

**ZONGULDAK ATMOSFERİNDEKİ POLİSİKLİK AROMATİK
HİDROKARBONLARIN DAĞILIMLARI, MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİ VE
KAYNAKLARI**

Hasan ÇABUK

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Doktora Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

ZONGULDAK

Haziran 2009

KABUL

Hasan ÇABUK tarafından hazırlanan 'ZONGULDAK ATMOSFERİNDEKİ POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLARIN DAĞILIMLARI, MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİ VE KAYNAKLARI' başlıklı çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir. 15/06/2009.

Başkan : Prof. Dr. Semra G. TUNCEL (ODTÜ)



Üye : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN (DPÜ)



Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)



Üye : Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM (ZKÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKYÜZ (ZKÜ)
(Tez Danışmanı)



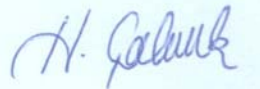
ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım 18.06/2009



Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Hasan ÇABUK

ÖZET

Doktora Tezi

ZONGULDAK ATMOSFERİNDEKİ POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN DAĞILIMLARI, MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİ VE KAYNAKLARI

Hasan ÇABUK

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKYÜZ

Haziran 2009, 179 sayfa.

Bu tez, atmosferik partiküler maddelerin (PM) ve gaz/partikül fazındaki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) mevsimsel değişimlerinin izlenmesi ve meteorolojik parametrelerin bu kirleticilerin konsantrasyonlarına etkisinin belirlenmesi ile ilgilidir. Bu çalışma ayrıca çoklu lineer regresyon modellerinin kullanılmasıyla PM_{2.5} ile ilişkili PAH'ların ve benzo[a]piren ekivalent (BaPE) konsantrasyonlarının tahmin edilmesine yönelik bir teşebbüsü de ortaya koymaktadır.

Bölüm 1, ilgili kirleticilerin oluşumları, kaynakları, davranışları ve sağlık etkileri ile ilgili geniş bir literatür araştırmasını kapsamaktadır. Bileşiklerin belirlenmesinde kullanılan değişik metotlar özetlenmekte ve floresans dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-FL) tekniğinin tercih edilme nedenleri verilmektedir.

Bölüm 2, bu projedeki tüm deneysel çalışmalarla ilgili detayları içermektedir. Kullanılan metot hava ve partikül örneklerinin toplanmasını, HPLC-FL analizleri öncesinde bileşiklerin örneklerden ekstraksiyonunu ve izolasyonunu içermektedir. HPLC-FL tekniği uygun modifikasyonlar yapılarak hava ve partikül örneklerindeki PAH'ların kromatografik analizlerinde kullanılmıştır.

Bölüm 3, Zonguldak atmosferindeki PAH'ların mevsimsel seviyelerinin, partikül boyut ve faz dağılımlarının belirlenmesiyle ilgili ortaya çıkan sonuçların tartışılmasını kapsamaktadır. Yıllık ortalama $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve toplam asılı partikül (TSP) konsantrasyonları sırasıyla $28,1 \mu g/m^3$, $16,0 \mu g/m^3$ ve $66,1 \mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, TSP ve gaz fazındaki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla $88,4 ng/m^3$, $5,3 ng/m^3$, $114,3 ng/m^3$ ve $183,9 ng/m^3$ olarak bulunmuştur. Partikül ve gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarının kış mevsiminde yüksek seviyelerde bulunmalarıyla birlikte önemli mevsimsel değişimler sergiledikleri gözlenmiştir. En yüksek PAH içeriği, ince partiküllere daha fazla adsorbe olmalarının bir sonucu olarak $PM_{2.5}$ 'da gözlenmiştir. $PM_{2.5}$ ve ilgili PAH'lar arasında kuvvetli ilişkinin bulunması, bunların muhtemelen aynı emisyon kaynaklarından meydana geldiğini göstermektedir.

PAH'ların partikül ve gaz fazları arasındaki dağılımı incelenmiş ve üç halkalı PAH'ların başlıca gaz fazında olduğu, dört halkalı PAH'ların iki faz arasında hemen hemen eşit dağıldığı ve beş ve altı halkalı PAH'ların başlıca partikül fazında olduğu bulunmuştur. PAH'ların gaz fazı kısmi basınçları ile sıcaklık arasındaki ilişkiler, Clausius-Clapeyron eşitliği kullanılarak incelenmiş ve elde edilen pozitif eğimler, yerel emisyonların yüksek hakimiyetinin bir sonucu olarak azalan sıcaklıkla birlikte PAH konsantrasyonlarının arttığını göstermiştir.

Hava partiküllerindeki PAH'ların kaynak analizleri diagnostik oranlarla birlikte ana bileşenler analizi (PCA) kullanılarak yapılmış ve sonuçlar, kömür yanması ve taşıt emisyonlarının çalışılan alanda partiküllerdeki PAH'ların ana kirletici kaynakları olduğunu ortaya koymuştur.

Partikül ve PAH konsantrasyonlarına meteorolojik parametrelerin etkileri araştırılmış ve meteorolojik parametreler içerisinde bu kirletici konsantrasyonlarını etkileyen en önemli parametrelerin sıcaklık ve yerel rüzgar şartları olduğu bulunmuştur. $PM_{2.5}$ ile ilişkili PAH'ların ve BaPE konsantrasyonlarının tahmini için açıklayıcı değişkenler olarak, kütle konsantrasyonu, sıcaklık, rüzgar hızı ve bağıl nemi içeren çoklu lineer regresyon modelleri de

önerilmiştir. $PM_{2.5}$ ile ilişkili PAH ve BaPE'nin ölçülen ortalama konsantrasyonları 88,4 ng/m^3 ve 14,1 ng/m^3 , tahmin edilen ortalama konsantrasyonları ise 92,5 ng/m^3 ve 14,6 ng/m^3 olarak bulunmuştur. Ölçülen ve tahmin edilen toplam $PM_{2.5}$ ilişkili PAH ve BaPE yıllık ortalama konsantrasyonlarının yakınlığı, özellikle fosil yakıtların ısınma amacıyla kullanıldığı kentsel atmosferlerde, mevcut $PM_{2.5}$ ve meteorolojik dataların kullanılmasıyla partiküllerdeki PAH'ların ve kanserojen potansiyellerinin ileriki zamanlar için tahmin edilmesinde modellerin güvenli bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Partikül ve gaz fazındaki PAH'lar, HPLC-FL, Mevsimsel değişim, Kaynak belirleme, Tahmin modelleri, Zonguldak.

Bilim Kodu: 405.03.01

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE DISTRIBUTIONS, SEASONAL VARIATIONS AND SOURCES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE ZONGULDAK ATMOSPHERE

Hasan ÇABUK

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Asst. Prof. Mehmet AKYÜZ

June 2009, 179 pages.

This thesis is concerned with the monitoring of seasonal variations of atmospheric particulate matter (PM) and gas/particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and determination of the effects of meteorological parameters on concentrations of these pollutants. The study also presents an attempt to predict the PM_{2.5}-associated PAHs and benzo[a]pyrene-equivalent (BaPE) concentrations by utilizing multiple linear regression models.

Part One covers a wide range of literature reviews on formations, sources, behaviours and health effects of related pollutants. The various methods of determination of the compounds are summarized and the reasons for choosing high-performance liquid chromatography-fluorescence detection (HPLC-FL) technique are given.

Part Two contains details of all of the experimental work that has been involved in this project. The method used includes collection of air and particulate samples, extraction and isolation of the compounds from the samples prior to their HPLC-FL analysis. HPLC-FL technique was used with suitable modifications for the chromatographic analysis of PAHs in air and airborne particulate samples.

Part Three covers discussions of the results drawn from the determination of seasonal levels, particle size and phase distributions of PAHs in Zonguldak atmosphere. The annual mean concentrations of $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ and total suspended particulate (TSP) were found to be 28,1 $\mu g/m^3$, 16,0 $\mu g/m^3$ and 66,1 $\mu g/m^3$, respectively. The annual mean concentrations of PAHs in $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, TSP and gas phase were found to be 88,4 ng/m^3 , 5,3 ng/m^3 , 114,3 ng/m^3 and 183,9 ng/m^3 , respectively. Significant seasonal variations of particulate and gas phase PAH concentrations were observed with higher levels during winter season. The highest contents of PAHs were observed in $PM_{2.5}$ as a result of their higher adsorption on fine particulates. It was found that the strong relationship occurring between $PM_{2.5}$ and related PAHs, which indicated that they were probably originated from the same emission sources.

The distribution of PAHs between the particulate and gas phase was investigated and it was found that three ring PAHs were associated primarily with the gas phase, four ring PAHs were distributed almost equally between the two phases and five and six ring PAHs were mainly associated with the particulate phase. The relationships between temperature and gas-phase partial pressures of PAHs were examined using the Clausius-Clapeyron equation and obtained positive slopes indicated that PAH concentrations increased with decreasing air temperature as a result of high dominance of local emissions.

The source identification of PAHs in airborne particulates was performed by principal component analysis (PCA) in combination with diagnostic ratios and the results revealed that coal combustion and vehicle emissions were the major pollutant sources for particle-associated PAHs in studied area.

The effects of meteorological parameters on concentrations of particulates and PAHs were investigated and among the meteorological parameters, the ambient temperature and local wind conditions were found to be the most important factors influencing the concentrations of these pollutants. The multiple linear regression models which include mass concentration,

temperature, wind speed and relative humidity as explanatory variables were also proposed for the prediction of PM_{2.5}-associated PAHs and BaPE concentrations. The measured mean concentrations of total PM_{2.5}-associated PAHs and BaPE were found to be 88,4 ng/m³ and 14,1 ng/m³, while their predicted mean concentrations were found to be 92.5 ng/m³ and 14,6 ng/m³. The close annual mean concentrations of measured and predicted total PM_{2.5}-associated PAHs and BaPE imply that the models can be reliably used for future predictions of particulate related PAHs and their carcinogenic activities using widely available PM_{2.5} and meteorological data in urban atmospheres especially where fossil fuels is mainly used for heating.

Key Words: Particulate and gas phase PAHs, HPLC-FL, Seasonal variation, Source identification, Prediction models, Zonguldak.

Science Code: 405.03.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, destek ve yardımlarıyla hep yanımda olan ve bana yol gösteren danışman hocam sayın Yrd.Doç.Dr. Mehmet AKYÜZ' e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Tez süresince çalışmalarımı izleyerek fikir ve tecrübeleri ile çalışmamı yönlendiren değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Semra G. TUNCEL ve sayın Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM'a, ayrıca çalışmalarımın değişik aşamalarında değerli fikirlerine başvurduğum sayın Prof. Dr. Gürdal TUNCEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın her aşamasında yanımda olup bana yardımcı olan değerli arkadaşım Arş. Grv. Şevket ATA'ya en içten duygularıyla teşekkür ederim. Ayrıca güzel dostluklarından dolayı ZKÜ Fen Edebiyat Fakültesindeki arkadaşlarıma ve hocalarıma, maddi desteklerinden dolayı Devlet Planlama Teşkilatına ve ZKÜ Araştırma Fonuna çok teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışmalarım boyunca da beni sabırla destekleyen anneme ve babama minnet duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 HAVA KİRLİLİĞİNE GENEL BAKIŞ	1
1.2 PARTİKÜLER MADDE.....	2
1.2.1 Partiküler Maddelerin Kaynakları	3
1.2.1.1 Doğal Kaynaklar	3
1.2.1.2 Antropojenik Kaynaklar.....	4
1.2.2 Partiküler Maddelerin Bileşimleri	4
1.2.3 Partiküler Maddelerin Boyutları	7
1.2.4 Partiküler Maddelerin İnsan Sağlığına Etkileri	9
1.2.5 Partiküllerin Yapısında Bulunan Organik Maddeler	10
1.3 POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR	12
1.3.1 PAH’ların Kaynakları	13
1.3.2 PAH’ların Toksik Etkileri.....	13
1.3.3 PAH’ların Kanserojen Potansiyelleri.....	17
1.3.4 PAH’ların Fizikokimyasal Özellikleri ve Çevredeki Davranışları	18
1.3.5 Atmosferdeki PAH’lar	21
1.3.6 Atmosferdeki PAH’ların Analizleri	23
1.3.6.1 Örneklerin Toplanması	23
1.3.6.2 PAH’ların Ekstraksiyonu	25

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.3.6.3 Temizleme Basamağı	27
1.3.6.4 Kromatografik Analiz	28
1.3.7 PAH'ların Kaynak Analizleri	31
1.3.7.1 Diagnostik Oranlar	31
1.3.7.2 Faktör Analizi	32
1.4 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ	33
 BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	 35
2.1 ÖRNEKLEME BÖLGESİ.....	35
2.2 ÖRNEKLERİN TOPLANMASI.....	35
2.2.1 Sıralı Dichotomous Partikül Örneklem Cihazı	37
2.2.2 Yüksek Hacimli Hava Örneklem Cihazı.....	39
2.3 ÖRNEKLEME PERİYODU	40
2.4 METEOROLOJİK VERİLER.....	40
2.5 KİMYASAL ANALİZ	41
2.5.1 Örneklerin Ekstraksiyonu	41
2.5.2 Kromatografik Analiz	43
2.5.2.1 Kromatografik Analiz Şartları	43
2.5.2.2 PAH Analizleri İçin Kromatografik Sistemin Kalibrasyonu	45
2.5.2.3 PAH Analizleri İçin Kromatografik Sistemin Tekrarlanabilirliği	47
2.5.3 Temizleme Basamağında PAH'ların Elüsyon Profili	49
2.6 PAH'LARIN METOT GERİ KAZANANIMLARI	52
2.7 HAZIRLANAN NUMUNELERİN KARARLILIĞI.....	55
2.8 ŞAHİT ANALİZLER.....	56
2.9 ANALİZLERE AİT HPLC-FL KROMATOGRAMLARI.....	59
 BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	 61
3.1 PARTİKÜL KONSANTRASYONLARI	61
3.1.1 Partikül Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması	62
3.1.2 Partikül Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimi	66
3.1.3 PM _{2.5} , PM ₁₀ ve TSP Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler	69

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.2 ATMOSFERİK PAH KONSANTRASYONLARI.....	73
3.2.1 PM _{2.5} ve PM _{2.5-10} Örneklerindeki PAH Konsantrasyonları.....	73
3.2.1.1 PM _{2.5} ve PM _{2.5-10} Örneklerindeki PAH'ların İstatistiksel Dağılımları	77
3.2.1.2 PM _{2.5} ve PM _{2.5-10} Örneklerindeki PAH Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması	82
3.2.1.3 PM _{2.5} ve PM _{2.5-10} Örneklerindeki PAH'ların Mevsimsel Değişimleri	85
3.2.1.4 Kütle ve PAH Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler.....	90
3.2.2 Toplam Asılı Partikül (TSP) ve Gaz Fazlarındaki PAH Konsantrasyonları	93
3.2.2.1 TSP ve Gaz Fazlarındaki PAH'ların İstatistiksel Dağılımları	96
3.2.2.2 TSP ve Gaz Fazlarındaki PAH Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması	100
3.2.2.3 TSP ve Gaz fazlarındaki PAH'ların Mevsimsel Değişimleri	103
3.2.2.4 PAH'ların Partikül ve Gaz Fazı Dağılımları.....	108
3.2.2.5 PAH'ların Sıcaklığa Bağlı Olarak Gaz Fazında Bulunma Durumları	113
3.3 PAH'LARIN KANSEROJEN POTANSİYELLERİ	119
3.4 PAH'LARIN KAYNAK ANALİZLERİ	123
3.4.1 Diagnostik Oranlar.....	123
3.4.2 Faktör Analizi	124
3.5 METEOROLOJİK PARAMETRELERLE KİRLETİCİ KONSANTRASYONLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER.....	126
3.5.1 Meteorolojik Parametrelerle Kütle Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler	126
3.5.2 Meteorolojik Parametrelerle PAH Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler	129
3.5.3 Rüzgar Yönü ile Kirletici Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler	135
3.5.4 Kirletici Konsantrasyonlarına Yağışın Etkisi	138
3.6 ÇOKLU DOĞRUSAL REGRESYON ANALİZİ	139
3.7 GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	146
KAYNAKLAR.....	153
ÖZGEÇMİŞ	179

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Atmosferik aerosollerin ideal bileşimlerinin şematik gösterimi..... 5
1.2	Partiküllerin tipik boyut dağılımları, kaynakları ve oluşum mekanizmaları 8
1.3	EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan PAH'lar ve kimyasal yapıları..... 12
1.4	Benzo[a]pirenin metabolik aktivasyonu 16
1.5	PAH'ların mikrobiyal bozunması 19
2.1	Örnekleme noktası ve bölgedeki önemli endüstriyel kuruluşlar 36
2.2	Hava kalitesi ölçüm istasyonundan bir görünüm..... 36
2.3	Sıralı dichotomous partikül örnekleme cihazının konfigürasyonu 37
2.4	Yüksek hacimli hava örnekleme cihazının konfigürasyonu. 39
2.5	DeneySEL çalışmaların şematik gösterimi 42
2.6	Standart PAH çözeltisinin (200 ng/mL) HPLC-FL kromatogramı 45
2.7	Farklı lineer aralıklarda hazırlanan kalibrasyon grafikleri, (a) 20-100 ng/mL, (b) 100-1000 ng/mL, (c) 1000-10000 ng/mL..... 46
2.8	Temizleme basamağı deney düzeneği 50
2.9	PAH'ların elüsyon profili 51
2.10	Numunedeki PAH konsantrasyonlarının günlük değişimleri 55
2.11	PM _{2.5} örneğinin analizinden elde edilen HPLC-FL Kromatogramı 59
2.12	TSP örneğinin analizinden elde edilen HPLC-FL Kromatogramı..... 59
2.13	PUF örneğinin analizinden elde edilen HPLC-FL Kromatogramı 60
3.1	PM _{2.5} , PM _{2.5-10} ve PM ₁₀ konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri 66
3.2	Günlük ortalama TSP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi 67
3.3	Ortalama partikül konsantrasyonlarının aylara göre değişimleri..... 69
3.4	Kış ve yaz mevsimleri için PM _{2.5} ve PM ₁₀ konsantrasyonları arasındaki ilişkileri gösteren lineer regresyon grafikleri..... 72
3.5	PM _{2.5} (a) ve PM _{2.5-10} (b) örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları 76
3.6	PM _{2.5} örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları..... 78
3.7	PM _{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları 79

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
3.8 PM _{2.5} ve PM _{2.5-10} örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	87
3.9 PM _{2.5} ve PM _{2.5-10} örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonlarının aylara göre değişimleri.....	90
3.10 (a) PM _{2.5} ile PM _{2.5} -PAH ve (b) PM _{2.5-10} ile PM _{2.5-10} -PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	91
3.11 (a) PM _{2.5} ile PM _{2.5} -PAH ve (b) PM _{2.5-10} ile PM _{2.5-10} -PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkileri gösteren lineer regresyon grafikleri.....	92
3.12 TSP (a) ve gaz (b) fazlarındaki PAH'ların yüzde dağılımları.....	95
3.13 PAH'ların toplam miktarlarının TSP ve gaz fazlarındaki yüzde dağılımları.....	96
3.14 TSP fazındaki PAH'ların frekans histogramları	97
3.15 Gaz fazındaki PAH'ların frekans histogramları.....	98
3.16 TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri....	106
3.17 TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonlarının aylara göre değişimi	108
3.18 Rasgele seçilen günler için logK _p ile LogP ^o _L değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri	111
3.19 Tüm örnekleme periyodu için logK _p ile LogP ^o _L değerleri arasındaki lineer regresyon grafiği	112
3.20 PAH bileşiklerine ait lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri.....	116
3.21 Σ PAH için elde edilen lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafiği	117
3.22 Yaz mevsiminde Σ PAH için elde edilen lnP ile 1/T değerleri arasındaki lineer regresyon grafiği	118
3.23 Zonguldak ilinin uzun yıllara ait (1975-2005) rüzgar diyagramı.....	135
3.24 Zonguldak ilinin örnekleme periyodu aralığındaki (Ocak 2007-Nisan 2008) rüzgar diyagramı.....	135
3.25 PM _{2.5} fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam PAH konsantrasyonları.....	141
3.26 PM _{2.5} fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam BaPE konsantrasyonları.....	142
3.27 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için PM _{2.5} fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam PAH konsantrasyonları.....	144
3.28 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için PM _{2.5} fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam BaPE konsantrasyonları	144
3.29 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için ölçülen ve tahmin edilen PM _{2.5} -PAH konsantrasyonları arasındaki lineer regresyon grafiği	145
3.30 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için ölçülen ve tahmin edilen PM _{2.5} -BaPE konsantrasyonları arasındaki lineer regresyon grafiği	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

No	Sayfa
1.1 Atmosferdeki partiküller ile ilgili terminoloji	3
1.2 Atmosferdeki partiküllerin mukayesesi	9
1.3 Atmosferik partiküllerde bulunan veya bulunduğu tahmin edilen organik bileşik grupları.....	11
1.4 PAH'ların kanserojen özelliklerine göre sınıflandırılması	15
1.5 PAH'ların hesaplanan TEF değerleri.....	17
1.6 PAH'ların bazı fizikokimyasal özellikleri	18
1.7 PAH'ların farklı bölgelere göre partikül ve gaz fazlarındaki konsantrasyonları.....	22
1.8 PAH'ların farklı bölgelerdeki partikül boyut dağılımları	23
1.9 Katı örneklerdeki organik maddelerin ekstraksiyonunda kullanılan tekniklerin karşılaştırılması.....	27
1.10 PAH'ların floresans ile yapılan analizlerinde kullanılan eksitasyon ve emisyon dalga boyları	31
1.11 Literatürdeki bazı diagnostik oranlar ve emisyon kaynakları.....	32
2.1 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları.....	43
2.2 Hareketli faz bileşiminin zamanla kademeli değişimi	44
2.3 Floresans eksitasyon ve emisyon dalga boyları.....	44
2.4 Farklı lineer aralıklarda yapılan kalibrasyon işlemlerine ait kalibrasyon denklemleri, R^2 ve LOD değerleri	47
2.5 PAH'ların analizleri için kromatografik sistemin tekrarlanabilirliği.....	48
2.6 $PM_{2,5}$ ve $PM_{2,5-10}$ örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri.....	53
2.7 TSP örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri.....	54
2.8 PUF örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri	54
2.9 $PM_{2,5}$ örnekleri için yapılan şahit analizler sonucunda tespit edilen PAH miktarları	56
2.10 TSP örnekleri için yapılan şahit analizler sonucunda tespit edilen PAH miktarları.....	57
2.11 PUF örnekleri için yapılan şahit analizler sonucunda tespit edilen PAH miktarları.	57
2.12 Şahit analizlerde bulunan PAH'ların örneklerdeki PAH'lar içindeki yüzdesi.....	58
3.1 $PM_{2,5}$, $PM_{2,5-10}$, PM_{10} ve TSP konsantrasyonlarına ait minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
3.2	Partiküler maddeler için uyulması gereken sınır değerler 62
3.3	Zonguldak için bulunan yıllık ortalama $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonlarının farklı bölgelerdeki sonuçlarla karşılaştırılması 63
3.4	Kış ve yaz mevsimleri için $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, PM_{10} ve TSP konsantrasyonlarına ait ortalama, minimum, maksimum ve standart sapma değerleri 68
3.5	Kış ve Yaz mevsimleri için hesaplanan farklı boyutlardaki partiküllerin konsantrasyon oranları 70
3.6	$PM_{2.5}$ örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/m^3) ait istatistiksel veriler 73
3.7	$PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/m^3) ait istatistiksel veriler 74
3.8	$PM_{2.5}$ örneklerindeki PAH'ların frekans dağılım parametreleri 80
3.9	$PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH'ların frekans dağılım parametreleri 80
3.10	$PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerinde belirlenen yıllık ortalama PAH konsantrasyonlarının literatür verileri ile karşılaştırılması 82
3.11	Kış ve Yaz mevsimlerinde $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler 85
3.12	Kış ve Yaz mevsimlerinde $PM_{2.5-10}$ örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler 86
3.13	$PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları 89
3.14	TSP fazındaki PAH konsantrasyonlarına (ng/m^3) ait istatistiksel veriler 93
3.15	Gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarına (ng/m^3) ait istatistiksel veriler 94
3.16	TSP fazındaki PAH'ların frekans dağılım parametreleri 99
3.17	Gaz fazındaki PAH'ların frekans dağılım parametreleri 99
3.18	TSP ve gaz fazlarında belirlenen yıllık ortalama PAH konsantrasyonlarının literatür verileri ile karşılaştırılması 100
3.19	Kış ve yaz mevsimlerinde TSP fazındaki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler 104
3.20	Kış ve yaz mevsimlerinde gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler 105
3.21	TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları 107
3.22	PAH'lar için hesaplanan $K_{px}TSP$ ve $LogKp$ değerleri 109
3.23	PAH'ların P^0_L değerlerin sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmasında kullanılan eşitlikler 110
3.24	Bu çalışmada elde edilen ve literatürdeki çalışmalarda rapor edilen m_r ve b_r değerleri 113
3.25	PAH'lara ait lnP ile $1/T$ arasındaki lineer regresyon analizlerinden elde edilen istatistiksel değerler 115

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.26 PM _{2.5} ve PM _{2.5-10} partikül fraksiyonlarındaki PAH'ların BaPE konsantrasyonları	120
3.27 TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların BaPE konsantrasyonları	120
3.28 Σ BaPE konsantrasyonlarının literatürdeki bazı çalışmalarda bulunan değerlerle karşılaştırılması	122
3.29 PM _{2.5} , PM _{2.5-10} ve TSP örneklerindeki PAH'lar için belirlenen diagnostik oranlar.....	123
3.30 PM _{2.5} , PM _{2.5-10} ve TSP veri setlerine ait faktör analiz sonuçları	125
3.31 Meteorolojik parametreler ve kütle konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları	127
3.32 Meteorolojik parametreler ile PM _{2.5} partiküllerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları	131
3.33 Meteorolojik parametreler ile PM _{2.5-10} partiküllerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları	132
3.34 Meteorolojik parametreler ile TSP fazındaki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.....	133
3.35 Meteorolojik parametreler ile gaz fazındaki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.....	134
3.36 Hakim rüzgar yönlerine göre ortalama partikül kütle konsantrasyonları.....	137
3.37 Hakim rüzgar yönlerine göre ortalama PAH konsantrasyonları	137
3.38 Kış ve yaz mevsimleri için yağışlı ve yağışsız günlerdeki ortalama kirletici konsantrasyonu.....	138
3.39 Çoklu lineer regresyon analiz sonuçları ve model performans istatistikleri	140
3.40 İstatistiksel parametrelerin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler	143

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

D_p	:	Partikül çapı
ΔH_v	:	Buharlaştırma entalpisi
K_p	:	Dağılım katsayısı
K_{ow}	:	Oktanöl-su dağılım katsayısı
P	:	Anlamlılık seviyesi (Significance level)
P^o_L	:	Aşırı soğumuş sıvı buhar basıncı (Sub-cooled liquid vapor pressure)
r	:	Korelasyon katsayısı (Correlation coefficient)
R^2	:	Belirleme katsayısı (Coefficient of determination)
λ_{ek}	:	Eksitasyon dalga boyu
λ_{em}	:	Emisyon dalga boyu

KISALTMALAR

ACE	:	Asenaften
ACY	:	Asenaftalen
ANT	:	Antrasen
BaA	:	Benzo[a]antrasen
BaP	:	Benzo[a]piren
BeP	:	Benzo[e]piren
BaPE	:	Benzo(a)piren ekivalent
BbF	:	Benzo[b]floranten
BghiP	:	Benzo[ghi]perilen
BkF	:	Benzo[k]floranten
CHY	:	Krisen
DahA	:	Dibenzo[ah]antrasen
DCM	:	Diklorometan
DMF	:	Dimetil formamit
EPA	:	Amerikan Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

FID	:	Alev iyonlaştırma dedektörü
FL	:	Floresans dedektörü
FLT	:	Floranten
FLU	:	Floren
GC	:	Gaz kromatografisi
GC-MS	:	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
HPLC	:	Yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-FL	:	Floresans dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-UV	:	Ultraviyole dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi
IA	:	Uygunluk indeksi (Index of agreement)
IcdP	:	İndeno[1,2,3-cd]piren
IARC	:	Uluslararası Kanseri Araştırmaları Örgütü (International Agency For Research On Cancer)
KMO	:	Kaiser-Meyer-Olkin
KS	:	Kolmogorov-Simironov
LC	:	Sıvı kromatografisi
LC-MS	:	Sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi
LOD	:	Algılama limiti (Limit of detection)
MAE	:	Ortalama mutlak hata (Mean absolute error)
MBE	:	Ortalama sapma hatası (Mean bias error)
MDL	:	Metot algılama limiti (Method detection limit)
MS	:	Kütle spektrometresi
NAP	:	Naftalen
PM	:	Partiküler madde
PAH	:	Polisiklik aromatik hidrokarbon (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)
PCB	:	Poliklorlu bifenil (Polychlorinated biphenyl)
PHE	:	Fenantren
PTFE	:	Politetrafloroetilen
PUF	:	Poliüretan köpük (Polyurethane foam)
PYR	:	Piren
RMSE	:	Ortalama karekök hatası (Root mean square error)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

RSD	:	Bağıl standart sapma (Relative standart deviation)
SD	:	Standart sapma (Standart deviation)
S/N	:	Sinyal/gürültü (Signal/noise)
TE	:	Tayin edilemedi
TEF	:	Toksik Ekivalent Faktör (Toxic Equivalency Factor)
TSP	:	Toplam asılı partikül (Total suspended particulate)
UV	:	Ultraviyole
VOC	:	Uçucu Organik Bileşikler (Volatile Organic Compounds)
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 HAVA KİRLİLİĞİNE GENEL BAKIŞ

Genel olarak atmosferde bulunan kirleticilerin insan, hayvan, bitki, yapı ve malzemelerde zararlı etkiler meydana getirecek miktarlara ulaşması şeklinde tanımlanabilen hava kirliliği, dünyanın var oluşuyla başlamış, 18. yüzyılda sanayi devrimiyle artış göstermiş ve günümüzde nüfus artışı, hızlı endüstrileşme ve teknolojiadaki gelişmelerle birlikte ileri boyutlara ulaşmıştır (Griffin 2007).

Hava kirliliğinin etkileri küresel, kıtasal, bölgesel, kentsel ve lokal boyutta olmak üzere beş kategoride incelenmektedir. Örneğin, yeryüzünün tümünü etkileyen sera etkisi ve ozon tabakasının incilmesi gibi olaylar küresel boyuttaki etkilerdir. Çernobil nükleer santralinin patlamasıyla meydana gelen radyasyon kirliliği ve dünyada belirli bölgelere tesir eden asit yağmurları ise hava kirliliğinin kıtasal ve bölgesel boyuttaki etkilerindendir. Değişik emisyon kaynaklarından doğrudan yayılan ve atmosferde bazı reaksiyonlar sonucu oluşan kirleticilerin yerleşim bölgelerinde meydana getirdiği hava kirliliği kentsel, bir veya birkaç kaynaktan meydana gelen hava kirliliği ise lokal boyuttaki etkiler olarak kabul edilebilir (Boubel et al. 2008).

Hava kirliliğine neden olan kirleticiler, doğal yollarla ve insan faaliyetleri sonucundaki oluşumları esas alınarak başlıca iki gruba ayrılmaktadır. Doğal yollarla veya insan faaliyetleri sonucu meydana gelip atmosfere karışan kirleticiler de kendi aralarında birincil ve ikincil kirleticiler olmak üzere alt gruplara ayrılmaktadır. Doğada çürüme sonucu meydana gelen H_2S ve CH_4 , fosil yakıtların yanması sonucu meydana gelen SO_2 , hidrokarbonlar ve partiküller birincil kirleticilerdir. İkincil kirleticiler ise atmosferde bazı reaksiyonlar sonucu meydana gelen kirleticilerdir. Ozon, NO_2 , peroksi asetil nitrat ve birincil kirletici gazlardan atmosferde meydana gelen partiküller önemli ikincil kirleticilerdir (Griffin 2007).

1.2 PARTİKÜLER MADDE

Partiküler madde (PM), atmosferde oldukça küçük katı parçacıkların ve sıvı damlacıkların meydana getirdiği kompleks bir karışımdır. Büyüklükleri yarım milimetre çaplı taneciklerden moleküler boyutlu taneciklere kadar değişim göstermektedir. Partiküler maddelerin kırma ve öğütme gibi basit bir mekanik işleminden karmaşık kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlara kadar çok çeşitli oluşum süreçleri vardır. Oluşumları gibi, çevre ve insan sağlığına olan etkileri de çeşitlilik göstermektedir. Özellikle son yıllarda ekosisteme zarar vermelerinin yanı sıra ciddi sağlık tehdidi oluşturmaları nedeniyle partiküler maddeler ile ilgili çok sayıda araştırma ve yasal düzenleme yapılmıştır.

“Solunabilir partiküller” olarak da adlandırılan, boyutları 10 μm ’den küçük olan partiküller (PM_{10}), atmosferde günlerce kalabilmeleri, kilometrelerce uzaklıklara taşınabilmeleri ve sağlık üzerindeki olumsuz etkileri gibi nedenlerden dolayı hava kirliliği çalışmalarında araştırmaların odağı haline gelmiştir. PM_{10} , solunum yoluyla solunum sistemine girmekte ve kalp ve damar sistemleri üzerinde çeşitli olumsuz etkilere neden olmaktadır. Özellikle boyutları 2.5 μm ’den küçük olan partiküller ($\text{PM}_{2.5}$) daha yüksek oranda toksik maddeler içerdiklerinden ve akciğerlerin derinliklerine kadar nüfus ederek dolaşım sistemine girdiklerinden dolayı daha ciddi sağlık sorunlarına neden olurlar (Curtis et al. 2006). USA’da yapılan bir çalışmada, $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyonundaki 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ’lük bir artışın günlük ölüm oranını ortalama %1,5 artırdığı bulunmuştur (Schwartz et al. 1996). Yine benzer bir çalışmada, PM_{10} konsantrasyondaki 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ’lük bir artışın günlük ölüm oranını ortalama %1 artırdığı bulunmuştur (Ostro et al. 1999). Partiküler maddelerle ilgili çok sayıda epidemiyolojik çalışma yapılmış olmasına rağmen sağlık üzerine en çok hangi parametrenin (partikül konsantrasyonu, partikül boyutu, kimyasal bileşimi, yüzey alanı gibi) etkisinin olduğu tam olarak açıklanamamıştır (Hauck et al. 2004). Yaygın olarak kabul edilen varsayıma göre, partiküllerin sağlık etkisi sadece boyutlarına değil aynı zamanda bileşimlerine de bağlıdır (Harrison and Yin 2000).

Partiküler maddelerin tanımlanmasında, fiziksel özelliklerine bağlı olarak bazı terimler kullanılmaktadır. Örneğin atmosferdeki kolloidal boyutlu ($<100 \mu\text{m}$) katı veya sıvı tanecikler için “aerosoller” terimi yaygın olarak kullanılmaktadır (Manahan 1994). Partiküler maddelerin tanımlanmasında kullanılan bazı terimler ve kısa açıklamaları Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Atmosferdeki partiküller ile ilgili terminoloji (Seinfeld and Pandiz 2006).

Terim	Özellik
Aerosol	Havada yayılmış olan ufak tanecikler.
Toz (Dust)	Ezme, öğütme, patlama gibi mekanik işlemler sonucunda meydana gelen havada asılı katı parçacıklar. $D_p > 1\mu\text{m}$.
Sis (Fog)	Görülebilir sıvı aerosollerin yayılmış hali için kullanılan terimdir. Genellikle su veya buzun yer yüzeyine yakın dağılım göstermesidir.
Füme (Fume)	Genellikle erimiş maddelerin buharlaşmasından sonra yoğunlaşmasıyla ve oksidasyon gibi bir kimyasal reaksiyon eşliğinde meydana gelen katı parçacıklar. $D_p < 1\mu\text{m}$.
İnce sis (Haze)	Su damlacıkları, kirleticiler ve tozların bileşiminden oluşan ve görüş alanını engelleyen bir çeşit aerosol. $D_p < 1\mu\text{m}$.
Buğu (Mist)	Atmosferde veya yüzeye yakın bölgelerde asılı bulunan sıvı formdaki partiküller, yağmur formuna yaklaşan bir şekilde yüzen veya düşüşe geçen küçük su damlacıkları. Sise göre daha saydamdırlar ve aşağı doğru hareket eden partiküllere sahiptirler. $D_p > 1\mu\text{m}$.
Smog	<i>Smoke</i> ve <i>fog</i> terimlerinde türetilmiştir ve aerosollerle aşırı oranda kirlenmiş olma durumunu ifade eder. Günümüzde havadaki herhangi bir kirlilik için kullanılır.
Duman (Smoke)	Yetersiz yanma sonucu, karbon ve diğer yanıcı materyallerden meydana gelen gaz kaynaklı küçük partiküllerin, diğer katı parçacıkların varlığından bağımsız olarak ortamda gözlenebilecek miktarlarda bulunması durumudur. $D_p \geq 0,01\mu\text{m}$.
İs, kurum (Soot)	Karbonlu materyallerin yetersiz yanması sonucu oluşan, katran içerikli parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşur.

D_p : Partikül çapı

1.2.1 Partiküler Maddelerin Kaynakları

Partiküler maddelerin kaynakları, doğal yollarla ve insan faaliyetleri (antropojenik) sonucunda oluşumlarına göre iki ana gruba ayrılmaktadır (Hewitt and Jackson 2003).

1.2.1.1 Doğal Kaynaklar

Doğal yollarla meydana gelen partiküller emisyon biçimlerine göre birincil ve ikincil olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Birincil partiküller doğal yollarla meydana gelip doğrudan atmosfere taşınan partiküllerdir. Okyanus ve denizlerden dalga ve rüzgar etkisiyle meydana gelen deniz-tuz aeroselleri, çöllerden ve kurak bölgelerden rüzgarın etkisiyle atmosfere

taşıyan mineral tozlar, polen, mantar, spor, bakteri ve virüslerden meydana gelen bio-aerosoller ve volkanik patlamalar sonucu meydana gelen külleler doğal yollarla meydana gelen birincil partiküllerdir.

Doğal kaynaklı ikincil partiküller, yine doğal kaynaklı azot, kükürt ve hidrokarbon içerikli gazlardan bazı reaksiyonlar sonucunda atmosferde meydana gelen partiküllerdir. Dimetil sülfür ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$), hidrojen sülfür (H_2S), karbonil sülfür (COS) ve karbon disülfür (CS_2) gibi doğal kaynaklı gazlardan meydana gelen sülfat aerosolleri, orman yangınları, yıldırım ve topraktaki bakteriyel faaliyetler sonucunda oluşan NO_x gazlarından meydana gelen nitrat aerosolleri ve CO , CO_2 , CH_4 ve uçucu organik bileşiklerden (VOC) meydana gelen organik aerosoller doğal kaynaklı ikincil partiküllerdir.

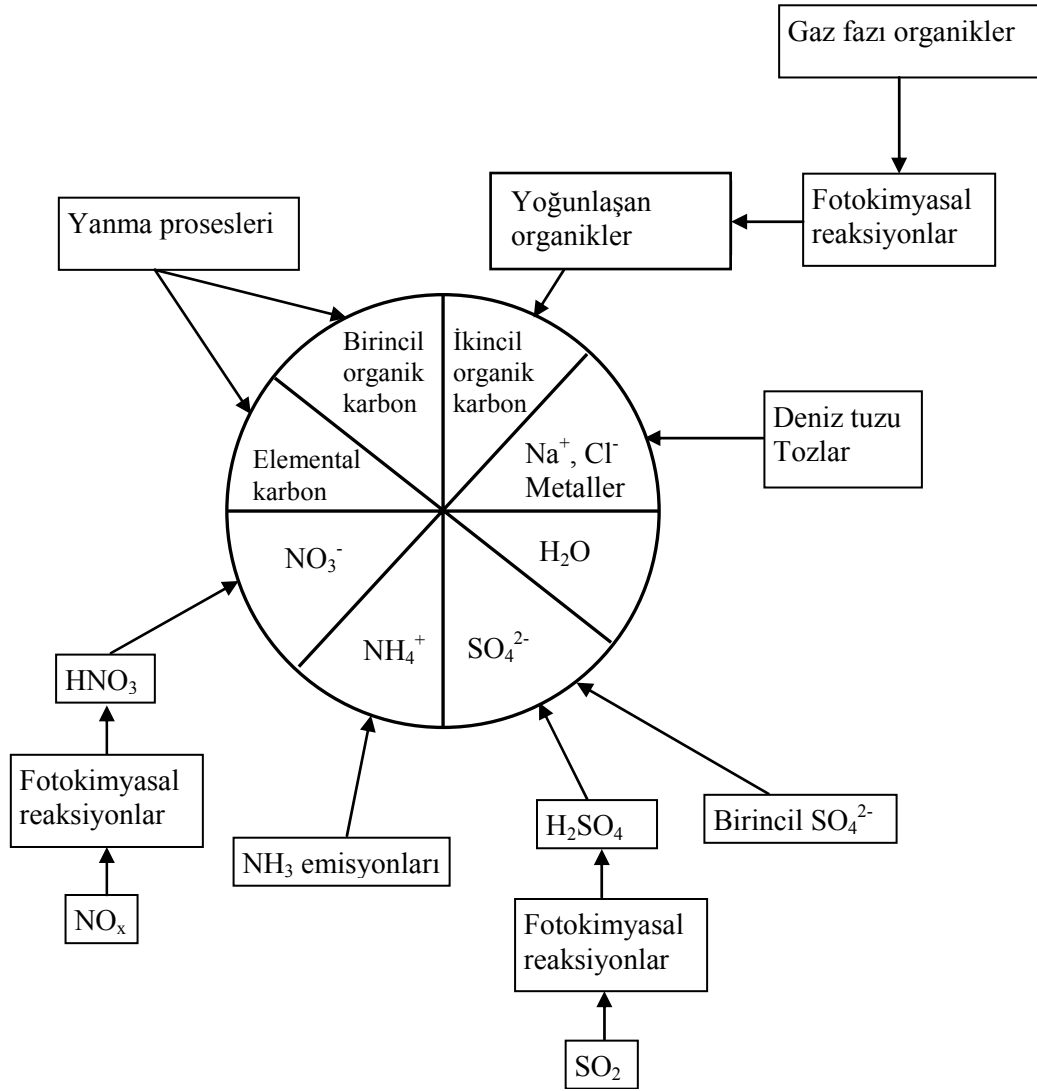
1.2.1.2 Antropojenik Kaynaklar

İnsan faaliyetleri sonucunda oluşan partiküller de emisyon biçimlerine göre birincil ve ikincil olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Biyokütle ve kömürün tam yanmaması sonucu meydana gelen elemental ve organik karbon içerikli kurum, inşaatlar, madencilik ve çimento üretimi gibi endüstriyel faaliyetler sonucunda meydana gelen kömür ve mineral tozları insan kaynaklı birincil partiküllerdir.

Yanma kaynaklı SO_2 ve NO_x gazlarından atmosferde meydana gelen sülfat ve nitrat aerosolleri ve yine yanma kaynaklı VOC'lerden meydana gelen organik aerosoller insan kaynaklı ikincil partiküllere örnek olarak verilebilir.

1.2.2 Partiküler Maddelerin Bileşimleri

Partiküler maddelerin bileşimleri bulundukları bölgeye, zamana ve partikül boyutuna göre önemli oranda değişiklik göstermektedir. Karbonlu materyaller (elemental karbon ve organik karbon) nitrat, sülfat ve yer kabuğu materyalleri atmosferik partiküllerin en temel bileşenleridir. Ayrıca partiküler maddeler higroskopik özelliklerine ve atmosferdeki nem miktarına bağlı olarak belli miktarda su içerirler. Şekil 1.1'de atmosferik partiküllerin ideal bileşimleri ve kaynakları verilmiştir.



Şekil 1.1 Atmosferik aerosollerin ideal bileşimlerinin şematik gösterimi (Griffin 2007).

Karbonlu materyaller, genellikle karbon içerikli yakıtların yetersiz yanması sonucu oluşurlar. Bir kaynaktan doğrudan atmosfere yayılabildikleri gibi, uçucu organik bileşiklerin yoğunlaşması ve organik gazların reaksiyonları sonucunda da oluşabilirler. Karbonlu materyallerin bileşimleri yakıtın türüne ve yanma koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Kimyasal, termal ve optik özelliklerine göre elemental karbon ve organik karbon olarak sınıflandırılırlar. Siyah karbon olarak da adlandırılan elemental karbon, grafit yapısındadır ve yanma prosesleri sonucunda oluşur. Özellikle dizel yakıtlı taşıt eksozları en temel kaynakları olarak bilinmektedir (Park et al. 2002a). Organik karbon ise başlıca alifatik hidrokarbonlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve organometalik bileşiklerden meydana gelmektedir. Organik karbon, elemental karbon gibi yanma prosesleri sonucunda oluşabildiği gibi çeşitli reaktif gazların (benzen, toluen, ksilen, gibi) ve uçucu organik bileşiklerin fotokimyasal yükseltgenler ile reaksiyonları sonucunda da oluşmaktadır (ikincil organik

aerosol oluşumu) (Turpin et al. 2000, Na et al. 2004). Ayrıca bakteri, spor, polen ve selüloz içerikli bitki parçaları gibi biyolojik kökenli materyaller de çoğu zaman organik karbon olarak karakterize edilmektedir ve bu tür materyallerden meydana gelen biyoaerosoller daha çok $PM_{2.5-10}$ partikül fraksiyonunda bulunmaktadır (Harrison and Yin 2000). Antropojenik kaynaklı karbonlu materyallerin büyük çoğunluğu ise $PM_{2.5}$ partikül fraksiyonunda yer almaktadır (Cao et al. 2004, Takahashi et al. 2008).

Sülfat ve nitrat iyonları partiküler maddelerin önemli bileşenlerindendir. Fosil yakıtların evsel ve endüstriyel kullanımı yüksek miktarda SO_2 ve NO_x emisyonlarına neden olmakta ve bu gazların oksitlenmesiyle H_2SO_4 ve HNO_3 meydana gelmektedir. Sülfat ve nitrat iyonları ise ilgili asitlerin NH_3 gazı veya $NaCl$, $CaCO_3$ gibi tuzlarla reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir (Galindo et al. 2008). Atmosferdeki NH_3 , hayvansal atıkların bozunması, toprak ve okyanuslardan salınımlar gibi biyolojik aktiviteler sonucunda meydana gelmekte ve sülfat ve nitrat aerosollerinin oluşumunda önemli rol oynamaktadır (Hewitt and Jackson 2003). Sülfat iyonlarının bir diğer kaynağı da deniz ve okyanuslardan salınan dimetilsülfür gazıdır ve bu gazın OH^- ve NO_3^- radikalleri varlığında oksitlenmesiyle sülfat iyonları meydana gelmektedir (Ma et al. 2005, Mihalopoulos et al. 2007). Ayrıca sülfat iyonları (Na_2SO_4 , $MgSO_4$, K_2SO_4) ve $NaCl$, okyanus ve denizlerden dalga ve rüzgar etkisiyle meydana gelen deniz-tuz aerosollerinin de en temel bileşenleridir (Koçak et al. 2007). Sülfat ve amonyum iyonları çoğunlukla $PM_{2.5}$ partikül fazında bulunurken, nitrat iyonları $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ partikül fazlarının her ikisinde de bulunmaktadır. $PM_{2.5}$ partikül fazındaki nitrat, NH_4NO_3 halinde iken, $PM_{2.5-10}$ partikül fazındaki nitrat $NaNO_3$ halindedir. NH_4NO_3 kararsız olduğundan yüksek sıcaklıklarda nitrik asit ve amonyağa dönüşmekte ve oluşan nitrik asit deniz kaynaklı $NaCl$ ile daha kararlı yapıda $NaNO_3$ 'a dönüşmektedir (Zhuang et al. 1999, Bardouki et al. 2003, Galindo et al. 2008).

Yer kabuğu materyalleri olarak nitelendirilen ve rüzgar etkisiyle meydana gelen toprak kaynaklı tozlar, $PM_{2.5-10}$ partikül fraksiyonunun önemli bileşenleridir. Yer kabuğu materyallerinin bileşimleri, bölgelere göre önemli oranda değişiklik göstermesine rağmen başlıca oksit, silikat ve karbonat bileşiklerinden meydana gelmektedir. Ayrıca partiküllerin bileşimlerindeki Fe, Al, Ca, Mg ve K gibi elementler de yer kabuğu materyalleri olarak karakterize edilmektedir (Viana et al. 2005, Witt et al. 2006, Tsai and Chen 2006).

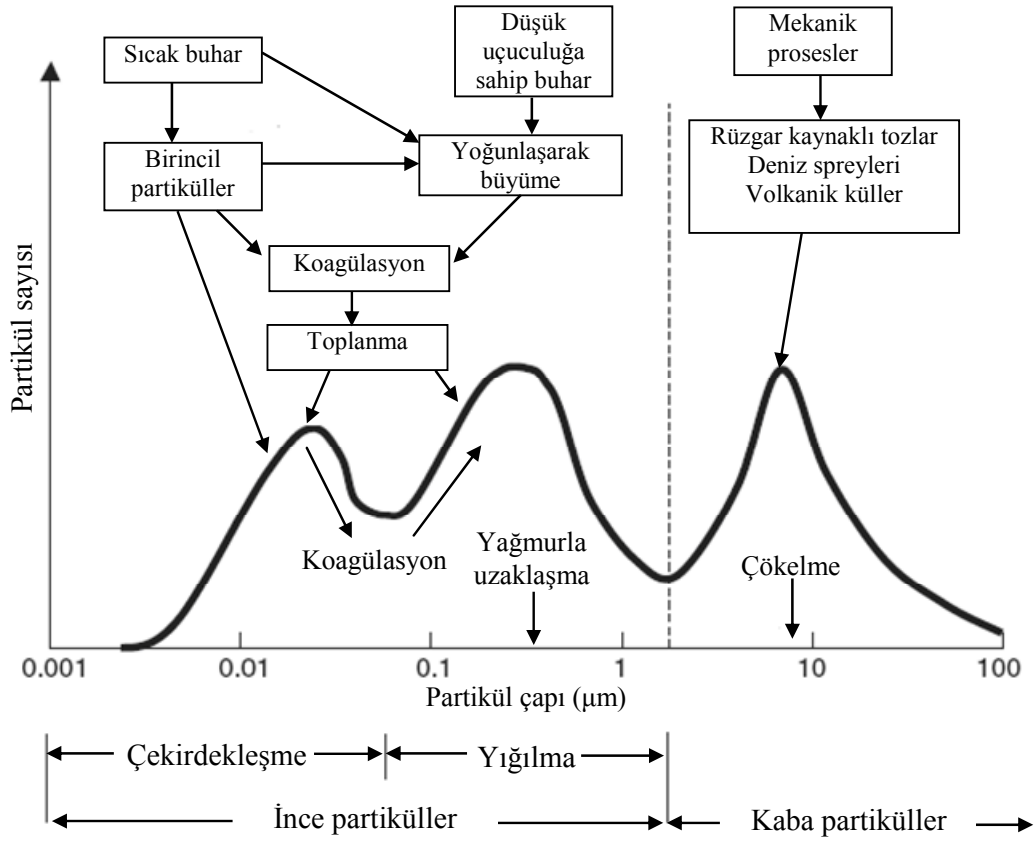
1.2.3 Partiküler Maddelerin Boyutları

Partikül maddelerin davranışlarının karakterize edilmesinde en önemli parametre partikül boyutudur. Partikül boyutu tipik olarak partikülün çapıyla ifade edilmektedir. Sıvı parçacıklar genelde küresel şekilde iken katı parçacıkların şekilleri düzensizdir. Bu değişikliği küresellikle ifade edebilmek için partiküller için eşdeğer çap ifadesi kullanılır. Partikül boyutunun ifadesinde oldukça sık bir şekilde kullanılan ifade “aerodinamik çap” kavramıdır. Aerodinamik çap, sabit ve durgun bir ortamda düşmekte olan bir parçacığın aynı ortamda aynı çökme hızına sahip bir küre şekilli parçacıkla aynı eşdeğer çapa sahip kabul edilmesidir (Karaca 2005a).

Partiküler maddelerin fiziksel boyut dağılımlarının log-normal dağılımlarla karakterize edilmesi ilk olarak Withby (1978) tarafından yapılmıştır. Belli bir hacimdeki partikül sayısı, yüzey alanı veya partikül kütlesi, partikül çapına karşı grafiğe geçirildiğinde atmosferik partiküller genellikle üç modlu dağılım gösterirler (Şekil 1.2).

İnce partiküller, çekirdek modu ve yığılma modu partiküllerden meydana gelmektedirler. Çekirdek modu $0.1 \mu\text{m}$ 'den daha küçük çapa sahip partikülleri içermektedir. Genellikle yanma prosesleri sırasında sıcak buharların yoğunlaşmasıyla meydana gelirler. Çekirdek modu partiküllerin atmosferik ömürleri çok kısadır ve çoğunlukla koagülasyonla daha büyük partikülleri meydana getirirler. Yığılma modu, çapları $0.1 \mu\text{m}$ ile $2.5 \mu\text{m}$ arasında olan partikülleri içermektedir. Yığılma modu partikülleri, genel olarak çekirdek modu partiküllerin koagülasyonu ve düşük uçuculuğa sahip buharların yoğunlaşması ile meydana gelirler. Yığılma modu partikülleri koagülasyonla daha büyük partiküllere dönüşmezler ve uzun süre atmosferde kalarak binlerce kilometre mesafelere taşınabilirler (Seinfeld and Pandiz 2006). Yığılma modu partikülleri, higroskopik özelliklerinden dolayı bulut yoğunlaşma çekirdekleri gibi davranış göstererek bulut damlacıklarının oluşumuna yol açarlar ve bu sayede yağmur damlacıkları halinde atmosferden taşınırlar (Sun and Ariya 2006, Kelly et al. 2007). Kaba partiküller, çapları $2.5 \mu\text{m}$ 'den daha büyük olan partiküllerdir ve mekanik prosesler sonucunda meydana gelirler. Kaba partiküller atmosferde ancak kısa mesafelere taşınabilirler ve birkaç saat içinde çökerler. Ancak kurak ve yarı kurak bölgelerde meydana gelen toz fırtınaları, boyutları $10 \mu\text{m}$ 'den küçük olan kaba partiküllerin daha fazla sürede atmosferde kalmalarına ve uzun mesafelere taşınmalarına neden olmaktadır (Fang et al. 2002, Zhang et

al. 2006, Gobbi et al. 2007). Partiküllerin oluşum yolları, bileşimleri, çözünürlükleri, kaynakları, atmosfer ömürleri ve taşınma mesafeleri Çizelge 1.2’de özetlenmiştir.



Şekil 1.2 Partiküllerin tipik boyut dağılımları, kaynakları ve oluşum mekanizmaları (Boubel et al. 2008).

Çizelge 1.2 Atmosferdeki partiküllerin mukayesesi (Seinfeld and Pandiz 2006).

	PM _{2.5} partikülleri	PM _{2.5-10} partikülleri
Oluşum yolları	Kimyasal reaksiyonlar Çekirdekleşme Yoğunlaşma Koagülasyon Bulut/sis prosesleri	Mekanik yolla bozulma Tozların askıda kalması
Bileşim	Sülfat Nitrat Amonyum Hidrojen iyonu Elemental karbon Organik bileşikler Su Metaller (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe v.b.)	Asılı tozlar Kömür ve sıvı yakıt kaynaklı uçucu kül Yer kabuğu elementlerinin (Si, Al, Ti, Fe) oksitleri CaCO ₃ , NaCl Polen, spor, bitki ve hayvan parçacıkları Araba lastiği parçaları
Çözünürlük	Büyük ölçüde çözünür, higroskopik	Büyük ölçüde çözünmez, higroskopik değil
Kaynaklar	Yanma (kömür, sıvı yakıtlar, odun) NO _x , SO ₂ ve uçucu organik bileşiklerin gaz-partikül dönüşümleri	Toprak ve endüstri kaynaklı tozların askıda kalması Tarım madencilik ve asfaltsız yollardan kaynaklanan tozların askıda kalması Biyolojik kaynaklar İnşaat yapma ve yıkma Okyanus spreyleri
Atmosferik ömür	Gün-hafta	Dakika-gün
Taşınma Mesafesi	100-1000 km	< 10 km

1.2.4 Partiküler Maddelerin İnsan Sağlığına Etkileri

Epidemiyolojik çalışmalar partiküler maddelere maruz kalmanın insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerini açıkça ortaya koysa da, bu etkilerin mekanizması halen daha tam olarak açıklanamamıştır. İnsan sağlığının korunması amacıyla birçok ülke yönetimleri ve bazı uluslararası organizasyonlar partiküler maddeler ile ilgili standartlar geliştirmiştir. Geliştirilen bu standartlarda tamamıyla partiküllerin kütlesi esas alınmaktadır. Ancak partiküllerin toksik etkilerinde hangi özelliklerinin sorumlu olduğu hala tam olarak açıklanamamış olup bu konuda devam eden araştırmalar önemli ilgi alanıdır (Harrison and Yin 2000).

Partiküllerin toksisitesi büyük oranda partikül boyutuyla bağlantılıdır. Partikül boyutu küçüldükçe olumsuz sağlık etkisi artmaktadır. Çapı 10 µm'den daha küçük olan partiküller (PM₁₀) en büyük etkiye sahiptir. Çünkü bu partiküller solunum yoluyla akciğerlerin derinliklerine kadar ulaşarak ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Çapı 2.5 µm'den daha küçük olan partiküller (PM_{2.5}) ise akciğerlerde alveollere kadar nüfuz ettiği için daha ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Curtis et al. 2006). Hatta bu partiküllerin bir kısmı kan dolaşımına dahi girmektedir (Nemmar et al. 2002).

Epidemiyolojik çalışmalar, partiküler madde kirliliği ile ölüm oranları arasındaki ilişkiyi açıkça ortaya koymaktadır (Laden et al. 2000, Samet et al. 2000, Ostro et al. 2006, Ostro et al. 2007). Dünya Sağlık Örgütü'nün yürüttüğü bir projenin sonuçlarına göre, dünya genelindeki kardiyopulmoner hastalıklardan meydana gelen ölümlerin % 3'üne, soluk borusu, bronş ve akciğer kanserlerinden meydana gelen ölümlerin % 5'ine ve 5 yaş altı çocuklarda meydana gelen solunum yolu enfeksiyonlarına bağlı ölümlerin % 1'ine partiküler madde (PM_{2.5}) kirliliği neden olmaktadır (Cohen et al. 2005).

Partiküler maddelerin fiziksel özelliklerinin yanında kimyasal bileşimleri de sağlık açısından oldukça önemlidir. Partiküler maddeler yapılarında, kurşun ve kadmiyum gibi toksik metalleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve poliklorlu bifeniller gibi kanserojen organik bileşikler barındırdıklarından dolayı çevre ve insan sağlığı için ciddi tehdit oluşturmaktadırlar. İnce partiküller (<2,5 µm) daha geniş yüzey alanına sahip olduklarından daha fazla kimyasal madde adsorplama kapasitesine sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı daha fazla toksik etkilere yol açmaktadırlar (Kampa and Castanas 2008).

1.2.5 Partiküllerin Yapısında Bulunan Organik Maddeler

Atmosferdeki ince partiküllerin kuru kütlelerinin yaklaşık %10-70'ini organik bileşikler oluşturmaktadır. Ancak organik bileşiklerin konsantrasyonları ve oluşum mekanizmaları sülfat ve nitrat gibi diğer bileşenlere göre daha az anlaşılır durumdadır. Partiküllerin yapısında bulunan yüzlerce organik bileşiğin tek bir analitik teknikle karakterize edilmesi mümkün değildir. Bunun yanında organik karbon kütlelerinin yarısından fazlasının içeriğindeki bileşikler daha henüz tanımlanamamıştır. Çizelge 1.3'de atmosferik partiküllerde bulunan veya bulunduğu tahmin edilen organik bileşik grupları listelenmiştir (Turpin et al. 2000).

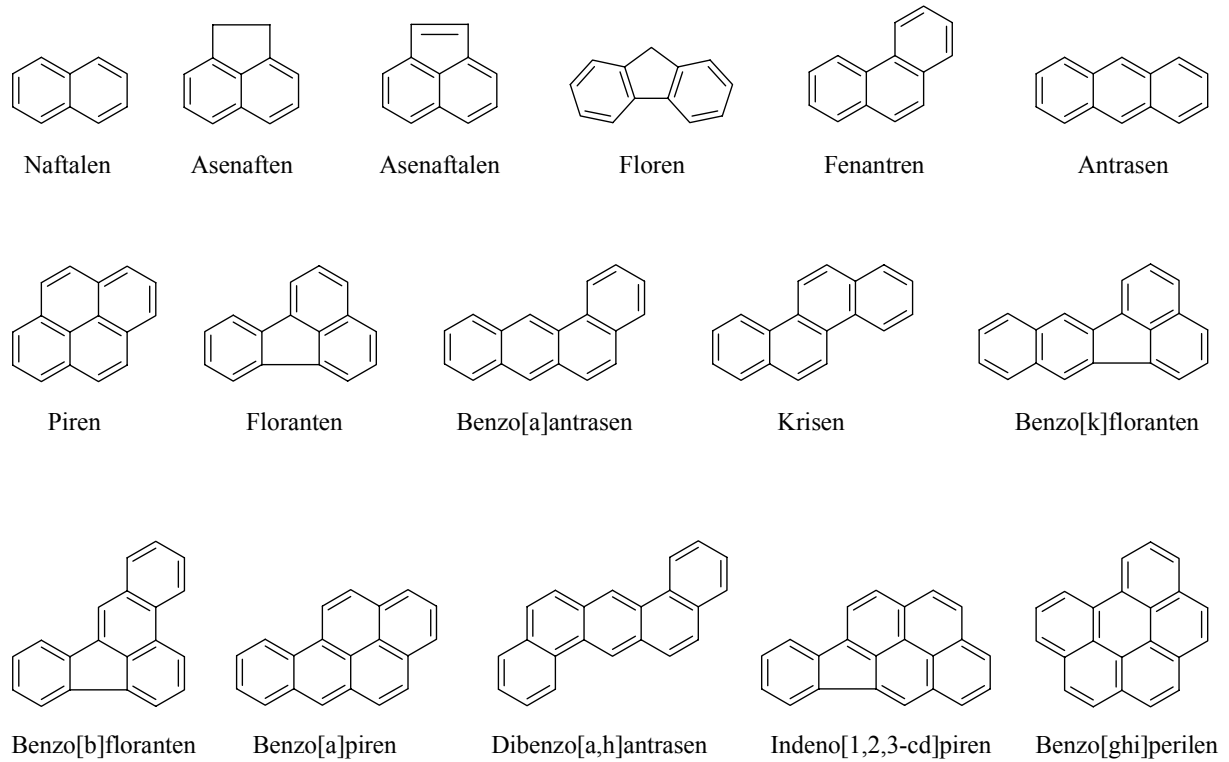
Çizelge 1.3 Atmosferik partiküllerde bulunan veya bulunduğu tahmin edilen organik bileşik grupları (Turpin et al. 2000).

