

**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BURSA ATMOSFERİ'NDEKİ POLİSİKLIK AROMATİK  
HİDROKARBONLARIN (PAH'ların) GAZ/PARTİKÜL KONSANTRASYON  
DAĞILIMLARI VE KURU ÇÖKELME MİKTARLARI**

**Fatma ESEN**

**DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**BURSA – 2006**

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BURSA ATMOSFER'İNDEKİ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN  
(PAH'ların) GAZ/PARTİKÜL KONSANTRASYON DAĞILIMLARI VE KURU  
ÇÖKELME MİKTARLARI

Fatma ESEN

DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 13.07.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA      Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

Prof.Dr.Kadir KESTİOĞLU      Doç.Dr.Yücel TAŞDEMİR      Dr.Nedim VARDAR  
(Danışman)

## ÖZET

Bu çalışmada, Bursa İli'ndeki dört farklı bölgeden (Üniversite, Organize Sanayi Bölgesi (OSB), BUTAL (Bursa Test ve Analiz laboratuvarı) ve Gülbahçe) alınan dış hava örneklerinde PAH'ların konsantrasyon ve kuru çökeltme akı değerleri belirlenmiştir. Örnekleme dört mevsimi yansıtması bakımından Temmuz 2004- Mayıs 2005 tarihleri arasında yapılmıştır. Konsantrasyon örnekleri PS-1 model yüksek hacimli hava örnekleyicileri ile, akı örnekleri de su yüzeyi örnekleyicisi (BUTAL ve Üniversite'de) ve toplam çökeltme örnekleyicisi (Organize Sanayi Bölgesi ve Gülbahçe'de) kullanılarak toplanmıştır.

Ortalama toplam (Gaz+partikül)  $\Sigma$ PAH konsantrasyonları Üniversite, OSB, BUTAL ve Gülbahçe'de sırasıyla  $147\pm 222$ ,  $298\pm 418$ ,  $456\pm 524$  ve  $540\pm 752$  ng/m<sup>3</sup> değerlerini almışlardır. Bu değerler daha önce benzer özelliğe sahip bölgelerde yapılmış çalışmalarla paralellik göstermektedir. Gaz faz PAH yüzdeleri her bir bileşik için %0,9 - % 99,4 arasında değişmektedir. Molekül ağırlığı hafif olan PAH bileşenlerinin gaz faz yüzdeleri fazla iken molekül ağırlığının artması ile gaz faz yüzdeleri azalma göstermiştir.

BUTAL'de toplam (Gaz+partikül) akı  $36699\pm 18302$ , gaz faz akı  $34080\pm 17715$ , partikül faz akı değeri de  $2619\pm 1597$  ng/m<sup>2</sup>-gün değerlerini alırken Üniversite'de toplam (Gaz+partikül) akı  $5954\pm 4287$ , gaz faz akı  $5061\pm 4090$ , partikül faz akı değeri de  $892\pm 521$  ng/m<sup>2</sup>-gün değerlerini almıştır. OSB ve Gülbahçe bölgelerinde ölçülen toplam akı değerleri de sırasıyla  $3407\pm 5184$  ve  $1902\pm 425$  ng/m<sup>2</sup>-gün değerlerini almıştır. OSB, Gülbahçe, BUTAL ve Üniversite bölgelerinde PAH akıları ve konsantrasyonları tüm değerlerin ortalaması kullanılarak kuru çökeltme hızları hesaplanmış ve sırasıyla  $0,45\pm 0,35$  cm/s,  $0,51\pm 0,70$  cm/s,  $0,30\pm 0,34$  cm/s ve  $0,48\pm 0,38$  cm/s değerleri elde edilmiştir. Bulunan değerler literatür ile örtüşmektedir. BUTAL ve Üniversite bölgeleri için gaz faz kütle transfer katsayısı ( $K_G$ ) gaz faz akı ve konsantrasyonları tüm değerlerin ortalaması kullanılarak hesaplanmış, sırası ile  $0,55\pm 0,38$  cm/s ve  $0,72\pm 1,15$  cm/s değerleri bulunmuştur. Bulunan gaz faz kütle transfer katsayıları literatür değerleri ile aynı seviyededir.

## ANAHTAR KELİMELELER

PAH, Konsantrasyon, Kuru çökeltme akısı, Kütle transfer katsayısı, Kuru çökeltme hızı, Bursa.

## ABSTRACT

In this study, PAH concentrations and dry deposition fluxes were determined in the air samples taken from four different sites in Bursa (The Uludag University Campus, Pilot Organized Industrial District (POID), BUTAL (Bursa Test and Analysis Laboratory), Gülbahçe). Samples were collected to emphasize the seasonal variation during July 2004- May 2005. Air samples were collected with GPS-1 high volume air sampler, while dry deposition fluxes were measured with a water surface sampler (in University and BUTAL) and bulk deposition fluxes were measured with a total deposition sampler (in Gülbahçe and BOID). Average concentrations of total (gas+particle) PAHs were  $147\pm 222$ ,  $298\pm 418$ ,  $456\pm 524$  ve  $540\pm 752$  ng/m<sup>3</sup> for the Campus, POID, BUTAL and Gülbahçe, respectively. These values were in good agreement with reported results from similar sites. Gas phase PAH percentage ranged between 0.9 and 99.4. Gas phase percentage decreased with increasing molecular weight.

The total flux (gas+particle) was  $36699\pm 18302$  ng/m<sup>2</sup>-day (gas phase  $34080\pm 17715$  and particle phase flux  $2619\pm 1597$  ng/m<sup>2</sup>.day) in BUTAL while total flux was  $5954\pm 4287$  ng/m<sup>2</sup>-day (gas phase flux  $5061\pm 4090$  and particle phase flux  $892\pm 521$  ng/m<sup>2</sup>-day) in the University campus. The bulk deposition fluxes determined for BOID and Gülbahçe were  $3407\pm 5184$  and  $1902\pm 425$  ng/m<sup>2</sup>-day, respectively. The flux and concentration values of PAHs were used to calculate the dry deposition velocities for POID, Gülbahçe, BUTAL and the University campus tes and they were  $0.45\pm 0,35$  cm/s,  $0.51\pm 0.70$  cm/s,  $0,30\pm 0,34$  cm/s and  $0,48\pm 0,38$  cm/s, respectively. Calculated dry deposition velocity values were in good agreement with literature values. Mass transfer coefficients ( $K_G$ ) depending on average gas phase PAH concentrations and gas phase fluxes were calculataed in BUTAL and the University campus and they were  $0,55\pm 0,38$  cm/s and  $0,72\pm 1,15$  cm/s, respectively. Gas phase mass transfer coefficients were in line with the previously reported values.

## KEY WORDS

PAH, concentration, dry deposition flux, mass transfer coefficient, dry deposition velocity, Bursa.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1 PAH'ların Kaynakları	2
2.2 PAH'ların Oluşum Reaksiyonları	2
2.3 PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.4 Dış Ortam Havası Konsantrasyonları	10
2.5 PAH'ların Gaz/Partikül Faz Dağılımları	11
2.5.1 Junge-Pankow Adsorpsiyon Modeli	13
2.5.2 Deneysel Dağılım Katsayısı ( $K_p$ )	15
2.5.3 Oktanol-Hava ( $K_{OA}$ ) Dağılım Katsayısı Modeli	16
2.5.4 Kurum-Hava ( $K_{SA}$ ) Dağılım Katsayısı Modeli	18
2.6 Kuru Çökelme Akıları	20
2.7 Kütle Transfer Katsayılarının Hesaplanması ile İlgili Yaklaşımlar	21
2.8 PAH'ların Giderilmeleri	26
2.9 PAH'ların Sağlık Etkileri	27
3 MATERYAL ve METOT	29
3.1 Örnekleme Programı	29
3.2 Örnekleme Noktaları	29
3.3 Örnekleme Metodu	33
3.3.1 Yüksek hacmi Hava Örnekleycisi (YHHÖ)	33
3.3.2 Su Yüzeyi Örnekleycisi (SYÖ)	35
3.3.3 Toplam Çökelme Örnekleycisi (TÇÖ)	36
3.4 Meteorolojik Veriler	36

	<b><u>Sayfa No</u></b>
3.5 Kütle Transfer Katsayılarını Belirlemek İçin Yapılan Deneyler	39
3.5.1 Su Buharlaştırma Deneyleri	39
3.5.2 Oksijen Transfer Deneyleri	39
3.6 Örnek Hazırlama	41
3.6.1 Cam Malzemeler	41
3.6.2 NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Cam Elyaf Filtre	42
3.6.3 PUF ve XAD-2 Reçine	42
3.7 Örnek Ekstraksiyonu, Temizleme ve Analizi	42
3.7.1 MeOH ve DCM Fraksiyonlarının Belirlenmesi	42
3.7.2 Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi	43
3.7.3 Örneklerin Temizlenmesi ve Fraksiyonlarına Ayrılması	43
3.8 PAH Analizi	44
3.9 Kalite Güvenirliği/Kalite Kontrol	47
3.9.1 Örnek Toplama Verimi	47
3.9.2 Standartlar	49
3.9.3 Şahitler	50
3.9.4 Bulunma Limitleri	51
3.10 Hesaplamalar	51
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	53
4.1 Konsantrasyonlar	53
4.1.1 Pilot Organize Sanayi Bölgesi Örnekleme (POSB)	
Örnekleme Noktası	53
4.1.1.1 PAH Konsantrasyon Seviyeleri	53
4.1.1.2 POSB'nde Mevsimlere Göre PAH	
Konsantrasyon Salınımları	58
4.1.1.3 Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması	59
4.1.1.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları	60
4.1.2 BUTAL Örnekleme Noktası	67
4.1.2.1 PAH Konsantrasyon Seviyeleri	67
4.1.2.2 Mevsimlere Göre PAH Konsantrasyon Salınımları	71
4.1.2.3 Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması	71

	<b><u>Sayfa No</u></b>
4.1.2.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları	73
4.1.3 Gülbahçe Örnekleme Noktası	78
4.1.3.1 PAH Konsantrasyon Seviyeleri	78
4.1.3.2 Mevsimlere Göre PAH Konsantrasyon Dağılımları	82
4.1.3.3 Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması	82
4.1.3.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları	84
4.1.4 Uludağ Üniversitesi Kampusü Örnekleme Noktası	89
4.1.4.1 PAH Konsantrasyon Seviyeleri	89
4.1.4.2 Mevsimlere Göre PAH Konsantrasyon Salınımları	93
4.1.4.3 Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması	94
4.1.4.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları	95
4.2 Kuru Çökelme ve Hava-Su Arakesitindeki Değişim	
Miktarları, Kuru Çökelme Hızı ve Kütle Transfer Katsayıları	99
4.2.1 Pilot Organize Sanayi Bölgesi	100
4.2.1.1 Toplam Çökelme Örneği Akıları	100
4.2.1.2 Kuru Çökelme Hızları	102
4.2.2. Gülbahçe Örnekleme Noktası	105
4.2.2.1 Toplam Çökelme Örneği Akıları	105
4.2.2.2 Kuru Çökelme Hızları	106
4.2.3 BUTAL Örnekleme Noktası	109
4.2.3.1 Toplam (Gaz+partikül) Kuru Çökelme Akıları	109
4.2.3.2 Partikül Faz Kuru Çökelme Akıları	112
4.2.3.3 Gaz Faz (Hava-Su Değişim) Akıları	115
4.2.3.4 Kuru Çökelme Hızları	119
4.2.3.5 Kütle Transfer Katsayıları	120
4.2.4 Uludağ Üniversitesi Kampusü Ölçümleri	121
4.2.4.1 Toplam (Gaz+partikül) Kuru Çökelme Akıları	121
4.2.4.2 Partikül Faz Kuru Çökelme Akıları	125
4.2.4.3 Gaz Faz (Hava-Su Değişim) Akıları	128
4.2.4.4 Kuru Çökelme Hızları	132
4.2.4.5 Kütle Transfer Katsayıları	132

	<b><u>Sayfa No</u></b>
5. GENEL SONUÇLAR	135
KAYNAKLAR	138
ÖZGEÇMİŞ	157
TEŞEKKÜR	158



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. PAH'ların (Benzo(a)Pyrene) yanma sırasındaki reaksiyon diagramı	4
Şekil 2.2. Nitro-pyrene'in yapısı	4
Şekil 2.3. PAH'ların Oksidasyon reaksiyonları ile oluşumu	5
Şekil 2.4. Benzenin bağ yapısı	6
Şekil 2.5. PAH'ların yapısal formülleri	8
Şekil 3.1. Uludağ Üniversitesi Kampusü örnek alma noktası	30
Şekil 3.2. BUTAL örnek alma noktası	31
Şekil 3.3. Gülbahçe örnek alma noktası	32
Şekil 3.4. Pilot Organize Sanayi Bölgesi örnek alma noktası	33
Şekil 3.5. Yüksek hacimli hava örnekleyicisinin şematik şekli	34
Şekil 3.6. PUF kartuşunun şematik olarak gösterilmesi	35
Şekil 3.7. Su yüzeyi örnekleyicisi	37
Şekil 3.8. Toplam çökeltme örnekleyicisi	38
Şekil 3.9 Temizleme kolonu	40
Şekil 4.1. POSB'ndeki PAH bileşiklerinin ortalama toplam konsantrasyonları	54
Şekil 4.2. POSB'ndeki PAH türlerinin gaz/partikül yüzde oranları	54
Şekil 4.3. POSB'ndeki toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değerleri	56
Şekil 4.4. POSB'ndeki mevsimsel ortalama toplam PAH konsantrasyonları	58
Şekil 4.5. POSB'nde ölçülen gaz faz PAH'lar için Clausius-Clapeyron diagramı	60
Şekil 4.6. POSB'nde elde edilen $\log K_p$ 'ye karşı $\log P^0_L$ uygulamaları	62
Şekil 4.7. POSB'nde deney ve modelle elde edilen $K_p$ değerleri	64
Şekil 4.8. POSB'nde deney ve modelle elde edilen $K_p$ değerlerinin oranları	66
Şekil 4.9. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_p$ değerlerinin regresyonu	66
Şekil 4.10. BUTAL örnekleme noktasındaki PAH bileşiklerinin toplam ortalama konsantrasyonları	67
Şekil 4.11. BUTAL örnekleme noktasındaki PAH türleri ve gaz/partikül oranları	69

Şekil 4.12. BUTAL örnekleme noktasındaki toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değerleri	69
Şekil 4.13. BUTAL örnekleme noktasındaki mevsimsel PAH konsantrasyonları	72
Şekil 4.14. BUTAL örnekleme noktasındaki gaz faz PAH'lar için Clausius-Clapeyron diagramı	72
Şekil 4.15. BUTAL örnekleme noktası için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P^0_L$ uygulamaları	74
Şekil 4.16. BUTAL örnekleme noktası deney ve modelle elde edilen $K_p$ değerleri	76
Şekil 4.17. BUTAL örnekleme noktasında deney ve modellerle elde edilen $K_p$ değerlerinin oranları	77
Şekil 4.18. BUTAL örnekleme noktası deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_p$ değerlerinin regresyonu	77
Şekil 4.19. Gülbahçe örnekleme noktasındaki PAH bileşiklerinin toplam ortalama konsantrasyonları	78
Şekil 4.20. Gülbahçe örnekleme noktasındaki PAH türleri ve gaz/partikül oranları	80
Şekil 4.21. Gülbahçe örnekleme noktasındaki toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değerleri	80
Şekil 4.22. Gülbahçe örnekleme noktasındaki mevsimsel PAH konsantrasyonları	83
Şekil 4.23. Gülbahçe örnekleme noktasındaki gaz faz PAH'lar için Clausius-Clapeyron diagramı	83
Şekil 4.24. Gülbahçe örnekleme noktası için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P^0_L$ uygulamaları	85
Şekil 4.25. Gülbahçe örnekleme noktası deney ve modelle elde edilen $K_p$ değerleri	87
Şekil 4.26. Gülbahçe örnekleme noktası deney ve modellerle elde edilen $K_p$ değerlerinin oranları	88
Şekil 4.27. Gülbahçe örnekleme noktası deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_p$ değerlerinin regresyonu	88
Şekil 4.28. Uludağ Üniversitesi Kampüsündeki PAH bileşiklerinin ortalama toplam konsantrasyonları	90

Şekil 4.29. Uludağ Üniversitesi Kampüsündeki PAH türlerinin gaz/partikül yüzde oranları	91
Şekil 4.30. Uludağ Üniversitesi Kampüsü'ndeki toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değerleri	91
Şekil 4.31. Uludağ Üniversitesi Kampüsü'ndeki mevsimsel ortalama toplam PAH konsantrasyonları	94
Şekil 4.32. Uludağ Üniversitesi Kampüsündeki gaz faz PAH'lar için Clausius-Clapeyron diagramı	95
Şekil 4.33. Uludağ Üniversitesi Kampüsü için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P^0_L$ değerleri	96
Şekil 4.34. Uludağ Üniversitesi Kampüsü deney ve modelle elde edilen $K_p$ değerleri	97
Şekil 4.35. Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde deney ve modellerle elde edilen $K_p$ değerlerinin oranları	98
Şekil 4.36. Uludağ Üniversitesi Kampüsü deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_p$ değerlerinin regresyonu	99
Şekil 4.37. Örnekleme periyodunda toplam akı değerleri	100
Şekil 4.38. POSB'de ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama TÇÖ akıları	101
Şekil 4.39. PAH bileşiklerinin kuru çökeltme hızları	104
Şekil 4.40. Örnekleme periyodunda toplanan örneklerdeki toplam akı değerleri	106
Şekil 4.41. Gülbahçe'de ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama TÇÖ akıları	107
Şekil 4.42. PAH bileşiklerinin kuru çökeltme hızları	108
Şekil 4.43. Ölçülen toplam akı değerleri	109
Şekil 4.44. Ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama toplam akıları	111
Şekil 4.45. Ölçülen partikül akı değerleri	112
Şekil 4.46. BUTAL örnekleme noktasında ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama partikül akıları	114
Şekil 4.47. BUTAL örnekleme noktasında ölçülen gaz faz akı değerleri	115
Şekil 4.48. PAH bileşiklerinin ortalama mevsimsel gaz akıları	118
Şekil 4.49. BUTAL örnekleme noktası kuru çökeltme hızları	119

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 4.50. PAH bileşiklerinin gaz faz toplam kütle transfer katsayıları	120
Şekil 4.51. Ölçülen toplam akı değerleri	122
Şekil 4.52. Ölçülen PAH bileşiklerinin mevsimsel toplam akı değerleri	124
Şekil 4.53. Ölçülen partikül akı değerleri	125
Şekil 4.54. Ölçülen PAH bileşenlerinin ortalama partikül akıları	127
Şekil 4.55. Uludağ Üniversitesi kampüsü örnekleme noktasında ölçülen gaz faz akı değerleri	128
Şekil 4.56. Uludağ Üniversitesi kampüsü örnekleme noktasında ölçülen PAH bileşenlerinin ortalama gaz akıları	130
Şekil 4.57. Uludağ Üniversitesi Kampüsü örnek alma noktası kuru çökeltme hızları	133
Şekil 4.58. PAH bileşiklerinin gaz faz toplam kütle transfer katsayıları	134

## TABLOLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Poli Aromatik Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
Tablo 2.2. Değişik Bölgelerde Belirlenen PAH Konsantrasyonları	11
Tablo 2.3. Havadaki PAH'ların Gaz/Partikül Seviyeleri	12
Tablo 2.4. Bazı Çalışmalardan Elde Edilen $m_r$ ve $b_r$ Değerleri	14
Tablo 2.5. Sıcaklık ve PAH Bileşiklerine Göre Belirlenmiş $m_r$ , $b_r$ ve $\log P_L^0$ Değerleri	15
Tablo 2.6. Bazı PAH Bileşikleri'nin 298 °K'deki Fiziksel-Kimyasal Parametreleri ve Bölüşüm Katsayıları	20
Tablo 2.7. Değişik Bölgeler ve Mevsimler için PAH'ların Kuru Çökme Akı Değerleri	21
Tablo 2.8. $k_g$ 'nin Tahmininde Kullanılan Modeller ve Şartları	25
Tablo 2.9. $k_s$ 'nin Tahmininde Kullanılan Modeller ve Şartları	25
Tablo 3.1. POSB ve UÜ İçin Meteorolojik Veriler	40
Tablo 3.2. BUTAL ve Gülbahçe İçin Meteorolojik Veriler	41
Tablo 3.3. GC-MS Çalışma Koşulları	45
Tablo 3.4. PAH Surrogate Standardın Verimleri	49
Tablo 3.5. Surrogate Standartlara Göre Verimleri Hesaplanan PAH Türleri	50
Tablo 4.1. Bazı Endüstri Bölgelerinde Ölçülen PAH Konsantrasyonları	55
Tablo 4.2. POSB'ndeki Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteoroloji Arasındaki Korelasyon Değerleri	57
Tablo 4.3. Bazı PAH Türleri İçin $P_L^0$ Değerleri	61
Tablo 4.4. $K_p$ 'nin Hesaplanmasında Kullanılan Değerler	65
Tablo 4.5. Trafik Bölgelerinde Ölçülen PAH Konsantrasyonları	68
Tablo 4.6. BUTAL Örnekleme Noktasındaki Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri	70
Tablo 4.7. Evsel Yerleşimden Kaynaklanan PAH Konsantrasyonları	79
Tablo 4.8. Gülbahçe Örnekleme Noktasındaki Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri	81

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 4.9. Kırsal Bölgeden Kaynaklanan PAH Konsantrasyonları	89
Tablo 4.10 Uludağ Üniversitesi Kampüsü Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri	92
Tablo 4.11. Endüstri Bölgelerinde Hesaplanan Kuru Çökelme Hızları	103
Tablo 4.12. Kuru Çökelme Akıları	110
Tablo 4.13. Partikül Faz Kuru Çökelme Akıları	113
Tablo 4.14. Gaz Faz Çökelme Akıları	116
Tablo 4.15. BUTAL'deki Toplam PAH Akıları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri	117
Tablo 4.16. Toplam Kütle Transfer Katsayıları	121
Tablo 4.17. Kuru Çökelme Akıları	123
Tablo 4.18. Partikül Faz Kuru Çökelme Akıları	126
Tablo 4.19. Gaz Faz (Hava-Su Değişim) Akıları	129
Tablo 4.20 Uludağ Üniversitesi'ndeki Toplam PAH Akıları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri	131

## 1. GİRİŞ

Nüfus artışı, sanayileşme ve trafiğin yoğunlaşması gibi antropojenik nedenlerle emisyonların atmosfere verilmesi, atmosferi kirletmekte ve kimyasını değiştirmektedir. Tam olmayan yanma şartlarında oluşan ve bazı türleri kanserojen olan Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) özellikle yanma faaliyetlerinin yoğun bir şekilde yaşandığı şehirlerde yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Atmosfer, PAH'lar gibi antropojenik yarı uçucu organik bileşiklerin taşınımı, çökmesi ve çevriminde önemli bir rol oynamaktadır. Atmosferik çökme bu kirleticilerin göllere, körfezlere ve okyanuslara özellikle şehir ve endüstri bölgelerinin havasının rüzgarla taşınması sonucu önemli bir girdi oluşturmaktadır.

PAH'lar atmosfere ulaştıklarında, gaz ve partikül faz olarak dağılırlar ve oksitlenme, fotolitik reaksiyonlara maruz kalırlar ve çökme ile ortamdaki uzaklaşırlar. Çökeldiklerinde meteorolojik etkilere bağlı olarak tekrar atmosfere karışabilirler ve uzak mesafelere kara ve su yüzeylerinin üzerine çökebilirler. Örneğin, PAH'lar yüksek Avrupa Dağlarında, Greenland Kutup Buzulları'nda, Kanada Kuzey Kutbunda toplanan örneklerde bulunmuştur.

Bu çalışmada,

- 1- Dış havadaki partikül ve gaz fazlardaki PAH konsantrasyonlarını ölçmek ve gaz/partikül dağılımlarını belirlemek,
- 2- PAH seviyelerindeki bölgesel ve mevsimsel değişimleri ortaya koymak,
- 3- Kuru çökme ve hava-su arakesitinde oluşan PAH akılarını su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) kullanarak ölçmek,
- 4- PAH türleri için kütle transfer katsayısı ( $K_G$ ) ve partikül çökme hızlarının ( $v_d$ ) belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. PAH'ların Kaynakları

PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir ve çelik, petrol prosesi, asfalt üretimi ve kullanımı, güç ve ısı üretimi, orman ve tarımsal yangınlar oluşturmaktadır (Smith ve ark. 1996, Lee ve ark. 2001, Kulkarni ve ark. 2000, Lee ve ark. 1995, Kiss ve ark. 2000, Simcik ve ark. 1997, Yang ve ark. 1998, Bayram ve ark. 1999, Gaga ve Tuncel 2001, Ramdahl ve ark. 1983, Garban ve ark. 2002). Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Yukarıda sayılan kirletici kaynakların her birinden atmosfere verilen PAH'ların türleri ve miktarları farklıdır.

Yüksek moleküler ağırlığa sahip (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH konsantrasyonları özellikle kok fırınları, elektrik arklı kalorifer ocakları ve ağır yakıtların yakıldığı tesislerde yüksektir. Emisyon kaynaklarının özelliklerine bağlı olarak bulunan indikatör PAH'lar ise şöyledir (Yang ve ark. 1998): Endüstriyel atıkların yakılmasından kaynaklanan PAH'lar indeno(1,2,3,-cd)pyrene ve chrysene'dir. Çimento tesislerinde, hepsi 3 halkalı PAH olan Acenaphthylene, Acenaphthene ve Anthracene'dir.

Endüstriyel bacalardan verilen PAH'ların karakteristik ve miktarları girdi tipi (yakıt, katkı vb.), üretim prosesi ve hava kirliliği kontrol ekipmanları gibi birçok faktöre bağlıdır. PAH emisyonları birincil olarak eksik yanmadan meydana gelirken, klasik hava kirletici kontrol cihazlarının PAH'ların gideriminde verimsiz olduğu görülür. Bu nedenle her bir endüstriyel prosesin bacasından verilen PAH emisyonları geniş bir aralıkta değişmektedir (Yang ve ark. 1998).

### 2.2. PAH'ların Oluşum Reaksiyonları

Poli aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) iki veya daha fazla benzen halkasının değişik şekillerde dizilmesinden oluşur. Bazı basit PAH'lar anthracene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene ve perylene gibi adlandırılırlarken daha karmaşık yapıdaki bileşikler benzo-, dibenzo-, veya naphtho- gibi temel yapılarına göre adlandırılırlar (Bjorseth ve Becher 1985, Finlayson-Pitts ve Pitts 1998, Odabaşı 1998).



Hidrokarbonlar yanma süresince tamamen okside olmazlarsa materyalin bir kısmı alkol, aldehit veya organik asit gibi çıkış gazında görülebilirler. Örneğin hidrokarbonlar aşağıdaki yolla su ve karbon dioksit okside olabilir (Baumbach 1996):

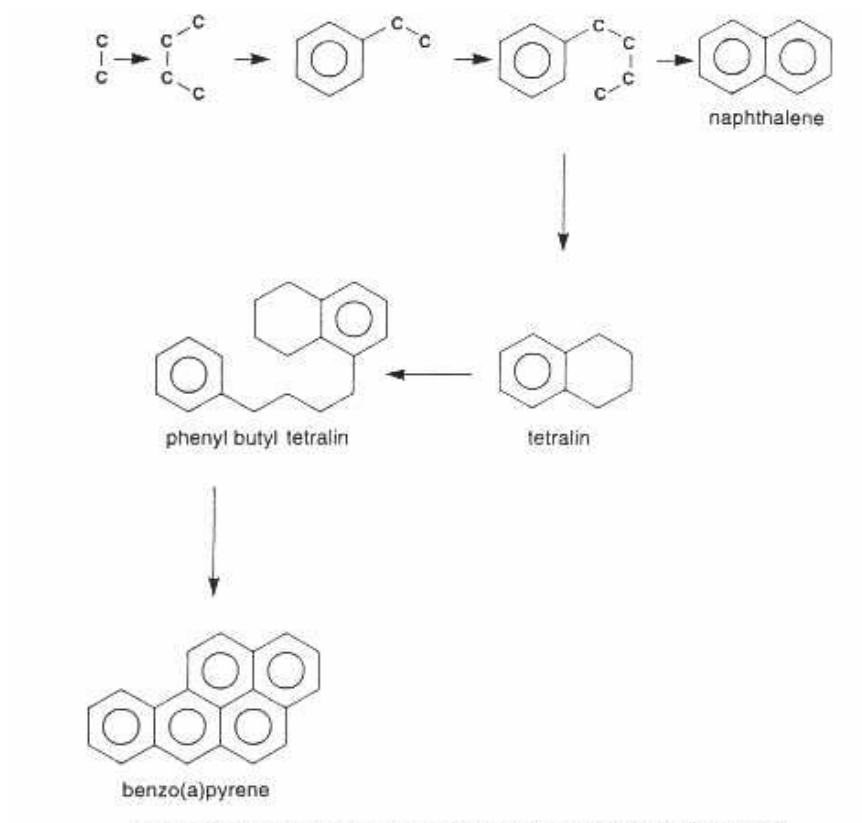


Metan                      Metanol      Formaldehit      Formik asit      Karbonmonoksit      Karbondioksit, Su  
(hidrokarbon)      (alkol)

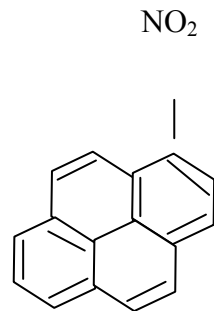
Eksik yanma veya yakıt ve havanın yetersiz karışımı yakıtın bir kısmının yanmadan çıkış gazına kaçmasına sebep olur. Bunun tersine eğer hava eksik olursa termal dekompozisyon (Pirroliz) oluşur. Bu dekompozisyon prosesi yakıtın orijinalinde olmayan yeni hidrokarbonların oluşmasına sebep olur (Baumbach 1996).

PAH'ların oluşum mekanizması  $\text{O}_2$  yetersizliğinin bulunduğu alevin kimyasal indirgenme bölgesinde yakıttaki hidrokarbonun pirrolizi (500-800 °C arasında) sonucu reaktif serbest radikallerin üretimine dayanır. Karışımın soğuma reaksiyonu sırasında buhar fazdaki PAH'lar partikül haldeki substratlar üzerine yoğunlaşırlar ve eksik  $\text{O}_2$  alevinde termodinamik stabilitelerini yansıtan ürünler oluştururlar (Finlayson-Pitts ve Pitts 1998).

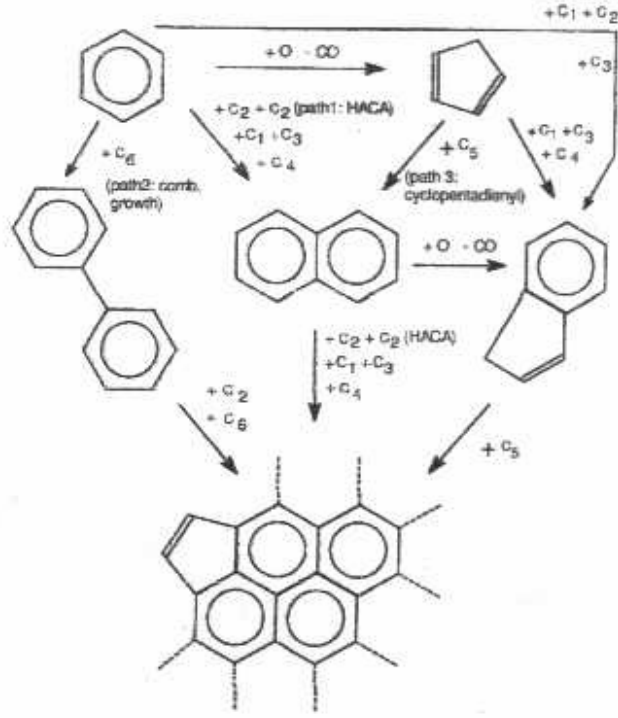
İki karbonlu yani tek karbon halkasından daha büyük ve işlem sonucunda aromatik yapı ve tek halkalı karbon radikalleri içeren bir yapıya dönüşür (Baumbach 1996; Connell 1997). Daha sonra aromatik hidrokarbonun yapısı sabit kalırken tek bağlı karbon radikalleri artar. Yanmanın durumuna göre ya naftalin ya da tetralin oluşur (Şekil 2.1). Tetralin oluşursa daha sonraki işlemlerde fenil butil tetraline ve bunların kombinasyonunda da benzo(a)pyrene dönüşür. Benzo (a) pyrene naftaline göre daha toksik bir PAH grubudur (Baumbach 1996; Connell 1997). Aynı yöntemle hareketle, eğer ortamda nitrat bileşiği varsa Nitro- PAH'lar oluşur. Şekil 2.2'de Nitro-pyrene'in yapısı görülmektedir (Baumbach 1996). PAH'ların atmosferdeki oluşumu da Şekil 2.3'de verilmektedir (Böhm ve ark. 2001).



Şekil 2.1. PAH'ların (Benzo(a)Pyrene) Yanma Sırasındaki Reaksiyon Diyagramı (Baumbach 1996, Connell 1997)



Şekil 2.2. Nitro-pyrene'in Yapısı (Baumbach 1996)



Şekil 2.3. PAH'ların Oksidasyon Reaksiyonları İle Oluşumu (Böhm ve ark. 2001)

Sonuç olarak çoğu organik madde kendine yakın diğer maddelerle reaksiyona girebilir ve buradan da ilk hidrokarbondan farklı yeni serbest radikaller oluşabilir. PAH'ların oluşumu genellikle bu şekildedir (Şekil 2.1). Örneğin PAH'ların oluşumu tam yanma için gerekli oksijenin yetersiz olduğu atmosferde yaygın olmaktadır. Oluşan PAH'ların miktarı yakma sıcaklığı ve yakılan organik materyalin doğasına da bağlıdır. Ancak kömür, selüloz, tütün, polietilen ve diğer organik materyaller gibi yanan organik maddenin tipine bakmaksızın tanımlanan sıcaklıklarda benzer oranlarda PAH'lar oluşur. Ayrıca alkali yerine geçen PAH'ların da oluşabileceği düşünülmelidir. Genel bir kural olarak yüksek yanma sıcaklıklarında daha az alkali yerine geçen PAH'lar oluşmaktadır (Connell 1997).

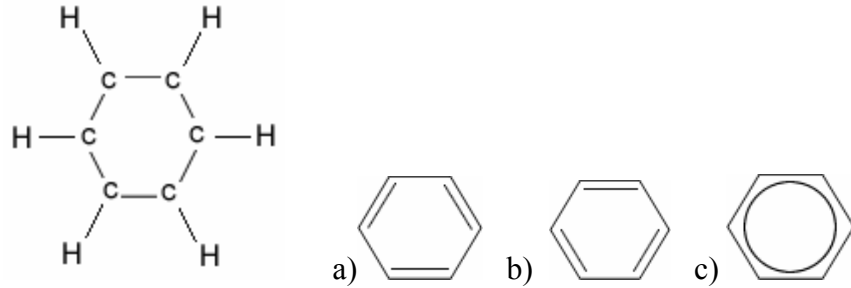
Fosil yakıtların jeolojik oluşumları sırasında PAH'lar değişik prosesler tarafından oluşabilir. Kömür ve petrolün oluşumunda biyolojik materyal basınç ve düşük sıcaklıklarda (200 °C'den daha az) bozular. Bu koşullar altında PAH'lar eksik yanmayı içeren benzer mekanizma tarafından oluşabilir. Düşük sıcaklıklar içerdiği için dönüşüm çok düşük hızlarda oluşur. Buna ek olarak kömür ve petrolden oluşan PAH'ların çeşitlerinde değişiklikler olabilir. Diğerlerine göre alkaliler yerine geçen PAH'ların

büyük kısmı yanma proseslerinde oluşan miktarlar ile karşılaştırıldığında ham petrol ve kömürden türeyen materyallerde bulunur. Petrol ve kömürün yakılmasında bazı PAH'lar emisyonlarda değişmeden salınır ve bazıları diğer PAH'lara dönüşürler. Tabiki yakma proseslerinde eksik yanmadan dolayı da normal olarak PAH'ların oluşumu beklenir (Connell 1997).

### 2.3. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

PAH'lar saf bileşik halinde genellikle renksiz, beyaz veya soluk sarı-yeşil renklere, zayıf güzel bir kokuya sahiptirler (ATSDR 2001). PAH'ların çoğu yüksek kaynama ve erime noktasına sahiptir ve hepsi oda sıcaklığında katı formdadır (Odabaşı 1998, ATSDR 2001). Saf suda çözünürlükleri oldukça düşüktür (Tablo 2.1).

Benzen ( $C_6H_6$ ) aromatik bileşiklerin en basitidir. Benzen halkalı bir bileşik olup, altı karbon birbirine bağlanmıştır. Her bir karbon bir hidrojene bağlıdır ve halka düzlemine dik bir  $p$  orbitali taşır (Şekil 2.4).



Sigma bağı yapısı

Şekil 2.4. Benzenin Bağ Yapısı (Fesseden ve ark. 2000)

Bir molekülün aromatik olabilmesi için halkalı ve düzlemsel olması gerekir. Halka yada halkalardaki her bir atomun halka düzlemine dik  $p$  orbitali bulunmalıdır. Aromatik olabilmesi için diğer bir kural da  $\pi$  elektron sayısının  $n$  tamsayı olmak üzere  $(4n+2)$  olmasıdır. Benzende bu sayı altıdır. Aromatik olarak adlandırılmasının sebebi de bunların kokulu olmalarıdır (Fesseden ve ark. 2000).

Şekil 2.5'de PAH'ların yapısal formülleri görülmektedir (WHO 1998). Tablo 2.1'de ise tez kapsamında incelenecek PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir (WHO 1998, ATSDR 1995).

PAH'lar azot oksit ve nitrik asit ile reaksiyona girerek PAH'ların nitro türevlerini ve kükürt oksitler ve sülfürik asitle reaksiyona girerek sülfirik ve sülfonik asit formlarını oluştururlar. Nitro PAH'ların oluşumu biyolojik etkileri ve mutajenik aktiviteleri yüzünden özellikle önemlidir (WHO 1998).

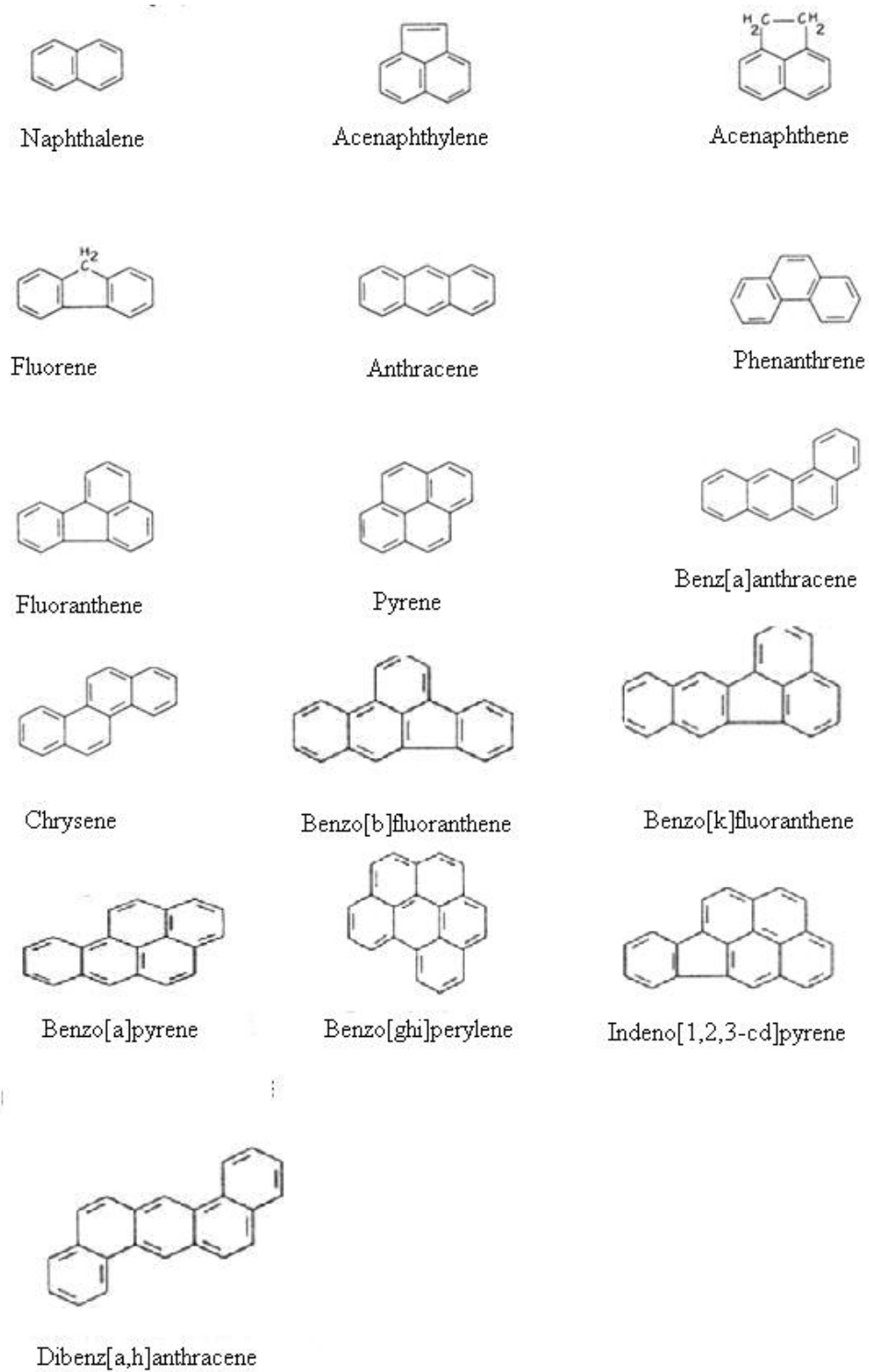
Mobil kaynaklar için benzin ve dizel kullanan araçlarda genellikle düşük moleküler ağırlığa sahip acenaphthylene (ACE), fluoranthene (FL) ve fluorene (FLN) bileşikleri yoğunudur (Lee ve ark. 1995).

Trafiğin yoğun olduğu bölgelerde atmosferik benzo(a)pyrene (BaP), karbonmonoksit konsantrasyonları ile önemli ölçüde korelasyon göstermiştir. Her ikisi de eksik yanma ürünüdür (Lee ve ark. 1995).

Yapılan bir çalışmada kanserejenik PAH'ların birincil kaynaklarını motorlu taşıtlarda kullanılan fosil yakıt kullanımının oluşturduğu ortaya konulmuştur (Dickhut ve ark. 2000). Örneğin Harrison ve arkadaşları (Dickhut ve ark. 2000) tarafından İngiltere'nin Birmingham şehrinde yapılan çalışmada toplanan hava numunelerinde %88 BaP'nin trafik emisyonlarından geldiği belirlenmiştir. Otomobil eksozları şehirdeki PAH emisyonlarının önemli bir kaynağıdır (Castellano ve ark. 2003). Atmosfere deşarj edilen PAH'ların miktarları artış halindedir, çünkü PAH bileşikleri motordaki vuruntuyu önlemek amacıyla önemli miktarda benzine katkı maddesi olarak ilave edilmektedir (Castellano ve ark. 2003).

PAH emisyonu motor tipine göre değişmektedir. Bu nedenle dizel motorlar düşük molekül ağırlığındaki PAH'ların başlıca kaynağı iken benzin (Buji ateşlemeli) motorlu araçlar benzo(a)pyrene ve dibenzo(a,h)anthracene gibi yüksek molekül ağırlığındaki PAH'ların önemli miktarlarını yayımlamaktadırlar (Castellano ve ark. 2003, Juhasz ve ark. 2000, Harkov ve ark. 1984).

Trafik kaynaklarını belirlemede kullanılan yöntem IND/BghiP oranını incelemektir. BghiP ve İndeno (IND) benzer değişiklikleri göstermesi iki kirleticinin aynı emisyon kaynağından geldiğini göstermekte ve IND/BghiP oranı taşıt kaynakları için indikatör olarak kullanılmaktadır. IND/BghiP oranı benzin motorları için yaklaşık 0,4 olarak bulunurken (Ho ve ark. 2002, Caricchia ve ark.1999), dizel motorları için 1 olarak rapor edilmiştir (Ho ve ark. 2002, Park ve ark. 2002).



Şekil 2.5. PAH'ların Yapısal Formülleri (WHO 1998)

Tablo 2.1. Poli Aromatik Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bileşik	CAS-Kod	Formül	Molekül Ağırlığı	Renk	Erime Noktası °C	Buharlaştırma Noktası °C	Buhar Basıncı Pa 25°C	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Çözünürlük 25 °C suda µg/litre	Henry Sabiti 25 °C (kPa)	Log Kow	Log Koc <sup>3</sup>
Acenaphthylene (ACE)	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,2	-	92-93	265-275	2,9x10 <sup>-2</sup> mm-Hg (20 °C)	-	3.93 x 10 <sup>3</sup>	1,45 x 10 <sup>-3</sup> (atm-m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup>	4,07	1,40
Acenaphthene (ACT)	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,2	Beyaz	95	279	2.9 x 10 <sup>-1</sup>	1,024	3.93 x 10 <sup>3</sup>	1,48 x 10 <sup>-2</sup>	3,92	3,66
Fluorene (FLN)	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,2	Beyaz	115-116	295	8 x 10 <sup>-2</sup>	1,203	1.98 x 10 <sup>3</sup>	1,01 x 10 <sup>-2</sup>	4,18	3,86
Anthracene (ANT)	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	Renksiz	216,4	342	8 x 10 <sup>-4</sup>	1,283	73	7,3 x 10 <sup>-2</sup>	4,5	4,15
Phenanthrene (PHE)	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,2	Renksiz	100,5	340	1.6 x 10 <sup>-2</sup>	0,98	1.29 x 10 <sup>3</sup>	3,98 x 10 <sup>-3</sup>	4,6	4,15
Fluoranthene (FL)	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	Mat sarı	108,8	375	1.2 x 10 <sup>-3</sup>	1,252	260	6,5 x 10 <sup>-4</sup> (20 °C)	5,22	4,58
Pyrene (PY)	129-00-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,3	Renksiz	150,4	393	6 x 10 <sup>-4</sup>	1,271	135	1,1 x 10 <sup>-3</sup>	5,18	4,58
Chrysene (CHR)	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	Renksiz	253,8	448	8.4 x 10 <sup>-5</sup> (20 °C) <sup>2</sup>	1,274	2,0	1,05x10 <sup>-6</sup> (atm-m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup>	5,91	5,30
Benz[a]anthracene (BaA)	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,3	Renksiz	160,7	400	2.8 x 10 <sup>-5</sup>	1,226	14	1x10 <sup>-6</sup> (atm-m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup>	5,61	5,30
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	205-99-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Renksiz	168,3	481	6.7 x 10 <sup>-5</sup> (20 °C) <sup>2</sup>	-	1,2 (20 °C)	5,1 x 10 <sup>-5</sup>	6,12	5,74
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Mat sarı	215,7	480	1.3 x 10 <sup>-8</sup> (20 °C) <sup>2</sup>	-	0,76	4,4 x 10 <sup>-5</sup> (20 °C)	6,84	5,74
Benzo[a]pyrene (BaP)	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,3	Sarımtırak	178,1	496	7.3 x 10 <sup>-7</sup>	1,351	3,8	3,4 x 10 <sup>-5</sup>	6,50	6,74
Benzo[ghi]perylene (BghiP)	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	Mat sarı-yeşil	278,3	545	1.4 x 10 <sup>-8</sup>	1,329	0,26	2,7 x 10 <sup>-5</sup> (20 °C)	7,1	6,20
Dibenz[a,h]anthracene (DahA)	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,4	Renksiz	262	-	1x10 <sup>-10</sup> mm-Hg (20 °C)	1,282	0,5	7,3 x 10 <sup>-8</sup> (atm-m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup>	6,84	6,52
Indeno[1,2,3-cd]pyren (I123-cdP)	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,3	Sarı	163,6	536	1.3 x 10 <sup>-8</sup>	-	62	2,9 x 10 <sup>-5</sup>	6,58	6,20

1- Dünya Sağlık Teşkilatı 1998, 2- <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69-c3.pdf>, 3- Toksik Madde ve Hastalık Teşkilatı 1995





## 2.4 Dış Ortam Havası Konsantrasyonları

PAH'ların en önemli kaynaklarını organik materyallerin yakılması oluşturmaktadır (Papageorgopoulou ve ark. 1999, Juhasz ve ark. 2000). Endüstriyel şehirlerde antropojenik kaynaklı yanma aktiviteleri, atmosferik çökelden meydana gelen taşınım sonucu topraktaki PAH'ların önemli bir kaynağını oluşturmaktadır. Bu, son 100-150 yıldır topraktaki PAH konsantrasyonlarının artmasına sebep olmaktadır (Juhasz ve ark. 2000).

PAH'ların taşınımı için ana yol atmosferdir. Ancak PAH konsantrasyonları evsel ısınmaya bağlı olarak mevsimsel değişiklikler gösterebilmektedir (Juhasz ve ark. 2000). Greenberg ve arkadaşları (1985) bezo(a)pyrene için kış/yaz konsantrasyon oranlarının yaklaşık olarak 50 olduğunu belirlemişler ve bunun kış mevsiminde odun yakılmasından kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Becker ve ark. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada alüminyum üretim tesisinde çalışma ortamı havasında BaP konsantrasyonlarının 0,4- 23,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Isınma amacıyla kullanılan küçük sobaların bacalarında yapılan emisyon ölçümünde 3000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  konsantrasyonundaki toplam PAH'ların 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ünü BaP'lerin oluşturduğu bulunmuştur (Juhasz ve ark. 2000).

Endüstri bölgelerinin atmosferlerindeki PAH'ların kaynaklarını; otomobiller, kirlenmiş topraklar, rafineriler ve enerji kaynakları oluşturmaktadır. Kaynaklar bölgede faaliyet gösterilen aktiviteye göre değişiklik gösterebilmektedir (Juhasz ve ark. 2000).

Hindistan'da mutfaktaki ocaklarda kullanılan yakıtların ortam havasındaki PAH'ların artışına sebep oldukları belirlenmiştir (Kulkarni ve ark. 2000). Yüksek konsantrasyonlardaki PAH'lar katı yakıt yakan sobalarda odun, kömür ve tezeğin yakılmasından oluşan dumanlarda bulunmaktadır ki bu gazyağı sobaları ile birlikte çoğunlukla Hindistan'ın gecekondu semtlerinde kullanılan temel mutfak ekipmanıdır.

Kore'de yapılmış bir çalışmada partikül faz PAH konsantrasyonlarının 22,9-410  $\text{ng}/\text{m}^3$  arasında değiştiği ve ortalama olarak 139  $\text{ng}/\text{m}^3$  değerini aldığı beirlenmiştir (Bae ve ark. 2002). Bu konsantrasyonlar, kış mevsiminde ilkbahar mevsiminden daha yüksek olma eğilimini göstermektedir. Bunun sebebi, gaz/aerosol dağılım oranının sıcaklığa bağlı olması ve kış mevsiminde emisyonların artmasıdır. Yüksek moleküler ağırlıklı PAH bileşik konsantrasyonları Seul'de kış mevsiminde 2,12  $\text{ng}/\text{m}^3$ , ilkbaharda ise 0,28

ng/m<sup>3</sup> olarak kaydedilmiştir. Görüldüğü gibi kış mevsiminde yaz mevsimine göre yaklaşık 10 kat fazla konsantrasyon ölçülmüştür (Bae ve ark. 2002). Değişik bölgelerde yapılmış çalışmalardan elde edilmiş PAH konsantrasyon sonuçları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Değişik Bölgelerde Belirlenen PAH Konsantrasyonları

Şehir	Bölge	Toplam PAH'lar (ng/m <sup>3</sup> )	Periyot/Yıl	Referans
Seul, Kore	Şehir	109/22,9	kış/ilkbahar, 2000	Bae ve ark. (2002)
Inchon, Kore	Şehir	410/101	kış/ilkbahar, 2000	Bae ve ark. (2002)
Yangsuri, Kore	Şehir	119/74,1	kış/ilkbahar, 2000	Bae ve ark. (2002)
Yangpyoung, Kore	Şehir	195	kış/ilkbahar, 2000	Bae ve ark. (2002)
Chicago, ABD	Şehir	507	Kış, 1988	Cotham ve Bidleman (1995)
Chicago, ABD	Şehir	428	yaz, sonbahar, 1995	Odabaşı ve ark. (1999)
Yunanistan	Şehir	31	Yaz, 2000	Mandalakis ve ark. (2002)
Tayvan, Trafik Kaynaklı	Şehir	8110	Yıllık, 1991-1992	Lee ve ark. (1995)
Tayvan	Kırsal	972	Yıllık, 1991-1992	Lee ve ark. (1995)
South Haven, ABD	Kırsal	21	İlkbahar-yaz 1994, kış 1995	Simcik ve ark. (1997)

## 2.5 PAH'ların Gaz/Partikül Faz Dağılımları

PAH'ların gaz/partikül dağılımları, buhar basınçları, atmosfer sıcaklığı ve toplam askıda partikül konsantrasyonları (TSP) tarafından kontrol edilir. Islak ve kuru çökme yoluyla PAH'ların giderilme oranları gaz/partikül dağılımlarına bağlıdır.

Gaz/partikül faz dağılımları yüksek hacimli hava örnekleyicisi ile ölçülen konsantrasyonlarla belirlenir. Her bir PAH bileşiğinin gaz/partikül faz dağılımları Tablo 2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.3. Havadaki PAH'ların Gaz/Partikül Seviyeleri

PAH (ng/m <sup>3</sup> )	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz (Kış)	Partikül	Gaz (Bahar)
ACT	0.21	3.14	6.2	0,014	0,513	0.75	0,014	0,513	0,22	12,9	0,90	21,2
FLN	0.26	6.20	9.8	0,011	1,582	1.96	0,011	1,582	1,38	26,6	33,4	112,0
PHE	1.46	15.03	4.2	0,056	11,88	0.54	0,056	11,88	0,70	38,5	1,90	37,4
ANT	0.18	2.52	5.6	0,011	0,532	0.14	0,011	0,532	1,54	14,1	9,6	42,6
FL	2.27	5.83	3.9	0,087	5,653	0.34	0,087	5,653	1,59	11,9	1,81	7,16
PY	2.25	10.31	1.7	0,070	3,094	0.90	0,070	3,094	1,85	9,53	1,92	7,17
BaA	1.82	0.80	0.4	0,022	0,026	0.04	0,022	0,026				
CHR	2.78	0.84	2	0,069	0,212	0.08	0,069	0,212				
BbF	4.89	AE	2.7	0,076	0,033	0.02	0,076	0,033				
BkF			2.1	0,018	0,010	0.01	0,018	0,010				
BaP	2.55	AE	0.7	0,033	0,014	< 0.01	0,033	0,014				
IcdP	3.59	AE		0,044	0,009	< 0.01	0,044	0,009				
BghiP	3.21	AE	4.6	0,050	0,008	< 0.01	0,050	0,008				
ΣPAH	25,47	44,67	43,90	0,561	23,566	4,81	0,561	23,566	7,28	113,53	49,53	227,53
Referans	Park ve ark. “Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea”, Atmospheric Environment 36, 2917-2924, 2002.		Fang ve ark. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Suburban and Industrial Regions of Central Taiwan”, Chemosphere, Vol. 54, pp. 443-452, 2004.		Smith ve Harrison “Concentrations, Trends and Vehicle Source Profile of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the U.K. Atmosphere” Atmospheric Environment, 30, 2513-2525, 1996.		Park ve ark. “Atmospheric distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Deposition to Galveston Bay, Texas,USA”, Atmospheric Environment 35, 3241-3249, 2001.		Sitaras ve ark. “Gas/ Particle Partitioning of Seven Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heavy Traffic Urban Area”, The Science of The Total Environment, 327, 249-264, 2004		Sitaras ve ark. “Gas/ Particle Partitioning of Seven Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heavy Traffic Urban Area”, The Science of The Total Environment, 327, 249-264, 2004	
Şehir/Bölge	Seul/Kore Evsel yerleşim		Taichung, Tayvan Sanayi		Birmingham, İngiltere Kırsal kesim		Galveston Bay, Teksas, ABD Endüstri ve trafik		Atina, Yunanistan Ağır trafiğin olduğu şehir		Atina, Yunanistan Ağır trafiğin olduğu şehir	
Periyot/Yıl	Ekim 1998-Aralık 1999		Ağustos-Aralık 2002		Yaz, 1994		Şubat 1995-Ağustos 1996 (PS-1)		Aralık 1997-Temmuz 1998		Aralık 1997-Temmuz 1998	

AE: Analiz edilmemiştir.

Gaz/partikül faz fraksiyonlarının belirlenmesinde en önemli adımlardan biri de modellemedir. Bunun için bir takım metotlar kullanılmaktadır:

### 2.5.1. Junge-Pankow Adsorpsiyon Modeli

Yarı uçucu bileşiklerin dağılımı, genellikle basit fiziksel adsorpsiyon-desorpsiyona dayanan Junge-Pankow adsorpsiyon modeli ile açıklanır. Aeresol yüzey alanı ve bir bileşiğin yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı ( $P_L^0$ ) (ortam sıcaklığının fonksiyonu olarak) havadaki partiküllere sorplanan fraksiyonu kontrol eder (Pankow 1987). Junge Pankow modeli aşağıdaki formülle açıklanabilir (Pankow 1987):

$$g = c\Theta / (c\Theta + P_L^0) \quad (2.1)$$

Burada;

$g$  = aeresole sorplanan fraksiyon,

$\Theta$  = aeresol yüzey alanı ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) olup, şehir atmosferinde  $\Theta = 1,1 \times 10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) (Bidleman 1988), kırsal bölgede  $\Theta = 1,5 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) (Falconer ve Bidleman 1997), temiz bölge için  $\Theta = 4,2 \times 10^{-7}$  ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) (<http://mason.gmu.edu>)

$c$  = aeresol yüzey alanının özelliklerine bağlı bir faktördür. Yarı uçucu organik

bileşikler için genellikle 17,2 Pa. cm alınır (Pankow 1987).

$P_L^0$  = yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (Pa) olarak tanımlanmış olup, aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanabilir:

$$P_L^0 = (m_r/T) + b_r \quad (2.2)$$

$b_r$ ,  $P_L^0 - 1/T$  grafiğindeki doğrunun ordinatı kestiği noktadır. Junge-Pankow (1987) adsorpsiyon ve Pankow (1994) absorpsiyon modellerine göre aeresol özelliklerinin terimi olarak yorumlanabilir. Aeresolün yüzey alanının spesifik özelliklerine bağlıdır (Cotham ve Bidleman 1995).

Deney şartlarındaki birçok etki  $m_r$  ve  $b_r$ 'de değişikliğe yol açabilmektedir. Ordinatı kestiği nokta olan  $b_r$  zayıf da olsa sıcaklığa bağlıdır.  $A_{TSP}$ 'deki (TSP'nin yüzey alanı ( $cm^2/\mu g$ )) farklılıklar da aynı şekilde  $b_r$ 'yi etkilemektedir.

$m_r$ ,  $P_L^0 - 1/T$  grafiğindeki eğimdir. Denge şartlarında ve örnekleme hatasının (insandan kaynaklanan) olmaması durumunda  $m_r = -1$ 'dir.  $b_r$  faktöründe olduğu gibi  $m_r$ 'yi de etkileyen faktörler vardır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir (Cotham ve Bidleman 1995);

- Atmosferik PAH konsantrasyonunun artması veya ölçüm periyodunda sıcaklığın düşmesi,
- Partikülün içinde yada yüzeyinde herhangi bir reaksiyona girmeyen bileşiklerin bulunması,
- Bir grup içindeki bileşiklerin desorpsiyondaki artık ısının farklılıkları,
- Kirli bir atmosfere nispeten temiz bir partikül girdiği zamanki yavaş adsorpsiyon kinetiğidir.

Sıcaklık, buhar basıncı ve toplam askıda partikül madde (TSP) gibi çevresel faktörlerdeki sürekli değişiklikler yüzünden dengeye ulaşmak çok zordur (Park ve ark. 2002). Bazı çalışmalardan elde edilen  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri Tablo 2.4'de ve her bir PAH bileşiği için belirlenmiş  $m_r$ ,  $b_r$  ve  $\log P_L^0$  değerleri Tablo 2.5'de verilmektedir.

