

**ERZURUM ŞEHİR MERKEZİNDE
POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN
(PAH'ların)
KONSANTRASYONLARININ ALANSAL DAĞILIMI**

Cihan PALOLUOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Hanefi BAYRAKTAR**

2008

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERZURUM ŞEHİR MERKEZİNDE POLİSİKLIK AROMATİK
HİDROKARBONLARIN (PAH'ların) KONSANTRASYONLARININ
ALANSAL DAĞILIMI


Cihan PALOLUOĞLU


ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI


ERZURUM
2008

Her Hakkı Saklıdır

Yrd.Doç. Dr. Hanefi BAYRAKTAR danışmanlığında, **Cihan PALOLUOĞLU** tarafından hazırlanan bu çalışma/...../ 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan **Doç. Dr. F. Seyit TURALIOĞLU** imza: 

Üye **Doç. Dr. Osman Meriçler** imza: 

Üye **Yrd. Doç. Dr. Hanefi BAYRAKTAR** imza: 

Yukarıdaki Sonucu Onaylarım

(İmza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ERZURUM ŞEHİR MERKEZİNDE POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'ların) KONSANTRASYONLARININ ALANSAL DAĞILIMI

Cihan PALOLUOGLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç. Dr. Hanefi BAYRAKTAR

Bu Tez kapsamında Erzurum Şehir merkezinde Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonların (PAH'lar),kuru çökelmeleri, kar yüzeyi alıcı ortam olarak kullanılarak araştırılmıştır.

Şehir bazında çöken PAH'ların alansal dağılımının tesbit edilmesi amacıyla şehir 500×500 lik gridlere bölünerek her giridin köşe noktalarından topografya ve örnekleme koşullarında dikkate alınarak toplam 44 noktadan 2 kar örnekleme yapıldı. İlk örnekleme kardaki mevcut PAH'ların belirlenmesi amacıyla yapılırken, ikinci örnekleme 8 günlük yağışsız periyod sonunda kardaki kuru çökeltme miktarlarını tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla ilk örnekleme 31 Ocak 2008,ikinci örnekleme ise 7 Şubat 2008 tarihlerinde -20°C'de yapılmıştır. Toplanan örnekler ekstraksiyon ve temizleme aşamalarından geçilerek Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazında Analiz edildi ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı (USEPA) öncelikli kirleticiler listesindeki 19 PAH bileşiğinin konsantrasyonları belirlenmiştir. Analizler öncesi GC-MS cihazı Analiz metodu optimize edilmiş, kalibrasyon ve güvenilirlik testleri gerçekleştirilmiştir.

Erzurumda yapılan örnekleme çalışmasına göre sıvı ve katı faz ekstraksiyon neticesinde elde edilen ortalama PAH konsantrasyonları; (ilk-son süzüntü, ilk-son partikül) sırasıyla; 1,44 µg/L,3,86 µg/L seviyelerinde olduğu görülmüştür. Ölçülen yüksek konsantrasyon sebepleri ayrıca araştırılmıştır.

2008, 71 Sayfa

Anahtar Kelimeler: PAH, GC-MS, Erzurum

ABSTRACT

Master of Science Thesis

REGIONAL DISTRIBUTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) in ERZURUM URBAN CENTER

Cihan PALOLUOGLU

Atatürk University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program

Supervisor: Ass. Prof. Hanefi BAYRAKTAR

Within the scope of this Thesis, dry deposit of poli circular aromatic hydrocarbon (PAHs) in the center of Erzurum city has been used as snow surface absorber environment.

In order to determine the distribution of PAH deposits in the city, the city has been divided into 500x500 grids and by taking topography and sampling conditions at the corner points of each grid into consideration, 2 snow sampling were carried out from a total of 44 points. The first sampling was carried out to determine the PAHs existing in the snow and the second sampling was carried out to determine the amount of dry deposit following 8-days arid period. For that purpose, the first sampling was carried out on January 31st, 2008 and the second was on February 7th, 2008 at 20°C. The saples collected underwent extraction and cleaning staged and they were analysed with Gas Cromatography Mass Spectrometer (GC-MS) . As a result, concentration of 19 PAH components which are in the primary pollutants list of American Environment Protection Agency (USEPA) were determined. Prior to analysis, GC-MS device analysis method was optimized and calibration and reliability tests were realized.

According to the sampling research carried out in Erzurum; average PAH concentrations obtained as a result of liquid and solid phase extraction and (first-last filtrate,first-last particule) respectively as 1,44 µg/L, 3,86 µg/L The reasons for high concentrations were also researched.

2008, 71 Sayfa

Keywords: PAH, GC-MS, Erzurum

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, danışmanlığımı üstlenen ve her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. Hanefi BAYRAKTAR'a içten teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında benden her türlü yardımı esirgemeyen Sayın Doç.Dr. Sezer TURALIOĞLU, yardımlarından ve bana olan desteklerinden dolayı teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmam esnasında bana her türlü yardımda bulunan arkadaşlarım Sayın Gökçe Didar HAŐILOĐLU 'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi manevi her türlü yardımı esirgemeyen çok sevgili aileme tez çalışmam esnasında gösterdikleri teővik ve ilgiden dolayı teőekkürlerimi sunarım.

Cihan PALOLUOĞLU

Temmuz 2008

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
Ace	: Acenaphthene
Ace d-10	: Acenaphthene d-10
Acy	: Acenaphthylene
Ant	: Anthracene
Ant d-10	: Anthracene d-10
BaA	: Benzo (a) anthracene
BaP	: Benzo (a) pyrene
BbF	: Benzo (b) fluoranthene
BgP	: Benzo (g,h,i) perylene
BkF	: Benzo (k) fluoranthene
C ₆ H ₆	: Benzen
CFC	: Kloro floro karbon
Chr	: Chrysene
Chr d-12	: Chrysene d-12
CO	: Karbon monoksit
D ⁺	: Döteryum
DahA	: Dibenzo (a,h) anthracene
dak	: Dakika
DNA	: Deoksi ribonükleik asit
Flt	: Fluoranthene
Flu	: Flourene
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrisi
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HNO ₃	: Nitrik asit
Ind	: Indeno(1,2,3-c,d)pyrene
K _{oc}	: Organik karbon paylaşım katsayısı
K _{ow}	: Oktanol-su paylaşım katsayısı
Nap	: Naphthalene

Nap d-8	: Naphthalene d-8
ng	: Nanogram (10^{-12})
NO ₂	: Azot dioksit
NO _x	: Azot oksit
O ₂	: Oksijen molekülü
O ₃	: Ozon
OH	: Hidroksit molekülü
PAC	: Çok halkalı aromatik bileşik
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
Pb	: Kurşun
PCB	: Çok klorlu bifenil
Per d-12	: Perylene d-12
Phe	: Phenanthrene
Phe d-10	: Phenanthrene d-10
PM	: Partikül madde
PM 10	: Çapı 0 – 10 µm arasındaki parçacıklar
PM 2,5	: Çapı 0 – 2,5 µm arasındaki parçacıklar
POP	: Dayanıklı organik kirletici
Pyr	: Pyrene
SIM	: Seçilmiş iyon monitorlama
SO ₂	: Kükürt dioksit
SO ₃	: Sülfür trioksit
TSP	: Toplam askıda katı
USEPA	: Amerikan Çevre Koruma Ajansı
VOC	: Uçucu organik bileşik

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kentsel hava kirleticilerinin kaynakları.....	5
Şekil 2.2. Benzen molekülü.....	20
Şekil 2.3. Aromatik ve aromatik olmayan hidrokarbonlara birkaç örnek.....	21
Şekil 2.4. USEPA'nın öncelikli kirleticileri 16 PAH bileşiğinin molekül yapıları	24
Şekil3.1.Örnekleme aparatı ve Alüminyum tepsilerin örneklemeye hazırlanması	38
Şekil 3.2. Glass fiber filtre ve sodyum sülfatın şartlandırmadan sonraki saklama kabı.....	42
Şekil 3.3. Bileşiklerdeki hidrojen atomunun döteryumla değiştirilmesi.....	43
Şekil 3.4. Sıvı faz ekstraksiyon sistemi.....	46
Şekil 3.5. Örneklerin saklandığı -18 ve +4 derecelik buzdolabı.....	47
Şekil 3.6. Dönel buharlaştırıcı.....	48
Şekil 3.7. Clean-up işleminde kullanılan Florosil kolon ve sodyum sülfat düzeneği	49
Şekil 3.8. Temizleme işlemi yapılmamış bir örneğe ait kromotogram.....	50
Şekil 3.9. Temizleme işlemi yapılmış bir örneğe ait kromotogram.....	50
Şekil 3.10. Ekstraksiyon katı safasında kullanılan ultrasonik banyo.....	51
Şekil 3.11. 5 ppm' lik bir kalibrasyon standartına ait kromotogram.....	54
Şekil 4.1. PM fazında ölçülmüş 4 PAH bileşiğinin alansal dağılımı.....	60
Şekil 4.2. Süzüntü fazında ölçülmüş 4 PAH bileşiğinin alansal dağılımı.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. USEPA' nın öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler.....	25
Çizelge 3.1. Erzurum şehir merkezinde ölçülen meteorolojik parametreler.....	33
Çizelge 3.2. Dadaşkent bölgesi.....	34
Çizelge 3.3. Sanayi bölgesi.....	35
Çizelge 3.4. Şehir merkezi	36
Çizelge 3.5. Yıldızkent ve karayolları bölgesi	37
Çizelge 3.6. Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan surrugate bileşikleri ve PAH grupları.....	43
Çizelge 3.7. Ekstraksiyon basamakları.....	45
Çizelge 3.8. GC-MS cihazın kalibrasyon parametreleri.....	52
Çizelge 3.9. GC-MS operasyon parametreleri.....	53
Çizelge 4.1. 44 noktada PM fazında ölçümü yapılmış PAH türlerinin istatistiki değerlendirilmesi ($\mu\text{g/L}$).....	55
Çizelge 4.2. 44 noktada örnekleme sonucu kar suyunda çözülmüş PAH türlerinin istatistiki değerlendirilmesi ($\mu\text{g/L}$).....	57
Çizelge 4.3. 44 örnekleme noktasında 19 PAH bileşiğinin PM fazında hesaplanmış akılarının istatistiki özellikleri ($\text{ng/m}^2 \times \text{gün}$).....	58
Çizelge 4.4. 44 örnekleme noktasında 19 PAH bileşiğinin çözülmüş fazda hesaplanmış akılarının istatistiki özellikleri ($\text{ng/m}^2 \times \text{gün}$).....	61
Çizelge 4.5. PM fazı bazı PAH türlerinin kuru çökeltme akılarının karşılaştırılması ($\mu\text{g/m}^2 \times \text{gün}$).....	64

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Hava kalitesi.....	4
2.2. Hava kirleticileri, oluşumları, kaynakları, etkileri.....	4
2.2.1. Kükürt Dioksit (SO ₂).....	5
2.2.2. Azot Oksitler (NO _x).....	6
2.2.3. Karbon Monoksit (CO).....	7
2.2.4. Kurşun (Pb).....	9
2.2.5. Ozon (O ₃).....	9
2.2.6. Partikül madde (PM).....	10
2.2.7. Diğer kirleticileri.....	11
2.3. Atmosferik çökeltme	12
2.3.1 Atmosferik kuru çökeltme	14
2.4. Atmosferik organik kirleticiler çok halkalı aromatik hidrokarbonlar...	19
2.4.1. PAH ların oluşumu, fizikokimyasal özellikleri ve kaynakları.....	22
2.4.2. PAH ların sağlık etkileri.....	26
2.4.3. PAH bileşiklerinin hava su ve toprak döngüsü.....	26
2.4.4. PAH ların gaz partikül dağılımı.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1. Erzurumun topografik ve meteorolojik koşulları.....	31
3.2. Örnekleme noktaları.....	33

3.3. Örnekleme ve saklama malzemelerinin hazırlanması.....	37
3.4. Örnekleme.....	39
3.5. Örneklerin ekstraksiyonu.....	40
3.5.1. Ekstraksiyon öncesi malzemelerin hazırlanışı.....	40
3.5.1.a. Glass fiber filtrenin (GFF) şartlandırılması.....	40
3.5.1.b. Envidiskin şartlandırılması.....	41
3.5.1.c. Sodyum sülfat hazırlanması.....	41
3.5.1.d. Surrugate standartlarının hazırlanması.....	42
3.5.2. Ekstraksiyon işlemi.....	43
3.5.2.a. Sıvı faz (süzüntü) ekstraksiyonu.....	44
3.5.2.b. Katı faz ekstraksiyonu.....	50
3.6. GC-MS parametrelerinin düzenlenmesi.....	52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	55
4.1. Kar örneklerinin PAH bileşenleri açısından kimyasal profili.....	55
4.2. PAH bileşenlerinin Kuru Çökeltme Akıları.....	57
5. SONUÇLAR.....	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	72

1.GİRİŞ

Canlı yaşamının temel ihtiyaçlarından biri olan atmosfer, ekolojik dengenin devamı için korunması gerekmektedir. Bu sebeple 20. yüzyıldan itibaren atmosferin davranışını, fiziksel ve kimyasal kompozisyonunu anlamaya yönelik çalışmalar yanında son yıllarda yoğun şekilde hava kirliliği kontrol çalışmalarında önem verilmekte ve bu konuda çeşitli ulusal (iklim değişikliği ve alınması gereken önlemler vb.) ve uluslararası toplantılar (Kyoto Protokolü vb.) yapılmaktadır.

Atmosfer çeşitli gaz ve partikül maddelerin giriş yaptığı, değişime maruz kaldığı ve ayrıldığı dinamik bir sistemdir. Bu sistem, kendi doğal bileşenleri (N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , Ne vb.) yanında, yer yüzeyinden salınan doğal ve/veya antropojenik kaynaklı çeşitli kimyasallarla da (gaz ve/veya partiküler halde) yüklenmektedir. Doğal ve/veya antropojenik kaynaklarca atmosfere salınan ve insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip bu kimyasalların atmosferde kabul edilebilir sınır konsantrasyonlarının üzerinde olması hava kirliliği olarak tanımlanırken, bu durumu oluşturan kimyasallarda hava kirleticiler olarak adlandırılmaktadır. Noktasal (termik santral bacaları vb.), alansal (yerleşim alanları vb.) ve çizgisel (otoyollar vb.) kaynak olarak üç temel kaynak tarafından salınan hava kirleticiler, oluşum şekillerine göre iki ana grupta toplanmaktadır. Bunların bir kısmı (CO , CO_2 , SO_2 , NO, HC, toprak kökenli partiküller vb.) doğrudan doğruya kirletici kaynaktan atıldıkları şekilde atmosferde bulunurlar ki bunlara birincil kirleticiler denir. Diğerleri ise, havaya karışan bu birincil kimyasalların havada mevcut diğer bazı türlerle atmosferde reaksiyona girmesi ile oluşan reaksiyon ürünleridir (O_3 , NO, NO_2 , NO_3 , HNO_3 , NH_4NO_3) ve bunlara da ikincil kirleticiler denir (Henry *et al.* 1996). Atmosferik kimyasal oksidasyon prosesleri, gazların transformasyonunda ve ikincil kirleticilerin oluşumunda önemli bir mekanizmadır. Böylece gazlar daha ileri okside olmuş ürünlere dönüşmektedir. Örneğin; NO oksidasyonla NO_2 'yi daha sonrada HNO_3 'ü, hidrokarbonlar oksidasyonla aldehitleri, SO_2 'de oksidasyonla sülfat partiküllerini oluşturmaktadır (Boubel *et al.* 1993).

Çeşitli kaynaklardan salınan hava kirleticiler, meteorolojik koşullara bağlı olarak ya dağılarak seyrelmekte veya kimyasal reaksiyonlara maruz kalarak farklı kirletici oluşumuna sebep olmaktadır. Atmosferde farklı kalış sürelerine sahip olan kirleticiler, nihai olarak kuru ve ıslak çökme diye adlandırılan mekanizmalarla atmosferden ayrılmaktadırlar.

Atmosferik gaz ve partiküler fazda bulunan kirleticiler, aktif örnekleyiciler, pasif örnekleyiciler, otomatik online analizörler, uzaktan algılayıcılar ve biyoindikatörler gibi çeşitli örnekleme ve analiz yöntemleri ile kentsel ve kırsal alanlarda dünyada yapılan çalışmalarla izlenmektedir. Ayrıca doğal bir temizlenme mekanizması olarak atmosferik kuru ve yağ çökme de, çeşitli örnekleme yüzeyleri (kaplamalı su ve yağlı yüzeyli ve kaplamasız frizbi ve petri kutuları vb örnekleme yüzeyleri) kullanılarak dünyanın birçok bölgesinde yapılan çalışmalarla tayin edilmektedir.

Hava kirletici olarak PAH'lar, çok düşük miktarlarda bile kanserojen olduğu için dünyada son yıllarda en çok çalışılan konulardan biridir. Bunların atmosferdeki etkilerinin yanında, çökdikleri ortamda da zararları büyük olduğundan, çökme akıları, hızları ve atmosferik konsantrasyonlarla ilişkileri detaylı olarak araştırılmaktadır. PAH'lar atmosferde partikül ve gaz formunda olmakta ve partikül formundaki PAH'ların kuru çökmesi oldukça önem arz etmektedir. PAH'ların kuru çökmesini araştırmak amacıyla son yıllarda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bazı çalışmalarda PAH'ların kuru çökme akıları atmosfer konsantrasyonları kullanılarak tahmin edilirken (Poor *et al.* 2004, Fang *et al.* 2004), çok sayıda çalışmada ise kuru çökme toplayan çeşitli örnekleyiciler kullanılarak ölçülmüştür. Literatürde kuru çökme toplama için çeşitli toplayıcılar kullanılmıştır. Aynı ekipmanda kuru ve yağ çökme toplama için ayrı ayrı toplayan sensörlü toplayıcılar yaygın bir şekilde kullanılırken, bazı çalışmalarda bu sistemde kuru çökme boş kaplarda toplanmış (Terzi and Samara 2005), bazılarında ise su ilave edilmiştir (Pekey vd 2007; Golomb *et al.* 2001). Bazı çalışmalarda ise toplam çökme toplama atmosfere açık su yüzeyli kaplar kullanılmış, burada yağ çökme ihmal edildiği için toplam çökme kuru çökme kabul edilmiştir (Zhang vd 2008). Bununla birlikte literatürde kuru çökme toplama

daha iyi toplayabilmek için özel dizayn edilmiş toplayıcıların kullanımı da oldukça yaygındır. (Taşdemir ve Esen 2007; Lee 2004), filtre ve adsorbent malzemelerle modifiye edilmiş su yüzeyli örnekleyici kullanırlarken, (Bozlaker vd 2008) ise üzeri GFF ile örtülmüş farklı çökeltme şeritleri kullanmıştır.

Bu çalışmada literatürde ilk kez doğal kar yüzeyleri kullanılarak Erzurum kent merkezinde yaklaşık 60 noktada atmosferik PAH bileşenlerinin kuru çökmesi araştırılmıştır. Çalışma örnekleme prosedürü açısından literatürde ilk yapılmış çalışma olup aynı zamanda Erzurum açısından da ilk olan bir çalışmadır.

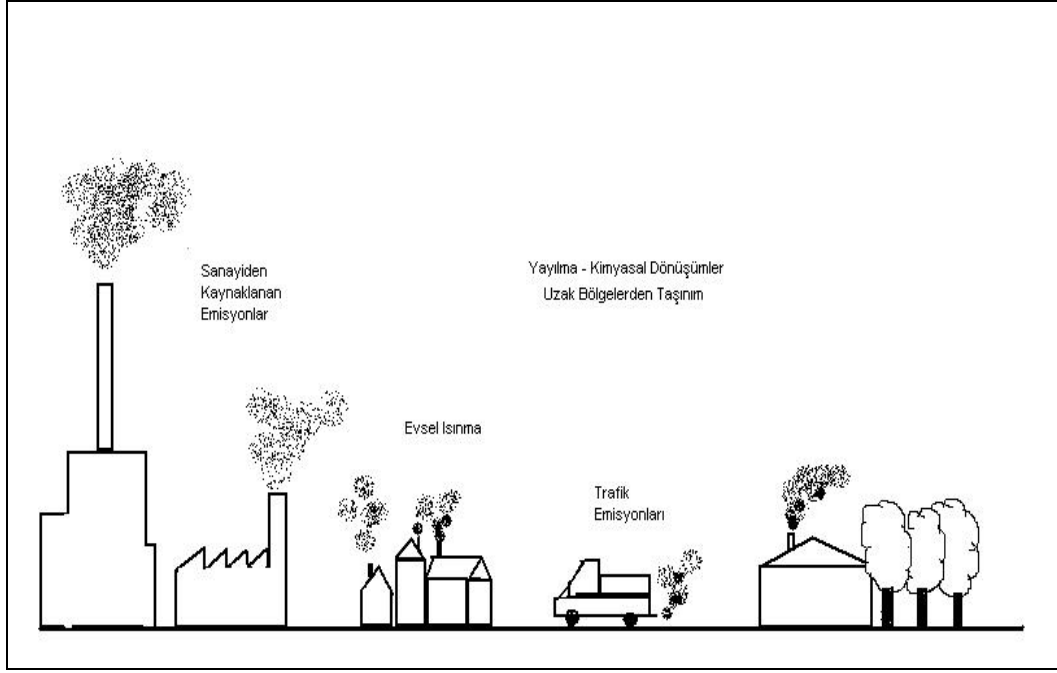
2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hava Kalitesi

İnsan ve çevresi üzerine etki eden hava kirliliğinin göstergesi olan, çevre havasında mevcut hava kirleticilerin artan miktarıyla azalan kalitelere hava kalitesi denir. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de hava kalitesindeki temel unsur insan sağlığını ve çevreyi korumaktır. Atmosfere çeşitli kaynaklardan yayılan is, duman, toz, gaz, buhar ve aerosol halindeki bu emisyonları kontrol altına almak; insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki tehlikelerden korumak; hava kirlenmeleri sebebiyle çevrede ortaya çıkan umuma ve komşuluk münasebetlerine önemli zararlar veren olumsuz etkileri gidermek ve bu etkilerin ortaya çıkmamasını sağlamak gerekir.