Suda Çözünmeyen	Suda Çözünen
Alkanlar	Dikarboksilik asitler
Alkanoik asitler	Glioksal
Diterpenoid asitler	Ketoasitler
Aromatik polikarboksilli asitler	Polioller
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	Hidroksi aminler
Poliaromatik ketonlar	Amino asitler
Poliaromatik kinonlar	Nitrofenoller

Organik maddeler, partiküllerin termodinamik ve kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Organik karbon içeriğinin artmasıyla, partiküllerin higroskopik özellikleri de artmaktadır. Higroskopik özelliklerindeki artış, partiküllerin boyutlarını geniş ölçüde etkilediğinden görüş mesafesinin de azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca higroskopik özellikleri, partiküllerin bulut yoğunlaşma çekirdekleri gibi davranma eğilimlerini de etkilemektedir (Turpin et al. 2000). Partiküller, iklim ve çevreye olan etkilerinin yanında içerdikleri toksik organik maddeler nedeniyle de insanlar için ciddi sağlık tehdidi oluştururlar. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (Sheu et al. 1997, Bourotte et al. 2005, Cincinelli et al. 2007), poliklorlu bifeniller (Yeo et al. 2004, Cindoruk and Taşdemir 2007), poliklorlu dibenzo-*p*-dioksinler ve dibenzo furanlar (Lohman et al. 2000), poliklorlu naftalenler (Schneider et al. 1998), organoklorlu pestisitler (Xu et al. 2005), alifatik ve aromatik aminler (Akyüz 2008) partiküllerde bulunan toksik organik maddelerden bazılarıdır.

1.3 POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), herhangi bir organik materyalin tam yanmaması sonucu oluşan geniş ve karmaşık organik kirleticiler grubudur. Fosil yakıtların evsel ve endüstriyel kullanımı, motorlu taşıt eksozları, volkanik patlamalar ve orman yangınları PAH'ların temel kaynakları olarak bilinmektedir. Benzen halkalarının doğrusal, açısallı ya da kümelenmiş düzende birleşmesiyle oluşmuşlardır. Sadece karbon ve hidrojen atomlarından oluşmalarına rağmen, benzen halkasında azot, oksijen ve kükürt atomlarının bulunduğu heterosiklik aromatik hidrokarbonlar da çoğunlukla PAH grubuna dahil edilmektedir (Lundstedt 2003). Toksik özelliklerinin bulunması, dayanıklı olmaları ve çevrede yaygın olarak bulunmalarından dolayı 16 adet PAH, Amerikan Çevre Koruma Örgütü'nün (EPA) öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır. EPA'nın listesinde bulunan PAH'lar ve kimyasal yapıları Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3 EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan PAH'lar ve kimyasal yapıları.

1.3.1 PAH'ların Kaynakları

PAH'lar çok değişik kaynaklardan meydana gelip çevreye yayılırlar. Genel olarak doğal yollarla ve antropojenik faaliyetler sonucunda oluşurlar. Orman yangınları ve nadir de olsa volkanik patlamalar PAH'ların doğal kaynakları olarak bilinmektedir. PAH'ların antropojenik kaynakları ise sabit ve hareketli kaynaklar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Kömür, odun, çöp, kurutulmuş hayvan gübresi ve tarımsal atıkların evlerde ısınma amaçlı yakılması, alüminyum, kok, çimento, asfalt, ahşap koruyucu ve araba lastiğı üretimi gibi endüstriyel faaliyetler PAH'ların önemli sabit antropojenik kaynaklarıdır. Bunların dışında demir çelik endüstrisi, petrokimya endüstrisi, enerji üretim tesisleri ve çöp yakma tesisleri de PAH'ların önemli emisyon kaynaklarıdır. Otomobiller, gemiler, uçaklar ve trenler gibi taşıtlar ise PAH'ların hareketli antropojenik kaynaklarıdır (Marchand et al. 2004, Ravindra et al. 2008).

Kömür katranı ve krezot gibi fosil yakıt kaynaklı ürünler de yüksek oranda PAH içermektedir. Kömür katranı, kok üretimi sırasında kömürün karbonizasyonu ile, krezot ise kömür katranının destilasyonu ile elde edilmektedir. Krezot, % 85 PAH, % 10 fenolik maddeler ve % 5 diğerk azot, kükürt ve oksijen içeren heterosiklik bileşikleri içermektedir. İçeriğinde 10000'den fazla bileşik olduğu tahmin edilmektedir (Hale and Aneiro 1997). Kömür katranı ve krezotun çatı kaplama, asfaltlama, ısıya dayanıklı tuğla üretimi ve ahşap koruma gibi çok değişik amaçlarla kullanımları sırasında PAH'lar ve diğerk organik kirleticiler sulara, toprağı ve atmosfere karışmaktadır (IARC 1985).

PAH bileşiklerinden asenaften, asenaftalen ve antrasenin boya, sentetik fiber, plastik ve böcek öldürücü üretimi gibi sektörlerde kullanılması amacıyla ticari olarak üretimleri yapılmaktadır. Ancak bu bileşiklerin ticari olarak üretimlerinin ve kullanımlarının çevresel etkileri diğerk emisyon kaynaklarına oranla ihmal edilebilecek düzeydedir (Mumtaz and George 1995).

1.3.2 PAH'ların Toksik Etkileri

Bu yüzyılın başlarında kok üretimi yapan işçilerde sıklıkla görülen cilt kanseri hastalığı PAH'larla yapılan çalışmaları ilginç hale getirmiştir. Yapılan çalışmalar kok endüstrisinde çalışan kişilerin akciğerk, cilt ve mesane kanserlerine yakalanma risklerinin yüksek olduğunu göstermiştir (Swaen et al. 1991, Boffetta et al. 1997). Uluslararası Kanser Araştırmaları

Örgütü (IARC) PAH içeren birçok karışımı ve mesleki açıdan PAH'lara maruz kalma durumlarını değerlendirmiş ve insanlar için kanserojen olmalarına göre sınıflandırmıştır. Yapılan sınıflandırmada kömür katranı, kurum, zift, işlenmemiş yağlar gibi maddeler ve tütün dumanı, alüminyum üretimi, kömürün gazlaştırılması, kok üretimi gibi maruz kalma durumları insanlar için kanserojen olarak değerlendirilmiştir. Aynı sınıflandırmada krezot ve dizel yakıt eksozları muhtemel kanserojenler olarak, sıvı benzin ve benzin eksozları ise şüpheli kanserojenler olarak değerlendirilmiştir (IARC 1984a, IARC 1984b, IARC 1985, IARC 1989a, IARC 1989b).

İnsanlar çok çeşitli yollarla PAH'lara maruz kalmaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin ve evsel ısınmanın yoğun olduğu bölgelerdeki ortam havasının solunması, sigara kullanımı, taşıt eksozlarının solunması, kızartılan ve ızgarada pişirilen etlerin yenmesi, trafiğin yoğun olduğu bölgelerde yetiştirilen meyve ve sebzelerin tüketilmesi, kurum, zift ve katran gibi petrol ve kömür kaynaklı ürünlerin cilde temas etmesi başlıca maruz kalma yollarıdır. Maruz kalınan PAH'larla insan vücudundaki birçok organda (akciğer, cilt, yemek borusu, bağırsak, pankreas, mesane ve meme) oluşan tümörlerin ilişkisinin olduğu bilinmektedir (Boffetta et al. 1997, Boström et al. 2002, Armstrong et al. 2004).

PAH'ların kanserojen özellikleri ilk olarak 1900'lü yıllarda ortaya konmuştur. PAH içeren karışımların tavşanların ve farelerin ciltlerinde tümör oluşumunu tetiklediği belirlenmiştir. Daha sonraki yıllarda saf olarak sentezlenen dibenzo[ah]antrasenin farelerde kanserojen etki gösterdiği bulunmuştur (Boström et al. 2002). Weyand et al. (1995) tarafından yapılan bir çalışmada benzo[a]piren ile beslenen farelerin midelerinde tümör oluşumuna rastlanmıştır. Benzer bir çalışmada da fareler 2 yıl boyunca yüksek miktarda benzo[a]piren içeren kömür katranı ile beslenmiş ve farelerin akciğer, karaciğer ve midelerinde tümör oluşumları tespit edilmiştir (Culp et al. 1998). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar ve PAH'lara maruz kalan insanlarda meydana gelen olumsuz etkiler göz önünde bulundurularak PAH'lar IARC tarafından kanserojen etkilerine göre sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre benzo[a]piren, dibenzo[ah]antrasen ve benzo[a]antrasen muhtemel kanserojenler olarak naftalen, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten ve indeno[1,2,3-cd]piren ise şüpheli kanserojenler olarak değerlendirilmiştir. PAH'ların kanserojen etkilerine göre sınıflandırılması Çizelge 1.4'de verilmiştir.

Çizelge 1.4 PAH'ların kanserojen özelliklerine göre sınıflandırılması (IARC 1983, IARC 2002, WHO 1998).

PAH'lar	Kısaltma	Halka Sayısı	EPA	IARC		WHO
				Hayvanlar	İnsanlar	
Naftalen	NAP	2	✓	S	2B	(+/-)
Asenaften	ACE	3	✓			(+/-)
Asenaftalen	ACY	3	✓			
Floren	FLU	3	✓	I	3	(-)
Fenantren	PHE	3	✓	I	3	(+/-)
Antrasen	ANT	3	✓	I	3	(-)
Piren	PYR	4	✓	I	3	(+/-)
Floranten	FLT	4	✓	I	3	(+)
Benzo[a]antrasen	BaA	4	✓	S	2A	(+)
Krisen	CHY	4	✓	L	3	(+)
Benzo[b]floranten	BbF	5	✓	S	2B	(+)
Benzo[k]floranten	BkF	5	✓	S	2B	(+)
Benzo[a]piren	BaP	5	✓	S	2A	(+)
Dibenzo[ah]antrasen	DahA	5	✓	S	2A	(+)
İndeno[1,2,3-cd]piren	IcdP	6	✓	S	2B	(+)
Benzo[ghi]perilen	BghiP	6	✓	I	3	(-)

IARC: Uluslararası Kansere Araştırmaları Örgütü

EPA: Amerikan Çevre Koruma Örgütü

WHO: Dünya Sağlık Örgütü

✓: Öncelikli kirleticiler

I: Yetersiz kanıt

L: Limitli kanıt

S: Yeterli kanıt

3: Kanserogen olarak sınıflandırılmayan

2A: Muhtemel kanserojen

2B: Şüpheli kanserojen

(-): Negatif

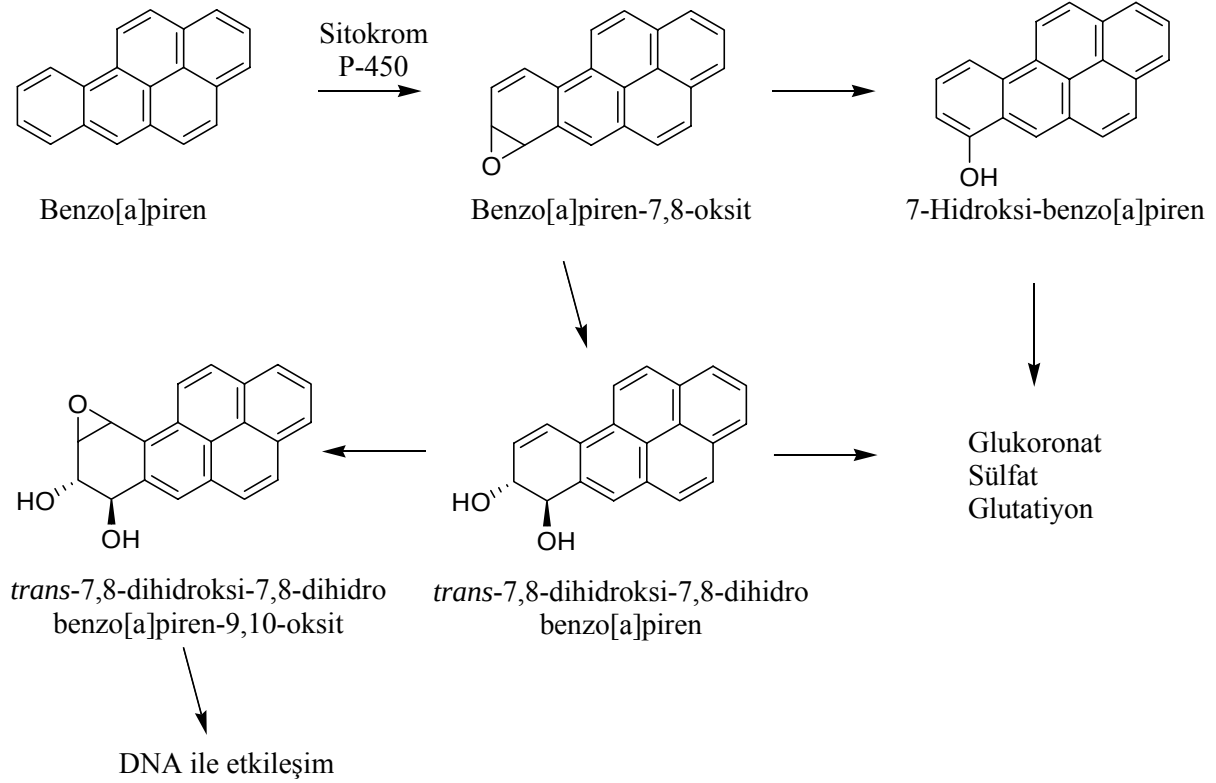
(+): Pozitif

(+/-): Şüpheli

PAH'ların kanserojen etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için vücut içindeki metabolizmalarının bilinmesi gerekir. PAH'lar vücuda girdikleri zaman daha suda çözünür formlarında dışarı atılırlar. Ancak daha reaktif ara ürünler meydana geldiği takdirde bu ürünler DNA ile etkileşerek DNA'da hasara ve dolayısıyla mutasyonlara yol açarlar (IARC 1983).

PAH'lardan kanserojen etkisi en yüksek olan ve üzerinde en çok araştırma yapılan benzo[a]pirendir. Şekil 1.4'de benzo[a]pirenin metabolik aktivasyonu verilmiştir. Benzo[a]pirenin metabolizmasının ilk basamağında sitokrom P-450 enzim sistemi sayesinde bileşikteki çifte bağa bir tane oksijen atomunun katılmasıyla farklı epoksitler meydana gelir. Epoksitler kısa ömürlü bileşikler olduklarından fenollere ya da dihidrodiollere dönüşürler. Bu bileşikler daha sonra glukuronat, glutatyon ve sülfatlar gibi daha suda çözünür formlarında organizmadan dışarı atılırlar. Ancak dihidrodioller, sitokrom P-450 için substrat gibi davranarak yeni dihidrodiol epoksitler meydana getirebilirler. Meydan gelen bu dihidrodiol

epoksitler daha ileri hidrolize uğramazlar ve proteinler, RNA ve daha da önemlisi DNA ile reaksiyona girerek mutasyonlara ve muhtemel kanserlere neden olurlar (Stowers and Anderson 1985, Pickering 1999).



Şekil 1.4 Benzo[a]pirenin metabolik aktivasyonu (Lundstedt 2003).

Yapılan çalışmalar, PAH'ların yapısal özellikleri ile kanserojen etkileri arasında ilişki olduğunu göstermektedir. Ancak bu ilişki oldukça karmaşıktır. Genellikle PAH'ların kanserojen etki göstermesi için en az 4 benzen halkası içermesi gerekmektedir. Ancak bu, her 4 ya da daha fazla sayıda halka içeren PAH'ların etki göstereceği anlamına gelmez. Hatta halkaya değişik pozisyonlardan metil gibi grupların bağlanmasıyla yapısal özellik ile kanserojen etki arasındaki ilişki daha da karmaşık hale gelmektedir. Örneğin benzo[a]antrasen zayıf etkiye, 7,12-dimetilbenzo[a]antrasen ise yüksek etkiye sahiptir. Benzer durum krisende de mevcuttur. Metil grubunun krisene 5 pozisyonundan bağlanmasıyla kanserojen etki artarken, diğer pozisyonlardan bağlanmalar etkiyi değiştirmemekte hatta azaltmaktadır. Bileşiklerin yapısal özelliklerinin değişmesi, halkadaki lokalizasyon enerjisinin değişmesine ve bu da dihidrodiol epoksitlerin oluşabileceği daha reaktif bölgelerin meydana gelmesine neden olmaktadır (Pickering 1999).

1.3.3 PAH'ların Kanserojen Potansiyelleri

PAH'lar yüksek kanserojen potansiyele sahip bileşikler grubudur. Bu grupta yer alan her bir bileşik farklı potansiyele sahiptir. Bazı bilim adamları ve kuruluşlar tarafından laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalar ve kanser testlerinden elde edilen sonuçlar esas alınarak PAH'lar için Toksik Ekvivalent Faktör (TEF) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplama yapılırken benzo[a]pirenin TEF değeri 1 kabul edilmiş ve diğer PAH'ların TEF değerleri benzo[a]pirene kıyaslama yapılarak hesaplanmıştır. PAH'lar için farklı bilim adamları ve EPA tarafından hesaplanan TEF değerleri Çizelge 1.5'de verilmiştir.

Çizelge 1.5 PAH'ların hesaplanan TEF değerleri.

PAH'lar	Nisbet and LaGoy (1992)	Larsen and Larsen (1998)	EPA (1993)
NAP	0.001	-	-
ACE	0.001	-	-
ACY	0.001	-	-
FLU	0.001	0.0005	-
PHE	0.001	0.0005	-
ANT	0.01	0.0005	-
PYR	0.001	0.001	-
FLT	0.001	0.05	-
BaA	0.1	0.005	0.1
CHY	0.01	0.03	0.001
BbF	0.1	0.1	0.1
BkF	0.1	0.05	0.01
BaP	1	1	1
DahA	5	1.1	1
IcdP	0.1	0.1	0.1
BghiP	0.01	0.02	-

Genellikle PAH'ların kanserojen potansiyelleri, ölçülen PAH konsantrasyonlarının TEF değerleri ile çarpılmasıyla hesaplanmakta ve benzo[a]piren ekivalent (BaPE) konsantrasyonlar olarak ifade edilmektedir. TEF değerleri özellikle atmosferdeki PAH'ların kanserojen potansiyellerinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Marino et al. 2000, Brown et al. 2005, Cincinelli et al. 2007). Atmosferdeki PAH'ların toplam kanserojen potansiyeline en büyük katkıyı yüksek TEF değerinden dolayı BaP yapmaktadır (Ohura et al. 2004, Tsai et al. 2004). Düşük TEF değerlerinden dolayı, BbF ve IcdP gibi atmosferde yüksek konsantrasyonlarda bulunan PAH'ların, toplam kanserojen potansiyele katkıları düşüktür. Atmosferde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasına rağmen DahA'nın, yüksek TEF

değerine sahip olmasından dolayı toplam kanserojen potansiyele katkısı yüksektir (Papageorgopoulou et al. 1999).

1.3.4 PAH'ların Fizikokimyasal Özellikleri ve Çevredeki Davranışları

PAH'lar molekül ağırlığı, erime noktası, çözünürlük ve buhar basıncı gibi fizikokimyasal özellikler bakımından önemli ölçüde farklılık gösteren bileşiklerdir. EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan PAH'ların bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 1.6'da verilmiştir.

Çizelge 1.6 PAH'ların bazı fizikokimyasal özellikleri (Mackay et al. 2006).

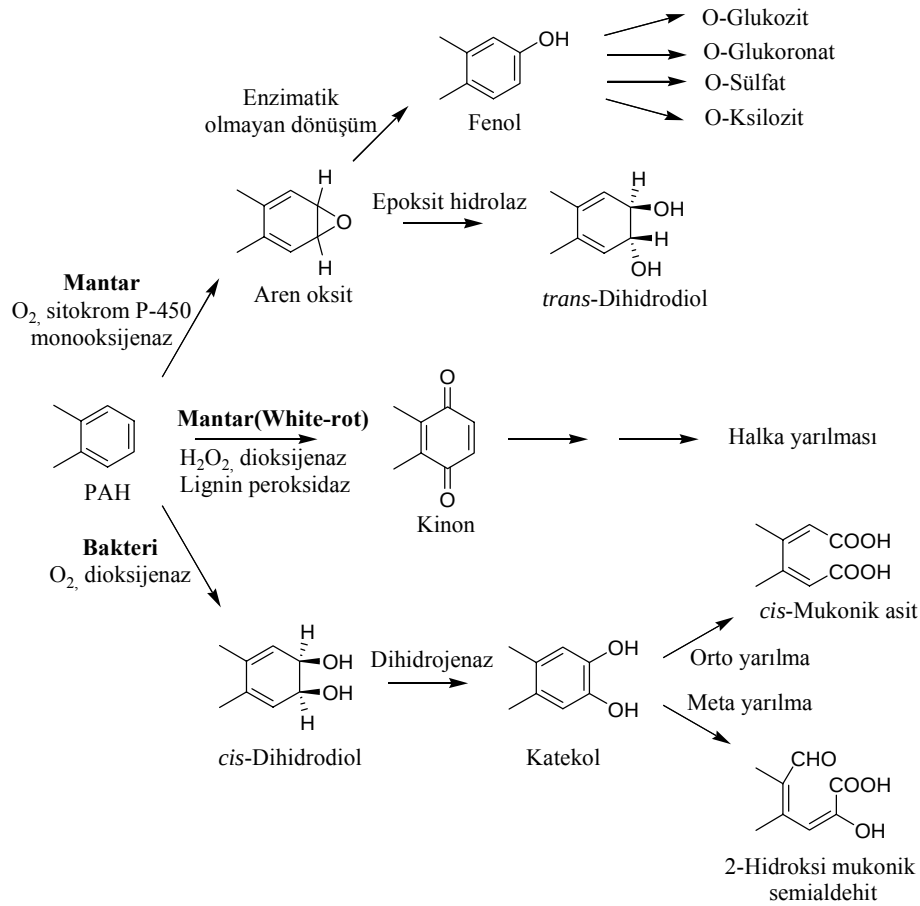
Bileşik	Molekül Kütlesi (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlüğü (mg/L)	Buhar Basıncı (Pa)	Log K _{ow} *
NAP	128,17	80,3	31	1,0.10 ⁻²	3,35
ACY	152,19	91,8	16	9,0.10 ⁻¹	4,00
ACE	154,21	93,4	3,8	3,0.10 ⁻¹	3,92
FLU	166,22	114,8	1,9	9,0.10 ⁻²	4,18
PHE	178,23	99,2	1,1	2,0.10 ⁻²	4,57
ANT	178,23	215,8	0,045	1,0.10 ⁻³	4,45
PYR	202,25	150,6	0,13	6,0.10 ⁻⁴	5,00
FLT	202,25	110,2	0,26	1,2.10 ⁻³	5,16
BaA	228,29	160,5	0,011	2,8.10 ⁻⁵	5,91
CHY	228,29	255,5	0,006	5,7.10 ⁻⁷	5,73
BbF	252,31	168,0	0,0015	5,0.10 ⁻⁸	5,78
BkF	252,31	217,0	0,0008	5,2.10 ⁻⁸	6,00
BaP	252,31	181,1	0,0038	7,0.10 ⁻⁷	5,97
DahA	278,35	269,5	0,0006	3,7.10 ⁻¹⁰	6,50
IcdP	276,33	162,0	0,00019	1,0.10 ⁻⁸	6,72
BghiP	276,33	272,5	0,00026	1,4.10 ⁻⁸	6,63

*Oktan-ol-su dağılım katsayısının logaritması.

PAH'ların fizikokimyasal özellikleri çevredeki davranışlarını önemli ölçüde etkilemektedir. İki veya üç halkalı düşük molekül ağırlıklı PAH'ların, büyük molekül ağırlıklı PAH'lara oranla sudaki çözünürlükleri ve uçuculukları daha yüksektir. PAH'lar hidrofobik bileşiklerdir ve suda çözünmek yerine daha çok partiküllere tutunma eğilimindedirler. Bu nedenle de sulu ortamlarda daha çok sedimentlerde birikirler ve bu da biyobozunmalarını yavaşlatmaktadır (Lima et al. 2005). Sedimentlerdeki PAH'ların biyobozunma oranlarının belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, düşük molekül ağırlıklı PAH'ların büyük molekül ağırlıklı PAH'lara oranla daha hızlı bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. Yaklaşık 100 günlük bekleme süresi sonunda 4 ve 5 halkalı PAH'larda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. 1 yıllık

bekleme süresi sonunda ise sırasıyla FLU % 67, PHE % 58, CHY % 25, BaP % 24, PYR % 13 ve BaA % 9 oranında bozunmaya uğramıştır (Rothermich et al. 2002).

PAH'ların çevredeki bozunmaları biyolojik, kimyasal ve fotokimyasal prosesler sonucunda meydana gelmektedir. Bakteri ve mantarlar gibi mikroorganizmalar, PAH'ları diğer organik bileşiklere veya son ürünler olarak karbondioksit ve suya dönüştürmektedir. Bakteri ve mantarların PAH'ları parçalama mekanizmaları birbirinden farklıdır (Şekil 1.5). Bakteriler genellikle PAH'ları karbon ve enerji kaynağı olarak kullanırken, mantarlar salgıladıkları enzim yardımıyla PAH'ları suda çözünür bileşiklere dönüştürürler. Mantarlar sitokrom P-450 enzim sistemi sayesinde PAH'ları okside ederek fenoller ve *trans*-dihidrodioller meydana getirirler. PAH'ların bakteriyel bozunması ise genellikle aromatik halkalardan birine dioksijenaz saldırısıyla başlar ve bir ara ürün olan katekol meydana gelir. Ardından aromatik halka hidroksil grupları arasından veya dışından parçalanır (Cerniglia 1992, Bamforth and Singleton 2005).



Şekil 1.5 PAH'ların mikrobiyal bozunması (Cerniglia 1992)

PAH'lar ayrıca biyotik olmayan prosesler sonucunda da bozunmaktadır. Özellikle atmosferdeki PAH'lar kimyasal oksidasyona ve fotokimyasal bozunmalara duyarlıdır. PAH'lar atmosferdeki ozon (O_3), NO_x , SO_x ve hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek nitro-PAH'lar gibi daha toksik bileşikler meydana getirebilirler (Lima et al. 2005). Hidroksil radikalleri oldukça kuvvetli oksidanlardır ve hidrojen atomlarını halkadan uzaklaştırmak veya halkadaki çifte bağa hidrojen katmak suretiyle aromatik bileşiklerle reaksiyona girerler. Reaksiyon mekanizması oldukça karmaşıktır ve çok sayıda ara ürün meydana gelmektedir. Reaksiyonun sonucunda ketonlar, kinonlar, aldehitler, fenoller ve karboksilli asitler meydana gelmektedir (Lundstedt 2003).

Yapılan laboratuvar çalışmaları PAH'ların güneş ışığı varlığında daha fazla kimyasal bozunmaya uğradığını göstermiştir. Yapılan bir çalışmada, evsel ısınma sonucu meydana gelen duman ve kurum örnekleri, O_3 ve NO_2 varlığında güneş ışığına maruz bırakılarak PAH'ların bozunma hızları incelenmiştir. Çalışma sonucunda güneş ışığı varlığındaki bozunma hızının karanlıktakine oranla 4 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Aynı çalışmada, PAH'ların bozunmalarına sıcaklık ve nemin etkisi de incelenmiş ve her iki değişken ile bozunma hızı arasında pozitif bir ilişkinin olduğu gözlenmiştir (Kamens et al. 1988). Bir başka laboratuvar çalışmasında, arıtılmamış yağ örnekleri 48 saat UV ışınlarına maruz bırakılmış ve PAH'ların bozunma hızları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, aromatik halkadaki alkil gruplarının artmasıyla bozunma hızının da arttığını göstermiştir (Garrett et al. 1998). Ayrıca PAH'ların bulundukları ortam da bozunma hızlarını önemli oranda etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada, uçucu küllere adsorbe olmuş PAH'ların sulu çözeltideki PAH'lara oranla bozunmaya karşı daha dirençli oldukları tespit edilmiştir. İlgili çalışmada piren içeren bir sulu çözeltinin 7,5 saat UV ışınlarına maruz bırakılmasıyla % 90'ı bozunmaya uğrarken, uçucu külde adsorbe halde bulunan pirenin 24 saat UV ışınlarına maruz bırakılmasıyla sadece % 13'ü bozunmaya uğramıştır (Korfmacher et al. 1980).

Literatür çalışmaları, PAH'ların biyolojik, kimyasal ve fotokimyasal bozunmaları sonucunda son ürün olarak ketonlar, kinonlar, dikarboksilliasit anhidritleri, kumarinler, karboksilli asitler ve fenoller gibi bileşik gruplarının meydana geldiğini göstermektedir (Akimoto et al. 1997, Mallakin et al. 2000, Rivas et al. 2000, Kanaly and Harayama 2000). Karbonil bileşikleri yüksek kararlılıklarından dolayı hidroksil veya karboksil bileşiklerine oranla çevre örneklerinde daha yaygın olarak bulunurlar (Lundstedt 2003). PAH'ların karbonil türevleri genellikle oksi-PAH'lar olarak da adlandırılırlar ve birçoğu toksik ve mutajenik özellik

gösterirler (Fernandez et al. 1992, Brooks et al. 1998). PAH'ların bir diğer bozunma ürünü ise nitro-PAH'lardır ve özellikle atmosferde gaz fazında ve partiküllerde yaygın olarak bulunurlar (Dimashki et al. 2000, Crimmins et al. 2006, Kawanaka et al. 2008). Nitro-PAH'lar taşıt eksozlarıyla doğrudan atmosfere taşınabildikleri gibi PAH'lardan fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda da oluşurlar (Marino et al. 2000, Bamford and Baker 2003). Özellikle PAH'ların gündüzleri hidroksil radikalleri, geceleri ise nitrat radikalleri ile reaksiyonları sonucunda meydana gelirler (Atkinson and Arey 1994, Vione et al. 2004). 9-nitroantrasen ve 2-nitrofloranten atmosferde bulunan en yaygın ve en yüksek konsantrasyonlu nitro-PAH'lardır. (Feilberg et al. 2001, Bamford and Baker 2003). Nitro-PAH'lar yüksek kanserojen ve mutajenik etkiye sahiptirler. Umbuzeiro et al. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, atmosferik partiküllerdeki PAH'lar, oksi-PAH'lar ve nitro-PAH'lar ayrı ayrı fraksiyonlara ayrılarak mutajenik aktiviteleri ölçülmüş ve nitro-PAH fraksiyonunun en yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Buna rağmen aynı çalışmada oksi-PAH'ların DNA ile bağ oluşturma potansiyelinin ise, nitro-PAH'lara oranla 3 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

1.3.5 Atmosferdeki PAH'lar

Atmosferdeki PAH'lar partikül ve gaz fazları arasında dağılım gösterirler. PAH'ların fazlar arasındaki dağılımları ortam sıcaklığına, bağıl neme, bileşiklerin konsantrasyonlarına ve fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak değişim gösterir. İki ve üç halkalı PAH'lar çoğunlukla gaz fazında bulunurlar. Dört halkalı PAH'lar, gaz ve partikül fazlarının her ikisinde de dağılım gösterirken, beş veya daha fazla sayıda halka içeren PAH'ların tamamına yakını partikül fazında bulunur (Goss and Schwarzenbach 1998, Mastral and Callen 2000). Özellikle NAP, FLU ve PHE gibi yüksek uçuculuğa sahip bileşikler gaz fazında yüksek miktarlarda bulunurlar ve bu bileşikler zayıf kanserojen etkilere sahip olmalarına rağmen atmosferdeki diğer kirleticilerle reaksiyona girerek daha toksik türevlerine dönüşebilirler (Park et al. 2002b). PAH'ların partikül ve gaz fazı dağılımlarına farklı bölgelerden örnekler Çizelge 1.7'de verilmiştir.

Atmosferdeki PAH'ların konsantrasyonları bir bölgeden diğerine önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Yapılan ölçümler, evsel ısınmanın, trafiğin ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerdeki PAH konsantrasyonlarının kırsal kesimlere oranla çok daha yüksek olduğunu göstermektedir (Fang et al. 2004a, Gigliotti et al. 2005, Taşdemir and Esen 2007).

PAH konsantrasyonları ayrıca mevsimlere göre de önemli değişim göstermektedir. Dispersiyonun ve atmosferik reaksiyonların daha az olduğu ve soğuktan dolayı evsel ısınmanın daha fazla meydana geldiği kış mevsiminde PAH konsantrasyonları en yüksek seviyelere ulaşmaktadır (Ravindra et al. 2008).

Çizelge 1.7 PAH'ların farklı bölgelere göre partikül ve gaz fazlarındaki konsantrasyonları (ng/m³).

PAH'lar	Seoul Kore ^a		Taichung Tayvan ^b		Roma İtalya ^c		Birmingham İngiltere ^d	
	P	G	P	G	P	G	P	G
NAP	0.14	11.09	1.0	183.0	12	687	0.69	12.55
ACE	0.21	3.14	0.9	41.1	2.2	57	1.60	11.86
ACY	0.12	7.26	2.6	75.4	4.6	39	0.61	14.79
FLU	0.26	6.20	2.1	69.4	0.9	18	1.06	12.59
PHE	1.46	15.03	1.5	59.7	7.2	71	1.08	23.03
ANT	0.18	2.52	1.1	61.4	0.5	5.6	0.39	4.10
PYR	2.25	10.31	2.8	34.6	9.2	7.6	2.36	35.68
FLT	2.27	5.83	4.0	41.3	3.5	18	1.17	11.19
BaA	1.82	0.80	0.9	15.4	1.4	0.4	1.48	4.11
CHY	2.78	0.84	2.2	13.8	3.9	0.5	2.21	4.48
BbkF	4.89	TE	4.7	7.9	6.8	0.7	2.99	0.37
BaP	2.55	TE	1.5	4.6	2.4	0.3	0.73	0.08
DahA	0.55	TE	5.2	1.1	TE	TE	0.78	0.05
IcdP	3.59	TE	1.9	3.9	1.6	TE	1.95	0.01
BghiP	3.21	TE	2.0	2.7	2.4	0.5	1.91	0.06

^aPark et al. 2002b, ^bFang et al. 2004a, ^cPossanzini et al. 2004, ^dHarrison et al. 1996.

P: Partikül fazı, G: Gaz fazı, TE: Tespit edilemedi

Partikül fazındaki PAH'lar, partikül boyutuna bağlı olarak dağılım gösterirler. Boyutları 2.5 µm'den küçük olan partiküller birim kütle başına daha geniş yüzey alanına sahip olduklarından büyük partiküllere oranla daha fazla PAH adsorplama kapasitesine sahiptir (Sheu et al. 1997, Yang et al. 2006). Guo et al. (2003) tarafından yapılan çalışmada PM₁₀ fraksiyonundaki toplam PAH'ların büyük çoğunluğu (% 76-84) PM_{2.5} fraksiyonunda tespit edilmiştir. Ohura et al. (2004) tarafından yapılan çalışmada, toplam PAH'ların % 80'inden fazlasının PM_{2.5} fraksiyonunda bulunduğu belirlenmiştir. Kume et al. (2007) tarafından yapılan çalışmada ise partiküllerdeki PAH'ların tamamına yakını PM_{2.5} fraksiyonunda tespit edilmiştir. PAH'ların farklı bölgelerdeki partikül boyut dağılımları Çizelge 1.8'de verilmiştir.

Çizelge 1.8 PAH'ların farklı bölgelerdeki partikül boyut dağılımları (ng/m³).

PAH'lar	Nanjing Çin ^a		Hung Hom Hong Kong ^b		Thessaloniki Yunanistan ^c		Roma İtalya ^d	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM ₁₀	TSP
ACE	1.77	2.12	TE	TE	TE	TE	TE	TE
ACY	2.61	3.05	TE	TE	TE	TE	TE	TE
FLU	1.27	1.79	0.16	0.21	TE	TE	TE	TE
PHE	3.48	4.99	0.47	0.55	1.81	0.08	TE	TE
ANT	0.41	0.52	0.15	0.11	0.30	0.01	TE	TE
PYR	4.55	6.26	3.84	5.13	10.87	0.18	1.05	1.33
FLT	5.95	8.11	3.79	4.77	6.15	0.12	0.93	1.17
BaA	2.79	3.76	0.98	1.06	1.85	0.02	1.21	1.27
CHY	6.53	9.09	2.60	3.40	3.12	0.05	2.54	2.79
BbF	8.15	11.4	9.10	10.96	2.77	0.04	4.25	4.49
BkF	6.01	8.20	0.58	0.40	1.28	0.02	1.06	1.19
BaP	4.17	5.75	2.54	2.13	2.91	0.03	1.56	1.73
DahA	1.74	2.19	2.39	7.99	0.67	0.01	0.32	0.35
IcdP	5.76	8.23	4.63	4.93	2.53	0.04	2.65	2.98
BghiP	7.39	10.5	2.73	2.90	6.58	0.10	4.73	5.04

^aWang et al. 2006, ^bGuo et al. 2003, ^cManoli et al. 2002, ^dCecinato et al. 1999.

TSP: Toplam asılı Partikül, TE: Tespit edilemedi

1.3.6 Atmosferdeki PAH'ların Analizleri

Atmosferdeki PAH'ların analizleri genel olarak örneklerin toplanması, toplanan örneklerden PAH'ların ekstraksiyonu, temizleme proseslerinin uygulanması ve kromatografik analiz basamaklarını içermektedir.

1.3.6.1 Örneklerin Toplanması

Atmosferde partikül ve gaz fazlarında dağılım gösteren PAH'lar için genel olarak pasif ve aktif örnekleme sistemleri kullanılmaktadır. Pasif örnekleme sistemleri özellikle gaz fazındaki PAH'lar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Pasif örnekleme sistemleri disk veya silindirik tüp şeklindedirler. Pasif örneklemede organik kirleticiler ortam havasından adsorpsiyon yöntemi ile toplanmaktadır. Atmosferdeki organik kirleticiler için pasif örneklemede genellikle yarı geçirgen membran malzemeler (Ockenden et al. 1998, Lohmann et al. 2001, Söderström et al. 2005), poliüretan köpük (PUF) diskler (Jaward et al. 2005, Bohlin et al. 2008) ve Amberlit XAD (stiren-divinil benzen) adsorban reçineler (Wania et al. 2003) kullanılmaktadır. Kolay uygulanabilir olması ve elektrik enerjisi gerektirmemesinden dolayı pasif örnekleme tekniği uzun dönemli hava kalitesi izleme çalışmalarında tercih edilmektedir (Söderström et al. 2005). Son yıllarda PAH'ların ve atmosferdeki diğer bazı organik kirleticilerin

konsantrasyonlarının izlenmesinde yosun, liken, ağaç kabuğu ve çam iğneleri gibi bazı bitki materyalleri de kullanılmaktadır (Holoubek et al. 2000, Ötvös et al. 2004, Domeno et al. 2006). Bu materyallerin kullanıldığı yöntemler, maliyetleri düşük olduğundan ve geniş alanlara kolaylıkla uygulanabildiklerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Ötvös et al. 2004).

Aktif örnekleyicilerde, pasif örnekleyicilerin aksine hava örneği bir pompa aracılığı ile kimyasal veya fiziksel bir ortamdan geçirilir ve bu işlem için elektrik enerjisine ihtiyaç duyulur. Örneklenen hava hacminin yüksek olması hassasiyeti artırmaktadır. Aktif örnekleyicilerin bazıları, pasif örnekleyicilerden daha karmaşık ve daha pahalı olmalarına rağmen işletilmesi daha kolay olup elde edilen sonuçlar güvenilirdir (Yeşilyurt ve Akcan 2001). Partikül ve gaz fazlarındaki PAH'lar için çoğunlukla yüksek hacimli örnekleyiciler kullanılmaktadır. Bu örnekleyiciler kullanılarak yapılan örneklemede, havadaki asılı partiküller bir filtre üzerinde toplanırken, gaz fazı bileşenleri ise PUF veya Amberlit XAD adsorban reçineler üzerinde toplanmaktadır (Park et al. 2001, Fernandez et al. 2002, Esen et al. 2008). Yüksek hacimli örnekleyicilerle yapılan örneklemler halen daha en çok tercih edilen yöntemler olmalarına rağmen bazı sınırlamaları vardır (Wauters et al. 2008). Bu yöntemlerle yapılan örnekleme sırasında, partikül fazındaki uçuculuğu yüksek bazı organik maddeler yüksek hızdaki hava akışının etkisiyle gaz fazına transfer olabilmektedir. Tersine gaz fazındaki organik maddeler de örnekleme sırasında hava akışıyla beraber filtre yüzeylerine ve partiküllere adsorbe olabilmektedir. Örnekleme sırasındaki bu sınırlamalardan dolayı denuder örnekleme sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemlerde ilk olarak gaz fazındaki organik maddeler difüzyonla iç yüzeyi katı sorbent kaplı denuder tüplerde tutulmakta ve ardından partiküller filtre üzerinde toplanmaktadır. Filtrenin devamına eklenen bir adsorban tuzakla da partikül fazındaki uçucu organik maddelerin kaçıışı engellenmektedir (Turpin et al. 2000).

Özel boyutlu partikül fraksiyonlarındaki (PM_{2.5} ve PM₁₀) PAH'lar için boyut seçici örneklem girişi bulunan yüksek veya düşük hacimli örnekleyiciler kullanılmaktadır (Guo et al. 2003, Kirso et al. 2006). PM_{2.5} ve PM₁₀ partikül fraksiyonları, uygun örneklem girişi sayesinde kurulan iki farklı sistemle toplanabilmektedir. Ayrıca tek bir sistemle PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} partikül fraksiyonlarının ayrı filtreler üzerinde toplanmasına imkan sağlayan dichotomous örnekleyiciler de mevcuttur (Fang et al. 2005).

1.3.6.2 PAH'ların Ekstraksiyonu

Katı örneklerdeki PAH'ların ekstraksiyonunda çok sayıda ekstraksiyon tekniği kullanılmaktadır. Sokslet ekstraksiyonu (Luque de Castro and Garcia-Ayuso 1998), ultrasonik ekstraksiyon (Banjoo and Nelson 2005), mikrodalga esaslı ekstraksiyon (Criado et al. 2004, Villar et al. 2004), hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (Richter et al. 1996, Kirso et al. 2006) ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu (Hawthorne et al. 2000) bu tekniklerden en önemlileridir. Kullanılan bu tekniklerin her birinin kendi avantaj ve dezavantajları mevcuttur.

Sokslet ekstraksiyonu katı örnekler için uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin maliyetinin düşük olması, örneğin defalarca temiz çözücü ile temas etmesi, uygulanmasında uzmanlık gerektirmemesi, büyük miktarlarda örneklerin ekstraksiyonuna imkan tanınması ve ekstraksiyonun ardından süzme işlemine ihtiyaç duyulmaması tekniğin avantajlı yönleridir. Uygulamanın çok zaman alması, fazla çözücü gerektirmesi ve ekstraksiyonun ardından uçurma basamağına ihtiyaç duyulması ise sokslet ekstraksiyonunun dezavantajlarıdır (Luque de Castro and Garcia-Ayuso 1998). Dezavantajlarına rağmen sokslet ekstraksiyon tekniği partiküllerdeki ve adsorban (PUF, amberlit XAD gibi) materyallerdeki PAH'ların ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılmaktadır (Harrison et al. 1996, Park et al. 2001, Harrad et al. 2003, Tsapakis and Stephanou 2005a, Liu et al. 2007, Vasilakos et al. 2007, Esen et al. 2008).

Ultrasonik ekstraksiyon tekniği özellikle partikül fazındaki PAH'ların ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Omar et al. 2002, Park et al. 2002b, Ohura et al. 2004, Lee et al. 2006, Hien et al. 2007). Bu teknikte partiküllerin yüksek frekanslı ses dalgalarına maruz bırakılmasıyla PAH'ların organik çözücüye geçişi sağlanmaktadır. İşlem birkaç kez tekrarlandığından çözücü kullanımı sokslet ekstraksiyonunda olduğu gibi fazladır ancak zamandan tasarruf sağlanmaktadır.

Mikrodalga esaslı ekstraksiyon tekniğinde, ekstraksiyon çözücüsü mikrodalga enerjisi ile ısıtılmaktadır. Mikrodalga enerjisi 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip elektromanyetik radyasyondur. Mikrodalga enerjisi ile ısıtma işleminin yapılabilmesi için kullanılan çözücünün veya çözücü karışımının polar özelliğinin bulunması gerekmektedir. Mikrodalga esaslı ekstraksiyon tekniği iki farklı sistemle gerçekleştirilmektedir. En yaygın sistem, sıcaklık ve basıncın kontrol edilebildiği kapalı bir kap içerisinde yapılan kapalı sistem

ekstraksiyonudur. Diğer yöntem ise atmosferik basınç altında açık kap içerisinde gerçekleştirilmektedir (Eskilsson and Björklund 2000). Mikrodalga esaslı ekstraksiyon tekniği partiküllerdeki PAH'ların ekstraksiyonunda başarıyla uygulanmaktadır (Karthikeyan et al. 2006, Aviles et al. 2007).

Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu, yüksek sıcaklık ve basınç altında (100 °C ve 2000 psi) organik maddelerin katı örneklerden ekstraksiyonunda kullanılan bir tekniktir. Basınçlı çözücü ekstraksiyonu olarak da bilinen bu teknikte yüksek sıcaklıkla birlikte çözücünün viskozitesi ve yüzey gerilimi azalmakta ve çözücü katı içine daha iyi nüfuz etmektedir. Bu da ekstraksiyon verimini artırmaktadır. Uygulanan yüksek basınç ile de çözücünün kaynama noktasında sıvı halde kalması ve katı içine nüfuz etmesi sağlanmaktadır (Dean 2003). Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyon tekniği ile partiküllerdeki PAH'lar yüksek verimle ekstrakte edilmektedir (Rehwagen et al. 2005, Ravindra et al. 2006, Albinet et al. 2006, Yusa et al. 2006, Boonyatumanond et al. 2007).

Süperkritik sıvı ekstraksiyonu tekniğinde organik çözücüler yerine süperkritik sıvı özelliği gösteren maddeler kullanılmaktadır. Bazı maddeler kritik sıcaklık ve kritik basınç noktasının üzerinde süperkritik sıvı özelliği gösterirler. Süperkritik sıvıların fizikokimyasal özellikleri, sıvılarla gazların özellikleri arasındadır. Bu özellik süperkritik sıvıların daha etkin bir çözücü olmasını sağlamaktadır. Süperkritik sıvılar, düşük yüzey gerilimine ve viskoziteye sahip olduklarından gözenekli katılara daha kolay girebilmektedir. Süperkritik sıvı ekstraksiyonunda çözücü olarak kolayca bulunabilmesi, maliyetinin düşük olması ve toksik etkisinin olmaması nedeniyle karbondioksit (CO₂) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca düşük kritik sıcaklığa (31 °C) ve orta dereceli kritik basınca (74.8 atm) sahip olması diğer çözücüler içerisinde CO₂'i önemli kılmaktadır (Dean 2003).

Katı örneklerdeki organik maddelerin ekstraksiyonunda kullanılan tekniklerin bazı özelliklerine göre karşılaştırılması Çizelge 1.9'da verilmiştir.

Çizelge 1.9 Katı örneklerdeki organik maddelerin ekstraksiyonunda kullanılan tekniklerin karşılaştırılması (Dean 2003).

Ekstraksiyon metodu	Örnek miktarı	Maliyet	Ekstraksiyon süresi	Çözücü kullanımı	EPA metodu
Sokslet ekstraksiyonu	10 g	Düşük	6-24 saat	150-300 mL	EPA 3540
Ultrasonik ekstraksiyon	1-5 g	Düşük-Orta	5-15 dakika	50-100 mL	EPA 3550
Mikrodalga esaslı ekstraksiyon	2-5 g	Orta	20 dakika	25-45 mL	EPA 3546
Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu	30 g'dan az	Yüksek	12 dakika	25 mL	EPA 3545
Süperkritik sıvı ekstraksiyonu	1-10 g	Yüksek	30 dakika-1 saat	20 mL	EPA 3561

1.3.6.3 Temizleme Basamağı

Ekstraksiyon sırasında PAH'larla birlikte organik çözücüye geçen farklı türden organik maddelerin ve istenmeyen safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması ve kromatografik performansın artırılması amacıyla, kromatografik analiz öncesinde temizleme basamağına ihtiyaç duyulmaktadır (Madoulet et al. 2000, Fuoco et al. 2005). Bu amaçla temizleme basamağında en çok kolon kromatografisi tekniği ve kolon dolgu maddesi olarak da silika jel, alumina ve florosil kullanılmaktadır (Moret and Conte 2000). Ayrıca bu teknikte ortamdaki suyun uzaklaştırılması amacıyla kolon dolgu maddesine ilave olarak susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) kullanılmaktadır. Silika jel ile temizleme işlemi partikül ve gaz fazlarındaki PAH'ların kromatografik analizleri öncesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Cortes et al. 2000, Tsapakis and Stephanou 2005a, Sienna et al. 2005, Banjoo and Nelson 2005, Wu et al. 2007, Vasilakos et al. 2007, Zencak et al. 2007).

Temizleme basamağı ayrıca ekstraksiyonla organik çözücüye alınan farklı türden organik maddelerin fraksiyonlara ayrılması amacıyla da kullanılmaktadır. Herhangi bir örnekten tek bir ekstraksiyon işlemiyle organik çözücüye alınan PAH'lar ve poliklorlu bifeniller (PCB) kolon kromatografisi yöntemiyle ayrılarak kromatografik analizleri yapılmaktadır (O'Keefe et al. 1997, Madoulet et al. 2000, Jang and Li 2001, Wolska 2002). Benzer şekilde PAH'lar ve

oksi-PAH'lar da tek bir ekstraksiyon işlemi ve temizleme basamağının ardından ayrı ayrı analiz edilebilmektedir (Cecinato et al. 1999, Lundstedt 2003).

1.3.6.4 Kromatografik Analiz

Çevre örneklerindeki PAH'ların kromatografik analizleri için birçok analitik teknik kullanılmaktadır. Alev iyonlaştırma dedektörlü gaz kromatografisi (GC-FID) (Vu-Duc et al. 1995, Wei 1996, Tavares et al. 2004, Sharma et al. 2007), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) (Bourotte et al. 2005, Karthikeyan et al. 2006, Yusa et al. 2006), UV dedektörlü yüksek-performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV) (Pino et al. 2001, Rehwagen et al. 2005, Pekey et al. 2007), floresans dedektörlü yüksek-performans sıvı kromatografisi (HPLC-FL) (Williamson et al. 2002, Miede et al. 2003, Villar et al. 2004, Hien et al. 2007) ve sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi (LC-MS) (Marvin et al. 1999, Takino et al. 2001, Itoh et al. 2006, Delhomme et al. 2008) en çok kullanılan teknikler olarak göze çarpmaktadır. Kullanılan GC ve HPLC tekniklerinin birbirlerine göre bazı üstünlük ve yetersizlikleri mevcuttur.

Gaz kromatografisi ilk geliştirilen kromatografik ayırma tekniklerinden biri olup yüksek ayırma gücüne sahip olması, geniş konsantrasyon aralığında analiz yapılmasına imkan sağlaması, hassas ve doğru sonuçlar elde edilmesi gibi üstünlüklerinden dolayı hala geçerliliğini korumaktadır (Poster et al. 2006). GC tekniği, PAH'ların analizinde ilk olarak 1960'lı yılların başında kullanılmaya başlanmış ve tekniğin hızla geliştirilmesiyle beraber günümüzde bu bileşikler için standart bir metot haline gelmiştir (Lee 2001). Ancak tekniğin PAH'lar için bazı sınırlamaları mevcuttur. Karbon atomu sayısı 24'ten fazla olan PAH'ların uçuculuklarının az olması nedeniyle GC ile analizleri güçleşmektedir (Santos and Galceran 2002). Bazı PAH'lar ise, GC ile analizleri sırasında yüksek sıcaklıktan dolayı bozunabilmektedir. Bunun dışında benzo[b]floranten ve benzo[k]floranten gibi izomerik PAH'ların GC ile ayrılması oldukça zordur (Lee 2001).

PAH'ların GC ile analizlerine en elverişli kolonlar, iç yüzeyleri metilpolisiloksan veya fenil metilpolisiloksan gibi apolar sabit fazlar ile kaplanmış kapiler kolonlardır (Santos and Galceran 2002). Ayrıca geliştirilen sıvı kristal sabit fazlar, özellikle izomerik PAH'ların ayrılmasında başarılı sonuçlar vermektedir (Lee 1995).

PAH'ları ve bozunma ürünlerini içeren kompleks karışımların analizinde ve bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında GC-MS en güçlü tekniktir. Çevre örneklerindeki PAH'ların belirlenmesinde en çok kuadrupol GC-MS kullanılmaktadır. Bu tekniğin seçilmiş iyon izleme (SIM) modunda çalıştırılmasıyla çok düşük konsantrasyondaki PAH'lar için hassas ve doğru sonuçlar elde edilmektedir (Poster et al. 2006). PAH'lar, düşük parçalanma ve şiddetli moleküler iyon piki verdiklerinden dolayı iyonlaştırma tekniği olarak elektron çarpması (EI) tekniği daha çok tercih edilmektedir. Ancak bazı izomerik PAH'ların ayırt edilmesinde pozitif kimyasal iyonlaştırma tekniği daha başarılı sonuçlar vermektedir (Santos and Galceran 2002).

HPLC tekniği uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen PAH'ların analizleri için GC tekniğine alternatif olarak kullanılmaktadır (Boer and Law 2003). HPLC ile PAH'ların analizinde daha çok ters faz ayırma tekniği kullanılmaktadır. Bu ayırma tekniğinde kullanılan sabit faz apolar, hareketli faz ise polardır. PAH'ların analizlerinde oktadesil silika (C₁₈) dolgulu kolonlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Vo-Dinh et al. 1998). HPLC kolonlarının büyük çoğunluğu 10-30 cm arasındadır. Kolonlarının iç çapı çoğunlukla 4-10 mm ve yaygın olarak kullanılan birçok dolgu maddesinin tanecik büyüklüğü 5-10 µm arasındadır. Günümüzde en yaygın kullanılan kolonlar, 25 cm uzunluğunda 4,6 mm iç çapında ve 5 µm tanecik büyüklüğüne sahip dolgu maddesi doldurulmuş kolonlardır. Son yıllarda üreticiler daha küçük boyutlarda, yüksek hızlı ve yüksek performanslı kolonlar üretmektedir. HPLC analizlerinde genellikle analitik kolonun önüne boyu daha kısa olan bir kolon yerleştirilmektedir. Bu kolonun görevi partikül haldeki maddeleri ve çözücü içindeki yabancı maddeleri tutmaktır. Emniyet kolonu adı verilen bu kolonlardaki dolgu maddesinin bileşimi analit kolonunkine benzerdir. Emniyet kolonu kirlendiği zaman yenisi ile değiştirilerek analit kolon korunmaktadır.

HPLC'de en çok tercih edilen dedektörler UV, floresans ve kırılma indisi dedektörleridir. 1982 yılında sıvı kromatografisinin önemli rol oynadığı makalelerde yapılan inceleme, çalışmaların % 71'inin UV dedektörü ile, % 15'inin floresansla, % 5,3'ünün kırılma indisi dedektörü ile yapıldığını ortaya koymaktadır (Zhang 2007). Ayrıca bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasındaki avantajları nedeniyle yakın geçmişte kullanılmaya başlanan kütle dedektörlü sıvı kromatografisi (LC-MS) tekniğinin birçok alandaki kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır.

PAH bileşikleri, UV radyasyonunu kuvvetli olarak absorpladıklarından, bu bileşiklerin analizlerinde UV dedektörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. PAH'lar çok geniş dalga boyu aralığında absorpsiyon yaptıklarından bu bileşikler için dalga boyu programlanabilen UV dedektörleri daha uygundur. PAH'ların teşhis edilmesinde daha doğrulayıcı bilgiler sağladığından, fotodiyot-serili UV dedektörlerinin kullanımları giderek yaygınlaşmaktadır (Villar et al. 2004, Filipkowska et al. 2005, Buseti et al. 2006, Danyi et al. 2009). Bu tip dedektörlerle, bileşiklerin farklı dalga boylarındaki absorpsiyonları eş zamanlı olarak ve hızlı bir biçimde ölçülebilmektedir. Bir bileşiğe ait iki farklı dalga boyunda eş zamanlı olarak belirlenen piklerin absorpsiyon oranı, pik saflığının doğrulanmasına da olanak sağlamaktadır (Lee 2001).

Floresans dedektörü, yüksek hassaslık ve seçicilik gibi özelliklerinden dolayı, PAH'ların tayin edilmesinde UV dedektörüne göre daha iyi sonuçlar sağlamaktadır. Özellikle floresans dedektörünün yüksek seçicilik özelliğinden dolayı, analiz öncesinde bazı temizleme basamaklarının yapılmasına gerek duyulmamaktadır. Floresans dalga boylarının PAH bileşiklerine göre programlanabilmesi, analizi yapılan numunedeki safsızlıkların etkilerinin azalmasına ve bu da seçiciliğin artmasına neden olmaktadır (Lee 2001). Literatürdeki bazı çalışmalarda, PAH'ların floresans dedektörü kullanılarak yapılan analizlerinde her bir PAH bileşiği için kullanılan eksitasyon ve emisyon dalga boyları Çizelge 1.10'da verilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalar, PAH'ların tayin edilmesinde UV dedektörüne oranla floresans dedektörünün hassasiyetinin çok daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır (Chen et al. 1996, Villar et al. 2004, Moreno et al. 2007). Chen et al. (1996) tarafından yapılan çalışmada, et ürünlerindeki PAH'ların tayininde floresans dedektörünün UV dedektörüne oranla 20-320 kat daha hassas olduğu rapor edilmiştir. PAH'ların HPLC ile analizlerinde floresans en uygun dedektör olmasına rağmen ACY'nin zayıf floresans özelliğinden dolayı floresans dedektörü ile analizi yapılamamaktadır. Bu bileşiğin tayini düşük hassasiyetle de olsa UV dedektörü kullanılarak yapılabilmektedir (Lee 2001).

Çizelge 1.10 PAH'ların floresans ile yapılan analizlerinde kullanılan eksitasyon ve emisyon dalga boyları.

PAH'lar	Harrison et al. 1996		Williamson et al. 2002		Capelo et al. 2005		Busetti et al. 2006	
	λ_{ek}	λ_{em}	λ_{ek}	λ_{em}	λ_{ek}	λ_{em}	λ_{ek}	λ_{em}
NAP	270	333	280	355	280	330	260	340
ACE	245	350	280	355	280	330	260	340
FLU	245	350	280	355	280	330	260	340
PHE	297	340	280	355	246	370	260	392
ANT	295	430	250	420	250	375	260	392
PYR	260	430	250	420	270	390	260	392
FLT	260	430	250	420	280	420	260	432
BaA	260	430	270	390	265	380	260	392
CHY	260	430	270	390	265	380	260	392
BbF	297	430	290	410	290	430	260	432
BkF	297	430	290	410	290	430	260	432
BaP	297	430	290	410	290	430	260	432
DahA	297	430	290	410	290	410	260	432
IcdP	297	430	300	465	300	500	260	520
BghiP	297	430	300	465	290	410	260	432

λ_{ek} : Eksitasyon dalga boyu (nm)

λ_{em} : Emisyon dalga boyu (nm)

1.3.7 PAH'ların Kaynak Analizleri

1.3.7.1 Diagnostik Oranlar

Bazı spesifik PAH'ların konsantrasyon oranları emisyon kaynaklarının karakterize edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu konsantrasyon oranları diagnostik oranlar olarak adlandırılmaktadır. IcdP / (IcdP+BghiP), FLT / (FLT + PYR), ANT / (ANT+PHE), BaA / (BaA+CHY), BaP / BghiP emisyon kaynaklarının belirlenmesinde en sık kullanılan diagnostik oranlardır (Martinis et al. 2002, Bourotte et al. 2005, Zhou et al. 2005, Mandalakis et al. 2005). Literatürdeki birçok çalışmada, IcdP / (IcdP+BghiP) oranı için 0.56'ya yakın olan değerler kömürün yanmasından kaynaklanan emisyonlar olarak değerlendirilmektedir (Pio et al. 2001, Mandalakis et al. 2005, Zhou et al. 2005, Fang et al. 2006a). ANT / (ANT+PHE) oranı için 0,1'den büyük olan değerler yine kömür yanması, 0.1'den küçük olan değerler ise taşıt eksozları ile ilişkilendirilmektedir (Yunker et al. 2002, Vasilakos et al. 2007). Literatürdeki bazı diagnostik oranlar ve emisyon kaynakları Çizelge 1.11'de verilmiştir.

Çizelge 1.11 Literatürdeki bazı diagnostik oranlar ve emisyon kaynakları.

	IcdP (IcdP + BghiP)	FLT (FLT + PYR)	ANT (ANT + PHE)	BaP BghiP	BaA (BaA + CHY)
Kömür yanması	0,56 ^a	> 0,5 ^{c,d}	> 0,1 ^d	0,9-6,6 ^{ef}	> 0,35 ^d
Taşıt Eksozları	0,18-0,40 ^{a,b}	0,4-0,5 ^{b,c,d}	< 0,1 ^d	0,3-0,44 ^f	0,2-0,35 ^d
Odun Yanması	0,62 ^a	> 0,5 ^c			0,43 ^g
Kok üretimi				5,1 ^e	

^aPio et al. 2001 , ^bKavouras et al. 1999 , ^cZencak et al. 2007 , ^dYunker et al. 2002 , ^eSimcik et al. 1999 , ^fWu et al. 2007 , ^gMantis et al. 2005.

1.3.7.2 Faktör Analizi

Faktör analizi, birbiriyle ilişkili veri yapılarını birbirinden bağımsız ve daha az sayıda yeni veri yapılarına dönüştürmek, bir oluşumu ya da olayı açıkladıkları varsayılan değişkenleri gruplayarak ortak faktörleri ortaya koymak ve bir oluşumu etkileyen değişkenleri gruplamak amacıyla başvurulmuş bir yöntemdir. Faktör analizinin değişken sayısını azaltmak ve değişkenler arasındaki ilişkilerden yararlanarak bazı yeni yapılar ortaya çıkarmak gibi iki temel amacı bulunmaktadır. Faktör analizi STATİSTİCA, MİNİTAB VE SPSS gibi paket programlar kullanılarak yapılır ve değişkenleri ifade eden katsayıların bulunduğu bir faktör matrisi elde edilir. Bu katsayılar faktör yükleri olarak adlandırılıp, değişkenlerle faktörler arasındaki korelasyonları temsil eder. Mutlak değer olarak faktör yükünün büyüklüğünün artması, değişken ile faktör arasındaki ilişkinin artması olarak değerlendirilir. Faktör analizinde uygun faktör sayısının belirlenmesi önemli bir konudur ve farklı kriterlere göre belirlenir. Kaiser kriterine göre özdeğeri 1’den büyük olan faktörlerin belirlenmesi yaygın olarak uygulanmaktadır. Özdeğer, her bir faktörün faktör yüklerinin kareleri toplamı olup, her bir faktör tarafından açıklanan varyansın hesaplanmasında ve faktör sayısına karar vermede kullanılan bir katsayıdır. Özdeğer yükseldikçe, faktörün açıkladığı varyans da yükselir. Faktör analizinde bir diğer önemli konu da faktör döndürme işlemidir. Bazen orijinal faktör yüklerinden bilgi elde edilmesi zor olabilir. Bu nedenle faktör yapısını daha basit hale getirmek için onları belirli bir açı ile döndürmek uygun olur. Bu amaçla en çok tercih edilen varimax döndürme işlemidir (Özdamar 2004).