Tablo 2. 4. Bazı Çalışmalardan Elde Edilen  $m_r$  ve  $b_r$  Değerleri

Bileşik	Bölge	Örnekleme Yeri	$m_r$	$b_r$	Referans
PAH'lar	Şehir	Denver, ABD	- 0,76	- 6,71	Foreman ve Bidleman 1990
PAH'lar	Şehir	Portland, ABD	- 0,88	- 7,25	Ligoeki ve Pankow 1989
PAH'lar	Şehir	Colombia, ABD	- 1,18	- 9,06	Foreman ve Bidleman 1987
PAH'lar	Şehir	Şikago, IL, ABD	- 0,69	- 4,61	Cotham ve Bidleman 1995
PAH'lar	Kırsal	L. Superior, ABD	- 0,59	- 5,08	McVeety ve Hites 1988
PAH'lar	Kırsal	L. Superior, ABD	- 0,61	- 5,55	Baker ve Eisenreich 1990
PAH'lar	Kırsal	Oregon, ABD	- 0,98	- 7,16	Ligoeki ve Pankow 1989

Tablo 2.5. Sıcaklık ve PAH Bileşiklerine Göre Belirlenmiş  $m_r$ ,  $b_r$  ve  $\text{Log } P_L^0$  Değerleri (Yamasaki ve ark. 1984)

Bileşik	$m_r$	$b_r$	$\text{Log } P_L^0$ (20 °C) (torr)
Fluorene	- 3632	9,68	- 2,72
Phenanthrene	- 3982	10,09	- 3,50
Anthracene	- 4004	10,14	- 3,53
Fluoranthene	- 4464	10,70	- 4,54
Pyrene	- 4529	10,73	- 4,73
Benzo[a]fluorene	- 4792	11,11	- 5,24
Benzo[b]fluorene	- 4814	11,21	- 5,22
Benz[a]anthracene	- 5179	11,66	- 6,02
Chrysene	- 5200	11,69	- 6,06
Benzo[b]fluoranthene	- 5711	12,37	- 7,12
Benzo[k]fluoranthene	- 5711	12,36	- 7,13
Benzo[a]pyrene	- 5777	12,39	- 7,33

Yüksek hacimli hava örnekleyicisinden (YHHÖ) elde edilen gaz ( $C_g$ ) ve partikül ( $C_p$ ) faz konsantrasyon ( $\text{ng/m}^3$ ) değerleri kullanılarak deneysel olarak  $\vartheta$  hesaplanabilmektedir.

$$\vartheta = C_p(\text{TSP}) / (C_p(\text{TSP}) + C_g) \quad (2.3)$$

$C_p$ : Partikülle ilişkili organik kirleticinin konsantrasyonu ( $\text{ng/m}^3$ ),

$C_g$ : Gaz faz konsantrasyonu ( $\text{ng/m}^3$ ),

TSP: Toplam askıda partikül madde.

### 2.5.2 Deneysel Dağılım Katsayısı ( $K_p$ )

YUOB'ler atmosferde hem gaz hem de partikül fazda bulunurlar. Denge de fazlar arasında kütle nin dağılımı bir dağılım katsayısı ( $K_p \text{ m}^3/\mu\text{g}$ ) ile açıklanabilir (Volckens ve Leith 2003, Naumova ve ark. 2003).

$$K_p = (F/\text{TSP})/A \quad (2.15)$$

F: Partikül fazdaki PAH konsantrasyonu ( $\text{ng/m}^3$ ),

A: Gaz fazdaki PAH konsantrasyonu ( $\text{ng/m}^3$ ),

TSP: Havadaki toplam askıdaki partikül madde konsantrasyonu ( $\mu\text{g/m}^3$ ).

Homolog bileşiklerin dağılım katsayısı ile  $P_L^o$  arasında doğrusal ilişki kurulduğunda,

$$\log K_p = m_r \log P_L^o + b_r, \quad (2.16)$$

eşitliği yazılabilir.

Her bir PAH türü için  $\log K_p$ 'ye karşı  $\log P_L^o$ 'ler grafiğe geçirilerek  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri elde edilir.

$K_p$  ile TSP'nin çarpımı partikül-gaz faz konsantrasyon oranını verir.

$$K_p * TSP = F/A \quad (2.17)$$

$K_p * TSP$  1'den büyük olduğu zaman bileşik dağılımı öncelikle partikül fazdadır, 1'den küçükse dağılım ağırlıklı olarak gaz fazdadır (Volckens ve Leith 2003).

### 2.5.3 Oktanol-Hava ( $K_{OA}$ ) Dağılım Katsayısı Modeli

Absorpsiyona dayanan alternatif yaklaşımda, sıcaklığa bağlı  $K_{oa}$  değerleri ve aerosolün organik madde fraksiyonu gaz/partikül dağılım katsayısı,  $K_p$ 'nin tahmininde kullanılır (Harner ve Bidleman 1998, Esen ve ark. 2006b).

$$\log K_p = \log K_{oa} + \log f_{om} - 11,91 \quad (2.5)$$

$K_{oa}$ ,  $K_{ow}$  ve Henry sabiti kullanılarak hesaplanır (Oh ve ark. 2001):

$$K_{oa} = K_{ow} RT/H \quad (2.6)$$

$K_{ow}$  : Oktanol/hava bölüşüm katsayısı,

H : Henry sabiti (J/mol)

fom: aerosolün organik madde oranı (0,1-0,3) (Pankow 94). Bu durumda dağılım, fizikokimyasal özellikleri oktanol benzer kabul edilen bir organik filmin içerisine absorpsiyonla açıklanabilir.

Sonra  $K_p$ ,  $\theta$ 'nın hesaplanmasında kullanılır,

$$\theta = K_p(\text{TSP})/[1 + K_p(\text{TSP})] \quad (2.7)$$

Aerosol yüzeyine adsorpsiyon ve aerosoldeki organik maddeye absorpsiyon yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül dağılımını açıklayan 2 mekanizmadır (Dachs ve Eisenreich 2000). Dağılımda adsorpsiyon baskın olduğu zaman normal şartlardaki dağılım katsayısı aşağıdaki ifade ile açıklanabilir:

$$K_p = C_p/(C_g \cdot \text{TSP}) = (N_s a_{\text{TSP}} \text{Te}^{(Q_1 - Q_v)/RT})/1600 P_L^0 \quad (2.8)$$

$N_s$  : Adsorpsiyon bölgelerinin sayısı ( $4 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, Pankow 1987),

$a_{\text{TSP}}$  : TSP'nin yüzey alanı, (mg/g),

$T$  : Sıcaklık, °K,

$R$  : Evrensel gaz sabiti ( $8,3 \cdot 10^{-3}$  kJ/kmol),

$Q_1$  : Desorpsiyon entalpisi, (kJ/mol),

$Q_v$  : Buharlaşma entalpisi, (kJ/mol),

$P_L^0$  : Bileşiğin yarı soğutulmuş buhar basıncı, (Torr)

Aksine, gaz/partikül dağılımında absorpsiyon baskın olduğu zaman  $K_p$  aşağıdaki denklemle açıklanabilir,

$$K_p = C_p/(C_g \cdot \text{TSP}) = f_{\text{OM}} 760RT / (P_L^0 MW_{\text{OM}} \delta_{\text{OM}} 10^6) \quad (2.9)$$

$f_{\text{OM}}$  = TSP'deki organik madde oranı  $f_{\text{OM}} = 0,1-0,3$  (Pankow 1994),

$MW_{\text{OM}}$  = Organik maddenin molekül ağırlığı (g/mol),

$\delta_{\text{OM}}$  = Organik filmdeki aktivasyon katsayısı (Pankow 1987, Pankow ve Bidleman 1991),

Her iki denklemde  $K_p$  ile  $P_L^0$  ters orantılıdır. Deneysel olarak  $K_p$  ile  $P_L^0$  arasında bir bağıntı kurmak zordur. Ayrıca denklem 2.8 ve 2.9'dan gerçek  $K_p$ 'nin tahmini atmosferik aerosoller için bilinmeyen bir çok parametreden dolayı ( $N_s$ ,  $a_{\text{TSP}}$ ,  $MW_{\text{OM}}$ ,  $\gamma_{\text{OM}}$ ) problemlidir (Dachs ve Eisenreich 2000).

Yarı uçucu organik bileşiklerde  $K_p$  değerinin tahmini için oktanol/hava dağılım katsayısının temelinde aşağıdaki eşitlik uygulanır:



$$K_p = f_{om} (\delta_{OCT}/\delta_{OM}) (MW_{OCT}/MW_{OM} \rho_{OCT} 10^{12}) K_{OA} \quad (2.10)$$

- $\delta_{OCT}$  :Oktanoldaki sorbatın aktivasyon katsayısı,  
 $MW_{OCT}$  :oktanolün moleküler ağırlığı (130 g/mol),  
 $\rho_{OCT}$  :oktanolün yoğunluğu (0,820 kg/L).

PCB, PCN ve diğer yarı uçucu organik bileşiklere (YUOB)  $K_p$  değerlerinin  $K_{OA}$ 'dan yararlanılarak tahmin edilmesi bu bileşikler için gaz/partikül dağılımının organik madde içine absorpsiyonla ilişkili olduğunu göstermektedir. Ancak PAH'ların  $K_p$  değerleri eşitlik 2.10'a göre tahmin edildiğinde genellikle PCB, PCN ve YUOB'lere göre 10-50 kat fazladır (Dachs ve Eisenreich 2000). Bunun sebepleri;

- 1- PAH'ların  $\delta_{OCT}/\delta_{OM}$  oranı PCB'lerden daha yüksektir. Ancak bu durum kanıtlanmamıştır (Dachs ve Eisenreich 2000).
- 2- Yanma sonucu partiküllerde değişmez bir fraksiyonun oluşumu ve PAH'ların ortam havasında daha seyrek olmasından dolayı yanma aerosollerinde PAH'ların dengeye gelmesi yavaş olduğundandır (Dachs ve Eisenreich 2000).

#### 2.5.4 Kurum-Hava ( $K_{SA}$ ) Dağılım Katsayısı Modeli

Gaz partikül dağılımında PAH bileşiklerinin organik madde içine absorpsiyonu kurum (Soot) faza göre tahmin edilir. Kurum fazdaki PAH içeriğini belirlemek için kurum/hava dağılım katsayısına ( $K_{SA}$ ) ihtiyaç duyulmaktadır.  $K_{SA}$ 'yı tahmin etmek için Henry sabiti gerekir. Birimsiz Henry sabiti ( $H'$ ), verilen sıcaklıkta dengede gaz ve çözülmüş konsantrasyonlar arasındaki oranı verir.  $H'$  faz değişim entalpisi ( $\Delta H$ , kJ/mol) ve buharlaşma entropisi ( $\Delta S$ , kJ/mol °K) kullanılarak tahmin edilir (Dachs ve Eisenreich 2000).

$$\ln H' = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (2.11)$$

Buradan kurum/hava dağılım katsayısı ( $K_{SA}$ , L/kg) verilen sıcaklıkta aşağıdaki formülden hesaplanır:

$$K_{SA} = K_{SW}/H \quad (2.12)$$

$K_{SW}$  değerleri aktif karbonun adsorpsiyon deneylerinden ve her bir PAH için  $K_{SA}$ 'nın ayrı ayrı değerlerinden belirlenir. Hem  $K_{SW}$  hem de  $K_{SA}$  değerleri sırasıyla  $K_{OW}$  ve  $K_{OA}$  değerlerinden 2 kat daha fazladır (Dachs ve Eisenreich 2000). Bu yüzden PAH'lar kurum karbon fazına organik madde fazından daha yüksek bir eğilimle sorplanma özelliğine sahiptirler. Elementel karbonun (EC) kurum fazın yerine kullanılabilirdiği kabul edilirse genel gaz/partikül dağılım katsayısı (hem organik hem de kurum faz için) aşağıdaki formülle bulunabilir (Dachs ve Eisenreich 2000):

$$K_p = f_{om} (\delta_{OCT}/\delta_{OM}) (MW_{OCT}/MW_{OM} \rho_{OCT} 10^{12}) K_{OA} + f_{EC} (a_{EC}/a_{AC} 10^{12}) K_{SA} \quad (2.13)$$

$f_{EC}$  : aerosoldeki elementel karbonun fraksiyonu (0,05-0,03) (Dachs ve Eisenreich 2000).

$a_{AC}$  : aktif karbonun yüzey alanı,

$a_{EC}$  : elementel karbonun spesifik yüzey alanı ( $a_{EC}/a_{AC}=1$  kabul edilmektedir) (Dachs ve Eisenreich 2000).

Sıcaklığın  $K_{OA}$  ve  $K_{SA}$  değerleri üzerine kuvvetli bir etkisi vardır.

$$\text{Log } K_{OA} = A + B/T \quad (2.14)$$

A ve B,  $K_{OA}$ 'nın değişik sıcaklıklardaki ölçümlerinden tahmin edilmektedir. Sıcaklığın  $K_{SA}$  üzerine etkisi, 2.12 eşitlikte kullanılan ve sıcaklığa göre düzeltilmiş H değerleri ile dikkate alınmaktadır. Buna rağmen  $K_{SW}$  ayrıca sıcaklığa bağlıdır fakat bu bağlılığın mevcut veri ile belirlenmesi imkânsızdır ve bu yüzden 298 °K'deki değer kullanılmaktadır (Dachs ve Eisenreich 2000). Bazı PAH'ların 298 °K'deki fiziksel-kimyasal parametreleri ve dağılım katsayıları Tablo 2.6'da verilmektedir.

Tablo 2.6. Bazı PAH Bileşikleri'nin 298 °K'deki Fiziksel-Kimyasal Parametreleri ve Bölüşüm Katsayıları

PAH	H <sup>a</sup> (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	ΔH <sup>a</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	ΔS <sup>a</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub> <sup>b</sup>	A <sup>c</sup>	B <sup>c</sup>	Log K <sub>OA</sub>	Log K <sub>sw</sub> <sup>e</sup> (L kg <sup>-1</sup> )	Log K <sub>SA</sub> <sup>f</sup> (L kg <sup>-1</sup> )
Phenanthrene	4,29	47,3	0,106	4,57	- 5,62	3942	7,57 <sup>c</sup>	7,1	9,8
Fluoranthene	1,96	38,7	0,07	5,22	- 4,56	3985	8,80 <sup>c</sup>	7,8	10,9
Pyrene	1,71	42,9	0,084	5,18	- 5,94	4417	8,88 <sup>c</sup>	7,7	10,8
Chrysene	0,53	100,9	0,268	5,86	n.a. <sup>g</sup>	n.a. <sup>g</sup>	9,38 <sup>d</sup>	8,5	12,2
Fluorene		58,2		4,18 <sup>h</sup>	- 7,74	4332		7,1 <sup>k</sup>	

<sup>a</sup>: Bamford ve ark. (1999). <sup>b</sup>: Mackay ve ark. (1999). <sup>c</sup>: Harner ve Bidleman (1998). <sup>d</sup>: K<sub>ow</sub> ve H'in oranlarından tahmin edilmiş. <sup>e</sup>: Walters ve Luthy (1984). <sup>f</sup>: K<sub>sw</sub> v H'in oranlarından tahmin edilmiş. <sup>g</sup>: n.a.: bulunamamış, <sup>h</sup>:Weiss (2000), <sup>k</sup>: Bucheli ve Gustafsson (2000).

## 2.6 Kuru Çökme Akıları

Genellikle kuru veya ıslak olarak tanımlanan atmosferik çökme, çevrede çökeldiği materyale verdiği etkilerden dolayı büyük bir dikkat çekmektedir. Atmosferik çökme havadaki toksik partiküllerin doğal yüzeylere transferinin kontrolünde önemli bir mekanizmadır.

Kuru çökme, kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, meteorolojik faktörler (sıcaklık, rüzgar hızı, atmosferik stabilite) ve yüzey karakteristiklerine bağlıdır. Kirleticinin kuru çökme miktarları direkt ölçüm veya modelleme ile belirlenebilir. Teflon yüzeyler, petri kapları, kova, su ile doldurulmuş kaplar, yağla kaplanmış cam yüzeyler ve gresli yüzeyler partikül kuru çökmesini ölçmek için kullanılan yüzeylerden bazılarıdır (Taşdemir 1997, Bidleman 1998, Odabaşı 1998). Genellikle kuru çökme akıları ortam konsantrasyonu ve çökme hızına bağlıdır. Rüzgar hızı, atmosferik kararlılık, partikül yoğunluğu ve partikül boyutu (Sehmel 1973) kuru çökme hızını etkileyen faktörlerdir.

Değişik bölgelerde mevsimsel değişimlere bağlı olarak ölçülen akı değerleri Tablo 2.7'de verilmektedir (Bae ve ark. 2002). Kore'de yapılan çalışmada toplam partikül PAH kuru çökme akıları kış mevsiminde 10 – 24 µg/m<sup>2</sup>-gün ve ilkbahar mevsiminde ise 4,1– 8,2 µg/m<sup>2</sup>-gün olarak ölçülmüştür (Bae ve ark. 2002). Tablo 2.7'de de

görüldüğü gibi Inchon ve Seoul'deki PAH kuru çökeltme akıları Chicago'ya göre daha düşük seviyelerdedir. Bunu yanında Yangsuri ve Yangpyoung'daki akılar ise South Haven ve Sleeping Bear Dunes'dekinden yaklaşık 30 kat daha yüksektir (Bae ve ark. 2002).

Tablo 2.7. Değişik Bölgeler ve Mevsimler için PAH'ların Kuru Çökeltme Akı Değerleri

Bölge	Mevsim	Kütlesel akı (mg/m <sup>2</sup> gün)	PAH akısı (µg/m <sup>2</sup> gün)	Referans
Seul, G. Kore	Kış	340	12	Bae ve ark. (2002)
	İlkbahar	360	5,5	Bae ve ark. (2002)
	Kış	97	24	Bae ve ark. (2002)
Inchon,Kore	İlkbahar	120	8,2	Bae ve ark. (2002)
	Kış	180	10	Bae ve ark. (2002)
Yangsuri,Kore	İlkbahar	220	4,1	Bae ve ark. (2002)
Yangpyoung,Kore	Kış	32	11	Bae ve ark. (2002)
Chicago,ABD	-	65	18	Franz ve ark. (1998)
Over-Lake,ABD	-	12	0,7	Franz ve ark. (1998)
South Haven,ABD	-	10	0,2	Franz ve ark. (1998)
Sleeping Bear Dunes, MI, ABD	-	3,6	0,3	Franz ve ark. (1998)

## 2.7 Kütle Transfer Katsayılarının Hesaplanması ile İlgili Yaklaşımlar

Gaz faz toplam kütle transfer katsayıları, gaz faz akı ve konsantrasyonları kullanılarak hesaplanır (Odabaşı 1998):

$$K_G = F_g / (C_g - C_s H / (RT)) \quad (2.18)$$

$C_s$  ve  $C_g$  : Yarı uçucu organik maddenin su ve havadaki konsantrasyonları (ng/m<sup>3</sup>)

$H$  : Henry sabiti (L atm/mol)

$R$  : Evrensel gaz sabiti (0,08205 L atm/mol °K)

$T$  : Hava-su arakesitindeki sıcaklık (°K)

$K_g$  : Gaz faz toplam kütle transfer katsayısı (m/gün)  
 $F_g$  : Gaz faz akısı (ng/m<sup>2</sup>gün)

$$1/K_G = (1/k_g) + (H/(RTk_s)) \quad (2.19)$$

Burada,

$k_g$ : Gaz faz kütle transfer katsayısı,

$k_s$ : Sıvı faz kütle transfer katsayısı.

Gaz fazındaki kütle transferi sadece rüzgar hızının değil hava-su arakesitindeki türbülans, sınır tabakadaki stabilite, sıcaklık, dalga kırılması ve kabarcık enjeksiyonu gibi yüzey özelliklerinden meydana gelmektedir (Odabaşı ve ark. 2001). Kuvvetli türbülans gösterebilen dalga kırılması gibi bazı prosesler hava-su gaz değişimini kontrol eden mekanizmaları engelleyebilir (Erickson 1987). Bu faktörler yüzünden deney ve laboratuvar sonuçları büyük farklılık göstermektedir. Genellikle laboratuvar deneyleri doğal çevrede oluşandan daha fazla gaz değişim oranı tahmin edilme eğilimindedir.

Oksijen (O<sub>2</sub>) ve karbon dioksitten (CO<sub>2</sub>) oluşan su buharının kütle transfer katsayıları, çoğu araştırmacı tarafından (Schwarzenbach ve ark. 1993, Wanninkhof 1992, Mackay ve Yeun 1983, Thibodeaux 1979) rüzgar hızı ile ilişkili bulunmuştur. O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> genellikle  $k_s$ 'yi ölçmek için referans madde olarak kullanılır. Su buharı genellikle  $k_g$ 'yi ölçmek için kullanılır çünkü onun transferi gaz faz tarafından kontrol edilir (Odabaşı ve ark. 2001).

İki film modeline göre kütle transferi yüzeyin her iki tarafındaki hava ve suyun ince filmin içindeki moleküller difüzyon oranıyla sınırlanır. Oksijen ve su buharı için kütle transfer katsayıları su ve havadaki difüzyon katsayıları kullanılarak PAH'lar için ayarlanabilir. Aşağıdaki eşitlik (2.20) (Atlas ve ark. 1982) ve eşitlik (2.21) (Schwarzenbach ve ark. 1993) her bir kütle transfer katsayılarının hesaplanması için önerilmektedir:

$$k_{g(PAH)} \text{ (cm/s)} = k_{g(H_2O)} [D_{g(PAH)}/D_{g(H_2O)}]^{0,61} \quad (2.20)$$

$$k_{s(PAH)} \text{ (cm/s)} = k_{s(O_2)} [D_{s(PAH)}/D_{s(O_2)}]^{0,5} \quad (2.21)$$

$D_g$  ve  $D_s$  sırasıyla hava ve sudaki difüzyon katsayılarıdır. Havadaki nonpolar organik bileşiklerin difüzivitesi ( $D_g$ ,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) Fullerin methodu kullanılarak hesaplanabilir (Lyman ve ark. 1990, Schwarzenbach ve ark. 1993):

$$D_g = 10^{-3} \{T^{1,75} [(1/m_{\text{hava}}) + (1/m)]^{1/2} / P[V_{\text{hava}}^{1/3} + V^{1/3}]^2\} \quad (2.22)$$

T (K)	: Sıcaklık,
$m_{\text{hava}}$ (g/mol)	: havanın mol ağırlığı (28,97 g/mol),
$m$ (g/mol)	: kirleticinin mol ağırlığı,
P (atm)	: gaz faz basınç,
$V_{\text{hava}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	: havanın mol hacmi (20,1),
$V$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	: kirleticinin molar hacmi (Odabaşı, 1998)

Benzer şekilde sudaki difüzivite de yarı ampirik metotlarla hesaplanabilir. Hayduk ve Laudie metodu  $D_s$ 'nin hesaplanması için tavsiye edilmektedir (Lyman ve ark. 1990):

$$D_s = 13,26 \times 10^{-5} / (\mu^{1,14} \cdot V^{0,589}) \quad (2.23)$$

$\mu$ (g/cm.s)	: sıvının viskozitesi,
$V$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	: Kirleticinin molar hacmi (Odabaşı, 1998).

Su buharının gaz faz kütle transfer katsayısı,  $k_g(\text{H}_2\text{O})$  (cm/s) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır (Odabaşı 1998):

$$k_g(\text{H}_2\text{O}) = F(\text{H}_2\text{O}) / [C_g^* (1 - RH)] \quad (2.24)$$

$C_g^*$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	: Havadaki su buharının doyumluk konsantrasyonu
RH	: Bağıl nem ( $0 < RH < 1$ )
$F(\text{H}_2\text{O})$ ( $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ )	: Örnekleme süresince ölçülen su buharı akısı

Oksijen transfer deneylerinden oksijenin sıvı faz kütle transfer katsayıları, absorpsiyon katsayısı ( $K_{abs}$ , l/s), su yüzeyi örnekleycisindeki su hacmi ( $V$ , m<sup>3</sup>) ve örnekleycinin yüzey alanından hesaplanır ( $A$ , cm<sup>2</sup>):

$$k_s(O_2) = (V/A)K_{abs} \quad (2.25)$$

$$K_{abs} = \ln [(c_s - c)/(c_s - c_0)]/t \quad (2.26)$$

$c_s$ : T (C) sıcaklığında çözülmüş oksijenin (mg/l) doyumluk konsantrasyonu,

$c$ : t (s) zamanında çözülmüş oksijen konsantrasyonu,

$c_0$ : Başlangıçtaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu.

Her deney için  $\ln [(c_s - c)/(c_s - c_0)]$  değeri t'ye karşı grafiği çizilir.  $K_{abs}$  değeri lineer regresyonun eğimi olarak belirlenir. T sıcaklığındaki çözülmüş oksijenin doyumluk konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (Thibodeaux 1979):

$$c_s \text{ (mg/l)} = 468 / [31,6 + T \text{ (C)}] \quad (2.27)$$

Tablo 2.8 ve Tablo 2.9'da  $k_g$  ve  $k_s$  tahminlerinde kullanılan modeller ve şartları verilmektedir.

Tablo 2.8.  $k_g$ 'nin Tahmininde Kullanılan Modeller ve Şartları

Model	Şartları	Referans
$k_g(\text{H}_2\text{O}) = 1,664 + 0,395u_{10}$	Su yüzeyi örnekleyicisi kullanılarak değişik rüzgar hızı aralıklarında ölçülmüştür.	Odabaşı 1998
$k_g = 0,001 + 0,0462(U^*)(Sc_a)^{-0,67}$	Chesapeske Körfezi'nde $U^* = U_{10}(6,1 + 0,63U_{10})^{0,5}(10)^{-2}$	Gustafson ve ark. 1997
$k_g(\text{H}_2\text{O}) = 0,59 + 0,23u_{10}$	Rüzgar hızının direkt fonksiyonu olan bu eşitlik daha önceki su buharlaşma oranları kullanılarak oluşturulmuş.	Schwarzenbach ve ark. 1993

Tablo 2.9.  $k_s$ 'nin Tahmininde Kullanılan Modeller ve Şartları

Model	Şartları	Referans
$k_s(\text{O}_2) = 1,62 \times 10^{-3} + 2,23 \times 10^{-4} u_{10} + 1,66 \times 10^{-4} u_{10}^2$	Su yüzeyi örnekleyicisi kullanılarak, değişik rüzgar hızı aralıklarında ölçülmüştür.	Odabaşı ve ark. 2001
$k_s = 1 \times 10^{-6} + 34,1 \times 10^{-4} (U^*)(Sc_w)^{-0,5}$	$U^* > 0,3$ , Chesapeske Körfezi'nde $U^* = U_{10}(6,1 + 0,63U_{10})^{0,5}(10)^{-2}$	Gustafson ve ark. 1997
$k_s = 1 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4} (U^*)^{2,2} (Sc_w)^{-0,5}$	$U^* < 0,3$ , Chesapeske Körfezi'nde $U^* = U_{10}(6,1 + 0,63U_{10})^{0,5}(10)^{-2}$	Gustafson ve ark. 1997
$k_s(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-5} u_{10}^2 + 4 \times 10^{-4} \text{ (cm/s)}$	Rüzgar hızına bağlı olarak, sayısız laboratuvar ve arazi çalışmalarından elde edilmiştir.	Schwarzenbach ve ark. 1993



## 2.8 PAH'ların Giderilmeleri

Partikül çapı, aerosol partiküllerin atmosferde kalma ve giderilmesini kontrol eden, atmosferik davranışlarını belirleyen önemli bir faktördür (Offenberg ve Baker 1999). PAH'ların bozunması, kirleticinin atmosferde kalma süresi, güneş ışınlarının yoğunluğu, nemlilik ve sıcaklığı da içeren çeşitli sayıda faktöre bağlıdır (Golomb ve ark. 2001). Kamens ve arkadaşları tarafından (1988) yapılan bir çalışmada PAH türlerinin nem, güneş ışını radyasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bozunduğu belirlenmiştir. Nem, sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu için ortam sıcaklığı indirekt etkiye sahiptir.

Atmosferde PAH'ların başlıca yok olma prosesi OH radikalleri yüzünden bozunma ve OH radikalleri ile bozunma PAH'ların kısa dönem değişikliklerine yol açabilir (Dachs ve ark. 2002). Örneğin Simcik ve arkadaşları (1997) tarafından yapılan bir çalışmada OH radikalleri yüzünden Michigan Gölü çevresinde PAH konsantrasyonlarında önemli bir azalmanın olduğu görülmüştür. Atmosferdeki gaz fazındaki PAH'lar için en önemli giderilme mekanizması OH radikalleri ile reaksiyondur (Arey 1998). NO<sub>3</sub> radikali ve O<sub>3</sub> gibi diğer foto oksidanlar ile reaksiyonlar oluşurken reaksiyon oranları OH ile olandan önemli ölçüde düşüktür (Halsall ve ark. 2001).

NO<sub>2</sub>, OH radikalleri ve O<sub>3</sub>'ün atmosferde bulunmaları şehir bölgelerinde PAH'ların bozunma oranlarını etkilerler. Partikül haldeki PAH ile O<sub>3</sub> arasında negatif ilişki kuran çeşitli korelasyonlar şehir atmosferindeki hızlı ozon oluşumunun PAH parçalanmasına yol açabileceğini göstermektedir (Park ve ark. 2002). Partikül fazdaki PAH ve NO<sub>2</sub> arasında düşük sıcaklıklar sebebiyle birlikte yüksek NO<sub>2</sub> konsantrasyonları ve partikül fazdaki PAH'ların bölüşümü veya yanma kaynaklarından doğan emisyonlar sebebiyle pozitif ilişki olabilir. Sezona bağlı olarak yanma sonucu PAH ve SO<sub>2</sub> konsantrasyonları arasında pozitif ilişki gözlenmiştir (Park ve ark. 2002).

Yapılan bir model çalışmasında kışın gaz fazdaki phenanthrene yaklaşık olarak %30 oranında ilk 24 saat içinde OH bozulmasıyla giderilmiştir (Halsall ve ark. 2001) ve OH radikalleri  $1,97 \cdot 10^5$  molekül/cm<sup>3</sup> konsantrasyon seviyesindedir. Yirmi dört saat sonunda OH radikali konsantrasyonları azaldığı için bu proses tarafından giderilme oranı azalmıştır (Halsall ve ark. 2001).

Buharlaşma, kirlenmiş su yzeylerinden atmosfere PAH'ların tekrar geçmesinde önemli bir yoldur (Dachs ve ark. 2002). Ancak atmosferik emisyonlar ve atmosferde hızlı bozunması yzunden PAH'ların arazi çalışmalarında lulmesi genellikle zordur (Gigliotti ve ark. 2000, Lee ve ark. 1998).

## 2.9 PAH'ların Sağlık Etkileri

PAH'ların kalıcı, biyolojik olarak biriken, kanserojenik ve mutajenik oldukları bilinir (Park ve ark. 2001, Golomb ve ark. 2001). Bu nedenle sürekli toksisite, doğum bozuklukları, canlılarda davranış değişiklikleri gibi ciddi çevresel sağlık problemlerine sebep olabilir. Endokrin sisteminde bozulmalara sebep olduğu için PAH'lara son zamanlarda ilgi artmıştır. Ayrıca PAH, PCB ve pestisit gibi kirleticilerin çevrede beraber bulunmalarının tek başına bulunmalarından daha tehlikeli olduğu belirtilmektedir (Park ve ark. 2001).

Atmosferde hem gaz hem de partikül formda bulunan PAH'lar her iki fazda hem dıştan (Deri yoluyla), hem de iten (Akciğerler yoluyla) canlı vücuduna girebilmektedir. Bu onları tehlikeli hatta toksik yapmaktadır. Gerçekte bazı PAH'lar Uluslararası Kanser Araştırmaları rgt'nün (IARC) sınıflandırmasına göre önemli mutajenik ve kanserojenik ajanlardır. PAH'ların hareketleri deri, akciğer ve mesane kesesi gibi vücudtaki organları önemli ölçüde etkilerler (Castellano ve ark. 2003).

PAH'larla ilgili daha önce yapılmış çalışmalarda, kanserojen olma potansiyeli yüksek partiküler fazdaki PAH'lar örneklemenin rahatlığı yzunden filtre kullanılarak toplanmışlardır (Pandey ve ark. 1999, Caricchia ve ark. 1999, Greenberg ve ark. 1985, Nielsen ve ark. 1996, Panther ve ark. 1999, Kim ve ark. 2000). Düşük molekül ağırlığındaki bileşiklerin kanserojen ve mutajenik özellikleri daha zayıf olmasına rağmen Şehir atmosferinde oldukça çoktur ve diğer kirleticilerle reaksiyona girerek daha toksik türlere dönüşebilirler (Park ve ark. 2002).

Kanserojen olarak kabul edilen PAH'ların çoğu partiküler madde ile ilişkilidir (Park ve ark. 2001). PAH'lar küçük partiküllerle ilişkilendirildiklerinde akciğerlerde birikmelerinde dolaylı insan sağlığı için önemli bir tehdit oluştururlar (Offenberg ve ark. 1999).

Ayrıca dipte beslenen balıklar ve kabukluların bünyesine geçen PAH'lar hayvanlarda yara ve tümöre sebep olurlar ve büyük bir olasılıkla besin zinciri ile insanlara geçerler (Dickhut ve ark. 2000, Golomb ve ark. 2001).

PAH'ların birçoğunun mutajenik ve kanserojenik olduğu kanıtlandığı için bunların ortam havasında dağılmaları kanser için bir sebeptir. İnsanların PAH'a maruz kalmaları ortam havasındaki seviyeler, partikül ve gaz faz arasındaki bölüşüm katsayıları ve partikül maddenin çapını içeren bir çok parametreye bağlıdır. İnsanların bronş ve alveollerine solunumla çekilen ve depolanabilen küçük partiküllerle ilişkisi yüzünden benzo(a)pyrene gibi PAH'ların solunumla ilgili etkileri ortaya konmuştur (Dickhut ve ark. 2000, Lodovici ve ark. 2003).

Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (International Agency for Research on Cancer= IARC) tarafından potansiyel kanserojen olarak tanımlanan 6 PAH grubu (BaA, BbF, BkF, BaP, DahA ve IcdP) toplam PAH'ların % 19'unu oluştururken bunların da %3'ünü benzo(a)pyrene oluşturmaktadır (Garban ve ark. 2002).

Ortam sıcaklıklarında çoğu PAH, kanserojen olduğu kabul edilen benzo(a)pyrene (BaP) ve benz(a)anthracene (BaA) ve fare derilerinde tümör aktivitelerine sebep olan benzo(b)fluoranthene (BbF)'i içeren atmosferdeki partiküllerin yanmayla ilişkileri ortaya çıkmaktadır. Şehir ve kalabalık sahil bölgelerinde oluşan bu kanserojenik partikül maddelerin çoğu insanlar tarafından solunabilir ve geniz bölgelerinde ve akciğerlerinde depolanabilir aynı zamanda taşınarak sucul ortamlardaki organizmaları de etkileyebilirler (Dickhut ve ark. 2000).

Diğer çoğu PAH'larla ilgili daha az bilgi bulunurken B(a)P toksikolojik olarak iyi karakterize edildiğinden solunumla ilgili sağlık riskleri genel olarak B(a)P temel alınarak hesaplanmaktadır (Lodovici ve ark. 2003). Partikül fazdaki PAH'ların çoğu yavaşca çökelen ve kimyasal reaktivite ve atmosferik koşullara bağlı olan küçük partiküllerin (<2,5 µm) üzerine adsorplanır, çok uzak bölgelere taşınabilir ve o bölgeleri de kirletebilirler (Lodovici ve ark. 2003).

### **3MATERİYAL ve METOT**

#### **3.1 Örnekleme Programı**

Örnekler 07.07.2004 ile 31.05.2005 tarihleri arasında yağış ihtimalinin olmadığı periyotlarda toplanmıştır. Örnekler Türkiye'nin büyük ve sanayileşmiş şehirlerinden biri olan Bursa'nın 4 farklı karakterdeki bölgesinden alınmıştır. Örnekler yüksek hacimli hava örnekleycisi (YHHÖ), su yüzeyi örnekleycisi (SYÖ) ve toplam çökeltme (Islak+kuru) örnekleycileri kullanılarak toplanmıştır.

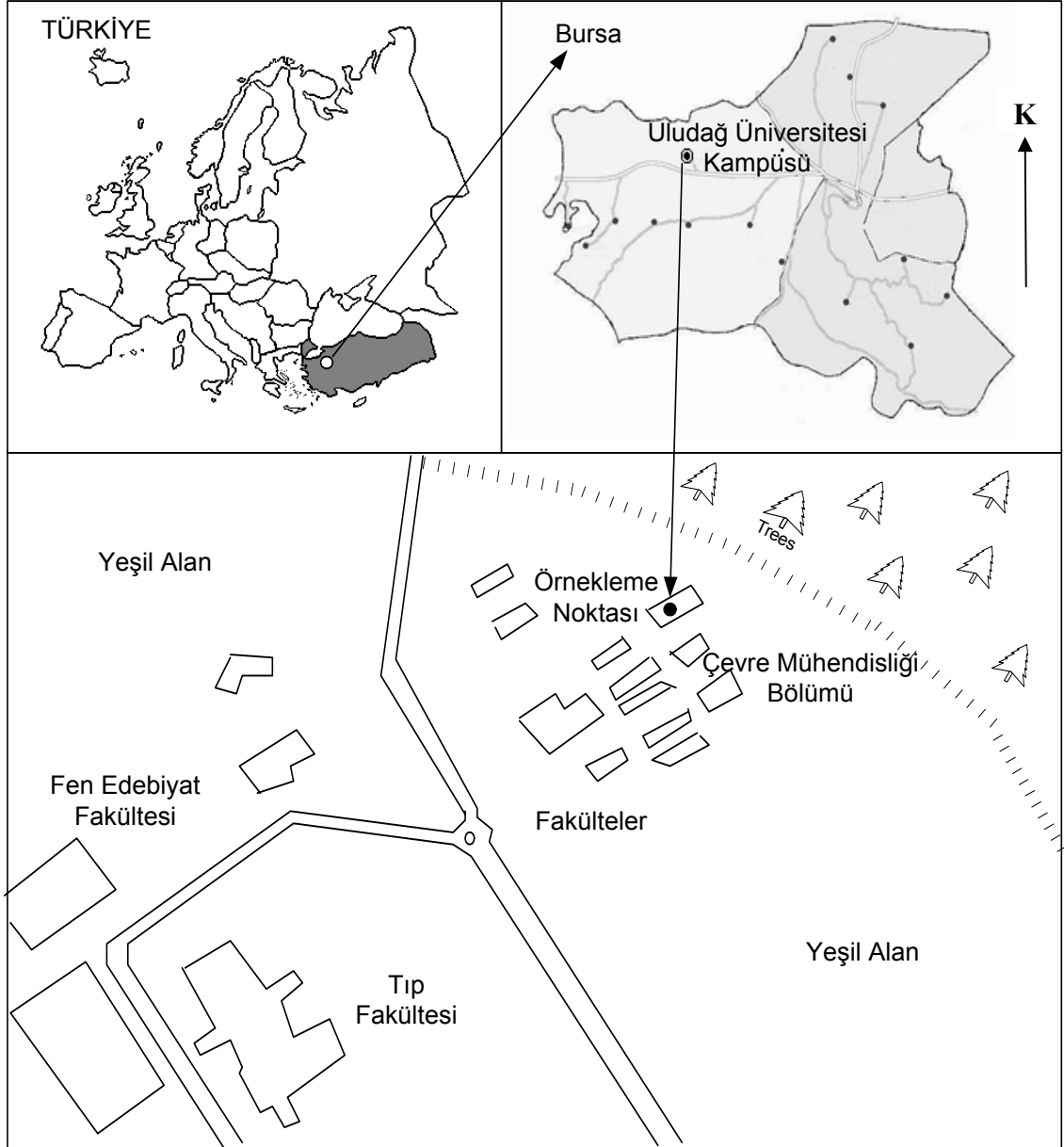
#### **3.2 Örnekleme Noktaları**

Bir yıl boyunca örnekler Uludağ Üniversitesi kampüsü, BUTAL, Gülbahçe ve Pilot Organize Sanayi Bölgeleri'nden (POSB) toplanmıştır. Örnekleme noktalarının gösterimleri Şekil 3.1-3.4'de verilmiştir.

Uludağ Üniversitesi kampüsü, Bursa'nın batısında, İzmir Yolu 18. km'de, E 28° 52' 35.1", N 40° 13' 41.7" yer almaktadır. Kampüste eğitim birimlerinin dışında Tıp Fakültesi Hastanesi, personel lojmanları ve öğrenci yurtları bulunmaktadır. Kampüse en yakın yerleşim ~3 km uzaklıktaki Görükle Beldesidir. Üniversite'de örnekler İnşaat Mühendisliği Bölümü'nün 3 katlı binasının çatısındaki 1,5 m yükseklikteki bir platformdan alınmıştır. Bu noktadan YHHÖ ve SYÖ ile numuneler toplanmıştır.

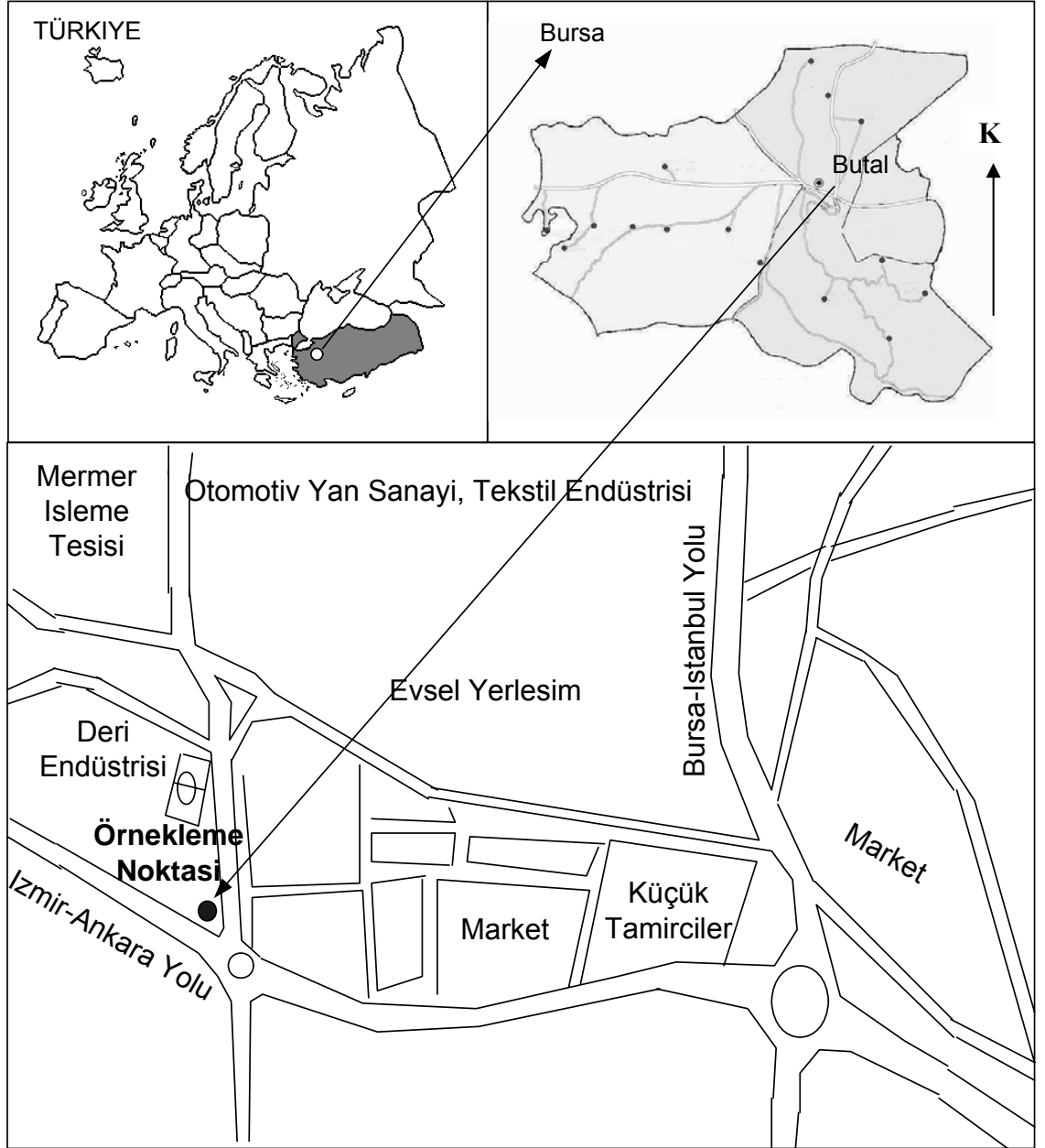
BUTAL, İzmir-Ankara yolu üzerinde E 29° 02' 54.9", N 40° 11' 53.9" koordinatlarında yer almaktadır. Bu bölge trafik kaynaklı ve kısmen endüstriyel kaynaklı kirliliği temsil etmektedir. BUTAL'in bahçesinde yer alan ve ~2 metre yüksekliğindeki platformdan, YHHÖ ve SYÖ ile numuneler toplanmıştır.

Gülbahçe örnekleme noktası, Santral Garaj'a 700 m uzaklıkta ve E 29° 03' 52.0", N 40° 12' 15.4" koordinatlarında yer almaktadır. Bölgede ağırlıklı olarak gece kondu tarzı yerleşim bulunmaktadır. Ayrıca yerleşimin yanı sıra küçük imalathaneler ve trafik yükü de bulunmaktadır. Gülbahçe'de 6 metre yüksekliğindeki 2 katlı bir evin terasında, 1,5 m yükseklikteki platformdan numuneler toplanmıştır. Örnekler YHHÖ ve toplam çökeltme örnekleycisi (TÇÖ) ile alınmıştır.



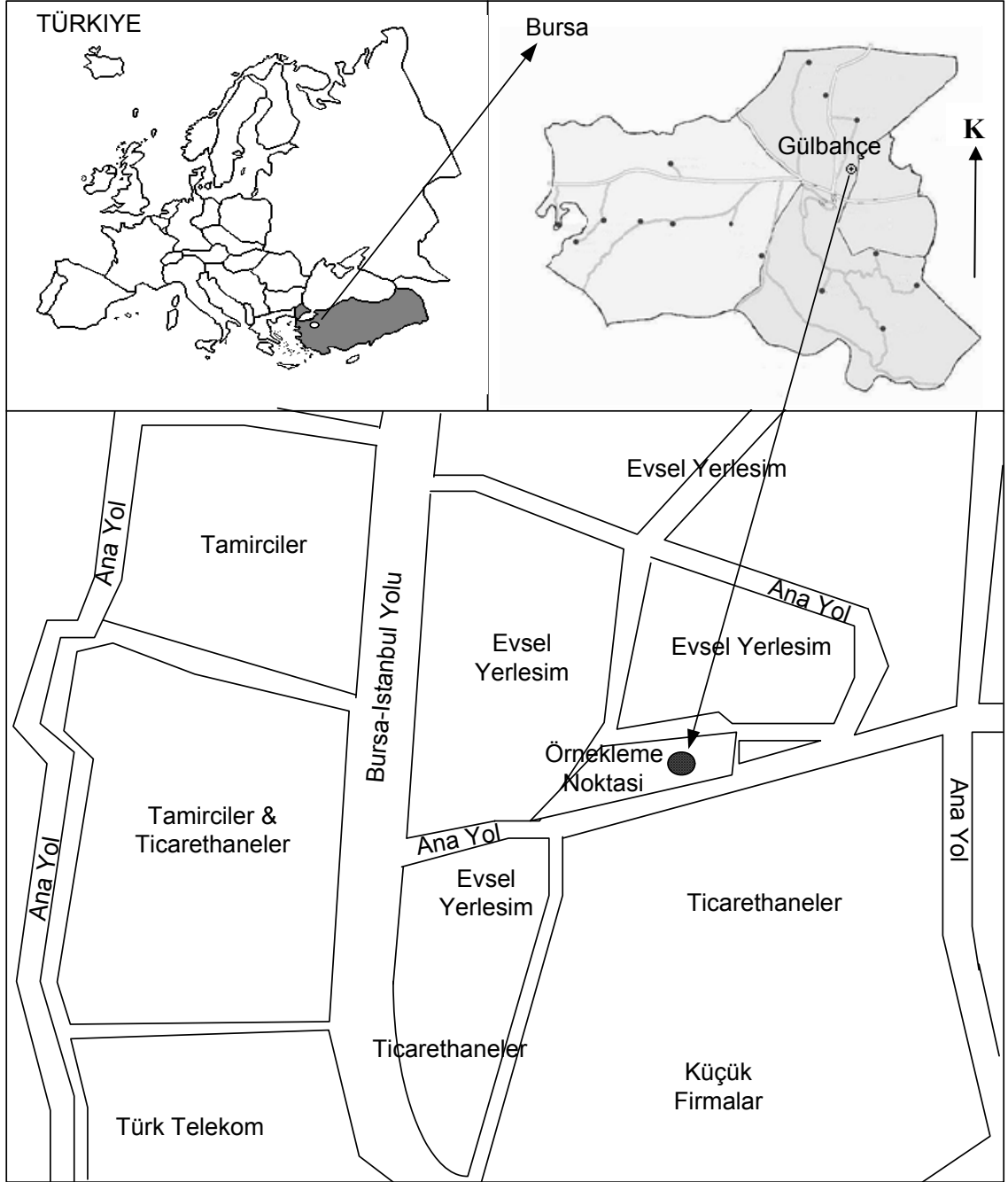
Şekil. 3.1. Uludağ Üniversitesi Kampüsü Örnek Alma Noktası

Organize Sanayi Bölgesi (OSB) Mudanya yolu üzerinde, E 28° 57' 49.2", N 40° 14' 41.7" şehrin kuzeybatısında yer almaktadır. OSB'de ~10 metre yüksekliğindeki Ticaret ve Sanayi Odası'nın çatısında, ~1,5 m yükseklikteki platformdan numuneler toplanmıştır. Örnekler YHHÖ ve TÇÖ ile toplanmıştır.

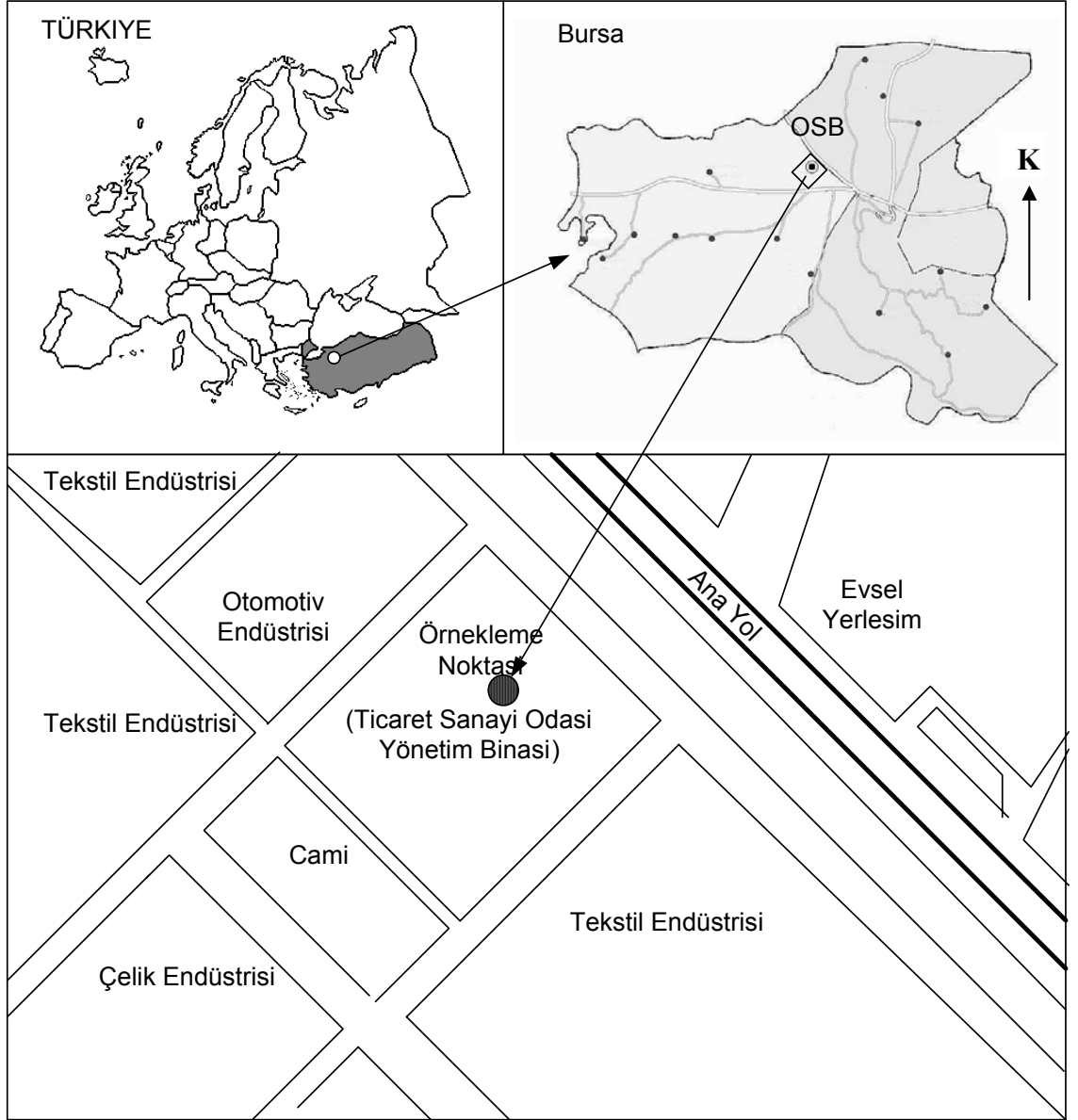


Şekil 3.2. BUTAL Örnek Alma Noktası

SYÖ ile yazın 2 günlük örnekler sürekli olarak alınmış, sonbahar, kış ve ilkbaharda ise 4 günde sabah açılıp akşam kapatma şeklinde alınmıştır YHHÖ örnekleri yazın 2 defa 2 günde bir, 4 defa da günlük periyotlarda alınmıştır. Diğer mevsimlerde ise 2 günde bir alınmaya çalışılmıştır. YHHÖ ile çekilen hava hacmi  $73-767 \text{ m}^3$  ( $263 \pm 124 \text{ m}^3$ ) arasında değişmektedir. OSB'den 15 günde bir sürekli olarak toplam çökeltme örnekleri alınmıştır.



Şekil 3.3. Gülbahçe Örnek Alma Noktası



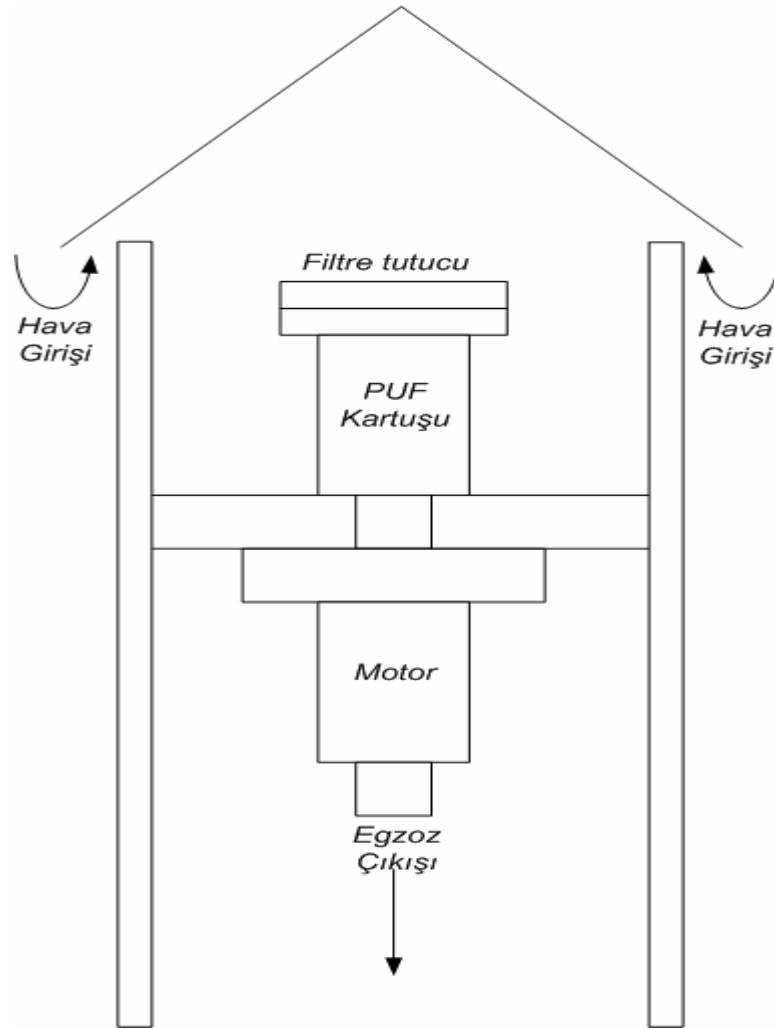
Şekil 3.4. Organize Sanayi Bölgesi Örnek Alma Noktası

### 3.3 Örnekleme Metodu

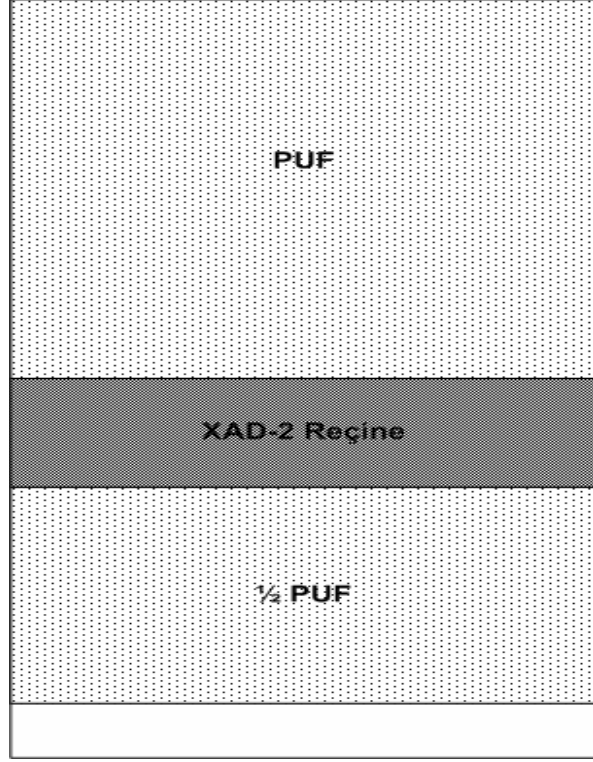
Örnekleme kapsamında kullanılan cihaz ve düzenekler aşağıda özetlenmiştir:



**3.3.1 Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ):** Hava örnekleri modifiye edilmiş PS-1 model yüksek hacimli hava örnekleyicileri ile toplanmıştır (Şekil 3.5). Cihaz partikül fazı tutacak filtre kısmı ile ardından gaz fazı tutacak PUF (Poli üretan foam) kartuşunun bulunduğu 2 kısımdan oluşmaktadır. Partiküller 10,2 cm çapında cam elyaf filtre ile, gaz faz bileşikleri kartuşa yerleştirilen 2,5 cm boyunda 3 cm çapında PUF'ın (yarım PUF) üzerine 1,5 cm yüksekliğinde (~10gr) XAD-2 reçine ve reçinenin de üzerine 3 cm çapında, 5 cm boyunda tam bir PUF yerleştirilerek toplanmıştır (Şekil 3.6). Cihaz bir bölgeden diğer bölgeye taşındıktan sonra (Her mevsim) manometre ile kalibre edilmiştir.



Şekil 3.5. Yüksek hacimli hava örnekleyicisinin şematik şekli



Şekil 3.6. PUF kartuşunun şematik olarak gösterilmesi

**3.3.2 Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ):** Toplam gaz ve partikül akılarını belirlemek üzere kullanılan su yüzeyi örnekleyicisinin (SYÖ) benzeri Taşdemir ve ark. (2005) ve Taşdemir ve Holsen (2005) tarafından kullanılmıştır. Ancak bu çalışmada kullanılan SYÖ öncekilere göre modifiye edilmiştir (Şekil 3.7). Önceki çalışmalarda su yüzeyinden savaklanan su tencerenin içine inerek oradan reçineye verilmiştir (Tencerede atmosfere açık şekilde). Bu çalışmada, su yüzeyinden savaklanan su, teflon borular vasıtası ile filtre kolonuna verilmiştir. Yani su kapalı bir sistemde dönmüştür. Sistemde sirküle edilen su filtreden ve sonra reçine kolonundan geçmektedir. Su yüzeyi örnekleyicisi ile partikül ve çözünmüş fazdaki kuru çökeltme akıları belirlenmektedir.

