



**AKTİF VE PASİF ÖRNEKLEME YÖNTEMLERİ İLE
POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN
(PAH'LAR) MEVSİMSEL DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Yıldız Mine EVCİ



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKTİF VE PASİF ÖRNEKLEME YÖNTEMLERİ İLE POLİHALKALI
AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LAR) MEVSİMSSEL
DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Yıldız Mine EVCİ

Doç. Dr. Fatma ESEN

(Danışmanı)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2016

TEZ ONAYI

Yıldız Mine EVCİ tarafından hazırlanan “Aktif ve Pasif Örnekleme Yöntemleri ile Polihalkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH'lar) Mevsimsel Değişiminin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Fatma ESEN

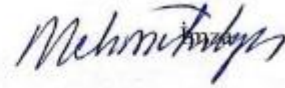
Başkan: Doç. Dr. Fatma ESEN
Uludağ Ü. Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı


İmza


Üye: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
Uludağ Ü. Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza


Üye: Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN
Bursa Teknik Ü. Doğa Bilimleri,
Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum
Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü

08.06.2016

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmasında;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede
- başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

../../....

Yıldız Mine Evcı

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AKTİF VE PASİF ÖRNEKLEME YÖNTEMLERİ İLE POLİHALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LAR) MEVSİMSEL DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Yıldız Mine EVCİ

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Fatma ESEN

Bu çalışmada yüksek hacimli hava örnekleyici (YHHÖ), pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) ve geliştirilmiş pasif hava örnekleyiciler (GPHÖ'ler) kullanılarak dış ortam havasındaki polihalkalı aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) örnekleme yapılmıştır. Örnekleme Bursa'da yarı kırsal bir bölgede, 04 Şubat 2013-03 Şubat 2014 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada konsantrasyonların hesaplanması için 3'er adet PHÖ ve GPHÖ ile 1 adet YHHÖ eş zamanlı çalıştırılarak mevsimsel ve halkasal olarak örnekleme oranları (R, m³/gün) belirlenmiştir. Bununla birlikte, PHÖ ve GPHÖ ile bir yıl süresince 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük periyotlarda örnekleme yapılmıştır.

Kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için YHHÖ ile elde edilen toplam (gaz+partikül) \sum_{15} PAH konsantrasyonlarının minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 38,6 ng/m³-419,1 ng/m³, 16,4 ng/m³-164,9 ng/m³, 5,6 ng/m³-16,2 ng/m³ ve 58,9 ng/m³-797,9 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Toplam PAH konsantrasyonları her mevsimde yaklaşık 3 ile 14 katı arasında değişmektedir. PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ortalamaları partikül ve gaz faz için yüksekten düşüğe doğru sonbahar > kış > ilkbahar > yaz şeklinde sıralanmıştır. Düşük molekül ağırlıklı PAH'ların gaz fazında dört mevsim için baskın olduğu görülmüştür. Partikül fazda ise kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde BbF ortak baskın PAH türüdür. Ayrıca, elde edilen sonuçlar aynı örnekleme bölgesinde geçmiş yıllarda yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. 2009-2013 yılları arasında artan popülasyona bağlı olarak PAH konsantrasyon seviyelerinin de artırdığı düşünülmüştür.

Hesaplanan örnekleme oranları (R) PHÖ'de 0,66-22,41 m³/gün, GPHÖ'de ise 0,08-11,16 m³/gün arasında değişkenlik göstermiştir. Bir yıl süresince yapılan bu çalışmada 10 günlük örneklerin \sum_{15} PAH türü kütle değerleri PHÖ ve GPHÖ için sırasıyla 252,4-11752 ng ve 88,4-3325,51 ng arasında değişmiştir. Eş zamanlı çalıştırılan bu iki örnekleyiciden farklı kütle değerleri elde edilmiştir. Her iki örnekleyici ile elde edilen PAH kütleleri türlerine göre incelenmiş ve molekül ağırlığı düşük PAH'ların daha baskın olduğu görülmüştür. YHHÖ mevsimsel PAH konsantrasyonlarının toksisite eşdeğerleri gaz ve partikül faz için belirlenmiştir. Kanser riskinin en yüksek olduğu tür BaA olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: yüksek hacimli hava örnekleyicisi, pasif hava örnekleyici, geliştirilmiş pasif hava örnekleyici, PAH, konsantrasyon, örnekleme oranı, mevsimsel değişim, atmosferik şartlar

2016, 67 +x Sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF SEASONAL VARIATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) WITH ACTIVE AND PASSIVE AIR SAMPLING METHODS

Yıldız Mine EVCİ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Fatma ESEN

In this study, ambient air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were sampled using high volume air sampler (HVAS), passive air samplers (PASs) and developed passive air samplers (DPASs). The sampling was conducted in a semi-rural area of Bursa between February 4, 2013 and February 3, 2014. In order to determine the PAH concentrations, 3 PASs and 1 HVAS were run simultaneously and sampling rates (R [m³/day]) were calculated seasonally and according to the PAHs ring numbers. In addition, samplings were conducted using PAS and DPAS in 10-, 20-, 30-, 40- and 60-day periods over one year.

The minimum and maximum values of total (gas + particle) \sum_{15} PAH concentrations obtained with HVAS were determined to be 38,6-419,1ng/m³, 16,4-164,9 ng/m³, 5,6-16,2 ng/m³ and 58,9 -797,9 ng/m³ in winter, spring, summer and fall seasons, respectively. Total PAH concentrations ranged from about 3 to 14 times in each season. Seasonal average concentration of PAHs for both gas and particle phase were listed as high to low autumn> winter> spring> summer. Low molecular weight PAHs in the gaseous phase was found to be dominant for all four seasons. In the particulate phase, BbF was the common dominant PAH type in winter, spring and autumn seasons. Also, the obtained results were compared with previous studies conducted in the same sampling site. Between the years 2009-2013 the increasing population likely increased the PAHs concentration levels.

Calculated R values varied from 0,66 m³/day to 22,41 m³/day, 0,08 m³/day to 11,16 m³/day for the PAS and DPAS, respectively. The masses of \sum_{15} PAHs from the 10-day samples fluctuated from 252,4-11752 ng, 88,4-3325,51 ng for the PAS and DPAS, respectively. Different mass values were obtained from the two simultaneously running samplers. The values of PAH masses obtained both PAS and DPAS were examined according to the species studied and the molecular weight was found to be more dominant in the low PAH. The toxicity equivalents of seasonal PAH concentrations obtained with HVAS were determined for particulate and gas phase. The type of PAH posing a cancer risk was identified as BaA.

Keywords: high volume air sampler, passive air sampler, developed passive air sampler, PAH, concentration, sampling rate, seasonal change, meteorological conditions

2016, 67 +x Sayfa

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bana yol gösteren, bilgilerini ve desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Fatma ESEN'e, ders ve tez aşamalarında bilgi ve desteğini esirgemeyen, projelerinde bana da çalışma imkanı sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, yoğun temposuna rağmen örneklemelerde ve analizlerde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Sıddık CİNDORUK'a, ders, örnekleme ve laboratuvar aşamalarını dayanışma içinde beraber yürüttüğümüz değerli arkadaşım Arş. Gör. A. Egemen SAKIN'a, her zaman güler yüzlerini, selamlarını ve ilgilerini esirgemeyen Bölümümüz'ün saygıdeğer hocalarına, manevi desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarıma en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca eğiten, öğreten ve eğitim hayatıma yardımcı olan sevgili annem Tahire EVCİ'ye, eğitim hayatımı her zaman destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili babam Ahmet Turan EVCİ'ye, başarılarıyla bana örnek olan canım kardeşim Merve EVCİ'ye sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın maddi desteğini sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Yıldız Mine EVCİ
...../...../.....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	İ
ABSTRACT	İİ
TEŞEKKÜRLER	İİİ
İÇİNDEKİLER	İV
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	İX
TABLolar DİZİNİ	X
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. ÇOK HALKALI AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH'LAR)	3
2.1.1. PAH'ların Oluşum Mekanizmaları	3
2.1.2. PAH'ların Molekül Yapısı ve Fizikokimyasal Özellikleri	4
2.1.3. PAH'ların Kaynakları	8
2.1.4. PAH'ların Hava, Su ve Topraktaki Döngüsü.....	9
2.1.5. PAH'ların İnsanlar Üzerinde Sağlık Etkileri	9
2.2. HAVA KALİTESİ İZLEME METOTLARI	11
2.2.1. Aktif Örnekleme Metodu	12
2.2.2. Pasif Örnekleme Metodu.....	12
2.2.2.1. Deporasyon Bileşiği Kullanılarak Örnekleme Oranının Belirlenmesi.....	13
2.2.2.2. Eş Zamanlı Aktif ve Pasif Örnekleme ile Örnekleme Oranının Belirlenmesi ...	13
3. MATERYAL VE METHOD	15
3.1. ÖRNEKLEME BÖLGESİ VE PROGRAMI.....	15
3.2. ÖRNEKLEYİCİLER	17
3.2.1. Yüksek Hacimli Hava Örnekleycisi (YHHÖ)	17
3.2.2. Pasif Hava Örnekleycisi (PHÖ)	17
3.2.3. Geliştirilen Pasif Hava Örnekleycisi (GPHÖ)	18
3.3. ÖRNEKLERİN ANALİZİ	19
3.4. KALİTE GÜVENCESİ/ KALİTE KONTROL.....	21
4.BULGULAR	22
4.1. YHHÖ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR.....	22
4.1.1. PAH'ların Konsantrasyon Seviyeleri.....	22
4.1.2. Bölgede Elde Edilen Toplam PAH Konsantrasyonlarının Tarihsel Değişiminin İncelenmesi	27
4.1.3. PAH'ların Gaz ve Partikül Fazdaki Konsantrasyonları	27

4.1.4. Gaz ve Partikül Faz PAH Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimi ve Meteorolojik Parametreler ile Değerlendirilmesi.....	30
4.1.5. Isınma Olan-Isınma Olmayan Dönem PAH Konsantrasyonları	32
4.2. PHÖ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR	36
4.2.1. Örnekleme Oranının Belirlenmesi	36
4.2.2. PAH Kütleleri	38
4.2.3. PAH Kütlelerinin Lineerliğinin İncelenmesi	41
4.3. GPHÖ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR	43
4.3.1. Örnekleme Oranının Belirlenmesi	43
4.3.2. PAH Kütleleri	45
4.3.3. PAH Kütlelerinin Lineerliğinin İncelenmesi	48
4.4. PHÖ ve GPHÖ ile Elde Edilen PAH Kütlelerinin Karşılaştırılması	50
4.5. İNSAN MARUZİYETİ.....	50
5. SONUÇ.....	53
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Alan
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
b	Kütlesel örnekleme oranı
BaP _{eq}	BaP ekivalent konsantrasyon
C	Konsantrasyon
cm	Santimetre
cm ²	Santimetrekaare
cm ³	Santimetreküüp
°C	Santigrat derece
dak	Dakika
EC	Maruziyet konsantrasyonu
gr	Gram
H ₄ SiO ₄	Silisik asit
He	Helyum
IUR	Birim solunum riski
kg	Kilogram
km	Kilometre
k _A	Hava ortamındaki kütle transfer katsayısı
KOA	Oktanöl-hava dağılım katsayısı
KOW	Oktanöl-su dağılım katsayısı
K _p	Gaz-partikül dağılım katsayısı
K _{PDM-A}	PDM-hava dağılım katsayısı
L	Litre
log	Logaritma
M	Kütle birikimi
m	Metre
m ³	Metreküüp
ml	Mililitre
mm	Milimetre
MeOH	Metanol
µm	Mikrometre
µg	Mikrogram
n	Geçerli sayı
ng	Nanogram
ns	Anlamli olmayan
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
P	Basınç
R	Evrensel gaz sabiti
R	Spearman
R	Örnekleme oranı
r	Regresyon katsayısı
r ²	Regresyon değeri
RH	Nem

sn	Saniye
T	Sıcaklık
WD	Rüzgar yönü
p	Anlamlılık seviyesi
δ	Yoğunluk
Δt	Örnekleme süresi
Σ	Toplam
\pm	Artı eksi
%	Yüzde
>	Büyüktür
<	Küçüktür



Kısaltmalar

ACE
ACE
ANT
ATSDR
BaA
BaP
BbF
BghiP
BkF
CEF
CHR
DahA
DCM
FL
FLN
GC
GPHÖ
GSYÖ
HEX
IcdP
KOK
LOD
MS
NAP
PAH
PCB
PDM
PE
PHE
PHÖ
PM
PÜK
PYR
SPM
TEF
US-EPA
UÜK
WHO
YHHÖ
YUOB

Açıklama

Acenaphthene
Aseton
Anthracene
Amerikan Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
Benz(a)anthracene
Benzo(a)pyrene
Benzo(b)fluoranthene
Benzo(g,h,i)perylene
Benzo(k)fluoranthene
Cam elyaf filtre
Chrysene
Dibenz(a,h)anthracene
Diklorometan
Fluoranthene
Fluorene
Gaz kromatografisi
Geliştirilen pasif hava örnekleyici
Geliştirilen su yüzeyli örnekleyici
Hekzan
İndeno(1,2,3-c,d)pyrene
Kalıcı organik kirletici
Belirleme limiti
Kütle spektrofotometresi
Naphthalene
Polihalkalı aromatik hidrokarbonlar
Poliklorlu bifeniller
Poliüretan köpük disk medyan
Petrol Eteri
Phenanthrene
Pasif hava örnekleyici
Partikül madde
Poliüretan köpük
Pyrene
Yarı geçirgen zar
Toksik ekivalent faktör
Amerikan Çevre Koruma Ajansı
Uludağ Üniversitesi Kampüsü
Dünya Sağlık Örgütü
Yüksek hacimli hava örnekleyici
Yarı uçucu organik bileşikler

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	PAH'ların etandan itibaren pirosentezi	4
Şekil 2.2.	EPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğinin molekül yapıları.....	5
Şekil 3.1.	Örnekleme günleri diyagramı.....	16
Şekil 3.2.	Yüksek hacimli hava örnekleycisi.....	17
Şekil 3.3.	Pasif hava örnekleycisi.....	18
Şekil 3.4.	Geliştirilen pasif hava örnekleycisi.....	19
Şekil 3.5.	Örnekleyci türlerine göre verim standartlarının % geri kazanım ortalamaları.....	21
Şekil 4.1.	Toplam PAH konsantrasyonları ve ortalama değerleri.....	22
Şekil 4.2.	Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları PM değerleri.....	28
Şekil 4.3.	PAH türlerinin gaz ve partikül faz konsantrasyonları.....	30
Şekil 4.4.	Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi ile mevsimsel sıcaklık ortalamaları.....	31
Şekil 4.5.	Dönemsel gaz ve partikül faz konsantrasyonları.....	34
Şekil 4.6.	Örnekleme süresince mevsimsel ve halkasal kütleli birikim.....	36
Şekil 4.7.	PHÖ toplam kütlelerin zamana bağlı değişimleri.....	41
Şekil 4.8.	PHÖ toplam kütlelerinin periyotlara göre lineerliği	42
Şekil 4.9.	PHÖ toplam kütlelerinin sıcaklık ile ilişkisi.....	43
Şekil 4.10.	Örnekleme süresince mevsimsel ve halkasal kütleli birikim	44
Şekil 4.11.	GPHÖ toplam kütlelerin zamana bağlı değişimleri	48
Şekil 4.12.	GPHÖ toplam kütlelerinin periyotlara göre lineerliği.....	49
Şekil 4.13.	PHÖ toplam kütlelerinin sıcaklık ile ilişkisi.....	50
Şekil 4.14.	Gaz ve Partikül Faz \sum_{15} PAH BaP _{eq} konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi ve kanserojen \sum_{7} PAH BaP _{eq} konsantrasyonları ile karşılaştırılması.....	52

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1.	PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Tablo 2.2.	PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri.....	11
Tablo 3.1.	Mevsimsel dönemlerdeki meteorolojik veriler.....	15
Tablo 4.1.	Yapılan çalışmalardaki toplam PAH konsantrasyonları (ng/m ³).....	25
Tablo 4.2.	Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonları ile meteorolojik verilerin Spearman sıra korelasyonu.....	32
Tablo 4.3.	Dönemsel PAH konsantrasyonlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması.....	35
Tablo 4.4.	Örnekleme oranları.....	37
Tablo 4.5.	Yapılan çalışmalardaki pasif örnekleme oranları.....	38
Tablo 4.6.	Mevsimplere göre farklı periyotlardaki PAH türlerinin kütleleri.....	40
Tablo 4.7.	Örnekleme oranları.....	45
Tablo 4.8.	Mevsimplere göre farklı periyotlardaki PAH türlerinin kütleleri.....	47

1. GİRİŞ

Günümüzde yoğun şehirleşme ve endüstrileşme faaliyetleri ile giderek artan hava kirliliği insan sağlığına ve çevreye etkilerini sürdürmektedir. Bu hava kirleticilerinden çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) doğal proseslerle ve özellikle fosil yakıtların, odunların, tarımsal atıkların tam yanmamasından oluşmaktadır (Cheng ve ark. 2013, Vardar ve ark. 2013). Bunun yanında PAH'lar, atmosferik şartlara bağlı olarak güneş ışını radyasyonu ve sıcaklığın etkisiyle bozunmaktadır (Chetwittayachan ve ark. 2002) ya da ıslak veya kuru çökelmeye maruz kalabilmektedir (Brun ve ark. 2004, Klanova ve ark. 2006). Atmosferde yaygın olarak görülen kanserojenik, genotoksik yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB) olan PAH'lar besin zincirinde birikerek canlıların hayatını olumsuz etkilemektedir (Jaward ve ark. 2003, Wania ve ark. 2003). Ayrıca PAH'lar havada, suda, toprakta bulunabilir; bu ortamlardan buharlaşma, kuru/yaş çökme, bozunma ve gaz absorpsiyonu mekanizmaları ile başka ortamlara taşınabilir. Dış ortam havasındaki PAH'lar partikül karakterleri, buhar basınçları ve atmosferik koşullara göre gaz fazında ya da partikül fazda bulunabilir (Offent ve Barker 2002, Poor ve ark. 2004, Vardar ve ark. 2004, Esen ve ark. 2008, Arı 2008).

Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) ve YUOB'lerin hava konsantrasyonlarının belirlenmesinde özellikle aktif ve pasif örnekleyici teknikleri kullanılmaktadır. Bu örnekleme tekniklerinden ucuz, yoğun insan gücü gerektirmeyen ve işletimi kolay bir yöntem olması sebebiyle pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) günümüzde daha çok tercih edilmektedir (Cupr ve ark. 2006, Fan ve ark. 2006). Bununla birlikte kirletici konsantrasyonlarının uzun süreli ve farklı noktalardan eş zamanlı ölçümlerin gerçekleştirilmesi için PHÖ'ler avantaj sağlamaktadır (Santiago ve Cayetano 2007, Hazrati ve Harrad 2007, Zhang ve ark. 2008). Belli miktarda havayı pompa yardımı ile çekerek enerji ve insan gücüne ihtiyaç duyan aktif hava örnekleyicileri ise kirleticilerin kısa dönem konsantrasyon değişimlerini gözlemlemek için kullanılmaktadır (Gouin ve ark. 2005, Xie ve Ebinghaus 2008, Meylmuk ve ark. 2011).

Bu çalışma Bursa'da yarı kırsal bir bölgede Şubat 2013- Şubat 2014 tarihleri arasında yapılmış olup bu çalışmanın başlıca amaçları:

- i. Aktif örnekleme ile atmosferik PAH konsantrasyonlarının ve gaz-partikül faz dağılımlarının belirlenmesi,
- ii. Atmosferik gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimlere göre değişimlerinin incelenmesi,
- iii. Aktif ve pasif örnekleycilerin her mevsim otuzar gün süresince eş zamanlı çalıştırılarak PAH'ların mevsimsel ve halkasal örnekleme oranlarının belirlenmesi,
- iv. Bir sene boyunca farklı örnekleme süreleri ve dönemlerinde pasif örnekleme ile PAH kütlelerinin hesaplanması,
- v. PAH kütlelerinin meteorolojik parametreler ile ilişkisinin değerlendirilmesi,
- vi. Elde edilen verilerin, daha önce yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırılması,
- vii. PAH'ların potansiyel insan maruziyetinin ve kanser riskinin belirlenmesi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

PAH'lar tam yanmamış organik bileşiklerin ürünüdür. İki ya da daha fazla benzen halkası içeren, karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir (WHO 1998, Yang ve ark. 2008, Wannaz ve ark. 2013). Petrol ve petrol türevi olan PAH'ların doğal kaynaklarını volkanik patlamalar ve orman yangınları; antropojenik kaynaklarını ise evsel ısınma, ulaşım, endüstri faaliyetleri (termik santraller, petrol rafineri, demir-çelik sanayi vb.), kullanım esnasında petrol dökülmesi gibi faaliyetler oluşturmaktadır (Dabestani ve Ivanov 1999, Demircioğlu ve ark. 2011).

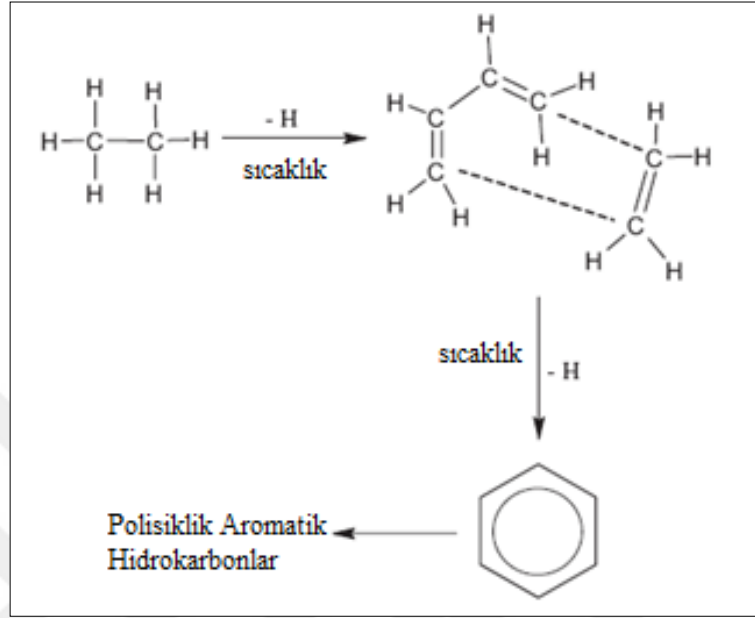
PAH'lar atmosferde yaygın olarak görülen kanserojenik ve genotoksik yarı uçucu organik bileşiklerdir. Bu bileşikler besin zincirinde birikerek canlıların hayatını olumsuz etkilemektedir (Jaward ve ark. 2003, Wania ve ark. 2003, Cheng ve ark. 2013, Vardar ve ark. 2013). PAH'lar deriden temas yolu ile ya da solunum sistemi ile canlı bünyesine girebilmektedir (Petry ve ark. 1996).

PAH türleri genellikle iki ya da üç halkalar gaz fazında, dört halkalar gaz ve partikül fazda, beş ya da daha fazla halkalı ise partikül fazda bulunma eğilimindedir (Arı 2008, Baek ve ark. 1991, Birgül 2013). PAH'ların sudaki çözünürlüğü çok düşük, yağdaki çözünürlüğü fazladır. Havada düşük buhar basıncına sahip birçok PAH, partiküller üzerinde tutunmaktadır. PAH'lar güneşin ultraviyole ışınlarına maruz kaldığı zaman bozulmaya uğrayabilir. Atmosferde PAH'lar ozon, nitrojen oksitler, sülfür dioksit ve sülfürik asitler gibi kirleticilerle reaksiyona girebilir; toprakta ise bazı mikroorganizmalar tarafından bozulabilir (ATSDR 1995, WHO 1998).

