, 2006; Esen, 2006).

Yüksek moleküler ağırlığa sahip (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH bileşikleri özellikle kok fırınları, elektrik arklı kalorifer ocakları ve ağır yakıtların yakıldığı tesislerden kaynaklanır. Emisyon kaynaklarının özelliklerine bağlı olarak bulunan indikatör PAH'lar ise şöyledir: Endüstriyel atıkların yakılmasından kaynaklanan PAH'lar Indeno(1,2,3-c,d)pyrene ve Chrysene, çimento tesislerinden tamamı 3 halkalı olan Acenaphthylene, Acenaphthene ve Anthracene'dir (Esen, 2006).

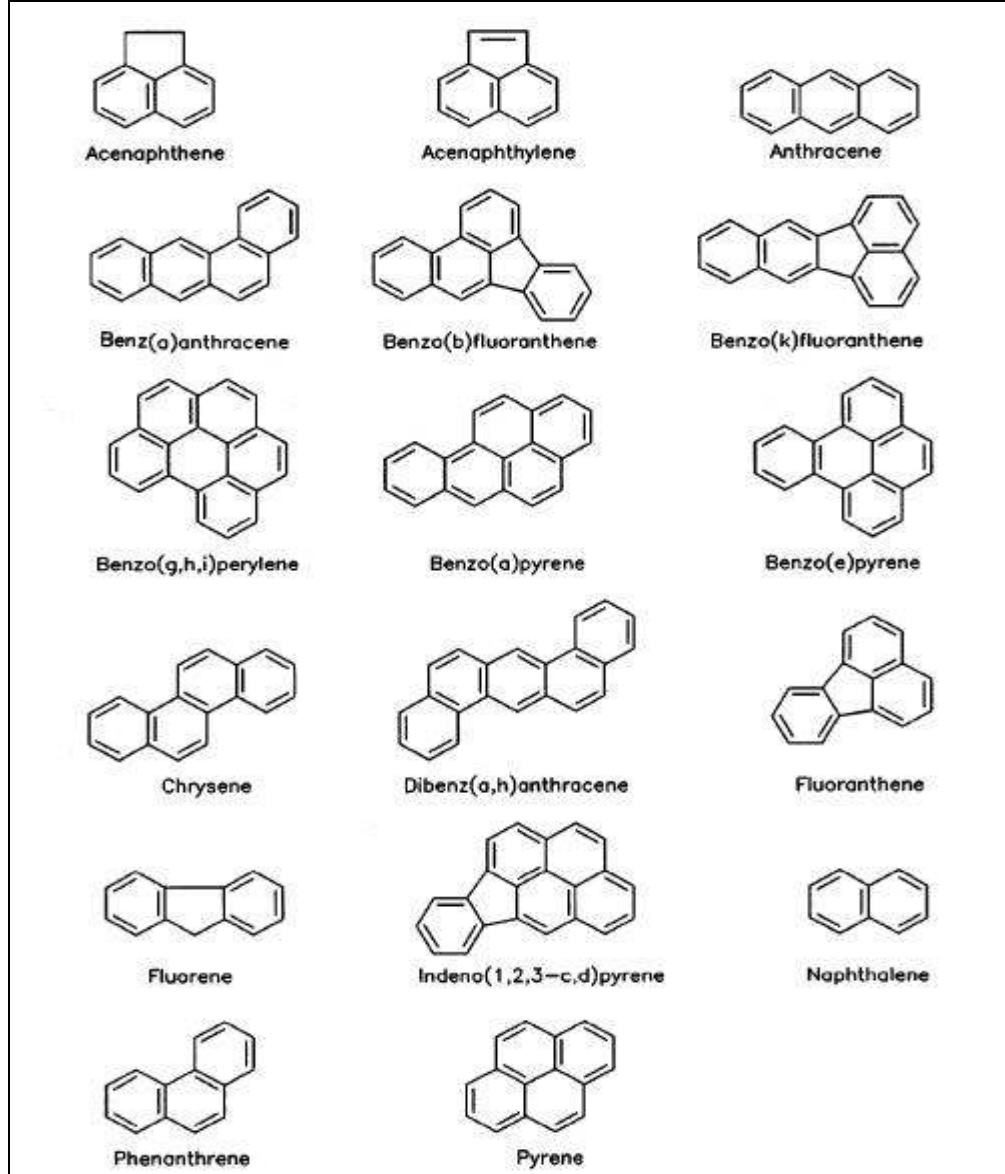
3.2. PAH'ların Oluşumu, Fizikokimyasal Özellikleri ve Kaynakları

PAH'lar, genelde oksijenin yetersiz olduğu koşullardaki yanma reaksiyonları sonucunda oluşurlar. Eksik yanma veya yakıtla havanın yetersiz karışımı yakıtın bir kısmının yanmadan çıkış gazına kaçmasına sebep olur. Bunun tersine eğer hava eksik olursa termal dekompozisyon (piroliz) oluşur. Bu dekompozisyon prosesi yakıtın orjinalinde olmayan yeni hidrokarbonların oluşmasına sebep olur. PAH'ların oluşum mekanizması O₂'nin yetersiz olduğu alevin kimyasal indirgenme bölgesinde yakıttaki hidrokarbonun pirolizi (500-800°C) sonucu reaktif serbest radikallerin üretimine dayanır. Karışımın soğuma reaksiyonu sırasında buhar fazdaki PAH'lar partikül haldeki substratlar üzerine yoğunlaşırlar ve eksik O₂ alevinde termodinamik stabilitelelerini yansıtan ürünler oluştururlar (Esen, 2006).

Başlıca doğal kaynakları volkanik aktiviteler ve orman yangınları olan PAH bileşikleri doğal kaynaklara kıyasla çok daha yüksek miktarlarda insan aktiviteleri sonucu oluşmaktadırlar. Bilinen önemli PAH kaynakları ise fosil yakıt tüketimi, petrol rafineri işlemleri, kok ve katran üretimi, endüstriyel işlemler ve motorlu araçlardan kaynaklanan emisyonlardır (Masih ve Taneja, 2006).

Amerika Ulusal Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 16 PAH bileşiğinin moleküler yapısı Şekil 3.3'te görülmektedir. Napthalene gibi düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikleri haricindekiler düşük uçucu özellik göstermekte ve suda çok az çözünmektedirler. Molekül ağırlıkları arttıkça, sudaki çözünürlükleri daha da düşmektedir. Çizelge 3.1'de 16 öncelikli PAH bileşiğine ait fizikokimyasal bilgiler özetlenmektedir.

Hidrofobik yapılarından dolayı, sularda ölçülen çözünmüş PAH derişimleri oldukça düşüktür. PAH bileşiklerinin dayanıklılığı halka sayısının artmasıyla doğru orantılıdır. Aerobik sedimanda yarı ömürleri 3 haftadan 300 hafta ve üzerine kadar çıkmaktadır. Bu sebeple PAH'lar dayanıklı organik kirleticiler sınıfında değerlendirilmektedirler (Gaga, 2004).



Şekil 3.3. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiminin molekül yapıları

Çizelge 3.1. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler*

Bileşik	CAS-Kod	Formül	Molekül Ağırlığı	Renk	Erimе Noktası °C	Buharlaşma Noktası °C	Buhar Basıncı Pa 25°C	Yoğunluk g/cm ³	Çözünürlük 25°C suda µg/L	Henry Sabiti 25°C(kPa)	Log Kow	Log Koc
Acenaphthylene (Acy)	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152,2	-	92-93	265-275	2,9x10 ⁻² mm-Hg (20°C)	-	3,93x10 ³	1,45x10 ⁻³ (atm-m ³ /mol)	4,07	1,40
Acenaphthene (Ace)	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,2	Beyaz	95	279	2,9x10 ⁻¹ (20°C)	1,024	3,93x10 ³	1,48x10 ⁻²	3,92	3,66
Flourene (Flu)	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,2	Beyaz	115-116	295	8x10 ⁻²	1,203	1,98x10 ³	1,01x10 ⁻²	4,18	3,86
Anthracene (Ant)	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Renksiz	216,4	342	8x10 ⁻⁴	1,283	73	7,3x10 ⁻²	4,5	4,15
Phenanthrene (Phe)	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Renksiz	100,5	340	1,6x10 ⁻²	0,98	1,29x10 ³	3,98x10 ⁻³	4,6	4,15
Fluoranthene (Flt)	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	Mat Sarı	108,8	375	1,2x10 ⁻³	1,252	260	6,5x10 ⁻⁴ (20°C)	5,22	4,58
Pyrene (Pyr)	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	Renksiz	150,4	393	6x10 ⁻⁴	1,271	135	1,1x10 ⁻³	5,18	4,58
Chrysene (Chr)	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Renksiz	253,8	448	8,4x10 ⁻⁵ (20°C)	1,274	2	1,05x10 ⁻⁶ (atm-m ³ /mol)	5,91	5,30
Benzo(a)anthracene (BaA)	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Renksiz	160,7	400	2,8x10 ⁻⁵	1,226	14	1x10 ⁻⁶ (atm-m ³ /mol)	5,61	5,30
Benzo(b)fluoranthene (BbF)	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Renksiz	168,3	481	6,7x10 ⁻⁵ (20°C)	-	1,2 (20°C)	m ³ /mol	6,12	5,74
Benzo(k)fluoranthene (BkF)	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Mat Sarı	215,7	480	1,3x10 ⁻⁸ (20°C)	-	0,76	4,4x10 ⁻⁵ (20°C)	6,84	5,74
Benzo(a)pyrene (BaP)	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Sarımtırak	178,1	496	7,3x10 ⁻⁷	1,351	3,8	3,4x10 ⁻⁵	6,50	6,74
Benzo(g,h,i)perylene (BgP)	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,3	Mat Sarı- Yeşil	278,3	545	1,4x10 ⁻⁸	1,329	0,26	2,7x10 ⁻⁵ (20°C)	7,1	6,20
Dibenzo(a,h)anthracene(DahA)	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,4	Renksiz	262	-	1x10 ⁻¹⁰ mm-Hg (20°C)	1,282	0,5	7,3x10 ⁻⁸ (atm-m ³ /mol)	6,84	6,52
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene (Ind)	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276,3	Sarı	163,6	536	1,3x10 ⁻⁸	-	62	2,9x10 ⁻⁵	6,58	6,20

* Esen, F., 2006, "Bursa Atmosferi"ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları"

3.3. PAH'ların Sağlık Etkileri

PAH'lar, yaklaşık 100 tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan ve karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır (Lodovici ve diğerleri, 2003). Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen PAH'lar gerek deri yoluyla, gerekse solunum yoluyla canlı bünyesine girebilmektedirler. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı'nın (IARC) yaptığı sınıflandırmaya göre belirli PAH bileşikleri kanserojen ve mutajen olarak belirtilmektedir. PAH'lar başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler. Hayvanlar üzerinde geçmişte yapılan araştırmalarda ise mutajenik ve kanserojenik etkilerinin yanında farklı zehirli özelliklerinin de olduğu görülmüştür (Castellano ve diğerleri, 2003). Son zamanlarda PAH'ların DNA yapısını bozarak bazı genetik değişikliklere sebep oldukları, üzerinde çalışılan bir sağlık etkisidir. Sigara içen ve işyerinde veya dışarda yüksek miktarda PAH derişimine maruz kalan insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda bu DNA mutasyonlarına rastlanmıştır (Chen ve diğerleri, 2006).

Bazı PAH bileşikleri ve bunların metabolitleri hücre bölünmesini kontrol eden mekanizmalar üzerinde onarılamaz hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör oluşumuna, dolayısıyla kansere yol açmaktadırlar. PAH'lar yağ dokuda çözünebildiklerinden biyoakümülyasyon vasıtasıyla besin zincirine girebilmektedirler. Özellikle benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b+k)fluoranthene ve benzo(a)pyrene insanlar üzerinde olası kanserojenik etkileri olan PAH bileşikleri olarak bilinmektedirler (Gaga, 2004).

3.4. PAH Bileşiklerinin Hava, Su ve Topraktaki Döngüsü

Atmosfere salınan PAH'lar uzun ve/veya kısa mesafe taşınımına kaynaklarından çok uzaklara taşınabilirler. Atmosferden kuru ve yağ çökeltme olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin üzerine inerler. Yüzey sularında PAH'lar uçuculaşma, fotoliz, oksidasyon, biyobozunma, partikül madde üzerine adsorbsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler. Sedimana karışan PAH'lar yine biyobozunma ve sucul organizmaların bünyesine alınma olaylarıyla giderilirler. Topraktaki PAH'lar benzer şekilde uçuculaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca topraktaki PAH'lar yeraltı sularına sızarak akiferler vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilirler (ATSDR, 1995; Walker, 2001).

PAH'ların çevredeki dağılımları büyük ölçüde çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su dağılım katsayısı (K_{ow}) ve organik karbon dağılım katsayısı (K_{oc}) ile belirlenmektedir. PAH bileşikleri genel olarak suda az çözünmektedirler. Henry sabiti, denge durumunda bir kimyasalın sudaki ve havadaki derişimlerini açıklayan ve bu kimyasalın uçuculuk potansiyeliyle ilgili bilgi veren bir değerdir. K_{oc} , kimyasalın toprak veya sedimanda bulunan organik karbon üzerine adsorblanma potansiyelini gösterir. K_{ow} kimyasalın sudan lipide geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır (Esen, 2006).

PAH'lar atmosferde gaz fazında veya partiküller üzerine adsorblanmış halde bulunurlar. Bu faz dağılımı, bileşiğin buhar basıncına, atmosferik sıcaklığa, PAH derişimine, bileşiğin partikül madde üzerine adsorblanma eğilimine (K_{oc}) ve partiküllerin yapısına bağlıdır. Genelde iki ve üç halkaya sahip olan PAH bileşikleri (naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, anthracene, fluorene, phenanthrene) atmosferde baskın olarak gaz fazında bulunmayı tercih ederler. Dört halkalı PAH bileşikleri (fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo(a)anthracene) her iki fazda, beş ve daha fazla halkaya sahip PAH bileşikleri ise (benzo(a)pyrene, benzo(g,h,i)perylene) baskın olarak partikül fazında bulunmaktadır (Baek ve diğerleri, 1991).

Partiküller üzerine tutunmuş PAH bileşiklerinin asılı kalma süreleri ve taşınma mesafeleri parçacıkların boyutuna, kuru ve yağ çökme olaylarıyla süpürülmeleri ise meteorolojik koşullara bağlıdır. Partikül fazındaki PAH'ların yaklaşık %90-95'i 3,3 µm'den küçük parçacıklar üzerindedir. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferdeki kalış süresi yavaş kuru çökme hızları ve yetersiz yağ çökme özelliklerinden dolayı birkaç gün veya daha uzundur. Bu sebeple atmosferik partikül fazdaki PAH bileşikleri uzun mesafelere taşınabilmektedirler (ATSDR, 1995).

Gaz fazındaki PAH'ların atmosferdeki bozunma ve dönüşümleri NO_x, N₂O₅, OH, O₃, SO₂ ve peroksiasetilnitrat molekülleriyle girdiği reaksiyonlar ve fotolizle gerçekleşir. Bu reaksiyonların sonucunda *oksi-*, *hidroksi-*, *nitro-* ve *hidroksinitro-PAH* bileşikleri oluşur. Bu bozunma ürünlerinden bazıları mutajeniktir. O₃ ve peroksiasetilnitratla PAH'ların reaksiyonları sonucunda *dion*'lar (*dione*), azot oksitle reaksiyonları sonucunda ise *dinitro PAH* bileşikleri oluşur. Kükürtdioksitle reaksiyonun ürünü ise *sulfonyl asit*'tir. Gaz fazında PAH'ların en önemli yutağı OH radikalleri ile girdiği reaksiyonlardır (ATSDR, 1995; Halsall ve diğerleri, 2001; Dachs ve diğerleri, 2002).

Partikül fazdaki PAH bileşikleri NO₂, O₃ ve SO₃ ile girdikleri reaksiyonlar sonucunda farklı bileşiklere dönüşürler. Bu reaksiyonlarda ışık katalizi yoktur. Işık katalizliğinde ise fotoliz sonucu *kuinonlar (quinones)*, *ketonlar* ve *asitler* gibi oksidasyon ürünlerine dönüşürler. Kirli bir havada partikül fazdaki PAH'ların yok olmasından sorumlu olaylar başta fotoliz ve bunu takiben NO₂, N₂O₅ ve HNO₃'le girdikleri reaksiyonlardır (ATSDR, 1995).

3.5. PAH'ların Gaz/Partikül Dağılımları

Havadaki pek çok organik bileşiğin buhar basınçlarının belli bir aralıkta olması, bu bileşiklerin hem gaz hem de partikül fazda olduğunun fark edilmesine neden olmuştur. Bu tip bileşikler genel olarak yarı uçucu organik bileşikler (YUO) olarak adlandırılmaktadır ve molekül kütlesi büyük alkanları, PAH'ları, organoklorlu bileşikleri, fitalik esterler, aldehitler ketonlar gibi bileşikleri içermektedir. Bileşiklerin iki fazdaki dağılımlarının bilinmesi, havadaki toplam

derişimlerin belirlenmesi ve sahada yapılan ölçümleri yorumlayabilmek açısından önemlidir. Örneğin Kadowoki (1994) tarafından Japonya'da yaz ve kış mevsimlerinde ölçülen C₂₁-C₂₈ alkan derişimlerinde gözlenen farklılıkların emisyonlardaki farklılıklardan ziyade alkanların sıcaklığa bağlı gaz partikül dağılımlarındaki farklılıklardan kaynaklandığı görülmüştür (Kadowoki, 1994).

Diğer tüm yarı uçucu bileşenler gibi PAH'ların gaz partikül dağılımlarının bilinmesi, atmosferik kimyalarının anlaşılmasının yanında toksikolojik davranışları açısından da oldukça önemlidir (Finlayson ve Pitts, 2000).

PAH'ların atmosferden yağ ve kuru çökelmelerinde, atmosferde kalış sürelerinde önemli rol oynayan gaz/partikül dağılımı, buhar basıncı, dış sıcaklık, toplam askıda partikül (TSP) tarafından kontrol edilir (Offenberg ve Baker.,2002).

Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz ve partikül fazda dağılımlarını tanımlayabilmek için gaz-partikül dağılım katsayısı (K_p) kullanılmaktadır. K_p literatürde genellikle

$$K_p = (F / TSP) / A \dots\dots\dots(3.1)$$

F: Bileşiğin filtre üzerinde toplanan partikül derişimi (ng/m³);

A: Bileşiğin gaz fazındaki derişimi (ng/m³); TSP ise toplam partikül madde(μg/m³) dir. Dolayısıyla K_p, m³/μg cinsinden bu eşitlikle belirlenebilir. Gaz-partikül dağılım katsayısının (K_p) belirlenmesinde diğer sıkça kullanılan gösterim ise

$$K_p = (C_p / C_{TSP}) / C_g \text{ ' dir} \dots\dots\dots(3.2)$$

Burada C_p ve C_g partikül ve gaz fazındaki PAH derişimleridir. C_{TSP} ise TSP derişimidir.

PAH bileşiklerinin gaz/partikül dağılımları deneysel olarak belirlenebilir (Esen., 2006) . Bu amaçla yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak gaz ve partikül faz örnekler toplanarak her iki fazdaki derişimler bulunur. Ancak deneysel olarak belirlenen K_p, örnekleme hataları (cam fiber filtre üzerinde gaz absorpsiyonu gibi) içerdiğinden ve atmosferde her zaman denge koşullarının sağlanamamasından dolayı, gerçek, termodinamik dağılım katsayısı yerine **ölçülen dağılım katsayısı** olarak adlandırılır.

$K_p = (F / TSP) / A$ şeklinde formüle edilen dağılım katsayısında gazların partikül üzerine adsorplanmasının Langmuir izotermine uygun olduğu kabulü yapılır (Yamasaki ve diğerleri,1982; Finlayson ve Pitts,2000)

PAH'ların gaz partikül dağılımlarının incelenmesinde modeller de kullanılmaktadır. Bu modeller;

- Oktanol-Hava (K_{OA}) Dağılım Katsayısı Modeli
- Junge-Pankow Adsorbsiyon Modeli
- Kurum-Hava(K_{SA}) Dağılım Katsayısı Modelidir.

3.5.1. Junge-Pankow adsorbsiyon modeli

Bu model yarı uçucu organik bileşiklerin buldukları ortamda adsorbsiyon-desorpsiyon mekanizması ile dağılımlarını esas alan bir modeldir.

Atmosferdeki YUO'lerin partikül üzerine adsorplanan fraksiyonu ϕ , TSP'nin yüzey alanı (S_T , cm^2/cm^3 hava) ve yarı soğutulmuş buhar basıncı (P_L^0) ile aşağıdaki şekilde ilişkilidir (Junge,1977).

$$\phi = cS_T / (P_L^0 + cS_T) \dots\dots\dots(3.3)$$

Junge'un yaklaşımı Pankow tarafından aşağıdaki formda modifiye edilebilir.

$$K_p = \{ (N_s A_{TSP} T) / 16 P_L^0 \} \exp[(\Delta H_d - \Delta H_{vap}) / RT] \dots\dots\dots(3.4)$$

Bu eşitlikte N; cm^2 başına düşen yüzey adsorbsiyon sitesinin mol sayısı,
 A_{TSP} , TSP'nin spesifik yüzey alanı ($\text{cm}^2/\mu\text{g}$),
 ΔH_d ; yarı uçucu organik bileşiklerin yüzeyden direk olarak desorpsiyon entalpisi, ΔH_{vap} ; yarısoğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisi,
R; gaz sabitidir.

Bu eşitlikte yarısoğutulmuş buhar basıncı P_L^0 kullanılmasının nedeni adsorplanmış halin düzgün kristal yapıdan çok, daha az düzenli bir sıvıya benzetilmesidir. Dolayısıyla K_p ve $\log P_L^0$ arasındaki ilişki;

$$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r \dots\dots\dots(3.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlikteki P_L^0 değeri K_p ye karşılık çizilmek istendiğinde örnekleme sırasındaki sıcaklık dikkate alınarak

$$\log P_L^0 \text{ (torr)} = (m_r / T) + b_r \dots\dots\dots(3.6)$$

ile düzeltilir.

Eşitlikteki m_r ve b_r değerleri P_L^0 değerinin sıcaklık bağıntısını sağlayan değerlerdir. Çizelge 3.2’de PAH bileşikleri için m_r ve b_r değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bazı PAH bileşikleri için belirlenmiş m_r , b_r ve $\text{Log } P_L^0$ değerleri (Yamasaki ve diğerleri,1984; Esen 2006)

PAH	m_r	b_r	$\text{Log } P_L^0$ (20°C, torr)
Fluorene	-3632	9,68	-2,72
Phenanthrene	-3982	10,09	-3,50
Anthracene	-4004	10,14	-3,53
Fluoranthene	-4464	10,70	-4,54
Pyrene	-4529	10,73	-4,73
Benzo(a)anthracene	-5179	11,66	-6,02
Chrysene	-5200	11,69	-6,06
Benzo(b)fluoranthene	-5711	12,37	-7,12
Benzo(k)fluoranthene	-5711	12,36	-7,13
Benzo(a)pyrene	-5777	12,39	-7,33

Bileşiğin gaz/partikül dağılım katsayısı (K_p), doygunluk sıvı buhar basıncı (P_L^0) ile ilişkilendirilmiştir (*).

$$P_L^0 = \text{yarı soğutulmuş buhar basıncı (*)}$$

Dolayısıyla denge koşullarında ve herhangi bir örnekleme problemi olmadığı durumda, $\log K_p$ ye karşı $\log P_L^0$ çizildiğinde doğrunun eğiminin, yani

m_r değerinin -1'e eşit olması beklenir. 1 no'lu eşitlikte görünen doğrunun y eksenini kestiği b_r ise daha ziyade Pankow'un adsorbsiyon ya da Junge-Pankow modelindeki adsorbsiyon prensibi ile yorumlanabilir. Adsorbsiyona dayalı yorumda b_r , aerosolün yüzey alanı, A_{TSP} (m^2/g) ve birim alan başına düşen sorbsiyon site sayısı ile ilişkilendirilebilir (Esen, 2006).

$\log K_p$ ve $\log P_L^0$ arasındaki korelasyon partikül yüzeyine adsorblanma ve partikülün etrafını saran organik tabakada adsorblanma ile açıklanmaktadır (Pankow, 1994). Çizelge 3.3'te bazı PAH bileşikleri için P_L^0 değerleri verilmiştir (Esen 2006).

Çizelge 3.3. Bazı PAH türleri için P_L^0 değerleri (Esen 2006)

PAH	P_L^0
Fluorene	0,002631
Phenanthrene	0,000445
Anthracene	0,000421
Fluoranthene	4,28E-05
Pyrene	2,77E-05
Benzo(a) anthracene	1,51E-06
Chrysene	1,37E-06
Benzo(b) fluoranthene	1,24E-07
Benzo(k)fluoranthene	1,21E-07
Benzo(a)pyrene	7,75E-08

Absorbsiyon yaklaşımında ise b_r daha önce de anlatıldığı gibi gaz fazındaki organik maddenin partikül üzerindeki sıvımsı film içinde adsorblanması ile ilişkilidir (Cotham ve Bidleman, 1995).

Örnekleme periyotlarında b_r ve b_r değerlerinin değişmesine neden olan bazı faktörler söz konusudur. Kesim noktası b_r sıcaklıkla değişebilmektedir. Ancak sıcaklık skalasındaki 270-300 K aralığında bir değişim logaritmik ölçekte

b_r değerinin ± 0.15 değişmesine neden olur. Dolayısıyla sıcaklık farkının az olduğu örnekleme periyotlarında b_r değerinin sıcaklığa bağlı değişimi gözardı edilebilir. Öte yandan b_r değerinin değişmesindeki en önemli parametre TSP değerleridir. Bu nedenle özellikle uzun zaman periyotlarını kapsayan örnekleme kampanyalarında b_r değerinde hissedilir değişimler beklenir. Örneğin kış ve yaz mevsimini kapsayan örnekler için b_r değerleri ayrı ayrı hesaplandığında TSP derişimlerindeki salınım fazla olduğundan b_r değerlerindeki salınım da fazla olacaktır. Kesim noktası b_r değerindeki değişim, doğrunun eğiminin de (m_r) değişmesine neden olacaktır. İdeal durumda m_r değerinin -1 olması beklenirken genellikle daha düşük eğimli doğrular elde edilmektedir. Bu durumun olası bazı sebepleri vardır;

- Örnekleme periyodu süresince artan derişimler ya da azalan sıcaklık
- Partikül üzerindeki faz değiştirmeyen maddeler
- Bir grup içindeki bileşiklerin desorbsiyonundaki artık ısının farklılıkları
- Kirli bir ortama giren partiküllerin adsorbsiyon kinetiğinin yavaşlamasıdır (Cotham ve Bidleman, 1995).

3.5.2. Kurum-Hava (K_{SA}) dağılım katsayısı modeli

$$\ln H' = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots(3.7)$$

$$K_{SA} = \frac{K_{SW}}{H'} \dots\dots\dots(3.8)$$

$$K_p = \frac{f_{OM} MW_{OCT} \zeta_{OCT}}{\rho_{OCT} MW_{OM} \zeta_{OM} 10^{12}} K_{OA} + f_{EC} \frac{\partial_{EC}}{\partial_{AC} 10^{12}} K_{SA} \dots\dots\dots(3.9)$$

$$\log K_{OA} = A + \frac{B}{T} \dots\dots\dots(3.10)$$

Kurum partikülleri gaz ve sıvı yakıtların yanması esnasında ortaya çıkan yan ürünlerdir. Kurum partiküllerinin oluşumu yanma esnasındaki karbon/oksijen oranına bağlıdır. Kurum partikülleri ile eşzamanlı oluşan PAH bileşikleri kurum

oluşumunda ve partikülün büyümesinde önemli rol oynarlar. PAH'ların siyah karbon ve aktif karbona adsorpsiyonu üzerine yapılan deneyler PAH bileşiklerinin karbon içeren maddelere ilgilerinin oldukça fazla olduğunu göstermiştir (Walters ve Luthy,1984; Seinfeld ve Pandis, 1988; Dachs ve Eisenreich, 2000).

Kurum içindeki PAH derişimini belirleyebilmek için kurum/hava dağılım katsayısının (K_{SA}) bilinmesi gereklidir. K_{SA} değeri ise

$$K_{SA} = \frac{K_{SW}}{H} \dots\dots\dots(3.11)$$

ile ifade edilebilir.

Bu ifadedeki K_{sw} (kurum karbon/su) değeri ise Gustafson ve ark.,1997 tarafından aktif karbon/su değerine eşit kabul edilmiştir. Bu noktada aktif karbon ve kurumun yapısal özelliklerinin eşit olduğu varsayılmıştır. Öte yandan aktif karbon ve kurumun yapısal olarak, sorbsiyon özelliklerinin aynı olmadığı bilinmekle beraber her ikisi de benzer spesifik alanlara sahiptirler. Walters ve Luthy tarafından aktif karbonun spesifik alanı $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunurken bu değer kurum karbon için $370 \text{ m}^2/\text{g}$ dır. Dolayısıyla arada sadece 3 kat bir fark vardır. K_{SA} değerinin hesaplanmasında ihtiyaç duyulan H , Henry yasası sabiti dengede belli bir sıcaklıkta gaz fazındaki derişimin çözünmüş fazdaki derişime

oranıdır. Dolayısıyla $\frac{K_{SW}}{H'}$ oranı K_{SA} ya eşittir. H' değeri,

$$\ln H' = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots(3.12)$$

kullanılarak bulunabilir. Buradaki ΔH , buharlaşma entalpisi (kJ/mol), ΔS ise buharlaşma entropisidir (kJ/molK). H değerleri bulunup $\frac{K_{SW}}{H'}$ eşitliğinde yerine konulduğunda K_{SA} değeri elde edilir. Bu eşitlikteki K_{sw} değerleri ise aktif karbonun adsorpsiyon deneylerinde elde edilen değerlerdir.

Buradan K_p değerine geçebilmek için ise aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$K_p = \frac{f_{OM} MW_{OCT} \zeta_{OCT}}{\rho_{OCT} MW_{OM} \zeta_{OM} 10^{12}} K_{OA} + f_{EC} \frac{\partial_{EC}}{\partial_{AC} 10^{12}} K_{SA} \dots\dots\dots(3.13)$$

Bu eşitlikte kurumun büyük oranda elementel karbondan oluştuğu varsayılmaktadır. Dolayısıyla hem kurum hem de organik fraksiyon için genel dağılım katsayısı K_p bu şekilde açıklanabilir.

f_{EC} aerosoldeki elemental karbon fraksiyonu, f_{OM} , aerosoldeki organik madde fraksiyonu, ∂_{AC} , aktif karbonun yüzey alanı, ∂_{EC} elemental karbonun yüzey alanı, ρ_{OCT} , oktanolun yoğunluğu(0,820 kg/L), MW_{OM} organik maddenin molekül kütlesi, MW_{OCT} , oktanolun molekül ağırlığı, ζ_{OCT} maddenin oktanol içindeki aktivite katsayısı, ζ_{OM} maddenin organik madde içindeki aktivite katsayısıdır (Dachs ve Eisenreich, 2000).

$$\frac{\zeta_{OCT}}{\zeta_{OM}}=1, \frac{MW_{OCT}}{MW_{OM}}=1 \text{ olarak varsayıldığında, eşitlik aşağıdaki hale dönüşür.}$$

Eşitlik 13'teki elementel karbon ve oktanol kurum karbon için adsorbsiyon vekili, organik madde ise absorbtif kısım için vekil olarak seçilmiştir (Odabaşı ve diğerleri, 2006).