Su yüzeyinin tepsisi 59,5 cm çapında, 0,5 cm yüksekliğinde olup çelikten imal edilmiştir. Tepsinin oturduğu tencerenin ağız kısmına dik olarak 20 cm genişliğinde kulaklar (Tepsiye paralel) ilave edilmiştir. Bu kulaklar, SYÖ'ne çarpıp oluşan türbülans etkisini azaltıp su yüzeyinde oluşacak dalgalanmaları sönmölemek için yapılmıştır (Taşdemir ve ark. 2005, Taşdemir ve Holsen 2005). Su yüzeyinde bulunan su, tepside 2,5-3 dk kaldıktan sonra tepside simetrik şekilde bulunan 4 adet 0,5 cm yüksekliğindeki

borulardan (Çap: 6 mm) savaklanarak alt kısımda yer alan 5 L hacmindeki cam rezervuara inmektedir. Rezervuardan sonra filtre kartuşuna inen su 14 cm çapındaki filtreden 2,5 cm çapında 38 cm boyundaki cam reçine kolonuna (Kolon ~80 gr XAD-2 reçine ile doldurulmakta ve burgulu teflon kapak ile ağızları kapatılmaktadır) geçmekte ve reçine kolonundan temizlenmiş olarak çıkan su döngüye devam etmek üzere tekrar su yüzeyine verilmektedir. Temizlenen su, su yüzeyine sürekli ve sabit debi sağlayan bir pompa (Cole Parmer) kullanılarak basılmıştır. Basılan suyun debisi 0,31-0,57 L/dak'dır (0,49±0,06 L/dak).

**3.3.3. Toplam Çökeltme Örnekleycisi (TÇÖ):** Düzenek ile toplam çökeltme akıları belirlenmektedir (Şekil 3.8). Düzenek SYÖ'deki düzeneğin aynısı olup su döngüsü ve tepsi bulunmamaktadır.

OSB ve Gülbahçe'de YHHÖ örneklerinin yanısıra TÇÖ de alınmıştır. OSB'sinde sürekli olarak TÇÖ örnekleri (Örnekleme periyodunda YHHÖ örnekleri ile paralel alınmakta diğer zamanlarda ise 15 günde bir örnek) alınmıştır. Gülbahçe'de ise TÇÖ örnekleri sadece YHHÖ örnekleri ile paralel alınmıştır.

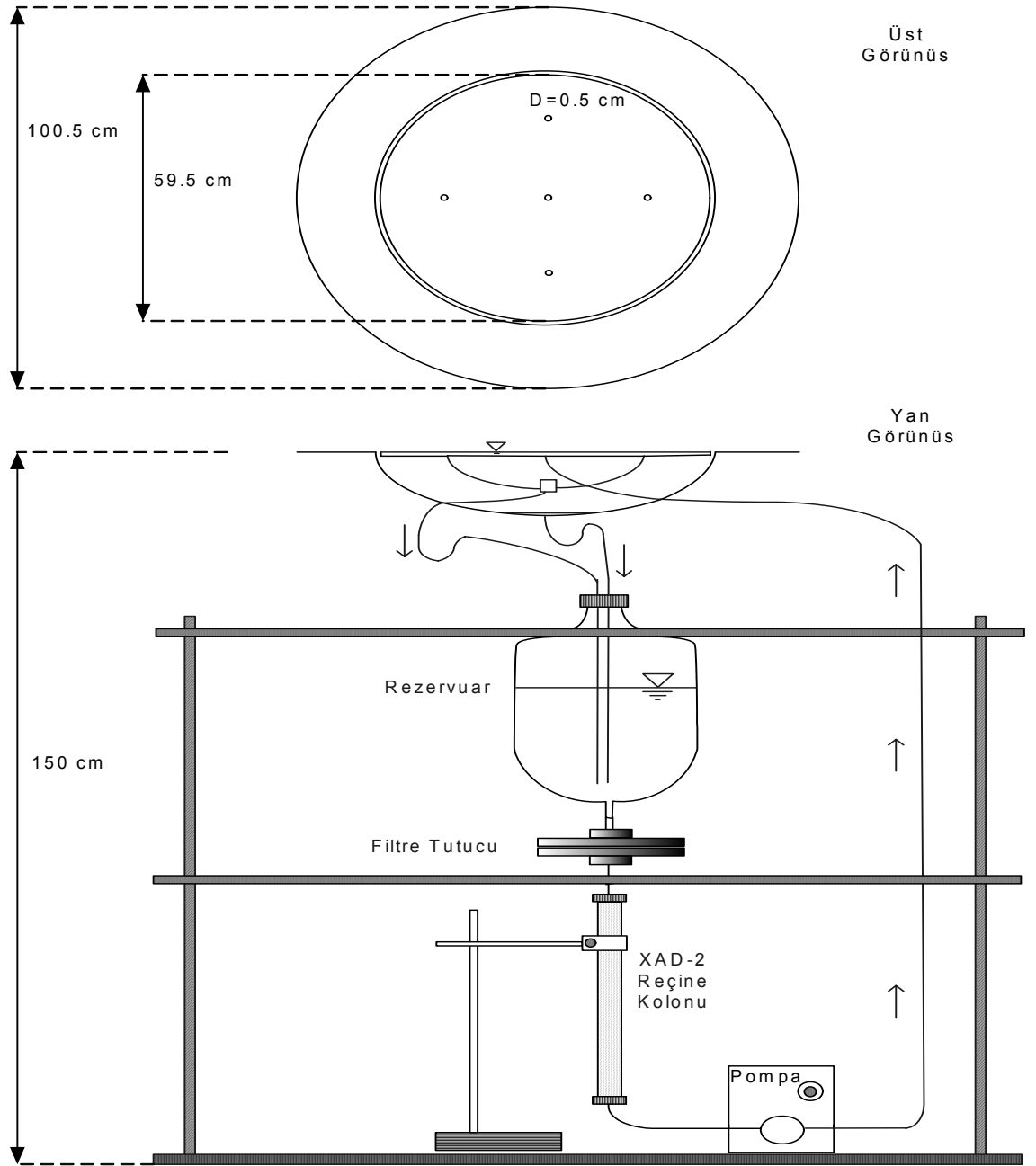
TÇÖ'de örnekleme süresince çökelen kirleticiler, önce tencerenin iç çeperleri saf su ile yıkanarak su alt kısımdan teflon kapaklı şişeye alınmış ve kağıt havlu ile silinerek kurulanmıştır. Ardından tencerenin iç çeperleri metanol ile durulanmış ve kağıt havlu ile silinip tenceredeki bütün kirleticiler alınmaya çalışılmıştır. Tencerenin silinişinde kullanılan kağıt havlular da analiz edilmiştir.

### 3.4 Meteorolojik Veriler

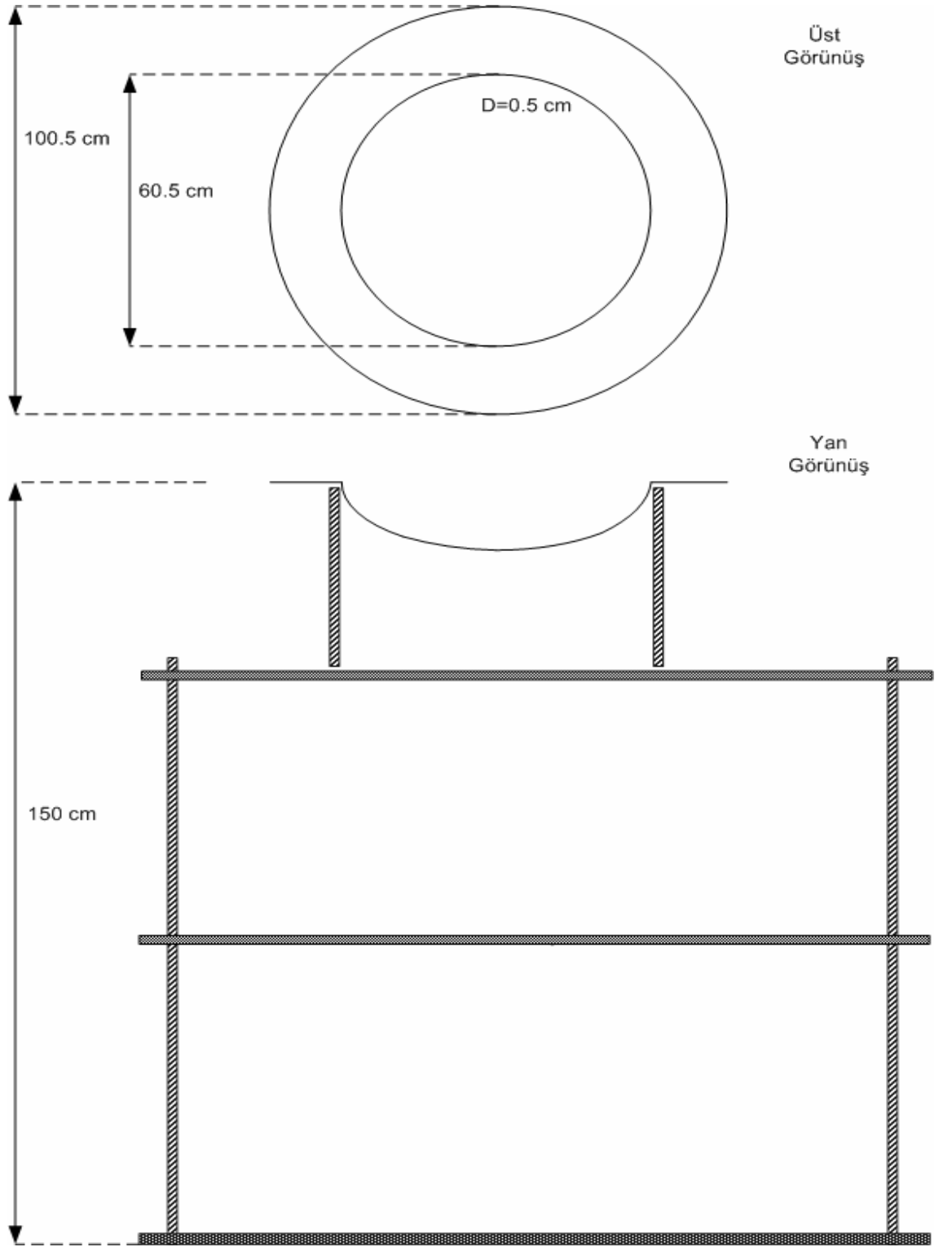
Örneklerin değerlendirilmesinde hava sıcaklığı, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve bağıl nem gibi meteorolojik veriler temin edilmiştir. Gülbahçe ve BUTAL noktalarından alınan örnekler için Bursa Büyükşehir Belediyesi'ne ait Heykel'deki ölçüm istasyonundan, Uludağ Üniversitesi Kampüsü ve OSB için de Bursa Meteoroloji Müdürlüğü İstasyonu'ndan alınan meteorolojik veriler kullanılmıştır. Bursa Büyükşehir Belediyesi'nden alınan meteorolojik veriler 15 dakikalık, Bursa Meteoroloji Müdürlüğü İstasyonu'ndan alınan meteorolojik veriler ise 30 dakikalık olup, örnekleme periyodu

için ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Örnekleme bölgeleri için kullanılan meteorolojik veriler Tablo 3.1-3.2.'de verilmektedir.

PAH konsantrasyonları 4 farklı bölgede ölçülmüştür. BUTAL ve Gülbahçe örnekleme noktaları için meteorolojik veriler Büyükşehir Belediyesi'nin Heykel'deki istasyonundan, Uludağ Üniversitesi Kampüsü ve Pilot Organize Sanayi Bölgesi (POSB) örnekleme noktaları için de Bursa Meteoroloji Müdürlüğü İstasyonu'ndan alınmıştır.



Şekil 3.7 Su Yüzeyi Örnekleycisi



Şekil 3.8 Toplam Çökeltme Örnekleyisi

### 3.5 Kütle Transfer Katsayılarını Belirlemek İçin Yapılan Deneyler

#### 3.5.1 Su Buharlaştırma Deneyleri

Hava tarafındaki kütle transfer katsayısını ( $k_g$  ( $H_2O$ )) belirlemek için su yüzeyi örnekleyicisinden buharlaşan su akısı hesaplanmıştır. Buharlaşan su akısı, sisteme başlangıçta ilave edilen su ile örnekleme sonunda kalan su hacmi arasındaki farktan hesaplanmıştır. Su buharının gaz faz kütle transfer katsayısı,  $k_{g(H_2O)}$  (cm/s) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır (Taşdemir 1997, Odabaşı 1998):

$$k_{g(H_2O)} = F_{(H_2O)} / [C_g^* (1-RH)] \quad (3.1)$$

Bu ifadede,

$C_g^*$  (g/cm<sup>3</sup>) : Havadaki su buharının doyum konsantrasyonu

RH : Bağıl nem (0 < RH < 1)

$F_{(H_2O)}$  (g/cm<sup>2</sup>s) : Örnekleme süresince ölçülen su buharı akısı

#### 3.5.2 Oksijen Transfer Deneyleri

Oksijenin su fazındaki kütle transfer katsayısı ( $k_s$  ( $O_2$ )) oksijen transfer deneyi ile belirlenmiştir. Değişik rüzgar hızlarına karşı su yüzeyindeki suyun oksijen miktarı ölçülerek bu deney gerçekleştirilmiştir. Deney öncesinde, su yüzeyine ilave edilen deiyonize suyun oksijen içeriği saf azot gazı ile 0-0,5 mg/L'ye indirilmiştir. Sonra su yüzeyindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu, sıcaklık ve rüzgar hızı 1 dk ara ile kaydedilmiştir (Deney 5 kez tekrar edilmiştir). Aynı deney rüzgar hızının sıfır olduğu durumda da (9 kez ) tekrar edilmiştir. Rüzgar hızının sıfır olduğu durum için tencerenin kapağı kapatılarak ölçümler yapılmıştır. Ayrıca hız değerini ayarlayabildiğimiz rüzgar tüneli ile de 3, 4 ve 5 m/s hızları için ölçümler yapılmış her 15 s'de su yüzeyindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu ölçülmüştür. Her hız değeri için deneyler üçer kez tekrar edilmiştir.

Deneye başlamadan önce SYÖ düzeneğindeki reçine kolonu ve filtre kartuşu çıkarılmıştır. Su yüzeyi tepsisine, oksijen içeriği 0-0,5 mg/L olan ~2 L deiyonize su

ilave edilmiştir. Çözünmüş oksijen ve sıcaklık değerleri WTW Oximetre (Oxi 340-i), rüzgar hızı Environment marka cihaz ile ölçülmüştür.

Tablo 3.1. POSB ve UÜ İçin Meteorolojik Veriler

Tarih	Rüzgar Hızı (m/s)	Sıcaklık (°C)	Hakim Rüzgar Yönü	Bağıl Nem (%)
07-08.07.04	2,3	23,1	ENE	67,7
08-09.07.04	2,7	24,7	ENE	66
11-12.07.04	1,3	24,9	ENE	48
12-13.07.04	1,6	26,1	ENE	55
13-15.07.04	2,4	26,5	ENE	83
20-21.07.04	2,6	24,1	ENE	55
21-22.07.04	2,3	23,8	ENE	53,5
22-23.07.04	1,9	24,5	NNE	51,7
28-30.07.04	1,9	26,8	WSW	69,5
02-05.08.04	1,4	24,5	NNE	61,4
12-15.08.04	1,6	24,5	ENE	65,7
18-22.08.04	1,2	23,8	E	63
28-29.10.04	0,6	16,6	E	66,4
30-31.10.04	0,5	16,8	N	69,2
01-02.11.04	1,8	21	NNW	72,2
03-04.11.04	4,2	19	ENE	60,5
05-07.11.04	2,1	15,2	ESE	59,5
01.12.04	1,9	16,5	ENE	62,3
02-06.12.04	0,7	8,7	ESE	73
08-09.12.04	0,7	4,0	NE	72
10-11.12.04	1,4	3,9	E	67
12-13.12.04	0,5	2,1	NW	75
14-15.12.04	1,5	2,5	ENE	65
16-17.12.04	1,2	2,0	ESE	57
08-10.01.05	0,7	4,2	E	78,2
11-12.01.05	0,9	4,3	W	72
20-21.04.05	2,6	17,7	W	47,5
21-22.04.05	1,3	16,6	NW	64,5
24-25.04.05	1,3	12,1	NNW	63,5
26-27.04.05	1,6	17,0	WSW	57,7
04-05.05.05	1,3	17,5	WSW	57,2
06-07.05.05	3,2	23,0	W	51,0
10-11.05.05	1,3	18,6	NNW	58,5
12-13.05.05	1,7	17,5	NNW	70,4
16-17.05.05	1,6	17,3	NW	64,4
18-19.05.05	1,2	21,3	WSW	59,0
19-20.05.05	1,8	22	WSW	64,0
20-21.05.05	2,4	18	SW	74,4
24-26.05.05	1,8	17,4	WSW	78,2

Tablo 3.2. BUTAL ve Gülbahçe İçin Meteorolojik Veriler

Tarih	Rüzgar Hızı (m/s)	Sıcaklık (°C)	Hakim Rüzgar Yönü	Bağıl Nem (%)
24-26.08.04	0,58	24,3	NE	65,4
26-28.08.04	0,61	30,0	SW	62,3
30.08- 1.09.04	0,62	23,1	NW	65,4
1-2.09.04	0,57	24,1	NNE	63,2
1-2.09.04	1,35	24,9	NE	58,4
2-3.09.04	1,55	24,7	NE	55,7
3-5.09.04	1,6	20,4	NE	56,1
6-7.09.04	1,35	19,9	NE	51,3
7-8.09.04	0,95	20,3	NE	54,5
14-17.10.04	0,92	23,4	W	51,6
18-19.10.04	0,68	20,4	W	49,6
20-21.10.04	0,54	18,4	WSW	51,1
22-23.10.04	0,67	16,6	NE	55,7
23-24.10.04	0,55	17,9	W	54,4
24-26.10.04	0,71	15,4	NNE	50,8
15-16.03.05	1,1	16,9	WNW	42,6
17-18.03.05	1,64	18,1	W	34,9
25-28.03.05	1,79	10,9	NE	38,5
4-5.04.05	0,72	14,3	WNW	50,2
6-7.04.05	0,81	24,2	W	33,9
9-10.04.05	0,67	24,3	NNW	38,2
11-12.04.05	1,61	22,4	WSW	34,3
16-17.04.05	0,6	19,4	WNW	37,1
4-5.05.05	1,72	24,2	W	40,8
5-6.05.05				

### 3.6 Örnek Hazırlama

Bu bölümdeki açıklamalar önceki yayınlarda detaylı olarak mevcut olup genel bir özet sunulacaktır (Taşdemir ve ark. 2004a, Taşdemir ve ark. 2004b, Taşdemir ve Holsen 2005, Taşdemir ve ark. 2005, Vardar ve ark. 2002, Odabaşı ve ark. 1999, Odabaşı ve ark. 2001).

#### 3.6.1 Cam Malzemeler

Kullanılacak olan tüm cam malzemeler birkaç kez sıcak suyla yıkanmıştır. Sonra saf su ile birkaç kez çalkalanmış, metanol (MeOH) ve aseton (ACE) ile çalkalandıktan sonra 110 °C'de 1 gece kurumaya bırakılmıştır. Cam malzemeler fırından çıkarıldıktan



sonra alüminyum folyoya sarılmış ve kullanılıncaya kadar saklanmıştır. Bu malzemeler birkaç kez diklorometan (DCM) ile durulanıp kullanılmıştır.

### 3.6.2. NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cam Elyaf Filtre

SYÖ ve YHHÖ'nin filtreleri alüminyum folyodan yapılmış kese içine gevşekçe konmuş, NaCl ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bir beherin içine konup 450 °C fırında 1 gece bekletilmiştir. Fırın kapatılmış ve 110 °C'ye kadar fırında soğuması beklenmiştir. Sonra fırından çıkarılmış kullanılıncaya kadar ağızları kapalı bir şekilde saklanmıştır.

### 3.6.3 PUF ve XAD-2 Reçine

PUF ve XAD-2 reçine sokslet içinde saf su, ardından MeOH, DCM ve ACE/HEX (hekzan) karışımı sırası ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra XAD-2 reçine bulamaç halinde temiz bir behere konmuş ve ağız alüminyum folyo ile kapatıldıktan sonra 60 °C'de kurutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra temiz, teflon kapaklı bir şişeye alınıp derin dondurucuda saklanmıştır. Ekstraksiyondan alınan PUF ise alüminyum folyo ile sarılmış bir behere konularak 60 °C'de kurutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra cam bir kavanoza alınmış ve buzdolabında saklanmıştır.

## 3.7 Örnek Ekstraksiyonu, Temizleme ve Analizi

Analitik verimi belirlemek için ekstraksiyondan önce tüm örneklere PAH surrogate standardı (PAH mix 31) eklenmiştir. PAH mix 31; acenaphthene D10, chrysene D12, naphthalene D8, perylene D12 ve phenanthrene D10 bileşiklerini içermektedir (Dr Ehrenstorfer). YHHÖ filtreleri ve kartuşları DCM ve PE (petrolüm eter) karışımı (DCM:PE; 20:80) ile 24 saat soxlet ekstraksiyonu yapılmıştır.

SYÖ, filtre ve reçinesi önce MeOH ardından da DCM ile 24'er saat ekstrakte edilmiştir.

**3.7.1 MeOH ve DCM Fraksiyonlarının Birleştirilmesi:** Su yüzeyi örneklerinde MeOH fraksiyonu önce MeOH ardından DCM ile 2 kez çalkalanmış ve 2 litrelik ayırma hunisine boşaltılmıştır. MeOH fraksiyonunun hacmi kadar doymuş tuz çözeltisi ve saf su ile 50 mL DCM de 2 litrelik ayırma hunisine ilave edilmiş ve cam kapağı

kapatılmıştır. Ayırma hunisi çalkalanmış ve kapağı açılarak gaz çıkışı sağlanmıştır. Bu işleme gaz çıkışı bitene kadar devam edilmiştir (3 defa). Gaz çıkışı bitince ayırma hunisi dairesel halkaya oturtulmuş ve kapağı çıkarılarak huninin ağzı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Yaklaşık 15 dakika sonra alta çöken DCM fraksiyonu aynı örneğin DCM fraksiyonunun içine süzölmüştür. Ayırma hunisine tekrar 50 mL DCM eklenip aynı işlemler yapılmıştır. Üçüncü kez DCM ilave edildikten sonra 1 saat beklenmiş ve yine altta kalan DCM fraksiyonu DCM şişesine süzölmüştür. Üstte kalan MeOH/su karışımı artık herhangi bir PAH türü içermemektedir. Ayırma hunisi DCM ile yıkandıktan sonra huniye DCM fraksiyonu eklenmiş ve üzerine önce 250 mL sonra 2 kez 100 mL saf su ilave edilmiştir. Her saf su ilavesinden sonra gaz çıkışı yapıp 15'er dakika beklenmiş ve altta kalan DCM fraksiyonu şişeye süzölüp üstte kalan MeOH /su karışımı uzaklaştırılmıştır. Sonra DCM fraksiyonu 25 gr anhidrit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren cam kolondan süzölerek ekstrakte su kalıntısı giderilmiştir.

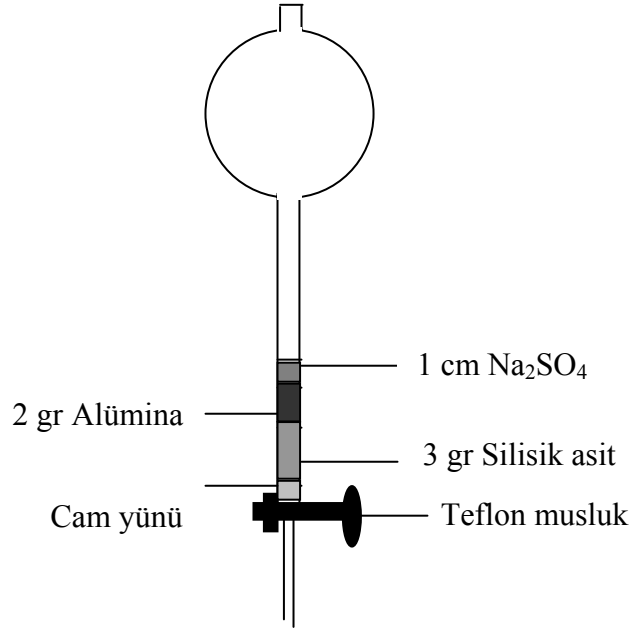
**3.7.2 Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi:** Bütün örnekler döner buharlaştırıcı kullanılarak konsantre hale getirilmiştir. Örnekler döner buharlaştırıcı vasıtası ile buharlaştırılarak hacimleri yaklaşık 5 mL'ye kadar azaltılmıştır. Kalan hacmin üzerine 15 mL hekzan eklenerek tekrar 5 mL'ye kadar hacim azaltılmıştır. Bu işlem 3 kez tekrarlanmış ve örnek, hekzan içine alınmıştır. Örneği içeren 5 mL'lik hekzan çözeltisi ve döner buharlaştırıcı balonunun çalkalanmasında kullanılan 15 mL hekzan 40 mL'lik örnek şişesine aktarılmıştır. Yaklaşık 20 mL olan örnek hacmi, azot gazı ile 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Bir sonraki aşamaya kadar şişeler derin dondurucuda saklanmıştır.

**3.7.3 Örneklerin Temizlenmesi ve Fraksiyonlarına Ayrılması:** Örnekler alüminasilisik asit kolonundan (Şekil 3.6) geçirilerek temizlenmiş ve fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Silisik asitin nemini almak için, kullanmadan önce temiz bir behere konulmuş ve üzeri alüminyum folyo ile sarılarak 100 °C'de birkaç saat fırında bekletilmiştir. Fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilmiştir. Üç gram silisik asite 100 µL saf su eklenerek (silisik asit-%3 su) deaktivite için hızla çalkalanmıştır. Deaktivite edilmiş silisik asit 1 saat önce oda sıcaklığında bekletilmiş ve 12 saat içinde kullanılmıştır.

Alümina da 450 °C'de fırında birkaç saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına geldikten sonra 2 gr alümina 120 µL saf su eklenerek deaktivate edilmiştir (alümina-%6 su). Temizleme kolonu Şekil 3.10'da verilmektedir.

Temizleme kolonu önce 20 mL DCM ardından 20 mL PE ile yıkanarak olası kirliliklere karşı temizlenmiştir. Ardından 2 mL hekzanın içinde bulunan örnek kolona, boşaltılmıştır. Kolonun altına PCB fraksiyonunu toplayacak 40 mL'lik şişe konulmuştur. 2 mL'lik örnek süzöldükten sonra 25 mL PE kolona ilave edilmiş ve aynı şişede toplanmıştır. PE tamamen süzöldükten sonra kolonun altındaki şişe değiştirilmiş ve kolona 20 mL DCM eklenmiştir. Süzölen PAH fraksiyonudur. Yaklaşık 20 mL olan PAH fraksiyonunun hacmi azot gazı ile 5 mL'ye indirilmiş ve tekrar çözelti hekzana değiştirilmiştir. Bu işlem sırasında, örneğin hacmi (~20 mL) azot gazı ile 5 mL'ye indirilmiş ve üzerine 15 mL hekzan ilave edilmiştir, bu iş 3 kez tekrar edilmiştir. Son olarak, saf azot gazı ile 1 mL'ye indirilmiş ve GC şişesine aktarılmıştır.



Şekil 3.9 Temizleme Kolonu

**3.8 PAH Analizi:** Örnekler 16 PAH türü “Naphthalene (NAP), acenaphthylene (ACT), acenaphthene (ACE), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FL), pyrene (PY), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP),

indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcdP), dibenz(a,h) anthracene (DahA), benzo(g,h,i)perylene (BghiP) için Agilent 6890N GC-MS kullanılarak analiz edilmiştir (Odabaşı 1998, Odabaşı 2005). Analizler HP5-ms, 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm kolon kullanılarak yapılmıştır. Örnekler DEÜ, Çevre Müh. Böl., Hava Kirliliği Laboratuvarı'nda GC-MS ile analiz edilmiştir. Tablo 3.3'de GC-MS çalışma koşulları verilmektedir (Odabaşı, 2005).

PAH'ların miktarlarının belirlenmesinde örneklerle aynı analitik işlemler uygulanan standartlar kullanılmıştır. Ekstraksiyon veriminin hesaplanmasında "surrogate", hacim düzeltmesi için "internal" standartlar kullanılmıştır. Miktarı bilinmeyen bir bileşiğin düzeltme işlemi surrogate standart kullanılarak dört basamakta belirlenmektedir:

Tablo 3.3. GC-MS Çalışma Koşulları (Odabaşı, 2005)

<b>Gaz Kromatografi (GC)</b>	
	Agilent 6890N
<b>Kolon</b>	Agilent (HP5-ms, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) Kapiler
Taşıyıcı Gaz	Helyum, 1,5 mL/dak
Enjeksiyon Modu	SİM
Enjektör Sıcaklığı	250°C
Enjeksiyon Hacmi	1 µL
Temizleme Süresi	1 dakika
Sıcaklık Programı	Başlangıç fırın sıcaklığı 50°C'de 1 dakika bekletilir, 25°C/dak artış ile 200°C'ye yükseltilir, 8°C/dak artış ile 300°C'ye yükseltilir.
<b>Kütle Seçici Dedektör (MSD)</b>	Agilent 5973 inert mass selective detector
İyonizasyon Modu	Electron Impact (EI)
Dedeksiyon Modu	Selected ion monitoring (SIM)
GC/MSD Ara yüzey Sıcaklığı	295°C
Quadropole Sıcaklığı	180°C
İyon Kaynağı Sıcaklığı	300°C

1- Bir bileşik için her kalibrasyon seviyesinde bir konsantrasyon oranına karşılık gelen alan değeri ile kalibrasyon noktaları belirlenir.

$$\text{Konsantrasyon Oranı} = C_{xc}/C_{sc} \quad (3.2)$$

$$\text{Alan Oranı} = A_{xc}/A_{sc} \quad (3.3)$$

$C_{xc}$  : Bileşiğin konsantrasyonu,

$C_{sc}$  : Sorrugate standardın konsantrasyonu,

$A_{xc}$  : Bileşiğin alanı (Target iyonun alanı),

$A_{sc}$  : Kalibrasyon seviyesindeki surrogate standardın alanı.

2- Doğru lineer regresyon kullanılarak kalibrasyon noktalarından geçirilir.

$$y=mx+b \quad (3.4)$$

$y$  : Alanların oranı,

$x$  : Konsantrasyon oranı,

$m$  : Doğrunun eğimi,

$b$  : Doğrunun  $y$  eksenini kestiği nokta.

3- Bilinmeyen için alan oranı örnekteki bileşiğin alanı ( $A_{xs}$ ) ve örnekteki surrogate standardın alanı ( $A_{ss}$ ) kullanılarak hesaplanır:

$$\text{Bilinmeyen alan oranı} = A_{xs}/A_{is} \quad (3.5)$$

4- Bilinmeyen konsantrasyon oranı 2. adımda açıklanan eğri kullanılarak hesaplanır. Sonra örnekteki bileşiğin konsantrasyonu ( $C_{xs}$ ) aşağıdaki formül ile hesaplanır:

$$C_{xs} = \text{Düzeltilmiş konsantrasyon oranı} * C_{sc} \quad (3.6)$$

Hacim düzeltmesi için pyrene-d<sub>10</sub> internal standart olarak kullanılmıştır. Analizden önce aynı miktardaki (3 µl) pyrene-d<sub>10</sub> hem kalibrasyon standartlarına hem de hazırlanan örneklere ilave edilmiştir. Verim yüzdesi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{Verim yüzdesi (\%)} = 100 * (A_{ss}/A_{sc}) * (A_{vic}/A_{vis}) \quad (3.7)$$

$A_{ss}$  : Örnekdeki surrogate standardın alanı,

$A_{sc}$  : Bütün kalibrasyon seviyelerindeki surrogate standardın ortalama alanı,

$A_{vic}$  : Bütün kalibrasyon seviyelerindeki internal standardın ortalama alanı,

$A_{vis}$  : Örnekdeki internal standardın alanı.

### 3.9 Kalite Güvenirliği/Kalite Kontrol

#### 3.9.1 Örnek Toplama Verimi

YHHÖ filtreleri toplanan partikül madde miktarını belirlemek için örneklemeden önce ve sonra tartılmıştır. Filtreler, organik kirliliklerden temizlenmek için örneklemeden önce 450 °C’de fırında bir gece bekletilmiştir.

Reçineler ve PUF’lar ilk kullanımlarından önce saf su, MeOH, DCM ve ACE/HEX (50/50) karışımı ile sırasıyla 24 saat ekstrakte edilmiştir. Daha sonra 60 °C’lik fırında solventlerin giderilmesi için kurutulmuşlardır.

Temiz PUF kartuşları örnek bölgelerine ve numune alınmış olanlar da laboratuvara taşınma aşamasında alüminyum folyoya sarılıp cam kavanoza konarak taşınmıştır. YHHÖ ve SYÖ’de kullanılan filtreler taşınma esnasında alüminyum folyoya sarılmış ve kilitli buzdolabı poşetine konulmuştur. SYÖ’nin reçinesi, kolonun ağızları teflon kapak ile kapatılarak taşınmıştır.

YHHÖ şahit örneklerinin alımında filtre ve kartuş, örnek alımındaki gibi örnekleme noktasına taşınmıştır. Şahit filtre ve kartuş YHHÖ’ne yerleştirilmiş ve 10 dakika beklendikten sonra filtre alüminyum folyoya sarılıp buzdolabı poşetine geri konulmuş ve kartuş da alüminyum folyoya sarılıp kavanoza konarak laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvara getirilen şahitlere, örneklere uygulanan işlemler yapılmıştır.

SYÖ’leri için şahit numuneler, örneklerde olduğu gibi filtre ve reçine kolonu örnekleme noktasına getirilmiştir. Filtre ve reçine kolonu sisteme yerleştirilmiş ve

sistem 10 dakika kapağı kapalı bir şekilde çalıştırılmıştır. Sonra filtre ve reçine kolonu sistemden çıkarılıp örnekleme noktasına getirildiği koşullarda laboratuvara geri götürülmüştür.

Toplam çökeltme örnekleri alındıktan sonra temizlenen tencere tekrar kağıt havlu ile önce saf su ardından MeOH ile silinmiş ve bu kağıt havlular şahit örnek olarak analiz edilmiştir.

Yarı uçucu organik bileşiklerin örneklemeğinde kullanılan yüksek hacimli hava örnekleme noktasının örnekleme hacmi 140-1000 m<sup>3</sup> arasında değişmektedir (Odabaşı ve ark. 1999, Cotham ve Bidleman 1995, Dickhut ve ark. 2000, Ho ve Lee 2002). Bu çalışmada maksimum 767, minimum 73 m<sup>3</sup> hava (263±124 m<sup>3</sup>) çekilmiştir. Taşdemir (1997) ve Odabaşı (1998) tarafından yapılan çalışmada yaklaşık 140 m<sup>3</sup> hava hacmi çekilmiştir.

YHHÖ'sinin kalibrasyonu: Dört bölge için 2 adet YHHÖ kullanılmıştır. YHHÖ'ler bir bölgeden diğerine taşındığında manometre kullanarak kalibre edilmiştir. SYÖ'leri ve Bulk tencerelerinde taşınma söz konusu değildir.

YHHÖ örneklerinde PUF kartuşlarının tutma veriminin artırılması amacıyla 5 cm PUF arkasında 1,5 cm kadar XAD-2 reçine ve reçineden sonra tekrar 2,5 cm kalınlığında PUF yerleştirilmiştir. Örneklerin PUF kartuşundan kaçıp kaçmadığını kontrol etmek amacıyla kartuşa 2 tane PUF arka arkaya konmuş ve ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. İkinci PUF'la belirlenen PAH %11 civarında bulunmuştur. Odabaşı (1998) ve Vardar (1997) kaçan PUF yüzdesini %10'dan daha düşük, Cotham ve Bidleman (1995) tarafından yapılan çalışmada da 2.PUF'ta bulunan PAH yüzdesi %11'den düşük bulunmuştur.

SYÖ'nde (Şekil 3.5) reçineden PAH'ların doygunluğa erişip kolonu terk ettiklerini kontrol etmek için reçine kolonundan sonra 2. bir reçine kolonu yerleştirilerek örnekler toplanmıştır. İkinci reçinede belirlenen PAH miktarı %2'den küçük bulunmuştur. Odabaşı (1998) tarafından SYÖ'de 2. reçine yerleştirilerek numuneler toplanmış ve 2. kolonda bulunma limitinin altında PAH miktarları bulunmuştur. Bu sonuç birinci reçine kolonunun tek başına PAH'ları sorpsiyonunun yeterli olduğunu göstermektedir.

### 3.9.2. Standartlar

Örneklerin analitik verimini belirleyebilmek için ekstraksiyon işleminden önce 4 mg/L konsantrasyonunda naphthalene-d<sub>8</sub>, acenaphthene-d<sub>10</sub>, phenanthrene-d<sub>10</sub>, chrysene-d<sub>12</sub> ve perylene-d<sub>12</sub>'den oluşan surrogate standardı (Dr. Ehrenstorfer) ilave edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan PAH surrogate standartlarının verimleri yüksek hacimli hava örnekleyicisi (filtre ve PUF) ve su yüzeyi örnekleyicisi (filtre ve reçine) örnekleri ve yapılmış diğer çalışmalar için değerler Tablo 3.4'de verilmektedir. Genelde %50'den küçük ve %120'den büyük olan verimler göz önüne alınmamıştır.

Tablo 3.4. PAH Surrogate Standardın Verimleri

Kaynak	naphthalene-d <sub>8</sub>	acenaphthene-d <sub>10</sub>	phenanthrene-d <sub>10</sub>	chrysene-d <sub>12</sub>	perylene-d <sub>12</sub>
YHHÖ-Filtre		68 ±11 (n=10)	76 ±6 (n=59)	94 ±15 (n=65)	98 ±7 (n=58)
YHHÖ-PUF		58 ±6 (n=15)	78 ±11 (n=64)	87 ±16 (n=76)	97 ±6 (n=62)
SYÖ-Filtre		62 ±17 (n=3)	63 ±11 (n=15)	63 ±11 (n=19)	73 ±15 (n=19)
SYÖ-Reçine		76 ±13 (n=4)	95 ±17 (n=21)	98 ±4 (n=21)	105 ±1 (n=15)
Vardar ve ark., 2004 (YHHÖ-Filtre)		74 ± 11 (n=37)	84 ± 8 (n=37)	90 ± 8 (n=37)	82 ± 10 (n=37)
Odabaşı, 1998 (YHHÖ+SYÖ)	47 ± 20 (n=128)	64 ± 14 (n=128)	74 ± 14 (n=131)	79 ± 12 (n=131)	67 ± 13 (n=131)
Bae ve ark., 2002 (Kuru Çökelme Plakaları)	29,9 ± 13,8 (n=40)	52,6 ± 4,84 (n=40)	63,7 ± 7,32 (n=40)	68,2 ± 5,61 (n=40)	56,8 ± 5,05 (n=40)

Tablo 3.5'de her bir PAH türünün verimlerini hesaplamakta kullanılan surrogate standartları verilmektedir.

Kullanılan kalibrasyon standardı 16 adet PAH türünü içermektedir. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için 6 ayrı konsantrasyon ( 0,04, 0,4, 1, 4, 6, 10 µg/mL) seviyeleri için çözeltiler hazırlanmıştır (Odabaşı 2005). Örneklere GC/MS'e verilmeden önce hacim ayarlaması için internal standart (pyrene-d<sub>10</sub>) ilave edilmiştir.



GC-MS ölçümlerinde, her gün örnek analizine başlamadan önce altı adet kalibrasyon seviyelerinden ortadaki bir seviye için GC-MS’de okuma yapıp daha önce okunan değerden şaşma olup olmadığı kontrol edilmiştir (Odabaşı 2005). Eğer okuma daha öncekinin %20’sinden fazla fark ediyorsa bütün standartları verip tekrar kalibrasyon yapmak gerekmektedir (Odabaşı 2005).

Tablo 3.5. Surrogate Standartlara Göre Verimleri Hesaplanan PAH Türleri (Odabaşı 1998)

Surrogate Standart	PAH
naphthalene-d <sub>8</sub>	Naphthalene Acenaphthylene
acenaphthene-d <sub>10</sub>	Acenaphthene Fluorene
phenanthrene-d <sub>10</sub>	Phenanthrene Anthracene Carbazole Fluoranthene
Pyrene-d <sub>10</sub>	Pyrene Benzo(a)anthracene
chrysene-d <sub>12</sub>	Chrysene Benzo(b)fluoranthene Benzo(k)fluoranthene Benzo(a)pyrene
perylene-d <sub>12</sub>	Perylene Indeno(1,2,3-cd)pyrene Dibenz(a,h) anthracene Benzo(g,h,i)perylene

### 3.9.3 Şahitler

Örneklerin toplanması, taşınması, hazırlanması ve analizi sırasında oluşabilecek muhtemel kirlenmeleri belirlemek için şahitler alınmıştır. Şahitlerdeki PAH miktarı

YHHÖ filtresi için % 10±8,8 (n=87), PUF için % 6,3±8,4 (n=99), SYÖ filtresi için % 24±12 (n=25), reçinesi için % 18±14 (n=25), değerleri arasında değiştiği bulunmuştur. Odabaşı tarafından yapılan çalışmada (1998) YHHÖ filtresinde %0-47, SYÖ filtresinde %0-13, PUF ve reçinede de % 10'dan daha düşük bulunmuştur.

### 3.9.4 Bulunma Limitleri

Ölçülebilecek alt limit (LLQ) GC'nin hassasiyetine bağlıdır. Ölçülebilen PAH miktarları 1 µl'lik enjeksiyon için yaklaşık olarak 0,15 pg'dır (Odabaşı, 2005).

Bulunma limiti, (Limit of detection, LOD), şahitlerin kütesinin (ng) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile bulunmaktadır. Bu değerler YHHÖ filtre ve PUF kartuşu için sırasıyla 0,8 (FL)- 165 (PHE), 0,5 (BaP)-201 (PHE) seviyesindedir. Aynı şekilde SYÖ filtre ve reçinesi için de sırasıyla 3 (IcdP)-167 (PHE), 1 (IcdP)-283 (PHE) seviyesindedir.

### 3.10. Hesaplamalar

Hava konsantrasyonunun hesaplanması:

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = m/V \quad (3.8)$$

$m \text{ (ng)}$  = analiz edilen örnekteki PAH kütlesi,

$V \text{ (m}^3\text{)}$  = örneklenen hava hacmi.

Gaz ve partikül fazdaki konsantrasyon toplamları toplam konsantrasyonu vermektedir.

$$C_t = C_p + C_g \quad (3.9)$$

Kuru çökeltme akıları (F) analiz edilen örneğin kütlesi (m, ng), su yüzeyi örnekleycisinin örnek toplama alanı (A, m<sup>2</sup>) ve örnekleme zamanı (t, gün) göz önünde bulundurularak aşağıdaki formül ile bulunmaktadır:

$$F(\text{ng/m}^2\text{-gün})= m/(A.t) \quad (3.10)$$

Su buharının gaz faz kütle transfer katsayısı,  $k_g(\text{H}_2\text{O})$  (cm/s) aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır (Odabaşı, 1998):

$$k_g(\text{H}_2\text{O})= F(\text{H}_2\text{O})/ [C_g^*(1-RH)] \quad (3.11)$$

$C_g^*$  (g/cm<sup>3</sup>) : Havadaki su buharının doyumluk konsantrasyonu

RH : Bağıl nem ( $0 \leq RH \leq 1$ )

$F(\text{H}_2\text{O})$  (g/cm<sup>2</sup>s) : Örnekleme süresince ölçülen su buharı akısı

Oksijen transfer deneylerinden oksijenin sıvı faz kütle transfer katsayıları, absorpsiyon katsayısı ( $K_{\text{abs}}$ , l/s), su yüzeyi örnekleyicisindeki su hacmi ( $V$ , m<sup>3</sup>) ve örnekleyicinin yüzey alanından hesaplanmaktadır ( $A$ , cm<sup>2</sup>):

$$k_s(\text{O}_2)=(V/A)K_{\text{abs}} \quad (3.12)$$

$$K_{\text{abs}}= \ln [(c_s-c)/(c_s-c_0)]/t \quad (3.13)$$

$c_s$ : T (C) sıcaklığında çözülmüş oksijenin (mg/l) doyumluk konsantrasyonu,

$c$ : t (s) zamanında çözülmüş oksijen konsantrasyonu,

$c_0$ : Başlangıçtaki çözülmüş oksijen konsantrasyonu.

Her deney için  $\ln [(c_s-c)/(c_s-c_0)]$  değerleri t'ye karşı grafiği çizilerek  $K_{\text{abs}}$  değeri lineer regresyonun eğimi olarak belirlenmektedir. T sıcaklığındaki çözülmüş oksijenin doyumluk konsantrasyonu aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır (Thibodeaux 1979):

$$c_s(\text{mg/l})= 468/ [31,6+T(\text{C})] \quad (3.14)$$

**$k_s$  aynı zamanda akı yöntemi ile de hesaplanmıştır:**

$F= [(c_t-c_0)/t*(V/A)]$  formülünde deneysel olarak ölçülen  $c_t$  ve  $c_0$  değerleri ile t, V ve A yerine konularak her hız değeri için ortalama akı değerleri hesaplanmıştır.

$k_s=F/(c_s-c_t)$  formülünde yukarıda hesaplanan akı değeri ile ölçülen  $c_s$  ve  $c_t$  değerleri yerine konularak akıya bağlı  $k_s$  değerleri hesaplanmıştır.

## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Konsantrasyonlar

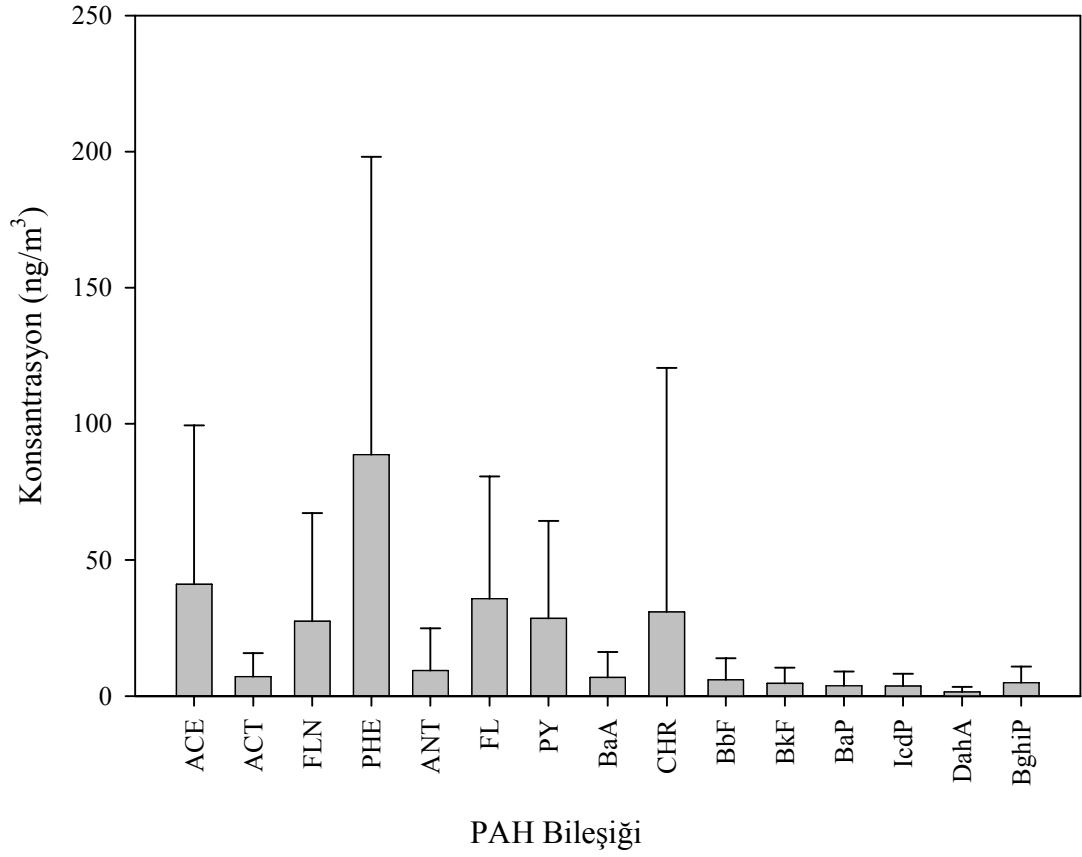
PAH konsantrasyonları 4 farklı bölgeden ölçülmüştür. Bunlar: BUTAL, Gülbahçe, Pilot Organize Sanayi Bölgesi (POSB) ve Uludağ Üniversitesi kampüsüdür. Sonuçlar “toplam PAH” ve “ΣPAH” konsantrasyonları olarak verilmiştir. Toplam PAH konsantrasyonları her bir bileşiğin partikül ve gaz faz konsantrasyonlarının toplamı iken ΣPAH konsantrasyonları ölçülen 16 PAH bileşiğinin toplamını ifade etmektedir.

#### 4.1.1 Pilot Organize Sanayi Bölgesi (POSB) Örnekleme Noktası

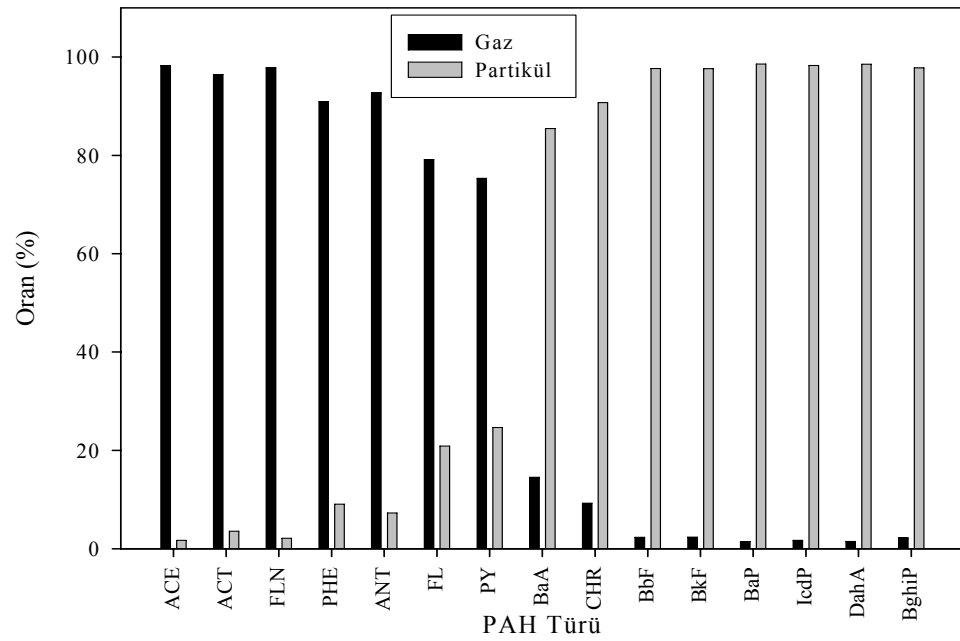
##### 4.1.1.1. PAH Konsantrasyon Seviyeleri

POSB ağırlıklı olarak sanayiden kaynaklanan PAH türlerini yansıtmakla beraber trafik ve evsel kökenli kaynaklardan da etkilenmektedir. Toplam PAH (gaz+partikül) konsantrasyonları 13-2027 ng/m<sup>3</sup> arasında değişmekte olup ortalama 298±418 ng/m<sup>3</sup>'dür (16 PAH türü için) (Esen ve ark 2006a) (Şekil 4.1). Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları ise sırasıyla 220±296 ng/m<sup>3</sup> ve 78±135 ng/m<sup>3</sup>'dür. Endüstri bölgelerinde yapılmış çalışmalarda toplam PAH konsantrasyonları Tablo 4.1'de verilmektedir.

Toplam PAH konsantrasyonlarında acenaphthene, phenanthrene ve fluoranthene gibi uçucu olan bileşikler baskındır (Esen ve ark. 2006a). Molekül ağırlığının artması ile birlikte gaz faz yüzdeleri düşmektedir. Yüksek molekül ağırlığındaki PAH'lar aerosol formundadırlar ve atmosferik konsantrasyonları düşüktür. Şekil 4.2'de PAH türlerinin gaz/partikül oranları gösterilmektedir.



Şekil 4.1. POSB’ndeki PAH bileşiklerinin ortalama toplam konsantrasyonları



Şekil 4.2. POSB’ndeki PAH türlerinin gaz/partikül yüzde oranları

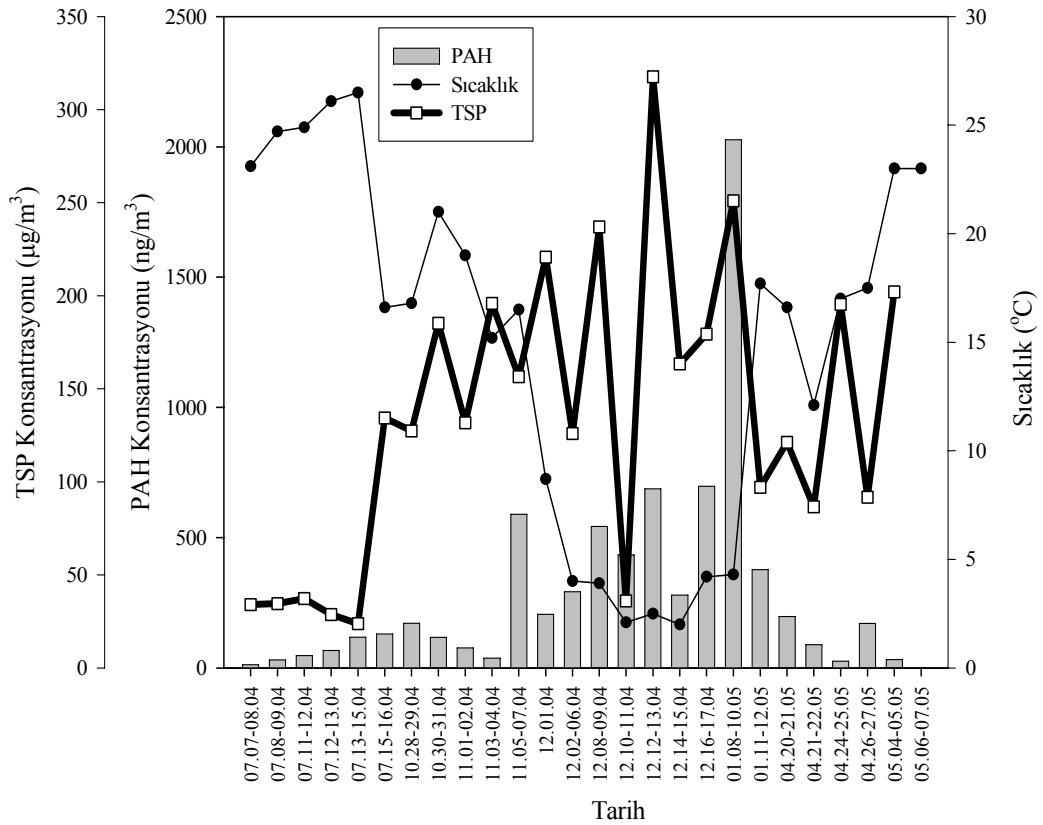
Tablo 4.1. Bazı Endüstri Bölgelerinde Ölçülen PAH Konsantrasyonları (ng/m<sup>3</sup>)

PAH Bileşiği	Fang ve ark. 2004	Park ve ark. 2001	Sitaras ve Ark. 2004	Smith ve Harrison 1995 <sup>1</sup>
NAP	341,9			13,2
ACT	117,2		13,1	15,4
ACE	127,6		12,1	13,5
FLN	139,7	1,6	28,0	13,7
PHE		12,4	39,2	24,1
ANT	184,7	0,6	15,6	4,5
FL	86,6	6,0	13,5	12,4
PY	124,7	3,3	11,4	38,0
BaA	16,9	0,05		5,6
CHR	37,3	0,3		6,5
BbF	9,1	0,1		2,2
BkF	12,6	0,03		1,2
PER	45,5			
BaP	9,7	0,05		0,8
IND	5,2	0,05		2,0
BghiP	6,5	0,06		2,0
ΣPAH	1265,2	24,5	132,9	155,1
Yer	Şehir, Tayvan	Şehir, Teksas, ABD	Atina, Yunanistan	Birmingham İngiltere
Periyot	Ağustos 02- Temmuz 03	Şubat 95-Ağustos 96	Aralık 97- Haziran98	-

<sup>1</sup>:Evsel yerleşimden kaynaklanan,

Şekil 4.3 örnekleme periyodu boyunca toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değişimleri arasındaki ilişkiyi vermektedir. Toplam PAH konsantrasyonları ve rüzgar hızı, nem, sıcaklık gibi meteorolojik parametreler arasında önemli bir korelasyon bulunmamıştır (Tablo 4.2). Meteorolojik parametreler arasında en yüksek korelasyon sıcaklık ile PAH konsantrasyonları arasında tespit edilmiştir (Park et al. 2002). Bu

çalışmada, PAH konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki korelasyon  $r^2=0,33$  bulunmuştur. Şekil 4.3 incelendiğinde yüksek sıcaklıkların düşük PAH konsantrasyonları ile ilişkili olduğu görülmektedir. Bu da, atmosferik PAH konsantrasyonlarının düşük hava sıcaklıklarında ısınma proseslerinin artması ile yüksek seviyelere ulaştığına işaret etmektedir. TSP konsantrasyonları ortalama olarak  $137\pm 79$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  değerini alırken  $24-318$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$  değerleri arasında salınım göstermektedir. PAH konsantrasyonları ile TSP konsantrasyonları karşılaştırıldıklarında aralarında kuvvetli bir ilişkinin ( $p<0,05$ ) olduğu görülmektedir. POSB, sanayinin yanı sıra trafik ve evsel ısınma kökenli kaynaklardan da etkilendiğinden partikül kaynaklı kirlilik miktarı fazladır. PAH'lar partiküllerle ilişkili olduklarından aralarında pozitif bir ilişki bulunmuştur (Rehwagen ve ark. 2005). Tablo 4.2'de meteorolojik parametreler, PAH toplam konsantrasyonları ve TSP arasındaki ilişki verilmektedir.