2.1.1. PAH'ların oluşum mekanizmaları

PAH'lar oksijenin yetersiz olduğu koşullarda doymuş hidrokarbonlardan sentezlenerek meydana gelir. PAH'ların oluşumu yanma reaksiyonu olan piroliz ve pirosentez mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. 500 °C'yi aşan sıcaklıklarda düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan karbon-hidrojen ve karbon-karbon bağları koparak serbest radikaller oluşmaktadır. Bu olaya *piroliz* denilmektedir ve oluşan bu kararsız radikaller bir araya gelerek *pirosentez* ile daha kararlı olan PAH'ları oluşturmaktadır. Etan ile başlayan bir halkanın pirosentez oluşumu Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

Pirosentez aromatikler>sikloolefinler>olefinler>parafinler sırası ile hidrokarbonların halka yapısını meydana getirir (Manahan 1994, Mastral ve ark. 2000, Esen 2006, Ravindra ve ark. 2008, Hanedar 2009, Birgül 2013).



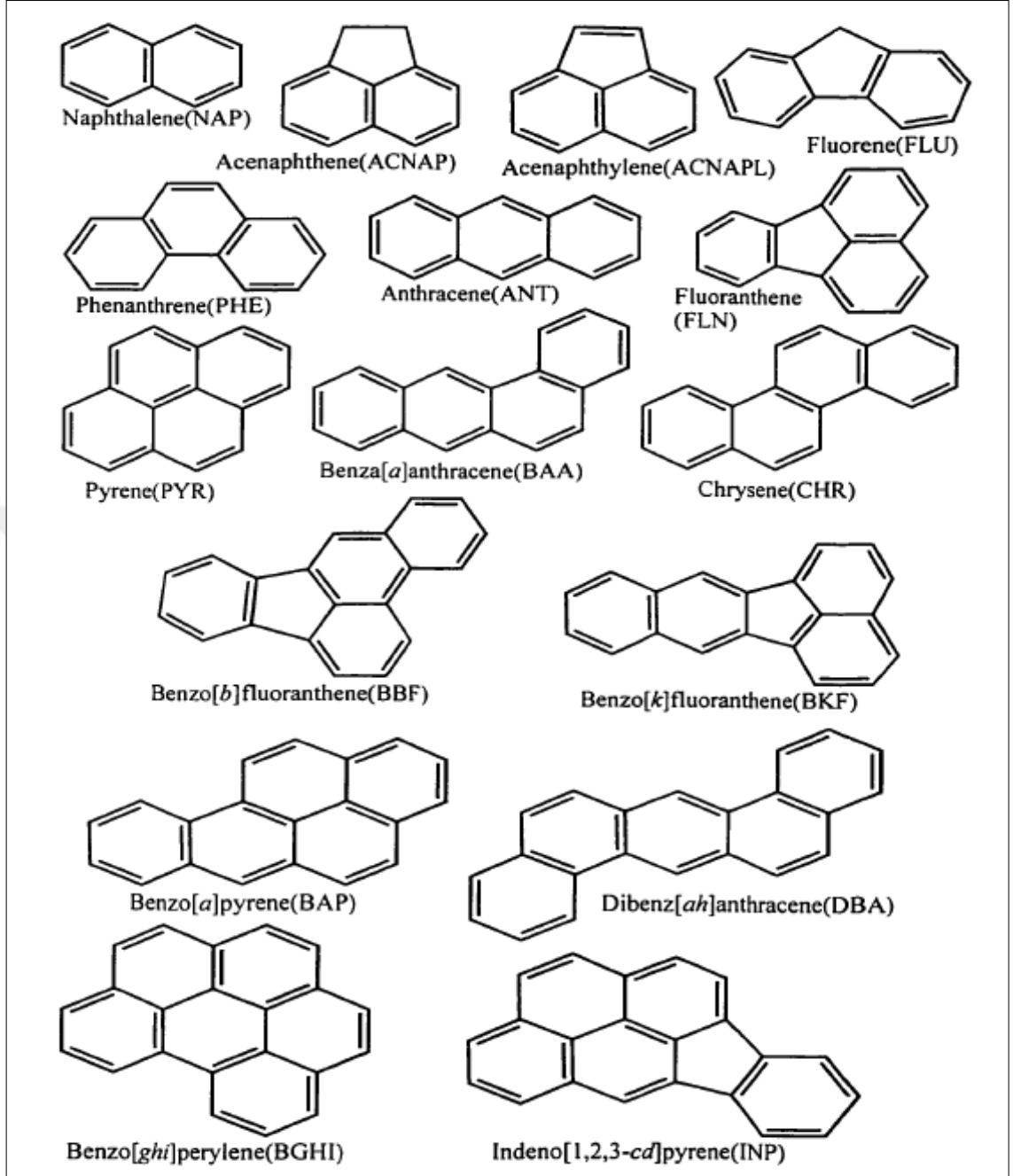
Şekil 2.1. PAH'ların etandan itibaren pirosentezi

Pirolitik prosesler sonucunda oluşan PAH'lar organik maddelerin yanması yanında, karbonizasyon gibi doğal prosesler ile de meydana gelmektedir (Hanedar 2009).

Yüzlerce çeşit PAH bileşiği vardır. En iyi bilineni benzo(*a*)pyrenedir. Benzo(*a*)pyrene emisyonu kaynakları; kok üretimi, motorlu taşıtlar, kok ve petrol ürünü ile çalışan elektrik santralleridir (WHO 2000).

2.1.2. PAH'ların molekül yapısı ve fizikokimyasal özellikleri

Amerikan Çevre Koruma Ajansının (US-Environmental Protection Agency, EPA) öncelikli listesinde yer alan 16 PAH bileşiğinin kimyasal yapıları Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. EPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiminin molekül yapıları

PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri çok çeşitlidir. Atmosferde PAH'ların aerosollerde gaz fazda ya da askıda katı maddeler yüzeyinde partikül fazda bulunmalarını sıcaklık, buhar basıncı ve çözünürlükleri belirlemektedir (Baek ve ark. 1991, Wannaz ve ark. 2013). PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri molekül ağırlıklarına göre farklılık göstermektedir. Örneğin, PAH'ların molekül ağırlığı oksidasyon, indirgenme ve buharlaşmaya karşı olan dirençleri ile doğru orantılı iken

sudaki çözünürlükleri ile ters orantılıdır (Sverdrup ve ark. 2003, Birgül 2013). Hidrofobik yapılarından dolayı, sularda ölçülen çözünmüş PAH derişimleri oldukça düşüktür. PAH'ların dayanıklılığı halka sayısının artması ile artmaktadır. PAH'lar nitrasyon, sülfürinasyon ve fotooksidasyon gibi kimyasal tepkimelere girerek zehirli bileşiklere dönüşebilmektedir. Örneğin, bazı koşullarda nitrik asit varlığında bazı PAH bileşikleri nitro-PAH bileşiklerine dönüşebilmektedir (Gaga 2004, Crimmins ve Baker 2007). Aerobik şartlarda yarı ömürleri 3 haftadan 300 hafta ve üzerine kadar çıkmaktadır. Bu sebeple PAH'lar dayanıklı organik kirleticiler sınıfında değerlendirilmektedir (Gaga 2004, Arı 2008). 16 öncelikli PAH türünün fizikokimyasal özellikleri, Tablo 2.1'de özetlenmektedir.

Tablo 2.1. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri (WHO 1998)

Bileşik	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (25 °C)	Buhar Basıncı (25 °C)	n- Octanol: su (logKow)	Çözünürlük 25 °C suda (µg/L)	Henry Sabiti 25 °C (kPa)	Yarılanma Ömrü Kategorileri (saat)			
							Hava	Su	Toprak	Sediman
Acenaphylene	92- 93	279	8,9x10 ⁻¹	4,07	-	1,14x10 ⁻³	2	4	6	7
Acenaphthene	95	295	2,9 x10 ⁻¹	3,92	3,93x10 ³	1,48 x10 ⁻³	-	-	-	-
Fluorene	115- 116	340	9,0 x10 ⁻²	4,18	1,99 x10 ³	1,01 x10 ⁻³	2	4	6	7
Phenanthrene	100,5	342	1,6 x10 ⁻²	4,6	1,29 x10 ³	3,98 x10 ⁻³	2	4	6	7
Anthracene	216,4	375	9,0 x10 ⁻⁴	4,5	73	7,3 x10 ⁻³	2	4	6	7
Fluoranthene	108,8	393	1,2 x10 ⁻³	5,22	260	6,5 x10 ⁻⁴	3	5	7	8
Pyrene	150,4	400	6,0 x10 ⁻⁴	5,18	135	1,1 x10 ⁻³	3	5	7	8
Benzo[a]anthracene	160,7	448	2,9 x10 ⁻⁵	5,61	14	-	3	5	7	8
Chrysene	253,8	481	9,4 x10 ⁻⁵	5,91	2,0	-	3	5	7	8
Benzo[b]fluoranthene	168,3	480	6,7 x10 ⁻⁵	6,12	1,2 (20 °C)	5,1 x10 ⁻⁵	-	-	-	-
Benzo[k] fluoranthene	215,7	496	1,3 x10 ⁻⁵	6,94	0,76	4,4 x10 ⁻⁵	3	5	7	8
Benzo[a]pyrene	178,1	536	7,3 x10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4 x10 ⁻⁵	3	5	7	8
Indero[1,2,3-c,d] anthracene	163,6	524	1,3 x10 ⁻⁴	6,58	62	2,9	-	-	-	-
Dibenz[a,h] anthracene	266,6	594	1,3 x10 ⁻⁴	6,50	0,5 (27 °C)	7 x10 ⁻⁶	3	5	7	8

2.1.3. PAH'ların kaynakları

PAH'ların emisyon kaynakları evsel, endüstriyel, hareketli, zirai ve doğal kaynaklar olarak 5 ana maddede sıralanabilir:

Evsel kaynaklı PAH'lar, ısınma ve pişirme aktiviteleri sonucu oluşmaktadır. Evsel ısınmada kömür ve odun gibi katı yakıtlar kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak gelişmemiş ülkelerde kurutulmuş hayvan gübresi ve bitki artıkları da kullanılmaktadır (Standley ve Simoneit 1987, Jenkins ve ark. 1996). Kullanılan bu yakıtlar tam yanma olmadan yüksek seviyelerde PAH emisyonu ile atmosfere verilmektedir (EPA 1998, Hanedar 2009). Evsel ısınma emisyon oranları yakıtın türüne ve yanma şartlarına (sıcaklık, nem ve oksijen varlığı) göre değişkenlik göstermektedir. Cheng ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptığı çalışmada Hindistan'da odun, tarımsal atıklar gibi pişirme yakıtlarından kaynaklanan PAH emisyonlarının dünyadaki değerlerin %23,6'sını oluşturduğu ifade edilmiştir (Zhang ve Tao 2009, Cheng ve ark. 2013).

Primer alüminyum üretimi, kömür, kerosen ve odun üretimi, çimento üretimi, lastik üretimi, ticari ısı ve güç üretimi yapılan tesisler ile petrokimya endüstrisi, bitüm ve asfalt endüstrisi ve atık yakımı yapan tesisler PAH'ların endüstriyel emisyon kaynaklarıdır (Debastani ve Ivanov 1999, Kaya 2012). Kok fırınları ve elektrik arklı kalorifer ocaklarının kullanıldığı tesisler ile ağır yakıtların yakıldığı tesislerden özellikle yüksek molekül ağırlıklı (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH emisyonlarının salındığı gözlemlenmektedir. Emisyon kaynaklarının özelliklerine göre PAH kaynağı belirteçleri şöyle açıklanmıştır: Endüstriyel atıkların yakılmasında chrysene ve indeno(1,2,3-c,d)pyrene; çimento tesislerinde acenaphthene ve anthracene'dir (EU 2001, Esen 2006). Gelişmiş ülkelerde, endüstriyel üretim ve uygulamalarda kapalı sistem ve geri kazanım prosesleri kullanılmaktadır. Böylece tam yanmanın olmadığı proseslerden kaynaklı PAH emisyonları önemini yitirmeye başlamıştır (WHO 1998, Kurada 2015).

Hareketli kaynaklar ise taşımacılık amacı ile kullanılan motorlu araçlardır. Bu kaynaklardan oluşan emisyonlar; motorun cinsine, taşıdığı yüke, taşıtın yaşına, kullandığı yakıt türüne, kontrol ekipmanına ve sürüş moduna göre değişkenlik göstermektedir (EU 2001). Araç kaynaklı PAH'ların başlıcalarından olan benzo(a)pyreneler genellikle <2,5 µm çaplı partiküllere tutunmuş olarak bulunurlar. Ayrıca benzo(a)pyrene emisyonlarının büyük bir kısmının taşıt kökenli olduğu tespit edilmiştir (Terzi ve Samara 2004, Marr ve ark. 2006).

Zirai kaynaklar, tarımsal atıkların (anız) ve biyokütlenin uygun olmayan şartlarda açık alanlarda yakılmasıdır.

Doğal kaynaklar ise volkanik patlamalar, şimşek çakması, orman ve bozkır yangınları gibi faaliyetlerdir (Public Health Services 1994).

2.1.4. PAH'ların hava, su ve topraktaki döngüsü

PAH'lar doğada volkanik patlamalar, pirolitik reaksiyonlar ve açık yanma gibi doğal nedenlerle oluşmakta, foto parçalanma ve biyolojik dönüşümlerle giderilmektedir. Günümüzde hızla artan endüstriyel faaliyetler ve kullanılan fosil yakıtlar PAH emisyonlarını artırmakta, PAH'ların oluşumu ve bozulumu arasındaki bu doğal dengeyi bozmaktadır (Karaca 2013). PAH'ların küresel hareketi şu şekilde tanımlanabilir:

Kaynaktan ilk çıktıklarında genellikle gaz fazında bulunan PAH'lar, soğuyarak yoğunlaşması sırasında partiküller üzerinde adsorplanır. Partiküller boyutlarına ve meteorolojik şartlara bağlı olarak kısa ve uzun menzillere taşınabilir. Havada asılı bulunan gaz ve partikül fazdaki PAH'lar kara ve su yüzeylerine yağ çökme (yağmur, kar yüzeyine absorplanarak tutunması) ve kuru çökme (yer çekiminin etkisi ile) mekanizmaları ile çökebilir. Kaynaktan rüzgârlar vasıtasıyla rüzgâr yönündeki uzak mesafelere taşınabilir (Pekey 2004, Pacyna ve ark. 2006).

2.1.5. PAH'ların insanlar üzerinde sağlık etkileri

PAH'ların insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etkileri bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda bağışıklık sistemi, sinir sistemi, üreme sistemi, solunum sistemi ve ciltte kanserojenik etkileri olduğu açıklanmıştır (ATSDR 1995, Mastral ve ark. 2000, Liang ve ark. 2007). Birçok PAH maruziyeti kaynaklı olası ve muhtemel insan kanserlerinin sebebi çoğunlukla havadaki partiküllerdir (Demircioğlu 2008). Solunum yolu ile PAH maruziyeti risk değerlendirilmesi, havadaki benzo(a)pyrene konsantrasyonu temel alınarak yapılmaktadır (Petry ve ark. 1996).

Özellikle bazı yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların (benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene) balık, memeli ve insanlarda mutajenik ve kanserojenik etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşikler gerek kimyasal/mikrobiyolojik stabiliteleri, gerek sudaki düşük çözünürlükleri ve gerekse yağ dokusundaki çözünürlükleri ile hem su ortamlarında hem de karasal

ortamlarda bioakümüle olma ve besin zincirine transfer olma gibi özelliklere sahiptir (Park ve ark. 2001, Gaga 2004).

EPA, PAH'ların insan maruziyeti üzerindeki etkisini kanserojenik olan ve olmayan olmak üzere iki ana grupta incelemiştir. Kanserojenik olan 7 PAH türü benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene ve dibenzo[a,h]anthracene'dir. Bu kimyasallardan toksisite karakterizasyonu iyi belirlenmiş olan benzo[a]pyrene referans kimyasal olarak seçilmiştir (EPA, 1984). PAH'ların sağlık riski değerlendirilmesi Toksik Ekvivalent Faktör (TEF) değerleri (Tablo 2.2) kullanılarak hesaplanmaktadır. Literatürde en fazla kullanılan Nisbet ve LaGoy (1992)'un TEF değerleridir. Bu değerler ile PAH konsantrasyonları çarpılarak BaP ekvivalent konsantrasyon (BaP_{eq}) değerleri elde edilir (Eşitlik 2.1) (Petry ve ark. 1996, Cheng ve ark. 2013).

$$\sum BaP_{eq} = \sum (C_n * TEF_n) \quad (2.1)$$

$\sum BaP_{eq}$: Toplam toksisite denklik konsantrasyonu (ng/m^3)

C_n : Örnekteki her bir PAH türüne ait konsantrasyon (ng/m^3)

TEF_n : Örnekteki her bir PAH türü için toksisite denklik faktörü (birimsiz)

Tablo 2.2. PAH bileşiklerinin literatürde kullanılan TEF değerleri

	EPA (1984)	Nisbet ve LaGoy (1992)	Malcolm ve Dopson (1994)	McClure ve Schoeny (1995)
Naphthalene	0	0.001	0.001	-
Acenaphthylene	0	0.001	0.001	-
Acenaphthene	0	0.001	0.001	-
Fluorene	0	0.001	0.001	-
Phenanthrene	0	0.001	0.001	-
Anthracene	0	0.01	0.01	-
Fluoranthene	0	0.001	0.001	-
Pyrene	0	0.001	0.001	-
Benzo[a]anthracene	1	0.1	0.1	0.1
Chrysene	1	0.01	0.01	0.1
Benzo[b]fluoranthene	1	0.1	0.1	0.1
Benzo[k] fluoranthene	1	0.1	0.1	0.1
Benzo[a]pyrene	1	1	1	1
Indero[1,2,3-c,d] anthracene	1	0.1	0.1	0.1
Dibenz[a,h] anthracene	1	1	1	1
Benzo(g,h,i)perylene	0	0.01	0.01	-

Bireylerin PAH'lara solunum yoluyla maruziyeti sonucu kanserojen potansiyelini belirlemek için farklı çalışmalar mevcuttur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1 ng/m³ BaP konsantrasyonuna bir ömür boyu (70 yıl) maruziyet için birim riski 8,7x10⁻⁵ (ng/m³)⁻¹ olarak önermiştir (WHO, 1987). EPA'nın rehberliğinde akciğer kanseri risk değerlendirmesi eşitlik 2.2'deki gibi hesaplanmıştır (EPA, 2009).

$$\text{Risk} = \text{IUR} \times \text{EC} \quad (2.2)$$

IUR: Birim solunum riski (8,7x10⁻⁵ (ng/m³)⁻¹)

EC : Maruziyet konsantrasyonu, ($\sum \text{BaP}_{\text{eq}}$, (ng/m³))

2.2. Hava Kalitesi İzleme Metotları

Yarı uçucu organiklerin izlenmesinde en yaygın kullanılan metotlar şunlardır:

- Aktif örnekleme
- Pasif örnekleme

Bu metotların yanı sıra biyoindikatörler de KOK'ların ve YUOB'lerin hava kalitesi izlenmesinde kullanılan metotlar arasında yer almaktadır (Odabaşı ve ark. 2013, Sofuoğlu ve ark. 2013).

2.2.1. Aktif örnekleme metodu

Aktif örnekleme, havanın bir pompa yardımıyla kimyasal veya fiziksel bir ortamdan geçirilmesi yöntemine dayanmaktadır (Chaemfa ve ark. 2009, Çubuk 2009). PAH'ların gaz ve partikül faz dağılımlarını incelemek için çoğunlukla yüksek hacimli hava örnekleycileri (YHHÖ) kullanılmaktadır. YHHÖ ile havadaki partikül faz bileşenleri cam elyaf filtre (CEF) üzerinde toplanırken, gaz faz bileşenleri ise poliüretan köpük (PÜK) veya XAD2 adsorban reçine üzerinde toplanmaktadır (Park ve ark. 2001, Fernandez ve ark. 2002, Esen ve ark. 2008, Kaya 2012). Bu örnekleyci elektrik enerjisi ve insan gücüne ihtiyaç duymaktadır. KOK'ların ve YUOB'lerin kısa dönemli konsantrasyon değişimlerini gözlemlemek için YHHÖ'leri tercih edilmektedir (Gouin ve ark. 2005, Xie ve Ebinghaus 2008, Meylmuk ve ark. 2011).

2.2.2. Pasif örnekleme metodu

PHÖ ucuz olması, kullanımı ve işletimi kolay olması sebebiyle günümüzde daha çok tercih edilmektedir (Cupr ve ark. 2006, Fan ve ark. 2006). PHÖ'lerin daha uzun süre, farklı ve birçok noktada eş zamanlı örnekleme yapabilmesi YHHÖ'e nazaran daha avantajlı olduğunun göstergesidir (Hazrati ve Harrad 2007, Santiago ve Cayetano 2007, Zhang ve ark. 2008).

Atmosferdeki KOK'ların ve YUOB'lerin belirlendiği pasif örnekleme medyalarından bazıları XAD2 reçine, yarı geçirgen zar (SPM) ve PÜK diskdir (Wania ve ark. 2003, Bartkow ve ark. 2004, Harner ve ark. 2004, Chaemfa ve ark. 2009). PÜK disk kullanılan PHÖ'lerinin çalışma prensibi gaz fazındaki yarı uçucu organik bileşiklerin iç ya da dış ortamdaki havadan örnekleycideki PÜK disk medyaya absorplanması ile açıklanmaktadır (Shoeib ve Harner 2002).

Örnekleme oranı ve yarı uçucu organik kirleticilerin konsantrasyonları arasındaki ilişki matematiksel olarak tanımlanamamıştır (Klanova ve ark. 2006). PHÖ'lerin örnekleme oranları, PÜK'e eklenecek belirli konsantrasyondaki deposasyon bileşiğinin alıkoyma süresince kaybı ile belirlenmektedir (Shoeib ve Harner 2002, Santiago ve Cayenato 2007). Ayrıca eş zamanlı yapılacak aktif ve pasif örnekleme verilerinin kalibrasyonu ile de örnekleme oranlarını belirlemek mümkündür (Melymuk ve ark. 2011, Harner ve ark. 2013).

Pasif hava örneklemede hava ortamındaki kirleticilerin PÜK disk medyasında (PDM) zamanla artan birikimi PDM-hava ara kesitindeki direnç ve kütle transferi ile açıklanır. Bu birikim profili aşağıdaki yöntemler ile hesaplanabilir:

2.2.2.1. Deporasyon bileşiği kullanılarak örnekleme oranının belirlenmesi

Aşağıdaki formülasyonda K_{PDM-A} , PDM-hava dağılım katsayısı (PDM tarafından alınabilir maksimum kimyasal miktarı) ile oktanol-hava dağılım katsayısı (K_{OA}) arasındaki ilişki gösterilmektedir. Bilindiği üzere K_{OA} , çoğu KOK'lar ve YUOB'ler için sıcaklığın bir fonksiyonudur (Pozo ve ark. 2004, Kaya ve ark. 2012).

$$\log K_{PDM-A} = 0,6366 \times \log K_{OA} - 3,1774 \quad (2.3)$$

k_A , hava ortamındaki kütle transfer katsayısı (m/gün) PDM'a eklenen deporasyon bileşiğinin geri kazanımı ile hesaplanır (Santiago ve Cayetano 2007, Kaya ve ark. 2012).

$$k_A = -(\ln(C_t/C_0)) \times (\delta \times K_{PDM-A}/t) \quad (2.4)$$

PDM'na eklenen deporasyon bileşiğinin ilk konsantrasyonu C_0 (ng/m³), son konsantrasyonu C_t (ng/m³), δ PDM yoğunluğu (0,0213 g/cm³) ve lineer fazda biriktirme süresi t (gün) ile ifade edilmiştir.

Örnekleme oranı (R , m³/gün) aşağıdaki gibi hesaplanır (Shoeib ve Harner 2002, Santiago ve Cayetano 2007, Kaya ve ark. 2012):

$$R = k_A A_{PDM} \quad (2.5)$$

A_{PDM} , PDM yüzey alanı (365 cm²)'dir.