2.2. Hava Kirleticiler, Oluşumları, Kaynakları, Etkileri

Kentsel alanlarda, dış ortam havasında bulunan temel hava kirleticiler; karbon monoksit (CO), ozon (O₃), azot oksitleri (NO_x), kükürt dioksit (SO₂), partiküler maddeler (PM) ve diğer kirleticilerdir. Ayrıca aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve asit aerosolleri gibi hava toksinlerine de gittikçe artan düzeyde önem verilmektedir. Hangi kirleticilerin hava kalitesi problemlerine sebep olduğu; endüstrileşme ve uygulanan kontrol tedbirleri, ulaşım tipleri, meteorolojik ve topoğrafik karakteristikleri içeren çok sayıda faktöre bağlıdır. İlave olarak; insan maruziyeti düşünüldüğünde, iç ortam hava kirleticilerinin katkısını da dikkate almak gerekir. Bu mantıkla kirletici kaynaklarını doğal kaynaklar ve antropojenik (insan kaynaklı) kaynaklar olarak ikiye ayırmak mümkündür. En önemli doğal kaynaklar arasında volkan patlamaları, orman ve çalı yangınları, yıldırımlar, okyanuslar, toz fırtınaları, ağaçlar, bitkiler sayılabilir. Endüstriyel aktiviteler, motorlu taşıtlar, evsel ısınma ise antropojenik kaynaklara örnek olarak gösterilebilir (Finlayson-Pitts 1986; Baumbach 1996; Müezzinoğlu 2000). Şekil 2.1'deki basit çizimde şehir atmosferinde bulunan kirleticilerin kaynakları görülmektedir.



Şekil 2.1. Kentsel hava kirleticilerinin kaynakları

2.2.1. Kükürt Oksitler (SO_x)

Hava kirliliği çalışmalarında SO₂ ve SO₃ kükürdün en çok ilgilenilen iki oksit'idir. SO₂, renksiz, keskin kokulu reaktif bir gaz olup kömür, fuel-oil gibi kükürt içeren yakıtların yanması sırasında, metal ergitme işlemleri ve diğer endüstriyel prosesler sonucu oluşur. Ana kaynakları, termik santraller ve endüstriyel kazanlardır. Genel olarak, en yüksek SO₂ konsantrasyonları, büyük endüstriyel kaynakların yakınında bulunur. Gaz halindeki kirleticiler arasında kükürt oksitler en çok bilinen birincil hava kirleticilerdendir. Bunlar çoğunlukla durağan kaynaklarda fosil yakıtların yanması sonucunda meydana gelirler. Antropojenik kükürt oksitlerin %80'inden fazlasının sabit kaynaklardan meydana geldiği bilinmektedir. Bu emisyonların dünya üzerindeki durumuna bakıldığında en büyük payın Avrupa'nın endüstrileşmiş bölümü ile Kuzey Amerika olduğu görülür.

Petrol ve kömür gibi fosil yakıtlar kabaca % 0.5 ila % 6 arasında kükürt içerirler. Dolayısıyla bu yakıtların yanması sonucunda kükürt çoğunlukla SO_2 şeklinde atmosfere atılır. Atmosferde kükürtün yoğunlaşma fazındaki şekli ise SO_4^{-2} dir. Kükürt dioksit yanıcı olmayan renksiz bir gazdır. 0,3 ppm – 1 ppm derişimlerinde ağızda karakteristik bir tad bırakmakta, 3 ppm'n üstünde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. Atmosferde kalıcılık süresi 40 günü bulmaktadır. SO_2 nin sayısal değerleri incelendiğinde bütün dünyada her yıl atılan global emisyonların 132 milyon tonu, antropojenik emisyonların ise 50–75 milyon tonu bulunduğu tahmin edilmektedir. Avrupa'da ise her yıl yaklaşık 20 milyon tonun üzerinde kükürt'ün deşarj edildiği bilinmektedir.

2.2.2. Azot Oksitler (NO_x)

Azot bileşikleri diazot oksit (N_2O) azot monoksit (NO) ve azot dioksitten (NO_2) ibaret olmasına rağmen atmosferdeki en önemli bileşikler NO ve NO_2 dir. Bu nedenle NO_x denince akla NO ve NO_2 gelmektedir. ($NO_x=NO+NO_2$).

Azotun elementel halde bulunduğu yer havadır, azot havanın arz yüzeyine yakın olan yerlerinde hacmen % 78,09 oranında bulunur. Kimyasal şekilde bağlı azot bütün canlı cisimlerin, hayvan ve bitkisel hücrelerin iskelet maddesi olan proteinlerin esas kısımlarından biridir ve bunları teşkil eden amino asitlerini kimyasal bileşik halinde % 14 oranında azot bulunur. Özellikle yüksek sıcaklıkta ($1200^{\circ}C$ ve üzerinde) azot molekülünün radikal oksijenle okside olması ile zincirleme reaksiyon başlar ve azot monoksit oluşur. $1700^{\circ}C$ 'nin üzerinde azot monoksit daha hızlı oluşur. Yanma sonucu genelde azot monoksit, daha az miktarda da azot dioksit oluşur. Azot monoksitin atmosferde oksidasyonu sonucu azot dioksit oluşur. Azot dioksit, nitrat asidi oluşturmak için reaksiyona giren güçlü oksidanttır.

Azot oksitlerin iki önemli kaynağı vardır. Bunlardan birincisi; katı, sıvı veya gaz yakıt kullanan termik santraller, ikincisi ulaşımdır.

Taşıt sayısı arttıkça atmosferde azot oksit konsantrasyonu artar. Katalitik konvektörlü araçlar kullanılması halinde NO_x artmaz. Motorlu taşıtların haricinde termik santraller ve fosil yakıt kullanan sanayi tesisleri önemli azot oksit kaynağıdır. Azot dioksit, bina içinde, bazen bina dışındaki değerden çok yüksek olabilir. Çünkü bina içinde ısınma ve pişirme amacı ile kullanılan yakıtların yanması sonucu oluşan kirleticiler oda içinde birikebilir.

Azot oksitler yer seviyesinde duman oluşumunda anahtar rol oynar. Havadan ağır olan azot dioksit, suda kolayca çözünür ve nitrat ve nitrit asidine dönüşür. Azot oksitler, nitrat partikülleri ve asit aerosolleri oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Asit yağmuru oluşumuna katkıda bulunurlar. Gelişmekte olan ülkelerde genel olarak kükürt dioksit ve partikül madde emisyonu azalırken azot oksit emisyonu artmaktadır. Çünkü bu tür ülkelerde taşıt sayısı ve sanayi artmaktadır.

Asit oksit gazlar asidik karakterli gazlardır. Azot oksit gazları rüzgâr yardımı ile atmosferde çok uzun mesafelere taşınabilir. Azot dioksit konsantrasyonu 150 ppm ($285 \mu\text{g}/\text{m}^3$) veya üzerinde olduğunda insan sağlığı üzerinde öldürücü etkiye sahiptir. Azot dioksit akciğeri tahriş eder ve solunum enfeksiyonuna neden olur. 0.01 ppm'in altındaki azot dioksit konsantrasyonlarında 2–3 yaş arası çocuklarda bronşit vakalarında artış gözlenmiştir.

Yaz aylarında şehir içi bölgelerde yer seviyesinde ozon oluşumunun habercisi azot dioksittir. Azot oksitler ayrıca, göz tahrişine, üst solunum sisteminde enfeksiyona (özellikle çocuklarda), astımın şiddetlenmesine, bronşitin artmasına neden olur. Azot oksitler, boğaz ve akciğeri olumsuz etkiler.

2.2.3. Karbon Monoksit (CO)

Karbon monoksit, renksiz kokusuz, zehirli tatsız ve aşındırıcı olmayan bir gazdır. Karbon monoksit suda az çözünen ve normal şartlarda havadan daha az yoğun olan bir

gazdır. Genellikle tamam olmayan yanma sonucunda atmosfere verilen en yaygın kirleticilerden biridir. Aynı zamanda, atmosferdeki hidrokarbonların oksidasyonu ile kimyasal olarak da oluşmaktadır. Organik hava kirleticilerden CO oluşumu atmosferin her yerinde mümkün olması nedeniyle, CO'nun 0,06 ve 0,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişen bir atmosferik fon seviyesi vardır (Müezzinoğlu 2000).

Atmosferdeki karbon monoksit konsantrasyonu genel olarak yaz aylarında daha düşük, kış aylarında ise daha yüksektir. Çünkü kış aylarında ilaveten ısınma amacı ile yakıt kullanılmaktadır. Şehir içi bölgelerde karbon monoksitin birincil ana kaynağı motorlu taşıtlar ve ısınma tesisleri, ikincil önemli kaynağı ise; katı atık depolama tesisleridir. Depolama tesislerinde oluşan metan gazları atmosferde okside olarak karbon monoksite dönüşürler. Karbon monoksitin atmosferde bozunma süresi takriben 2,5 aydır.

Isınma amacı ile oda içinde soba gibi ısıtıcıların kullanıldığı yerleşimlerde karbon monoksit detektörü kullanılmalıdır. Karbon monoksit konsantrasyonu, insan sağlığı için zararlı seviyeye ulaşmadan CO detektörü insanları uyarmalıdır. Özellikle ısıtıcının (sobanın) kurulu olduğu odada yatılıyorsa CO detektörü kullanılması zorunlu hale getirilmelidir.

Karbon monoksit, özellikle 0–18 yaş arası astımlı çocuklar üzerinde etkilidir. Karbon monoksitin sağlık üzerindeki en önemli etkisi; kalp ve beyin gibi canlı organizmalara oksijen verme kapasitesini azaltmasıdır. Kalp hastası kişiler, karbon monoksit kirliliğine özellikle hassastırlar. Karbon monoksit çok zehirli bir gazdır. Karbon monoksitle zehirlenmenin ilk belirtisi, gribe benzer. Baş ağrısı, uyuklama, yorgunluk, nefes kesilmesi, bulantı ve baş dönmesi şeklinde de etkisini gösterebilir. Karbon monoksitten zehirlenen çoğu kişi grip olduğunu zannederek yanılır. Takip eden etkisi bilinçsizlik, solunum hastalığı ve ölümdür.

2.2.4. Kurşun (Pb)

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

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

2.2.5. Ozon (O₃)

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

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

Atmosferin stratosfer tabakasında bulunan ozon, iyi huylu ozon olarak bilinir ve yeryüzünü güneşten gelen ultraviyole ışınlar karşısında korur. Yeryüzüne yakın olan troposfer tabakasında bulunan ozon ise bir kirleticidir ve zararlı etkileri vardır (Yay 2007).

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

2.2.6. Partikül Madde

Atmosferik partikül maddeler çevre açısından da ciddi tehdit oluşturmaktadır. Özellikle fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak kaynaktan salınan partikül maddeler, çeşitli süreçlerden (aglomerasyon, koagülasyon, kimyasal transformasyon vb.) sonra kuru ve/veya yağ çökme yolu ile toprak, su yüzeyler, bina, metal vb. yüzeyler üzerine çökelmektedir. Çökelen türler kimyasal yapısına bağlı olarak çökeldiği ortamlar için ciddi çevresel problemler oluşturmaktadır. Literatürde partikül maddelerin bitki ve ekolojik yapıya olan etkileri son yıllarda tartışılmaktadır. Grantz ve arkadaşlarının (2003) yaptığı çalışmada bitki yaprak ve gövdelerinde bulunabilecek PM'ler boyut ve kimyasal kompozisyonlarına bağlı olarak radyatif ısınmaya ve fotosentetik aktivitelerde azalmalara yol açtığını göstermektedir (Bayraktar 2006).

Diğer yandan büyüklük ve kimyasal içeriğine bağlı olarak partikül maddeler eşyalar üzerine de ciddi tahribata sebebiyet vermektedir. Metal yüzeyler kuru havada partiküllere karşı dayanıklı olmalarına rağmen, nemli havalarda bileşimindeki çeşitli asidik karakterli kimyasallar nedeniyle dayanıklı değildirler ve kısa zamanda korozyona uğrarlar.

Yapılan çalışmalar şehirlerde ve endüstri merkezlerinde korozyonun kırsal kesime göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Ayrıca ağır sanayi merkezlerindeki korozyonun daha da büyük olduğu tespit edilmiştir. Atmosferik partiküller, yeryüzüne gelen toplam güneş radyasyonunu azalttığı gibi görüş mesafesini de düşürmektedir. Yapılan çalışmalar yerleşim merkezlerinin kırsal kesimlerden %15–20 daha az güneş ışınları aldığını göstermektedir. Bu oran daha yoğun endüstriyel kirli bölgelerde %30'lara kadar çıkabilmektedir (Sequeira and Lai 1997). Görüş mesafesinin azalmasının başlıca nedeni partiküller tarafından ışığın dağıtılmasıdır. İnsanla cisim arasındaki partiküller güneşten ve atmosferin diğer kısımlarından gelen ışınları dağıtır ve bu nedenle ışıklardan ancak bir kısmı insanla cisim arasını aydınlatır (Gündüz 1994)

2.2.7. Diğer Kirleticiler

Yukarıda bahsedilen kirleticilerden başka atmosfere atılan ve / veya atmosferde oluşan diğer kirleticiler, ağır metaller ve çeşitli hidrokarbonlar gelmektedir.

Gaz haldeki hidrokarbonların (HC) yerel boyuttaki doğrudan sağlık etkilerinin yanında, atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlar sonunda oluşturdukları ürünler büyük önem taşır. Metan ile başlayan bu gruptaki organik maddelerin metan eşdeğeri ile ifade edildiği hafif alkanlardan meydana gelen bir alt grubu mevcuttur. Metan daha çok sera gazı etkisiyle tanınır. Çünkü metan molekülünün de karbon dioksit gibi güneş radyasyonunu yutarak ısıya dönüştürmektedir.

Havadaki hidrokarbon gaz ve buharları genelde uçucu organik karbon (VOC) bileşikleri olarak tanınır. VOC' larda zincir yapısında düz karbon iskeletleri taşıyan (alkil) veya benzen halkaları taşıyan (aril) kökleri içeren, doymuş veya doymamış haldeki maddeler ile aldehit, keton veya asit gurupları taşıyabilen organik maddeler yer almaktadır. Bunlardan bir bölümü örneğin benzen, formaldehit gibi çok yaygın türler havada yüksek derişimler de bulunduğundan kanser yapar. Daha büyük moleküller halinde bulunan ve katran, zift gibi sıvı veya katı fazlarda olabilen hidrokarbonlar ise, kanser

yapıcı oldukları kuşkusuyla üzerinde çok sayıda araştırma yapılan hava kirleticilerdir (Wark 1997).

Ağır metallerden kurşun, yüksek yoğunluklu, yumuşak, bükülebilir ve dövülebilir bir elementtir. Korozyona oldukça dayanıklıdır. Kurşunun doğal ve antropojenik kaynaklardan çevrede taşınımı ve dağılımı hava yoluyla olmaktadır. Doğal döngüde kurşun, kayaçların aşınması, volkanik hareketler ve bitkilerin alması bırakması gibi bir takım prosesler sonucu yeryüzüne bırakılır. Kurşunun diğer doğal kaynakları, polenler, rüzgârla taşınan tozlar ve orman yangınlarıdır. Kurşunun havadaki fon fonksiyonları $0,005-01\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasındadır. İnsan aktiviteleri sonucu, kurşun yer kabuğundan çıkarılıp, insanın ve ekosistemin maruziyetinin arttığı çevreye aktarılır. Kurşun, kurşun cevherlerinin madenlerde çıkarılması ve daha sonra eritilmesi sırasında; kurşun içeren ürünlerin üretiminde, kullanımında, geri dönüşümünde ve imhasında ve fosil yakıtların yanması sırasında çevreye salınır. Solunan kurşunun sağlığa etkileri partikül madde boyutuna bağlıdır. Solunan küçük partiküllerin (çapı $2,5\mu\text{m}$ 'den küçük olan) büyük miktarı solunun sisteminde, kurşunun neredeyse tamamının kana geçtiği iç alveolar bölümde birikir. Çocuklar, yüksek emilimden ve kurşun birikimine daha uzun süreler maruz kaldıklarından dolayı "risk altındaki guruplardan " en önemlisidir.

2. 3. Atmosferik Çökelme

Günümüzde artık çevre olayları sadece lokal boyutta kalmayıp, aynı zamanda uluslararası problemler halini alan bir süreçtir. Örneğin SO_x ve NO_x kirliliği meteorolojik parametrelere bağlı olarak başka bölge veya ülkelere taşınabilmekte ve asit yağmurları şeklinde oraları olumsuz biçimde etkileyebilmektedir (Asman 2001). Güneybatı Pensilvanya' daki Allegheny ve Laurel tepelerinde 1983 yılına ait gözlenen yağışların pH değerleri ortalama 3,52 dir (Pierson *et al.* 1987). Tanner (1999)' in Honk Kong için yaptığı çalışmada ise pH değerlerinin bazen 3,83 değerine kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Bugün dünyanın endüstrileşmiş çeşitli ülkelerinden atmosfere salınan kirleticilerin komşu ülkelerde meydana getirdiği asit çökelmesi ve bunun sonucu olarak o ülkelerde doğal suların asitlenmesi ve ekolojik yapının bozulması ile meydana gelen

tahribat açıkça ortaya konulmuştur (Park and Cho 1998). Atmosferde bozunması zor olan insan kaynaklı bazı kirleticiler ise çok daha uzak bölgelere taşınıp ekosisteme girebilmektedir. Örneğin antropojenik kaynaklı kimyasallar, kaynaklardan binlerce kilometrelik uzakta ve hiçbir endüstriyel faaliyetin olmadığı Kuzey ve Güney kutuplarında bulunmuşlardır (Connell *et al.* 1999; Burkow and Kallenborn 2000; Planchon *et al.* 2001; de Brito *et al.* 2002; Hopkins *et al.* 2002; Shevchenko *et al.* 2003). Montone *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada ise Antartika’ da PCB (Çok klorlu bifenil) ve DDT (Diklorodifeniltrikloroetan) kalıntıları tespit edilmiştir. Bu nedenle atmosferik çökeltme, sınır tanımayan bir kirlilik kaynağı olarak temiz çevreler için ciddi bir tehdit olmaya devam etmektedir.

Atmosferik çökeltmenin su ortamı ve onu kullanan canlılara etkileri de oldukça önemlidir. Yüzeysel suya atmosferik çökeltme yoluyla giren kirleticiler genelde partiküllerin yüzeyine tutunurlar veya çözünerek suda kalırlar. Suda yaşayan canlılar, bu kirleticileri ya temas yoluyla veya beslenme amacıyla vücutlarına alırlar. Bunlardan özellikle toksik ve kanserojen yapıda olanlar canlı vücudunda birikmekte ve beslenme zincirinde artan konsantrasyonlarda insana kadar gelebilmektedir. Ayrıca, atmosferik çökeltmeyle tatlı su göllerinde asidite artmakta, bunun neticesi canlı türlerinde azalmalar ve yok olmalar gözlenmektedir. Halen birçok ülkede aşırı asitliği gidermek amacıyla tatlı su göllerine kalsiyum hidroksit püskürtülmekte, bu amaçla İsveç’ te yılda 40 milyon dolar harcanmaktadır (Okay 1996). Diğer yandan, yapılan çalışmalarda doğal suların atmosferik toksik kirleticilerle de önemli olarak kirlendiği saptanmıştır. Superior ve Michigan göllerine giren kurşunun % 95’i, PCB (Çok klorlu bifenil) nin %75’i ve POM (Çok halkalı organik madde) un % 96 sı atmosferik çökeltmeden kaynaklandığı belirtilmektedir (Taşdemir ve Payan 1999).