Şekil 4.3. POSB'ndeki Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Sıcaklık Değerleri

Tablo 4.2 POSB'ndeki Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteoroloji Arasındaki Korelasyon Değerleri

	ACE	ACT	FLN	ANT	FL	PY	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	ICDP	DAHA	BGHIP	TSP	T	V	RH	
ACE	1,00	0,976	0,982	0,988	0,962	0,972	0,685	0,868	0,614	0,639	0,624	0,647	0,584	0,615	<b>0,238</b>	-0,528	<b>-0,330</b>	<b>0,262</b>	
ACT		1,000	0,980	0,969	0,945	0,958	0,679	0,839	0,615	0,636	0,621	0,645	0,580	0,605	<b>0,269</b>	-0,559	<b>-0,389</b>	<b>0,319</b>	
FLN			1,000	0,986	0,968	0,973	0,696	0,893	0,646	0,675	0,646	0,680	0,617	0,651	<b>0,241</b>	-0,546	<b>-0,331</b>	<b>0,299</b>	
PHE				0,983	0,973	0,985	0,671	0,871	0,602	0,629	0,608	0,636	0,575	0,606	<b>0,171</b>	-0,484	<b>-0,275</b>	<b>0,282</b>	
ANT				1,000	0,973	0,985	0,692	0,908	0,621	0,651	0,631	0,656	0,593	0,627	<b>0,215</b>	-0,507	<b>-0,280</b>	<b>0,249</b>	
FL					1,000	0,991	0,750	0,881	0,680	0,704	0,689	0,705	0,647	0,672	<b>0,240</b>	-0,590	<b>-0,315</b>	<b>0,208</b>	
PY						1,000	0,755	0,886	0,681	0,704	0,692	0,707	0,650	0,673	<b>0,180</b>	-0,564	<b>-0,311</b>	<b>0,276</b>	
BAA							1,000	0,591	0,978	0,964	0,990	0,972	0,953	0,912	<b>0,242</b>	-0,791	<b>-0,400</b>	<b>0,304</b>	
CHR								1,000	0,546	0,597	0,545	0,587	0,515	0,574	<b>0,130</b>	<b>-0,386</b>	<b>-0,224</b>	<b>0,231</b>	
BBF									1,000	0,984	0,995	0,991	0,974	0,934	<b>0,255</b>	-0,803	-0,449	<b>0,368</b>	
BKF										1,000	0,984	0,998	0,992	0,980	<b>0,163</b>	-0,756	-0,457	<b>0,325</b>	
BAP											1,000	0,991	0,978	0,940	<b>0,230</b>	-0,786	-0,427	<b>0,326</b>	
ICDP												1,000	0,989	0,969	<b>0,201</b>	-0,770	-0,456	<b>0,339</b>	
DAHA													1,000	0,986	<b>0,114</b>	-0,732	-0,450	<b>0,316</b>	
BGHIP														1,000	<b>0,038</b>	-0,683	-0,463	<b>0,293</b>	
TSP															1,000	-0,507	<b>-0,142</b>	<b>-0,248</b>	
T																1,000	0,611	<b>-0,297</b>	
V																	1,000	-0,439	
RH																			1

TSP: Toplam askıda partikül madde

T: Sıcaklık

V: Rüzgar hızı

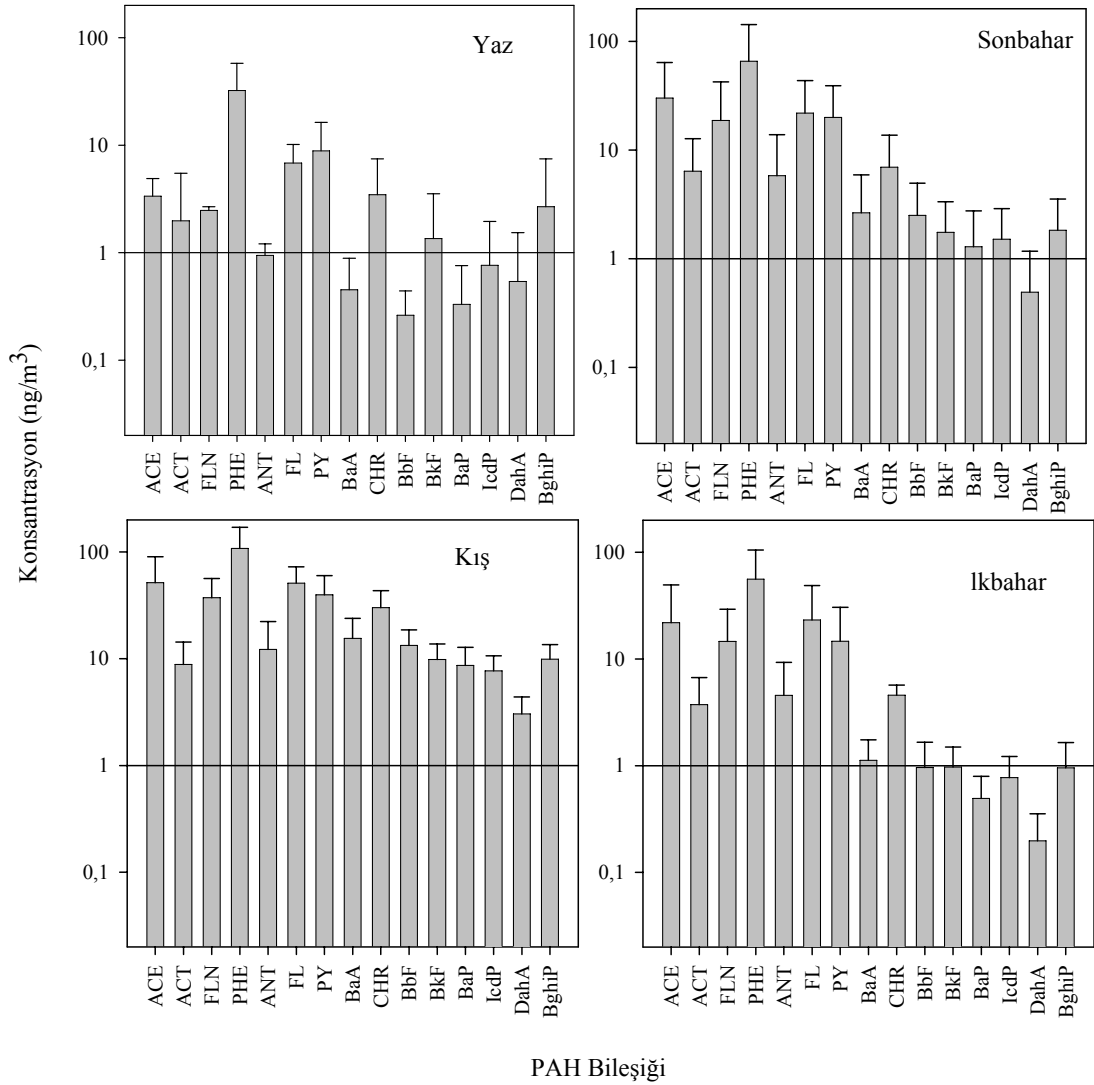
RH: Bağıl nem

Not: Açık olarak gösterilen değerler %5'e göre önemli olan değerlerdir.



#### 4.1.1.2 POSB’nde Mevsimlere Göre PAH Konsantrasyon Salmımları

POSB örnekleme noktasında tüm PAH bileşikleri için en küçük konsantrasyon değeri yaz ( $55 \pm 40 \text{ ng/m}^3$ ) mevsiminde ölçülmüştür. Bunu sırası ile ilkbahar ( $148 \pm 132 \text{ ng/m}^3$ ), sonbahar ( $187 \pm 202 \text{ ng/m}^3$ ) ve kış ( $645 \pm 588 \text{ ng/m}^3$ ) mevsimi takip etmektedir. Kış mevsiminde mevcut kaynaklara ilave olarak evsel ısınmadan kaynaklanan kirleticiler de eklenmektedir. Bahar mevsimlerinde de hava sıcaklığına bağlı olarak yine evsel ısınmadan kaynaklanan kirleticiler atmosfere verilebilmektedir. Her mevsimin ortalama toplam PAH dağılımları Şekil 4.4.’de verilmektedir.



Şekil 4.4. POSB’ndeki Mevsimsel Ortalama Toplam PAH Konsantrasyonları

Şekil 4.4.'de her mevsim için baskın olan PAH türleri görülmektedir. Baskın olan PAH türleri yaz mevsiminde PHE, PY ve FL, sonbahar ve kış mevsiminde PHE, ACE, FL, PY ve FLN, ilkbaharda da PHE, FL, ACE, PY ve FLN'dir. Bu sonuçlardan dört mevsimde de baskın olan PAH türlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Ancak konsantrasyon seviyeleri farklıdır. Örneğin PHE'in konsantrasyonu kış/yaz 4,5, kış/ilkbahar 1,9, kış/sonbahar oranı 1,6'dır. Yaz mevsiminde konsantrasyon seviyesi ( $55 \pm 40 \text{ ng/m}^3$ ) diğer mevsimlere göre daha düşük olduğundan baskın PAH türü sayısı daha az belirlenmiştir ve bunları diğer mevsimlerdeki PAH türleri ile örtüşmektedir.

#### 4.1.1.3. Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması

Yarı uçucu organik bileşiklerin havadaki konsantrasyonları ortam sıcaklığı ile ilişkili olabilmektedir (Lee ve Jones 1999, Cortes ve ark. 1998, Sofuoğlu ve ark. 2001). Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz faz konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak açıklanmaktadır.

$$\ln P = (-\Delta H_v / R)(1/T) + \text{sabit}, \quad (4.1)$$

P= Yarı uçucu organik bileşiğin gaz faz kısmi basıncı (atm),

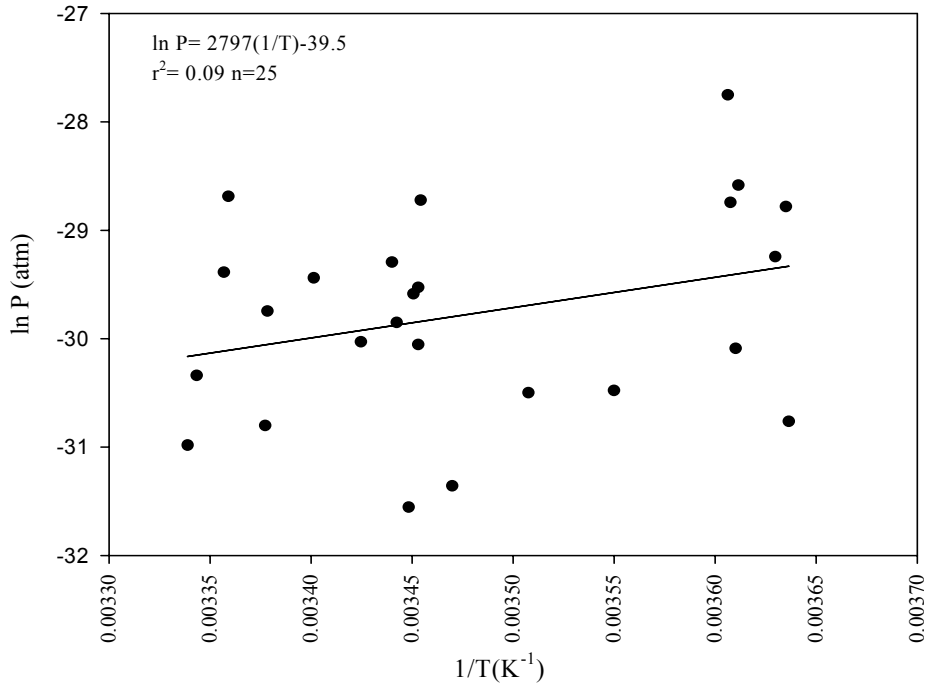
$\Delta H_v$ = Buharlaşma entalpisi (kJ/mol),

R= Gaz sabiti,

T= Örnekleme periyodunda ortalama atmosferik sıcaklık (K)

Şekil 4.5.'de POSB için toplanan örneklerin gaz faz PAH konsantrasyonlarının sıcaklık ile ilişkisi gösterilmiştir.

Önceki çalışmalarda (Sofuoğlu ve ark. 2001, Sitaras ve ark. 2004) toplam PAH'lar için  $\ln P$  &  $1/T$  Clausius-Clapeyron diagramında eğim değeri negatif (-8503, -4650) çıkarken bu çalışma kapsamında pozitif (2797) çıkmıştır. Düşük eğim değerleri PAH kaynaklarının uzak olduğuna, yüksek eğim değerleri de PAH kaynaklarının yakın olduğuna işaret etmektedir (Sofuoğlu ve ark. 2001). Şekil 4.5'de eğim değerinin pozitif çıkmasının ana sebebi, örnekleme noktasında buharlaşmadan ziyade diğer kaynaklardan atmosfere verilen PAH kaynaklarının etkili olmasıdır.



Şekil 4.5. POSB’nde Ölçülen Gaz Faz PAH’lar İçin Clausius-Clapeyron Diagramı

#### 4.1.1.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları

PAH’lar gaz ve partikül fazlar arasında dağılabilen yarı uçucu organik bileşiklerdir. Gaz ve partikül dağılımı PAH’ların davranışlarını, taşınımını ve giderilmelerini etkileyen önemli bir mekanizmadır (Junge 1977, Bidleman ve ark. 1986, Pankow 1987, Bidleman 1988, Taşdemir ve ark. 2004, Dachs ve Eisenreich 2000, Vardar ve ark. 2004). PAH’ların gaz/partikül dağılımı ıslak ve kuru çökelmeyi önemli derecede etkiler. Dengede fazlar arasında kütlelerin dağılımı denklem 2.15’de verildiği gibi bir dağılım katsayısı ( $K_p$   $m^3/\mu g$ ) ile açıklanabilir. Dağılım katsayısı ile  $P_L^0$  (Bir bileşiğin yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı) arasında doğrusal ilişki kurulduğunda denklem 2.16 oluşturulur. Denklem 2.16’ya göre PAH türleri için  $\log K_p$ ’ye karşı  $\log P_L^0$ ’ler (Tablo 4.3) grafiğe geçirilerek  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.6). POSB için  $\Sigma PAH$  konsantrasyonları gaz fazda  $0,02-84$   $ng/m^3$ , partikül fazda  $0,3-28$   $ng/m^3$  arasında değişmektedir.

Şekil 4.6’da POSB’nden alınan örneklerin  $\log K_p$ ’ye karşı  $\log P_L^0$  değerleri görülmektedir.  $m_r$ ,  $P_L^0-K_p$  grafiğinin eğim değeridir. Denge şartlarında ve örnekleme hatasının (insandan kaynaklanan) olmaması durumunda  $m_r = -1$ ’dir. Sincik ve

arkadaşlarına (1998) göre hem adsorpsiyon hem de absorpsiyon durumlarında  $m_r$  eğim değeri aşağıdaki kabullerle  $-1$ 'e yakın olur;

- adsorpsiyon yaklaşımı için desorpsiyon ve buharlaşma entalpileri arasındaki fark ve bir bileşik sınıfı için adsorpsiyona elverişli bölge sayısı sabit kalmalıdır,
- absorpsiyon yaklaşımında, aktivite katsayıları bir bileşik sınıfı için sabit kalmalıdır,
- desorpsiyon ve buharlaşma entalpileri arasındaki farkın bir bileşik sınıfı için sabit kalması beklenir ancak bunlar benzer atmosferik koşullar altında bütün atmosferik partiküller için kesin doğru değildir.

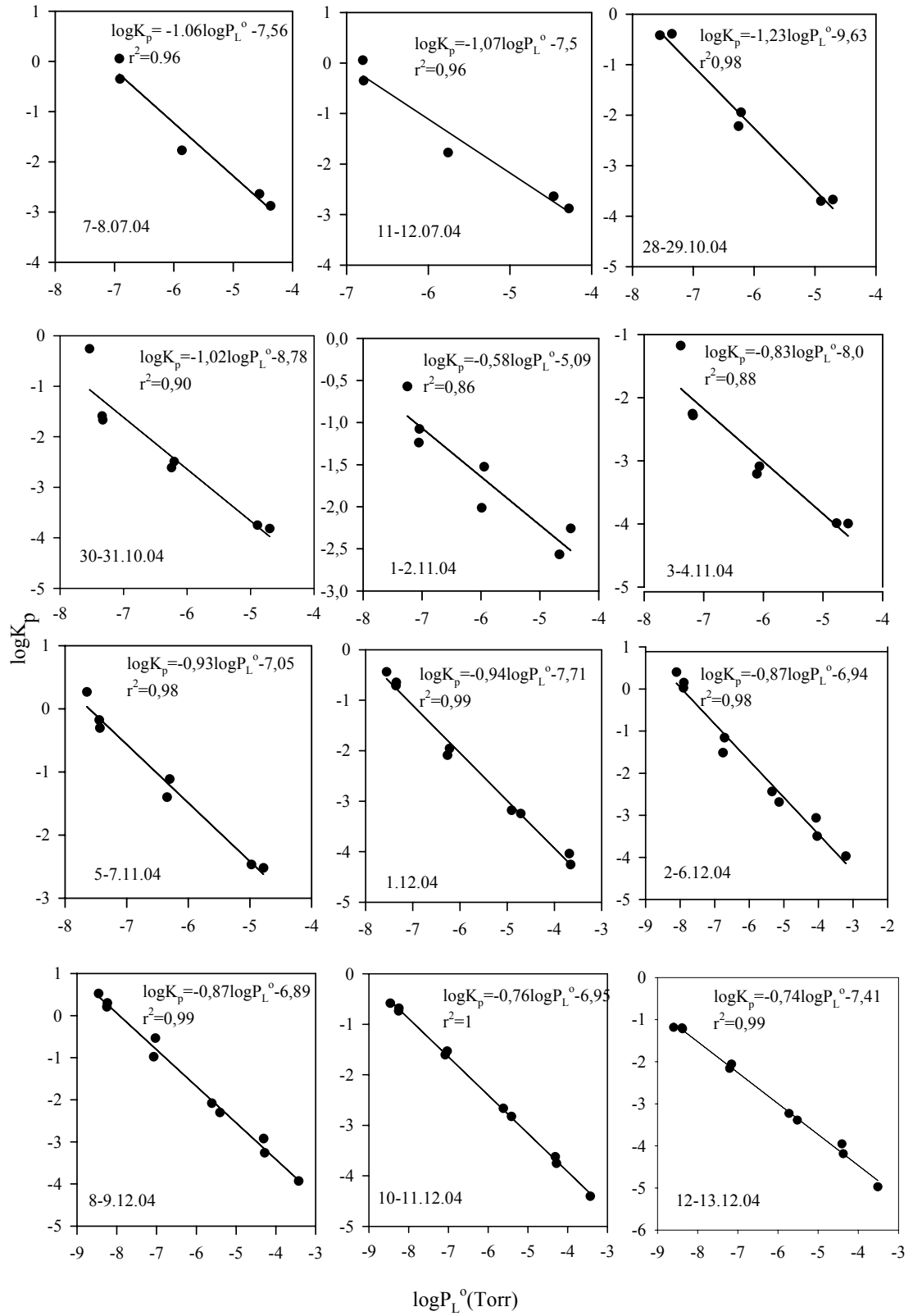
Partikül-gaz bölüşümü dengeye ulaştığında eğim teorik olarak  $-1$ 'e yaklaşır (Pankow, 1994). Lee ve Jones (1999) ve Oh ve ark. (2001) da eğimdeki değişikliğin çevre sıcaklığı ve TSP'deki değişiklikler yüzünden olduğunu rapor etmişlerdir.

$b_r$ ,  $P_L^0$ - $K_p$  grafiğindeki doğruyu kestiği noktadır. Eğim ( $m_r$ ) ortalama olarak  $-0,87$  ( $-0,57$ -  $(-1,2)$ ), doğruyu kestiği nokta ( $b_r$ ) da  $-7,2$  ( $-2,2$ -  $(-11,4)$ ) olarak bulunmuştur. Ayrıca bulunan  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri Tablo 2.5'de verilen literatür değerlerinin ( $m_r = (0,59$ -  $0,98)$ ,  $b_r = -5,08$ -  $(-9,06)$ ) arasında kalmaktadır.

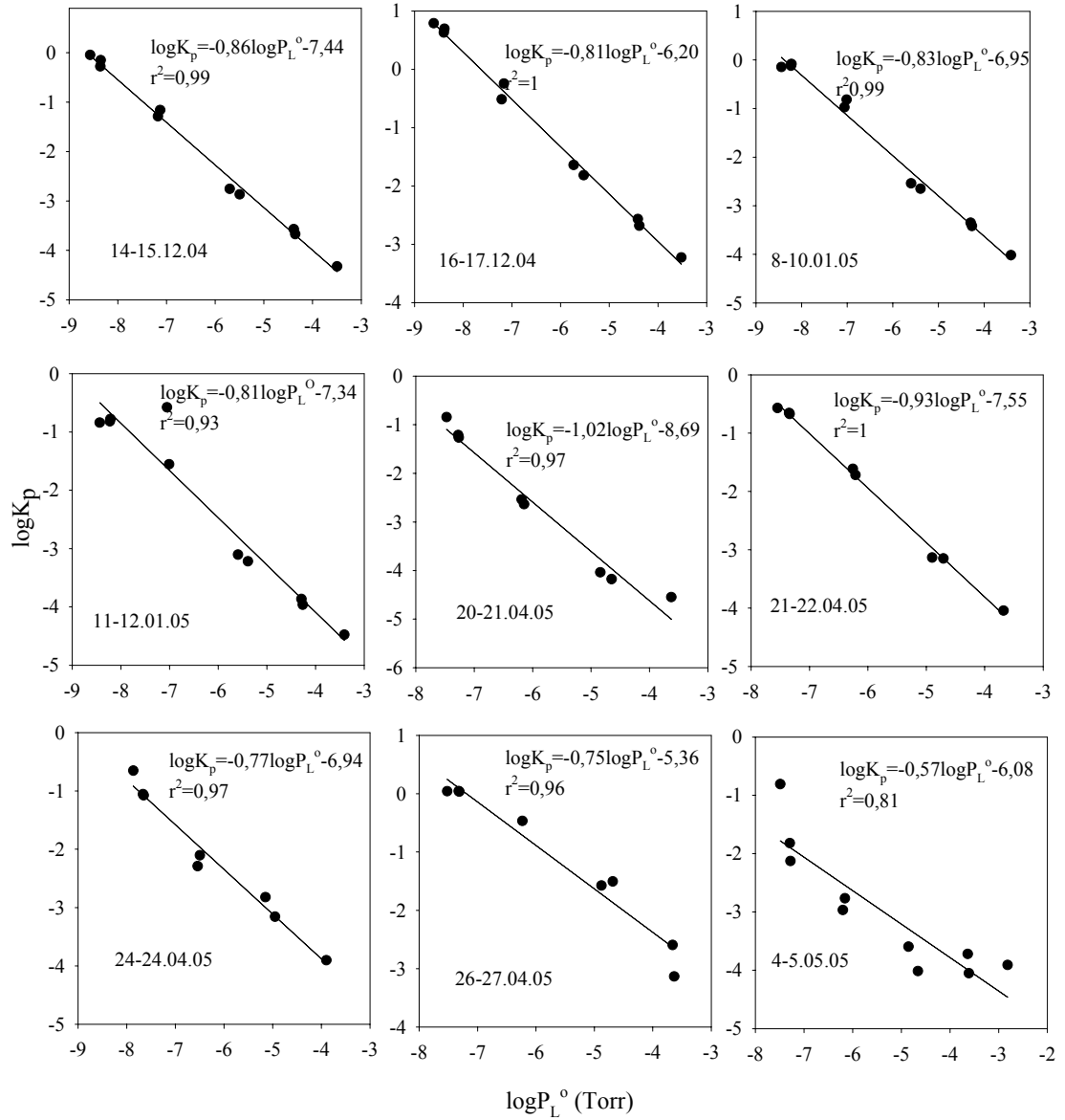
Deneysel dağılım katsayısı ( $K_p$ ) (Denklem 2.15),  $K_{OA}$ 'ya (Denklem 2.10, okt.) ve  $K_{SA}+K_{OA}$ 'ya bağlı modellerle (Denklem 2.13, okt.+soot) fluorene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene ve chrysene bileşikleri için belirlenmiş ve Şekil 4.7'de verilmiştir.  $K_p$ 'nin hesaplanmasında kullanılan değerler Tablo 4.4'de verilmektedir.  $f_{OM}$  ve  $f_{EC}$  değerleri bizim çalışma bölgelerimize benzeyen bölgelerde yapılmış çalışmalardan alınmıştır (Harner ve Bidleman 1998).

Tablo 4.3. Bazı PAH türleri için  $P_L^0$  değerleri

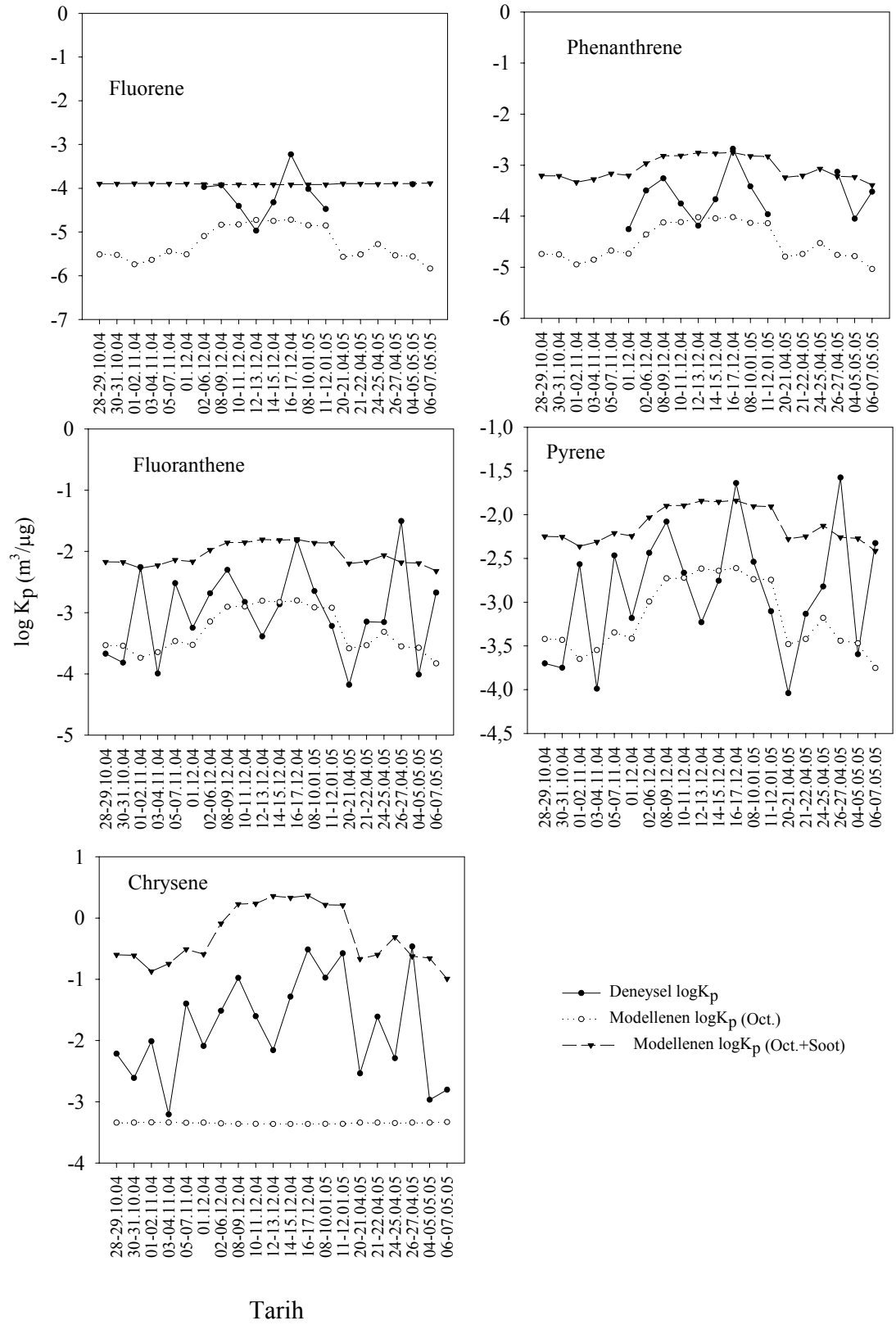
Bileşik	$P_L^0$
FLN	0,002631
PHE	0,000445
ANT	0,000421
FL	4,28E-05
PY	2,77E-05
BaA	1,51E-06
CHR	1,37E-06
BbF	1,24E-07
BkF	1,21E-07
BaP	7,75E-08



Şekil 4.6. POSB’nde Elde Edilen  $\log K_p$ ’ye Karşı  $\log P_L^\circ$  Uygulamaları



Şekil 4.6. (Devam) POSB'nde Elde Edilen  $\log K_p$ 'ye Karşı  $\log P_L^0$  Uygulamaları

Şekil 4.7. POSB'nde Deney ve Modelle Elde Edilen K<sub>p</sub> Değerleri

Tablo 4.4.  $K_p$ 'nin Hesaplanmasında Kullanılan Değerler (25 °C)

Bileşikler	$\log K_{ow}^a$	$\log K_{sw}^b$	$\Delta H^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^b$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\rho_{oct}^c$ (kg L <sup>-1</sup> )	$H^d$ (atm.L/mol)	R (atm.L/mol.K)	$f_{OM}$	$f_{EC}$
Fluorene	4.18	7.1 <sup>c</sup>	58.2 <sup>f</sup>		0.82	0.118	0,082	0,15	0,05
Phenantrene	4.57	7.1	47.3	0.106	0.82	0.105	0,082	0,15	0,05
Fluoranthene	5.22	7.8	38.7	0.07	0.82	0.009	0,082	0,15	0,05
Pyrene	5.18	7.7	42.9	0.084	0.82	0.017	0,082	0,15	0,05
Chrysene	5.86	8.5	100.9	0.268	0.82	0.007	0,082	0,15	0,05

<sup>a</sup> Weiss 2000

<sup>b</sup> Dachs ve Eisenreich 2000

<sup>c</sup> Vardar ve ark. 2004

<sup>d</sup> Poor ve ark. 2004

<sup>e</sup> Bucheli ve Gustafsson 2000

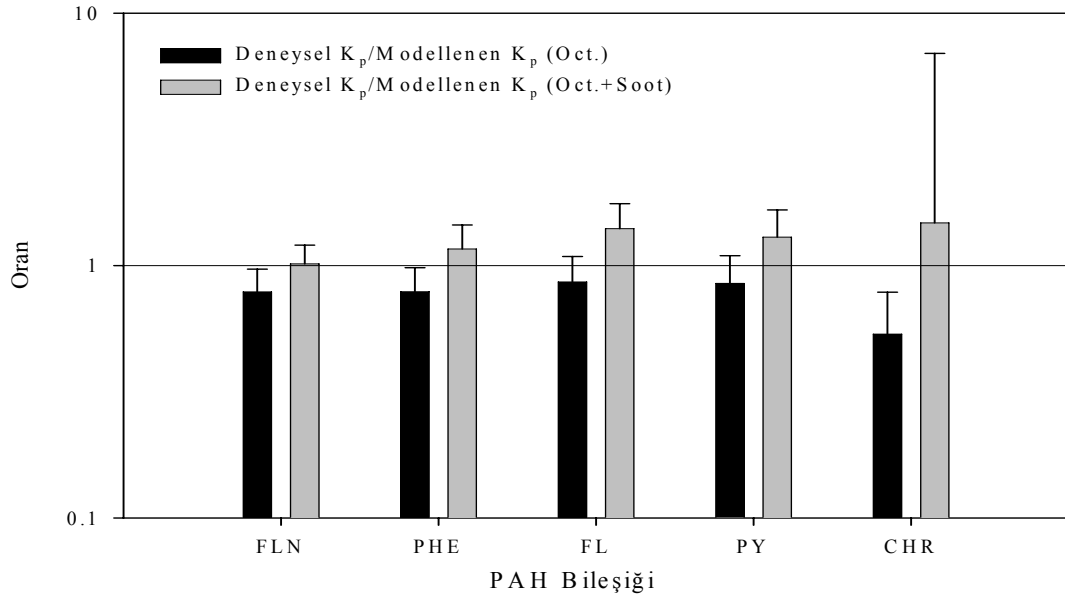
<sup>f</sup> Vardar, kişisel iletişim, 2006.

Deneysel  $K_p$  ve oktanola bağlı model yaklaşımında is-oktanola (Soot-oktanol) ( $K_p$ , Okt.+Soot) göre daha iyi ve birbirine daha yakın dağılım katsayıları elde edilmiştir.

Pilot Organize Sanayi Bölgesi'ndeki örnek alma noktası ana yol ve evsel yerleşime yakındır. Bu nedenle PAH'ların dinamiği kompleks ve PAH bileşiğinin önemli bir fraksiyonu atmosfere yeni girmektedir. Yanma sonucu oluşan aerosol halindeki yarı uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon ve desorpsiyonu dengeye ulaşabilmesi saatler alabilir ve elementel karbonu kaplayan sıvı bir organik fazın olduğuna bağlanabilir (Strommen ve Kamens 1999, 1997, Dachs ve Eisenreich 2000). Bu da gaz/partikül dağılımını etkileyebilir.  $K_p$  değerlerindeki bu denli salınım PAH kaynaklarının çok yakın olmasından dolayı henüz dengeye ulaşmadığını göstermektedir. Şekil 4.8'de deney ve modellerle elde edilen  $K_p$  ( $K_p$ , Oct. Ve  $K_p$  Oct.+Soot) değerlerinin oranları gösterilmektedir.

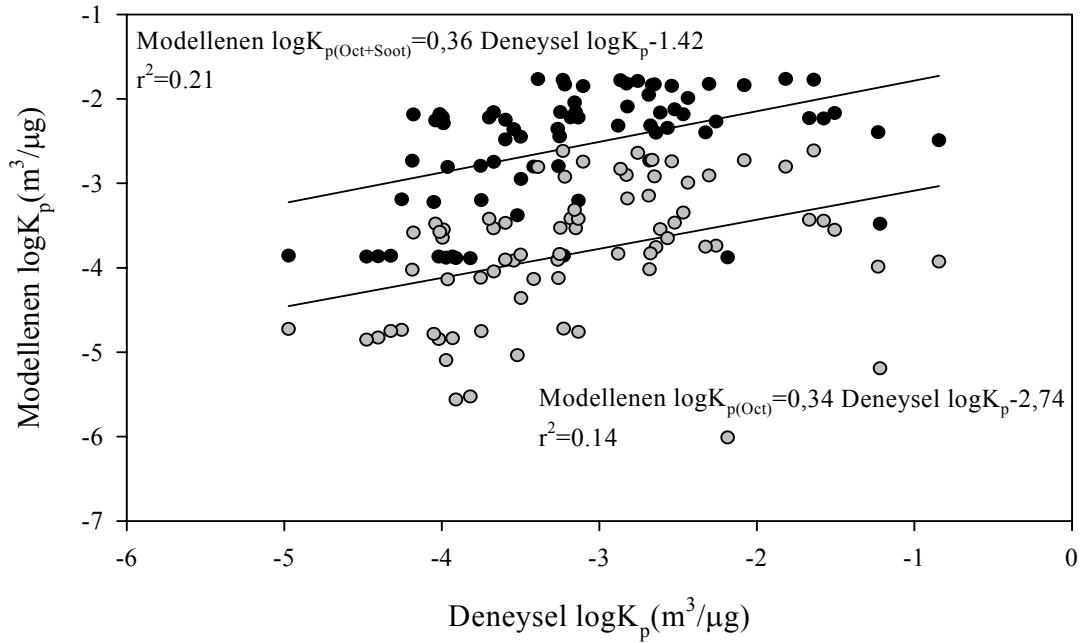
Deneysel ve modellerle elde edilen bölüşüm katsayılarının birbirine eşit olması durumunda oranları 1 olmalıdır.  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Oct.})$  oranları 0,53 (Chrysene) ile 0,86 (Fluoranthene) arasında değişmekte olup ortalama  $0,76 \pm 0,13$  değerini almaktadır.  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Oct+Soot})$  oranları 1,02 (Fluorene) ile 1,40 (Fluoranthene) değerlerini almakta olup ortalama  $1,07 \pm 0,36$ 'dır.





Şekil 4.8. POSB’nde Deney Ve Modelle Elde Edilen  $K_p$  Değerlerinin Oranları

Bütün örneklerin FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için deneysel ve modellerle ((Oct.), (Oct.+Soot) elde edilen  $K_p$  değerleri arasındaki korelasyon Şekil 4.9’da verilmektedir. İki  $K_p$  değeri arasında önemli bir korelasyon bulunmuştur ( $p < 0,001$ ).

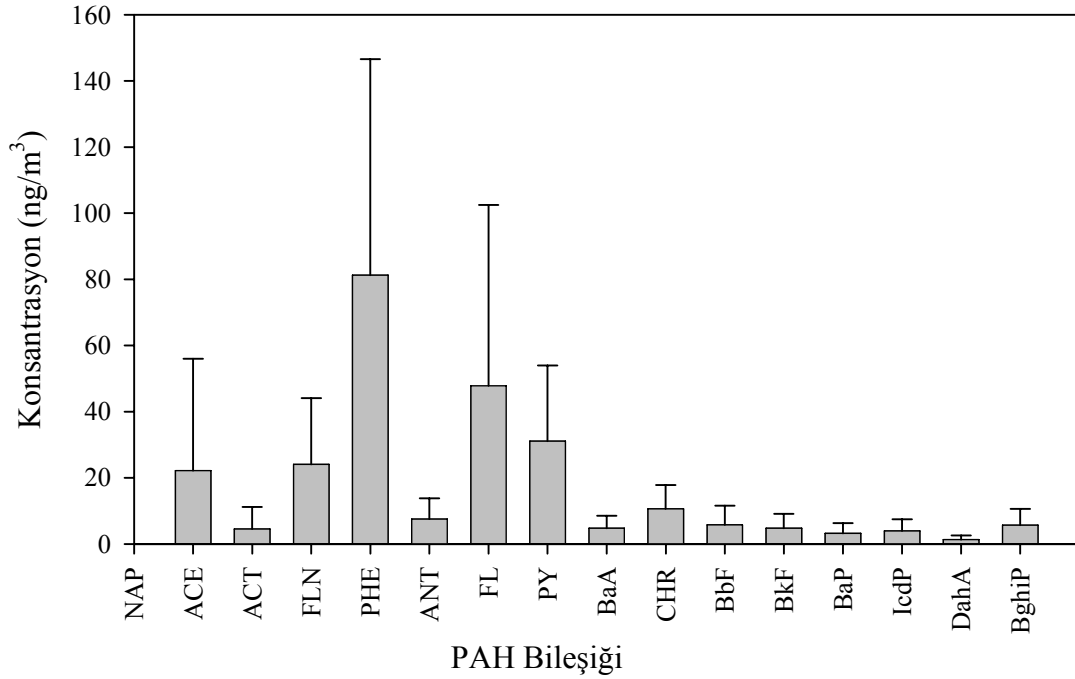


Şekil 4.9. Deneysel  $\log K_p$  ve modellenen  $\log K_p$  değerlerinin regresyonu

#### 4.1.2 BUTAL Örnekleme Noktası

##### 4.1.2.1 PAH Konsantrasyon Seviyeleri

BUTAL genellikle trafikten kaynaklanan PAH türlerini yansıtmaktadır. Ölçülen ortalama toplam PAH (gaz+partikül) konsantrasyonları  $1,3 \pm 1,3 \text{ ng/m}^3$  (Dibenzo(ah)anthracene) ile  $81,3 \pm 65,3 \text{ ng/m}^3$  (Phenanthrene) arasında değişmektedir. On altı PAH türü için ortalama toplam PAH konsantrasyonu  $456 \pm 524 \text{ ng/m}^3$ 'dür (Şekil 4.10) (Taşdemir ve Esen 2006). Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları sırasıyla  $424 \pm 537 \text{ ng/m}^3$  ve  $44 \pm 39 \text{ ng/m}^3$ 'dür. Trafikten kaynaklanan PAH seviyelerini gösteren çalışmalardan örnekler Tablo 4.5.'de verilmektedir.



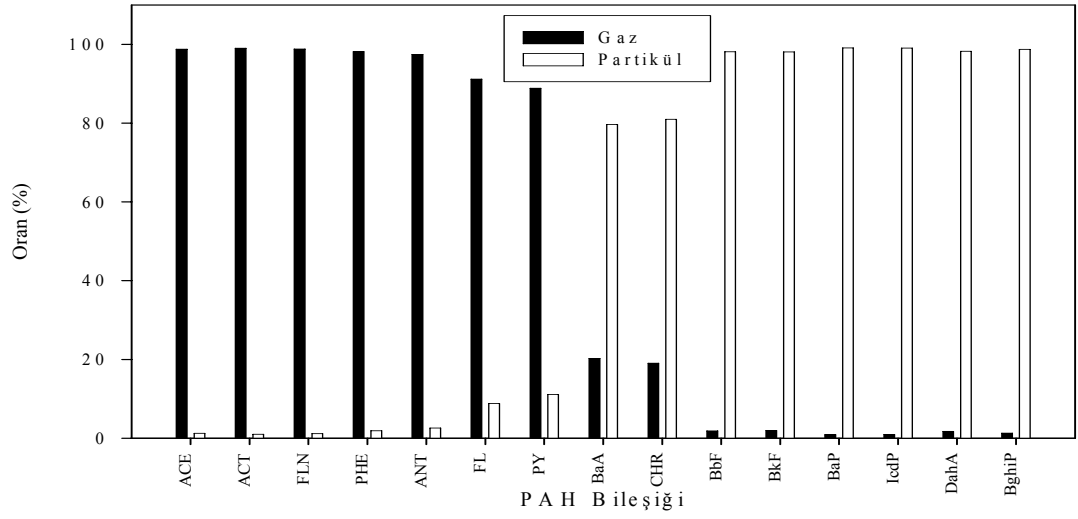
Şekil 4.10. BUTAL örnekleme noktasındaki PAH bileşiklerinin toplam ortalama konsantrasyonları

Toplam PAH konsantrasyonlarında acenaphthene, fluorene, phenanthrene, fluoranthene ve pyrene gibi uçucu olan türler baskındır. Bu PAH bileşikleri ağırlıklı olarak gaz fazda olup toplam PAH'ların yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır. Şekil 4.11'de PAH türlerinin gaz/partikül oranları gösterilmektedir.

Tablo 4.5. Trafik Bölgelerinde Ölçülen PAH Konsantrasyonları (ng/m<sup>3</sup>)

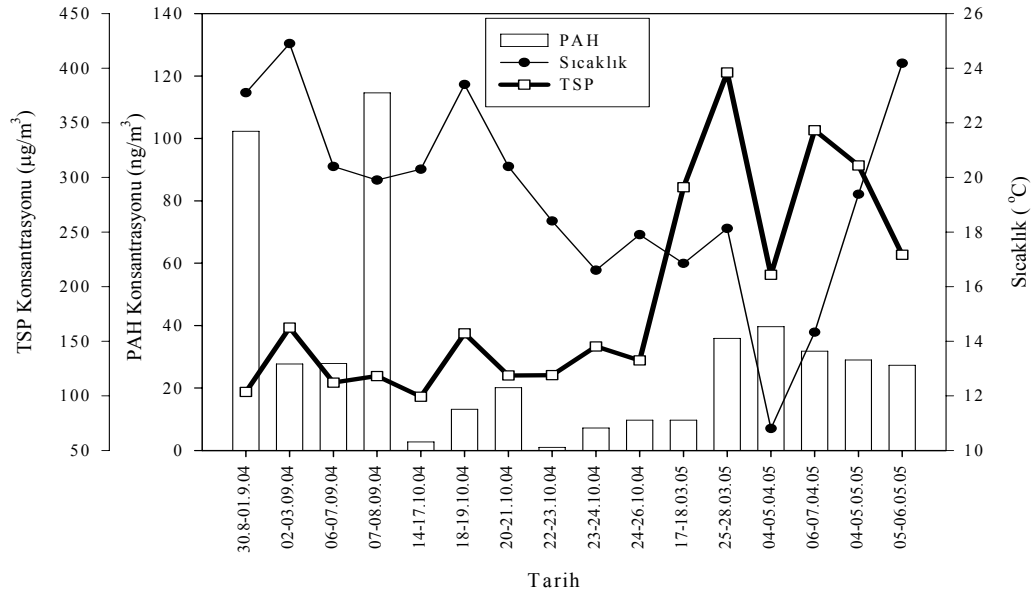
PAH Bileşiği	Smith ve Harrison 1995	Nielsen ve ark. 1996	Lee ve ark. 2001	Castellano ve ark. 2003	Sitaras ve ark.2004
NAP	117,0		993,1		
ACT	95,2		4,8		13,1
ACE	114,0		8,4		12,1
FLN	167,0		17,5	0,21	28,0
PHE	333,0	2,4	34,8	0,21	39,2
ANT	51,1	0,6	3,3	0,05	15,6
FL	47,5	5,6	8,1		13,5
PY	55,3	7,3	7,5	0,4	11,4
BaA	14,0	4,1	0,6	0,5	
CHR	25,8		1,4	0,6	
BbF	11,6				
BkF	5,4			2,2	
PER					
BaP	12,7	4,4	0,5	0,5	
IND	21,5	4,5	0,7	0,8	
BghiP	35,2	8,0	0,9	1,4	
ΣPAH	1106,3	36,9	1081,6	6,9	132,9
Yer	Birmingham, İngiltere	Kopenhag, Danimarka	Hong-Kong, Çin	Las Palmas, İtalya	Atina, Yunanistan
Periyot	-	Ocak-Mart 92	Nisan 1999	Temmuz 99- Haziran 2000	Aralık 97- Haziran98

Şekil 4.12 örnekleme süresince toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değişimleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Toplam PAH konsantrasyonları ile sıcaklık arasında çok düşük bir korelasyon ( $r^2=0.02$ ,  $p>0,05$ ) bulunmuştur. Değişik kaynakların etkisi yüzünden rüzgar yönü ortam havasındaki PAH seviyelerini etkilemektedir (Odabaşı 1998). Örnekleme süresince PAH konsantrasyonu ve sıcaklığın



Şekil 4.11. BUTAL örnekleme noktasındaki PAH türleri ve gaz/partikül oranları

yanısıra TSP konsantrasyonları da ölçülmüştür. TSP konsantrasyonları ortalama  $191 \pm 96 \mu\text{g}/\text{m}^3$  değerini alırken,  $99-396 \mu\text{g}/\text{m}^3$  değerleri arasında salınım göstermiştir. Tablo 4.6'da PAH konsantrasyonları, meteorolojik veriler ve TSP arasındaki korelasyon değerlerini vermektedir.



Şekil 4.12. BUTAL örnekleme noktasındaki toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değerleri

Tablo 4.6 BUTAL Örnekleme Noktasındaki Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri

	ACE	ACT	FLN	PHE	ANT	FL	PY	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	ICDP	DAHA	BGHIP	TSP	T	V	RH	
ACE	1	0,921	0,710	0,688	<b>0,533</b>	<b>0,362</b>	<b>0,493</b>	<b>-0,350</b>	<b>-0,258</b>	<b>-0,388</b>	<b>-0,392</b>	<b>-0,355</b>	<b>-0,387</b>	<b>-0,372</b>	<b>-0,392</b>	<b>-0,333</b>	0,858	<b>-0,247</b>	<b>0,578</b>	
ACT		1,000	0,658	0,634	<b>0,474</b>	<b>0,489</b>	<b>0,615</b>	<b>-0,344</b>	<b>-0,171</b>	<b>-0,383</b>	<b>-0,384</b>	<b>-0,346</b>	<b>-0,372</b>	<b>-0,367</b>	<b>-0,365</b>	<b>-0,310</b>	0,728	<b>-0,030</b>	0,500	
FLN			1,000	0,983	0,952	0,836	0,861	<b>-0,132</b>	<b>0,039</b>	<b>-0,286</b>	<b>-0,275</b>	<b>-0,301</b>	<b>-0,292</b>	<b>-0,306</b>	<b>-0,296</b>	<b>-0,354</b>	<b>0,413</b>	<b>0,040</b>	<b>0,207</b>	
PHE				1,000	0,979	0,859	0,887	<b>-0,060</b>	<b>0,109</b>	<b>-0,238</b>	<b>-0,217</b>	<b>-0,243</b>	<b>-0,238</b>	<b>-0,257</b>	<b>-0,230</b>	<b>-0,290</b>	<b>0,432</b>	<b>0,023</b>	<b>0,167</b>	
ANT					1,000	0,887	0,881	<b>0,023</b>	<b>0,187</b>	<b>-0,177</b>	<b>-0,150</b>	<b>-0,191</b>	<b>-0,177</b>	<b>-0,203</b>	<b>-0,167</b>	<b>-0,233</b>	<b>0,281</b>	<b>0,080</b>	<b>0,041</b>	
FL						1,000	0,982	<b>0,089</b>	<b>0,335</b>	<b>-0,104</b>	<b>-0,074</b>	<b>-0,118</b>	<b>-0,093</b>	<b>-0,133</b>	<b>-0,072</b>	<b>-0,179</b>	<b>0,059</b>	<b>0,347</b>	<b>-0,115</b>	
PY							1,000	<b>0,110</b>	<b>0,352</b>	<b>-0,073</b>	<b>-0,045</b>	<b>-0,073</b>	<b>-0,061</b>	<b>-0,093</b>	<b>-0,040</b>	<b>-0,190</b>	<b>0,182</b>	<b>0,246</b>	<b>-0,046</b>	
BAA								1,000	0,956	0,957	0,972	0,966	0,961	0,956	0,962	<b>0,349</b>	<b>-0,417</b>	<b>-0,141</b>	-0,704	
CHR									1,000	0,867	0,891	0,882	0,879	0,863	0,886	<b>0,340</b>	<b>-0,417</b>	<b>-0,003</b>	-0,699	
BBF										1,000	0,997	0,989	0,999	0,998	0,993	<b>0,260</b>	<b>-0,373</b>	<b>-0,113</b>	-0,662	
BKF											1,000	0,992	0,999	0,996	0,997	<b>0,300</b>	<b>-0,381</b>	<b>-0,118</b>	-0,672	
BAP												1,000	0,992	0,996	0,987	<b>0,344</b>	<b>-0,365</b>	<b>-0,204</b>	<b>-0,630</b>	
ICDP													1,000	0,997	0,997	<b>0,292</b>	<b>-0,371</b>	<b>-0,110</b>	-0,658	
DAHA														1,000	0,991	<b>0,283</b>	<b>-0,363</b>	<b>-0,160</b>	<b>-0,644</b>	
BGHIP															1,000	<b>0,298</b>	<b>-0,356</b>	<b>-0,082</b>	-0,663	
TSP																1,000	<b>-0,368</b>	<b>-0,387</b>	<b>0,033</b>	
T																	1,000	<b>-0,172</b>	<b>0,604</b>	
V																		1,000	<b>-0,423</b>	
RH																				1

TSP: Toplam askıda partikül madde

T: Sıcaklık

V: Rüzgar hızı

RH: Bağıl nem

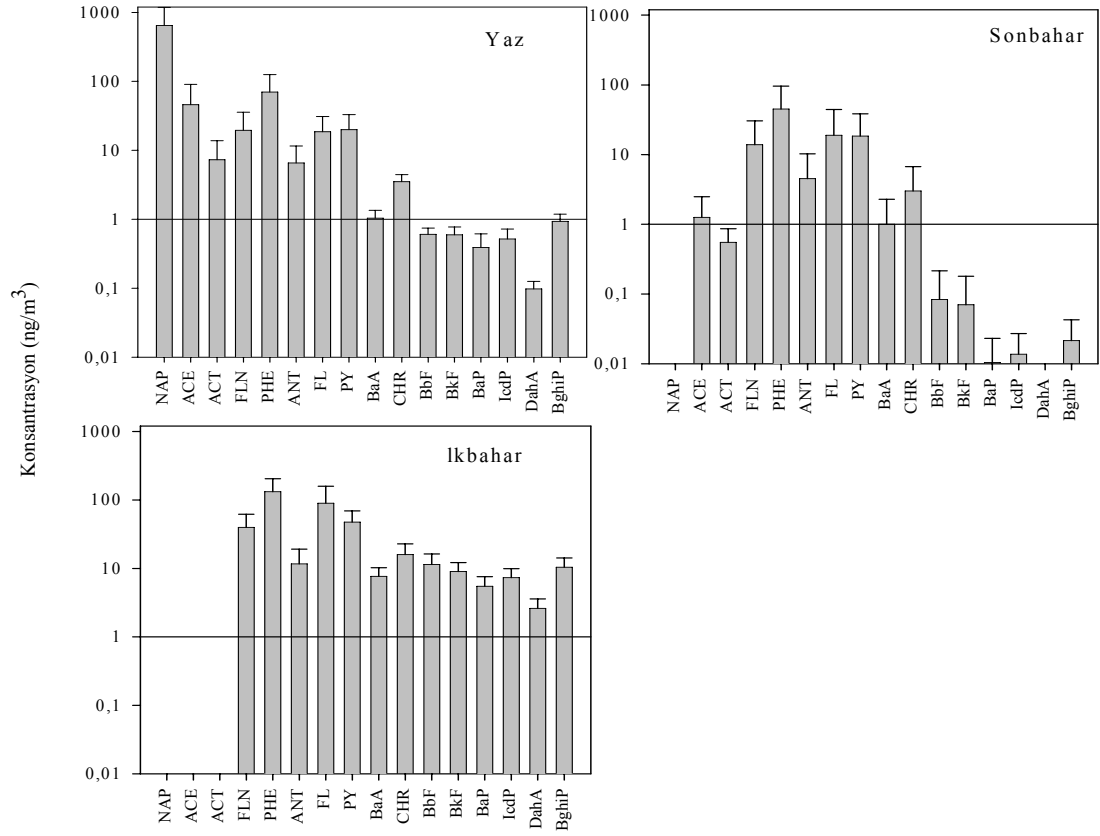
Not: Açık olarak gösterilen değerler %5'e göre önemli olan değerlerdir.

#### 4.1.2.2 Mevsimlere Göre PAH Konsantrasyon Salınımları

BUTAL bölgesinde hava koşullarının uygun olmaması sebebi ile kış mevsiminde örnek alınamamıştır. Diğer mevsimler için PAH konsantrasyon değerleri sonbahar ( $97\pm 106$  ng/m<sup>3</sup>), ilkbahar ( $360\pm 136$  ng/m<sup>3</sup>) ve yaz ( $1090\pm 749$  ng/m<sup>3</sup>) mevsimleri için ölçülmüştür. Örneklenen diğer bölgeler incelendiğinde en düşük PAH konsantrasyon değerleri yazın ölçülürken BUTAL'de en yüksek konsantrasyon değeri yazın ölçülmüştür. BUTAL trafikten kaynaklanan kirliliği yansıttığı için PAH kaynağı açısından mevsimsel bir değişiklik bariz olarak gözlenmemektedir. Örneklemeler yağışın olmadığı dönemlerde yapıldığından bahar mevsimlerinde yağışın olması ile atmosferdeki PAH'lar yıkanmakta ve ardından örnekleme yapıldığından konsantrasyon seviyeleri yaz mevsimine göre daha düşük bulunmuştur. Şekil 4.13 incelendiğinde, mevsimlere göre baskın olan PAH türleri sonbahar ve ilkbaharda PHE, FL, PY ve FLN'dır. Yaz mevsiminde ise NAP, PHE, ACE, PY ve FLN'dır. NAP en uçucu PAH bileşiğidir ve ana kaynağı trafiktir (Lee ve ark. 2001). Fazla uçucu olmasından dolayı atmosferde en çabuk bozunan bileşiktir.

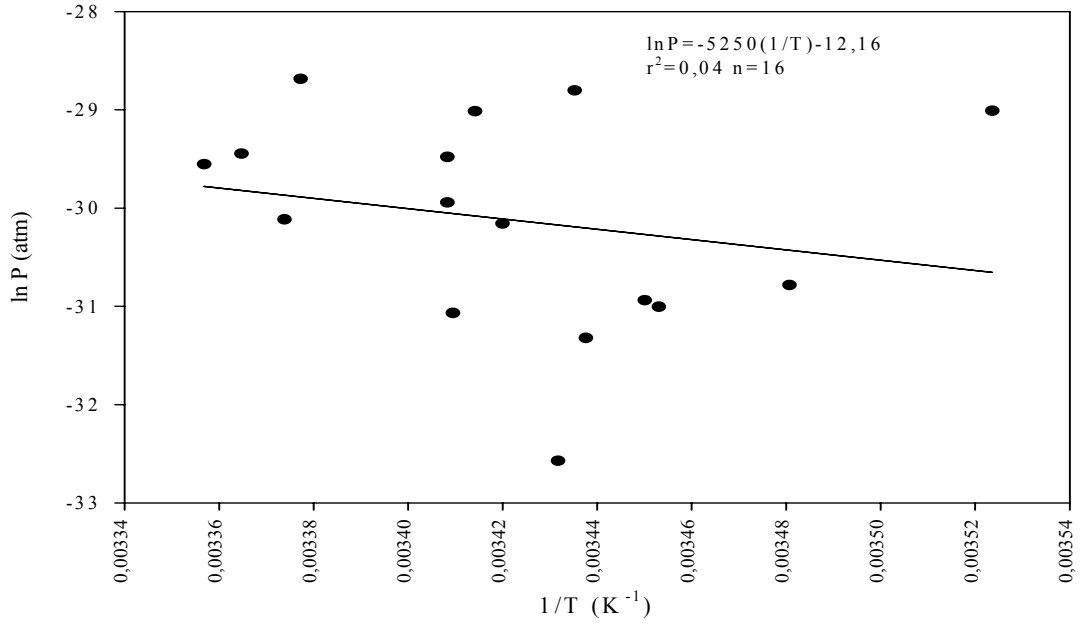
#### 4.1.2.3 Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması

BUTAL örnekleme noktası için PAH bileşiklerinin gaz faz konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki Clausius- Clapeyron denklemi kullanılarak Şekil 4.14 yardımı ile açıklanmaya çalışılmıştır. POSB bölgesinden farklı olarak BUTAL örnekleme noktasında eğim değeri negatif yüksek bir değer çıkmıştır. Bulunan değer (-5250) daha önce yapılan çalışmalarla bir paralellik göstermektedir (Sofuoğlu ve ark. 2001, Sitaras ve ark. 2004). İstatistiksel olarak da  $\ln P$  &  $1/T$  arasındaki ilişki önemsiz ( $p>0,01$ ) çıkmıştır.



PAH Bileşigi

Şekil 4.13. BUTAL örnekleme noktasındaki mevsimsel PAH konsantrasyonları



Şekil 4.14. BUTAL örnekleme noktasındaki gaz faz PAH'lar için Clausius-Clapeyron diagramı

#### 4.1.2.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları

BUTAL örnekleme noktası her bir PAH türü için  $\log K_p$ 'ye karşı  $\log P_L^0$ 'lar grafiğe geçirilerek  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.15). Toplam PAH konsantrasyonları gaz fazda  $0,02-536 \text{ ng/m}^3$  ( $424 \pm 537 \text{ ng/m}^3$ ), partikül fazda  $0,06-9 \text{ ng/m}^3$  ( $44 \pm 39 \text{ ng/m}^3$ ) arasında değişmektedir.

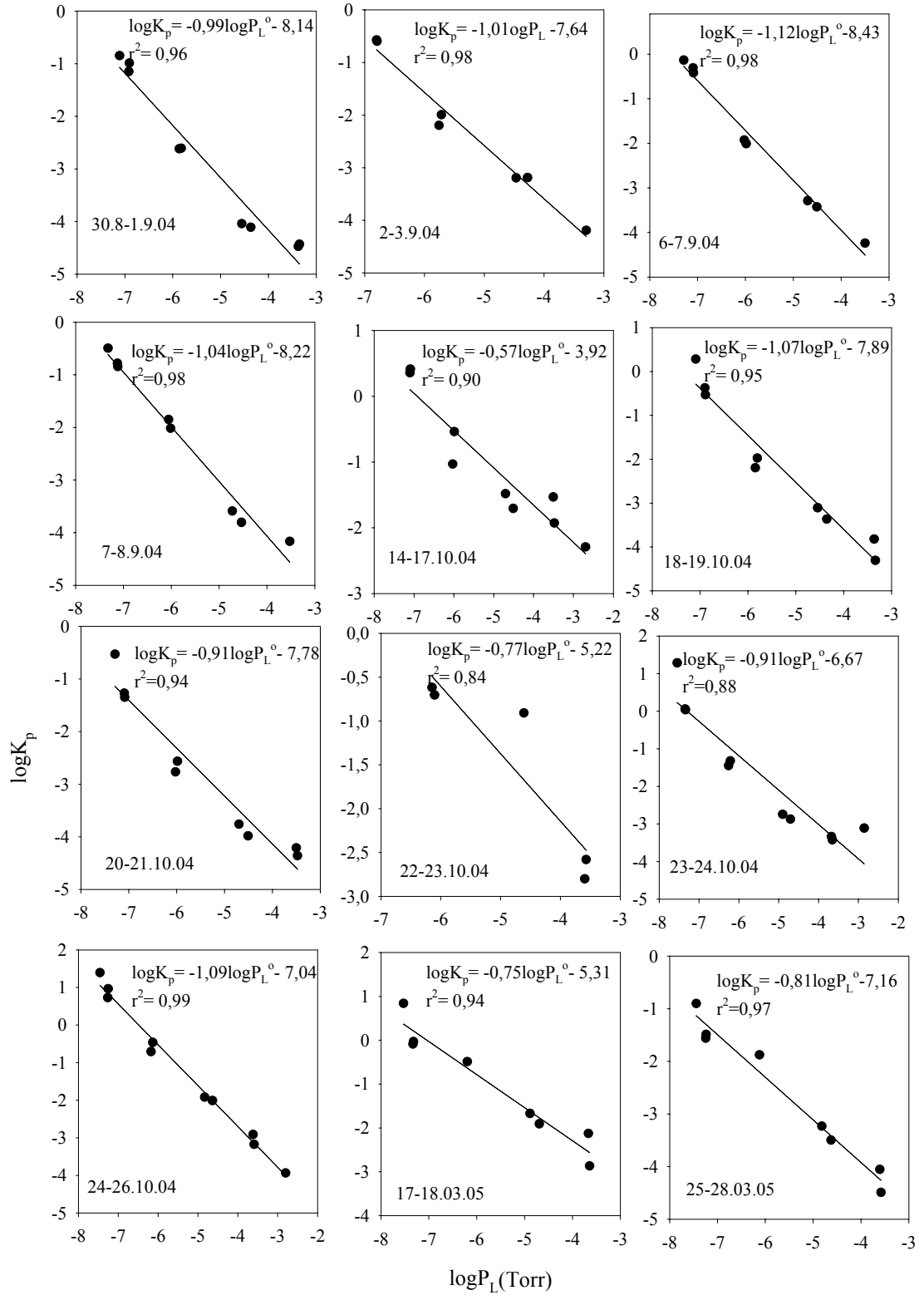
Şekil 4.15'de BUTAL örnekleme noktasından alınan örneklerin  $\log K_p$ 'ye karşı  $\log P_L^0$  değerleri görülmektedir. Eğim ( $m_r$ ) ortalama olarak  $-0,98$  ( $-0,57$ - ( $-1,29$ )), doğruyu kestiği nokta ( $b_r$ ) da  $-7,5$  ( $-3,92$ - ( $-9,66$ )) olarak bulunmuştur.  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri Tablo 2.6'da verilen literatür değerlerinin arasında kalmaktadır.