PAH’ların kaynaklarının belirlenmesinde faktör analizi yaygın olarak kullanılmaktadır. Analiz sonucunda ANT, PHE, FLT, PYR, BaA ve CHY gibi PAH’ların yüksek faktör yüküne

sahip olması, kömürün yanması sonucu meydana gelen emisyonlar olarak değerlendirilmektedir (Harrison et al. 1996, Simcik et al. 1999, Kulkarni and Venkataraman 2000, Sharma et al. 2007). Yüksek faktör yüküne sahip BbF, BaP, BghiP ve IcdP taşıt eksozlarından (benzin + dizel) kaynaklanan emisyonlar olarak teşhis edilmektedir (Harrison et al. 1996, Simcik et al. 1999, Larsen and Baker 2003, Li et al. 2006, Bixiong et al. 2006). Bunların yanında ANT, PHE, FLT ve PYR odun yanması ile ANT, PHE, BaP ve BghiP ise kok üretimi ve diğer sabit yanma kaynakları ile ilişkilendirilmektedir (Larsen and Baker 2003, Guo et al. 2003).

1.4 ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Bu çalışmanın amacı, Zonguldak atmosferindeki PAH'ların partikül ve gaz fazı konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri ve kaynaklarının belirlenmesinin yanında PM konsantrasyonları ve meteorolojik parametrelere bağlı olarak PAH içeriklerinin tahmin edilmesidir. Bu çalışma, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri bulunan PAH'ların Zonguldak atmosferindeki seviyelerinin detaylı olarak araştırıldığı ilk çalışma olması bakımından önem taşımaktadır. Bu tür çalışmaların yaygınlaşması, insan sağlığının korunması ile ilgili tedbirlerin alınmasında ve hava kalitesi ile ilgili yönetmeliklerin düzenlenmesinde yol gösterici olması bakımından da ayrıca önemlidir.

BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

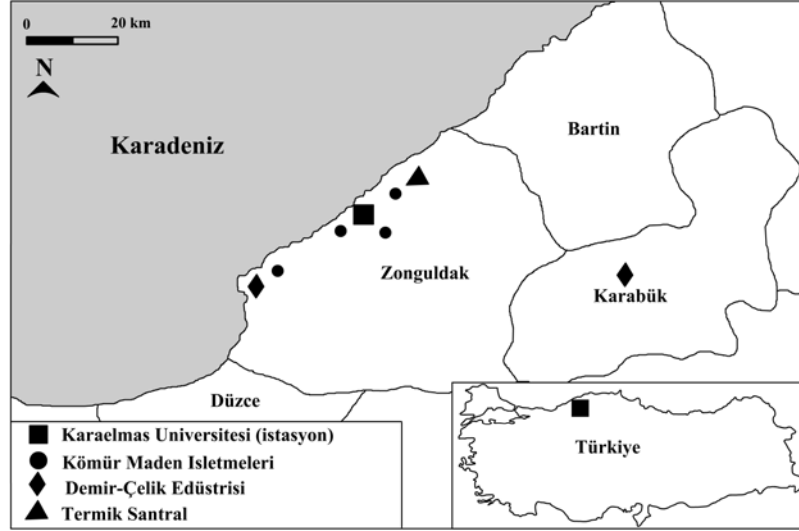
2.1 ÖRNEKLEME BÖLGESİ

Zonguldak, 3.481 km²'lik yüzölçümüyle Batı Karadeniz Bölgesi'nde, Karadeniz'e batı ve kuzeyden kıyısı olan bir ildir. Şehir merkezinin yüzölçümü ise 637 km²'dir. Çok engebeli bir arazi yapısına sahip olan il toprakları orta yükseklikteki dağlık alanlardan oluşmaktadır. Zonguldak ili ılıman Karadeniz ikliminin etkisi altındadır. Her mevsimi yağışlı ve ılık olan Zonguldak'ta kurak mevsime rastlanılmamaktadır. 2007 yılı genel nüfus sayımına göre ilin toplam nüfusu 615.890 ve şehir merkezinin toplam nüfusu 107.354'dür. Bölgenin en önemli geçim kaynağı kömür madenciliğidir. Bugüne kadar yapılan araştırma ve hesaplamalara göre 2007 yılı sonu itibarıyla bölgede, 541 milyon tonu görünür olmak üzere 1.328 milyon ton taşkömürü rezervleri belirlenmiştir. Ayrıca uluslararası kalite standartlarında üretim yapan demir çelik sanayi (ERDEMİR), hem bölge hem de Türkiye ekonomisi için önemli bir yere sahiptir. Elektrik üretimi, tuğla, çimento ve seramik sanayi bölgedeki diğer önemli endüstriyel faaliyetlerdir.

2.2 ÖRNEKLERİN TOPLANMASI

Atmosferdeki kirleticilerin belirlenmesinde, örnekleme konusu özel önem arz etmektedir. Çalışmanın amacına yönelik olarak, örnekleme noktasının belirlenmesinde bazı temel kriterler vardır. Kent bölgeleri için, kurulacak olan örnekleme istasyonunun doğrudan bir kaynaktan etkilenmemesi ve tüm bölgeyi temsil edici mahiyette olması gerekmektedir. Ayrıca ulaşım kolaylığı, elektrik bağlantısı ve güvenlik önlemleri de göz önünde bulundurulması gereken diğer önemli parametrelerdir (Karaca 2005a).

İlgili kriterler dikkate alınarak, bu çalışma için Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Merkez Kampüsü içerisinde tek katlı bir bina üzerine, hava kalitesi ölçüm istasyonu kurulmuştur (41°27'03"N, 31°45'81"E). Kurulan istasyon ve bölgedeki bazı önemli endüstri kuruluşları Şekil 2.1’de gösterilmiştir. İstasyonda hava ve partiküler maddelerin örneklenmesinde kullanılan bir adet yüksek hacimli hava örnekleme cihazı ve bir adet sıralı dichotomous partikül örnekleme cihazı bulunmaktadır (Şekil 2.2).



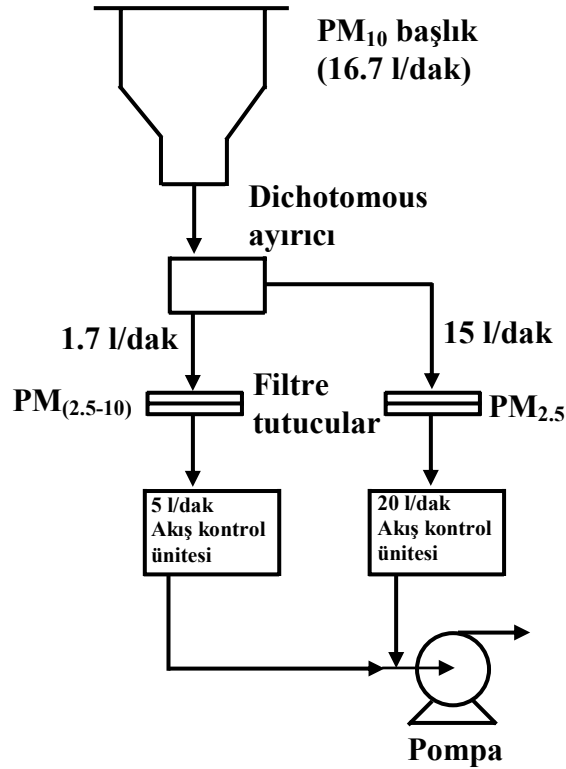
Şekil 2.1 Örnekleme noktası ve bölgedeki önemli endüstriyel kuruluşlar.



Şekil 2.2 Hava kalitesi ölçüm istasyonundan bir görünüm.

2.2.1 Sıralı Dichotomous Partikül Örneklem Cihazı

Sıralı dichotomous partikül örneklem cihazı (Partisol-Plus Model 2025), EPA tarafından geliştirilen dichotomous ayırma metodolojisine ve otomatik filtre değiştirebilme özelliğine sahip bir örnekleyicidir. Örnekleyicinin konfigürasyonu Şekil 2.3’de verilmiştir. Örneklem sırasında cihazın başlığından (PM_{10} ayırıcı başlık) 16.7 l/dak akış hızı ile sadece boyutu 10 μm ’ye kadar olan partiküller (PM_{10}) girebilmekte ve cihazın içinde bulunan dichotomous ayırıcı sayesinde boyutu 2.5 μm ’den küçük olan partiküller ($PM_{2.5}$) 15 l/dak akış hızı ile bir filtre üzerinde toplanırken, boyutu 2.5 μm ile 10 μm arasında olan partiküller ($PM_{2.5-10}$) ise 1.7 l/dak akış hızı ile bir başka filtre üzerinde toplanmaktadır.



Şekil 2.3 Sıralı dichotomous partikül örneklem cihazının konfigürasyonu.

Akış hızlarındaki farklılıktan dolayı boyutu 2.5 μm ile 10 μm arasında olan partiküller 1.7 l/dak akış hızıyla tek bir yol boyunca hareket ederken, boyutu 2.5 μm ’den küçük olan partiküller hem 15 l/dak hem de 1.7 l/dak akış hızlarıyla iki yol boyunca da hareket ederler. Bunun sonucunda da $PM_{2.5}$ fraksiyonu saf halde bir filtre üzerinde, $PM_{2.5-10}$ fraksiyonu ise az bir miktar $PM_{2.5}$ varlığında diğer bir filtrede toplanır. İki ayrı filtre üzerinde toplanan fraksiyonlar tartıldıktan sonra $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonları matematiksel formüller

yardımıyla hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada, $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve PM_{10} konsantrasyonlarının hesaplanmasında Eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3 kullanılmıştır. Ayrıca bu fraksiyonlarındaki PAH'ların konsantrasyonlarının hesaplanmasında da aynı eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$PM_{2.5} = \frac{M_{2.5}}{V_{2.5}} \quad (2.1)$$

$$PM_{2.5-10} = \frac{M_{2.5-10}}{V_T} - \left[\frac{V_{2.5-10}}{V_T} \right] \times PM_{2.5} \quad (2.2)$$

$$PM_{10} = PM_{2.5} + PM_{2.5-10} \quad (2.3)$$

$PM_{2.5}$ = $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonu ($\mu g/m^3$)

$PM_{2.5-10}$ = $PM_{2.5-10}$ kütle konsantrasyonu ($\mu g/m^3$)

PM_{10} = PM_{10} kütle konsantrasyonu ($\mu g/m^3$)

$M_{2.5}$ = $PM_{2.5}$ fraksiyonu için filtrede toplanan miktar (μg)

$M_{2.5-10}$ = $PM_{2.5-10}$ fraksiyonu için filtrede toplanan miktar (μg)

$V_{2.5}$ = $PM_{2.5}$ fraksiyonu için örneklenen toplam hava miktarı (m^3)

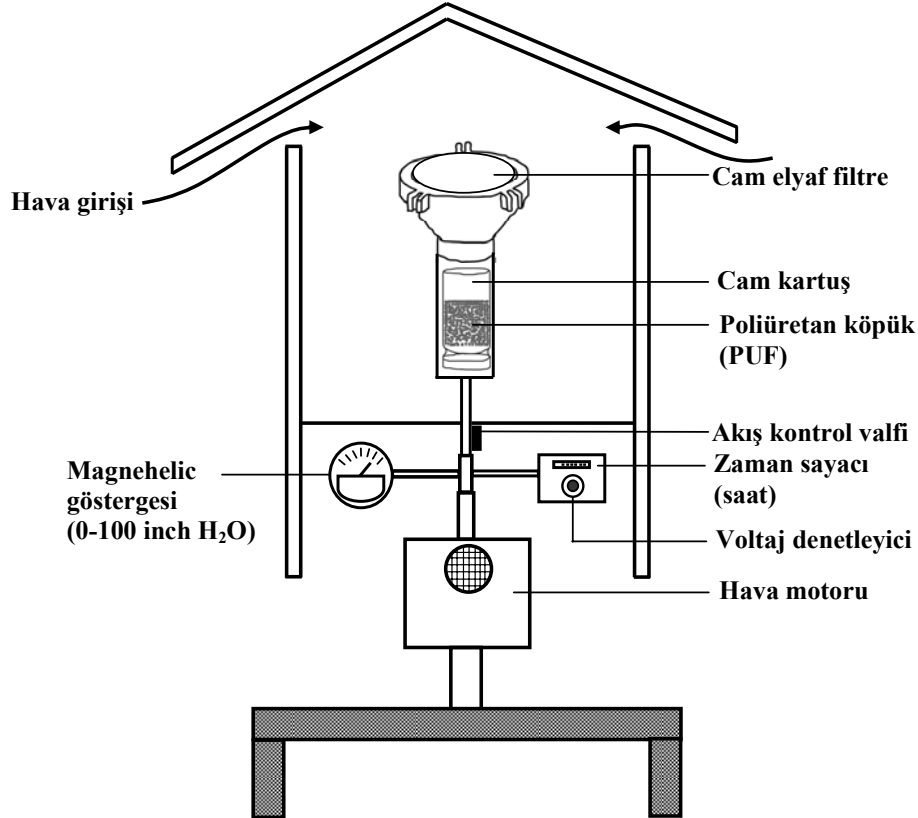
$V_{2.5-10}$ = $PM_{2.5-10}$ fraksiyonu için örneklenen toplam hava miktarı (m^3)

V_T = Örneklenen toplam hava miktarı (m^3)

Kullanılan cihaz, 24 saatlik örnekleme süresi esas alındığında kullanıcı müdahalesi olmadan 16 günlük örneklemeyi sürekli ve otomatik olarak yapabilecek bir düzeneğe sahiptir. Ayrıca ortam havası için sıcaklık, basınç ve nem sensörlerine sahiptir ve bu parametreleri ölçerek örnekleme süresine bağlı olarak ortalamalarını kaydetmektedir. Bu çalışma için cihaz, filtre değişimi 24 saatlik aralıklarla gece 00:00'da gerçekleşecek şekilde programlanmıştır. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerinin toplanmasında 46.2 mm çaplı ve 2 μm gözenek boyutlu Politetrafloroetilen (PTFE) membran filtreler (Whatman) kullanılmıştır. Nemden kaynaklanabilecek hataları en aza indirmek amacıyla filtreler örnekleme öncesinde ve sonrasında 24 saat süreyle desikatörde bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir. Örneklemenin ardından tartılan filtreler alüminyum folyo ile paketlenip numaralandırıldıktan sonra analiz işlemine kadar buzdolabında ($-18^\circ C$) bekletilmiştir.

2.2.2 Yüksek Hacimli Hava Örneklemeye Cihazı

Yüksek hacimli hava örneklemeye cihazı (Thermo-Andersen), ayarlanabilir akış oranıyla toplam asılı partiküllerin (TSP) ve gaz fazı bileşenlerinin aynı anda örneklenmesine olanak sağlayacak şekilde tasarlanmış bir örnekleyicidir. Örnekleyicinin konfigürasyonu Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Yüksek hacimli hava örneklemeye cihazının konfigürasyonu.

Bu çalışmada cihaz, gece 00:00’da başlayıp 24 saat boyunca örneklemeye yapacak şekilde programlanmıştır. TSP örneklerinin toplanmasında 90 mm çap ve 0.6 µm gözenek boyutuna sahip cam elyaf filtreler (ADVANTEC) kullanılmıştır. Gaz fazındaki PAH’ların örneklenmesinde ise adsorban olarak 6.5 cm çapında ve 5 cm boyunda silindirik poliüretan köpükler (PUF) kullanılmıştır. Cam elyaf filtreler ve PUF’lar kullanım öncesinde üzerlerinde tutunmuş olan organik maddelerden arındırılmıştır. Bunun için filtreler yüksek sıcaklık fırınında 450 °C’de 24 saat bekletilmiş ve ardından desikatörde soğutulurak alüminyum folyo ile paketlenmiştir. PUF’lar ise sokslet ekstraksiyonu kullanılarak diklorometan (DCM) ile 15 saat yıkanmış ve ardından etüvde 50 °C’de kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından kullanılabilecek kadar cam kavanozlarda saklanmıştır. Örneklemeye öncesinde ve sonrasında cam

elyaf filtreler 24 saat süreyle desikatörde bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir. Örneklemeye işleminden sonra filtreler tartılıp alüminyum folyo ile paketlenerek, PUF'lar ise cam kavanozlara koyularak analiz edileceği güne kadar buzdolabında (-18°C) bekletilmiştir.

Örnekleyicinin kalibrasyonu periyodik olarak ayda bir kez olacak şekilde üretici firmadan temin edilen kalibrasyon başlığı (Orifis) ve su manometresi (Dwyer) kullanılarak yapılmıştır. (EPA/625/R-96/010b 1999). Örneklemeye öncesi ve sonrası magnehelic göstergesinden okunan basınç değerleri kalibrasyon işleminden elde edilen veriler kullanılarak hava akış hızı (m^3/dak) değerlerine dönüştürülmüş ve 24 saatlik örneklemeye için sistemden geçen toplam hava miktarı hesaplanmıştır. Tüm örneklemeye periyodu boyunca günlük ortalama $259 \pm 29 m^3$ hava örnekleme yapılmıştır. TSP konsantrasyonları ($\mu g/m^3$), gravimetrik olarak tartılan TSP miktarının toplam hava miktarına oranlanmasıyla hesaplanmıştır.

2.3 ÖRNEKLEME PERİYODU

PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerinin toplanmasına 2007 yılı ocak ayında başlanmış ve 2008 yılı nisan ayı sonunda örneklemeye tamamlanmıştır. Bu zaman dilimi içerisinde ayda ortalama 7 adet olmak üzere her bir fraksiyondan ayrı ayrı 116 adet partiküler madde örneği toplanmıştır. Örneklemeye yapılan günler tüm aya yayılarak rasgele belirlenmiştir. Yüksek hacim hava örnekleme cihazı kullanılarak TSP ve PUF örneklerinin toplanmasına ise 2007 yılı mayıs ayında başlanmış ve 2008 yılı nisan ayı sonunda örneklemeye tamamlanmıştır. Bu örneklemeye periyodu içerisinde 84 adet TSP ve 84 adet PUF örneği toplanmıştır. TSP ve PUF örnekleri, PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örnekleri ile aynı zaman dilimi içerisinde aynı günlerde toplanmıştır.

2.4 METEOROLOJİK VERİLER

Örneklemeye periyodu süresince Zonguldak iline ait sıcaklık (°C), basınç (mbar), bağıl nem (%), yağış miktarı (mm), rüzgar hızı (m/s) ve rüzgar yönü gibi meteorolojik değişkenlere ait değerler Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünden temin edilmiştir. Bu değerler örneklemeye noktasına yaklaşık 1 km mesafede bulunan Zonguldak Meteoroloji Bölge Müdürlüğünün ölçüm değerleridir.

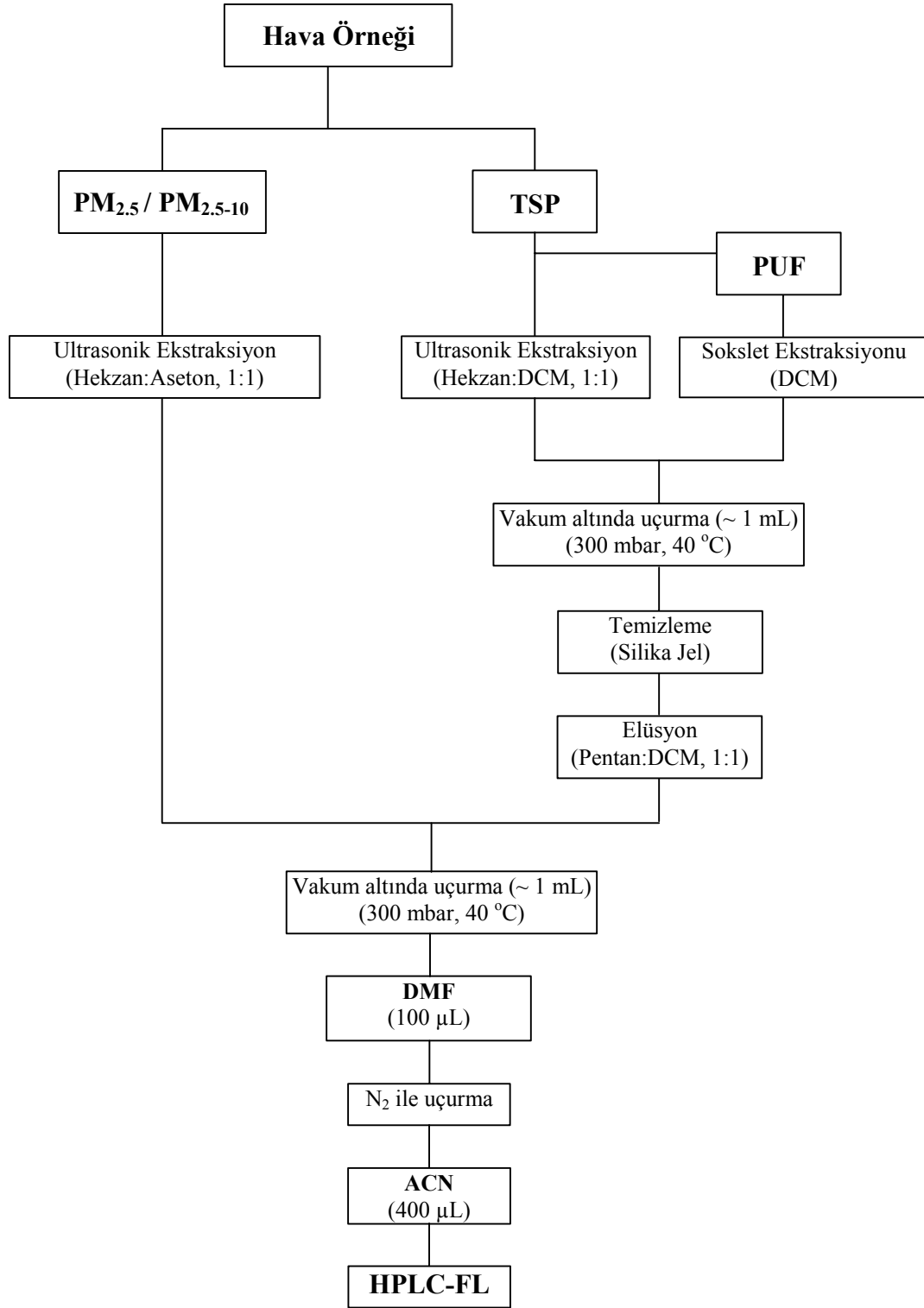
2.5 KİMYASAL ANALİZ

2.5.1 Örneklerin Ekstraksiyonu

PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örneklerindeki PAH'ların ekstraksiyon işleminde ultrasonik ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örneklerinin bulunduğu filtreler, ultrasonik banyoda 50 mL *n*-hekzan:aseton (1:1) çözücü karışımı ile 30 dakika ekstrakte edilerek PAH'lar organik faza alınmıştır. PAH'ları içeren organik faz vakum altında (300 mbar, 40 °C) yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar uçurulmuştur. Ardından çözeltiye koruyucu olarak 100 µL dimetil formamit (DMF) ilave edilerek kalan çözücüler N₂ gazı altında uçurulmuştur. Geriye kalan çözeltiye 400 µL asetonitril ilave edilerek son çözeltinin kromatografik analizi yapılmıştır.

TSP örneklerindeki PAH'ların ekstraksiyon işlemi de ultrasonik ekstraksiyon tekniği ile yapılmıştır. Filtreler küçük parçalar halinde kesilerek 60 mL *n*-hekzan:DCM çözücü karışımı (1:1) kullanılarak ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edilerek PAH'lar organik faza alınmıştır. Bu işlem iki kez tekrarlanmış ve organik fazlar birleştirilmiştir. PAH'ları içeren organik faz vakum altında (300 mbar, 40 °C) yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar uçurulmuştur. 1 mL lik kısım temizleme amacıyla 2 g silika jel (450 °C de 24 saat aktive edilmiş) ve 1 g Na₂SO₄ içeren kolona transfer edildikten sonra PAH'lar 20 mL *n*-pentan:DCM (1:1) çözücü karışımı ile geri alınmıştır. PAH'ları içeren organik faz tekrar vakum altında (300 mbar, 40 °C) yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar uçurulmuştur. Ardından çözeltiye koruyucu olarak 100 µL DMF ilave edilerek kalan çözücüler N₂ gazı altında uçurulmuştur. Ardından çözeltiye 400 µL asetonitril ilave edilerek son çözeltinin kromatografik analizi yapılmıştır.

PUF örneklerinin ekstraksiyonunda ise sokslet ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. PUF örnekleri 250 mL DCM ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyonun ardından PAH'ları içeren organik faz, yukarıda açıklandığı gibi TSP örneklerine uygulanan işlemlere tabi tutulmuştur. Toplanan tüm örneklere uygulanan deneysel çalışmaların şematik gösterimi Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5 Deneysel çalışmaların şematik gösterimi.

2.5.2 Kromatografik Analiz

PAH'ların kromatografik analizi floresans dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-FL) ile yapılmıştır. PAH'ların kromatografik analizlerinde, yüksek seçicilik ve hassaslık göstermesinden dolayı floresans dedektörü tercih edilmiştir. Asenaftalen zayıf floresans özelliğinden dolayı tayin edilememiştir. Kullanılan HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları.

Pompa Sistemi:	ThermoFinnigan P1000
Degazör:	ThermoFinnigan SCM 1000
Dedektör:	ThermoFinnigan FL3000
Kontrol sistemi:	ThermoFinnigan SN4000
Yazılım:	ChromQuest
Kolon:	Phenomenex Max-RP, 250x4,6 mm, 4µm
Koruyucu kolon:	Phenomenex, 4x3 mm
Hareketli faz:	Asetonitril ve su
Akış hızı:	1,2 mL/dak
Basınç	1500-3000 psi
Sıcaklık	Ortam sıcaklığı
Enjeksiyon miktarı:	20µL
Eksitasyon ve Emisyon:	Çizelge 2.3'de verilmiştir.

2.5.2.1 Kromatografik Analiz Şartları

Hareketli fazı oluşturan çözücü bileşimi, analiz süresince çözücü bileşiminin kademeli olarak değişimi, akış hızı, eksitasyon ve emisyon dalga boyları gibi parametreler ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmış ve en uygun analiz şartları belirlenmiştir. Bu çalışmalarda PAH kalibrasyon karışımından (Supelco, 10 µg/mL) seyreltmeyle hazırlanan standart PAH çözeltisi (0,1 µg/mL) kullanılmış ve karışımı oluşturan bileşiklerin en iyi şekilde birbirlerinden ayrılmaları ve hassasiyetin artırılması hedeflenmiştir. Belirlenen hareketli faz bileşiminin zamanla değişimi ve akış hızları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Hareketli faz bileşiminin zamanla kademeli değişimi.

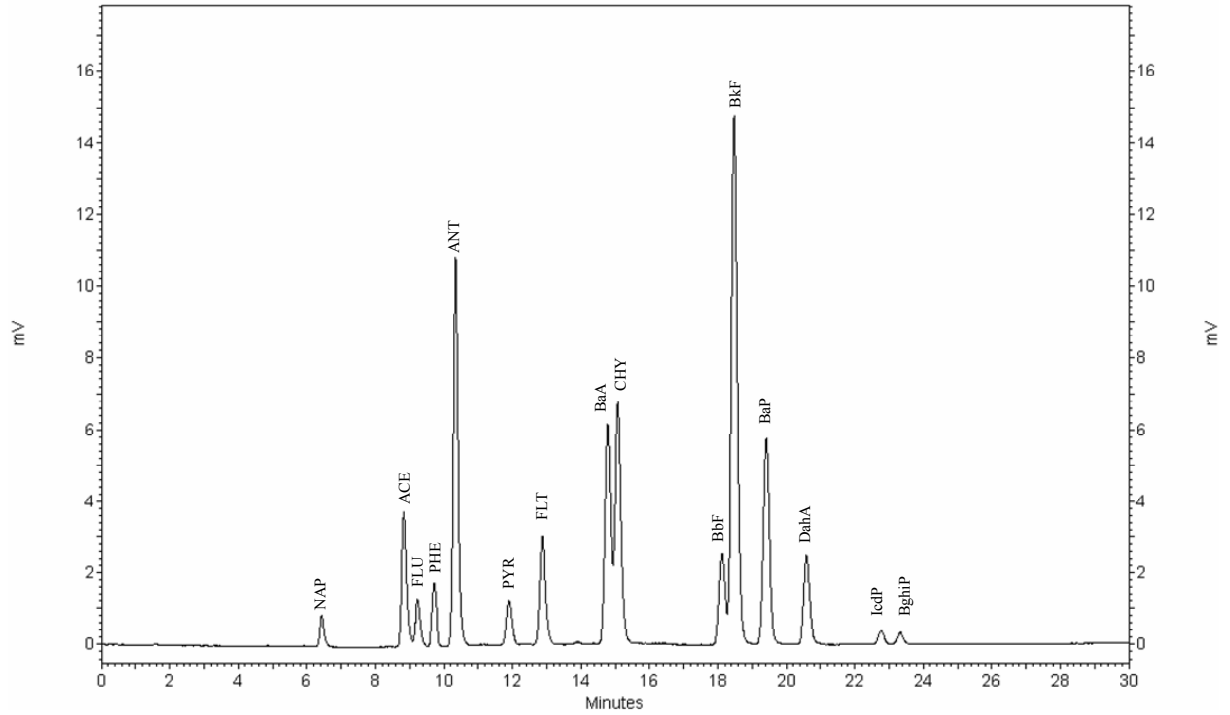
Zaman (Dakika)	Asetonitril (%)	Su (%)	Akış hızı (mL/dak)
0	75	25	1,2
5	75	25	1,2
30	100	0	1,2
35	100	0	1,2
45	75	25	1,2

Literatürde, PAH'ların floresans dedektörü kullanılarak yapılan analizlerinde her bir madde için farklı eksitasyon ve emisyon dalga boyları kullanılmış ve bunun da hassasiyeti artırdığı belirtilmiştir (Harrison et al. 1996, Williamson et al. 2002, Busetti et al. 2006). Bu amaçla, analiz süresince farklı zaman aralıklarında farklı eksitasyon ve emisyon dalga boyları denenmiş ve her bir madde için en uygun dalga boyu seçilmiştir. PAH'lar için seçilen eksitasyon ve emisyon dalga boyları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Floresans eksitasyon ve emisyon dalga boyları.

PAH'lar	Eksitasyon-emisyon (nm)	PAH'lar	Eksitasyon-emisyon (nm)
NAP	260-340	CHY	260-392
ACE	260-340	BbF	296-430
FLU	260-340	BkF	296-430
PHE	260-340	BaP	296-430
ANT	260-392	DahA	296-430
PYR	260-432	IcdP	300-466
FLT	260-392	BghiP	300-466
BaA	260-392		

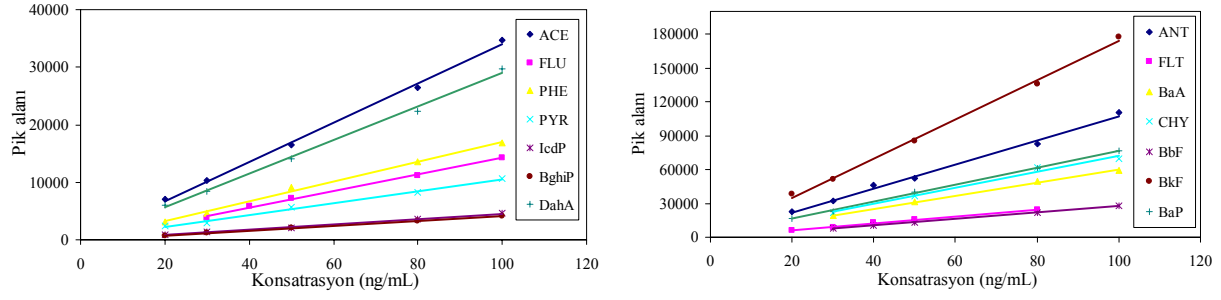
Belirlenen HPLC analiz şartlarında, standart PAH çözeltisinin (200 ng/mL) analizinden elde edilen HPLC-FL kromatogramı Şekil 2.6'da verilmiştir.



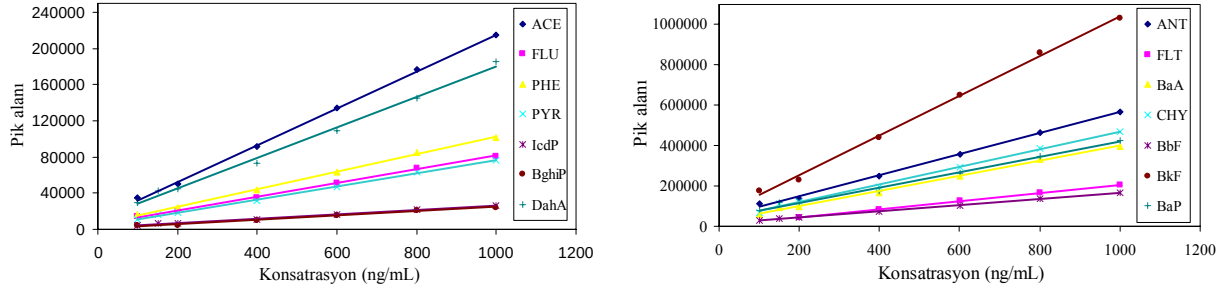
Şekil 2.6 Standart PAH çözeltisinin (200 ng/mL) HPLC-FL kromatogramı.

2.5.2.2 PAH Analizleri İçin Kromatografik Sistemin Kalibrasyonu

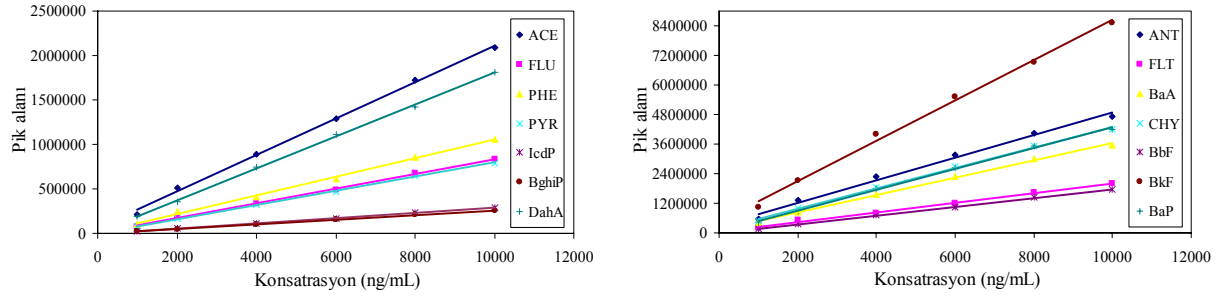
PAH kalibrasyon karışımından seyreltmeyle hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerin HPLC-FL ile analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarından, her bir bileşiğe ait pik alanı değerleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafikleri üç farklı lineer aralıkta ve her bir madde için ayrı ayrı hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon grafikleri Şekil 2.7’de verilmiştir. Farklı lineer aralıklarda yapılan kalibrasyon işlemlerine ait, kalibrasyon denklemleri ve belirleme katsayıları (R^2) Çizelge 2.4’de verilmiştir. Ayrıca, her bir madde için sinyal/gürültü (S/N) oranı 3 alınarak, PAH’ların algılama limitleri (LOD) hesaplanmıştır. LOD değerlerinin hesaplanmasında, konsantrasyonu 30 ng/mL olan standart PAH çözeltisinin analizinden elde edilen sinyal/gürültü (S/N) oranları kullanılmıştır. Örneğin, standart PAH çözeltisinin (30 ng/mL) yapılan analizinden, FLT için S/N oranı 96,7 bulunmuştur. FLT için LOD değeri, FLT konsantrasyonunun 3 ile çarpılıp S/N değerine bölünmesiyle hesaplanmıştır ($30 \text{ ng/mL} \times 3 / 96,7 = 0,9 \text{ ng/mL}$). PAH’lar için hesaplanan LOD değerleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.7 Farklı lineer aralıklarda hazırlanan kalibrasyon grafikleri, (a) 20-100 ng/mL, (b) 100-1000 ng/mL, (c) 1000-10000 ng/mL.

Çizelge 2.4 Farklı lineer aralıklarda yapılan kalibrasyon işlemlerine ait kalibrasyon denklemleri, R^2 ve LOD değerleri (y: pik alanı, x: konsantrasyon).

PAH'lar	20-100 ng/mL	100-1000 ng/mL	1000-10000 ng/mL	LOD (ng/mL)
ACE	$y = 341x - 103$ $R^2 = 0,9975$	$y = 204x + 11823$ $R^2 = 0,9993$	$y = 206x + 56158$ $R^2 = 0,9980$	0,9
FLU	$y = 145x - 241$ $R^2 = 0,9957$	$y = 76x + 5553$ $R^2 = 0,9984$	$y = 82x + 6066$ $R^2 = 0,9984$	2,6
PHE	$y = 171x - 161$ $R^2 = 0,9945$	$y = 97x + 5515$ $R^2 = 0,9979$	$y = 104x + 8578$ $R^2 = 0,9967$	1,9
ANT	$y = 1070x + 325$ $R^2 = 0,9943$	$y = 520x + 45561$ $R^2 = 0,9980$	$y = 457x + 320448$ $R^2 = 0,992$	0,3
PYR	$y = 107x + 23$ $R^2 = 0,9974$	$y = 72x + 4106$ $R^2 = 0,9985$	$y = 80x - 129$ $R^2 = 0,9993$	5,0
FLT	$y = 307x + 168$ $R^2 = 0,9957$	$y = 200x + 6100$ $R^2 = 0,9992$	$y = 197x + 42950$ $R^2 = 0,9966$	0,9
BaA	$y = 611x + 335$ $R^2 = 0,9984$	$y = 374x + 25903$ $R^2 = 0,9977$	$y = 352x + 120303$ $R^2 = 0,9972$	0,6
CHY	$y = 731x + 253$ $R^2 = 0,9939$	$y = 436x + 32698$ $R^2 = 0,9973$	$y = 415x + 141375$ $R^2 = 0,9976$	0,5
BbF	$y = 269x + 28$ $R^2 = 0,9980$	$y = 155x + 12676$ $R^2 = 0,9979$	$y = 176x + 266$ $R^2 = 0,9995$	1,3
BkF	$y = 1736x + 282$ $R^2 = 0,9972$	$y = 985x + 56377$ $R^2 = 0,9975$	$y = 817x + 454948$ $R^2 = 0,9958$	0,2
BaP	$y = 770x + 488$ $R^2 = 0,9991$	$y = 378x + 42588$ $R^2 = 0,9931$	$y = 425x + 44132$ $R^2 = 0,9980$	0,5
DahA	$y = 285x + 94$ $R^2 = 0,9982$	$y = 169x + 11423$ $R^2 = 0,9949$	$y = 180x + 9507$ $R^2 = 0,9992$	1,0
IcdP	$y = 46x - 60$ $R^2 = 0,9990$	$y = 24x + 2251$ $R^2 = 0,9950$	$y = 29x - 2919$ $R^2 = 0,9998$	4,6
BghiP	$y = 42x - 109$ $R^2 = 0,9988$	$y = 24x + 666$ $R^2 = 0,9914$	$y = 26x - 1832$ $R^2 = 0,9999$	5,3

2.5.2.3 PAH Analizleri İçin Kromatografik Sistemin Tekrarlanabilirliği

Kromatografik sistemin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, standart PAH çözeltisi (1µg/mL) gün içi ve günler arası analiz edilmiştir. Analiz sonucunda belirlenen konsantrasyon değerleri kullanılarak kromatografik sistemin tekrarlanabilirliği % bağıl standart sapma (RSD) olarak hesaplanmıştır. RSD değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.4 kullanılmıştır. PAH'ların analizleri için kromatografik sistemin hesaplanan gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik sonuçları Çizelge 2.5'de verilmiştir.

$$RSD (\%) = \frac{SD}{X} 100 \quad (2.4)$$

RSD = Bağıl standart sapma (%)

SD = Standart sapma (µg/mL)

X = Ortalama PAH konsantrasyonu (µg/mL)

Çizelge 2.5 PAH'ların analizleri için kromatografik sistemin tekrarlanabilirliği.

PAH'lar	Tekrarlanabilirlik	
	RSD (%)	
	Gün içi (n: 5)	Günler arası (n: 8)
ACE	2,8	4,8
FLU	2,6	2,1
PHE	2,8	3,3
ANT	4,9	7,8
PYR	2,4	4,7
FLT	3,7	5,4
BaA	3,1	8,8
CHY	2,8	5,1
BbF	2,3	2,8
BkF	3,4	4,9
BaP	2,4	3,5
DahA	2,8	3,3
IcdP	2,0	2,6
BghiP	2,3	3,7

Elde edilen sonuçlara göre PAH'ların analizleri için kromatografik sistemin gün içi tekrarlanabilirlik değerleri % 2,0 (IcdP) ile % 4,9 (ANT), günler arası tekrarlanabilirlik değerleri ise % 2,1 (FLU) ile % 8,8 (BaA) arasında değişim göstermiştir. Villar et al (2004) tarafından yapılan çalışmada, standart PAH çözeltisinin (100 ng/mL) HPLC-FL ile analizi yapılmış (n: 5) ve kromatografik sistemin tekrarlanabilirliği hesaplanmıştır. Tekrarlanabilirlik değerlerinin % 0,17 (BkF) ile 8,82 (PYR) arasında değişim gösterdiği bulunmuştur.

Teorik olarak Horwitz eşitliği (Horwitz 1982) kullanılarak RSD değeri hesaplanmış ve deneysel olarak bulunan RSD değerleri ile karşılaştırılmıştır. Laboratuvar içi ve laboratuvarlar arası tekrarlanabilirliğin konsantrasyona bağlı olarak teorik hesaplanması, Horwitz (1982) tarafından aşağıdaki eşitlikler ile ortaya konulmuştur;

$$RSD_R (\%) = 2^{(1 - 0,5 \log C)} \quad (2.5)$$

$$RSD_r (\%) = 2^{(1 - 0,5 \log C)} \times 0,67 \quad (2.6)$$

RSD_R = Laboratuvarlar arası tekrarlanabilirlik (%)

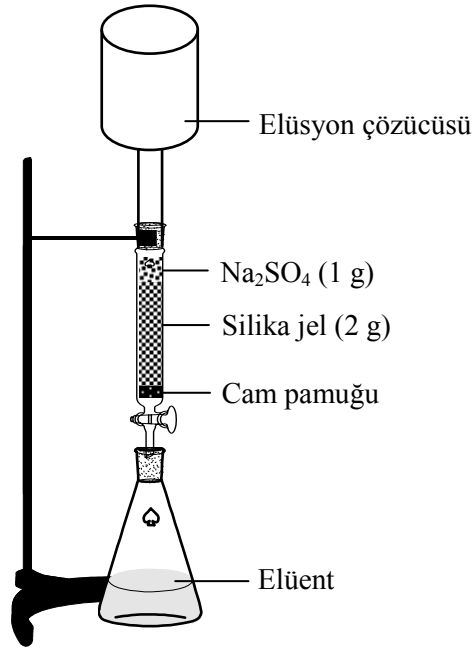
RSD_r = Laboratuvar içi tekrarlanabilirlik (%)

C = Konsantrasyon oranı (1 µg/mL için C = 1.10⁻⁶)

Bu çalışmada Eşitlik 2.6 ile hesaplanan RSD_r değeri %10,72'dir. Her bir PAH bileşiği için deneysel olarak hesaplanan RSD değeri, teorik olarak hesaplanan değerden daha düşük bulunmuştur. Deneysel olarak hesaplanan tekrarlanabilirliğin teorik olarak hesaplanan değerden daha düşük olması her zaman arzu edilen sonuçtur (Taverniers et al. 2004).

2.5.3 Temizleme Basamağında PAH'ların Elüsyon Profili

TSP ve PUF örneklerinin ekstraksiyonu sırasında PAH'larla birlikte organik çözücüye geçen farklı türden organik maddelerin ve istenmeyen safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması amacıyla kromatografik analiz öncesinde kolon kromatografisi tekniği ve sabit faz olarak da silika jel kullanılmıştır. Bu amaçla *n*-pentan içinde süspansiyon haline getirilen 2 g silika jel, tabanına cam pamuğu yerleştirilen cam kolonun (uzunluk:10 cm, iç çap: 1 cm) içine hava kabarcığı oluşmayacak şekilde boşaltılmıştır. Ardından yine *n*-pentan içinde süspansiyon haline getirilen 1 g Na₂SO₄ kolona ilave edilmiştir. Sabit fazın şartlandırılması amacıyla kolondan 30 mL *n*-pentan geçirilerek kolon kullanıma hazır hale getirilmiştir. Temizleme basamağında kullanılan kolon sisteminin genel görünümü Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8 Temizleme basamağı deney düzeneği.

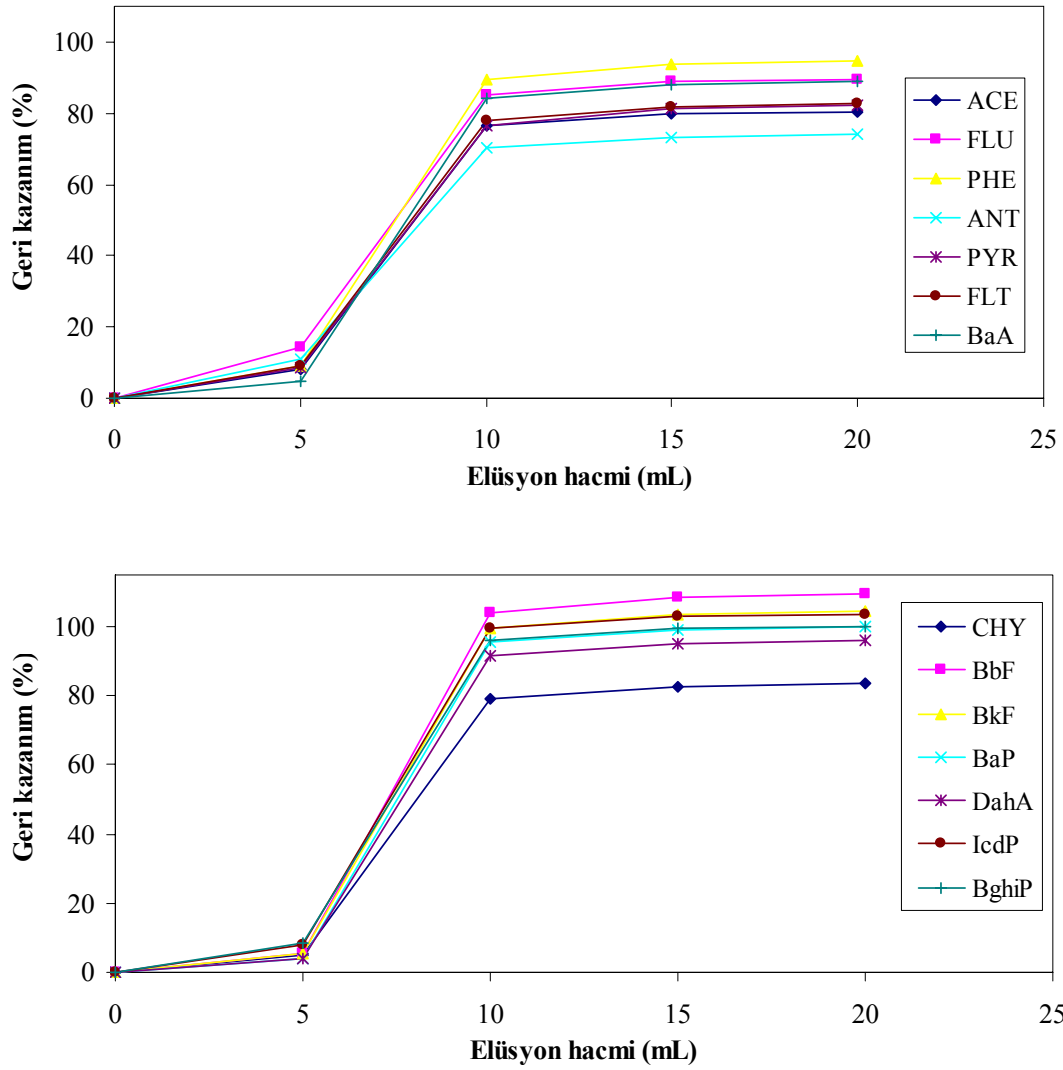
Temizleme basamağında PAH'ların elüsyon profilinin belirlenmesi amacıyla, 100 µL standart PAH çözeltisi (10 µg/mL) kolona ilave edilerek hareketli faz (*n*-pentan:DCM, 1:1) 5 mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Ardından fraksiyonların ayrı ayrı analizleri yapılarak her bir bileşik için geri kazanım (%) değerleri hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.5 kullanılmıştır;

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \frac{M_a}{M} \times 100 \quad (2.5)$$

Ma: Her bir fraksiyonda tespit edilen bileşik miktarı (ng)

M: Başlangıçta kolona ilave edilen bileşik miktarı (ng)

Her bir bileşik için hesaplanan yüzde geri kazanım değerlerinin elüsyon hacmine karşı grafiğe geçirilmesiyle hazırlanan PAH'ların elüsyon profili Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 PAH'ların elüsyon profili.

Elde edilen sonuçlara göre, PAH'ların ortalama geri kazanımları sırasıyla ilk fraksiyonda % $7,6 \pm 3,0$, ikinci fraksiyonda % $80,0 \pm 12,1$, üçüncü fraksiyonda % $3,8 \pm 0,5$ ve dördüncü fraksiyonda % $0,8 \pm 0,1$ olarak bulunmuştur. Sonuçlar, ilk 5 mL elüsyon çözücüsüyle PAH'ların kolondan ayrılmaya başladığını ve ikinci 5 mL ile de büyük bir bölümünün kolondan ayrıldığını göstermektedir. Toplam 20 mL elüsyon çözeltisindeki PAH'ların geri kazanımları %74,1 (ANT) ile % 109,4 (BbF) arasında değişim göstermiştir. Düşük molekül ağırlıklı bileşikler (ACE, FLU, PHE, ANT, PYR, FLT, BaA) için ortalama geri kazanım % $84,7 \pm 6,8$ ve yüksek molekül ağırlıklı bileşikler (CHY, BbF, BkF, BaP, DahA, IcdP, BghiP) için % $99,6 \pm 8,3$ olarak bulunmuştur. Geri kazanımlardaki bu farklılık, elüsyon çözücüsünün uçurulması sırasında, düşük molekül ağırlıklı PAH'ların yüksek uçuculuklarından dolayı daha fazla kayba uğradığını göstermektedir.

Literatürdeki bazı çalışmalarda, ekstraksiyonla organik faza alınan PAH'ların kolon kromatografisi ile yapılan temizleme basamağında kayba uğradığı ve geri kazanım değerlerinin düştüğü belirtilmiş ve bu çalışmalarda HPLC-FL tekniğinin PAH'lar için yüksek seçicilik göstermesinden dolayı kromatografik analiz öncesinde temizleme işlemi tercih edilmemiştir (Miege et al. 2003, Villar et al. 2004). Dolayısıyla bu çalışmada da PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örnekleme sinin düşük hacimli olması ve madde kayıplarının olabileceği göz önünde bulundurularak kromatografik analiz öncesinde temizleme işlemi yapılmamıştır.

2.6 PAH'LARIN METOT GERİ KAZANANIMLARI

PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örneklerinin bulunduğu üç adet filtre alınarak her bir filtre, asetonla temizlenmiş neşter yardımıyla dört eşit parçaya ayrılmıştır. Her bir fitrenin birer parçası hariç diğer parçalarına değişik miktarlarda (20, 50 ve 80 ng) PAH'ları içeren standart çözelti ilavesi yapılmıştır. Standart ilavesi yapılan filtre parçaları laboratuvar ortamında bir saat kurumaya bırakıldıktan sonra her bir filtre parçasının analizi yapılarak PAH miktarları belirlenmiştir. Standart ilavesi yapılmayan filtre parçalarındaki PAH miktarların da hesaba katılmasıyla belirlenen miktarların başlangıçta ilave edilen miktarlara oranından uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.6 kullanılmıştır. Ayrıca 20 ng miktarında PAH'ları içeren standart çözelti ilavesi yapılmış filtre parçasının analizinden elde edilen S/N oranları kullanılarak PAH'lar için metot algılama limitleri (MDL) hesaplanmıştır. MDL değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.7 kullanılmıştır;

$$\text{Geri kazanım (\%)} = \frac{(Ma - Mb)}{M} \times 100 \quad (2.6)$$

Ma: Standart madde ilavesi yapılan parçada tespit edilen bileşik miktarı (ng)

Mb: Standart madde ilavesi yapılmayan parçada tespit edilen bileşik miktarı (ng)

M: Başlangıçta ilave edilen bileşik miktarı (ng)

$$\text{MDL (ng/m}^3\text{)} = \frac{M \text{ (ng)} \times 3 / (S/N)}{V \text{ (m}^3\text{)}} \quad (2.7)$$

MDL: Metot algılama limiti (ng/m³)

M: Başlangıçta ilave edilen bileşik miktarı (ng)

S/N: Sinyal/gürültü oranı

V: Örneklenen hava miktarı (m³)

MDL değerlerinin hesaplanmasında örneklenen hava miktarı 24 m³ kabul edilmiştir. Uygulanan metot için hesaplanan PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri (Her bir madde ilavesi için deney sayısı: 3, SD: standart sapma).

PAH'lar	20 ng Geri Kazanım (%) ± SD	50 ng Geri Kazanım (%) ± SD	80 ng Geri Kazanım (%) ± SD	MDL (ng/m ³)
ACE	85 ± 11	98 ± 6	82 ± 8	0,04
FLU	76 ± 11	91 ± 5	76 ± 11	0,11
PHE	91 ± 7	97 ± 11	92 ± 13	0,05
ANT	69 ± 6	78 ± 6	73 ± 9	0,01
PYR	111 ± 8	108 ± 11	100 ± 9	0,10
FLT	101 ± 11	103 ± 10	90 ± 10	0,04
BaA	94 ± 10	97 ± 7	95 ± 8	0,03
CHY	92 ± 11	107 ± 12	94 ± 9	0,03
BbF	83 ± 5	88 ± 12	72 ± 8	0,05
BkF	94 ± 9	98 ± 8	88 ± 8	0,01
BaP	88 ± 6	97 ± 8	88 ± 7	0,02
DahA	90 ± 8	96 ± 9	89 ± 9	0,05
IcdP	74 ± 9	87 ± 7	81 ± 6	0,50
BghiP	90 ± 11	100 ± 9	97 ± 6	0,48

TSP örneklerinin toplanmasında kullanılan üç adet cam elyaf filtre ve gaz fazındaki PAH'ların örneklenmesinde kullanılan üç adet PUF, asetonla temizlenmiş neşter yardımıyla eşit parçalara ayrılmıştır. Her bir fitrenin ve PUF'un birer parçası hariç diğer parçalarına değişik miktarlarda (400, 700 ve 1000 ng) PAH'ları içeren standart çözelti ilavesi yapılmıştır. Standart ilavesi yapılan filtre ve PUF parçaları laboratuvar ortamında bir saat kurumaya bırakıldıktan sonra her bir filtre ve PUF parçasının ayrı ayrı analizi yapılarak PAH miktarları belirlenmiştir. Standart ilavesi yapılmayan filtre ve PUF parçasındaki PAH miktarların da hesaba katılmasıyla, belirlenen miktarların başlangıçta ilave edilen miktarlara oranından uygulanan metotlar için PAH'ların geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Geri kazanım değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.5 kullanılmıştır. Ayrıca 400 ng miktarında PAH'ları içeren standart çözelti ilavesi yapılmış filtre ve PUF parçalarının analizinden elde edilen S/N oranları kullanılarak PAH'lar için metot algılama limitleri (MDL) hesaplanmıştır. MDL

değerlerinin hesaplanmasında örneklenen hava miktarı 200 m³ kabul edilmiş ve Eşitlik 2.6 kullanılmıştır. TSP ve PUF örneklerine uygulanan metotlar için hesaplanan PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri Çizelge 2.7 ve Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 TSP örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri (Her bir madde ilavesi için deney sayısı: 3, SD: standart sapma).

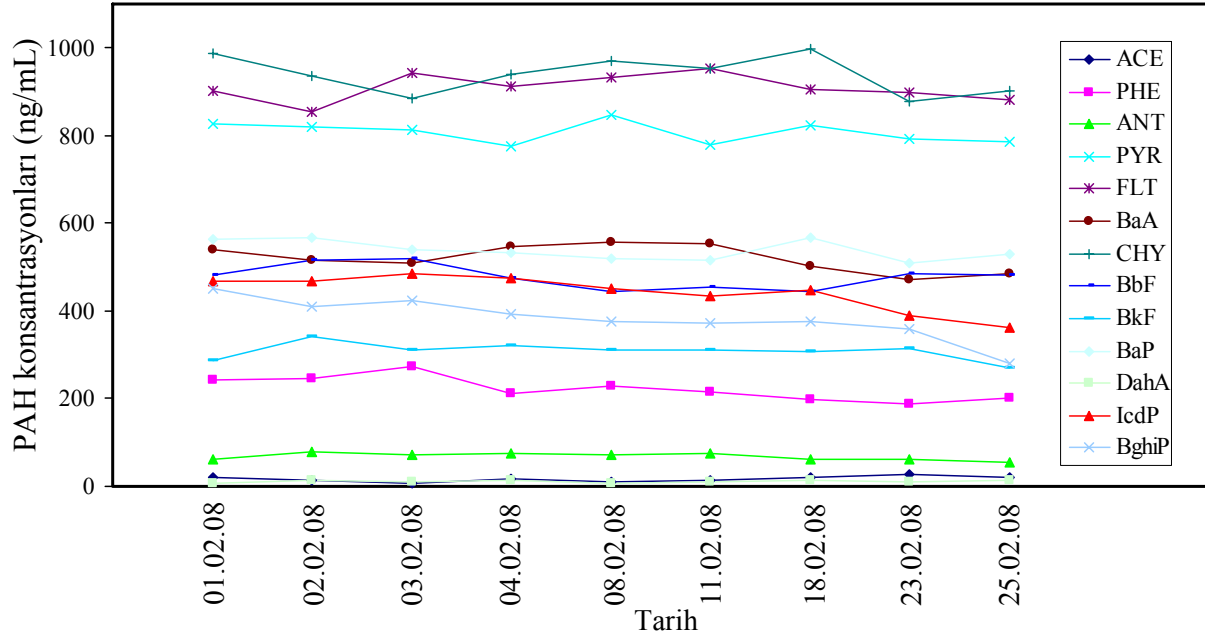
PAH'lar	400 ng Geri Kazanım (%) $\pm$ SD	700 ng Geri Kazanım (%) $\pm$ SD	1000 ng Geri Kazanım (%) $\pm$ SD	MDL (ng/m ³)
ACE	71 $\pm$ 7	66 $\pm$ 2	85 $\pm$ 5	0,010
FLU	56 $\pm$ 8	75 $\pm$ 4	70 $\pm$ 7	0,034
PHE	90 $\pm$ 7	91 $\pm$ 5	92 $\pm$ 3	0,017
ANT	98 $\pm$ 7	82 $\pm$ 3	63 $\pm$ 3	0,003
PYR	87 $\pm$ 11	97 $\pm$ 9	98 $\pm$ 7	0,026
FLT	83 $\pm$ 7	82 $\pm$ 5	94 $\pm$ 4	0,010
BaA	77 $\pm$ 6	64 $\pm$ 4	95 $\pm$ 1	0,004
CHY	70 $\pm$ 9	84 $\pm$ 12	95 $\pm$ 4	0,006
BbF	87 $\pm$ 8	75 $\pm$ 5	102 $\pm$ 4	0,007
BkF	87 $\pm$ 8	76 $\pm$ 1	99 $\pm$ 1	0,001
BaP	104 $\pm$ 12	102 $\pm$ 3	99 $\pm$ 2	0,002
DahA	89 $\pm$ 9	91 $\pm$ 3	101 $\pm$ 1	0,007
IcdP	87 $\pm$ 9	93 $\pm$ 3	96 $\pm$ 1	0,044
BghiP	105 $\pm$ 11	105 $\pm$ 6	104 $\pm$ 2	0,041

Çizelge 2.8 PUF örneklerine uygulanan metot için PAH'ların geri kazanım ve MDL değerleri (Her bir madde ilavesi için deney sayısı: 3, SD: standart sapma).

PAH'lar	400 ng Geri Kazanım (%) $\pm$ SD	700 ng Geri Kazanım (%) $\pm$ SD	1000 ng Geri Kazanım (%) $\pm$ SD	MDL (ng/m ³)
ACE	72 $\pm$ 3	75 $\pm$ 7	84 $\pm$ 7	0,009
FLU	66 $\pm$ 3	82 $\pm$ 10	89 $\pm$ 10	0,026
PHE	93 $\pm$ 11	102 $\pm$ 10	87 $\pm$ 10	0,016
ANT	100 $\pm$ 7	98 $\pm$ 3	82 $\pm$ 9	0,003
PYR	83 $\pm$ 10	88 $\pm$ 2	88 $\pm$ 8	0,027
FLT	78 $\pm$ 11	79 $\pm$ 7	83 $\pm$ 9	0,010
BaA	70 $\pm$ 4	73 $\pm$ 3	84 $\pm$ 8	0,006
CHY	73 $\pm$ 5	74 $\pm$ 3	87 $\pm$ 11	0,005
BbF	77 $\pm$ 3	90 $\pm$ 1	86 $\pm$ 6	0,050
BkF	78 $\pm$ 3	77 $\pm$ 2	89 $\pm$ 6	0,015
BaP	92 $\pm$ 5	102 $\pm$ 2	95 $\pm$ 7	0,030
DahA	81 $\pm$ 3	94 $\pm$ 2	87 $\pm$ 6	0,079
IcdP	78 $\pm$ 3	94 $\pm$ 2	91 $\pm$ 6	0,176
BghiP	104 $\pm$ 5	117 $\pm$ 5	95 $\pm$ 8	0,162

2.7 HAZIRLANAN NUMUNELERİN KARARLILIĞI

Hazırlanan numunelerdeki PAH'ların ve kromatografik sistemin kararlılığının test edilmesi amacıyla, PM_{2.5} örneğinin (örnekleme tarihi: 26.03.2008) ekstraksiyonuyla hazırlanan numunenin farklı günlerde analizi yapılmış ve numunedeki PAH'ların konsantrasyonları belirlenmiştir. Numune, günler arasında buzdolabında saklanmıştır. Numunedeki PAH'ların konsantrasyonları ve analiz tarihleri Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10 Numunedeki PAH konsantrasyonlarının günlük değişimleri.

Hazırlanan numunelerdeki PAH'ların kararlılığı % bağıl standart sapma (RSD) olarak hesaplanmıştır. RSD değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.4 kullanılmıştır. Hesaplanan RSD değerleri ACE için % 36, DahA için % 26 ve diğer PAH'lar için ise % 12'den daha düşük bulunmuştur. Farklı günlerde yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar, hazırlanan numunelerdeki PAH'ların uzun süre bozunmadan kalabildiğini göstermiştir. Ayrıca numune çözücüsü olarak kullanılan asetonitrilin düşük uçuculuk özelliğinin, numunelerin saklanması sırasında kararlı kalmalarını olumlu yönde etkilediği düşünülmektedir. Bu çalışmada kromatografik analiz öncesinde numuneler, tek kullanımlık teflon kapalı renkli şişelerde hazırlanmış ve analiz gününe kadar buzdolabında bekletilmiştir.