Kirleticilerin bir bölümü de atmosferden karalar üzerine çökmektedirler. Çökeldiği ortamdaki bitkilerin yıkanmadan tüketilmeleri sonucu üzerlerindeki kirleticilerin insan ve hayvan bünyelerine geçişi söz konusu olabilmektedir. Diğer yandan kükürt dioksit (SO₂) ve azot oksitler (NO_x), bitki yüzeyinde bulunan ve stoma denilen delikler yardımıyla yaprak dokularına girmekte, özellikle SO₂ bir yönden oksijen alımını

önlemekte, diğer yönden de bünyede sülfürik asite dönüşerek parçalama ve yakma etkisi yapmaktadır. Aynı zamanda SO₂'nin yaprak ve ibrelerde oluşturduğu sülfürik asitin klorofili ve plazmayı tahrip ettiği, dolayısıyla özümlemeyi engelleyerek bitki canlılığının sona ermesine neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca, toprak yüzeylerine çökelen kirleticiler toprak pH'ını düşürerek besin elementlerinin yıkanmasına ve ağır metallerin çözünürlüğünün artmasına sebep olur. Topraktaki bu kirleticiler yağmur veya sulama sularıyla da yıkanarak, yeraltı ve yüzeysel sulara karışmakta ve su kalitelerinde ciddi problemler oluşturmaktadır (Balestrini *et al.* 2000).

Atmosferde bulunan kirleticiler yapılar üzerine kuru veya yaş halde çökerek bunlara da zarar verirler. Bu tahribat binalarda olduğu kadar, tarihi eserlerde de gözlenmektedir. Atina yakınındaki Akropol yıkıntılarındaki tahribat tamamen atmosferik çökeltme kaynaklıdır (Okay 1996). Aynı şekilde atmosferik çökeltme çeşitli yüzeyler üzerinde (araçlar, metal yüzeyler) de korozyona sebebiyet vermektedir (Winkler 1970; Oesch and Foller 1997; Rabl 1999; Kılıç 2008).

2.3.1. Atmosferik kuru çökeltme

Doğal bir temizlenme mekanizması olan atmosferik çökeltme, hava kirleticilerin atmosferden ayrılarak diğer ortamlara girişine neden olan önemli bir süreçtir. Bu sürecin gerçekleşmesinde kuru ve yaş çökeltme etkin bir rol oynamaktadır. Kuru çökeltme, atmosferik kirleticilerin her hangi bir hidrometeor etkisi olmadan (sis, yağmur, kar) sadece yerçekimi kuvveti etkisiyle atmosferden ayrılma prosesidir (Wesely and Hicks 2000). Atmosferik kuru çökeltmenin belirlenebilmesinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Her bir yöntem kendine has birçok belirsizlikler içermektedir. Bunlardan atmosferik akı metodunda, havada ölçülen konsantrasyonlardan ve çökeltme hızlarından faydalanılarak çökeltme akıları hesaplanmaktadır. Bu yöntem matematiksel olarak Eşitlik (1) yardımıyla verilmektedir (Lin *et al.* 1993).

$$F=C \times V_d$$

(1)

Burada;

C = Konsantrasyon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

V_d = Partikül çökme hızı (cm/s)

F = Kuru çökme akısı

Bu yöntemin tutarlılığı alınacak çökme hızının (V_d) durumu temsil etme yeteneğine bağlıdır. Yapılan çalışmalarda çökme hızları, farklı çökme yüzeyleri için farklı değerlerle tanımlanmaktadır. Bu değerler, çeşitli yüzey şartlarının (toprak, su, bitki örtüsü vb.) ve meteorolojik parametrelerin (rüzgar, türbülans vb.) modellenmesiyle bulunmaktadır (Brook *et al.* 1999 a).

Yüzey analiz metodu ise, atmosferik kirleticilerin bir yüzeyde toplanıp analizlenmesi esasına dayanır. Seçilecek toplama yüzeyinin ölçüm yapılan alanı temsil etmesinde birçok belirsizlikler bulunmaktadır. Yinede bu metot, ölçüm bölgesinin meteorolojik ve topografik yüzey şartlarını yansıtacağı için atmosferik akı metoduna göre daha tutarlı sonuçlar verebilmektedir. Örneğin Zorbist *et al.* (1993) yüzey analiz metodunu baz alarak yaptıkları çalışmada atmosferik çökmeyi tayinde toplama yüzeyi olarak su yüzeyi kullanmış ve çökme akısını da Eşitlik (2) yardımıyla hesaplamışlardır. İsviçre'nin Zürih kenti kırsalında yapılan bu çalışmada, ıslak yüzeylere (deniz, göl, gölet, nemli yüzeyli bitkiler vb.) olan kuru çökme akısının, kuru yüzeylere (herhangi bir kaplama malzemesi tatbik edilmemiş petripler, frizbiler vb.) nazaran genellikle 4 kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

$$R = \frac{C \times V}{A \times T} \quad (2)$$

Burada;

C= Konsantrasyon (Yıkama suyu dahil) ($\mu\text{g}/\text{L}$)

V= Hacim (Yıkama suyu dahil) (L)

A= Yüzey alanı (m^2)

T= Numuneleme periyodu (gün)

R= Çökme akısı ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{gün}$)

İfade etmektedir.

Her iki metod ile kuru çökme akısının belirlenmesi, birçok parametreye bağlı olduğundan oldukça komplekstir. Bu nedenle tasarlanan çeşitli toplama yüzeyleri oldukça önem taşır (Taşdemir ve Payan 1999).

Toplama yüzeylerinin değişik zaman ve yerlerde kullanılabilmesi, çeşitli meteorolojik ve bölgesel değişikliklerin çökmeye etkisini yansıtmada önemlidir.

Örneklemede pürüzsüz yüzeylerin kullanımı hava akımlarının türbülansını minimize edeceğinden minimum seviyede bir çökme değeri verir. Ancak gerçek çökme yüzeyleri değişik oranlarda pürüzlülüğe sahiptir ve daha büyük değerler gözlenir. Bu nedenle deneysel çökme değeri olarak bulunan bu akılar, doğada beklenen değerlerin alt sınır değerine karşılık gelen sonuçları gösterir.

Toplama yüzeyleri, araştırma enstrümanı olarak kullanıldıkları için çökmeye yüzey geometrisi, yüzey özellikleri, meteorolojik faktörler ve çökelen türlerin karakteristik etkileri belirlenebilir.

Bu faktörler göz önünde bulundurularak geliştirilmiş, kuru çökme tayininde kullanılan yüzeylerin başlıcaları;

a)Toplama kapları ve frizbiler: Önceki çalışmalarda çeşitli yüzeylere herhangi bir kaplama malzemesi tatbik edilmeden partikül madde kuru çökmesi ölçülmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çeşitli cam ve plastik malzemeden yapılmış yüzeyler kullanılmıştır. Ancak yapılan laboratuvar çalışmaları çok düşük rüzgar hızları hariç çökelen partiküllerin, rüzgarın etkisiyle havalanıp, ortamdaki uzaklaşmalarından dolayı bu tür toplama kaplarının verimlerinin oldukça düşük olduğunu göstermiştir (Vallack

1995). Ayrıca aerodinamiği bozan yapılarıyla da bu tür toplama üniteleri istenen bilimsel hassasiyete sahip değildir. Aerodinamik blokajı (atmosferik doğal akışı bozan yapılar) önlemek için yapılan çalışmalar, frizbi şeklinde olan yapıların bunu büyük ölçüde giderdiğini göstermiştir (Hall *et al.* 1994; Goosens and Offer 2000). Böylece partikülleri uzaklaştıran içsel türbülanslar minimize edilmiş olmaktadır. Yinede atmosferik kuru çökelmeyi tayinde bu tür kapların kullanımı ile güvenilir sonuçlar elde edilememiş ve yeni yüzeylerin kullanımı yoluna gidilmiştir.

b) Yağlı yüzeyli örnekleyiciler: Rüzgar tüneline geliştirilmiş olan ve aerodinamik akışı bozmayan esaslar dahilinde Noll *et al.* (1988) partikül haldeki kirleticilerin toplanmasında bu tür yüzeyleri kullanmışlardır. Sonraları bu örnekleyiciler, birçok araştırmacı tarafından modifiye edilerek kullanılmıştır (Holsen *et al.* 1991; Holsen and Noll 1992; Lin *et al.* 1993; Taşdemir ve Payan 1999). Holsen *et al.* (1991) tarafından PVC yüzeyler üzerine tutturulan gresli Mylar şeritleri kullanılarak yapılan çalışmada PCB (Çok klorlu bifenil) çökeltme örnekleri toplanmıştır. 8 mg Apezion L gresi yaklaşık 8 µm kalınlığında sürülerek Mylar şeritleri oluşturulmuş ve bu greslenmiş yüzeyler üzerine çökeltme gerçekleşmiştir. Şikago' da yapılan bu çalışmada PCB' lerin kuru çökeltme akılarının 2.8 ile 9.7 µg/m²×gün olarak değiştiği gözlenmiştir. Diğer taraftan PCB' lerin kuru çökeltme hızlarının ise yazın ortalama 0.5 cm/s olduğu belirlenmiştir. Genellikle yağlı yüzeyler kullanılarak yapılan çalışmalarda kabul edilen teoriler şunlardır (Holsen *et al.* 1991; Odabaşı *et al.* 1999);

- Yüzeydeki engebelerden dolayı oluşacak kuru çökeltme hızları bu tür örnekleyicilerle minimize edilmektedir.
- Yağlı yüzeyler, çöken partiküllerin yeniden atmosfer ortamına karışmasına engel olmakta ve çökelen partikül miktarını doğrudan ölçebilmektedir.
- Küçük partiküller rüzgarla beraber hareket ederek çökeltmenin gerçekleşmesini sağlarken, büyük partiküllerin çökeltmesinde sedimentasyon etkili olmaktadır.
- Uçucu ve yarı-uçucu olan ve yağlı yüzeylerle kimyasal temasa girmeyen maddelerin yakalanmasında bu tip örnekleyiciler rahatlıkla kullanılabilir.

Bu tip yüzeyler, ancak sınırlı sayıda kirleticileri tutabildiğinden ve özellikle gaz halindeki kirleticilerin kuru çökme akısının belirlenmesinde yetersiz kalmasından dolayı (Yi *et al.* 1997; Odabaşı *et al.* 1999) yeni toplama yüzeyleri (özellikle su yüzeyli örnekleyiciler) araştırma çalışmalarına başlanmıştır.

c)Su yüzeyli örnekleyiciler: Suyun toplama yüzeyi olarak kullanılması, diğer yapay toplama yüzeylerine (filtre, petri kabı, toz toplama kabı, yağlı yüzeyler vs.) nazaran daha makuldür çünkü doğal çökmeyi temsil edici bir özelliğe sahiptir. Bununla beraber su dünyada bulunan en büyük doğal kaynaktır. Dolayısıyla gerçekleşen atmosferik çökme olayının büyük bir kısmının su yüzeylerine olması muhtemeldir.

Gaz absorplama ve aerosol yakalama özellikleri göz önünde tutularak karşılaştırıldığında su yüzeyleri yapay yüzeylere göre çeşitli avantajlara sahiptir. Bunlar (Zorbist *et al.* 1993);

- Çoğu gazlar Henry kanunu uyarınca suya absorbe olurlar.
- Su yüzeyine ulaşan uçucu olmayan kirleticilerin su tarafından tutularak tekrar atmosfere karışması önlenir.
- Su, çoğu gaza düşük ve sabit direnç gösterir.
- Aerosollerin yüksek oranda tutulması sağlanır ve bu geri dönüşümsüzdür.

Su yüzeyli örnekleyiciler günümüzde halen atmosferik kuru çökmeyi tayinde kullanılan en etkin örnekleme yüzeylerinden biridir. Ancak bu toplama yüzeyinin kullanımı da bölgenin meteorolojik ve topografik yapısına bağlı olduğundan oldukça zor ve pahalı bir işlemdir.

2.4. Atmosferdeki Organik Kirleticiler, Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

Kentsel ve endüstriyel gelişmenin çok hızlı bir şekilde arttığı günümüzde insanların soludukları havanın, kullandıkları suyun ve yiyeceklerin yetiştiği toprakların kalitesi, yine insanlar tarafından üretilip kullanılan yüzlerce sentetik kimyasal, ağır metal ve organik kirleticiler tarafından bozulmaktadır. Bu kirleticilerden bazıları (PCB'ler, dioksinler, pestisitler ve kurşun) üretildikleri yerlerden yüzlerce kilometre uzakta, örneğin Grönland'daki ve kutuplardaki buzulların içinde bile görülebilmektedirler (Gaga 2004; Esen 2007).

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

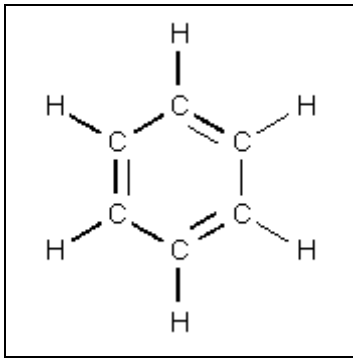
Organik maddeler atmosfere toprak yüzeyinden evaporasyonla veya insanlar tarafından üretilen emisyonlarla karışmaktadır. Organik maddelerin yakıldığı birçok doğal ve antropojenik kaynaktan uçucu organik (VOC) emisyonları atmosfere verilmektedir. Bulutlardaki su damlacıklarının içerisinde çözünebilen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

Uçucu organik bileşikler (VOC), fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı birçok bileşik için kullanılmaktadır. VOC'ler içinde sadece karbon ve hidrojenle oluşan alkan, alken, alkil ve aromatik bileşikler gibi sınıflar önemli bir yer tutmaktadır. Oksijen, klor veya başka elementleri bünyesinde bulunduran diğer VOC bileşikleri de ayrı bir önem taşımaktadırlar. Örneğin aldehitler, ketonlar, eterler, alkoller, esterler,

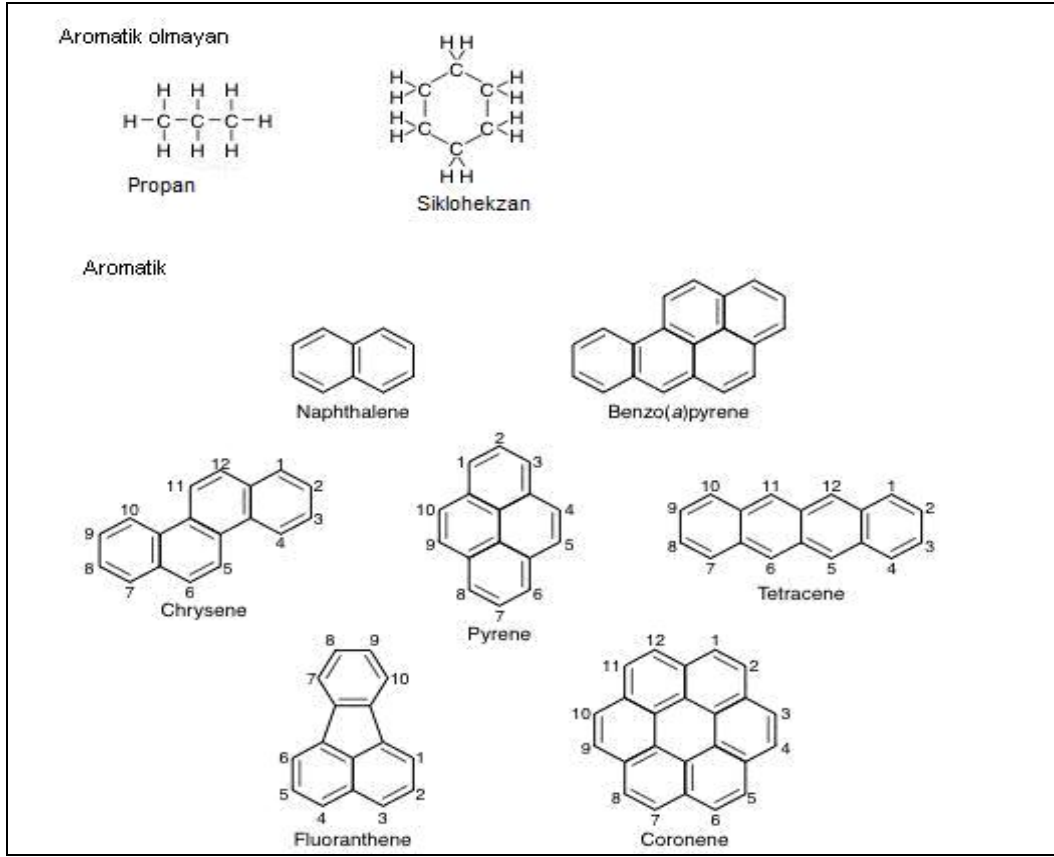
klorlu alkan ve alkenler ile kloroflorokarbonlar (CFC'ler) sahip oldukları toksik etkilerden dolayı gözardı edilmemesi gereken kimyasal maddelerdir (Hewitt 1999).

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

Hidrokarbonlar, sadece karbon ve hidrojenden oluşan bileşiklerdir ve iki gruba ayrılırlar. Bunlardan birincisi aromatik hidrokarbonlar, yani benzen gibi halka (zincir) yapıda olan bileşiklerdir. İkinci grup ise bir halka şeklinde olmayan aromatik olmayan hidrokarbonlar'dır. Doymuş hidrokarbonlar olan alkanlar, bir veya daha fazla çift bağ taşıyan alkenler ve bir veya daha fazla üçlü bağ taşıyan alkinler bu gruba girmektedirler. Şekil 2.2'de değişik tipteki hidrokarbonların molekül şekilleri görülmektedir. Aromatik olmayan hidrokarbonlardan halka yapıda olmayanlar yine kendi aralarında alifatik (aliphatic) ve sikloheksan gibi halka yapıda olanlar alisiklik (alicyclic) olarak isimlendirilirler (Walker 2001).



Şekil 2.2. Benzen molekülü



Şekil 2.3. Aromatik ve aromatik olmayan hidrokarbonlara birkaç örnek

Çok halkalı aromatik bileşikler (Polycyclic aromatic compounds, PAC), yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, bunlara bağlı olarak çeşitli elementler içerebilen farklı fonksiyonel gruplar taşıyan bileşiklerin oluşturduğu bir gruptur. PAC'ların içerisinde önemli bir grup olan çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), yine yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir. Şekil 2.3'de benzen molekülünün yapısı görülmektedir. Nitrasyon, sülfürinasyon ve fotooksidasyon gibi kimyasal tepkimeler sonucu yapıları değişerek daha zehirli olan farklı bileşiklere dönüşebilmektedirler. Örneğin bazı koşullarda, nitrik asit varlığında bazı PAH bileşikleri nitro-PAH bileşiklerine dönüşebilmektedirler (Gaga 2004; Crimmins and Baker 2007).

PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılmasıdır. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Yukarıda sayılan kirletici kaynaklarının her birinden atmosfere verilen PAH bileşiklerinin türleri ve miktarları birbirinden farklıdır (Masih and Taneja 2007; Esen 2007).

Yüksek moleküler ağırlığa sahip (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH bileşikleri özellikle kok fırınları, elektrik arklı kalorifer ocakları ve ağır yakıtların yakıldığı tesislerden kaynaklanır. Emisyon kaynaklarının özelliklerine bağlı olarak bulunan indikatör PAH'lar ise şöyledir: Endüstriyel atıkların yakılmasından kaynaklanan PAH'lar Indeno(1,2,3-c,d)pyrene ve Chrysene, çimento tesislerinden tamamı 3 halkalı olan Acenaphthylene, Acenaphthene ve Anthracene'dir (Esen 2007).