Deneysel dağılım katsayısı ( $K_p$ ),  $K_{OA}$ 'ya ve  $K_{SA}+K_{OA}$ 'ya bağlı modellerle FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için belirlenmiş ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

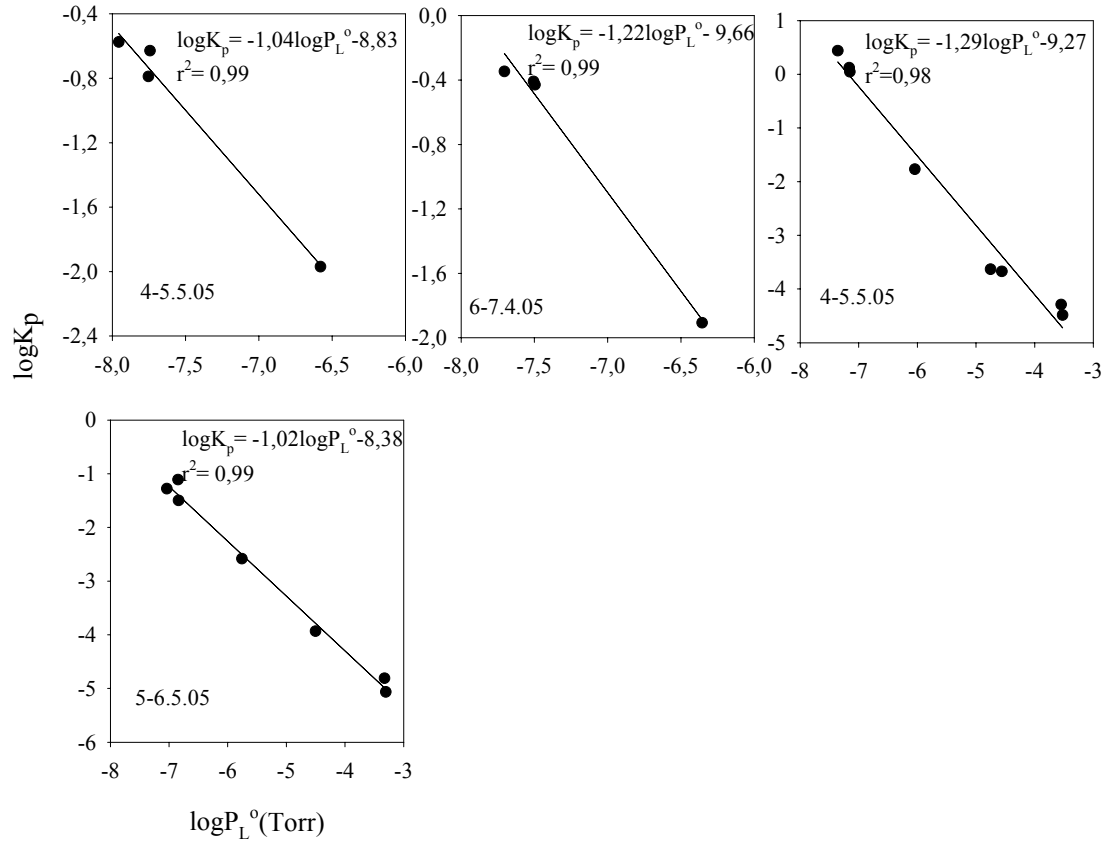
Oktanola bağlı absorpsiyon dağılım ( $K_p$ , Okt.)bmodelinden elde edilen  $K_p$  değerleri deneysel ve absorpsiyon+adsorpsiyonu içeren (Okt.+Soot) modeline göre elde edilen  $K_p$  değerlerinden daha düşük çıkmıştır. FLN, PHE ve CHR bileşikleri için deneysel ve Okt.+Soot'a bağlı model yaklaşımında oktanola göre daha iyi ve birbirine daha yakın dağılım katsayıları elde edilmiştir. FL ve PY bileşikleri için ise deneysel  $K_p$  ve oktanola bağlı model yaklaşımında ( $K_{OA}$ ), Okt.+Soot'a bağlı model yaklaşımına göre daha yakın dağılım katsayıları elde edilmiştir. Şekil 4.17'de deney ve modellerle elde edilen  $K_p$  ( $K_p$ , Okt. ve  $K_p$  Okt.+Soot) değerlerinin oranları gösterilmektedir.

Deneysel ve modellerle elde edilen  $K_p$  değerleri incelendiğinde  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt.})$  oranları  $0,52$  (CHR) ile  $0,82$  (PY) arasında değişmekte olup ortalama  $0,69 \pm 0,14$  değerini almaktadır.  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt}+\text{Soot})$  oranları  $0,80$  (FLN) ile  $2,03$  (CHR) değerlerini almakta olup ortalama  $1,31 \pm 0,45$ 'dir. Deneysel ve modellerle elde edilen dağılım katsayılarının birbirine eşit olması durumunda oranları 1 olmaktadır. Bu durumda  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt.})$  ile  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt}+\text{Soot})$  oranlarının 1'e yakınlıkları hemen hemen aynıdır. Ancak  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt.})$  oranındaki salınım  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt}+\text{Soot})$ 'a göre daha azdır.



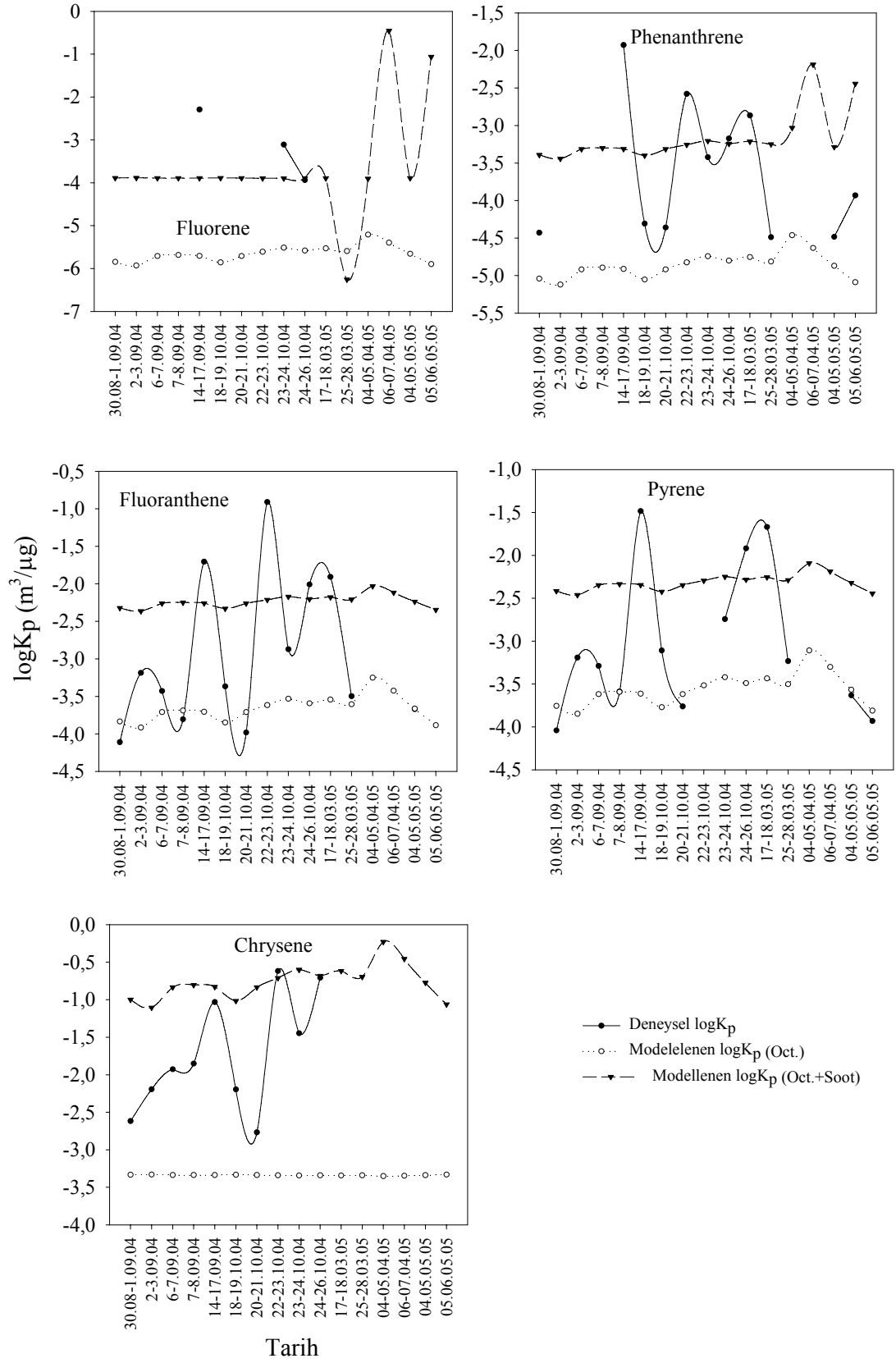


Şekil 4.15. BUTAL örnekleme noktası için  $\log K_p$ 'ye  $\log P_L^0$  uygulamaları

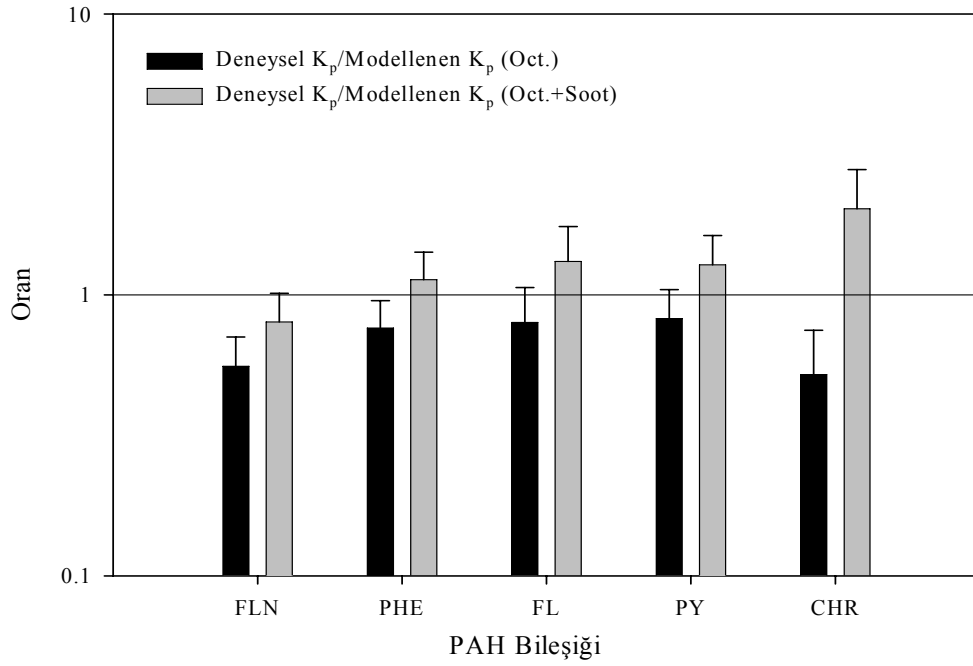


Şekil 4.15. (Devam) BUTAL örnekleme noktası için  $\log K_p$ 'ye  $\log P_L^o$  uygulamaları

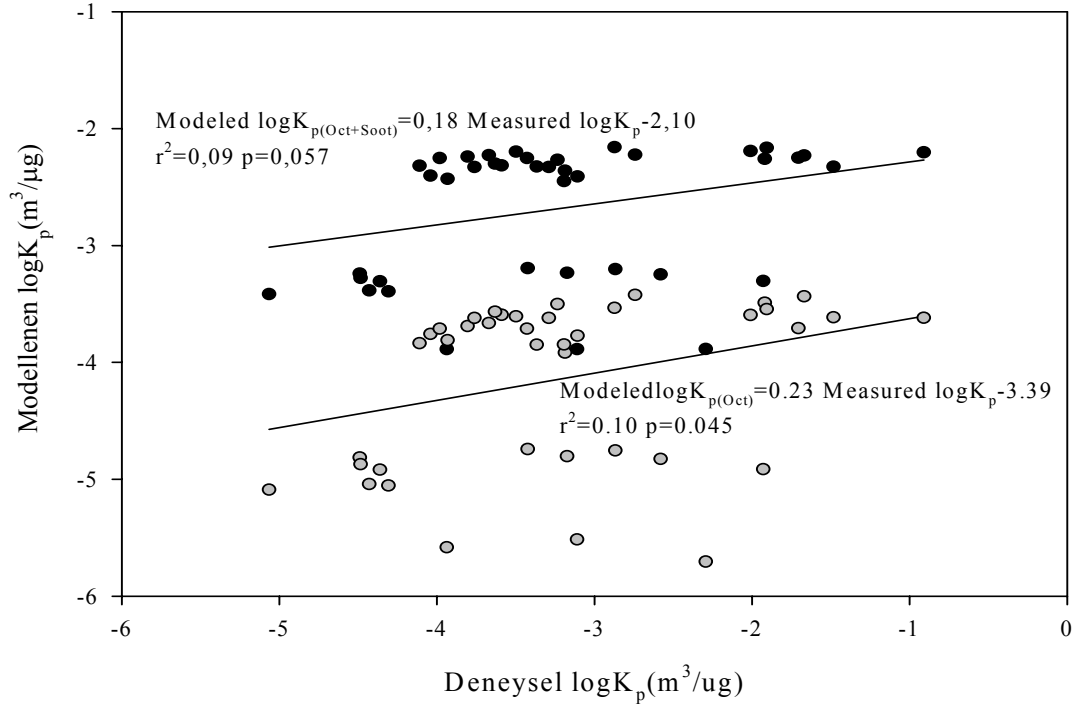
Şekil 4.18'de deneysel ve modellerle elde edilen  $K_p$ 'ler arasındaki korelasyon ortaya konulmaya çalışılmıştır. Her iki yaklaşımda da  $r^2$  değerleri oldukça düşük çıkmıştır. Her iki modelin deneysel değerlerle arasında ilişki kurulmuş ve  $p \sim 0,05$  bulunmuştur.



Şekil 4.16. BUTAL örnekleme noktası deney ve modelle elde edilen K<sub>p</sub> değerleri



Şekil 4.17. BUTAL örnekleme noktasında deney ve modellerle elde edilen  $K_p$  değerlerinin oranları

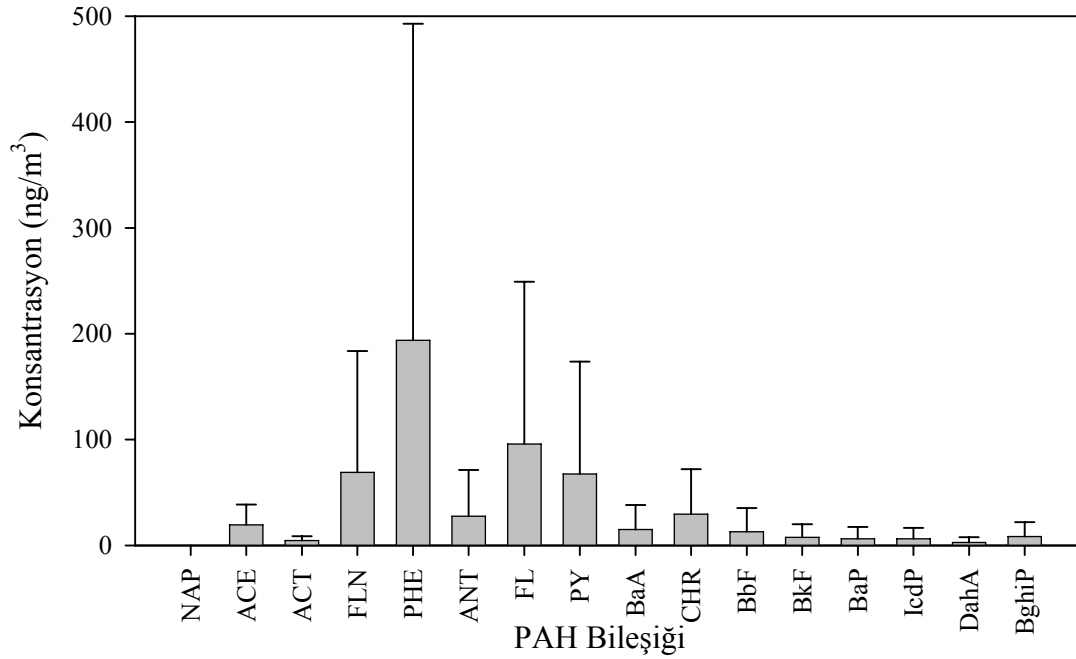


Şekil 4.18. BUTAL örnekleme noktası deneysel  $\log K_p$  ve modellenen  $\log K_p$  değerlerinin regresyonu

### 4.1.3 Gülbahçe Örnekleme Noktası

#### 4.1.3.1 PAH Konsantrasyon Seviyeleri

Gülbahçe, genelde evsel yerleşimi temsil etmesi açısından seçilmiştir. Ölçülen ortalama toplam PAH (gaz+partikül) konsantrasyonları  $2,9\pm 4,3$  ng/m<sup>3</sup> (D(ah)A) ile  $193,9\pm 299,0$  ng/m<sup>3</sup> (PHE) arasında değişmektedir. On beş PAH türü için ortalama toplam PAH konsantrasyonu  $540\pm 752$  ng/m<sup>3</sup>'dür (Şekil 4.19). Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları sırasıyla  $467\pm 727$  ng/m<sup>3</sup> ve  $99\pm 190$  ng/m<sup>3</sup> değerlerini almıştır. Tablo 4.7'de evsel yerleşimden kaynaklanan PAH türleri verilmektedir.



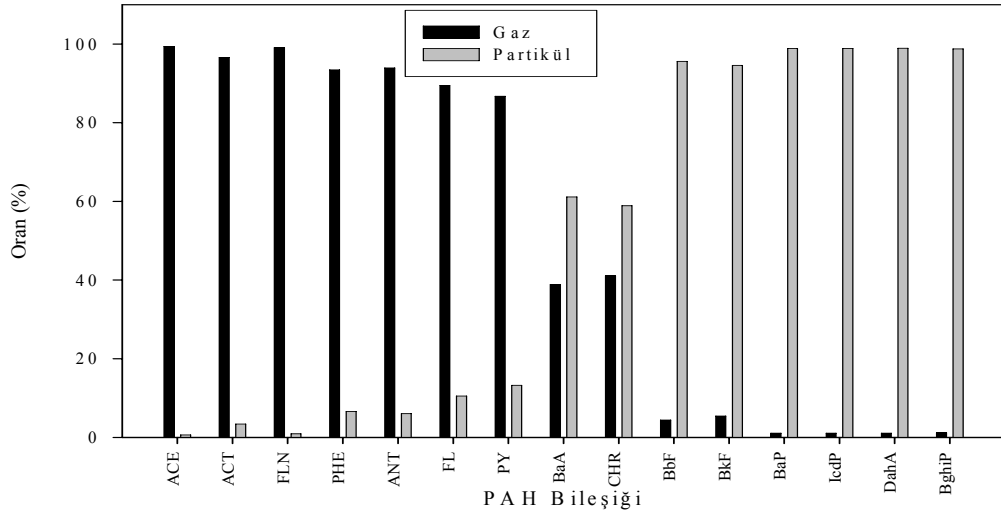
Şekil 4.19. Gülbahçe örnekleme noktasındaki PAH bileşiklerinin toplam ortalama konsantrasyonları

Şekil 4.19.'da FLN, PHE, FLN ve PY gibi uçucu olan PAH'ların baskın olduğu görülmektedir. PAH'lar ağırlıklı olarak gaz fazda (~ %81) olup partikül formda olan bileşikler daha düşük konsantrasyondadırlar. Şekil 4.20'de PAH türlerinin gaz/partikül oranları gösterilmektedir.

Tablo 4.7. Evsel Yerleşimden Kaynaklanan PAH Konsantrasyonları (ng/m<sup>3</sup>)

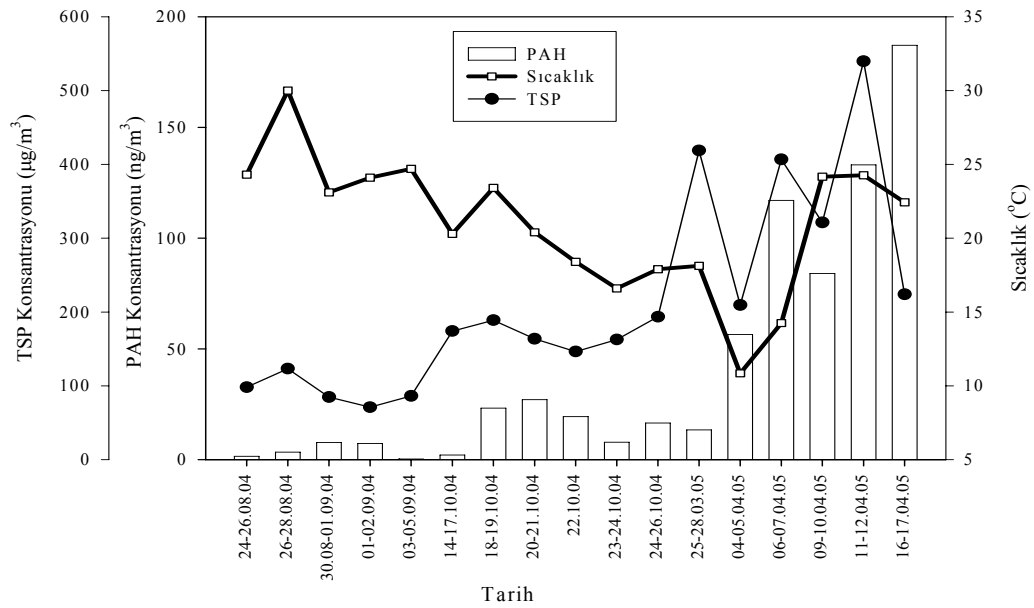
PAH Bileşiği	Smith ve Harrison 1995	Mandalakis ve ark. 2002	Park ve ark. 2002	Fang ve ark. 2004	Prevedouros ve ark. 2004
NAP	13,2		11,23	293,2	
ACT	15,4		7,39	126,3	
ACE	13,5		3,35	143,1	1,5
FLN	13,7	1,38	6,46	95,7	9
PHE	24,1	6,54	16,46		22
ANT	4,5	1,03	2,70	109,1	2
FL	12,4	2,98	8,10	58,9	6
PY	38,0	2,10	12,56	54,5	5
BaA	5,6	0,27	2,62	20,3	0,9
CHR	6,5	1,01	3,62	34,3	2
BbF	2,2	0,71	4,89	9,1	1,5
BkF	1,2			12,6	1
PER				54,0	
BaP	0,8		2,55	6,4	0,6
IND	2,0		3,59	4,2	
BghiP	2,0		3,21	5,5	10
ΣPAH	153,1	16,02	88,74	1027,2	61,5
Yer	Birmingham, İngiltere	Şehir, Yunanistan	Seul, Kore	Şehir, Tayvan	Londra, İngiltere
Periyot	-	Temmuz-2000	Ekim 98-Aralık 99	-	1991-1998

Şekil 4.21 örnekleme periyodu boyunca toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değişimleri arasındaki ilişkiyi vermektedir. BUTAL örnekleme noktasında da olduğu gibi PAH konsantrasyonları ile sıcaklık arasında çok düşük bir korelasyon değeri ( $r^2=0.01$ ) bulunmuştur. Gülbahçe’de PAH’ların en önemli kaynağı evsel ısınmadır. Sıcaklığın düşük olduğu mevsimlerde PAH konsantrasyonları artmaktadır.



Şekil 4.20. Gülbahçe örnekleme noktasındaki PAH türleri ve gaz/partikül oranları

Gülbahçe’de ölçülen TSP konsantrasyonları ortalama  $213 \pm 133 \mu\text{g}/\text{m}^3$  değerini almaktadır ( $71\text{-}540 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Genelde odun ve kömürün yakıldığı bölgede atmosfere bol miktarda partikül madde verilmektedir. Buna paralel olarak yanma kaynaklı PAH’lar da atmosfere verilmiş olmaktadır. Tablo 4.8’de PAH konsantrasyonları, meteorolojik veriler ve TSP arasındaki korelasyon verilmektedir.



Şekil 4.21. Gülbahçe örnekleme noktasındaki toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değerleri

Tablo 4.8 Gülbahçe Örnekleme Noktasındaki Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri

	ACE	ACT	FLN	PHE	ANT	FL	PY	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	ICDP	DAHA	BGHIP	TSP	T	V	RH	
ACE	1	0,705	<b>-0,282</b>	<b>-0,245</b>	<b>-0,262</b>	<b>-0,272</b>	<b>-0,253</b>	<b>-0,078</b>	<b>-0,056</b>	<b>0,171</b>	<b>0,181</b>	<b>0,268</b>	<b>0,155</b>	<b>0,140</b>	<b>0,121</b>	0,601	-0,590	<b>0,195</b>	<b>-0,340</b>	
ACT		1,000	<b>-0,364</b>	<b>-0,337</b>	<b>-0,366</b>	<b>-0,339</b>	<b>-0,342</b>	<b>-0,183</b>	<b>-0,172</b>	<b>0,002</b>	<b>0,004</b>	<b>0,047</b>	<b>-0,034</b>	<b>-0,047</b>	<b>-0,077</b>	<b>0,322</b>	<b>-0,289</b>	<b>0,112</b>	<b>-0,078</b>	
FLN			1,000	0,997	0,999	0,998	0,998	0,952	0,927	0,732	0,714	<b>0,560</b>	0,708	0,690	0,720	<b>0,163</b>	<b>0,017</b>	0,588	-0,615	
PHE				1,000	0,997	0,997	0,999	0,960	0,939	0,725	0,708	<b>0,547</b>	0,694	0,673	0,705	<b>0,161</b>	<b>-0,017</b>	<b>0,571</b>	-0,619	
ANT					1,000	0,997	0,998	0,952	0,927	0,742	0,725	<b>0,579</b>	0,721	0,703	0,733	<b>0,187</b>	<b>0,005</b>	0,597	-0,634	
FL						1,000	0,998	0,957	0,935	0,728	0,711	<b>0,552</b>	0,699	0,680	0,710	<b>0,151</b>	<b>0,006</b>	<b>0,572</b>	-0,610	
PY							1,000	0,966	0,946	0,744	0,727	<b>0,567</b>	0,711	0,693	0,723	<b>0,177</b>	<b>-0,017</b>	<b>0,581</b>	-0,629	
BAA								1,000	0,994	0,847	0,836	0,670	0,791	0,772	0,798	<b>0,304</b>	<b>-0,172</b>	0,601	-0,711	
CHR									1,000	0,827	0,818	0,640	0,757	0,737	0,765	<b>0,273</b>	<b>-0,223</b>	<b>0,542</b>	-0,676	
BBF										1,000	0,998	0,951	0,986	0,981	0,985	0,664	<b>-0,302</b>	0,752	-0,847	
BKF											1,000	0,953	0,983	0,979	0,983	0,655	<b>-0,327</b>	0,720	-0,837	
BAP												1,000	0,971	0,979	0,968	0,760	<b>-0,318</b>	0,750	-0,803	
ICDP													1,000	0,998	0,999	0,692	<b>-0,243</b>	0,790	-0,847	
DAHA														1,000	0,998	0,694	<b>-0,240</b>	0,785	-0,830	
BGHIP															1,000	0,663	<b>-0,240</b>	0,766	-0,829	
TSP																1,000	<b>-0,427</b>	0,801	-0,838	
T																	1,000	<b>-0,127</b>	<b>0,396</b>	
V																		1,000	-0,869	
RH																				1

TSP: Toplam askıda partikül madde

T: Sıcaklık

V: Rüzgar hızı

RH: Bağıl nem

Not: Açık olarak gösterilen değerler %5'e göre önemli olan değerlerdir.



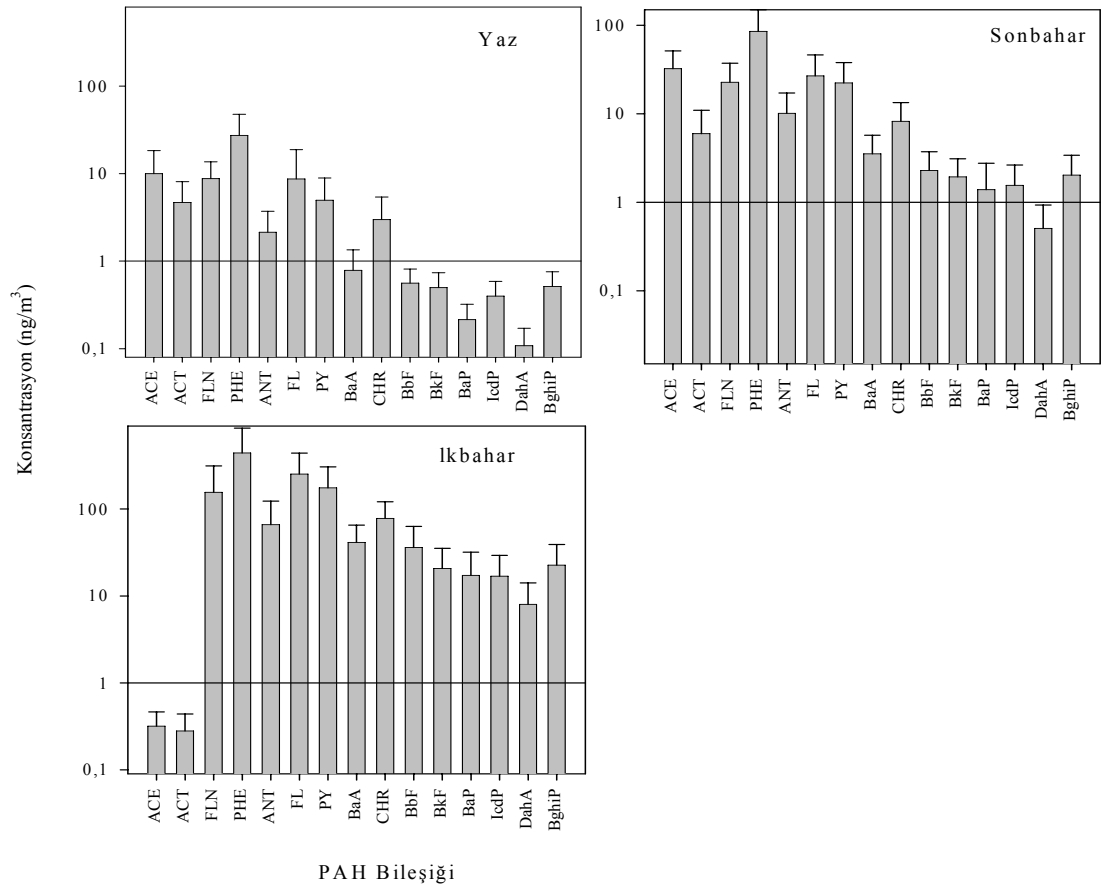
#### 4.1.3.2 Mevsimlere Göre PAH Konsantrasyon Salınımları

Gülbağçe bölgesinde de kış mevsiminde havanın yağışlı olması sebebi ile örnek alınamamıştır. Diğer mevsimler için sırası ile PAH konsantrasyon değeri yaz ( $61\pm 51$  ng/m<sup>3</sup>), sonbahar ( $227\pm 132$  ng/m<sup>3</sup>) ve ilkbahar ( $1332\pm 870$  ng/m<sup>3</sup>) mevsiminde ölçülmüştür. Gülbağçe noktası genellikle evsel yerleşimi yansıması bakımından havanın soğuk olduğu dönemlerde evsel ısınmadan kaynaklanan kirleticiler atmosfere verilmektedir. Bu yüzden yaz mevsiminde bahar mevsimlerinden daha düşük konsantrasyon değerleri ölçülmüştür. İlkbahar mevsimine ait ölçümler mevsim başında (Mart sonu, Nisan başı) alındığından havaların soğuk olması sebebi ile yanma yoğun bir şekilde sürmekteydi. Bu yüzden PAH konsantrasyon değerleri yüksek çıkmıştır. Sonbahar örnekleri Ekim ayının sonlarında alındığından havalar hafif soğumaya başladığından yoğun olmayan yanma başlamıştır. Dolayısı ile yaz mevsimine göre konsantrasyonlarda artış gözlenmiştir. Mevsimler göre baskın olan PAH türleri yazın PHE, ACE, FLN ve FL, sonbaharda PHE, ACE, FL ve FLN, ilkbaharda da PHE, FL, PY ve FLN'dır (Şekil 4.22). Bu PAH türleri yanmadan kaynaklandığından hemen hemen tüm mevsimlerde baskın durumdadır.

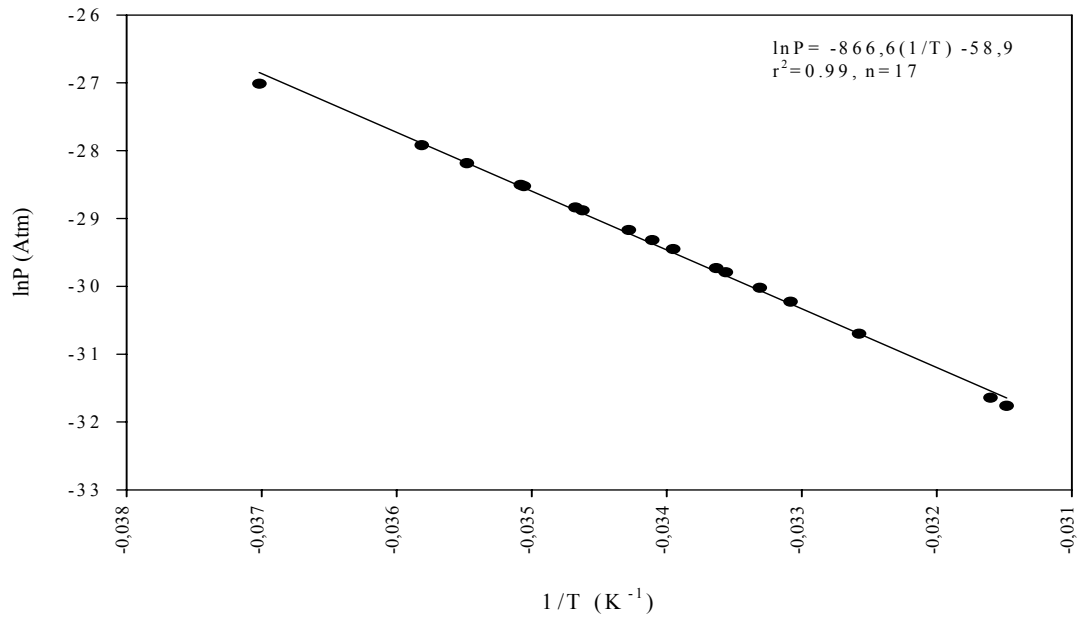
#### 4.1.3.3 Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması

Yarı uçucu organik bileşikler olan PAH'ların gaz faz konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak açıklanabilmektedir (Sofuoğlu ve ark. 2001). Şekil 4.23.'de Gülbağçe Bölgesi için toplanan örneklerin gaz faz PAH konsantrasyonlarının sıcaklık ile ilişkisi Clausius-Clapeyron diagramı ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Clausius-Clapeyron Diagramının eğim değerinin negatif yada pozitif, büyük yada küçük oluşuna göre kaynağın yakınlığı hakkında yorum yapılabilmektedir. Şekil 4.23'de eğim değeri negatif çıkmıştır. Dolayısı ile PAH kaynakları örnekleme noktasına yakın ve yüzeyden buharlaşma etkisinden bağımsız olarak atmosferde bulunabilmektedir.



Şekil 4.22 Gölbaşı örnekleme noktasındaki mevsimsel PAH konsantrasyonları



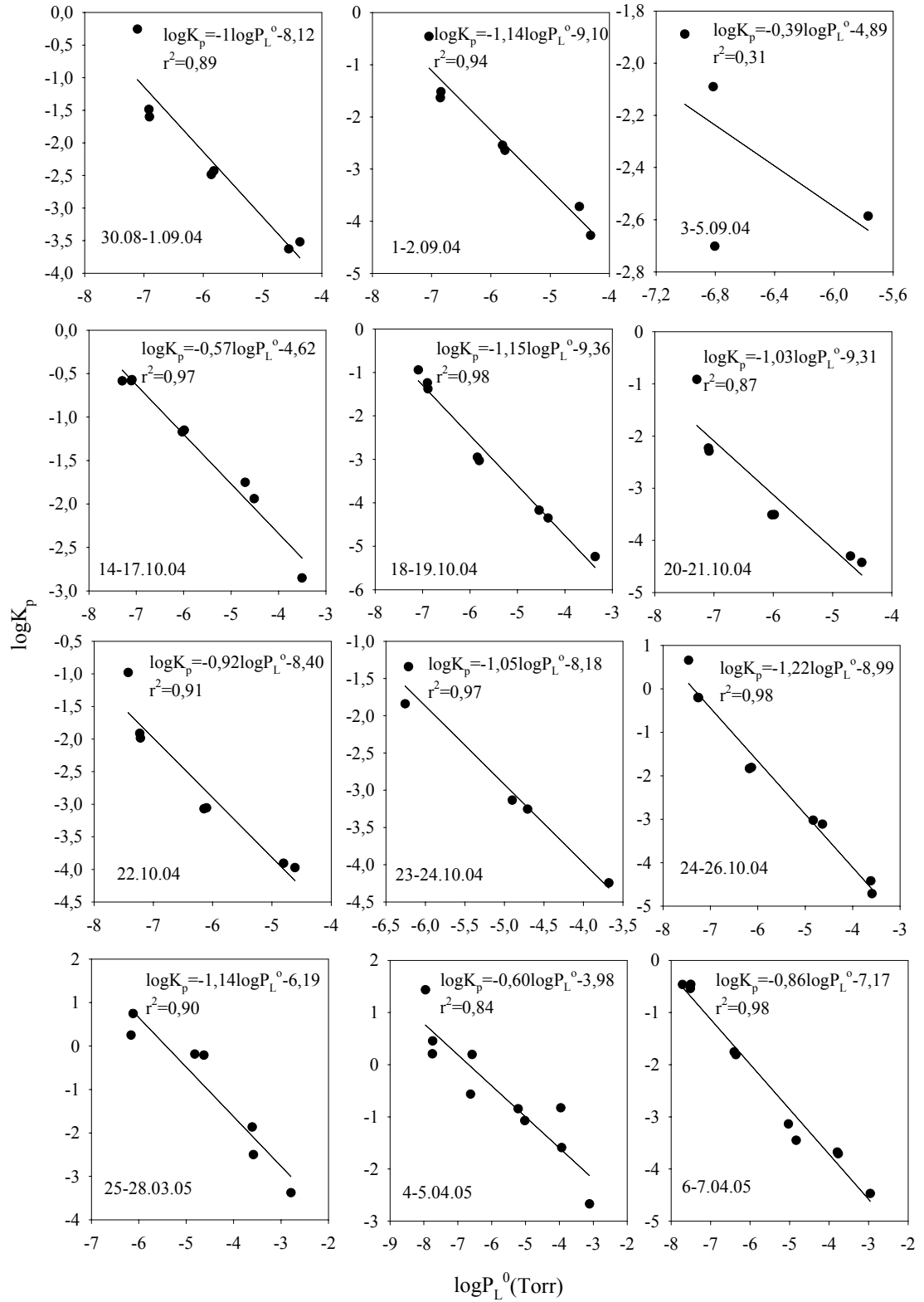
Şekil 4.23. Gölbaşı Örnekleme Noktasındaki Gaz Faz PAH'lar İçin Clausius-Clapeyron Diagramı

#### 4.1.3.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları

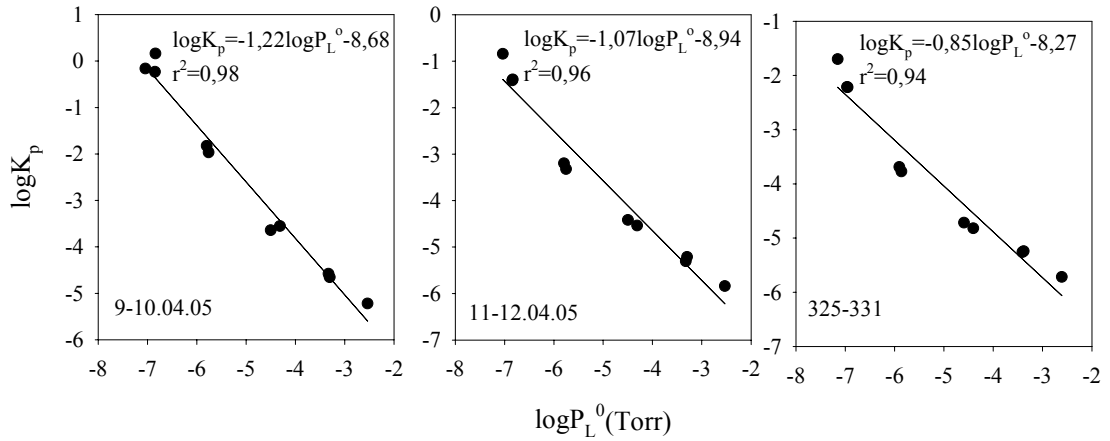
PAH'ların gaz ve partikül fazları arasındaki dağılımı  $K_p$  dağılım katsayısı ile açıklanabilmektedir. Her bir PAH türü için denklem 2.16 göz önünde bulundurularak  $\log K_p$ 'ye karşı  $\log P_L^0$ 'ler grafiğe geçirilmiş ve  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.24). Toplam PAH konsantrasyonları gaz fazda  $0,03-199 \text{ ng/m}^3$  ( $467 \pm 727 \text{ ng/m}^3$ ), partikül fazda  $0,15-18 \text{ ng/m}^3$  ( $99 \pm 190 \text{ ng/m}^3$ ) arasında değişmektedir.

Şekil 4.24'de Gülbahçe'den alınan örneklerin  $\log K_p$ 'ye karşı  $\log P_L^0$  değerleri görülmektedir. Eğim ( $m_r$ ) ortalama olarak  $-0,95$  ( $-0,39$ -  $-1,22$ ), doğruyu kestiği nokta ( $b_r$ ) da  $-7,6$  ( $-3,98$ -  $-9,36$ ) olarak bulunmuştur.

DeneySEL dağılım katsayısı ( $K_p$ ),  $K_{OCT}$  ve  $K_{OCT} + K_{Soot}$ 'a bağlı modellerle FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için belirlenmiş ve Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Gülbahçe örnekleme noktası için  $\log K_p$ 'ye  $\log P_L^0$  uygulamaları

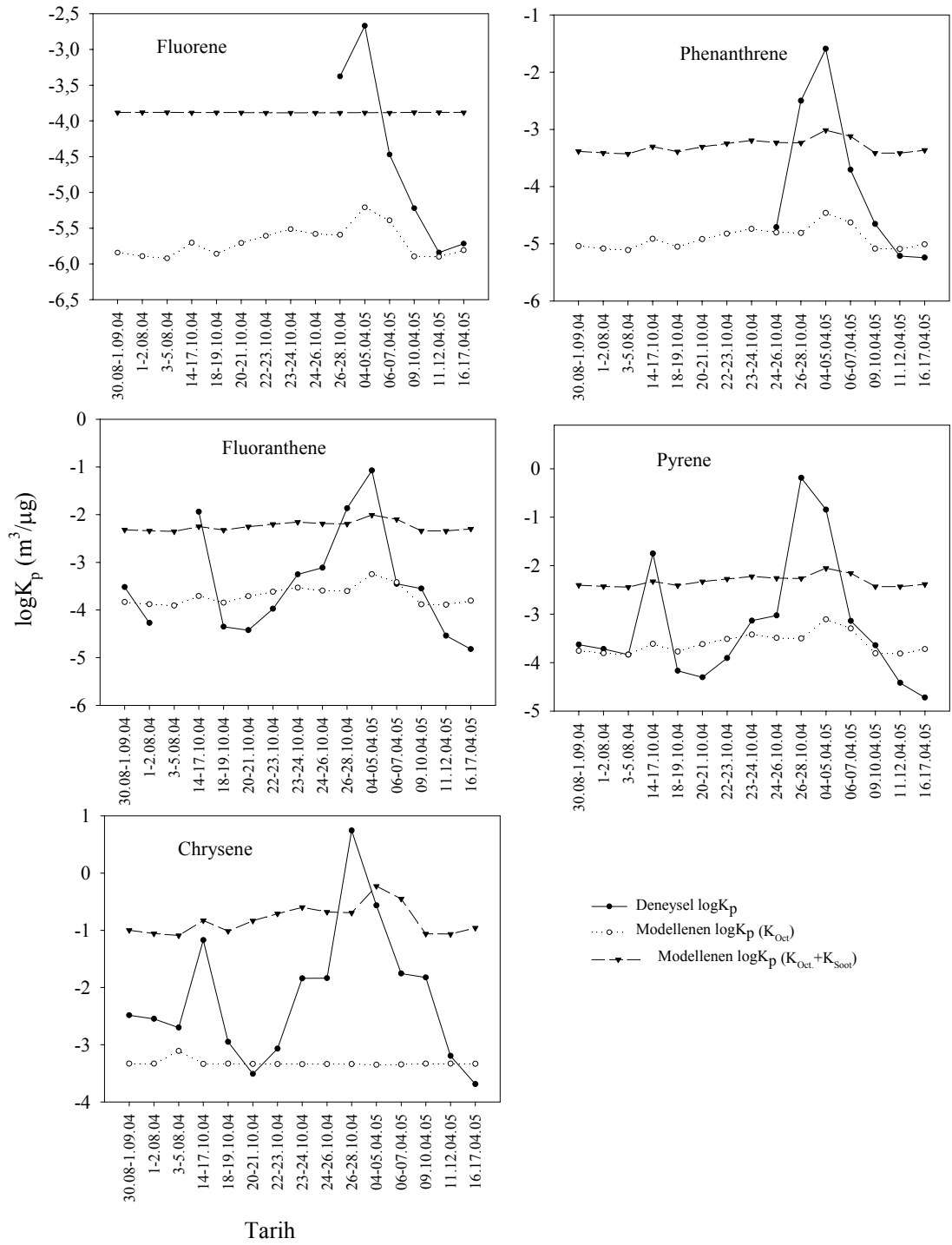


Şekil 4.24. (Devam) Gülbahçe örnekleme noktası için  $\log K_p$ 'ye  $\log P_L^0$  uygulamaları

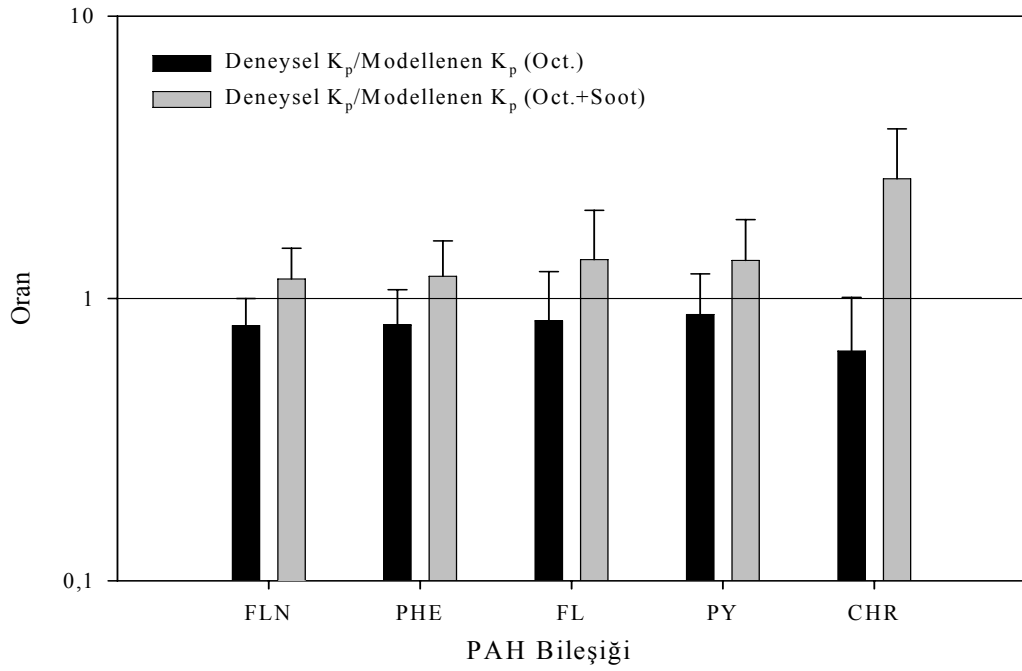
Deneysel olarak elde edilen  $K_p$  değerleri oktanola bağlı  $K_p$  ve soot-oktanola bağlı  $K_p$  değerleri arasında dalgalanma göstermektedir. Bütün örneklerin FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için deney ve modelle elde edilen  $K_p$  değerlerinin oranları Şekil 4.26'da verilmektedir.

$\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt.})$  oranı bu 5 PAH türü için ortalama  $0,79 \pm 0,08$  olup, 0,65 (CHR) ile 0,88 (PY) arasında değişmektedir.  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt}+\text{Soot})$  oranı ise ortalama  $1,55 \pm 0,62$  değerini alıp, 1,17 (FLN) ile 2,65 (CHR) değerleri arasında kalmaktadır. Bu değerler incelendiğinde, her iki modelin de tek başına deneysel verileri tam anlamıyla açıklamaya yetmediği anlaşılmaktadır.

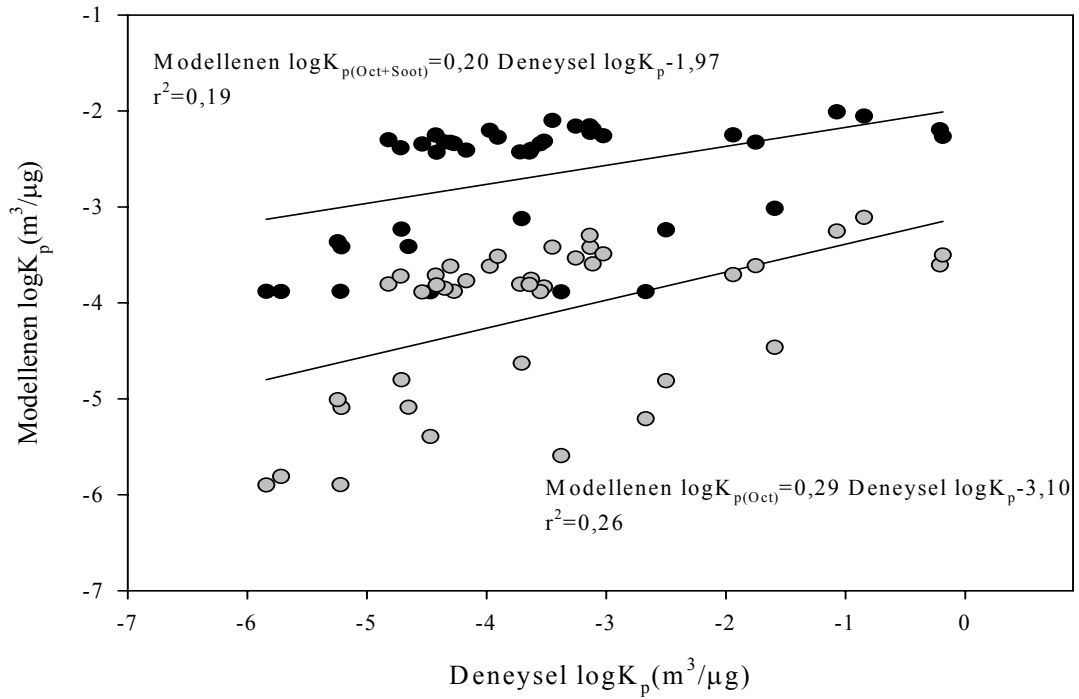
FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için deneysel ve modellerle [(Okt.), (Okt.+Soot)] elde edilen  $K_p$  değerleri arasındaki korelasyon Şekil 4.27'de verilmektedir. Her iki doğru incelendiğinde deneysel ve modellenen veriler arasında istatistiksel olarak önemli bir korelasyon olduğu bulunmuştur ( $p < 0,005$ ).



Şekil 4.25. Gülbahçe örnekleme noktası deney ve modelle elde edilen  $K_p$  değerleri



Şekil 4.26. Gülbahçe örnekleme noktası deney ve modellerle elde edilen  $K_p$  değerlerinin oranları



Şekil 4.27. Gülbahçe örnekleme noktası deneysel  $\log K_p$  ve modellenen  $\log K_p$  değerlerinin regresyonu

#### 4.1.4 Uludağ Üniversitesi Kampusü Örnekleme Noktası

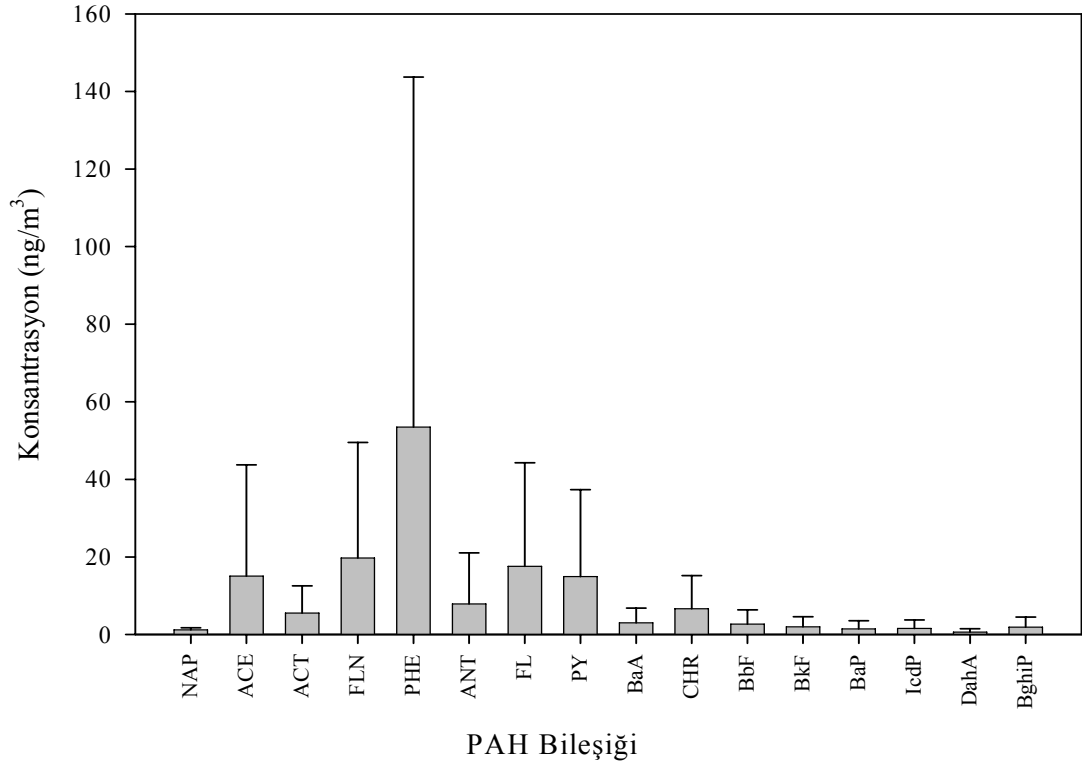
##### 4.1.4.1 PAH Konsantrasyon Seviyeleri

Kampus bölge özelliği olarak yarı-kırsal kesimden kaynaklanan PAH türlerini yansıtmaktadır. Ölçülen ortalama toplam PAH (gaz+partikül) konsantrasyonları  $0,6\pm 0,9$   $\text{ng/m}^3$  (D(ah)A) ile  $53,9\pm 91,1$   $\text{ng/m}^3$  (PHE) arasında değişmektedir. On beş PAH türü için ortalama  $\Sigma$ PAH konsantrasyonu  $147\pm 222$   $\text{ng/m}^3$ 'dür (Şekil 4.28). Gaz ve partikül faz konsantrasyonları sırasıyla  $105\pm 181$   $\text{ng/m}^3$  ve  $25\pm 39$   $\text{ng/m}^3$  değerlerini almıştır. Kırsal bölgeyi temsil eden bölgelerde yapılmış çalışmalar Tablo 4.9'da verilmektedir.

Tablo 4.9. Kırsal Bölgeden Kaynaklanan PAH Konsantrasyonları

PAH Bileşiği	Smith ve Harrison 1996	Prevedouros ve ark.2004	Fang ve ark. 2004a	Fang ve ark. 2004c
NAP	0,34		184	
ACT	0,66		78	129,7
ACE	0,81	2	42	48,5
FLN	2,02	20	71,5	76,7
PHE	0,60	160		
ANT	0,17	15	62,5	49,3
FL	0,41	10	45,3	36
PY	1,0	10	37,4	33,6
BaA	0,08	0,7	16,4	28,3
CHR	0,15	1	15,9	26,2
BbF	0,14	1	5,4	5,2
BkF	0,07	0,4	7,1	7,9
PER			20,1	35,5
BaP	0,06		6,1	3,0
IND	0,11		5,8	5,3
BghiP	0,21	0,5	4,8	5,6
$\Sigma$ PAH	6,45	220,6	602,3	462,5
Yer	Şehir, İngiltere	Hazelrigg, İngiltere	Şehir, Tayvan	Şehir, Tayvan
Tarih	Yaz Mevsimi	1993-2000	Ağustos02- Temmuz03	Ağustos-Aralık 02

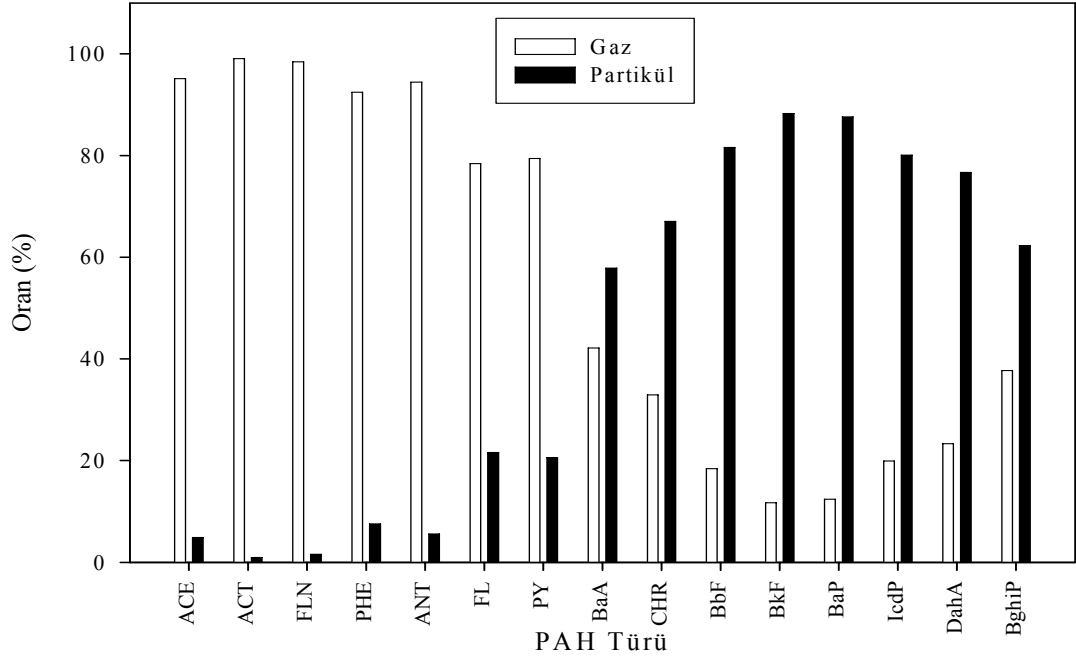




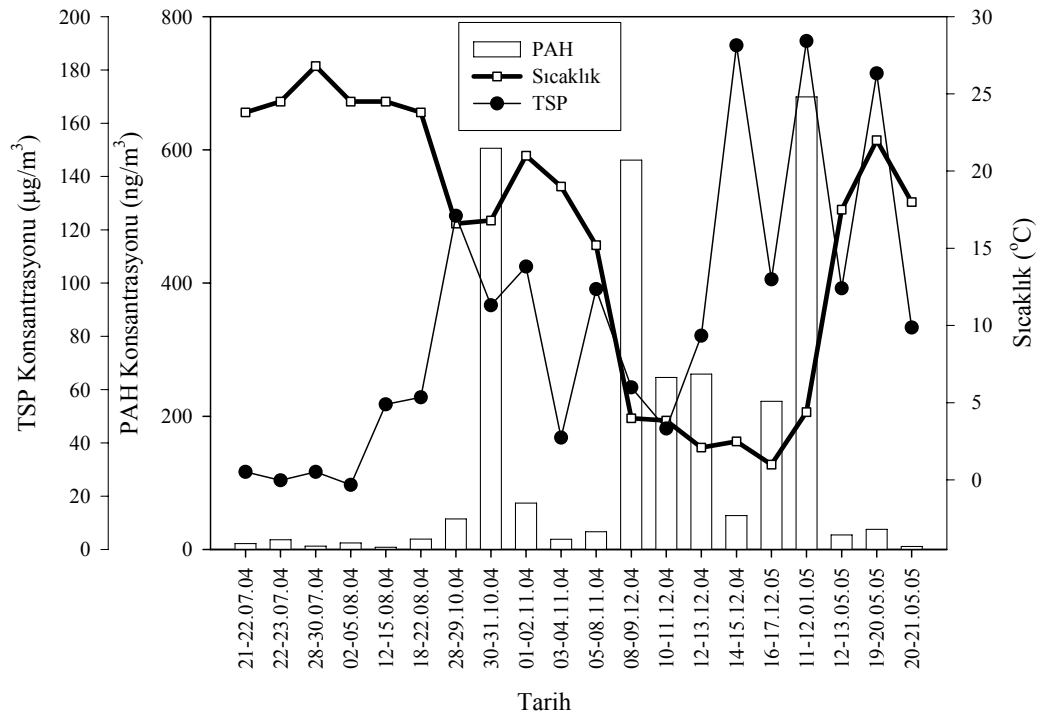
Şekil 4.28 Uludağ Üniversitesi Kampüsündeki PAH bileşiklerinin ortalama toplam konsantrasyonları

Toplam PAH konsantrasyonlarında ACE, FLN, PHE, FL ve PY gibi çok uçucu olanlar baskındır. Bu bileşikler ağırlıklı olarak gaz fazda bulunurlar ve toplam PAH'ların yaklaşık %78'ini oluşturmaktadırlar. Şekil 4.29'da PAH türlerinin gaz/partikül oranları gösterilmektedir.