2.2.2.2. Eş zamanlı aktif ve pasif örnekleme ile örnekleme oranının belirlenmesi

PDM'deki kütle birikimi (M , ng) aşağıdaki gibi hesaplanır (Shoeib ve Harner 2002, Pozo ve ark. 2004):

$$M = k_A A_{PDM} C_A \Delta t = b \Delta t \quad (2.6)$$

Burada C_A , hava konsantrasyonu (ng/m³) ve Δt , örnekleme süresi (gün) dir. Örnekleme süresine karşı bu sürelerde yapılan pasif örnekleme kütlelerinin grafiği çizilir. Grafikten

elde edilen eğim b , kütleli örneklem oranı (ng/gün) dir. b değeri, $k_A A_{PDM} C_A$ çarpımına eşittir ve $k_A A_{PDM}$ ($m^3/gün$) pasif örneklem oranını temsil etmektedir. Böylece R ($m^3/gün$);

$$R = b / C_A \quad (2.7)$$

olarak hesaplanır.



3. MATERYAL ve METOT

3.1. Örnekleme Bölgesi ve Programı

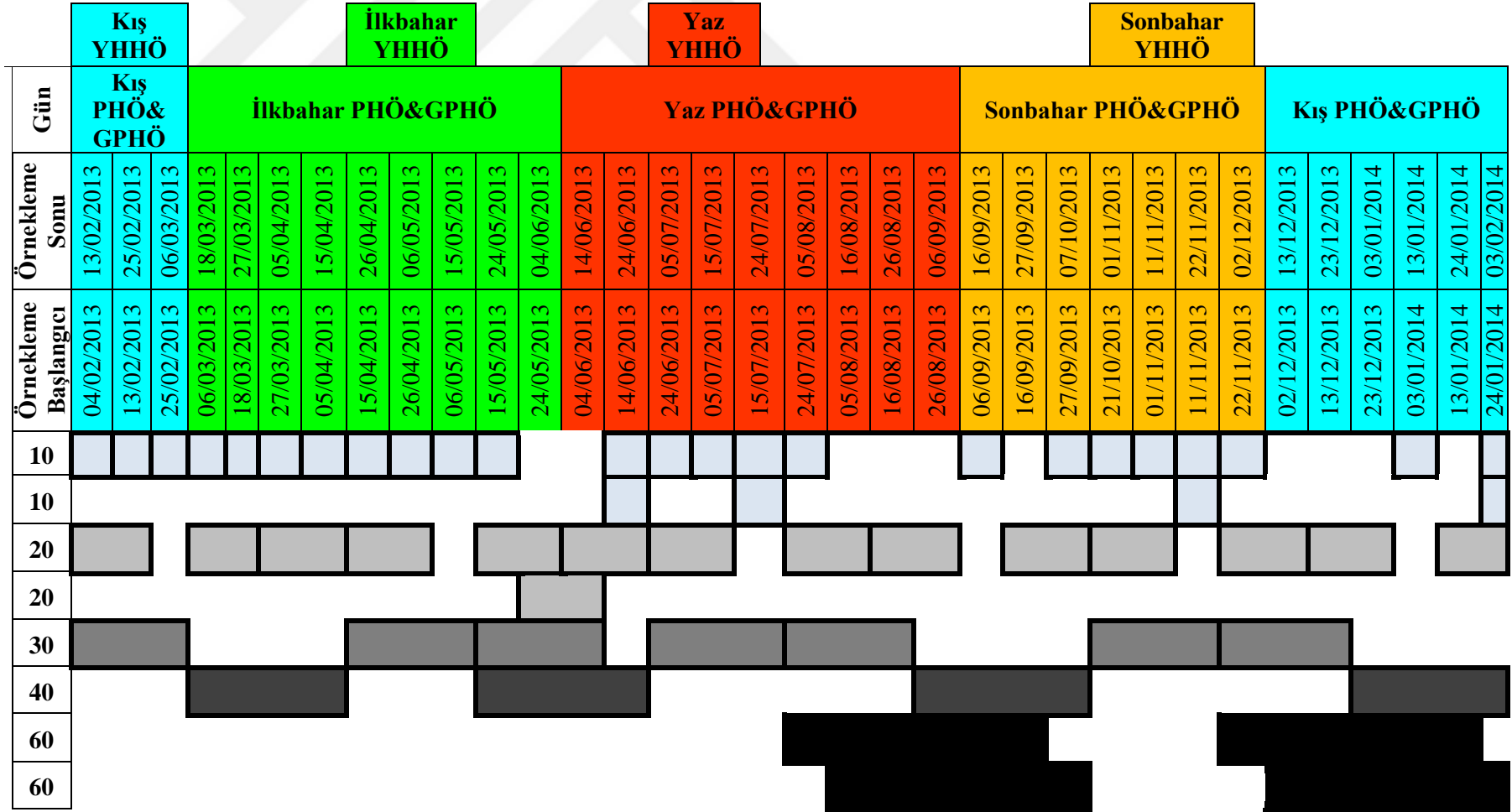
Dış ortam hava örnekleri, YHHÖ, PHÖ ve grubumuz tarafından geliştirilen pasif hava örnekleme (GPHÖ) kullanılarak 04/02/2013 ile 03/02/2014 tarihleri arasında Uludağ Üniversitesi Kampüsünde (UÜK) bulunan örnekleme noktasından toplanmıştır. Örnekleme noktalarında bulunan yaklaşık 3 m yüksekliğindeki konteynırın terasına yerleştirilmiştir. Geçmiş yıllarda da araştırmacılar tarafından kullanılmış olan UÜK örnekleme noktası (Vardar ve ark. 2008, Esen ve ark. 2010) şehir merkezinden yaklaşık 20 km uzakta olup, Bursa-İzmir karayoluna 1,5 km mesafede bulunmaktadır. 55 000'den fazla öğrencisi olan bu kampüste fakülteler ve ilgili idari birimler ile hastane, öğrenci yurtları ve personel lojmanları yer almaktadır.

Örnekleme süresince meteorolojik parametreler (sıcaklık, nem, rüzgâr hızı, basınç) örnekleme noktasındaki meteoroloji istasyonundan (Vantage Pro 2 Model, Davis, ABD) 15 dakikalık periyotlar halinde kaydedilmiş olup hesaplamalarda kullanılmıştır. Örnekleme bölgesinin mevsimsel dönemlerdeki 30 günlük meteorolojik verilerinin ortalaması Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Mevsimsel dönemlerdeki meteorolojik veriler

Mevsimler	Örnekleme Tarihleri	Sıcaklık (°C)	Nem (%)	Rüzgâr Hızı (km/sa)	Basınç (bar)
Kış	04/02/2013-06/03/2013	8,03±4,03	80,62±13,70	0,68±0,92	1020,07±5,99
İlkbahar	15/04/2013-04/05/2013	13,89±5,93	76,21±17,05	1,88±4,04	806,71±3,76
Yaz	24/06/2013-18/07/2013	23,79±4,30	69,01±15,13	1,07±1,15	1014,17±1,05
Sonbahar	21/10/2013-22/11/2013	6,82±5,76	78,64±14,10	0,54±0,86	1025,44±7,59

Örnekleme bir yıllık periyotta iki şekilde yapılmıştır: Birincisinde dört mevsim otuzar gün süre ile eş zamanlı olarak aktif ve pasif örnekleme gerçekleştirilmiştir. Bu dönemlerde YHHÖ ile ikişer günlük periyotlarla örnekler toplanırken, üçer adet PHÖ ve GPHÖ ile 10, 20 ve 30 gün süresince eş zamanlı örnekler toplanmıştır. İkinci olarak da bunların dışındaki ara dönemlerde de örnekleme devam edilmiş olup sadece pasif örnekleme yapılmıştır. Bu dönemlerde üçer adet PHÖ ve GPHÖ ile 10, 20, 30, 40 ve 60 gün süresince örnekler toplanmıştır. Örnekleme günlerini gösteren diyagram Şekil 3.1'deki gibidir.



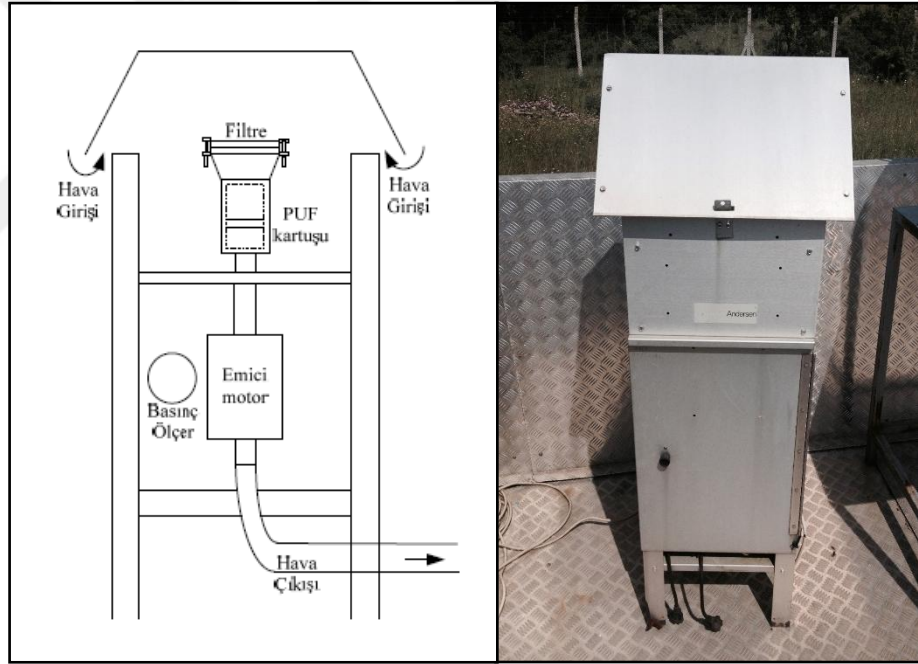
Şekil 3.1. Örnekleme günleri diyagramı

3.2. Örnekleyiciler

Aktif ve pasif örnekleyiciler kullanılarak dış ortam hava örnekleri bir yıl süre ile toplanmıştır. Bu cihaz ve düzeneklerin detaylı açıklamaları aşağıdaki gibidir.

3.2.1 Yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ)

Gaz ve partikül faz atmosferik PAH konsantrasyonlarını belirlemek için atmosferik örnekler YHHÖ ile (GPS II -Thermo Andersen) toplanmıştır (Şekil 3.2). Örnekleyici ile emilen hava önce partikül faz kirleticilerin tutulduğu gözenek çapı 1,6 µm olan 90 mm çaplı CEF yüzeyinden sonra gaz faz kirleticilerin tutulduğu yoğunluğu 0,0225 gr/cm³, yüksekliği 50 mm ve çapı 60 mm PÜK kartuştan (2 adet) geçerek çıkmaktadır. Örneklemelerde ortalama debi 0,11±0,02 m³/dak, ortalama örnekleme hacmi ve süresi ise sırasıyla 321,96±141,35 m³ ve 53,26±12,27 saattir.

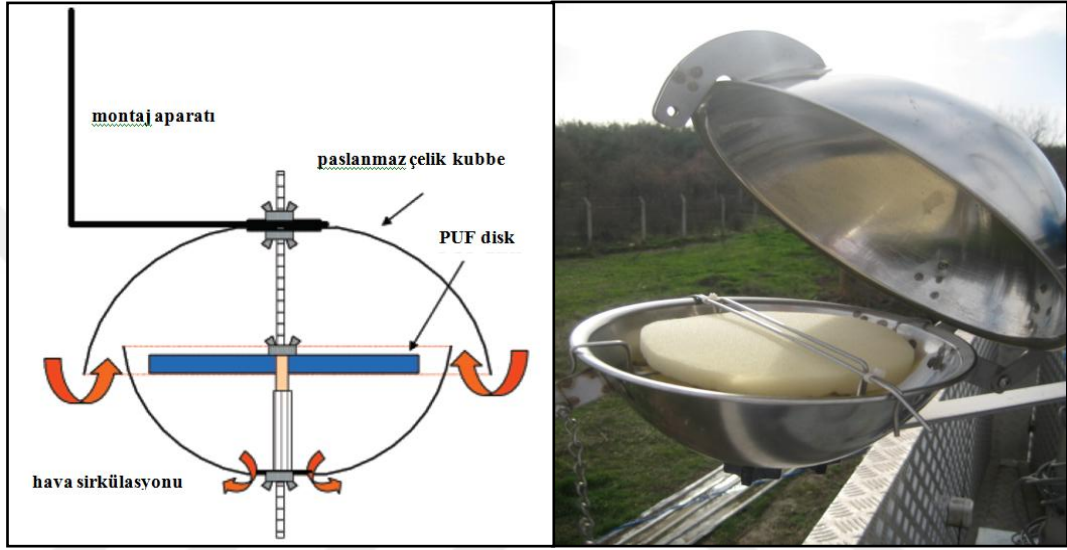


Şekil 3.2. Yüksek hacimli hava örnekleyicisi

3.2.2. Pasif hava örnekleyicisi (PHÖ)

PHÖ, paslanmaz çelikten yapılmış 18 cm çapında alt çukur hazne ile 23 cm çapında üst kubbe kapaktan oluşmaktadır. Örnekleyici içerisindeki tutucu yuvasına yerleştirilen PÜK disk çapı 14 cm, kalınlığı 12 mm, yüzey alanı 360,6 cm² ve yoğunluğu 0,0168 g/cm³'tür (Poza ve ark. 2004, Hayward ve ark. 2010, Kaya ve ark. 2012). Örnekleyiciye

üst kapak ile alt hazne arasındaki boşluktan ve alt haznedeki deliklerden hava giriş çıkışı sağlanmaktadır. Kubbe yapısı örnekleyiciye giren havanın rüzgâr hızına bağlı etkilerini ve partikül fazın girişini minimize etmektedir. Ayrıca bu kubbe yağış girişini, güneş ışığına maruziyeti de engellemektedir. Böylece hem PAH'ların bozunması hem de artan sıcaklıkla desorpsiyona uğraması önlenmektedir (Şekil 3.3) (Harner ve ark. 2004, Pozo ve ark. 2004, Hazrati ve Harrad 2007).



Şekil 3.3. Pasif hava örnekleyicisi

3.2.3. Geliştirilen pasif hava örnekleyicisi (GPHÖ)

GPHÖ 60 cm çapında, 20 cm derinliğinde paslanmaz çelikten yapılmış tencere ve kapağından oluşmaktadır. Hava giriş çıkışı için örnekleyicinin üstündeki kapağa ve simetrik olarak tencerenin alt kısmına sekizer adet 1 cm çapında delikler açılmıştır. Kapak üzerindeki deliklere yerleştirilen baston şeklindeki borular ve alt kısımdaki deliklere yerleştirilen çubuk şeklindeki borular ile hava sirkülasyonu sağlanmaktadır (Şekil 3.4). Bunun yanı sıra güneş ışınlarına maruziyet, rüzgâr, yağış vb. meteorolojik şartların örneklemeyi olumsuz etkilemesinin önüne geçilmiştir (Esen 2013). Örnekleyicinin iç kısmında ızgara şeklindeki bölmelere yerleştirilmiş iki adet 50 mm yüksekliğinde ve 60 mm çapında PÜK kartuşu bulunmaktadır.



Şekil 3.4. Geliştirilen pasif hava örnekleyicisi

3.3. Örneklerin Analizi

Analiz prosedürleri önceki çalışmalarda ayrıntılı olarak açıklanmıştır (Esen ve ark. 2006, Cindoruk ve Taşdemir 2007, Taşdemir ve Esen 2007, Taşdemir ve Esen 2008). Burada analizlerde yapılan bazı değişiklikler vurgulanarak kısaca anlatılmaktadır. Örnekleme ve analizlerde kullanılan tüm cam malzemeler önce sıcak musluk suyu ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra sırasıyla saf su, metanol (MeOH) ve diklorometandan (DCM) geçirilmiş ve etüvde 105 °C'de bir gece kurumaya bırakılmıştır. YHHÖ'de kullanılan CEF'ler organik maddelerin giderimi için kül fırınında 450 °C'de 4 saat boyunca bekletilmiştir. PÜK'ler ilk kullanımından önce sokslet ekstraksiyonuyla sırasıyla saf su, MeOH, DCM ve aseton/hekzan (ACE/HEX) (1:1) karışımı ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Daha sonra PÜK'ler alüminyum folyaya sarılarak 50 °C etüvde kurutulmuştur. CEF'ler ve PÜK'ler kullanılıncaya kadar derin dondurucuda saklanmıştır.

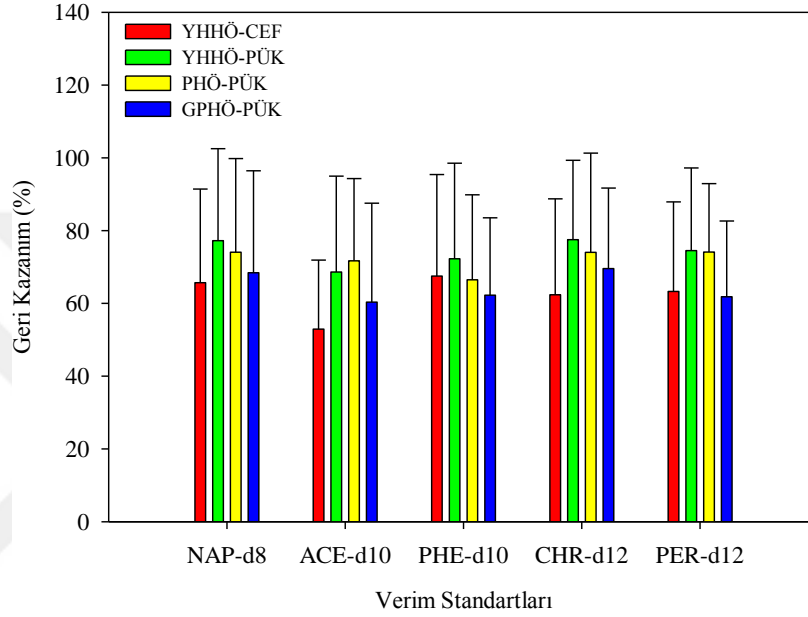
Ekstraksiyondan önce tüm örnekler deneylerdeki kaybı belirlemek için PAH verim standartları (naphthalene-d8, acenaphthene-d10, phenanthrened10, chrysene-d12, perylene-d12) eklenmiştir. YHHÖ toplanan CEF'ler ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. CEF örnekleri 30 dakika boyunca, 1/1 oranında hazırlanmış ACE/HEX karışımı ile ekstrakte edilmişlerdir. Bu işlem iki kez tekrarlanmıştır. YHHÖ, PHÖ ve GPHÖ'lerinden toplanan PÜK'ler ise sokslet ekstraksiyonu yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. PÜK örnekleri, ACE/HEX (1/1) karışımı 24 saat boyunca sokslet ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyondan alınan örneklerin hacmi döner buharlaştırıcıda 5 ml'ye azaltılmış ve 15 ml HEX eklenerek tekrar hacmi 5 ml'ye

indirilmiştir. Daha sonra 15 ml HEX ilave edilerek elde edilen 20 ml'lik örneğin hacmi, saf azot gazı ile 2 ml'ye indirilmiştir. Böylece hacim azaltma ve hekzana dönüştürme işlemi tamamlanmıştır. Fraksiyon işleminde kullanılan sodyum sülfat (Na_2SO_4 , Merck) ve alüminyum oksit (Al_2O_3 , Merck) 450 °C'de 4 saat boyunca kül fırınında, silisik asit (H_4SiO_4 , Sigma Aldrich, ≤ 100 mesh) ise 1 gün boyunca 105 °C etüvde bekletilerek aktive edilmiştir. Cam yünü, 3 gr silisik asit (%3 su), 2 gr alüminyum oksit (%6 su) ve 1 cm sodyum sülfat ile ayırma kolonu hazırlanmıştır. Sırasıyla 20 ml DCM ve 20 ml petrol eterinden (PE) geçirilerek kolon temizlenmiştir. 2 ml'lik örnek kolona ilave edilmiştir. Kolondan 25 ml PE geçirilerek poliklorlu bifeniller (PCB) toplanıp ayrılmıştır. Sonra 20 ml DCM kolondan geçirilip PAH'lar toplanmıştır. PAH'lar saf azot ile solvent hekzana dönüştürülerek 1 ml hacme indirilmiş, GC-MS analizi için hazır hale getirilmiştir.

Örnek ve şahitlerin analizi Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği Laboratuvarı'nda bulunan Agilent 7890A model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrofotometresi (MS) ile gerçekleştirilmiştir. GC-MS'de kapiler kolon (HP5-MS, 30 m \times 0,32 mm \times 0,25 μm) kullanılmıştır. Enjektör, iyon kaynağı ve quadropole sıcaklıkları sırasıyla 295, 300 ve 180 °C'dir. Fırın sıcaklık programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı 50 °C'de 1 dakika bekletme, 25 °C/dak artış ile 200 °C'ye yükselme, 8 °C/dak artış ile 200 °C'den 300 °C'ye yükselme ve 300 °C'de 5,5 dak bekleme şeklindedir. Taşıyıcı gaz olarak, 1,4 ml/dak sabit debide yüksek saflıkta Helyum (He) gazı kullanılmıştır. Kütle spektrofotometresi yüksek hassasiyet için seçilmiş iyon izleme modunda çalıştırılmıştır. PAH türlerinin belirlenmesi alıkonma zamanlarına ve hedeflenen iyon piklerine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Toplanan örnekler içerisinde naphthalene (NAP), acenaphthene (ACE), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FL), pyrene (PYR), benz(a)anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-c,d)pyrene (IcdP), dibenz(a,h)anthracene (DahA), ve benzo(g,h,i)perylene (BghiP)'nin yer aldığı 15 adet PAH türünün analizi gerçekleştirilmiştir.