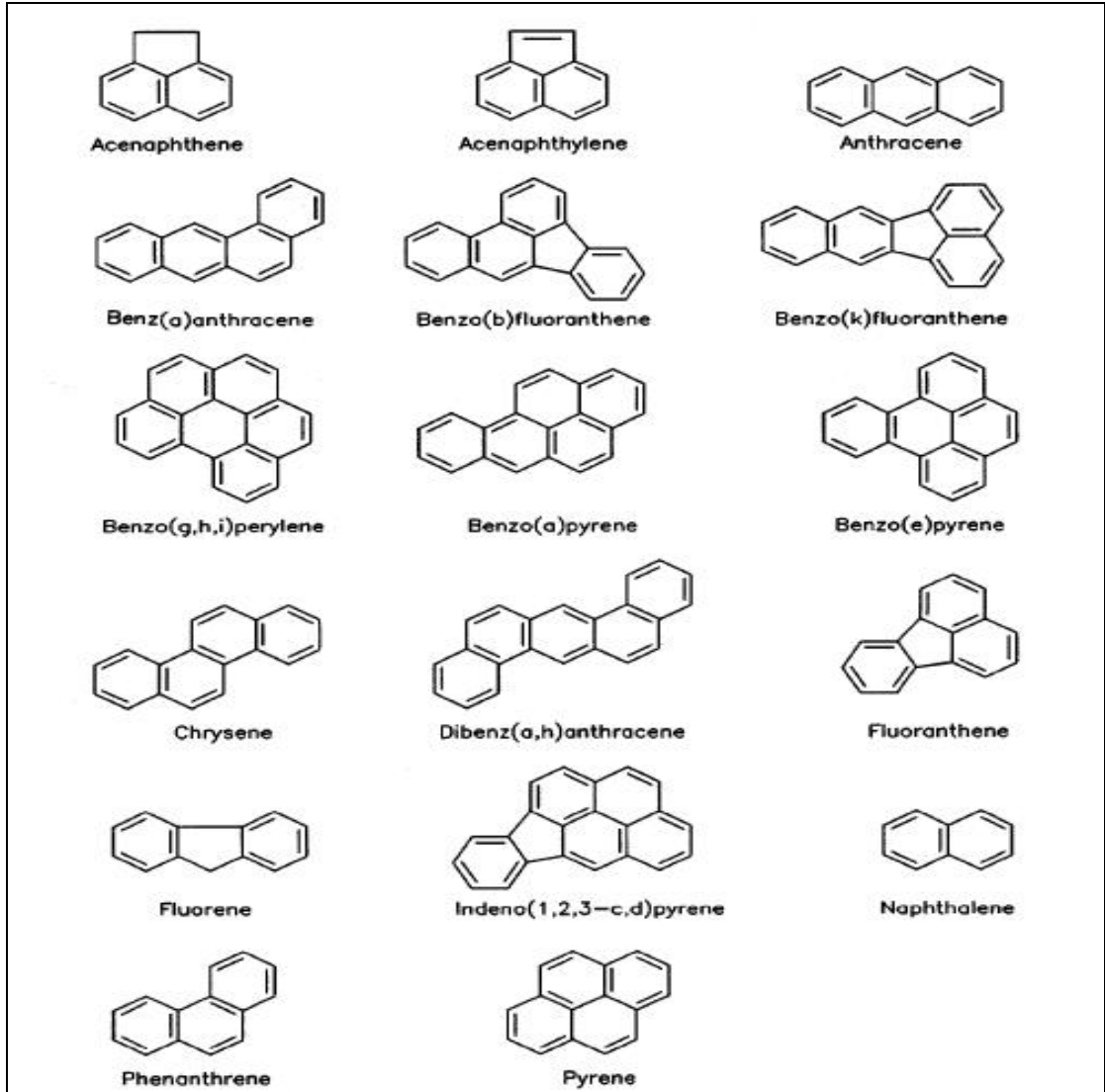
2.4.1. PAH'ların Oluşumu, Fizikokimyasal Özellikleri ve Kaynakları

PAH'lar, genelde oksijenin yetersiz olduğu koşullardaki yanma reaksiyonları sonucunda oluşurlar. Eksik yanma veya yakıtla havanın yetersiz karışımı yakıtın bir kısmının yanmadan çıkış gazına kaçmasına sebep olur. Bunun tersine eğer hava eksik olursa termal dekompozisyon (piroliz) oluşur. Bu dekompozisyon prosesi yakıtın orjinalinde olmayan yeni hidrokarbonların oluşmasına sebep olur. PAH'ların oluşum mekanizması O₂'nin yetersiz olduğu alevin kimyasal indirgenme bölgesinde yakıttaki hidrokarbonun pirolizi (500-800°C) sonucu reaktif serbest radikallerin üretimine dayanır. Karışımın soğuma reaksiyonu sırasında buhar fazdaki PAH'lar partikül haldeki substratlar üzerine yoğunlaşırlar ve eksik O₂ alevinde termodinamik stabilitelelerini yansıtan ürünler oluştururlar (Esen 2007).

Başlıca doğal kaynakları volkanik aktiviteler ve orman yangınları olan PAH bileşikleri doğal kaynaklara kıyasla çok daha yüksek miktarlarda insan aktiviteleri sonucu

oluşmaktadır. Bilinen önemli PAH kaynakları ise fosil yakıt tüketimi, petrol rafineri işlemleri, kok ve katran üretimi, endüstriyel işlemler ve motorlu araçlardan kaynaklanan emisyonlardır (Masih and Taneja 2007).

Amerika Ulusal Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırılan 17 PAH bileşiğinin moleküler yapısı Şekil2.4'te görülmektedir. Napthalene gibi düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikleri haricindekiler düşük uçucu özellik göstermekte ve suda çok az çözünmektedirler. Molekül ağırlıkları arttıkça, sudaki çözünürlükleri daha da düşmektedir. Çizelge2.1'de 17 öncelikli PAH bileşiğine ait fizikokimyasal bilgiler özetlenmektedir. Hidrofobik yapılarından dolayı, sularda ölçülen çözülmüş PAH derişimleri oldukça düşüktür. PAH bileşiklerinin dayanıklılığı halka sayısının artmasıyla doğru orantılıdır. Aerobik ortamda yarı ömürleri 3 haftadan 300 hafta ve üzerine kadar çıkmaktadır. Bu sebeple PAH'lar dayanıklı organik kirleticiler sınıfında değerlendirilmektedirler (Gaga 2004; Arı 2008).



Şekil 2.4. USEPA'nın öncelikli kirleticileri 17 PAH bileşiğinin molekül yapıları

Çizelge 2.1.. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesindeki 17 PAH bileşiğine ait fiziksel ve kimyasal bilgiler*

Bileşik	CAS-Kod	Formül	Molekül Ağırlığı	Renk	Erime Noktası °C	Buharlaştırma Noktası °C	Buhar Basıncı Pa 25°C	Yoğunluk g/cm ³	Çözünürlük 25°C suda µg/L	Henry Sabiti 25°C(kPa)	Log Kow	Log Koc
Acenaphthylene (Acy)	208-96-8	C ₁₂ H ₈	152,2	-	92-93	265-275	2,9x10 ⁻² mm-Hg (20°C)	-	3,93x10 ³	1,45x10 ⁻³ (atm-m ³ /mol)	4,07	1,40
Acenaphthene (Ace)	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	154,2	Beyaz	95	279	2,9x10 ⁻¹	1,024	3,93x10 ³	1,48x10 ⁻²	3,92	3,66
Flourene (Flu)	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	166,2	Beyaz	115-116	295	8x10 ⁻²	1,203	1,98x10 ³	1,01x10 ⁻²	4,18	3,86
Anthracene (Ant)	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Renksiz	216,4	342	8x10 ⁻⁴	1,283	73	7,3x10 ⁻²	4,5	4,15
Phenanthrene (Phe)	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	178,2	Renksiz	100,5	340	1,6x10 ⁻²	0,98	1,29x10 ³	3,98x10 ⁻³	4,6	4,15
Fluoranthene (Flt)	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	Mat Sarı	108,8	375	1,2x10 ⁻³	1,252	260	6,5x10 ⁻⁴ (20°C)	5,22	4,58
Pyrene (Pyr)	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	202,3	Renksiz	150,4	393	6x10 ⁻⁴	1,271	135	1,1x10 ⁻³	5,18	4,58
Cyclopenta (c,d) pyrene	208-37-3	C ₁₈ H ₁₀	226	Renksiz								
Chrysene (Chr)	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Renksiz	253,8	448	8,4x10 ⁻⁵ (20°C)	1,274	2	1,05x10 ⁻⁶ (atm-m ³ /mol)	5,91	5,30
Benzo(a)anthracene (BaA)	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228,3	Renksiz	160,7	400	2,8x10 ⁻⁵	1,226	14	1x10 ⁻⁶ (atm-m ³ /mol)	5,61	5,30
Benzo(b)fluoranthene (BbF)	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Renksiz	168,3	481	6,7x10 ⁻⁵ (20°C)	-	1,2 (20°C)	5,1x10 ⁻⁵	6,12	5,74
Benzo(e)pyrene (BeP)	192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252	Sarımtırak	178,1	496	7,3x10 ⁻⁷	1,351	3,8	3,4x10 ⁻⁵	6,50	6,74
Benzo(a)pyrene (BaP)	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252,3	Sarımtırak	178,1	496	7,3x10 ⁻⁷	1,351	3,8	3,4x10 ⁻⁵	6,50	6,74
Benzo(g,h,i)perylene (BgP)	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276,3	Mat Sarı-Yeşil	278,3	545	1,4x10 ⁻⁸	1,329	0,26	2,7x10 ⁻⁵ (20°C)	7,1	6,20
Dibenzo(a,h)anthracene(DahA)	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278,4	Renksiz	262	-	1x10 ⁻¹⁰ mm-Hg (20°C)	1,282	0,5	7,3x10 ⁻⁸ (atm-m ³ /mol)	6,84	6,52
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene (Ind)	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276,3	Sarı	163,6	536	1,3x10 ⁻⁸	-	62	2,9x10 ⁻⁵	6,58	6,20
Anthrantrane	641-13-4	C ₂₂ H ₁₀	306									

* Esen, F., 2006

2.4.2. PAH'ların Sağlık Etkileri

PAH'lar, yaklaşık 100 tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan ve karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır (Lodovici *et al.* 2003). Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen PAH'lar gerek deri yoluyla, gerekse solunum yoluyla canlı bünyesine girebilmektedirler. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı'nın (IARC) yaptığı sınıflandırmaya göre belirli PAH bileşikleri kanserojen ve mutajen olarak belirtilmektedir. PAH'lar başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler. Hayvanlar üzerinde geçmişte yapılan araştırmalarda ise mutajenik ve kanserojenik etkilerinin yanında farklı zehirli özelliklerinin de olduğu görülmüştür (Castellano *et al.* 2003). Son zamanlarda PAH'ların DNA yapısını bozarak bazı genetik değişikliklere sebep oldukları, üzerinde çalışılan bir sağlık etkisidir. Sigara içen ve işyerinde veya dışarda yüksek miktarda PAH derişimine maruz kalan insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda bu DNA mutasyonlarına rastlanmıştır (Chen *et al.* 2007).

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

2.4.3. PAH Bileşiklerinin Hava, Su ve Topraktaki Döngüsü

Atmosfere salınan PAH'lar uzun ve/veya kısa mesafe taşınımıyla kaynaklarından çok uzaklara taşınabilirler. Atmosferden kuru ve yağ çökme olaylarıyla toprağa, su

kütlelerine ve bitkilerin üzerine inerler. Yüzey sularında PAH'lar uçuculaşma, fotoliz, oksidasyon, biyodegradasyon, partikül madde üzerine adsorbsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler. Ayrıca PAH'lar yine biyodegradasyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma olaylarıyla giderilirler. Topraktaki PAH'lar benzer şekilde uçuculaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik degradasyon, biyodegradasyon ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca topraktaki PAH'lar yeraltı sularına sızarak akiferler vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilirler (ATSDR 1995; Walker 2001).

PAH'ların çevredeki dağılımları büyük ölçüde çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su paylaşım katsayısı (K_{ow}) ve organik karbon paylaşım katsayısı (K_{oc}) ile belirlenmektedir. PAH bileşikleri genel olarak suda az çözünmektedirler. Henry sabiti, denge durumunda bir kimyasalın sudaki ve havadaki derişimlerini açıklayan ve bu kimyasalın uçuculuk potansiyeliyle ilgili bilgi veren bir değerdir. K_{oc} , kimyasalın toprakta bulunan organik karbon üzerine adsorblanma potansiyelini gösterir. K_{ow} kimyasalın sudan lipide geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır (Esen 2007).

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

Partiküller üzerine tutunmuş PAH bileşiklerinin asılı kalma süreleri ve taşınma mesafeleri parçacıkların boyutuna, kuru ve yağ çökme olaylarıyla süpürülmeleri ise meteorolojik koşullara bağlıdır. Partikül fazındaki PAH'ların yaklaşık %90-95'i 3,3

μm^3 'den küçük parçacıklar üzerindedir. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferdeki kalış süresi yavaş kuru çökelme hızları ve yetersiz yağ çökelme özelliklerinden dolayı birkaç gün veya daha uzundur. Bu sebeple atmosferik partikül fazdaki PAH bileşikleri uzun mesafelere taşınabilmektedirler (ATSDR 1995).

Gaz fazındaki PAH'ların atmosferdeki degradasyon ve dönüşümleri NO_x , N_2O_5 , OH, O_3 , SO_2 ve peroksiasetilnitrat molekülleriyle girdiği reaksiyonlar ve fotolizle gerçekleşir. Bu reaksiyonların sonucunda oksi-, hidroksi-, nitro- ve hidroksinitro-PAH bileşikleri oluşur. Bu bozunma ürünlerinden bazıları mutajeniktir. O_3 ve peroksiasetilnitratla PAH'ların reaksiyonları sonucunda dion'lar (dione), azot oksitle reaksiyonları sonucunda ise dinitro PAH bileşikleri oluşur. Kükürtdioksitle reaksiyonun ürünü ise sulfonik asit'tir. Gaz fazında PAH'ların en önemli yutağı OH radikalleri ile girdiği reaksiyonlardır (ATSDR 1995; Halsall *et al.* 2001; Dachs *et al.* 2002).

Partikül fazdaki PAH bileşikleri NO_2 , O_3 ve SO_3 ile girdikleri reaksiyonlar sonucunda farklı bileşiklere dönüşürler. Bu reaksiyonlarda ışık katalizi yoktur. Işık katalizliğinde ise fotoliz sonucu kuinonlar (quinones), ketonlar ve asitler gibi oksidasyon ürünlerine dönüşürler. Kirli bir havada partikül fazdaki PAH'ların yok olmasından sorumlu olaylar başta fotoliz ve bunu takiben NO_2 , N_2O_5 ve HNO_3 'le girdikleri reaksiyonlardır (ATSDR 1995).

2.4.4. PAH'ların Gaz/Partikül Dağılımları

Havadaki pek çok organik bileşiğin buhar basınçlarının belli bir aralıkta olması, bu bileşiklerin hem gaz hem de partikül fazda olduğunun fark edilmesine neden olmuştur. Bu tip bileşikler genel olarak yarıuçucu organik bileşikler (SOC) olarak adlandırılmaktadır ve molekül kütlesi büyük alkanları, PAH'ları, organoklorlu bileşikleri, fitalik esterler, aldehitler ketonlar gibi bileşikleri içermektedir. Bileşiklerin iki fazdaki dağılımlarının bilinmesi, havadaki toplam derişimlerin belirlenmesi ve sahada yapılan ölçümleri yorumlayabilmek açısından önemlidir. Örneğin Kadowoki (1994) tarafından Japonya'da yaz ve kış mevsimlerinde ölçülen C_{21} - C_{28} alkan

derişimlerinde gözlenen farklılıkların emisyonlardaki farklılıklardan ziyade alkanların sıcaklığa bağlı gaz partikül dağılımlarındaki farklılıklardan kaynaklandığı görülmüştür (Kadowoki 1994).

Diğer tüm yarı uçucu bileşenler gibi PAH'ların gaz partikül dağılımlarının bilinmesi, atmosferik kimyalarının anlaşılmasının yanında toksikolojik davranışları açısından da oldukça önemlidir (Finlayson and Pitts2000).

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

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

$$K_p = (F / TSP) / A \quad (3)$$

F: Bileşiğin filtre üzerinde toplanan partikül derişimi (ng/m^3);

A: Bileşiğin gaz fazındaki derişimi (ng/m^3); TSP ise toplam partikül madde($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dir.

Dolayısıyla K_p , $\text{m}^3/\mu\text{g}$ cinsinden bu eşitlikle belirlenebilir. Gaz-partikül dağılım katsayısının (K_p) belirlenmesinde diğer sıkça kullanılan gösterim ise,

$$K_p = (C_p / C_{TSP}) / C_g \text{ ' dir} \quad (4)$$

Burada C_p ve C_g partikül ve gaz fazındaki PAH derişimleridir.

PAH bileşiklerinin gaz/partikül dağılımları deneysel olarak belirlenebilir (Esen 2007) .

Bu amaçla yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak gaz ve partikül faz örnekler toplanarak her iki fazdaki derişimler bulunur. Ancak deneysel olarak belirlenen K_p ,

örnekleme artifactları içerdiğinden ve atmosferde her zaman denge koşullarının sağlanamamasından dolayı, gerçek, termodinamik dağılım katsayısı yerine ölçülen dağılım katsayısı olarak adlandırılır.

$K_p = (F / TSP) / A$ şeklinde formüle edilen dağılım katsayısında gazların partikül üzerine adsorplanmasının Langmuir izotermine uygun olduğu kabulü yapılır (Yamasaki et al.1982; Finlayson and Pitts 2000; Arı 2008).

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

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

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Kentsel atmosferik ortamda ki çalışmalarda kuru çökelmenin ölçülmesi için farklı örnekleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda organik kirleticilerin kuru çökmesini belirleyebilmek için, petri kapları, sulu ve yağlı yüzeyler kullanılmıştır. Bu çalışmada ise Erzurum şehir atmosferinde çok halkalı aromatik bileşiklerin (PAH'lar) kuru çökelmeleri, kar yüzeyi alıcı ortam olarak kullanılarak araştırılmıştır.

3.1. Erzurum'un Topoğrafik ve Meteorolojik Koşulları

Erzurum, Doğu Anadolu bölgesinde 39°- 55 kuzey enlemi 41-16 doğu boylamı üzerinde bulunmaktadır. İl, kuzeyden Artvin-Rize, batıdan Gümüşhane-Erzincan, güneyden Bingöl-Muş, doğudan Ağrı -Kars illeri ile çevrilmiş olup genel sınırları içinde 24.768 km² dir. Merkez ilçesinin alanı 2.892 km² dir. Erzurum, Fırat nehrinin başlangıcı olan Karasu'nun yukarı havzasında kendi adı ile anılan geniş Erzurum Ovası'nın güneydoğusundaki Palandöken dizisinin Eğerli Dağ (2974 m.) eteğinde ve deniz seviyesinden 1850-1980 m. yükseklikte eğimli bir yüzeyde bulunmaktadır. Doğu-batı yönünde ovalık "Pasinler-Erzurum ovaları" kuzey-güney yönünde dağlık görünüştedir. Her iki ova, tektonik olaylar sonucu kırılmalardan meydana gelmiş çöküntü ovalarıdır. Kuzeydeki dağlar: Doğudan batıya doğru Çilligül, Yeniköydüzü, Ziyaret Tepesi, Kargapazarı, Gavur Dağları "Dumlu Tepesi" Yeşerçöl, Kop dağlarıdır. Güneydekiler: Akbaba, Sakaltutan, Nalbant, Şahveled, Alibaba, Dumanlı, Turnagöl, Palandöken ve Karagöl dağlarıdır. Kent, Anadolu-Kafkasya-İran demiryolu bağlantısında olup ortaçağdan beri, İran-Hind ve ortaasya ticaretinin Akdeniz ülkelerine giden yol boyu üzerinde çok önemli bir konaklama ve canlı bir alış veriş "Ticaret" merkezi oluşmuştur. Tiflis-Kars üzerinden gelen Kafkas yolu ve Tebriz-Doğubeyazıt'tan geçen Kuzey İran yolu; diğer taraftan Sivas üzerinden Diyarbakır-Irak-Suriye-Basra körfezine ve Akdeniz kıyılarına giden yollar ile, yine Sivas üzerinden Ankara-İstanbul, Ankara-İzmir'e giden yollar burada birleşir. Kuzey Anadolu dağlarını Kop ve Zigana geçitleri üzerinden

aşarak Trabzon'da Karadenize ulaşan transit yoluda Erzurum'dan geçmektedir. Bu tarihi yollara ilaveten Erzurum "İspir" üzerinden Rizeye, "Bingöl" üzerinden Diyarbakır iline bağlanmış durumdadır.

Bölge ekseriyetle Sibiryaya antisiklonu ve Basra siklonu etkisi altındadır. Kış aylarında Sibiryaya antisiklonunun etkisinde bulunmaktadır. Rüzgar SE(Keşişleme), SW(Lodos), S(Kıble) yönlerindedir. ilkbaharda, Sibiryaya antisiklonunun etkisi yavaş yavaş azalmaya başlar, kararsız bir rüzgar ve sıcaklık hüküm sürer. Mayıs sonlarından itibaren kararsız haller de ortadan kalkar. Yaz mevsiminde Asya'da geçici olarak teşekkül eden termal siklon merkezinin etkisi altındadır. Rüzgarlar "Güneydoğusu", "Poyraz" ve "Yıldız" yönlerindedir. Sonbaharda Basra termal siklonunun etkisi altındadır. Rüzgarlar "Keşişleme" ve "Kıble" yönlerindedir. Özet olarak şehirdeki rüzgarlar çok yönlü ise de hakim rüzgar "Lodos" yönlerindedir.

Nisbi nem ortalaması %61 dir. Kenti etkileyen basınç merkezlerinin sık sık değişmesi, sıcaklığın fazla düşük olması nedeniyle nem aynı seviyede kalabilmektedir.