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11.91 \dots\dots\dots(3.14)$$

A ve B, K_{OA} 'nın değişik sıcaklıklardaki ölçümlerinden tahmin edilmektedir. Sıcaklığın K_{SA} üzerine etkisi 11 numaralı eşitlikte kullanılan ve sıcaklığa göre düzeltilmiş H değerleri ile dikkate alınmaktadır. Buna rağmen K_{SW} ayrıca sıcaklığa bağlıdır fakat bu bağlılığın mevcut veri ile belirlenmesi imkansızdır. Bu sebeple 298°K'deki değer kullanılmaktadır (Dachs ve Eisenreich, 2000). Bazı PAH bileşiklerinin °K'deki fiziksel-kimyasal özellikleri ve dağılım katsayıları Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Bazı PAH bileşiklerinin 298°K'deki fiziksel-kimyasal özellikleri ve dağılım katsayıları (Esen, 2006)

PAH	H (Pa m ³ /mol ⁻¹)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	Log K _{OW}	A	B	logK _{OA}	Log K _{sw}	Log K _{SA}
Phe	4,29	47,3	0,106	4,57	-5,62	3942	7,57	7,1	9,8
Flt	1,96	38,7	0,07	5,22	-4,56	3985	8,80	7,8	10,9
Pyr	1,71	42,9	0,084	5,18	-5,94	3985	8,88	7,7	10,8
Chr	0,53	100,9	0,268	5,86	n.a	n.a	9,38	8,5	12,2

n.a : veri yok

3.5.3. Oktanol-Hava (K_{OA}) dağılım katsayısı modeli

Hem absorpsiyon hem de adsorpsiyon da anahtar olarak kullanılan P_L^0 bünyesinde bazı belirsizlikler barındırır. P_L^0 değerlerinin tam doğru olarak tahmin edilememesi ve log Kp ve log P_L^0 grafiklerinde doğrunun eğiminin -1 den farklılık göstermesi dolayısıyla aktivite katsayılarının aynı tür bileşenler için farklılık göstermesi Junge-Pankow yaklaşımında belirsizliklere yol açmaktadır. Bu belirsizlikleri azaltmak amacıyla P_L^0 değeri yerine yarı uçucu organik bileşiklerin uçuculuklarını tanımlamak için oktanol/hava dağılım katsayısının (K_{OA}) kullanılması ve absöüt aktivite katsayısı yerine aktivite katsayılarının oranlarının kullanılması önerilmiştir. Aktivite katsayısı oranı bir seri bileşik için değişikliklere daha az hassasiyet göstermektedir (Esen, 2006).

$$K_{OA} = \frac{C_0}{C_a} \dots\dots\dots(3.15)$$

Bu eşitlikteki C_0 yarı uçucu organik bileşiğin oktanol fazındaki değişimi, C_a , ise yarı uçucu organik bileşiğin havadaki derişimidir. K_{OA} 'nın P_L^0 değerine tercih edilmesinin nedeni, K_{OA} değerlerinin ölçülebilmesi ya da Kow ve Kaw kullanılarak bulunabilmesidir.

$$(K_{OA} = \frac{K_{ow} RT}{H}) \dots\dots\dots(3.16)$$

K_{ow} , oktanol/hava bölüşüm katsayısı, H, Henry sabiti (J/mol)

$$\ln H = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots\dots\dots(3.17)$$

K_p ve K_{OA} birbiriyle aşağıdaki şekilde ilişkilendirilebilir.

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log \left[\frac{\zeta_{OCT}}{\zeta_{OM}} \right] + \log \left[\frac{760 f_{OM} MW_{OCT}}{10^9 MW_{OM} \rho_{OCT}} \right] \dots\dots\dots(3.18)$$

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11.91 \dots\dots\dots(3.19)$$

4. LİTERATÜR

PAH bileşiklerinin en önemli kaynaklarını organik maddelerin yetersiz oksijen ortamında yakılması oluşturmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu şehirlerde antropojenik kaynaklı yanma faaliyetleri ve atmosferik çökmeden meydana gelen taşınım topraktaki PAH'ların önemli bir kaynağını oluşturmaktadır (Esen, 2006). Kaynaktan atıldıktan sonra çevrede birçok farklı ortama yayılan PAH bileşenlerinin derişimlerinin belirlenmesine yönelik farklı yerlerde pek çok araştırma yapılmıştır (Gigliotti ve diğerleri, 2000; Park ve diğerleri, 2002; Mastral ve diğerleri, 2003; Anyakora ve diğerleri, 2005; Silvia ve diğerleri, 2007; Cai ve diğerleri, 2007; Curtosi ve diğerleri, 2007).

4.1. Toprak ve Sediman Örneklerindeki PAH Derişimleri

Enerji ihtiyacını karşılamak için fosil yakıtların tüketildiği endüstri bölgelerdeki toprak örneklerinde yüksek miktarda PAH derişimine rastlamak mümkündür. Van Brummelen ve diğerlerinin 1996 yılında yaptıkları çalışmada, ormanlık arazide kurulu olan bir yüksek fırın tesisinden belirli uzaklıklarda 4 farklı katmandan toprak örnekleri alınarak analiz edilmiştir. Yakma tesisine yakın yerlerde alınan örneklerdeki PAH derişimlerinin diğer örneklerle göre yüksek olduğu, ayrıca tesise yaklaştıkça toprak örneklerindeki PAH derişimlerinin logaritmik olarak arttığı görülmüştür (Van Brummelen ve diğerleri, 1996).

Topraktaki PAH derişimleri özellikle Çin gibi hızlı ve kontrolsüz gelişmekte olan ülkelerde oldukça yüksek seviyelerdedir. Fosil yakıtların yakılmasından dolayı atmosferik PAH derişimlerinin yüksek olduğu bölgelerde kuru ve yağ çökme olayları sebebiyle toprak ve su kaynaklarında da PAH derişimlerinin yüksek olması anormal olmayan bir durumdur. Zuo ve diğerleri 2001 yılında Kuzey Çin'in önemli bir endüstriyel kenti olan Tianjin'de yaptıkları çalışmada petrol, kömür, tarım atığı yakılması ve evsel ısınma gibi amaçlarla üretilen PAH'ların topraktaki miktarını belirlemeye çalışmışlardır. Tüm kenti temsil edebilmesi için 8 milyon nüfuslu ve 12000 km²'lik şehrin 180 değişik noktasından yüzey toprağı örnekleri toplanmış ve analiz edilmiştir. Yapılan

analizler sonucunda şehirde sanayi tesislerinin yoğun olduğu bölgedeki örneklerde toplam PAH derişimi 2430 ± 1780 ng/g, yerleşimin yoğun olduğu bölgede 1840 ± 925 ng/g ve şehri çevreleyen kırsal kesimlerde 469 ± 168 ng/g olarak belirlenmiştir. Yapılan “Birincil Bileşen Analizi” (Principal Component Analysis-PCA) sonucunda 4 ve 5 halkalı PAH bileşiklerinden olan flouranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)flouranthene, benzo(k)flouranthene ve benzo(a)pyrene için en önemli kaynağın kömür yakılması olduğu görülmüştür. Ayrıca diagnostik PAH oranları kullanılarak yapılan bir başka hesaplamada yine bu bileşikler için birincil kaynağın kömür olduğu doğrulanmıştır. Napthalene, fluorene ve phenanthrene gibi daha hafif PAH bileşikleri için önemli kaynakların odun yakılması ve kok üretimi olduğu yine aynı yöntemle belirlenmiştir (Zuo ve diğerleri, 2007).

Atmosfer, toprak, sediman ve sulardaki PAH bileşikleri sadece endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde değil, dünya üzerinde çok farklı noktalarda da ölçülmektedir. Curtosi ve arkadaşları 2004 ve 2005 yıllarında Güney Kutbu’nda, $62^{\circ} 14'$ güney enlemi ve $58^{\circ} 40'$ batı boylamındaki Jubany istasyonunu çevresinde toprak ve deniz sediman örneklerinde PAH miktarlarının belirlenmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Sadece araştırma istasyonlarında bulunan insanların ve balıkçıların gittiği, insan aktivitelerinin son derece sınırlı olduğu bölgedeki toprak ve sediman örnekleri toplanmış ve analiz edilmiştir. Toprak örnekleri yüzeyden, 25 cm ve 75 cm derinliklerden olmak üzere 3 kademedan alınmış, sediman örnekleri ise benzer şekilde yüzeyden, 75, 100, 150 ve 200 cm derinliklerden alınmıştır. Organik çözücülerle uygun yöntemle ekstrakte edilen örneklerde PAH analizleri GC-MS sistemiyle analiz edilmiştir. Toprak örneklerindeki PAH derişimlerinin 10 - 1182 ng/g ve sediman örneklerindeki derişimin 28 - 1908 ng/g arasında değiştiği görülmüştür. Toprakta ölçülen bu derişimler düşük olarak kabul edilmiş, kaynak olarak ise bölgede kullanılan dizel araçlar ve araştırma istasyonları için güç üreten tesislerin tükettiği fosil yakıtlar gösterilmiştir. Üretildikten sonra ilk olarak toprağa karışan PAH bileşiklerinin bir süre sonra yüzeysel süpürülme ve akıntılarla denizlere, dolayısıyla sedimane karıştığı varsayılmıştır (Curtosi ve diğerleri, 2007).

PAH bileşikleri fosil yakıtların tüketildiği bölgelerdeki hava, toprak ve su kütlelerini kirlettikleri gibi, petrol çıkartma ve işleme tesislerinin bulunduğu bölgelerde de önemli bir çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Anyakora ve arkadaşları Nijerya'da "Nijer Deltası" olarak bilinen bölgede sediman örnekleri toplayarak analiz etmişler ve örneklerdeki PAH derişimlerini belirlemişlerdir. Nijer Deltası, Nijerya'da petrol üretim aktivitelerinin fazla olduğu bir bölge olarak bilinmektedir. Bu sebeple araştırmacılar yıllardan beri süren faaliyetlerin bölgede yarattığı kirliliği belirleme gereği görmüşlerdir. Nehir yatağında 13 farklı noktadan alınan sediman örnekleri standart metodlara göre analiz edilmiş ve toplam PAH derişimlerinin $45,54 \pm 35,26$ ng/g seviyesinde olduğu görülmüştür. 2, 3 ve 4 halkalı, nispeten hafif moleköl ağırlığına sahip PAH bileşiklerinin derişimleri 0 – 11,65 ng/g arasında, daha ağır olanlar ise 30 ng/g'a kadar değişen derişimlerde ölçülmüş, bunun sebebi olarak ise sedimante daha az halkaya sahip PAH bileşiklerinin mikroorganizmalarca biyobozunma gösterilmiştir. Ayrıca bu düşük moleköl ağırlığına sahip bileşiklerin uçuculaşmayla ve suda çözünerek sedimantten uzaklaşması diğer etkenler olarak düşünölmüştür (Anyakora ve diğerleri, 2005).

Toprak ve sediman örneklerinin yanında, bazı bitkiler ve yosunlar da Dayanıklı Organik Kirleticiler'in (Persistent Organic Pollutants-POP) çevredeki etkilerinin incelenmesinde örnekleme aracı olarak kullanılabilirler. Özellikle çam yaprakları ve yosunlar PAH bileşiklerinin örnekleme sıklıkla kullanılan doğal örnekleme araçlarıdır (Holoubek ve diğerleri, 2000; Lehndorff ve Schwark, 2004; Piccardo ve diğerleri, 2005; Ratola ve diğerleri, 2006).

Lehndorff ve Schwark 2002 yılında Almanya'nın Cologne bölgesinde yaptıkları çalışmada çam yapraklarını pasif örnekleme aracı olarak kullanarak yerleşim bölgesi, havaalanı, park, şehir kenarı gibi birbirinden farklı özelliklere sahip 43 noktadan örnekler toplamışlar ve bunları analiz etmişlerdir. Toplam PAH derişimleri 51-410 ng/g arasında değişirken, baskın PAH bileşikleri phenanthrene, flouranthene ve pyrene olarak belirlenmiştir. Şehir merkezlerindeki bitki örtüsünün birçok hava kirleticisinin izlenmesinde kullanılabilir ucuz ve hızlı bir örnekleme yöntemi olduğu yazarların belirttiği önemli bir yorumdur (Lehndorff ve Schwark, 2004).

4.2. Yağmur ve Kar Örnekleri Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Atmosferdeki PAH bileşikleri kuru ve yağ çökme olaylarıyla yeryüzüne inmektedirler (ATSDR, 1995; Garban, 2002). Yağmur suyu ve benzer şekilde kar taneleri atmosferdeki PAH bileşiklerini süpürerek yeryüzüne taşımakta, burada toprağa ve su kütlelerine karıştırmaktadırlar. Kuru ve yağ çökme olaylarıyla yeryüzüne inen PAH akıllarını belirlemek için yağmur, kar ve çöken atmosferik partiküller kullanılmaktadır (Baek ve diğerleri, 1991; Poster ve Baker, 1996; Manoli ve Diğerleri, 2000; Golomb ve diğerleri, 2001; Garban ve diğerleri, 2002; Lee ve Lee, 2004; Pekey ve diğerleri, 2007).

Lee ve Lee 1999 ve 2000 yıllarında Kore'de bulunan Ulsan Körfezi'nde yaptıkları çalışmada kendi geliştirdikleri yağmur örnekleycisini kullanarak kış ve yaz ayları için PAH çökme hızlarını belirlemişlerdir. Ulsan şehri, Güney Kore'de önemli petrokimyasal ve kimyasal endüstri tesislerinin, metal endüstrisinin ve tersanelerin bulunduğu, aynı zamanda nüfusun da oldukça yoğun olduğu bir metropoldür. Örneklemin yapıldığı körfez ise şehir merkezine yaklaşık 10 km mesafede, nispeten kırsal bir bölgedir. Örnekleme 1999 yılının yaz aylarında ve 2000 yılının kış aylarında gerçekleştirilmiş, toplanan örnekler analiz edilerek atmosferik PAH bileşiklerinin yağ çökme hızları belirlenmiştir. Kış örneklerindeki yağ çökme hızlarının en düşük $5,03 \text{ ng/m}^2 \text{ cm}$ ile chrysene ve benzo(k)fluoranthene, en yüksek $2082,7 \text{ ng/m}^2 \text{ cm}$ ile naphthalene, $248,68 \text{ ng/m}^2 \text{ cm}$ ile flouranthene, $183,8 \text{ ng/m}^2 \text{ cm}$ ile dibenzo(a,h)anthracene bileşiklerine ait olduğu görülmüştür. Yaz aylarında is en düşük $0,04 \text{ ng/m}^2 \text{ cm}$ ile benzo(a)anthracene ve en yüksek $39,17 \text{ ng/m}^2 \text{ cm}$ ile acenathene bileşiklerine ait olduğu olduğu görülmüştür. Kış aylarındaki yağ çökme hızları yaz aylarına oranla oldukça yüksektir. Bunun sebebi ise kış aylarında artan yakıt tüketimi ve kışın soğuk hava sebebiyle yükselen PAH bileşiklerine ait Henry sabiti katsayılarıdır. Henry sabitinin yükselmesi, gaz fazındaki PAH bileşiklerinin sudaki çözünürlüklerini arttıran bir etken olduğundan, en yüksek Henry sabitine sahip olan naphthalene'in en yüksek yağ çökme hızına sahip olması açıklanmaktadır (Lee ve Lee, 2004).

Gaga ve Tuncel tarafından Ankara’da yapılan başka bir çalışmada ise kuru ve yaş çökme örneklerinde PAH derişimleri incelenmiştir. 4,000,000’un üzerindeki nüfusuyla Türkiye’nin ikinci büyük metropolü olan Ankara, özellikle kış aylarında artan evsel ısınma faaliyetlerinden ve trafik-endüstri gibi sebeplerden kaynaklanan hava kirliliği sorunlarıyla boğuşmaktadır. Yapılan çalışmada Andersen Yağmur Örnekleyicisi kullanılarak yağmur örnekleri toplanmış ve toplanan örnekler 13 PAH bileşiminin derişimlerini belirlemek üzere uygun yöntemlerle analiz edilmiştir. Alınan örneklerde anthracene, fluoranthene ve pyrene baskın PAH bileşikleri olarak 202, 271 ve 260 ng/L derişimlerinde bulunmuştur. Yukarıda da belirtilen sebeplerden ötürü kış aylarında PAH bileşiklerinin derişimlerindeki artışa dikkat çekilmiştir (Gaga ve Tuncel, 2003).

Pekey ve diğerleri, Ekim 2002, Haziran 2003 tarihleri arasında Türkiye’nin en önemli sanayi merkezlerinden biri olan İzmit Körfezi’nde 16 PAH bileşiminin kuru - yaş çökme akılarını ve derişimlerini belirlemek üzere bir çalışma yapmışlardır. Endüstriyel aktiviteler, trafik ve örnekleme noktasına yakın yerlerdeki evsel ısınma faaliyetleri nedeniyle oldukça yüksek derişimler elde edilmiştir. 3, 4, 5 ve 6 halkalı 15 PAH bileşiminin toplam kuru çökme akısı 8,30 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}$ olarak belirlenmiştir. Yine bu 3, 4, 5 ve 6 halkalı 15 PAH bileşiminin 11 aylık toplam yaş çökme akısı 1716 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}$ olarak belirlenmiştir. Her iki çökme tipinde de önemli mevsimsel değişimler görülmüştür. Kış aylarında kaydedilen kuru çökme akıları, sıcak periyotta ölçülenlere göre 1,5 kat, yaş çökme akıları ise 2,5 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir (Pekey ve diğerleri, 2007).

Herbert ve arkadaşları ise 2002 yılının Ağustos-Eylül aylarında kendi geliştirdikleri kar örnekleyicileriyle İtalyan Alpleri’nde topladıkları kar örneklerinde yarıuçucu organik bileşiklerin derişimlerini belirlemişlerdir. Bunun için önce örnekleyicilerin ve ekstraksiyon yöntemlerinin tutarlılık ve güvenilirlik testlerini standart çözeltiler kullanarak test etmişler, ardından saha örneklemesini gerçekleştirmişlerdir. Topladıkları kar örneklerinde flourene 1970 pg/L, phenanthrene 5050pg/L, ve toplam PAH derişimini 27400 pg/L olarak ölçmüşlerdir (Herbert ve diğerleri, 2004).

4.3.Gıdalar Üzerinde Yapılan Çalışmalar

Gıda ürünlerindeki PAH bileşikleri bunların pişirilmesi sırasında (ızgara, tütüleme, kızartma ve benzeri şekillerde) oluşabilmekte veya lifofilik özelliklerinden dolayı yağ dokuda birikerek besin zinciri yoluyla olmaktadır. Bu sebeple süt gibi ateşle temas etmemiş gıdalarda da görülebilmektedirler (Veyrand ve diğerleri, 2007; Tfouni ve diğerleri, 2007; Aguinaga ve diğerleri, 2007).

Tfouni ve arkadaşları 2003 yılında Brezilya'da değişik markalarla piyasaya çıkan granül beyaz şekerler, beyaz küp şekerler ve kahverengi şekerlerden oluşan örneklerde PAH bileşiklerinin varlığı ve varsa derişimlerinin belirlenmesine yönelik bir çalışma yapmışlardır. Brezilya, 2004/2005 yılları itibariyle 24 milyon tonluk bir üretimle dünyanın en büyük şeker üreticisi konumundadır. Bu üretim için ise 380 milyon ton şeker kamışı işlenmektedir.

Şeker kamışının işlenmesi sırasında nem içeriğinin azaltılması amacıyla tütülenmesi, şekerlerde PAH bileşiklerinin görülmesine sebep olan bir işlemdir. Bu amaçla alınan örnekler uygun organik çözücülerle (sikloheksan, asetonitril) ekstrakte edilmiş ve HPLC sistemiyle analiz edilmiştir. Örneklerdeki toplam PAH derişimlerinin 0,062 - 0,829 µg/kg seviyelerinde değiştiği görülmüştür (Tfouni ve diğerleri, 2007).

Aguinaga ve diğerlerinin yaptığı farklı bir çalışmada ise İspanya'da bir marketten alınan süt ve yoğurt örnekleri analiz edilmiştir. Süt ve yoğurt örnekleri *Katı Faz Mikro Ekstraksiyon* (SPME) tekniğiyle ekstrakte edilerek GC-MS sistemine enjekte edilmiştir. Süt örneklerindeki toplam PAH derişimleri yağlı süt için flouranthene; $1,04 \pm 0,02$ µg/L, pyrene; $1,12 \pm 0,25$ µg/L olarak ölçülmüştür. Örneklerde bunların haricindeki PAH bileşiklerine rastlanmamıştır (Aguinaga ve diğerleri, 2007).

4.4. Atmosferik Gaz ve Partikül Faz PAH Derişimleri

Dünya'nın farklı bölgelerinde pek çok araştırmacı atmosferik PAH derişimlerinin belirlenmesi, gaz-partikül dağılımlarının incelenmesi ve bu bileşiklerin kaynaklarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapmakta ve bulgularını yayınlamaktadırlar. Araştırmalar genelde atmosferik PAH bileşiklerinin yüksek derişimlerde olduğundan şüphelenilen trafiğin ve nüfusun yoğun olduğu, aynı zamanda petrol çıkarma veya işleme endüstrilerinin, kok tesisleri ve alüminyum üretim tesislerinin, evsel ısınmada kömür tüketilen ve hava kirliliğine bağlı sağlık Őikeyetlerinin yüksek olduğu bölgelerde yoğunlaşmaktadır. Bu araştırmalar yapıldığı yerdeki nüfus, sanayi, iklim, sosyoekonomik koşullar gibi parametrelere bağlı olarak farklı yöntemler ve sonuçlar içerseler de sonuç olarak bölgedeki insanların atmosferik PAH bileşiklerine ne derecede maruz kaldıklarını ortaya çıkartmaya yöneliktirler (Kavouras ve diğerleri, 1999; Park ve diğerleri, 2002; Chen ve diğerleri, 2004; Tsapakis ve diğerleri, 2005; Vasilakos ve diğerleri, 2006; Ravindra ve diğerleri, 2006; Wang ve diğerleri, 2006).

Park ve arkadaşları Ekim 1998 - Aralık 1999 yılları arasında Güney Kore'nin başkenti Seul'de atmosferik PAH bileşiklerinin seviyesini belirlemeye yönelik bir çalışma yapmışlardır. 605,5 km²'lik bir alanda yaklaşık 11 milyon insanın yaşadığı Seul kenti 2,3 milyon motorlu taşıt sayısı ile büyük bir metropoldür. PUF örnekleyicisiyle toplanan gaz ve partikül fazındaki atmosferik örnekler uygun ekstraksiyon ve temizleme aşamalarından geçtikten sonra (ultrasonik ekstraksiyon ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu), derişimlerinin belirlenebilmesi amacıyla GC-MS cihazıyla analiz edilmişlerdir. Yapılan analizler sonucunda gaz fazı toplam ortalama PAH derişimi $60,03 \pm 47,48$ ng/m³ ve partikül fazı toplam ortalama PAH derişimi $26,25 \pm 29,4$ ng/m³ olarak bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin (2, 3 ve 4 halkalı) buhar fazında yoğun olarak görüldüğü çalışmada yüksek molekül ağırlığına sahip PAH bileşiklerinin (5 ve 6 halkalı) partikül fazında daha yoğun oldukları tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimine bakıldığında ise kış mevsiminde artan yakıt tüketimine bağlı olarak derişimlerin oldukça arttığı görülmüştür (Park ve diğerleri, 2002).

Chen ve arkadaşları ise Çin'in başkenti Pekin'de evlerde kullanılan kömür sobaları sebebiyle oluşan iç ortam PAH derişimlerini belirlemeye yönelik bir çalışma yapmışlardır. Çin'de toplam enerji ihtiyacının yaklaşık %75'ini karşılamak üzere kullanılan kömür, nüfusun da yoğun olduğu bölgelerde ciddi hava kirliliği sorunlarına yol açmaktadır. Endüstri, özellikle kış aylarındaki evsel ısınma gereksinimi ve trafik en önemli dış ortam hava kirliliği kaynaklarıdır. Öte yandan insanlar hava kirleticilerine sadece evlerinin dışında değil, içinde de maruz kalabilmektedirler. Isınma ve yemek pişirme amaçlarıyla yakılan sobalar, şayet havalandırma iyi değilse iç ortamda önemli sorunlara yol açabilecek derecede kirliliğe sebep olabilmektedirler. Yazarlar bu bilgilerden yola çıkarak evde kullanılan kömür sobasının bacasını özel bir sistemle PUF örnekleyiciye bağlamış ve bölgede sıklıkla kullanılan bir kömür türü için partikül ve gaz fazı PAH bileşiklerinin emisyon faktörlerini bulmaya çalışmışlardır. Kullanılan kömürün sokstilet sisteminde 72 saat diklorometanla ekstrakte edilmesiyle elde edilen PAH miktarları ve sobada yakılması sonucu örnekleme yoluyla baca gazında ölçülen emisyon faktörleri Çizelge 4.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.1. Ham kömürün ekstraksiyonu sonucu elde edilen PAH miktarları ve yakılmasından kaynaklanan emisyon faktörleri (Chen ve diğerleri, 2004)

PAH'lar	Ham kömür	Yanmadan kaynaklanan emisyon faktörleri		
	ekstraksiyonu sonucu elde edilen PAH miktarları (µg/kg kömür)	Partikül fazı (µg/kg kömür)	Gaz fazı (µg/kg kömür)	Toplam (µg/kg kömür)
Acy	0,449	0,003	0,748	0,75
Ace	3,253	0	0,534	0,534
Flu	233,12	0,004	8,215	8,219
Phe	545,91	0,064	82,086	82,15
Ant	2,741	0,002	2,031	2,034
Flt	38,644	0,069	4,622	4,691
Pyr	151,84	0,075	4,340	4,415
BaA	7,977	0,073	0,144	0,217
Chr	186,89	0,696	1,441	2,138
BbF+BkF	361,413	2,045	0,356	2,401
BaP	28,671	0,171	0	0,171
Ind	63,305	0,829	0	0,829
DahA	89,109	0,591	0	0,591
BghiP	131,41	1,097	0	1,097
Σ PAH	1844,73	5,719	104,517	110,237

Yukarıdaki çizelgeye bakıldığında, ekstrakte edilen ham kömürden elde edilen PAH miktarları ile bu kömürün yakılması sonucu elde edilen emisyon faktörleri arasında yaklaşık 20 kat fark olduğu görülmektedir. Bu sonuç, PAH bileşiklerinin büyük bölümünün yanma sırasında tükendiğini, sadece düşük bir miktarının yanmadan ortamdaki uzaklaştığını, veya yanma sırasında oluştuğunu göstermektedir (Chen ve diğerleri, 2004).

Avrupa'da ise birçok ülkede dış ortam PAH derişimlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar uzun zamandan beri yapılmaktadır (Gaga ve Tuncel, 2003; Sitaras ve diğerleri, 2004; Ravindra ve diğerleri, 2006; Vasilakos ve diğerleri, 2007; Taşdemir ve Esen, 2007).

Vasilakos ve arkadaşları 2003 yılının Temmuz ve Kasım aylarında Yunanistan'ın başkenti Atina'da PAH bileşiklerinin derişimlerini, gaz-partikül

dağılımlarını ve kaynaklarını belirlemeye yönelik bir çalışma yapmışlardır. Atina Uluslararası Havalimanı, havalimanı ile şehri birbirine bağlayan karayolu ve yeni gelişmekte olan bazı endüstri tesislerinin bulunduğu şehir dışındaki bölgede yaz (Temmuz) ve kış (Kasım) dönemlerinde yüksek hacimli örnekleyiciyle 55 örnek toplanmıştır. Partikül fazı PAH derişimlerini belirlemek için analiz edilecek örnekler cam elyaf filtrelelere, gaz fazı PAH derişimlerini belirlemek için analiz edilecek örnekler ise PUF kartuşlarına toplanmıştır. Örnekler toplandıktan sonra PUF kartuşları soksthlet ekstraktöründe n-Hekzan ile, filtreler ise ultrasonik olarak diklorometanla ekstrakte edilmiş ve GC-MS sisteminde analiz edilmiştir. Yaz dönemi örneklerindeki gaz fazı PAH bileşikleri derişimi toplam ortalama $23,7 \text{ ng/m}^3$ ($7,46 - 124 \text{ ng/m}^3$), partikül fazı PAH bileşikleri için $3,21 \text{ ng/m}^3$ ve kış dönemi toplam ortalama derişimleri gaz fazı PAH bileşikleri için $26,4 \text{ ng/m}^3$ ($6,89 - 104 \text{ ng/m}^3$), partikül fazı PAH bileşikleri toplam ortalama derişimi $3,08 \text{ ng/m}^3$ ($0,51 - 12,7 \text{ ng/m}^3$) olarak belirlenmiştir. Bütün örneklerde en yüksek derişimde ölçülen bileşik olarak phenanthrene göze çarparken, 5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerinin genelde düşük derişimlerde olduğu görülmüştür. Moleküler diagnostik PAH oranları kullanılarak yapılan kaynak belirleme çalışmasında literatürde katalitik konvertörlü otomobiller için 0,44 olarak verilen Flt/(Flt+Pyr) oranı bu çalışmada 0,53 olarak hesaplanmıştır. Yine literatürden katalitik konvertörlü otomobiller için 0,33 olarak belirlenen BaA/(BaA+Chr) oranı çalışma sonucunda 0,30 olarak ölçülmüştür. Bu iki karşılaştırma sonucuna dayanarak bölgedeki en önemli PAH kaynağının katalitik konvertörlü otomobiller olduğu belirlenmiştir (Vasilakos ve diğerleri, 2007).

Ravindra ve arkadaşları tarafından 2001 ve 2002 yıllarında Belçika'nın Flanders bölgesindeki 6 farklı noktada yapılan benzer bir çalışmada atmosferik gaz ve partikül örnekleri PUF örnekleyicisiyle toplanmış ve analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen antropojenik aktiviteler bakımından birbirinden farklı özelliklere sahip bu 6 bölge hakkındaki bilgiler ve buralarda ölçülen gaz-partikül faz PAH derişimleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. Örnekleme yapılan bölgelerdeki PAH bileşiklerinin kaynaklarını belirlemek amacıyla ise diagnostik PAH oranları kullanılmıştır. Yazarların literatürden derledikleri diagnostik oranlar, bunların belirttiği kaynaklar ve örnekleme bölgelerindeki diagnostik oranların işaret ettiği

kaynaklar incelenmiş ve yerleşim bölgeleri için en önemli kaynağın trafik, özellikle de dizel motorlu araçlar olduğu görülmüştür (Ravindra ve diğerleri, 2006).

Çizelge 4.2. Flanders bölgesindeki örnekleme noktalarına ait özellikler ve ölçülen PAH derişimleri (Ravindra ve diğerleri, 2006)

Örnekleme Noktası	Bölgenin Tanımlayıcı Özellikleri	Faz	Toplam
			Ortalama PAH (ng/m ³)
Petroleumkaai	Endüstri Bölgesi	Gaz	3,9
	(Petrokimya Endüstrisi)	Partikül	110
Borgerhout	Yerleşim Bölgesi	Gaz	8,7
	(Urban)	Partikül	45,7
Zelzate	Yerleşim Kıyısı	Gaz	7,4
	(Suburban)	Partikül	44,4
Hasselt	Yerleşim Kıyısı	Gaz	4,5
	(Suburban)	Partikül	38,2
Wingene	Kırsal Bölge	Gaz	0,9
	(Rural)	Partikül	15,6
Mechelen	Yerleşim Bölgesi	Gaz	7,4
	(Urban)	Partikül	34,1

Avrupa gibi Kuzey Amerika kıtasında da atmosferik PAH bileşikleri üzerine yapılmış araştırmalara rastlamak mümkündür (Odabaşı ve diğerleri, 1999; Sanderson ve diğerleri, 2004; Lobscheid ve diğerleri, 2007).

Odabaşı ve arkadaşları 1995 yılının Temmuz-Aralık ayları arasında Chicago şehrinde yaptıkları çalışmada atmosferik PAH bileşiklerinin derişimlerini, gaz-partikül dağılımlarını ve bunların mevsimsel değişimini incelemiştir. Yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak toplanan örnekler analiz edilmiş ve derişimler belirlenmiştir. Yıllık toplam (gaz+partikül) PAH derişimi 428 ± 240 ng/m³ olarak ölçülmüş ve gaz fazındaki PAH bileşiklerin genel toplamın %91'i civarında olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada %46, %18 ve %17'lik derişim yüzdeleriyle baskın PAH bileşikleri olarak phenanthrene,

flourene ve acenaphthene göze çarpmaktadır. Yine benzer çalışmalar gibi sıcak dönemlerde ölçülen derişimlerin soğuk dönemlerde ölçülen derişimlerden daha düşük oldukları da yazarlar tarafından bildirilmektedir (Odabaşı ve diğerleri, 1999).