3.4. Kalite Güvencesi/ Kalite Kontrol

Hesaplamalarda verim standardı (NAP-d8, ACE-d10, PHE-d10, CHR-d12, PER-d12) geri kazanımı %30-%120 arasında olan örnekler dikkate alınmıştır. YHHÖ-CEF, YHHÖ-PÜK, PHÖ-PÜK ve GPHÖ-PÜK için verimlerin türlere göre ortalamaları ve standart sapmaları Şekil 3.5’de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Örnekleyici türlerine göre verim standartlarının % geri kazanım ortalamaları

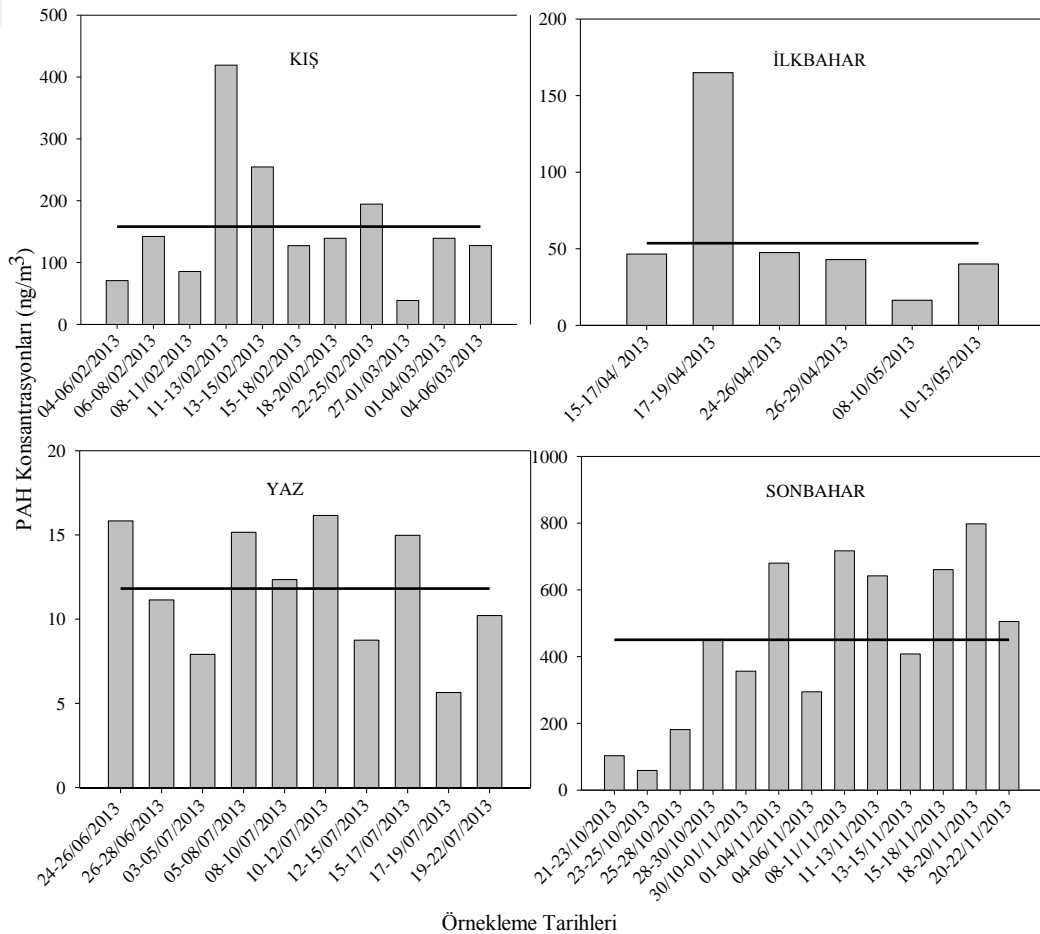
Örnekleme sırasında olası kirlilik miktarlarını belirlemek için CEF, PÜK disk ve PÜK kartuşlardan şahit numuneler toplanmıştır. Belirlenme limiti (the limit of detection, LOD) her PAH türü için şahitlerde ölçülen PAH miktarının (ng) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile hesaplanmıştır. PAH türleri için belirlenen LOD değerleri YHHÖ’de filtre örneklerinde 0,3 ng (BbF) ile 1718,5 ng (NAP) arasında değişirken PÜK örneklerinde 0,4 ng (BghiP) ile 1051,6 ng (NAP) arasında değişkenlik göstermiştir. PHÖ’de ise 0,8 ng (IcdP) ile 641,5 ng (NAP) arasında değişirken GPHÖ’de 0,03 ng (DahA) ile 1279,8 ng (NAP) arasında değişkenlik göstermiştir. PAH miktarının LOD değerinden küçük olduğu durumlarda bulunan değer hesaplamalara katılmamıştır.

4. BULGULAR

4.1. YHHÖ İle Elde Edilen Bulgular

4.1.1. PAH'ların konsantrasyon seviyeleri

Bu çalışmada kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerini temsilen sırasıyla 04/02/2013-06/03/2013, 15/04/2013-15/05/2013, 24/06/2013-24/07/2013 ve 23/10/2013-22/11/2013 tarihlerinde örnekler toplanmıştır. Böylece, atmosferik PAH konsantrasyonlarının mevsimlere göre değişimi değerlendirilmiştir. Toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonlarının zamansal değişimi ile mevsimsel ortalamaları Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Toplam PAH konsantrasyonları ve ortalama değerleri

Yaptığımız çalışmada, mevsimsel PAH konsantrasyonlarını belirlemek için sürekli ölçüm yapılmıştır. Kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için elde edilen toplam (gaz+partikül) \sum_{15} PAH konsantrasyonlarının minimum ve maksimum değerleri sırasıyla

38,6 ng/m³-419,1 ng/m³, 16,4 ng/m³-164,9 ng/m³, 5,6 ng/m³-16,2 ng/m³ ve 58,9 ng/m³-797,9 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Mevsimsel veriler kendi aralarında yaklaşık 3 ile 14 katı arasında değişmektedir. Bu değişim atmosferdeki PAH emisyon kaynakları ve meteorolojik şartların etkisi ile açıklanabilir (Liu ve ark. 2007, Taşdemir ve Esen 2007, Vardar ve ark. 2008). Kış ve sonbahar mevsimlerinde evsel ısınma en önemli emisyon kaynağıdır. Sonbahar mevsiminin başında 21-28/10/2013 tarihleri arasında elde edilen konsantrasyon değerleri mevsim ortalamasının oldukça altındadır. Bunun sebebi evsel ısınmanın Kasım ayı itibari ile başlamasıdır. Başka bir deyişle, ısınma olmayan dönemden ısınma olan döneme bir geçiş söz konusudur. Tarımsal atıkların (anız) ve biyokütlenin uygun olmayan şartlarda açık alanlarda yakılması da önemli PAH emisyon kaynağıdır (Hanedar 2009). 19/04/2013 (164,9 ng/m³) tarihli ilkbahar ve 11/11/2013 (717 ng/m³) tarihli sonbahar örnekleri alınırken yakın çevrede sebebi bilinmeyen kontrolsüz yanma emisyonları gözlemlenmiştir. Bu bulgu, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde maksimum konsantrasyon değerlerine sahip bu örneklerin sebebi olarak gösterilebilir.

Tablo 4.1'de bu sonuçların literatür ile karşılaştırılması özetlenmiştir. İncelediğimiz literatür çalışmalarında toplam PAH konsantrasyonları mevsimsel ya da ısınma olan-ısınma olmayan dönemler olarak sınıflandırılmaktadır. Literatürde PAH'ların mevsimsel değişiminin incelendiği çalışmalar (Fang ve ark. 2004a, Tsapakis ve Stephanou 2005, Cincenelli ve ark. 2007) ile bu çalışma karşılaştırılmıştır. Tablo 4.1'de sunulan dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonlarının incelendiği bu çalışmalardan Yunanistan (Tsapakis ve Stephanou 2005) ve İtalya'daki (Cincenelli ve ark. 2007) kentsel bölgelerde araştırmacıların sunduğu değerler bizim çalışmamızla benzerlik göstermektedir. Bu iki çalışmada yakın konsantrasyon değerleri her mevsimde gözlemlenmese de mevsimler ile PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki benzerdir. Tayvan'da (Fang ve ark. 2004a) kırsal ve kentsel bölgelerde yapılan çalışmada ise tür sayının fazla olması ve iklim farklılıkları nedeniyle yakın değerler elde edilemediği düşünülmektedir.

Bazı çalışmalarda mevsimsel ve ısınma olan-ısınma olmayan dönemleri temsil etmek için rastgele ya da belli aralıklarla örnekler toplanmıştır (Fang ve ark. 2004a, Tsapakis ve Stephanou 2005, Vasilakos ve ark. 2007, Cincenelli ve ark. 2007, Vardar ve ark. 2008). Bu çalışmada ise mevsimleri temsil eden örnekler sürekli toplanmıştır. Böylece

dönem boyunca kaynakların (trafik, ısınma vb.) ve meteorolojik şartların PAH konsantrasyon seviyeleri üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir.

Örnekleme yaptığımız üniversite bölgesinde daha önceki bir periyotta (Temmuz 2004-Haziran 2005) YHHÖ ile Σ_{15} PAH türünün mevsimsel konsantrasyon değerleri kış 343 ± 239 ng/m³, ilkbahar 16 ± 12 ng/m³, yaz 9 ± 5 ng/m³ ve sonbahar 152 ± 253 ng/m³ olarak rapor edilmiştir (Esen, 2006). Bu çalışmada sonbahar mevsiminin sonlarında mevsim normallerinden düşük sıcaklıklar gözlemlenmiştir. Bu sebeplerle aynı örnekleme alanında dokuz sene sonra elde edilen PAH konsantrasyonları arasında farkın olması doğaldır. Ayrıca zaman içerisinde örnekleme alanı çevresindeki yerleşim yerleri ve bunların popülasyonları değişmekte, mevsimler arası kaymalar da olabilmektedir.



Tablo 4.1. Yapılan çalışmalardaki toplam PAH konsantrasyonları (ng/m³)

Toplam PAH (ng/m ³)	Örnekleme Tarihi	PAH Türü Sayısı	Örnekleme Bölgesi	Kaynak
365 366 952	01 Ağustos-27 Eylül 2002 07-30 Ekim 2002 01 Kasım-13 Aralık 2002	21	Tayvan (kırsal)	Fang ve ark. 2004a
740 924 1811	01 Ağustos-27 Eylül 2002 07-30 Ekim 2002 01 Kasım-13 Aralık 2002	21	Tayvan (kentsel)	Fang ve ark. 2004a
78 53 81 102	22 Aralık 2000-23 Şubat 2001 & 14 Aralık 2001-15 Şubat 2002 16 Mart-11 Mayıs 2001 15 Haziran-24 Ağustos 2001 14 Eylül-23 Kasım 2001	24	Kandiye, Yunanistan (kentsel)	Tsapakis ve Stephanou 2005
55±40 187±202 645±588 148±132	07- 15 Temmuz 2004 28 Ekim- 07 Kasım 2004 01 Aralık 2004-11 Ocak 2005 20 Nisan- 07 Mayıs 2005	15	Bursa, Türkiye (kentsel)	Esen ve ark. 2006
27,2	04- 18 Haziran 2003 11 Kasım- 08 Aralık 2003	16	Atina, Yunanistan (yarı kırsal)	Vasilakos ve ark. 2007
29,5	04- 18 Haziran 2003 11- 20 Aralık 2003	16	Atina, Yunanistan (kentsel)	Vasilakos ve ark. 2007
46 19 81	02 Nisan- 30 Mayıs 2002 29-31 Temmuz 2002 11 Eylül-12 Kasım 2002	15	Prato, İtalya (kentsel)	Cincinelli ve ark. 2007
153 1249	26 Ağustos 2004- 17 Nisan 2005	14	Bursa, Türkiye (sanayi)	Esen ve ark. 2008
231 20	02- 17 Aralık 2004 08- 12 Ocak 2005 20 Temmuz- 4 Kasım 2004 10- 26 Mayıs 2005	14	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Vardar ve ark. 2008
36±39	Mayıs 2003- Mayıs 2004	14	İzmir, Türkiye (yarı kırsal)	Demircioğlu ve ark. 2011
144±163	17- 24 Mart 2004 15- 22 Temmuz 2004	14	İzmir, Türkiye (kentsel)	Demircioğlu ve ark. 2011
837 132	Ocak- Mart 2006 Temmuz- Eylül 2006	15	Eskişehir, Türkiye (kentsel)	Gaga ve Arı 2011
425 108	Ocak- Nisan 2006 Temmuz- Eylül 2006	13	Kocaeli, Türkiye (kentsel,sanayi)	Gaga ve ark. 2012a
158,3±104,1 59,7±52,8 11,8±3,7 450,6±243,2	04 Şubat- 06 Mart 2013 15 Nisan- 15 Mayıs 2013 24 Haziran- 24 Temmuz 2013 23 Ekim 2013- 22Kasım 2013	15	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Bu çalışma

Literatürde PHÖ ile PAH'ların dış ortam hava kalitesinin incelendiği çalışmaların konsantrasyon değerleri aşağıdaki gibi sunulmuştur:

Türkiye'nin endüstri kentlerinden biri olan İzmir'de yapılan çalışmada PHÖ ile 2009-2010 yıllarında dört mevsim PAH'ların dış ortam hava kalitesi incelenmiştir (Kaya ve ark. 2012, Aydın ve ark. 2014). Sanayi, kentsel ve kırsal kullanım alanlarından 40 farklı bölgede \sum_{16} PAH konsantrasyonları 1,6-838 ng/m³ arasında değişkenlik göstermiştir. Yüksek PAH konsantrasyonları özellikle çelik tesisleri, petrol rafinerileri, petrokimya kompleksi ve gemi söküm faaliyetlerinin olduğu kullanım alanlarından kaynaklanmaktadır (Kaya ve ark. 2012, Aydın ve ark. 2014). Ayrıca kış aylarında kentsel bölgelerde kömür ve odunların yakılması ile ısınma kaynaklı yüksek PAH emisyonları gözlemlenmiştir (Kaya ve ark. 2012, Aydın ve ark. 2014).

Wang ve ark.'nın (2011) 2007-2008 yılları arasında PHÖ ile yaptığı çalışmada arka plan, kırsal ve kentsel 40 bölgede \sum_{15} PAH türü incelenmiştir. Kentsel bölgedeki kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar PAH konsantrasyonları sırasıyla 521 ng/m³, 252 ng/m³, 145 ng/m³ ve 377 ng/m³ olarak tespit edilmiştir (Wang ve ark. 2011). Santiago ve Cayetano 2005 yılında 24 Mayıs-6 Aralık tarihleri arasında kırk ikişer ve elli üçer günlük dört periyotta \sum_{13} PAH türünü incelemişlerdir. Üçü kırsal, üçü kentsel bölgede yapılan bu çalışmada toplam PAH konsantrasyonları sırası ile 41-135 ng/m³ ve 41-170 ng/m³ arasında değişkenlik göstermiştir (Santiago ve Cayetano 2007).

PHÖ ile dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonlarının incelendiği bu çalışmalardan İzmir bölgesinde araştırmacıların sunduğu değerler (Kaya ve ark. 2012, Aydın ve ark. 2014) bizim çalışmalarımızla benzerlik göstermektedir. Diğer çalışmalar yakın değerler göstermese de sıcaklık ile PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki benzerdir.

Yaz mevsimi konsantrasyonları diğer üç mevsimden çok daha düşüktür. Yaz aylarında evsel ısınma kaynaklarının olmaması PAH'ların fotokimyasal bozunması görülmüştür (Wang ve ark. 2011, Wannaz ve ark. 2013). Yarı kırsal bir bölgede bulunan örnekleme bölgesi, üniversite kampüsü içindedir ve çevresindeki semtlerde nüfusun çoğunluğu öğrencilerden oluşmaktadır. Yaz aylarında ısınmanın olmaması ve üniversitenin tatile girmesi ile azalan nüfus, bu dönemde toplam PAH konsantrasyonunun diğer mevsimlerden daha az olmasına yol açmıştır. PAH'ların emisyon kaynaklarının nüfus yoğunluğu ile orantılı olduğu bilinmektedir (Garban ve ark. 2002, Masei ve ark. 2005). Kış ve sonbahar mevsimlerinde ise toplam PAH konsantrasyonları ilkbahar ve yaz

mevsimlerinden daha yüksektir. Dolayısı ile evsel ısınmadan kaynaklı PAH emisyonları düşük sıcaklıkların görüldüğü kış ve sonbahar aylarında artmaktadır (Liu ve ark. 2007, Taşdemir ve Esen 2007, Vardar ve ark. 2008). Molekül ağırlığı yüksek olan partikül fazdaki PAH'lar yağış taneciklerine tutunarak ve molekül ağırlığı düşük olan gaz fazındaki PAH'lar ise yağış tanecikleri içinde çözünerek yer yüzeyine çöklerler (Gaga ve ark. 2009, Birgül ve ark. 2011). Bu sebeple yaptığımız çalışmada yanma kaynaklı PAH emisyonları kış ve sonbaharda yüksek olmasına rağmen, özellikle kışın kar yağışlarının artışı bu dönemdeki toplam PAH konsantrasyonlarının sonbahardan düşük olmasını açıklamaktadır (Massei ve ark. 2005, Wannaz ve ark. 2013).

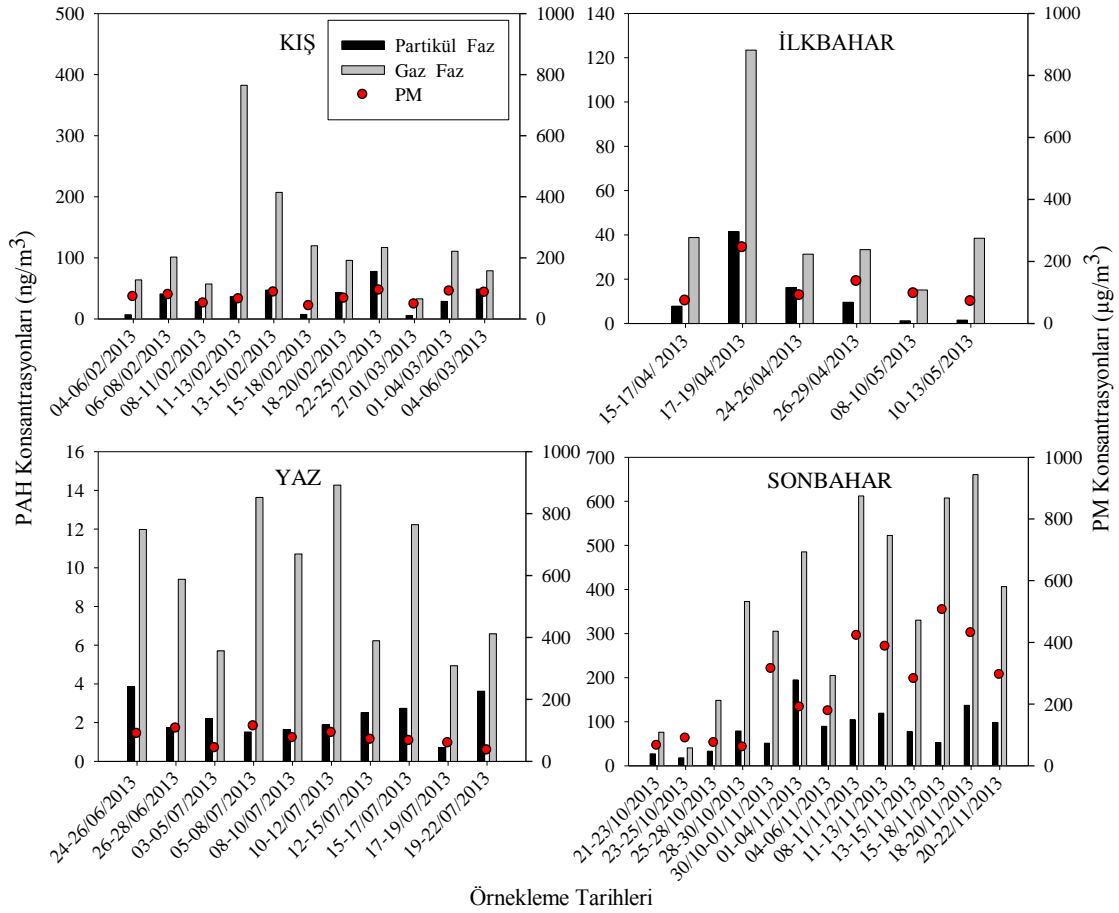
4.1.2. Bölgede elde edilen toplam PAH konsantrasyonlarının tarihsel değişiminin incelenmesi

Bu çalışma kapsamında 2013 yılında alınan örneklerden elde edilen sonuçlar, aynı örnekleme bölgesindeki (UÜK) 2004-2005 ile 2008-2009 yılları arasında yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yıllara göre ortalama toplam PAH konsantrasyonları 12 PAH türü için değerlendirilmiştir. 2004-2005 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmada konsantrasyon değerleri $112 \pm 165 \text{ ng/m}^3$ iken 2008-2009 yılları arasında yapılan çalışmada $28 \pm 49 \text{ ng/m}^3$ 'dür (Birgül ve ark. 2013). Örnekleme bölgesinde bu yıllarda doğalgaz kullanımının yaygınlaşması, PAH konsantrasyonlarının zaman içerisinde azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmadaki 2013 yılı ortalama toplam PAH konsantrasyon değeri $119 \pm 129 \text{ ng/m}^3$ 'dür ve tekrar yükselen bir trend göze çarpmaktadır. Son yıllarda örnekleme bölgesi çevresinde yeni yerleşim alanları yapılmıştır. Çevrede artan popülasyon ve buna bağlı olarak artan fosil yakıt ve trafik kaynaklı emisyonların PAH konsantrasyon seviyelerini artırdığı düşünülmektedir. Bunun yanında meteorolojik koşulların da konsantrasyonlar üzerinde etkisi olabileceği düşünülmektedir.

4.1.3. PAH'ların gaz ve partikül fazdaki konsantrasyonları

Atmosferik PAH konsantrasyonlarının gaz ve partikül faz dağılımının mevsimlere göre değişimi incelenmiştir. PAH'ların gaz ve partikül faz konsantrasyonları ile partikül madde (PM) konsantrasyonlarının zamansal değişimi Şekil 4.2'de gösterilmektedir. $\sum_{15}\text{PAH}$ konsantrasyon değerleri gaz faz için 4,9 ile 660,5 ng/m^3 ve partikül faz için 0,7 ile 194,8 ng/m^3 arasında değişkenlik göstermektedir. Partikül faz konsantrasyonları ile

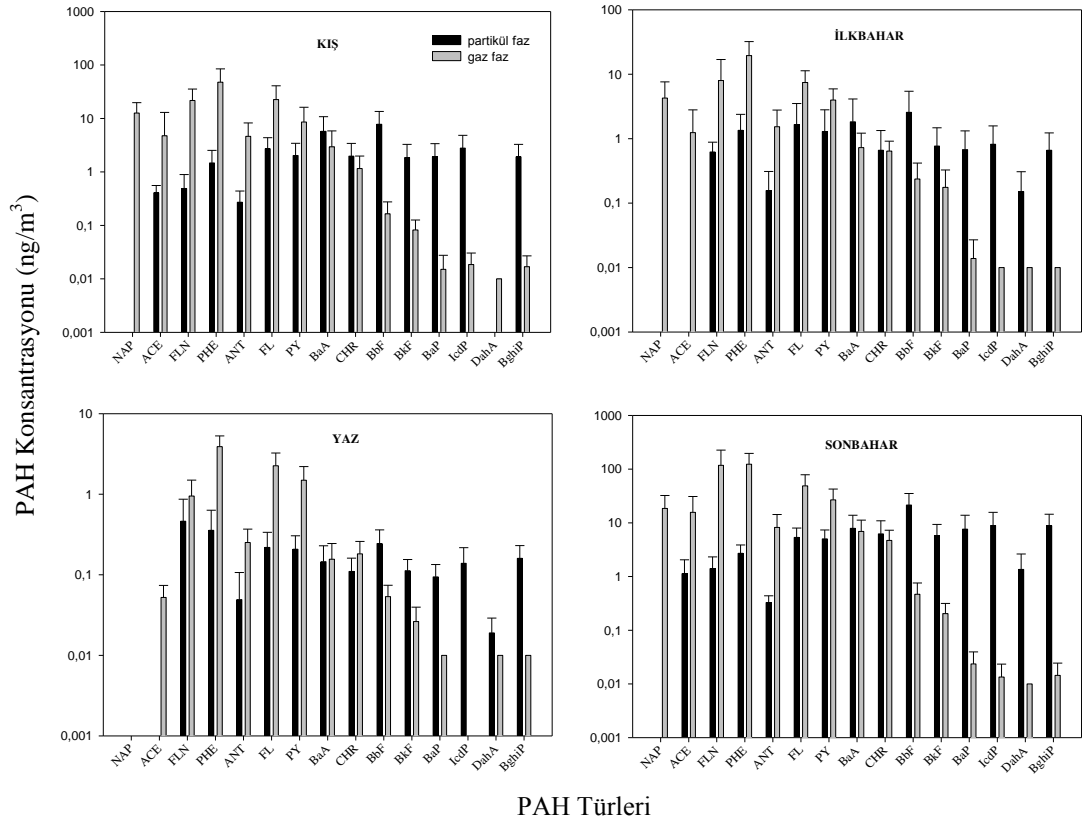
PM konsantrasyonları arasında önemli bir istatistiksel ilişki tespit edilmemiştir ($p>0,1$). Kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde yanma kökenli kaynaklar nedeniyle gaz ve partikül faz konsantrasyon değerleri yaz mevsimine göre daha fazladır.