Etkili rüzgar hızı ısıtmaya ihtiyaç duyulan kış aylarında 2.2 m/sn iken, ısıtmaya ihtiyaç duyulmayan aylarda 3 m/sn 'dir. Bu durum, salınan hava kirleticilerin kış aylarında kent üzerindeki dağılımını azaltmaktadır. Çizelge 3.1' de Erzurum şehir merkezinde uzun yıllar ortalaması olarak ölçülen meteorolojik parametreler görülmektedir.

Çizelge 3.1. Erzurum şehir merkezinde ölçülen meteorolojik parametreler

Parametre	Uzun Yıllar Ortalaması
Sıcaklık (°C)	6
Rüzgar (m/sn)	2.6
Basınç (mb)	936
Nisbi nem (%)	63
Güneşlenme miktarı (cal/cm ² xgün)	317.8
Güneşlenme süresi (saat)	7.3
Kar örtüsüyle kaplı süre (gün)	113
Don olayının görüldüğü süre (gün)	154
Sisli geçen süre (gün)	14

3.2. Örnekleme noktaları

Şehir bazında çöken PAH'ların alansal dağılımının tesbit edilmesi amacıyla şehir 500×500 m lik gridlere bölünerek her gridin köşe noktalarından topoğrafya ve örnekleme koşulları da dikkate alınarak toplam 44 noktadan 2 kar örnekleme yapıldı. Böylece Sanayi bölgesinden 20, şehir merkezinden 20 ve yeni yerleşim alanlarındanda (Yenişehir, yıldızkent, karayolları ve dadaşkent) toplam 48 örnek olmak üzere toplam 88 örnek toplandı ve örnekleme noktalarının koordinatları da GPS cihazıyla belirlendi. Şehir merkezinde PAH'ların kuru çökelme örnekleme noktaları Çizelge 3.2 -3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Dadaşkent bölgesi (yerleşim alanı)

No	Kod isimleri	koordinatlar	Özellikleri ile ilgili notlar
1	D1 (ilk ve son)	37 S 0687660/ 4421226	Yarı kentsel yerleşim alanı.
2	D2 (ilk ve son)	37 S 0687599/ 4420285	Yarı kentsel yerleşim alanı.
3	D3 (ilk ve son)	37 S 0690339/ 4419820	Yarı kentsel yerleşim alanı.
4	D5 (ilk ve son)	37 S 0686570/ 4421148	Yarı kentsel yerleşim alanı.
5	D6 (ilk ve son)	37 S 0685707/ 4421948	Yarı kentsel yerleşim alanı.
6	D7 (ilk ve son)	37 S 0686389/ 4422244	Yarı kentsel yerleşim alanı.
7	D8 (ilk ve son)	37 S 0684581/ 4422813	Yarı kentsel yerleşim alanı.
8	Y4 (ilk ve son)	37 S 0690762/ 4419132	Yarı kentsel yerleşim alanı.
9	Y5 (ilk ve son)	37 S 0691585/ 4418151	Yarı kentsel yerleşim alanı.
10	D7H1 (homojenite)	37 S 0686389/ 4422244	Yarı kentsel yerleşim alanı.
11	D7H2 (homojenite)	37 S 0686570/ 4421148	Yarı kentsel yerleşim alanı.
12	D7H3 (homojenite)	37 S 0685707/ 4421948	Yarı kentsel yerleşim alanı.
13	D7H4 (homojenite)	37 S 0686389/ 4422244	Yarı kentsel yerleşim alanı.
14	D7blank (saha blankı)	37 S 0684581/ 4422813	Yarı kentsel yerleşim alanı.

Çizelge 3.3. Sanayi bölgesi

No	Kod isimleri	koordinatlar	Özellikleri ile ilgili notlar
1	S1 (ilk ve son)	37S0694676/ 4420986	Sanayi bölgesi
2	S2 (ilk ve son)	37S0695040/ 4421573	Sanayi bölgesi
3	S3 (ilk ve son)	37S0695150/ 4421992	Sanayi bölgesi
4	S4 (ilk ve son)	37S0695154/ 4422392	Sanayi bölgesi
5	S5 (ilk ve son)	37S0695823/ 4422490	Sanayi bölgesi
6	S6 (ilk ve son)	37 0695778/ 4423605	Sanayi bölgesi
7	S8 (ilk ve son)	37S06951491/4424135	Sanayi bölgesi
8	S9 (ilk ve son)	37 S0694428/ 4423528	Sanayi bölgesi
9	S10 (ilk ve son)	37 S0694491/ 4422344	Sanayi bölgesi
10	S11 (ilk ve son)	37 S0694255/ 4421163	Sanayi bölgesi
11	S3H1(homojenite)	37 S0695150/ 4421992	Sanayi bölgesi
12	S3H2(homojenite)	37 S0695150/ 4421992	Sanayi bölgesi
13	S3H3(homojenite)	37 S0695150/ 4421992	Sanayi bölgesi
14	S3H4(homojenite)	37 S0695150/ 4421992	Sanayi bölgesi
15	S3 blank (saha blankı)	37 S0695150/ 4421992	Sanayi bölgesi

Çizelge 3.4. Şehir merkezi

No	Kod isimleri	koordinatlar	Özellikleri ile ilgili notlar
1	ŞM1 (ilk ve son)	37 S0694100/ 4421016	Şehir merkezi
2	ŞM2 (ilk ve son)	37 S0693340/ 4421223	Şehir merkezi
3	ŞM3 (ilk ve son)	37 S0694105/ 4420477	Şehir merkezi
4	ŞM4 (ilk ve son)	37 S0693957/ 4419624	Şehir merkezi
5	ŞM5 (ilk ve son)	37 S0693117/ 4420451	Şehir merkezi
6	ŞM6 (ilk ve son)	37 S0693666/ 4420103	Şehir merkezi
7	ŞM7 (ilk ve son)	37 S0692877/ 4419760	Şehir merkezi
8	ŞM8 (ilk ve son)	37 S0692624/ 4420613	Şehir merkezi
9	ŞM9 (ilk ve son)	37 S0694365/ 4419984	Şehir merkezi
10	ŞM10 (ilk ve son)	37 S0693015/ 4421978	Şehir merkezi
18	ŞM7H1 (homojenite)	37 S0692877/ 4419760	Şehir merkezi
19	ŞM7H2 (homojenite)	37 S0692877/ 4419760	Şehir merkezi
20	ŞM7H3 (homojenite)	37 S0692877/ 4419760	Şehir merkezi
21	ŞM7H4 (homojenite)	37 S0692877/ 4419760	Şehir merkezi
22	ŞM7 blank (saha blankı)	37 S0692877/ 4419760	Şehir merkezi

Çizelge 3.5. Yıldızkent ve karayolları bölgesi (yerleşim alanı)

No	Kod isimleri	koordinatlar	Özellikleri ile ilgili notlar
1	Y1 (ilk ve son)	37 S 0693197/ 4418842	Kentsel yerleşim alanı
2	Y2 (ilk ve son)	37 S 0692278/ 4415639	Kentsel yerleşim alanı
3	Y3 (ilk ve son)	37 S 0692199/ 4419523	Kentsel yerleşim alanı
4	Y6 (ilk ve son)	37 S 0691838/ 4417152	Kentsel yerleşim alanı
5	Y7 (ilk ve son)	37 S 0693078/ 4417212	Kentsel yerleşim alanı
6	Y8 (ilk ve son)	37 S 0694141/ 4417812	Kentsel yerleşim alanı
7	Y9 (ilk ve son)	37 S 0694460/ 4417471	Kentsel yerleşim alanı
8	Y10 (ilk ve son)	37 S 0694184/ 4418890	Kentsel yerleşim alanı
9	Y11 (ilk ve son)	37 S 0694099/ 4416677	Kentsel yerleşim alanı
10	Y12 (ilk ve son)	37 S 0696997/ 4417362	Kentsel yerleşim alanı
11	Y13 (ilk ve son)	37 S 0693167/ 4418070	Kentsel yerleşim alanı
12	Y14 (ilk ve son)	37 S 0694652/ 4420156	Kentsel yerleşim alanı
15	KY1(ilk ve son)	37 S 0696290/ 4419337	Kentsel yerleşim alanı
16	KY2(ilk ve son)	37 S 0694957/ 4418567	Kentsel yerleşim alanı
17	KY3(ilk ve son)	37 S 0695429/ 4410164	Kentsel yerleşim alanı
18	KY4(ilk ve son)	37 S 0695440/ 4418527	Kentsel yerleşim alanı
19	KY5(ilk ve son)	37 S 0695562/ 4420389	Kentsel yerleşim alanı

3.3. Örnekleme ve Saklama Malzemelerinin Hazırlanması

Örneklemede PAC gurubundan olan, yapısında sadece karbon ve hidrojen elementinden oluşan PAH lar incelendiğinden laboratuvar çalışmalarının tüm basamaklarında organik içeriği olmayan malzemelerin kullanılmasına özenle dikkat edilmiştir. Aksi taktirde hem ortamdaki mevcut PAH bileşiklerinden kaynaklı hemde kullanılan malzemedeki kaynaklanacak bir PAH kirliliği konsantrasyonu tesbit edilecektir ki böylesi bir sonuçta kesinlikle doğru olmayan ve istenmeyen bir analizleme yöntemi olacaktır. Böylesi istenmeyen diğer kirliliklerin, çalışma sonucunu etkilememesi için genellikle

malzemeler cam yada metal türünden seçilmiştir. Kesinlikle organik içerik içerebilecek herhangi bir plastik yada polietilen malzeme kullanılmamıştır.

PAH'ların kar yüzeyinde kuru çökmesinin belirlenmesi için örnekleme noktalarından kar örneği almak amacıyla 22.5x60 cm boyutlarında 4 adet sürgülü çelik örnekleme, alınan karların saklanması için 5L. Lik cam kavanozlar ve kuru çökme yüzeyleri oluşturmak için 60*45*4 cm boyuttaki alüminyum tepsiler kullanılmıştır. Örneklemede yıkanmış alüminyum folyolarla sarılmış kürekler, tek kullanımlık eldivenler de kullanılmıştır.

Tüm malzemeler örneklemeden önce dört aşamalı yıkamadan geçirilmiştir. İlk aşamada malzemeler, sıcak deterjanlı su ile iyice yıkanmış ve durulanmıştır. Daha sonra organik çözücülerden n-hexanla, ardından asetonla yıkanıp son olarak deiyonize sudan geçirilip süzölmeye bırakılmıştır. Kurutma işlemleri mümkün olduğunca etüv içerisinde yapılmış ve kontamine olmaması için uygun boyutlardaki naylon poşetlere konulup ağızları sıkıca bağlanmış ve örnekleme tarihine kadar laboratuvarında bekletilmiştir. (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. Örnekleme aparatı ve alüminyum tepsilerin örneklemeye hazırlanması



Şekil 3.1. devamı

3.4. Örnekleme

PAH'ların kuru çökeltme miktarını tesbit edebilmek amacıyla her noktadan iki örnekleme yapılmıştır. İlk örnekleme kardaki mevcut PAH'ların belirlenmesi amacıyla (background) yapılırken, ikinci örnekleme 8 günlük yağışsız periyod sonunda kardaki kuru çökeltme miktarlarını tesbit etmek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla ilk örnekleme 31 Ocak 2008, ikinci örnekleme ise 7 Şubat 2008 tarihlerinde yapılmıştır. Örnekleme yapıldığı dönemde ortalama Erzurum şehir merkezi sıcaklığı -20°C dir.

İlk örnekler yoğun kar yağışından hemen sonra yapılarak 5 L'lik kavanozlara kondu ve bunlar referans değerler olarak dikkate alındı. Kuru çökeltme yüzeyi oluşturmak için aynı noktalardan ikinci kar örnekleri alınıp 45x60 cm boyutlarında alüminyum tepsilere konarak bu noktalara yerleştirildi. 8 yağışsız günden sonra, örnekleme noktalarına bırakılan alüminyum tepsilerdeki karlar 5 L.lik kavanozlara konarak toplanan tüm kar örnekleri ekstraksiyona kadar dışarıda bulunan yalıtımlı bir konteynır içinde saklandı. Ayrıca kar örneklerinin yakın mesafelerde özelliğinin değişip değişmeyeceğini kontrol etmek için örnekleme yapılan farklı 4 bölgede homojenite örnekleme de yapıldı. Homojenite örnekleme için, ilk (referans) örneklemede uygun kar miktarı bulununca yaklaşık 1 m^2 lik alanın köşelerinden 4 tane kar örneği alındı bunlarda yine 5 L' lik kavanozlara konarak saklandı. Bunun yanında 4 farklı bölgede boş cam kavanozun

kapağı örnekleme süresince açık tutularak saha blanki alındı. Böylece çalışmada 16 adet homojenite örneği ve 4 adet saha blank'ide alınmış oldu.

Yapılan bu örneklemede bir kısım örnekleme aparatlarımız (alüminyum tepsiler) bu periyotta yapılan rutin kontrollerde belirlendiği üzere çalınmış ve bu örneklemler bozulmuştur. Bu durumu elimine etmek için başlangıçta belirlenen noktalardan yaklaşık 10 noktadan hem örnekleme aparatlı hem de yanından kar yüzeyinden kar örnekleri alınmış ve aynı şekilde aparatların çalındığı noktalardan da yüzeyden kar örneği alınmıştır. Ayrıca Örneklemenin 88 adedi ilk ve son olmak üzere belirlenmiş noktadan, 20 adedi homojenite ve saha Blank'i olarak 108 adet pasif PAH örnekleme yapılmıştır. Pasif PAH örneklemede 4 grup (1. Grup: Hanefi Bayraktar-Köksal Kaya, 2. Grup: Cihan Paloluoğlu 3. Grup: Sezer Turalioğlu, 4. Grup: Aliye Akal-Gökçe Didar Haşiloğlu) kar yağışını müteakiben 31 Ocak günü saat 09 itibari ile önceden güzergâhı çalışılmış noktalarda yaklaşık 5 saatlik bir çalışma ile yapmışlardır. Başlangıçta aynı noktalardan kar Blank'leri, homojenite örneklemleri ve saha Blank'leri alındığından böyle bir çalışma ile örnekleme aparatlarının etkinliği araştırılmıştır. Pasif PAH örneklerinin erimeden filtrasyonu tamamlanmış ve bir kısım ekstarksiyon işlemi Nisan 21'e kadar örneklemler erimeden bitirilmiştir.

3.5. Örneklerin Ekstraksiyonu

Alınan kar örnekleri fakültenin arka bahçesinde güneş almayan bir bölgeye yerleştirilmiş olan konteynır içinde ekstraksiyona kadar saklanmıştır.

3.5.1. Ekstraksiyon öncesi malzemelerin hazırlanışı

3.5.1.a. Glass fiber filtrelerin (GFF) Şartlandırılması

Vakum filtrasyon basamaklarının genelinde kullanılan Glass fiber filtrelerin şartlandırılıp, ekstarksiyona hazır hale getirilmesi için öncelikle boyutlarına göre ayrı

ayrı alüminyum folyaya sarılıp, istenmeyen organiklerin de rahat uçuşunu sağlamak için folyonun uçkısını açık bırakılıp, 450 °C'de fırında 3-4 saat yakılmış ve daha sonra fırından alınarak alüminyum folyo sargısı ile birlikte neme maruz kalmaması için de desikatörde çalışma esnasına kadar muhafaza edilmiştir.

3.5.1.b.Envidiskin Şartlandırılması

Vakum filtrasyon cam aparatına yerleştirilen C-18 envü disk optimum şartlanmasında, öncelikle 10 ml DCM la yıkanmış, dahasonra 10 ml metanolla yıkanmış ve hiç kurutmadan nihai olarak 10 ml saf su ile ortalama 4 dakika süre ve düşük basınçta kimyasallar ve deionize su ile süzölmüştür.

3.5.1.c.Sodyum Sülfat (Na₂SO₄) Hazırlanması:

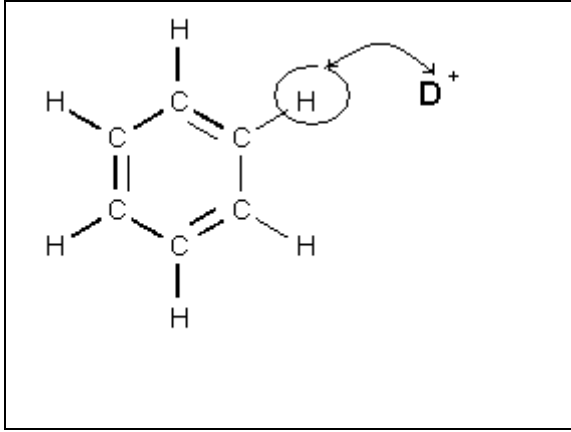
Örneklerin mevcut olabilecek su moleküllerinden arındırmak için kullanılan sodyum sülfatın deneye hazır hale getirilmesinde, genelde 10-15 ml lik numune için 1 gr Na₂SO₄ yeterli görölmüş ve 250'lik bir beher içine göz kararı Na₂SO₄ dökölüp önce hexan la iyice ıslatılmış ve süzölmüş daha sonra da DCM la iyice yıkanmış ve süzölmüştür (süzüntüleri çöp depona yığılmıştır) daha sonra beher içindeki Na₂SO₄ 'ü yarım saat kadar etüvde 105 °C de bekletilmiş tam uçucu olan hexan ve DCM' uçurulmuştur. Ardından etüvden alınıp 225 derece sıcaklıkta fırında bekletilmiştir. Fırındaki işlemleri tamamlandıktan sonra alüminyum folyoyla birlikte desikatöre koyulmuştur. Her numune için buradan birer ikişer gram alınmıştır.



Şekil 3.2. Glass fiber filtre ve sodyum sülfatın şartlanmadan sonraki saklama kabı

3.5.1.d.Surrugate standartlarının hazırlanması

Surrugate standartları tamamen laburatuvar şartlarında hazırlanmış döteryumlu bileşikler olup kesinlikle doğada bulunmamaktadır. Surrugate ilavesindeki amaç tamamen deneyden, çalışma ortamından, çalışanlardan veya malzemelerden gelebilecek hataların oranını tesbit edip analiz sonuçlarındaki PAH konsantrasyonlarına, Eksilen surrugatte oranında ilavelerin yapılması gerçekleştirilmiştir. Genelde 500 ppm konsantrede ki surrugate vialleri öncelikli olarak çalışma şartlarına uygun biçimde 250 ppm ve 50 ppm lik ara stoklar şeklinde hexan ile 1 ml ye seyreltilip -18 derecede buzdolabında muhafazaları gerçekleştirilmiştir. Ekstrakte işlemlerinde her örnek için 50 ppm lik ara stoktan 40 mikrolitre enjekte edilerek genelde 2 ppm lik standart çalışması örneklere uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan surrugate bileşikleri Çizelge 3.6'da surrugate bileşik benzen halkası da Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Bileşiklerdeki hidrojen atomunun döteryumla değiştirilmesi

Çizelge 3.6. Geri kazanım hesaplamalarında kullanılan surrogate bileşikleri ve PAH gurupları

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

3.5.2. Ekstraksiyon İşlemi

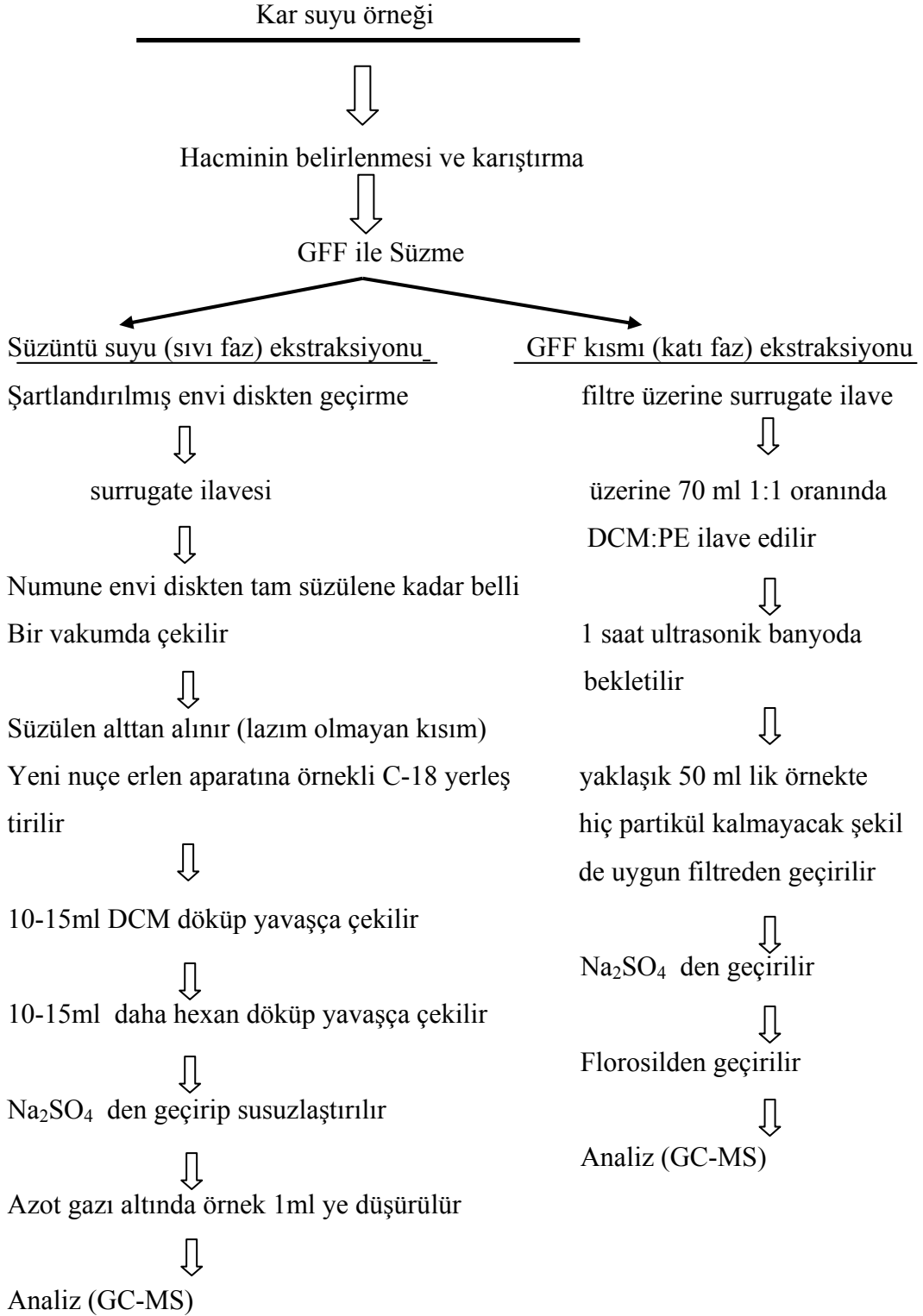
Çalışmada 5L.lik kavanozlarla toplanan 180 adet kar örneğinden her gün 6 tanesi laboratuara getirilip üçerli işlemlerle iki aşamada ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyonun akım şeması Çizelge 3.7. de verilmiştir. Oda şartlarında eriyen kar sularının önce hacimleri ölçülerek homojen bir karışım için iyice çalkalanmış

sonra vakum filtrasyon ile GFF den süzölmüştür. Süzöntüde bulunan PAH'lar sıvı faz, GFF üzerinde tutulan PAH'lar ise katı faz ekstraksiyon yöntemleriyle ayırt edilmişlerdir.