5. MATERYAL METOD

5.1 Örnekleme

Hava kalitesini belirlemeye yönelik çalışmalarda örnekleme aşaması oldukça önemlidir. İdeal bir örnekleme noktasının sahip olması gereken özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Kirletici kaynağa (otoyol, baca, v.b.) çok yakın olmamalı
- Erişimi kolay bir yerde olmalı fakat sorumlu kişiler haricindeki kişilerden korunmalı
- Bir güç kaynağı veya elektriğe erişim imkanı olmalı
- Örnek alınan bölgenin ortalama kirlilik profilini yansıtabilecek derecede temsili olmalı.

Örnekleme alanının doğru olarak seçilmesi, elde edilen verilerin açıklanabilmesi ve yorumlanabilmesi açısından kritiktir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında, harita üzerinde potansiyel örnekleme yerleri belirlenmiş ve saha ziyaretleri ile Eskişehir için en uygun örnekleme noktası seçilmiştir. Örnekleme noktası ile ilgili genel bilgileri ve örnekleme metodolojisi ile ilgili bölümlerde detaylı olarak anlatılmaktadır.

5.1.1 Eskişehir ili hakkında demografik bilgi

Eskişehir, Türkiye'nin İç Anadolu Bölgesi'nin kuzeybatısında 29-32 derece doğu boylamları, 39-40 derece kuzey enlemleri arasında yer alır. 13652 km²'lik yüzölçümüne sahiptir. Kuzeyde Karadeniz, kuzeybatıda Marmara, batı ve güney batıda Ege Bölgesi ile komşudur. Kent nüfusu, 2000 yılı genel nüfus sayımı sonuçlarına göre 706.009 olan il nüfusunun 557.028'i il ve ilçe merkezlerinde, 148.981'i köylerde yerleşmiştir. 2003 yılı itibariyle ise merkez ilçe nüfusu 519.602'dir. Şehir nüfus oranı % 79, köy nüfus oranı ise % 21'dir. İlin yıllık nüfus artış hızı binde 9,61 olmakla birlikte, şehir nüfus artış hızı binde 15,41 ve köy nüfus artışı binde -9,52'dir. Topografik olarak ovalar, ovaların çevrelerini kuşatan dağlar ve platolardan oluşan normal bir topografya görülür. Ovaların, il

toplam alanı içindeki payı %26 dolayındadır. İldeki önemli ovalar Sakarya ve Porsuk ovalarıdır. Sert bir kara iklimi hakimdir. Yıllık sıcaklık ortalaması 10,9 °C'dir. Yılın en soğuk ayı, ortalama -2 °C ile Ocak ayıdır. Temmuz ayının ikinci yarısı ile Ağustos ayının ilk yarısında en yüksek sıcaklıklar görülür (30-40 °C). Gece-gündüz sıcaklıklarında 12-29 °C arasında büyük sıcaklık farkları söz konusudur. Yağışlar, kışın kar ve yağmur şeklinde görülür. Yıllık ortalama yağış miktarı 378,9 kg/m³'dür. Rüzgarlar, kışın doğudan batıya eser. Baharın ilk aylarında kuzeybatı, baharın sonunda ise güneybatı, batı ve kuzeybatı rüzgarları görülür. Eylül sonundan itibaren doğu, kuzeydoğu ve güneydoğu rüzgarları ortaya çıkar (Kahramantekin, 2006).

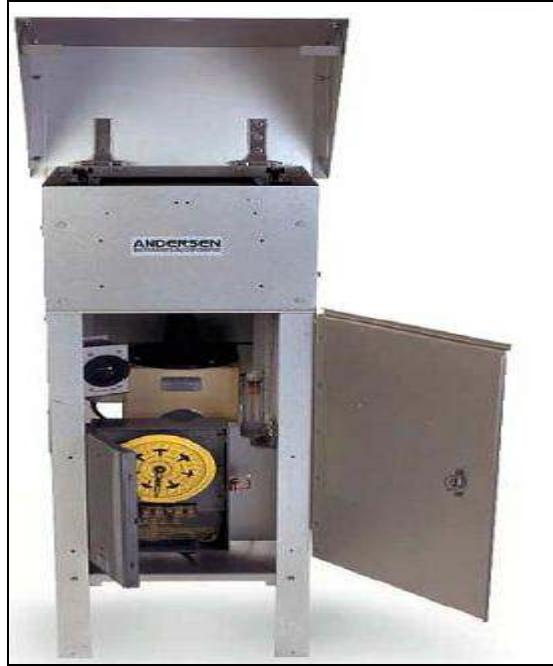
Eskişehir'de Sanayi Faaliyetleri, Cumhuriyetten sonra 1933 yılında Şeker Fabrikası ve ona bağlı olarak Makine Fabrikası, 1965 yılında Sümerbank Basma Sanayi Müessesesi'nin kurulmasıyla başlar. Şeker Fabrikasına bağlı Makine Fabrikası 1969 yılında müstakil bir kuruluş haline gelmiş, bu fabrikalar bölge sanayinin gelişmesi ve dolayısıyla ekonominin canlanmasını sağlamıştır. Kamu sektörünün yanı sıra özel sektörde çeşitli alanlarda faaliyet göstermeye başlamış, toprak sanayii, un ve mamülleri sanayii, ağaç sanayii, çimento ve mamülleri ile çelik eşya sanayii ve makine sanayii gelişmiştir.

Ülkemizin tek uçak motor fabrikası TUSAŞ ile dizel lokomotif motoru üreten tek fabrikası TÜLOMSAŞ Eskişehir'de bulunmaktadır. Yine ülkemizin en yüksek kapasiteli buzdolabı (ARÇELİK) ve kompresör fabrikası Eskişehir'de bulunmaktadır. Şehir merkezine yaklaşık 15 km uzaklıkta bir çimento fabrikası ve şehrin yakınındaki ilçelerde birçok seramik fabrikası bulunmaktadır.

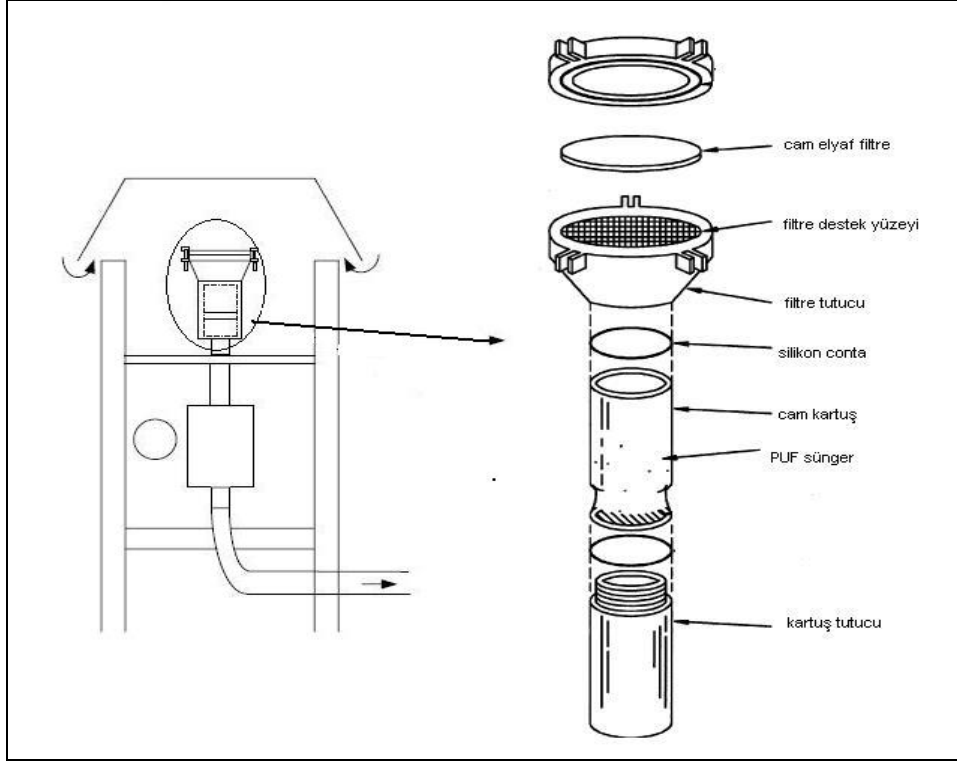
Eskişehir'de sanayi yatırımlarının büyük bölümü 32 milyon metrekarelik Organize Sanayi Bölgesinde (OSB) planlı bir şekilde gerçekleşmiştir. 228 firma bu bölgede faaliyet göstermektedir. Ayrıca proje aşamasında 57 firma bulunmaktadır. OSB'nin dışında Muttalip bölgesinde, Bursa yolu üzerinde Baksan sanayi sitesinde ve organize sanayi bölgesi karşısındaki (EMKO, Teksan, Oto Galerici) sitelerinde küçük ve orta boy işletmeler yer almaktadır ([http 1: Eskişehir Valiliği Resmi Web Sitesi](http://1: Eskişehir Valiliği Resmi Web Sitesi)).

5.1.2 Örnekleme noktasının belirlenmesi ve örnekleyci

Gaz ve partikül faz PAH bileşiklerinin atmosferik derişimlerini belirleyebilmek amacıyla Thermo Andersen marka GPS II model yüksek hacimli örnekleyci (PUF örnekleyci) kullanılmıştır (şekil 5.1). Örnekleycinin içerisinde partikül ve gaz faz PAH bileşiklerini aynı anda tutabilecek filtre ve PUF (poliüretan sünger) bölümleri mevcuttur. Filtre bölümünde 90 mm çapında cam elyaf filtre bulunmaktadır. Bu üniteden sonra PUF kartuşu bulunmakta ve bu kartuşta gaz fazı PAH bileşikleri tutulmaktadır (şekil 5.2). Örnekleme noktasında örnekleyci de kurulduktan sonra debi kalibrasyonu yapılarak örnekleme işlemine başlanmıştır. 0,225 m³/dak hava debisiyle 24 saatlik örneklemler alınmıştır.

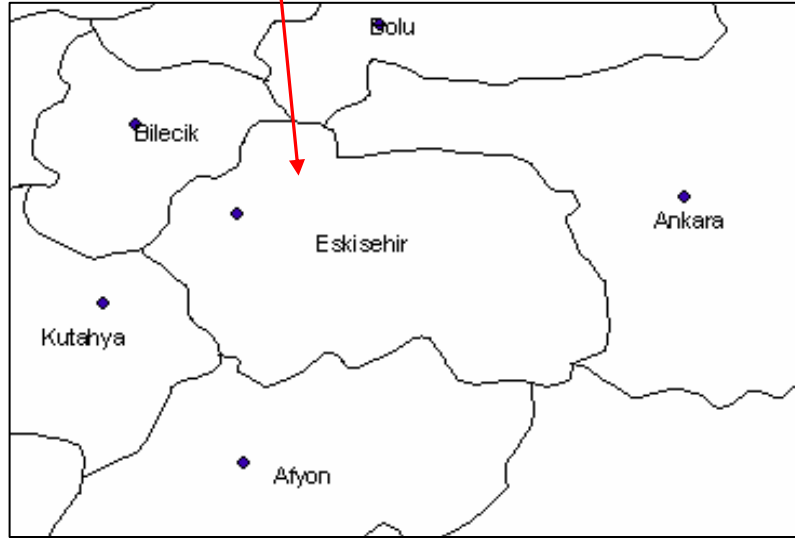


şekil 5.1. PUF örnekleyci

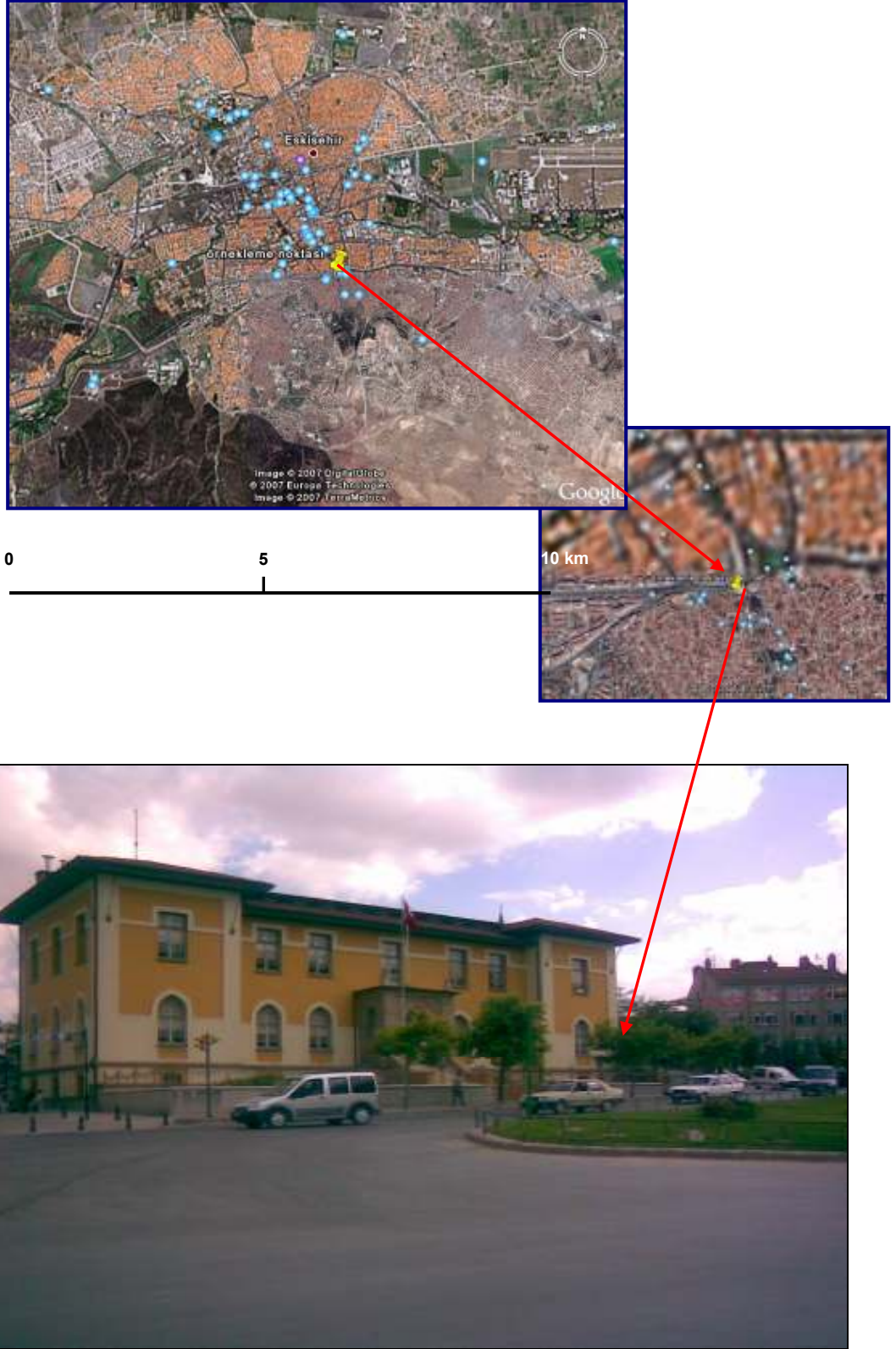


Şekil 5.2. PUF örnekleyici blok diyagramı

Eskişehir ilinin coğrafi konumu Şekil 5.3'te görülmektedir. Çalışmanın hazırlık aşamasında, Eskişehir'de örnekleme yeri olarak Odunpazarı mevkiinde bulunan, Anadolu Üniversitesi Cumhuriyet Tarihi Müzesi belirlenmiştir (Şekil 5.4). Seçilen noktanın yaklaşık 20 metre yakınından birçok toplu taşıma aracının güzergahı olan işlek bir otoyol geçmektedir. Yine örnekleme alanı, şehrin doğalgazla ve kömürle ısıtılan iki bölgesinin kesişim noktasında yer almaktadır. PUF örnekleyici müzenin arka bahçesine yerleştirilmiş ve kalibrasyonu yapıp örnekleme işlemine 08/01/2006 tarihinde başlanmıştır. Bu tarihten itibaren 07/03/2006 tarihine kadar toplam 42 günlük gaz ve partikül fazı örnekleri toplanmış ve kış dönemi örnekleri olarak analiz edilmiştir. Yaz dönemi için örnekleme 05/07/2006 – 08/10/2006 tarihleri arasında gerçekleştirilmiş ve toplanan yaklaşık 63 günlük gaz ve partikül faz PAH örneklerinin analizi yapılmıştır.



Şekil 5.3. Eskişehir'in coğrafi konumu



Şekil 5.4. Örnekleme noktasının konumu

Çalışma başlangıcında Eskişehir’de de yaz ve kış dönemi örneklemeleri için 3’er ay örnekleme yapılması planlanmış, fakat kullanılan örnekleme pompasının 3 ay kesintisiz çalışmaması sebebiyle planlanan sayıda örnek alınamamıştır. Örnekleme sürecinde zaman zaman meydana gelen arızaların giderilmesi için geçen sürelerde örnek alınmamış, bu sebeple yukarıda belirtilen sayılarda örnek toplanmıştır. Planlanan rakamdan az olmakla beraber, alınan örnek sayıları gaz-partikül dağılımlarındaki eğilimi ve gerekli istatistiksel analizleri yapmak için yeterli olmuştur.

Örnekleme için, laboratuarda Soxhlet ekstraktöründe saf asetonla 16 saat ilk temizliği yapılan PUF’lar kurutulduktan sonra cam kartuşlarına yerleştirilip alttan ve üstten teflon kapaklarla kapatılıp örnekleme yerine taşınmıştır. Cam elyaf filtreler ise kül fırınında 5 saat 400°C’de temizlenip, ilk tartımları yapıldıktan sonra temiz alüminyum folyo ile sarılarak örnekleme yerine taşınmıştır. PUF’lar ve filtreler örnekleme yerine yerleştirildikten sonra cihaz 24 saat, 0,225 m³/dak hava debisiyle çalışmaya programlanıp, ertesi sabah aynı saatte örnekleme yerine gidilmiş, PUF ve filtreler cihazdan çıkartılmıştır. Çıkartılan PUF ve filtreler, uygun bir şekilde ekstraksiyon ve analiz edilmek üzere laboratuara getirilmiş, cihaza ise yenileri yerleştirilip tekrar örnekleme işlemine devam edilmiştir.

5.2 Meteorolojik Parametreler

Eskişehir’de atmosferik PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimlerini ve gaz-partikül dağılımlarını incelerken, bu şehirdeki örnekleme dönemlerine ait meteorolojik parametrelerin değişimleri de incelenmiştir. Meteorolojik parametrelerden sıcaklık ve bağıl nem PAH bileşiklerinin gaz-partikül dağılımlarının belirlenmesinde önemli bir parametredir. Rüzgar hızı, yağış miktarı ve hakim rüzgar yönü ise TSP ve PAH derişimleri üzerinde etkili parametrelerdir. Örnekleme süresince kaydedilen meteorolojik parametreler ve TSP derişimleri Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1.Meteorolojik parametreler ve TSP derişimleri

Tarih	Sıcaklık(C)	Rüzgar Hızı(m/s)	Hakim Rüzgar	Nem(%)	TSP(ug/m3)
07.01.2006	3	0,6	BKB	86	141,71
08.01.2006	2	2,5	BKB	72	119,28
09.01.2006	0	3,9	KUZEY	63	105,20
10.01.2006	0	2,8	DKD	57	87,38
11.01.2006	0	1,7	DKD	47	82,88
12.01.2006	2	0,8	KUZEY	60	99,38
13.01.2006	2	1,1	KUZEY	77	123,10
14.01.2006	1	1,9	KUZEY	64	100,39
15.01.2006	-2	1,1	DKD	72	167,41
16.01.2006	-3	1,9	DOĞU	69	222,09
17.01.2006	-3	0,6	BGB	72	207,89
18.01.2006	0	1,7	BGB	59	224,86
19.01.2006	1	3,6	DKD	83	101,56
20.01.2006	-1	3,9	BATI	84	64,47
21.01.2006	-4	2,2	DEĞİŞKEN	76	185,34
22.01.2006	-3	1,9	DOĞU	80	160,48
23.01.2006	0	1,4	KUZEY	93	54,41
24.01.2006	-4	1,9	DKD	88	74,93
12.02.2006	1	3	BATI	84	55,17
13.02.2006	-6	1	DEĞİŞKEN	70	136,23
14.02.2006	-6	1	DURGUN	77	79,23
15.02.2006	-4	2	BKB	61	65,21
16.02.2006	-12	2	DOĞU	71	236,93
17.02.2006	-9	4	DOĞU	82	119,22
18.02.2006	0	4	DOĞU	87	250,82
19.02.2006	-1	1	DOĞU	92	217,23
20.02.2006	3	1	DOĞU	88	212,56
21.02.2006	3	1	DOĞU	88	275,96
22.02.2006	-1	1	DOĞU	93	176,10
23.02.2006	-1	2	DKD	93	146,68
24.02.2006	2	3	DOĞU	82	229,26
25.02.2006	7	3	DOĞU	69	364,05
26.02.2006	5	1	DOĞU	78	147,17
27.02.2006	5	3	DEĞİŞKEN	78	250,41
28.02.2006	6	4	DOĞU	74	175,28
01.03.2006	8	5	DGD	55	318,98
02.03.2006	7	3	BGB	63	179,66
03.03.2006	6	6	BGB	75	226,00
04.03.2006	3	4	DOĞU	64	293,76
05.03.2006	6	2	DOĞU	57	339,61
06.03.2006	8	2	DEĞİŞKEN	50	232,24
07.03.2006	9	4	DOĞU	56	89,50

Tarih	Sıcaklık(C)	Rüzgar Hızı(m/s)	Hakim Rüzgar	Nem(%)	TSP(ug/m3)
05.07.2006	17,7	3,9	BGB	46	104,45
06.07.2006	18,3	3,3	BGB	34,3	72,41
07.07.2006	18,7	2,2	BGB	37	96,92
08.07.2006	18,2	1,9	BATI	37,3	117,56
09.07.2006	18,5	1,4	BATI	43,3	89,93
10.07.2006	19,2	2,8	BATI	44,3	66,02
11.07.2006	20,5	2,2	BGB	47,3	104,61
12.07.2006	22	3,1	BGB	48	209,24
13.07.2006	22,2	3,6	BATI	52,3	131,59
14.07.2006	20,8	3,6	BATI	53	138,38
15.07.2006	21,6	3,3	BATI	47	129,77
16.07.2006	22,4	1,7	BATI	40,3	92,22
17.07.2006	21	3,6	BKB	50	84,60
18.07.2006	18,4	2,5	KB	43,7	89,03
19.07.2006	19,7	2,8	BATI	49	98,32
20.07.2006	20,7	3,1	BGB	44,3	115,31
21.07.2006	21	2,5	BATI	41,7	94,38
22.07.2006	20,2	2,5	BGB	54	100,84
23.07.2006	20,7	2,2	BATI	53	114,11
24.07.2006	21,5	3,1	BGB	38,3	134,46
25.07.2006	21,8	1,9	BGB	41,3	101,85
26.07.2006	23,3	1,9	BATI	45	145,63
27.07.2006	23,2	1,9	BKB	41	104,69
28.07.2006	22,6	2,2	BKB	40,7	128,27
29.07.2006	21,7	2,8	BGB	33,3	120,82
30.07.2006	22,3	1,4	BGB	39,3	122,44
31.07.2006	23,1	1,9	BATI	39,3	143,15
01.08.2006	22,3	3,3	BGB	36,7	69,79
23.08.2006	23,4	2,5	BGB	47,3	108,62
24.08.2006	21,4	3,3	BGB	39,3	103,49
25.08.2006	22,4	1,7	BATI	41	119,51
26.08.2006	24,7	1,9	BATI	34,3	111,72
27.08.2006	24,6	1,9	BATI	36	99,36
28.08.2006	24,5	2,5	BATI	43	116,16
29.08.2006	21,4	2,5	BATI	46	155,16
30.08.2006	23	1,1	GB	35	107,11
31.08.2006	19,3	3,3	BATI	56,7	106,90
01.09.2006	12,4	4,7	BATI	80,3	92,68
02.09.2006	12,9	2,2	BATI	67	132,09
03.09.2006	17,3	2,5	BATI	49,7	139,52
04.09.2006	18,3	1,9	BGB	42,7	127,18
05.09.2006	20,3	1,1	BKB	46,3	129,55
06.09.2006	18,8	2,5	KKB	42,3	167,75
07.09.2006	16,3	1,1	DOĞU	43,3	85,42
08.09.2006	18,3	1,1	DEĞİŞKEN	44	109,82
09.09.2006	19,3	1,4	BATI	43,7	111,64
10.09.2006	18,9	3,3	BGB	56,7	49,64
11.09.2006	17,5	3,3	BATI	62	80,62
12.09.2006	16	2,5	BGB	63,3	112,31
13.09.2006	17	1,7	DEĞİŞKEN	52,3	95,88

Tarih	Sıcaklık(C)	Rüzgar		Hakim	
		Hızı(m/s)	Rüzgar	Nem(%)	TSP(ug/m3)
14.09.2006	17,3	1,1	DEĞİŞKEN	47	48,58
15.09.2006	17,6	2,2	DEĞİŞKEN	44,3	86,14
16.09.2006	18	2,5	BGB	45	110,73
25.09.2006	13,9	2,5	DEĞİŞKEN	74,7	130,53
26.09.2006	14,7	1,7	BATI	66,7	125,16
27.09.2006	16,9	1,9	DOĞU	60,7	111,91
28.09.2006	17,5	2,5	DOĞU	66,3	139,85
29.09.2006	14,7	2,2	DOĞU	87,3	91,91
30.09.2006	15,2	1,9	DEĞİŞKEN	68,3	108,48
01.10.2006	14,5	1,7	BATI	66	96,21
02.10.2006	13,5	1,9	BGB	63	85,48
03.10.2006	13,5	1,9	DOĞU	61	70,73
04.10.2006	14,4	1,4	DKD	59	106,63
05.10.2006	15,7	1,1	DOĞU	53,3	115,90

5.3. Filtre ve PUF kartuşlarının ekstraksiyon ve analizi

5.3.1. Ekstraksiyon

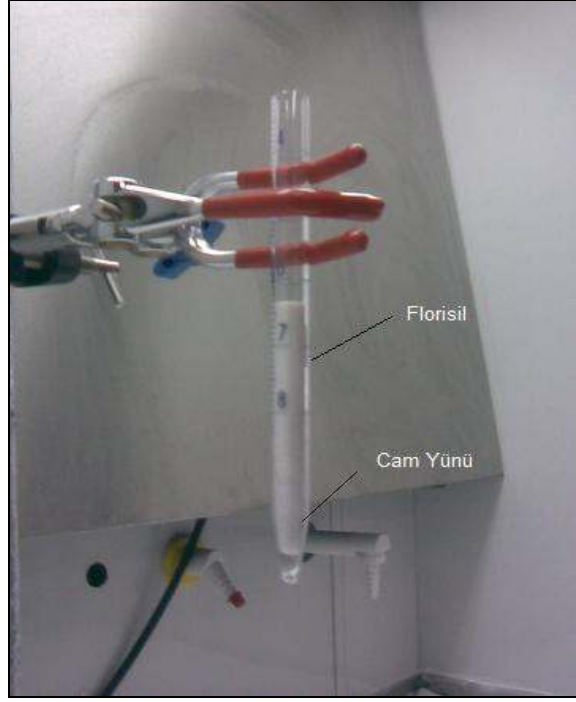
Örnekleme işleminden sonra laboratuara getirilen filtreler önce desikatörde bir süre kurutulup sabit tartıma getirilmiş, ardından tartım sonucu kaydedilip 100 mL'lik soxhlet ekstraktöründe 150 mL ¼ v/v Diklorometan-Petrol Eteri karışımıyla 24 saat ekstrakte edilmiştir (Odabaşı ve diğerleri, 2006). PUF'lar ise herhangi bir tartım işlemine tabi tutulmadan yine 750 mL ¼ v/v Diklorometan-Petrol Eteri karışımıyla 1000 mL'lik soxhlet ekstraktöründe 24 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstaksiyondan önce filtre ve PUF'ların üzerlerine ekstraksiyon ve temizlik (clean-up; kromatografik analiz öncesi temizleme) kayıplarını hesaplamak için kullanılan vekil (surrogate) standartlar bilinen miktarlarda (1'er µg) enjekte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra soxhlet ekstraktörünün balonundaki çözücü alınıp, konsantre edilmek üzere 1000 mL'lik temizlenmiş cam şişelere alınmış, ışık almaması için alüminyum folyo ile sarılarak analiz edilene kadar derin dondurucuda -18°C'de saklanmıştır.

5.3.2. Ekstraktların dönel buharlaştırıcıda özenginleştirilmesi

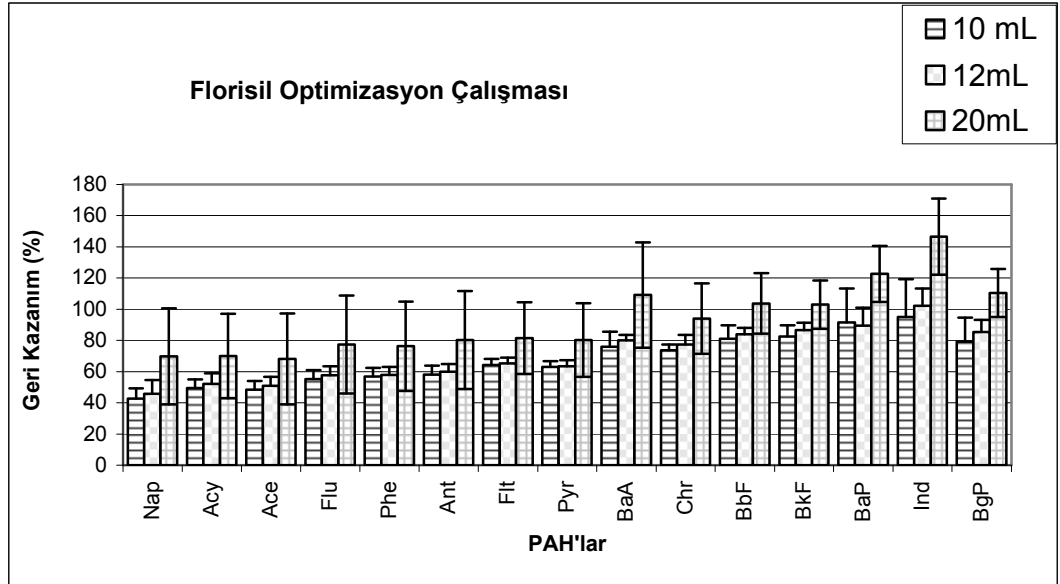
Elde edilen örnekler yaklaşık olarak 750 mL çözücü içerisinde olduğundan, özenginleştirilmesi amacıyla hacimlerinin azaltılması gerekmektedir. Bu işlem için dönel buharlaştırıcı cihazı kullanılmıştır. Örnekler cihazın buharlaştırma balonuna konularak yaklaşık 600 mbar vakum ve 40°C'lik su banyosu koşullarında hacimleri 10 mL'ye indirilinceye kadar zenginleştirilmiştir. Hacmi 10 mL'ye indirilen örnekler, 15 mL'lik amber viallere alınarak, analiz edilecekleri zamana kadar derin dondurucuda -18°C'de muhafaza edilmişlerdir. Bu aşamayı ise temizleme (clean-up) ve son zenginleştirme işlemleri izlemiştir.