Şekil 4.2. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları PM değerleri

Bu çalışmada \sum_{15} PAH türünün gaz ve partikül faz konsantrasyon dağılımı incelenmiştir. Şekil 4.3'de PAH türlerinin gaz ve partikül fazdaki ortalama konsantrasyonları gösterilmektedir. Gaz faz PAH konsantrasyonları $0,01 \pm 0,0$ ng/m³ (BaP, IcdP, DahA ve BghiP) ile $123,3 \pm 72,8$ ng/m³ (PHE) aralığında değişmektedir. Bu fazda baskın PAH türleri kış mevsiminde NAP (% 10,0), FLN (% 17,1), PHE (% 37,5), FL (% 17,8) ve PY (% 6,8); ilkbahar mevsiminde NAP (% 9,0), FLN (% 16,7), PHE (% 40,8), FL (% 15,6) ve PY (% 8,3); yaz mevsiminde FLN (% 10,1), PHE (% 41,7), FL (% 24,2) ve PY (% 16,0) ve sonbaharda FLN (% 31,7), PHE (% 33,2), FL (% 13,2) ve PY (% 7,2)'dir. Literatürde de bahsedildiği gibi düşük molekül ağırlıklı PAH'ların gaz fazında dört mevsim için baskın olduğu görülmektedir (Fang ve ark. 2004a, Esen ve ark 2006,

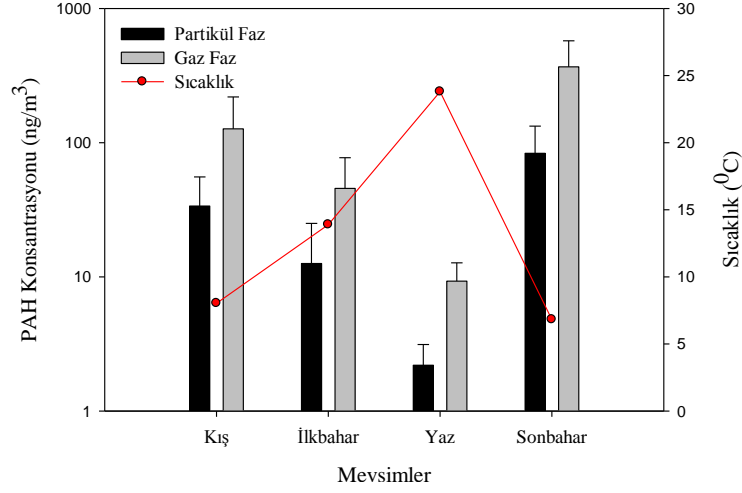
Taşdemir ve Esen 2007, Demircioğlu 2011, Gaga ve ark. 2012a). Partikül faz PAH konsantrasyonları ise $0,02 \pm 0,01$ (DahA) ile $21,4 \pm 13,7$ (BbF) aralığında değişmektedir. Kış ve ilkbahar mevsimlerindeki baskın PAH türleri BaA (% 18,3; % 13,9), BbF (% 24,8; % 19,4) iken yaz mevsiminde FLN (% 19,9), PHE (% 15,4), sonbahar mevsiminde ise BbF (% 25,8)'dir. Partikül fazda kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde BbF ortak baskın PAH türü olup, benzin ve dizel kullanılan taşıtlardan ve doğalgaz kullanımından kaynaklanmaktadır (Simcik ve ark. 1999, Fang ve ark. 2004a, Ravindra ve ark. 2008). Diğer yayımlanan çalışmalarda olduğu gibi partikül fazda 4, 5 ve 6 halkalı PAH türlerinin seviyesi daha yüksektir (Odabaşı ve ark.1999, Taşdemir ve Esen 2007, Esen ve ark. 2008, Demircioğlu ve ark. 2011, Gaga ve ark. 2012a).



Şekil 4.3. PAH türlerinin gaz ve partikül faz konsantrasyonları

4.1.4. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi ve meteorolojik parametreler ile değerlendirilmesi

Gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi ile mevsimsel sıcaklık ortalamalarının ilişkisi Şekil 4.4'te sunulmaktadır. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının en yüksek değeri sonbahar mevsiminde, en düşük değeri ise yaz mevsiminde olduğu tespit edilmiştir. PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ortalamaları her iki faz için yüksekten düşüğe doğru sonbahar > kiş > ilkbahar > yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kiş ve sonbahar mevsimlerinde taşıt kaynaklı emisyonlar ve sıcaklıkların düşmesi ile artan evsel ısınma kaynaklı emisyonlar PAH konsantrasyonlarını artırmaktadır (Liu ve ark. 2007, Taşdemir ve Esen 2007, Vardar ve ark. 2008). Literatürde PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde en yüksek değer kiş mevsiminde gözlenmekte ve bunu sonbahar mevsimi takip etmektedir (Birgl ve ark. 2013). Bu çalışmada ise sonbahar mevsimdeki PAH konsantrasyonları kiş mevsimine nispeten daha yüksek değerlerde bulunmuştur. Bunun sebebi sonbahar mevsimindeki sıcaklık ortalamasının kiş mevsiminden daha düşük olması ile açıklanabilir. İlkbahar mevsiminde sıcaklığın artması ve evsel ısınma kaynaklı emisyonların azalması ile konsantrasyon seviyeleri düşmektedir. Yaz mevsiminde ise PAH konsantrasyon seviyeleri diğer mevsimlerden daha düşük ollmştir. Örnekleme bölgesinin bulunduğu UK'de yaz mevsiminde tatil sebebiyle nüfus azalmaktadır. Bu mevsimde bölgede azalan nüfus ile taşıt kaynaklı emisyonlarının azalması ve evsel ısınma kaynaklı emisyonların olmaması sebebiyle düşük konsantrasyon seviyeleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi ile mevsimsel sıcaklık ortalamaları

Aynı bölgede, aynı dönemde ölçülen gaz faz, partikül faz ve toplam PAH konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler (sıcaklık, nem, rüzgar hızı ve basınç) arasındaki ilişki Spearman sıra korelasyonu ile Tablo 4.2’de sunulmuştur. Korelasyon, her mevsim için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Partikül faz PAH konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasında anlamlı bir korelasyon bulunamamıştır. Gaz faz PAH konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasında genellikle anlamlı bir korelasyon yoktur. Sadece kış mevsiminde rüzgar yönü ile negatif ($R=-0,782$ ve $p=0,003$); sonbahar mevsiminde sıcaklık ile negatif ($R=-0,626$ ve $p=0,02$), basınç ile pozitif ($R=0,665$ ve $p=0,01$) korelasyon gözlenmektedir. Son olarak toplam PAH konsantrasyonları ile meteorolojik parametrelerin korelasyonu incelenmiştir. Bu korelasyonda yine sonbahar mevsiminde sıcaklık ile negatif ($R=-0,555$ ve $p=0,05$) ve basınç ile pozitif ($R=0,604$ ve $p=0,03$) korelasyon gözlenmektedir. Taşdemir ve Esen (2007) tarafından yapılan çalışmada toplam PAH konsantrasyonları ile sıcaklık arasında zayıf bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç doğrultusunda PAH konsantrasyonlarında örnekleme bölgesindeki antropojenik kaynakların etkili olduğu ifade edilmiştir. Park ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada ise PAH konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki korelasyonun diğer meteorolojik parametreler ile korelasyonundan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.2. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonları ile meteorolojik verilerin Spearman sıra korelasyonu

Korelasyon	Kış			İlkbahar			Yaz			Sonbahar		
	n	R	p	n	R	p	n	R	p	n	R	p
Σ PAHpart & T	11	0	ns	4	-0,4	ns	8	-0,405	ns	13	-0,434	ns
Σ PAHpart & RH	11	-0,0636	ns	4	-0,2	ns	8	0,143	ns	13	-0,0549	ns
Σ PAHpart & WD	11	-0,136	ns	4	-0,4	ns	8	-0,238	ns	13	0,291	ns
Σ PAHpart & P	11	-0,0091	ns	4	0,8	ns	8	-0,119	ns	13	0,484	ns
Σ PAHgaz & T	11	0	ns	4	-0,8	ns	8	0,643	ns	13	-0,626	0,02
Σ PAHgaz & RH	11	0,255	ns	4	0,6	ns	8	-0,0476	ns	13	0,319	ns
Σ PAHgaz & WD	11	-0,782	0,003	4	0,8	ns	8	0,119	ns	13	-0,137	ns
Σ PAHgaz & P	11	0	ns	4	-0,4	ns	8	-0,405	ns	13	0,665	0,01
Σ PAHtop & T	11	0,209	ns	4	-0,8	ns	8	0,667	ns	13	-0,555	0,05
Σ PAHtop & RH	11	0,136	ns	4	0,4	ns	8	0,119	ns	13	0,236	ns
Σ PAHtop & WD	11	-0,500	ns	4	0	ns	8	-0,167	ns	13	-0,066	ns
Σ PAHtop & P	11	-0,191	ns	4	0,6	ns	8	-0,619	ns	13	0,604	0,03

n: Geçerli sayı

R: Spearman

p: Anlamlılık seviyesi

ns: Anlamli olmayan ($p > 0,05$)

T: Sıcaklık

RH: Nem

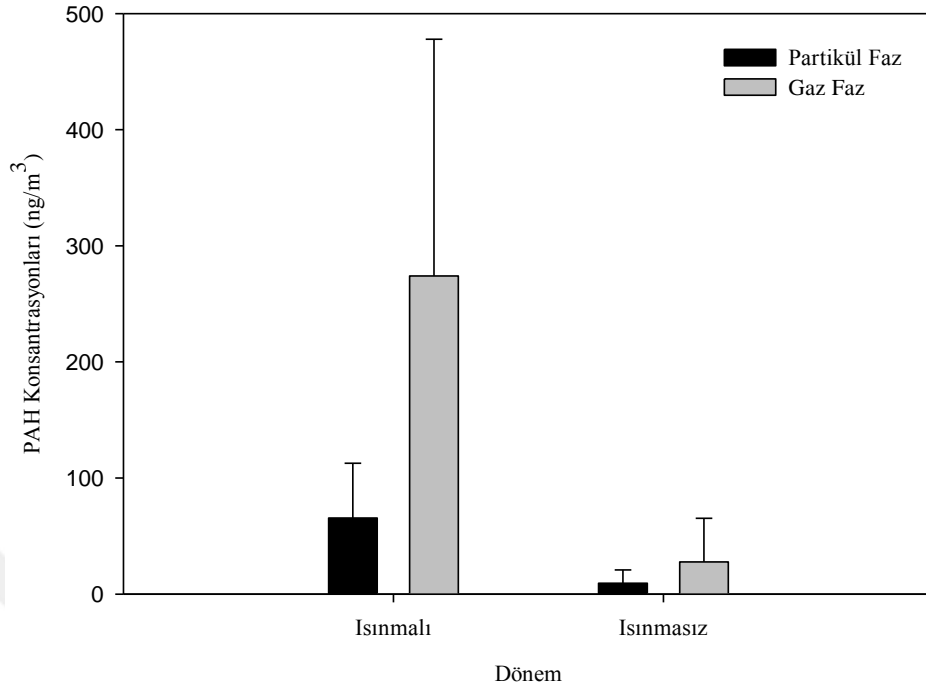
WD: Rüzgar yönü

P: Basınç

4.1.5. Isınma olan-ısınma olmayan dönem PAH konsantrasyonları

2013 yılında ölçülen PAH konsantrasyonları ısınma olan dönem (Kasım-Mart) ve ısınma olmayan dönem (Nisan-Ekim) olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma soğuk dönemlerde ısınma kaynaklı PAH emisyonlarının tespiti için yapılmıştır. Toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonu ortalamaları ısınma olan dönemde $345 \pm 243 \text{ ng/m}^3$ iken ısınma olmayan dönemde $33 \pm 51 \text{ ng/m}^3$ olarak tespit edilmiştir. Isınma olan dönemde ölçülen yüksek PAH konsantrasyonlarının en büyük kaynağı evsel ısınma amaçlı fosil yakıt tüketimidir (Harrison ve ark. 1996, Tsapakis ve ark. 2005, Demircioğlu ve ark. 2011). Örneğin, Ekim ve Kasım aylarını kapsayan sonbahar örneklemede evsel ısınma kaynaklı PAH emisyonlarının etkisi göze çarpmaktadır. Toplam PAH konsantrasyonlarının ortalaması 21-28/10/2013 tarihleri arasındaki ısınma olmayan dönemde $114,5 \pm 62,2 \text{ ng/m}^3$ iken 28/10/2013-22/11/2013 tarihleri arasındaki ısınma olan dönemde $551,4 \pm 170,4 \text{ ng/m}^3$ olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında

PAH'ların fotokimyasal reaksiyonlarla gideriminde etkili olan güneş ışığının, kış mevsiminde şiddetini azaltması da bir etkidir (Halsall ve ark. 2001, Vasilakos ve ark. 2007, Gaga ve ark. 2012b). Ayrıca kış mevsiminde atmosferik karışma yüksekliğinin alçalması da bir miktar etkili olmaktadır (Gaga ve ark. 2012b). Bu çalışmada toplam PAH konsantrasyonları ısınma olan dönemde ısınma olmayan döneme nazaran yaklaşık 10 kat daha fazladır. Literatürdeki çalışmalarda da benzer trend gözlenmektedir (Fernandez ve ark. 2002, Terzi ve Samara 2004, Cincinelli ve ark. 2007, Vardar ve ark. 2008, Gaga ve ark. 2012a). Bu çalışma ile aynı örnekleme bölgesinde Temmuz 2004-Mayıs 2005 tarihleri arasında yapılan çalışmada ısınma olan dönem (Aralık-Ocak) ve ısınma olmayan dönem (Temmuz-Ekim, Mayıs) toplam PAH konsantrasyonları sırasıyla 230,9 ng/m³ ve 20,3 ng/m³ olarak belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmadan elde edilen verilerde ısınma olmayan dönem konsantrasyonları ısınma olan dönem konsantrasyonlarından 8-30 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Vardar ve ark. 2008). Gaga ve arkadaşlarının (2012a) Kocaeli ilinde, endüstriyel bir bölgede yaptığı çalışmada ise toplam PAH konsantrasyonları ısınma olan dönemde 424,6 ng/m³, ısınma olmayan dönemde 108,8 ng/m³ olarak belirlenmiştir. Isınma olan dönem ve ısınma olmayan dönemdeki gaz ve partikül faz ortalama PAH konsantrasyonları Şekil 4.5'deki gibi özetlenmiştir. Elde edilen konsantrasyon değerlerinin %79'u ısınma olan dönemde, %83'ü ısınma olmayan dönemde gaz formundadır. Bu değerler literatür ile uyumludur (Tsapakis ve ark. 2005, Esen ve ark. 2006, Vardar ve ark. 2008, Gaga ve ark. 2012a, b).



Şekil 4.5. Dönemsel gaz ve partikül faz konsantrasyonları

Tablo 4.3’de $\sum_{15}\text{PAH}$ ’ın dönemsel konsantrasyon değerleri literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmaktadır. Bu çalışmada ve literatürdeki benzer çalışmalarda PHE, FLT ve PY baskın türlerdir. Ayrıca bu türler ısınma olan ve ısınma olmayan dönemde benzer trend göstermektedir (Valavanidis ve ark. 2006, Esen ve ark. 2008, Vardar ve ark. 2008, Gaga ve Arı 2011, Gaga ve ark. 2012a).

Tablo 4.3. Dönemsel PAH konsantrasyonlarının literatür değerleri ile karşılaştırılması (I: Isınma Olan Dönem IY: Isınma Olmayan Dönem)

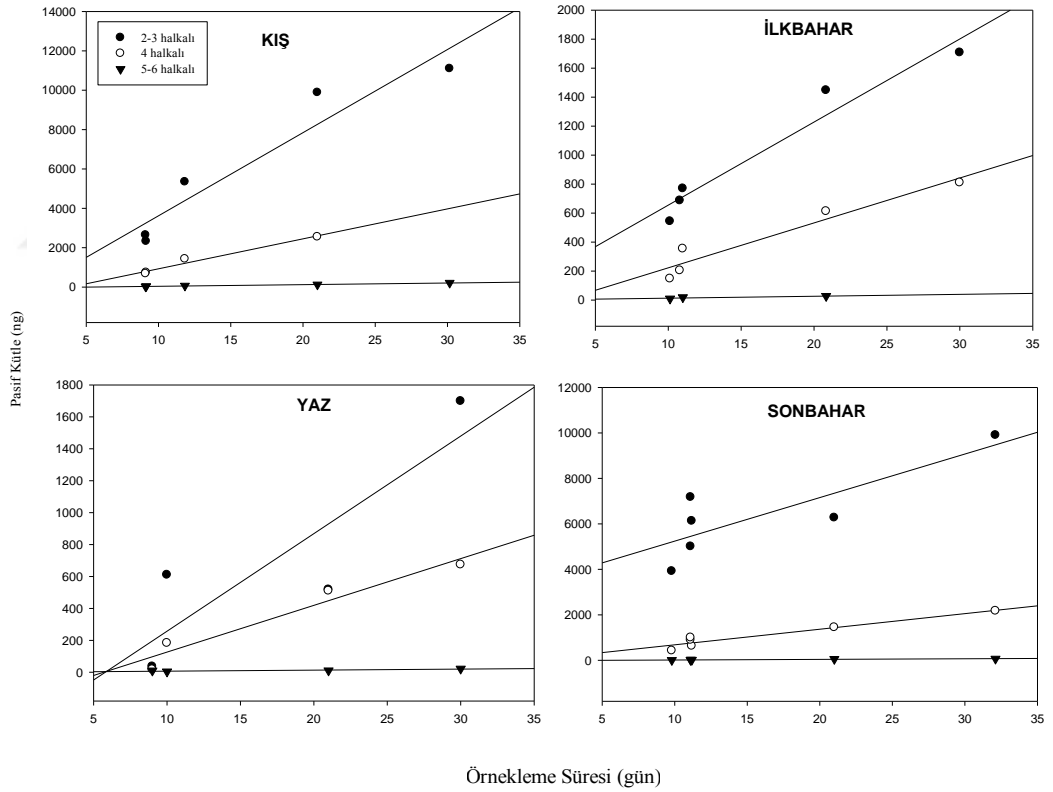
	Vardar ve ark. 2004		Valavanidis ve ark. 2006		Sharma ve ark. 2007		Esen ve ark. 2008		Vardar ve ark. 2008		Gaga ve Arı 2011		Gaga ve ark. 2012a		Bu çalışma	
	Kentsel		Kentsel		Kentsel		Kentsel		Yarı kırsal		Kentsel		Kentsel		Yarı kırsal	
	I	IY	I	IY	I	IY	I	IY	I	IY	I	IY	I	IY	I	IY
NAP											66,5	12,64			18,6	4,3
ACE		49,9	8,6	4,5			62,1	19,6	21,3	0,7	108	5,41			11,0	0,6
FLN	43,1	53,4	10,4	8,5			178,3	22,7	27,3	2,8	161,4	8,56	43,8	2,5	70,6	5,0
PHE	136,5	134,5	42,6	39	68,5	29,2	398,1	69,3	68,5	8,3	262,5	35,5	98,7	35	87,5	12,5
ANT	19,2	7,3	35,6	26,5	63,6	17,1	48,8	6,7	6,1	0,3	77	5,08	27,1	3,6	6,7	1,0
FL	35,4	32,0	70,2	68	117,2	77,1	203,1	19,4	27,5	3,3	121,7	14,9	60,4	16	39,7	5,8
PY	24,8	17,0	145,8	123	120,5	51,5	130,5	12,5	19,7	1,9	106,9	13,3	53,7	14,7	21,2	3,5
BaA	3,1	1,4	36,5	28	156,3*	94,2*	39,6	1,6	6,0	0,2	45,4	5,8	18,3	2,9	11,8	1,4
CHR	4,3	2,6	38,8	30,4			71,4	4,3	15,9	1,2	50,4	4,7	22,9	2,7	7,0	0,8
BbF	1,9	1,9	132	98	153,2	86,8	36,6	1,1	7,4	0,3	44,1	5,4	26,4	5	14,9	1,5
BkF	1,7	1,5	36,7	25	80,6	35	19,5	1,0	5,5	0,3	24,6	4,8	18,7	5,8	4,0	0,5
BaP	1,4	1,2	24,5	18,2	30,8	17,2	17,4	0,5	3,8	0,1	30	6,1	18,4	5,1	4,8	0,4
IcdP	1,2	0,8	72,3	8,5	149,9	90,5	15,8	0,8	4,4	0,2	27,4	6,5	14,4	4,0	5,9	0,5
DahA			13,1	60,5	56,9	23,2	7,5	0,2	1,6	0,06	12	4,5	6,5	5,3		
BghiP	1,2	0,8	120,4	95	160,5	102,3	21,2	1,0	5,32	0,3	26,6	5,9	15,3	6,2	5,4	0,4

*BaA+CHR

4.2. PHÖ İle Elde Edilen Bulgular

4.2.1. Örnekleme oranının belirlenmesi

Sezonsal değişimi görmek için dört mevsim otuzar gün süresince aktif ve pasif örnekleyciler paralel olarak çalıştırılmıştır. Her mevsim için pasif hava örneklerinin 10, 20 ve 30 günlük zaman dilimlerindeki kütleli birikimi eşitlik 2.6’da açıklandığı gibi 2-3 halkalı, 4 halkalı ve 5-6 halkalı PAH türlerine göre hesaplanmıştır. Elde edilen halkasal pasif kütle değerleri mevsimlere göre 20,7 ng-11098,8 ng (kış), 10,1 ng-1707,6 ng (bahar), 4,0 ng-1698,7 ng (yaz) ve 10,9 ng-9902,6 ng (sonbahar) aralığında değişkenlik göstermektedir (Şekil 4.6). Mevsimsel ve halkasal olarak belirlenen b değerleri istatistiksel olarak uygun bulunmuş olup, r^2 değerlerinin 0,687 ile 0,983 arasında değiştiği tespit edilmiştir ($p < 0,05$).



Şekil 4.6. Örnekleme süresince mevsimsel ve halkasal kütleli birikim

PAH’ların atmosferde taşınımı uçuculuk, buharlaşma, çözünme, kuru/ıslak çökme ve gaz adsorpsiyon proseslerine bağlı olarak değişmektedir. Dolayısı ile PAH’ların atmosferdeki davranışları molekül ağırlıkları ile yakından ilgilidir (Pankow ve

Bidleman 1992, Mastral ve ark. 2003). Bu çalışmada PAH'ların örnekleme oranları (R) hesaplanmış ve molekül ağırlıkları ile halka sayıları göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir. Σ_{15} PAH bileşiği molekül ağırlığı düşük (128-178 g/mol) 2-3 halkalılar, orta molekül ağırlığındaki (202-228 g/mol) 4 halkalılar ve yüksek molekül ağırlığındaki 5-6 halkalılar (252-278 g/mol) olarak sınıflandırılmıştır (Tao ve ark. 2009, Melymuk ve ark. 2011).