3.5.2.a. Sıvı faz (süzöntü) ekstraksiyonu

GFF den süzölen kar sularının nuçe erleninde kalan süzöntü kısmındaki çözünmüş PAH'ların alınabilmesi için sıvı faz ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Süzöntü numune homojen karışması için bolca çalkalanıp, 200ml si şartlandırılmış C-18 envidiskin yerleştirildiği cam vakum aparatından süzölmüştür. Düşük basınç uygulanan bu vakum sisteminde, daha sonraki recovery (geri kazanma) hesaplamaları için kar suyu üzerinede belirlenen ppm de surrugate ilave edilmiştir.

Süzme işlemleri bitikten sonra envidisk üzerine biriken PAH bileşenlerini diğeri bir erlene indirmek için 20ml DCM+20ml n-hekzan la yıkama yapılmıştır. Yıkamayla elde edilen yaklaşık 40 ila 50 ml arasındaki süzöntü örneği 100 ml lik viallerde -18 derecedeki buzdolabında diğeri ekstraksiyon safasına geçene kadar bekletilmiştir. Çizelge 3.7. de sıvı ve katı faz ekstraksiyon basamaklarının özeti verilmiştir.

Çizelge 3.7. Ekstraksiyon basamakları



Şekil 3.4. Sıvı faz ekstraksiyon sistemi



Şekil 3.5. Örneklerin saklandığı -18 ve +4 derecelik buzdolabı

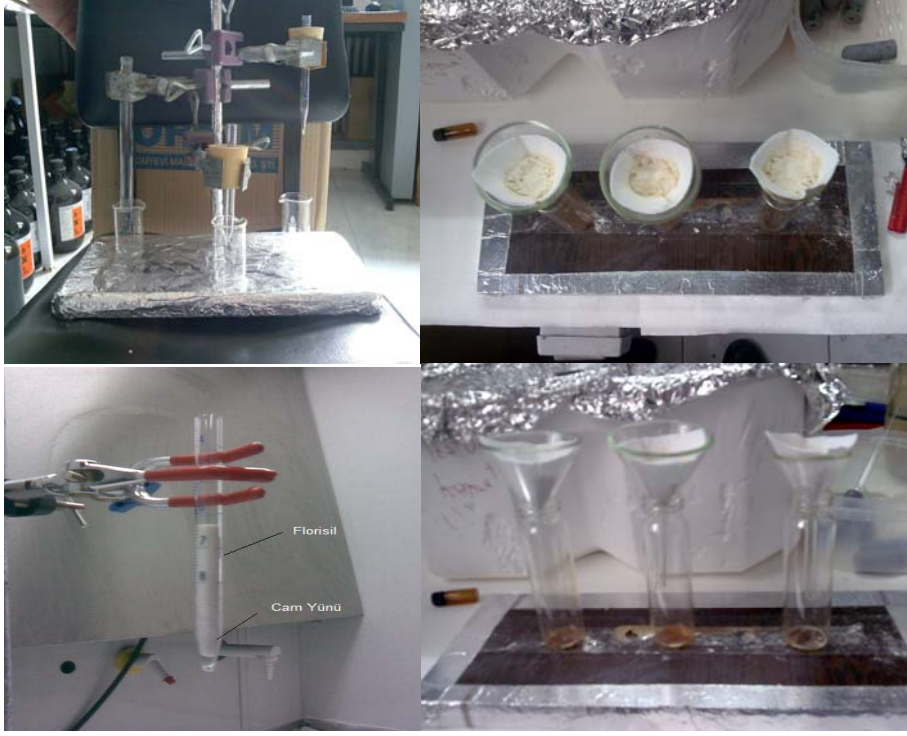
Ekstraksiyonun ikinci aşamasında ise -18 derece buzdolabında saklanmış olan 40-50 ml lik örnek öncelikle hacmini azaltmak için dönel buharlaştırıcıda ön zenginleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için HS-2005S-N marka dönel buharlaştırıcı cihazı kullanılmıştır. Örnekler cihazın buharlaştırma balonuna konularak yaklaşık 600 mbar vakum ve 40°C'lik su banyosu koşullarında hacimleri 10 ml'ye indirilinceye kadar zenginleştirilmiştir. Hacmi 10 ml'ye indirilen örnekler 15 ml'lik amber viallere alınarak, susuzlaştırılmak üzere şartlandırılmış Sodyum Sülfat kolonundan geçirilmiştir. Bu işlemi Florisil'le temizleme işlemi takip etmiştir.



Şekil 3.6. Dönel buharlaştırıcı

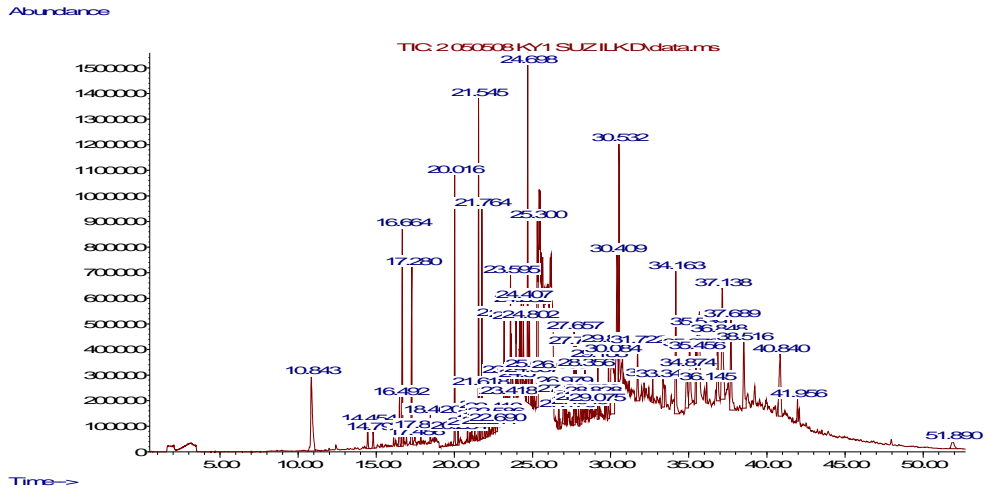
Florisil, 15:85 oranında Magnezyum Oksit – Silikon Dioksit (Magnezyum Silikat) karışımıdır. Analizlerde girişime neden olan polar bileşikleri örnekten ayırmak için kullanılan polar bir maddedir. Süzme kolonunun ucu cam yünüyle kapatılarak 1 gr Florisil tartılıp kolonun içine dökülmüş, 5 ml n-Hekzan ile Florisil aktive edilmiş ve hacmi azot üfleme tertibatıyla 0,5 ml'ye kadar indirilen örnek kolondan geçirilerek, temizleme işlemine başlanmıştır. Örnek Florisil kolonuna enjekte edildikten hemen sonra üzerine 20 ml 1/1 n-Hexane–Diclorometan karışımı dökülerek kolondan yıkanması sağlanmıştır. Süzüntü kolonun altına yerleştirilen bir behere toplanmış, beherdeki süzüntü vakit kaybetmeden azot üfleme tertibatının altına alınarak, çözücü hacmi yaklaşık 300-400 µl'ye indirilinceye kadar zenginleştirilmiştir. Hacim bu noktaya indiğinde örnek hassas ölçekli şırınga ile beherden alınıp tekrar saf azot gazı altında son olarak örnek hacmi 100-200 mikrolitre olana kadar buharlaştırılmış ve son hacim 1 mL olacak şekilde n-Hekzanla seyreltilmiştir. Bu şekilde çözücü değiştirme işlemi tamamlanmış, örnek n-Hekzan içerisinde GC-MS analizine hazırlanmıştır. Yapılan bu işlemler cam malzemelerin yıkanmasında dahil 1. ve 2. aşama ekstraksiyonu yaklaşık 6-7

saat sürmüştür. Florisille yapılan temizleme işleminde kullanılan kolon Şekil 3.8 'te gösterilmiştir. Temizleme işleminde kullanılan kolon 8 cm boyunda, 0,5 cm çapındadır.

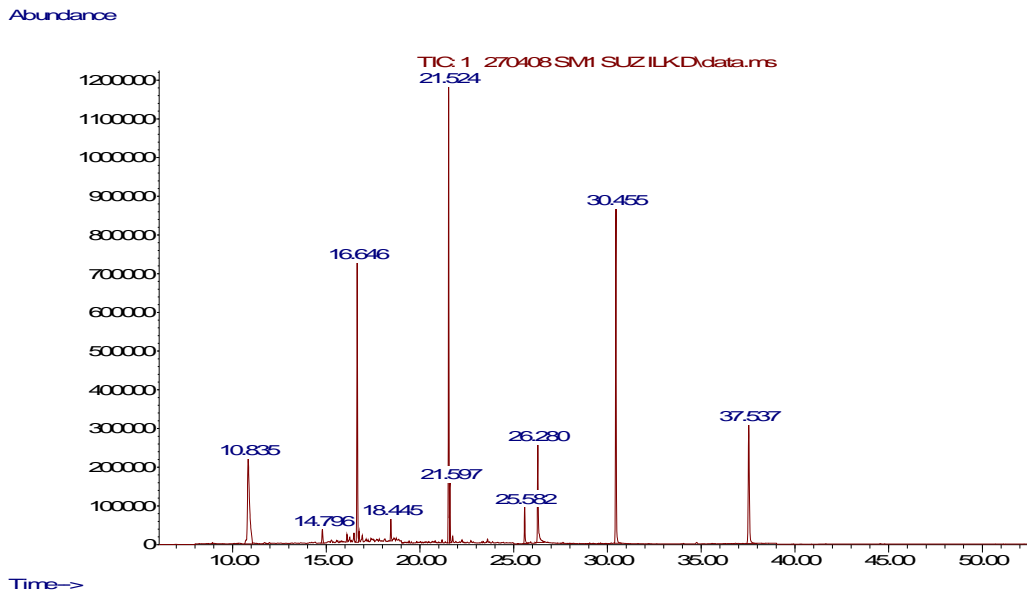


Şekil 3.7. Clean-up işleminde kullanılan florosil kolon ve sodyumsülfat düzeneği

Florisille örnekleri süzme işlemi yapılmadığı takdirde, GC-MS cihazında elde edilen kromotogramlarda çok sayıda yabancı pik ve yüksek bir zemin sinyali gözlenmektedir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'de herhangi bir temizleme işlemi yapılmadan ve yapıldıktan sonra analiz edilen iki örnek arasındaki farklar görülmektedir;



Şekil 3.8. Temizleme işlemi yapılmamış bir örneğe ait kromatogram



Şekil 3.9. Temizleme işlemi yapılmış bir örneğe ait kromatogram

3.5.2.b. Katı faz ekstraksiyonu

GFF de tutulan partikül fazdaki PAH'ların alınması için katı faz ekstraksiyonu uygulanmıştır. Hacmi bilinen behere GFF örneği yerleştirilerek üzerine surrogate ve 70 ml lik 1:1 orında DCM : PE karışımı ilave edilmiştir. Daha sonra ultrasonic banyoda 1

saatlik sürede ekstrakte işlemi gerçekleştirildikten sonra partiküllerden örneği ayırmak için GFF ile vakum filtrasyonuna tabi tutulmuş elde edilen yaklaşık 70ml lik numune buzdolabında -18 derecede 100 ml lik viallerde diğer ekstraksiyon safasına geçene kadar bekletilmiştir. İkinci ekstrakte aşamasında sıvı ekstraksiyonda uygulanan dönel buharlaştırıcı, clean-up özenleştirme işlemlerinden geçirilerek nihai olarak hexan ile hacim 1ml ye seyreltilip GC-MS analizine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.10. Ekstraksiyon katı safasında kullanılan ultrasonik banyo

3.6. GC-MS parametrelerinin düzenlenmesi

Ölçülmeye hazır hale getirilen örnekler, konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla GC-MS cihazında analiz edilmiştir. GC-MS cihazında, 19 hedef PAH bileşiğinin ve 4 surrogate bileşiğin analizlerini yapıp, konsantrasyonlarını belirleyebilmek üzere geliştirilmiş bir ayırma ve bir data analiz metodu hazırlanmıştır. 19 hedef PAH bileşiği (PAH-Mix 68) ve 4 surrogate bileşiğinin (İnternal Standarts Mix 25) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibrasyon yapılmış, ardından “Seçilmiş İyon Monitorlama” (SIM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları 8 ayrı SIM penceresinde gruplandırılmıştır. Kalibrasyon için hazırlanan standartların derişimleri, her bir PAH bileşiği için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları Çizelge 3.8’de gösterilmektedir. Çizelge 3.9’de ise GC-MS cihazı operasyon parametreleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.8. GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri

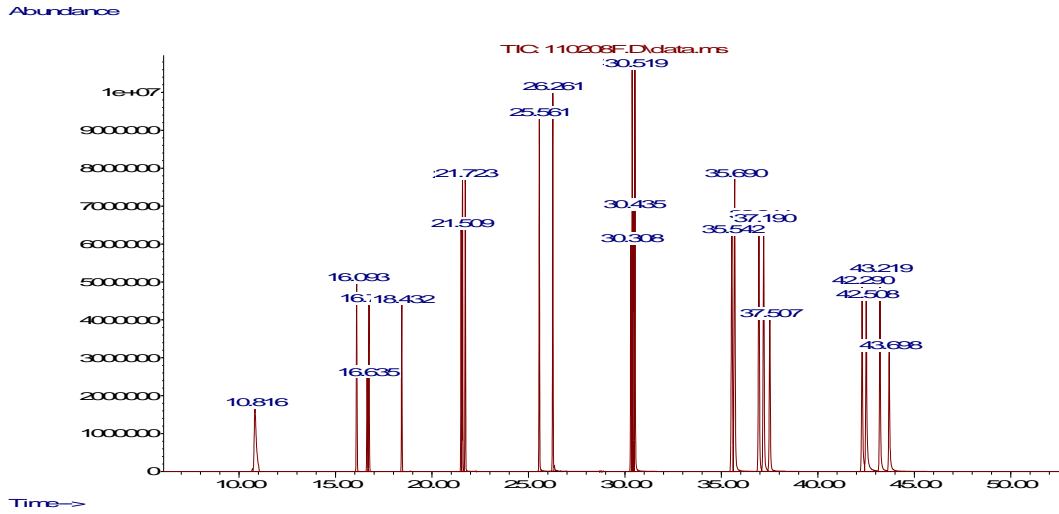
PAH’lar	İyonlar	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppm)	Regresyon Katsayısı (r^2)
Nap	128, 127,129	10,990	0,25 - 5	0,999
Acy	152,151,153	16,370	0,25 - 5	0,998
Ace	153, 154,152	17,014	0,25 - 5	0,999
Flu	166, 165,167	21,836	0,25 - 5	0,998
Phe	178, 176,179	21,912	0,25 - 5	0,999
Ant	178, 176,179	22,054	0,25 - 5	0,998
Flt	202, 200,101	25,935	0,25 - 5	0,996
Pyr	202, 200,101	26,642	0,25 - 5	0,999
CcdP	226, 224,227	30,750	0,25 - 5	0,991
BaA	228, 226,229	30,846	0,25 - 5	0,998
Chr	228, 226,229	30,998	0,25 - 5	0,999
BbF	252, 253,126	36,326	0,25 - 5	0,996

BkF	252, 253,126	36,409	0,25 – 5	0,998
BeP	252, 253,250	36,950	0,25 – 5	0,998
BaP	252, 253,126	37,942	0,25 – 5	0,997
Ind	276, 277,138	42,989	0,25 – 5	0,993
DahA	278, 276,139	43,187	0,25 – 5	0,995
BgP	276, 138,277	43,914	0,25 - 5	0,997
Anth	276, 277,274	43,950	0,25 - 5	0,994

Çizelge 3.9. GC-MS operasyon parametreleri

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

Çizelge 3.9'da belirtilen metodla analiz edilmiş 5ppm'lik bir PAH standardına ait kromotogram Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11. 5 ppm'lik bir kalibrasyon standardına ait kromatogram

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

GC-MS'de daha hassas analizler yapabilmek için Seçilmiş İyon Monitorlama (SIM) modunda çalışılmıştır. Birbirlerine yakın zamanlarda dedektöre ulaşan bileşikler belirlenmiş ve kromatogram üzerinde bu bileşikler zaman ekseninde 7 gruba ayrılmıştır. Her bir seçilen zaman aralığı için, o aralıkta dedektöre ulaşan bileşiklere ait iyonlar cihaza tanıtılmış ve bu sayede olası girişim yapabilecek diğer bileşiklerin kromatogramdan çıkartılması sağlanmıştır. Her bir PAH bileşiği için bir ana iyon, 2 de yardımcı (yan) iyon seçilmiştir. Ana iyonlar, bileşiğin molekül kütleini temsil eden iyonlardır. Şekil 3.11 'te seçilen zaman aralıkları ve bu aralıklarda gelen bileşiklere ait iyonlar gösterilmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Erzurum şehir merkezinde bulunan 44 noktadan kar yüzeyli örnekleyici kullanılarak 8 günlük periyotta ilk ve son PAH örnekleme yapılmıştır. Elde edilen örnekler çözülmüş ve PM formundaki PAH türlerinin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacı ile ayrı ayrı olarak katı ve sıvı faz ekstraksiyon işleminden sonra GC-MS’de analizlenmiştir.

4.1. Kar örneklerinin PAH bileşenleri açısından kimyasal profili

PM formunda gözlenen 19 PAH türünün fark konsantrasyon (son konsantrasyon-ilk konsantrasyon) sonuçlarının istatistiksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. 44 noktada PM fazında ölçümü yapılmış PAH türlerinin istatistiki değerlendirilmesi ($\mu\text{g/L}$)

	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Anc	Fla	Pyr	CcdP
Veri Sayısı	44	44	44	44	44	44	44	44	44
Ortalama	0,56	0,30	0,07	0,62	3,86	0,07	3,46	2,50	0,64
Stand. Sapma	0,27	0,23	0,04	0,49	3,53	0,38	3,44	2,28	0,40
Max	1,21	0,91	0,16	2,19	15,08	0,85	14,06	8,43	1,41
Geo. Ort.	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Min	0,05	-0,08	-0,06	-0,11	-0,08	-1,29	-0,61	-0,36	-0,34
Medyan	0,57	0,24	0,07	0,47	2,50	0,07	2,68	2,12	0,62
Çarpıklık	0,26	0,60	-0,87	0,96	1,06	-1,19	0,89	0,74	-0,10

Çizelge 4.1’den görüleceği üzere 19 PAH bileşenlerinin ortalama konsantrasyonları 0,07 ve 3,86 $\mu\text{g/L}$ arasında değişirken Phe (3,86 $\mu\text{g/L}$) ve Fla (3,46 $\mu\text{g/L}$) ortalama en yüksek konsantrasyona sahip bileşikler olarak gözlenmiştir. Diğer yandan kar örneklerinde PM fazında en düşük konsantrasyonlarda ise Ace (-0,06 $\mu\text{g/L}$) ve Acy (-0,08 $\mu\text{g/L}$) ölçülmüştür.