5.3.3. Temizleme (Clean-up) ve son zenginleştirme

Dönel buharlaştırıcıda hacmi 10 mL'ye indirilen örneklerin suyu şartlandırılmış Sodyum Sülfat kolonundan geçirilerek uzaklaştırılmıştır. Bu işlemi Florisil'le temizleme işlemi takip etmiştir. Florisil, 15 : 85 oranında Magnezyum Oksit – Silikon Dioksit (Magnezyum Silikat) karışımıdır. Analizlerde girişime neden olan polar bileşikler örnekten ayırmak için kullanılan polar bir maddedir. Süzme kolonunun ucu cam yünüyle kapatılarak 1 gr Florisil tartılıp kolonun içine dökülmüş, 5 mL n-Hekzan ile Florisil aktive edilmiş ve hacmi azot gazı altında 0,5 mL'ye kadar indirilen örnek kolondan geçirilerek, temizleme işlemine başlanmıştır. Örnek Florisil kolonuna enjekte edildikten hemen sonra üzerine 20 mL ¼ v/v n-Hekzan – Toluen karışımı dökülerek kolondan yıkanması sağlanmıştır. Süzüntü kolonun altına yerleştirilen bir behere toplanmış, beherdeki süzüntü vakit kaybetmeden Azot gazı altında çözücü hacmi yaklaşık 300-400 µl'ye indirilinceye kadar zenginleştirilmiştir. Hacim bu noktaya indiğinde örnek bir *gas tight* şırınga ile beherden alınıp tekrar saf azot gazı altında neredeyse kuruma noktasına kadar buharlaştırılmış ve son hacim 1 mL olacak şekilde n-Hekzanla seyreltilmiştir. Bu şekilde çözücü değiştirme işlemi tamamlanmış, örnek n-Hekzan içerisinde GC-MS analizine hazırlanmıştır. Florisil kolonunda yıkamada kullanılan ¼ v/v n-Hekzan – Toluen karışımının hacmi olan 20 mL ise, laboratuarda yapılan deneylerle belirlenmiştir. Bu miktarı belirleyebilmek için 10, 11, 12, 13, 20 ve 30 mL ¼ n-Hekzan – Toluen karışımları ile ard arda deneyler yapılmış, eklenen PAH standartlarının geri kazanımlara bakılarak uygun miktar olarak 20 mL seçilmiştir. Florisille yapılan temizleme işleminde kullanılan kolon Şekil 5.5'te gösterilmiştir. Temizleme işleminde kullanılan kolon 8 cm boyunda, 0,5 cm çapındadır. Florisil optimizasyonu deneylerinin sonuçları Şekil 5.6'da özetlenmiştir.

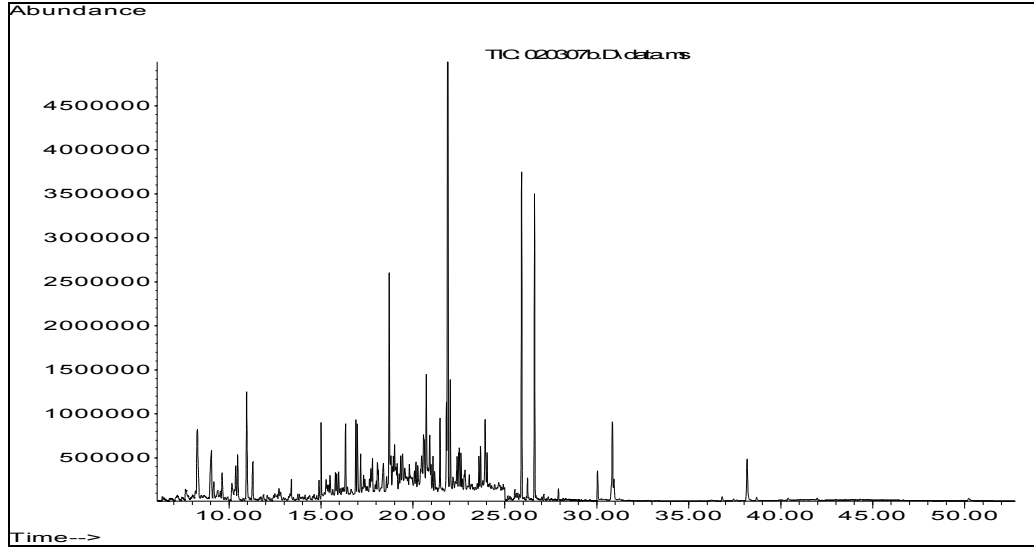


Şekil 5.5. Clean-up işleminde kullanılan kolon

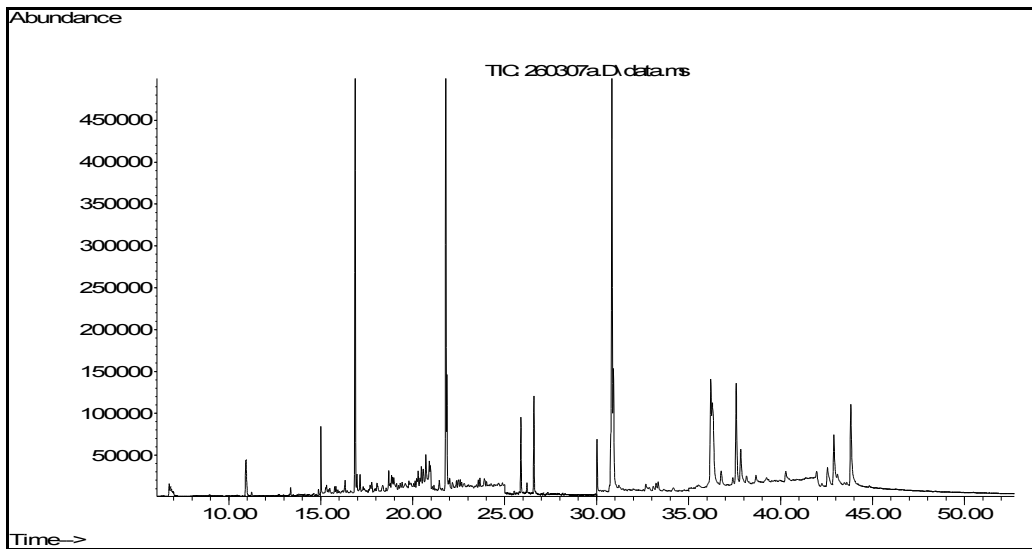


Şekil 5.6. Florisil optimizasyon çalışmasından elde edilen geri kazanımlar

Florisille örnekleri süzme işlemi yapılmadığı takdirde, GC-MS cihazında elde edilen kromatogramlarda çok sayıda yabancı pik ve yüksek bir zemin sinyali gözlenmektedir. Şekil 5.7 ve 5.8’de herhangi bir temizleme işlemi yapılmadan ve yapıldıktan sonra analiz edilen iki örnek arasındaki farklar görülmektedir;



Şekil 5.7. Temizleme işlemi yapılmamış bir örneğe ait kromatogram



Şekil 5.8. Temizleme işlemi yapılmış bir örneğe ait kromatogram

5.3.4. GC-MS parametrelerinin düzenlenmesi

Ölçülmeye hazır hale getirilen örnekler, derişimlerinin belirlenmesi amacıyla GC-MS (Agilent 6980 N GC - Agilent 5973 inert MS) cihazında analiz edilmiştir. GC-MS cihazında, 16 hedef PAH bileşğinin ve 4 vekil (surrogate) bileşğinin analizlerini yapıp, derişimlerini belirleyebilmek üzere geliştirilmiş bir ayırma ve bir data analiz metodu hazırlanmıştır. 16 hedef PAH bileşği (Ultra Scientific PM 610) ve 4 vekil (surrogate) bileşğinin (Accu Standard M-525 IS) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibrasyon yapılmış, ardından “Seçilmiş İyon Monitorlama” (SIM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları 8 ayrı SIM penceresinde gruplandırılmıştır. Kalibrasyon için hazırlanan standartların derişimleri, her bir PAH bileşği için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları Çizelge 5.2’de gösterilmektedir. Çizelge 5.3’te ise GC-MS cihazı operasyon parametreleri özetlenmiştir.

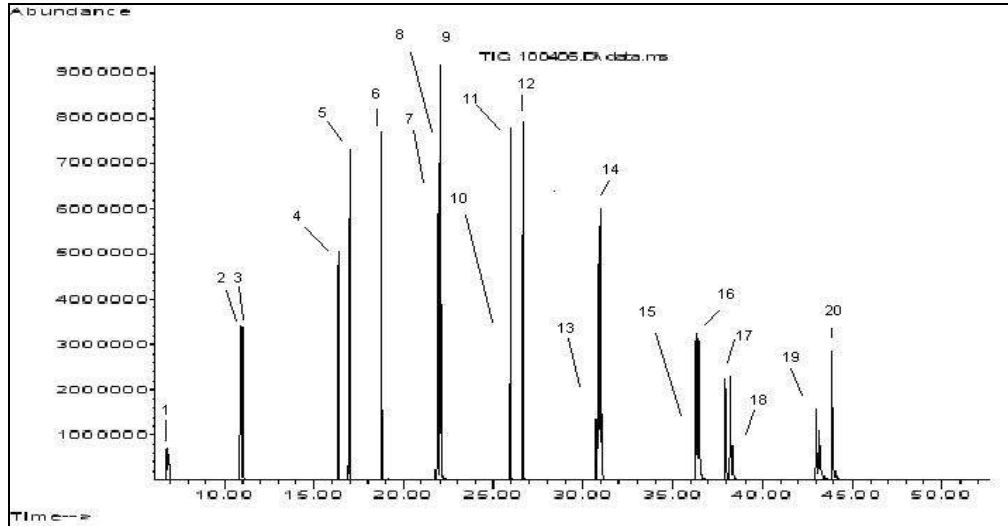
Çizelge 5.2. GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri

PAH’lar	İyonlar (m/z)	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppm)	Regresyon Katsayısı (r ²)
Nap	128, 127, 129	10,990	0,25 - 5	0,999
Acy	152,151,153	16,370	0,25 - 5	0,999
Ace	153, 154, 152	17,014	0,25 - 5	0,999
Flu	166, 165, 167	21,836	0,25 - 5	0,999
Phe	178, 176, 179	21,912	0,25 - 5	0,999
Ant	178, 176, 179	22,054	0,25 - 5	0,999
Flt	202, 200, 101	25,935	0,25 - 5	0,999
Pyr	202, 200, 101	26,642	0,25 - 5	0,999
BaA	228, 226, 229	30,846	0,25 - 5	0,998
Chr	228, 226, 229	30,998	0,25 - 5	0,999
BbF	252, 253, 126	36,326	0,25 - 5	0,996
BkF	252, 253, 126	36,409	0,25 - 5	0,998
BaP	252, 253, 126	37,942	0,25 - 5	0,992
Ind	276, 277, 138	42,989	0,25 - 5	0,983
DahA	278, 276, 139	43,187	0,25 - 5	0,990
BgP	276, 138, 277	43,914	0,25 - 5	0,993

Çizelge 5.3. GC-MS operasyon parametreleri

GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlığı, %5 Phenyl Methyl Siloxane, HP 5MS, kapiler kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam liner (Agilent Technologies)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1mL/dak
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	280°C
Fırın sıcaklığı	70°C (4 dak), 7°C /dak ile 250°C'ye (5 dak), 5°C/dak ile 300°C'ye (8dak)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi	Elektron impact, 70 eV
Kütle spektrometresi sıcaklığı	150 °C
Kütle spektrometresi kaynak sıcaklığı	230 °C

Çizelge 5.3'te belirtilen metodla analiz edilmiş 2ppm'lik bir PAH standardına ait kromatogram Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.9. 2 ppm'lik bir kalibrasyon standardına ait kromatogram

1)Nap, 2)Acy, 3)Ace d-10, 4)Ace, 5)Flu, 6)Phe d-10, 7)Phe, 8)Ant, 9)Flt, 10)Pyr, 11)BaA, 12)Chr d-10, 13)Chr, 14-BbF, 15-BkF, 16-BaP, 17)Per d-12, 18)Ind, 19)DahA, 20)BgP

GC-MS’de daha hassas analizler yapabilmek için Seçilmiş İyon Monitorlama (SIM) modunda çalışılmıştır. Birbirlerine yakın zamanlarda dedektöre ulaşan bileşikler belirlenmiş ve kromotogram üzerinde bu bileşikler zaman ekseninde 7 gruba ayrılmıştır. Her bir seçilen zaman aralığı için, o aralıkta dedektöre ulaşan bileşiklere ait iyonlar cihaza tanıtılmış ve bu sayede olası girişim yapabilecek diğer bileşiklerin kromotogramdan çıkartılması sağlanmıştır. Her bir PAH bileşiği için bir ana iyon, 2 de yardımcı (yan) iyon seçilmiştir. Ana iyonlar, bileşiğin molekül kütleini temsil eden iyonlardır. Çizelge 5.4’te seçilen zaman aralıkları ve bu aralıklarda gelen bileşiklere ait iyonlar gösterilmektedir.

Çizelge 5.4. PAH analizleri için düzenlenen SIM parametreleri

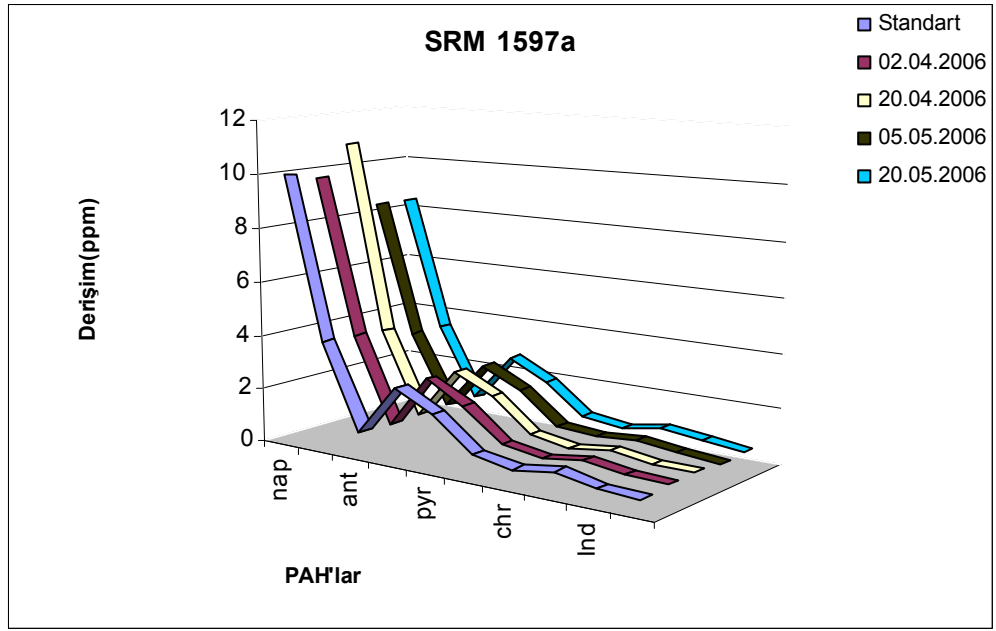
SİM Penceresi	Zaman periyodu (dak)	Monitorlanan İyonlar (m/z)	Bileşikler
1	8-12	127, 128, 129, 136	Nap,
2	12-15	151, 152, 153, 154, 160, 162, 164, 165, 166, 167	Acy, Ace d-10, Ace, Flu
3	15-21	176, 178, 179, 184, 187, 188, 189	Phe d-10, Phe, Ant
4	21-25	101, 200, 202	Flt, Pyr
5	25-30	120, 226, 228, 229, 236, 240, 241	BaA, Chr-d12, Chr
6	30-35	126, 132, 252, 253, 260, 264, 265	BbF, BkF, BaP, Per d-12
7	35-42	138, 139, 276, 277, 278, 279	Ind, DahA, BgP

5.3.5. Kalite kontrolü ve güvenilirlik

GC-MS cihazının kalibrasyon kontrolleri SRM 1597a olarak bilinen bir standart referans maddesi (NIST, SRM1597a) ile yapılmıştır. İçerisinde 10 farklı PAH bileşiğinin farklı derişimlerde bulunduğu bu standart referans maddesi laboratuarda seyreltilerek GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Cihazdan okunan değerlerle okunması gereken değerler karşılaştırılıp, kalibrasyonun uygun olduğuna karar verilmiştir. SRM 1597a enjeksiyonları rastgele zamanlarda tekrarlanarak cihazın tutarlılığının zamanla değişip değişmediği takip edilmiştir. Çizelge 5.5'te SRM 1597a ile yapılan bir analize ait sonuçlar, Şekil 5.10'da ise farklı zamanlarda yapılan enjeksiyonlara ait analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 5.5. SRM 1597a analiz sonuçları (ppm)

PAH'lar	Standart Derişimi	Cihazdan okunan derişim	% Hata
Nap	1000	830	17
Phe	400	365	8,75
Ant	87,4	88	0,69
Flt	278	285,5	2,7
Pyr	204	208,5	2,21
BaA	85,3	87,5	2,58
Chr	62	61	1,61
BaP	82,9	84,5	1,93
Ind	52,1	58,5	12,3
BgP	46,5	49,5	6,45



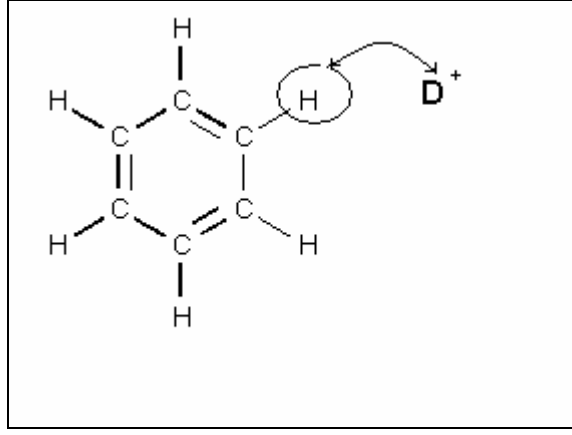
Şekil 5.10. Farklı zamanlarda yapılan SRM 1597a analizleri

Örneklerin ekstraksiyon, temizleme ve konsantre etme işlemlerinden geçerek GC-MS analizine hazır hale gelmeleri sırasında meydana gelebilecek kayıpları belirlemek için ise döteryumla özel olarak işaretlenmiş vekil (surrogate) bileşikler kullanılmıştır (Accu Standard M-525 IS). Ekstraksiyona başlamadan hemen önce örneklerin üzerlerine 1'er µg enjekte edilen vekil bileşiklerin analiz sonucu miktarları belirlenip, her birinin geri kazanımı ayrı ayrı hesaplanarak, benzer özellik gösterdiği hedef PAH'ların derişimlerinin hesaplanmasında kullanılacak olan düzeltme katsayıları belirlenmiştir. Kullanılan vekil bileşikler ve temsil ettikleri hedef PAH'lar Çizelge 5.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 5.6. Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan vekil bileşikleri

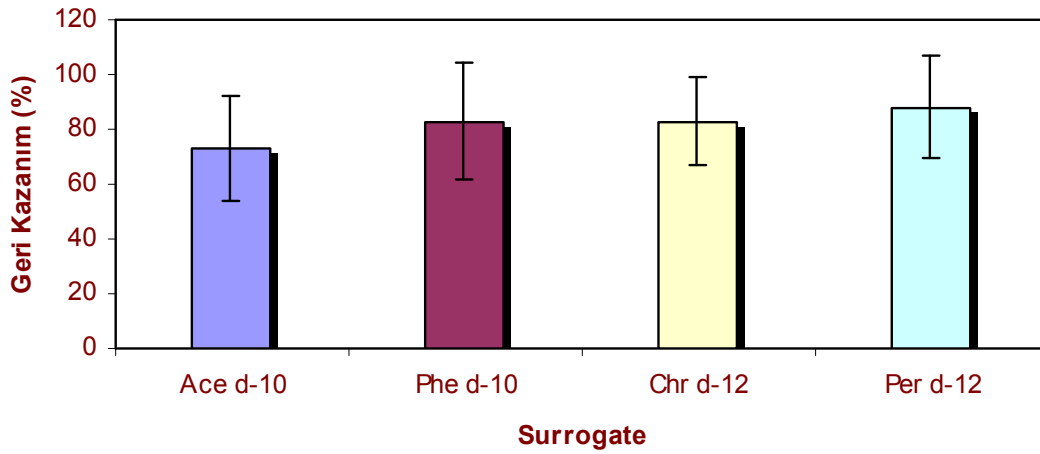
Ace d-10	Nap, Acy, Ace, Flu
Phe d-10	Phe, Ant
Chr d-12	Flt, Pyr, BaA, Chr
Per d-12	BbF, Ind, DahA, BgP, BaP, BkF

Vekil bileşikler doğada bulunmayan, laboratuvar koşullarında doğal bileşiklerden bir yada birden fazla hidrojen atomunun çıkartılarak, yerlerine döteryum bağlanmasıyla üretilen özel bileşiklerdir. Şekil 5.11’de bu işlem basitçe açıklanmaktadır.



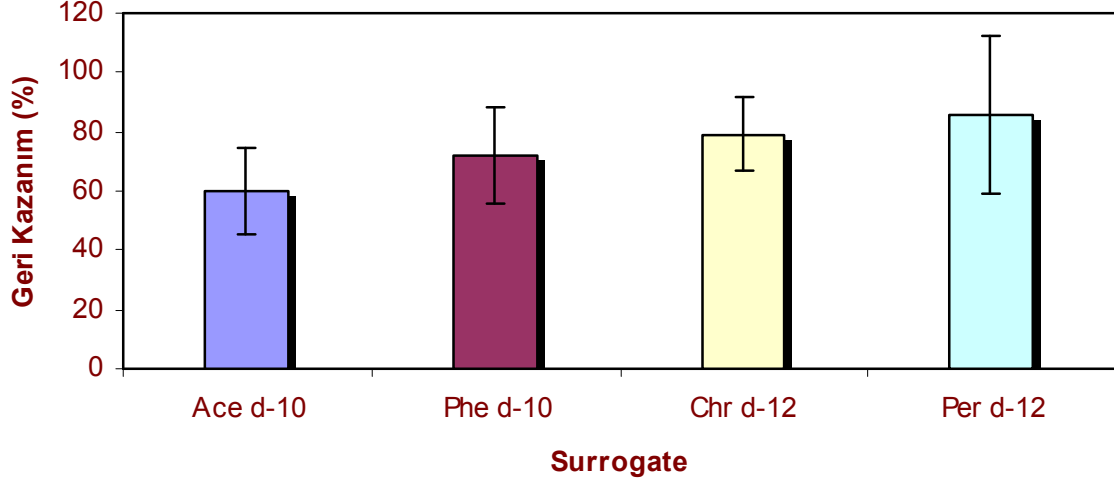
Şekil 5.11. Bileşiklerdeki hidrojen atomunun döteryumla değiştirilmesi

Şekil 5.12 ve 5.13’te Eskişehir ilinde yapılan örnekleme çalışmalarına ait vekil geri kazanım oranları % cinsinden gösterilmektedir.



Şekil 5.12. PUF kartuşları için vekil % geri kazanım oranları

Dikey çizgiler +/- standart sapmaları göstermektedir



Şekil 5.13. Filtreler için vekil % geri kazanım oranları
Dikey çizgiler +/- standart sapmaları göstermektedir

Kalibrasyon kontrollerinin ardından PAH bileşikleri için GC-MS cihazının dedeksiyon limiti belirlenmiştir. Dedeksiyon limitini belirleyebilmek amacıyla cihazda her bileşik için Sinyal / Gürültü oranları hesaplanmış, daha sonra Sinyal / Gürültü oranının 3'e eşit olduğu derişimler belirlenmiştir. Bu noktalar PAH bileşikleri için Dedeksiyon Limitleri'ni (LOD) vermektedir. LOQ değerleri ise kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimler olarak ifade edilmekte, analitik olarak Sinyal / Gürültü oranının 10'a eşit olduğu derişimlerin belirlenmesiyle hesaplanmaktadır (Karakaş, 2006). Hesaplanan metod dedeksiyon limitleri (LOD'ler) ve metod hesaplama limitleri (LOQ'lar) Çizelge 5.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 5.7. PAH bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

PAH'lar	S/N	LOD(ng)	LOD(ng/m ³)	LOQ(ng /m ³)
Nap	236,2	3,6	0,0133	0,0444
Ace	154,5	3,5	0,0131	0,0437
Acy	127,5	2,4	0,0088	0,0294
Flu	333,1	1,4	0,0051	0,0169
Phe	305,7	2,2	0,0081	0,0270
Ant	92	8,2	0,0305	0,1018
Flt	394,2	2,3	0,0086	0,0285
Pyr	312,4	2,9	0,0108	0,0360
BaA	429,4	2,8	0,0150	0,0349
Chr	649,2	1,8	0,0066	0,0219
BbF	462,3	5,7	0,0214	0,0713
BkF	158,5	13,8	0,0518	0,1726
BaP	347,6	6,6	0,0246	0,0819
Ind	217,5	10,3	0,0388	0,1292
DahA	158,5	9,1	0,0340	0,1135
BgP	360,3	6,2	0,0231	0,0770

6. BULGULAR

6.1. Atmosferik Derişimler

6.1.1. Kış mevsimi örnekleme sonuçlarının istatistiksel değeriendirilmesi

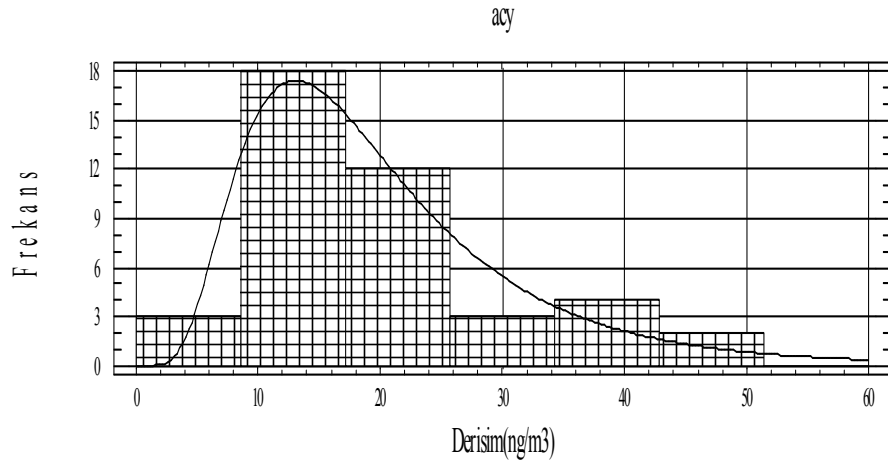
Örnekleme PUF örnekleycisi kullanılarak yapıldığından herbir örnekleme yapılan gün için hem gaz hem de partikül faz PAH derişimleri ayrı ayrı belirlenmiştir. Elde edilen veri setinin dağılımının incelenmesinde günlük bazda elde edilen gaz ve partikül derişimleri toplanarak toplam PAH derişimi olarak ifade edilmiştir. Kış mevsiminde Eskişehir’de ölçülen 16 hedef PAH bileşiminin derişimleri temel istatistiksel teknikler kullanılarak incelenmiş ve bulgular Çizelge 6.1’de özetlenmiştir. Kış örneklerinde ölçülen en yüksek derişimlerin phenanthrene, fluorene, flouranthene, pyrene ve acenaphthene bileşiklerine ait olduğu çizelgede açıkça görülmektedir. Örneklerin standart sapma değeri de birbirlerinden farklılık göstermektedir. Bu sonuçlara bakılarak ölçülen PAH bileşiklerinin kaynaklarının birbirlerinden farklı olduğu yorumu yapılabilir.

Çizelge 6.1. Kış dönemi örneklerine ait istatistiksel analizlerin özeti (derişimler ng/m³ olarak ifade edilmiştir)

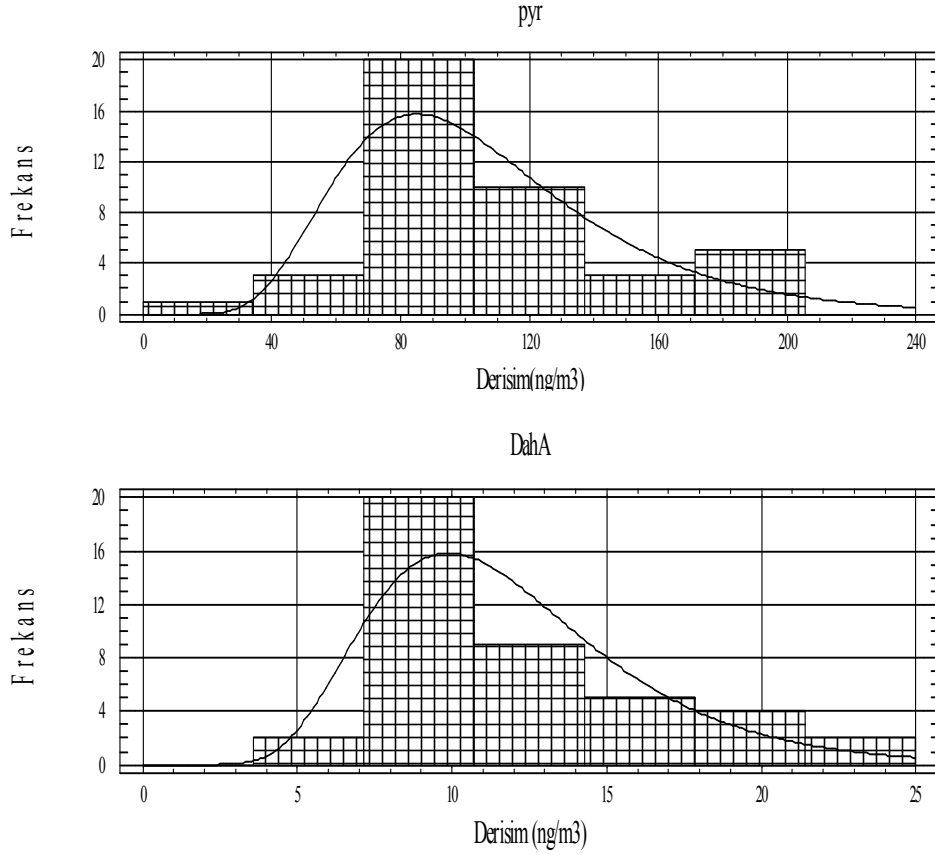
PAH’lar	Örnek Sayısı	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Medyan	Geometrik Ortalama	Minimum	Maksimum
Nap	42	66,5	32,1	61,3	59	19,3	154,8
Ace	42	108	73,3	89,1	84,6	13,5	287,9
Acy	42	20,3	11,3	17,2	17,6	4,8	50,5
Flu	42	161,4	78	167,5	137,9	18	301,1
Phe	42	262,5	73,2	252,3	252,5	129,9	436,4
Ant	42	77	35	73,7	67,8	14,6	149,4
Flt	42	121,7	43,6	114,9	114	34,9	222
Pyr	42	106,9	40,3	99,3	99,4	29,7	195,6
BaA	42	45,4	24	39,3	39,8	12,9	105,9
Chr	42	50,4	25,7	44	44,4	11,7	111,3
BbF	42	44,1	25,1	37,2	38	10,5	105,7
BkF	42	24,6	11,5	21,4	22,2	7,7	53,7
BaP	42	30	17,9	26	25,8	9,8	79,1
Ind	42	27,4	14,3	23,1	24,3	9	63,3
DahA	42	12	4,6	10,4	11,2	6,1	23,2
BghiP	42	26,6	13,1	22,5	23,8	8,5	60,4

Bütün PAH bileşikleri için frekans histogramları çizilmiş ve örnekleme dönemi boyunca elde edilen değerlerin dağılımı incelenmiştir. Normal dağılıma sahip bir veri setini incelerken aritmetik ortalama ve standart sapma değerleri kullanılabilir. Fakat atmosferik kirleticilerin derişimleri meteorolojik parametreler, kirletici kaynaklarının çeşitliliği gibi birçok farklı etkene de bağlı olduğundan, genelde log-normal bir dağılım gösterirler. Veri setinin dağılımını incelemeye kullanılan yöntemlerden birisi; geometrik ortalama ve medyan değerlerinin sayısal yakınlığını kontrol etmektir. Çizelge 6.1’de görüldüğü üzere, geometrik ortalama ve medyan değerleri birbirlerine çok yakın ve çoğunlukla aritmetik ortalamadan küçüktür. Bu durum, verinin log-normal dağılıma sahip olduğunu göstermektedir (Gaga, 2004).

Kış döneminde ölçülen PAH bileşikleri için frekans histogramları çizilmiş ve dağılımlar incelenmiştir. Dağılım Statgraphics Versiyon 1 paket programında incelenmiştir. Analiz sonucu elde edilen sabitler Çizelge 6.2’de özetlenmektedir. Acenaphtylene, pyrene ve dibenzo(a,h)anthracene bileşiklerine ait frekans histogramları ise Şekil 6.1’de görülmektedir.