2.8 ŞAHİT ANALİZLER

Örneklerin toplanması, hazırlanması ve analizi sırasında kullanılan madde ve malzemelerden kaynaklanabilecek kirliliğin belirlenmesi amacıyla örnekleme periyodu süresince farklı zaman aralıklarında şahit analizler yapılmıştır. Laboratuvar şahit analizleri kullanılan cam malzemeler ve çözücülerden kaynaklanabilecek kirliliğin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Alan şahit analizleri ise örneklerin toplanması ve saklanması da içine alan tüm deneysel çalışmalar sırasında meydana gelebilecek kirliliğin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. PM_{2.5}, TSP ve PUF örnekleri için yapılan şahit analizler sonucunda belirlenen PAH miktarları sırasıyla Çizelge 2.9, Çizelge 2.10 ve Çizelge 2.11’de verilmiştir.

Çizelge 2.9 PM_{2.5} örnekleri için yapılan şahit analizler sonucunda tespit edilen PAH miktarları.

PAH’lar	Laboratuvar şahit analizleri (n: 7)			Alan şahit analizleri (n: 6)		
	PAH miktarları (ng/filtre)			PAH miktarları (ng/filtre)		
	Ortalama	Minimum	Maksimum	Ortalama	Minimum	Maksimum
ACE	1,5	TE	1,7	1,5	TE	1,6
FLU	TE	TE	TE	TE	TE	TE
PHE	8,2	TE	15,6	5,2	TE	10,1
ANT	1,7	TE	2,9	1,3	TE	1,3
PYR	1,9	TE	3,7	3,5	TE	4,4
FLT	3,0	TE	3,9	3,2	TE	5,6
BaA	0,3	TE	0,5	1,6	TE	2,1
CHY	0,4	TE	0,6	2,0	TE	2,4
BbF	1,2	TE	1,4	1,7	TE	1,7
BkF	0,5	TE	0,6	1,0	TE	1,1
BaP	0,3	TE	0,4	0,6	TE	0,8
DahA	TE	TE	TE	TE	TE	TE
IcdP	TE	TE	TE	TE	TE	TE
BghiP	TE	TE	TE	TE	TE	TE

TE: Tespit edilemedi, n: deney sayısı

Çizelge 2.10 TSP örnekleri için yapılan şahit analizler sonucunda tespit edilen PAH miktarları.

PAH'lar	Laboratuar şahit analizleri (n: 7)			Alan şahit analizleri (n: 7)		
	PAH miktarları (ng/filtre)			PAH miktarları (ng/filtre)		
	Ortalama	Minimum	Maksimum	Ortalama	Minimum	Maksimum
ACE	2,4	TE	6,7	1,2	TE	2,4
FLU	TE	TE	TE	TE	TE	TE
PHE	10,1	1,7	26,8	4,7	1,9	13,3
ANT	1,3	TE	3,4	0,7	TE	1,9
PYR	4,7	TE	7,1	2,9	TE	4,9
FLT	3,3	1,7	6,5	2,5	1,0	4,0
BaA	1,4	TE	3,5	1,0	TE	1,4
CHY	2,0	TE	4,1	1,8	TE	3,0
BbF	6,2	TE	8,9	2,0	TE	3,3
BkF	2,5	TE	3,9	0,9	TE	1,5
BaP	1,7	TE	3,9	0,5	TE	1,2
DahA	TE	TE	TE	TE	TE	TE
IcdP	TE	TE	TE	TE	TE	TE
BghiP	TE	TE	TE	TE	TE	TE

TE: Tespit edilemedi, n: deney sayısı

Çizelge 2.11 PUF örnekleri için yapılan şahit analizler sonucunda tespit edilen PAH miktarları.

PAH'lar	Laboratuar şahit analizleri (n: 7)			Alan şahit analizleri (n: 7)		
	PAH miktarları (ng/PUF)			PAH miktarları (ng/PUF)		
	Ortalama	Minimum	Maksimum	Ortalama	Minimum	Maksimum
ACE	38,0	2,7	134,5	46,7	3,2	158,2
FLU	9,1	TE	16,5	16,1	TE	32,4
PHE	97,6	9,2	289,9	118,8	17,4	353,0
ANT	10,4	TE	33,9	10,9	0,2	37,0
PYR	19,2	TE	47,6	20,8	TE	51,7
FLT	71,5	13,8	218,3	48,3	21,2	67,4
BaA	1,9	TE	3,2	2,4	TE	5,3
CHY	4,1	TE	9,6	4,6	TE	11,9
BbF	3,0	TE	5,7	4,7	TE	6,6
BkF	1,72	TE	3,6	2,5	TE	3,5
BaP	3,8	TE	4,1	3,0	TE	3,0
DahA	TE	TE	TE	TE	TE	TE
IcdP	TE	TE	TE	TE	TE	TE
BghiP	TE	TE	TE	TE	TE	TE

TE: Tespit edilemedi, n: deney sayısı

Şahit analizler sonucunda filtre ve PUF'larda belirlenen PAH miktarları, örneklerdeki PAH miktarlarına bağlı olarak mevsimsel değişim göstermiştir. Yaz aylarında yapılan şahit analizlerde genellikle PAH'lar tespit edilemezken, kış aylarında yapılan analizlerde PAH'ların dikkate değer miktarlarda olduğu bulunmuştur. Kış aylarında yüksek miktarlarda PAH içeren örnekler analiz edildiğinden, kullanılan laboratuar malzemelerindeki PAH

kalıntıları temizlemeyle tamamen uzaklaştırılamamıştır. Bu nedenle kış aylarında yapılan şahit analizlerde PAH miktarları daha yüksek değerlerde bulunmuştur. PM_{2.5} ve TSP örnekleri için yapılan şahit analizlerde en yüksek miktarlarda bulunan bileşik olarak PHE göze çarpmaktadır. PUF örnekleri için yapılan şahit analizlerde ise ACE, PHE ve FLT yüksek miktarlarda bulunmuştur. DahA, IcdP ve BghiP ise örnekleme periyodu süresince yapılan şahit analizlerin hiç birinde tayin edilememiştir.

Kış ve yaz ayları için şahit analizlerde bulunan ortalama PAH miktarları, örneklerdeki PAH miktarlarına oranlanmış ve kullanılan madde ve malzemelerden kaynaklanan muhtemel kirliliğin örneklerdeki PAH miktarlarına katkısı hesaplanmıştır. Şahit analizlerde bulunan PAH'ların örneklerdeki PAH'lar içindeki yüzdesi Çizelge 2.12'de verilmiştir.

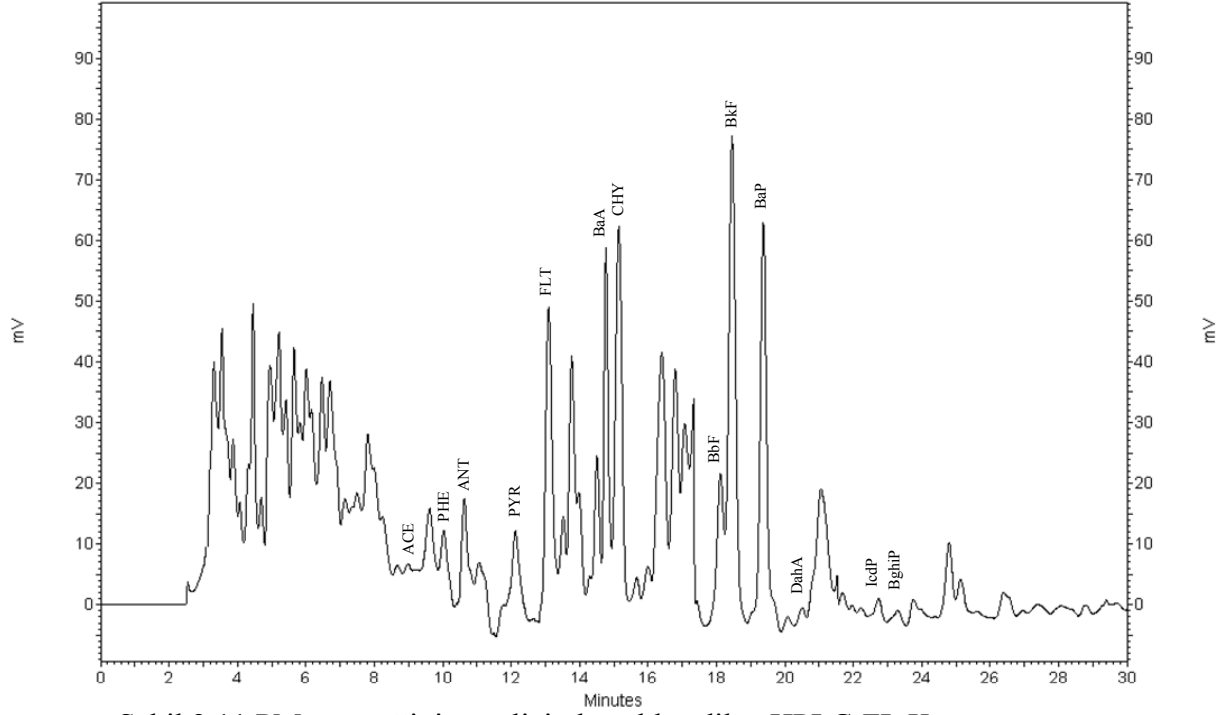
Çizelge 2.12 Şahit analizlerde bulunan PAH'ların örneklerdeki PAH'lar içindeki yüzdesi.

PAH'lar	Şahit/Örnek (%)		
	PM _{2.5}	TSP	PUF
ACE	10,7 ± 6,4	10,8 ± 11,4	2,8 ± 4,3
FLU	-	-	3,1 ± 4,4
PHE	9,0 ± 7,0	6,6 ± 8,2	1,0 ± 0,7
ANT	7,6 ± 8,3	5,2 ± 8,1	1,4 ± 1,7
PYR	2,6 ± 5,5	2,5 ± 4,9	0,6 ± 0,4
FLT	2,9 ± 5,8	0,3 ± 0,4	11,0 ± 14,4
BaA	1,9 ± 4,5	0,4 ± 0,5	1,2 ± 1,3
CHY	2,4 ± 6,4	0,2 ± 0,3	1,0 ± 1,0
BbF	1,2 ± 1,5	0,3 ± 0,3	4,9 ± 4,4
BkF	1,3 ± 1,8	0,2 ± 0,3	7,4 ± 5,8
BaP	0,5 ± 0,6	0,1 ± 0,1	21,1 ± 12,0
DahA	-	-	-
IcdP	-	-	-
BghiP	-	-	-

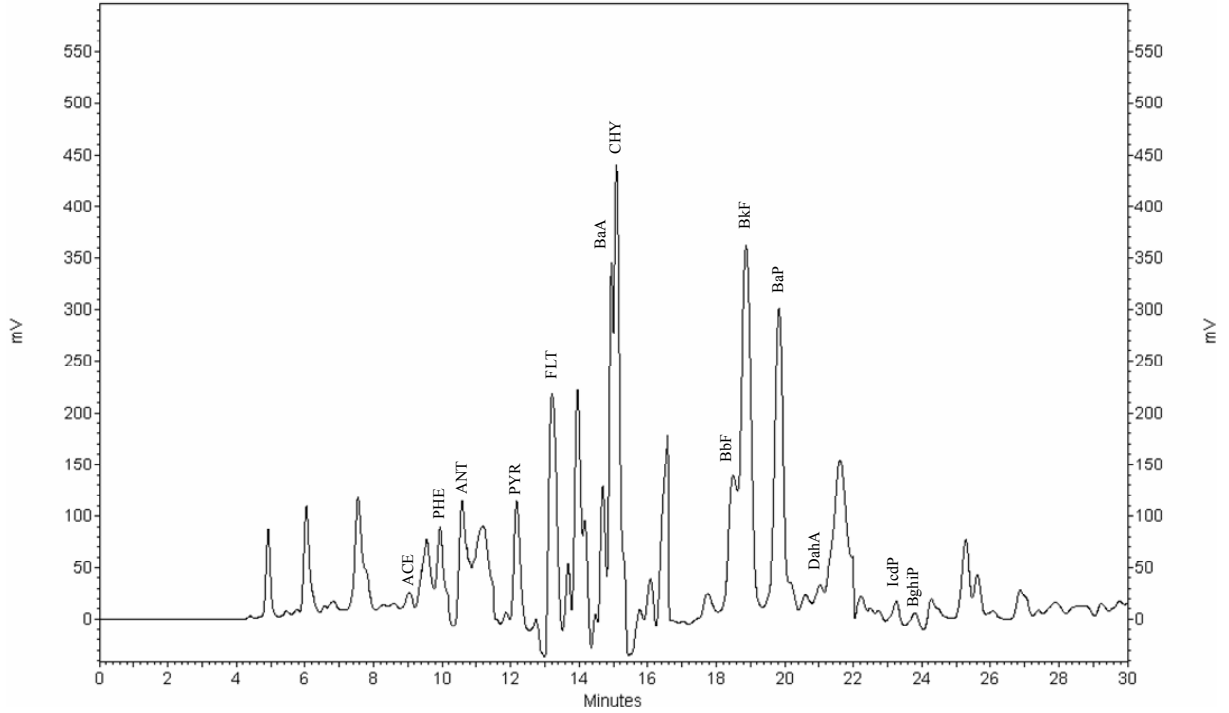
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, şahit analizlerde bulunan PAH'ların PM_{2.5} ve TSP örneklerindeki PAH'lar içindeki payı asenaften hariç diğer PAH'lar için %10'un altında bulunmuştur. PUF örneklerinde FLT ve BaP için hesaplanan katkı oranları ise % 10'un üzerinde bulunmuştur. PUF örnekleri için yapılan şahit analizlerde çok düşük miktarlarda BaP bulunmasına rağmen, örneklerdeki BaP miktarlarının da düşük olması sebebiyle katkı oranı yüksek bulunmuştur (% 21,1).

2.9 ANALİZLERE AİT HPLC-FL KROMATOGRAMLARI

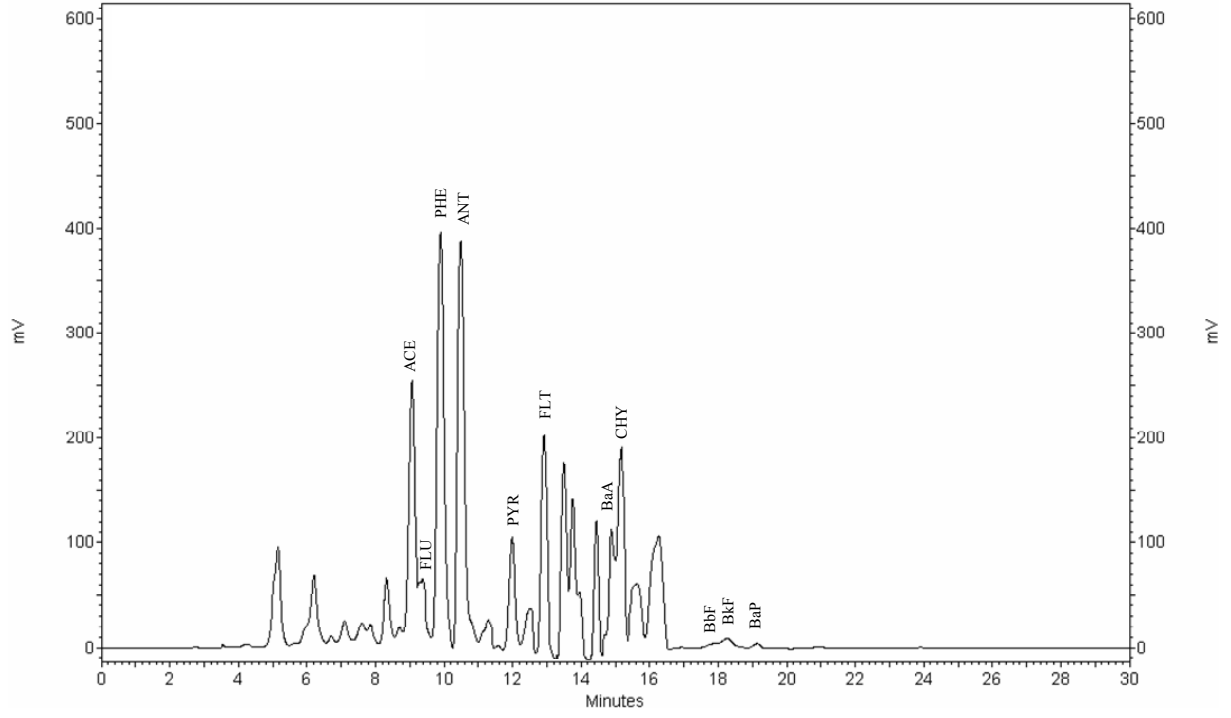
PM_{2.5}, TSP ve PUF örneklerinin analizlerinden elde edilen HPLC-FL kromatogramlarına birer örnek Şekil 2.11, Şekil 2.12 ve Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.11 PM_{2.5} örneğinin analizinden elde edilen HPLC-FL Kromatogramı.



Şekil 2.12 TSP örneğinin analizinden elde edilen HPLC-FL Kromatogramı.



Şekil 2.13 PUF örneğinin analizinden elde edilen HPLC-FL Kromatogramı.

BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 PARTİKÜL KONSANTRASYONLARI

Zonguldak bölgesinden $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örnekleri sıralı dichotomous partikül örnekleme cihazı kullanılarak Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında, TSP örnekleri ise yüksek hacimli hava örnekleme cihazı ile Mayıs 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında toplanmış ve $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve TSP kütle konsantrasyonları gravimetrik olarak belirlenmiştir. PM_{10} konsantrasyonları ise, $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonlarının toplanmasıyla hesaplanmıştır. Tüm örnekleme periyodu için $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, PM_{10} ve TSP konsantrasyonlarına ait minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, PM_{10} ve TSP konsantrasyonlarına ait minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri.

	$PM_{2.5}$	$PM_{2.5-10}$	PM_{10}	TSP
Ortalama ($\mu g/m^3$)	32,2	16,2	48,3	66,1
Minimum ($\mu g/m^3$)	4,6	1,4	12,5	25,9
Maksimum ($\mu g/m^3$)	106,5	39,8	129,2	161,9
Standart sapma ($\mu g/m^3$)	21,3	8,6	25,1	33,9
Örnek sayısı (adet)	116	116	116	84
Örnekleme periyodu	Ocak2007- Nisan 2008	Ocak2007- Nisan 2008	Ocak2007- Nisan 2008	Mayıs 2007- Nisan 2008

Literatürdeki çalışmalarla karşılaştırma yapmak amacıyla yıllık ortalama $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve PM_{10} konsantrasyonları Ocak-Aralık 2007 örnekleme periyodu için ayrıca hesaplanmıştır. $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve PM_{10} için 93 adet örnek sayısı üzerinden yıllık ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla $28,1 \mu g/m^3$, $16,0 \mu g/m^3$ ve $44,1 \mu g/m^3$ olarak bulunmuştur.

Havadaki partiküler madde konsantrasyonunu azaltmak için ülkeler ve bazı uluslararası kuruluşlar tarafından sınır değerler belirlenmiştir. İnsan sağlığı ve çevreye verdiği zararlar dikkate alınarak belirlenen bu sınır değerler gün geçtikçe daha da aşağıya çekilmektedir. Bu çalışmada Ocak-Aralık 2007 tarih aralığında belirlenen yıllık ortalama $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyon değerleri EPA ve Avrupa Birliği'nin belirlediği sınır değerler ile karşılaştırılmıştır. EPA ve Avrupa Birliğinin belirlediği sınır değerler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Partiküler maddeler için uyulması gereken sınır değerler.

	EPA ^a	Avrupa Birliği ^b
Yıllık ortalama (PM_{10}), $\mu g/m^3$	-	40
Yıllık ortalama ($PM_{2.5}$), $\mu g/m^3$	15	-
Günlük ortalama (PM_{10}), $\mu g/m^3$	150	50
Günlük ortalama ($PM_{2.5}$), $\mu g/m^3$	35	-

a EPA Air Quality Standards for Particulate Matter, 2006.

b EU Council Directive 1999/30/EC, 22.04.1999.

Bu çalışmada $PM_{2.5}$ için bulunan yıllık ortalama değer ($28,1 \mu g/m^3$), EPA'nın belirlediği sınır değer (15 $\mu g/m^3$) üstündedir. Aynı şekilde PM_{10} için bulunan yıllık ortalama değer ($44,1 \mu g/m^3$) Avrupa Birliği'nin belirlediği sınırın değeri (40 $\mu g/m^3$) üstündedir. Avrupa Birliği tarafından PM_{10} için günlük ortama sınır değeri 50 $\mu g/m^3$ olarak belirlenmiş ve yıl içinde örnek sayısının %10'u kadar aşılmasına müsaade edilmiştir. Avrupa Birliği tarafından belirlenen sınır değeri, 2007 yılı içerisinde 27 kez aşılmıştır. Bu da örnek sayısının % 29'u kadar sınır değeri aşıldığını göstermektedir. $PM_{2.5}$ için EPA tarafından belirlenen günlük ortalama sınır değeri ise 2007 yılı içerisinde 25 kez aşılmıştır.

3.1.1 Partikül Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması

Partikül konsantrasyonları bir bölgeden diğerine önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Bir bölgedeki partiküler madde seviyesi yerel veya bölgesel emisyon kaynaklarına, bölgenin iklimine ve coğrafyasına önemli ölçüde bağlıdır (Querol et al. 2004). Bu çalışmada Zonguldak ili için belirlenen $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları, Türkiye'nin ve dünyanın farklı bölgelerinde elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Her ne kadar bu bölgelerin farklı

karakteristik özellikleri olsa da yapılan karşılaştırma ile genel bir profil ortaya çıkarmak amaçlanmıştır. Türkiye'nin ve dünyanın farklı bölgelerinde yapılan çalışmalardan elde edilen PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Zonguldak için bulunan yıllık ortalama PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonlarının farklı bölgelerdeki sonuçlarla karşılaştırılması.

Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu	Bölge Özellikleri	PM _{2.5} (µg/m ³)	PM ₁₀ (µg/m ³)	Referans
Zonguldak, Türkiye (Bu Çalışma)	Ocak 2007- Aralık2007	Kömür madenciliği, evsel ısınma	28,1	44,1	
Zonguldak, Türkiye	Aralık 2004- Ekim 2005	Kömür madenciliği, evsel ısınma	29,4	53,2	Tecer et al. 2008
Erdemli, Mersin, Türkiye	Nisan 2001- Nisan 2002	Kırsal bölge	9,7	36,4	Koçak et al. 2007
İzmir, Türkiye	Haziran 2004- Mayıs 2005	Kentsel bölge, trafik	64,4	80,0	Yatkın and Bayram 2008
Büyükçekmece, İstanbul, Türkiye	Temmuz 2002- Temmuz 2003	Yarı-kentsel bölge	20,8	47,1	Karaca et al. 2005b
Barselona, İspanya	Ekim 2005- Ekim 2006	Kentsel bölge, trafik	29	45	Perez et al. 2008
Jan Krasem, Tayland	Şubat 2002- Ocak 2003	Yerleşim bölgesi	40,9	61,1	Chuersuwan et al. 2008
Cincinnati, USA	Ocak 2005- Aralık 2005	Yerleşim bölgesi	15,6	16,2	Wojas and Almquist 2007
Beijing, Çin	2002-2003	Trafik	106,5	178,0	Sun et al. 2004
Birmingham, UK	Mayıs 2004- Mayıs 2005	Kentsel bölge, trafik	15,8	23,9	Yin and Harrison 2008

Tecer et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada, Zonguldak bölgesinden Aralık 2004-Ekim 2005 tarihleri arasında her birinden 236 adet olmak üzere PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örnekleri toplanmış ve konsantrasyonları gravimetrik olarak belirlenmiştir. Yıllık ortalama PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve PM₁₀ konsantrasyonları sırasıyla 29,4 µg/m³, 23,9 µg/m³ ve 53,2 µg/m³ olarak bulunmuş olup bu çalışmadaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, Zonguldak'ta 2005 yılından 2007 yılına kadar geçen süre içerisinde PM_{2.5} konsantrasyonunda

bir değişme olmadığını ancak $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonunda bir azalma meydana geldiğini göstermektedir.

Türkiye'nin Akdeniz kıyısındaki Erdemli ilçesinde Nisan 2001-Nisan 2002 tarihleri arasında yapılan ölçümler sonucunda yıllık ortalama $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları sırasıyla $9,7 \mu g/m^3$ ve $36,4 \mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. Çalışmada ayrıca PM_{10} partiküllerinin % 75 oranında $PM_{2.5-10}$ partiküllerinden meydana geldiği tespit edilmiş ve Kuzey Afrika'dan gelen tozların etkisine vurgu yapılmıştır (Koçak et al. 2007). Elde edilen sonuçlar, Zonguldak'ta ölçülen yıllık ortalama $PM_{2.5}$ konsantrasyonunun Erdemli'de ölçülen $PM_{2.5}$ konsantrasyonundan yaklaşık 3 kat fazla olduğunu göstermektedir. Yıllık ortalama $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonları karşılaştırıldığında ise Erdemli'de ölçülen konsantrasyon değerinin yaklaşık 2 kat fazla olduğu görülmektedir.

Yatkin ve Bayram (2008) tarafından yapılan çalışmada, Haziran 2004-Mayıs 2005 tarihleri arasında İzmir kent merkezinin otoyola yakın bir bölümünde $PM_{2.5}$ ve PM_{10} örnekleri toplanmış ve partikül konsantrasyonları belirlenmiştir. İzmir için bulunan yıllık ortalama $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları, Zonguldak için bulunan konsantrasyonlara oranla yaklaşık 2 kat daha fazladır. Aynı çalışmada, İzmir'in yarı kentsel bölgesi için belirlenen yıllık ortalama $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları ise sırasıyla $24,1 \mu g/m^3$ ve $46,9 \mu g/m^3$ olarak bulunmuştur. İzmir'in yarı kentsel bölgesi için bulunan konsantrasyon değerleri, bu çalışmadaki konsantrasyon değerleri ile yakınlık göstermektedir.

İstanbul'un yarı-kentsel bölgesi olan Büyükçekmece Gölü yakınlarındaki bir kasabada Temmuz 2002-Temmuz 2003 tarihleri arasında, her birinden 86 adet olmak üzere $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örnekleri toplanmış ve partikül konsantrasyonları belirlenmiştir (Karaca et al. 2005b). $PM_{2.5}$ ve PM_{10} için sırasıyla $20,8 \mu g/m^3$ ve $47,1 \mu g/m^3$ olarak bulunan yıllık ortalama konsantrasyon değerleri bu çalışmada bulunan konsantrasyon değerlerine yakınlık göstermektedir.

Perez et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada, Ekim 2005-Ekim 2006 tarihleri arasında İspanya'nın Barselona kentindeki partiküler madde seviyeleri belirlenmiştir. Barselona için belirlenen konsantrasyon değerleri bu çalışmada bulunan değerlerle yakın benzerlik göstermektedir. Benzer bir çalışmada ise Avrupa'nın bazı şehirlerindeki partiküler madde seviyeleri karşılaştırılmıştır. Kuzey Avrupa'daki şehirlerde PM_{10} konsantrasyonu $20-35 \mu g/m^3$

arasında değişim gösterirken, Barselona ve Atina gibi Güney Avrupa şehirlerindeki PM₁₀ konsantrasyonu sırasıyla 46 µg/m³ ve 54 µg/m³ olarak bulunmuştur. Çalışmada özellikle Güney Avrupa şehirlerindeki PM_{2.5-10} konsantrasyonların kuzeydeki şehirlere oranla daha yüksek olduğuna işaret edilmiştir. Avrupa'nın güney bölgelerinin Afrikada'dan gelen tozlardan daha fazla etkilenmesinden dolayı, bu şehirlerdeki PM_{2.5-10} konsantrasyonların yüksek olduğu ifade edilmiştir (Sillanpaa et al. 2005).

Tayland'ın yerleşim bölgesi Jan Krasem'de, Şubat 2002-Ocak 2003 tarihleri arasında iki farklı düşük hacimli örnekleyici kullanılarak PM_{2.5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmış ve konsantrasyonları belirlenmiştir (Chuersuwan et al. 2008). Jan Krasem'de ölçülen PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları Zonguldak'ta ölçülen konsantrasyonlara göre yaklaşık 1,5 kat daha fazladır. Çalışmada, PM_{2.5} partiküllerinin en önemli kaynağının biyokütle yakılması olduğu ifade edilmiştir.

Amerika'nın Cincinnati kentine yakın bir kasabada, Ocak-Aralık 2005 tarihleri arasında yüksek hacimli örnekleme cihazı kullanılarak PM_{2.5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmış ve kütle konsantrasyonları belirlenmiştir. Çalışmada, PM₁₀ partiküllerinin yaklaşık %95'ine PM_{2.5} partiküllerinin hakim olduğu bulunmuştur. Çalışmada ayrıca PM_{2.5} konsantrasyonların yaz mevsiminde daha yüksek olduğu gözlenmiş ve bu duruma fotokimyasal reaksiyonlarla meydana gelen sekonder aerosollerin neden olduğu belirtilmiştir (Wojas and Almquist 2007). Çalışmalar karşılaştırıldığında, Zonguldak'ta ölçülen PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları Cincinnati'de ölçülen konsantrasyon değerlerinden sırasıyla 2 ve 3 kat daha yüksektir.

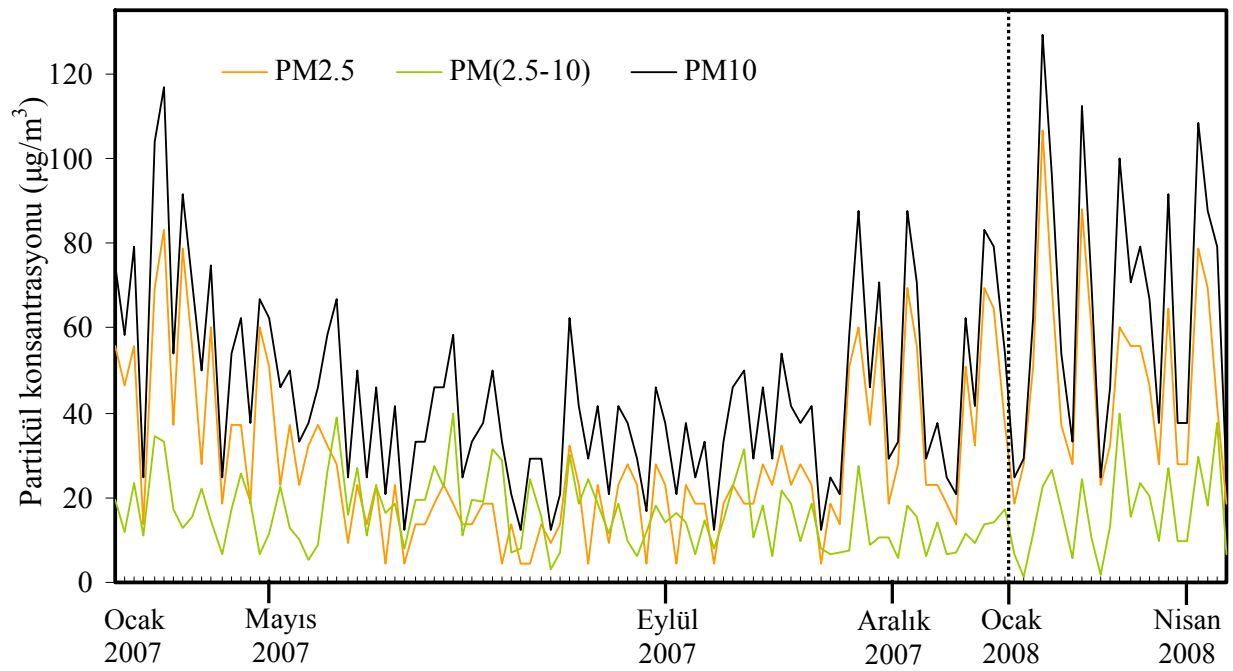
Sun et al. (2004) tarafından yapılan çalışma, hava kirliliğinin ciddi boyutlarda olduğu Çin'in Beijing kentinde yapılmıştır. Beijing kentinin trafikle karakterize edilen bir bölgesinden 2002-2003 yılları arasında orta hacimli örnekleyici kullanılarak PM_{2.5} ve PM₁₀ örnekleri toplanmıştır. Yıllık ortalama PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları sırasıyla 106,5 µg/m³ ve 178,0 µg/m³ olarak bulunmuştur. Partiküler maddelerin inorganik içeriklerinin incelenmesinin ardından kömürün evsel ve endüstriyel kullanımı, trafik ve uzak mesafeli taşınımlar partikül kirliliğinin ana kaynakları olarak teşhis edilmiştir. Beijing'de ölçülen PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları Zonguldak'ta ölçülen konsantrasyonlara göre yaklaşık 4 kat daha yüksektir.

Mayıs 2004-Mayıs 2005 tarihleri arasında İngiltere'nin Birmingham kentinde yapılan ölçümler sonucunda PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları sırasıyla 15,8 µg/m³ ve 23,9 µg/m³

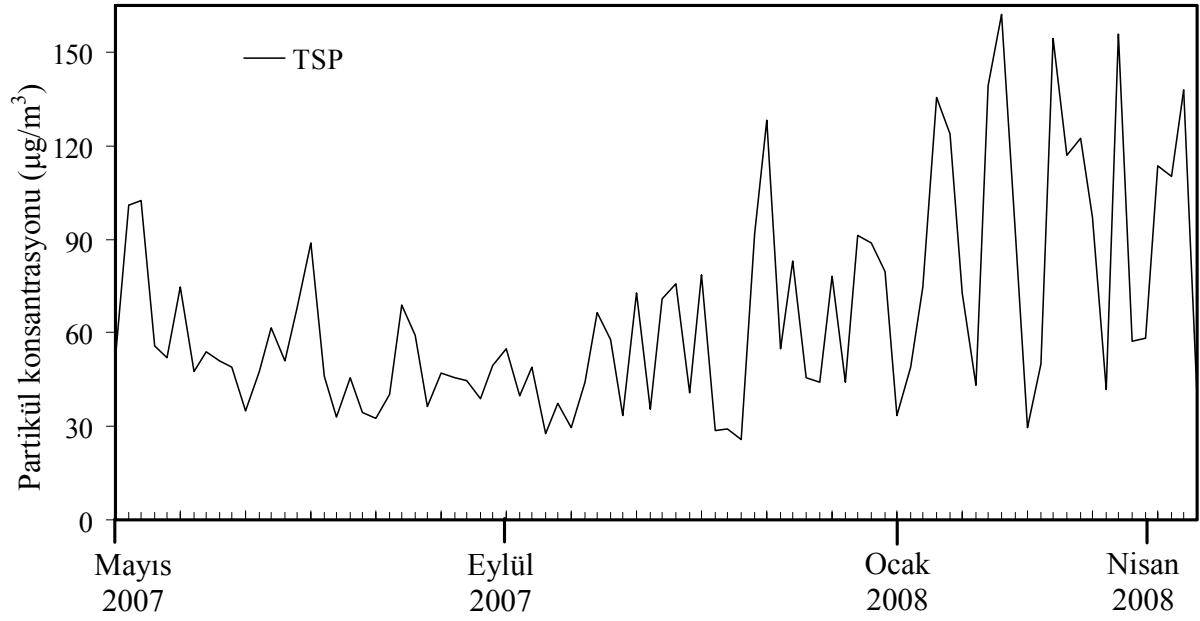
olarak bulunmuştur (Yin and Harrison 2008). Zonguldak için bulunan yıllık ortalama $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyon değerleri Birmingham’da bulunan konsantrasyon değerlerinden yaklaşık 2 kat daha yüksektir.

3.1.2 Partikül Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimi

Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında belirlenen günlük ortalama $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, PM_{10} ve TSP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 3.1’de ve Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de görüldüğü gibi partikül konsantrasyonları örnekleme periyodu boyunca önemli ölçüde dalgalanmalar göstermiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda, yerel kaynakların etkinliğine ve meteorolojik parametrelere bağlı olarak bu dalgalanmaların meydana geldiği belirtilmektedir. Partikül konsantrasyonlarının meteorolojik parametrelerle olan ilişkisi Bölüm 3.5.1’de ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 3.1 $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve PM_{10} konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.



Şekil 3.2 Günlük ortalama TSP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.

Partikül konsantrasyonlarının mevsimsel değişiminin daha iyi anlaşılabilmesi için örnekleme periyodu kış (1 Ocak 2007 – 7 Mayıs 2007 ve 25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008) ve yaz (8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007) olmak üzere iki mevsime bölünmüştür. Kış ve yaz mevsimlerinin başlangıç ve bitiş tarihleri, Zonguldak bölgesindeki ısınma dönemi dikkate alınarak belirlenmiştir. Kış ve yaz mevsimleri için $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, PM_{10} ve TSP konsantrasyonlarına ait ortalama, minimum, maksimum ve standart sapma değerleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

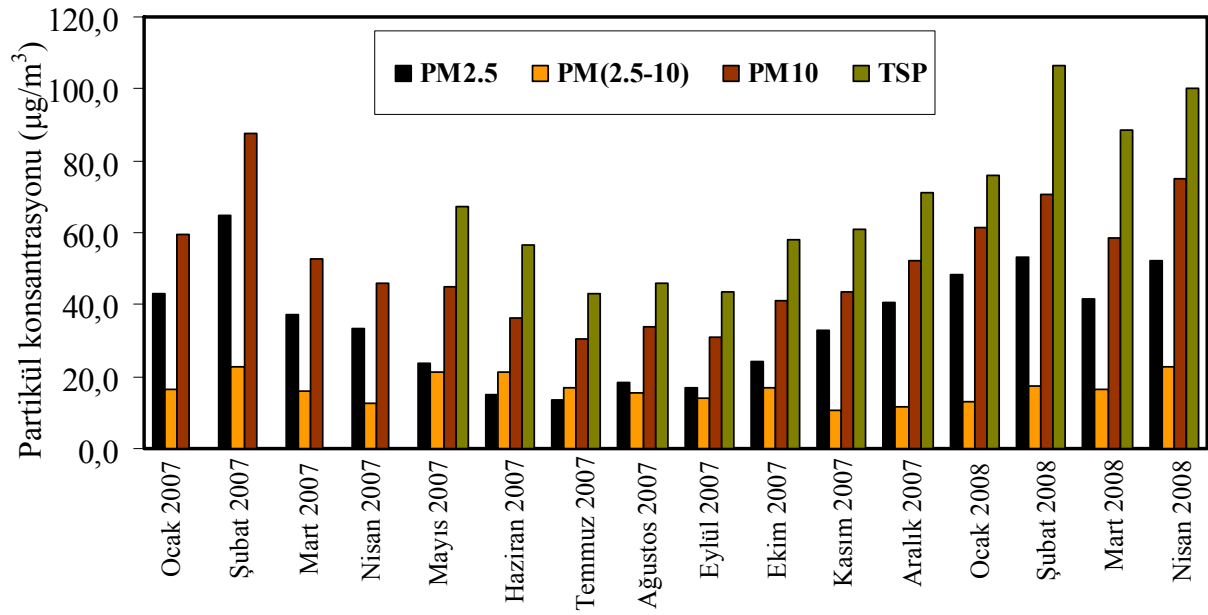
Elde edilen sonuçlara göre kış ve yaz mevsimlerinde $PM_{2.5}$ ve PM_{10} partikül konsantrasyonları önemli ölçüde farklılık göstermiştir. Kış ve yaz mevsimleri için sırasıyla ortalama $PM_{2.5}$ konsantrasyonu $40,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $16,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ortalama PM_{10} konsantrasyonu ise $56,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $33,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Bu da kış mevsiminde $PM_{2.5}$ konsantrasyonunun 2,5 kat, PM_{10} konsantrasyonunun ise 1,7 kat daha fazla olduğunu göstermektedir. $PM_{2.5-10}$ konsantrasyon değerleri ise kış ve yaz mevsimlerinde sırasıyla $15,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $17,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuş ve belirgin mevsimsel değişim göstermemiştir. Ortalama TSP konsantrasyonu kış ve yaz mevsimleri için sırasıyla $77,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $50,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur. Bu da TSP konsantrasyonunun kış mevsiminde 1,5 kat daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 3.4 Kış ve yaz mevsimleri için PM_{2.5}, PM_{2.5-10}, PM₁₀ ve TSP konsantrasyonlarına ait ortalama, minimum, maksimum ve standart sapma değerleri.

	Kış				Yaz			
	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM ₁₀	TSP	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM ₁₀	TSP
Ortalama (µg/m ³)	40,7	15,4	56,1	77,0	16,0	17,6	33,5	50,0
Minimum (µg/m ³)	4,6	1,4	12,5	25,9	4,6	3,2	12,5	27,8
Maksimum (µg/m ³)	106,5	39,8	129,2	161,9	32,4	39,8	66,7	102,3
Standart sapma (µg/m ³)	21,2	8,5	26,3	38,2	8,1	8,8	13,6	16,1
Örnek sayısı (adet)	76	76	76	50	40	40	40	34

KIŞ: 1 Ocak 2007 – 7 Mayıs 2007
25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008
YAZ: 8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007

Partiküler maddelerin aylık ortalama kütle konsantrasyonları hesaplanmış ve PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve PM₁₀ için en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değerleri 2007 yılı şubat ayında gözlenmiştir. TSP için en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değeri ise 2008 yılı şubat ayında gözlenmiştir. Örneklem periyodu boyunca en düşük sıcaklık değerlerinin şubat ayında gözlendiği düşünülürse, bu ayda ısınma amaçlı yakıt kullanımındaki artışla beraber partikül konsantrasyonları en yüksek seviyelere ulaşmıştır. PM_{2.5}, PM₁₀ ve TSP için en düşük aylık ortalama konsantrasyon değerleri ise 2007 yılı temmuz ayında gözlenmiştir. 2007 yılı temmuz ayında ortalama PM_{2.5}, PM₁₀ ve TSP konsantrasyonları sırasıyla 13,5 µg/m³, 30,6 µg/m³ ve 43,1 µg/m³ olarak bulunmuştur. Örneklem periyodu boyunca ortalama partikül konsantrasyonlarının aylara göre değişimi Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 Ortalama partikül konsantrasyonlarının aylara göre değişimleri.

Aylık ortalama konsantrasyon değerlerine bakıldığında, $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonlarının nisan, mayıs ve haziran aylarında artma eğiliminde oldukları görülmektedir. Türkiye özellikle bahar aylarında uzun mesafeli taşınma ile Afrika üzerinden gelen mineral tozlara maruz kalmaktadır (Karaca 2005a, Koçak et al. 2007). Bunun dışında, uzun mesafeli taşınma ile Avrupa üzerinden gelen partiküller özellikle Türkiye'nin kuzey ve batı bölgelerini etkilemektedir. (Kindap et al. 2006). Mineral tozların boyutları yoğunluklu olarak $PM_{2.5-10}$ sınıfına girdiği için, bahar aylarında $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonlarında meydana gelen artışta, uzun mesafeli taşınmanın az da olsa etkisinin olduğu söylenebilir. Ancak bu durum, partiküllerin kimyasal bileşimlerinin detaylı incelenmesi ve meteorolojik faktörlerin değerlendirilmesiyle netlik kazanabilir.

3.1.3 $PM_{2.5}$, PM_{10} ve TSP Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler

$PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ partikülleri, kimyasal bileşimleri bakımından birbirlerinden önemli ölçüde farklılık gösterir. Bu partiküller genellikle farklı kaynaklardan farklı aktiviteler sonucu meydana gelmektedir. $PM_{2.5-10}$ partikülleri genellikle mekanik prosesler sonucunda, $PM_{2.5}$ partikülleri ise genellikle yanma prosesleri veya atmosferdeki bazı kimyasal reaksiyonlar sonucunda meydana gelmektedir (Oanh et al. 2006). Farklı boyutlardaki partiküllerin konsantrasyon oranları (özellikle $PM_{2.5}/PM_{10}$), partiküllerin kaynaklarının tanımlanmasında önemli ipuçları sağlamaktadır. (Bogo et al. 2003, Gehrig and Buchmann 2003, Sun et al.

2004, Chan et al. 2005, Charron and Harrison 2005). Bu çalışmada ve literatürdeki bazı çalışmalarda kış ve yaz mevsimleri için hesaplanan ortalama $PM_{2.5}/PM_{10}$, $PM_{2.5}/TSP$ ve PM_{10}/TSP oranları Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Kış ve yaz mevsimleri için hesaplanan farklı boyutlardaki partiküllerin konsantrasyon oranları.

Örnekleme Bölgesi	Kış			Yaz		
	$PM_{2.5}/PM_{10}$	$PM_{2.5}/TSP$	PM_{10}/TSP	$PM_{2.5}/PM_{10}$	$PM_{2.5}/TSP$	PM_{10}/TSP
Zonguldak (Bu çalışma)	0,71±0,12	0,54±0,15	0,75±0,13	0,47±0,17	0,33±0,16	0,67±0,19
Viyana, Avusturya ^a	0,72±0,14	0,52±0,13	0,72±0,09	0,67±0,09	0,51±0,11	0,76±0,09
Hung Hom, Hong Hong ^b	0,69	0,40	0,58	0,84	0,66	0,71
Beijing, Çin ^c	0,52–0,73			0,45–0,48		
Birmingham, UK ^d	0,80			0,53		
Milan, İtalya ^e	0,76			0,64		
Basque, İspanya ^f	0,60–0,70			0,80–0,90		

^aGomiscek et al. 2004, ^bChan and Kwok 2001, ^cSun et al. 2004, ^dHarrison et al. 1997, ^eMarcazzan et al. 2004, ^fViana et al. 2003.

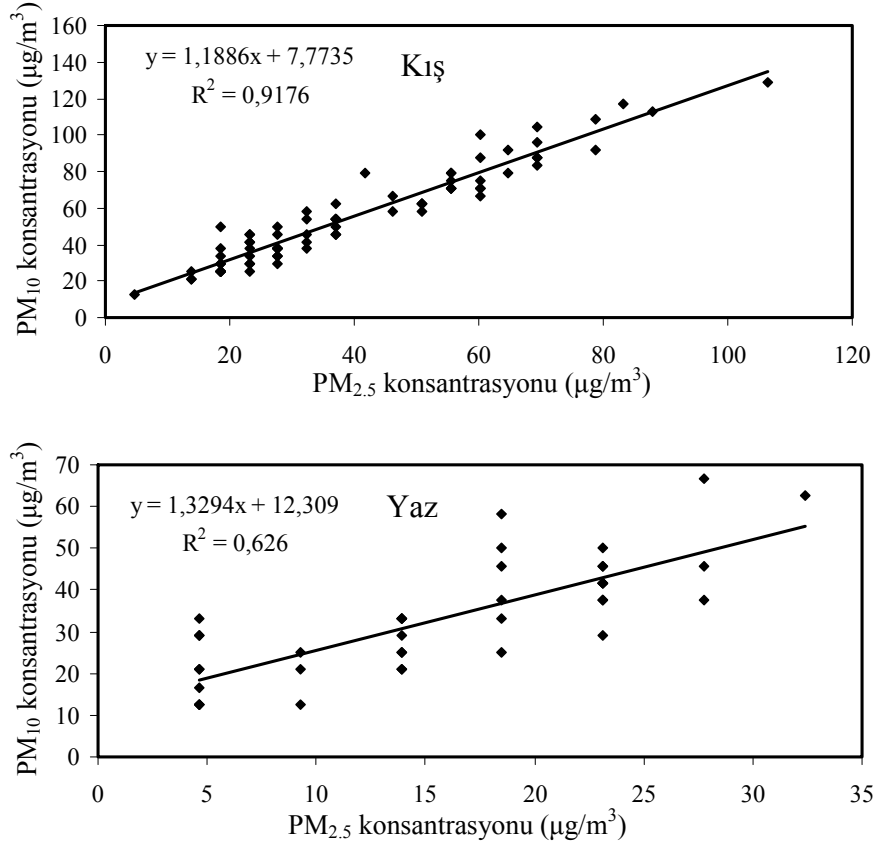
$PM_{2.5}/PM_{10}$ oranının 0,6’dan büyük olması genellikle solunabilir partiküllerin oluşumuna yanma kaynaklarının ve atmosferdeki kimyasal reaksiyonların hakim olduğunu göstermektedir. Daha küçük oranlar ise partiküllerin oluşumuna bazı mekanik faaliyetlerin (inşaatlar ve madencilik gibi) ve toprak ve asfaltsız yollardan rüzgar etkisiyle oluşan asılı tozların daha yüksek katkı sağladığını göstermektedir (Qerol et al. 2004, Perez et al. 2008, Chan and Yao 2008).

Bu çalışmada $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranlarının kış ve yaz ayları ortalaması sırasıyla 0,71 ve 0,47 olarak bulunmuştur. $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranlarının aylık ortalamaları, Haziran 2007’de en düşük (0,40), Ocak 2008’de ise en yüksek değere (0,80) ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlar, $PM_{2.5}$ partiküllerinin solunabilir partiküllere olan katkısının kış aylarında % 71, yaz aylarında ise % 47 olduğunu göstermektedir. Ayrıca $PM_{2.5}$ partiküllerinin TSP’ye olan katkısı kış aylarında % 54 ve yaz aylarında ise % 33 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, kış aylarında

ısınma amaçlı kömür kullanımının $PM_{2.5}$ konsantrasyonlarını yüksek seviyelere ulaştırdığını göstermektedir. Yaz aylarında ise maden çıkarma, işleme ve taşıma prosesleri, inşaatlar, toprak ve yollardan rüzgar etkisiyle oluşan tozlar $PM_{2.5-10}$ partiküllerinin hakimiyetini artırmaktadır.

$PM_{2.5}/PM_{10}$ oranı genellikle bölgelerin karakteristik özelliklerine ve meteorolojik şartlara göre değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmalar $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranlarının genellikle kış aylarında daha yüksek değerlere ulaştığını göstermektedir (Harrison et al. 1997, Gomiscek et al. 2004, Sun et al. 2004). Ancak bazı çalışmalarda $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranının yaz aylarında daha yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur. Chan and Kwok (2001) tarafından yapılan çalışmada kış ve yaz mevsimleri için ortalama $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranları sırasıyla 0,69 ve 0,84 olarak bulunmuştur. Çalışmada, yaz aylarında artan yağış miktarıyla birlikte büyük boyutlu partiküllerin miktarlarının azaldığı ve bunun da $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranını artırdığı sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde Viana et al. (2003) tarafından yapılan çalışmada yaz mevsimi için hesaplanan $PM_{2.5}/PM_{10}$ oranı kış mevsiminde hesaplanan orandan daha yüksek bulunmuştur. Bu duruma, yaz aylarında fotokimyasal yolla oluşan ve lokal boyutta taşınan $PM_{2.5}$ partiküllerinin hakimiyetinin artmasının neden olabileceği ifade edilmiştir.

Kış ve yaz mevsimlerinde, $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları arasındaki ilişkiler lineer regresyon analizleri ile tanımlanmıştır. Kış ve yaz mevsimlerinde $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyonları arasındaki ilişkileri gösteren lineer regresyon grafikler Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Kış ve yaz mevsimleri için PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları arasındaki ilişkileri gösteren lineer regresyon grafikleri.

Lineer regresyon analizleri sonucunda, kış ve yaz mevsimleri için elde edilen belirleme katsayıları (R^2) sırasıyla 0,9117 ve 0,6260 olarak bulunmuştur. Kış mevsiminde PM_{2.5} ile PM₁₀ konsantrasyonları arasındaki kuvvetli ilişki, bu iki kirleticinin kaynaklarının ortak olabileceğini ve kirleticilerin aynı faktörlerden etkilendiklerini göstermektedir (Karaca et al. 2005b, Stracquadanio et al. 2007). Kış aylarında ısınma dönemi boyunca, PM₁₀ partikül fraksiyonunda PM_{2.5} partiküllerinin hakimiyetinin yüksek olması aralarındaki ilişkinin de yüksek olmasına neden olmuştur. Yaz aylarında PM_{2.5} ve PM₁₀ konsantrasyonları arasındaki ilişki azalmakta ve bu da kirleticilerin kaynaklarının farklı olduğuna işaret etmektedir. Özellikle yaz aylarında topraktan doğal yollarla ayrılan partiküllerin miktarında ve askıda kalma sürelerinde artış meydana gelmektedir. Bu da yaz aylarında PM₁₀ partikül fraksiyonunda PM_{2.5-10} partiküllerinin hakimiyetini artırmaktadır (Harrison et al. 1997, Chaloulakou et al. 2003).

3.2 ATMOSFERİK PAH KONSANTRASYONLARI

Zonguldak bölgesinden Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında toplanan PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örnekleri ve Mayıs 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında toplanan TSP ve PUF örnekleri analiz edilmiş ve örneklerdeki PAH konsantrasyonları belirlenmiştir. PAH konsantrasyonları ile ilgili sonuçlar sırasıyla aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

3.2.1 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} Örneklerindeki PAH Konsantrasyonları

PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örnekleri, her birinden 116 adet olmak üzere Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında toplanmış ve analiz edilmiştir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler sırasıyla Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.6 PM_{2.5} örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/m³) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Ocak 2007 - Nisan 2008).

PAH	N	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Geometrik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
ACE	91	0,7	0,6	0,4	0,5	0,1	2,8
PHE	116	5,2	6,3	1,9	2,3	0,1	29,3
ANT	85	2,7	2,6	1,4	1,8	0,1	11,9
PYR	107	15,5	17,6	4,5	8,5	0,1	77,6
FLT	111	15,1	18,6	3,6	7,1	0,1	81,9
BaA	112	9,6	11,7	2,9	4,0	0,1	63,0
CHY	108	12,4	15,5	3,5	5,6	0,1	69,1
BbF	116	12,0	13,5	3,6	6,8	0,1	54,0
BkF	114	6,4	6,9	2,0	3,7	0,1	25,0
BaP	115	11,0	12,1	3,1	6,2	0,1	43,3
DahA	79	1,0	0,8	0,7	0,8	0,1	3,9
IcdP	82	13,9	11,4	8,9	9,8	0,6	49,3
BghiP	83	10,0	8,2	6,5	7,0	0,6	32,6
ΣPAH	116	104,1	117,8	27,7	57,7	0,3	464,0

N: Bileşiklerin tayin edildiği örnek sayısı

Çizelge 3.7 PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına (ng/m³) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Ocak 2007 - Nisan 2008).

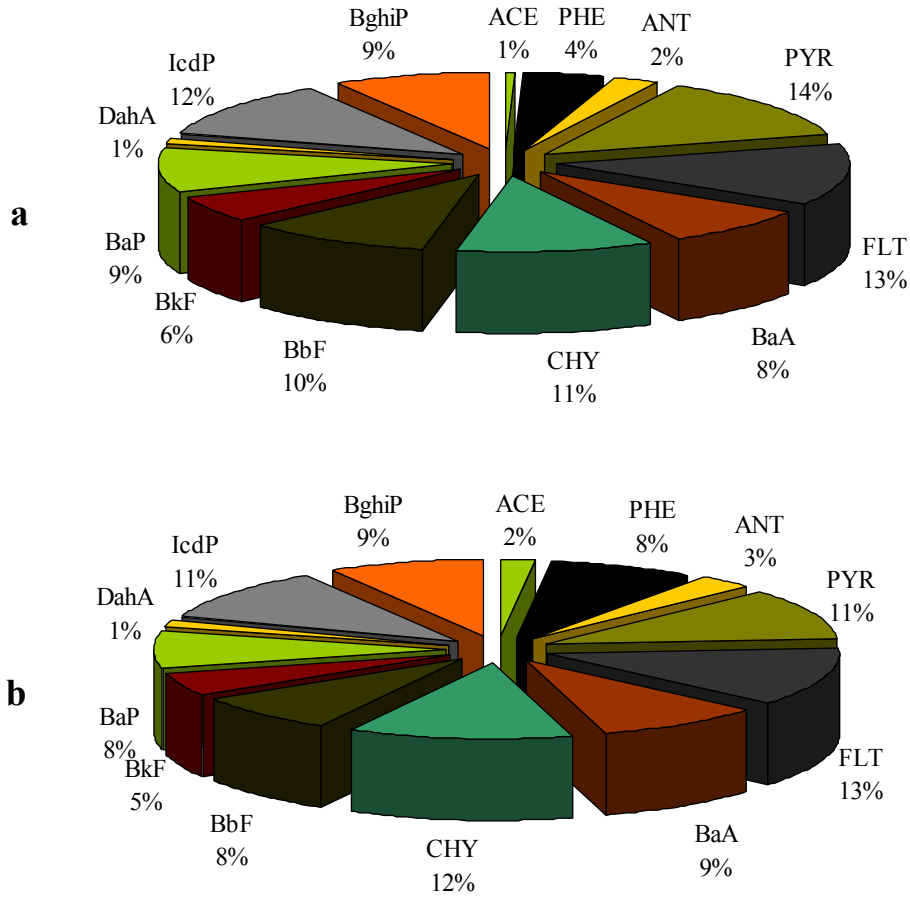
PAH	N	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Geometrik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
ACE	63	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	1,0
PHE	115	0,8	0,7	0,5	0,5	0,1	4,7
ANT	69	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	1,4
PYR	86	1,0	1,0	0,6	0,8	0,1	4,6
FLT	88	1,2	1,1	0,8	0,9	0,1	5,6
BaA	78	0,9	0,9	0,5	0,6	0,1	4,9
CHY	85	1,2	1,3	0,7	0,8	0,1	6,0
BbF	91	0,8	0,7	0,5	0,6	0,1	2,3
BkF	76	0,5	0,3	0,4	0,4	0,1	1,3
BaP	75	0,8	0,5	0,5	0,7	0,1	2,1
DahA	28	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
IcdP	42	1,1	0,4	1,0	1,0	0,5	2,4
BghiP	41	0,8	0,3	0,8	0,7	0,5	1,7
ΣPAH	116	6,4	6,7	2,5	4,6	0,1	28,4

N: Bileşiklerin tayin edildiği örnek sayısı

Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7 incelendiğinde genellikle PAH konsantrasyonlarına ait standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Çevre örneklerinde yapılan analizlerden elde edilen sonuçlarda standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden yüksek olması olağan bir durumdur ve sadece ölçümlerden gelen hataların değil, örnekleme süresince örnek bileşimlerinde meydana gelen değişimlerin de bir sonucudur (Pekey 2004). Tüm örnekleme periyodu göz önüne alındığında PAH konsantrasyonları çok geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Yerel kaynakların etkinliğine ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak PAH konsantrasyonları kışın çok yüksek değerlere ulaşırken, yazın da çok düşük değerlere düşmektedir. Bu da tüm örnekleme periyodu için standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden yüksek olmasına neden olmaktadır. Kış ve yaz mevsimleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde ise daha düşük standart sapma değerleri elde edilmektedir. Yine Çizelge 3.6 ve Çizelge 3.7 incelendiğinde PAH bileşiklerine ait aritmetik ortalama değerlerinin geometrik ortalama değerlerinden oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Geometrik ortalama, verilerin logaritmaları ortalamasının anti-logaritması olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla aritmetik ortalama çok yüksek ve çok düşük konsantrasyon değerlerine duyarlı iken, geometrik ortalama verilerin logaritmaları kullanıldığından değerler arasındaki ani değişimlerden fazla etkilenmemektedir. Genellikle aritmetik ortalama, geometrik ortalama ve medyan değerlerinin bir birine yakın olduğu durumlarda, konsantrasyon değerleri istatistiksel olarak normal dağılım göstermektedir.

Aritmetik ortalamanın geometrik ortalamadan farklı olduğu durumlarda ise konsantrasyon değerleri genellikle log-normal dağılım göstermektedir (Karakaş 2000). Bu çalışmada $PM_{2.5}$ örneklerindeki PAH'ların geometrik ortalamaları ve medyan değerleri birbirine yakın bulunmuştur. Aritmetik ortalama değerleri ise geometrik ortalama değerlerine oranla oldukça yüksektir. Bu da bileşiklerin istatistiksel olarak log-normal dağılım gösterdikleri anlamına gelmektedir. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH'ların istatistiksel dağılımları Bölüm 3.2.1.1'de detaylı olarak incelenmiştir. Log-normal dağılım gösteren verilerin karakterize edilmesinde geometrik ortalamaların kullanılması daha uygundur. Ancak literatürde PAH'larla ilgili yapılan çalışmalarda istatistiksel dağılımları dikkate alınmadan genellikle aritmetik ortalama değerleri rapor edilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada elde edilen verilerin literatürdeki verilerle kıyaslanmasında aritmetik ortalama değerleri kullanılmıştır.

$PM_{2.5}$ örneklerinde PYR (15,5 ng/m³), FLT (15,1 ng/m³) IcdP (13,9 ng/m³), CHY (12,4 ng/m³) ve BbF (12,0 ng/m³) konsantrasyonları en yüksek bileşikler olarak göze çarpmaktadır. Aynı bileşiklerin, $PM_{2.5-10}$ örneklerinde de yüksek konsantrasyonlarda olduğu gözlenmiştir. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları belirlenmiş ve $PM_{2.5}$ örneklerinde PYR (%14), FLT (%13), IcdP (%12), CHY (%11), BbF (%10), $PM_{2.5-10}$ örneklerinde ise FLT (%13), CHY (%12), IcdP (%11), PYR (%11), BaA (%9) hakimiyeti en yüksek bileşikler olarak bulunmuştur. ACE, ANT ve DahA ise her iki partikül fraksiyonunda da hakimiyeti en düşük bileşikler olarak tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlar literatürdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Guo et al. (2003) tarafından yapılan çalışmada $PM_{2.5}$ partikül fraksiyonunda hakimiyeti yüksek PAH'lar olarak BbF, PYR, FLT ve IcdP bileşikleri tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar, partiküllerdeki PAH'ların büyük çoğunluğunu yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların (4, 5 ve 6 halkalı) oluşturduğunu göstermektedir (Bourotte et al. 2005, Wu et al. 2007, Wang et al. 2008). Bu çalışmada yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların (4,5 ve 6 halkalı) toplam PAH'lar içindeki yüzde payı $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ partikül fraksiyonları için sırasıyla % 88 ve %75 olarak bulunmuştur. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları Şekil 3.5'de verilmiştir.