Şekil 4.30 örnekleme süresince toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değişimleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Üniversite yarı-kırsal bölgeyi temsil etmesi açısından diğer bölgelere göre kirlilik kaynağı pek yoğun değildir. Bu yüzden de sıcaklık ile PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon daha yüksek çıkmıştır ( $r^2=0,36$ ). Örnek alma periyodu boyunca toplanan TSP konsantrasyonları ise ortalama  $86 \pm 53 \mu\text{g}/\text{m}^3$  değerini alırken  $24-191 \mu\text{g}/\text{m}^3$  arasında salınım göstermiştir. Tablo 4.10'da PAH konsantrasyonları ile meteorolojik veriler ve TSP arasındaki ilişki verilmektedir.



Şekil 4.29. Uludağ Üniversitesi Kampüsündeki PAH türlerinin gaz/partikül yüzde oranları



Şekil 4.30. Uludağ Üniversitesi Kampüsü'ndeki toplam PAH konsantrasyonları, TSP ve sıcaklık değerleri

Tablo 4.10 Uludağ Üniversitesi Kampüsü Toplam PAH Konsantrasyonları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri

	ACE	ACT	FLN	PHE	ANT	FL	PY	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	ICDP	DAHA	BGHIP	TSP	T	V	RH
ACE	1	0,648	0,671	0,671	0,632	0,666	<b>0,570</b>	<b>0,324</b>	<b>0,461</b>	<b>0,398</b>	<b>0,378</b>	<b>0,194</b>	<b>0,358</b>	<b>0,301</b>	<b>0,366</b>	<b>0,570</b>	<b>-0,250</b>	<b>0,003</b>	<b>0,166</b>
ACT		1,000	0,978	0,725	0,694	0,622	<b>0,577</b>	<b>0,249</b>	<b>0,441</b>	<b>0,465</b>	<b>0,448</b>	<b>0,271</b>	<b>0,444</b>	<b>0,372</b>	<b>0,442</b>	<b>0,392</b>	<b>-0,457</b>	<b>0,116</b>	<b>-0,216</b>
FLN			1,000	0,824	0,802	0,732	0,703	<b>0,387</b>	<b>0,547</b>	<b>0,507</b>	<b>0,493</b>	<b>0,322</b>	<b>0,485</b>	<b>0,421</b>	<b>0,490</b>	<b>0,399</b>	<b>-0,526</b>	<b>0,072</b>	<b>-0,193</b>
PHE				1,000	0,991	0,958	0,969	<b>0,566</b>	0,622	<b>0,311</b>	<b>0,302</b>	<b>0,174</b>	<b>0,288</b>	<b>0,242</b>	<b>0,307</b>	<b>0,216</b>	<b>-0,360</b>	<b>-0,135</b>	<b>0,032</b>
ANT					1,000	0,922	0,953	<b>0,517</b>	<b>0,556</b>	<b>0,237</b>	<b>0,228</b>	<b>0,099</b>	<b>0,212</b>	<b>0,172</b>	<b>0,234</b>	<b>0,188</b>	<b>-0,307</b>	<b>-0,138</b>	<b>-0,028</b>
FL						1,000	0,982	0,713	0,757	<b>0,429</b>	<b>0,427</b>	<b>0,330</b>	<b>0,416</b>	<b>0,371</b>	<b>0,435</b>	<b>0,231</b>	<b>-0,461</b>	<b>-0,165</b>	<b>0,197</b>
PY							1,000	0,703	0,716	<b>0,348</b>	<b>0,345</b>	<b>0,262</b>	<b>0,331</b>	<b>0,301</b>	<b>0,355</b>	<b>0,165</b>	<b>-0,414</b>	<b>-0,168</b>	<b>0,128</b>
BAA								1,000	0,969	0,775	0,775	0,801	0,763	0,790	0,783	<b>0,259</b>	-0,683	<b>0,067</b>	<b>0,277</b>
CHR									1,000	0,866	0,864	0,849	0,854	0,859	0,869	<b>0,369</b>	-0,754	<b>0,105</b>	<b>0,261</b>
BBF										1,000	0,997	0,969	0,994	0,993	0,995	<b>0,480</b>	-0,807	<b>0,293</b>	<b>0,132</b>
BKF											1,000	0,973	0,999	0,992	1,000	<b>0,482</b>	-0,824	<b>0,286</b>	<b>0,135</b>
BAP												1,000	0,974	0,989	0,975	<b>0,364</b>	-0,793	<b>0,280</b>	<b>0,176</b>
ICDP													1,000	0,989	0,999	<b>0,466</b>	-0,826	<b>0,283</b>	<b>0,135</b>
DAHA														1,000	0,990	<b>0,431</b>	-0,795	<b>0,306</b>	<b>0,138</b>
BGHIP															1,000	<b>0,475</b>	-0,832	<b>0,281</b>	<b>0,134</b>
TSP																1,000	-0,606	<b>0,217</b>	<b>-0,082</b>
T																	1,000	<b>-0,136</b>	<b>0,015</b>
V																		1,000	-0,658
RH																			1

TSP: Toplam askıda partikül madde

T: Sıcaklık

V: Rüzgar hızı

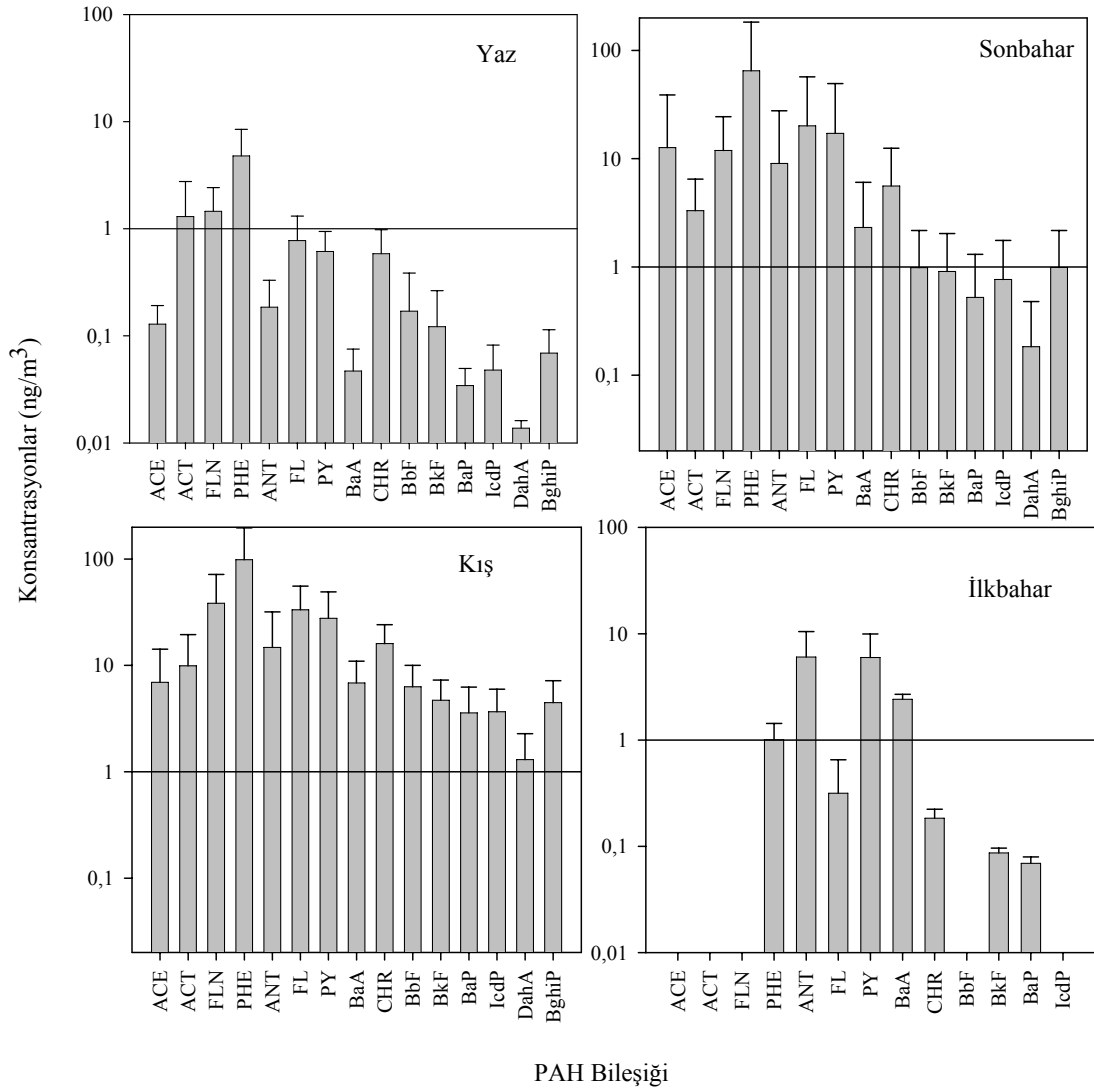
RH: Bağıl nem

Not: Açık olarak gösterilen değerler %5'e göre önemli olan değerlerdir.

#### 4.1.4.2 Mevsimlere Göre PAH Konsantrasyon Salınımları

Üniversite bölgesinde tüm PAH bileşikleri için en küçük konsantrasyon değeri yaz ( $9\pm 5$  ng/m<sup>3</sup>) mevsiminde ölçülmüştür. Bunu sırası ile ilkbahar ( $16\pm 12$  ng/m<sup>3</sup>), sonbahar ( $152\pm 253$  ng/m<sup>3</sup>) ve kış ( $343\pm 239$  ng/m<sup>3</sup>) mevsimi takip etmektedir. Kış mevsiminde (Aralık-Ocak) yanmadan kaynaklanan kirleticiler eklenmektedir. Üniversite kampüsünde yanma kaynağı olarak eğitim binalarının dışında lojmanlar, Tıp Fakültesi Hastanesi ve öğrenci yurtları yer almaktadır. Kış mevsiminde örnekleme noktasına batı ağırlıklı olarak rüzgar esmiştir, ancak rüzgarın şiddetinin az olması (0,94 m/s) ve yerleşim olarak da sadece Görükle kasabası'nın bulunması dış kaynaklardan fazla etkilenmediğini düşündürebilir. Sonbahar mevsiminde (Ekim-Kasım) havaların soğuk olması sebebi ile yanma olayı başlamıştır. İlkbahar mevsimi örnekleri ise Mayıs ayının sonlarında alındığından havalar ısınmış durumdaydı. Dolayısı ile yanmadan kaynaklanan kirleticiler örnekleme etkilememiştir. Bu yüzden konsantrasyon değeri yaz mevsimindekine yakın çıkmıştır. Her bir mevsimin PAH dağılımları aşağıdaki Şekil 4.31'de verilmektedir.

Mevsimler göre baskın olan PAH türleri yazın PHE, FLN ve ACT, sonbaharda PHE, FL, PY ve FLN, kışın PHE, FLN, FL, PY ve ilkbaharda da ANT, PY, BaA ve PHE'dir. Sonbahar ve kış mevsiminde aynı PAH türleri baskın çıkmıştır. Bunda havaların soğuk olması ve yanmada aynı PAH türlerinin baskın olmasına sebep olmuştur. Yaz mevsiminde havaların sıcak olmasının da etkisi ile molekül ağırlığı düşük, uçuculuğu yüksek olan PAH türleri baskın çıkmıştır. İlkbahar mevsiminde daha çok molekül ağırlığı yüksek olan PAH türleri baskın çıkmıştır. Örnekleme noktamızın orman alanına yakın olması sebebi ile ilkbahar mevsiminde ağaçlardaki polenlerin örneklerimizi etkilemesi mümkün olmuş olabilir. Ayrıca örnekleme noktasının yakınlarındaki inşaat alanlarının da TSP konsantrasyon seviyesini etkilediği düşünülebilir.

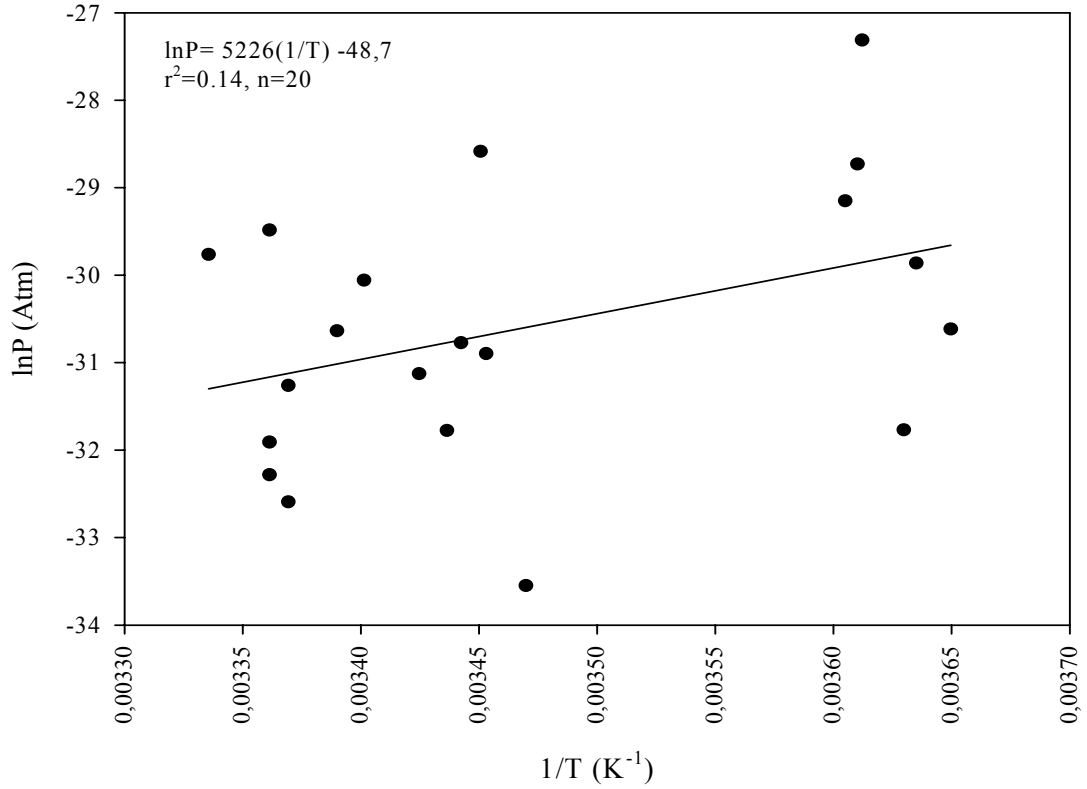


Şekil 4.31. Uludağ Üniversitesi Kampüsü'ndeki mevsimsel ortalama toplam PAH konsantrasyonları

#### 4.1.4.3 Clausius-Clapeyron Denklemi Uygulaması

Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak PAH'ların gaz faz konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 4.32).

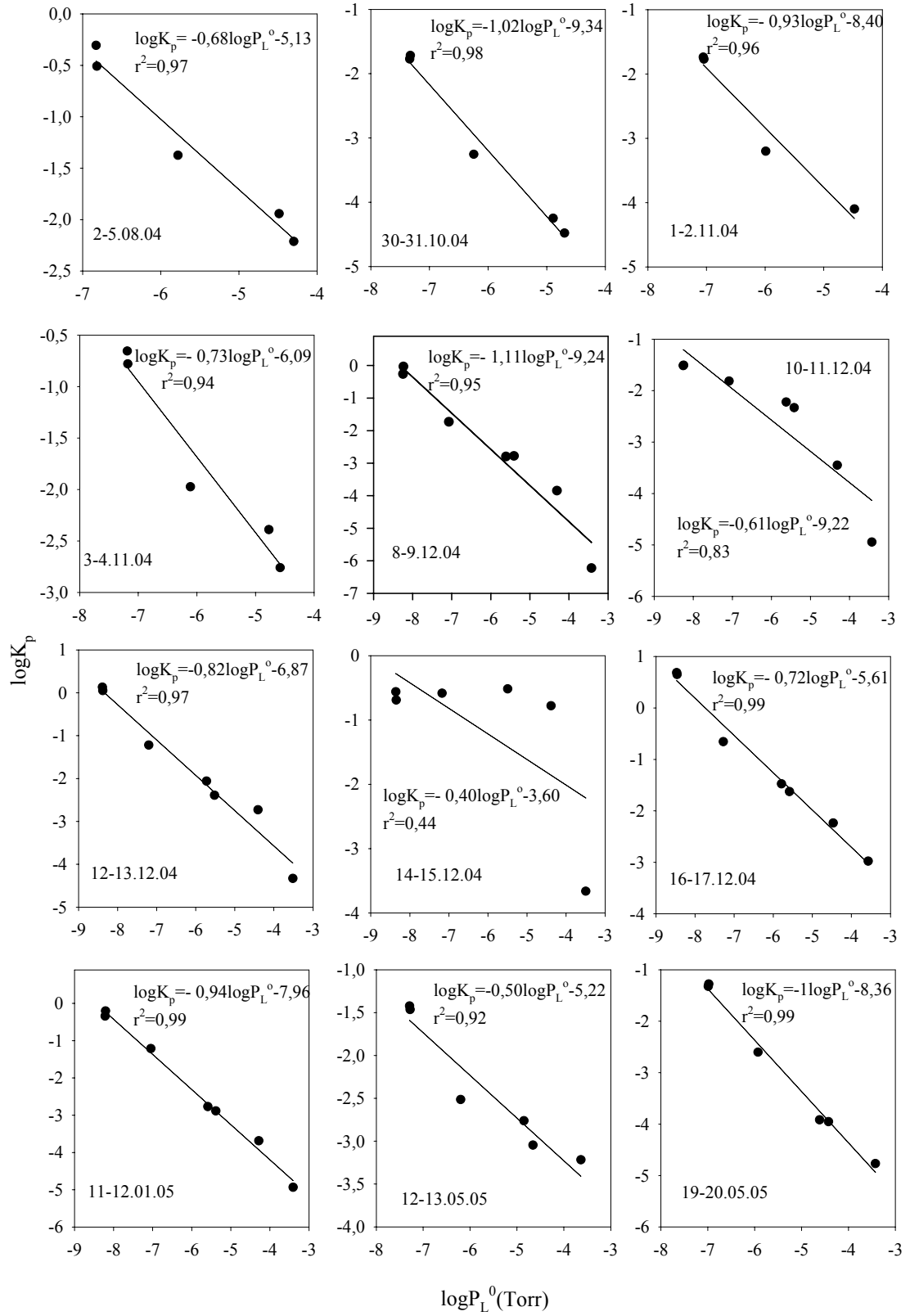
Şekil 4.32'de eğim pozitif ve yüksek bir değerdir. Bu durumda kaynakların çok yakın olmadığı düşünülebilir.



Şekil 4.32. Uludağ Üniversitesi Kampüsü'ndeki Gaz Faz PAH'lar İçin Clausius-Clapeyron Diagramı

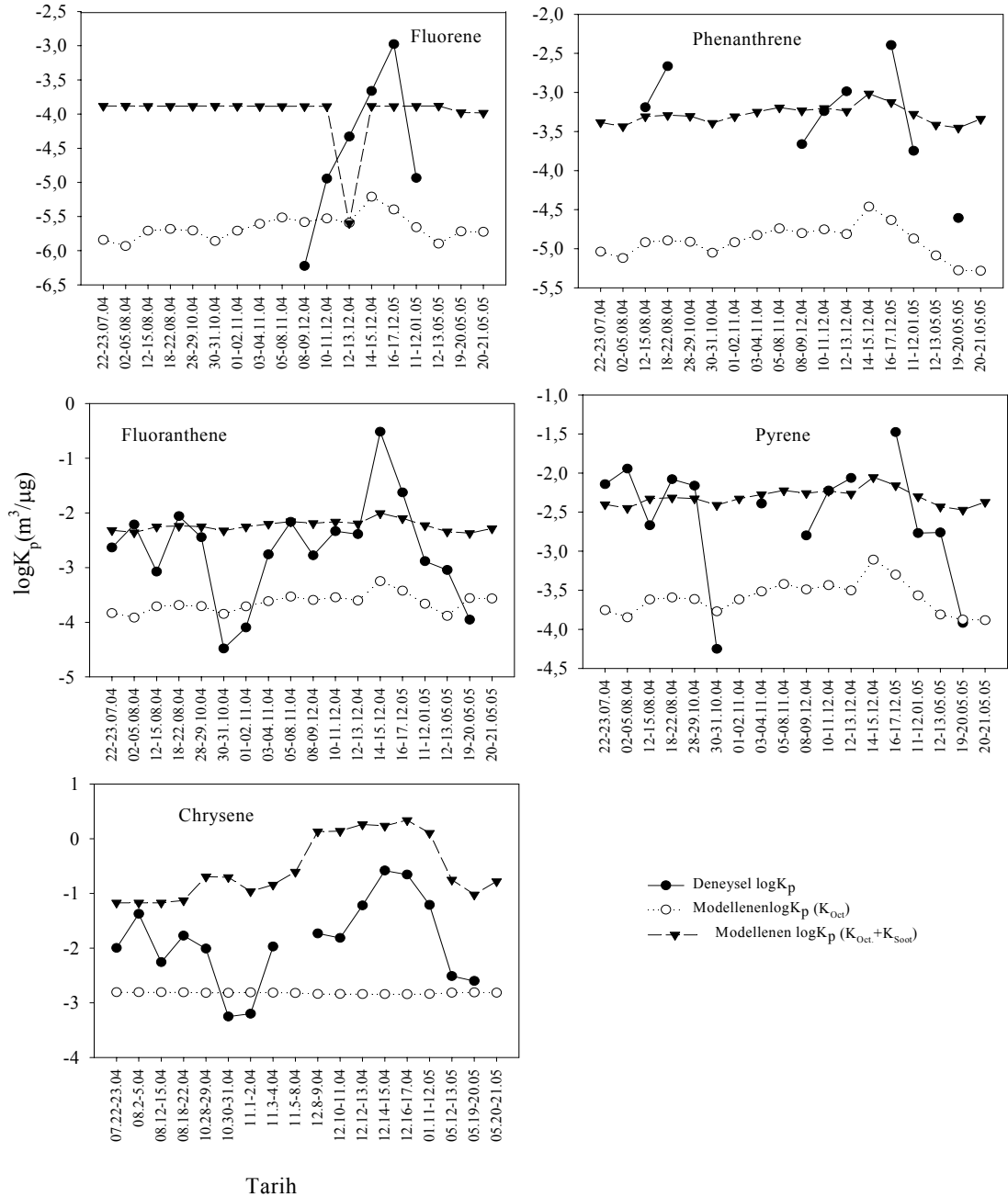
#### 4.1.4.4 Gaz/Partikül Dağılım Yaklaşımları

Üniversite bölgesi her bir PAH türü için  $\log K_p$ 'ye karşı  $\log P_L^0$ 'ler grafiğe geçirilerek  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.33). Toplam PAH konsantrasyonları gaz fazda 0,21-48,7 ng/m<sup>3</sup>, partikül fazda 0,05-4,6 ng/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir.



Şekil 4.33. Uludağ Üniversitesi Kampüsü için  $\log K_p$ 'ye karşı  $\log P_L^0$  değerleri

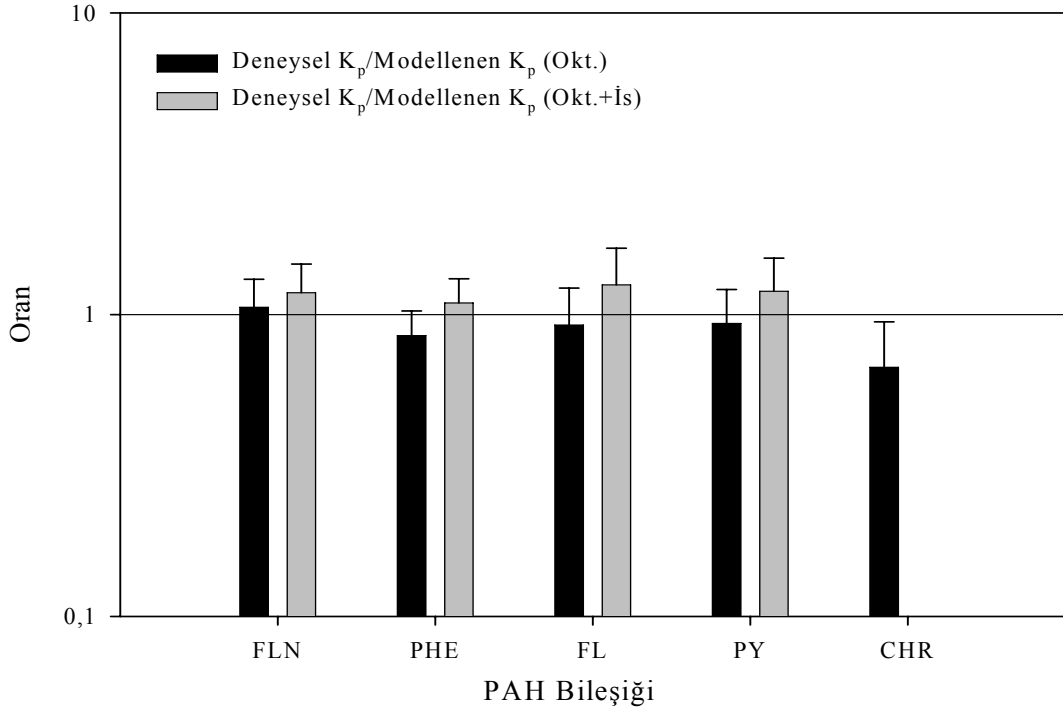
Şekil 4.33’de  $\log K_p$ ’ye karşı  $\log P^0_L$  değerleri çizildiğinde eğim ( $m_r$ ) değeri ortalama olarak -0,79 (-0,40- (-1,11)), doğruyu kestiği nokta ( $b_r$ ) da -7,1 (-3,6- (-9,34)) olarak bulunmuştur. Gerek  $m_r$  gerekse de  $b_r$  değerleri literatürde verilen (Tablo 2.6) değerlerin arasında kalmaktadır.



Şekil 4.34. Uludağ Üniversitesi Kampüsü deney ve modelle elde edilen  $K_p$  değerleri



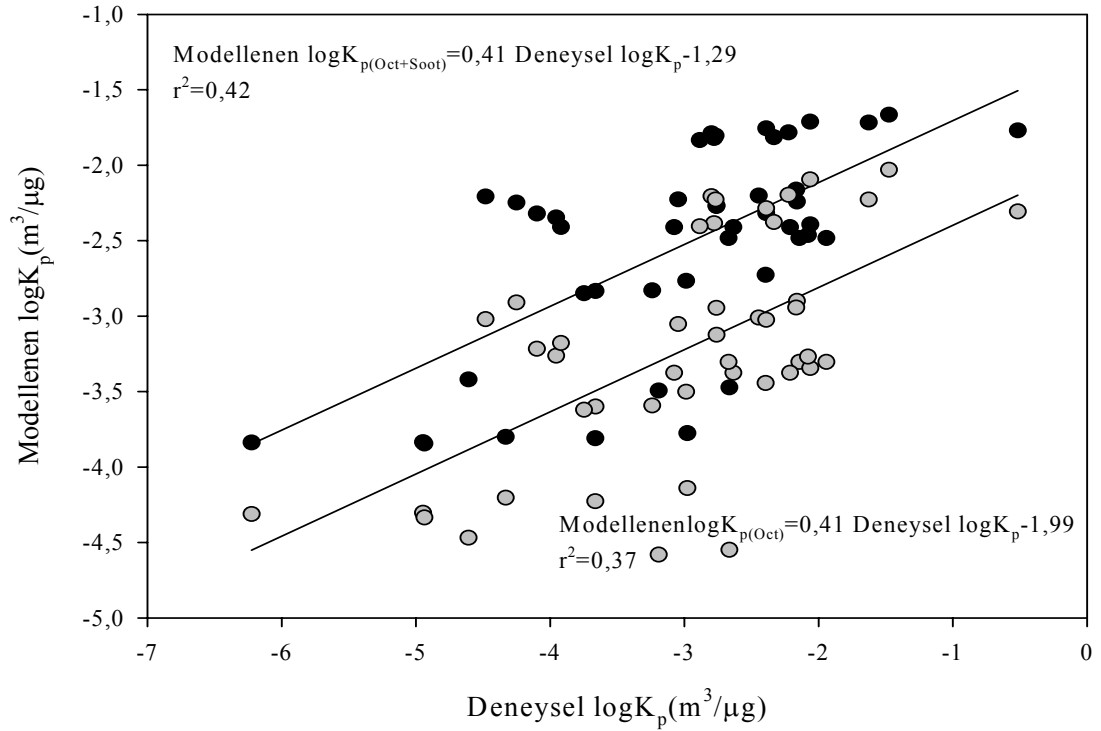
Dağılım katsayısı  $K_p$  deneysel, oktanol ve oktanol+is'e bağlı modellerle FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için belirlenmiş ve Şekil 4.34'de verilmiştir. FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için deney ve modelle elde edilen  $K_p$  değerlerinin oranları Şekil 4.35'de verilmektedir.



Şekil 4.35. Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde deney ve modellerle elde edilen  $K_p$  değerlerinin oranları

$\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt.})$  oranı ortalama  $0,89 \pm 0,14$  olup, 0,67 (Chrysene) ile 1,06 (Fluorene) arasında değişmektedir.  $\log K_p(\text{Deneysel})/\log K_p(\text{Okt}+\text{İs})$  oranı ise ortalama  $0,67 \pm 1,14$  değerini alıp, -1,35 (Chrysene) ile 1,25 (Fluoranthene) değerleri arasında salınım göstermektedir.  $K_p$  oranları ve salınım değerlerine bakıldığında  $\log K_p(\text{Deneysel})$  ile  $\log K_p(\text{Okt.})$  katsayılarının birbirine daha yakın olduğu görülmektedir.

FLN, PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri için deneysel ve modellerle ((Okt.), (Okt.+İs) elde edilen  $K_p$  değerleri arasındaki korelasyon Şekil 4.36'da verilmektedir. İstatistiksel olarak  $K_p$  değerleri incelendiğinde modellenen ve deneysel  $K_p$  değerleri arasında önemli bir korelasyon olduğu bulunmuştur ( $p < 0,001$ ).



Şekil 4.36. Uludağ Üniversitesi Kampüsü deneysel  $\log K_p$  ve modellenen  $\log K_p$  değerlerinin regresyonu

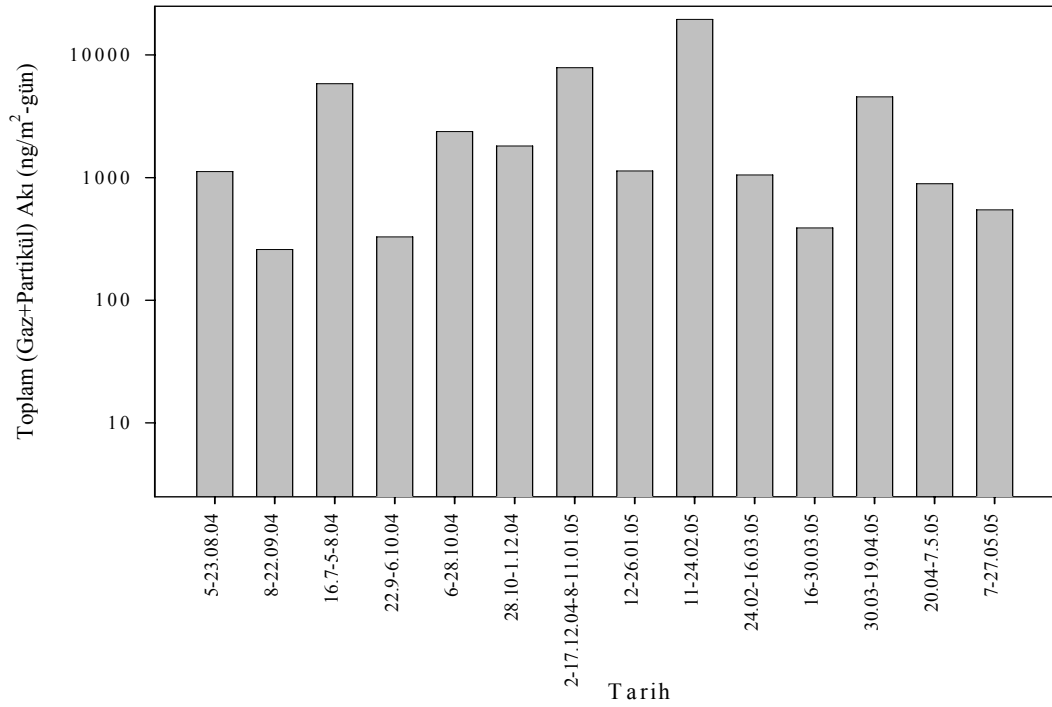
#### 4.2. Kuru Çökme ve Hava-Su Arakesitindeki Değişim Miktarları, Kuru Çökme Hızı ve Kütle Transfer Katsayıları

Akı örnekleri, su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) ve toplam çökme örnekleyicisi (TÇÖ) kullanılarak toplanmıştır. POSB ve Gülbahçe'den TÇÖ, BUTAL ve Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde SYÖ ile örnekler toplanmıştır. TÇÖ akıları toplam (gaz+partikül) olarak, SYÖ akıları da ayrı ayrı partikül ve gaz faz akıları olarak değerlendirilecektir.

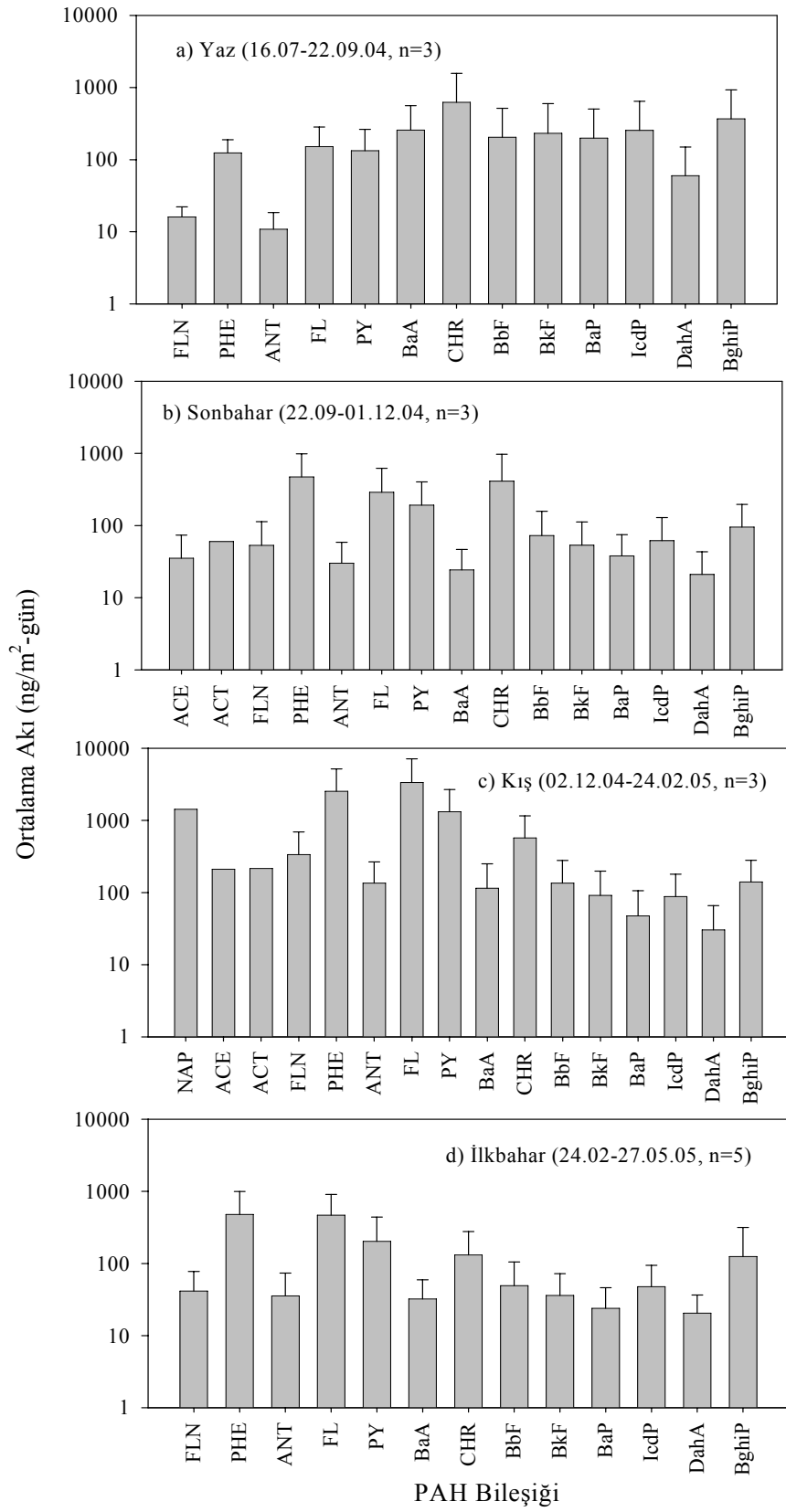
## 4.2.1 Pilot Organize Sanayi Bölgesi

### 4.2.1.1 Toplam Çökeltme Örneği Akıları

POSB örnekleme noktasında YHHÖ ile örnek alınan periyotta YHHÖ'ne paralel olarak, diğer zamanlarda ise sürekli olarak yaklaşık her 15 günde bir TÇÖ örnekleri alınmıştır. Örnekleme süresince alınan toplam (Gaz+partikül) akıların değişimi Şekil 4.37'de verilmektedir. Toplam akı değeri ortalama  $3407 \pm 5184$  ng/m<sup>2</sup>-gün (259 – 19518 ng/m<sup>2</sup>-gün) olarak ölçülmüştür. 11-24.02.05 tarihleri arasında alınan örnek 19518 ng/m<sup>2</sup>-gün değer ile pik oluşturmaktadır. Değerin bu kadar yüksek olmasının sebeplerinden bir tanesi örnekleme süresi boyunca yağmurun yağması ve kirleticilerin yağmurla birlikte çökmesidir. Diğer bir sebep de, bu tarihler arasında sanayiden kaynaklanan emisyonlar olabilir. Endüstri bölgesi olan Manchester'da TÇÖ akıları 1000-24200 ng/m<sup>2</sup>-gün, Cardiff'de 800-19600 ng/m<sup>2</sup>-gün (Halsall ve ark. 1997), şehirleşmenin yoğun yaşandığı Paris'de 157-1294 ng/m<sup>2</sup>-gün (Garban ve ark. 2002) ve Makedonya'da 210-1100 ng/m<sup>2</sup>-gün (Manoli ve ark. 2000) değerleri elde edilmiştir. Mevsimlere göre PAH bileşiklerinin akı değişimleri Şekil 4.38.'de verilmektedir.



Şekil 4.37. Örnekleme periyodundaki toplam PAH akı değerleri



Şekil 4.38. POSB’de ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama TÇÖ akıları

Her bir bileşiğin toplam akı miktarları mevsimsel olarak Şekil 4.38’de verilmektedir. Yaz mevsiminde genelde ağır molekül ağırlığındaki bileşikler (CHR, BghiP, IcdP, BaA) yüksek akı değerlerine sahiptir. Sıcaklığın fazla olması sebebi ile düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler partiküller ile çökelmeyip atmosferde gaz halinde bulunmaktadır. Yaz mevsiminde yağışın olmaması bu bileşiklerin atmosferde kalmasına sebep olmaktadır.

Sonbahar, kış ve ilkbahar mevsimlerinde genelde NAP (sadece kış), PHE, FL, PY bileşikleri yüksek değerlere sahiptir. Monali ve arkadaşları (2000) NAP, PHE ve FL, Brorström-Lunden ve arkadaşları (1994) FL, PY ve CHR, Halsall ve arkadaşları (1997) FL, PHE ve PY bileşiklerini yüksek değerlerde bulmuşlardır. Bu mevsimlerde yağışın olması molekül ağırlığı düşük olan bileşiklerin de çökme yoluyla toplanmasına sebep olmuştur.

En yüksek ortalama akı değeri ( $672 \pm 994$  ng/m<sup>2</sup>-gün) kış mevsiminde ölçülmüştür. OSB her ne kadar endüstri bölgesi olsa da evsel yerleşime yakın olduğu için kış mevsiminde evsel ısınmanın artması ile fosil yakıtların kullanımı emisyonları artırmaktadır. Daha önce yapılmış çalışmalarda da çökme oranları evsel ısınmanın olduğu kış mevsiminde en yüksek değerleri almıştır (Park ve ark. 2001, Wu ve ark. 2005). Yaz, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde kış mevsimine göre 2-5 kat daha düşük akı değerleri ölçülmüştür. İlkbahar ( $130 \pm 162$  ng/m<sup>2</sup>-gün) ve sonbaharda ( $127 \pm 147$  ng/m<sup>2</sup>-gün) birbirine yakın değerler elde edilirken yaz mevsiminde biraz daha yüksek ( $203 \pm 163$  ng/m<sup>2</sup>-gün) değer bulunmuştur.

#### 4.2.1.2 Kuru Çökme Hızları

TÇÖ akı değerleri ve YHHÖ filtre konsantrasyon değerleri kullanılarak denklem (4.2) ile hesaplanan kuru çökme hız değerinin ortalaması  $0,45 \pm 0,35$  cm/s’dir.

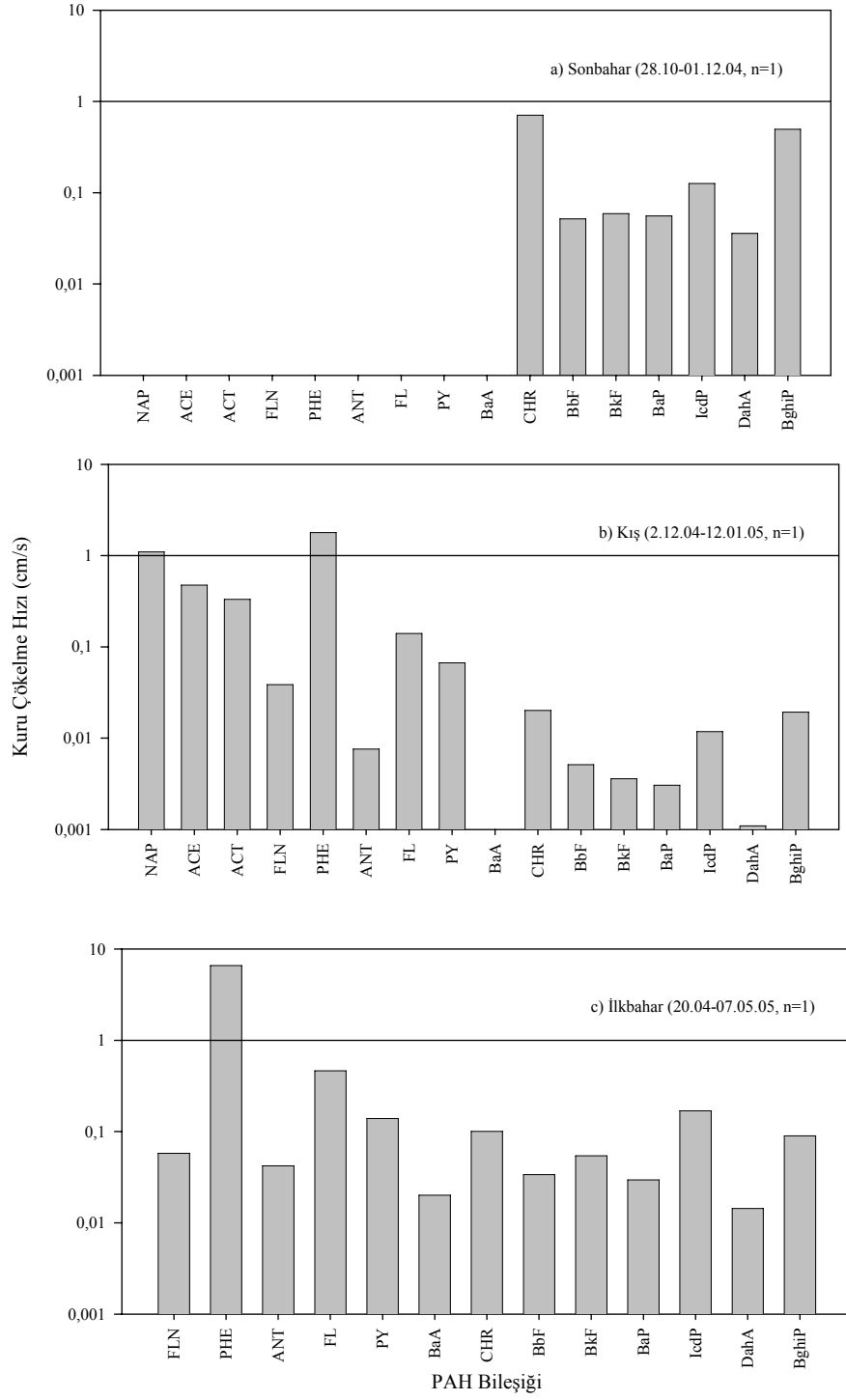
$$V(\text{cm/s}) = \text{TÇÖ Akı/Filtre Konsantrasyonu} \quad (4.2)$$

Endüstri bölgelerinde yapılmış çalışmalardan örnekler Tablo 4.11’de, her bir mevsim ve PAH bileşiğine karşı kuru çökme hızları da Şekil 4.39’da verilmektedir.

Tablo 4.11. Endüstri Bölgelerinde Hesaplanan Kuru Çökelme Hızları (cm/s)

PAH Bileşiği	Poor ve ark. 2004	Bodnar ve Hlavay 2005				Bu çalışma
		Yaz	SB	K	İB	
NAP	0,07					1,10
ACT	0,15					0,33
FLN	0,44	0,27	0,23	0,09	0,17	0,05±0,01
PHE	0,18	0,22	0,08	0,02	0,05	4,17±3,38
ANT	0,40	0,28	0,27	0,04	0,04	0,02±0,02
FL	0,24	0,24	0,11	0,01	0,04	0,30±0,23
PY	0,42	0,22	0,04	0,01	0,02	0,10±0,05
BaA	0,31	0,27	0,12	0,02	0,05	0,01±0,01
CHR	0,16	0,18	0,03	0,01	0,02	0,28±0,37
BbF	0,61	0,11	0,02	0,02	0,03	0,03±0,02
BkF	0,61	0,10	0,02	0,01	0,02	0,03±0,03
BaP	0,62	0,13	0,02	0,01	0,02	0,10±0,08
IND	0,62	0,21	0,06	0,01	0,03	0,02±0,02
BghiP	0,63	0,08	0,02	0,01	0,01	0,20±0,26
Ort.	0,35	0,19	0,09	0,02	0,04	0,45±0,35
Kullanılan Ölçüm Cihazı	Yüksek kap. gaz ve PM örnekleyici	Cam şişe (Cam huni kullanılarak)				Toplam çökelme örneği kabı
Yer	Tampa Bay, ABD	Tihany, Hindistan				Bursa, Türkiye
Periyot	Mayıs-Ağustos 2002	Nisan 2002-2003				Temmuz 04-Mayıs 05

Şekil 4.39'da molekül ağırlığı düşük olan PAH bileşiklerinin çökelme hızlarının molekül ağırlığı büyük olanlara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bileşiğin molekül ağırlığı arttıkça partikül fazdaki PAH'ların kuru çökelme hızları azalmıştır, çünkü ağır bileşikler ince partiküllerle ilişkili olduğundan çok düşük çökelme hızlarına sahiptir (Odabaşı ve ark. 1999, Shannigrahi ve ark. 2005). Odabaşı'nın yaptığı çalışmada (1998)  $v_d$  değerleri bu çalışmadakinden daha büyüktür. Muhtemelen Şikago'daki partiküllerin boyutları daha büyüktür.



Şekil 4.39. PAH bileşiklerinin kuru çökelme hızları

## 4.2.2 Gülbahçe Örnekleme Noktası

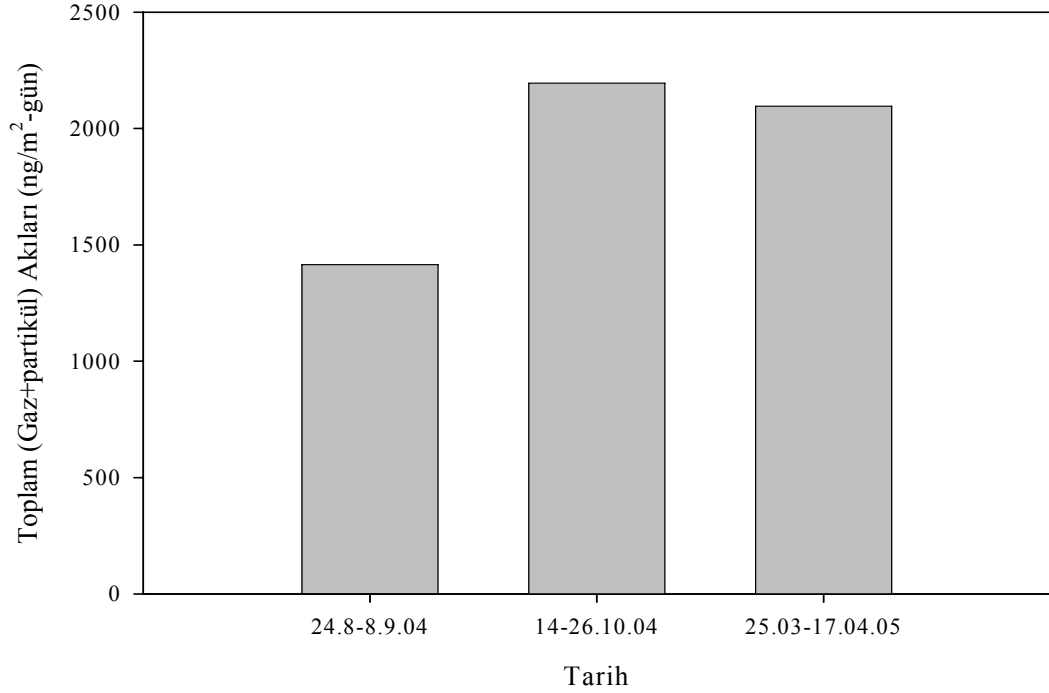
### 4.2.2.1 Toplam Çökelme Örneği Akıları

Gülbahçe’de sadece YHHÖ ile örnekleme yapılırken TÇÖ örnekleri toplanmıştır. Bu yüzden akı örneklerinin sayısı azdır. Sadece yaz, sonbahar ve ilkbahar mevsimlerine ait 3 tane örnekleme yapılabilmektedir (Şekil 4.40).

Gülbahçe’de ortalama toplam akı değeri  $1902 \pm 425$  ng/m<sup>2</sup>-gün olarak (1415-2195 ng/m<sup>2</sup>-gün) elde edilmiştir. Sonbahar (2195 ng/m<sup>2</sup>-gün) ve ilkbahar (2096 ng/m<sup>2</sup>-gün) mevsimlerindeki akı değerleri birbirine yakın bulunurken, yaz mevsiminde (1415 ng/m<sup>2</sup>-gün) daha düşük bir değer elde edilmiştir. Sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde havaların nispeten soğuması ile fosil yakıtların kullanılmaya başlamış olması akı miktarlarının artmasına sebep olmuştur. Gülbahçe’deki akı örnekleri YHHÖ ile paralel alındığından yağmurun yağmadığı zamanlarda örnek toplanmıştır. Dolayısı ile sadece kuru halde çökelebilen PAH bileşikler toplanmıştır. Daha önce yapılmış çalışmalarda Tianjin (Çin)’de 4900 ng/m<sup>2</sup>-gün (Wu ve ark. 2005), Paris’de 157 (T>12 °C)-1294 (T<12 °C) ng/m<sup>2</sup>-gün (Garban ve ark. 2002), yine Paris’de yaz mevsiminde 380 ng/m<sup>2</sup>-gün, kış mevsiminde 920 ng/m<sup>2</sup>-gün (Ollivon ve ark. 2002) değerleri elde edilmiştir. Literatür değerleri bu çalışmada ölçülen akı değerleri ile örtüşmektedir. Mevsimsel olarak PAH bileşiklerinin akı değişimleri Şekil 4.41’de verilmektedir.

Yaz mevsiminde NAP, PY, CHR ve BghiP, ilkbahar mevsiminde CHR, BghiP, BbF ve BaA ve sonbahar mevsiminde de PHE, FL, PY ve CHR bileşikler baskın olarak bulunmuştur. Gülbahçe’de kış mevsiminde örnekleme yapılamadığından tam olarak yanmanın olduğu ve yanmanın olmadığı dönemi PAH bileşikler açısından ayırmak mümkün olmamaktadır. Ölçüm yapılam üç mevsimde birbirine yakın PAH bileşikler baskın olarak çıkmıştır.



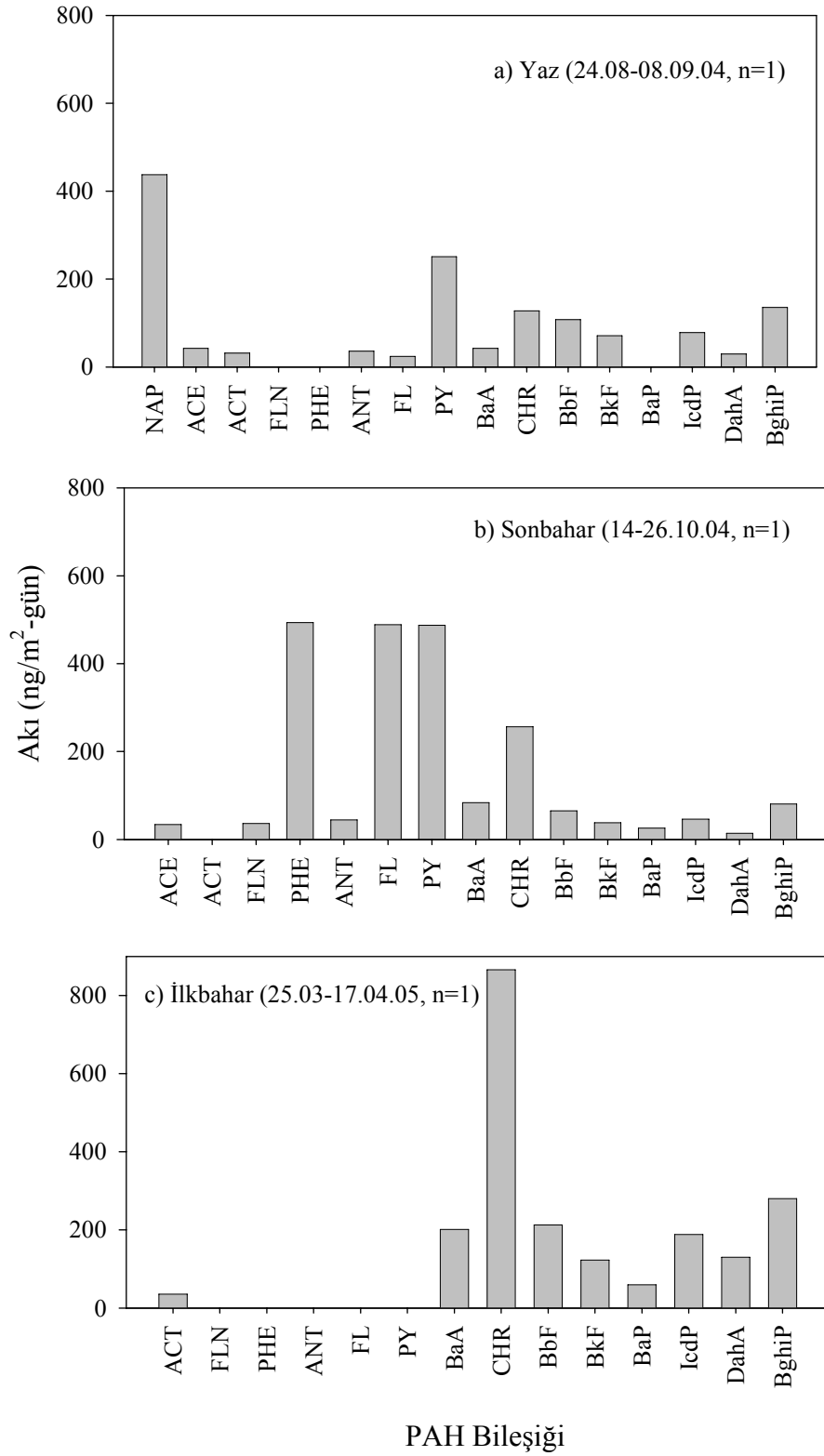


Şekil 4.40. Örnekleme periyodunda toplanan örneklerdeki toplam akı değerleri (Gülbahçe örnekleme noktası)

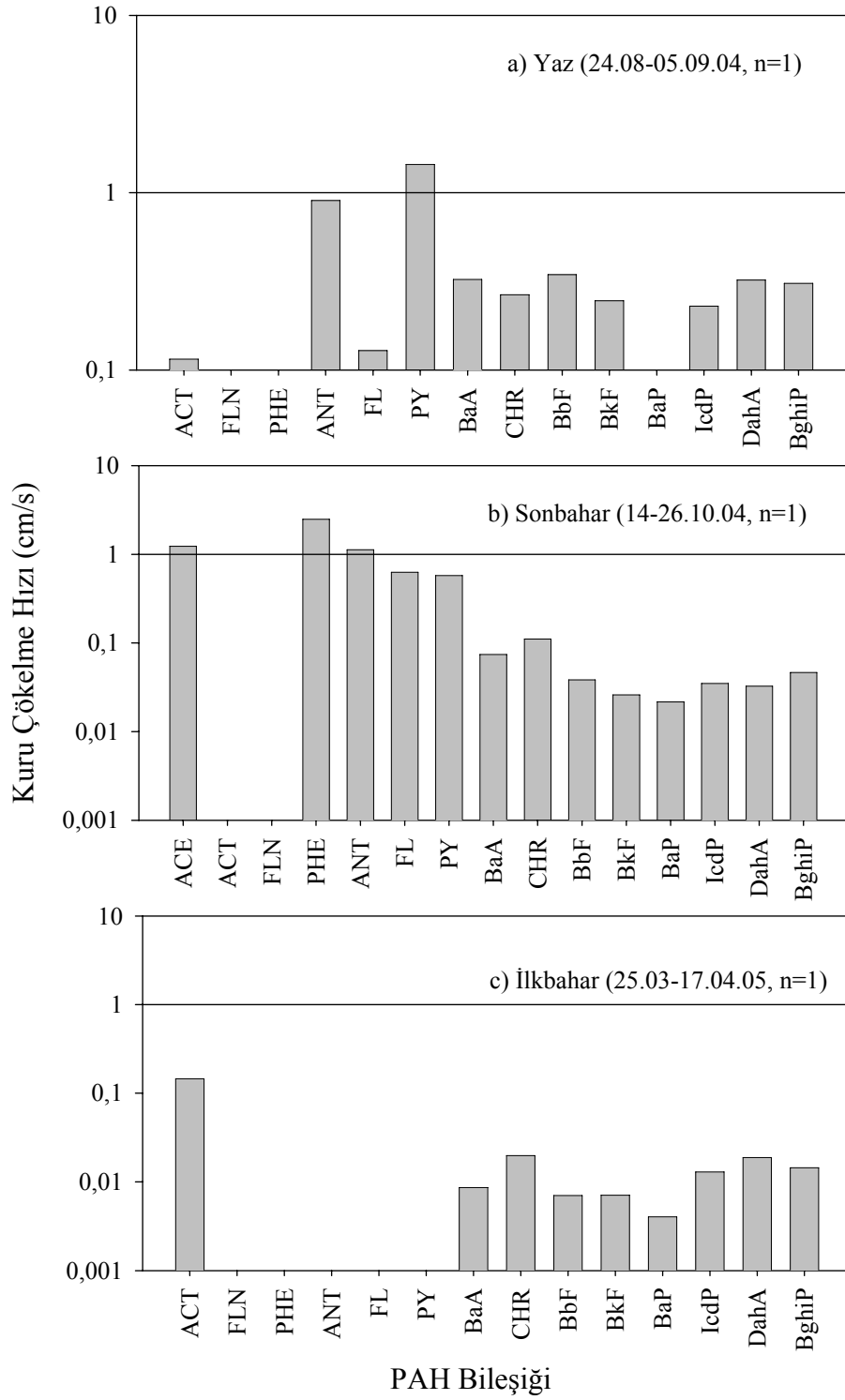
#### 4.2.2.2 Kuru Çökelme Hızları

Toplam akı değerleri ve YHHÖ filtre konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanan hız değeri  $0,51 \pm 0,70$  cm/s'dir. Kentsel bölgelerde yapılan çalışmalarda Tayvan'da 0,23 cm/s (Sheu ve ark. 1996), Hindistan'da 2,54 cm/s yaz, 1,14 cm/s sonbahar ve 0,61 cm/s ilkbahar mevsiminde (Bodnar ve Hlavay 2005) değerleri elde edilmiştir. PAH bileşiklerinin kuru çökelme hızları Şekil 4.42'de verilmektedir.