Şekil 6.1. Acenaphtylene, pyrene ve dibenzo(a,h)anthracene bileşiklerine ait frekans histogramları



Şekil 6.1.(Devam) Acenaphtylene, pyrene ve dibenzo(a,h)anthracenene bileşiklerine ait frekans histogramları

Skewness, veri setinin simetri ve şeklini tanımlar. Skewness katsayıları -2 +2 aralığından uzaklaştıkça, normal dağılımdan uzaklaşılır. Sıfırdan büyük Skewness katsayıları sağa çarpık, sıfırdan küçükler ise sola çarpık bir seriyi ifade eder. Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi, Skewness katsayıları sıfırdan büyük, yani seri sağa çarpıktır. Kurtosis ise serinin sivriliğini tanımlayan bir ölçüdür. Kurtosis katsayıları da normal dağılım için -2 +2 arasında değişmektedir. Kolgomorov-Smirnow testi, hipotetik dağılım ile birikimli basit dağılım fonksiyonlarını karşılaştırır. K-S DN değerleri, Statgraph programında hipotetik olarak log-normal dağılım seçilerek %95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. K-S DN değerleri kullanılarak alpha katsayıları hesaplanmıştır. Alpha değerinin %95 güven seviyesi için kritik değeri 1,36’dır. Alpha değerleri ;

$$\text{Alpha} = [\sqrt{N} + 0,12 + (0,11/\sqrt{N})] \times \text{DN} \dots\dots\dots(6.1)$$

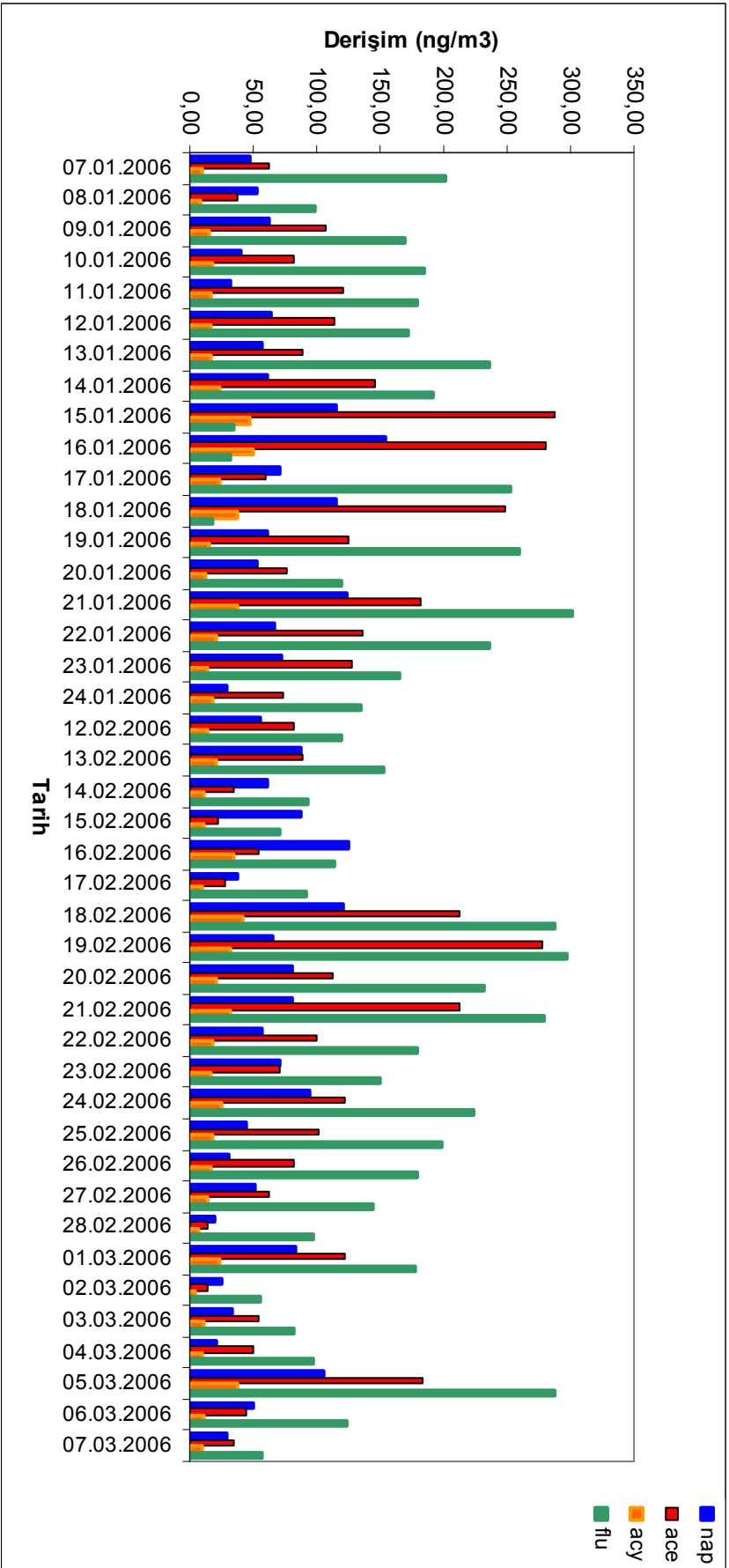
formülüyle hesaplanır (Gaga, 2004). Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi kış mevsimi örnekleri için bütün alpha değerleri 1,36’nın altındadır. Bu durum veri setinin dağılımının log-normal olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.2. Kış dönemi örneklerine ait Kolgomorov-Smirnov DN, Skewness ve Kurtosis katsayıları

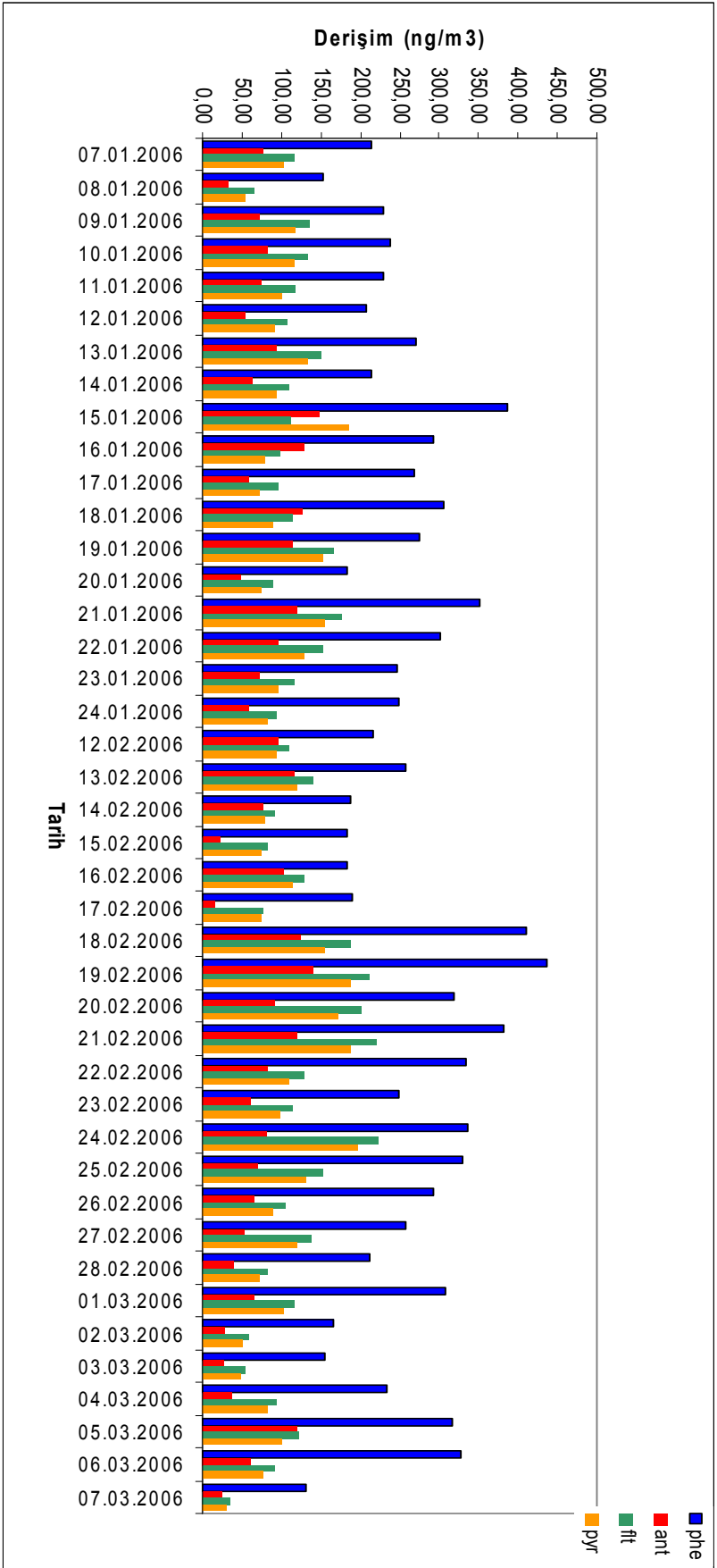
PAH’lar	KS-DN	Skewness	Kurtosis	Alpha	Dağılım
Nap	0,093	1,46	0,48	0,62	Log-normal
Ace	0,076	1,93	0,53	0,50	Log-normal
Acy	0,074	1,96	0,88	0,49	Log-normal
Flu	0,077	0,2	-1,5	0,51	Log-normal
Phe	0,074	0,78	-0,4	0,49	Log-normal
Ant	0,139	0,31	-1,32	0,92	Log-normal
Flt	0,085	1,25	0,62	0,56	Log-normal
Pyr	0,104	1,21	0,10	0,69	Log-normal
BaA	0,080	1,85	0,74	0,53	Log-normal
Chr	0,064	1,70	0,53	0,42	Log-normal
BbF	0,071	1,97	0,71	0,47	Log-normal
BkF	0,074	1,70	0,42	0,49	Log-normal
BaP	0,104	2,29	1,52	0,69	Log-normal
Ind	0,087	1,94	0,60	0,58	Log-normal
DahA	0,108	1,77	0,21	0,71	Log-normal
BghiP	0,082	1,90	0,69	0,59	Log-normal

6.1.2. Kış mevsimi atmosferik PAH derişimleri

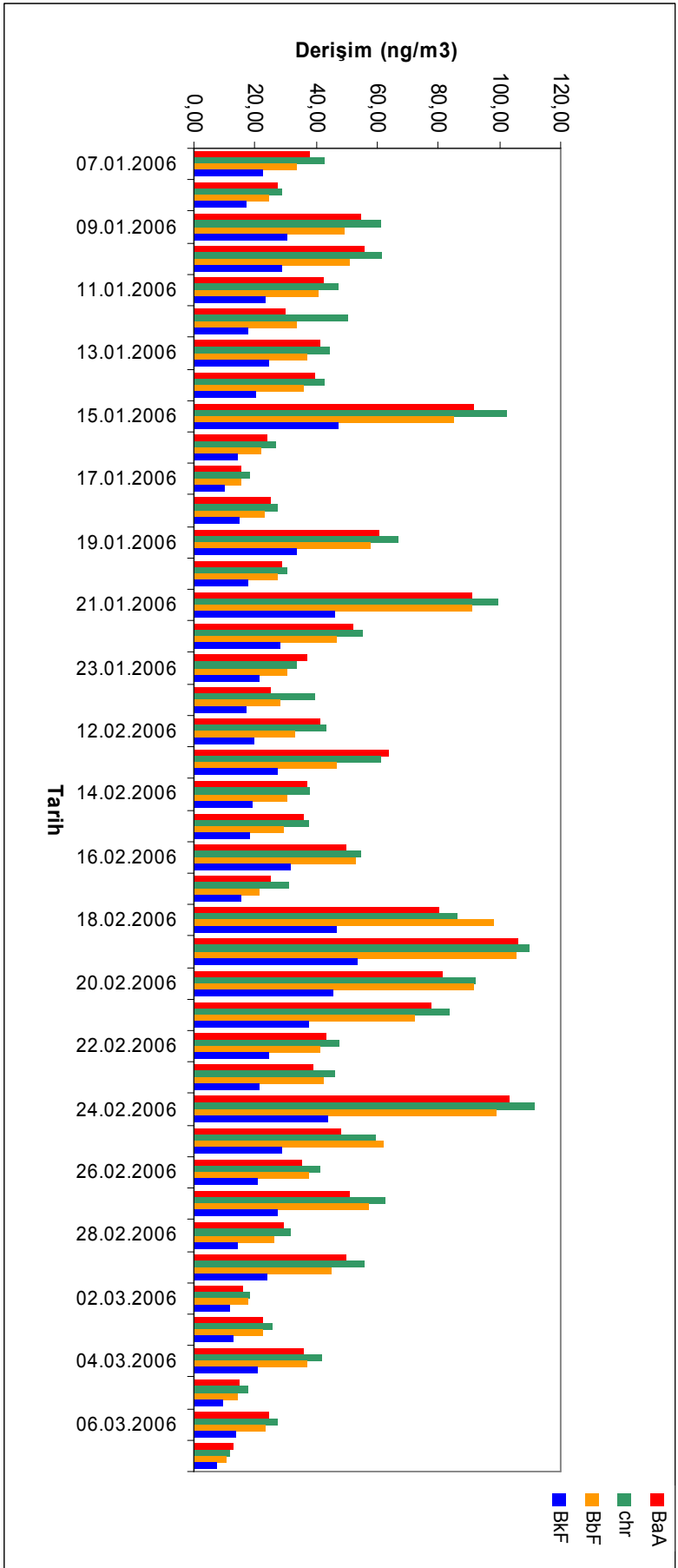
Eskişehir’de 2006 yılının kış aylarında yapılan örnekleme çalışmasında US-EPA’nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH bileşiminin derişimleri 3 aylık bir zaman periyodunda incelenmiştir. Elde edilen günlük veriler Şekil 6.2; 6.3; 6.4 ve 6.5’te özetlenmektedir.



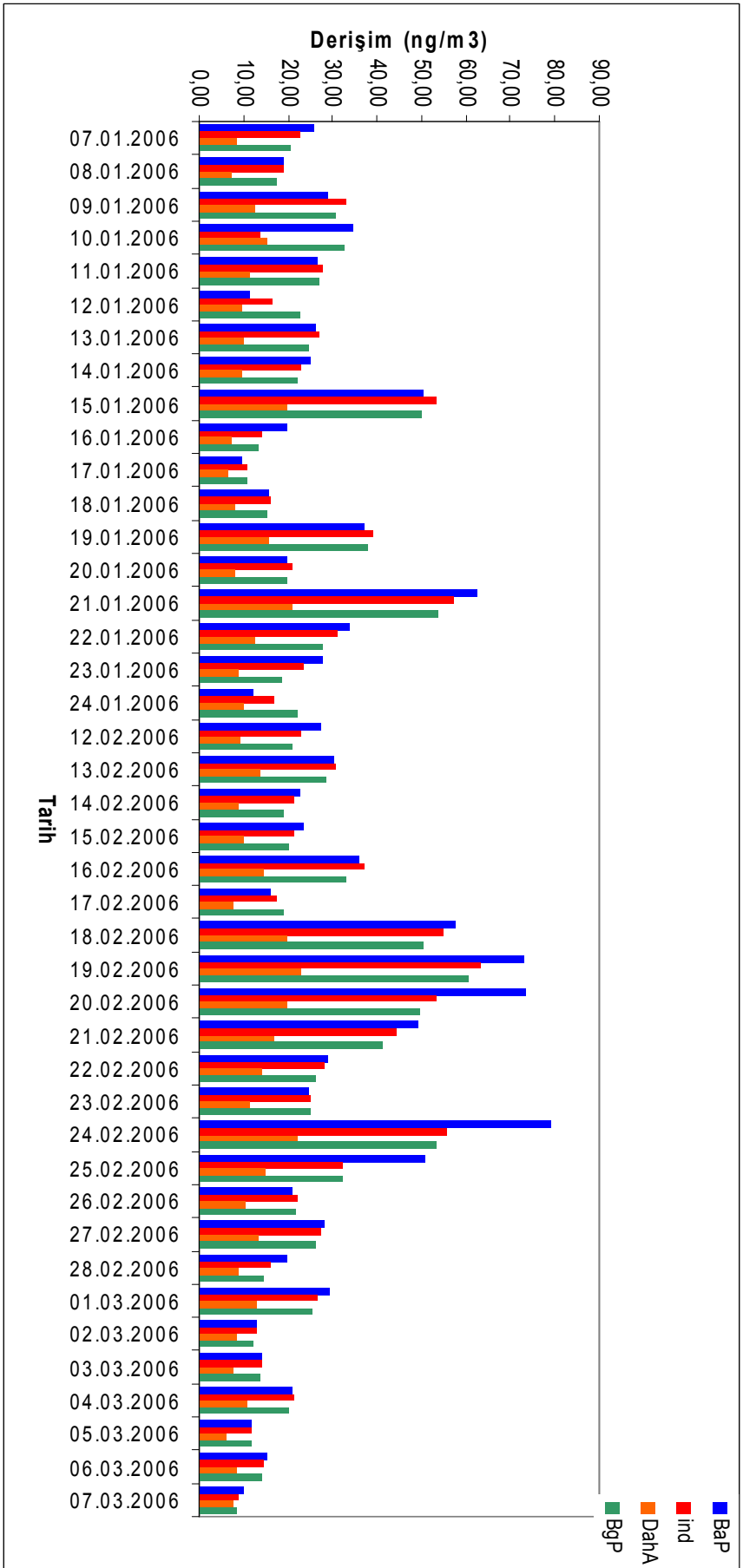
Şekil 6.2. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri I (günlük)



Şekil 6.3. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri II (günlük)

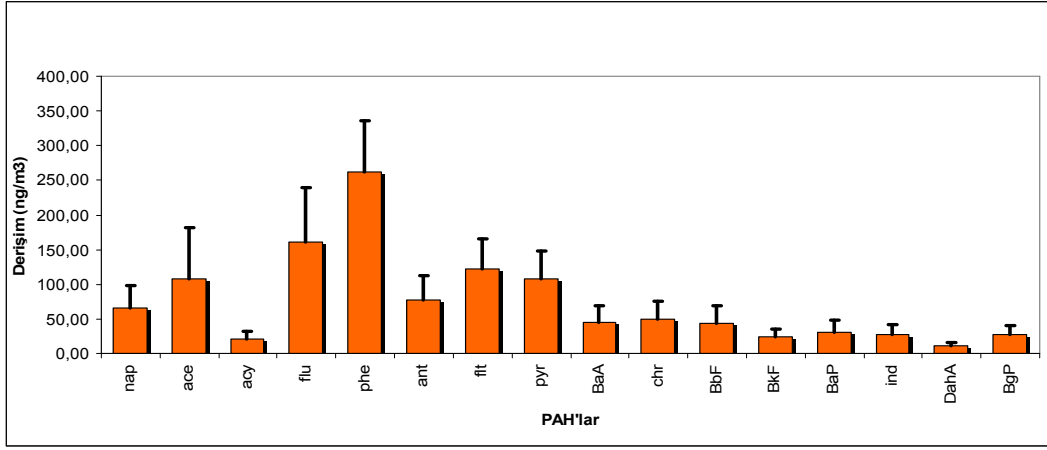


Şekil 6.4. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri III (günlük)

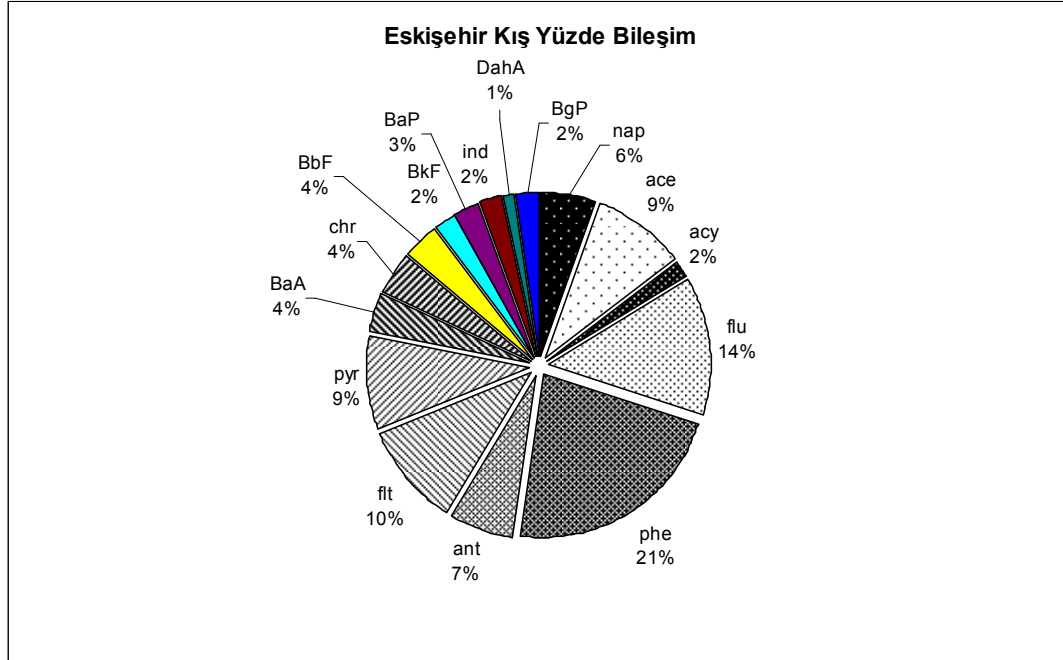


Şekil 6.5. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH derişimleri IV (günlük)

Şekil 6.6'da kış mevsiminde ölçülen atmosferik PAH bileşiklerinin ortalama değerleri görülmektedir. Şekil 6.7'de ise kış mevsiminde ölçülen PAH bileşiklerinin toplam PAH derişimindeki yüzde payları görülmektedir. Bu iki şekilden kış mevsiminde ölçülen baskın PAH bileşiklerinin phenanthrene (%21; ortalama 260 ng/m³), fluorene (%15; ortalama 170 ng/m³) ve flouranthene (%10; ortalama 135 ng/m³) olduğu görülmektedir.

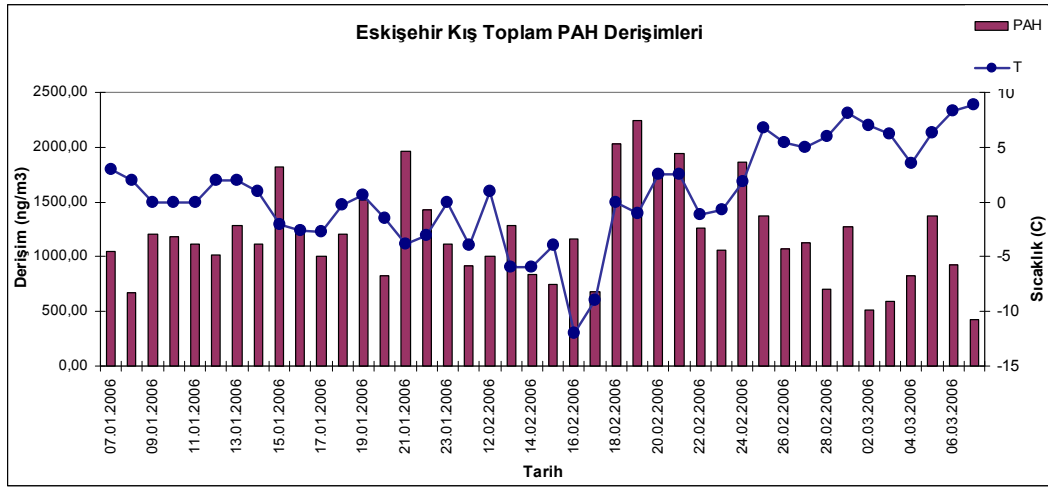


Şekil 6.6. Eskişehir kış mevsimi toplam ortalama PAH derişimleri



Şekil 6.7. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH bileşikleri yüzde dağılımları

Şekil 6.8’de ise kış mevsiminde ölçülen günlük toplam atmosferik PAH bileşiklerinin hava sıcaklığına bağlı değişimleri görülmektedir. Şekil 6.8’den dış ortam sıcaklığıyla atmosferik toplam PAH derişimlerinin ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu durum kış mevsiminde azalan sıcaklıkla beraber artan yakıt tüketimi ile ilişkilidir. Öte yandan kış mevsiminde karışma yüksekliğinin azalması da kirletici derişimlerinin derişimlerinin artmasına neden olmaktadır.



Şekil 6.8. Eskişehir kış mevsimi toplam PAH – sıcaklık grafiği

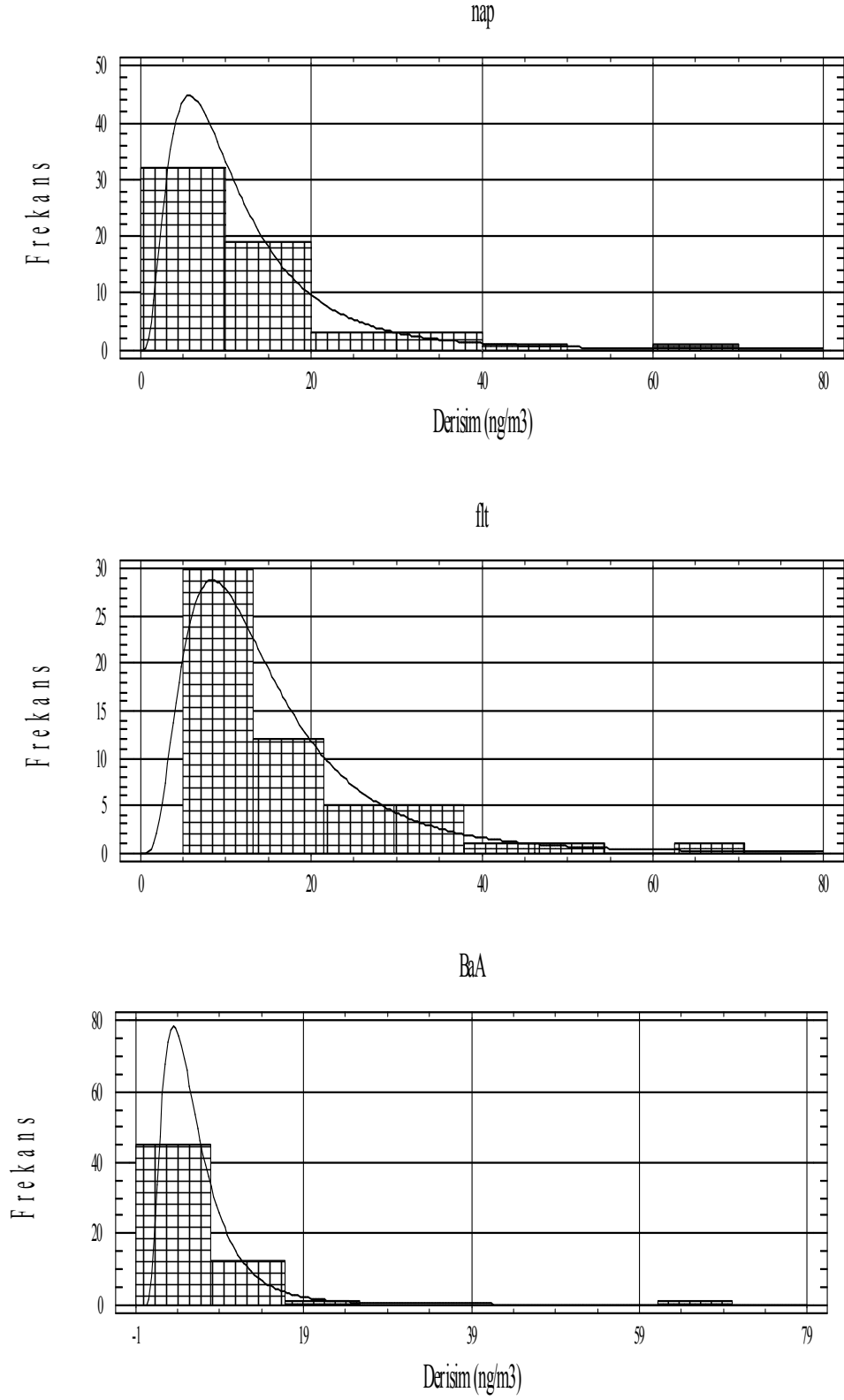
6.1.3. Yaz mevsimi örnekleme sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi

Yaz mevsiminde Eskişehir’de ölçülen 16 hedef PAH bileşiğinin derişimleri yine temel istatistiksel teknikler kullanılarak incelenmiş ve bulgular Çizelge 6.3’te özetlenmiştir. Yaz örneklerinde ölçülen en yüksek derişimlerin phenanthrene, flouranthene, pyrene ve naphthalene bileşiklerine ait olduğu çizelgede görülmektedir.

Çizelge 6.3. Yaz dönemi örneklerine ait istatistiksel analizlerin özeti (derişimler ng/m³ olarak ifade edilmiştir)

PAH'lar	Örnek Sayısı	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Medyan	Geometrik Ortalama	Minimum	Maksimum
Nap	59	12,64	11,40	9,64	9,58	3,22	64,39
Ace	59	5,41	6,14	3,55	3,98	1,43	37,01
Acy	59	1,34	0,67	1,17	1,21	0,58	3,94
Flu	59	8,56	9,78	5,29	6,30	1,76	54,59
Phe	59	35,50	22,06	28,61	29,27	2,75	110,68
Ant	59	5,08	4,50	3,82	4,04	1,06	25,89
Flt	59	14,90	9,60	11,01	12,45	2,49	49,64
Pyr	59	13,28	8,45	10,44	11,20	2,71	44,50
BaA	59	5,81	3,69	4,69	4,99	2,06	20,37
Chr	59	4,72	3,21	4,10	4,02	1,32	21,21
BbF	59	5,39	2,33	4,64	4,97	2,08	14,65
BkF	59	4,84	2,18	4,13	4,45	1,77	14,59
BaP	59	6,07	2,80	4,97	5,59	2,51	17,80
Ind	59	6,46	2,97	5,51	5,93	3,04	17,66
DahA	59	4,79	2,52	4,77	3,34	0,07	11,76
BghiP	59	5,87	2,39	5,04	5,46	2,50	13,98

Yaz mevsiminde ölçülen PAH bileşikleri için frekans histogramları çizilmiş ve örnekleme dönemi boyunca elde edilen değerlerin dağılımı incelenmiştir. Yaz mevsiminde de ölçülen PAH bileşiklerinin dibenzo(a,h)anthracene haricinde log-normal dağılım gösterdiği Şekil 6.9 ve Çizelge 6.4'te görülmektedir.