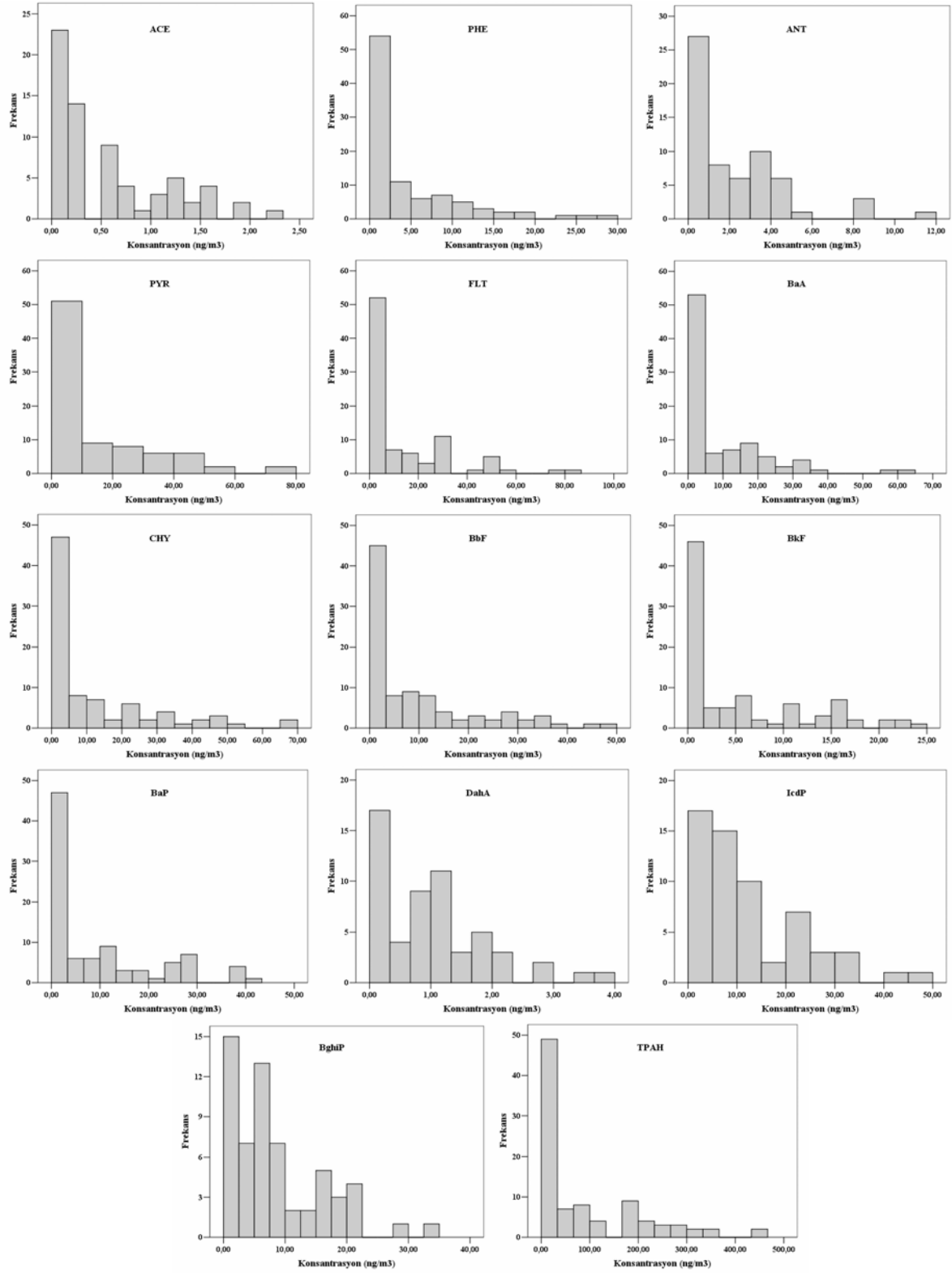


Şekil 3.5 PM_{2.5} (a) ve PM_{2.5-10} (b) örneklerindeki PAH bileşiklerinin yüzde dağılımları.

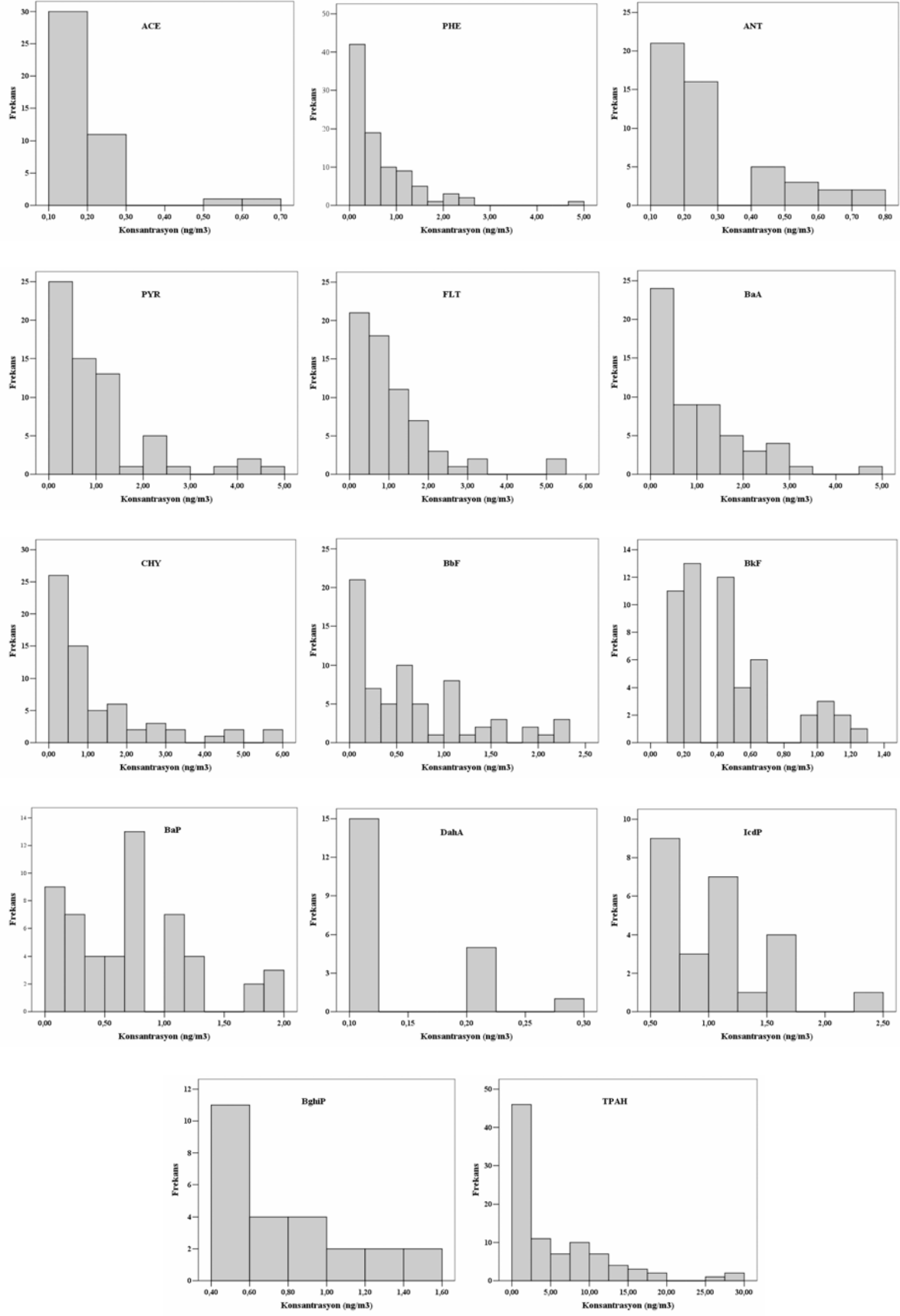
Partikül boyutuna bağlı olarak dağılımlar incelendiğinde, partikül fazındaki PAH'ların yoğunluklu olarak PM_{2.5} partikül fraksiyonunda bulunduğu gözlenmiştir. Tüm örnekleme periyodu için partikül fazındaki (PM_{2.5} + PM_{2.5-10}) toplam PAH'ların % 91 ± 6,8'i PM_{2.5} fraksiyonunda tespit edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Guo et al. (2003) tarafından yapılan çalışmada, PM₁₀ fraksiyonundaki toplam PAH'ların büyük çoğunluğu (% 76-84) PM_{2.5} fraksiyonunda tespit edilmiştir. Benzer şekilde Zhou et al. (2005), toplam PAH'ların % 68,4-84,7'sini çapları 2µm'den daha küçük partiküllerde tespit etmişlerdir. Ohura et al. (2004) ise toplam PAH'ların % 80'inden fazlasının PM_{2.5} fraksiyonunda bulunduğunu belirlemişlerdir. Manoli et al. (2002) ve Kume et al. (2007) tarafından yapılan çalışmalarda ise partiküllerdeki PAH'ların tamamına yakını PM_{2.5} fraksiyonunda tespit edilmiştir. Bu durum, boyutları 2.5 µm'den küçük olan partiküllerin birim kütle başına daha geniş yüzey alanına sahip olmaları ve dolayısıyla büyük partiküllere oranla daha fazla organik madde adsorpladıkları şeklinde açıklanmaktadır. (Sheu et al. 1997, Yang et al. 2006).

3.2.1.1 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} Örneklerindeki PAH'ların İstatistiksel Dağılımları

Bir yıllık örnekleme periyodu (Ocak 2007-Aralık 2007) esas alınarak PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların istatistiksel dağılımları gösterdiği SPSS 13.0 paket program kullanılarak belirlenmiştir. İlk olarak PAH'ların dağılımlarının normal olup olmadığı Kolmogorov-Smirnov (KS) testleri ile belirlenmiştir. KS testinde PAH bileşiğine ait merkezi tek bir değer yerine veri seti dağılımının tamamı kullanılır ve deneysel dağılım fonksiyonu ile hipotez edilen dağılım karşılaştırılır (Pekey 2004). Bu test yardımıyla, toplanan verilerin normal dağılım sergileyip sergilemediğini incelemek mümkündür. İlk olarak PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların normal dağılım gösterip göstermedikleri test edilmiştir. Test sonucunda, elde edilen anlamlılık değerlerine (P) göre PAH'ların normal dağılım gösterdiği kabul edilmiş ($P>0,05$) ya da reddedilmiştir ($P<0,05$). Ardından normal dağılım göstermeyen PAH'ların log-normal dağılım gösterip göstermedikleri test edilmiştir. Bunun için verilerin logaritması alınıp, bu logaritma verilerinin normal dağılım gösterip göstermedikleri test edilmiştir. Yine test sonucunda, elde edilen anlamlılık değerlerine göre PAH'ların log-normal dağılım gösterip göstermedikleri kabul edilmiş ($P>0,05$) ya da reddedilmiştir ($P<0,05$). Log-normal dağılım göstermeyen PAH'ların başka dağılım fonksiyonlarına uygunluğu ise test edilmemiştir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları sırasıyla Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de verilmiştir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların frekans dağılım parametreleri ise sırasıyla Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.6 PM_{2.5} örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları (Örnekleme periyodu: Ocak-Aralık 2007).



Şekil 3.7 PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların frekans histogramları (Örnekleme periyodu: Ocak-Aralık 2007).

Çizelge 3.8 PM_{2,5} örneklerindeki PAH’ların frekans dağılım parametreleri.

PAH’lar	N	Çarpıklık (Skewness)	Basıklık (Kurtosis)	P	Dağılım şekli
ACE	68	1,10	0,23	0,006	
PHE	93	1,95	3,87	0,016	
ANT	62	1,70	3,45	0,322	Log-normal
PYR	84	1,52	1,85	0,116	Log-normal
FLT	88	1,72	2,71	0,078	Log-normal
BaA	89	1,96	4,57	0,167	Log-normal
CHY	85	1,71	2,44	0,125	Log-normal
BbF	93	1,41	1,16	0,048	
BkF	91	1,17	0,24	0,018	
BaP	92	1,25	0,44	0,056	Log-normal
DahA	56	1,23	1,53	0,176	Normal
IcdP	59	1,28	1,28	0,484	Log-normal
BghiP	60	1,14	0,72	0,068	Normal
TPAH	93	1,41	1,23	0,111	Log-normal

Çizelge 3.9 PM_{2,5-10} örneklerindeki PAH’ların frekans dağılım parametreleri.

PAH’lar	N	Çarpıklık (Skewness)	Basıklık (Kurtosis)	P	Dağılım şekli
ACE	43	2,97	10,27	0,000	
PHE	92	2,81	11,60	0,065	Log-normal
ANT	49	1,15	0,99	0,001	
PYR	64	1,91	3,68	0,226	Log-normal
FLT	65	2,26	6,61	0,231	Log-normal
BaA	56	1,73	3,59	0,139	Log-normal
CHY	64	1,95	3,59	0,174	Log-normal
BbF	69	1,13	0,39	0,009	
BkF	54	1,08	0,52	0,177	Log-normal
BaP	53	0,85	0,34	0,317	Normal
DahA	21	1,60	1,90	0,001	
IcdP	25	1,35	1,93	0,213	Normal
BghiP	25	1,14	0,14	0,118	Normal
TPAH	93	1,64	2,77	0,075	Log-normal

Çarpıklık (skewness), dağılımın simetrik olmasının bir ölçüsüdür. Simetrik dağılımlarda çarpıklık değeri sıfırdır. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 incelendiğinde histogramların sağ tarafındaki çubukların küçülmeleri, sol taraftaki küçülmelerden farklı bir görünüm ortaya koymaktadır. Çubuk yüksekliklerinin küçüldükleri taraflara “kuyruk” adı verilmektedir. Histogramlardaki kuyrukların görüntüsü dağılımın çarpıklığının türünü belirler. Çarpıklık değerinin sıfırdan büyük olduğu durumlarda sağdaki kuyruk daha uzundur ve dağılımın kütlesi grafiğin sol tarafında yoğunlaşmıştır. Bu tür dağılımlar için “sağdan çarpık” ifadesi kullanılır. Çarpıklık değerinin sıfırdan küçük olduğu durumlarda ise soldaki kuyruk daha uzundur ve dağılımın kütlesi grafiğin sağ tarafında yoğunlaşmıştır. Bu tür dağılımlar için ise “soldan çarpık” ifadesi kullanılır. Genellikle çevre araştırmalarında sağdan çarpık dağılımlar daha yaygındır. Basıklık (Kurtosis) ise dağılımın yayvan ya da dik olmasının bir ölçüsüdür. İdeal normal dağılımlarda basıklık değeri sıfırdır. Basıklık değerinin sıfırdan büyük olduğu durumlarda dağılım dik, sıfırdan küçük olduğu durumlarda ise yayvandır (Karakaş 2000, Gaga 2004, Işıkdemir 2006).

Elde edilen sonuçlara göre, PM_{2.5} örneklerinde, DahA ve BghiP normal dağılım gösterirken, ANT, PYR, FLT, BaA, CHY, BaP, IcdP bileşikleri ve toplam PAH’lar log-normal dağılım göstermiştir. PM_{2.5-10} örneklerinde ise 3 adet bileşik (BaP, IcdP ve BghiP) normal dağılım gösterirken, 6 adet bileşik (PHE, PYR, FLT, BaA, CHY ve BbF) ve toplam PAH’lar log-normal dağılım göstermiştir. Çarpıklık değerleri her iki fraksiyondaki bileşikler için sıfırdan büyük bulunmuştur. Bu da her iki fraksiyondaki bileşiklerin sağdan çarpık dağılım izlediği anlamına gelmektedir.

Literatürde yapılan çalışmalarda, özellikle inorganik kirletici konsantrasyonlarının istatistiksel dağılımları yaygın olarak incelenmiştir (Lubbat 2002, Karakaş et al. 2002, Koçak et al. 2004, Aikawa et al. 2006). Atmosferdeki PAH’ların istatistiksel dağılımları ise çok az çalışmada incelenmiştir (Gaga et al. 2004, Pekey et al. 2004). Bu çalışmalarda genellikle kirletici konsantrasyonlarının log-normal dağılım gösterdiği ve ilgili kirleticilerin alıcı ortama birden fazla kaynaktan gelmiş olabileceği rapor edilmiştir. Atmosferdeki kirletici konsantrasyonları birçok parametre tarafından kontrol edilmekte ve özellikle uzun dönemli örneklemelerde, kaynakların çeşitliliğin dışında, meteorolojik faktörlerdeki dalgalanmalar ve kaynakların etkinliğindeki değişimler de kirleticilerin farklı dağılımlar izlemesine neden olmaktadır (Karakaş et al. 2002). Bu çalışmada PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH’ların log-normal dağılım göstermesi ile ilgili olarak, ilgili bileşiklerin örnekleme noktasına farklı kaynaklardan gelmiş olabileceğini söylemek zordur. PAH konsantrasyonlarının yerel yanma kaynaklarına

ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak çok büyük boyutlarda mevsimsel değişim göstermesi ve bu mevsimlerdeki örnek sayılarının eşdeğer olmaması, ilgili bileşiklerin normal dağılımdan sapmasına neden olmuştur.

3.2.1.2 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} Örneklerindeki PAH Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması

Bu çalışmada, PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların yıllık ortalama konsantrasyon değerleri, dünyanın farklı bölgelerinde elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Yıllık ortalama konsantrasyon değerlerinin hesaplanmasında bir yıllık örnekleme periyodu (Ocak 2007-Aralık 2007) esas alınmıştır. Literatürdeki çalışmalar, örnekleme periyodu, bölge özellikleri ve tayin edilen bileşik sayısı bakımından farklılık göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılmış ve Çizelge 3.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.10 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerinde belirlenen yıllık ortalama PAH konsantrasyonlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.

Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu	Bölge Özellikleri	ΣPAH Sayısı	ΣPAH (PM _{2.5}) (ng/m ³)	ΣPAH (PM _{2.5-10}) (ng/m ³)
Zonguldak, Türkiye (Bu Çalışma)	Ocak 2007-Aralık2007	Kömür madenciliği, evsel ısınma	14	88,4	5,3
Münih, Almanya ^a	2001-2002	Yarı kentsel bölge Yerleşim bölgesi	12	0,8-2,9	
Roma, İtalya ^b	1996-1998	Yerleşim bölgesi	11	1,0-14,3	0,3-3,0
Taichung, Tayvan ^c	Şubat 2004-Ocak 2005	Trafik, endüstri	21	56,1	20,5
Sao Paulo, Brezilya ^d	Mayıs 2002-Temmuz 2002	Kentsel bölge, trafik	14	10,8 (Kış)	13,3 (Kış)
Beijing, Çin ^e	Aralık 2005-Ocak2006	Evsel ısınma, endüstri	16	407 (Kış)	244 (Kış)
Shizuoka, Japonya ^f	1999-2001	Yerleşim bölgesi, endüstri	18	1,1-29,5	0,17-2,48
Thessaloniki, Yunanistan ^g	Haziran 1994-Mayıs 1995	Trafik, Endüstri	13	50,51	0,87

^aSchauer et al. 2003, ^bCecinato et al. 1999, ^cFang et al. 2006b, ^dBourotte et al. 2005, ^eWang et al. 2008,

^fOhura et al. 2004, ^gManoli et al. 2002.

Almanya'nın Münih şehrinin güneybatısındaki bir yerleşim bölgesinde 2001-2002 tarihleri arasında yüksek hacimli örnekleyici (500 L/dak) kullanılarak PM_{2.5} örnekleri toplanmış ve örneklerdeki PAH miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, toplam PAH konsantrasyonunun 0,8 ng/m³ ile 2,9 ng/m³ arasında değişim gösterdiği bulunmuştur (Schauer et al. 2003). Kıyaslama yapıldığında Zonguldak için bulunan toplam PAH konsantrasyonunun, Münih için bulunan konsantrasyon aralığının çok üzerinde olduğu gözlenmiştir.

İtalya'nın Roma kentinde, yerden yüksekliği 20 m olan bir bina üzerine kurulan örnekleme sistemi (16L/dak) ile 1996-1998 tarihleri arasında farklı mevsimlerde PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örnekleri toplanmıştır. Örnekler DCM:aseton (3:1, v/v) çözücü karışımı kullanılarak sokslet ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon çözeltisi alümina dolgulu kolon kullanılarak alifatik, aromatik ve polar bileşikler içeren üç farklı fraksiyona ayrılmıştır. Aromatik bileşikler içeren fraksiyon daha ileri bir aşamayla HPLC kullanılarak tekrar üç farklı fraksiyona ayrılmış ve PAH'lar, azot içeren PAH'lar ve oksijen içeren PAH'lar ayrı fraksiyonlar halinde toplanmıştır. Tüm fraksiyonlardaki bileşiklerin analizleri GC-FID ve GC-MS kullanılarak yapılmıştır (Cecinato et al. 1999). Çalışmalar karşılaştırıldığında, Zonguldak'ta PM_{2.5} örneklerinde belirlenen yıllık ortalama konsantrasyon değeri yaklaşık 6 kat, PM_{2.5-10} örneklerinde belirlenen konsantrasyon değeri ise yaklaşık 3 kat daha fazladır.

Tayvan'ın batısında bulunan ve bir liman kenti olan Taichung'de yapılan çalışmada, yerden yüksekliği 10 m olan bir bina üzerine kurulan yüksek hacimli örnekleyici (300 L/dak) ile Şubat 2004-Ocak 2005 tarihleri arasında PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örnekleri toplanmıştır. Örnekler, DCM:n-hekzan (1:1, v/v) çözücü karışımı kullanılarak sokslet ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiş ve GC-MS ile analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, toplam PAH'ların yıllık ortalama konsantrasyon değerleri PM_{2.5} için 56,1 ng/m³ ve PM_{2.5-10} için 20,5 ng/m³ olarak bulunmuştur. Diagnostik oranlar ve faktör analizi sonuçları, Taichung'da PAH'ların ana kaynağının taşıt emisyonları olduğunu ortaya çıkarmıştır (Fang et al. 2006b). Sonuçlar, PM_{2.5} örnekleri için Zonguldak'ta belirlenen yıllık ortalama konsantrasyon değerinin yaklaşık 1,6 kat fazla olduğunu göstermektedir. PM_{2.5-10} örnekleri karşılaştırıldığında ise Taichung'de belirlenen konsantrasyon değeri yaklaşık 4 kat fazladır.

Bourotte et al. (2005) tarafından yapılan çalışma, Brezilya'nın endüstri ve trafik ile karakterize edilen 17 milyon nüfuslu kenti Sao Paulo'da gerçekleştirilmiştir. Partikül örnekleri (PM_{2.5} ve PM_{2.5-10}) Güney Yarımküre'de kış mevsiminin hüküm sürdüğü 2000

yılıının Mayıs ve Haziran aylarında dichotomous örnekleyici ile toplanmıştır. Örnekler, DCM:n-hekzan (1:1, v/v) çözücü karışımı kullanılarak sokslet ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiş ve GC-MS ile analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerinde ortalama PAH konsantrasyonu sırasıyla $10,8 \text{ ng/m}^3$ ve $13,3 \text{ ng/m}^3$ bulunmuştur. Bu da toplam PAH'ların % 55'inin $PM_{2.5-10}$ partikül fraksiyonunda bulunduğunu göstermektedir. Sao Paulo için elde edilen sonuçlar, PAH'ların partikül boyutuna göre dağılımları bakımından literatürdeki diğer çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Çalışmada bu farklılığın sebebi, örnekleme esnasında $PM_{2.5}$ fraksiyonundaki PAH'ların bozunmuş olabileceği veya rüzgarın ve taşıtların etkisiyle atmosfere taşınan $PM_{2.5-10}$ partiküllerinden dolayı bu partikül fraksiyonundaki PAH'ların daha yüksek oranda bulunabileceği şeklinde ifade edilmiştir. Her iki çalışmada kış mevsimi için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, Zonguldak'ta $PM_{2.5}$ örnekleri için belirlenen konsantrasyon değeri yaklaşık 14 kat fazladır. $PM_{2.5-10}$ örneklerinde belirlenen konsantrasyon değerleri ise birbirine yakınlık göstermektedir.

Kentleşme ve sanayileşmenin hızla arttığı ve hava kirliliğinin ciddi boyutlarda olduğu Çin'in Beijing kentinde yapılan çalışmada, $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örnekleri sadece kış mevsiminde (Aralık 2005-Ocak 2006) orta hacimli örnekleyici (100L/dak) kullanılarak toplanmış ve analiz edilmiştir. Çalışmada, her iki partikül fraksiyonundaki PAH'lar için de çok yüksek konsantrasyon değerleri bulunmuştur (Wang et al. 2008). Her iki çalışmadaki kış mevsimi sonuçları karşılaştırıldığında, Beijing'de bulunan konsantrasyon değerleri $PM_{2.5}$ örneklerinde yaklaşık 2,5 kat, $PM_{2.5-10}$ örneklerinde ise 25 kat fazladır.

Ohura et al. (2004) tarafından yapılan çalışmada endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu Japonya'nın Shizuoka kentinde, 1999–2001 tarihleri arasında düşük hacimli örnekleyici (3 L/dak) kullanılarak $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örnekleri toplanmıştır. Örnekler ultrasonik banyoda DCM ile ekstrakte edilmiş ve ardından HPLC-FL ile analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Shizuoka'ya göre Zonguldak'ta $PM_{2.5}$ örneklerinde belirlenen yıllık ortalama konsantrasyon değeri yaklaşık 6 kat, $PM_{2.5-10}$ örneklerinde belirlenen konsantrasyon değeri ise yaklaşık 4 kat daha fazladır.

Manoli et al. (2002) tarafından yapılan çalışmada, Yunanistan'ın kuzeyinde bulunan ve endüstri ve trafiğin yoğun olduğu Selanik şehriden Haziran 1994-Mayıs 1995 tarihleri arasında yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örnekleri toplanmıştır.

Örnekler ultrasonik banyoda asetonitril ile ekstrakte edilmiş ve ardından HPLC-FL ile analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Thessaloniki’de belirlenen konsantrasyonlara oranla, Zonguldak’ta PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonları sırasıyla 1,8 ve 6 kat yüksektir.

3.2.1.3 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} Örneklerindeki PAH’ların Mevsimsel Değişimleri

PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerinin belirlenmesi amacıyla örnekleme periyodu, Zonguldak bölgesindeki ısınma dönemi dikkate alınarak kış (1 Ocak 2007 – 7 Mayıs 2007 ve 25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008) ve yaz (8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007) olmak üzere iki mevsime bölünmüştür. Kış ve yaz mevsimlerinde PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler sırasıyla Çizelge 3.11 ve Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.11 Kış ve Yaz mevsimlerinde PM_{2.5} örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler.

PAH	KİŞ (ng/m ³)				YAZ (ng/m ³)			
	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan
ACE	74	0,8 ± 0,6	0,6	0,7	17	0,1 ± 0,0	0,1	0,1
PHE	76	7,7 ± 6,5	5,1	5,5	40	0,3 ± 0,2	0,3	0,3
ANT	76	2,9 ± 2,6	1,8	2,1	9	0,3 ± 0,2	0,2	0,1
PYR	76	21,6 ± 17,5	13,8	18,2	31	0,4 ± 0,4	0,3	0,2
FLT	76	21,9 ± 18,9	13,2	16,6	35	0,3 ± 0,5	0,2	0,2
BaA	76	14,0 ± 12,0	8,9	12,2	36	0,5 ± 0,8	0,3	0,2
CHY	76	17,4 ± 16,0	10,3	11,2	32	0,6 ± 1,0	0,3	0,2
BbF	76	18,1 ± 13,0	13,0	13,6	40	0,4 ± 0,4	0,3	0,2
BkF	76	9,5 ± 6,5	6,7	8,5	38	0,2 ± 0,2	0,2	0,1
BaP	76	16,4 ± 11,5	11,6	13,8	39	0,4 ± 0,4	0,3	0,2
DahA	75	1,1 ± 0,8	0,8	0,9	4	0,1 ± 0,0	0,1	0,1
IcdP	76	14,9 ± 11,2	10,6	10,5	6	1,1 ± 0,5	1,0	0,9
BghiP	76	10,8 ± 8,1	7,7	7,7	7	1,0 ± 0,5	1,0	0,9
ΣPAH	76	157,1 ± 114,0	110,0	149,5	40	3,3 ± 4,4	2,0	1,8

KİŞ: 1 Ocak 2007 – 7 Mayıs 2007
25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008
YAZ: 8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007

N: Tespit edilen örnek sayısı
SD: Standart sapma (ng/m³)

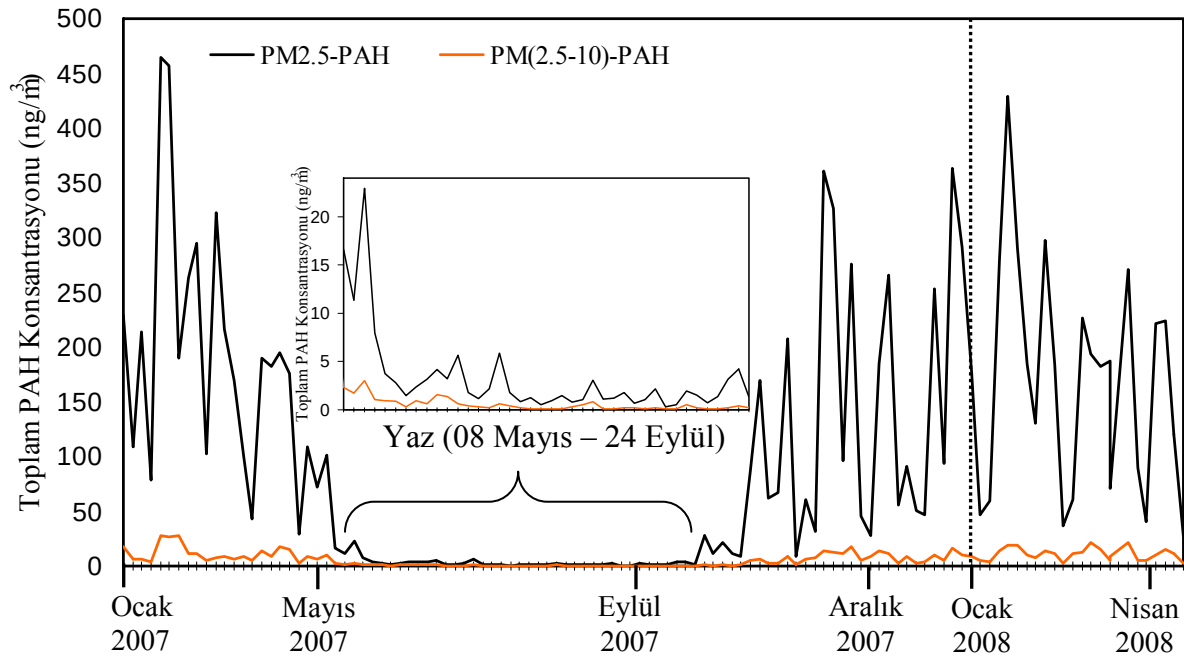
Çizelge 3.12 Kış ve Yaz mevsimlerinde PM_{2,5-10} örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler.

PAH	KİŞ (ng/m ³)				YAZ (ng/m ³)			
	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan
ACE	53	0,2 ± 0,2	0,2	0,1	10	0,1 ± 0,0	0,1	0,1
PHE	75	1,1 ± 0,8	0,9	0,9	40	0,2 ± 0,1	0,2	0,2
ANT	66	0,3 ± 0,2	0,3	0,3	3	0,2 ± 0,1	0,2	0,1
PYR	73	1,2 ± 1,0	0,8	0,9	13	0,1 ± 0,1	0,1	0,1
FLT	75	1,4 ± 1,1	1,0	1,1	13	0,2 ± 0,1	0,2	0,1
BaA	66	1,0 ± 0,9	0,7	0,7	12	0,2 ± 0,2	0,1	0,1
CHY	71	1,4 ± 1,4	0,9	0,9	14	0,2 ± 0,1	0,1	0,1
BbF	74	0,9 ± 0,6	0,7	0,7	17	0,1 ± 0,0	0,1	0,1
BkF	70	0,5 ± 0,3	0,4	0,4	6	0,1 ± 0,0	0,1	0,1
BaP	72	0,8 ± 0,5	0,6	0,7	3	0,2 ± 0,2	0,2	0,1
DahA	28	0,1 ± 0,1	0,1	0,1	-	TE	TE	TE
IcdP	42	1,1 ± 0,4	1,0	1,0	-	TE	TE	TE
BghiP	41	0,9 ± 0,3	0,8	0,7	-	TE	TE	TE
ΣPAH	76	9,5 ± 6,4	7,1	8,7	40	0,6 ± 0,7	0,3	0,3
KİŞ: 1 Ocak 2007 – 7 Mayıs 2007 25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008					N: Tespit edilen örnek sayısı SD: Standart sapma (ng/m ³)			
YAZ: 8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007								

Çizelge 3.11 ve Çizelge 12 incelendiğinde kış mevsiminde PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonlarına ait standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca kış mevsiminde geometrik ortalama ve medyan değerleri aritmetik ortalama değerlerine daha yakındır. Bu da PAH bileşiklerinin kış mevsiminde normal dağılım gösterme eğiliminde oldukları anlamına gelmektedir. Kolmogorov-Smirnov testi kullanılarak kış mevsiminde bileşiklerin dağılımları incelenmiş ve PM_{2,5} örneklerinde CHY, IcdP ve BghiP bileşiklerinin log-normal dağılım, diğer bileşiklerin ve toplam PAH'ların ise normal dağılım gösterdiği bulunmuştur. PM_{2,5-10} örneklerinde BbF, BaP, IcdP, BghiP ve toplam PAH'lar normal dağılım, PHE, PYR, FLT, BaA, CHY ve BbF ise log-normal dağılım göstermiştir. Yaz mevsiminde ise, PAH'ların standart sapma değerleri aritmetik ortalamalara eşit veya ortalamalardan büyük bulunmuştur. Bu çalışmada, Zonguldak'taki ısınma döneminin bitimi, yaz mevsiminin başlangıcı kabul edilmiştir. Isınma döneminin bitimiyle birlikte PAH konsantrasyonları azalmaya başlamış ancak bu azalma ani olmamıştır (Şekil 3.8). Yaz mevsiminin başlangıcına rastlayan tarihlerde toplanan örneklerde PAH konsantrasyonları yüksek bulunmuştur. Bu da yaz örneklerinde standart sapma değerlerinin artmasına neden olmuştur. Bu sonuca, yaz mevsiminin başlangıcındaki ilk 4 örneğe ait konsantrasyon değerlerinin çıkarılması ve verilerin yeniden incelenmesi ile

varılmıştır. Yaz mevsimi için istatistiksel dağılımlar incelendiğinde $PM_{2.5}$ örneklerinde PHE, PYR, FLT, BaA, CHY, BbF, BkF, BaP ve toplam PAH'lar log-normal dağılım göstermiştir. $PM_{2.5}$ örneklerindeki diğer bileşiklerin yaz mevsimindeki dağılımları ise veri sayısının az olmasından dolayı incelenmemiştir. Aynı sebepten dolayı $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH'ların da yaz mevsimindeki dağılımları incelenmemiştir.

Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 3.8'de verilmiştir. Toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimlere göre değişim gösterdiği Şekil 3.8'de açık bir şekilde görülmektedir. 2007 yılı Mayıs ayının ilk haftasından itibaren Zonguldak'ta ısınma döneminin bitimiyle birlikte PAH konsantrasyonları önemli ölçüde azalmış ve Eylül ayının son haftasında ısınma döneminin tekrar başlamasıyla birlikte PAH konsantrasyonları artış göstermiştir. Bunun dışında özellikle $PM_{2.5}$ fraksiyonlarındaki PAH'lar örnekleme periyodu boyunca yerel kaynakların etkinliğine ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak önemli ölçüde dalgalanmalar göstermiştir. Konsantrasyon değerlerindeki bu dalgalanmalar özellikle kış aylarında daha yoğun gözlenmiştir. Toplam PAH konsantrasyonu kış aylarında her iki fraksiyon için de en yüksek değerlere ulaşmıştır. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki toplam PAH'lar için en yüksek konsantrasyon değerleri 2007 yılı Şubat ayında sırasıyla $464,0 \text{ ng/m}^3$ ve $28,4 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.8 $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.

Kış mevsiminde PM_{2.5} örneklerinde FLT (21,9 ng/m³), PYR (21,6 ng/m³), BbF (18,1 ng/m³), CHY (17,4 ng/m³) ve BaP (16,4 ng/m³) en yüksek konsantrasyonlarda belirlenen bileşikler olarak göze çarpmaktadır. Aynı bileşiklerin, PM_{2.5-10} örneklerinde de en yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. PM_{2.5} örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonu kış ve yaz mevsimleri için sırasıyla 157,1 ng/m³ ve 3,3 ng/m³, PM_{2.5-10} örneklerinde ise 9,5 ng/m³ ve 0,6 ng/m³ olarak bulunmuştur.

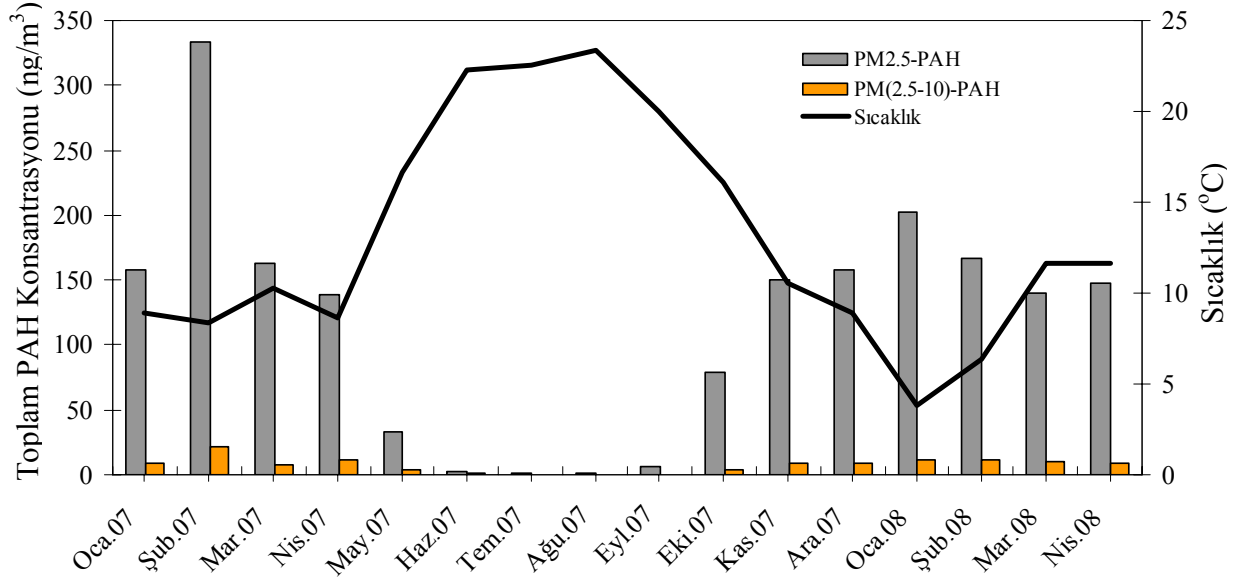
Literatürde PAH'ların mevsimsel değişimleri geniş olarak incelenmiş olup, genellikle kışın yüksek, yazın ise düşük konsantrasyonlarda bulunma eğilimi gösterdikleri belirtilmiştir (Papageorgopoulou et al. 1999, Schauer et al. 2003, Manoli et al. 2004, Prevedouros et al. 2004, Rehwagen et al. 2005, Fang et al. 2006a, Bozlaker et al. 2008). Kışın azalan sıcaklıkla birlikte evsel ısınma kaynaklı emisyonların artması, dispersiyonun ve fotokimyasal reaksiyonların az olması bu mevsimde PAH konsantrasyonlarının yüksek seviyelerde bulunmasına neden olmaktadır. Yazın ise yanma kaynaklarının eksikliği, kimyasal ve fotokimyasal bozunmalar ve artan sıcaklıkla birlikte gaz-partikül fazı dağılımlarındaki olası değişimler PAH'ların düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına neden olmaktadır (Rehwagen et al. 2005, Ravindra et al. 2008).

PAH'ların mevsimsel değişimlerinin ne boyutlarda olduğu genellikle kış ve yaz mevsimlerindeki konsantrasyon oranlarıyla belirlenmektedir. Bu çalışmada PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları hesaplanmış ve Çizelge 3.13'de verilmiştir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki toplam PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları sırasıyla 47,6 ve 15,8 olarak bulunmuştur. PAH bileşiklerinin kış/yaz konsantrasyon oranları ise PM_{2.5} örneklerinde 8,0 (ACE) ile 73,0 (FLT) ve PM_{2.5-10} örneklerinde 1,5 (ANT) ile 12,0 (PYR) arasında değişim göstermiştir. Literatürde farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda, PAH bileşiklerinin kış/yaz konsantrasyon oranlarının, 1 ile 48 (Guo et al. 2003), 2,7 ile 28 (Manoli et al. 2004) ve 0,8 ile 6,6 (Bozlaker et al. 2008) arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. Literatürdeki sonuçlarla kıyaslandığında bu çalışmada özellikle PM_{2.5} örnekleri için bulunan konsantrasyon oranlarının çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da PM_{2.5} örneklerindeki PAH'ların mevsimsel değişimlerinin çok büyük boyutlarda olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 3.13 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları.

PAH'lar	Kış/Yaz konsantrasyon oranları	
	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}
ACE	8,0	2,0
PHE	25,7	5,5
ANT	9,7	1,5
PYR	54,0	12,0
FLT	73,0	7,0
BaA	28,0	5,0
CHY	29,0	7,0
BbF	45,2	9,0
BkF	47,5	5,0
BaP	41,0	4,0
DahA	11,0	-
IcdP	13,5	-
BghiP	10,8	-
ΣPAH	47,6	15,8

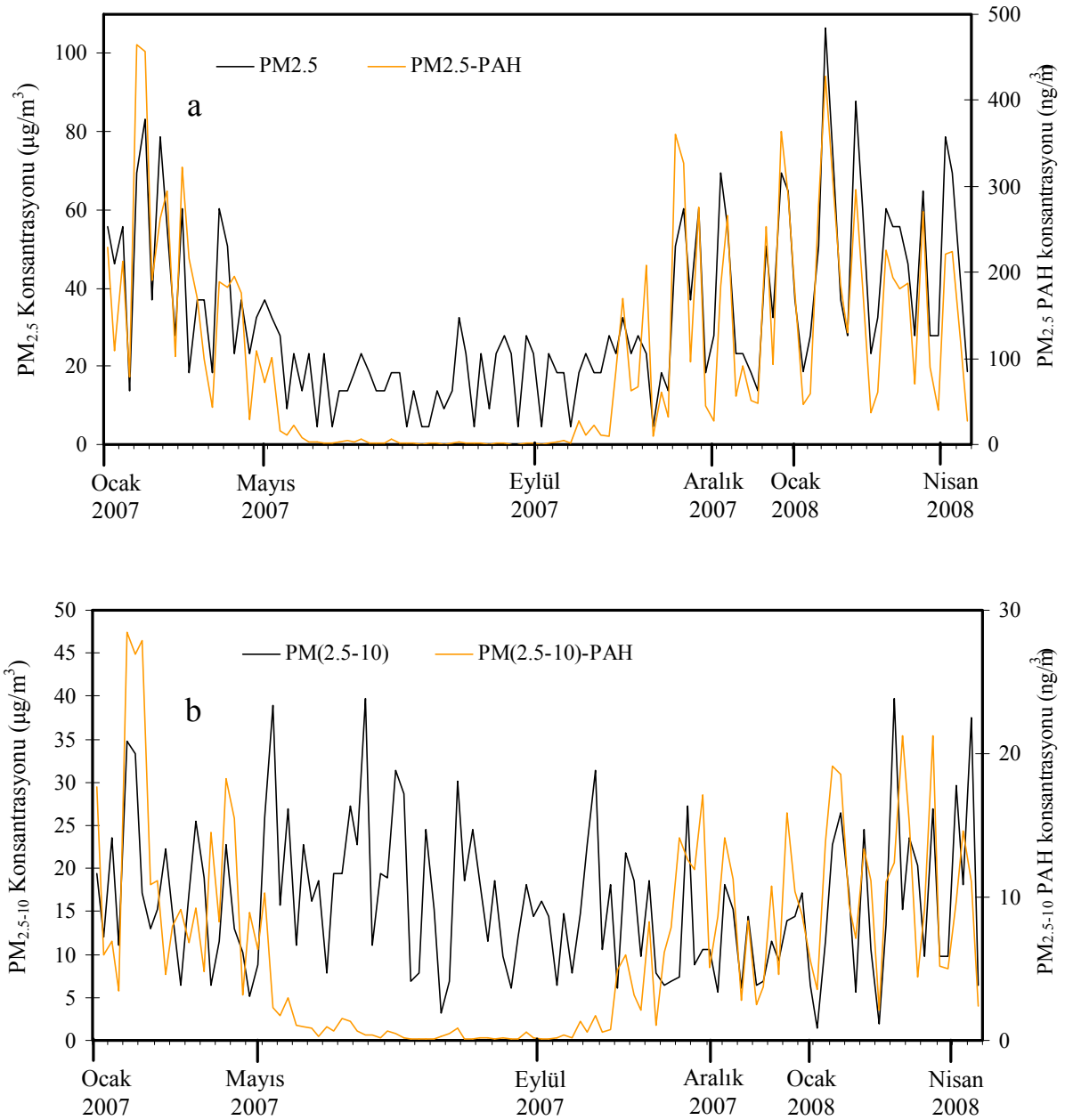
Örnekleme periyodu boyunca PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki toplam PAH'ların ortalama konsantrasyonlarının aylara göre değişimleri ayrıca incelenmiştir. Şekil 3.9'da PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonlarının aylara göre değişimleri verilmiştir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'lar için en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla 333,9 ng/m³ ve 21,0 ng/m³ olarak 2007 yılı Şubat ayında gözlenmiştir. 2007 yılı içerisinde en düşük aylık ortalama sıcaklık değerinin (8,4 °C) bu ayda gözlemlendiği düşünülürse, bu ayda ısınma amaçlı yakıt kullanımındaki artışla birlikte PAH konsantrasyonları da en yüksek seviyelere ulaşmıştır. PAH konsantrasyonlarının sıcaklıkla ilişkisi Bölüm 3.5.2'de daha detaylı incelenmiştir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH'lar için en düşük aylık ortalama konsantrasyon değerleri ise sırasıyla 1,2 ng/m³ ve 0,2 ng/m³ olarak 2007 yılı Ağustos ayında gözlenmiştir.



Şekil 3.9 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonlarının aylara göre değişimleri.

3.2.1.4 Kütle ve PAH Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler

PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerinde belirlenen PAH konsantrasyonları ile kütle konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10 incelendiğinde özellikle kış aylarında kütle ve PAH konsantrasyonlarının günlük değişimlerinin büyük ölçüde paralellik gösterdiği görülmektedir. Bu da kış aylarında ilgili kirleticilerin kaynaklarının ortak olabileceğini ve meteorolojik parametrelerden aynı oranda etkilendiklerini göstermektedir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerindeki PAH konsantrasyonları ile kütle konsantrasyonları arasındaki ilişkiler ayrıca lineer regresyon analizleri ile tanımlanmıştır. PAH konsantrasyonları ile kütle konsantrasyonları arasındaki ilişkileri gösteren lineer regresyon grafikleri Şekil 3.11'de verilmiştir.

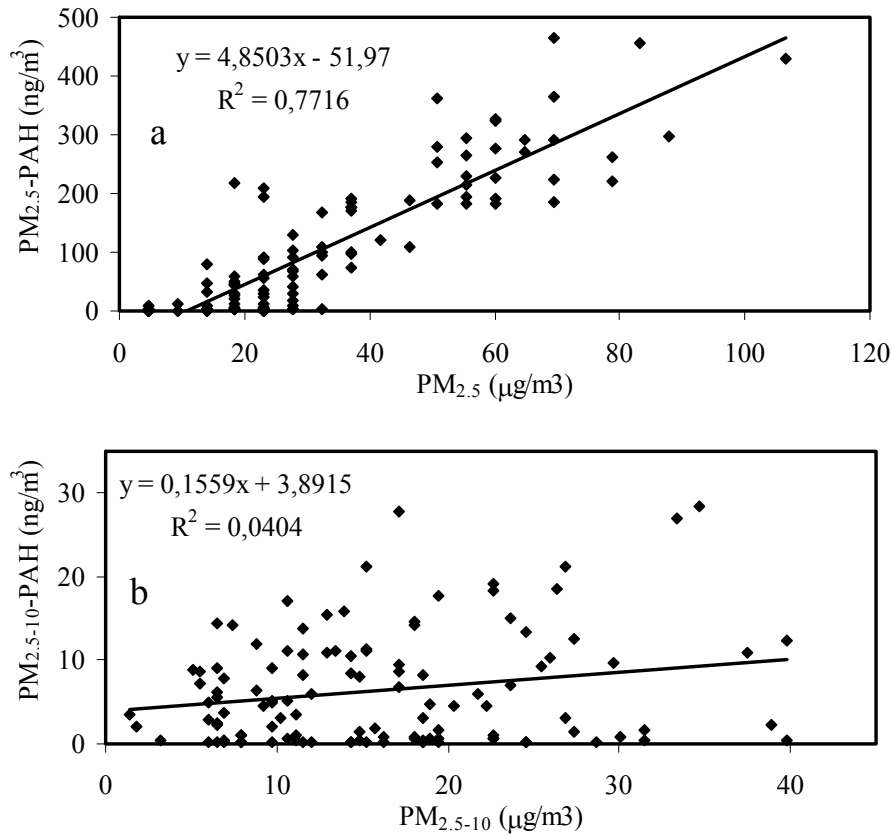


Şekil 3.10 (a) $PM_{2.5}$ ile $PM_{2.5}$ -PAH ve (b) $PM_{2.5-10}$ ile $PM_{2.5-10}$ -PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.

Lineer regresyon analizleri sonucunda, $PM_{2.5}$ örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonu ile kütle konsantrasyonu arasında kuvvetli ilişki bulunmuştur ($R^2 = 0,7716$, $P < 0,001$). Bu ilişki artan kütle konsantrasyonu ile birlikte PAH konsantrasyonlarının da etkili bir şekilde arttığını ve kaynaklarının ortak olduğunu göstermektedir. Genellikle yanma ve diğer ısı işlemler öncelikli olarak ince partikülleri meydana getirirler ve bu partiküller yapılarında yüksek miktarlarda PAH'ları barındırırlar. Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmaları, bu partikülleri zehirli organik ve inorganik bileşikler için mükemmel bir adsorban yapmaktadır.

(Sheu et al. 1996). $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonu ile kütle konsantrasyonu arasındaki ilişki ise oldukça zayıftır ($R^2 = 0,04$, $P=0,031$). Bu da her iki kirleticinin kaynaklarının farklı olduğuna işaret etmektedir.

Literatürde, PAH konsantrasyonu ile kütle konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi inceleyen sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Li et al. (2009) tarafından yapılan çalışmada, bu çalışmadaki ilişkiye benzer şekilde PAH konsantrasyonu ile $PM_{2.5}$ kütle konsantrasyonu arasındaki ilişki yüksek bulunmuş ($P<0,001$) ve ilgili kirleticilerin kaynaklarının ve oluşum mekanizmalarının benzer olabileceği ifade edilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda ise, PAH konsantrasyonu ile kütle konsantrasyonu arasında ilişki olmadığı ya da zayıf ilişki olduğu rapor edilmiştir (Halsall et al. 1994, Panther et al. 1999, Sakai et al. 2002, Ohura et al. 2004).



Şekil 3.11 (a) $PM_{2.5}$ ile $PM_{2.5}$ -PAH ve (b) $PM_{2.5-10}$ ile $PM_{2.5-10}$ -PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkileri gösteren lineer regresyon grafikleri.

3.2.2 Toplam Asılı Partikül (TSP) ve Gaz Fazlarındaki PAH Konsantrasyonları

TSP ve PUF örnekleri, her birinden 84 adet olmak üzere Mayıs 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında toplanmış ve toplanan örneklerin analiz edilmesiyle TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonları ayrı ayrı belirlenmiştir. TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler sırasıyla Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15’de verilmiştir.

Çizelge 3.14 TSP fazındaki PAH konsantrasyonlarına (ng/m³) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Mayıs 2007 - Nisan 2008).

PAH	N	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Geometrik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
ACE	56	0,66	0,97	0,21	0,19	0,01	4,02
PHE	84	6,60	10,35	1,30	2,25	0,04	67,61
ANT	76	3,02	4,97	0,51	1,08	0,01	27,87
PYR	83	15,25	22,44	2,95	5,35	0,05	128,68
FLT	84	19,22	25,26	3,88	6,54	0,06	116,06
BaA	84	8,74	9,78	2,44	4,89	0,05	37,15
CHY	84	11,97	13,79	2,40	5,39	0,01	48,93
BbF	84	12,49	15,24	3,41	5,67	0,09	57,66
BkF	84	7,99	9,62	2,01	2,92	0,05	38,19
BaP	84	10,20	12,55	2,47	4,47	0,04	54,00
DahA	84	0,61	0,81	0,19	0,24	0,01	3,26
IcdP	84	10,12	12,69	2,57	4,50	0,05	53,93
BghiP	84	8,10	9,88	2,41	3,59	0,06	43,71
ΣPAH	84	114,29	141,69	27,65	49,39	0,52	635,87

N: Tespit edilen örnek sayısı

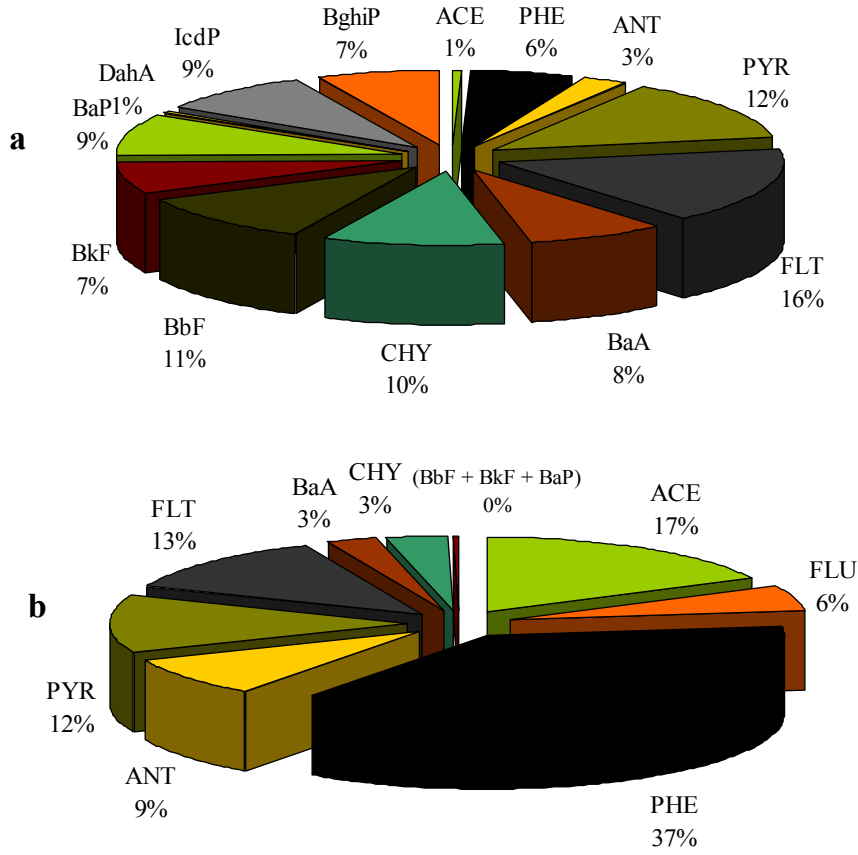
Çizelge 3.15 Gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarına (ng/m³) ait istatistiksel veriler (Örnekleme periyodu: Mayıs 2007 - Nisan 2008).

PAH	N	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Geometrik Ortalama	Medyan	Minimum	Maksimum
ACE	84	32,08	38,10	9,77	14,33	0,12	180,57
FLU	83	10,69	15,32	2,55	3,33	0,03	83,94
PHE	84	67,97	61,99	36,89	45,25	2,75	221,01
ANT	84	15,89	17,70	3,79	4,99	0,04	61,15
PYR	84	22,86	22,14	11,35	13,63	0,91	77,60
FLT	83	23,36	22,69	9,25	15,05	0,43	74,11
BaA	84	5,04	6,05	1,71	1,59	0,08	24,26
CHY	84	5,80	6,48	2,39	2,81	0,10	33,92
BbF	84	0,46	0,47	0,29	0,26	0,05	1,98
BkF	80	0,17	0,18	0,11	0,10	0,02	0,89
BaP	20	0,13	0,18	0,08	0,06	0,03	0,81
DahA	-	TE	TE	TE	TE	TE	TE
IcdP	-	TE	TE	TE	TE	TE	TE
BghiP	-	TE	TE	TE	TE	TE	TE
ΣPAH	84	183,95	183,88	83,62	99,05	5,64	725,25

N: Tespit edilen örnek sayısı, TE: Tespit edilemedi

Çizelge 3.14 ve Çizelge 3.15 incelendiğinde TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonlarına ait standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Geometrik ortalama değerleri ise aritmetik ortalama değerlerine göre oldukça düşüktür. Bu da PAH konsantrasyonlarının tüm örnekleme periyodu içerisinde log-normal dağılım gösterdikleri anlamına gelmektedir. TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların istatistiksel dağılımları Bölüm 3.2.2.3'de ayrıca incelenmiştir.

TSP fazında FLT (19,22 ng/m³), PYR (15,25 ng/m³), BbF (12,49 ng/m³), CHY (11,97 ng/m³) ve BaP (10,20 ng/m³), gaz fazında ise PHE (67,97 ng/m³), ACE (32,08 ng/m³), FLT (23,36 ng/m³), PYR (22,86 ng/m³) ve ANT (15,89 ng/m³) en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların yüzde dağılımları ayrı ayrı Şekil 3.12'de verilmiştir. Buna göre TSP fazında FLT (%16), PYR (%12), BbF (%11), CHY (%10) ve BaP (%9) ve gaz fazında ise PHE (%37), ACE (%17), FLT (%13), PYR (%12) ve ANT (%9) hakimiyeti en yüksek bileşikler olarak göze çarpmaktadır.

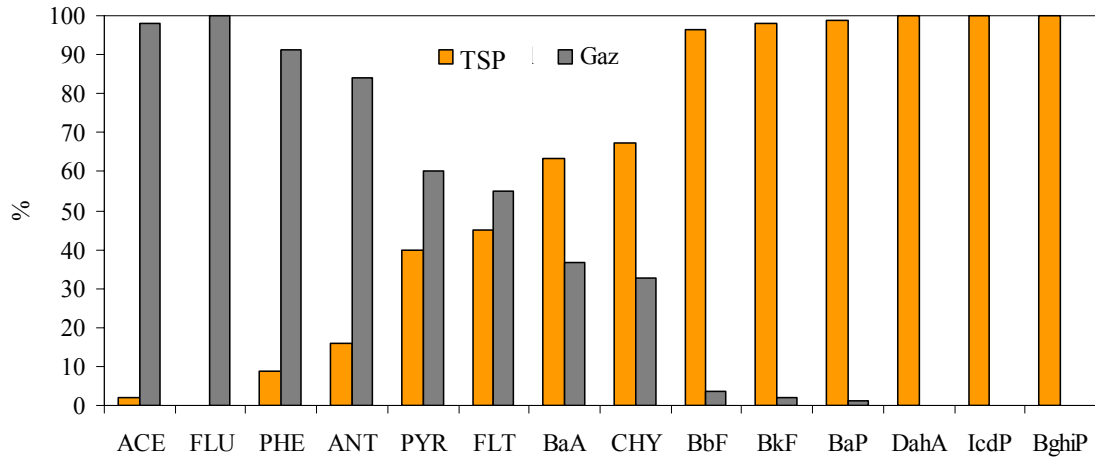


Şekil 3.12 TSP (a) ve gaz (b) fazlarındaki PAH'ların yüzde dağılımları.

PM_{2.5} fraksiyonundaki ve TSP fazındaki toplam PAH'lar arasındaki ilişki, aynı örnekleme günlerine ait veriler kullanılarak incelenmiş ve PM_{2.5}-PAH/TSP-PAH oranı $0,74 \pm 0,13$ (N: 70) olarak bulunmuştur. Bu sonuç, TSP fazındaki PAH'ların yaklaşık % 74'ünün PM_{2.5} fraksiyonunda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca yapılan inceleme sonucunda PM₁₀ fazındaki toplam PAH'ların % 91'inin PM_{2.5} fraksiyonunda bulunduğu tespit edilmiştir (Bölüm 1.2.3). Bu durum, boyutları 2.5 µm'den küçük olan partiküllerin birim kütle başına daha geniş yüzey alanına sahip olmaları ve dolayısıyla büyük partiküllere oranla daha fazla organik madde adsorpladıkları şeklinde açıklanmaktadır. (Sheu et al. 1997, Yang et al. 2006).

PAH'ların toplam miktarlarının TSP ve gaz fazlarındaki yüzde dağılımları incelenmiş ve düşük molekül ağırlıklı PAH'ların gaz fazında, yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların ise TSP fazında bulunma eğiliminde oldukları tespit edilmiştir (Şekil 3.13). Elde edilen sonuçlara göre, 3 halkalı PAH'ların (ACE, FLU, PHE ve ANT) %93'ünün gaz fazında, 4 halkalı PAH'ların (PYR, FLT, BaA ve CHY) % 46'sının gaz fazında ve % 54'ünün partikül fazında, 5 ve 6 halkalı PAH'ların (BbF, BkF, BaP, DahA, IcdP ve BghiP) ise tamamına yakınının partikül fazında bulunduğu tespit edilmiştir. Bulunan bu sonuçlar literatürdeki sonuçlarla

uyumluluk göstermektedir. (Kavouras et al. 1999, Park et al. 2001, Possanzini et al. 2004, Li et al. 2006, Cincinelli et al. 2007).

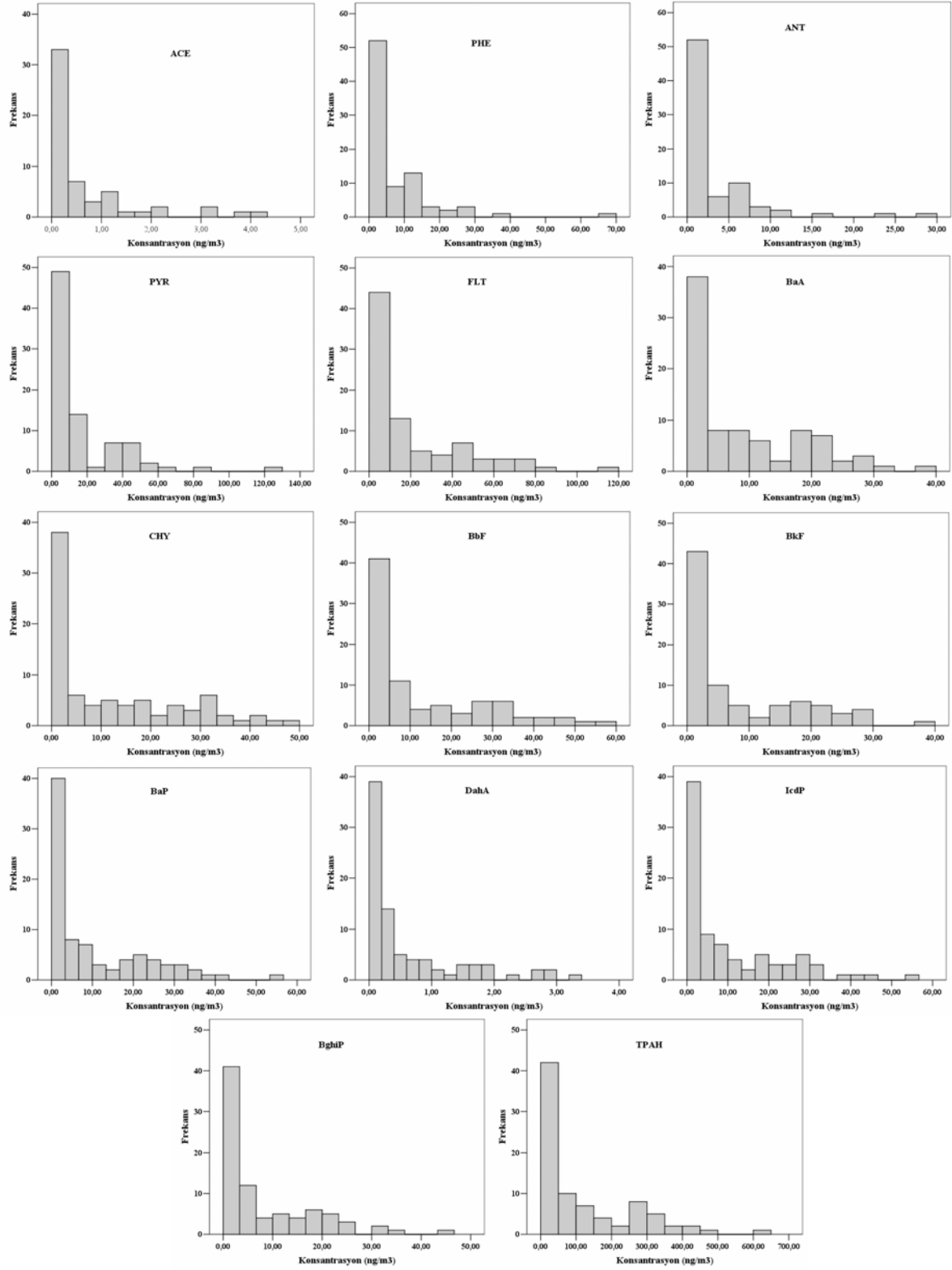


Şekil 3.13 PAH'ların toplam miktarlarının TSP ve gaz fazlarındaki yüzde dağılımları.