Çizelge 4.1. devamı

	BaA	Chr	BbF	BkF	BeP	BaP	InP	DahA	BghiP	Anth
Ortalama	0,96	1,33	1,62	1,43	0,93	0,88	0,94	0,52	0,75	0,67
Stand. Sapma	0,74	1,03	1,13	0,99	0,61	0,52	0,49	0,20	0,41	0,26
Max	2,53	3,86	4,28	3,72	2,27	2,01	2,10	0,95	1,72	1,22
Geo. Ort.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68	0,68	0,79	0,48	0,62	0,61
Min	-0,19	-0,14	0,00	-0,02	0,04	0,03	0,10	0,13	0,07	0,16
Medyan	0,89	1,03	1,30	1,28	0,88	0,82	0,91	0,52	0,74	0,69
Çarpıklık	0,49	0,57	0,55	0,47	0,47	0,37	0,44	0,12	0,48	0,06

Diğer yandan çeşitli PAH türlerinin minimum değerlerinde gözlenen negatif sonuçlar, özellikle şehir merkezinde örnekleme yapılan 44 noktanın sadece 7 (KY1, KY2, KY3, ŞM1, ŞM2, ŞM8 ve ŞM10) noktasında ve şehir merkezinde görülmüş olup bu durumun örnekleme periyodu süresince kentsel ısı adasının veya örnekleme noktasına yakın kaynakların (taşıt veya ısı yayan çeşitli kaynaklar) yaydığı ısı nedeni ile buharlaşma sonucu oluşan kayıpların sebep olduğu tahmin edilmektedir. Zira negatif konsantrasyonların gözlemlendiği bu noktalara bırakılan kar örnekleri, hiçbir şekilde bozulmamış olup örnekleme diğer noktalarda olduğu gibi örnekleme stratejisine uygun olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda Anc, Ace ve CcdP hariç bütün PAH bileşenleri pozitif çarpıklık sergilemiştir.

Diğer yandan atmosferden kar yüzeyine 8 günlük periyotta çökelen ve çözünen 19 PAH bileşiminin fark konsantrasyonlarının istatistiksel özellikleri ise Çizelge 4.2'de sunulmuştur. 44 örnekleme noktasında kar suyunda çözünmüş 19 PAH bileşiminin ortalama konsantrasyonları 0,02 ile 1,44 ($\mu\text{g/L}$) arasında değişirken en yüksek ortalama konsantrasyona sahip bileşikler sırası ile Nap (1,4 $\mu\text{g/L}$) ve Anth (1,3 $\mu\text{g/L}$) olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan kar suyunda çözünmüş 19 PAH bileşiklerinden Nap (2 örnekte), Flo (1 örnekte), Anc (17 örnekte), Fla (43 örnekte), Pyr (41 örnekte) 0 mg konsantrasyon ile belirlenememiştir. Tüm bileşenler pozitif çarpıklık sergilemekte olup en büyük çarpıklığa sahip bileşikler ise sırası ile Nap, Fla ve Pyr olarak Çizelge 4.2'de hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2. 44 noktada örnekleme sonucu kar suyunda çözünmüş PAH türlerinin istatistiki değerlendirilmesi ($\mu\text{g/L}$)

	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Anc	Fla	Pyr	CcdP
Veri Sayısı	44	44	44	44	44	44	44	44	44
Ortalama	1,44	0,28	0,17	0,41	1,08	0,15	0,02	0,07	0,77
Stand. Sapma	3,07	0,42	0,26	0,42	0,90	0,62	0,16	0,34	0,64
Max	21,10	2,50	1,54	2,77	3,56	3,11	1,07	2,10	3,36
Geo. Ort.	0,00	0,19	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64
Min	0,00	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28
Medyan	0,90	0,21	0,12	0,32	0,83	0,00	0,00	0,00	0,59
Çarpıklık	6,37	4,56	4,53	4,34	0,78	4,53	6,63	5,46	3,23

Çizelge 4.2. devamı

	BaA	Chr	BbF	BkF	BeP	BaP	InP	DahA	BghiP	Anth
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
Ortalama	0,33	0,25	0,60	0,46	0,44	0,63	0,93	1,02	0,68	1,27
Stand. Sapma	0,29	0,27	0,47	0,37	0,34	0,46	0,67	0,74	0,50	0,93
Max	1,59	1,35	2,25	1,76	1,60	2,23	3,33	3,72	2,41	4,65
Geo. Ort.	0,27	0,19	0,48	0,37	0,36	0,52	0,76	0,83	0,55	1,03
Min	0,11	0,08	0,10	0,08	0,08	0,11	0,17	0,19	0,12	0,24
Medyan	0,25	0,18	0,47	0,36	0,35	0,51	0,73	0,82	0,53	1,02
Çarpıklık	3,20	3,34	2,26	2,27	2,17	2,19	2,16	2,12	2,14	2,11

4.2. PAH bileşenlerinin Kuru Çökelme Akıları

Atmosferik kuru çökelmede, çökelen türlerin akılarının belirlenmesi çevresel açıdan maruz kalınan kirliliğin boyutunun tahmini açısından oldukça önemlidir. Diğer yandan çökelen türlerin sudaki çözünürlüğü, fiziksel boyutu, kimyasal aktivitesi vb özellikleri de oluşturacağı çevresel problem nedeni ile çeşitli çalışmalarda belirlenmektedir. Bu sebeple çalışma sonucunda elde edilen fark konsantrasyonlardan aşağıda verilen eşitlik yardımı ile 19 PAH bileşiğinin PM fazında gözlenen ortalama günlük akıları hesaplanmış ve Çizelge 4.3’de verilmiştir.

$$F = \frac{A \times V \times C}{T} \quad (5)$$

F = Çökeltme Akısı ($\text{mg}/\text{m}^2 \times \text{gün}$)

A = Örnekleme aparatının alanı (m^2)

V = Toplanan kar örneğinin hacmi (L)

C = Kar örneğinin konsantrasyonu (mg/L)

Çizelge 4.3. 44 örnekleme noktasında 19 PAH bileşiğinin PM fazında hesaplanmış akılarının istatistikî özellikleri ($\text{ng}/\text{m}^2 \times \text{gün}$)

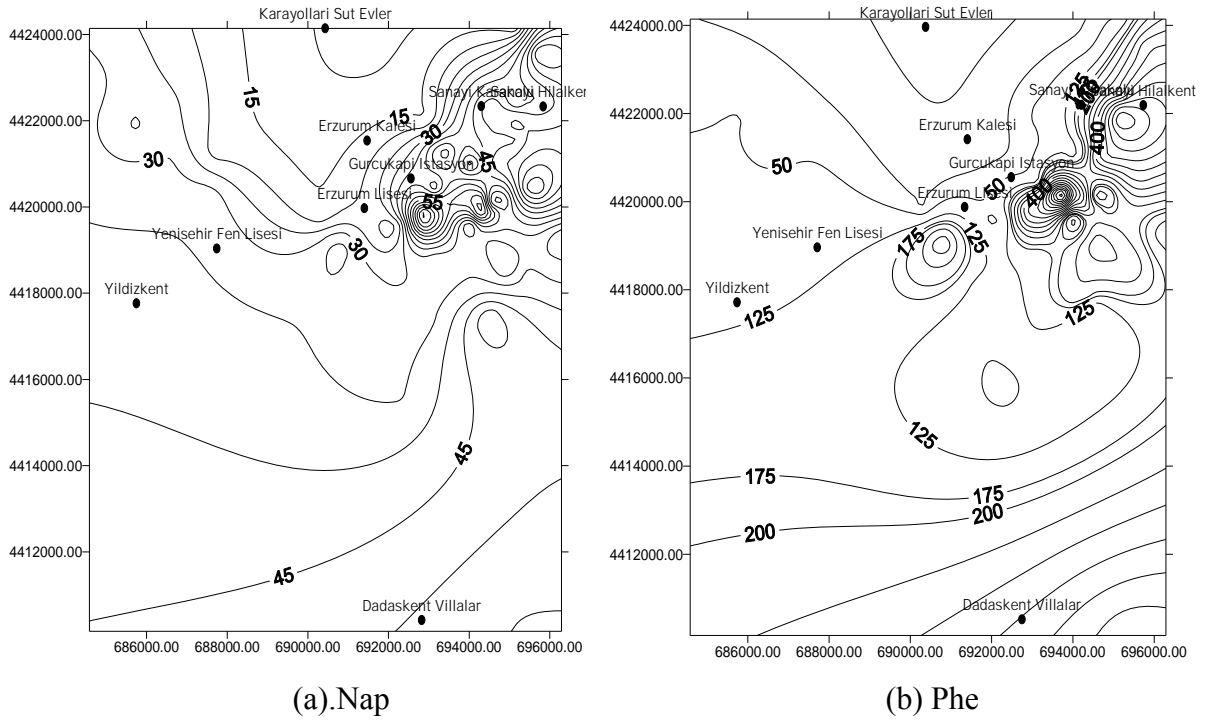
	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Anc	Fla	Pyr	CcdP
Veri Sayısı	44	44	44	44	44	44	44	44	44
Ortalama	38,94	18,62	5,08	37,55	223,33	9,87	197,22	142,52	42,98
Stand. Sapma	17,95	14,74	2,36	31,52	221,55	15,02	205,69	134,23	23,49
Max	89,74	57,43	10,89	136,04	966,96	54,99	901,35	540,46	102,49
Geo. Ort.	35,15	12,64	4,46	24,91	0,00	0,00	0,00	0,00	36,22
Min	12,33	1,01	0,46	0,80	-2,03	-28,48	-5,32	0,00	3,83
Medyan	34,56	12,75	4,78	24,78	125,27	6,19	121,77	91,27	39,86
Çarpıklık	0,92	0,84	0,50	1,14	1,27	0,45	1,10	0,81	0,63

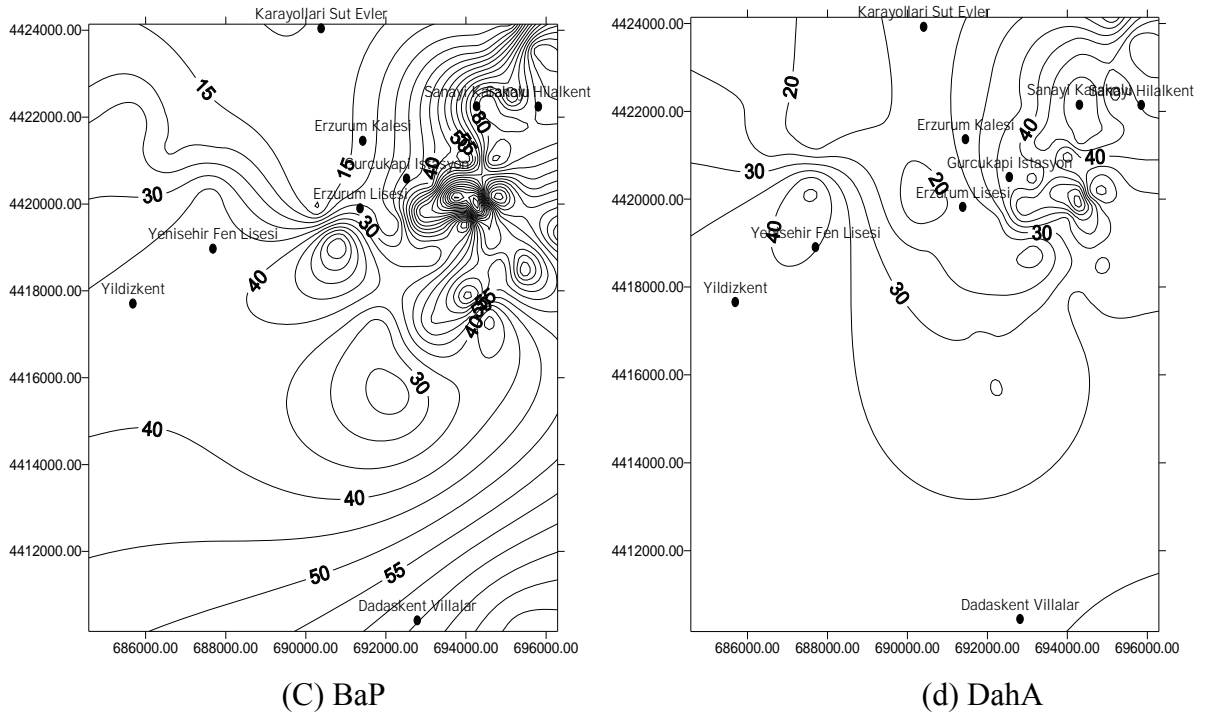
Çizelge 4.3. devamı

	BaA	Chr	BbF	BkF	BeP	BaP	InP	DahA	BghiP	Anth
Ortalama	57,51	78,19	95,54	83,75	55,75	53,86	58,73	35,76	46,42	44,75
Stand. Sapma	44,15	63,75	68,04	59,40	37,02	32,20	30,58	12,62	24,93	15,54
Max	161,27	250,22	265,09	228,47	154,80	143,10	150,76	72,16	123,26	88,19
Geo. Ort.	39,30	50,15	71,25	61,58	43,35	44,51	51,10	33,56	40,03	42,14
Min	2,58	2,74	11,10	8,80	7,80	10,36	14,61	15,18	10,86	18,84
Medyan	42,88	55,27	66,03	59,65	40,39	42,48	51,52	35,36	39,75	43,42
Çarpıklık	0,65	0,76	0,66	0,57	0,63	0,70	0,75	0,52	0,80	0,60

Çizelge 4.3'den görüleceği üzere PM fazında hesaplanmış 19 PAH bileşenlerinin günlük ortalama akıları $5,08$ ve $223,33 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$ arasında değişirken Phe ($223 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$) ve Fla ($197 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$), Erzurum kent merkezinde günlük ortalama en yüksek akıya sahip bileşikler olarak gözlenmiştir. Diğer yandan kar örneklerinde PM fazında günlük en düşük akı değeri ise Pyr ($0 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$), Ace ($0,46 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$) ve Flo ($0,80 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$) hesaplanmıştır. Aynı zamanda Çizelge 4.3'den görüleceği üzere bütün PAH bileşen akıları pozitif çarpıklık sergilemiştir.

19 PAH bileşiğinin alansal dağılımının belirlenmesi için örnekleme yapılan 44 noktanın koordinatları ve her bir PAH bileşenlerinin bu noktalarda gözlenen kuru çökme akıları SURFER 32 paket programı ile haritalandırılmıştır. Ancak benzer dağılımlar sergilemesi nedeni ile Şekil 4.1 a,b,c,d'de PM fazında yalnızca 4 bileşenden Nap, Phe, BaP, DahA bileşenlerinin kuru çökme akılarının alansal dağılımı sunulmuştur.





Şekil 4.1. PM fazında ölçülmüş 4 PAH bileşiğinin alansal dağılımı

Erzurum şehir merkezinin kuzey bölgeleri (Sanayi, Şehir merkezi, Dadaşkent vb.) PM fazı tüm PAH bileşenleri açısından oldukça kirli gözlenirken, şehrin güney bölgeleri (Yıldızkent, Yenişehir, Karayolları vb.) kuzey bölgelerine nazaran daha temiz olduğu görüldü (Şekil 4.1). En yoğun kirlilik Şekil 4.1'den de görüleceği üzere Sanayi bölgesinde ölçüldü. Bu bölge çeşitli katı ve sıvı atıkların ısınmada kullanıldığı bölge olup aynı zamanda topografik yapısı nedeni ile şehirde oluşan kirliliğin taşındığı bölge konumunda da olduğu tahmin edilmektedir. Aynı zamanda şehrin kuzey bölgeleri şehirleşme açısından ve doğal gaz kullanımını açısından güneyine göre daha geri durumdadır.

Diğer taraftan yoğun kirliliğin gözlemlendiği diğer bir bölge ise Erzurum şehir merkezi olarak görülmektedir. Merkezde yoğun şekilde yaşanan trafik bu kirlilikte önemli faktör olduğunu akla getirmektedir. Kuzey bölgelerinin PAH kirliliği açısından daha temiz olarak ölçülmesi topografik yapının (güney bölgelere göre daha yüksekte) ve modern kentleşme nedeni ile merkezi ısıtmanın ve doğal gaz kullanımının yaygın oluşunun sonucu olarak olduğu tahmin edilmektedir.

Erzurum kent merkezinde 44 noktada örnekleme yapılmış 19 PAH bileşiğinin çözülmüş fazda gözlenen kuru çökeltme akılarının istatistiksel özellikleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. 44 örnekleme noktasında 19 PAH bileşiğinin çözülmüş fazda hesaplanmış akılarının istatistiksel özellikleri ($\text{ng/m}^2 \times \text{gün}$)

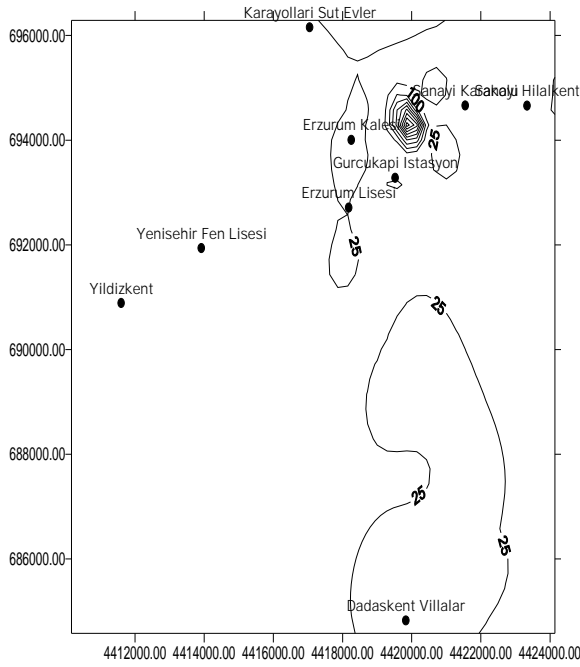
	Nap	Acy	Ace	Flo	Phe	Anc	Fla	Pyr	CcdP
Veri Sayısı	44	44	44	44	44	44	44	44	44
Ortalama	48,46	9,39	5,78	13,81	36,45	5,08	0,82	2,50	25,90
Stand. Sapma	103,67	14,02	8,91	14,16	30,52	20,80	5,45	11,42	21,57
Max	711,98	84,41	52,02	93,57	120,19	105,11	36,14	70,84	113,47
Geo. Ort.	0,00	6,54	4,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,58
Min	0,00	1,59	0,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,34
Medyan	30,47	7,08	3,90	10,93	27,92	0,16	0,00	0,00	20,08
Çarpıklık	6,37	4,56	4,53	4,34	0,78	4,53	6,63	5,46	3,23

Çizelge 4.4. devamı

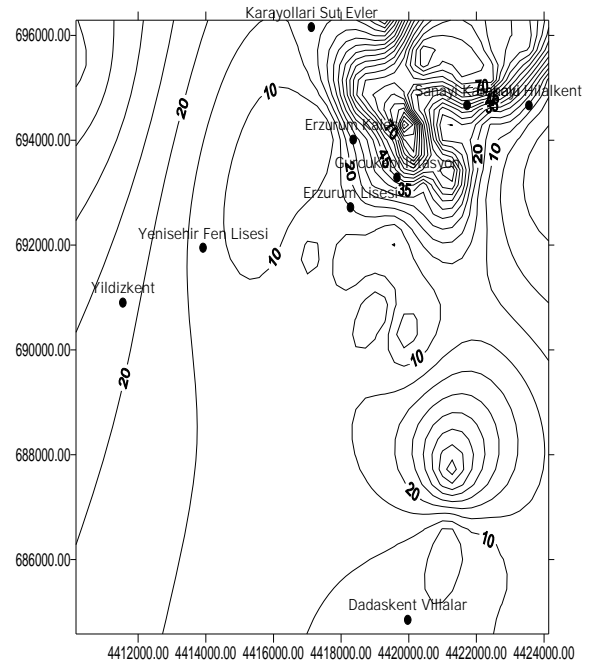
	BaA	Chr	BbF	BkF	BeP	BaP	InP	DahA	BghiP	Anth
Ortalama	11,10	8,45	20,21	15,66	15,00	21,25	31,26	34,32	22,90	42,81
Stand. Sapma	9,89	9,11	15,76	12,38	11,33	15,60	22,70	24,97	16,74	31,23
Max	53,56	45,45	75,92	59,45	54,06	75,36	112,50	125,67	81,48	156,87
Geo. Ort.	9,09	6,51	16,25	12,52	12,14	17,40	25,63	27,95	18,72	34,82
Min	3,82	2,84	3,49	2,67	2,63	3,85	5,70	6,35	4,13	7,93
Medyan	8,34	5,92	15,80	12,12	11,91	17,17	24,75	27,52	18,03	34,36
Çarpıklık	3,20	3,34	2,26	2,27	2,17	2,19	2,16	2,12	2,14	2,11