Elde edilen b değerleri YHHÖ ile örneklenen her mevsimin hava konsantrasyonlarına (C_A) bölünerek her mevsim için halkasal örnekleme oranları ($m^3/gün$) hesaplanmıştır (Eşitlik 2.7). Bu değerler $0,66 m^3/gün$ ile $22,41 m^3/gün$ arasında değişkenlik göstermiştir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. Örnekleme oranları

Mevsimler	Halkasal Sınıflandırma	Örnekleme Oranı ($m^3/gün$)	Örnekleme Oranı Ortalamaları ($m^3/gün$)
Kış	2-3 Halkalı	5,09	10,37±10,45
	4 Halkalı	3,60	
	5-6 Halkalı	22,41	
İlkbahar	2-3 Halkalı	1,51	2,98±1,86
	4 Halkalı	2,35	
	5-6 Halkalı	5,07	
Yaz	2-3 Halkalı	12,53	8,47±3,59
	4 Halkalı	7,19	
	5-6 Halkalı	5,70	
Sonbahar	2-3 Halkalı	0,66	1,75±1,77
	4 Halkalı	0,79	
	5-6 Halkalı	3,79	

Melymuk ve arkadaşlarının (2011) KOK'ların pasif örneklemesini yaptıkları çalışmada R değerlerini hesaplamışlardır. Aktif örnekleme ve pasif örneklemenin paralel yapıldığı çalışmada R'ler $0,66-24 m^3/gün$ arasında değişkenlik göstermiştir. Benzer bir örnekleme ile Bartkow ve arkadaşlarının (2004) yaptığı çalışmada PAH'ların örnekleme oranları 0,6 ile $6,1 m^3/gün$ arasında değişirken deposasyon bileşiği kullanılarak belirlenen örnekleme oranları yaklaşık $3 m^3/gün$ olarak ölçülmüştür (Tablo 4.5). Kış ve sonbahar aylarında atmosferde yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların konsantrasyonları daha fazladır (Odabaşı ve ark. 2006, Taşdemir ve Esen 2007, Vardar ve ark. 2008, Harner ve ark. 2013). YHHÖ'de bu türler filtrede tutunurken pasif örneklemede PÜK diske bir miktar geçiş olabilmektedir (Massei ve ark. 2005, Kennedy ve ark. 2010). R değerleri YHHÖ ve PHÖ'deki PÜK'ler göz önünde bulundurularak hesaplandığı için kış ayında 5-6 halkalılar için yüksek bulunmuştur. Dış ortamda yapılan bu çalışmadan elde edilen

R değerlerinin meteorolojik parametreler ile ilişkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. Rüzgar hızı ve basınç hariç yapılan regresyonların 2-3 ve 4 halkalıları için tutarlı olduğu saptanmıştır (sıcaklık $r=0,832$; nem $r=0,869$). 5-6 halkalıları ise meteorolojik parametreler ile aralarında kayda değer bir ilişki bulunamamıştır ($r<0,5$). Dış ortam havasında PAH'lar sadece meteorolojik şartlara değil, partikül çapı ve atmosfer fizikine bağlı olarak da ilişkilendirilebilir (Eisler 2000).

Tablo 4.5. Yapılan çalışmalardaki pasif örnekleme oranları ($m^3/gün$)

R ($m^3/gün$)	Kirletici Türü	Örnekleme Türü	Örnekleme Oranı Hesaplama Yöntemi	Kaynak
2,0-8,3	PCB	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Shoeib ve Harner 2002
3,0-4,0	PAH & PCN	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Jaward ve ark. 2004
1,5-5,7	OCP & PCB & PBDE	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Gouin ve ark. 2005
2,40-3,95	PAH	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Santiago ve Cayetano 2007
1,3-10	PAH	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Bohlin ve ark. 2010
4,21-4,93	PAH	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Kaya ve ark. 2012
2,2-7,8	PAH	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Cheng ve ark. 2013
5,0±3,6	PAC	PÜK Disk	Deporasyon Bileşiği	Harner ve ark. 2013
0,6 – 6,1	PAH	SPMD	Paralel Örnekleme	Bartkow ve ark. 2004
0,57-1,95	PCB & PBDE	PÜK Disk	Paralel Örnekleme	Hazrati ve Harrad 2007
7,0	PAH & PCB & OCP	PÜK Disk	Paralel Örnekleme	Klanova ve ark. 2008
2,1-7,2	OCP & PCB	PÜK Disk	Paralel Örnekleme	Chaemfa ve ark. 2009
0,66-24	PAH & PCB & PBDE	PÜK Disk	Paralel Örnekleme	Melymuk ve ark. 2011
0,66-22,41	PAH	PÜK Disk	Paralel Örnekleme	Bu çalışma

4.2.2. PAH kütleleri

Bir yıl süresince yapılan bu çalışmada PAH'ların mevsimsel kütle değişimlerinin pasif örnekleme türleri ile belirlenmesi hedeflenmiştir. Örnekleme dönemleri kış (Aralık- Şubat), ilkbahar (Mart-Mayıs), yaz (Haziran-Ağustos) ve sonbahar (Eylül-Kasım) mevsimleri olarak sınıflandırılmıştır.

Pasif örnekleyiciler işletimi kolay olması sebebi ile uzun dönemli yarı uçucu organik bileşiklerin örneklemeinde tercih edilmektedir (Klanova ve ark. 2006). Şubat 2013-Şubat 2014 süresince yapılan bu çalışmada genellikle 10 günde bir pasif örnek toplanmıştır. Bu zaman periyodunda \sum_{15} PAH türünün kütle değerleri 252,4 ile 11752 ng arasında değişkenlik göstermiştir. \sum_{15} PAH türü için 10 günlük kütle ortalamaları kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde sırası ile $6962,3 \pm 3580,7$ ng, $1285,5 \pm 982,9$ ng, $562,4 \pm 280,1$ ng ve $6062,1 \pm 1500,8$ ng olarak belirlenmiştir.

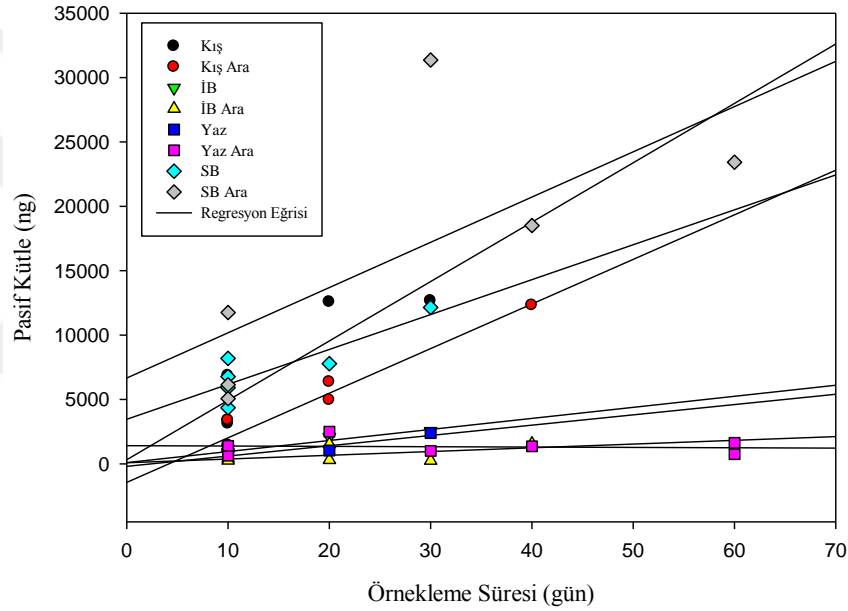
Bu çalışmada örnekleme süresince farklı tarihlerde alınan 20, 30, 40 ve 60 günlük örneklerin toplam PAH kütleleri sırasıyla 1039,5 ng-12565,1 ng; 2395 ng-31354,9 ng; 1555,8 ng-18502,1 ng; 740,8 ng-43318,8 ng aralıklarında değişkenlik göstermiştir. 10, 20, 30 ve 60 günlük periyotlarda alınan örneklerin mevsimsel ortalamaları ve 40 günlük örnekler türlerine göre değerlendirilmiştir (Tablo 4.6). Literatürde konsantrasyon değerlerinin incelendiği çalışmalara benzer şekilde PHE baskın tür olarak gözlemlenmiştir ve bunu FLN, FL türleri takip etmiştir (Massei ve ark. 2005, Cheng ve ark. 2013, Choi ve ark. 2013). Ayrıca çoğu çalışmada verimleri düşük olduğu için değerlendirmeye alınamayan NAP ve ACE türleri de baskın türler arasındadır. PHÖ'ler ile yapılan bu çalışmada görüldüğü gibi baskın olan düşük ve orta molekül ağırlıklı türlerdir (NAP, ACE, FLN, PHE, ANT, FL VE PY). Yüksek molekül ağırlıklı PAH türleri (BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP) ise düşük seviyelerdedir (Massei ve ark. 2005, Santiago ve Cayetano 2007, Kennedy ve ark. 2010, Choi ve ark. 2013). Isınmadan kaynaklanan bu türlerin kütleleri kış ve sonbaharda nispeten daha yüksektir. Partikül fazdaki PAH'lar ağırlıklı olarak yerel kaynaklardan yayılmakta, gaz fazındakiler ise uzun mesafelere taşınabilmektedir (Ravinda ve ark. 2008, Choi ve ark. 2013). Yarı kırsal bir bölgede bulunan örnekleme alanı çevresindeki yerleşim merkezleri ve batısındaki karayolu trafik kaynaklı FLN, FL ve PY gibi PAH türlerinin baskın olmasının sebebidir (Harisson ve ark. 1996, Larsen ve Baker 2003, Wannaz ve ark. 2013).

Tablo 4.6. Mevsimlere göre farklı periyotlardaki PAH türlerinin kütleleri

	Kış				İlkbahar			Yaz					Sonbahar			
	10 günlük	20 günlük	30 günlük	60 günlük	10 günlük	20 günlük	40 günlük	10 günlük	20 günlük	30 günlük	40 günlük	60 günlük	10 günlük	20 günlük	30 günlük	40 günlük
NAP	1253,9	2698,2	4083,8	482,9		941,2	1269,9	240,9	478,7	337,2			1372,7	1358,6	1422,1	1035,8
ACE	532	565	2754,5		29	48,2	89,6	189,3		362,6			916,7	735,6	1281,8	375,7
FLN	2613,6	2373,5	6254,1	7807	433,4	766,5	1208,6	245,4	203,4	363,7	296		1636,2	485,1	3515,7	5000,4
PHE	1964,8	4002,8	6767,7	12761	655,8	1939,8	5130,1	157,8	466,5	358	656,9	799,6	1343,8	1571,5	3485,6	5199,3
ANT	166,6	247,7	894,6	981,5	90,4	162,7	358,3	23,9	38,7	40,3	45,8	508,4	289,9	213,3	197,3	323,5
FL	734,4	1620,6	2964,7	8130,2	243,3	613,2	2537,2	88,6	230	364,5	324,7	47	460,8	653,1	1203,1	4186,4
PYR	385,3	705,1	1414,9	4412,2	112,2	310,2	1195	49,2	154,6	237,3	167,9	215,4	279,8	346,4	806,4	1812,6
BaA	72,6	115,5	167,3	503,8	27,3	35,2	182,1	19,9	20	48,1	23,5	102,5	34,4	46,3	83	262,2
CHR	30,3	112,6	146	340	10	33,1	191,8	9,5	24,5	24,5	25,7	36,3	25,3	35,9	84	155,1
BbF	19,6	53,9	69,7	183	7,1	8,9	73,1	2,6	7,7	3	3,6	21,1	7	19,6	22,8	53,3
BkF	13,	26,1	39,1	67,8	4,5	8	29,4	2,2	2	4,7	2,3	14,7	5,1	6,7	9,2	22,1
BaP	5	13,1	14,	70,3	2,6	2,9	10,3	1,7	2	2	2,1	5	2,3	5,2	8,89	22,9
IcdP	9,9	15,1	25,4	54,8	2,4	3,4	15,3	0,8	1,6	3	3,2		2,5	15,4	10,3	24,2
DahA	7,7			12,2		1,1		0,9					0,5	1,9		
BghiP	7,5	15,9	23,3	65,2	1,6	6,6	15,3	1,6	3,8	4,4	4,1		2,6	7,6	18,4	28,7
2-3 halkalı	6531	9887,2	20754,5	22032,7	1208,53	3858,4	8056,5	857,3	1187,3	1461,8	998,7	1355	5559	4364,1	9902,6	11934,7
4 halkalı	1222,7	2553,8	4692,8	13386,4	392,76	991,5	4106,1	167,3	429	674,3	541,8	375,4	800,3	1081,7	2176,4	6416,3
5-6 halkalı	62,7	124,1	171,5	453,3	18,26	30,8	143,5	9,7	17,2	17,5	15,3	26,8	20	56,3	69,6	151,1
Toplam PAH	7816,3	12565,1	25618,8	35872,4	1619,54	4880,7	12306,1	1034,3	1633,5	2153,3	1555,8	1757,1	6379,3	5502,1	12148,5	18502,1

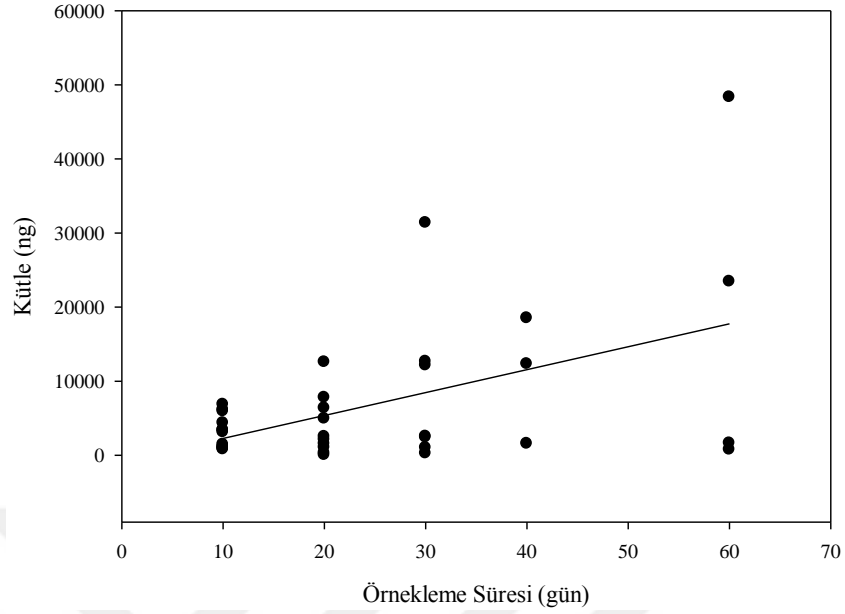
4.2.3. PAH kütlelerinin lineerliğinin incelenmesi

PHÖ ile elde edilen kütlelerin lineerliği 8 farklı örnekleme dönemi için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bu örnekleme dönemleri 30'ar gün süreli kış, ilkbahar, yaz, sonbahar mevsimsel dönemler ile 40 ve 60'ar gün süreli ara dönemleri kapsamaktadır. PAH kütlelerinin zamana karşı grafikleri çizilerek PHÖ'lerde oluşan birikimin lineerliği incelenmiştir (Şekil 4.7). Yaz ara ($r=0,1$) dönemi hariç elde edilen eğrilerin regresyon değerleri (r) 0,53 ile 0,975 arasında değişmektedir. Bu değerler doğrultusunda PHÖ'lerdeki birikimlerin lineer olduğu görülmektedir.



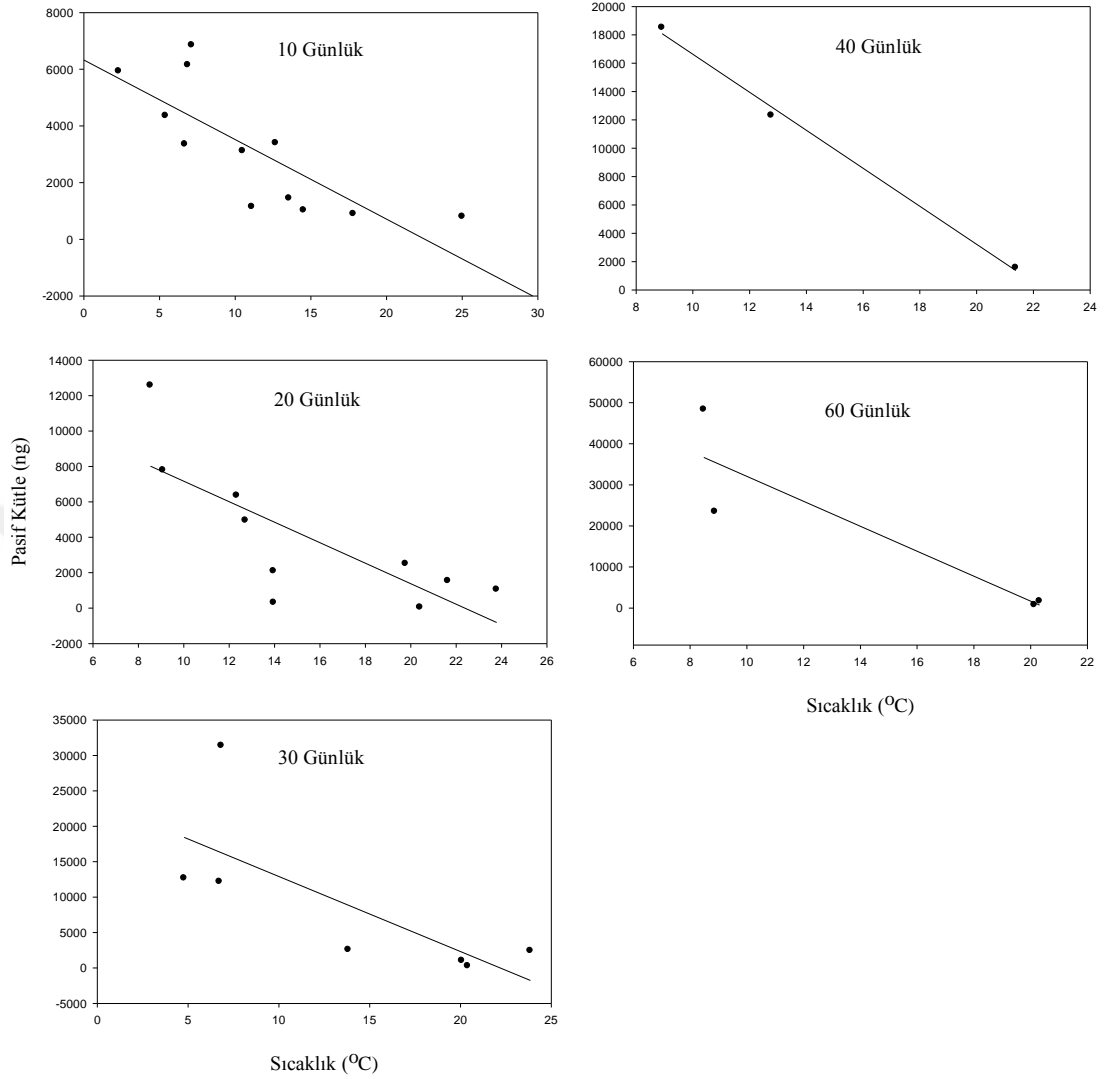
Şekil 4.7. PHÖ Toplam Kütlelerin Dönemsel Lineerliği

Ayrıca bir yıl süresince PHÖ ile 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük periyotlarda elde edilen kütlelerin lineerliği incelenmiştir. Örnekleme süreleri arttıkça, kütle değerlerinde de lineer bir artış olduğunu görülmektedir (Şekil 4.8). Elde edilen regresyon değerleri ($r=0,49$) lineerliği doğrulamaktadır.



Şekil 4.8. PHÖ Toplam Kütlelerinin Periyotlara Göre Lineerliği

PHÖ ile elde edilen dış ortam havası PAH kütlelerinin sıcaklık ile ilişkisi incelenmiştir. Her örnekleme periyodu için (10, 20, 30, 40 ve 60 günlük) ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sıcaklık arttıkça, kütle değerlerin de azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.9). Bu makul bir bulgudur, çünkü literatürde dış ortam havasında sıcaklık arttıkça PAH konsantrasyonlarında azalma görülmüştür (Melymuk ve ark. 2012, Kodnik ve ark. 2015). Elde edilen regresyon değerleri 0,74-0,99 arasında değişmektedir.



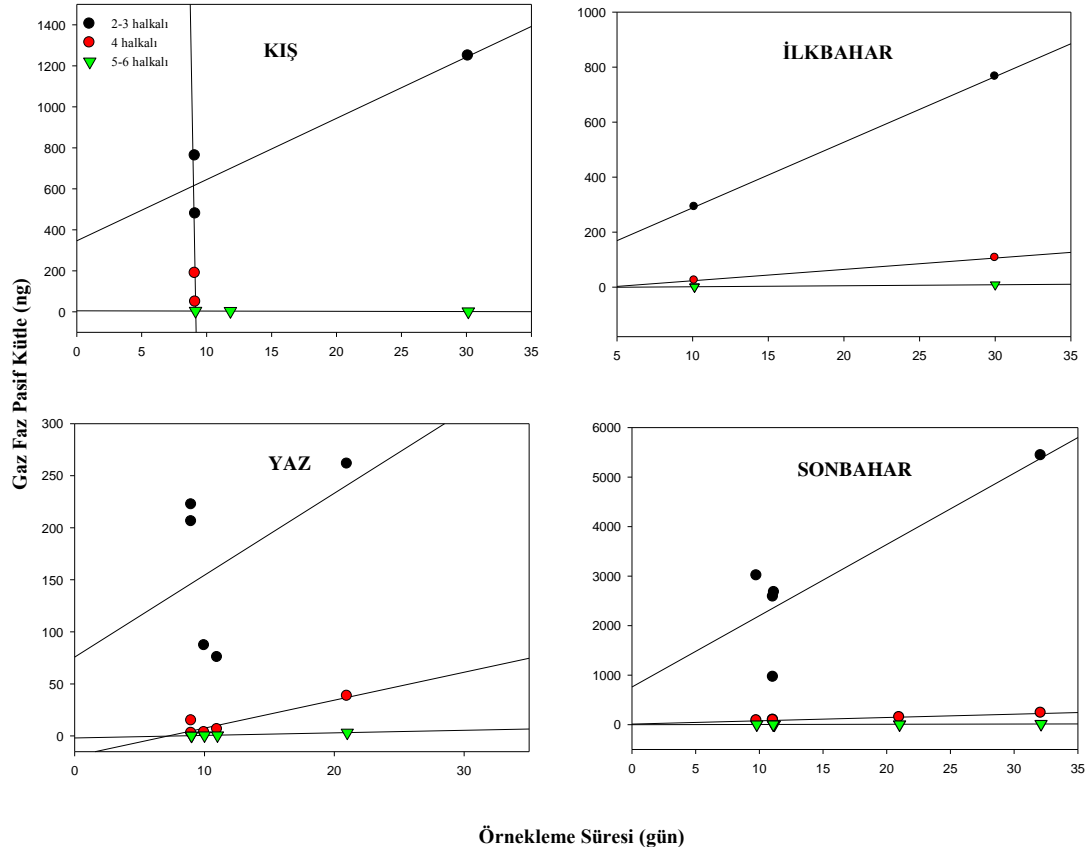
Şekil 4.9. PHÖ Toplam Kütlelerinin Sıcaklık ile İlişkisi

4.3. GPHÖ ile Elde Edilen Bulgular

4.3.1. Örnekleme oranının belirlenmesi

Bu çalışmada literatürdeki PHÖ ile farklı biçimde tasarlanmış GPHÖ eş zamanlı olarak bir yıl süresince çalıştırılmıştır. Ayrıca YHHÖ ile GPHÖ ve geliştirilen su yüzeyli örnekleme (GSYÖ) de dört mevsim otuzar gün süresince paralel çalıştırmıştır. GPHÖ ile benzer tasarıma sahip GSYÖ'den elde edilen veriler ile partikül ve gaz faz dağılımı PCB türü için değerlendirilmiştir. Bu örneklemeden elde edilen toplam kütlelerin %7,1'inin partikül fazda olduğu tespit edilmiştir (Sakın, 2015). Bu bilgi doğrultusunda GPHÖ ile PAH türü için elde edilen toplam kütlelerin %92,9'unun gaz fazda olduğu

kabul edilmiştir. GPHÖ ile belirlenen 10, 20 ve 30 günlük zaman dilimlerindeki gaz faz kütleli birikiminin mevsimlere ve 2-3 halkalı, 4 halkalı ve 5-6 halkalı PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Mevsimsel ve halkasal olarak ulaşılan b değerlerinin regresyon katsayıları (r) 0,73 ile 0,99 arasında değişkenlik göstermiştir.



Şekil 4.10. Örneklem süresince mevsimsel ve halkasal kütleli birikim

Elde edilen b değerleri ve ölçülen C_A değerleri kullanılarak her mevsim için halkasal R değerleri ($m^3/gün$) hesaplanmıştır (Eşitlik 2.7). Bu değerler $0,08 m^3/gün$ ile $24,9 m^3/gün$ arasında değişkenlik göstermektedir (Tablo 4.7). PHÖ ile belirlenen literatürdeki R değerleri ise $0,6 m^3/gün$ ile $24 m^3/gün$ aralığında değişmektedir (Tablo 4.4). GPHÖ ile elde edilen R değerleri genellikle literatürdeki değer aralığında kalmaktadır.