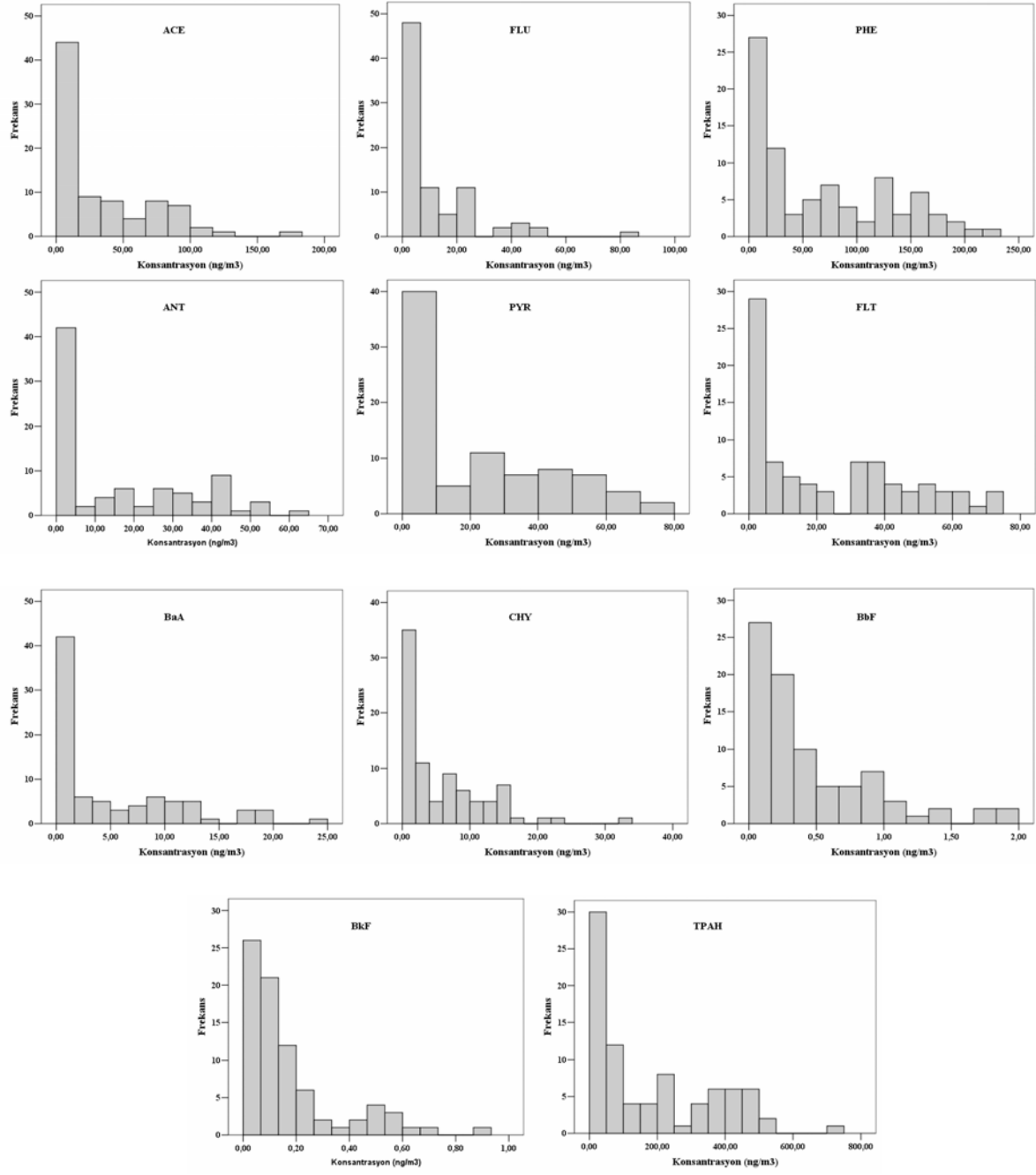
3.2.2.1 TSP ve Gaz Fazlarındaki PAH'ların İstatistiksel Dağılımları

Mayıs 2007-Nisan 2008 örnekleme periyodu içinde TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonlarının istatistiksel dağılımları incelenmiştir. TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların normal veya log-normal dağılım gösterip göstermedikleri Kolmogorov-Smirnov testleri ile belirlenmiştir. TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonlarına ait frekans histogramları sırasıyla Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'de verilmiştir. PAH'ların frekans dağılım parametreleri ise sırasıyla Çizelge 3.16 ve Çizelge 3.17'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların hiç biri normal dağılım göstermemiştir. TSP fazında PHE, BaA ve CHY, gaz fazında ise ANT ve FLT hariç diğer PAH'lar log-normal dağılım göstermiştir. Her iki fazda da log-normal dağılım göstermeyen bileşiklerin başka dağılım fonksiyonlarına uygunluğu ise incelenmemiştir. Çarpıklık değerleri her iki fazdaki bileşikler için de sıfırdan büyük bulunmuştur. Bu da her iki fazdaki bileşiklerin sağdan çarpık dağılım izlediği anlamına gelmektedir. Bölüm 3.2.1.1'de de tartışıldığı gibi TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonlarının yerel yanma kaynaklarına ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak çok büyük boyutlarda mevsimsel değişim göstermesi ve bu mevsimlerdeki örnek sayılarının eşdeğer olmaması, ilgili bileşiklerin konsantrasyonlarının istatistiksel olarak normal dağılımdan sapmasına neden olmuştur.



Şekil 3.14 TSP fazındaki PAH'ların frekans histogramları (Örnekleme periyodu: Mayıs 2007-Nisan 2007).



Şekil 3.15 Gaz fazındaki PAH'ların frekans histogramları (Örnekleme periyodu: Mayıs 2007-Nisan 2007).

Çizelge 3.16 TSP fazındaki PAH'ların frekans dağılım parametreleri.

PAH'lar	N	Çarpıklık (Skewness)	Basıklık (Kurtosis)	P	Dağılım şekli
ACE	56	2,08	3,86	0,627	Log-normal
PHE	84	3,10	14,07	0,041	
ANT	76	2,96	10,75	0,134	Log-normal
PYR	83	2,36	7,62	0,176	Log-normal
FLT	84	1,52	1,98	0,059	Log-normal
BaA	84	0,96	-0,15	0,023	
CHY	84	0,95	-0,28	0,014	
BbF	84	1,22	0,51	0,142	Log-normal
BkF	84	1,11	0,15	0,072	Log-normal
BaP	84	1,27	0,92	0,118	Log-normal
DahA	84	1,67	1,97	0,353	Log-normal
IcdP	84	1,39	1,30	0,138	Log-normal
BghiP	84	1,35	1,27	0,333	Log-normal
TPAH	84	1,34	1,30	0,065	Log-normal

Çizelge 3.17 Gaz fazındaki PAH'ların frekans dağılım parametreleri.

PAH'lar	N	Çarpıklık (Skewness)	Basıklık (Kurtosis)	P	Dağılım şekli
ACE	84	1,36	1,71	0,149	Log-normal
FLU	83	2,19	6,03	0,227	Log-normal
PHE	84	0,67	-0,86	0,122	Log-normal
ANT	84	0,76	-0,80	0,016	
PYR	84	0,77	-0,68	0,097	Log-normal
FLT	83	0,61	-0,93	0,009	
BaA	84	1,24	0,65	0,146	Log-normal
CHY	84	1,55	3,22	0,084	Log-normal
BbF	84	1,54	1,83	0,633	Log-normal
BkF	80	1,84	3,06	0,868	Log-normal
TPAH	84	0,80	-0,52	0,071	Log-normal

3.2.2.2 TSP ve Gaz Fazlarındaki PAH Konsantrasyonlarının Literatür Verileri ile Karşılaştırılması

TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların yıllık ortalama konsantrasyon değerleri, Türkiye'nin ve dünyanın farklı bölgelerinden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Literatürdeki çalışmalar, örnekleme periyodu, bölge özellikleri ve tayin edilen bileşik sayısı bakımından farklılık göstermektedir. Çizelge 3.18'de bu çalışmada ve literatürde elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 3.18 TSP ve gaz fazlarında belirlenen yıllık ortalama PAH konsantrasyonlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.

Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu	Bölge Özellikleri	Σ PAH Sayısı	Σ PAH (TSP) (ng/m ³)	Σ PAH (Gaz) (ng/m ³)
Zonguldak, Türkiye (Bu Çalışma)	Mayıs 2007-Nisan 2008	Kömür madenciliği, evsel ısınma	14	114,3	183,9
Bursa, Türkiye ^a	Ağustos 2004-Mayıs 2005	Endüstri, Trafik	16	44	412
İzmir, Türkiye ^b	2004-2005	Endüstri, trafik	15	7,3–71,9 (TSP + gaz)	
Prato, İtalya ^c	Mart 2002-Kasım 2002	Endüstri, trafik	15	14,0	45,5
Flandra, Belçika ^d	Eylül 2001-Mart 2003	Kentsel bölge, endüstri	16	5,5	48
Seul, Güney Kore ^e	Ekim 1998-Aralık 1999	Kentsel bölge	16	26,25	63,03
Heraklion, Yunanistan ^f	Kasım 2000-Şubat 2002	Kentsel bölge	24	17,4	61,9
Taichung, Tayvan ^g	Ağustos 2002-Temmuz 2003	Endüstri, trafik	21	100,3	1459,8
Guangzhou, Çin ^h	Nisan 2001-Mart 2002	Kentsel bölge, endüstri	16	23,7	313

^aTasdemir and Esen 2007, ^bBozlaker et al. 2008, ^cCincinelli et al. 2007, ^dRavindra et al. 2006, ^ePark et al. 2002b, ^fTsapakis and Stephanou 2005a, ^gFang et al. 2004a, ^hLi et al. 2006.

Taşdemir ve Esen (2007) tarafından yapılan çalışmada, Bursa'da trafiğin ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bir bölgeden Ağustos 2004-Mayıs 2005 tarihleri arasında hava örnekleri toplanmış ve TSP ve gaz fazlarındaki PAH miktarları belirlenmiştir. Çalışmada, TSP ve gaz fazlarındaki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla 44 ng/m³ ve 412 ng/m³ olarak bulunmuştur. TSP fazındaki PAH konsantrasyonları karşılaştırıldığında

Zonguldak için belirlenen konsantrasyon değerinin yaklaşık 2,5 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Gaz fazındaki konsantrasyonlar karşılaştırıldığında ise Bursa için belirlenen konsantrasyon değeri yaklaşık 2 kat daha fazladır. Bursa’da yapılan çalışmada özellikle yaz aylarında PAH’ların gaz fazı konsantrasyonları çok yüksek bulunmuş ($1081,1 \pm 747.3 \text{ ng/m}^3$) ve bu duruma yaz aylarında yüzeyden buharlaşmayla birlikte gaz fazına geçen PAH’ların neden olduğu belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca buharlaşmanın etkisinin dışında yaz aylarında tatil sezonunun başlamasıyla birlikte artan trafik yoğunluğunun da gaz fazı konsantrasyonlarını artırmış olabileceği ifade edilmiştir.

İzmir’in 50 km kuzeyinde bulunan ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu Aliağa bölgesinden 2004 yılı Ağustos ayında ve 2005 yılı Mart ve Nisan aylarında olmak üzere 28 adet hava örneği toplanmıştır. Örneklemede yüksek hacimli örnekleyici kullanılmış ve TSP örnekleri cam elyaf filtreler ile gaz fazı bileşenleri ise PUF’lar arasına XAD-2 reçine yerleştirilerek hazırlanmış kartuşlar kullanılarak toplanmıştır. Çalışmada toplam PAH konsantrasyonları (TSP + gaz), kış ve yaz mevsimlerinde sırasıyla $44,1 \text{ ng/m}^3$ ($10,2-71,9 \text{ ng/m}^3$) ve $25,2 \text{ ng/m}^3$ ($7,3-44,8 \text{ ng/m}^3$) olarak bulunmuştur (Bozlaker et al. 2008). Sonuçlar karşılaştırıldığında Zonguldak’ta kış mevsiminde belirlenen toplam PAH konsantrasyonu (TSP+gaz, $481,52 \text{ ng/m}^3$) İzmir’de belirlenen konsantrasyon değerinden yaklaşık 10 kat daha fazladır. Yaz mevsiminde ise Zonguldak’ta belirlenen konsantrasyon değeri (TSP+gaz, $28,70 \text{ ng/m}^3$) ile İzmir’de belirlenen konsantrasyon değeri birbirine yakındır. Her iki çalışmadaki sonuçlar, PAH konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişimin, İzmir’e oranla Zonguldak’ta çok daha büyük boyutlarda olduğunu ortaya koymaktadır.

İtalya’nın trafik ve endüstri ile karakterize edilen kenti Prato’da Mart 2002-Kasım 2002 tarihleri arasında yapılan çalışmayla partikül ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonları belirlenmiş ve partikül ve gaz fazlarındaki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla $14,0 \text{ ng/m}^3$ ve $45,5 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur. (Cincinelli et al. 2007). Sonuçlar karşılaştırıldığında, Zonguldak’ta partikül fazında belirlenen yıllık ortalama konsantrasyon değerinin yaklaşık 8 kat, gaz fazında belirlenen konsantrasyon değerinin ise yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu bulunmuştur.

Ravindra et al. (2006) tarafından yapılan çalışma, Eylül 2001-Mart 2003 tarihleri arasında Belçika’nın kuzeyinde yer alan Flandra bölgesindeki 6 farklı şehirde gerçekleştirilmiştir. Seçilen şehirler antropojenik faaliyetlere göre kentsel, yarı-kentsel, kırsal ve endüstriyel

bölgeler olarak karakterize edilmiştir. Örneklerin toplanmasında yüksek hacimli PUF örnekleyici (180 L/dakika) kullanılmış ve TSP örnekleri cam elyaf filtreler ile gaz fazındaki bileşenler ise PUF'lar kullanılarak toplanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, tüm şehirler için belirlenen PAH konsantrasyonları, TSP fazında $0,9 \text{ ng/m}^3$ ile $8,7 \text{ ng/m}^3$, gaz fazında ise $15,6 \text{ ng/m}^3$ ile 110 ng/m^3 arasında değişim göstermiştir. Flandra bölgesi için TSP ve gaz fazlarındaki ortalama PAH konsantrasyonları ise sırasıyla $5,5 \text{ ng/m}^3$ ve 48 ng/m^3 olarak belirlenmiştir. Karşılaştırma yapıldığında, Zonguldak'ta partikül ve gaz fazında belirlenen konsantrasyon değerlerinin oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.

Ekim 1998-Aralık 1999 tarihleri arasında Güney Kore'nin başkenti Seul'de yapılan çalışmayla partikül ve gaz fazlarındaki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla $26,25 \text{ ng/m}^3$ ve $63,03 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur (Park et al. 2002b). Sonuçlar, Zonguldak'ta TSP fazında belirlenen yıllık ortalama konsantrasyon değerinin yaklaşık 4 kat, gaz fazında belirlenen konsantrasyon değerinin ise yaklaşık 3 kat daha fazla olduğunu göstermektedir.

Yunanistan'ın Heraklion kentinde yapılan çalışmada, Kasım 2000-Şubat 2002 tarihleri arasında, ayda bir olmak üzere hava örnekleme yapılmıştır. Örneklemede yüksek hacimli PUF örnekleyici kullanılmıştır. Örnek sırasında PAH'ların bozunmasını en aza indirmek amacıyla örnekleyicinin önüne, iç yüzeyi su/gliserol KNO_2 çözeltisiyle kaplı tüplerin bulunduğu bir denuder sistem eklenmiştir. Örnekleyicinin önüne ilave edilen denuder sistemle ozon ve diğer oksidanların tutulması sağlanmıştır. Örneklemenin ardından filtre ve PUF'lar, *n*-hekzan kullanılarak sokslet ekstraksiyon tekniği ile ekstrakte edilmiştir. Silika jel dolgulu kolon ile yapılan temizleme işleminin ardından GC-MS ile analiz işlemi gerçekleştirilmiştir (Tsapakis and Stephanou 2005a). Sonuçlar, Zonguldak'ta TSP fazında belirlenen yıllık ortalama konsantrasyon değerinin yaklaşık 6 kat, gaz fazında belirlenen konsantrasyon değerinin ise yaklaşık 3 kat daha fazla olduğunu göstermektedir.

Fang et al. (2004a) tarafından yapılan çalışma, Ağustos 2002-Temmuz 2003 tarihleri arasında Tayvan'ın Taichung kentinde yapılmıştır. Çalışmada, endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bir bölge seçilmiş ve yüksek hacimli örnekleyici kullanılarak hava örnekleri toplanmıştır. Örneklerin analiz edilmesiyle partikül ve gaz fazlarındaki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla $100,3 \text{ ng/m}^3$ ve $1459,8 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur. PAH'ların gaz fazındaki konsantrasyonları, partikül fazındaki konsantrasyonlarına oranla yaklaşık 14 kat daha yüksek bulunmuş ve bu durum düşük molekül ağırlıklı PAH'ların gaz fazında çok

yüksek konsantrasyonlarda bulunmasıyla ilişkilendirilmiştir. Partikül fazındaki toplam PAH konsantrasyonları karşılaştırıldığında, her iki çalışmada bulunan konsantrasyon değerleri birbirine yakındır. Gaz fazı konsantrasyonları karşılaştırıldığında ise Taichung için bulunan değer yaklaşık 8 kat daha fazladır.

Li et al. (2006) tarafından yapılan çalışma, kentleşme ve sanayileşmenin hızla arttığı Çin'in en büyük şehirlerinden biri olan Guangzhou'da yapılmıştır. Çalışmada TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonları sırasıyla 23,7 ng/m³ ve 313 ng/m³ olarak bulunmuştur. PAH'ların gaz fazındaki konsantrasyonlarının özellikle yaz aylarında artış gösterdiği bulunmuş ve bu duruma yaz aylarında artan sıcaklıkla birlikte yüzeyden buharlaşmayla gaz fazına geçen PAH'ların neden olduğu belirtilmiştir. TSP fazındaki PAH konsantrasyonları karşılaştırıldığında Zonguldak için belirlenen konsantrasyon değeri yaklaşık 5 kat fazladır. Gaz fazındaki konsantrasyonlar karşılaştırıldığında ise Guangzhou için belirlenen konsantrasyon değeri yaklaşık 2 kat daha fazladır.

3.2.2.3 TSP ve Gaz fazlarındaki PAH'ların Mevsimsel Değişimleri

TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerinin belirlenmesi amacıyla örnekleme periyodu, Zonguldak bölgesindeki ısınma dönemi dikkate alınarak kış (1 Ocak 2007 – 7 Mayıs 2007 ve 25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008) ve yaz (8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007) olmak üzere iki mevsime bölünmüştür. Kış ve yaz mevsimlerinde TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler sırasıyla Çizelge 3.19 ve Çizelge 3.20'de verilmiştir.

Çizelge 3.19 ve Çizelge 3.20'de görüldüğü gibi kış mevsiminde TSP fazında ACE, PHE ve ANT, gaz fazında ise BaP hariç diğer PAH bileşiklerine ait standart sapma değerleri aritmetik ortalama değerlerinden daha düşüktür. Ayrıca kış mevsiminde geometrik ortalama ve medyan değerleri aritmetik ortalama değerlerine daha yakındır. Bu da PAH bileşiklerinin kış mevsiminde normal dağılım gösterme eğiliminde oldukları anlamına gelmektedir. Kolmogorov-Smirnov testi kullanılarak kış mevsiminde bileşiklerin istatistiksel dağılımları incelenmiş ve TSP fazında ACE ve ANT'in log-normal, diğer bileşiklerin ise normal dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde kış mevsiminde gaz fazında BkF log-normal dağılım gösterirken diğer bileşiklerin normal dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Yaz mevsiminde, PAH'ların standart sapma değerleri genellikle aritmetik ortalamalardan büyük

bulunmuştur. Aynı durum PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örneklerindeki PAH'lar için de söz konusudur. Daha önce Bölüm 3.2.1.3'de tartışıldığı gibi, Zonguldak'taki ısınma döneminin bitimi, yaz mevsiminin başlangıcı kabul edilmiştir. Isınma döneminin bitimiyle birlikte PAH konsantrasyonları azalmaya başlamış ancak bu azalma ani olmamıştır (Şekil 3.16). Yaz mevsiminin başlangıcına rastlayan tarihlerde toplanan örneklerde PAH konsantrasyonları yüksek bulunmuştur. Bu da yaz örneklerinde standart sapma değerlerinin artmasına neden olmuştur. Bu sonuca, yaz mevsiminin başlangıcındaki ilk 4 örneğe ait konsantrasyon değerlerinin çıkarılması ve verilerin yeniden incelenmesi ile varılmıştır. Yaz mevsimi incelendiğinde bileşiklerin daha çok log-normal dağılım sergiledikleri görülmüştür. Yaz mevsiminde TSP fazında ACE ve ANT hariç diğer PAH'lar log-normal dağılım göstermiştir. ACE ve ANT için veri sayısı az olduğundan test yapılmamıştır. Yaz mevsiminde gaz fazında BbF normal dağılım gösterirken, diğer PAH'lar ise log-normal dağılım göstermiştir.

Çizelge 3.19 Kış ve yaz mevsimlerinde TSP fazındaki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler.

PAH	KİŞ (ng/m ³)				YAZ (ng/m ³)			
	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan
ACE	44	0,82 ± 1,03	0,37	0,37	12	0,05 ± 0,06	0,03	0,01
PHE	50	10,90 ± 11,61	5,90	7,36	34	0,28 ± 0,47	0,14	0,12
ANT	50	4,57 ± 5,54	2,16	2,37	26	0,05 ± 0,05	0,03	0,03
PYR	50	24,94 ± 24,53	13,83	15,55	33	0,57 ± 0,86	0,28	0,22
FLT	50	31,84 ± 26,05	19,88	23,31	34	0,68 ± 0,96	0,35	0,33
BaA	50	14,28 ± 9,17	10,46	11,83	34	0,60 ± 0,97	0,29	0,26
CHY	50	19,73 ± 13,01	13,71	17,81	34	0,55 ± 1,09	0,18	0,18
BbF	50	20,54 ± 15,15	14,40	17,58	34	0,65 ± 0,80	0,41	0,39
BkF	50	13,14 ± 9,48	8,97	11,14	34	0,43 ± 0,66	0,22	0,18
BaP	50	16,80 ± 12,51	11,56	14,30	34	0,50 ± 0,74	0,25	0,21
DahA	50	0,98 ± 0,87	0,63	0,61	34	0,06 ± 0,08	0,04	0,04
IcdP	50	16,71 ± 12,76	11,78	13,66	34	0,43 ± 0,52	0,27	0,23
BghiP	50	13,24 ± 9,92	9,40	11,16	34	0,54 ± 0,64	0,33	0,34
ΣPAH	50	188,39 ± 141,86	128,23	159,44	34	5,32 ± 7,55	2,90	2,54
KİŞ: 1 Mayıs 2007 – 7 Mayıs 2007 25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008					N: Tespit edilen örnek sayısı SD: Standart sapma			
YAZ: 8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007								

Çizelge 3.20 Kış ve yaz mevsimlerinde gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler.

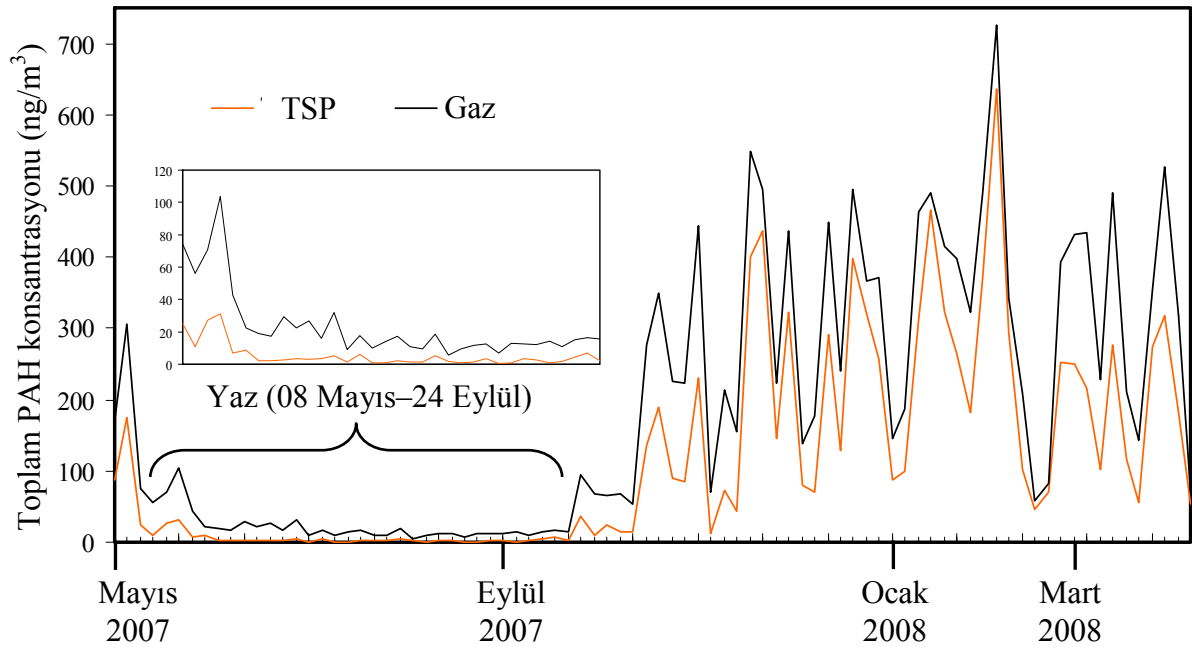
PAH	KİŞ (ng/m ³)				YAZ (ng/m ³)			
	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan	N	Aritmetik Ort. ± SD	Geometrik Ortalama	Medyan
ACE	50	52,19 ± 37,84	36,20	47,78	34	2,50 ± 3,31	1,43	1,65
FLU	50	17,48 ± 16,56	10,91	12,23	33	0,41 ± 0,44	0,28	0,27
PHE	50	105,55 ± 53,57	89,41	107,01	34	12,69 ± 10,85	10,04	8,95
ANT	50	26,22 ± 16,16	18,59	27,11	34	0,71 ± 0,95	0,37	0,31
PYR	50	36,09 ± 19,59	29,79	34,19	34	3,41 ± 2,79	2,74	2,25
FLT	50	37,39 ± 18,77	31,69	36,89	33	2,10 ± 2,37	1,43	1,15
BaA	50	8,11 ± 6,16	5,28	7,43	34	0,53 ± 0,79	0,32	0,22
CHY	50	9,15 ± 6,43	6,95	7,68	34	0,88 ± 1,54	0,49	0,46
BbF	50	0,68 ± 0,50	0,51	0,51	34	0,15 ± 0,11	0,12	0,11
BkF	49	0,23 ± 0,20	0,17	0,16	31	0,08 ± 0,09	0,06	0,06
BaP	20	0,13 ± 0,18	0,08	0,06	-	TE	TE	TE
DahA	-	TE	TE	TE	-	TE	TE	TE
IcdP	-	TE	TE	TE	-	TE	TE	TE
BghiP	-	TE	TE	TE	-	TE	TE	TE
ΣPAH	50	293,13 ± 164,02	238,61	291,26	34	23,38 ± 21,76	17,89	15,90

KİŞ: 1 Mayıs 2007 – 7 Mayıs 2007
 25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008
 YAZ: 8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007

N: Tespit edilen örnek sayısı
 SD: Standart sapma
 TE: Tespit edilemedi

Mayıs 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 3.16’da verilmiştir. PM_{2,5} ve PM_{2,5-10} örneklerinde olduğu TSP ve gaz fazlarındaki PAH’lar da mevsimlere göre önemli ölçüde değişim göstermiştir. 2007 yılı Mayıs ayının ilk haftasından itibaren Zonguldak’ta ısınma döneminin bitimiyle birlikte PAH konsantrasyonları önemli ölçüde azalmış ve Eylül ayının son haftasında ısınma döneminin tekrar başlamasıyla birlikte PAH konsantrasyonları artış göstermiştir. Bunun dışında hem TSP hem de gaz fazındaki PAH’lar örnekleme periyodu boyunca yerel kaynakların etkinliğine ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak önemli ölçüde dalgalanmalar göstermiştir. Konsantrasyon değerlerindeki bu dalgalanmalar özellikle kış aylarında daha yoğun gözlenmiştir. TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonları kış aylarında en yüksek değerlere ulaşmıştır. TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH’lar için en yüksek konsantrasyon değerleri 2008 yılı Şubat ayı içerisinde sırasıyla 635,87 ng/m³ ve 725,25 ng/m³ olarak bulunmuştur.

Kış mevsiminde TSP fazında FLT (31,84 ng/m³), PYR (24,94 ng/m³), BbF (20,54 ng/m³), CHY (19,73 ng/m³) ve BaP (16,80 ng/m³), gaz fazında ise PHE (105,55 ng/m³), ACE (52,19 ng/m³), FLT (37,39 ng/m³), PYR (36,09 ng/m³) ve ANT (26,22 ng/m³) konsantrasyonları en yüksek bileşikler olarak göze çarpmaktadır. Aynı bileşiklerin, yaz mevsiminde de konsantrasyonları yüksektir. Bunun dışında TSP fazındaki ortalama PAH konsantrasyonu kış ve yaz mevsimleri için sırasıyla 188,39 ng/m³ ve 5,32 ng/m³, gaz fazında ise 293,13 ng/m³ ve 23,38 ng/m³ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.16 TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.

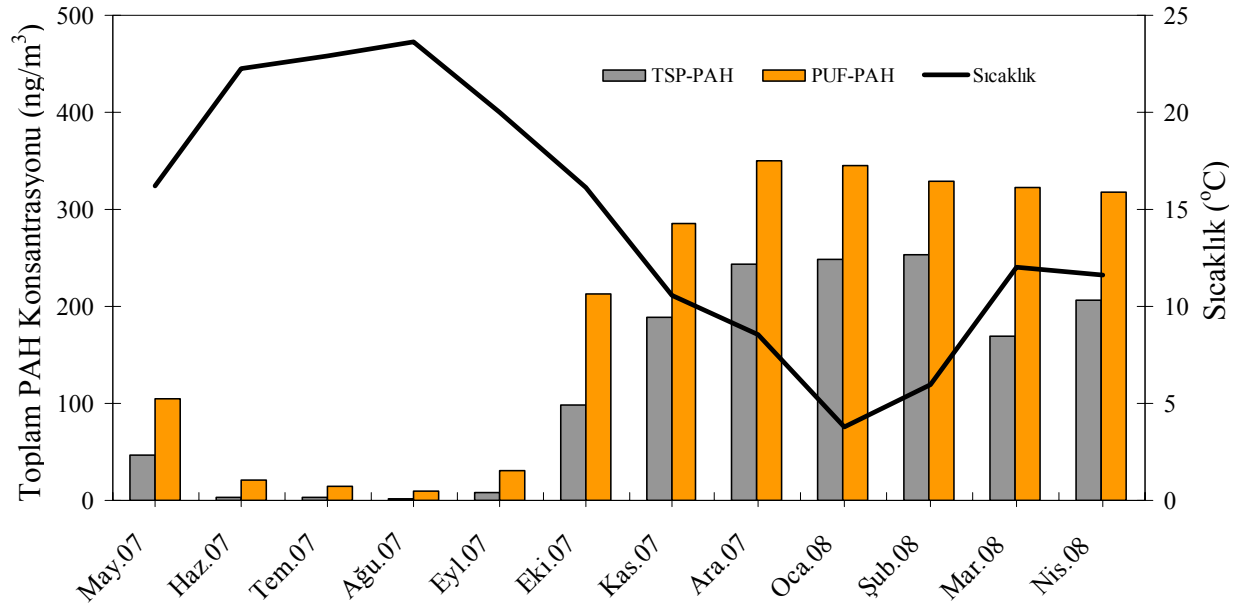
TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların mevsimsel değişimlerinin boyutları kış ve yaz mevsimlerindeki konsantrasyon oranlarıyla belirlenmiştir. Bu çalışmada TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları hesaplanmış ve Çizelge 3.21'de verilmiştir. TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları sırasıyla 35,4 ve 12,5 olarak bulunmuştur. PAH bileşiklerinin kış/yaz konsantrasyon oranları ise TSP fazında 16,2 (ACE) ile 85,5 (ANT) ve gaz fazında 3,1 (BkF) ile 42,1 (FLU) arasında değişim göstermiştir. Literatürdeki çalışmalarla (Guo et al. 2003, Manoli et al. 2004, Bozlaker et al. 2008) karşılaştırıldığında TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların mevsimsel değişimlerinin çok büyük boyutlarda olduğu gözlenmiştir. Kış/yaz konsantrasyon oranlarının büyük olması çeşitli etkenlerden dolayı olabilmektedir. Kış mevsiminde evsel ısınmayla birlikte meydana gelen ilave emisyonlar kış/yaz konsantrasyon oranlarını artıran en önemli etkidir. Bunun

dışında, mevsimler arasında sıcaklığa bağlı olarak PAH'ların partikül ve gaz fazı dağılımlarında meydana gelen değişimler ve kış mevsimine oranla yaz mevsiminde daha fazla meydana gelen bozunma prosesleri PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranlarını artıran diğer etkenlerdir (Marchand et al. 2004).

Çizelge 3.21 TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların kış/yaz konsantrasyon oranları.

PAH'lar	Kış/Yaz Konsantrasyon Oranları	
	TSP	Gaz
ACE	16,2	20,9
FLU	-	42,1
PHE	39,1	8,3
ANT	85,5	36,9
PYR	44,0	10,6
FLT	47,0	17,8
BaA	24,0	15,2
CHY	35,6	10,3
BbF	31,5	4,7
BkF	30,8	3,1
BaP	33,6	-
DahA	17,0	-
BghiP	38,9	-
IcdP	24,7	-
ΣPAH	35,4	12,5

TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH'ların ortalama konsantrasyonlarının aylara göre değişimi ayrıca incelenmiştir. Şekil 3.17'de TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonlarının aylara göre değişimi verilmiştir. TSP fazındaki PAH'lar için en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değeri 2008 yılı Şubat ayında ($252,86 \text{ ng/m}^3$), gaz fazında ise en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değeri 2007 yılı Aralık ayında ($350,17 \text{ ng/m}^3$) gözlenmiştir. TSP ve gaz fazlarındaki en düşük aylık ortalama konsantrasyon değerleri ise sırasıyla $1,71 \text{ ng/m}^3$ ve $10,17 \text{ ng/m}^3$ olmak üzere 2007 yılı Ağustos ayında gözlenmiştir. Aylık ortalama konsantrasyon değerleri 2007 yılı Mayıs ayından itibaren Zonguldak'taki ısınma döneminin bitimiyle birlikte azalmaya başlamış ve Eylül ayında ısınma döneminin başlamasıyla tekrar artış göstermiştir. Sıcaklığın en düşük ve dolayısıyla evsel ısınmanın en yüksek miktarlarda olduğu Aralık, Ocak ve Şubat aylarında aylık ortalama PAH konsantrasyonları en yüksek seviyelere ulaşmıştır.



Şekil 3.17 TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonlarının aylara göre değişimi.

3.2.2.4 PAH'ların Partikül ve Gaz Fazı Dağılımları

PAH'lar gaz ve partikül fazları arasında dağılım gösteren yarı uçucu bileşiklerdir. Yarı uçucu bileşiklerin dengede fazlar arası dağılımı bir dağılım katsayısı (K_p) ile açıklanmaktadır (Yamasaki et al. 1982, Pankow 1987).

$$K_p = \frac{(F/TSP)}{A} \quad (3.1)$$

K_p : Dağılım katsayısı ($m^3/\mu g$)

F: TSP fazındaki PAH konsantrasyonu (ng/m^3)

A: Gaz fazındaki PAH konsantrasyonu (ng/m^3)

TSP: Havadaki toplam asılı partikül konsantrasyonu ($\mu g/m^3$)

K_p ile TSP'nin çarpımı partikül-gaz fazı konsantrasyon oranını vermektedir;

$$K_p \times TSP = \frac{F}{A} \quad (3.2)$$

$K_p \times TSP$ değeri 1'den büyük olduğu zaman bileşik dağılımı öncelikle TSP fazında, 1'den küçük ise dağılım ağırlıklı olarak gaz fazındadır. Örneğin bir bileşik için $K_p \times TSP$ değerinin

100 olması, gaz fazındaki her bir moleküle karşılık partikül fazında 100 molekül bulunduğunu göstermektedir (Volckens and Leith 2003).

Bu çalışmada, her iki fazda da tespit edilen ACE, PHE, ANT, PYR, FLT, BaA, CHY, BbF, BkF ve BaP bileşikleri için Eşitlik 3.1 kullanılarak günlük Kp değerleri hesaplanmıştır. DahA, IcdP ve BghiP bileşikleri sadece partikül fazında, FLU ise sadece gaz fazında tespit edildiğinden bu bileşikler için Kp değerleri hesaplanmamıştır. Çizelge 3.22’de her bir bileşik için hesaplanan KpxTSP değerleri verilmiştir. KpxTSP değerlerine bakıldığında ACE, PHE, ANT, PYR ve FLT bileşiklerinin daha çok gaz fazında, BaA, CHY, BbF, BkF ve BaP bileşiklerinin ise partikül fazında bulunma eğiliminde oldukları görülmektedir. Hesaplanan KpxTSP değeri 1’den küçük olduğundan, toplam PAH’lar daha çok gaz fazında bulunma eğilimindedirler. Çizelge 3.21’de ayrıca LogKp değerleri verilmiştir. Her bir bileşik için LogKp değerleri 0,45 (BaP) ile -3,83 (ACE) arasında değişim göstermiştir. Toplam PAH’lar için LogKp değeri ise -2,25 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler literatürdeki değerlerle uyum göstermektedir. Yapılan bir çalışmada LogKp değerlerinin -0,66 (BaP) ile -3,83 (ANT) arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. Toplam PAH’lar için ise LogKp değeri -2,59 olarak hesaplanmıştır (Tsapakis and Stephanou 2005b). Callen et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada LogKp değerlerinin -0,1 (BghiP) ile -3,1 (PHE) arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. Toplam PAH’lar için ise LogKp değeri -1,6 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.22 PAH’lar için hesaplanan KpxTSP ve LogKp değerleri.

PAH’lar	KpxTSP				LogKp		
	n	Ortalama	Minimum	Maksimum	Ortalama	Minimum	Maksimum
ACE	56	0,01	0,001	0,111	-3,83	-4,71	-2,64
PHE	84	0,06	0,003	0,306	-3,22	-4,33	-2,43
ANT	76	0,14	0,019	0,622	-2,79	-3,47	-1,79
PYR	83	0,42	0,020	1,941	-2,37	-3,38	-1,71
FLT	83	0,60	0,052	1,789	-2,13	-2,87	-1,53
BaA	84	2,27	0,278	21,750	-1,62	-2,43	-0,39
CHY	84	1,77	0,023	9,010	-1,77	-3,24	-0,75
BbF	84	26,49	0,619	279,037	-0,69	-2,16	0,31
BkF	80	55,18	0,285	382,638	-0,46	-2,23	0,71
BaP	20	367,27	21,000	887,125	0,45	-0,65	1,05
ΣPAH	84	0,42	0,05	0,95	-2,25	-2,89	-1,72

PAH’ların dağılım katsayısı ile aşırı soğumuş sıvı buhar basınçları (P^0_L) arasında doğrusal ilişki kurulduğunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir. Her bir örnekleme günü için PAH

bileşiklerine ait logKp değerleri log P^o_L'ye karşı grafiğe geçirildiğinde m_r ve b_r değerleri elde edilir (Goss and Schwarzenbach 1998, Vardar et al. 2004, Tsapakis and Stephanou 2005b).

$$\log Kp = m_r \log P^o_L + b_r \quad (3.3)$$

P^o_L: Aşırı soğumuş sıvı buhar basıncı (Torr)

m_r: Eğim değeri

b_r: Kesim noktası değeri

PAH'ların P^o_L değerleri sıcaklığa bağlı olarak hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada, her bir örnekleme gününe ait ortalama sıcaklık değeri, Çizelge 3.23'de verilen eşitliklerde yerine konularak PAH'lar için günlük P^o_L değerleri hesaplanmıştır.

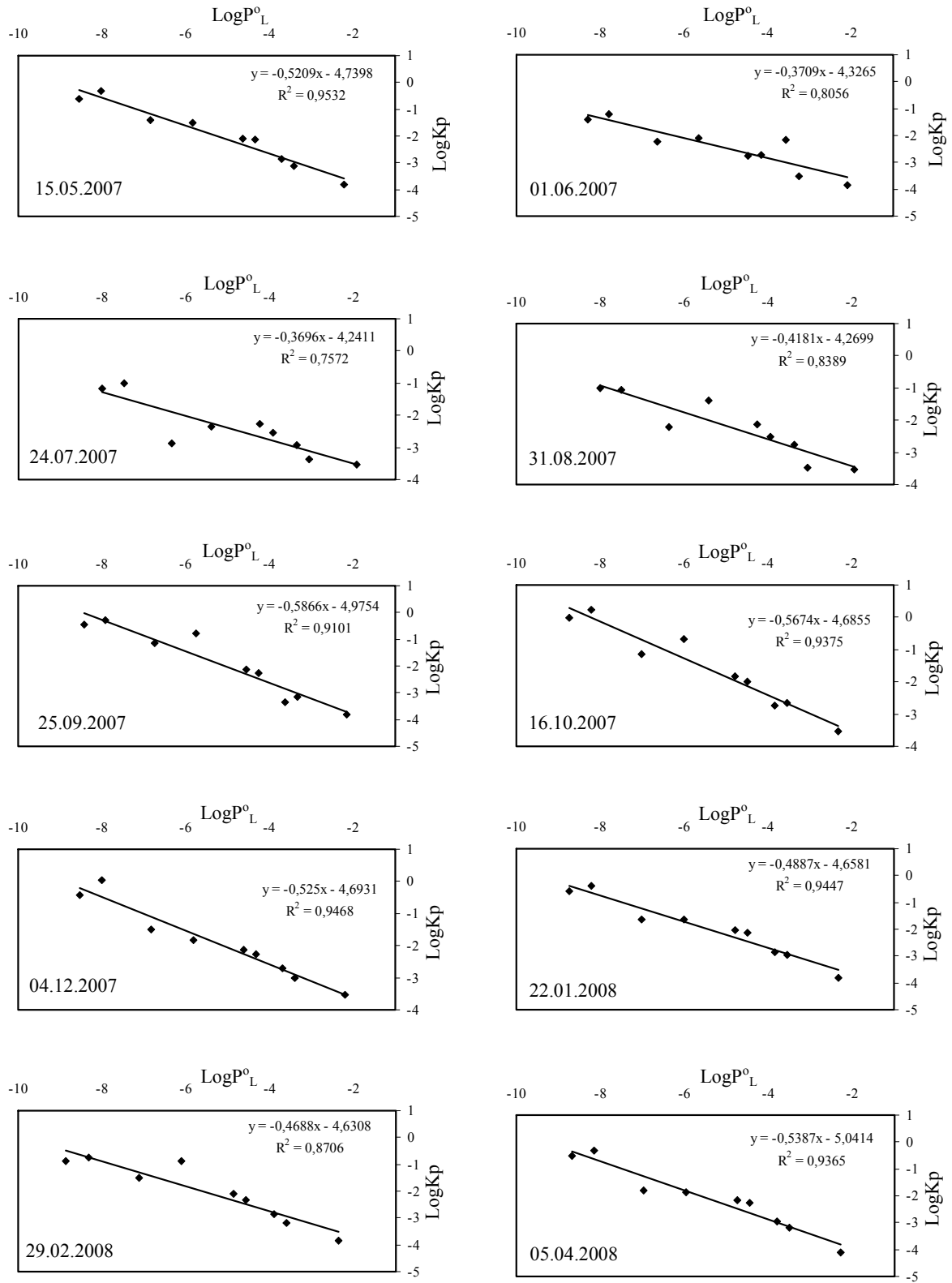
Çizelge 3.23 PAH'ların P^o_L değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmasında kullanılan eşitlikler (Paasivirta et al. 1999).

PAH'lar	Eşitlik
ACE	LogP ^o _L = 8,13 - 2367/T
PHE	LogP ^o _L = 9,07 - 2982/T
ANT	LogP ^o _L = 8,39 - 2872/T
PYR	LogP ^o _L = 9,49 - 3370/T
FLT	LogP ^o _L = 9,03 - 3323/T
BaA	LogP ^o _L = 9,34 - 3760/T
CHY	LogP ^o _L = 9,66 - 4139/T
BbF	LogP ^o _L = 9,48 - 4578/T
BkF	LogP ^o _L = 9,48 - 4427/T

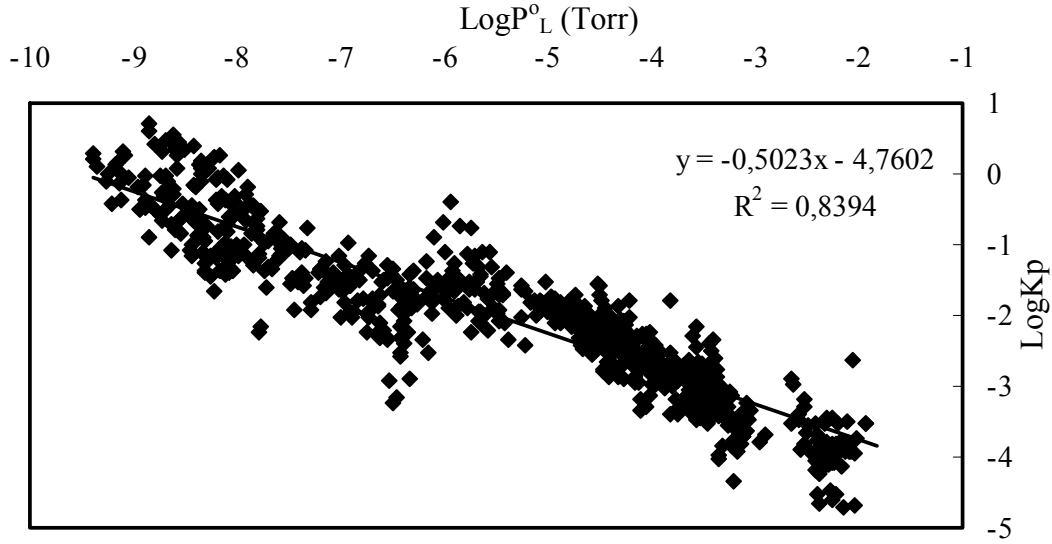
P^o_L: Aşırı soğumuş sıvı buhar basıncı (Pa)

T: Sıcaklık (K)

PAH'lar için hesaplanan LogP^o_L değerleri ile LogKp değerleri arasındaki ilişkiler lineer regresyon analizleri ile tanımlanmıştır. Her bir örnekleme günü için PAH bileşiklerine ait logKp değerleri, LogP^o_L'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve m_r ve b_r değerleri elde edilmiştir. Her bir örnekleme günü için logKp ve LogP^o_L değerleri arasında kuvvetli ilişkiler bulunmuştur (P<0,001). Rasgele seçilen günlere ait lineer regresyon grafikleri Şekil 3.18'de verilmiştir. Tüm örnekleme periyodu için logKp ile LogP^o_L değerleri arasındaki lineer regresyon grafiği ise Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.18 Rasgele seçilen günler için logKp ile LogP^0_L değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri.



Şekil 3.19 Tüm örnekleme periyodu için logKp ile LogP⁰_L değerleri arasındaki lineer regresyon grafiği.

Elde edilen sonuçlara göre, m_r değerlerinin -0,63 ile -0,29, b_r değerlerinin ise -5,60 ile -3,78 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. Ortalama m_r ve b_r değerleri ise sırasıyla -0,49 ve -4,70 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada bulunan m_r ve b_r değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarda bulunan değerlerle karşılaştırılması Çizelge 3.24’de verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında bu çalışmada bulunan değerlerin literatürde bulunan değerlerin arasında kaldığı görülmektedir.

Bileşiklerin dağılımları partikül-gaz fazları arasında dengeye ulaştığında eğim teorik olarak -1’e yaklaşmaktadır (Pankow 1994). Literatürde genellikle eğim değerlerinin -1’e yakın olması, bileşiklerin örnekleme bölgesine uzun mesafeli taşınımın geldiği şeklinde yorumlanmaktadır (Fernandez et al. 2002, Cotham and Bidleman 1995, Tsapakis and Stephanou 2005b). Uzun mesafeli taşınım söz konusu olduğunda bileşikler dengeye ulaşabilirken, kaynakların yakın olması halinde bileşiklerin dengeye ulaşmaları için yeterli zaman kalmamaktadır. Dengeye ulaşma halinin dışında başka sebeplerden dolayı da eğim değerinde sapmalar meydana gelebilmektedir. Bileşiklerin adsorpsiyon termodinamiklerindeki, partiküllerin yüzey alanlarındaki ve çevre sıcaklığındaki değişiklikler bu sebepler arasındadır (Pankow and Bidleman 1992). Bunların dışında örnekleme sırasında meydana gelen hatalar da önemli ölçüde sapmalara neden olmaktadır. Örnekleme sırasında partikül fazındaki uçuculuğu yüksek bazı organik maddeler yüksek hızdaki hava akışının etkisiyle gaz fazına transfer olabilmektedir. Tersine gaz fazındaki organik maddeler de örnekleme sırasında hava akışıyla beraber filtre yüzeylerine ve partiküllere adsorbe

olabilmektedir. Bu gibi durumlar K_p değerinin artmasına ya da azalmasına neden olduğundan eğim değerinin de -1'den sapmasına neden olmaktadır (Simcik et al. 1998, Fernandez et al. 2002). Kesim noktası (b_r) değerindeki değişimler ise daha çok sıcaklıkla ve partikül yüzey alanındaki değişimlerle ilişkilendirilmektedir (Pankow and Bidleman 1992). Bu çalışmada eğim değeri, -1'den oldukça uzaktır. Bu da kaynağın yakın olmasına bağlı olarak fazlar arasında adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanamadığını göstermektedir.

Çizelge 3.24 Bu çalışmada elde edilen ve literatürdeki çalışmalarda rapor edilen m_r ve b_r değerleri.

Örnekleme Bölgesi	N	m_r	b_r	R^2	Referans
Zonguldak, Türkiye (Bu çalışma)	84	-0,49 [(-0,63)-(-0,29)]	-4,70 [(-5,60)-(-3,78)]	0,88 0,64-0,96	
Bursa, Türkiye	20	[(-1,22)-(-0,75)]	[(-9,66)-(-5,22)]		Taşdemir and Esen 2007
Şikago, USA	11	[(-1,04)-(-0,38)]	[(-6,09)-(-2,98)]	0,80-0,99	Cotham and Bidleman 1995
Şikago, USA	58	[(-0,97)-(-0,37)]		0,82-0,99	Vardar et al. 2004
İspanya, Avusturya, Norveç	42	[(-0,69)-(-0,51)]	[(-5,85)-(-4,28)]	0,71-0,90	Fernandez et al. 2002
Zaragoza, İspanya	48	[(-1,20)-(-0,17)]	[(-5,22)-(-1,76)]	0,74-1,00	Callen et al 2008
Prato, İtalya	11	[(-0,81)-(-0,64)]	[(-7,06)-(-5,68)]	0,87-0,98	Cincinelli et al. 2007
Atina, Yunanistan	19	[(-1,49)-(-0,16)]	[(-6,50)-(-2,80)]	0,47-0,93	Stiras et al. 2004
Finokalia, Yunanistan	23	-0,76 [(-1,00)-(-0,55)]	-6,03 [(-7,64)-(-4,14)]	0,89 0,75-0,98	Tsapakis and Stephanou 2005b

m_r : Eğim noktası değeri, b_r : Kesim noktası değeri, N: Örnek sayısı

3.2.2.5 PAH'ların Sıcaklığa Bağlı Olarak Gaz Fazında Bulunma Durumları

Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz fazındaki konsantrasyonları ile sıcaklık arasında kuvvetli bir ilişki vardır. Sıcaklığın artmasıyla organik bileşikler toprak, atmosferik partikül, su ve bitki gibi yüzeylerden buharlaşmakta ve bunun sonucunda da ilgili bileşiklerin gaz fazındaki konsantrasyonları artmaktadır (Sofuoglu et al. 2001). Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz fazı

konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak açıklanmaktadır (Hoff et al. 1998, Cortes et al. 1998, Lee and Jones 1999, Sofuglu et al. 2001);

$$\ln P = -\frac{\Delta H_v}{RT} + \text{sabit} \quad (3.4)$$

P: Yarı uçucu organik bileşiğin gaz fazı kısmi basıncı (atm)

ΔH_v : Buharlaştırma entalpisi (kJ/mol)

R: Gaz sabiti

T: Ortalama sıcaklık (K)

Clausius-Clapeyron diyagramlarının eğim değerleri organik bileşiklerin kısa ya da uzun mesafeli taşınimleri ile ilgili önemli bilgiler sağlamaktadır. Eğimin mutlak değerinin düşük olması, yarı uçucu bileşiklerin atmosferdeki konsantrasyonlarının daha çok uzun mesafeli taşınimler tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Eğimin mutlak değerinin yüksek olması ise bileşiklerin konsantrasyonlarında örnekleme bölgesindeki yerel kaynakların etkisinin olduğunu göstermektedir (Wania et al. 1998).

Literatürde poliklorlu bifeniller, poliklorlu naftalenler ve pestisitler gibi farklı türden yarı uçucu organik bileşiklerin sıcaklığa bağlı olarak gaz fazında bulunma durumları Clausius-Clapeyron diyagramları kullanılarak geniş olarak incelenmiştir (Hillery et al. 1997, Cortes et al. 1998, Hoff et al. 1998, Currado and Harrad 2000). PAH'ların sıcaklığa bağlı olarak gaz fazında bulunma durumları ise çok az çalışmada incelenmiştir (Gigliotti et al. 2000, Sofuoglu et al. 2001, Sitaras et al. 2004). PAH'ların diğer yarı uçucu bileşiklere oranla atmosferde daha hızlı bozunmaya uğraması ve kaynaklarının mevsimsel olarak değişim göstermesi gibi faktörler, sıcaklığa bağlı olarak gaz fazında bulunma durumlarının incelenmesinde engel teşkil etmektedir. (Sofuoglu et al. 2001).

Bu çalışmada, gaz fazındaki her bir PAH bileşiği için günlük kısmi basınç değerinin doğal logaritması ($\ln P$) ile günlük $1/T$ değerleri arasındaki ilişki lineer regresyon analizleriyle tanımlanmıştır;

$$\ln P = \frac{m}{T} + b \quad (3.5)$$

P: PAH bileşiklerinin günlük kısmi basıncı (atm)

T: Günlük ortalama sıcaklık (K)

m: Eğim değeri

b: Kesim noktası değeri

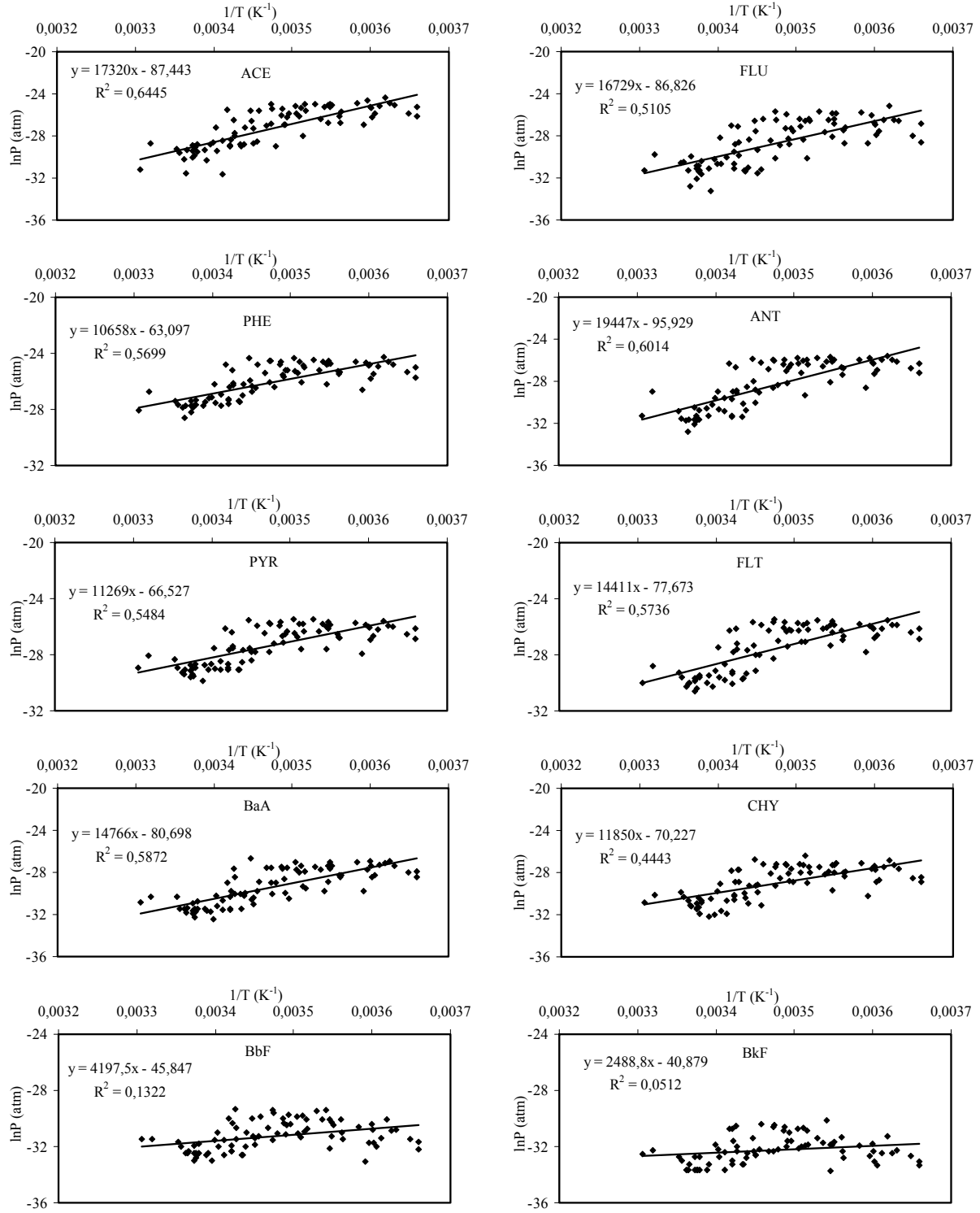
Her bir PAH bileşiği için günlük kısmi basınç değeri, ideal gaz denklemi ($PV=nRT$) kullanılarak hesaplanmıştır. Örnekleme periyodu boyunca az sayıda örnekte tespit edildiği için, BaP için hesaplama yapılmamıştır. Toplam PAH'lar için günlük kısmi basınç değeri, her bir PAH bileşiğine ait günlük kısmi basınç değerlerinin toplanmasıyla hesaplanmıştır. Her bir PAH bileşiği ve toplam PAH'lar için $\ln P$ ile $1/T$ arasındaki lineer regresyon analizlerinden elde edilen istatistiksel değerler Çizelge 3.25'de verilmiştir. PAH bileşikleri ve toplam PAH'lar için elde edilen $\ln P$ ile $1/T$ arasındaki lineer regresyon grafikleri ise sırasıyla Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de verilmiştir.

Çizelge 3.25 PAH'lara ait $\ln P$ ile $1/T$ arasındaki lineer regresyon analizlerinden elde edilen istatistiksel değerler.