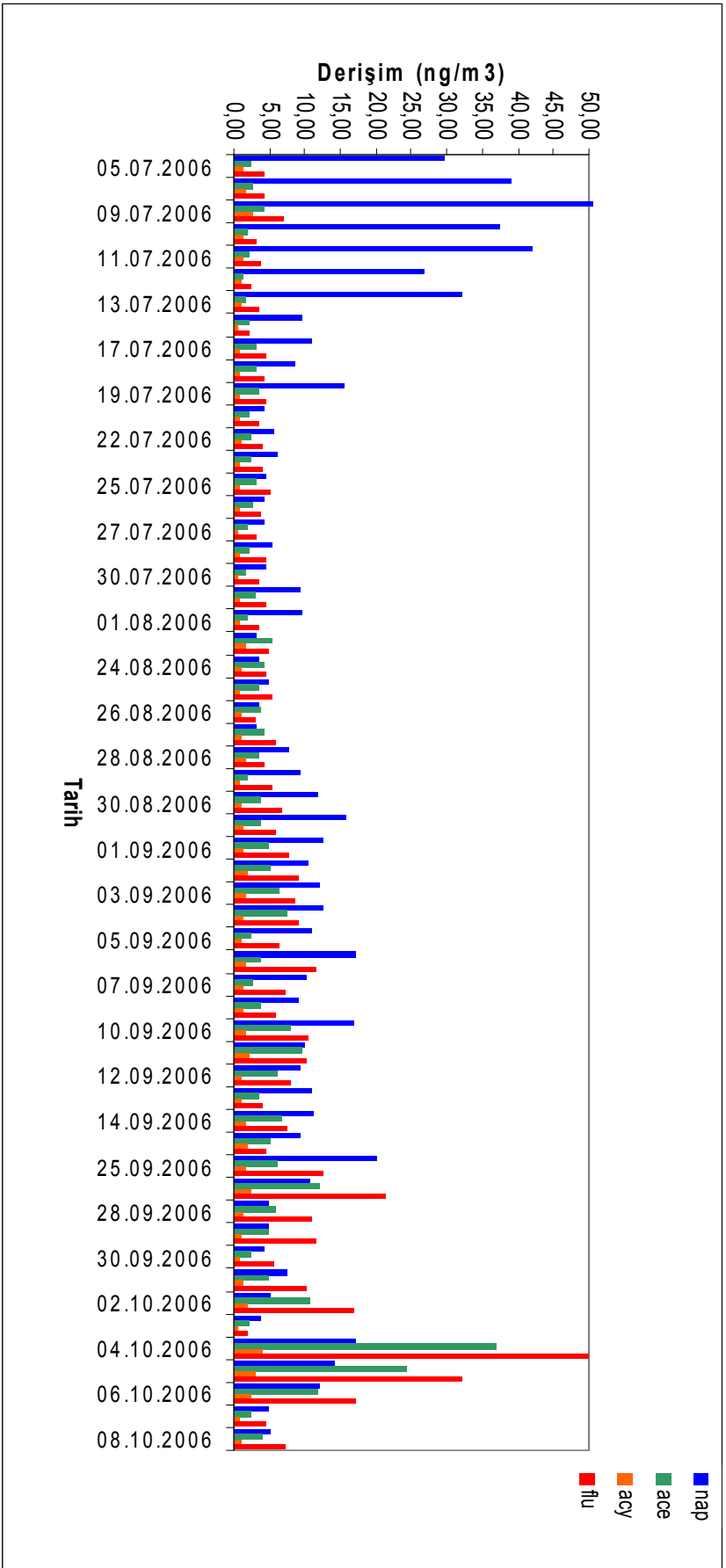
Şekil 6.9. Napthalene, flouranthene ve benzo(a,h)anthracenene bileşiklerine ait frekans histogramları

Çizelge 6.4. Yaz dönemi örneklerine ait Kolgomorov-Smirnov DN, Skewness ve Kurtosis katsayıları

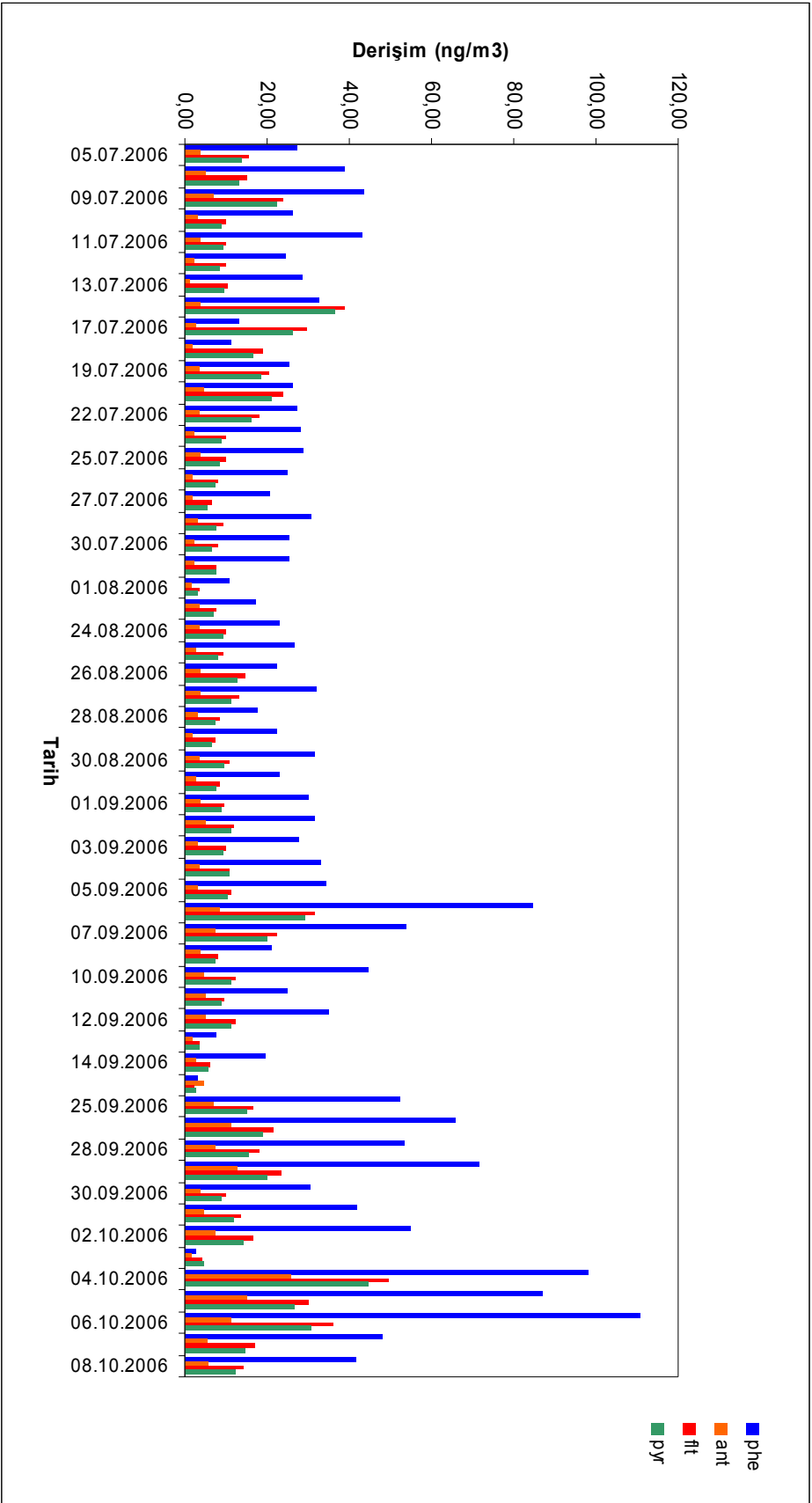
PAH'lar	KS-DN	Skewness	Kurtosis	Alpha	Dağılım
Nap	0,102	3,91	4,30	0,80	Log-normal
Ace	0,106	4,71	5,27	0,83	Log-normal
Acy	0,099	3,19	3,28	0,77	Log-normal
Flu	0,131	4,70	5,19	1,02	Log-normal
Phe	0,160	2,88	2,69	1,25	Log-normal
Ant	0,119	4,26	4,72	0,93	Log-normal
Flt	0,095	3,72	4,18	0,74	Log-normal
Pyr	0,090	3,93	4,50	0,70	Log-normal
BaA	0,130	5,42	6,09	1,02	Log-normal
Chr	0,111	4,98	5,73	0,87	Log-normal
BbF	0,097	2,90	3,73	0,76	Log-normal
BkF	0,095	3,41	4,04	0,74	Log-normal
BaP	0,151	3,44	3,81	1,18	Log-normal
Ind	0,101	3,16	3,24	0,79	Log-normal
DahA	0,279	0,57	0,85	2,18	Normal
BghiP	0,114	2,58	2,44	0,89	Log-normal

6.1.4. Yaz mevsimi atmosferik PAH derişimleri

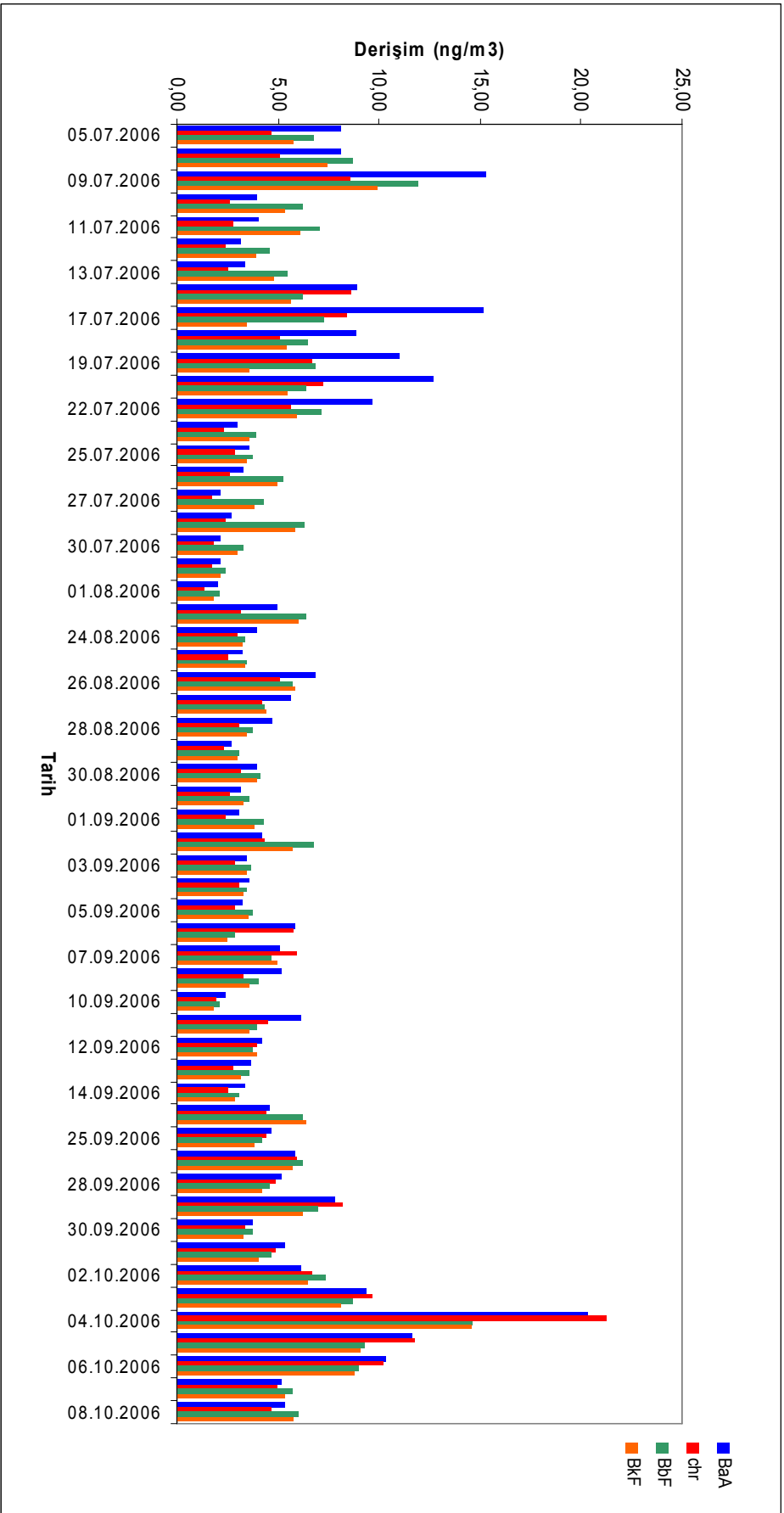
Eskişehir’de 2006 yılının yaz aylarında yapılan örnekleme çalışmasında US-EPA’nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH bileşiminin derişimleri 3 aylık bir zaman periyodunda incelenmiştir. Elde edilen günlük veriler Şekil 6.10; 6.11; 6.12 ve 6.13’te özetlenmektedir.



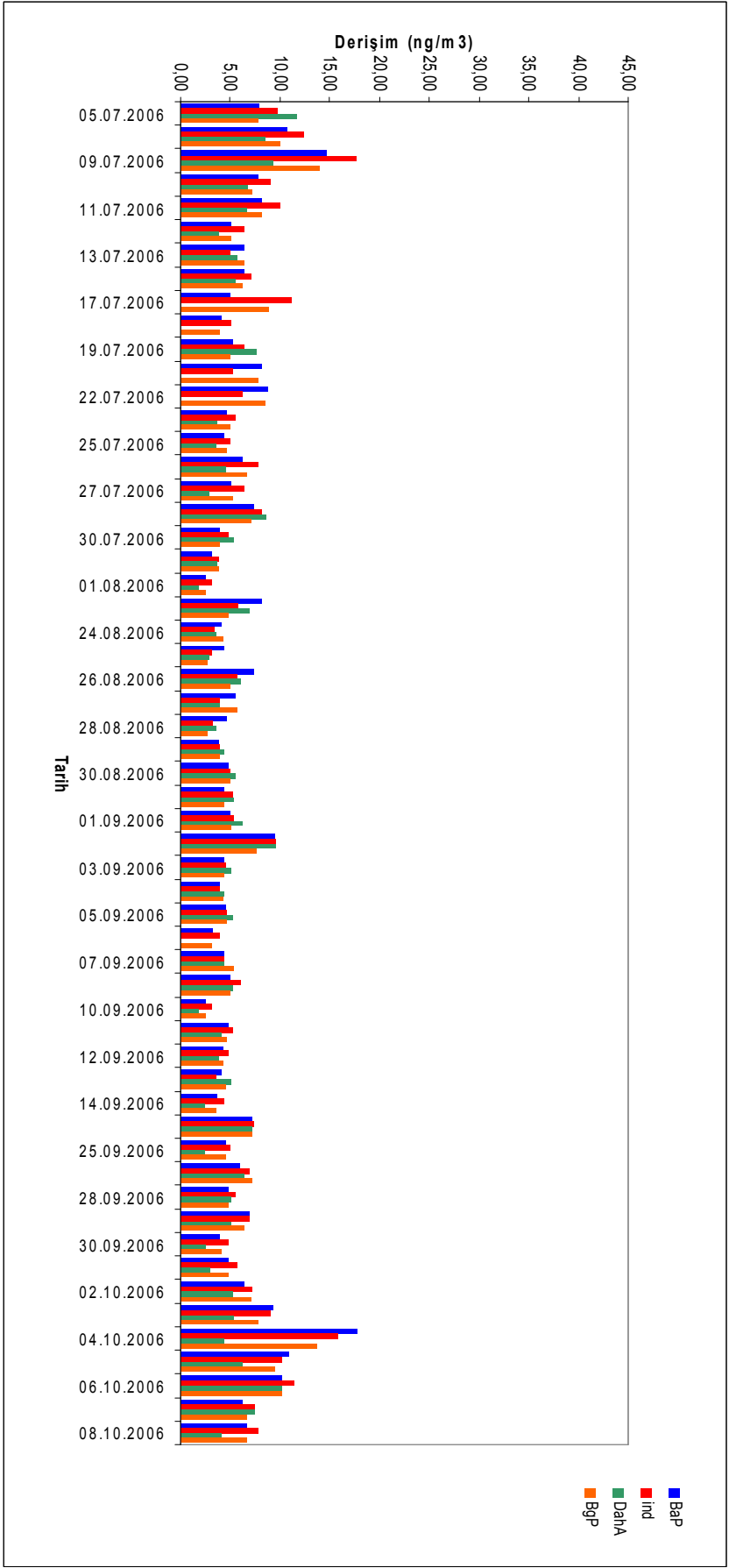
Şekil 6.10. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri I (günlük)



Şekil 6.11. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri II (günlük)

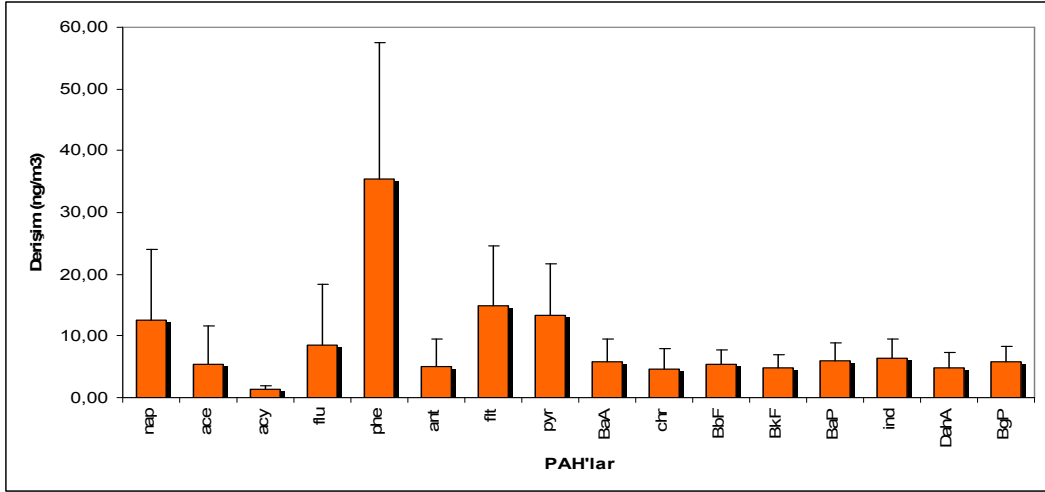


Şekil 6.12. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri III (günlük)

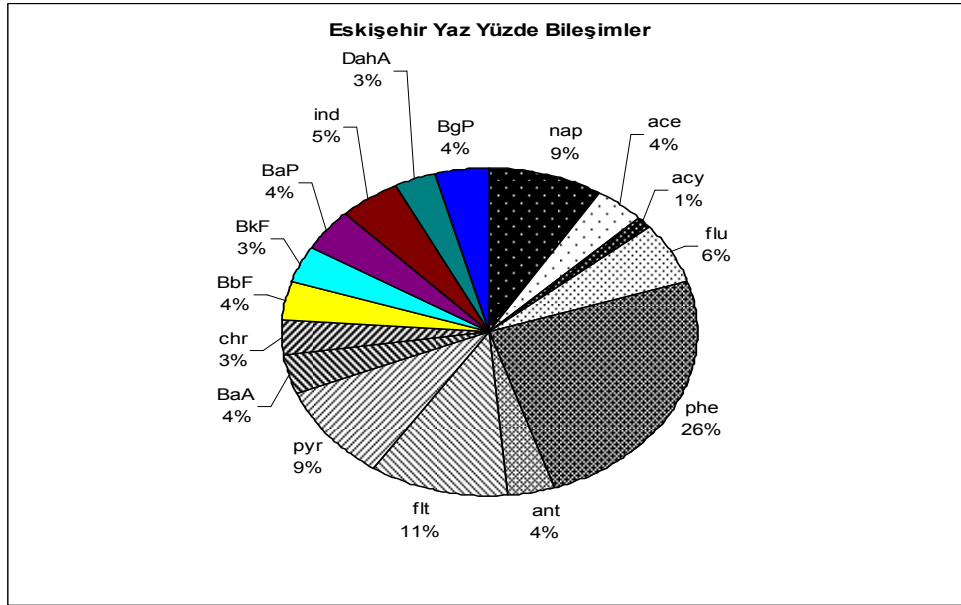


Şekil 6.13. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH derişimleri IV (günlük)

Şekil 6.14'te yaz mevsiminde ölçülen atmosferik PAH bileşiklerinin ortalama değerleri görülmektedir. Şekil 6.15'te ise yaz mevsiminde ölçülen PAH bileşiklerinin toplam PAH derişimindeki yüzde payları görülmektedir. Bu iki şekilden yaz mevsiminde ölçülen baskın PAH bileşiklerinin phenanthrene (% 26; ortalama 36 ng/m³), flouranthene (% 15; ortalama 111 ng/m³) ve pyrene (% 13; ortalama 9,5 ng/m³) olduğu görülmektedir.

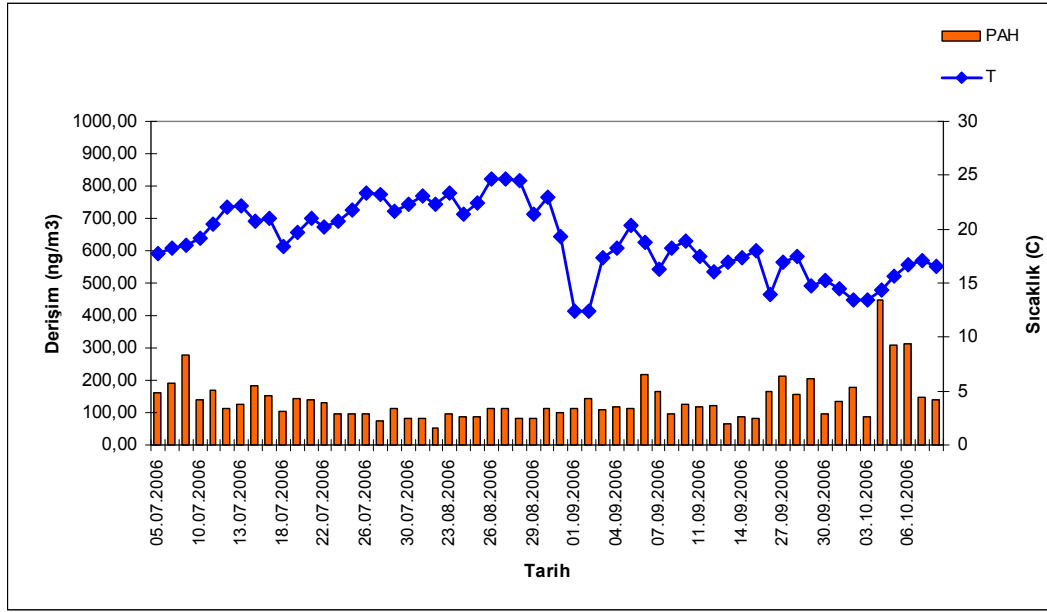


Şekil 6.14. Eskişehir yaz mevsimi toplam ortalama PAH derişimleri



Şekil 6.15. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH bileşikleri yüzde dağılımları

Şekil 6.16'da yaz mevsiminde ölçülen günlük toplam atmosferik PAH bileşiklerinin hava sıcaklığına bağlı değişimleri görülmektedir. Şekilden dış ortam sıcaklığıyla atmosferik toplam PAH derişimlerinin ters orantılı olduğu bir kez daha anlaşılmaktadır. Yaz mevsiminde evsel ısınma amaçlı fosil yakıt tüketiminin olmaması, atmosferik PAH derişimlerini kış mevsimindekilere göre gözle görülen bir oranda azaltmıştır.



Şekil 6.16. Eskişehir yaz mevsimi toplam PAH-sıcaklık grafiği

6.1.5. Meteorolojik parametreler ve gaz fazı PAH bileşikleri arasındaki ilişkiler

PAH bileşiklerinin atmosferik derişimleri meteorolojik parametrelerle, özellikle ortam sıcaklığıyla ilişkili olabilmektedir. Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz fazındaki derişimleri ile sıcaklık arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron eşitliğiyle açıklanmaktadır (Sofuoğlu ve diğerleri, 2001, Esen, 2006).

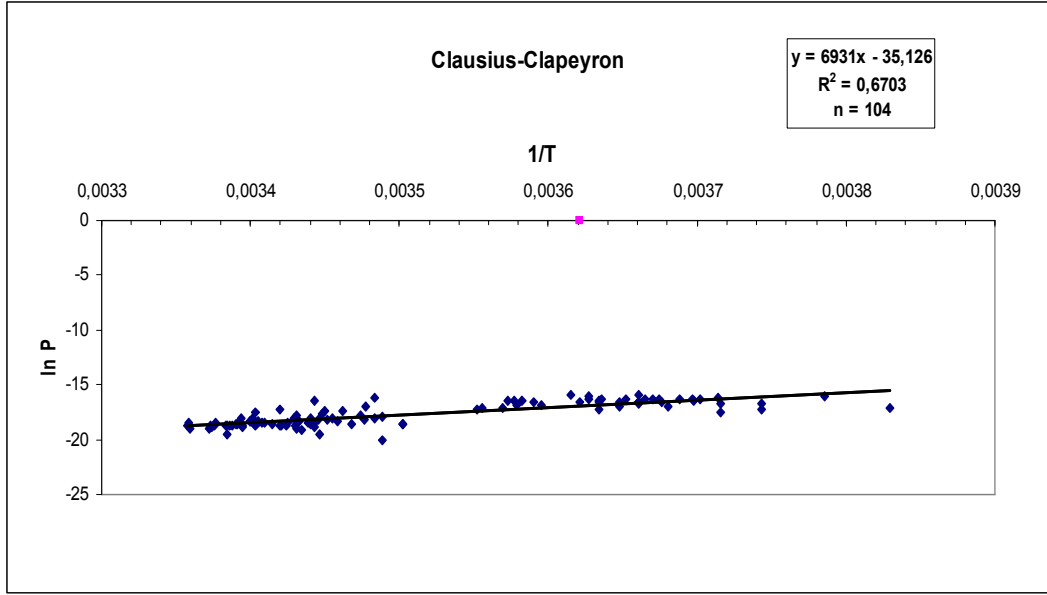
$$\ln P = (-\Delta H_v/R)(1/T) + \text{sabit}, \dots\dots\dots(6.2)$$

- P : Yarı uçucu organik bileşiğin gaz faz kısmi basıncı (atm),
ΔH_v : Buharlaşma entalpisi (kJ/mol),
R : Gaz sabiti (0,0821 L atm mol⁻¹ K⁻¹),
T :Örnekleme periyodunda ortalama atmosferik sıcaklık (K)

Denklem 6.2’de gaz faz derişimler ideal gaz denklemi gereği kısmi basınç (P, atm) olarak ifade edilmiş olup bu derişimlere karşılık gelen hava sıcaklığı (T, °K) ile ters orantılı olarak ilişkilendirilmiştir. Eğim değeri (m) ve kesme noktası değeri (b) bu lineer ilişki kullanılarak belirlenmiştir (Cindoruk, 2007).

$$\ln P = m(1/T) + b \dots\dots\dots(6.3)$$

Literatürde toplam PAH’lar için lnP & 1/T Clausius-Clapeyron diyagramında eğim değeri negatif (-8503, -4650) çıkarken, bu çalışmada pozitif (6931) bir değeri elde edilmiştir. Düşük eğim değeri PAH emisyon kaynaklarının uzak olduğunu, yüksek eğim değeri ise PAH emisyon kaynaklarının yakın olduğunu işaret etmektedir (Sofuoğlu ve diğerleri, 2001; Esen, 2006). Şekil 6.17’de görülen eğim değeri pozitif çıkmasının sebebi, bölgede ölçülen PAH bileşiklerinin kaynaklarının ölçüm noktasına yakın olması olarak açıklanabilir. Literatürde bizim çalışmamıza benzer şekilde pozitif eğim değeri elde edildiği çalışmalar mevcuttur (Sofuoğlu ve diğerleri, 2001; Sitaras ve diğerleri, 2004; Esen, 2006).



Şekil 6.17. Gaz fazı PAH'lar için Clausius-Clapeyron diyagramı

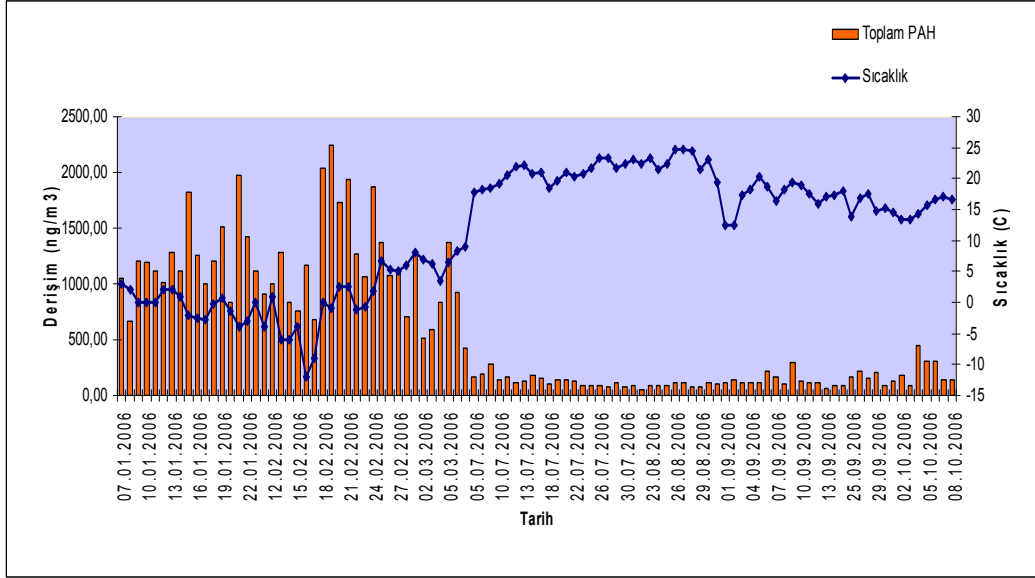
6.2. Yaz ve kış aylarında ölçülen PAH Derişimlerinin ve Profillerinin Karşılaştırılması

Çalışma kapsamında yaz ve kış aylarını kapsayan örnekleme yapılmıştır. Ölçülen PAH derişimlerinin mevsimsel bir eğilim gösterip göstermediğini anlamak amacıyla her iki periyotta ölçülen derişimler ve profilleri karşılaştırılmıştır.

6.2.1. Atmosferik PAH derişimlerinin karşılaştırılması

Eskişehir'de 2006 yılının kış ve yaz aylarında toplanan örnekler analiz edilmiş ve atmosferik PAH bileşiklerinin derişimleri belirlenmiştir. İki mevsimde yapılan örnekleme çalışmasından elde edilen önemli sonuçlardan biri; kış mevsiminde atmosferik PAH derişimlerinin çok yüksek seviyelerde olması, yaz mevsiminde ise ölçülen derişimlerin kış mevsiminde ölçülenlere oranla çok büyük bir azalma göstermesidir. Bu durumun gözlenmesinde kış mevsiminde azalan güneş ışığı şiddeti dolayısıyla fotokimyasal reaksiyonlarla bu bileşiklerin atmosferden gideriminin azalması etkilidir. Bunun yanında atmosferik karışma

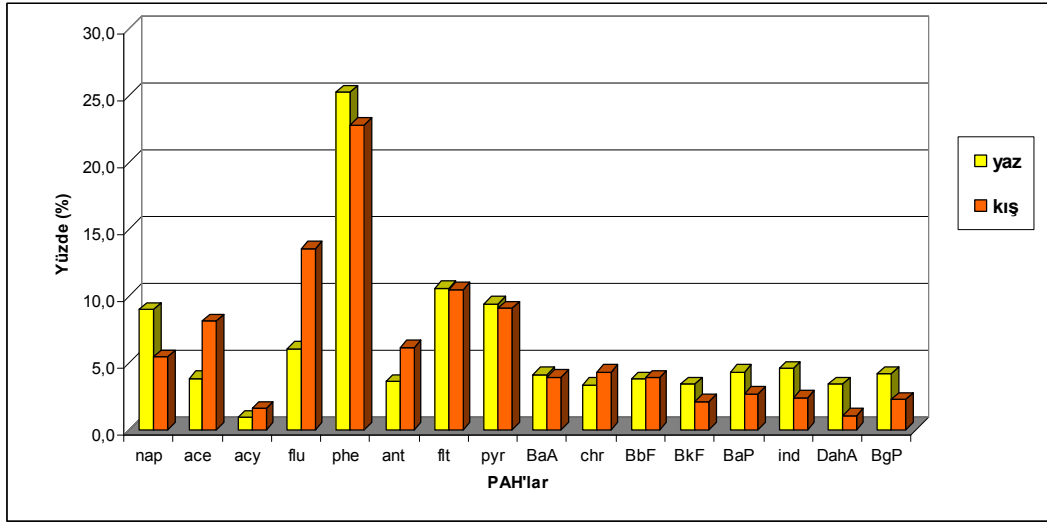
yüksekliğinin alçalması da bir miktar etkili olmakla beraber, en büyük etken evsel ısınma amaçlı fosil yakıt tüketimidir. Yaz ve kış mevsiminde ölçülen atmosferik PAH derişimleri arasındaki büyük fark, günlük toplam PAH derişimlerinin zamana bağı olarak gösterildiğı Şekil 6.18’de açıkça görülebilmektedir.