Tablo 4.7. Örnekleme oranları

Mevsimler	Halkasal Sınıflandırma	Örnekleme Oranı (m ³ /gün)	Örnekleme Oranı Ortalamaları (m ³ /gün)
Kış	2-3 Halkalı	5,08	5,08
	4 Halkalı	-	
	5-6 Halkalı	-	
İlkbahar	2-3 Halkalı	0,83	8,75±14,0
	4 Halkalı	0,51	
	5-6 Halkalı	24,9	
Yaz	2-3 Halkalı	1,64	4,50±5,79
	4 Halkalı	0,69	
	5-6 Halkalı	11,16	
Sonbahar	2-3 Halkalı	0,49	0,40±0,28
	4 Halkalı	0,08	
	5-6 Halkalı	0,62	

Dış ortamda yapılan bu çalışmadan elde edilen R değerleri ile meteorolojik parametreler arasında lineer regresyon uygulanmış ve aralarında kayda değer bir ilişki bulunamamıştır.

4.3.2. PAH kütleleri

Şubat 2013-Şubat 2014 süresince \sum_{15} PAH türünün kütleli değişimi GPHÖ ile de 10 günlük periyotlarla incelenmiştir. Toplam PAH kütleleri 88,4 ile 3325,5 ng arasında değişkenlik göstermiştir. \sum_{15} PAH türü için kütle ortalamaları kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde sırası ile 663,6±245,7 ng, 903±676 ng, 175,4±68 ng ve 2026,9±1227 ng olarak belirlenmiştir. İlkbahar mevsiminde elde edilen örnek sayısı diğer mevsimlere nazaran oldukça azdır (n=3). Bu nedenle, sunulan ortalama PAH kütlelerinin ilkbahar mevsimini doğru yansıtması sorgulanmalıdır. Daha önce belirtildiği gibi PHÖ ile elde edilen kütle ortalamaları kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde sırası ile 6962,3±3580,7 ng, 1285,5±982,9 ng, 562,4±280,1 ng ve 6062,1±1500,8 ng'dür. PHÖ ile GPHÖ ortamına giren hava hacimleri farklıdır. Bu nedenle, iki pasif örnekleme ile elde edilen eş zamanlı PAH kütleleri arasında farklılıklar bulunabilir.

\sum_{15} PAH türünün incelendiği bu çalışmada örnekleme süresince farklı tarihlerde alınan 20, 30, 40 ve 60 günlük örneklerin toplam PAH kütleleri sırasıyla 301,9-21653,8 ng; 114,8-8921,6 ng; 1203,6-9430,6 ng; 1587,6-10767,4 ng aralıklarında değişkenlik göstermektedir. 10, 20, 30 ve 60 günlük periyotlarda alınan örneklerin mevsimsel ortalamaları ve 40 günlük 2 adet örnek türlerine göre değerlendirilmiştir (Tablo 4.8). PHÖ ile elde edilen verilerde ve literatürdeki birçok çalışmada görüldüğü gibi bu

çalışmada da PHE, FLN ve FL türleri baskın olarak görülmüştür (Massei ve ark. 2005, Cheng ve ark. 2013, Choi ve ark. 2013). Ayrıca NAP ve ACE türleri de baskın türler arasındadır. GPHÖ ile elde edilen sonuçlarda, PHÖ ile elde edilen sonuçlar ve literatürdeki çalışmalarda olduğu gibi düşük ve orta molekül ağırlıklı PAH türleri baskın, yüksek molekül ağırlıklı PAH türleri ise düşük seviyelerdedir (Massei ve ark. 2005, Santiago ve Cayetano 2007, Kennedy ve ark. 2010, Choi ve ark. 2013). Kış ve sonbahar mevsimlerinde ısınma kaynaklı yüksek molekül ağırlıklı türlerin kütleleri nispeten daha yüksektir.

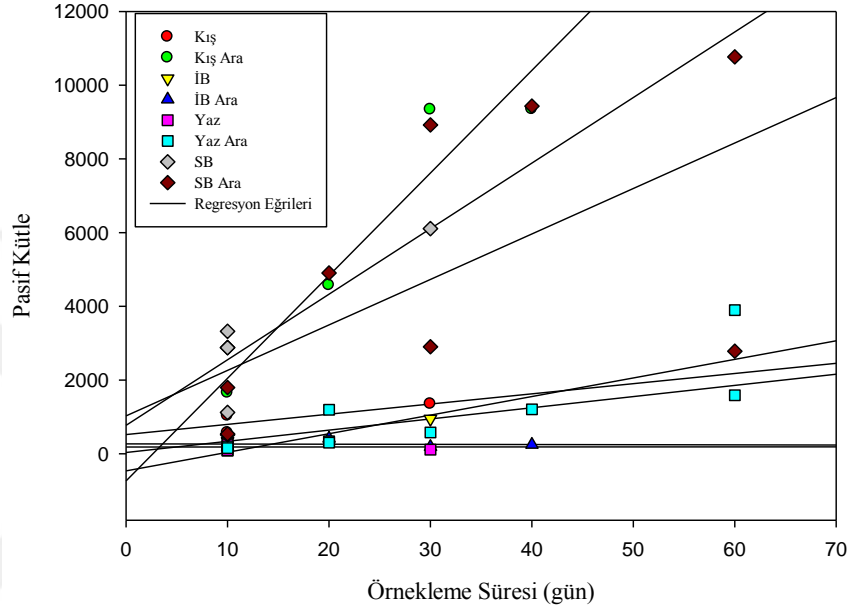


Tablo 4.8. Mevsimlere göre farklı periyotlardaki PAH türlerinin kütleleri

	Kış					İlkbahar			Yaz				Sonbahar			
	10 günlük	20 günlük	30 günlük	40 günlük	60 günlük	10 günlük	20 günlük	30 günlük	10 günlük	20 günlük	30 günlük	60 günlük	10 günlük	20 günlük	30 günlük	40 günlük
NAP		3903,3	2957,9	1227,8	694,8		3276,2					721,3	1456,3	606,2	2134,9	
ACE	90,4	596,5	990,3	102,5	365,9				35,5			764,0	322,8		790,7	221,0
FLN	342,2	6275,7	1903,5	4864,8	3346,1	453	485,3	551,6	83,2	199,8	98,0	511,4	524	486,2	2044,6	590,6
PHE	275,2	1541,5	894,1	1908,6	1823,7	358,9	412	374,1	86	108,3	37,8	567,0	269	82	835,7	267,4
ANT	40,1	80,6	44,5	73,4	82,7	33,2	22,5	105,5	8,6	7,5	1,1	67,9	24	34,1	40,6	12,5
FL	134,5	601,5	248,8	905,7	539,6	26,4	53,1	73,7	3,8	21,2	6,0	262,2	40,2	82,2	176,6	76,6
PYR	89	202,1	101,2	298,8	236,3	30,4	22,7	42,9	4,6	9,3	3,6	171,1	34,1	2,5	56,5	28,7
BaA	14	38,6		17,7	11,4	13,3		28,1	0,7			36,4	0,9	5,5	7,9	
CHR	5,8	14,3	8,5	13,2	12,8	3,4	4	8,5	1,5	1,4		40,6	3,9		5,5	2,3
BbF	2,7	10,3	4,2	8,7	7,0	3,6	2,6	12,9	1,2	1,5	1,2	13,9	3,6	1,7	3,6	2,7
BkF	5						4,4	12,7							10,1	
BaP	1,0	4,1	1,1	2,6	2,7	0,6	2,3	5,8	0,2	0,4	0,5	3,2	1,2	0,1	1,5	0,2
IcdP	0,8	4,7	0,9	3,1	2,7	5,2	7,4	1,9	0,2	0,1	24,5	8,7	1,4	1,5		1,0
DahA	0,3	1,6	0,5	0,5	0,7	0,9	3,1	1,2	0,2	0,3	8,2	3,6	0,5	0,6		0,1
BghiP	0,8	5,5	1,8	3,2	2,5	1,4	2,7	2,5	0,5	1,1	6,4	4,5	1,2	1,4	0,9	0,5
2-3 halkalı	882,4	12999,1	7039,1	9082,8	6852,8	871,5	4249,1	1104,9	217,1	336,8	142,9	2893,8	2636,3	1290,7	6023,1	1168,1
4 halkalı	111,5	265,3	113,9	338,4	267,5	50,7	29,3	92,4	8	12,2	4,8	262	42,5	9,7	73,5	33,7
5-6 halkalı	890,3	13015	7043,4	9092,2	6861,4	879,6	4269	1129	218,2	338,7	182,5	2913,8	2640,6	1294,3	6035,6	1169,9
Toplam PAH	1884,2	26279,4	14196,4	18513,4	13981,7	1801,8	8547,4	2326,3	443,3	687,7	330,2	6069,6	5319,4	2594,7	12132,2	2371,7

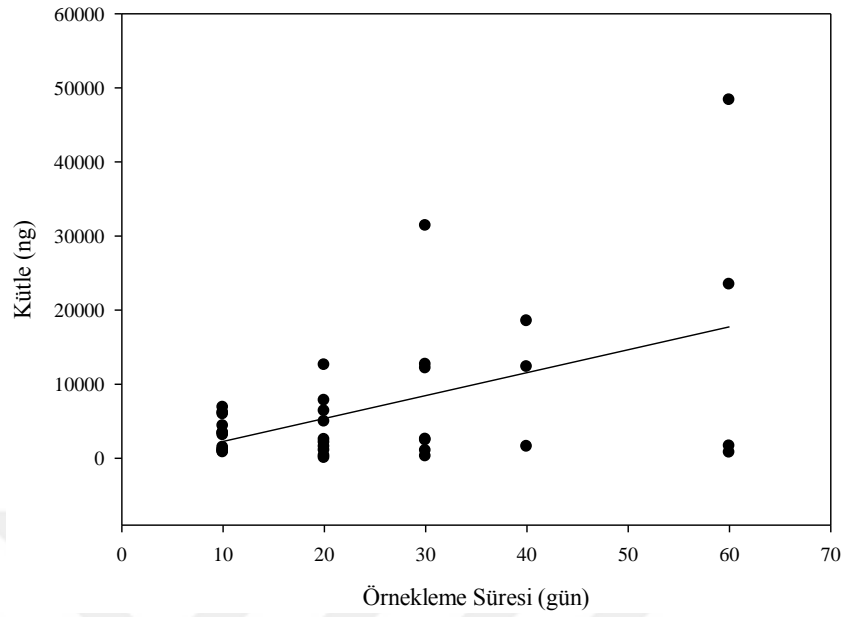
4.3.3. PAH kütlelerinin lineerliğinin incelenmesi

GPHÖ ile elde edilen kütlelerin lineerliği her örnekleme dönemi için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. PAH kütlelerinin GPHÖ'lerde oluşan birikimin lineerliği incelenmiştir (Şekil 4.11). Kış ($r=0,81$), kış ara ($r=0,95$), yaz ara ($r=0,82$), sonbahar ($r=0,88$) ve sonbahar ara ($r=0,62$) dönemlerde lineerlik sağlanmıştır.



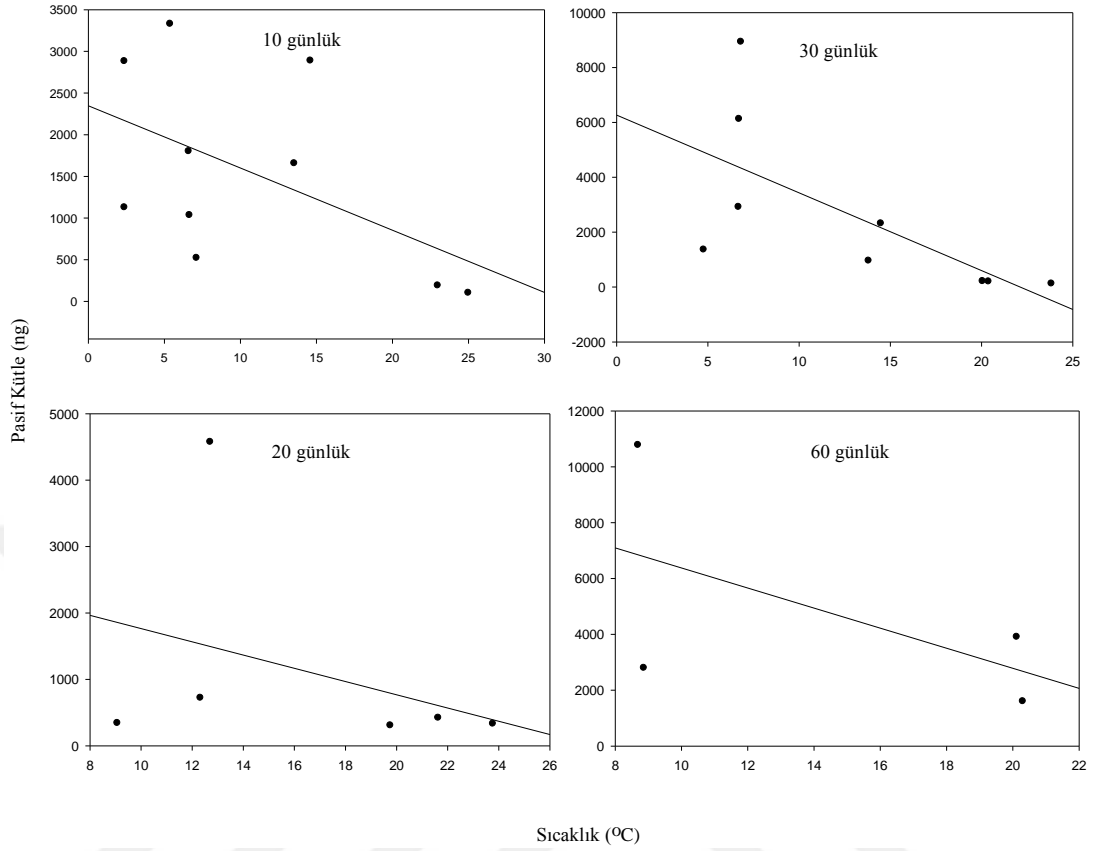
Şekil 4.11. GPHÖ Toplam Kütlelerin Zamana Bağlı Değişimleri

Ayrıca bir yıl süresince GPHÖ ile 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük periyotlarda elde edilen kütlelerin lineerliği incelenmiştir. Örnekleme süreleri arttıkça, kütle değerlerinin de arttığı görülmektedir (Şekil 4.12). Bu lineer artış elde edilen regresyon değerleri ($r=0,51$) ile doğrulamaktadır.



Şekil 4.12. GPHÖ Toplam Kütlelerinin Periyotlara Göre Lineerliği

GPHÖ ile elde edilen dış ortam havası PAH kütlelerinin sıcaklık ile ilişkisi incelenmiştir. 10, 20, 30 ve 60 günlük örnekleme periyodları için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. 40 günlük periyotlarda sıcaklık verileri eksik olduğu için değerlendirmeye alınmamıştır. Literatürdeki PAH konsantrasyon değerlerinde (Melymuk ve ark. 2012, Kodnik ve ark. 2015) olduğu gibi bu çalışmada da sıcaklık arttıkça, kütle değerlerinde azalmaktadır (Şekil 4.13). Elde edilen r değerleri 0,52-0,68 arasında değişmektedir.



Şekil 4.13. GPHÖ Toplam Kütlelerinin Sıcaklık ile İlişkisi

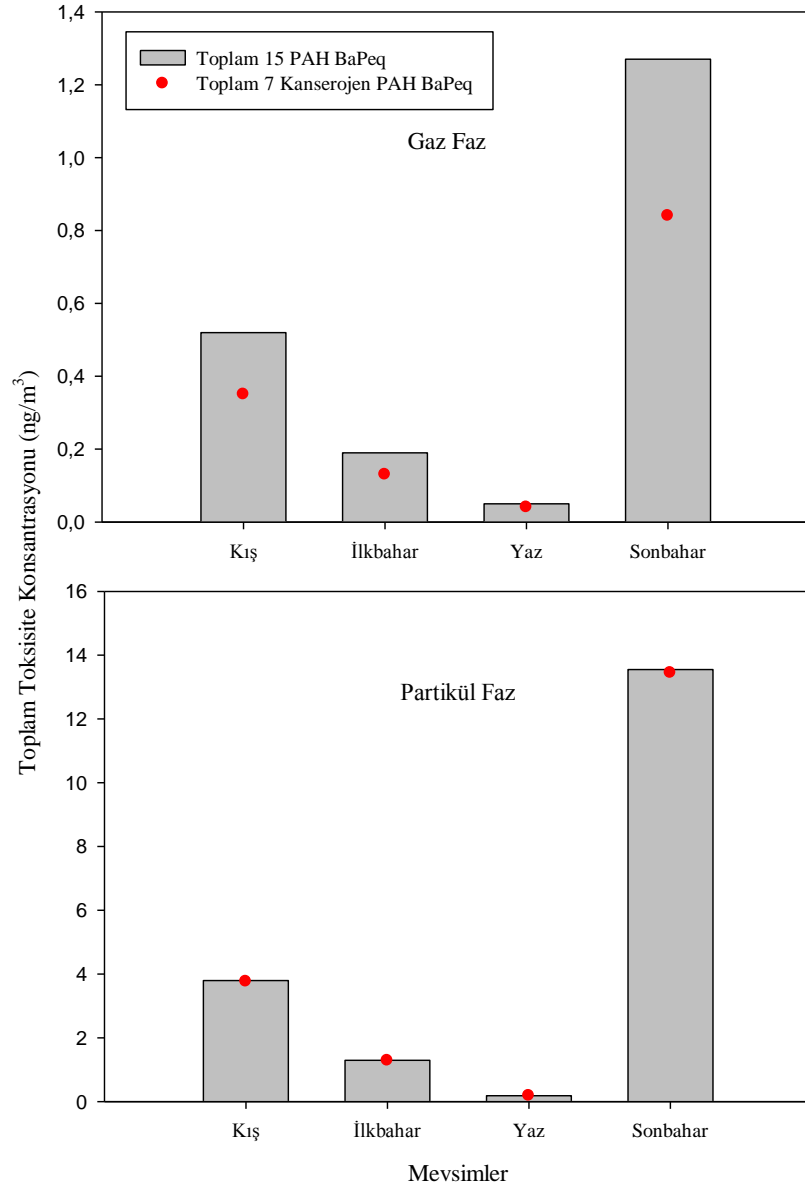
4.4. PHÖ ve GPHÖ ile Elde Edilen PAH Kütlelerinin Karşılaştırılması

Bu çalışmada, dış ortam havası PAH kütlelerinin uzun dönemli değişimini gözlemlemek için işletimi ucuz ve kolay olan pasif örnekleyciler tercih edilmiştir. Günümüzde kullanımı yaygın olan PHÖ ile grubumuz tarafından tasarlanmış GPHÖ bir yıl süresince eş zamanlı çalıştırılmıştır. Bu iki pasif örnekleyci ile eş zamanlı elde edilen toplam PAH kütleleri her örnekleme periyodu için ilişkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. Yapılan regresyonların 30 ve 60 günlük örnekleme için tutarlı olduğu saptanmıştır ve r değerleri sırasıyla 0,90 ve 0,86'dir. 10 günlük ($r=0,40$) ve 20 günlük ($r=0,12$) örneklerde anlamlı bir ilişki gözlemlenmemiştir. 40 günlük örnekler ise veri sayısının az olması ($n=2$) nedeniyle tutarlı bir sonuç elde edilememiştir.

4.5. İnsan Maruziyeti

YHHÖ'den elde edilen veriler kullanılarak gaz ve partikül fazdaki $\sum BaP_{eq}$ değerleri kış, ilkbahar, yaz, sonbahar mevsimleri için hesaplanmıştır. Gaz fazda sırasıyla 15 PAH türü

($\sum_{15}\text{BaP}_{\text{eq}}$) için $0,52 \text{ ng/m}^3$, $0,19 \text{ ng/m}^3$, $0,05 \text{ ng/m}^3$, $1,27 \text{ ng/m}^3$ ve kanserojenik olan 7 PAH türü (BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP ve DahA) ($\sum_{7}\text{BaP}_{\text{eq}}$) için ise $0,35 \text{ ng/m}^3$, $0,13 \text{ ng/m}^3$, $0,04 \text{ ng/m}^3$, $0,84 \text{ ng/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Partikül fazda ise sırasıyla 15 PAH türü ($\sum_{15}\text{BaP}_{\text{eq}}$) için $3,8 \text{ ng/m}^3$, $1,29 \text{ ng/m}^3$, $0,18 \text{ ng/m}^3$, $13,55 \text{ ng/m}^3$ ve kanserojenik olan 7 PAH türü (BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP ve DahA) ($\sum_{7}\text{BaP}_{\text{eq}}$) için ise $3,76 \text{ ng/m}^3$, $1,28 \text{ ng/m}^3$, $0,18 \text{ ng/m}^3$, $13,44 \text{ ng/m}^3$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.12). Gaz fazında $\sum_{15}\text{BaP}_{\text{eq}}$ ve kanserojenik $\sum_{7}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değerleri her mevsimde birbirleri ile orantılıdır. Gaz fazında yaz mevsimi $\sum_{15}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değeri ile $\sum_{7}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değeri birbirine çok yakın olmasına rağmen diğer mevsimler ile kıyaslandığında nispeten düşük bulunmuştur. Bunun sebebi kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerindeki evsel ısınma kaynaklı fosil yakıtların kullanılması olabilir (Liu ve ark. 2008, Xia ve ark. 2013). Partikül fazda ise her mevsim $\sum_{15}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değeri ile $\sum_{7}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değeri birbirine çok yakın bulunmuştur. (Gaga ve ark. 2012a). Bunun sebebi daha toksik olan yüksek molekül ağırlıklı PAH türlerinin genellikle partikül fazda bulunmasıdır. Literatürde atmosferik PAH $\sum_{16}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değerlerini Petry ve arkadaşları (1996) $0,96 \text{ ng/m}^3$, Fang ve arkadaşları (2004b) ise $12,6 \text{ ng/m}^3$ olarak rapor etmişlerdir. Ayrıca Kennedy ve arkadaşlarının (2010) 8 farklı bölgede yaptığı çalışmada kış ve yaz mevsimleri için $\sum_{20}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değerleri sırasıyla $0,036\text{-}0,33 \text{ ng/m}^3$ ile $0,042\text{-}0,93 \text{ ng/m}^3$ aralığında değişmiştir. Çalışmada her mevsim ve iki faz için toksisite denklik konsantrasyonunda en yüksek tür BaP olmuştur.



Şekil 4.14. Gaz ve partikül faz $\sum_{15}\text{PAH BaP}_{\text{eq}}$ konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi ve kanserojen $\sum_7\text{PAH BaP}_{\text{eq}}$ konsantrasyonları ile karşılaştırılması

Elde edilen $\sum_{15}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değerleri kullanılarak örnekleme bölgesindeki insanların akciğer kanseri olma riski, EPA tarafından sunulan eşitlik 2.2 ile her mevsim için hesaplanmıştır (EPA, 2009). Kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için kanser riski sırasıyla gaz faz için 45×10^{-6} , 17×10^{-6} , $4,3 \times 10^{-6}$, 110×10^{-6} iken partikül faz için 330×10^{-6} , 110×10^{-6} , 16×10^{-6} , 1180×10^{-6} olarak sunulmuştur. Yapılan hesaplamalarda elde edilen sonuçlar EPA tarafından belirlenen sınır değer (1×10^{-6}) (EPA, 1996) üstünde kalmıştır.

5. Sonuçlar

Bu alışma, geçmiş yıllarda araştırmacıların atmosferik KOK konsantrasyonlarını rneklelediği UK'nden alınan örnekler ile yapılmıştır. Atmosferik PAH konsantrasyonlarının 04/02/2013 ile 03/02/2013 tarihleri arasındaki değişimi incelenmiştir. rneklemelerde yüksek hacimli hava rnekleyci (YHHÖ), Harner türü pasif hava rnekleyciler (PH'ler) ve grubumuz tarafından geliştirilen pasif hava rnekleyciler (GPH'ler) kullanılmıştır. Bununla birlikte örnekleme bölgesinde meteorolojik şartların rneklemeye olan etkisinin belirlenmesi amacıyla meteoroloji istasyonu yer almaktadır.