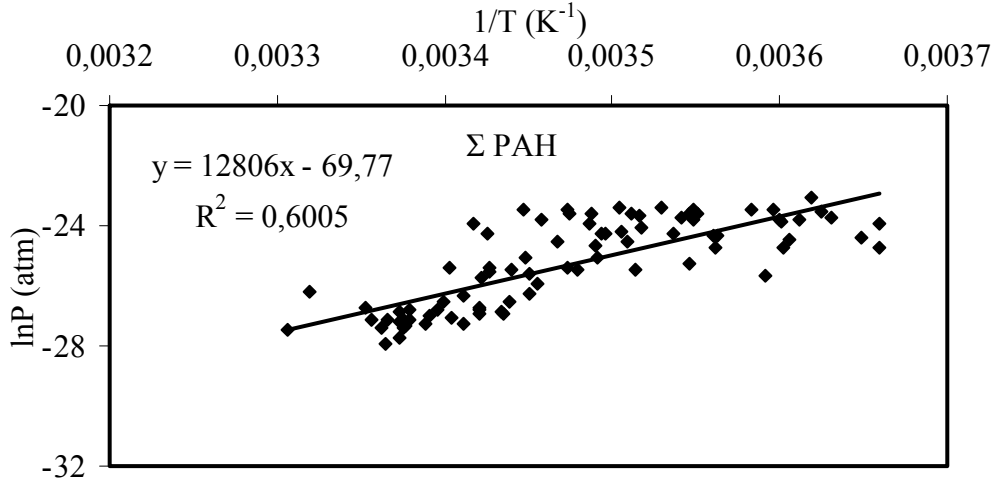
PAH'lar	n	m	b	R^2	
ACE	84	17320	-87,4	0,6445	$P<0,001$
FLU	83	16729	-86,8	0,5105	$P<0,001$
PHE	84	10658	-63,1	0,5699	$P<0,001$
ANT	84	19447	-95,9	0,6014	$P<0,001$
PYR	84	11269	-66,5	0,5484	$P<0,001$
FLT	83	14411	-77,7	0,5736	$P<0,001$
BaA	84	14766	-80,7	0,5872	$P<0,001$
CHY	84	11850	-70,2	0,4443	$P<0,001$
BbF	84	4198	-45,8	0,1322	$P=0,001$
BkF	80	2489	-40,9	0,0512	$P>0,001$
Σ PAH	84	12806	-69,8	0,6005	$P<0,001$

n: Lineer regresyon analizindeki veri sayısı
m: Eğim değeri
b: Kesim noktası değeri

R^2 : Belirlememe katsayısı
P: Anlamlılık seviyesi



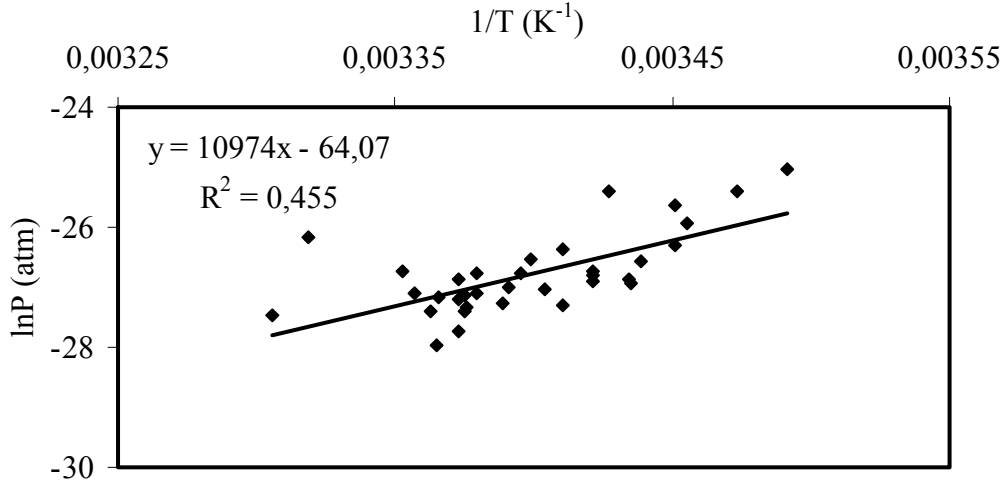
Şekil 3.20 PAH bileşiklerine ait $\ln P$ ile $1/T$ değerleri arasındaki lineer regresyon grafikleri.



Şekil 3.21 Σ PAH için elde edilen $\ln P$ ile $1/T$ değerleri arasındaki lineer regresyon grafiği.

Elde edilen sonuçlar, her bir PAH bileşiğinin (BkF hariç) gaz fazındaki konsantrasyonu ile sıcaklık arasında kuvvetli ilişki olduğunu göstermektedir ($P < 0,001$). Lineer regresyon analizlerinden elde edilen sonuçlara göre tüm bileşikler için eğim değerleri pozitif bulunmuştur. Pozitif eğim değerleri, artan sıcaklıkla birlikte PAH'ların gaz fazındaki konsantrasyonlarının azaldığı anlamına gelmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda, PAH'lar için ve diğer yarı uçucu bileşikler için çoğunlukla negatif eğim değerleri elde edilmiştir. Sofuoglu et al. (2001) tarafından yapılan çalışmada eğim değerleri -1446 (BaP) ile -9600 (karbazol) arasında bulunmuştur. Sitaras et al. (2004) tarafından yapılan çalışmada, eğim değerleri -4420 (PYR) ile -14203 (ACE) arasında bulunmuş ve elde edilen negatif eğim değerleri, artan sıcaklıkla birlikte PAH'ların yüzeyden buharlaşmayla gaz fazına transfer olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu çalışmada her bir PAH bileşiği için bulunan eğim değerleri 2489 (BkF) ile 19447 (ANT) arasındadır. Σ PAH için elde edilen eğim değeri ise 12806'dır. Literatürdeki bazı çalışmalarda da benzer şekilde PAH'lar için pozitif eğim değerleri elde edilmiştir (Park et al. 2002b, Gambaro et al. 2004, Vasilakos et al. 2007). Elde edilen pozitif ve yüksek eğim değerleri gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarındaki değişimlerden, örnekleme bölgesinde azalan sıcaklıkla beraber artan yerel yanma kaynaklarının sorumlu olduğunu göstermektedir. Bölgedeki yerel yanma kaynaklarının yüksek hakimiyetinden dolayı PAH'ların sıcaklığa bağlı olarak yüzeyden gaz fazına geçişi ise ayırt edilememiştir.

Yerel yanma kaynaklarının bulunmadığı yaz mevsiminde, PAH'ların gaz fazı konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak ayrıca incelenmiştir. Yaz mevsiminde Σ PAH için elde edilen $\ln P$ ile $1/T$ arasındaki lineer regresyon grafiği Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.22 Yaz mevsiminde Σ PAH için elde edilen $\ln P$ ile $1/T$ değerleri arasındaki lineer regresyon grafiği.

Şekil 3.16'da görüldüğü gibi, yaz mevsiminde PAH'ların gaz fazındaki konsantrasyonları ile sıcaklık arasında kuvvetli ilişki bulunmaktadır ($P < 0,001$). Lineer regresyon analizi sonucunda yaz mevsimi için pozitif eğim değeri elde edilmiştir. Dolayısıyla yaz mevsiminde de PAH'ların buharlaşmayla gaz fazına geçişi gözlenememiştir. Yaz mevsimi için elde edilen pozitif eğim değeri, yaz mevsiminde artan sıcaklık ve güneş ışınları varlığında PAH'ların fotokimyasal bozunmaya uğramış olabileceklerini akla getirmektedir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda da sıcaklıkla gaz fazındaki PAH konsantrasyonları arasında ters ilişki gözlenmiş ve yaz aylarında artan fotokimyasal bozunmalara işaret edilmiştir (Park et al. 2002b, Ding et al. 2007, Cincinelli et al. 2007). Kamens et al. (1988) tarafından yapılan bir laboratuvar çalışmasında PAH'ların bozunmalarına güneş ışınlarının ve sıcaklığın etkisi incelenmiş ve sıcaklığın artmasıyla birlikte PAH'ların bozunma hızlarının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir.

Partikül ve gaz fazında bulunan PAH'lar, atmosferde sıcaklık ve güneş ışınlarının etkisiyle değişik transformasyon proseslerine maruz kalırlar. PAH'lar, O_3 ve bazı radikallerle (OH ve NO_3 gibi) reaksiyona girerek farklı türevlerine dönüşürler. Özellikle gaz fazındaki PAH'lar, partiküllerdeki PAH'lara oranla daha fazla transformasyona uğrarlar. Meydana gelen

transformasyon ürünleri genellikle oksî-PAH'lar ve nitro-PAH'lardır ve meydana gelen bu ürünlerin uçuculukları daha az olduğundan partiküllere tutunma eğilimindedirler (Baek et al. 1991, Vione et al. 2004). ANT, BaA ve BaP bileşiklerinin reaktiviteleri diğer izomerlerine oranla çok daha yüksek olduğundan bu bileşikler atmosferde kolaylıkla bozunmaya uğrarlar. Reaktif ve reaktif olmayan bileşiklerin konsantrasyon oranları partikül ve gaz fazındaki PAH'ların bozunmaları hakkında faydalı bilgiler sağlamaktadır. Bu amaçla reaktif ve reaktif olmayan bileşikler olarak yüksek hakimiyetlerinden dolayı gaz fazında ANT ve PHE, partikül fazında ise BaP ve benzo[e]piren (BeP) bileşikleri tercih edilmektedir (Panther et al. 1999, Sienra et al. 2005, Ding et al. 2007). Bu çalışmada gaz fazında ANT/PHE oranı kış ve yaz mevsimleri için ayrı ayrı hesaplanmış ve kış mevsiminde $0,23 \pm 0,08$, yaz mevsiminde ise $0,04 \pm 0,03$ olarak bulunmuştur. Ayrıca tüm örnekleme periyodu boyunca, ANT/PHE oranı ile toplam PAH konsantrasyonları arasında kuvvetli ilişki olduğu gözlenmiştir ($r = 0,853$, $P < 0,001$). TSP fazında BeP'nin tayini yapılmadığı için, onun yerine yine kararlılığı yüksek bir bileşik olan BbF kullanılmıştır. TSP fazında BaP/BbF oranı kış mevsiminde $0,81 \pm 0,10$ ve yaz mevsiminde $0,64 \pm 0,20$ olarak bulunmuştur. TSP fazında BaP/BbF oranı ile toplam PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkinin de kuvvetli olduğu gözlenmiştir ($r = 0,407$, $P < 0,001$). Yaz mevsiminde konsantrasyon oranlarının daha düşük olması ve gözlenen kuvvetli ilişkiler, fotokimyasal bozunma proseslerinin TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların atmosferden uzaklaştırılmasında kısmen de olsa etkili olduğunu ortaya koymaktadır (Dink et al. 2007).

3.3 PAH'LARIN KANSEROJEN POTANSİYELLERİ

PAH'lar yüksek kanserojen potansiyele sahip bileşikler grubudur. Bu grupta yer alan her bir bileşik farklı potansiyele sahiptir. Bu çalışmada $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların kanserojen potansiyelleri, PAH konsantrasyonlarının Toksik Ekivalent Faktör (TEF) değerleri (Tsai et al. 2004) ile çarpılmasıyla hesaplanmış ve benzo[a]piren ekivalent (BaPE) konsantrasyonlar olarak ifade edilmiştir. PAH konsantrasyonları önemli ölçüde mevsimsel değişim gösterdiğinden BaPE konsantrasyonları yaz ve kış mevsimleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ partikül fraksiyonlarındaki PAH'ların BaPE konsantrasyonları Çizelge 3.26'da, TSP ve gaz fazlarındaki BaPE konsantrasyonları ise Çizelge 3.27'de verilmiştir.

Çizelge 3.26 PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} partikül fraksiyonlarındaki PAH'ların BaPE konsantrasyonları.

PAH	TEF	PM _{2.5}		PM _{2.5-10}	
		BaPE Konsantrasyonlar (ng m ⁻³)		BaPE Konsantrasyonlar (ng m ⁻³)	
		KIŞ	YAZ	KIŞ	YAZ
ACE	0,001	0,0008	0,0001	0,0002	0,0001
FLU	0,001	-	-	-	-
PHE	0,001	0,0077	0,0003	0,0011	0,0002
ANT	0,01	0,0294	0,0029	0,0032	0,0018
PYR	0,001	0,0216	0,0004	0,0012	0,0001
FLT	0,001	0,0219	0,0003	0,0014	0,0002
BaA	0,1	1,3978	0,0498	0,1046	0,0184
CHY	0,01	0,1740	0,0057	0,0142	0,0017
BbF	0,1	1,8075	0,0430	0,0940	0,0131
BkF	0,1	0,9496	0,0234	0,0515	0,0125
BaP	1	16,3793	0,3699	0,7816	0,2203
DahA	1	1,0694	0,1125	0,1402	-
IcdP	0,1	1,4883	0,1040	0,1074	-
BghiP	0,01	0,1082	0,0104	0,0085	-
ΣPAH		23,4555	0,7227	1,3092	0,2684

KIŞ: 1 Ocak 2007 – 7 Mayıs 2007
25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008
YAZ: 8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007

Çizelge 3.27 TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların BaPE konsantrasyonları.

PAH	TEF	TSP Fazı		Gaz Fazı	
		BaPE Konsantrasyonlar (ng m ⁻³)		BaPE Konsantrasyonlar (ng m ⁻³)	
		KIŞ	YAZ	KIŞ	YAZ
ACE	0,001	0,0008	0,0001	0,0522	0,0025
FLU	0,001	-	-	0,0175	0,0004
PHE	0,001	0,0109	0,0003	0,1056	0,0127
ANT	0,01	0,0457	0,0005	0,2622	0,0071
PYR	0,001	0,0249	0,0006	0,0361	0,0034
FLT	0,001	0,0318	0,0007	0,0374	0,0021
BaA	0,1	1,4282	0,0595	0,8106	0,0532
CHY	0,01	0,1973	0,0055	0,0915	0,0088
BbF	0,1	2,0542	0,0653	0,0682	0,0145
BkF	0,1	1,3137	0,0427	0,0233	0,0075
BaP	1	16,8028	0,4996	0,1257	-
DahA	1	0,9776	0,0574	-	-
IcdP	0,1	1,6711	0,0429	-	-
BghiP	0,01	0,1324	0,0054	-	-
ΣPAH		24,6914	0,7804	1,6302	0,1123

KIŞ: 1 Mayıs 2007 – 7 Mayıs 2007
25 Eylül 2007 – 27 Nisan 2008
YAZ: 8 Mayıs 2007 – 24 Eylül 2007

PM_{2.5} fraksiyonundaki PAH'ların toplam kanserojen potansiyelleri (PAH'ların toplam BaPE konsantrasyonları) kış ve yaz mevsimlerinde sırasıyla 23,5 ng/m³ ve 0,7 ng/m³, PM_{2.5-10} fraksiyonunda ise 1,3 ng/m³ ve 0,3 ng/m³ olarak bulunmuştur. Sonuçlar, PAH'ların kanserojen potansiyellerinin mevsimlere göre büyük boyutlarda değişim gösterdiğini ortaya koymaktadır. Kış mevsiminde artan yerel yanma kaynaklarıyla birlikte PAH konsantrasyonları önemli ölçüde artış göstermiş ve bu da kış mevsiminde BaPE konsantrasyonlarının yüksek seviyelere çıkmasına neden olmuştur.

Tüm örnekleme periyodu boyunca PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} fraksiyonlarındaki toplam kanserojen potansiyellere en büyük katkıyı BaP yapmıştır. BaP'nin toplam kanserojen potansiyel içindeki yüzde payının PM_{2.5} fraksiyonunda % 71, PM_{2.5-10} fraksiyonunda ise %68 olarak bulunması, her bir fraksiyondaki toplam kanserojen potansiyelin BaP tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Benzer sonuçlar literatürdeki çalışmalarda da bulunmuştur. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalarda BaP'nin toplam kanserojen potansiyel içindeki yüzde payının % 50,6 ile % 64,1 (Ohura et al. 2004), % 40 ile % 50 (Voutsas et al. 2004), %50 ile %67 (Papageorgopoulou et al. 1999) arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. BaP'den başka BaA, BbF, BkF, DahA ve IcdP gibi bileşiklerin de yüksek TEF değerlerinden dolayı toplam kanserojen potansiyele katkıları yüksek bulunmuştur. Özellikle DahA, atmosferde çok düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen kanserojen potansiyeli diğer birçok bileşiğe göre oldukça yüksektir.

TSP fazında PAH'ların toplam kanserojen potansiyelleri kış ve yaz mevsimlerinde sırasıyla 24,7 ng/m³ ve 0,8 ng/m³, gaz fazında ise 1,6 ng/m³ ve 0,1 ng/m³ olarak bulunmuştur. TSP fazında toplam kanserojen potansiyele en yüksek katkıyı % 68 ile BaP sağlarken, gaz fazında % 46 ile BaA sağlamaktadır. TSP ve gaz fazlarındaki potansiyeller karşılaştırıldığında, TSP fazındaki PAH'ların toplam kanserojen potansiyeli yaklaşık 15 kat daha fazladır. Bunun sebebi, özellikle TEF değerleri yüksek olan BaP, BbF, BkF, DahA ve IcdP gibi bileşiklerin daha çok TSP fazında bulunmalarıdır. Gaz fazında ise ACE, ANT, PYR ve FLT gibi bileşikler çok yüksek konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen kanserojen potansiyelleri oldukça düşüktür.

PM_{2.5} ve TSP fazlarındaki ortalama Σ BaPE konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmektedir. Bu da TSP fazındaki Σ BaPE konsantrasyonlarının önemli bir bölümünün aslında PM_{2.5} fraksiyonunda olduğu anlamına

gelmektedir. $PM_{2.5}$ partikülleri birim kütle başına daha geniş yüzey alanına sahip olduklarından daha fazla PAH adsorplama kapasitesine sahiptirler. Bu nedenle PAH'ların kanserojen potansiyelleri $PM_{2.5}$ fraksiyonda en fazladır.

Bu çalışmada bulunan yıllık ortalama Σ BaPE konsantrasyonları dünyanın farklı bölgelerinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Literatürdeki çalışmalar, kullanılan TEF değerleri ve bileşik sayıları bakımından farklılık göstermektedir. Bu çalışmada ve literatürdeki bazı çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.28'de verilmiştir. Çizelge 3.28 incelendiğinde partikül fazında belirlen Σ BaPE konsantrasyon değerlerinin Yeni Zelanda, İtalya ve Yunanistan gibi ülkelerde bulunan değerlerden oldukça yüksek olduğu, Çin, Tayvan ve Japonya gibi uzak doğu ülkelerinde bulunan sonuçlarla ise yakınlık gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 3.28 Σ BaPE konsantrasyon değerlerinin literatürdeki bazı çalışmalarda bulunan değerlerle karşılaştırılması.

Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu	Bölge Özellikleri	Örnek Türü	Σ BaPE (ng/m ³)	Referans
Zonguldak, Türkiye (Bu Çalışma)	Ocak 2007-Aralık 2007	Kömür madenciliği, evsel ısınma	$PM_{2.5}$	14,1	
			$PM_{2.5-10}$	0,7	
	Mayıs 2007-Nisan2008		TSP Gaz Fazı	15,0 1,0	
Dunedin, Yeni Zelanda	2001-2002	Yerleşim bölgesi, evsel ısınma	$PM_{2.5}$	0,06	Brown et al. 2005
Florensa, İtalya	1999-2000	Trafik	TSP+Gaz	2,63	Lodovici et al. 2003
Prato, İtalya	Mart 2002-Kasım 2002	Endüstri, trafik	TSP+Gaz	2,38	Cincinelli et al. 2007
Nanjing, Çin	2001-2002	Trafik	PM_{10}	17	Wang et al. 2006
			$PM_{2.5}$	14	
Taichung, Tayvan	Ağustos 2002-Aralık 2002	Endüstri	TSP	4,24	Fang et al. 2004b
			Gaz Fazı	17	
Atina, Yunanistan	1996	Yerleşim bölgesi	TSP	1,6	Marino et al. 2000
Japonya		Trafik	TSP	13,1	Chang et al. 2006

3.4 PAH'LARIN KAYNAK ANALİZLERİ

3.4.1 Diagnostik Oranlar

PAH'ların emisyon kaynaklarının belirlenmesinde bazı PAH bileşiklerinin konsantrasyon oranları kullanılmıştır. PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP örneklerindeki PAH'lar için belirlenen diagnostik oranlar ve literatürde bu oranlarla ilişkilendirilen emisyon kaynakları Çizelge 3.29'da verilmiştir.

Çizelge 3.29 PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP örneklerindeki PAH'lar için belirlenen diagnostik oranlar.

	IcdP (IcdP + BghiP)	FLT (FLT + PYR)	ANT (ANT + PHE)	BaP BghiP	BaA (BaA + CHY)
Kömür yanması	0,56 ^a	> 0,5 ^{c,d}	> 0,1 ^d	0,9-6,6 ^{ef}	> 0,35 ^d
Taşıt Eksozları	0,18-0,40 ^{a,b}	0,4-0,5 ^{b,c,d}	< 0,1 ^d	0,3-0,44 ^f	0,2-0,35 ^d
Odun Yanması	0,62 ^a	> 0,5 ^c			0,43 ^g
Kok üretimi				5.1 ^e	
Bu Çalışma;					
PM _{2.5}	0,57 ± 0,04	0,50 ± 0,07	0,27 ± 0,10	1,43 ± 0,43	0,48 ± 0,10
PM _{2.5-10}	0,55 ± 0,05	0,55 ± 0,14	0,25 ± 0,11	1,31 ± 0,45	0,46 ± 0,27
TSP	0,52 ± 0,07	0,57 ± 0,09	0,25 ± 0,12	1,09 ± 0,45	0,50 ± 0,12

^aPio et al. 2001, ^bKavouras et al. 1999, ^cZencak et al. 2007, ^dYunker et al. 2002, ^eSimcik et al. 1999, ^fWu et al. 2007, ^gMantis et al. 2005.

Bu çalışmada IcdP/(IcdP+BghiP) oranı, PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP örnekleri için sırasıyla 0,57, 0,55 ve 0,52 olarak bulunmuş olup bu sonuçlar, partiküllerdeki PAH'ların kaynağı olarak kömür yanmasını işaret etmektedir. Literatürde IcdP/(IcdP+BghiP) oranı için, 0,18 ile 0,40 arasındaki değerler taşıt eksozları, 0,56 değeri kömür yanması ve 0,62 değeri odun yanması ile ilişkilendirilmektedir (Kavouras et al. 1999, Pio et al. 2001). Literatürde ayrıca 0,52 (Zhou et al. 2005) ve 0,54 (Fang et al. 2006a) gibi değerler de kömürün yanması sonucu meydana gelen emisyonlar olarak değerlendirilmiştir. FLT/(FLT+PYR) oranı, PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP örnekleri için sırasıyla 0,50, 0,55 ve 0,57 olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler, yine kömür yanmasını işaret etmektedir. Literatürde genellikle 0,4'den küçük olan değerler yanmamış petrol ürünleri, 0,4 ile 0,5 arasındaki değerler taşıt eksozları (dizel ve benzin) ve 0,5'den büyük olan değerler ise bitki materyalleri, odun ve kömür yanmaları olarak

değerlendirilmektedir (Yunker et al. 2002, Zencak et al. 2007). Ayrıca Bourotte et al. (2005) ve Cincinelli et al. (2007) tarafından yapılan çalışmalarda FLT/(FLT+PYR) oranı 0,52 olarak bulunmuş ve PAH'ların kaynakları olarak taşıt eksozları işaret edilmiştir. Dolayısıyla bu çalışma için, partiküllerdeki PAH'ların kaynağı olarak trafiğin katkısından da söz edilebilir. ANT/(ANT+PHE) oranı için 0,1'den büyük olan değerler kömür yanması, 0,1'den küçük olan değerler ise taşıt eksozları olarak değerlendirilmektedir. (Yunker et al. 2002, Vasilakos et al. 2007). Bu oranlar dikkate alındığında, PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP için bulunan sonuçlar, kömür yanmasının partiküllerdeki PAH'ların başlıca kaynağı olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP örnekleri için BaP/BghiP oranı sırasıyla 1,43, 1,31 ve 1,09, BaA/(BaA+CHY) oranı ise 0,48, 0,46 ve 0,50 olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar, literatürdeki diğer sonuçlarla (Tang et al. 2005, Liu et al. 2007, Wu et al. 2007) uyumlu olarak Zonguldak atmosferindeki PAH'ların ana kaynağının kömür yanması olduğunu göstermektedir.

3.4.2 Faktör Analizi

PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP örneklerindeki PAH'ların kaynaklarının araştırılmasında, faktör analizi yöntemi kullanılmış ve analiz işlemi SPSS 13.0 paket program kullanılarak yapılmıştır. Faktör analizinin çok sayıda örnek ve değişkenle yapılması durumunda daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Bu nedenle değişkenlere ait eksik veriler yerine, PAH'ların metot algılama limit değerlerinin yarısı kullanılmış ve eksik verilerin tamamlanması işlemi, her bir değişkene ait tüm verilerin % 15'ini geçmeyecek şekilde uygulanmıştır. %15'lik kısmın dışında kalan veriler ise faktör analizine dahil edilmemiştir. Ayrıca veri sayısı az olduğundan PM_{2.5-10} veri setinden ACE ve DahA değişkenleri, TSP veri setinden ise ACE değişkeni çıkartılmıştır. Bunun dışında PM_{2.5-10} veri seti ile yapılan faktör analizinde PHE değişkeninin ortak varyans (communality) değeri 0,50'den düşük bulunmuş ve bu değişken faktör analizine dahil edilmemiştir. Kullanılan verilerin faktör analizi için uygunluğu Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) testi ile belirlenmiş ve PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP veri setleri için KMO katsayıları sırasıyla 0,887, 0,816 ve 0,894 olarak bulunmuştur. KMO katsayıları 0,50'den büyük olduğu için verilerin faktör analizi için uygun olduğuna karar verilmiştir (Khalaf 2007). PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP veri setleri ile yapılan faktör analizlerine ait sonuçlar Çizelge 3.30'da verilmiştir.

Çizelge 3.30 PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP veri setlerine ait faktör analiz sonuçları.

PAH'lar	PM _{2.5} (n: 76)		PM _{2.5-10} (n: 45)			TSP (n: 84)
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör1
ACE	0,299	0,839				
PHE	0,868	0,346				0,905
ANT	0,680	0,509	-0,018	0,089	0,932	0,854
PYR	0,863	0,445	0,774	0,277	0,215	0,946
FLT	0,844	0,484	0,771	0,288	0,234	0,983
BaA	0,870	0,341	0,864	-0,124	-0,254	0,970
CHY	0,887	0,241	0,822	0,219	-0,223	0,958
BbF	0,420	0,890	0,095	0,829	0,410	0,990
BkF	0,716	0,675	0,718	0,623	0,124	0,987
BaP	0,650	0,740	0,617	0,676	0,191	0,991
DahA	0,708	0,494				0,866
IcdP	0,369	0,905	0,114	0,953	0,019	0,955
BghiP	0,369	0,896	0,258	0,899	-0,085	0,904
Özdeğer	10,34	1,20	5,42	1,95	1,03	10,68
Varyans (%)	79,6	9,2	54,2	19,5	10,3	89,0
Kaynak	Kömür yanması	Taşıt eksozları	Kömür yanması	Taşıt eksozları	Diğer Yanmalar	-

Faktör analizleri sonucunda PM_{2.5} veri seti için toplam varyansın % 88,8'ini açıklayan 2 faktör, PM_{2.5-10} veri seti için toplam varyansın % 84'ünü açıklayan 3 faktör ve TSP veri seti için ise toplam varyansın % 89'unu açıklayan 1 faktör elde edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre PM_{2.5} veri setinde PHE, PYR, FLT, BaA, CHY, BkF ve DahA, PM_{2.5-10} veri setinde ise PYR, FLT, BaA, CHY ve BkF bileşikler birinci faktörde yoğunlaşmışlardır. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} veri setlerinde birinci faktörlerin varyans açıklama payları sırasıyla % 79,6 ve % 54,2 olarak bulunmuştur. Literatürde genellikle ANT, PHE, FLT, PYR, BaA ve CHY bileşiklerinin yüksek faktör yüküne sahip olması, kömürün yanması sonucu meydana gelen emisyonlar olarak değerlendirilmektedir (Harrison et al. 1996, Simcik et al. 1999, Kulkarni and Venkataraman 2000, Sharma et al. 2007). Dolayısıyla PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} veri setlerinde birinci faktörler kaynak olarak kömür yanması şeklinde teşhis edilmiştir. PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} veri setlerinde belirlenen ikinci faktörlerin varyans açıklama payları sırasıyla % 9,2 ve % 19,5 olarak bulunmuş ve bu faktörlerde genellikle BbF, IcdP ve BghiP bileşiklerinin yüksek faktör yüklerine sahip oldukları gözlenmiştir. Her iki veri setindeki ikinci faktörler literatürdeki sonuçlarla (Harrison et al. 1996, Simcik et al. 1999, Larsen and Baker 2003, Li et al. 2006, Bixiong et al. 2006) uyumlu olarak taşıt eksozlarından (benzin + dizel) kaynaklanan emisyonlar olarak teşhis edilmiştir. PM_{2.5-10} veri setinde toplam varyansın % 10,3'ünü

açıklayan ve ANT'in faktör yükünün yüksek olduğu üçüncü faktör ise sabit yanma kaynakları olarak değerlendirilmiştir (Larsen and Baker 2003, Guo et al. 2003).

TSP veri seti için toplam varyansın % 89'unu açıklayan ve PAH'ların tamamının faktör yüklerinin yüksek olduğu bir faktör elde edilmiştir. Bu sonuç, TSP fazındaki PAH bileşikleri arasında yüksek ilişki olduğunu ve bu nedenle de tüm bileşiklerin bir faktör etrafında yoğunlaştıklarını ortaya koymaktadır (Khalaf 2007). Bileşikler arasında yüksek ilişki olması ise, bileşiklerin aynı kaynaktan meydana gelip benzer mekanizmalarla alıcı ortama taşındığını göstermektedir (Pekey 2004, Li et al. 2009). Faktör analizi yöntemi, TSP ve gaz fazındaki PAH'ların toplamı için ayrıca uygulanmış ve toplam varyansın %93'ünü açıklayan yine bir faktör elde edilmiştir. Dolayısıyla faktör analizi yöntemiyle TSP ve gaz fazındaki PAH'lar için kaynak teşhisi yapılamamıştır.

3.5 METEOROLOJİK PARAMETRELERLE KİRLETİCİ KONSANTRASYONLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Zonguldak iline ait meteorolojik veriler, Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünden temin edilmiştir. Bu veriler örnekleme noktasına yaklaşık 1 km mesafede bulunan Zonguldak Meteoroloji Bölge Müdürlüğünün ölçüm değerleridir. Bu çalışmada kullanılan meteorolojik veriler aşağıda verilmiştir;

1. Günlük ortalama sıcaklık (°C)
2. Günlük ortalama rüzgar hızı (m/s)
3. Günlük ortalama basınç (mbar)
4. Günlük ortalama bağıl nem (%)
5. Günlük toplam yağış miktarı (mm)

3.5.1 Meteorolojik Parametrelerle Kütle Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler

Meteorolojik parametrelerle farklı boyutlu partiküllerin kütle konsantrasyonları arasında ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak belirlenmiştir. Kütle konsantrasyonlarının kendi aralarındaki ve meteorolojik parametrelerle olan ilişkilerini gösteren korelasyon katsayıları (r) Çizelge 3.31'de verilmiştir. Farklı boyutlu partiküllerin kütle konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Bölüm 3.1.3'de verildiğinden bu bölümde ayrıca bahsedilmeyecektir.

Çizelge 3.31 Meteorolojik parametreler ile kütle konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM ₁₀	TSP	Sıcaklık	Rüzgar Hızı	Bağıl Nem	Basınç	Yağış Miktarı
PM _{2.5}	1,000								
PM _{2.5-10}	0,276	1,000							
PM ₁₀	0,944	0,578	1,000						
TSP	0,825	0,664	0,921	1,000					
Sıcaklık	-0,505	0,294	-0,328	<u>-0,237</u>	1,000				
Rüzgar Hızı	-0,318	<u>-0,213</u>	-0,343	-0,395	0,050	1,000			
Bağıl Nem	-0,133	-0,410	-0,253	-0,349	-0,246	-0,146	1,000		
Basınç	0,290	-0,267	0,155	0,054	-0,628	-0,339	0,315	1,000	
Yağış Miktarı	-0,143	-0,129	-0,167	-0,300	0,091	0,226	0,303	-0,167	1,000

Not: Koyu yazılan değerler için $P < 0,01$ ve altı çizili değerler için $P < 0,05$ 'dir.

Elde edilen sonuçlar, bazı meteorolojik parametrelerle kütle konsantrasyonları arasında kuvvetli ilişkilerin olduğunu göstermektedir. Sıcaklıkla PM_{2.5} konsantrasyonları arasında kuvvetli ve negatif bir ilişki ($P < 0,01$) gözlenmiştir. Bu ilişki, Zonguldak bölgesinde azalan sıcaklıkla birlikte artan yanma kaynaklarının PM_{2.5} konsantrasyonlarını da etkili bir şekilde artırdığını göstermektedir. PM_{2.5-10} konsantrasyonları ve sıcaklık arasında ise kuvvetli ve pozitif bir ilişki ($P < 0,01$) gözlenmiştir. Bu sonuç, PM_{2.5-10} partiküllerinin yanma kaynaklı olmadığını ortaya koymaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte artan mekanik faaliyetler (inşaatlar, madencilik gibi), kuruyan toprak ve yollardan havaya karışan tozların bu boyutlu partiküllerin konsantrasyonlarının artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Sıcaklıkla PM₁₀ ve TSP konsantrasyonları arasında negatif ve anlamlı ilişkiler olduğu gözlenmiştir. Özellikle kış aylarında PM_{2.5} partiküllerinin PM₁₀ ve TSP içindeki yüksek hakimiyeti bu ilişkilerin meydana gelmesine neden olmuştur.

Rüzgar hızı, havadaki kirleticilerin dağılmasını ve konsantrasyonlarının seyrrelmesini sağlayan en önemli parametrelerden biri olarak değerlendirilmektedir. (Harrison et al. 2001, Motelay-Massei et al. 2003, Chaloulakou et al. 2003, Turalioğlu et al. 2005). Bu çalışmada rüzgar hızı ile PM_{2.5}, PM₁₀ ve TSP konsantrasyonları arasında negatif ve kuvvetli ($P < 0,01$) ilişkiler olduğu gözlenmiştir. Rüzgar hızı ile PM_{2.5-10} arasındaki ilişki ise negatif ve zayıftır ($P < 0,05$). Bu sonuçlar, artan rüzgar hızıyla birlikte partikül konsantrasyonlarının atmosferdeki konsantrasyonlarının azaldığını göstermektedir. Rüzgar hızı, havadaki kirleticilerin dağılmasını sağlarken aynı zamanda toprak kaynaklı partiküllerin de havaya karışmasına ve

asılı kalmasına neden olmaktadır. Rüzgar hızının bu etkisi daha çok toprak ve yolların kuru olduğu yaz mevsiminde gözlenmektedir (Harrison et al. 1997). Bu çalışmada $PM_{2.5-10}$ ile rüzgar hızı arasındaki ilişkinin zayıf olması rüzgarın bu farklı etkilerinden kaynaklanmaktadır.

Bağıl nemle $PM_{2.5}$ konsantrasyonu arasında ilişki gözlenmezken, $PM_{2.5-10}$, PM_{10} ve TSP konsantrasyonları ile negatif ve kuvvetli ilişki ($P<0,01$) gözlenmiştir. Nem miktarının artmasıyla hem atmosferdeki partiküllerin çökmesi kolaylaşmakta, hem de toprağın nemlenmesiyle birlikte büyük boyutlu partiküllerin atmosfere yayılması engellemektedir (Hien et al. 2002, Wojas and Almquist 2007).

Atmosferik basınç ile $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonları arasında kuvvetli ilişki gözlenmiştir ($P<0,01$). $PM_{2.5}$ konsantrasyonu ile olan ilişki doğrusal iken, $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonu ile olan ilişki terstir. Basınç, atmosferin kararlılık durumunu etkilediğinden kirletici konsantrasyonlarını da dolaylı olarak etkilemektedir. Genel olarak yüksek basınç ve düşük rüzgar hızı atmosferin kararlı olma durumu ile ilişkilendirilmektedir (Tsai 2005, Hussein et al. 2006). Çizelge 3.26’da görüldüğü gibi basınç ile hem sıcaklık hem de rüzgar hızı arasında negatif ve kuvvetli ilişki ($P<0,01$) mevcuttur. Dolayısıyla yüksek basıncın hakim olduğu kış aylarında sıcaklık ve rüzgar hızının azalmasıyla birlikte yanma kaynaklı $PM_{2.5}$ konsantrasyonları da artış göstermiştir. Atmosferik basınç ile $PM_{2.5}$ konsantrasyonları arasındaki pozitif ilişkinin bir diğer nedeni de kış mevsiminde yüksek basıncın hakim olduğu günlerde ve sakin rüzgar şartlarında Zonguldak’ta meydana gelen inversiyon olaylarıdır. Böyle günlerde kirleticiler meydana gelen inversiyon tabakası sayesinde dağılmazlar ve birikme gösterirler. $PM_{2.5-10}$ partiküllerinin oluşum mekanizmaları $PM_{2.5}$ partiküllerinden farklı olduğundan meteorolojik parametrelerden etkilenmeleri de farklılık göstermektedir. $PM_{2.5-10}$ partikülleri artan sıcaklıkla birlikte kuraklaşan toprak ve yüzeylerden atmosfere yayılmakta ve özellikle yaz aylarında konsantrasyonları artış göstermektedir. Alçak basıncın ve kararsız atmosfer koşullarının hüküm sürdüğü yaz aylarında, $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonlarındaki bu artış, basınç ile aralarındaki ilişkinin negatif olmasına neden olmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre yağış miktarı ile partikül kütle konsantrasyonları arasında ilişkinin negatif ve çok zayıf olduğu ($P>0,05$) gözlenmiştir. Ayrıca yağış miktarı ile diğer meteorolojik parametreler arasında da ilişki gözlenmemiştir. Bunun da en önemli nedeni örnekleme yapılan

günlerde yağış olayının çok az gerçekleşmiş olmasıdır. Yağışın kirletici konsantrasyonlarına etkisi Bölüm 3.5.4’de ayrıca incelenmiştir.

3.5.2 Meteorolojik Parametrelerle PAH Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler

Meteorolojik parametrelerle partikül ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak belirlenmiştir. Meteorolojik parametrelerle $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ partiküllerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları (r) sırasıyla Çizelge 3.32 ve Çizelge 3.33’de verilmiştir. Meteorolojik parametrelerle TSP ve gaz fazındaki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları ise sırasıyla Çizelge 3.34 ve Çizelge 3.35’de verilmiştir. Çizelgelerde ayrıca PAH’ların kendi aralarındaki korelasyon katsayıları da verilmiştir.

PAH bileşiklerinin kendi aralarındaki ilişkiler, bileşiklerin kaynakları ve alıcı ortama gelme mekanizmaları hakkında bilgi edinilmesi açısından çevre çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bileşiklerin konsantrasyonları arasında yüksek ilişki olması, bileşiklerin aynı kaynaktan meydana gelip benzer mekanizmalarla alıcı ortama geldiğini göstermektedir (Pekey 2004, Rajput and Lakhani 2008, Li et al. 2009). Korelasyon analizinden elde edilen sonuçlara göre özellikle $PM_{2.5}$, TSP ve gaz fazındaki PAH bileşikleri kendi aralarında kuvvetli ilişkiler göstermişlerdir. ($P<0,01$). Bu da bileşiklerin kaynaklarının ortak olabileceğini göstermektedir. $PM_{2.5-10}$ partiküllerinde ACE ve DahA bileşikleri ile diğer bileşikler arasında ilişki gözlenmemiştir. Aynı fraksiyonda, IcdP ve BghiP bileşikleri ile diğer bileşikler arasındaki ilişkiler de çoğunlukla zayıftır. Bu bileşikler diğer bileşiklere oranla daha az sayıda örnekte tespit edildiğinden ilişkileri zayıf gözlenmiştir. Aynı sebepten dolayı gaz fazında BaP ile diğer bileşikler arasındaki ilişki de zayıftır. BaP, 84 adet gaz fazı örneğinin ancak 20’sinde tespit edilmiştir.

Meteorolojik parametrelerin PAH konsantrasyonları ile olan ilişkileri kütle konsantrasyonları ile olan ilişkilerine benzerlik göstermektedir. Sıcaklıkla tüm partikül fraksiyonlarındaki ve gaz fazındaki PAH’lar arasında çoğunlukla negatif ve kuvvetli ilişkiler gözlenmiştir. Bu ilişkiler, Zonguldak bölgesinde azalan sıcaklıkla birlikte artan yanma kaynaklarının PAH konsantrasyonlarını artırdığını göstermektedir. Kütle konsantrasyonlarında olduğu gibi rüzgar hızının artması genellikle hem partikül hem de gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarının azalmasına neden olmuştur. Bağıl nem ile hem partikül hem de gaz fazındaki PAH

konsantrasyonları arasında ilişki gözlenmemiştir. Basınç ile PAH konsantrasyonları arasında genellikle pozitif ve kuvvetli ilişkiler gözlenmiştir. Basınç, diğer meteorolojik faktörleri etkilediğinden atmosferdeki PAH konsantrasyonlarını da dolaylı olarak etkilemektedir. Basınç ile hem sıcaklık ve hem de rüzgar hızı arasında negatif ve kuvvetli ilişkiler mevcuttur ($P<0,01$). Dolayısıyla basıncın artmasıyla birlikte sıcaklık ve rüzgar hızı gibi diğer meteorolojik parametrelerdeki azalmaya bağlı olarak PAH konsantrasyonları da artış göstermiştir. Yağış ve rüzgar yönü gibi meteorolojik parametreler ile PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Bölüm 3.5.3 ve Bölüm 3.5.4’de ayrıca incelenmiştir.

Çizelge 3.32 Meteorolojik parametreler ile PM_{2.5} partiküllerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	ACE	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	ΣPAH
ACE	1,000													
PHE	0,678	1,000												
ANT	0,708	0,828	1,000											
PYR	0,727	0,945	0,821	1,000										
FLT	0,747	0,939	0,876	0,967	1,000									
BaA	0,604	0,853	0,728	0,903	0,915	1,000								
CHY	0,556	0,836	0,677	0,878	0,876	0,922	1,000							
BbF	0,883	0,779	0,769	0,832	0,857	0,775	0,719	1,000						
BkF	0,810	0,893	0,812	0,951	0,940	0,903	0,860	0,941	1,000					
BaP	0,830	0,872	0,813	0,929	0,925	0,876	0,827	0,959	0,995	1,000				
DahA	0,622	0,801	0,702	0,847	0,827	0,827	0,733	0,737	0,847	0,843	1,000			
IcdP	0,800	0,642	0,697	0,735	0,756	0,688	0,611	0,967	0,895	0,924	0,731	1,000		
BghiP	0,794	0,648	0,666	0,730	0,753	0,701	0,613	0,953	0,892	0,920	0,736	0,991	1,000	
ΣPAH	0,802	0,918	0,846	0,964	0,970	0,930	0,894	0,932	0,990	0,983	0,864	0,876	0,872	1,000
Sıcaklık	-0,441	-0,604	-0,470	-0,572	-0,578	-0,495	-0,500	-0,571	-0,598	-0,583	-0,186	<u>-0,229</u>	<u>-0,230</u>	-0,602
Rüzgar Hızı	-0,274	<u>-0,224</u>	-0,285	<u>-0,215</u>	<u>-0,243</u>	-0,182	-0,179	-0,282	<u>-0,228</u>	<u>-0,239</u>	-0,292	-0,324	-0,325	-0,238
Bağıl Nem	-0,051	-0,110	0,027	-0,125	-0,110	-0,134	-0,086	-0,060	-0,117	-0,091	-0,116	-0,077	-0,089	-0,098
Basınç	0,311	0,379	0,299	0,346	0,375	0,292	0,300	0,368	0,364	0,347	0,131	0,172	0,154	0,366
Yağış Miktarı	-0,231	-0,235	-0,202	-0,145	-0,244	-0,219	-0,253	-0,124	-0,192	-0,169	-0,085	-0,046	-0,071	-0,208

Not: Koyu yazılan değerler için $P < 0,01$ ve altı çizili değerler için $P < 0,05$ 'dir.

Çizelge 3.33 Meteorolojik parametreler ile PM_{2,5-10} partiküllerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	ACE	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	ΣPAH
ACE	1,000													
PHE	0,330	1,000												
ANT	0,106	0,481	1,000											
PYR	<u>0,270</u>	0,620	0,323	1,000										
FLT	0,167	0,485	0,321	0,769	1,000									
BaA	0,087	<u>0,240</u>	-0,023	0,542	0,581	1,000								
CHY	0,240	0,367	0,058	0,622	0,680	0,794	1,000							
BbF	0,243	0,655	0,507	0,615	0,646	<u>0,239</u>	0,461	1,000						
BkF	0,209	0,626	0,362	0,818	0,806	0,522	0,686	0,795	1,000					
BaP	0,156	0,614	0,348	0,771	0,807	0,443	0,640	0,815	0,932	1,000				
DahA	0,395	-0,077	-0,181	0,338	0,135	0,262	0,285	-0,003	0,249	0,143	1,000			
IcdP	0,304	0,399	0,116	0,520	0,300	-0,022	0,208	0,787	0,658	0,616	0,079	1,000		
BghiP	<u>0,358</u>	<u>0,359</u>	0,001	0,482	<u>0,352</u>	0,078	<u>0,389</u>	0,652	0,668	0,645	0,112	0,868	1,000	
ΣPAH	<u>0,297</u>	0,754	0,393	0,876	0,881	0,679	0,822	0,813	0,949	0,928	0,259	0,565	0,613	1,000
Sıcaklık	<u>-0,315</u>	-0,540	-0,147	-0,374	-0,395	<u>-0,246</u>	<u>-0,216</u>	-0,400	-0,186	-0,120	0,126	0,147	0,141	-0,589
Rüzgar Hızı	-0,043	-0,162	-0,159	-0,155	-0,208	-0,089	-0,128	-0,176	<u>-0,264</u>	-0,309	-0,097	-0,257	-0,216	-0,159
Bağıl Nem	0,025	0,047	0,027	-0,202	-0,093	-0,177	-0,188	-0,128	-0,205	-0,172	-0,080	-0,272	-0,270	-0,116
Basınç	0,183	0,296	-0,034	0,143	0,205	0,108	0,109	0,167	0,038	0,060	0,034	-0,145	-0,153	0,260
Yağış Miktarı	0,124	-0,134	0,161	-0,261	-0,324	-0,223	-0,238	-0,229	-0,310	-0,189	0,514	-0,325	-0,311	-0,220

Not: Koyu yazılan değerler için $P < 0,01$ ve altı çizili değerler için $P < 0,05$ 'dir.

Çizelge 3.34 Meteorolojik parametreler ile TSP fazındaki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	ACE	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	ΣPAH
ACE	1,000													
PHE	0,847	1,000												
ANT	0,892	0,944	1,000											
PYR	0,828	0,969	0,938	1,000										
FLT	0,791	0,920	0,882	0,958	1,000									
BaA	0,614	0,800	0,731	0,858	0,942	1,000								
CHY	0,669	0,805	0,763	0,856	0,943	0,976	1,000							
BbF	0,652	0,852	0,794	0,909	0,961	0,975	0,955	1,000						
BkF	0,642	0,865	0,805	0,915	0,955	0,973	0,956	0,989	1,000					
BaP	0,637	0,878	0,805	0,920	0,960	0,967	0,949	0,990	0,994	1,000				
DahA	0,667	0,862	0,678	0,781	0,848	0,842	0,820	0,858	0,810	0,835	1,000			
IcdP	0,509	0,776	0,686	0,848	0,909	0,951	0,910	0,969	0,956	0,966	0,821	1,000		
BghiP	0,351	0,679	0,571	0,756	0,840	0,933	0,880	0,934	0,932	0,931	0,774	0,976	1,000	
ΣPAH	0,734	0,910	0,857	0,954	0,986	0,967	0,956	0,988	0,987	0,990	0,848	0,951	0,899	1,000
Sıcaklık	-0,609	-0,616	-0,583	-0,634	-0,666	-0,638	-0,659	-0,607	-0,615	-0,604	-0,492	-0,570	-0,521	-0,647
Rüzgar Hızı	-0,448	-0,400	-0,423	-0,383	-0,386	-0,302	-0,339	-0,312	-0,320	-0,313	<u>-0,271</u>	<u>-0,244</u>	<u>-0,217</u>	-0,351
Bağıl Nem	0,114	0,065	0,044	0,049	0,023	-0,013	-0,012	0,022	-0,001	0,001	0,042	0,009	-0,021	0,019
Basınç	0,540	0,465	0,457	0,438	0,484	0,407	0,439	0,389	0,367	0,384	0,452	0,381	0,298	0,437
Yağış Miktarı	-0,190	-0,252	-0,308	-0,287	-0,293	-0,207	-0,189	-0,223	-0,243	-0,220	-0,074	-0,196	-0,208	-0,250

Not: Koyu yazılan değerler için $P < 0,01$ ve altı çizili değerler için $P < 0,05$ 'dir.

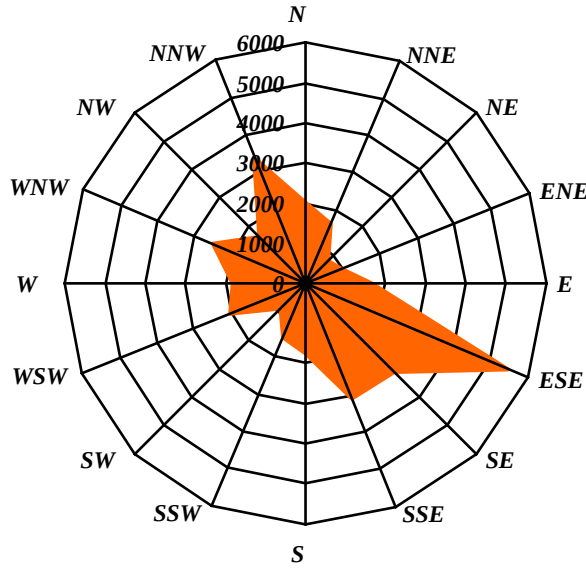
Çizelge 3.35 Meteorolojik parametreler ile gaz fazındaki PAH konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	ACE	FLU	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	ΣPAH
ACE	1,000											
FLU	0,923	1,000										
PHE	0,912	0,849	1,000									
ANT	0,946	0,889	0,970	1,000								
PYR	0,892	0,841	0,987	0,967	1,000							
FLT	0,878	0,845	0,970	0,957	0,977	1,000						
BaA	0,780	0,695	0,832	0,833	0,830	0,803	1,000					
CHY	0,763	0,740	0,874	0,842	0,862	0,848	0,812	1,000				
BbF	0,524	0,592	0,722	0,654	0,732	0,744	0,480	0,651	1,000			
BkF	0,394	0,449	0,603	0,520	0,611	0,597	<u>0,259</u>	0,569	0,847	1,000		
BaP	0,112	0,093	0,145	0,079	0,110	0,039	-0,378	-0,078	0,613	0,717	1,000	
ΣPAH	0,953	0,903	0,989	0,987	0,982	0,971	0,843	0,868	0,687	0,553	0,092	1,000
Sıcaklık	-0,702	-0,523	-0,655	-0,661	-0,629	-0,648	-0,625	-0,500	<u>-0,266</u>	-0,144	-0,010	-0,669
Rüzgar Hızı	-0,355	<u>-0,242</u>	<u>-0,271</u>	<u>-0,250</u>	<u>-0,239</u>	-0,170	<u>-0,242</u>	<u>-0,217</u>	-0,095	-0,142	-0,190	<u>-0,275</u>
Bağıl Nem	0,065	0,059	0,007	0,012	-0,008	-0,059	0,058	-0,032	-0,078	-0,151	0,026	0,018
Basınç	0,497	0,383	0,364	0,401	0,341	0,366	0,404	<u>0,255</u>	0,102	0,057	0,062	0,404
Yağış Miktarı	-0,220	-0,104	-0,198	-0,196	-0,219	-0,186	-0,245	-0,081	-0,150	-0,112	-0,061	-0,200

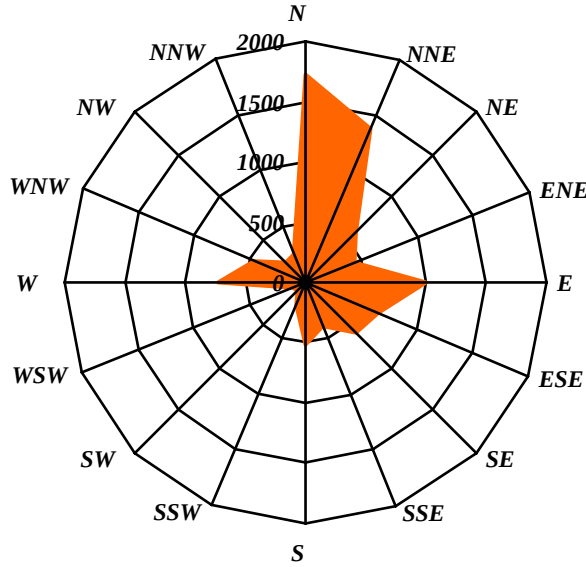
Not: Koyu yazılan değerler için $P < 0,01$ ve altı çizili değerler için $P < 0,05$ 'dir.

3.5.3 Rüzgar Yönü ile Kirlenici Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler

Zonguldak ilinin uzun yıllara ait (1975-2005) rüzgar diyagramı Şekil 3.23’de verilmiştir. Şekil 3.23’de görüldüğü gibi Zonguldak’ta birinci, ikinci ve üçüncü derece hakim rüzgar yönleri doğu-güneydoğu (ESE), güneydoğu (SE) ve güney-güneydoğu (SSE) yönleridir (ÇOB 2007). Zonguldak ilinin örnekleme periyodu aralığındaki (Ocak 2007-Nisan 2008) rüzgar diyagramı Şekil 3.24’de verilmiştir. Örnekleme periyodu aralığında kuzey (N), kuzey-kuzeydoğu (NNE) ve doğu (E) yönleri hakim rüzgar yönleri olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 3.23 Zonguldak ilinin uzun yıllara ait (1975-2005) rüzgar diyagramı (ÇOB, 2007).



Şekil 3.24 Zonguldak ilinin örnekleme periyodu aralığındaki (Ocak 2007-Nisan 2008) rüzgar diyagramı.

Rüzgar yönü ile kirletici konsantrasyonları arasındaki ilişkileri belirleme amacıyla, örnekleme yapılan günlere ait hakim rüzgar yönleri belirlenmiş ve bu yönler için ortalama kirletici konsantrasyonları hesaplanmıştır. Hakim rüzgar yönlerine göre hesaplanan ortalama konsantrasyon değerleri tüm örnekleme periyodu için hesaplanan ortalama konsantrasyon değerleri ile kıyaslanmıştır. Hesaplamalar, 16 rüzgar yönü dikkate alınarak yapılmıştır. Rüzgar yönlerinin partikül kütle konsantrasyonları ile olan ilişkileri Çizelge 3.36'da, PAH konsantrasyonları ile olan ilişkileri ise Çizelge 3.37'de verilmiştir. Çizelge 3.36 ve Çizelge 3.37'de, tüm örnekleme periyodu için hesaplanan ortalama konsantrasyon değerlerinden büyük olan değerler koyu olarak belirtilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, bazı yönlerden bölgeye ulaşan rüzgarların kirletici konsantrasyonları ile ilişkili oldukları bulunmuştur. Hem partiküllerin hem de PAH'ların aynı yönlerden bölgeye ulaştıkları gözlenmiştir. Özellikle rüzgarın kuzey ile doğu ve doğu ile güney yönleri arasında kalan yönlerden esmesiyle partikül ve PAH konsantrasyonları ortalamanın üzerinde seyretmiştir. Zonguldak'ta şehirleşmenin ve yerleşimin bu yönlerde yoğun olduğu düşünülürse örnekleme noktasına kirleticilerin yakın mesafelerden taşındığı söylenebilir. Örnekleme periyodu aralığında, tekrarlama sayısı en çok olan ve kuzey yönünden esen rüzgarların partikül ve PAH konsantrasyonları ile ilişkili olmadıkları gözlenmiştir. Kuzeyden esen rüzgarların hakim olduğu günlerde sadece $PM_{2.5-10}$ konsantrasyonu ortalamanın üzerinde seyretmiştir. Dolayısıyla denizlerden dalga ve rüzgar etkisiyle meydana gelen ve kaba partikül sınıfına giren deniz-tuz aerosollerinin az da olsa örnekleme bölgesine taşındığını söylemek mümkündür. Batı ve batı kuzey-batı yönünden esen rüzgarların hakim olduğu günlerde ise ortalama kirletici konsantrasyonları oldukça düşük bulunmuştur. Dolayısıyla bu sonuçlar örnekleme bölgesine bu yönden kirletici taşınmadığını ortaya çıkarmaktadır.

Çizelge 3.36 Hakim rüzgar yönlerine göre ortalama partikül kütle konsantrasyonları.

Yönler	Tekrarlama Sayısı	PM _{2,5} (µg/m ³)	PM _{2,5-10} (µg/m ³)	PM ₁₀ (µg/m ³)	Tekrarlama Sayısı	TSP (µg/m ³)
N	34	26,1	16,7	42,9	21	53,7
NNE	22	35,8	19,1	54,9	14	80,0
NE	2	57,9	17,1	75,0	1	83,0
ENE	2	48,6	20,1	68,8	1	25,9
E	12	43,2	20,3	63,5	10	95,7
ESE	9	46,3	13,4	59,7	10	80,3
SE	6	37,8	17,1	54,9	6	82,1
SSE	1	32,4	9,3	41,7	1	44,1
S	5	32,4	12,6	45,0	3	36,4
SSW	-	-	-	-	-	-
SW	-	-	-	-	-	-
WSW	-	-	-	-	-	-
W	14	22,5	10,0	32,4	8	45,3
WNW	8	18,5	14,8	33,3	8	46,2
NW	1	23,1	14,4	37,5	1	55,1
NNW	-	-	-	-	-	-
Toplam	116	32,2	16,2	48,3	84	66,1

Çizelge 3.37 Hakim rüzgar yönlerine göre ortalama PAH konsantrasyonları.

Yönler	Tekrarlama Sayısı	Ortalama ΣPAH (ng/m ³)		Tekrarlama Sayısı	Ortalama ΣPAH (ng/m ³)	
		PM _{2,5}	PM _{2,5-10}		TSP	Gaz fazı
N	34	65,2	4,0	21	38,1	82,2
NNE	22	131,5	9,5	14	128,7	196,7
NE	2	244,6	12,0	1	323,9	435,9
ENE	2	244,3	17,4	1	43,4	156,1
E	12	165,2	8,6	10	194,8	296,4
ESE	9	179,0	7,9	10	244,8	328,6
SE	6	178,5	10,0	6	206,3	327,3
SSE	1	93,2	4,6	1	128,6	240,0
S	5	87,8	5,4	3	90,8	193,8
SSW	-	-	-	-	-	-
SW	-	-	-	-	-	-
WSW	-	-	-	-	-	-
W	14	47,2	4,5	8	50,8	110,4
WNW	8	15,5	1,2	8	23,5	56,3
NW	1	1,5	0,2	1	2,7	12,0
NNW	-	-	-	-	-	-
Toplam	116	104,1	6,4	84	114,3	183,9

3.5.4 Kirletici Konsantrasyonlarına Yağışın Etkisi

Atmosferde bulunan partiküller ve PAH'lar değişik mekanizmalarla atmosferden uzaklaşırlar. Partikül ve gaz fazında bulunan PAH'lar genellikle kuru ve yağ çökeltme ile atmosferden uzaklaşmaktadır. Kuru çökeltme, atmosferdeki partiküllerin yer çekiminin etkisiyle çökelmeleri ve gaz fazlarında bulunan kirleticilerin ise kara veya su yüzeylerine çarparak bu yüzeylere tutunmaları işlemidir. Yağ çökeltme havada asılı bulunan parçacık ve gaz fazı bileşenlerinin yağış ile atmosferden süpürülerek uzaklaşması işlemidir. Nemli bir atmosferde partikül ve gaz fazlarında bulunan PAH bileşikler bulut damlacıklarına geçerek damlacıklar içinde çözünür ve asılı kalırlar. Damlacıklar yeterli ağırlığa ve büyüklüğe ulaştığında PAH bileşikler ile birlikte yağış olarak yeryüzüne inerler (Pekey 2004). Yağış esnasında yağmur damlaları büyük partiküllere de çarparak bu partiküllerin de atmosferden taşınmasına neden olur (Karaca 2005a).

Yağışın kirletici konsantrasyonlarına etkisinin belirlenmesi amacıyla, kış ve yaz mevsimleri için yağışlı ve yağışsız günler belirlenerek bu günlerdeki ortalama kirletici konsantrasyonları hesaplanmıştır. Yağış olayı özellikle kış aylarında daha fazla gerçekleştiğinden yağışın etkisi yaz ve kış mevsimleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Kış ve yaz mevsiminde yağışlı ve yağışsız günlere göre hesaplanan ortalama kirletici konsantrasyonları Çizelge 3.38'de verilmiştir.

Çizelge 3.38 Kış ve yaz mevsimleri için yağışlı ve yağışsız günlerdeki ortalama kirletici konsantrasyonları.

	Ortalama Kirletici Konsantrasyonu							
	KİŞ				YAZ			
	N	Yağışlı	N	Yağışsız	N	Yağışlı	N	Yağışsız
PM _{2.5} (µg/m ³)	36	34,6	40	46,2	6	6,2	34	17,7
PM _{2.5-10} (µg/m ³)	36	11,1	40	19,3	6	16,7	34	17,7
PM ₁₀ (µg/m ³)	36	45,7	40	65,5	6	22,9	34	35,4
TSP (µg/m ³)	24	56,3	26	94,2	5	38,8	29	51,9
PM _{2.5} -PAH (ng/m ³)	36	131,4	40	180,2	6	1,2	34	3,7
PM _{2.5-10} -PAH (ng/m ³)	36	8,5	40	10,4	6	0,2	34	0,6
TSP-PAH (ng/m ³)	24	153,9	26	212,5	5	1,3	29	6,0
Gaz Fazı-PAH (ng/m ³)	24	266,0	26	306,0	5	17,5	29	24,4

N: yağışlı ve yağışsız gün sayısı

Sonuçlar, ortalama kirletici konsantrasyonlarının yağışsız günlerde daha yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla yağışın, partiküllerin ve partiküllerde bulunan PAH'ların atmosferden uzaklaşmasında önemli bir parametre olduğunu söylemek mümkündür. Yağışın, gaz fazındaki PAH'ların atmosferden uzaklaştırılmasında ise daha az etkili olduğu gözlenmiştir. Atmosferden yağışla birlikte süpürülme prosesinin, partiküller ve partiküllerde bulunan organik kirleticiler için daha etkili bir mekanizma olduğu literatürde yapılan çalışmalarda da ortaya konulmuştur (Poster and Baker 1996, Sahu et al. 2004).

3.6 ÇOKLU DOĞRUSAL REGRESYON ANALİZİ

Regresyon analizi, bağımlı değişken ile bağımsız değişkenler arasındaki bağıntıyı inceleyen bir yöntemdir. Bir bağımlı değişken ile bir bağımsız değişken arasındaki bağıntıyı inceleyen yönteme basit regresyon, bir bağımlı değişken ile iki veya daha fazla bağımsız değişkenler arasındaki bağıntıları inceleyen yönteme ise çoklu regresyon adı verilmektedir. Bağımlı değişkenle bağımsız değişkenler arasındaki bağıntıların doğrusal olduğu regresyonlara ise çoklu doğrusal regresyon yöntemleri adı verilmektedir (Özdamar 2004).

Çoklu lineer regresyon analizi özellikle atmosferdeki O_3 (Chaloulakou et al. 2003, Lu and Chang 2005, Sousa et al. 2006), NO_x (Shi and Harrison 1997) ve solunabilir partiküller (Goyal et al. 2006) gibi kirleticilerin konsantrasyonlarının tahmin edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. PAH konsantrasyonlarının tahmin edilmesinde ise sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Lobscheid et al. 2007). Bu çalışmada ilk olarak Ocak-Aralık 2007 örnekleme periyodu aralığında, $PM_{2.5}$ örneklerindeki toplam PAH ve BaPE konsantrasyonları ile kütle konsantrasyonu ve meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiler çoklu lineer regresyon analizi yöntemi ile incelenmiştir. Regresyon analizinde, toplam PAH ve BaPE konsantrasyonları bağımlı değişkenler, kütle konsantrasyonu ($PM_{2.5}$) ve meteorolojik parametreler (sıcaklık, rüzgar hızı, bağıl nem) ise bağımsız değişkenler olarak değerlendirilmiştir. Bağımsız değişkenlerin belirlenmesinde adımsal regresyon yöntemi kullanılmıştır. Adımsal regresyon analizinde, bağımlı değişkene en fazla etki eden bağımsız değişkenler regresyon analizine dahil edilmekte, diğer değişkenler ise regresyon analizinden çıkarılmaktadır. Bu çalışmada basınç ve yağış miktarı, etkilerinin az olması sebebiyle regresyon analizine dahil edilmemiştir. Regresyon analiz sonuçları Çizelge 3.39'da verilmiştir. Regresyon analizleri sonucunda $PM_{2.5}$ örneklerindeki toplam PAH ve BaPE konsantrasyonları için elde edilen bağıntılar Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.2'de verilmiştir;

Çizelge 3.39 Çoklu lineer regresyon analiz sonuçları ve model performans istatistikleri.