Şekil 6.18. Eskişehir kış-yaz toplam PAH derişimleri

6.2.2. Mevsimsel PAH profillerinin karşılaştırılması

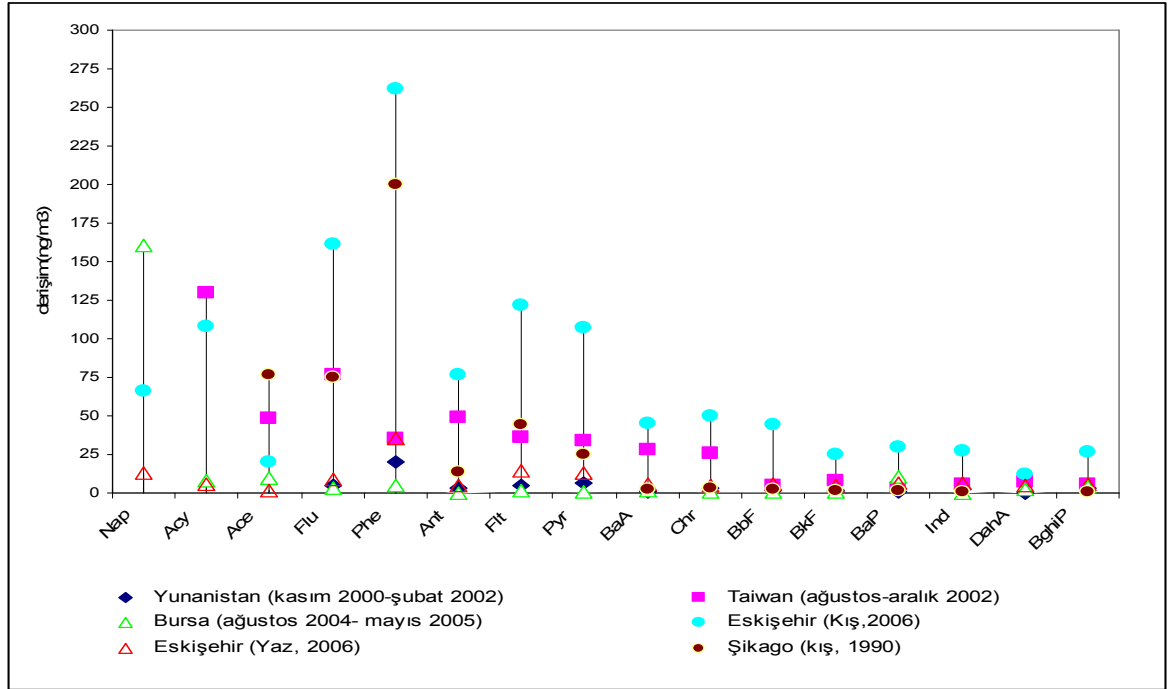
Eskişehir’de kış ve yaz aylarında ölçülen 16 hedef PAH bileşiklerinin toplam PAH derişimlerindeki ağırlıkları hesaplanmıştır. Buna göre Eskişehir’de kış mevsiminde PAH profillerine bakıldığında phenanthrene, flourene, flouranthene ve pyrene baskın PAH bileşikleri olarak görülmektedirler. Yaz mevsiminde ise derişimler düşmekte, fakat PAH profillerinde önemli bir değışim olmamaktadır. Eskişehir’de yaz mevsiminde baskın PAH bileşikleri phenanthrene, flourene, flouranthene ve pyrene olarak göze çarpmaktadır. Eskişehir’deki mevsimlik PAH profilleri Şekil 6.19’da görülmektedir.



Şekil 6.19. Eskişehir yaz ve kış mevsimleri PAH profilleri

6.2.3. Ölçülen PAH derişimlerinin literatür verileri ile karşılaştırılması

Çalışmada elde edilen PAH derişimleri literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmış ve Şekil 6.20’de gösterilmiştir.



Şekil 6.20. Eskişehir’de ölçülen PAH derişimlerinin literatürden derlenen verilerle karşılaştırılması

Literatür karşılaştırmasında Tsapakis ve Stephanou (2005) tarafından Heraklion (Yunanistanda) yapılan çalışma, Esen ve Taşdemir'in (2007) Bursa'daki çalışmaları, Fang ve arkadaşlarının (2004) Tayvan kentsel bölgesindeki çalışmaları, ve Odabaşı ve arkadaşlarının (1994) Chicago'daki çalışmaları referans alınmıştır. Şekil 6.20'de görüldüğü gibi Eskişehir kent merkezinde kış aylarında ölçülen PAH derişimleri literatürdeki değerlerin üstündedir. Öte yandan yaz derişimleri literatür verileriyle benzerlik göstermektedir. Bu durum kışın örnekleme noktası etrafındaki artan kömür kullanımı, meteorolojik şartların derişimleri arttıracak şekilde değişmesi ile ilişkilidir

6.3. Eskişehir İli İçin Ölçülen TSP Derişimleri ve PAH Bileşiklerinin Gaz-Partikül Dağılımları

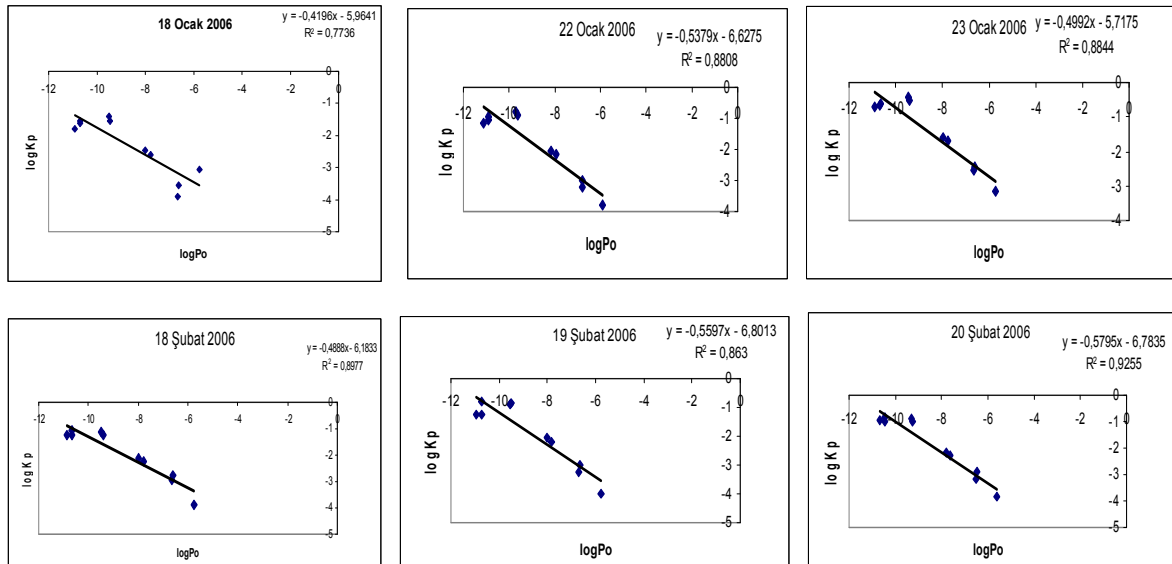
PAH'lar gaz ve partikül fazlarda bulunabilen yarı uçucu organik bileşiklerdir. Gaz ve partikül fazlar arasındaki dağılımları PAH'ların atmosferdeki davranışlarını, taşınımalarını ve giderilmelerini etkileyen en önemli mekanizmadır (Junge, 1977; Offenbergl ve Baker, 2002; Sitaras ve diğerleri, 2004; Esen, 2006). Bu sebeple Eskişehir'de kış ve yaz mevsimlerinde ölçülen atmosferik PAH bileşiklerinin gaz ve partikül fazlardaki derişimleri araştırılmıştır.

Dengedeki fazlar arasında kütle dağılımı denklem 3.1'de verildiği gibi bir dağılım katsayısı (K_p $m^3/\mu g$) ile açıklanır. Dağılım katsayısı ile P_L^0 (bileşiğin yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı) arasında doğrusal ilişki kurulduğunda denklem 3.5 elde edilir. Denklem 3.5'e göre PAH bileşikleri için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ 'ler grafiğe geçirilerek m_r ve b_r değerleri elde edilmiştir (Şekil 6.22, Şekil 6.23).

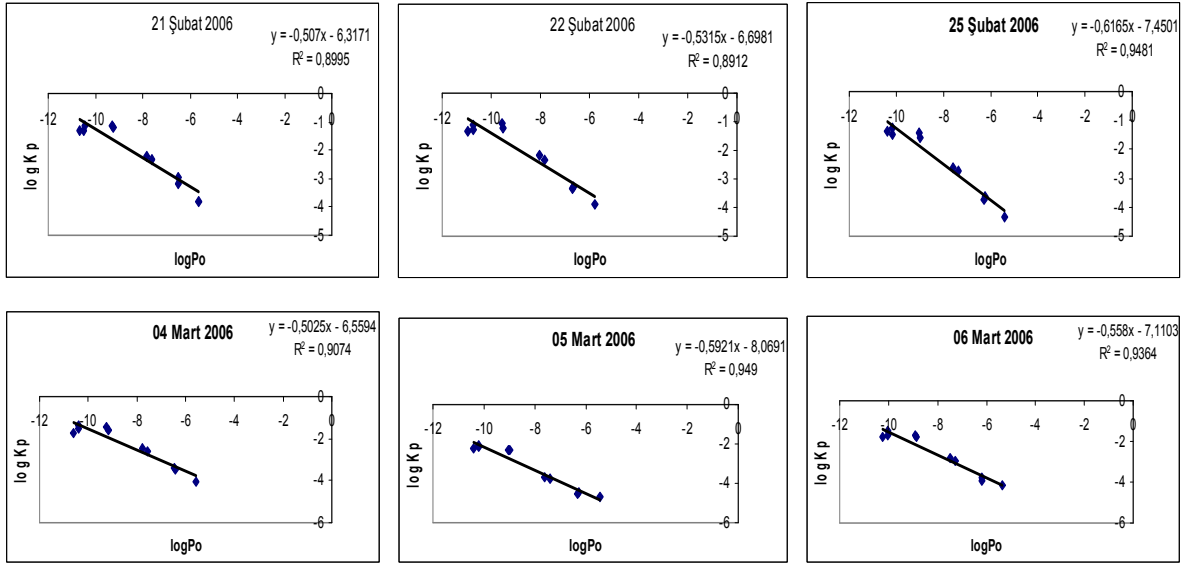
Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de Eskişehir kent merkezinde kış ve yaz mevsimlerinde alınan örneklerin $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri görülmektedir. m_r , P_L^0 - K_p grafiğinin eğim değeridir. Denge durumunda ve hiçbir örnekleme hatası olmaması şartlarında $m_r = -1$ olması gerekmektedir. Simcik ve arkadaşlarına (1998) göre hem adsorbsiyon hem de absorbsiyon durumlarında m_r eğim değeri aşağıdaki kabullerle -1'e yakın olur;

- Adsorbsiyon yaklaşımı için desorbsiyon ve buharlaşma entalpileri arasında fark ve bir bileşik sınıfı için adsorbsiyona elverişli bölge sayısı sabit kalmalıdır,
- Adsorbsiyon yaklaşımında, aktivite katsayıları bir bileşik sınıfı için sabit kalmalıdır,
- Desorbsiyon ve buharlaşma entalpileri arasındaki farkın bir bileşik sınıfı için sabit kalması beklenir ancak bunlar benzer atmosferik koşullar altında bütün atmosferik partiküller için kesin doğru değildir (Simcik ve diğerleri, 1998; Esen, 2006; Cindoruk, 2007).

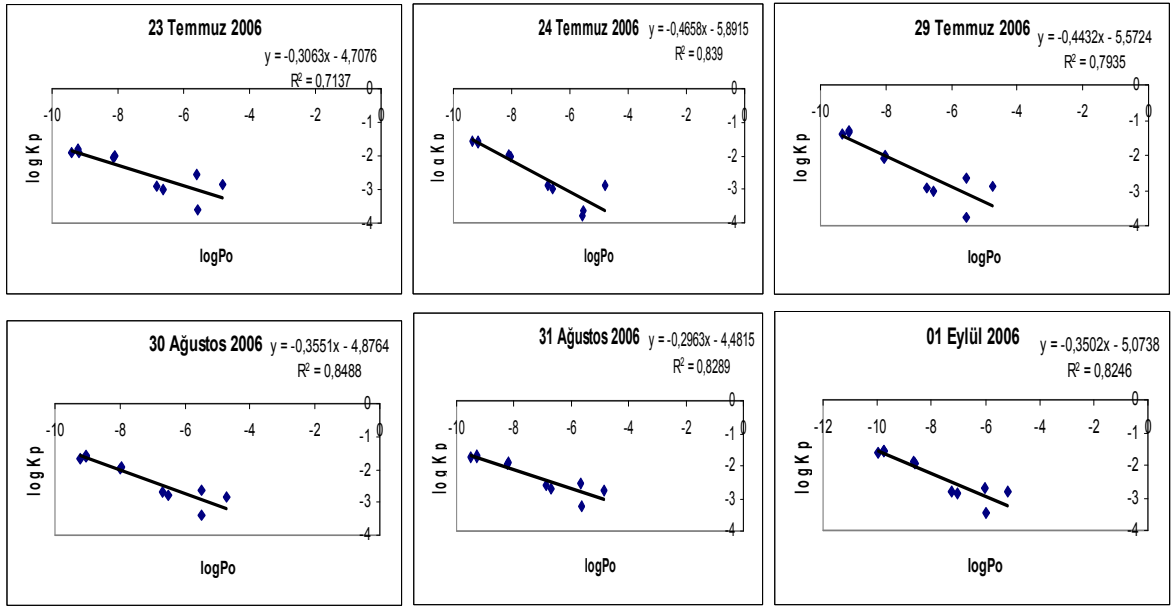
b_r değeri P_L^0 - K_p grafiğindeki doğruyu kestiği noktadır. Kış örneklerinde eğim (m_r) ortalama olarak -0,4974 (-0,6165-0,2414), doğruyu kestiği nokta (b_r) da -6,1959 (-8,0691: -3,3048) olarak bulunmuştur. Yaz örneklerinde ise eğim (m_r) ortalama olarak -0,3437 (-0,646 -0,1288), doğruyu kestiği nokta (b_r) da -4,9179 (-7,1669 -2,3618) olarak bulunmuştur. Bulunan değerler Çizelge 6.5'teki literatür değerleriyle karşılaştırılmış ve uyumlu oldukları görülmüştür.



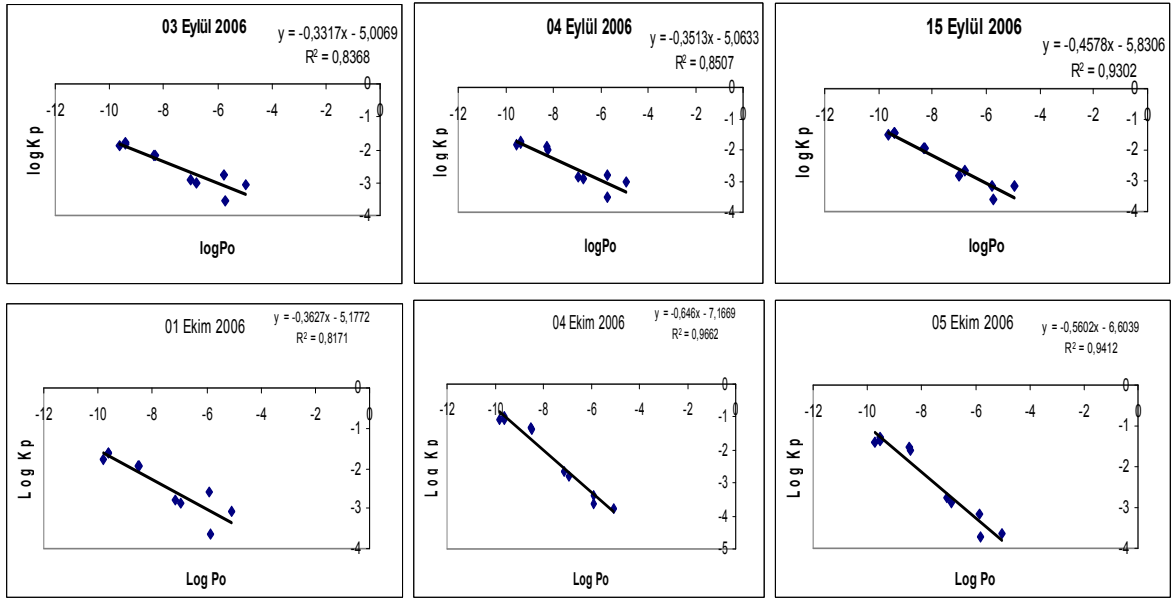
Şekil 6.21. Eskişehir kış örnekleri için $\log K_p$ 'ye $\log P_L^0$ uygulamaları



Şekil 6.21(Devam). Eskişehir kış örnekleri için $\log K_p$ 'ye $\log P_L^0$ uygulamaları



Şekil 6.22. Eskişehir yaz örnekleri için $\log K_p$ 'ye $\log P_L^0$ uygulamaları



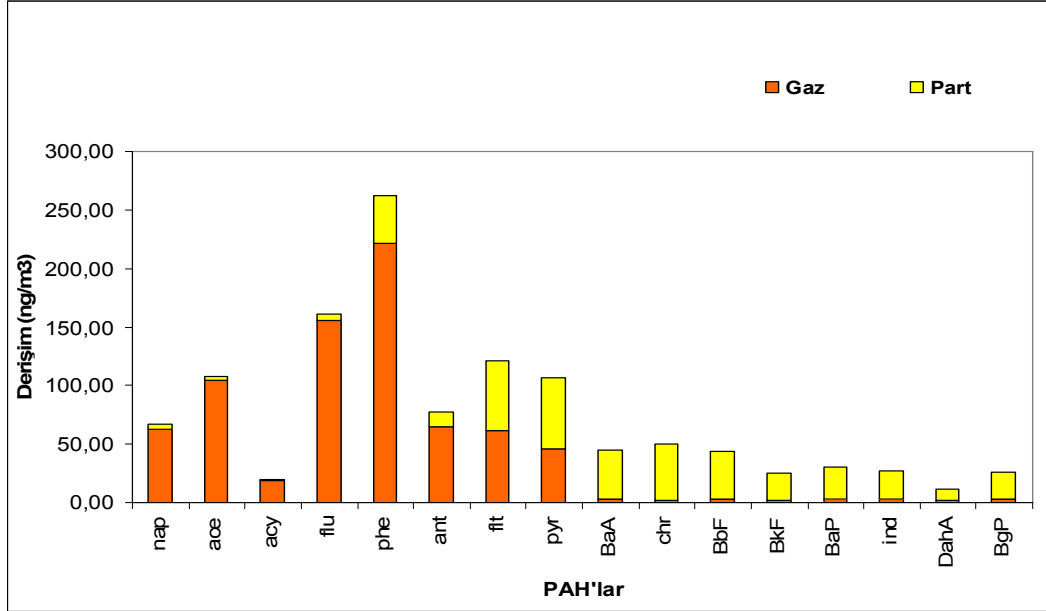
Şekil 6.22(Devam). Eskişehir yaz örnekleri için $\log K_p$ 'ye $\log P_L^0$ uygulamaları

Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de deneysel ve modelle elde edilen K_p 'ler arasında korelasyon ortaya konulmaya çalışılmıştır. Model yaklaşımı sonucu elde edilen korelasyon katsayısı değerleri (r^2 'ler) kış örnekleri için ortalama 0,8553 (0,5019- 0,949) ve yaz örnekleri için ortalama 0,746 (0,5147-0,9662) olarak hesaplanmıştır.

2006 yılının Kış mevsiminde yapılan örnekleme çalışmasında PAH bileşiklerinin gaz-partikül dağılımları incelenmiştir. PAH örnekleri gaz ve partikül fazı bileşikler olmak üzere ayrı ayrı toplanmış ve derişimler belirlenmiştir. Eskişehir için 2006 kış mevsimine ait gaz ve partikül faz toplam ortalama PAH derişimleri Şekil 6.23'te görülmektedirler.

Çizelge 6.5. Eskişehir verileri ve benzer çalışmalardan elde edilen m_r ve b_r değerleri

Şehir	Örnekleme yeri	m_r	b_r	r^2	Referans
Atina	Şehir	-0,47	-4,52	0,74	Manolis ve diğerleri, 2002
Prato	Endüstriyel Bölge	-0,81	-6,91	0,97	Cincinelli ve diğerleri, 2007
Heraklion	Şehir	-0,89	-6,93	-	Tsapakis ve Stephanou, 2005
Denver	Şehir	-0,76	-6,71	-	Foreman ve Bidleman, 1990
Oregon	Kırsal	-0,98	-7,16	-	Ligocki ve Pankow, 1989
Bursa	Endüstriyel	-0,87	-7,2	0,93	Esen, 2006
Bursa	Şehir	-0,98	-7,5	0,95	Esen, 2006
Eskişehir	Şehir-kış	-0,50	-6,20	0,85	Bu çalışma
Eskişehir	Şehir-yaz	-0,34	-4,92	0,75	Bu çalışma

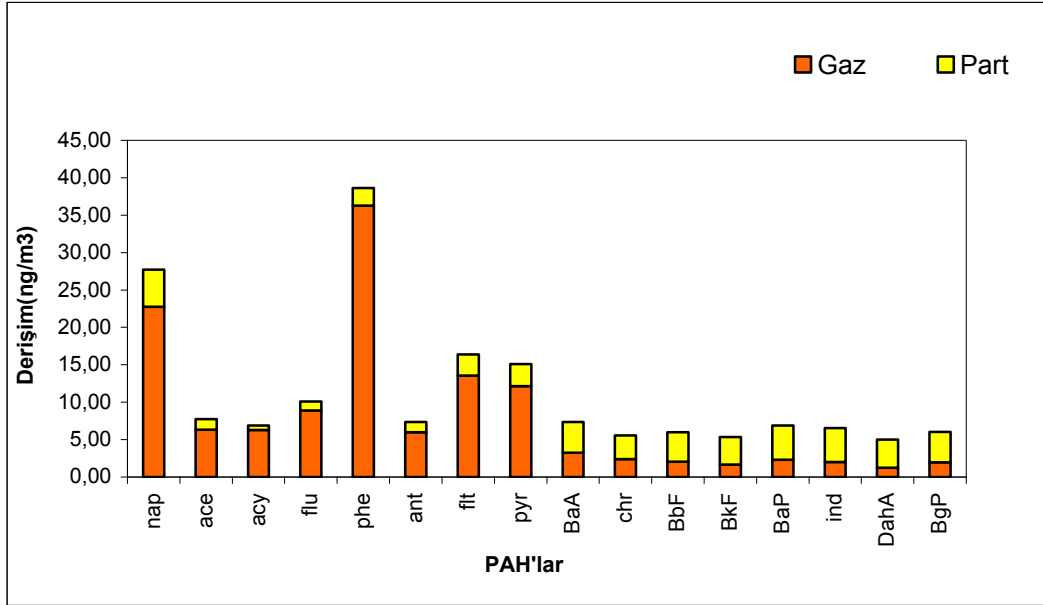


Şekil 6.23. Eskişehir kış mevsimi gaz ve partikül faz ortalama PAH derişimleri

Şekil 6.23'ten kış mevsiminde gaz fazında en yüksek derişimde bulunan bileşiklerin; phenanthrene, flourene, acenaphtylene ve naphthalene, partikül fazında en yüksek derişimde bulunan bileşiklerin ise fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene ve benzo(b+k)fluoranthene oldukları görülmektedir.

2006 yılının yaz mevsiminde yapılan örnekleme çalışmasında yine Eskişehir için PAH bileşiklerinin gaz-partikül dağılımları incelenmiştir. PAH

örneklerinin yaz mevsimindeki gaz-partikül dağılımlarının kış mevsiminde ölçülen dağılımla farkları araştırılmıştır. Eskişehir için 2006 yılı yaz mevsimine ait toplam gaz ve partikül faz ortalama PAH derişimleri Şekil 6.24'te görülmektedirler.



Şekil 6.24. Eskişehir yaz mevsimi gaz ve partikül faz ortalama PAH derişimleri

Şekil 6.24'ten yaz mevsiminde gaz fazında en yüksek derişimde ölçülen bileşiklerin; phenanthrene, naphthalene, flouranthene ve pyrene, partikül fazında en yüksek derişimde ölçülen bileşiklerin ise; benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-c,d)perylene ve benzo(g,h,i) pyrene oldukları görülmektedir. İki mevsim arasındaki karşılaştırmada yaz ve kış mevsimlerinde toplam PAH derişimlerinin miktar olarak önemli ölçüde değiştiği, fakat toplamı oluşturan bileşiklerin kütlece oranlarının çok fazla değişmediği söylenebilir.

6.4. Diagnostik PAH Oranlarını Kullanarak Atmosferik PAH Bileşiklerinin Kaynaklarının Belirlenmesi

Literatürde atmosferik PAH bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde diagnostik PAH oranları sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Flt / Flt+Pyr, BaP/ BgP, BaA / BaA+Chr, BaA / Chr, Ind / Ind +BgP ve Ind / BgP gibi oranlar, atmosferik PAH bileşiklerinin olası kaynaklarını belirlemede kullanılmaktadır. Çizelge 6.6'da literatürden derlenen diagnostik PAH oranları ve işaret ettikleri olası emisyon kaynakları görülmektedir (Yunker ve diğerleri, 2002; Gaga, 2004; Yang ve diğerleri, 2006; Fang ve diğerleri, 2006; Ströher ve diğerleri, 2007).

Çizelge 6.6. Literatürden derlenen diagnostik oranlar ve işaret ettikleri emisyon kaynakları

Emisyon Kaynağı	Flt/ Flt+Pyr	BaP/BgP	BaA/ BaA+Chr	BaA/Chr	Ind/BgP	Ind/ Ind+BgP
Trafik		0,3-0,78 ^{a,b}		0,63 ^b		
Gazolin Egzostu	0,44 ^h	0,3-0,4 ^d	<0,5 ^h	0,28-1,2 ^{c,d}	0,4 ^e	0,09-0,22 ^h
Kömür	>0,5 ^h	0,9-6,6 ^a	>0,5 ^h	1-1,2 ^{c,i}		0,57 ^h
Dizel	0,39 ^h	0,46-0,8 ^f	0,38	0,17-0,36 ^{d,g}	1 ^e	0,35 ^h
Eskişehir ⁱ	0,53 ± 0,03	1,06 ± 0,21	0,52 ± 0,14	1,13 ± 0,29	1,07 ± 0,15	0,51 ± 0,04

^a Daisey ve diğerleri, 1979

^b Harrison ve Smith, 1996

^c Gschwend ve Hites, 1981

^d Rogge ve diğerleri, 1993

^e Caricchia ve diğerleri, 1999

^f Masolet ve diğerleri, 1987

^g Khalili ve diğerleri, 1995

^h Yunker ve diğerleri, 2002

ⁱ Bu çalışma

Çizelge 6.6'da 2006 yılında Eskişehir'de yapılan örnekleme çalışması sonucunda elde edilen diagnostik oranlar görülmektedir. Eskişehir için Flt/Flt+Pyr, BaP/BgP, BaA/BaA+Chr ve Ind/BgP oranları tamamen emisyon kaynağının ağırlıklı olarak kömür yakılması olduğunu, Ind/Ind+BgP oranı ise karışık emisyon kaynaklarını işaret etmektedir. PAH bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan diagnostik oranlar genel olarak kaynaklar hakkında bilgi vermekte ancak hangi tür kaynakların, toplama ne kadar katkı yaptığı hakkında fikir vermemektedir. Bu nedenle kaynakların daha net ortaya konulması amacıyla Faktör Analizi (FA) gibi çok değişkenli istatistiksel yöntemler kullanılmaktadır.

6.5. Faktör Analizi Yöntemi (FA) Kullanarak Atmosferik PAH Bileşiklerinin Kaynaklarının Belirlenmesi

Faktör analizi, veriler arasındaki ilişkilere dayanarak verilerin daha anlamlı ve özet bir biçimde sunulmasını sağlayan bir çok değişkenli istatistiksel analiz türüdür. Amaç esas olarak değişkenler arasındaki karşılıklı bağımlılığın kökenini araştırmaktır. Diğer bir ifade ile FA, aralarında ilişki bulunan çok sayıda değişkenden oluşan bir veri setine ait temel faktörlerin (ilişkinin yapısının) ortaya çıkarılarak araştırmacı tarafından veri setinde yer alan kavramlar arasındaki ilişkilerin daha kolay anlaşılmasına yardımcı olmaktır. FA'nin temel mantığı, birbiriyle ilişkili değişkenleri birleştirip, değişken sayısını azaltmak ve bu sayede değişkenleri sınıflandırmaktır (Wan ve diğerleri, 2006; Wang ve diğerleri, 2007; Kume ve diğerleri, 2007). Bu yönüyle aslında bir varyans analizidir. Benzer şekilde varyans gösteren bileşenlerin kaynaklarının da ortak olduğu üzerine kuruludur. Bu amaçla bileşenler varyanslarına göre gruplandırılır.

Bu çalışmada elde edilen veri setinde Eskişehir için ölçülen toplam (gaz + partikül) PAH bileşiklerinin derişimleri kullanılarak atmosfere yoğun olarak atıldıkları kaynaklar belirlenmeye çalışılmıştır. Statgraphics Plus 3.1 istatistik yazılımı kullanılarak FA gerçekleştirilmiştir. FA aerosol emisyonlarının kaynaklarının açıklanmasında sıklıkla kullanılan bir istatistiksel tekniktir. Fakat FA'nin bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan birincisi; istatistiksel

değerlendirmenin sağlıklı bir şekilde yapılabilmesi için çok fazla sayıda örneğe ihtiyaç duyulması, bir diğeri ise; kaynak olarak tanımlanan faktörlerin kesin olarak bilinmesini gerektirmesidir (Harrison ve Smith, 1996).

FA'nde yer alan terimlerden *faktör yükü*; kirletici bileşenlerden her birinin emisyon kaynağıyla olan ilişkisini belirlemede kullanılan bir değer, *faktör skoru* ise; emisyon kaynağının toplam derişime katkısını gösteren farklı bir değerdir (Harrison ve Smith, 1996). Çizelge 6.7 ve 6.8'de verilmiş olan değerler her bir faktörün yükünü ifade etmektedir. Faktör yüklerinin 0,5 üstünde olması ilgili faktördeki bileşenin önemli bir katkısının olduğunu göstermektedir.

Elde edilen veri setine Faktör Analizi uygulanarak, kaynaklar belirlenmiştir. Bu amaçla Eskişehir kış, Eskişehir yaz olmak üzere 2 farklı veri setine FA uygulanmıştır. Çizelge 6.7'de Eskişehir yaz veri setine uygulanan FA sonuçları ve yorumları ifade edilmektedir. Çizelge 6.7'de yaz periyodundaki bileşenlerin varyanslarının %48.8'inin ilk grupta, % 22.5'inin 2. grupta ve %16.1'ininde üçüncü grupta açıklanabildiği görülmüştür. Elde edilen 3 faktörün, tüm varyansın % 87.4'ünü açıklayabildiği görülmektedir. Bu durum literatürde benzer veri setlerine uygulanan FA ile de uyumludur (Park ve diğeri, 2002; Fang ve diğeri, 2006; Ravindra ve diğeri, 2006).

Faktör analizi yapılırken ace, acy ve nap bileşiklerine yer verilmemiştir. Bunun sebebi bu bileşiklerin çok uçucu olması ve analizler esnasında da geri kazanımlarının çok iyi olmamasıyla ilişkilidir. Literatürde bu bileşiklerin faktör analizinde kullanıldığı çalışmalarda kaynaklarının belirlenmesinde zorluk yaşandığı da ifade edilmiştir. Bu sebeple konuyla ilgili birçok çalışmada bu bileşikler ihmal edilmiştir (Harrison ve Smith, 1996; Park ve diğeri, 2002).

Eskişehir yaz dönemi için yapılan FA sonuçlarına göre PAH bileşikleri, 3 ana kaynaktan atmosfere atılmaktadır. Her bir faktör bir kaynağı işaret etmektedir. Buna göre birinci faktör; BbF, BkF, BaP, ind, DahA ve BgP'in başlıca kaynağı olarak görülmekte ve literatüre göre asfalt tozu ve trafik olarak nitelendirilmektedir (Harrison ve Smith, 1996). Kış süresince başta evsel ısınma olmak üzere diğeri yanma kaynaklarından ortama atılan PAH bileşikleri topraklarda da birikmektedir. Kuru ve yağışsız geçen yaz aylarında trafik aktiviteleri etkisiyle oluşan türbülans nedeniyle tekrar havalanarak atmosfere

karışmaktadır. İki numaralı faktör; flt, pyr, BaA ve chr bileşiklerinin etken olarak kaynağa katkı yaptığını göstermekte ve dizel motorlu araçları işaret etmektedir (Fang ve diğerleri, 2006). Üç numaralı faktör ise; flu, phe ve ant bileşiklerinin ağırlık gösterdiği bir faktördür. Bu üç bileşik 3 halkalı PAH bileşiklerinden olup ana kaynakları insinerasyon, odun mamullerinin yakılması gibi karışık yanma prosesleridir (Fang ve diğerleri, 2006, Park ve diğerleri, 2002).