Gülbahçe'de TÇÖ akıları genelde molekül ağırlığı düşük olan bileşikler için ölçülemediğinden çökelme hızları da hesaplanamamıştır (Şekil 4.42.). Bu bileşikler çökeldikten sonra meteorolojik koşullar nedeniyle tekrar atmosfere karışmış ya da bozunmaya uğramış olabilirler. Bu sebeple tüm mevsimlerin çökelme hızlarını türler bakımından kıyaslamak zor olmaktadır.



Şekil 4.41. Gülbahçe’de ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama TÇÖ akıları

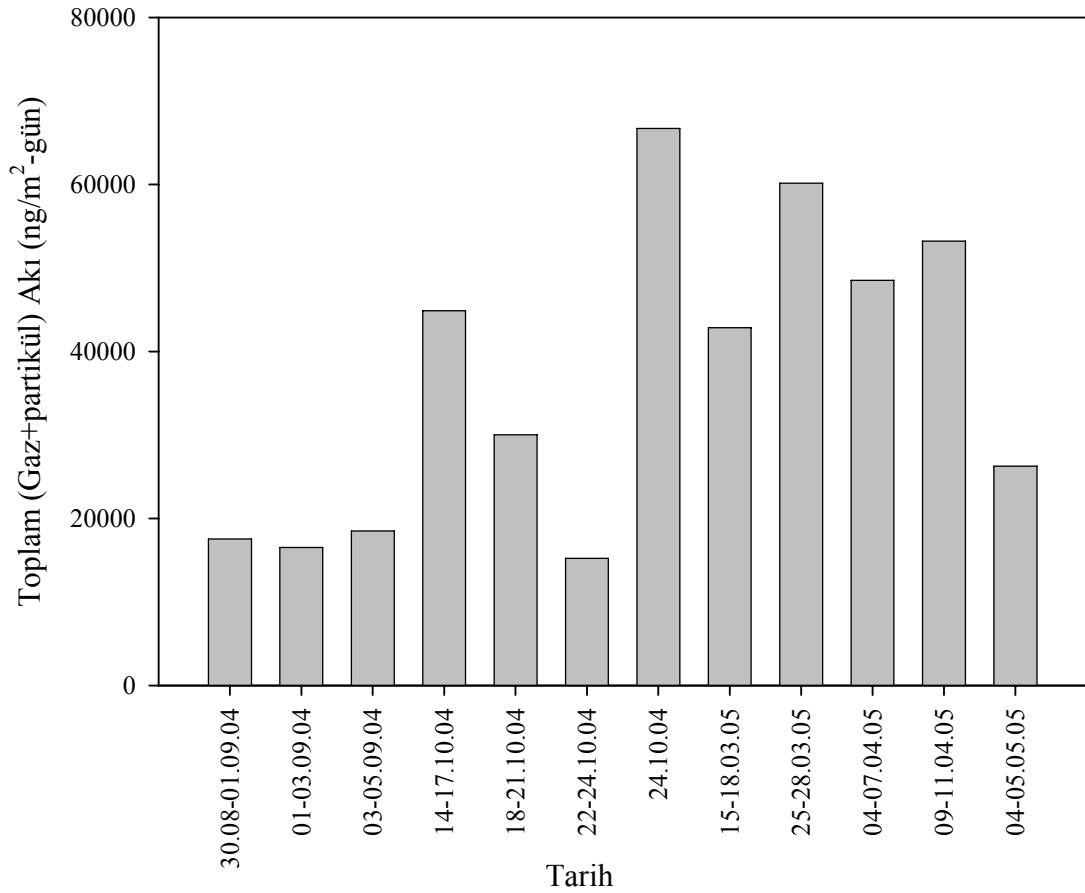


Şekil 4.42. PAH bileşiklerinin kuru çökme hızları

### 4.2.3 BUTAL Örnekleme Noktası

#### 4.2.3.1 Toplam (Gaz+partikül) Kuru Çökme Akıları

Toplam PAH akıları su yüzeyi örnekleycisi (SYÖ) kullanılarak toplanmıştır. Toplam akı değerleri 66.707-15.233 ng/m<sup>2</sup>-gün arasında değişirken ortalama 36699±18302 ng/m<sup>2</sup>-gün değerini almaktadır (Şekil 4.43). BUTAL’de hava koşulları uygun olmadığından kış mevsiminde kuru çökme örnekleri alınamamıştır. Akı değerleri en düşük yaz mevsiminde sonra ilkbahar, en yüksek de sonbahar mevsiminde bulunmuştur. Bunda havaların soğuk olması sebebi ile fosil yakıtların kullanımının katkısı büyüktür, çünkü sonbahar örnekleri Ekim, ilkbahar örnekleri de Mart ve Nisan aylarında toplanmıştır. Ekim ayında hava sıcaklığı 16,6 °C’ye, Mart ve Nisan aylarında da 10,8 °C’ye kadar düşmüştür. Daha önce yapılmış çalışmalardan örnekler Tablo 4.12’de verilmektedir.

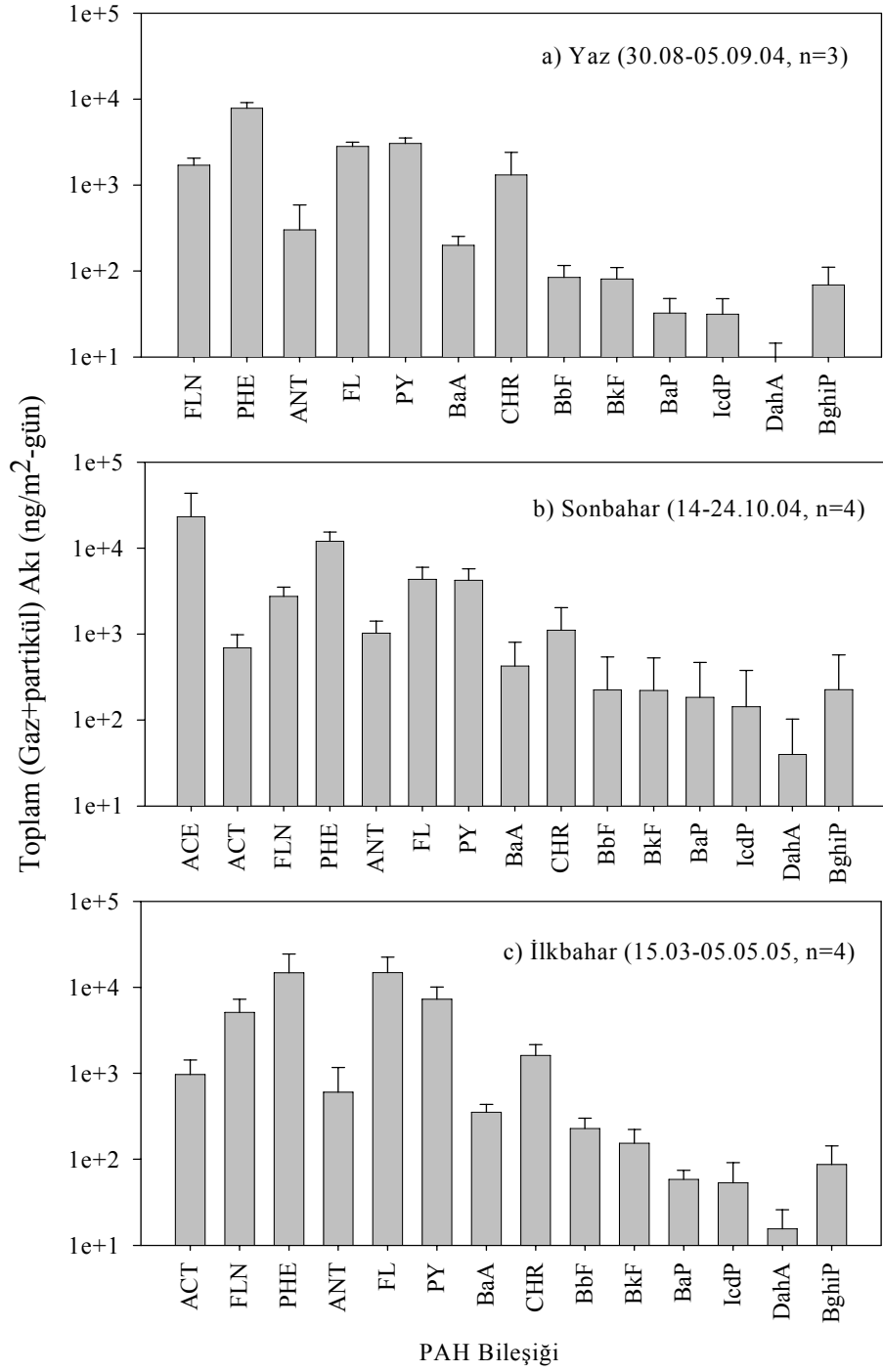


Şekil 4.43. Ölçülen toplam akı değerleri

Tablo 4.12. Kuru Çökeltme Akıları (ng/m<sup>2</sup>-gün)

PAH Bileşiği	Terzi ve ark. 2005	Fang ve ark. 2004	Poor ve ark. 2004
NAP		560	4760
ACT		380	30
ACE		1130	520
FLN		2630	1260
PHE	50,8	740	2110
ANT	1,6	1630	170
FL	33,4	1930	1870
PY	29,4	300	650
BaA	4,4	370	10
CHR	20,4	850	60
BbF	16,9	1130	30
BkF	5,7	1110	10
BaP	4,5	560	10
IND	9,3	1850	10
BghiP	10,5	1910	20
DahA			
ΣPAH	186,9	17 080	11 520
Kullanılan Cihaz	Islak-Kuru Çökeltme Toplayıcısı	PS 1 Örnekleyici	Yüksek Kapasiteli Gaz ve Partikül Örnekleyici
Yer	Kozani	Tayvan	Tampa Bay
Periyot	-	Ağustos-Aralık 2002	Mayıs-Ağustos 2002

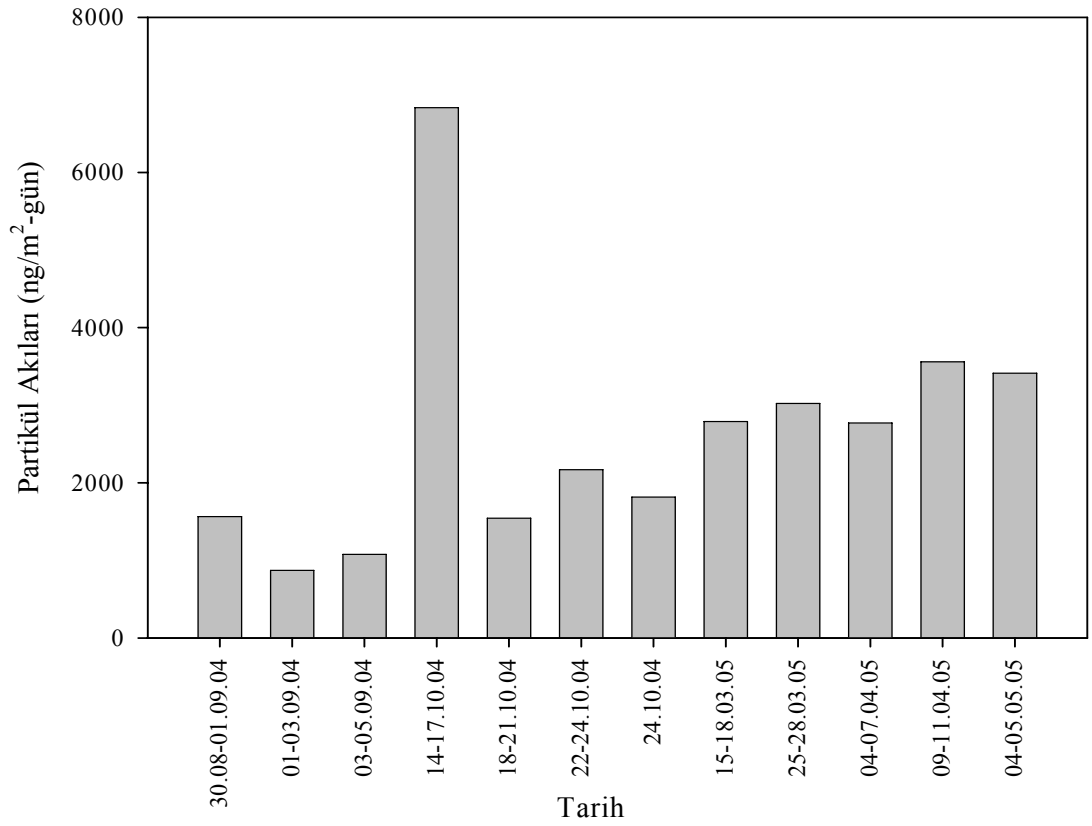
Toplam akıya karşı PAH bileşikleri Şekil 4.44'de verilmektedir. Ölçülen akılar içinde en fazla değere sahip olan ACE'dir. ACE'ı sırasıyla PHE, FL ve PY izlemektedir. Bu bileşikler toplam akının sırasıyla %41, %22, %15, %9'unu oluşturmaktadır. Yapılan diğer çalışmalarda baskın PAH türleri PHE, FL, FLN, PY, BghiP olarak rapor edilmiştir (Odabaşı 1998, Fang ve ark. 2004, Terzi ve Samara 2005).



Şekil 4.44. Ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama toplam akıları

#### 4.2.3.2 Partikül Faz Kuru Çökelme Akıları

Partikül faz akı değerleri 6836-871  $\text{ng/m}^2\text{-gün}$  arasında değişirken ortalama  $2619 \pm 1597 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  değerini almaktadır (Şekil 4.45). Akı değerlerindeki artış toplam (gaz+partikül) akıdaki gibi olmuştur. En düşük yaz mevsiminde sonra ilkbahar, en yüksek de sonbahar mevsiminde bulunmuştur. Sonbahar mevsimine ait ilk örnekte pik bir değer elde edilmiştir. Bu tarihte partiküle bağlı bir girdi olduğunu göstermektedir. Benzer çalışmalar Tablo 4.13’de verilmektedir.



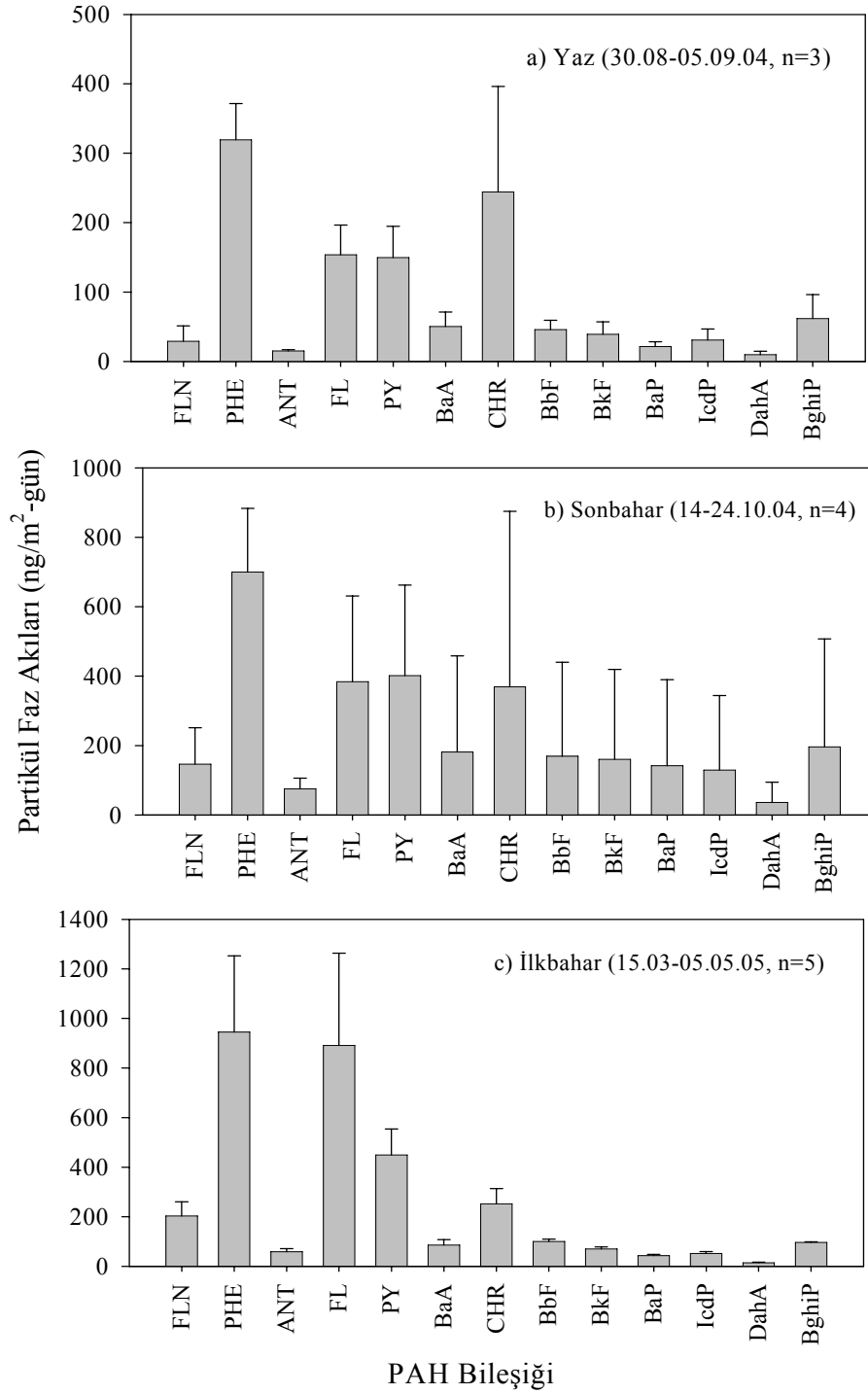
Şekil 4.45. Ölçülen partikül akı değerleri

Tablo 4.13. Partikül Faz Kuru Çökeltme Akıları (ng/m<sup>2</sup>-gün)

PAH Bileşiği	Odabaşı ve ark. 1999	Sheu ve ark. 1996	Poor ve ark. 2004	Gigliotti ve ark. 2005
NAP			430	
ACT	3300	6400	-	
ACE			-	
FLN	4200	4100	10	21
PHE	47100	10100	40	132
ANT	1600	2800	-	38
FL	25500	14500	10	196
PY	22900	24300	10	184
BaA	7000	27700	-	79
CHR	9100	13000	-	
BbF	9600	22300	-	
BkF	8600	140000	-	
BaP	7700	311000	10	83
IND	6300	234000	-	236
BghiP	5400	206000	-	185
DahA				
ΣPAH	158 300	1 016 200	510	1154
Kullanılan Cihaz	Gresli Kuru Çökeltme Plakaları	Gresli Kuru Çökeltme Plakaları	Yüksek Kapasiteli Gaz ve Partikül Örnekleyci	Yüksek Hacimli Hava Örnekleycisi (Konsantrasyon dan Hesaplanmıştır)
Yer	Şikago, IL, ABD	Şikago, IL, ABD	Tapma Bay, ABD	Jersey City, ABD
Periyot	Haziran-Ekim 1995		Mayıs-Ağustos 2002	Ekim-1997-Mayıs 2001



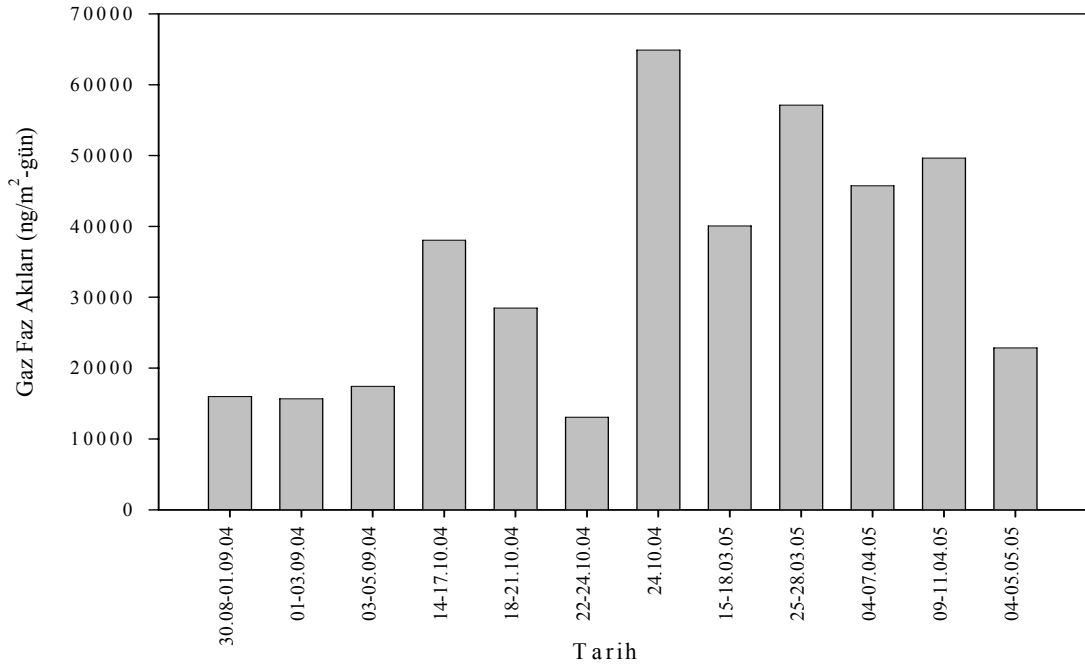
Şekil 4.46’da her bir PAH bileşiğine ait partikül akıları görülmektedir. Partikül fazda PHE, FL, PY ve CHR bileşikleri yüksek değerlere sahiptir. Bu bileşikler toplam akımın sırasıyla %26, %20, %13 ve %11’ini oluşturmaktadır.



Şekil 4.46. BUTAL örnekleme noktasında ölçülen PAH bileşiklerinin ortalama partikül akıları

#### 4.2.3.3 Gaz Faz (Hava-Su Değişim) Akıları

Gaz faz akı değerleri 13064-64890 ng/m<sup>2</sup>-gün arasında değişirken ortalama 34080±17715 ng/m<sup>2</sup>-gün değerini almaktadır (Şekil 4.47). Akı değerlerindeki değişim toplam (gaz+partikül) ve partikül faz akıdaki gibi olmuştur. Literatürden örnekler Tablo 4.14'de verilmektedir.



Şekil 4.47. BUTAL örnekleme noktasında ölçülen gaz faz akı değerleri

Şekil 4.48'de her bir PAH bileşiğine ait mevsimsel gaz faz akıları görülmektedir. En yüksek akı değeri sonbahar mevsiminde sonra ilkbahar ve yaz mevsimlerinde ölçülmüştür. Bahar mevsimlerinde havaların soğumaya başlaması ile az da olsa yanma başladığından PAH akıları dış ortam konsantrasyonlarına paralel olarak artış göstermiştir. Tüm mevsimlerde de molekül ağırlığı hafif olan PAH türleri baskın çıkmıştır. Gaz fazda ACE, PHE, FL ve PY bileşikleri yüksek değerlere sahiptir. Bu bileşikler toplam akının sırasıyla %42, %23, %14 ve %8'ini oluşturmaktadır. Tablo 4.15'de toplam PAH akıları ile meteorolojik veriler ve TSP arasındaki korelasyon verilmektedir.

Tablo 4.14. Gaz Faz Çökeltme Akıları (ng/m<sup>2</sup>-gün)

PAH Bileşiği	Poor ve ark. 2004	Gigliotti ve ark. 2005	Gigliotti ve ark. 2005
NAP	4330		
ACT	30		
ACE	520		
FLN	1250	1587	372
PHE	2070	4923	1038
ANT	170	241	26
FL	1860	1147	158
PY	640	706	101
BaA	10	4,5	0,84
CHR	60		
BbF	30		
BkF	0		
BaP	10	1,8	0,22
IND	10	1,3	0,12
BghiP	20	0,99	0,06
DahA			
ΣPAH	11010	8613	1696
Kullanılan Cihaz	Yüksek Kapasiteli Gaz ve Partikül Örnekleyici	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (Konsantrasyon dan Hesaplanmıştır)	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (Konsantrasyondan Hesaplanmıştır)
Yer	Tapma Bay, ABD	Jersey City, ABD	Washington Crossing, ABD
Periyot	Mayıs-Ağustos 2002	Ekim 1997- Mayıs 2001	Ekim 1997- Mayıs 2001

Tablo 4.15 BUTAL'deki Toplam PAH Akıları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri

	ACE	ACT	FLN	PHE	ANT	FL	PY	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	TSP	T	V	RH
ACE	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1
ACT		1	0,881	<b>-0,316</b>	<b>-0,287</b>	0,687	0,776	<b>-0,081</b>	<b>0,164</b>	<b>0,075</b>	<b>-0,040</b>	<b>-0,223</b>	<b>-0,150</b>	<b>-0,169</b>	<b>-0,165</b>	<b>-0,208</b>	-0,707	<b>0,207</b>	<b>-0,152</b>
FLN			1,000	<b>0,151</b>	<b>-0,176</b>	0,815	0,915	<b>0,220</b>	<b>0,244</b>	<b>0,363</b>	<b>0,204</b>	<b>-0,027</b>	<b>0,051</b>	<b>0,037</b>	<b>0,017</b>	<b>0,081</b>	<b>-0,684</b>	<b>0,392</b>	<b>-0,565</b>
PHE				1,000	<b>0,328</b>	<b>0,131</b>	<b>0,126</b>	<b>0,248</b>	<b>0,170</b>	<b>0,110</b>	<b>0,089</b>	<b>0,035</b>	<b>0,040</b>	<b>0,063</b>	<b>0,016</b>	<b>0,237</b>	<b>0,146</b>	<b>0,401</b>	<b>-0,438</b>
ANT					1,000	<b>0,028</b>	<b>-0,097</b>	<b>0,225</b>	<b>0,021</b>	<b>-0,038</b>	<b>-0,020</b>	<b>0,181</b>	<b>0,037</b>	<b>0,047</b>	<b>0,033</b>	<b>-0,178</b>	<b>-0,313</b>	<b>-0,243</b>	<b>-0,145</b>
FL						1,000	0,925	<b>0,271</b>	<b>0,478</b>	<b>0,315</b>	<b>0,133</b>	<b>-0,037</b>	<b>-0,020</b>	<b>-0,037</b>	<b>-0,049</b>	<b>0,047</b>	<b>-0,668</b>	<b>0,477</b>	<b>-0,699</b>
PY							1,000	<b>0,419</b>	<b>0,485</b>	<b>0,481</b>	<b>0,328</b>	<b>0,116</b>	<b>0,164</b>	<b>0,145</b>	<b>0,132</b>	<b>-0,050</b>	<b>-0,669</b>	<b>0,549</b>	<b>-0,568</b>
BaA								1,000	0,643	0,933	0,939	0,920	0,907	0,903	0,894	<b>-0,164</b>	<b>-0,216</b>	<b>0,507</b>	<b>-0,148</b>
CHR									1,000	0,583	0,542	<b>0,467</b>	<b>0,468</b>	<b>0,463</b>	<b>0,476</b>	<b>-0,226</b>	<b>-0,218</b>	<b>0,342</b>	<b>-0,081</b>
BbF										1,000	0,976	0,899	0,931	0,925	0,918	<b>0,023</b>	<b>-0,245</b>	<b>0,506</b>	<b>-0,210</b>
BkF											1,000	0,953	0,984	0,980	0,976	<b>-0,052</b>	<b>-0,100</b>	<b>0,456</b>	<b>-0,035</b>
BaP												1,000	0,983	0,982	0,983	<b>-0,117</b>	<b>-0,070</b>	<b>0,279</b>	<b>0,074</b>
IcdP													1,000	0,999	0,998	<b>-0,070</b>	<b>-0,024</b>	<b>0,347</b>	<b>0,073</b>
DahA														1,000	0,998	<b>-0,054</b>	<b>-0,005</b>	<b>0,342</b>	<b>0,073</b>
BghiP															1,000	<b>-0,069</b>	<b>-0,007</b>	<b>0,311</b>	<b>0,104</b>
TSP																1,000	<b>0,129</b>	<b>-0,047</b>	<b>-0,591</b>
T																	1,000	<b>0,135</b>	<b>0,447</b>
V																		1,000	<b>-0,347</b>
RH																			1

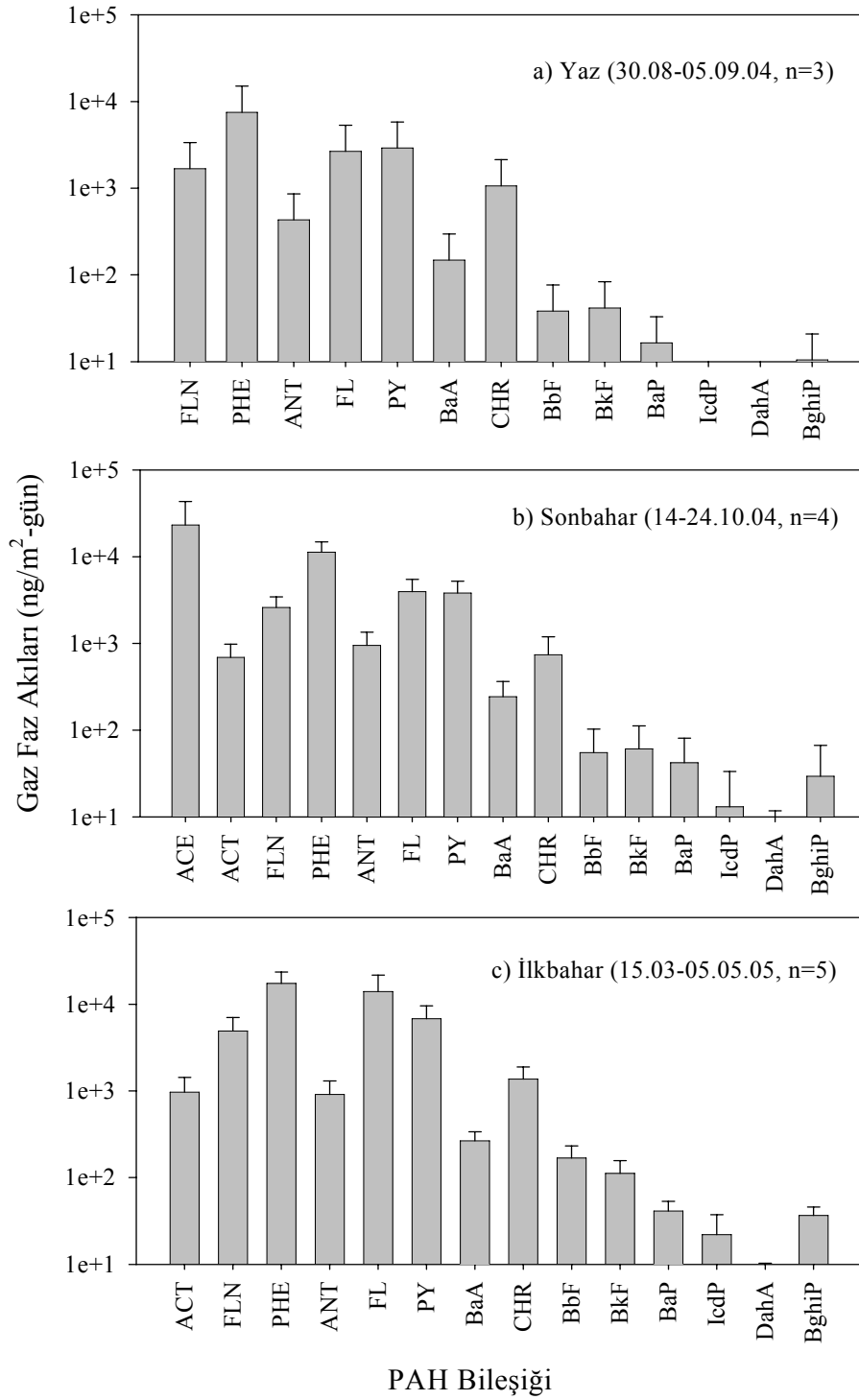
TSP: Toplam askıda partikül madde

T: Sıcaklık

V: Rüzgar hızı

RH: Bağıl nem

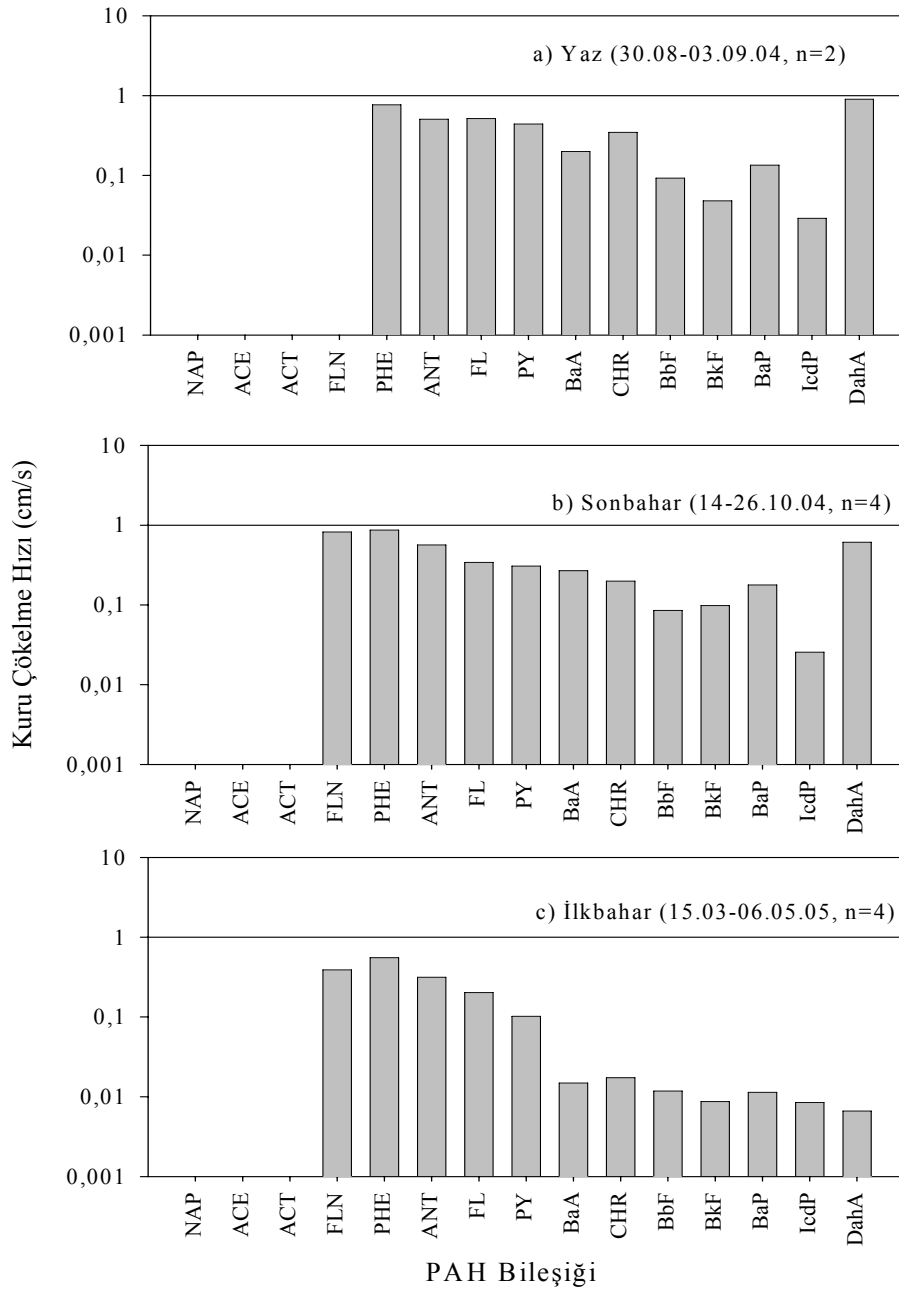
Not: Açık olarak gösterilen değerler %5'e göre önemli olan değerlerdir.



Şekil 4.48. PAH bileşiklerinin ortalama mevsimsel gaz akıları

#### 4.2.3.4. Kuru Çökme Hızları

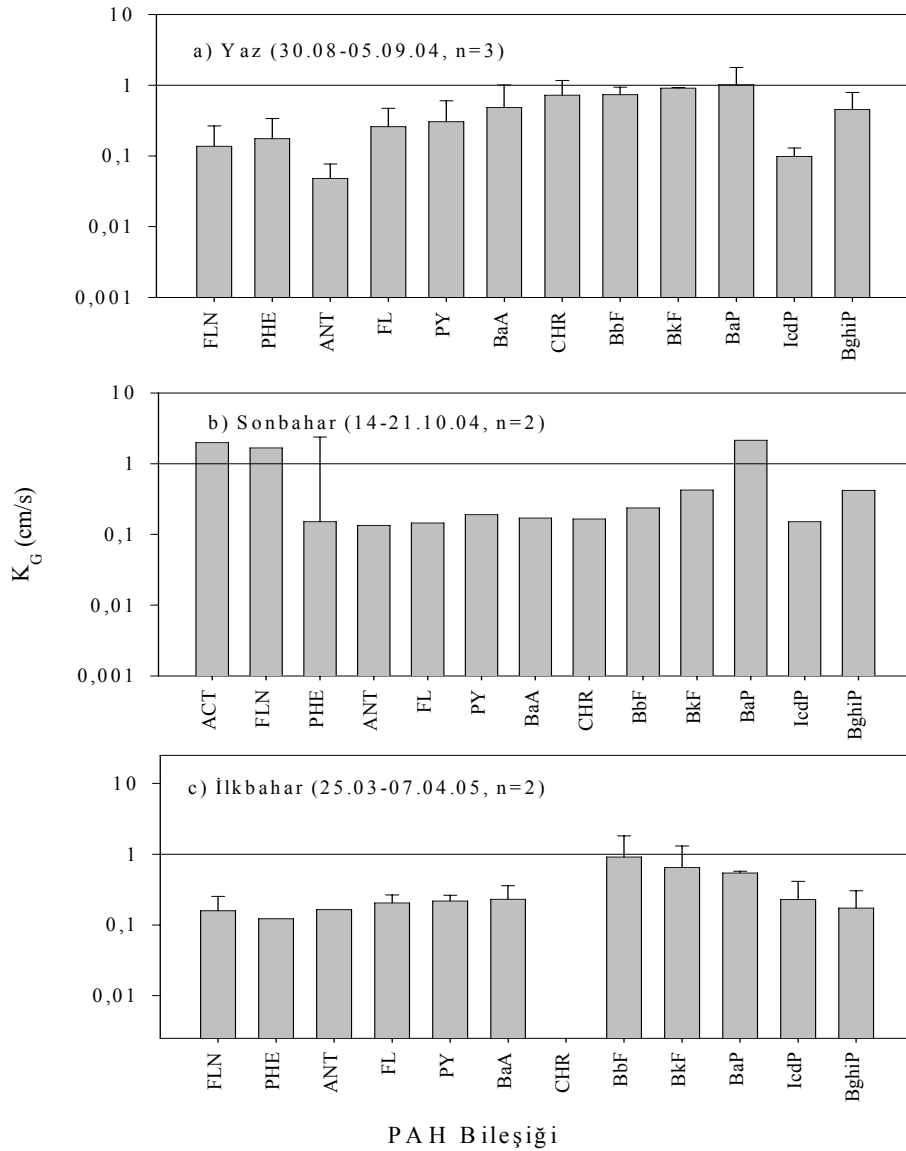
Kuru çökme hızları paralel olarak alınmış örneklerde SYÖ filtre akı değerleri ve YHHÖ filtre konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanmış ve ortalama hız değeri  $0,30 \pm 0,34$  cm/s olarak bulunmuştur. Mevsimsel kuru çökme hızları Şekil 4.49'da verilmektedir.



Şekil 4.49 BUTAL örnek alma noktası kuru çökme hızları

#### 4.2.3.5 Kütle Transfer Katsayıları

PAH'ların gaz faz toplam kütle transfer katsayısı bölüm 2.7'de açıklandığı gibi hesaplanmıştır (Su yüzeyine gelen su filtre ve reçine kolonundan geçtiği için PAH bileşiklerinden arımp temiz olduğu kabul edildiğinden sudaki PAH konsantrasyonu ( $c_s$ ) sıfır kabul edilmiştir). Su yüzeyinde suyun bekleme zamanı debiye bağlı olarak 2,5-3 dakika olarak belirlenmiştir. Ortalama  $K_G$  değeri  $0,55 \pm 0,38$  cm/s'dir. PAH bileşiklerinin mevsimlere göre gaz faz toplam kütle transfer katsayıları Şekil 4.50'de, literatürden örnekler de Tablo 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.50. PAH bileşiklerinin gaz faz toplam kütle transfer katsayıları

Tablo 4.16. Toplam Kütle Transfer Katsayıları (cm/s)

PAH Bileşiği	Poor ve ark. 2004	Bu çalışma
NAP	0,07	
ACT	0,15	
ACE	0,15	
FLN	0,24	0,58±1,18
PHE	0,18	0,16±0,12
ANT	0,40	0,10±0,06
FL	0,44	0,22±0,14
PY	0,42	0,26±0,20
BaA	0,31	0,35±0,37
CHR	0,16	0,58±0,46
BbF	0,61	0,71±0,54
BkF	0,61	0,71±0,39
BaP	0,62	1,05±0,76
IND	0,62	0,16±0,11
BghiP	0,63	0,33±0,23
Ort.	0,37	0,55±0,38
Kullanılan Cihaz	Yüksek Kapasiteli Gaz ve Partikül Örnekleyici	Su yüzeyi örnekleyicisi
Yer	Tampa Bay, ABD	Bursa
Tarih	Mayıs-Ağustos 2002	Temmuz 04-Mayıs 05

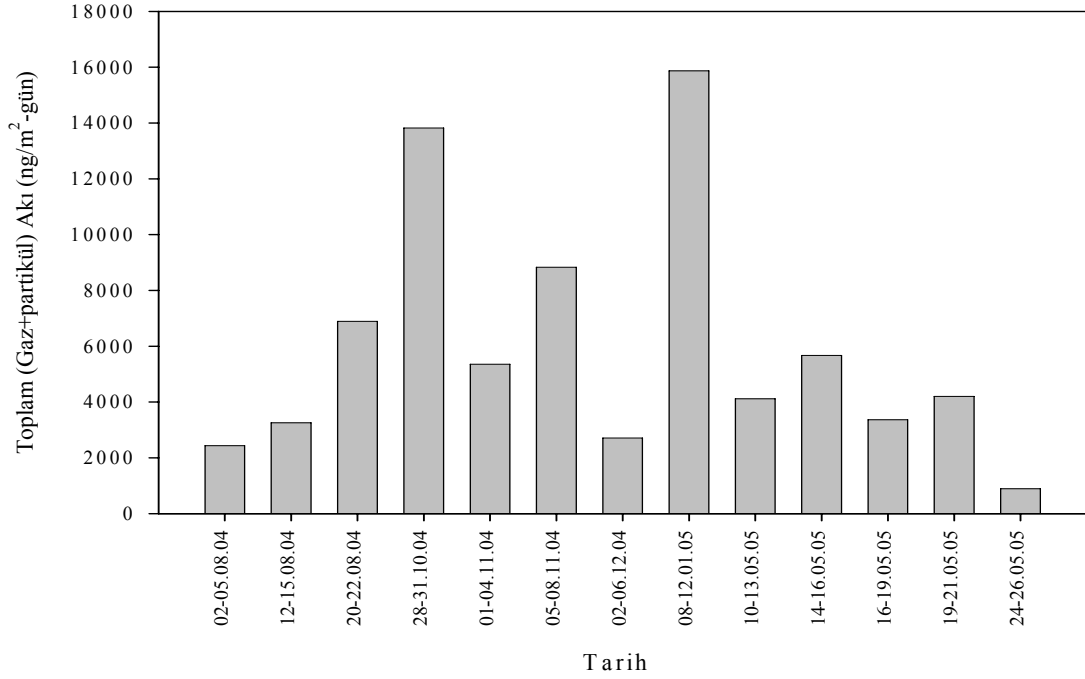
#### 4.2.4 Uludağ Üniversitesi Kampusü Ölçümleri

##### 4.2.4.1 Toplam (Gaz+partikül) Kuru Çökelme Akıları

Toplam PAH akıları su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) kullanılarak bulunmuştur. Toplam akı değerleri 8832-893 ng/m<sup>2</sup>-gün (n=13) arasında değişirken ortalama 5954±4287 ng/m<sup>2</sup>-gün değerini almaktadır (Şekil 4.51). Akı değerleri en düşük yaz mevsiminde sonra ilkbahar mevsiminde bulunmuştur. Kış için 2 tane örnek mevcut olup bunlardan biri örnekleme boyunca elde edilen en yüksek değer ancak diğeri oldukça



düşüktür. Düşük değere sahip örnekleme muhtemelen yağmur yağdıktan hemen sonra alınmıştır. Sonbahar örnekleri de ilkbahar ve yaz mevsiminden daha yüksek değere sahiptir. Evsel ısınmanın etkisi ile artan konsantrasyon değerlerine bağlı olarak sonbahar ve kış mevsimlerindeki akı değerleri yüksek bulunmuştur. Literatürden akı örnekleri Tablo 4.17’de verilmektedir.

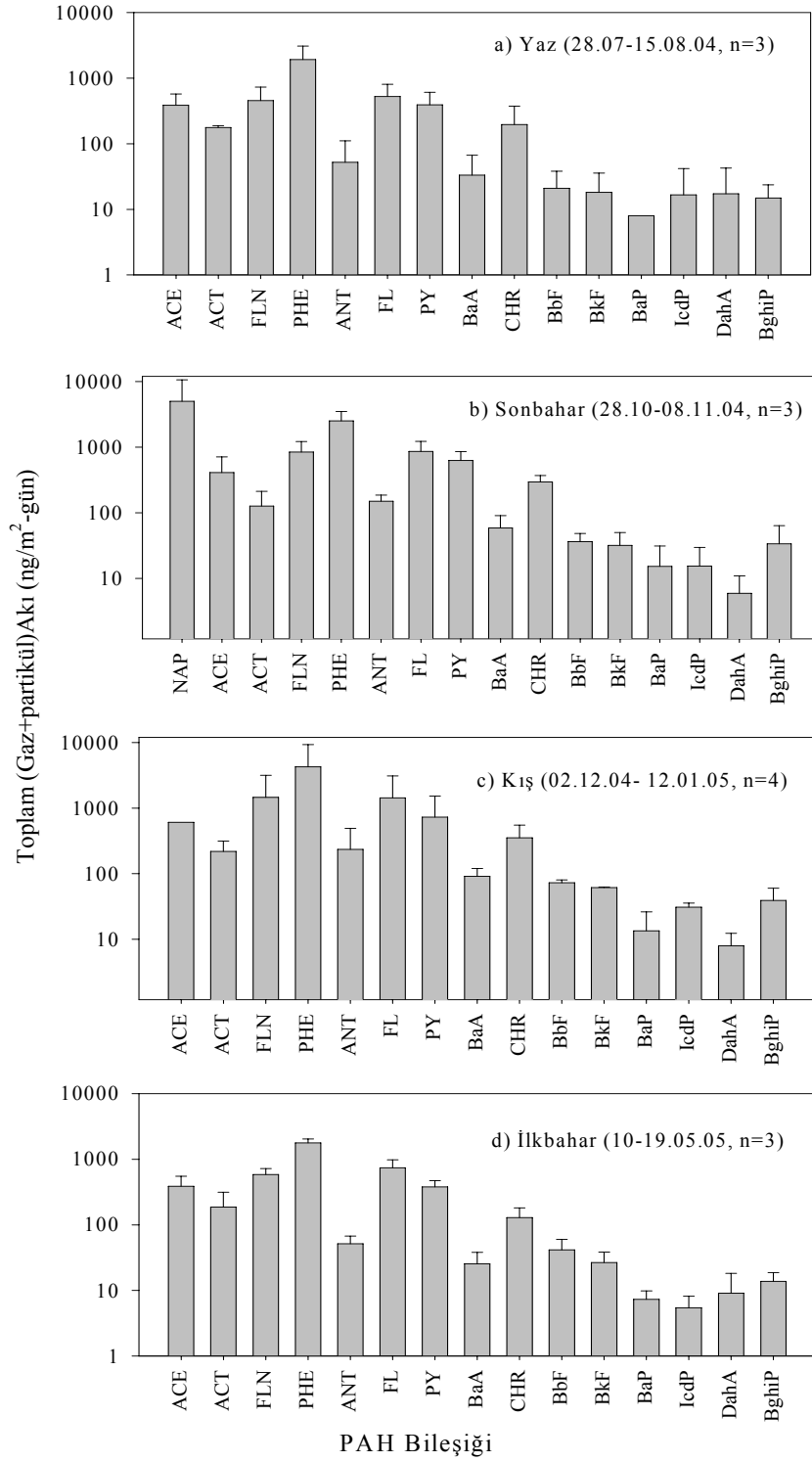


Şekil 4.51. Ölçülen toplam akı değerleri

Toplam akıya karşı PAH bileşikleri Şekil 4.52’de verilmektedir. Ölçülen akılar içinde en fazla değere sahip olan naphthalene’dir (%49). Naphthalene’den sonra phenanthrene, fluorene ve fluoranthene gelmektedir. Diğer bileşiklerin yüzdeleri oldukça düşüktür. Kırsal bölge için baskın PAH türleri literatürde PHE, FL, PY ve NAP olarak verilmiştir (Golomb ve ark. 1996, Terzi ve Samara 2005).

Tablo 4.17. Kuru Çökelme Akıları (ng/m<sup>2</sup>-gün)

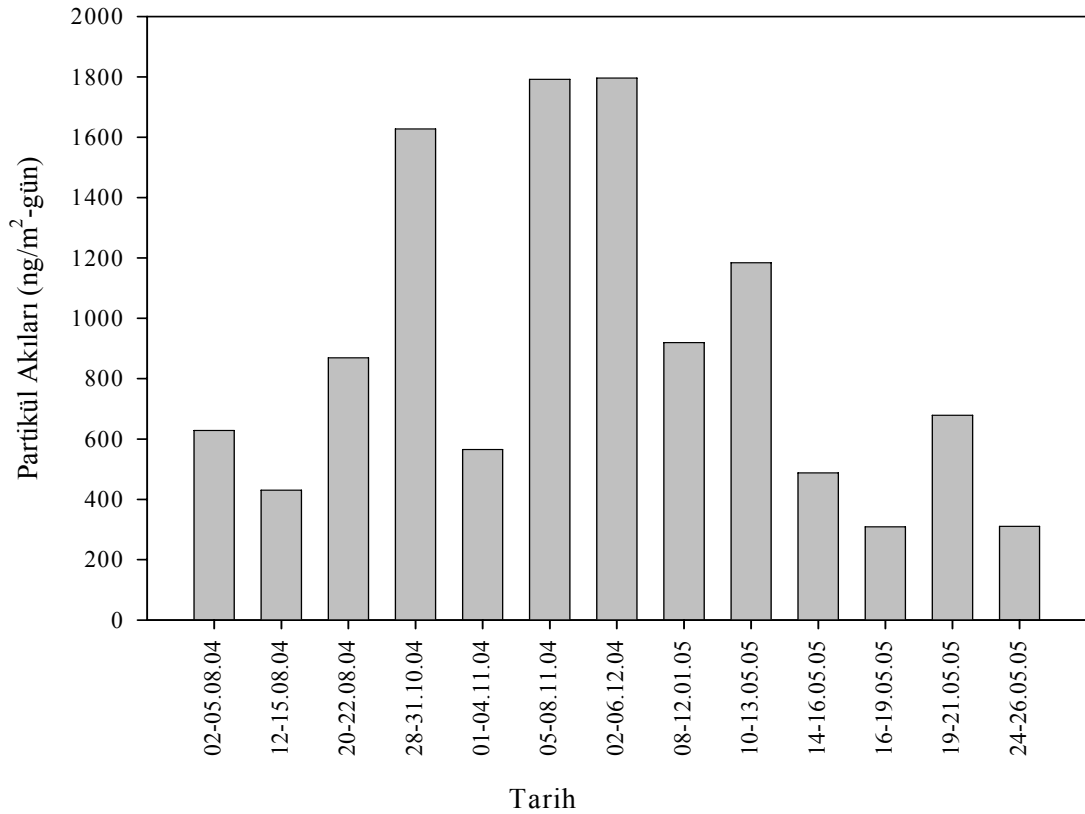
PAH Bileşiği	Terzi ve Samara 2005	Terzi ve Samara 2005	Golomb ve ark.1996
NAP			238,4
ACT			9,0
ACE			4,9
FLN			6,6
PHE	63,3	57,6	63,0
ANT	3,1	5,7	10,1
FL	21,4	18,3	65,8
PY	23,7	14,4	46,6
BaA	1,7	1,2	9,9
CHR	6,4	2,2	22,7
BbF	3,8	1,9	18,6
BkF	1,6	0,7	18,6
BaP	1,0	0,8	12,1
IND	5,5	6,5	13,2
BghiP	2,4	1,8	11,2
DahA			
ΣPAH	133,9	111,1	550,7
Kullanılan Cihaz	Islak-Kuru Çökelme Toplayıcısı	Islak-Kuru Çökelme Toplayıcısı	Islak veya Kuru Alüminyum Kova
Yer	Petrana	Vegoritis	Truro
Periyot	-	-	Eylül 1992-1993



Şekil 4.52. Ölçülen PAH bileşiklerinin mevsimsel toplam akı değerleri

#### 4.2.4.2 Partikül Faz Kuru Çökelme Akıları

Partikül faz akı değerleri 2712-309 ng/m<sup>2</sup>-gün (n=13) arasında değişirken ortalama 892±521 ng/m<sup>2</sup>-gün değerini almaktadır (Şekil 4.53). Akı değerlerindeki değişim toplam (gaz+partikül) akıdaki değişime paralellik göstermiştir. Daha önce yapılan çalışmalara ait örnekler Tablo 4.18’de verilmektedir.

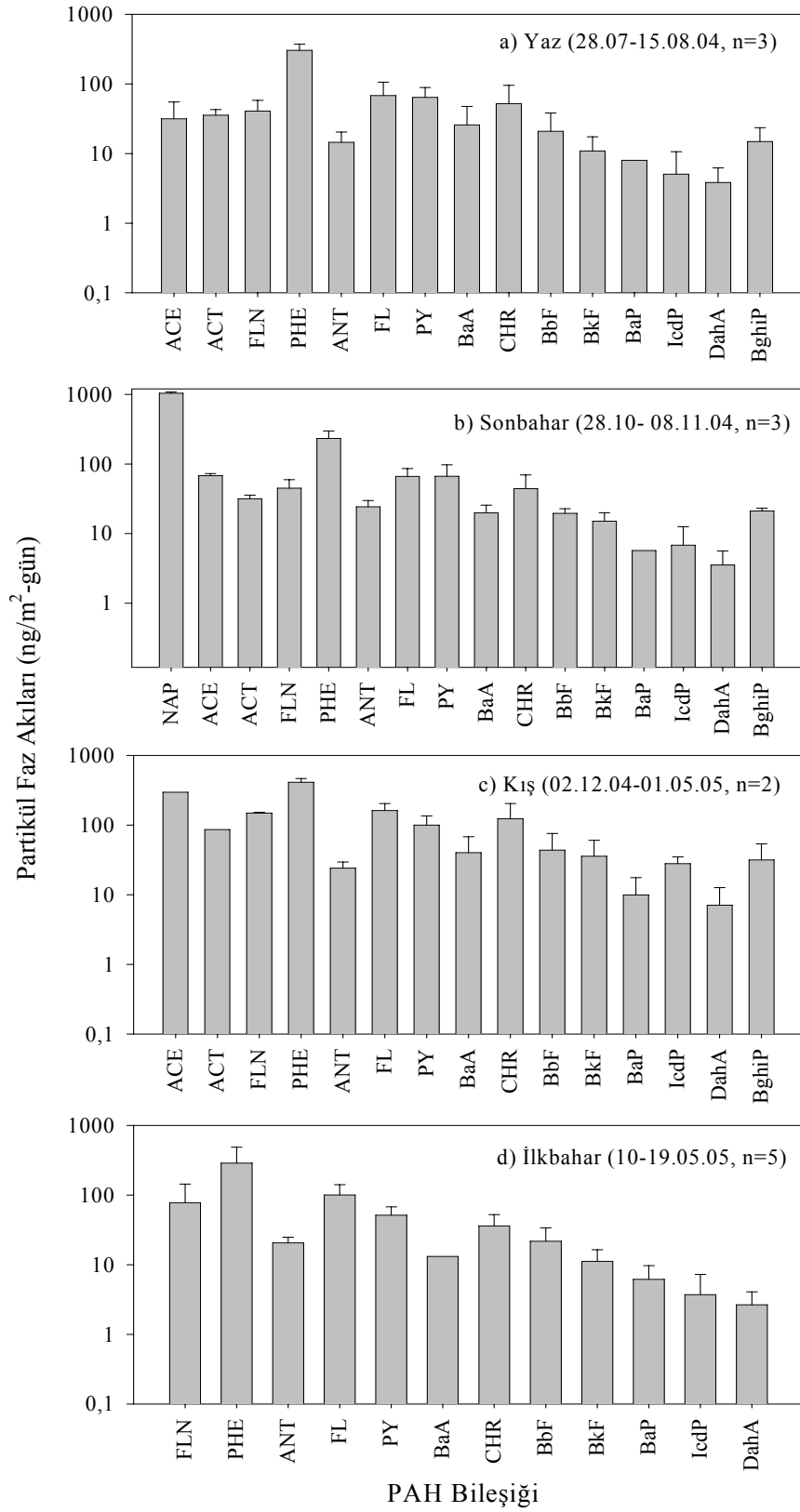


Şekil 4.53. Ölçülen partikül akı değerleri

Şekil 4.54’de PAH bileşiklerine ait mevsimsel partikül akıları görülmektedir. Mevsimsel PAH akıları en yüksek değerleri kış mevsiminde sonra bahar ve yaz mevsiminde almıştır. Mevsimsel PAH kaynaklarına bağlı olarak akı değerleri değişim göstermiştir. Partikül fazda da naphthalene, phenanthrene, fluoranthene ve fluorene bileşikleri yüksek değerlere sahiptir. Diğer bileşiklerin akı değerleri bu bileşiklere göre oldukça düşüktür. Literatürde verilen baskın PAH türleri PHE, PY, FL, FLN’dir (Bae ve ark. 2002, Gigliotti ve ark. 2005, Shannigrahi ve ark. 2005).