Çalışma kapsamında PAH'ların gaz ve partikül faz dağılımlarının mevsimlere göre değişimini incelemek için YHHÖ kullanılmıştır. Mevsimleri temsilen 30 günlük periyotlarda, 2 veya 3 günlük sreler ile ard arda örnekler toplanmıştır. Kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için elde edilen ortalama toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonlarının sırasıyla 158,1 ng/m³, 53,7 ng/m³, 11,8 ng/m³, 450,6 ng/m³ olarak belirlenmiştir. Σ_{15} PAH türünün konsantrasyon değerleri gaz faz için 4,9 ile 660,5 ng/m³ ve partikül faz için 0,7 ile 194,8 ng/m³ arasında değişkenlik göstermektedir. Mevsimsel verilerin kendi aralarındaki maksimum ve minimum değerleri incelenmiştir. Bu konsantrasyon salınımlarının emisyon kaynakları ve meteorolojik şartlarla ilgili olduğu gözlemlenmiştir. Bu alışma kapsamında 2013 yılında elde edilen sonuçlar, aynı örnekleme bölgesindeki (UK) 2004-2005 ile 2008-2009 yılları arasında YHHÖ ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. 2004-2005, 2008-2009 ve 2013 yıllarının sırasıyla ortalama toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonları 112±165 ng/m³, 28±49 ng/m³ ve 119±129 ng/m³'dr. Örnekleme bölgesinde, 2004-2009 yılları arasında doğalgaz kullanımının yaygınlaşması PAH konsantrasyonlarının zaman içinde azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir. 2009-2013 yılları arasında ise artan popülasyon ve buna bağlı olarak artan emisyon kaynaklarının PAH konsantrasyon seviyelerini artırdığı düşünülmektedir.

PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ortalamaları her iki faz için yüksekte düşüğe doğru sonbahar > kış > ilkbahar > yaz şeklinde sıralanmaktadır. Gaz faz, partikül faz ve toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki Spearman sıra korelasyonu ile incelenmiştir. PAH konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler arasında genellikle anlamlı bir ilişki bulunamamıştır. Düşük

molekül ağırlıklı PAH'ların gaz fazında dört mevsim için baskın olduğu görülmektedir. Partikül fazda ise kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde BbF ortak baskın PAH türüdür. Bununla birlikte, PAH konsantrasyon seviyeleri ısınmanın olduğu (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmadığı (Nisan-Ekim) periyotlar da dikkate alınarak incelenmiştir. Toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonları ısınma olan dönemde ısınma olmayan döneme nazaran yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, elde edilen konsantrasyon değerlerinin %79'u ısınma olan dönemde, %83'ü ısınma olmayan dönemde gaz formundadır.

Uzun dönemli hava örnekleme için ise kullanımı ucuz ve kolay olan PHÖ'ler tercih edilmiştir. Mevsimsel örnekleme oranları YHHÖ ile PHÖ'lerin paralel örnekleme sonucu elde edilen verilerle belirlenmiştir. R değerleri halkasal ve mevsimsel olarak 0,66-22,41 m³/gün aralığında değişkenlik göstermektedir. Literatürle de benzerlik gösteren örnekleme oranları, 2-3 ve 4 halkalı türler için meteorolojik koşullarla (sıcaklık, nem) aralarında istatistiksel olarak önemli bir ilişki bulunmuştur ($r^2=0,61-0,75$). PHÖ'lerin dış ortam hava kalitesi izleme çalışmalarında örnekleme oranlarının mevsimsel hatta mekansal olarak farklılık gösterdiği göz önünde bulundurulmalıdır. PHÖ ile farklı periyotlarda elde edilen \sum_{15} PAH kütle değerleri 252,4 ile 11752 ng arasında değişkenlik göstermektedir. Bu fark mevsimsel emisyon kaynakları, bölgedeki kısa dönemli nüfus değişiklikleri, fotosentetik bozunmalar ile ilişkilendirilmektedir. 10, 20, 30, 40, 60 gün sürelerince birbirleri ile paralel pasif örnekleme yapılmıştır. Bu veriler incelendiğinde düşük ve orta molekül ağırlıklı türlerin baskın olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında farklı örnekleme dönemlerinde 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük örneklerin toplam PAH kütlelerinin lineerliği incelenmiştir. Yaz ara dönemi hariç diğer dönemlerde lineerlik gözlenmemektedir.

GPHÖ ile elde edilen R değerleri halkasal ve mevsimsel olarak 0,08-11,16 m³/gün aralığında değişkenlik göstermektedir. Elde edilen R değerleri ile meteorolojik parametreler arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki bulunmamıştır. Örnekleme oranları mevsimlere ve bölgelere göre farklılık gösterdiği gibi örnekleme türüne göre de farklılık göstermektedir. GPHÖ elde edilen toplam PAH kütle değerleri 88,4 ile 3325,5 ng arasında değişkenlik göstermektedir. 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük periyotlarda alınan örnekler, mevsimlerine ve türlerine göre değerlendirilmiştir. Elde edilen PAH kütleleri incelendiğinde düşük ve orta molekül ağırlıklı türlerinin baskın olduğu

gözlemlenmiştir. 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük periyotlarda alınan örneklerin mevsimlere göre lineerliği incelenmiştir. Kış, kış ara, yaz ara, sonbahar ve sonbahar ara dönemlerinde lineerlik sağlanmıştır.

PHÖ ile GPHÖ ile elde edilen PAH kütlelerinin örnekleme süresi ve sıcaklıkla ilişkisi incelenmiştir. Pasif PAH kütlelerinin örnekleme süresiyle artan, sıcaklık ile azalan lineer bir ilişkisi olduğu saptanmıştır.

Yapılan bu çalışmada PHÖ ile GPHÖ bir yıl süresince eş zamanlı çalıştırılmıştır. Bu iki pasif örnekleyciden elde edilen PAH kütlelerinin ilişkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. Her örnekleme periyodu için elde edilen regresyon değerleri 30 günlük ($r=0,90$) ve 60 günlük ($r=0,86$) örneklemler için tutarlılık göstermiştir.

PAH'ların insan maruziyeti üzerindeki etkisi kış, ilkbahar, yaz, sonbahar mevsimlerinde $\Sigma_{15}\text{BaP}_{\text{eq}}$ değerleri için sırasıyla gaz fazda $0,52 \text{ ng/m}^3$, $0,19 \text{ ng/m}^3$, $0,05 \text{ ng/m}^3$, $1,27 \text{ ng/m}^3$ iken partikül fazda $3,8 \text{ ng/m}^3$, $1,29 \text{ ng/m}^3$, $0,18 \text{ ng/m}^3$, $13,55 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen değerler literatür değerleri arasında kalmaktadır. Ayrıca, akciğer kanseri risk değerlendirmesi yapılmıştır. Yapılan hesaplamalarda elde edilen sonuçlar sınır değerin (1×10^{-6}) üstünde kalmıştır.

KAYNAKLAR

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 1995. Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Aydin Y.M., Kara M, Dumanoglu Y., Odabasi M., Elbir T. 2014. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmos. Environ.*, 97: 271–285.

Arı, A. 2008. Eskişehir atmosferindeki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) derişimlerinin ve kaynaklarının belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fates and behaviour. *Water Air Soil Pollut.*, 60: 279-300.

Bartkow, M.E., Hawker, D.W., Kennedy, K.E., Muller, J.F. 2004. Characterizing uptake kinetics of PAHs from the air using polyethylene-based passive air samplers of multiple surface area-to-volume ratios. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2701-2706.

Birgöl, A., Taşdemir, Y., Cindoruk, S.S., 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler, *Atmos. Res.*, 101: 341-35.

Birgöl, A. 2013. Bursa atmosferindeki poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) seviyeleri ve çökme mekanizmaları. *Doktora Tezi*. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Birgöl, A., Cindoruk, S.S., Esen, F., Taşdemir, Y. 2013. Bursa Atmosferi'ndeki Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Konsantrasyon Seviyelerinin Zamansal ve Bölgesel Değişimi. *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 2: 123-132.

Bohlin, P., Jones, K.C., Strandberg, B. 2010. Field evaluation of polyurethane foam passive air samplers to assess airborne PAHs in occupational environments. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 749-754.

Brun, G.L., Vaidya, O.M.C., Leger, M.G. 2004. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons Atlantic Canada: geographic and temporal distributions and trends 1980-2001. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1941-1948.

Chaemfa, C., Barber, J.L., Moeckel, C., Gocht, T., Harner, T., Holoubek, I., Klanova, J., Jones, K.C. 2009. Field calibration of polyurethane foam disk passive air samplers for PBDEs. *J. Environ. Monit.*, 11: 1859-1865.

Cheng, H., Deng, Z., Chakraborty, P., Liu, D., Zhang, R., Xu, Y., Luo, C., Zhang, G., Li, J. 2013. A comparison study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Indian cities using PUF disk passive air samplers. *Atmos. Environ.*, 73: 16-21.

Chetwittayachan, T., Shimazaki, D., Yamamoto, K. 2002. A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments: Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand. *Atmos. Environ.*, 36: 2027-2037.

Choi, S.D., Kwon, H.O., Lee, Y.S., Park, E.J., Oh J.Y. 2012. Improving the spatial resolution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using passive air samplers in a multi-industrial city. *J.Hazar. Mater.*, 241-242: 252-258.

Cincinelli, A., Bubba, M.D., Martellini, T., Gambaro, A., Lepri, L. 2007. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy) Alessandra. *Chemosphere*, 68: 472-478.

Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2007. Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey, *Environ. Pollut.*, 148: 325-333.

Crimmins, B.S., Baker, J.E. 2006. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmos. Environ.*, 40: 6764-6779.

Çubuk, H. 2009. Zonguldak atmosferindeki polisiklik aromatik hidrokarbonların dağılımları, mevsimsel değişimleri ve kaynakları. *Doktora Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.

Dabestani, R., Ivanov, I.N. 1999. A complication of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochem. Photobiol.*, 70:10-34.

Demircioğlu, E. 2008. An investigation on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in İzmir. *PhD thesis*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dokuz Eylül University, İzmir.

Demircioğlu, E., Sofuoğlu, A., Odabasi A. 2011. Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *J. Hazar. Mater.*, 186: 328-335.

Eisler, R. 2000. Handbook of chemical risk assessment health hazards to humans plants and animals, Chapter 25. Lewis Publisher, Washington D.C.

Esen, F. 2006. Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Esen, F., Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2006. Ambient concentrations and gas/particle partitioning of PAHs in an urban site in Turkey. *Environ. Forensics*, 7: 303-312.

Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N. 2008. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmos. Res.*, 88: 243-255.

Esen, F., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S. 2010. Dry deposition, concentration and gas/particle partitioning of atmospheric carbazole. *Atmos. Res.*, 95: 379-385.

Esen, F. 2013. Development of a passive sampling device using polyurethane foam (PUF) to measure polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) near landfills. *Environ. Forensics*, 14: 1-8.

Europe Union (EU) 2001. Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Position Paper, ISBN 92-894-2057-X, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

Fang, G.C., Wu, Y.S., Fu, P.C., Yang, I.L., Chen, M.H. 2004a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of suburban and industrial regions of central Taiwan. *Chemosphere*, 54: 443-452.

Fang, G., Chang, K., Lu, C., Bai, H. 2004b. Estimation of PAH's dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at urban, industry park and rural sampling sites in Central Taiwan, Taichung. *Chemosphere*, 55: 787-796.

Fernandez, P., Grimalt J.O., Vilanova, R.M. 2002. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1162-1168.

Gaga, E.O. 2004. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara. *PhD thesis*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.

Gaga, E., Tuncel, G., Tuncel, S.G. 2009. Sources and wet deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban site 1000 meters high in central Anatolia (Turkey). *Environ. Forensics*, 10: 286-298.

Gaga, E.O., Ari, A. 2011. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey. *Atmos. Res.*, 99: 207-216.

Gaga, E.O., Ari, A., Dögeroğlu, T., Çakırca, E.E., Machin, N.E. 2012a. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation. *J. Environ. Monit.*, 14(8): 2219-2229.

Gaga, E.O., Dögeroglu, T, Ozden, O., Ari, A., Yay O.D., Altug, H., Akyol N., Ornektekin, S., Doorn W.V. 2012b. Evaluation of air quality by passive and active sampling in an urban city in Turkey: current status and spatial analysis of air pollution exposure. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19: 3579-3596.

Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuril, M., Ollivon, D. 2002. Atmospheric bulk precipitation of PAHs onto France at typical environmental sites. *Atmos. Environ.*, 36: 5395- 5403.

Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D. 2005. Passive and active samplers as complementary methods for mapping the spatial and temporal distribution of persistent organic pollutants in the atmosphere of the Great Lakes Basin. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 9115-9122.

Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A., Jones, K.C. 2001. Modeling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmos. Environ.*, 35: 255-267.

Hanedan, A. 2009. İstanbul'da polisiklik aromatik hidrokarbonların atmosferik birikiminin ve konsantrasyon dağılımının belirlenmesi. *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Harner, T., Bidleman, T.F. 1998. Measurement of octanol-air partition coefficients for polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes. *J. Chem. Eng. Data*, 43: 40-46.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4474-4483.

Harner, T., Sua, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., Schuster, J., Charland J.P., Narayan, J. 2013. Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmos. Environ.*, 75: 123-128.

Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 825-832.

Hayward , S.J., Gouin, T., Wania, F. 2010. Comparison of four active and passive sampling techniques for pesticides in air. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 3410-3416.

Hazrati, S., Harrad, S. 2007. Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates. *Chemosphere* 67: 448-455.

Jaward, F., Farrar, N., Harner, T., Sweetman, A., Jones, K.C. 2004. Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across Europe. *Environ. Toxic. Chem.*, 23(6): 1355-1364.

Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B. 1996. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2462-2469.

Karaca, G. 2013. Arıtma çamurları ve Nilüfer çayı sedimentindeki poliaromatik hidrokarbon (PAH) seviyelerinin belirlenmesi ve giderimlerinin araştırılması. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

Kaya, E., 2012. Spatial and seasonal variation of ambient air polychlorinated biphenyl (PCB) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in Aliaga industrial region. *Master Thesis*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dokuz Eylül University, İzmir.

Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, M. 2012. Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmos. Pollut. Res.*, 3: 435-449.

Kennedy, K., Macova, M., Bartkow, M.E., Hawker, D.W., Zhao, B., Denison, M.S., Mueller, J.F. 2010. Effect based monitoring of seasonal ambient air exposures in Australia sampled by PUF passive air samplers. *Atmos. Pollut. Res.*, 1: 50-58.

Klanova, J., Kohoutek, J., Hamplova, L., Urbanova, P., Holoubek, I. 2006. Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations. *Environ. Pollut.*, 144(2): 393-405.

Klanova, J., Eupr, P., Kohoutek, J., Harner, T. 2008. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 550-555.

Kodnik, D., Carniel F.C., Licen S., Tolloi A., Barbieri P., Tretiach M. 2015. Seasonal variations of PAHs content and distribution patterns in a mixed land use area: A case study in NE Italy with the transplanted lichen *Pseudevernia furfuracea*. *Atmos Environ.* 113:255-263.

Kurada, B. 2013. Ev içi ortamlarında PAH kirletici düzeyinin tespiti. *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Larsen, R.K., Baker, J.E. 2003. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1873-1881.

Liang, Y., Tse, M.F., Young, L., Wong, M.H. 2007. Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. *Water Res.*, 41: 1301-1311.

Liu S.Z., Tao S., Liu W.X., Liu Y.N., Dou H., Zhao J.Y. 2007. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in North China: A winter-time study. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 8256-8261.

Liu, S.Z., Tao, S., Liu, W.X., Dou, H., Liu, Y.N., Zhao, J.Y., Little, M.G., Tian, Z.F., Wang, J.F., Wang, L.G., Gao, Y. 2008. Seasonal and spatial occurrence and distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban areas of the North Chinese plain. *Environ. Pollut.*, 156: 651-656.

Marr, L.C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Riesen, F., Bethel, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T., Molina, M.J. 2006. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 1733-1745.

Mastral, A.M., Callen, M.S. 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environ. Sci. Technol.*, 34(15): 3051-3056.

Mastral, A.M., Callen, M.S., Lopez, J.M., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M.V. 2003. Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Process. Technol.*, 80: 183-193.

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A., Diamond M.L. 2011. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmos. Environ.*, 45: 1867-1875.

Motelay-Massei A., Harner T., Shoeib M., Diamond M., Stern G., Rosenberg B. 2005. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 5763-5773.

Nisbet, C. and Lagoy, P. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 16: 290-300.

Odabasi, M., Vardar, N., Tasdemir, Y., Sofuoglu, A., Holsen, T.M. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Chicago air. *The Sci. of the Total Environ.*, 227: 57-67.

Odabasi, M., Cetin, E., Sofuoglu, A. 2006. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, 40: 6615-6625.

Offenberg, J.H., Baker, J.E. 1999. Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over-water atmospheres. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3324-3331.

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S. 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmos. Environ.*, 40: 4048-4063.

Palmes, E.D., Gunnison, A.F. 1973. Personal monitoring device for gaseous contaminants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 34: 78-81.

Pankow J.F., Bidleman, T.F. 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure I. Theory and analysis of available data. *Atmos. Environ.*, 26: 1071-1080.

Park, J., Wade, T., Sweet, S. 2001. Atmospheric distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmos. Environ.*, 35: 3241-3249.

Pekey, B. 2004. İzmit Körfezi yağ ve kuru çökeltme örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar: Kaynakları, seviye tespiti ve zamana göre değişimleri. *Doktora Tezi*, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Petry, T., Schmid and P., Schlatter, C. 1996. The use of Toxic Equivalency Factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of PAHs. *Chemosphere*, 32: 639-648.

Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campbell, S. 2004. Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA. *Atmos. Environ.*, 38: 6005-6015.

Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S. 2004. Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a North-South transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 6529-6537.

Ravindra, K., Mittal, A.K., Van Grieken, R. 2001. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on Environ. Health*, 16: 169-189.

Ravindra, K., Sokhia, R., Grieken, R. V. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, 42: 2895-2921.

Sakın, A.E. 2015. Bursa'da yarıkıralsal bir bölgede poliklorlu bifenillerin (PCB'ler) farklı örnekleyiciler kullanılarak örneklenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Santiago, E.C., Cayetano, M.G. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk. *Atmos. Environ.*, 41: 4138-4147.

Shoeib, M., Harner, T. 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4142-4151.

Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Lioy, P.J. 1999. Source Apportionment and Source/Sink Relationships of PAHs in Coastal Atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.*, 33: 5071-5079.

Standley, L.J., Simoneit, B.R.T. 1987. Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 163-169.

Sverdrup, L.E., Krogh, P.H., Nielsen, T., Kjaer, C., Stenersen, J. 2003. Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pratense*), ryegrass (*Lolium perenne*), and mustard (*Sinapis alba*). *Chemosphere*, 53(8): 993-1003.

Tao, S., Cao, J., Wang, W., Zhao, J., Wang, W., Wang, Z., Cao, H., Xing, B. 2009. A passive sampler with improved performance for collecting gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 4124-4129.

Tasdemir, Y., Esen, F. 2007. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmos. Environ.*, 41: 1288-1301.

Tasdemir, Y., Esen, F. 2008. Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 55: 191-198.

Terzi, E., Samara, C. 2004. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, adjacent coastal and continental background sites of Western Greece. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4973-4978.

Tolnai, B., Gelencser, A., Gal, C., Hlavay, J. 2000. Evaluation of the reliability of diffusive sampling in environmental monitoring. *Anal. Chim. Acta.*, 408: 117-122.

Tsapakis, M., Stephanou, E.G. 2005. 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. *Environ. Pollut.*, 133: 147-156.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1984. Carcinogen assessment of coke oven emissions, Final Report. EPA-600/6-82-003F.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1996. Proposed guidelines for carcinogenic risk assessment, EPA/600/P-92/003C.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1998. Compilation of air pollutant emission factors: AP-42, Volume 1: Stationary point and area sources, Fifth Edition.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 2009. Risk assessment guidance for superfund. Volume I: Human health evaluation manual.

Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlahogianni, T., Bakeas, E.B., Triantafyllaki, S., Paraskevopoulou, V., Dassenakis, M. 2006. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere*, 65: 760-768.

Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabasi, M., Noll, K.E. 2004. Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Sci. Total Environ.*, 327: 163-174.

Vardar, N., Esen, F., Tasdemir, Y. 2008. Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. *Environ. Pollut.*, 155, 298-307.

Vardar, N., Chemseddine, Z., Santos, J. 2013. Effect of ambient temperature on PUF passive samplers and PAHs distribution in Puerto Rico. *Computational Water, Energy, and Environ. Eng.*, 2: 41-45.

Vasilakos, C., Levia, N., Maggosa, T., Hatzianestis, J., Michopoulos, J., Helmis, C. 2007. Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *J. Hazard. Mater.*, 140: 45-51.

Wang, W., Jariyasopit, N., Schrlau, J., Jia, Y., Tao, S., Yu, T.W., Dashwood, R.H., Zhang, W., Wang, X., Simonich, S.L.M. 2011. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM 2.5 during the Beijing olympic games. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 6687-6695.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir D.C.G. 2003. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1352-1359.

Wannaz, E.D., Abril, G.A., Rodriguez, J.H., Pignata, M.L. 2013. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1: 1028-1035.

WHO, 1987. Air quality guideline for Europe. WHO European series, WHO regional office for Europe, Copenhagen.

WHO, 1998. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation, World Health Organization. Environmental Health Criteria 202, WHO Library Cataloguing in Publication Data.

WHO, 2000. Air quality guidelines for Europe, 2nd edition. World Health Organization Regional Publications, European Series.

Yang, H., Chen, C. 2004. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. *Chemosphere*, 56: 879-887.

Yang, Y., Dong, X., Jin, M., Ren, Q. 2008. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural tocopherols by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Food Chem.*, 110: 226-232.

Xie, Z., Ebinghaus, R. 2008. Analytical methods for the determination of emerging organic contaminants in the atmosphere. *Analytica Chimica Acta*, 610: 156-178.

Xia, Z., Duan, X., Tao, S., Qiu, W., Liu, D., Wang, Y., Wei, S., Wang, B., Jiang, Q., Lu, B., Song, Y., Hu, X. 2013. Pollution level, inhalation exposure and lung cancer risk of ambient atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. *Environ. Pollut.*, 173: 150-156.

Zhang, G., Chakraborty, P., Li, J., Sampathkumar, P., Balasubramanian, T., Kathiresan, K., Takahashi, S., Subramanian, A., Tanabe, S., Jones, K.C. 2008. Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 8218-8223.

Zhang, Y.X., Tao, S. 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.*, 43: 812-819.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yıldız Mine EVCİ

Doğum Yeri ve Tarihi : Sivas 1987

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bursa Atatürk Lisesi 2004

Lisans : Anadolu Üniversitesi 2010

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Burgem Metal Mak. Nak. Geri Dönüşüm San. ve Tic. Ltd. Şti. Bursa, 2010- 2011

İletişim (e posta) : yldzminevci@gmail.com

Yayınları :

Esen, F., Sakın, A.E., Evcı, Y.M. 2013. Bursa'da Yarıkırsal Bir Bölge'de Poliklorlu Bifeniller ve Organoklorlu Pestisitlerin Konsantrasyon Değerlerinin İncelenmesi. 5. Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 18-20 Eylül 2013, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Kurada, B., Evcı, Y.M., 2009. Çok Ölçütlü Karar Verme Teknikleri ve Coğrafi Bilgi Sistemleri Yardımıyla Kentsel Katı Atık Yönetimi'nin Planlanması. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, 27-29 Mayıs 2009, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Kurada, B., Evcı, Y.M., Arı, A., Gaga, E.O. 2009. Eskişehir'de Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Toprak/Hava Geçişlerinin İncelenmesi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 8. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 12-14 Kasım 2009, Kervansaray Hotel, Antalya.