Çizelge 6.7. Eskişehir yaz örneklerine uygulanan FA sonuçları

PAH'lar	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
flu	0,139	0,122	0,942
phe	0,163	0,180	0,922
ant	0,233	0,157	0,921
flt	0,076	0,908	0,312
pyr	0,111	0,871	0,439
BaA	0,107	0,963	-0,087
chr	0,200	0,948	0,096
BbF	0,929	0,133	0,117
BkF	0,911	0,064	0,189
BaP	0,950	0,055	0,117
ind	0,901	0,128	0,097
DahA	0,608	0,002	0,171
BghiP	0,851	0,419	0,053
% Σvaryans	48,832	71,342	87,444
Eigen değeri	6,348	2,926	2,093
Kaynak	Trafik ve yol tozu	Dizel motorlu araçlar	Karışık yanma prosesleri

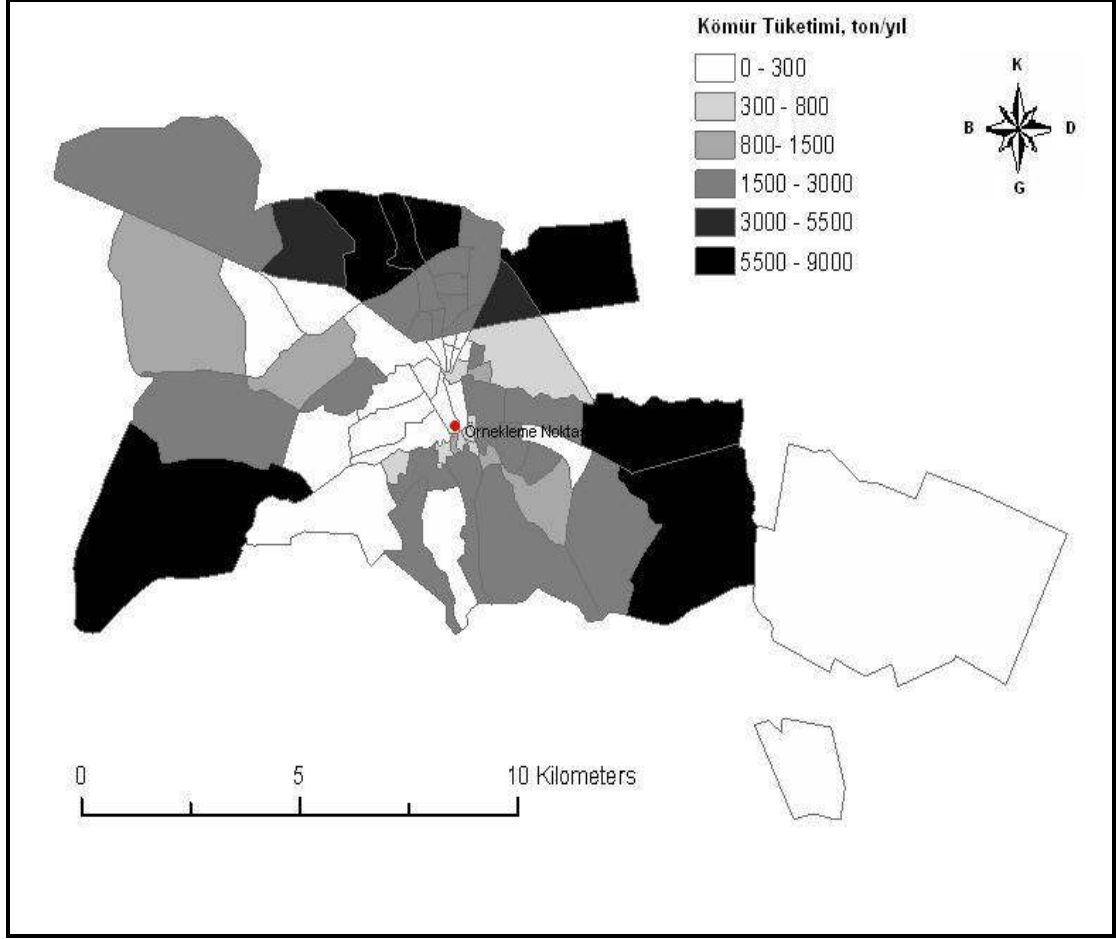
Eskişehir kış veri setine ait FA sonuçları Çizelge 6.8’de verilmiştir. Kış mevsiminde ölçülen PAH’ların kaynakları 2 grupta toplanmaktadır. Bu gruplardan ilki ağır PAH’lardan ikincisi ise hafif PAH’lardan oluşmaktadır. İlk grupta trafik kaynaklı PAH’lardan Ind, Chr ve BgP bulunurken BaA, Pyr, BaP gibi diğer kömür kaynaklı PAHlar da etkisini göstermektedir (Fang ve diğerleri, 2006; Pekey ve diğerleri, 2007). Bu durum ilk grubun trafik ve kömür karışımı olduğunu göstermektedir. İkinci grup PAHlar ise odun yanmasının işareti olan ant’i içinde bulunduran ve karışık yanma ürünlerini içeren bir gruptur. Bu nedenle bu grup karışık yanma (doğalgaz, odun, çöp yakma) olarak işaret edilmiştir (Park ve diğerleri, 2002; Fang ve diğerleri, 2006; Pekey ve diğerleri, 2007).

Çizelge 6.8. Eskişehir kış örneklerine uygulanan FA sonuçları

PAH’lar	Faktör 1	Faktör 2
flu	0,236	0,665
phe	0,015	0,859
ant	0,133	0,797
flt	0,659	0,731
pyr	0,724	0,657
BaA	0,941	0,203
chr	0,945	0,189
BbF	0,956	0,201
BkF	0,962	0,210
BaP	0,864	0,243
ind	0,867	0,197
DahA	0,916	0,198
BghiP	0,953	0,192
% Σvaryans	70,435	84,802
Eigen değeri	9,156	1,867
Kaynak	Trafik ve kömür yakılması	Karışık yanma prosesleri

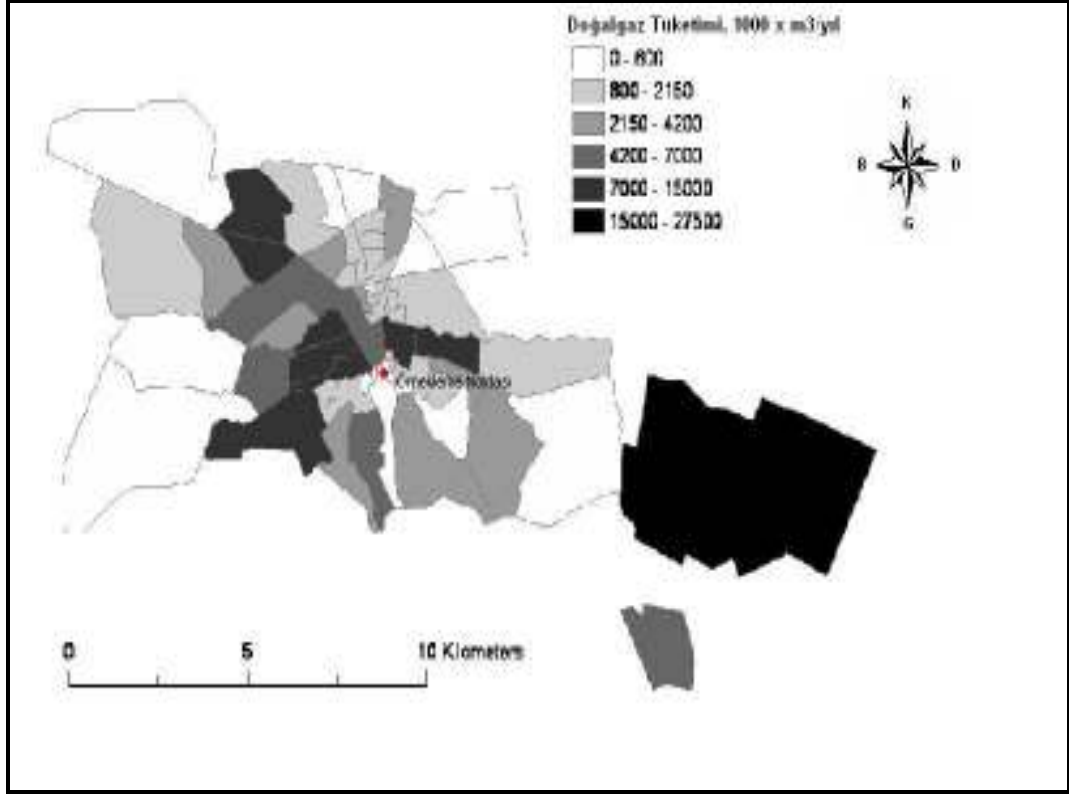
Çizelge 6.7 ve 6.8’den Eskişehir için özellikle kış aylarında atmosferik PAH bileşiklerinin en önemli kaynaklarının evsel ısınma amacıyla kömür ve odun yakılması olduğu görülmektedir. Şekil 6.25 ve 6.26’da verilen Eskişehir semtlere göre evsel ısınma amaçlı yakıt tüketimi haritalarında, örnekleme noktasının şehrin kömür yakılan mahalleleri ve doğalgaz yakılan mahallelerinin ortasında kaldığı

görülmektedir. Bu durum, kış aylarında ölçülen yüksek PAH derişimlerinin kömür yakılmasından kaynaklandığı savını desteklemektedir.



Şekil 6.25. Eskişehir mahallelere göre kömür tüketim miktarları (Çınar, 2003)

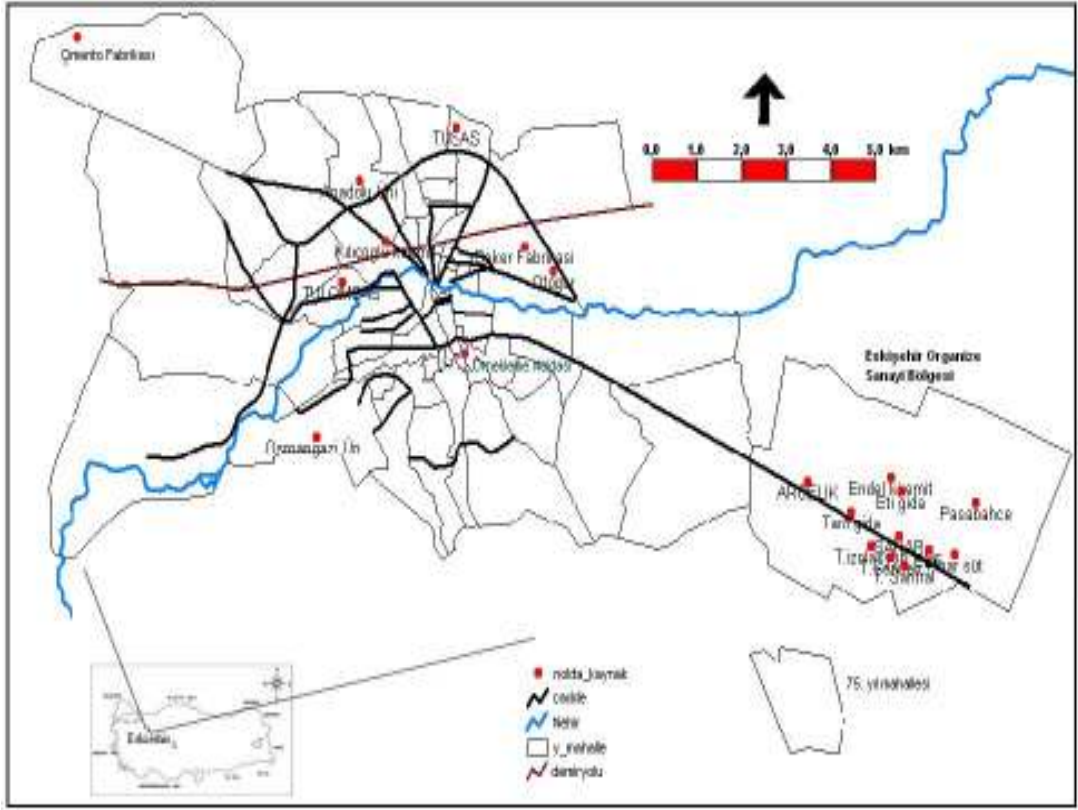
- Örnekleme noktası



Şekil 6.26. Eskişehir mahallelere göre doğalgaz tüketim miktarları (Çınar, 2003)

- Örnekleme noktası

Şekil 6.27’de Eskişehir kent merkezi çevresindeki önemli sanayi kuruluşları görülmektedirler. Bu tesisler bazı hava kirleticileri için önemli noktasal kirletici kaynağı sayılabilirler fakat ölçülen PAH derişimlerine katkılarını tahmin etmek zordur. Tesislerin üretim prosesleri, kullandıkları yakıt türleri ve miktarları araştırılmadan üretecekleri PAH emisyonları hesaplanamaz.



Şekil 6.27. Eskişehir'deki önemli sanayi kuruluşları (Çınar, 2003)

7. TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

Elde edilen veri seti hem kış hem de yaz için incelendiğinde aşağıdaki sonuçlara varmak mümkündür.

- Genelde düşük miktarlarda bulunan (ng) atmosferik PAH bileşiklerinin ölçülmesinde izlenen metod, dikkatli ve hassas çalışmayı gerektirmektedir. Örnekleme ve ekstraksiyon aşamalarında oluşabilecek kütle kayıplarını belirlemek için vekil bileşikler kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan GC-MS cihazının kalibrasyonu ve doğruluğu bir standart referans maddesi kullanılarak takip edilmiştir. Kullanılan cam malzemeler her kullanımdan sonra uygun şekilde temizlenerek bir sonraki kullanıma hazırlanmış, kimyasal maddeler ve standartlar ise kromatografik saflıkta, sertifikalı ürünler arasından seçilmiştir.
- Örnekleme bölgesinin seçilmesinde şehrin genelini temsil edebilecek bir bölgenin seçilmesine özen gösterilmiştir. Evsel ısınma amacıyla çevresinde hem kömür, hem de doğalgaz kullanılan bir nokta seçilmiştir.
- Örnekleme periyotları evsel ısınma faaliyetlerinin maksimum ve minimum olduğu zamanlar göz önüne alınarak belirlenmiştir.
- PAH derişimleri kış aylarında artmakta, yaz aylarında azalmaktadır. Bu durum kışın artan evsel ısınma ile yakından ilgilidir. Eskişehir’de örnekleme noktası çevresinin çoğunlukla kömür ile ısınıyor olması bölgede PAH derişimlerinin kış aylarında artmasına neden olmaktadır. Öte yandan kışın azalan karışma yüksekliği kirleticilerin nispeten dar bir alanda sıkışmasına yol açarak dağılımlarını engellemektedir. Bir diğer husus da kışın azalan solar akıdır. Zira PAH bileşiklerinin atmosferden süpürülme mekanizmalarından biri de güneş ışığı eşliğinde oluşan OH radikalleri ile PAH bileşiklerinin başka bileşiklere dönüşmesidir. Bu nedenle kış aylarında azalan güneş ışığı PAH bileşiklerinin fotokimyasal reaksiyonlarında bir azalmaya neden olmaktadır. Bir diğer etken parametre de yaz aylarında okulların tatil olmasıyla trafikte, sayıları azalan servis araçlarıdır.

- PAH derişimleri özellikle sıcaklıktan etkilenmektedirler. Sıcaklık arttıkça PAH derişimleri azalmaktadır. Bu durum sıcaklık-PAH derişimi grafiğinde açıkça görülmektedir (Şekil 6.19).
- Her iki mevsimde ölçülen PAH derişimleri karşılaştırıldığında kış aylarında Eskişehir için toplam PAH derişimlerin ortalaması 1185 ng/m³ iken, yaz ayları için bu değer 179 ng/m³ dür.
- Her iki örnekleme periyodunda ölçülen PAH derişimlerin gaz-partikül dağılımları incelenmiş ve yüksek buhar basınçlı PAH bileşiklerinin gaz fazında, düşük buhar basınçlı PAH bileşiklerinin ise partikül fazında daha fazla oldukları görülmüştür. Gaz fazında baskın PAH bileşikleri düşük ve orta molekül ağırlığına sahip olanlar (nap, ace, acy, flu, phe), partikül fazındaki baskın PAH bileşikleri ise yüksek molekül ağırlığına sahip olanlardır (BaA, Chr, B(b+k)F). Bu durum literatürdeki çalışmalar ile benzerlik göstermektedir.
- Gaz-partikül dağılımının açıklanmasında Junge-Pankow adsorbsiyon modeli kullanılmıştır. Örneklerin deneysel gaz-partikül dağılım katsayıları bulunmuş, bu değerler PAH bileşiklerinin soğurulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) değerleriyle ilişkilendirilerek denge durumuna yakınlığına dair fikir edinilmiştir.
- Gaz-partikül dağılımını açıklamak için kullanılan modelin bazı örnekler için yetersiz kalması, dağılımı belirleyen olayların tek başına adsorbsiyon değil, bazı durumlarda adsorbsiyon+absorbsiyon olabileceğini göstermektedir.
- Elde edilen veri seti diagnostik PAH oranları ve FA yöntemleriyle analiz edilmiş, atmosferik PAH bileşiklerinin ağırlıklı kaynaklarının kış aylarında baskın olarak fosil yakıt tüketimi, yaz aylarında ise trafik olduğu görülmüştür.
- Yüksek atmosferik PAH derişimlerinin temel kaynağı eksik yanma süreçleri olduğundan, insan sağlığına etkilerini minimuma indirmek için alınabilecek tedbirler, yanma sistemlerinin yenilenecek tam ve etkili yanmanın sağlanabileceği yeni sistemler üzerinde çalışılmalıdır. Kalitesiz kömür tüketimi terk edilerek emisyonlar azaltılabilecek, toplu taşıma

sistemleri daha etkili kullanılarak trafikte seyreden araç sayıları düşürülebilecektir.

KAYNAKLAR

- http 1: Eskişehir Valiliği Resmi Web Sitesi, 15/08/2007,
<http://www.eskisehir.gov.tr>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), “Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)”, Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995
- Aguinaga, N., Campillo, N., Viñas, P., Hernández-Cordoba, M., “Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and related products using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, **596**, 285-290, 2007
- Anyakora, C., Ogbecbe, A., Palmer, P., Coker, H., Ukpo, G., Ogah, C., “GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from Niger Delta region”, *Chemosphere*, **60**, 990-997, 2005
- Baek, S., O., Field, R., A., Goldstone, M., E., Kirk, P., W., Lester, J., N., Perry, R., “A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior”, *Water, Air and Soil Pollution*, **60** (3-4), 279-300, 199
- Baird, C., “Environmental Chemistry”, W.H.Freeman and Company, New York, 2000
- Başar, P., Okyay, P., Ergin, F., Coşan, S., Yıldız, A., “Aydın İli Kent Merkezinde Hava Kirliliği / 1997-2004”, *ADÜ Tıp Fakültesi Dergisi*, 6(3), 11-15, 2005
- Baumbach, G., “Air Quality Control”, Springer, Berlin, 1996
- Cai, Q., Y., Mo, C., H., Wu, Q., T., Zeng, Q., Y., Katsoyiannis, A., “Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China”, *Chemosphere*, **68**, 1751-1762, 2007
- Caricchia A.M., Chiavarini S., Pezza M. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the City of Naples (Italy)”, *Atmospheric Environment*, **33**, 3731-3738 , 1999
- Castellano, A., V., Cancio, J., L., Alemán, P., S., Rodríguez, J., S., “Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria”, *Environment International*, **29**, 475-480, 2003

- Chen, S., C., Liao, C., M., “Health risk assesment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources”, *Science of the Total Environment*, **366**, 112-123, 2006
- Chen, Y., Bi, X., Mai, B., Sheng, G., Fu, J., “ Emission characterization of particulate/gaseous phases and size association for polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion”, *Fuel*, **83**, 781-790, 2004
- Cincinelli, A., Bubba, M., D., Martellini, T., Gambaro, A., Lepri, L., “Gas-particle concentrations and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy),” *Chemosphere*, **68**, 472-478, 2007
- Cindoruk, S., S., “Poliklorlu Bifenillerin (PCB’ler) Konsantrasyonlarının, Kuru Çökeltme ve Hava-Su Arakesit Akıllarının Belirlenmesi”, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2007
- Cotham W. ve Bidleman T.F., “Polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan”, *Environmental Science and Technology*, **29**, 2782-2789, 1995
- Crimmins, B., S., Baker, J., E., “Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter”, *Atmospheric Environment*, **40**, 6764-6779, 2006
- Curtosi, A., Pelletier, E., Vodopivec, C., L., Mac Cormack, W., P., “Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and surface marine sediment near Jubany Station (Antarctica). Role of permafrost as a low-permeability barrier”, *Science of the Total Environment*, **383**, 193-204, 2007
- Çınar, H., “Eskişehir için hava kirliliği envanterinin ve CBS destekli hava kirliliği haritalarının oluşturulması”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003
- Çobanoğlu, Z., “Hava Kirliliği”, Özkan matbaacılık, Ankara, 2000: 2 – 154
- Dachs, J. ve Eisenreichs S., J., “Adsorption onto aerosol kurum carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Environmental Science and Technology*, **34**, 3690-3697, 2000

- Dachs, J., Glenn, T.,R., Gigliotti, C., L., Brunciak, P., Totten, L.,A., Nelson, E.,D., Franz, T.,P., Eisenreich, S.,J., “Processes Driving the Short-Term Variability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Baltimore and Northern Chesapeake Bay Atmosphere, USA”, *Atmospheric Environment*, **36**, 2281-2295, 2002
- Daisey J.M., leyko M.A., Kneip T.J., “Source identification and allocation of polynuclear aromatic hydrocarbon compounds in the New York City aerosol; methods and applications, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons”, edited by Jones P.W., Ann Arbor Science, Ann Arbor, 201-215, 1979
- Dickhut, R., M., Canuel, E., A., Gustafson, K., E., Liu, K., Arzayus, K., M., Walker, S., E., Edgecombe, G., Gaylor, M., O., Macdonald, E., H., “Automotive Sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region”, *Environmental Science and Technology*, **34**, 4635-4640, 2000
- Esen, F., “Bursa Atmosferi’ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH’ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları”, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006
- Fang, G., C., Wu, Y., S., Fu, P., P., C., Yang, I., L., Chen, M., H., “Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of suburban and industrial regions of central Taiwan”, *Chemosphere*, **54**, 443-452, 2004
- Fang, G., C., Wu, Y., S., Chang, C., N., Ho, T., T., “A study of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and source identifications by methods of diagnostic ratio and principal component analysis at Taichung chemical Harbor near Taiwan Strait”, *Chemosphere*, **64**, 1233-1242, 2006
- Finlayson ~ Pitts, B.J. ve Pitts, J.N., “Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Technigues”, Wiley, 1986
- Foreman, W., T., Bidleman, T., F., “An experimental system for investigating vapor-particle partitioning of trace organic pollutants”, *Environmental Science and Technology*, **21**, 869-875, 1990

- Gaga, E., O., “Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara”, Doktora Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara, 2004
- Gaga, E., O., Tuncel, S., G., “Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Ankara precipitation”, *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, **3**, 131-139, 2003
- Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M., Ollivon, D., “Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites”, *Atmospheric Environment*, **36**, 5395-5403, 2002
- Gigliotti, C., L., Dachs, J., Nelson, E., D., Brunciak, P., A., Eisenreich, S., J., “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the New Jersey Coastal Atmosphere”, *Environmental Science and Technology*, **34**, 3547-3554, 2000
- Golomb, D., S., Barry, E., Varanusupakul, P., Koleda, M., Rooney, T., “Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters”, *Atmospheric Environment*, **35**, 6245-6258, 2001
- Grynkiewicz, M., Polkowska, Ż., Namieśnik, J., “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland)”, *Atmospheric Environment*, **36**, 361-369, 2002
- Geshwend P.M., Hites R.A., “Fluxes of polynuclear aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 2359-2367, 1981
- Güler, Ç., “Çevre Sağlığı”, Halk Sağlığı Temel Bilgiler Kitabı, 225-263, Özışık Ofset, Ankara, 1997
- Halsall, C.J., Sweetman, A.,J., Barrie, L.,A., Jones, K.,C., “Modeling the Behaviour of PAHs During Atmospheric Transport From the UK to the Arctic”, *Atmospheric Environment*, **35**, 255-267, 2001
- Harrison R.M., Smith D.J.T., Luhana L., “Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham U.K”., *Environmental Science and Technology*, **30**, 825-832, 1996

- Herbert, B., M., J., Halsal, C., J., Fitzpatrick, L., Villa, S., Jones, K., C., Thomas, G., O., "Use and validation of novel snow samplers for hydrophobic, semi-volatile organic compounds", *Chemosphere*, **56**, 227-235, 2004
- Hewitt, C., N., "Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere", Academic Press, San Diego, California, 1999
- Holoubek, I., Kořínek, P., Šeda, Z., Schneiderová, E., Holoubkova, I., Pacl, A., Tříška, J., Cudlín, P., Čáslavský, J., "The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales", *Environmental Pollution*, **109**, 283-292, 2000
- Junge, C., E., "Basic considerations in the atmosphere as related to the fate of global pollutants, fate pollutants in the air and water environments", New York, Wiley, 7-26, 1977
- Kadowaki S., "Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. behavior and origin of particulate n-Alkanes", *Environmental Science and Technology*, **28**, 129-135, 1994
- Kahramantekin, T., A., "Atmosferik Partiküllerde İyon Analizi ve İstatistiksel Değerlendirme", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006
- Yenison Karakaş, S., "Validation and uncertainty assesment of rapid extraction and clean-up methods fort he determination of 16 organochlorine pesticide residues in vegetables", *Analytica Chimica Acta*, **571**, 2, 298-307, 2006
- Kavouras, I., G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E., G., Oyola, P., "Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts", *Atmospheric Environment*, **33**, 4977-4986, 1999
- Khalili N.R., Scheff P.A., Holsen T.M., "PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions", *Atmospheric Environment*, **29**, 533-542, 1995
- Lee, B., K., Lee, C., B., "Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea", *Atmospheric Environment*, **38**, 863-871, 2004

- Lehndorff, E., Schwark, L., “Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler-Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)”, *Atmospheric Environment*, **38**, 3793-3808, 2004
- Ligocki, P., M., Pankow, J., F., “Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds”, *Environmental Science and Technology*, **23**, 75-83, 1989
- Lobscheid, A., B., McKone, T., E., Vallero, D., A., “ Exploring relationships between outdoor air particulate-associated polycyclic aromatic hydrocarbon and PM2.5: A case study of benzo(a)pyrene in California metropolitan regions”, *Atmospheric Environment*, **41**, 5659-5672, 2007
- Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P., “Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants”, *Chemosphere*, **50**, 377-382, 2003
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E., G., “Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece)”, *Atmospheric Environment*, **36**, 4023-4035, 2002
- Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T., “Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece”, *Chemosphere*, **41**, 1845-1855, 2000
- Manolis, T., Stephanou, E., G., “Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution”, *Environmental Pollution*, **133**, 147-156, 2005
- Maslet P., Mouvier G., Nikolaou K., “Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Atmospheric Environment*, **20**, 439-446, 1986
- Masih, A., Taneja, A., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India”, *Chemosphere*, **65**, 449-456, 2006

- Mastral, A., M., Callén, M., S., López, J., M., Murillo, R., García, T., Navarro, M., V., “Critical review on atmospheric PAH. Assesment of reported data in the Mediterranean basin”, *Fuel Processing Technology*, **80**, 183-193, 2003
- Müezzinoğlu, A., “Hava Kirliliği ve Kontrolünün Esasları”, Dokuz Eylül Yayınları, İzmir, 2000
- Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Taşdemir, Y., Holsen, T., M., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air”, *The Science of the Total Environment*, **227**, 57-67, 1999
- Offenberg, J.,H., BAKER, J., E., “Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres”, *Environmental Science and Technology*, **33**, 3324 –3331, 1999
- Odabaşı M., Çetin E., Sofuoğlu A., “Determination of octanol–air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas–particle partitioning in an urban atmosphere”, *Atmospheric Environment*, **40**, 6615–6625, 2006
- Offenberg, J.,H., BAKER, J., E., “Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres”, *Environmental Science and Technology*, **33**, 3324 –3331, 1999
- Offenberg, J., H., ve Baker, J., E., “The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)”, *Atmospheric Environment*, **36**,1205–1220, 2002
- Pankow, J., F., “An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere” *Atmospheric Environment*, **28**, 185-188, 1994
- Park, S., S., Kim, Y., J., Kang, C., H., “Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea”, *Atmospheric Environment*, **36**, 2917-2924, 2002
- Pekey, B., Karakaş, D., Ayberk, S., “Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey”, *Chemosphere*, **67**, 537-547, 2007

- Piccardo, M., T., Pala, M., Bonaccorso, B., Stella, A., Redaelli, A., Paola, G., Valerio, F., “Pinus nigra and Pinus pinaster needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Environmental Pollution*, **133**, 293-301, 2005
- Polkowska, Ż., Kot, A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wolowska, K., Namieśnik, J., “Organic Pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdańsk, Poland”, *Atmospheric Environment*, **34**, 1233-1245, 2000
- Poster D., L., Baker, J., E., “Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 1. Concentrations and distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in rainwater”, *Environmental Science and Technology*, **30**, 341-348, 1996
- Ratola, N., Lacorte, S., Alves, A., Barceló, D., “Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Chromatography*, **A 1114**, 198-204, 2006
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., Hoog, J., Felix, D., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., “Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities”, *Atmospheric Environment*, **40**, 771-785, 2006
- Rogge W.F., Hiklemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T., “Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks”, *Environmental Science and Technology*, **27**, 653-651, 1993b
- Sanderson, E., G., Raqbi, A., Vyskocil, A., Farant, J., P., “Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada”, *Atmospheric Environment*, **38**, 3417-3429, 2004
- Seinfeld J.,H., Pandis S., N., “Atmospheric Chemistry and Physics”, John Wiley and Sons, New York, 1326, 1988

- Simcik, M., F., Franz, T., P., Zhang, H., Eisenreich, S., J., “Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: States of equilibrium”, *Environmental Science and Technology*, **32**, 251-257, 1998
- Sitaras, I., E., Bakeas, E., B., Siskos, P., A., “Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area”, *Science of the Total Environment*, **327**, 249-264, 2004
- Sofuoğlu, A., Odabaşı, M., Taşdemir, Y., Khalili, N., R., Holsen, T., M., “Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air”, *Atmospheric Environment*, **35**, 6503-6510, 2001
- Ströher, G., L., Poppi, N., R., Raposo Jr., J., L., de Souza, J., B., G., “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil”, *Microchemical Journal*, **86**, 112-118, 2007
- Taşdemir, Y., Esen, F., “Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey”, *Atmospheric Research*, **84**, 1-12, 2007
- Tfouni, S., A., V., Cecilia, M., Toledo, F., “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cane sugar”, *Food Control*, **18**, 948-952, 2007
- Tsapakis, M., Stephanou, E., G., “Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution”, *Environmental Pollution*, **133**, 147-156, 2005
- Van Brummelen, T., C., Verweij, R., A., Wedzinga, S., A., Van Gestel, C., A., M., “Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soils near a blast furnace plant”, *Chemosphere*, **32**, 293-314, 1996
- Vasilakos, Ch., Levi, N., Maggos, Th., Hatzianestis, J., Michopoulos, J., Helmis, C., “Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece”, *Journal of Hazardous Materials*, **140**, 45-51, 2007

- Veyrand, B., Brosseaud, A., Sarcher, L., Varlet, V., Monteau, F., Marchand, P., Andre, F., Le Bizec, B., "Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach", *Journal of Chromatography*, **1149**, 333-344, 2007
- Walker, C., H., "Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective", CRC Press, New York, 2001
- Walters, R.W., Luthy, R.,G., "Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon" *Environmental Science and Technology*, **18**, 395-403, 1984
- Wang, G., Huang, L., Zhao, X., Niu, H., Dai, Z., "Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China", *Atmospheric Research*, **81**, 54-66, 2006
- Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H., "Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, **16**, 189-194, 1982
- Yamasaki H., Kuwata K., Kuge Y., "Determination of vapor pressure of polycyclic aromatic hydrocarbons in the supercooled liquid phase and their adsorption on airborne particulate matter", *Nippon Kagaku Kaishi*, **8** , 1324-1329, 1984
- Yang, H., H., Tsai, C., H., Chao, M., R., Su, Y., L., Chien, S., M., "Source identification and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period", *Atmospheric Environment*, **40**, 1266-1274, 2006
- Yay, O., D., "Eskişehir ve yakın çevresinde yüzey ozon dağılımının MM5-CAMx modelleri kullanılarak belirlenmesi", Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006
- Yunker, M., B., Macdonald, R., W., Vingarzan, R., Mitchell, R., H., Goyette, D., Sylvestre, S., "PAHs in the Fraser River Basin; a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition", *Organic Geochemistry*, **33**, 489-515, 2002

Zuo, Q., Duan, Y., H., Yang, Y., Wang, X., J., Tao, S., “Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China”, *Environmental Pollution*, **147**, 303-310, 2007