Tablo 4.18. Partikül Faz Kuru Çökeltme Akıları (ng/m<sup>2</sup>-gün)

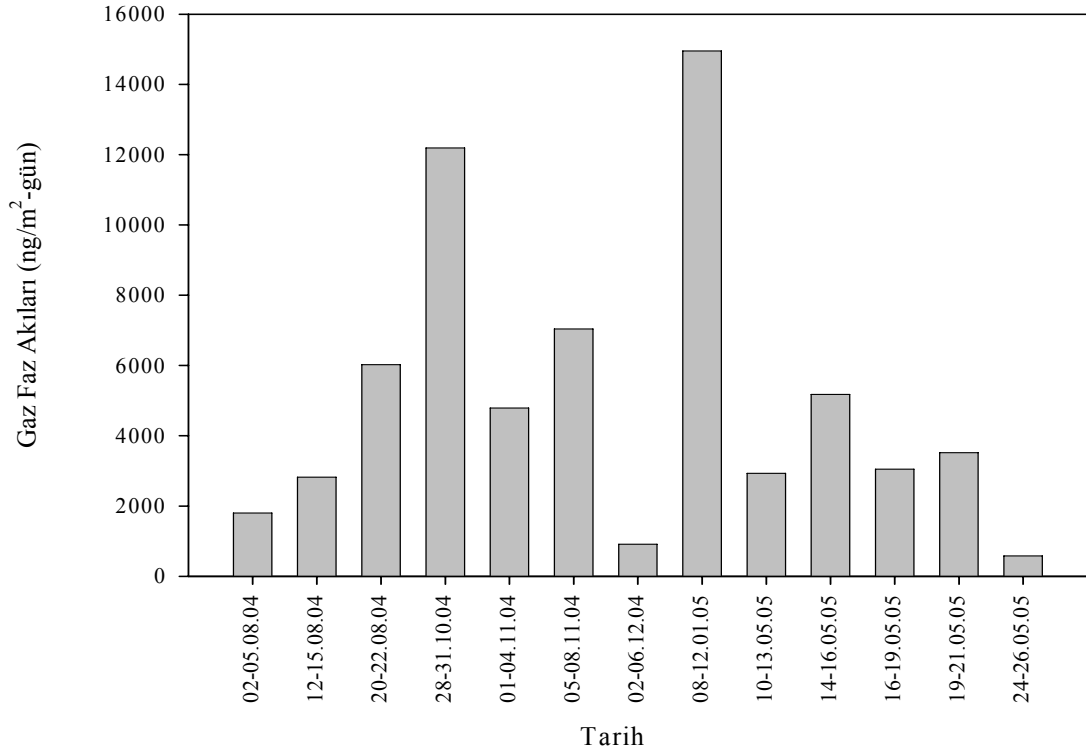
PAH Bileşiği	Shannigrahi ve ark. 2005	Gigliotti ve ark. 2005	Gigliotti ve ark. 2005
NAP			
ACT	6		
ACE	4		
FLN	16	18	3,2
PHE	62	90	31
ANT	8	12	2,6
FL	39	113	38
PY	40	86	33
BaA	11	42	10
CHR	13		
BbF	19		
BkF	14		
BaP	16	45	13
IND	30	100	37
BghiP	34	96	28
DahA			
ΣPAH	312	602	196
Kullanılan Cihaz	Su kabı	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (Konsantrasyondan Hesaplanmıştır)	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (Konsantrasyondan Hesaplanmıştır)
Yer	Tsukuba	New Brunswick	Pinelands
Periyot	Temmuz 2002- Eylül 2003	Ekim 1997- Mayıs 2001	Ekim 1997- Mayıs 2001



Şekil 4.54. Ölçülen PAH bileşenlerinin ortalama partikül akıları

#### 4.2.4.3 Gaz Faz (Hava-Su Değişim) Akıları

Gaz faz akı değerleri 15872-582 ng/m<sup>2</sup>-gün (n= 13) arasında değişirken ortalama 5061±4090 ng/m<sup>2</sup>-gün değerini almaktadır (Şekil 4.55). Akı değerlerindeki değişim toplam (gaz+partikül) ve partikül faz akıya benzer şekilde olmuştur. Mevsimsel olarak ele alındığında molekül ağırlığı hafif olan PAH'lar 100 ng/m<sup>2</sup>gün'ün üstünde, ağır olanlar ise 100 ng/m<sup>2</sup>gün'ün altında değerler almıştır. PAH'lar genelde gaz fazda bulduklarından bu şekilde bir eğilim göstermeleri normaldir. Buna benzer çalışmalar Tablo 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.55. Uludağ Üniversitesi kampüsü örnekleme noktasında ölçülen gaz faz akı Değerleri

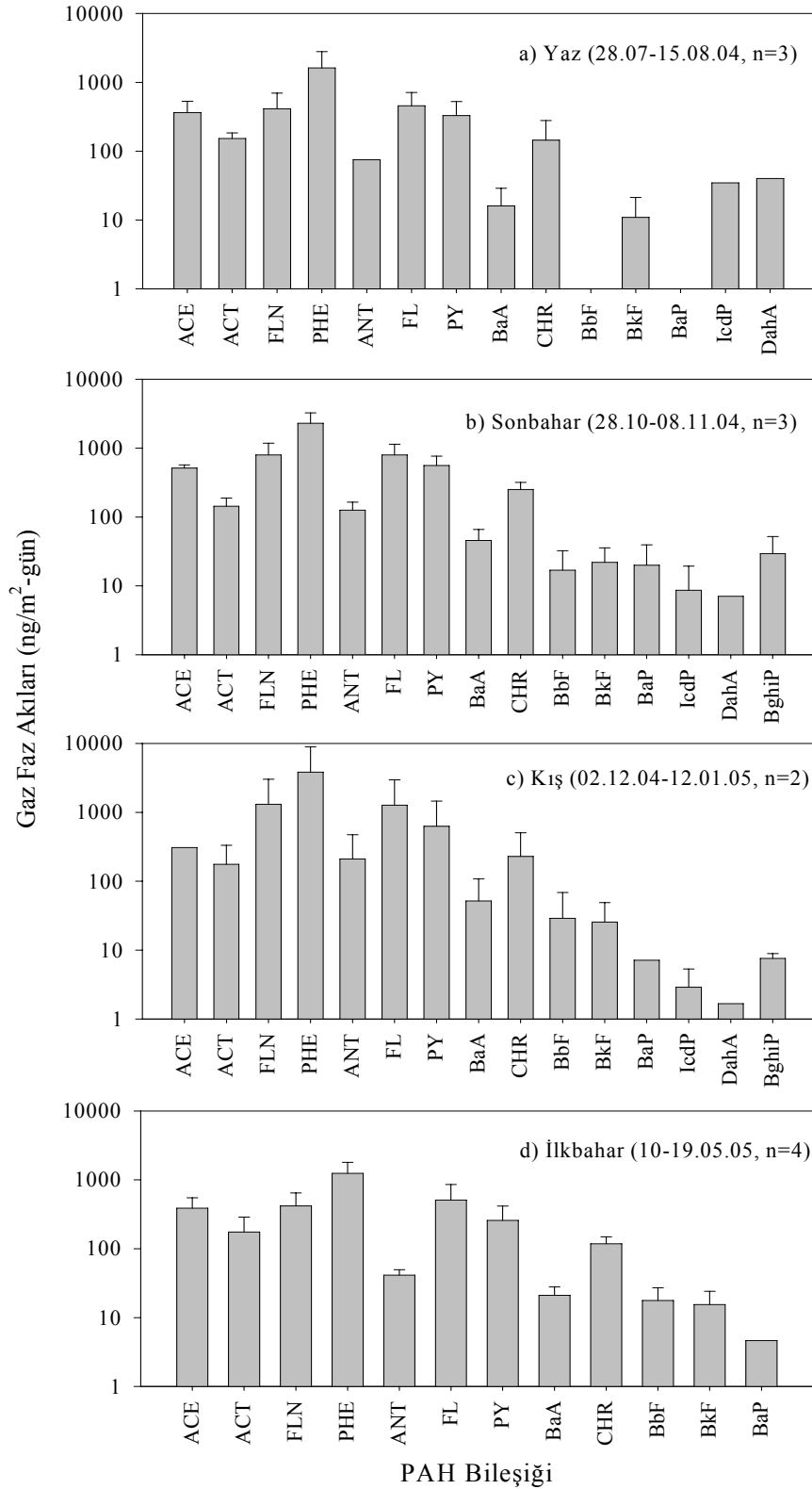
Şekil 4.56'da her bir PAH bileşiğine ait mevsimsel gaz faz akıları görülmektedir. Gaz fazda NAP, PHE, FLN ve FL bileşikleri yüksek değerlere sahiptir. Gaz faz baskın PAH türleri literatürde PHE, FLN, FL olarak verilmektedir (Odabaşı 1998, Gigliotti ve ark. 2005).

Tablo 4.20’de toplam PAH akıları, meteorolojik veriler ve TSP arasındaki korelasyon verilmektedir.

Tablo 4.19. Gaz Faz Kuru Çökeltme Akıları (ng/m<sup>2</sup>-gün)

PAH Bileşigi	Gigliotti ve ark. 2005	Gigliotti ve ark. 2005
NAP		
ACT		
ACE		
FLN	214	128
PHE	1015	351
ANT	31	5,2
FL	204	44
PY	113	31
BaA	0,61	0,22
CHR		
BbF		
BkF		
BaP	0,40	0,055
IND	0,34	0,042
BghiP	0,51	0,021
DahA		
ΣPAH	1579	560
Kullanılan Cihaz	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (Konsantrasyondan Hesaplanmıştır)	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (Konsantrasyondan Hesaplanmıştır)
Yer	New Brunswick	Pinelands
Periyot	Ekim 1997- Mayıs 2001	Ekim 1997- Mayıs 2001





Şekil 4.56. Uludağ Üniversitesi kampüsü örnekleme noktasında ölçülen PAH bileşenlerinin ortalama gaz akıları

Tablo 4.20 Uludağ Üniversitesi'ndeki Toplam PAH Akıları, TSP ve Meteorolojik Veriler Arasındaki Korelasyon Değerleri

	ACE	ACT	FLN	PHE	ANT	FL	PY	BAA	CHR	BBF	BKF	BAP	ICDP	DAHA	BGHIP	TSP	T	V	RH	
ACE	1	<b>0,710</b>	<b>-0,823</b>	<b>-0,635</b>	<b>-0,865</b>	<b>-0,664</b>	<b>-0,746</b>	<b>-0,399</b>	<b>0,120</b>	<b>0,450</b>	<b>0,307</b>	<b>0,446</b>	<b>0,465</b>	<b>0,303</b>	<b>0,343</b>	<b>0,155</b>	<b>-0,264</b>	<b>-0,797</b>	<b>0,798</b>	
ACT		1,000	<b>-0,434</b>	<b>-0,388</b>	<b>-0,746</b>	<b>-0,062</b>	<b>-0,481</b>	-0,928	<b>-0,367</b>	<b>-0,022</b>	<b>-0,331</b>	<b>-0,121</b>	<b>-0,217</b>	<b>-0,058</b>	<b>-0,275</b>	<b>-0,082</b>	<b>0,304</b>	<b>-0,254</b>	<b>0,229</b>	
FLN			1,000	0,915	0,881	0,914	0,977	<b>0,153</b>	<b>0,158</b>	<b>-0,866</b>	<b>-0,704</b>	<b>-0,578</b>	<b>-0,480</b>	<b>-0,075</b>	<b>-0,567</b>	<b>-0,649</b>	<b>0,476</b>	<b>0,777</b>	-0,951	
PHE				1,000	<b>0,745</b>	<b>0,775</b>	0,938	<b>0,210</b>	<b>0,422</b>	-0,883	<b>-0,670</b>	<b>-0,627</b>	<b>-0,152</b>	<b>0,331</b>	<b>-0,609</b>	<b>-0,642</b>	<b>0,562</b>	<b>0,462</b>	<b>-0,803</b>	
ANT					1,000	<b>0,670</b>	0,905	<b>0,524</b>	<b>0,299</b>	<b>-0,573</b>	<b>-0,315</b>	<b>-0,177</b>	<b>-0,300</b>	<b>-0,167</b>	<b>-0,126</b>	<b>-0,520</b>	<b>0,028</b>	<b>0,723</b>	<b>-0,749</b>	
FL						1,000	<b>0,844</b>	<b>-0,253</b>	<b>-0,113</b>	-0,917	-0,900	<b>-0,671</b>	<b>-0,734</b>	<b>-0,264</b>	<b>-0,720</b>	<b>-0,700</b>	<b>0,622</b>	<b>0,846</b>	-0,979	
PY							1,000	<b>0,259</b>	<b>0,361</b>	<b>-0,858</b>	<b>-0,637</b>	<b>-0,450</b>	<b>-0,328</b>	<b>0,044</b>	<b>-0,446</b>	<b>-0,730</b>	<b>0,359</b>	<b>0,673</b>	-0,870	
BAA								1,000	<b>0,574</b>	<b>0,233</b>	<b>0,568</b>	<b>0,365</b>	<b>0,545</b>	<b>0,278</b>	<b>0,511</b>	<b>0,165</b>	<b>-0,504</b>	<b>-0,100</b>	<b>0,108</b>	
CHR									1,000	<b>-0,200</b>	<b>0,127</b>	<b>0,297</b>	<b>0,685</b>	<b>0,707</b>	<b>0,295</b>	<b>-0,441</b>	<b>-0,278</b>	<b>-0,374</b>	<b>0,132</b>	
BBF										1,000	0,926	<b>0,670</b>	<b>0,451</b>	<b>-0,105</b>	<b>0,739</b>	<b>0,825</b>	<b>-0,669</b>	<b>-0,574</b>	<b>0,862</b>	
BKF											1,000	<b>0,752</b>	<b>0,645</b>	<b>0,074</b>	<b>0,852</b>	<b>0,707</b>	<b>-0,788</b>	<b>-0,585</b>	<b>0,815</b>	
BAP												1,000	<b>0,419</b>	<b>-0,147</b>	0,979	<b>0,146</b>	-0,979	<b>-0,385</b>	<b>0,698</b>	
ICDP													1,000	<b>0,798</b>	<b>0,486</b>	<b>0,312</b>	<b>-0,383</b>	-0,873	<b>0,702</b>	
DAHA														1,000	<b>-0,110</b>	<b>-0,020</b>	<b>0,206</b>	<b>-0,682</b>	<b>0,262</b>	
BGHIP															1,000	<b>0,276</b>	-0,991	<b>-0,396</b>	<b>0,706</b>	
TSP																1,000	<b>-0,188</b>	<b>-0,433</b>	<b>0,581</b>	
T																	1,000	<b>0,274</b>	<b>-0,611</b>	
V																		1,000	-0,874	
RH																				1,000

TSP: Toplam askıda partikül madde

T: Sıcaklık

V: Rüzgar hızı

RH: Bağıl nem

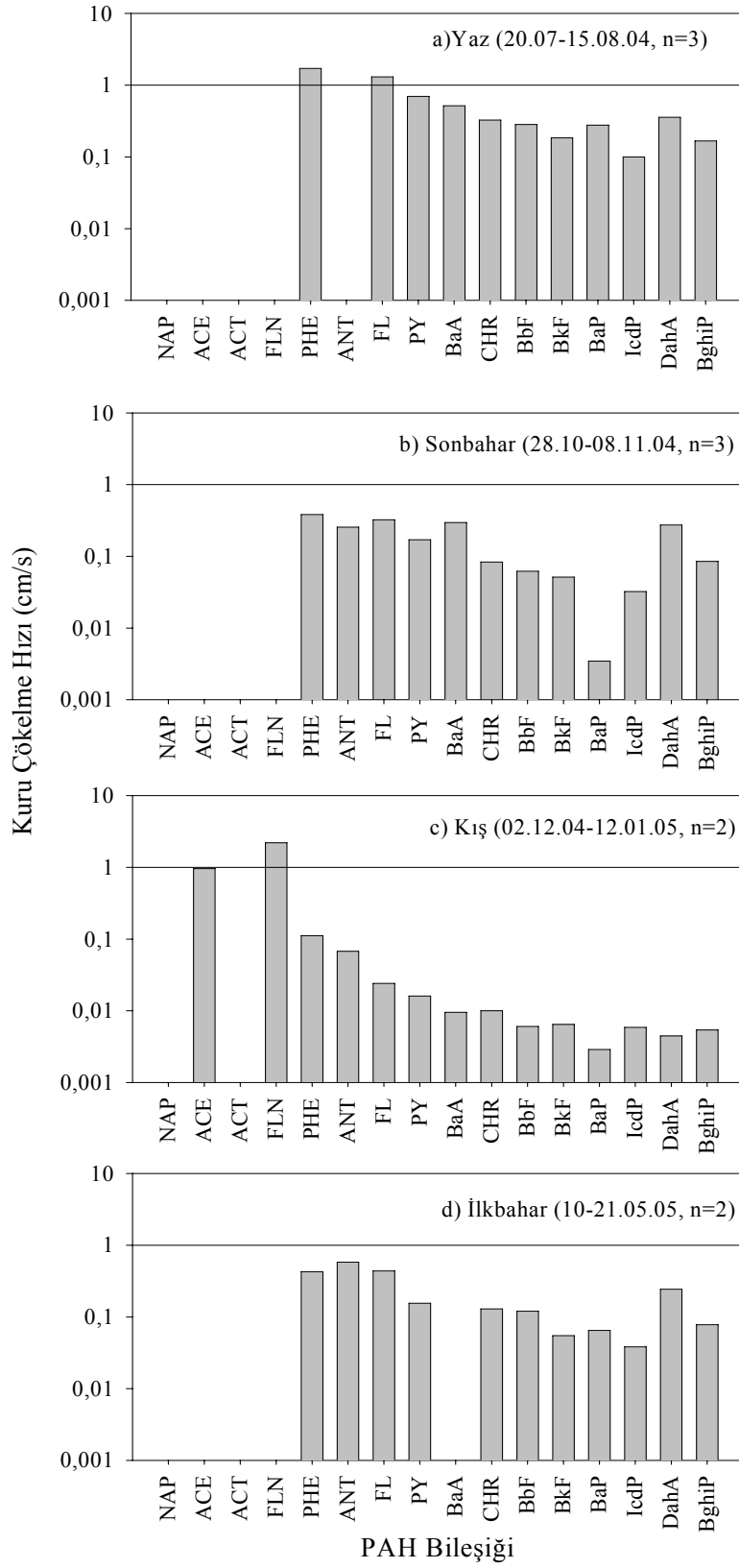
Not: Açık olarak gösterilen değerler %5'e göre önemli olan değerlerdir.

#### 4.2.4.4 Kuru Çökelme Hızları

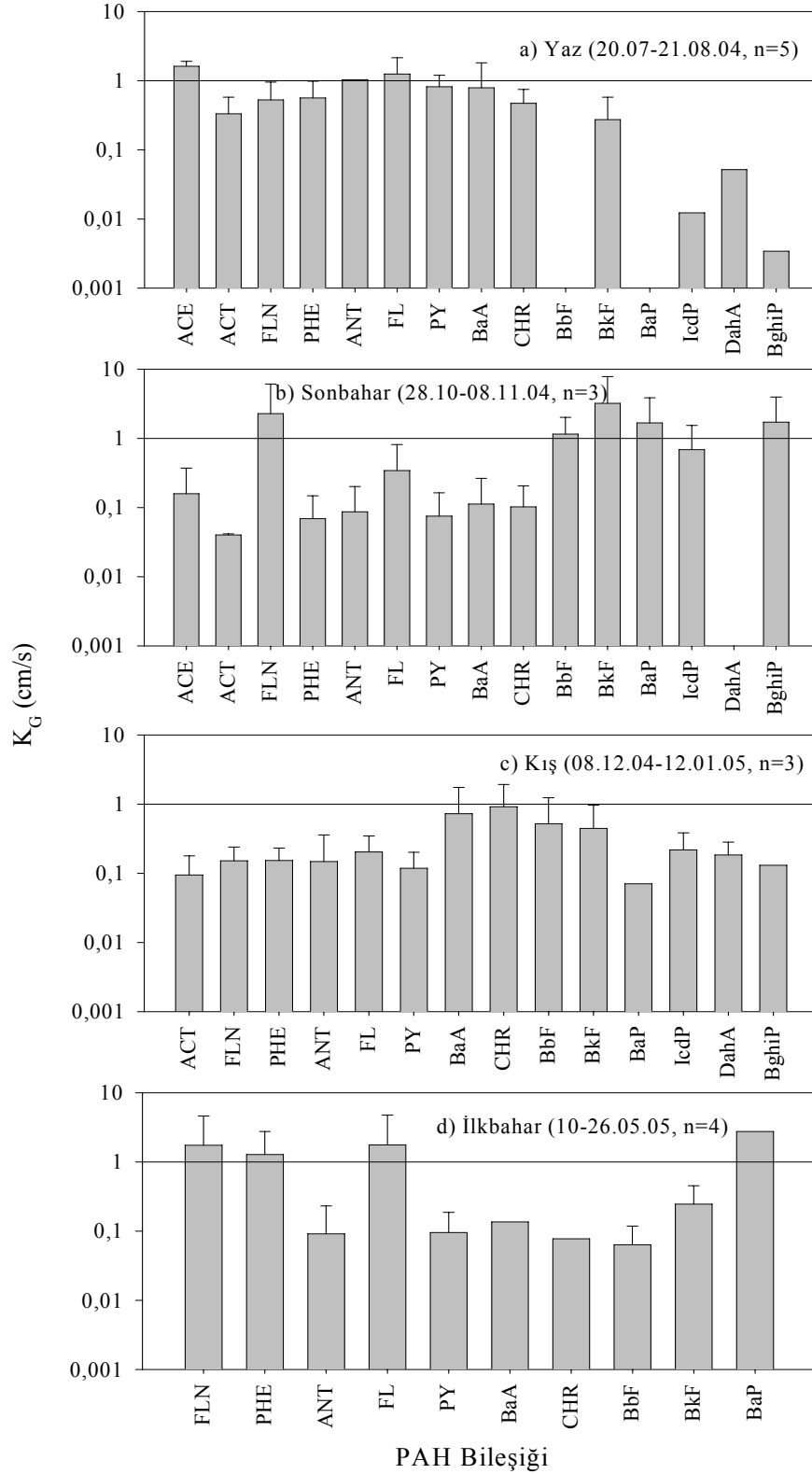
SYÖ filtre akı değerleri ve YHHÖ filtre konsantrasyon değerleri kullanılarak kuru çökelme hızları hesaplanmış ve ortalama hız değeri  $0,48\pm 0,38$  cm/s olarak bulunmuştur. Mevsimsel kuru çökelme hızları Şekil 4.57'de verilmektedir. Yaz ve bahar mevsimlerinde çok uçucu olan PAH bileşiklerine ait kuru çökelme hızı ölçülemezken kış mevsiminde ölçülebilmektedir. Kış mevsiminde molekül ağırlığı düşük olan PAH'ların hız değerleri molekül ağırlığı yüksek olanlardan daha büyük çıkmıştır.

#### 4.2.4.5 Kütle Transfer Katsayıları

PAH'ların gaz faz toplam kütle transfer katsayısı bölüm 2.7'de açıklandığı gibi hesaplanmıştır. Ortalama  $K_G$  değerleri  $0,72\pm 1,15$  cm/s'dir (Şekil 4.58). Bu değer BUTAL bölgesinde elde edilen değer ( $0,55\pm 0,38$  cm/s) üzerindedir.



Şekil 4.57 Uludağ Üniversitesi kampüsü örnek alma noktası kuru çökelme hızları



Şekil 4.58. PAH bileşiklerinin gaz faz toplam kütle transfer katsayıları

## 5. GENEL SONUÇLAR

1. Atmosferdeki konsantrasyon seviyeleri çok düşük ( $\text{ng/m}^3$ ) olan PAH'ların örneklenmesi ve güvenilir veri elde edilmesi zordur. Bu çalışma kapsamında literatürde kabul görmüş metotlardan birisi uygulanmıştır. Oldukça sıkı kalite güvenilirlik ve kalite kontrol uygulamaları takip edilmiştir. Elde edilen veriler şahitlere göre düzenlenmiş ve LOD (Dedeksiyon limiti: ortalama+ 3 stand. sapma) değerinin üzerindeki veriler sunulmuştur.

2. Bursa'da dört ayrı karakterdeki bölgeden hava örnekleri toplanmıştır. Bu bölgeler, Uludağ Üniversitesi Kampüsü (Yarı-kırsal), Gülbahçe (Kentsel), TÜBİTAK Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı [BUTAL] (Trafik) ve Pilot organize sanayi bölgesidir (Sanayi). Bu bölgelerin ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla  $147\pm 222$ ,  $540\pm 752$ ,  $456\pm 524$  ve  $298\pm 418 \text{ ng/m}^3$ 'tür. Bulunan bu ortalama değerler literatürde benzer bölgeler için verilen değerlerle paralellik göstermiştir.

3. Bu dört bölgedeki konsantrasyon seviyelerini belirlemek için yaklaşık bir yıl (Temmuz 2004 – Mayıs 2005) süreyle örnekler alınmış ve mevsimsel değişimler ortaya konulmuştur. Üç bölgede kış mevsiminde en yüksek konsantrasyon ortalamaları görülürken BUTAL örnekleme noktasında yazın en yüksek ortalama değer belirlenmiştir.

4. PAH'lar yarıuçucu organik bileşiklerden olup atmosferde gaz ve partikül formlarında bulunabilmektedirler. Ölçümlerin yapıldığı dört bölgede de gaz faz baskın bulunmuştur. Gaz faz oranı %75'ten büyük olarak tespit edilmiştir. Gaz faz konsantrasyonlarında düşük molekül ağırlıklı PAH'lar baskındır (ACE, PHE, FLN, FL, PY).

5. PAH türlerinin gaz ve partikül fazlardaki dağılım yüzdeleri incelendiğinde genellikle düşük ve orta molekül ağırlığa (ACT, FLN, PHE, ANT, FL, PY) sahip olanların gaz fazda ağır moleküler ağırlığa (BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP, DbA, BghiP) sahip olanların da partikül fazda baskın oldukları tespit edilmiştir.

6. Gaz ve partikül faz PAH dağılımlarının açıklanmasında çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Örneklerin deneysel gaz/partikül dağılım değerleri ( $K_p$ ) hesaplanmıştır. Bu değerler PAH bileşiklerinin soğutulmuş sıvı buhar basıncı ( $p_L^0$ ) değerleriyle korole edilerek dengeye ulaşıp-ulaşılmadığına dair tartışmalar yapılmıştır.

7. Ayrıca literatürde son yıllarda yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan oktanol-hava ( $K_{OA}$ ) ve is-oktanol ( $K_{SA}$ ) yaklaşımları üzerinde bir hayli durulmuştur. Her iki metodun da örneklerimizi tam anlamıyla açıklamakta eksik kaldıkları görülmüştür. Bazı hallerde absorpsiyonun ama genellikle absorpsiyon+adsorpsiyonun gaz/partikül dağılımında daha başarılı olduğu belirlenmiştir.

8. Elde edilen ortalama PAH konsantrasyonları meteorolojik verilerle istatistiksel olarak ilişkilendirilmiştir. Ancak, genelde düşük korelasyon değerleri ve istatistiksel önemli olmayan ilişkiler tespit edilmiştir. Önceki literatür çalışmalarının da vurguladığı gibi, bunda örnekleme süresinin ve mevcut kaynakların karakteristiği etkili olmuş ve bir maskeleyme etkisi yapmış olabilir.

9. PAH'lar yarıuçucu organik bileşiklerden (YUOB'ler) olup, bunlar atmosferik sıcaklığa bağlı olarak çeşitli yüzeylerden atmosfere belli oranlarda buharlaşırlar. Havanın sıcaklığına bağlı olarak konsantrasyonlarda bir değişme teorik olarak beklenir. Bu ilişkiyi bazı YUOB'ler için Clausius-Clapeyron denklemi ile açıklanabilmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen değerler göstermiştir ki, yüzeylerden buharlaşma sonucu oluşan değerler atmosferik konsantrasyon değerlerini açıklamaya tek başına yetmemektedir ve örnekleme noktası civarındaki kaynaklar PAH konsantrasyonları üzerinde daha baskın bir etkiye sahiptir.

10. Toplam kuru çökelme akıları BUTAL ve Uludağ Üniversitesi kampüsünde ölçülmüş sırası ile  $36.699 \pm 18.302$  ve  $5954 \pm 4287$  ng/m<sup>2</sup>-gün değerlerini almıştır. Bu sonuçlar literatürde benzer bölgeler için verilen sonuçlar ile paralellik göstermiştir.

11. BUTAL ve Uludağ Üniversitesi kampüsünde partikül faz kuru çökelme akıları sırası ile  $2619 \pm 1597$  ve  $892 \pm 521$   $\text{ng/m}^2\text{-gün}$ , gaz faz akıları ise  $34080 \pm 17715$  ve  $5061 \pm 4090$   $\text{ng/m}^2\text{-gün}$  değerlerini almıştır. Bulunan sonuçlar literatür değerleri ile örtüşmektedir.

12. Filtre akısı ve filtre konsantrasyonu kullanılarak hesaplanan kuru çökelme hızları BUTAL ve Uludağ Üniversitesi kampüsünde sırası ile  $0,30 \pm 0,34$  ve  $0,48 \pm 0,38$   $\text{cm/s}$  değerlerini almıştır.

13. PAH'ların gaz faz kütle transfer katsayıları BUTAL ve Uludağ Üniversitesi kampüsünde sırası ile  $0,55 \pm 0,38$  ve  $0,72 \pm 1,15$   $\text{cm/s}$ 'dir.

14. Pilot Organize sanayi Bölgesi ve Gülbahçe'de toplam çökelme örnekleri alınmış ve sırası ile  $3407 \pm 5184$  ve  $1902 \pm 425$   $\text{ng/m}^2\text{-gün}$  değerleri bulunmuştur.

15. Pilot Organize Sanayi Bölgesi ve Gülbahçe'de kuru çökelme hızları sırası ile  $0,45 \pm 0,35$  ve  $0,51 \pm 0,70$   $\text{cm/s}$  değerlerini almıştır.

16. PAH'lar eksik yanma sonucu oluştuklarından insan sağlığına olan etkilerini minimuma indirmek için yanma teknolojileri yenilenmeli ve tam yanmanın sağlanabileceği ekipmanlar kullanılmalıdır.



**KAYNAKLAR**

ALLEN, J.O., N.M. DOOKERAN, K.A. SMITH, A.F. SAROFIM, K. TAGHIZADEH, A.L. LAFLEUR, 1996. Measurement of PAHs Associated With Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts. *Environmental Science and Technology*, 30:1023 –1031.

AREY, J. 1998. Atmospheric Reactions of PAHs Including Formation of Nitroarenes. In: Neilson, A.H. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry 3.1. PAHs and Related Compounds (Chemistry)*. Springer, Berlin, p. 347-385.

ATLAS, E., R. FOSTER, C.S. GLAM, 1982. Air-Sea Exchange of High molecular Weight Organic Pollutants: Laboratory Studies. *Environmental Science and Technology* 16: 283-286.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2001. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs*, U.S. Department of Health and Human Service, Atlanta, USA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1995. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. U.S. Department of Health & Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

BAE, S.Y., S.M. YI, Y.P. KIM, 2002. Temporal and Spatial Variations of the Particle Size Distribution of PAHs and Their Dry Deposition Fluxes in Korean. *Atmospheric Environment*, 36: 5491-5500.

BAEK, S.O., R.A. FIELD, M.E. GOLDSTONE, P.W. KIRK, J.N. LESTER, R. PERRY, 1991. A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Fate and Behavior. *Water, Air, Soil Pollution*, 60: 273 –300.

BAKER, J.E. ve S.J. EISENREICH, 1990. Concentrations and Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls Across the Air-Water Interface of Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 24: 342-352.

BAMFORD, H.A., J.H. OFFENBERG, R.K. LARSEN, F.C. KO, J.E. BAKER, 1999. Diffusive Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons across the Air-Water Interface of the Patapsco River, an Urbanized Subestuary of the Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 33: 2138-2144.

BAMFORD, H.A., D.L. POSTER, J.E. BAKER, 1999. Temperature Dependence of Henry's Law Constants of Thirteen Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Between 4 °C and 31 °C. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(9): 1905-1912.

BAMFORD, H.A., F.C. KO, J.E. BAKER, 2002. Seasonal and Annual Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls Across Baltimore Harbor and the Northern Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 36 (20): 4245-4252.

BARRIE, L.A., D. GREGOR, R. LAKE, D. MUIR, R. DHEARER, B. TRACEY, T. BIDLEMAN, 1992. Arctic Contaminants: Sources, Occurrence and Pathways. *The Science of the Total Environment*, 122: 1-74.

BAUMBACH, G., 1996. *Air Quality Control*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.

BAYRAM, A., 1995. Generation of Emission Factors for PAH Due to Turkish Coals Burned in Different Types of Combustion Units. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bornova, İzmir.

BAYRAM, A., A. MÜEZZİNOĞLU, R. SEYFİOĞLU, 1999. Presence and Control of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Coke Drying and Calcination Plants. *Fuel Processing Technology*, 60: 111-118.

BECKER, G., A. COLMSJO, C. OSTMAN, 1999. Determination of Thiaarenes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Workplace Air of an Aluminium Reduction Plant. *Environmental Science and Technology*, 33: 1321-1327.

BIDLEMAN, T.F., 1988. Atmospheric Processes - Wet And Dry Deposition of Organic-Compounds are Controlled By Their Vapor Particle Partitioning. *Environmental Science and Technology*, 22: 361-367.

BIDLEMAN, T.F., W.N. BILLINGS, W.T. FOREMAN, 1986. Vapor- Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds: Estimates From Field Collections. *Environmental Science and Technology*, 20: 1038-1043.

BJÖRSETH, A., G. BECHER, 1985. PAH in Work Atmospheres: Occurrence and Determinations, CRC PRESS, 1985.

BODNAR, E., J. HLAVAY, 2005. Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary. *Microchemical Journal*, 79: 213-220.

BÖHM, H., K. KOHSE-HÖINGHAUS, F. LACAS, C. ROLON, N. DARABIHA, D. CANDEL, 2001. On PAH Formation in Strained Counterflow Diffusion Flames. *Combustion and Flame*, 124:127-136.

BUCHELI T.D., ve O. GUSTAFSSON, 2000. Quantification of the Soot - Water Distribution Coefficient of PAHs Provides Mechanistic Basis for Enhanced Sorption Observations. *Environmental Science and Technology*, 34: 5144-5151.

CANCIO, J.A.L., A.V. CASTELLANO, S.S. MARTIN, J.A.S. Rodriguez, 2004. Size Distributions of PAHs in ambient Air Particle of Two areas of Las Palmas de Gran Canaria. *Water, Air, Soil Pollution*, 154: 127 –138.

CARICCHIA, A.M., S. CHIAVARINI, M. PESSA, 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmospheric Particulate Matter in the City of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33: 3731-3738.

CARRERA, G., P. FERNANDEZ, R.M. VILANOVA, J.O. GRIMALT, 2001. Persistent Organic Pollutants in Snow From European High Mountain Areas. *Atmospheric Environment*, 35: 245-254.

CASTELLANO, A.V., J.L. CANCIO, P.S. ALEMAN, J.S. RODRÍGUEZ, 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Particle in the City of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*, 29: 475-480.

CHETWITTAYACHAN T, D. SHIMAZAKI, K. YAMAMOTO, 2002. A Comparison of Temporal Variation of Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (pPAHs) Concentration in Different Urban Environments: Tokyo, Japan, ve Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*, 36:2027– 37.

CONNELL, D.W., 1997. *Basic Concepts of Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, New York, by CRC Press LLC.

CORTES, D.R., I. BASU, C.W. SWEET, K.A. BRICE, R.M. HOFF, R.A.HITES, 1998. Temporal Trends in Gas-Phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 32: 1920-1927.

COTHAM, W. E., ve T.F. BIDLAMAN, 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site Near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 29: 2782-2789.

DACHS, J., S.J. EISENREICH, 2000. Adsorption Onto Aerosol Carbon Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 34: 3690–3697.

DACHS, J., T.R. GLENN IV, C.L. GIGLIOTTI, P. BRUNCIK, L.A. TOTTEN, E.D. NELSON, T.P. FRANZ, S.J. EISENREICH, 2002. Processes Driving the Short-Term Variability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Baltimore and Northern Chesapeake Bay Atmosphere, USA. *Atmospheric Environment*, 36: 2281-2295.

DICKHUT, R.M., E.A. CANUEL, K.E. GUSTAFSON, K. LIU, K.M. ARZAYUS, S.E. WALKER, G. EDGEcombe, M.O. GAYLOR, ve E.H. MACDONALD, 2000. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology*, 34: 4635-4640.

ERICKSON III, D.J., 1987. A Stability Dependent Theory for Air-Sea Gas Exchange. *Journal of Geophysical Research*, 98: 8471-8488.

ESEN, F., S.S. CİNDORUK, Y. TAŞDEMİR, 2006a. Ambient Concentrations and Gas/Particle Partitioning of PAHs in an Urban Site in Turkey. *Environmental Forensics*, kabul edildi, basımda.

ESEN, F., Y. TAŞDEMİR, N. VARDAR, 2006b. Atmospheric Concentrations of PAHs, Their Possible Sources and Partitioning at a Residential Site. *Environmental Engineering'e* gönderildi.

FALCONER, R.L., T.F. BIDDLEMAN, 1987. Field and Laboratory Investigations of Particle/Gas Distribution for Polychlorinated Biphenyls and Other Semi Volatile Organic Compounds. In: BAKER, J.E. (Ed), *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*. SETAC Press, Pensacola, FL, p.151-169.

FANG, G-C., Y-S. WU., M-H. CHEN, T-T. HO., S-H. HUANG., J-Y. RAU, 2004a. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Study in Taichung, Taiwan, During 2002-2003. *Atmospheric Environment*, 38: 3385-3391.

FANG, G-C., K.F. CHANG, C. LU, H. BAI, 2004b. Estimation of PAHs 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.

FANG,G-C., Y-S.WU, P.P-C. FU, I-L. YANG, M-H. CHENG, 2004c. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Suburban and Industrial Regions of Central Taiwan. *Chemosphere*, 54:443-452.

FESSEDEN, R.J., J.S. FESSEDEN ve M.W. LOGOU, 2000. *Organic Chemical. Güneş Kitabevi, Ankara.*

FINLAYSON-PITTS, B.J., J.N. PITTS, 1998. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley and Sons, New York.*

FOREMAN, W.T. ve T.F. BIDLAMAN, 1987. An Experimental System for Investigating Vapor-Particle Partitioning of Trace Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology*, 21: 869-875.

FOREMAN, W.T. ve T.F. BIDLAMAN, 1990. Semivolatile Organic Compounds in Ambient Air in Denver, Colorado. *Atmospheric Environment*, 24A: 2405-2416.

GAGA, O. E., G. S. TUNCEL, 2001. The Occurance and Distribution of Trace Organic Compounds in Ankara Precipitation. 2<sup>nd</sup> Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, 426-431.

GARBAN, B., H. BLANCHOU, A. MOTELAY-MASSEI, M. CHEVREUIL, D. OLLIVON, 2002. Atmospheric Bulk Deposition of PAH's Onto France: Trends From Urban to Remote Sites. *Atmospheric Environment*, 36: 5395-5403, 2002.

GIGLIOTTI, C.L., J. DACHS, E.D. NELSON, P.A. BRUNCIK, S.J. EISENREICH, 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the New Jersey Coastal Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34 (17): 3547-3554.

GOLOMB, D., D. RYAN, J. UNDERHILL, T. WADES, S. ZEMBA, 1997. Atmospheric Deposition of Toxics Onto Massachusetts Bay-I. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 31: 1361-1368.

GOLOMB, D., E. BARRY, G. FISHER, P. VARANUSUPAKUL, M. KOLEDA, T. ROONEY, 2001. Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Near New England Coastal Waters. *Atmospheric Environment*, 35: 6245-6258.

GREENBERG, A., F. DARACK, R. HARKOV, P. LIOY, J. DAISEY, 1985. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in New Jersey: a Comparison of Winter and Summer Concentrations Over a two Year Period. *Atmospheric Environment*, 19: 1325-1339.

GUSTAFSON, K.E. ve R.M. DICKHUT, 1997. Gaseous Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Across the Air-Water Interface of Southern Chesapeake Bay, *Environmental Science and Technology*, 31: 1623-1629.

HALSALL, C.J., A.J. SWEETMAN, L.A. BARRIE, K.C. JONES, 2001. Modeling the Behaviour of PAHs During Atmospheric Transport From the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment*, 35: 255-267.

HALSALL, C.J., P.J. COLEMAN, K.C. JONES, 1997. Atmospheric Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in two UK Cities. *Chemosphere*, 35: 1919-1931.

HARKOV, R., A. GREENBERG, F. DARACK, J.M. DALSEY, P.J. LIOY, 1984. Summer Time Variations in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Four Sites in New Jersey. *Environmental Science and Technology*, 18: 287-291.

HARNER, T., T.F. BIDDLEMAN, 1998. Measurement of Octanol-Air Partition Coefficients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Naphthalenes. *J. Chem. Eng. Data*, 43: 40-46.

HARNER, T., T.F. BIDDLEMAN, 1998. Octanol-Air Partition Coefficient For Describing Particle/Gas Partitioning of Aromatic Compounds in Urban Air. *Environmental Science and Technology*, 32: 1494-1502.

HINDS, W.C., 1982. *Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley, New York.

HO, K.F., S.C. LEE, 2002. Identification of Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Carbonyl Compounds in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*, 289: 145-158.

JAFFREZO, J.L., M.P. CLAIN, P. MASCLLET, 1994. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Polar Ice of Greenland, Geochemical use of These Atmospheric Tracers. *Atmospheric Environment*, 28(6): 1139-1145.

JONATHAN O.A., 1997. Digest of Thesis Atmospheric Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH. Submitted to the Massachusetts Institute of Technology Department of Chemical Engineering on January 23.

JUHASZ, A.L., R. NAIDU, 2000. Bioremediation of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: a Review of the Microbial Degradation of Benzo(a)Pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45: 57-88.

JUNGE, C.E., 1977. *Basic Considerations in the Atmosphere as Related to the Fate of Global Pollutants, Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*. New York: Wiley, 7-26.



KAMENS, R.M., Z. GUO, J.N. FULCHER, D.A. BELL, 1988. Influence of Humidity, Sunlight and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environmental Science and Technology*, 22: 103-108.

KAUPP, H., M.S. MCLACHLAN, 2000. Distribution of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (PCDD/Fs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Within the Full Size Range of Atmospheric Particles. *Atmospheric Environment*, 34: 73-83.

KIM OANH, N.T., L.B. REUTERGARDH, N.T.R. DUNG, M.H. YU, W.X. YAO, H.X. CO, 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Airborne Particulate Matter at a Location 40 km North of Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*, 34: 4557-4563.

KISS, G., Z.V. PUCHONY, B. TOLNAI, B. VARGA, A. GELENCSE, Z. KRIVACSY, J. HLAVAY, 2000. The Seasonal Changes in the Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Precipitation and Aerosol Near Lake Balaton, Hungary. *Environmental Pollution*, 114: 55-61.

KULKARNI, P., C. VENKATARAMAN, 2000. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34: 2785-2790.

LEE, R.G.M., H. HUNG, D. MACKAY, K.C. JONES, 1998. Measurement and Modeling of the Diurnal Cycling of Atmospheric PCBs and PAHs. *Environmental Science and Technology*, 32: 2172-2179.

LEE, R.G.M., K.C. JONES, 1999. Gas-Particle Partitioning of Atmospheric PCDD/Fs: Measurement and Observation on Modeling. *Environmental Science and Technology*, 33: 3596-3604.

LEE, R.G.M., K.C. JONES, 1999. The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location. *Environmental Science and Technology*, 33: 705-712.

LEE, S.C., K.F. HO, L.Y. CHAN, B. ZIELINSKA, J.C. CHOW, 2001. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Carbonyl Compounds in Urban Atmosphere of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 35: 5949-5960.

LEE, W.J., Y.F. WANG, T-C. LIN, Y-Y. CHEN, 1995. PAH Characteristics in the Ambient Air of Traffic- Source. *The Science of the Total Environment*, 159: 185-200.

LIGOCKI, P.M. and J.F. PANKOW, 1989. Measurements of the Gas/Particle Distributions of Atmospheric Organic Compounds. *Environmental Science and Technology*, 23: 75-83.

LODOVICI, M., M. VENTURINI, E. MARINI, D. GRECHI, P. DOLARA, 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Air Levels in Florence, Italy, and Their Correlation With Other Air Pollutants. *Chemosphere*, 50: 377-382.

LYMAN, W.J., W.F. REEHL, D.H. ROSENBLATT, 1990. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds*, American Chemical Society, Washington DC.

MACKAY, D., S. PATERSON, and W.H. SCHROEDER, 1986. Model Describing the Rates of Transfer Processes of Organic Chemicals Between Atmosphere and Water. *Environmental Science and Technology*, 20: 810-816.

MACKAY, D., W.Y. SHIU, K.C. MA, 1999. *Physical-Chemical Properties and Environmental Fate Handbook*; CRC Press: Boca Raton.

MACKAY, D., A.T.K. YEUN, 1983. Mass Transfer Coefficient Correlations for Volatilization of Organic Solutes From Water. *Environmental Science and Technology*, 17: 211-217.

MANDALAKIS, M., M. TSAPAKIS, A. TSOGA, E.G. STEPHANOU, 2002. Gas-Particle Concentrations and Distribution of Aliphatic Hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the Atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*, 36: 4023-4035.

MANOLI, E., C. SAMARA, I. KONSTANTINOY, T. ALBANIS, 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bulk Precipitation and Surface Waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 41: 1845-1855.

MASCLET, P., V. HOYAU, J.L. JAFFREZO, H. CACHIER, 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Deposition on the Ice Sheet of Greenland. *Atmospheric Environment*, 34 (19): 3195-3207.

MASCLET, P., V. HOYAU, J.L. JAFFREZO, M. LEGRAND, 1995. Evidence for the Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Polar Atmosphere and in the Polar Ice of Greenland. *Analisis*, 23 (6): 250-252.

MCVEETY, B.D. and R.A. HITES, 1988. Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Water Surface: A Mass Balance Approach. *Atmospheric Environment*, 22: 511-536.

NAUMOVA, Y.Y., J.H. OFFENBERG, S.J. EISENREICH, Q. MENG, A. POLIDORI, B.J. TURPIN, C.P. WEISEL, M.T. MORANDI, S.D. COLOME, T.H. STOCK, A.M. WINER, S. ALIMOKHTARI, J. KWON, S. MABERTI, D. SHENDELL, J. JONES, C. FARRAR, 2003. Gas/Particle Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coupled Outdoor/Indoor Atmospheres. *Atmospheric Environment*, 37: 703-719.

NIELSEN, T., H.E. JORGENSEN, J.C. LARSEN, M. POULSEN, 1996. City Air Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Mutagens: Occurrence, Sources and Health Effects. *Science of the Total Environment*, 189/190: 41-49.

ODABAŞI, M., 1998. Measurement of PAH Dry Deposition And Air-Water Exchange With The Water Surface Sampler. Illinois Institute of Technology, Doktora Tezi, Chicago.

ODABAŞI, M., A. SOFUOĞLU, T.M. HOLSEN, 2001. Mass Transfer Coefficients for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) to the Water Surface Sampler: Comparison to Modeled Results. *Atmospheric Environment*, 35: 1655-1662.

ODABAŞI, M., 2005. Kişisel iletişim. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Yerleşkesi, Buca İzmir.

OFFENBERG, J.H., J.E. BAKER, 1999. Aerosol Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Over-Water Atmospheres. *Environmental Science and Technology*, 33: 3324 –3331.

OH, J.E., J.S. CHOI, Y.S. CHANG, 2001. Gas/Particle Partitioning of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Atmosphere; Evaluation of Predicting Models. *Atmospheric Environment*, 35: 4125-4134.

PANDEY, P.K., K.S. PATEL, J. LENICEK, 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Need For Assessment of Health Risks in India?-Study of an Urban-Industrial Location in India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 59: 287-319.

PANKOW, J.F., 1994. An Adsorption Model of Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28: 185-188.

PANKOW, J.F., 1987. Review and Comparative Analysis of the Theories on Partitioning Between the Gas and Aerosol Particulate Phases in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 22: 2275-2283.

PANKOW, J.F. and T.F. BIDDLEMAN, 1991. Effects of Temperature, TSP and Percent Non-Exchangeable Material in Determining the Gas/Particle Distributions of Organic Compounds. *Atmospheric Environment*, 26 A: 1071-1080.

PANKOW, J.F., C. LIANG, J.R. ODUM, J.H. SEINFELD, 1997. Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds to Model Inorganic, Organic and Ambient Smog Aerosols. *Environmental Science and Technology*, 28: 2001-2007.

PANTHER, B.C., M.A. HOOPER, N.J. TAPPER, 1999. A Comparison of Air Particulate Matter and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Tropical and Temperate Urban Environments. *Atmospheric Environment*, 33: 4087-4099.

PAPAGEORGOPOULOU, A., E. MANOLI, E. TOULOUMI, C. SAMARA, 1999. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air of Greek Towns in Relation to Other Atmospheric Pollutants. *Chemosphere*, 39-13: 2183-2199.

PARK, J.S., L.T. WADE, S. SWEET, 2001. Atmospheric Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 35: 3241-3249.

PARK, S.S., Y.J. KIM, C.H. KANG, 2002. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36: 2917-2924.

POOR, N., R. TREMBLAY, H. KAY, V. BHETHANABOTLA, E. SWARTZ, M. LUTHER, and S. CAMPBELL, 2004. Atmospheric Concentrations and Dry Deposition Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA. *Atmospheric Environment*, 38: 6005-6015.

PREVEDOUROS, K., E. BRORSTRÖM-LUNDEN, C.J. HALSALL, K.C. JONES, R.G.M. LEE, A.J. SWEETMAN, 2004. Seasonal and Long-Term Trends in Atmospheric PAH Concentrations: evidence and Implications. *Environmental Pollution*, 128: 17-27.

QI S., J. YAN, G. ZHANG, J. FU, G. SHENG, Z. WANG, 2001. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aerosols and Dustfall in Macao. *Environmental Monitoring Assessment*, 72:115-27.

RAMDAHL, T., I. ALFHEIM, A. BJORSETH, 1983. PAH Emission From Various Source and Their Evaluation Over the Last Decades. *Mobile Source Emissions Including Polycyclic Organic Species* (Edited by RONDIA E. Et al.), D. Reidel Publishing Co.

REHWAGEN, M., A. MQLLER, T.L. MASSOLO, O. HERBARTH, A. RONCO, 2005. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particles in Ambient Air From Urban and Industrial Areas. *Science of The Total Environment*, 348: 199-210.

SCHWARZENBACH, R.P., P.M. GSCHWEND, D.M. IMBODEN, 1993. *Environmental Organic Chemistry*, Wiley Interscience, New York.

SEHMEL, G.A., 1973. Particle Eddy Diffusivities and Deposition Velocities for Isothermal Flow and Smooth Surfaces. *Aerosol Science and Technology*, 4: 125-138.

SHANNIGRAHI, A.S., T. FUKUSHIMA, N. OZAKI, 2005. Comparison of Different Methods For Measuring Dry Deposition Fluxes of Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Ambient Air. *Atmospheric Environment*, 39: 653-662.

SIMCIK, M.F., T.P. FRANZ, H. ZHANG And S.J. EISENREICH, 1998. Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal

Atmosphere: States of Equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 32: 251-257.

SIMCIK, M.F., S.J. EISENREICH, P.J. LIOY, 1999. Source Apportionment and Source/Sink Relationships of PAHs in the Coastal Atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33: 5071-5079.

SIMCIK, M.F., T.P. FRANZ, H. ZHANG, and S.J. EISENREICH, 1998. Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 32: 251-257.

SIMCIK, M.F., H. ZHANG, S.J. EISENREICH, and T.P. FRANZ, 1997. Urban Contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan Atmosphere by PCBs and PAHs During AEOLOS. *Environmental Science Technology*, 31: 2141-2147.

SITARAS, I.E., E.B. BAKEAS, P.A. SISKOS, 2004. Gas/ Particle Partitioning of Seven Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heavy Traffic Urban Area. *The Science of The Total Environment*, 327: 249-264.

SMITH, D.J.T., ve R.M. HARRISON, 1996. Concentrations, Trends and Vehicle Source Profile of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the U.K. Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30: 2513-2525.

SOFUOĞLU, A., M. ODABAŞI, Y. TAŞDEMİR, N.R. KHALILI, ve T.M. HOLSEN, 2001. Temperature Dependence of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Organochlorine Pesticide Concentrations in Chicago Air. *Atmospheric Environment*, 35: 6503-6510.

STEINBERG, C., W. KALBFUS, M. MAIER, K. HAMPE, 1989. Evidence of Deposition of Atmospheric Pollutants in a Remote Alpine Lake in Austria. *Zeitschrift Fuer Wasser und Abwasser Forschung*, 22: 245-248.

STROMMEN, M.R., R.M. KAMENS, 1997. Development and Application of a Dual-Impedance Radial Diffusion Model to Simulate the Partitioning of Semivolatile Organic Compounds in Combustion Aerosols. *Environmental Science and Technology*, 31: 2983-2990.

STROMMEN, M.R., R.M. KAMENS, 1999. Simulation of Semivolatile Organic Compound Microtransport at Different Time Scales in Airborne Diesel Soot Particles. *Environmental Science and Technology*, 33: 1738-1746.

NIELSEN, T., H.S. JORGENSEN, J.C. LARSEN, and M. POULSEN, 1996. City Air Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Other Mutagens: Occurrence, Sources and health effects. *The Science of the Total Environment*, 189/190: 41-49.

TAŞDEMİR, Y., 1997. Modification and Evaluation of a Water Surface Sampler to Investigate the Dry Deposition and Air–Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Illinois Institute of Technology, Doktora Tezi, Chicago.

TAŞDEMİR, Y., N. VARDAR, M. ODABAŞI, T.M. HOLSEN, 2004a. Gas/Particle Concentrations and Partitioning of PCBs Measured in Chicago. *Environmental Pollution*, 131 (1): 35-44.

TAŞDEMİR, Y., M. ODABAŞI, N. VARDAR, A. SOFUOĞLU, T.J. MURPHY, T.M. HOLSEN, 2004b. Dry Deposition Fluxes and Velocities of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Associated With Particles. *Atmospheric Environment*, 38 (16): 2447-2456.

TAŞDEMİR, Y. VE T.M. HOLSEN, 2005. Measurement of Particle Phase Dry Deposition Fluxes of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) With a Water Surface Sampler. *Atmospheric Environment*, 39: 1845-1854.



TAŞDEMİR, Y., M. ODABAŞI, T.M. HOLSEN, 2005. Measurement of the Vapor Phase Deposition of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Using a Water Surface Sampler. *Atmospheric Environment*, 39: 885-897.

TAŞDEMİR, Y. VE F. ESEN, 2006. Urban Air PAHs: Concentrations, Temporal Changes and Gas/Particle Partitionings in a Trafficked Site in Turkey. *Atmospheric Resource*, Kabul edildi, basımda.

THIBODEAUX, L.J., 1979. *Chemodynamics: Environmental Movement of Chemical in Air, Water and Soil*, Wiley, New York.

TOTTEN, L.A., C.L. GIGLIOTTI, J.H. OFFENBERG, J.E. BAKER, S.J. EISENREICH, 2003. Reevaluation of Air- Water Exchange Fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 37 (9): 1739-1743.

VARDAR, N., 1997. *Characterization of Atmospheric Concentration of PAHs and Gas-Particle Partitioning*. Illionis Institute of Technology, Doktora Tezi, Chicago.

VARDAR, N., 2005. *Kişisel iletişim*, School of Engineering Inter American University, Bayamon Campus 500 Dr. Will Harris, Bayamon, PR.

VARDAR, V., M. ODABAŞI, and T.M. HOLSEN, 2002. Particulate Dry Deposition and Overall Deposition Velocities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Environmental Engineering*, 128 (3): 269-274.

VARDAR, V., Y. TAŞDEMİR, M. ODABAŞI, and K.E. NOLL, 2004. Characterization of Atmospheric Concentrations and Partitioning of PAHs in the Chicago Atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327: 163-174.

VENKATARAMAN, C., S.K. FRIEDLANDER, 1994. Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 2. Ambient Measurements and Effects of Atmospheric Processes. *Environmental Science and Technology*, 28: 563–572.

VENKATARAMAN, C., J.M. LYONS, S.K. FRIEDLANDER, 1994. Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 1. Sampling, Measurement Methods, and Source Characterization. *Environmental Science and Technology*, 28: 555–562.

VENKATARAMAN, C., S. THOMAS, P. KULKARNI, 1999. Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Gas/Particle Partitioning to Urban Aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 30: 759–770.

VOLCKENS, J. and D. LEITH, 2003. Comparison of Methods for Measuring Gas-Particle Partitioning of Semivolatile Compounds. *Atmospheric Environment*, 37: 3177-3188.

WALTERS, R.W., R.G. LUTHY, 1984. Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Water Onto Activated Carbon. *Environmental Science and Technology*, 18: 395-403.

WEISS, P., 2000. Vegetation/Soil Distribution of Semi Volatile Organic Compounds in Relation to Their Physicochemical Properties. *Environmental Science and Technology*, 34: 1707-1714.

WHITBY, K.T., 1978. The Physical Characteristics of Sulfate Aerosols. *Atmospheric Environment*, 12: 135-159.

WNNINKHOF, R., 1992. Relationship Between Wind Speed and Gas Exchange Over the Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97: 7373-7382.

World Health Organization, 1998. Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202.

WU,S.P., S. TAO, W.X. LIU, 2006. Particle Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rural and Urban Atmosphere of Tianjin, China. Chemosphere, 62(3): 357-367.

YAMASAKI, H., K. KUWATA, ve Y. KUGE, 1984. Determination of Vapor Pressure of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Supercooled Liquid Phase and Their Adsorption on Airborne Particulate Matter. Nippon Kagaku Kaishi, 8 : 1324-1329.

YAMASAKI, H., K. KUWATA, ve H. MIYAMOTO, 1982. Effects of Ambient Temperature on Aspects of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Science and Technology, 16: 189-194.

YANG, H.H., W.J. LEE, S.J. CHEN, S.O. LAI, 1998. PAH Emission From Various Industrial Stacks. Journal of Hazardous Materials, 60: 159-174.

ZHANG, H.X., S.J. EISENREICH, T.P. FRANZ, J.E. BAKER, J.H. OFFENBERG, 1999. Evidence For Increased Gaseous PCB Fluxes to Lake Michigan From Chicago. Environmental Science and Technology, 33 (13): 2129-2137.

<http://mason.gmu.edu>

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69-c3.pdf>

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69-c3.pdf>

## **ÖZGEÇMİŞ**

İlk ve orta öğrenimini İzmir’de tamamlayan Fatma ESEN, 1993 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Meslek hayatına 1994 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak başlamıştır. Yüksek lisansını Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde 1997 yılında tamamlamıştır. 1999 yılından itibaren Öğretim Görevlisi olarak çalışmalarına devam etmektedir.

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam esnasında bana yol gösteren, bilgi ve deneyimleri ile katkıda bulunan değerli hocam Doç.Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, projenin örnekleme ve laboratuvar kısmında beraber çalıştığımız, yazılım ve hesaplama kısmında bilgisini ve desteğini esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. S.Sıddık CİNDORUK'a, tez izleme çalışmalarında beni dinleyen ve değerli bilgileri ile katkıda bulunan hocalarım Prof.Dr. Kadir KESTİOĞLU ve Dr. Nedim VARDAR'a, çalışmalarımıza her zaman destek olan, özellikle projelerimizin çıkması için çaba harcayan bölüm başkanımız Prof.Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA'ya, bilgi ve tecrübeleri ile katkıda bulunan, PAH analizlerini yapan hocam Doç.Dr. Mustafa ODABAŞI'na, her zaman yanımda destek olan ve yardımlarını esirgemeyen eşim Tamer ESEN'e, doktora çalışmam nedeniyle fazla ilgi gösteremediğim oğlum Deniz ESEN'e, bu günlere gelmemde yardımcı olan ve desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen annem Güldane PAYAN ve babam Süleyman PAYAN'a, kardeşlerim Muhlise PAYAN ve Öznur AYDOĞMUŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Örnekleme için; Gülbahçe'de evinden örnek almamıza izin veren Gülhan GÜNEZ ve ailesine, Organize Sanayi Bölgesi Ticaret ve Sanayi Odası'ndan Mahmut YILMAZ'a, TÜBİTAK'da (Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı) örnekleme yapmamıza olanak sağlayan yetkililere, su yüzeyi örnekleycilerinin dolaplarının yapılmasında yardımcı olan Bursa Mesleki Eğitim Merkezi Müdürü Nurettin Sakarya'ya, su yüzeyi tencerelerinin modifikasyonunu yapan İnoksan çalışanlarına, su yüzeyi örnekleycisi için platform yapan Selehattin GÖRAL'a, çalışmanın laboratuvar kısmında yardımcı olan Çevre Mühendisleri Eylem ÇETİN ve Sevde Seza BOZACIOĞLU'na, tezin düzenlenmesinde yardımcı olan Arş. Gör. Aşkın Birgül'e, ihtiyaç duyduğumuz her an yardımımıza koşan Nejdet Gercik'e, bölüm arkadaşlarıma ve yardım edip de adını hatırlamadığım herkese teşekkür ederim.

Çalışmamızı maddi yönden destekleyen Uludağ Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı ve TÜBİTAK'a teşekkür ederim.