Çözülmüş fazda gözlenen 19 PAH bileşiğinin Erzurum kent merkezi için hesaplanan ortalama kuru çökeltme akıları 0,82 ile 48,46 $\text{ng/m}^2 \times \text{gün}$ arasında değişirken Nap (48,5

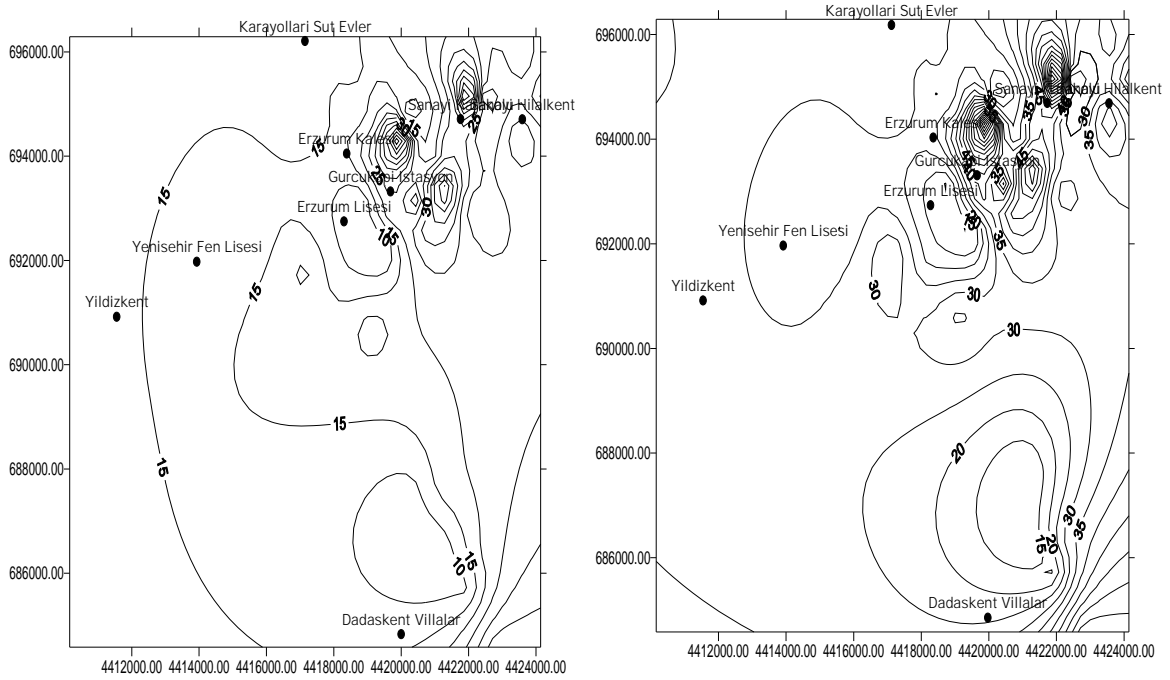
$\text{ng/m}^2 \times \text{gün}$) ile Anth ($42,8 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$) çözünmüş fazda en yüksek kuru çökeltme akısına sahip bileşikler olarak görüldü. Aynı zamanda Fla ($0,8 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$), Pyr ($2,5 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$) ve Anc ($5,1 \text{ ng/m}^2 \times \text{gün}$) bileşikler ise en düşük çökeltme akısına sahip bileşikler olarak bulundu. Molekül ağırlıkları düşük uçuculukları diğerlerine göre daha yüksek olan Nap, Anc, Acy, Flo, Fla gibi bileşikler de standart sapmalar oldukça yüksek görülürken daha düşük uçuculuğa sahip BaA, Chr, BbF, BkF gibi bileşiklerde standart sapmalar daha düşük gözlemlendi. Diğer yandan bütün bileşikler için çarpıklıklar pozitif dağılım sergilemiş olup PM fazına göre ise daha büyük değerlerde hesaplanmıştır.



(a) Nap



(b) Phe



Şekil 4.2. Süzüntü fazında ölçülmüş 4 PAH bileşiğinin alansal dağılımı

Çözünmüş PAH türlerinin kuru çökeltme akıplarının alansal dağılımı Erzurum kent merkezi için hesaplanmış ve haritalandırılmıştır. PM fazında olduğu gibi benzer dağılımlar sergilemesi nedeni ile yalnızca 4 PAH bileşiğinin süzüntü fazında hesaplanmış kuru çökeltme akıplarının kentsel dağılımı Şekil 4.2 a,b,c,d’de sunulmuştur.

4.3. Çalışma bulgularının literatür değerleri ile karşılaştırılması

Çalışma hem PM fazında hemde süzüntü fazında gözlenen 19 PAH bileşiğinin Erzurum kent merkezinde hesaplanan kuru çökeltme akıplarını kapsamaktadır. Ancak literatürde süzüntü fazında elde edilmiş kuru çökeltme sonuçları bulunamadığından Erzurum kent merkezi için elde edilmiş PM fazı PAH sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PM fazı bazı PAH türlerinin kuru çökelme akılarının karşılaştırılması ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{gün}$)

PAH Türü	Bu çalışma	Chicago, USA (a)	Chicago, USA (b)	Michigan USA ©	Tampa, USA (d)	Massachus, USA (e)	Taiwan (f)	Bursa, Türkiye (g)
Flo	0,376	4,2	0,11	0,005	0,01	0,01	2,1	0,14
Phe	0,223	47,1	1,56	0,06	0,04	0,21	2,8	0,71
Anc	0,099	1,6	0,19	0,08	-	0,02	3,3	0,05
Fla	0,197	25,5	2,71	0,106	0,01	0,27	2,0	0,54
Pyr	0,143	22,9	2,24	0,077	0,01	0,21	3,9	0,36
BaA	0,058	7,0	1,09	0,025	-	0,07	4,1	0,11
BkF	0,084	8,6	-	-	0,01	0,10	6,0	0,10
BghiP	0,046	5,4	0,99	0,048	-	0,07	7,5	0,13
BaP	0,054	7,7	1,10	0,049	-	0,07	7,2	0,08
DahA	0,036	-	0,33	0,017	-	0,01	-	0,02

(a). Odabaşı et al., 1999(a).

(b). Franz et al., 1998

(c). Franz et al., 1998

(d). Poor et al., (2004)

(e). Golomb et al., 1997

(f). Sheu et al., 1996

(g). Taşdemir et al., 2006

Çizelge 4.5'den görüleceği üzere Phe bileşiği ortalama $0,223 \mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{gün}$ akı değeri ile Erzurum kent merkezinde gözlenen en baskın bileşen olarak bulunurken, Anc ve DahA bileşenleri sırası ile $0,01$ ve $0,036 \mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{gün}$ akıya sahip gözlenmiştir. Literatürde verilen bir çok kentsel değerlere oldukça uygun seyreden akılar yalnızca Taiwan ve Chicago'dan düşük gözlenmiştir.

5. SONUÇ

Atmosferik kuru ve yağ çökeltme, çeşitli kaynaklardan salınan (endüstri, evsel ısınma, trafik vb.) çeşitli hava kirleticilerinin nihai olarak yeryüzüne ulaşmasında etkin mekanizmalardandır. Çökelen türlerin yanında (organik bileşikler, metal ve ağır metal bileşikleri, sülfatlar, nitratlar vb.) çöktüğü ortamında (tatlı su kaynakları, tarihi yapılar, tarım arazileri, metalik yüzeyler vb.) çevresel problemler açısından önemli olduğu bu süreçte en etkin mekanizma, Erzurum gibi ortalama yağış miktarının ve yağışlı gün sayısının az olduğu yerlerde kuru çökeltmedir.

Bu çalışmada kar yüzeyli örnekleyici kullanılarak Erzurum kent merkezinde 44 noktada atmosferik 19 PAH bileşiminin kuru çökeltme akıları araştırılmıştır. Phe bileşiği ortalama $0,223 \mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{gün}$ akı değeri ile Erzurum kent merkezinde gözlenen en baskın bileşen olarak bulunurken, Anc ve DahA bileşenleri sırası ile $0,01$ ve $0,036 \mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{gün}$ akıya sahip gözlenmiştir.

Diğer yandan Erzurum şehir merkezinin kuzey bölgeleri (Sanayi, Şehir merkezi, Dadaşkent vb.) PM ve süzüntü fazında tüm PAH bileşenleri açısından oldukça kirli gözlenirken, şehrin güney bölgeleri (Yıldızkent, Yenişehir, Karayolları vb.) kuzey bölgelerine nazaran daha temiz olarak bulunmuştur. Şehrin güney kısmında kalan Yenişehir, Yıldızkent ve Dadaşkent gibi semtler, şehirleşme açısından kentin diğer bölgelerine göre oldukça düzgün olup doğal gaz kullanımının yaygınlığı açısından da oldukça iyi durumda olması PAH kirliliği açısından daha temiz olmasında önemli faktör olarak gözlemlendi. Ayrıca topografik yapısında atmosferik çökeltmede önemli etken olduğu bu çalışma sonuçları ile teyid edildi. Zira daha az kirliliğin gözlemlendiği şehrin güney bölgelerinde ortalama kot yaklaşık 1900 m iken yoğun kirliliğin gözlemlendiği kuzey bölgelerinde ortalama kot yaklaşık 1830 m civarlarındadır.

Sonuç olarak Erzurum şehir merkezinin kuzeyinde doğal gaz kullanımının yaygınlaştırılmasına ağırlık verilmesinin yanında sanayi bölgesinde çeşitli katı ve sıvı

atıkların yakımının önüne geçilmesinde çevresel açıdan önemli olacağı görülmektedir. Ayrıca atmosferik PAH' larda önemli bir kaynak olarak gözlenen motorlu araçların da oluşacak çevresel riskte önemli payı olacağından toplu taşımacılığın teşviğinin gerekliliği de çeşitli çalışmalarla vurgulanması maruz kalınacak kirlilikte olumlu olacaktır.

KAYNAKLAR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995. "Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)", Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Arı, A., 2008. Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) derişimlerinin ve kaynaklarının belirlenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir.
- Asman, W. A. H. 2001. Modelling the atmospheric transport and deposition of ammonia and ammonium: an overview with special reference to Denmark. *Atmospheric Environment*. 35, 1969-1983.
- Baek, S., O., Field, R., A., Goldstone, M., E., Kirk, P., W., Lester, J., N., Perry, R., 1991. "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior", *Water, Air and Soil Pollution*, 60 (3-4), 279-300.
- Baird, C., 2000. "Environmental Chemistry", W.H. Freeman and Company, New York.
- Balestrini, R., Gali, L. and Tartari, G. 2000. Wet and dry atmospheric deposition at prealpine and alpine sites in Northern Italy. *Atmospheric Environment*. 34, 1455-1470.
- Baumbach, G. 1996. *Air Quality Control*, 490 s. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Bayraktar, H., 2006. Erzurum Kent Atmosferinde Partikül Madde Kompozisyonu, Doktora tezi, A.Ü., Erzurum
- Bozlaker, A., Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M. 2008. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Material*, 153, 1093-1102
- Brook, J. R., Zhang, L., Di-Giovanni, F. and Padro, J. 1999 a. Description and evaluation of a model deposition velocities for routine estimates of air pollutant dry deposition over North America. Part I: model devel.
- Burkow, I. C., and Kallenborn, R. 2000. Sources and transport of persistent pollutants to the Arctic. *Toxicology Letters*. 112-113, 87-92.
- Castellano, A., V., Cancio, J., L., Alemán, P., S., Rodríguez, J., S., 2003. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria", *Environment International*, 29, 475-480.
- Chen, S., C., Liao, C., M., 2006. "Health risk assesment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources", *Science of the Total Environment*, 366, 112-123.
- Connell, D. W., Miller, G. J., Mortimer, M. R., Shaw, G. R. and Anderson, s. M. 1999. Persistent lipophilic contaminants and other chemical residues in the Southern Hemisphere. *Critical Reviews in Environmental*.
- Crimmins, B., S., Baker, J., E., 2006. "Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter", *Atmospheric Environment*, 40, 6764-6779.
- Dachs, J., Glenn, T., R., Gıgliotti, C., L., Brunciak, P., Totten, L., A., Nelson, E., D., Franz, T., P., Eisenreich, S., J., 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.
- De Brito, A.P.X., Ueno, D., Takahashi, S. and Tanabe, S. 2002. Organochlorine and butyltin residues in walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) from Bering Sea, Gulf of Alaska and Japan Sea. *Chemosphere*. 46, 401-411
- Dickhut, R., M., Canuel, E., A., Gustafson, K., E., Liu, K., Arzayus, K., M., Walker, S., E., Edgecombe, G., Gaylor, M., O., Macdonald, E., H., 2000. “Automotive Sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region”, *Environmental Science and Technology*, 34, 4635-4640.
- Esen, F., 2006, “Bursa Atmosferi’ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH’ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları”, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa.
- Finlayson - Pitts, B.J. ve Pitts, J.N., 1986 .“Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Techniques”, Wiley.
- Franz, T., Eisenreich, S.J., Holsen, T.M. 1998. Dry deposition of particulate polychlorinated bipheyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan, *Environmental Science and Technology* 32 , pp. 3681–3688.
- Gaga, E., O., 2004, “Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Doktora Tezi, Ankara.
- Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M., Ollivon, D., 2002. “Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites”, *Atmospheric Environment*, 36, 5395-5403.
- Golomb, D., Barry, E., Fisher, P., Varanusupakul P., Koleda, M., Rooney, T. 2001. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. *Atmospheric Environment*, 35, 6245-6258.
- Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill J., Zemba, S. 1997. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-I. Metals, *Atmospheric Environment* 31 , pp. 1349–1359.
- Goosens, D., and Offer, Z.Y. 2000. Wind tunnel and field calibration of six aeolian dust samplers. *Atmospheric Environment*. 34, 1043-1057.
- Grantz, D.A., Garner, J.H.B, Johnson, D.W., 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International*:29,213-239.
- Grynkiewicz, M., Polkowska, Ż., Namieśnik, J., 2002. “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland)”, *Atmospheric Environment*, 36, 361-369.
- Gündüz, T., 1994. Çevre Sorunları. Ankara.
- Hall, D. J., Upton, S.L., and Marsland, G.W. 1994. Designs for a deposition gauge and a flux gauge for monitoring ambient dust. *Atmospheric Environment*. 28, 2963-2979.
- Halsall, C.J., Sweetman, A.,J., Barrie, L.,A., Jones, K.,C., 2001. “Modeling the Behaviour of PAHs During Atmospheric Transport From the UK to the Arctic”, *Atmospheric Environment*, 35, 255-267.
- Henry, J. G., and Heinke, G. W. 1996. *Environmental Science and Engineering*. 778 s. Prentice Hall, Inc., New Jersey, U.S.A.

- Hewitt, C., N., 1999. "Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere", Academic Press, San Diego, California.
- Holsen, T. M., and Noll, K. E. 1992. Dry deposition of atmospheric particles: Application of current models to ambient data. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1807-1815.
- Holsen, T. M., Noll, K. E., Liu, S. P., and Lee, W. J. 1991. Dry deposition of polychlorinated biphenyls in urban areas. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1075-1081.
- Hopkins, J.R., Jones, I.D., Lewis, A.C., McQuaid, J.B. and Seakins, P.W. 2002. Non-methane hydrocarbons in the Arctic boundary Layer. *Atmospheric Environment*. 36, 3217-3229.
- Kadowaki S., "Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. behavior and origin of particulate n-Alkanes", *Environmental Science and Technology*, 28, 129-135, 1994.
- Kılıç, E., 2008. Bayburt İli Hava Kalitesinin Değerlendirilmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- Lee, B.K., Lee, C.B. 2004. Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea. *Atmospheric Environment*, 38, 863-871.
- Lin, J. M., Fang, G. C., Holsen, T. M., and Noll, K. E. 1993. A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead, and calcium in Chicago. *Atmospheric Environment*. 27A, 1131-1138.
- Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P., "Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants", *Chemosphere*, 50, 377-382, 2003
- Masih, A., Taneja, A., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India", *Chemosphere*, 65, 449-456, 2006
- Müezzinoğlu, A., Bayram, A. 2000 Evaluation of some air pollution indicators in Turkey, *Environment International*
- Odabaşı, M., Sofuoğlu, A., Vardar, N., Taşdemir, Y., and Holsen, T. M. 1999. Measurement of dry deposition and air-water exchange of.
- Oesch, S. and Foller, M. 1997. Environmental effects on materials. *Corrosion Science*. 39, 1505-1530.
- Offenberg, J., H., ve Baker, J., E., 2002. "The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Atmospheric Environment*, 36, 1205-1220.
- Okay, C. 1996. Atmosferik kirletici gaz ve parçacıkların ölçüm ve analizi. 64 s. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv., Fen Edebiyat Fak., Fizik Böl. İstanbul.
- Park, J., and Cho, S. Y. 1998. A long range transport of SO₂ and sulfate between Korea and East China. *Atmospheric Environment*. 32, 2745-2756.
- Pekey, B., Karakaş, D., Ayberk, S. 2007. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey. *Chemosphere*, 67, 537-547.
- Pierson, W.R., Brachaczek, W. W., Gorse, R. A., Japor, S. M., and Norbeck, J. M. 1987. Acid rain and atmospheric chemistry at Allegheny Mountain. *Environ. Sci. Technol.* 21, 679-691.

- Planchon, F. A. M., Boutron, C. F., Barbante, C., Wolff, E. W., Cozzi, G., Gaspari, V., Ferrari, C. P. and Cescon, P. 2001. Ultrasensitive determination of heavy metals at the sub-picogram per gram level in ultraclean Antarctic snow samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 450, 193-205.
- Polkowska, Ż., Kot, A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wolowska, K., Namieśnik, J., 2000. "Organic Pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdańsk, Poland", *Atmospheric Environment*, 34, 1233-1245.
- Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campbell, S. 2004. Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tempa Bay, Florida, USA. *Atmospheric Environment*. 38, 6005-6015.
- Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M. and Campbell, S. 2004. Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA, *Atmospheric Environment* **38**, pp. 6005–6015.
- Rabl, A. 1999. Air pollution and buildings: An estimation of damage costs in France. *Environ. Impact Assess. Rev.* 19, 361-385.
- Segueira, R. And Lai, K-H. 1997. The effect of meteorological parameters and aerosol constituents on visibility in urban Hong Kong. *Atmospheric Environment* 32, 2865-2871.
- Sheu, H.L., Lee, W.J., Su, C.-C., Chao, H-R., Fan, Y-C. 1996. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Journal of Environmental Engineering* 122, pp. 1101–1109.
- Shevchenko, V., Lisitzin, A., Vinogradova, A. and Stein, R. 2003. Heavy metals in aerosols over the seas of the Russian Arctic. *The Science of the Total Environment*. 306, 11-25.
- Tasdemir and H. Güneş, 2006. Ambient concentration, dry deposition flux and overall deposition velocities of particulate sulfate measured at two sites, *Atmospheric Research* 81, pp. 250–264.
- Taşdemir, Y., Esen, F. 2007. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*. 41, 1288-1301.
- Taşdemir, Y., ve Payan F. 1999. Atmosferik çökeltme örneklerinin toplanması. *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu* cilt.1., 552-560.
- Terzi E., Samara C. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece. 2005. *Atmospheric Environment*. 39, 6261-6270.
- Vallack, H. M. 1995. A Field evaluation of frisbee - Type dust deposition cauge. *Atmospheric Environment*. 29, 1465-1469.
- Walker, C., H., "Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective", CRC Press, New York, 2001
- Wark, W., Warner, C.F., 1997. *Air Pollution-Its Origin and Control*, Harper And Row Publishers, New York
- Wesely, M.L., and Hicks B B. 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*. 34, 2261-2282.

- Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H., 1982. "Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, 16, 189-194.
- Yay, O., D., 2006, "Eskişehir ve yakın çevresinde yüzey ozon dağılımının MM5-CAMx modelleri kullanılarak belirlenmesi", *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.*
- Yi, S. M., Holsen, T. M., and Noll K. E. 1997. Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a Water Surface Sampler. *Environ. Sci. Technol.* 31, 272-278.
- Zhang, S., Zhang, W., Shen, Y., Wang, K., Hu, L., Wang, X. 2008. Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. *Atmospheric Research*, 89, 138-148.
- Zorbist, J., Wersin, P., Jaques, C., Sigg, L., and Stumm, W. 1993. Dry deposition measurements using water as a receptor: a chemical approach. *Water, Air and Soil Pollution.* 71, 111-130.

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1979 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı.2000 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2004 yılında mezun oldu. Ekim 2005 tarihinde Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans öğrenimine başladı.