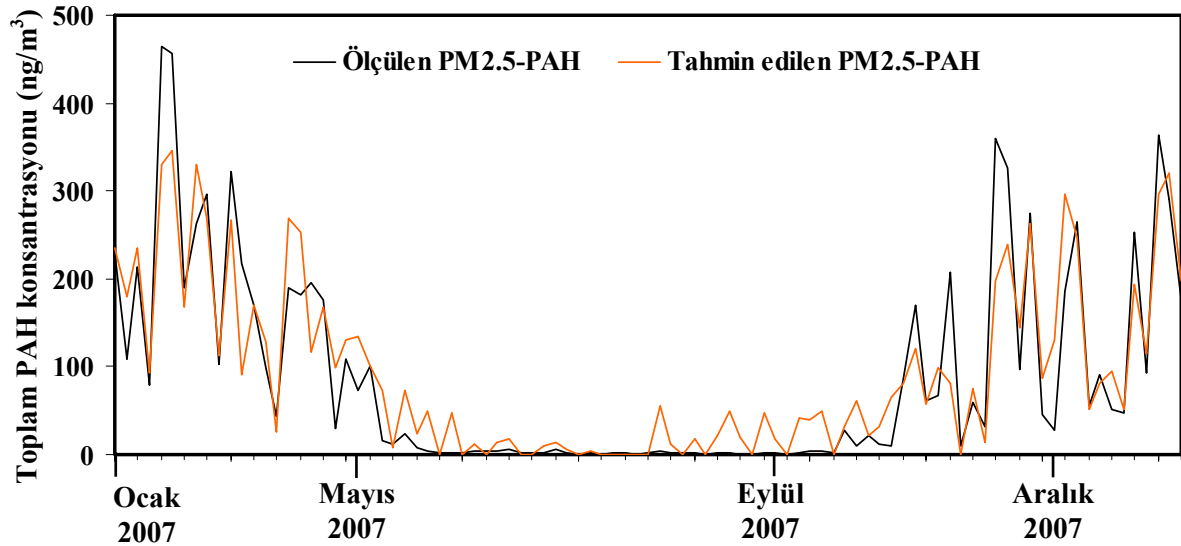
PM _{2.5} -PAH						PM _{2.5} -BaPE					
Model Özeti						Model Özeti					
Çoklu R	0.901					0.882					
R ²	0.811					0.778					
Düzeltilmiş R ²	0.802					0.767					
Tahminin Standart Hatası	51.5					8.0					
ANOVA						ANOVA					
	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F	P		Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F	P
Regresyon	1002613	4	250653	94.4	0.000		19726	4	4931.4	76.9	0.000
Artık (Residual)	233593	88	2654				5643	88	64,1		
Genel	1236206	92					25369	92			
Katsayılar						Katsayılar					
	Sabit	PM _{2.5}	Sıcaklık	Rüzgar Hızı	Bağlı Nem		Sabit	PM _{2.5}	Sıcaklık	Rüzgar Hızı	Bağlı Nem
B	146.240	4.076	-5.914	-11.107	-0.747		20.042	0.564	-0.860	-1.549	-0.079
Standart Hata	55.974	0.383	1.127	6.621	0.421		8.700	0.059	0.175	1.029	0.065
Beta		0.659	-0.340	-0.087	-0.091			0.636	-0.345	-0.085	-0.067
t	2.613	10.652	-5.247	-1.677	-1.173		2.304	9.482	-4.910	-1.506	-1.209
P	0.011	0.000	0.000	0.097	0.080		0.024	0.000	0.000	0.136	0.230
İstatistiksel İndikatörler						İstatistiksel İndikatörler					
R ²	0.811					0.778					
IA	0.945					0.934					
MAE	37.4					5.7					
MBE	0.015					0.018					
RMSE	50.4					7.8					

$$\text{PM}_{2.5}\text{-PAH} = 146.240 + 4.076[\text{PM}_{2.5}] - 5.914[\text{sıcaklık}] - 11.107[\text{rüzgar hızı}] - 0.747[\text{nem}] \quad (R^2 = 0.811) \quad (3.6)$$

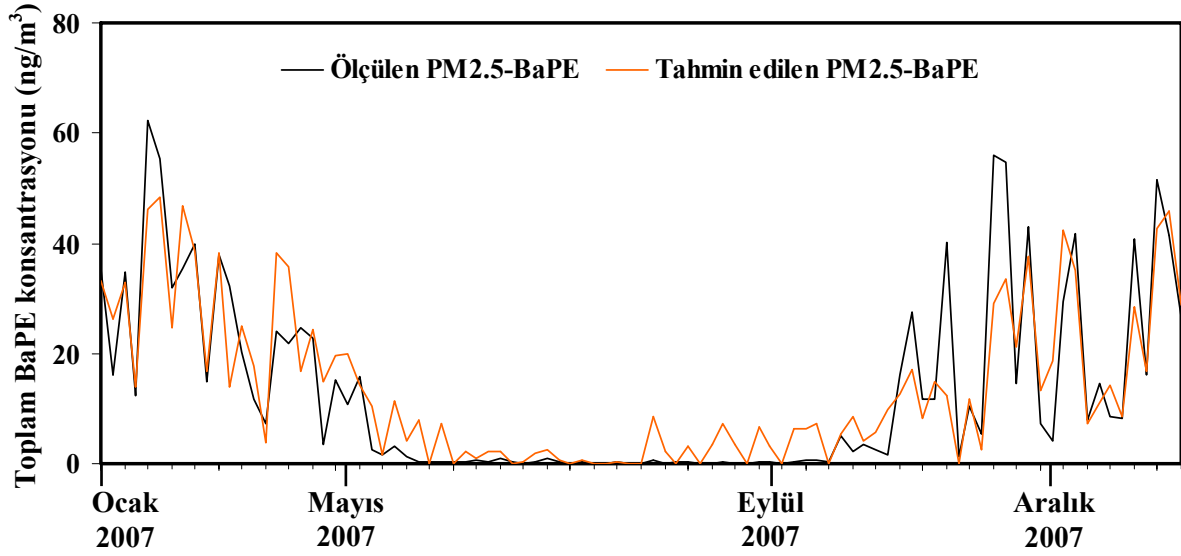
$$\text{PM}_{2.5}\text{-BaPE} = 20.042 + 0.564[\text{PM}_{2.5}] - 0.860[\text{sıcaklık}] - 1.549[\text{rüzgar hızı}] - 0.079[\text{nem}] \quad (R^2 = 0.778) \quad (3.7)$$

$\text{PM}_{2.5}\text{-PAH}$ ve $\text{PM}_{2.5}\text{-BaPE}$ regresyon modellerinin belirleme katsayıları (R^2) sırasıyla 0,811 ve 0,778 olarak bulunmuştur. Dolayısıyla bağımsız değişkenler, PAH konsantrasyonlarındaki değişimin % 81,1'ini, BaPE konsantrasyonlardaki değişimin ise % 77,8'ini açıklamaktadır. Her iki modelde de bağımlı değişkenlerin açıklanmasında, $\text{PM}_{2.5}$ ve sıcaklık değişkenlerinin en önemli etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

Eşitlik 3.6 ve Eşitlik 3.7 kullanılarak Ocak-Aralık 2007 örnekleme periyodu aralığında tahmin edilen toplam PAH ve BaPE konsantrasyonları, ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılmıştır. Toplam PAH ve BaPE için tahmin edilen ve ölçülen konsantrasyonlar Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.25 $\text{PM}_{2.5}$ fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam PAH konsantrasyonları.



Şekil 3.26 PM_{2.5} fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam BaPE konsantrasyonları.

Şekil 3.25 ve Şekil 3.26’da görüldüğü gibi tahmin edilen konsantrasyonlar, ölçülen konsantrasyonları başarılı bir şekilde yansıtmaktadır. Tahmin edilen konsantrasyonlar, ölçülen konsantrasyonlarla paralel olarak mevsimsel davranış sergilemektedir. Tahmin edilen konsantrasyonlar kış mevsimine oranla yaz mevsiminde daha fazla sapma göstermektedir. Her iki modelde de, bağımlı değişkenlerin açıklanmasında, kütle konsantrasyonu en önemli etkiye sahiptir. Dolayısıyla yaz mevsiminde kütle ile PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkinin zayıf olmasına bağlı olarak, bu mevsimde tahmin edilen konsantrasyonlar ölçülen konsantrasyonlardan daha fazla sapma sergilemektedir. Yaz mevsiminde her iki modelde tahmin edilen konsantrasyon değerleri bazı günler için negatif bulunmuştur. Negatif konsantrasyon değerleri Şekil 3.25 ve Şekil 3.26’da 0 (sıfır) olarak gösterilmiştir.

PM_{2.5}-PAH ve PM_{2.5}-BaPE için ölçülen en yüksek konsantrasyonlar sırasıyla 464,0 ng/m³ ve 62,2 ng/m³, modellerle tahmin edilen ise 346,8 ng/m³ ve 62,2 ng/m³ olarak bulunmuştur. Ayrıca PM_{2.5}-PAH ve PM_{2.5}-BaPE için ölçülen yıllık ortalama konsantrasyon değerleri 88,4 ng/m³ ve 14,1 ng/m³, tahmin edilen yıllık ortalama konsantrasyon değerleri ise 92,5 ng/m³ ve 14,6 ng/m³ olarak bulunmuştur. Ölçülen ve tahmin edilen konsantrasyon değerlerinin yakınlığı, özellikle fosil yakıtların ısınma amacıyla kullanıldığı kentsel atmosferlerde mevcut PM_{2.5} ve meteorolojik dataların kullanılmasıyla PAH’ların ve kanserojen potansiyellerinin ileriki zamanlar için tahmin edilebileceğini göstermektedir.

Ölçülen konsantrasyonlarla tahmin edilen konsantrasyonlar arasındaki sapmalar esas alınarak hesaplanan istatistiksel performans değerlendirme parametreleri literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kolehmainen et al. 2001, Lu and Chang 2005, Sousa et al. 2006, Goyal et al. 2006, Barrero et al. 2006, Brunelli et al. 2007). Bu parametreler belireme katsayısı (R^2), uygunluk indeksi (IA), ortalama mutlak hata (MAE), ortalama sapma hatası (MBE) ve ortalama karekök hatası (RMSE) parametreleridir. Bu parametrelerin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler Çizelge 3.40’da verilmiştir.

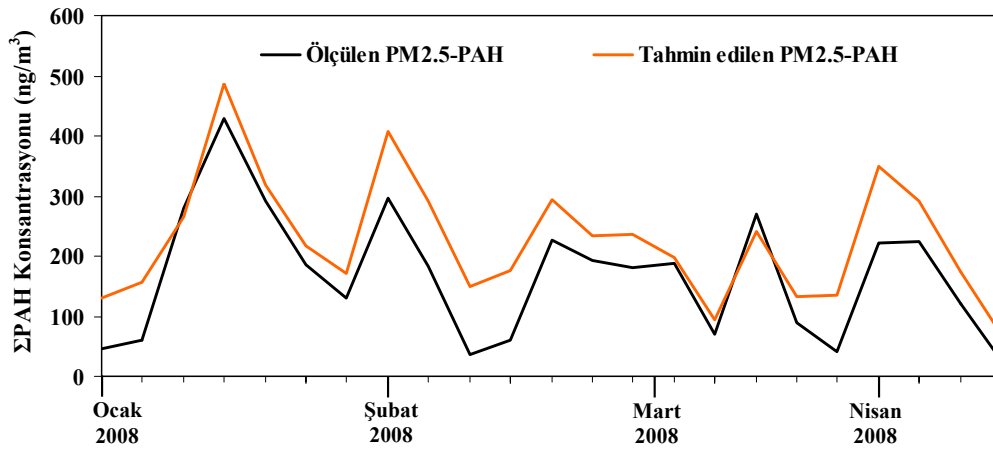
Çizelge 3.40 İstatistiksel parametrelerin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler.

İstatistiksel Parametreler	Eşitlikler
Belirleme katsayısı (<i>Coefficients of determination, R^2</i>)	$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{O})^2}{\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}$
Uyum indeksi (<i>Index of agreement, IA</i>)	$IA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N (P_i + O_i)^2}$
Ortalama mutlak hata (<i>Mean absolute error, MAE</i>)	$MAE = N^{-1} \sum_{i=1}^N P_i - O_i $
Ortalama sapma hatası (<i>Mean bias error, MBE</i>)	$MBE = N^{-1} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)$
Ortalama karekök hatası (<i>Root mean square error, RMSE</i>)	$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2 \right]^{1/2}$
O_i = Ölçülen konsantrasyon P_i = Tahmin edilen konsantrasyon $P_i = P_i - \bar{O}$	$\bar{O}$ = Ölçülen konsantrasyonların ortalaması N = Data sayısı $O_i = O_i - \bar{O}$

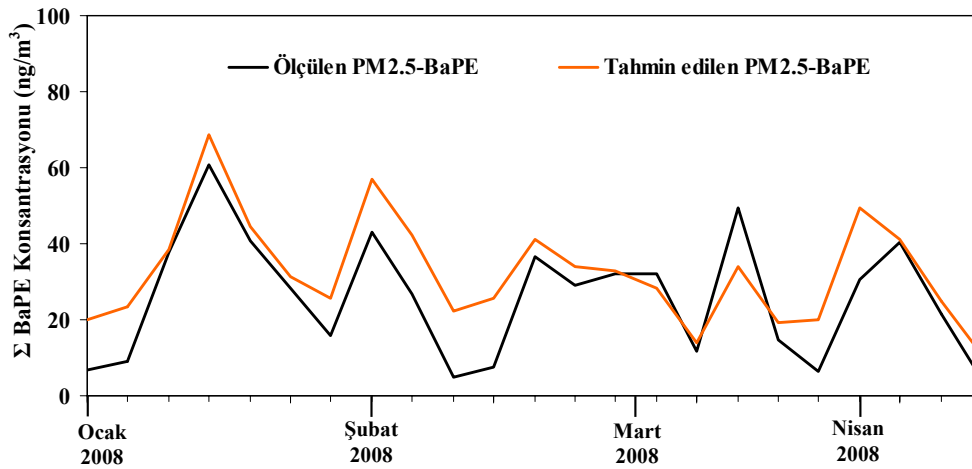
Uyum indeksi (IA), belirleme katsayısının (R^2) bir alternatifidir ve değerin 1’e yakın olması, kullanılan modelin ölçülen konsantrasyonları başarılı bir şekilde yansıttığını göstermektedir (Lu and Chang 2005). MAE ve RMSE, hata değerleridir ve ölçülen ve tahmin edilen konsantrasyon değerleri arasındaki farkı göstermektedir. Modelin uygunluğu için MAE ve RMSE değerlerinin küçük olması gerekmektedir. MBE değeri ise ölçülen ve tahmin edilen konsantrasyonlar arasındaki uyumu göstermektedir. Modelin uygulugu için, MBE değerinin de küçük olması istenmektedir (Sousa et al. 2006). Bu çalışmada elde edilen istatistiksel

performans değerlendirme parametreleri Çizelge 3.39’da verilmiştir. R^2 ve IA değerlerinin 1’e yakın olması ve düşük RMSE, MAE, MBE değerleri, yapılan tahminlerin tutarlılıklarının yüksek olduğunu göstermektedir.

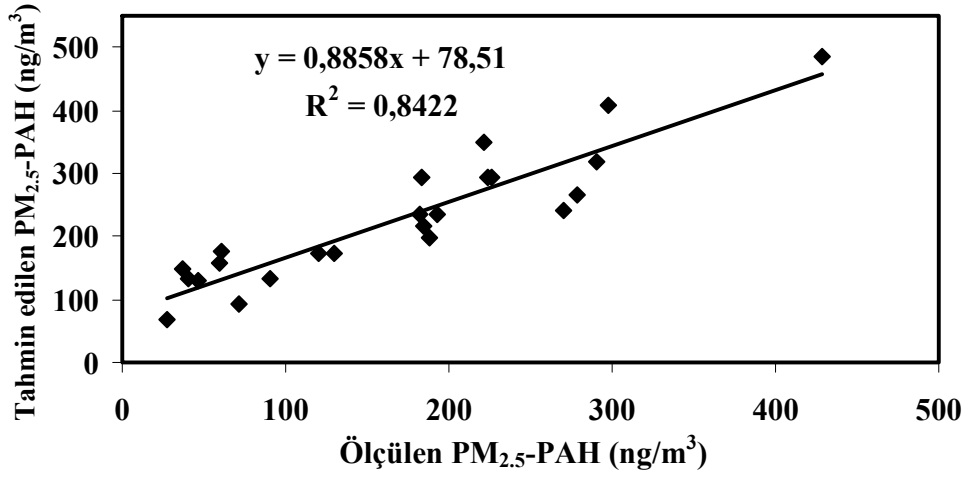
Kullanılan modellerin uygulanabilirliğinin test edilmesi amacıyla, Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyoduna ait datalar kullanılarak $PM_{2.5}$ -PAH ve $PM_{2.5}$ -BaPE konsantrasyonları tahmin edilmiş ve ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılmıştır. Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyoduna ait ölçülen ve tahmin edilen konsantrasyonlar Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de verilmiştir. Ayrıca ölçülen ve tahmin edilen konsantrasyonlar arasındaki lineer regresyon grafikleri Şekil 3.29 ve Şekil 3.30’da verilmiştir.



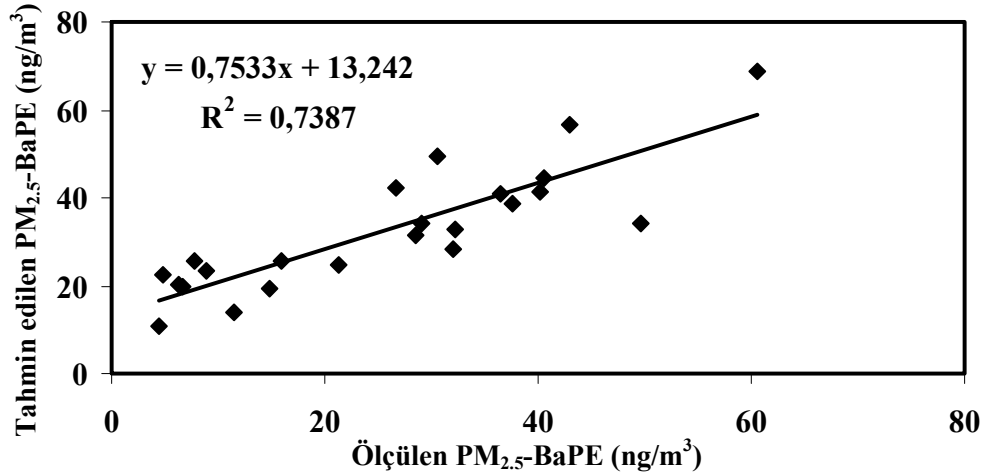
Şekil 3.27 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için $PM_{2.5}$ fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam PAH konsantrasyonları.



Şekil 3.28 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için $PM_{2.5}$ fraksiyonunda ölçülen ve tahmin edilen toplam BaPE konsantrasyonları.



Şekil 3.29 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için ölçülen ve tahmin edilen PM_{2.5}-PAH konsantrasyonları arasındaki lineer regresyon grafiği.



Şekil 3.30 Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodu için ölçülen ve tahmin edilen PM_{2.5}-BaPE konsantrasyonları arasındaki lineer regresyon grafiği.

Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodunda ölçülen ve modellerle tahmin edilen PM_{2.5}-PAH ve PM_{2.5}-BaPE konsantrasyonları arasındaki ilişkilerin kuvvetini gösteren R^2 değerleri sırasıyla 0,8422 ve 0,7387 olarak bulunmuştur. Elde edilen yüksek R^2 değerleri, modellerin ileriki dönemler için de uygulanabilir olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuçlar, önerilen modellerin Zonguldak gibi ısınma amacıyla kömür kullanılan bölgelerde meteorolojik parametreler ve kütle konsantrasyonları kullanılarak atmosferik PAH konsantrasyonlarının tahmin edilmesinde uygulanabileceğini göstermiştir.

3.7 GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Zonguldak atmosferindeki PAH'ların dağılımları, mevsimsel değişimleri ve kaynakları belirlenmiştir. PAH'ların hem partikül ve gaz fazlarındaki dağılımları hem de partikül fazındaki PAH'ların partikül boyutuna göre dağılımları incelenmiştir. Ayrıca meteorolojik parametreler ve kütle konsantrasyonları kullanılarak partiküllerdeki PAH ve BaPE konsantrasyonlarının tahmini için modeller önerilmiştir.

Çalışmada ilk olarak, $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, TSP ve gaz fazı örneklerindeki PAH'ların analizlerinde kullanılan metotlar belirlenmiş ve standart PAH çözeltileri kullanılarak metot validasyon çalışmaları yapılmıştır. $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve TSP örneklerinin ekstraksiyonunda ultrasonik ekstraksiyon tekniği, PUF örneklerinin ekstraksiyonunda ise sokslet ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır. PAH'ların kromatografik analizi floresans dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-FL) ile yapılmıştır. PAH'ların geri kazanım değerleri $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerine uygulanan metot için % 69 ile % 111, TSP örneklerine uygulanan metot için %56 ile % 104 ve PUF örneklerine uygulanan metot için % 66 ile % 117 arasında değişim göstermiştir. PAH'ların metot algılama limitlerinin $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerine uygulanan metot için $0,01 \text{ ng/m}^3$ ile $0,50 \text{ ng/m}^3$, TSP örneklerine uygulanan metot için $0,001 \text{ ng/m}^3$ ile $0,044 \text{ ng/m}^3$ ve PUF örneklerine uygulanan metot için $0,003 \text{ ng/m}^3$ ile $0,176 \text{ ng/m}^3$ arasında değişim gösterdiği bulunmuştur.

Zonguldak bölgesinden sıralı dichotomous partikül örnekleme cihazı kullanılarak Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında günlük $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örnekleri toplanmış ve kütle konsantrasyonları gravimetrik olarak belirlenmiştir. Yıllık ortalama $PM_{2.5}$ ve PM_{10} konsantrasyon değerlerinin, EPA ve Avrupa Birliğinin belirlediği sınır değerlerin üzerinde olduğu bulunmuştur. Partiküler maddelerin kış ve yaz mevsimlerindeki konsantrasyonları karşılaştırılmış ve kış mevsiminde $PM_{2.5}$ konsantrasyonunun 2,5 kat, PM_{10} konsantrasyonunun 1,7 kat ve TSP konsantrasyonunun 1,5 daha fazla olduğu gözlenmiştir. $PM_{2.5-10}$ konsantrasyon değerleri ise kış ve yaz mevsimlerinde belirgin bir değişim göstermemiştir. $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ve PM_{10} için en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değerleri 2007 yılı şubat ayında gözlenmiştir. TSP için en yüksek aylık ortalama konsantrasyon değeri ise 2008 yılı şubat ayında gözlenmiştir. $PM_{2.5}$ partiküllerinin PM_{10} partikülleri içindeki hakimiyeti kış aylarında % 71 ve yaz aylarında % 47 olarak bulunmuştur. Ayrıca $PM_{2.5}$ partiküllerinin TSP'ye olan katkısı kış aylarında % 54, yaz aylarında ise % 33 olarak bulunmuştur. $PM_{2.5}$ ile PM_{10}

konsantrasyonları arasındaki ilişkinin özellikle kış aylarında çok kuvvetli olduğu gözlenmiştir.

Ocak 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında toplanan $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerinin analizleri yapılmış ve her bir partikül fraksiyonundaki PAH miktarları belirlenmiştir. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerinde PYR, FLT, IcdP, CHY ve BbF en yüksek konsantrasyonlardaki bileşikler olarak tespit edilmiştir. Partikül fazındaki PAH'ların yoğunluklu olarak $PM_{2.5}$ partikül fraksiyonunda bulunduğu tespit edilmiştir. Tüm örnekleme periyodu için partikül fazındaki (PM_{10}) toplam PAH'ların % $91 \pm 6,8$ 'i $PM_{2.5}$ fraksiyonunda tespit edilmiştir.

$PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH'ların mevsimsel değişimleri incelenmiş ve 2007 yılı mayıs ayının ilk haftasından itibaren Zonguldak'ta ısınma döneminin bitimiyle birlikte PAH konsantrasyonlarının önemli ölçüde azaldığı, eylül ayının son haftasında ısınma döneminin tekrar başlamasıyla beraber PAH konsantrasyonlarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerinin çok büyük boyutlarda olduğu gözlenmiştir. PAH bileşiklerinin kış/yaz konsantrasyon oranlarının $PM_{2.5}$ örneklerinde 8,0 (ACE) ile 73,0 (FLT), $PM_{2.5-10}$ örneklerinde ise 1,5 (ANT) ile 12,0 (PYR) arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. $PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH'ların aylık ortalama konsantrasyon değerlerinin, 2007 yılı şubat ayında en yüksek seviyelere ulaştığı, ağustos ayında ise en düşük seviyelere indiği gözlenmiştir.

$PM_{2.5}$ ve $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki PAH konsantrasyonları ile kütle konsantrasyonları arasındaki ilişkiler lineer regresyon analizleri ile tanımlanmıştır. Lineer regresyon analizleri sonucunda, $PM_{2.5}$ örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonu ile kütle konsantrasyonu arasındaki ilişkinin çok kuvvetli, $PM_{2.5-10}$ örneklerindeki toplam PAH konsantrasyonu ile kütle konsantrasyonu arasındaki ilişkinin ise çok zayıf olduğu tespit edilmiştir.

Mayıs 2007-Nisan 2008 tarihleri arasında toplanan TSP ve PUF örneklerinin analizleri yapılarak TSP ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonları belirlenmiştir. Partikül fazında FLT, PYR, BbF, CHY ve BaP, gaz fazında ise PHE, ACE, FLT, PYR ve ANT en yüksek konsantrasyonlardaki bileşikler olarak tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin toplam miktarlarının (TSP + gaz) TSP ve gaz fazlarındaki dağılımları incelenmiş ve düşük molekül ağırlıklı PAH'ların gaz fazında, yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların ise TSP fazında bulunma eğiliminde oldukları gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 3 halkalı PAH'ların (ACE,

FLU, PHE ve ANT) %93'ünün gaz fazında, 4 halkalı PAH'ların (PYR, FLT, BaA ve CHY) % 46'sının gaz fazında ve % 54'ünün TSP fazında, 5 ve 6 halkalı PAH'ların (BbF, BkF, BaP, DahA, IcdP ve BghiP) ise tamamına yakınının partikül fazında bulunduğu tespit edilmiştir.

TSP ve gaz fazlarındaki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri incelenmiş ve PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} örneklerinde olduğu gibi TSP ve gaz fazlarındaki PAH'ların da mevsimlere göre önemli ölçüde değişim gösterdiği bulunmuştur. PAH bileşiklerinin kış/yaz konsantrasyon oranları TSP fazında 16,2 (ACE) ile 85,5 (ANT) ve gaz fazında ise 3,1 (BkF) ile 42,1 (FLU) arasında değişim göstermiştir. En yüksek aylık ortalama konsantrasyon değeri TSP fazındaki PAH'lar için 2008 yılı Şubat ayında, gaz fazındaki PAH'lar için ise 2007 yılı Aralık ayında gözlenmiştir.

PAH'lar için hesaplanan LogP°_L değerleri ile LogKp değerleri arasındaki ilişkiler lineer regresyon analizleri ile tanımlanmıştır. Her bir örnekleme günü için PAH bileşiklerine ait logKp değerleri, LogP°_L 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve m_r ve b_r değerleri elde edilmiştir. Her bir örnekleme günü için logKp ve LogP°_L değerleri arasında kuvvetli ilişki bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, m_r değerlerinin -0,63 ile -0,29, b_r değerlerinin ise -5,60 ile -3,78 arasında değişim gösterdiği bulunmuştur. Ortalama m_r ve b_r değerleri ise sırasıyla -0,49 ve -4,70 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada bulunan m_r ve b_r değerleri, literatürdeki bazı çalışmalarda bulunan değerlerle karşılaştırılmış ve bu çalışmada bulunan değerlerin literatürde bulunan değerlerin arasında kaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada eğim değerinin -1'den oldukça uzak olduğu gözlenmiştir. Böylece, kaynağın yakın olmasına bağlı olarak fazlar arasında adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin sağlanamadığı sonucuna varılmıştır.

PAH'ların sıcaklığa bağlı olarak gaz fazında bulunma durumları, Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak incelenmiştir. Gaz fazındaki her bir PAH bileşiği için $\ln P$ değerleri ile $1/T$ değerleri arasındaki ilişkiler lineer regresyon analizleriyle tanımlanmıştır. Lineer regresyon analizlerinden elde edilen sonuçlara göre tüm bileşikler için eğim değerleri pozitif bulunmuştur. Her bir PAH bileşiği için bulunan eğim değerlerinin 2489 (BkF) ile 19447 (ANT) arasında değişim gösterdiği gözlenmiştir. Σ PAH için elde edilen eğim değeri ise 12806 olarak bulunmuştur. Elde edilen pozitif ve yüksek eğim değerlerinden dolayı, gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarındaki değişimlerden, örnekleme bölgesinde azalan sıcaklıkla beraber artan yerel yanma kaynaklarının sorumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

PM_{2.5}, PM_{2.5-10}, TSP ve gaz fazı örneklerindeki PAH'ların kanserojen potansiyelleri, PAH'ların TEF değerleri kullanılarak hesaplanmış ve benzo[a]piren ekivalent (BaPE) konsantrasyonlar olarak ifade edilmiştir. PAH konsantrasyonları önemli ölçüde mevsimsel değişim gösterdiğinden BaPE konsantrasyonları yaz ve kış mevsimleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. PM_{2.5} ve TSP örneklerindeki BaPE konsantrasyonlarının özellikle kış aylarında çok yüksek seviyelere çıktığı gözlenmiştir. Partikül ve gaz fazlarının kanserojen potansiyelleri karşılaştırılmış ve partikül fazındaki PAH'ların toplam kanserojen potansiyellerinin yaklaşık 15 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Tüm örnekleme periyodu boyunca partikül fazındaki PAH'ların toplam kanserojen potansiyellerine en büyük katkıyı BaP yapmıştır. BaP'nin toplam kanserojen potansiyel içindeki yüzde payı, PM_{2.5} fraksiyonunda % 71, PM_{2.5-10} fraksiyonunda %68 ve TSP fazında ise % 68 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar partikül fazındaki toplam kanserojen potansiyelin, BaP tarafından kontrol edildiğini ortaya koymaktadır. Gaz fazında ise toplam kanserojen potansiyele % 46 ile BaA en yüksek katkıyı sağlamıştır. Yıllık ortalama Σ BaPE konsantrasyonları, dünyanın farklı bölgelerinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmaya göre bu çalışmada bulunan Σ BaPE konsantrasyon değerlerinin Yeni Zelanda, İtalya ve Yunanistan gibi Avrupa ülkelerinde bulunan değerlerden oldukça yüksek olduğu, Çin, Tayvan ve Japonya gibi uzak doğu ülkelerinde bulunan sonuçlarla yakınlık gösterdiği bulunmuştur.

PAH'ların emisyon kaynaklarının belirlenmesinde bazı PAH bileşiklerinin konsantrasyon oranları kullanılmıştır. IcdP/(IcdP+BghiP), FLT/(FLT+PYR), ANT/(ANT+PHE), BaP/BghiP ve BaA/(BaA+CHY) oranları, literatürdeki sonuçlarla uyumlu olarak Zonguldak bölgesinde PAH'ların ana kaynağının kömür yanması olduğunu göstermiştir.

PM_{2.5}, PM_{2.5-10} ve TSP örneklerindeki PAH'ların kaynaklarının araştırılmasında, faktör analizi yöntemi kullanılmıştır. Faktör analizleri sonucunda PM_{2.5} veri seti için toplam varyansın % 88,8'ini açıklayan 2 faktör, PM_{2.5-10} veri seti için toplam varyansın % 84'ünü açıklayan 3 faktör ve TSP veri seti için ise toplam varyansın % 89'unu açıklayan 1 faktör elde edilmiştir. Literatürle uyumlu olarak, PM_{2.5} ve PM_{2.5-10} veri setlerinde birinci faktörler kaynak olarak kömür yanması, ikinci faktörler ise taşıt eksozlarından (benzin + dizel) kaynaklanan emisyonlar olarak teşhis edilmiştir. PM_{2.5-10} veri setinde ANT'in faktör yükünün yüksek olduğu üçüncü faktör ise sabit yanma kaynakları olarak değerlendirilmiştir. TSP veri seti için toplam varyansın % 89'unu açıklayan ve PAH'ların tamamının faktör yüklerinin yüksek olduğu tek bir faktör elde edilmiştir. Faktör analizi yöntemi, TSP ve gaz fazındaki PAH'ların

toplamı için ayrıca uygulanmış ve toplam varyansın %93'ünü açıklayan yine bir faktör elde edilmiştir. Dolayısıyla faktör analizi yöntemiyle TSP ve gaz fazındaki PAH'lar için kaynak teşhisi yapılamamıştır.

Meteorolojik parametrelerle farklı boyutlu partiküllerin kütle konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak belirlenmiştir. Meteorolojik parametreler içinde sıcaklık ve rüzgar hızının, partikül konsantrasyonlarını etkilenen en önemli parametreler olduğu bulunmuştur.

Meteorolojik parametrelerle partikül ve gaz fazlarındaki PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi kullanılarak ayrıca belirlenmiştir. Meteorolojik parametrelerin PAH konsantrasyonları ile olan ilişkileri kütle konsantrasyonları ile olan ilişkileriyle benzerlik göstermiştir. Sıcaklıkla tüm partikül fraksiyonlarındaki ve gaz fazındaki PAH'lar arasında çoğunlukla negatif ve kuvvetli ilişkiler gözlenmiştir. Bu ilişkiler, Zonguldak bölgesinde azalan sıcaklıkla birlikte artan yanma kaynaklarının PAH konsantrasyonlarını artırdığını ortaya koymuştur. Rüzgar hızının artması genellikle hem partikül hem de gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarının azalmasına neden olmuştur. Bağıl nem ile hem partikül hem de gaz fazındaki PAH konsantrasyonları arasında ilişki gözlenmemiştir. Basınç ile PAH konsantrasyonları arasında genellikle pozitif ve kuvvetli ilişkiler gözlenmiştir. Basınç ile hem sıcaklık ve hem de rüzgar hızı arasında negatif ve kuvvetli ilişkiler mevcuttur. Dolayısıyla basıncın artmasıyla birlikte sıcaklık ve rüzgar hızı gibi diğer meteorolojik parametrelerdeki azalmaya bağlı olarak PAH konsantrasyonları da artış göstermiştir.

Rüzgar yönü ile kirletici konsantrasyonları arasındaki ilişkileri belirleme amacıyla, örnekleme yapılan günlere ait hakim rüzgar yönleri belirlenmiş ve bu yönler için ortalama kirletici konsantrasyonları hesaplanmıştır. Hakim rüzgar yönlerine göre hesaplanan ortalama konsantrasyon değerleri tüm örnekleme periyodu için hesaplanan ortalama konsantrasyon değerleri ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, bazı yönlerden bölgeye ulaşan rüzgarların kirletici konsantrasyonları ile ilişkili oldukları bulunmuştur. Hem partiküllerin hem de PAH'ların aynı yönlerden bölgeye ulaştıkları gözlenmiştir. Özellikle rüzgarın kuzey ile doğu ve doğu ile güney yönleri arasında kalan yönlerden esmesiyle partikül ve PAH konsantrasyonları ortalamanın üzerinde seyretmiştir. Zonguldak'ta şehirleşmenin ve yerleşimin bu yönlerde yoğun olması, örnekleme noktasına kirleticilerin yakın mesafelerden taşındığı göstermektedir. Batı ve batı kuzey-batı yönünden esen rüzgarların hakim olduğu

günlerde ise ortalama kirletici konsantrasyonları oldukça düşük bulunmuştur. Dolayısıyla sonuçlar örnekleme bölgesine bu yönden kirletici taşınmadığını ortaya çıkarmıştır.

Yağışın kirletici konsantrasyonlarına etkisinin belirlenmesi amacıyla, kış ve yaz mevsimleri için yağışlı ve yağışsız günler belirlenerek bu günlerdeki ortalama kirletici konsantrasyonları hesaplanmıştır. Yağış olayı özellikle kış aylarında daha fazla gerçekleştiğinden yağışın etkisi yaz ve kış mevsimleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, ortalama kirletici konsantrasyonlarının yağışsız günlerde daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmıştır. Partiküllerin ve partiküllerde bulunan PAH'ların atmosferden uzaklaşmasında yağışın önemli bir parametre olduğu bulunmuştur. Yağışın, gaz fazındaki PAH'ların atmosferden uzaklaştırılmasında ise daha az etkili olduğu gözlenmiştir.

Ocak-Aralık 2007 örnekleme periyodu aralığında, PM_{2.5} örneklerindeki toplam PAH ve BaPE konsantrasyonları ile kütle konsantrasyonu ve meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiler çoklu lineer regresyon analizi yöntemi ile incelenmiştir. Regresyon analizinde, toplam PAH ve BaPE konsantrasyonları bağımlı değişkenler, kütle konsantrasyonu (PM_{2.5}) ve meteorolojik parametreler (sıcaklık, rüzgar hızı, bağıl nem) ise bağımsız değişkenler olarak değerlendirilmiştir. PM_{2.5}-PAH ve PM_{2.5}-BaPE regresyon modellerinin belirleme katsayıları (R²) sırasıyla 0,811 ve 0,778 olarak bulunmuştur. Her iki modelde de bağımlı değişkenlerin açıklanmasında, PM_{2.5} ve sıcaklık değişkenlerinin en önemli etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. PM_{2.5}-PAH ve PM_{2.5}-BaPE için ölçülen yıllık ortalama konsantrasyon değerleri 88,4 ng/m³ ve 14,1 ng/m³, tahmin edilen yıllık ortalama konsantrasyon değerleri ise 92,5 ng/m³ ve 14,6 ng/m³ olarak bulunmuştur. Ölçülen ve tahmin edilen konsantrasyon değerlerinin yakınlığı, özellikle fosil yakıtların ısınma amacıyla kullanıldığı kentsel atmosferlerde mevcut PM_{2.5} ve meteorolojik dataların kullanılmasıyla PAH'ların ve kanserojen potansiyellerinin ileriki zamanlar için tahmin edilebileceğini göstermiştir. Kullanılan modellerin uygulanabilirliğinin test edilmesi amacıyla, Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyoduna ait data kullanılarak PM_{2.5}-PAH ve PM_{2.5}-BaPE konsantrasyonları tahmin edilmiş ve ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılmıştır. Ocak-Nisan 2008 örnekleme periyodunda ölçülen ve modellerle tahmin edilen PM_{2.5}-PAH ve PM_{2.5}-BaPE konsantrasyonları arasındaki ilişkilerin kuvvetini gösteren R² değerleri sırasıyla 0,8422 ve 0,7387 olarak bulunmuştur. Elde edilen yüksek R² değerleri, önerilen modellerin Zonguldak gibi ısınma amacıyla kömür kullanılan bölgelerde meteorolojik parametreler ve kütle konsantrasyonları kullanılarak atmosferik PAH konsantrasyonlarının tahmin edilmesinde uygulanabileceğini göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar, Zonguldak atmosferindeki bu kirleticilerin azaltılması için gerekli tedbirlerin alınmasının, çevre ve insan sağığı bakımından büyük önem taşıdığını ortaya koymaktadır. Ayrıca bölgedeki kirlilik ve solunum yolu şikayetlerinin ilişkilerinin araştırılması da halk sağığı ve gerekli tedbirlerin alınması bakımından önemlidir.

KAYNAKLAR

- Aikawa M, Hiraki T, Tamaki M, Kasahara M, Kondo A, Uno I, Mukai H, Shimizu A and Murano K** (2006) Field Survey of Trans-Boundary Air Pollution with High TimeResolution at Coastal Sites on the Sea of Japan During Winter in Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, 122:61–79.
- Akimoto Y, Aoki T, Nito S and Inouye Y** (1997) Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from MSW Incinerator Fly Ash. *Chemosphere*, 34:263-273.
- Akyüz M** (2008) Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry, *Atmospheric Environment*, 42:3809-3819.
- Albinet A, Garziandia E L, Budzinski H and Villenave E** (2006) Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography–mass spectrometry with negative ion chemical ionisation. *Journal of Chromatography A*, 1121:106–113.
- Armstrong B, Hutchinson E, Unwin J and Fletcher T** (2004) Lung Cancer Risk after Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review and Meta-Analysis. *Environmental Health Perspectives*, 112:970-978.
- Atkinson R and Arey J** (1994) Atmospheric Chemistry of Gas-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102:117-126.
- Aviles O A, Rodriguez L C, İllan F G, Gonzalez J Q and Rosario O** (2007) Optimization of a novel method for the organic chemical characterization of atmospheric aerosols based on microwave-assisted extraction combined with stir bar sorptive extraction. *Analytica Chimica Acta*, 597:273–281.
- Baek S O, Field R A, Goldstone M E, Kirk P W, Lester J N and Perry R** (1991) A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air and Soil Pollution*, 60:279-300.
- Bamford H A and Baker J E** (2003) Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment*, 37:2077–2091.
- Bamforth S M and Singleton I** (2005) Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80:723-736.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Banjoo D R and Nelson P K** (2005) Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1066:9–18.
- Bardouki H, Liakakou H, Economou C, Sciare J, Smolik J, Zdimal V, Eleftheriadis K, Lazaridis M, Dye C and Mihalopoulos N** (2003) Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmospheric Environment*, 37:195–208.
- Barrero M A, Grimalt J O and Canton L** (2006) Prediction of daily ozone concentration maxima in the urban atmosphere. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 80:67–76.
- Bixiong Y, Zhihuan Z and Ting M** (2006) Pollution sources identification of polycyclic aromatic hydrocarbons of soils in Tianjin area, China. *Chemosphere*, 64:525–534.
- Boer J and Law R J** (2003) Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1000:223–251.
- Boffetta P, Jourenkova N and Gustavsson P** (1997) Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes and Control*, 8:444–472.
- Bogo H, Otero M, Castro P, Ozafran M J, Kreiner A, Calvo E J and Negri R M** (2003) Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment*, 37:1135–1147.
- Bohlin P, Jones K C, Tovalin H and Strandberg B** (2008) Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment*, 42:7234–7241.
- Boonyatumanond R, Murakami M, Wattayakorn G, Togo A and Takada H** (2007) Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand. *Science of the Total Environment*, 384:420–432.
- Boström C E, Gerde P, Hanberg A, Jernström B, Johansson C, Kyrklund T, Rannug A, Törnqvist M, Victorin K and Westerholm R** (2002) Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. *Environmental Health Perspectives*, 110:451–488.
- Boubel R W, Fox D L, Turner D B and Stern A C** (2008) *Fundamentals of Air Pollution*, Fourth edition, Academic press, USA.
- Bourotte C, Forti M C, Taniguchi S, Bicego M C and Lotufo P A** (2005) A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39:3799–811.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bozlaker A, Muezzinoglu A and Odabasi M** (2008) Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153:1093-1102.
- Brooks L R, Hughes T J, Claxton L D, Austern B, Brenner R and Kremer F** (1998) Bioassay-Directed Fractionation and Chemical Identification of Mutagens in Bioremediated Soils. *Environmental Health Perspectives*, 106:1435-1440.
- Brown L E, Trought K R, Bailey C I and Clemons J H** (2005) 2,3,7,8-TCDD equivalence and mutagenic activity associated with PM₁₀ from three urban locations in New Zealand. *The Science of the Total Environment*, 349:161–74.
- Brunelli U, Piazza V, Pignato L, Sorbello F and Vitabile S** (2007) Two-days ahead prediction of daily maximum concentrations of SO₂, O₃, PM₁₀, NO₂, CO in the urban area of Palermo, Italy. *Atmospheric Environment*, 41:2967–2995.
- Busetti F, Heitz A, Cuomob M, Badoer S and Traverso P** (2006) Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. *Journal of Chromatography A*, 1102:104–115.
- Callen M S, Cruz M T, Lopez J M, Murillo R, Navarro M V and Mastral A M** (2008) Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, 73:1357-1365.
- Cao J J, Lee S C, Ho K F, Zou S C, Fung K, Li Y, Watson J G and Chow J C** (2004) Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China. *Atmospheric Environment*, 38:4447–4456.
- Capelo J L, Galesio M M, Felisberto G M, Vaz C and Pessoa J C** (2005) Micro-focused ultrasonic solid–liquid extraction (μFUSLE) combined with HPLC and fluorescence detection for PAHs determination in sediments: optimization and linking with the analytical minimalism concept. *Talanta*, 66:1272-1280.
- Cecinato A, Marino F, Filippo P D, Lepore L and Possanzini M** (1999) Distribution of *n*-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A*, 846:255–264.
- Cerniglia C E** (1992) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation*, 3; 351-368.
- Chaloulakou A, Kassomenos P, Spyrellis N, Demokritou P and Koutrakis P** (2003) Measurements of PM₁₀ and PM_{2.5} particle concentrations in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, 37:649–660.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chan L Y and Kwok W S** (2001) Roadside suspended particulates at heavily trafficked urban sites of Hong Kong-Seasonal variation and dependence on meteorological conditions. *Atmospheric Environment*, 35:3177-3182.
- Chan C Y, Xu X D, Li Y S, Wong K H, Ding G A, Chan L Y and Cheng X H** (2005) Characteristics of vertical profiles and sources of PM_{2.5}, PM₁₀ and carbonaceous species in Beijing. *Atmospheric Environment*, 39:5113–5124.
- Chan C K and Yao X** (2008) Air pollution in mega cities in China. *Atmospheric Environment*, 42:1–42.
- Chang K F, Fang G C, Chen J C and Wu Y S** (2006) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004. *Environmental Pollution*, 142:388-396.
- Charron A and Harrison R M** (2005) Fine (PM_{2.5}) and coarse (PM_{2.5-10}) particulate matter on a heavily trafficked London Highway: Sources and processes. *Environmental Science and Technology*, 39: 7768-7776.
- Chen B H, Wang C Y and Chiu C P** (1996) Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44:2244-2251.
- Chuersuwan N, Nimrat S, Lekphet S and Kerdkumrai T** (2008) Levels and major sources of PM_{2.5} and PM₁₀ in Bangkok Metropolitan Region. *Environment International*, 34:671-677.
- Cincinelli A, Bubba M D, Martellini T, Gambaro A and Lepri L** (2007) Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere*, 68:472–478.
- Cindoruk S S and Taşdemir Y** (2007) Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, 85:300-309.
- ÇOB** (2007) T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Zonguldak Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Zonguldak İl Çevre Durum Raporu. s. 139.
- Cohen A J, Anderson H R, Ostra B, Pandey K D, Krzyzanowski M, Künzli N, Gutschmidt K, Pope A, Romieu I, Samet J M and Smith K** (2005) The global burden of disease due to outdoor air pollution. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 68:1-7.
- Cortes D R, Basu I, Sweet C W, Brice K A, Hoff R M and Hites R A** (1998) Temporal Trends in Gas-Phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 32;1920-1927.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Cortes D R, Basu I, Sweet C W and Hites R A** (2000) Temporal Trends in and Influence of Wind on PAH Concentrations Measured near the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 34:356-360.
- Cotham W E and Bidleman T F** (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 29:2782-2789.
- Criado A, Cardenas S, Gallego M and Valcarcel M** (2004) Direct automatic screening of soils for polycyclic aromatic hydrocarbons based on microwave-assisted extraction/fluorescence detection and on-line liquid chromatographic confirmation. *Journal of Chromatography A*, 1050:111–118.
- Crimmins B S, Joel E and 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.
- Culp S J, Gaylor D W, Sheldon W G, Goldstein L S and Beland F A** (1998) A comparison of the tumors induced by coal tar and benzo[*a*]pyrene in a 2-year bioassay. *Carcinogenesis*, 19:117–124.
- Currado G M and Harrad S** (2000) Factors Influencing Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 34:78-82.
- Curtis L, Rea W, Smith-Willis P, Fenyves E and Pan Y** (2006) Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International*, 32:815–830.
- Danyi S, Brose F, Brasseur C, Schneider Y J, Larondelle Y, Pussemier L, Robbens J, Saeger S D, Maghuin-Rogister G and Scippo M L** (2009) Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. *Analytica Chimica Acta*, 633:293-299.
- Dean J R** (2003) *Methods for Environmental Trace Analysis*, John Wiley and Sons Ltd., UK.
- Delhomme O, Millet M and Herckes P** (2008) Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, 74:703–710.
- Dimashki M, Harrad S and Harrison R M** (2000) Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment*, 34:2459-2469.
- Ding X, Wang X M, Xie Z Q, Xiang C H, Mai B X, Sun L G, Zheng M, Sheng G Y, Fu J M and Pöschl U** (2007) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification. *Atmospheric Environment*, 41:2061–2072.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Domeno C, Blasco M, Sanchez C and Nerin C** (2006) A fast extraction technique for extracting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from lichens samples used as biomonitors of air pollution: Dynamic sonication versus other methods. *Analytica Chimica Acta*, 569:103-112.
- EPA** (1993) *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. EPA/600/R-93/089. United States Environmental Protection Agency.
- EPA/625/R-96/010b** (1999) Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati.
- Esen F, Taşdemir Y and Vardar N** (2008) Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 88:243–255.
- Eskilsson C S and Björklund E** (2000) Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902:227-250.
- Fang G C, Chang C N, Wu Y S, Lu S C, Fu P P C, Chang S C, Cheng C D and Yuen W H** (2002) Concentration of atmospheric particulates during a dust storm period in central Taiwan, Taichung. *The Science of the Total Environment*, 287:141-145.
- Fang G C, Wu Y S, Chen M H, Ho T T, Huang S H and Rau J Y** (2004a) Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. *Atmospheric Environment*, 38:3385–3391.
- Fang G C, Chang K F, Lu C and Bai H** (2004b) Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at Urban, Industry Park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichung. *Chemosphere*, 55:787–796.
- Fang G C, Wu Y S, Chen J C, Fu P P C, Chang C N, Ho T T and Chen M H** (2005) Characteristic study of polycyclic aromatic hydrocarbons for fine and coarse particulates at Pastureland near Industrial Park sampling site of central Taiwan. *Chemosphere*, 60:427-433.
- Fang G C, Wu Y S, Chang C N and Ho T T** (2006a) A study of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and source identifications by methods of diagnostic ratio and principal component analysis at Taichung chemical Harbor near Taiwan Strait. *Chemosphere*, 64:1233–1242.
- Fang G C, Wu Y S, Chen J C, Chang C N and Ho T T** (2006b) Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004–2005. *Science of the Total Environment*, 366:729–738.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Feilberg A, Poulsen M W B, Nielsen T and Skov H** (2001) Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmospheric Environment* 35:353-366.
- Fernandez P, Grifoll M, Solanas A M, Bayona J M and Albaiges J** (1992) Bioassay-Directed Chemical Analysis of Genotoxic Components in Coastal Sediments. *Environmental Science and Technology*, 26:817-829.
- Fernandez P, Grimalt J O and Vilanova R M** (2002) Atmospheric Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in High Mountain Regions of Europe. *Environmental Science and Technology*, 36:1162-1168.
- Filipkowska A, Lubecki L and Kwalewska G** (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Analytica Chimica Acta*, 547:243–254.
- Fuoco R, Giannarelli S, Onor M, Ceccarini A and Carli V** (2005) Optimized cleanup methods of organic extracts for the determination of organic pollutants in biological samples. *Microchemical Journal*, 79:69–76.
- Gaga E O** (2004) Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara. PhD Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- Galindo N, Nicolas J F, Yubero, E, Caballero S, Pastor C and Crespo J** (2008) Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean coast. *Atmospheric Research*, 88:305–313.
- Gambaro A, Manodori L, Moret I, Capodaglio G and Cescon P** (2004) Transport of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Venice Lagoon. *Environmental Science and Technology*, 38:5357-5364.
- Garrett R M, Pickering I J, Hait C E and Prince C E** (1998) Photooxidation of Crude Oils. *Environmental Science and Technology*, 32;3719-3723.
- Gehrig R, Buchmann B** (2003) Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM10 and PM2.5 concentrations based on long-term Swiss monitoring data. *Atmospheric Environment*, 37:2571–2580.
- Gigliotti C L, Dachs J, Nelson E D, Brunciak P A and Eisenreich S J** (2000) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the New Jersey Coastal Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34:3547-3554.
- Gigliotti C L, Totten L A, Offenber J H, Dachs J, Reinfelder J R, Nelson E D, Glenn IV T R and Eisenreich S J** (2005) Atmospheric Concentrations and Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Mid-Atlantic East Coast Region. *Environmental Science and Technology*, 39:5550-5559.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gobbi G P, Barnaba F and Ammannato L** (2007) Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM₁₀ record of Rome, Italy. *Atmospheric Environment*, 41:261-275.
- Gomiscek B, Hauck H, Stoper S, Preining O** (2004) Spatial and temporal variations of PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀ and particle number concentration during the AUPHEP-project. *Atmospheric Environment*, 38:3917–3934.
- Goss K U and Schwarzenbach R P** (1998) Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants. *Environmental Science and Technology*, 32:2025-2032.
- Goyal P, Chan A T and Jaiswal N** (2006) Statistical models for the prediction of respirable suspended particulate matter in urban cities. *Atmospheric Environment*, 40:2068–2077.
- Griffin R D** (2007) *Principles of air quality management*, second edition, CRC press, Taylor and Francis Group, USA.
- Guo H, Lee S C, Ho K F, Wang X M and Zou S C** (2003) Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37:5307–5317.
- Hale R C and Aneiro K M** (1997) Determination of coal tar and creosote constituents in the aquatic environment. *Journal of Chromatography A*, 774:79-95.
- Halsall C J, Coleman P J, Davis B J, Burnett V, Waterhouse K S, Harding-Jones P and Jones K C** (1994) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K. Urban Air. *Environmental Science Technology*, 28:2380-2386.
- Harrad S, Hassoun S, Romero M S C and Harrison R M** (2003) Characterisation and source attribution of the semi-volatile organic content of atmospheric particles and associated vapour phase in Birmingham, UK. *Atmospheric Environment*, 37:4985–4991.
- Harrison R M, Simith D J T and Luhana L** (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology*, 30:825-832.
- Harrison R M, Deacon A R, Jones M R and Appleby R S** (1997) Sources and processes affecting concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in Birmingham (UK). *Atmospheric Environment*, 31:4103-4117.
- Harrison R M and Yin J** (2000) Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of the Total Environment*, 249:85-101.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Harrison R M, Yin J, Mark D, Stedman J, Appleby R S, Booker J and Moorcroft S** (2001) Studies of the coarse particle (2.5-10 μm) component in UK urban atmospheres. *Atmospheric Environment*, 35:3667-3679.
- Hauck H, Berner A, Frischer T, Gomiscek B, Kundi M, Neuberger M, Puxbaum H, Preining O and AUPHEP-Team** (2004) AUPHEP—Austrian Project on Health Effects of Particulates-general overview. *Atmospheric Environment*, 38:3905-3915.
- Hawthorne S B, Grabanski C B, Martin E and Miller D J** (2000) Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A*, 892:421–433.
- Hewitt C N and Jackson A V** (2003) *Handbook of Atmospheric Science*, Blackwell Publishing, UK, pp. 228-238.
- Hien P D, Bac V T, Tham H C, Nhan D D and Vinh L D** (2002) Influence of meteorological conditions on PM_{2.5} and PM_{2.5-10} concentrations during the monsoon season in Hanoi, Vietnam. *Atmospheric Environment*, 36:3473–3484.
- Hien T T, Thanh L T, Kameda T, Takenaka N and Bandow H** (2007) Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Atmospheric Environment*, 41:1575-1586.
- Hillery B R, Basu I, Sweet C W and Hites R A** (1997) Temporal and Spatial Trends in a Long-Term Study of Gas-Phase PCB Concentrations near the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 31;1811-1816.
- Hoff R M, Brice K A and Halsall C J** (1998) Nonlinearity in the Slopes of Clausius–Clapeyron Plots for SVOCs. *Environmental Science and Technology*, 32;1793-1798.
- Holoubek I, Korinek P, Seda Z, Schneiderova E, Holoubkova I, Pacl A, Triska J, Cudlin P and Caslavsky J** (2000) The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. *Environmental Pollution*, 109:283-292.
- Horwitz W** (1982) Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. *Analytical Chemistry*, 54:67-76.
- Hussein T, Karppinen A, Kukkonen J, Harkönen J, Aalto P P, Hameri K, Kerminen K V and Kulmala M** (2006) Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 40:1427–1440.
- IARC** (1983) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; polynuclear aromatic compounds, Part 1, chemical, environmental and experimental data, Volume 32, Lyon, France.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- IARC** (1984a) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; polynuclear aromatic compounds, Part 2, Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes, Volume 33, Lyon, France.
- IARC** (1984b) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; polynuclear aromatic compounds, Part 3, Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding, Volume 34, Lyon, France.
- IARC** (1985) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Polynuclear Aromatic Compounds, Part 4, Bitumens, coal-tars and derived products, shale oils and soots, Vol. 35, IARC, Lyon, France.
- IARC** (1989a) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels, Vol. 45, IARC, Lyon, France.
- IARC** (1989b) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some Nitroarenes, Vol. 46, IARC, Lyon, France.
- IARC** (2002) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans; some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene, Volume 82, Lyon, France.
- Işıkdemir Ö** (2006) Investigation of 8-year-long composition record in the Eastern Mediterranean precipitation. Master Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- Itoh N, Aoyagi Y and Yarita T** (2006) Optimization of the dopant for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography/dopant-assisted atmospheric-pressure photoionization/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1131:285–288.
- Jang J K and Li A** (2001) Separation of PCBs and PAHs in Sediment samples using silica gel fractionation chromatography. *Chemosphere*, 44:1439-1445.
- Jaward F M, Zhang G, Nam J J, Sweetman A J, Obbard J P, Kobara Y and Jones K C** (2005) Passive air Sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environmental Science and Technology*, 39:8638-8645.
- Kamens R M, Guo Z, Fulcher J N and Bell D A** (1988) Influence of Humidity, Sunlight, and Temperature on the Daytime Decay of Polyaromatic Hydrocarbons on Atmospheric Soot Particles. *Environmental Science and Technology*, 22:103-108.
- Kampa M and Castanas E** (2008) Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151:362-367.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kanaly R A and Harayama S** (2000) Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. *Journal of Bacteriology*, 128:2059-2067.
- Karaca F** (2005a) Büyükçekmece bölgesine taşınan aerosollerdeki metal konsantrasyonlarının incelenmesi ve modellenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karaca F, Alagha O and Ertürk F** (2005b) Statistical characterization of atmospheric PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations at a non-impacted suburban site of Istanbul, Turkey. *Chemosphere*, 59:1183-1190.
- Karakaş S Y** (2000) Biomonitoring of Atmospheric Pollutants at Western Anatolia. PhD Thesis. Middle East Technical University, Ankara.
- Karakaş D, Olmez İ and Tuncel G** (2002) Application of Ion Chromatography, Nuclear and Spectrochemical Techniques for Trace and Major Element Determination in Seaside Aerosols. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82:705-720.
- Karthikeyan S, Balasubramanian R and See S W** (2006) Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. *Talanta*, 69:79–86.
- Kavouras I G, Lawrence J, Koutrakis P, Stephanou E G and Oyola P** (1999) Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33:4977–4986.
- Kawanaka Y, Matsumoto E, Wang N, Yun S J and Sakamoto K** (2008) Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42:7423-7428.
- Kelly J T, Chuang C C and Wexler A S** (2007) Influence of dust composition on cloud droplet formation. *Atmospheric Environment*, 41:2904-2916.
- Khalaf K** (2007) Faktör analizi ve bir uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kindap T, Unal A, Chen S H, Hu Y, Omdan M T and Karaca M** (2006) Long-range aerosol transport from Europe to Istanbul, Turkey. *Atmospheric Environment*, 40:3536–3547.
- Kirso U, Urb G, Laja M, Teinmaa E, Reinik J, Gebefügi I and Kettrup A** (2006) PAH in airborne particulate matter. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 26: 111–119.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Koçak M, Nimmo M, Kubilay N and Herut B** (2004) Spatio-temporal aerosol trace metal concentrations and sources in the Levantine Basin of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment* 38:2133–2144.
- Koçak M, Mihalopoulos N and Kubilay N** (2007) Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 41:7351-7368.
- Kolehmainen M, Martikainen H and Ruuskanen J** (2001) Neural networks and periodic components used in air quality forecasting. *Atmospheric Environment*, 35:815-825.
- Korfmacher W A, Wehry E L, Mamantov G and Natusch D F S** (1980) Resistance to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vapor-Adsorbed on Coal Fly Ash. *Environmental Science and Technology*, 14:1094-1099.
- Kulkarni P and Venkataraman C** (2000) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34:2785–2790.
- Kume K, Ohura T, Noda T, Amagai T and Fusaya M** (2007) Seasonal and spatial trends of suspended-particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Shizuoka, Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 144:513-521.
- Laden F, Neas L M, Dockery D W and Schwartz J** (2000) Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. *Environmental Health Perspectives*, 108:941-947.
- Larsen J C and Larsen P B** (1998) *Chemical carcinogens. In: Air Pollution and Health* (Hester RE, Harrison RM eds). Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, 33–56.
- Larsen R K and Baker J B** (2003) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environmental Science and Technology*, 37:1873–1881.
- Lee H K** (1995) Recent applications of gas and high-performance liquid chromatographic techniques to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Journal of Chromatography A*, 710:79-92.
- Lee H K** (2001) Modern techniques for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Handbook of Analytical Separations, Environmental analysis*, edited by Wolfgang Kleibrhmer. Vol. 3, p. 39-74.
- Lee R G M and Jones K C** (1999) The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location. *Environmental Science and Technology*, 33:705-712.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lee J Y, Kim Y P, Kang C H and Ghim Y S** (2006) Seasonal trend of particulate PAHs at Gosan, a background site in Korea between 2001 and 2002 and major factors affecting their levels. *Atmospheric Research*, 82:680–687.
- Li J, Zhang G, Li X D, Qi S H, Liu G Q and Peng X Z** (2006) Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of the Total Environment*, 355:145-155.
- Li Z, Sjodin A, Porter E N, Patterson D G, Needham L L, Lee S, Russell A G and Mulholland J A** (2009) Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta. *Atmospheric Environment*, 43:1043-1050.
- Lima A L C, Farrington J W and Reddy C M** (2005) Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment-A Review. *Environmental Forensics*, 6:109-131.
- Liu Y N, Tao S, Dou H, Zhang T W, Zhang X L and Dawson R** (2007) Exposure of traffic police to Polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing, China. *Chemosphere*, 66:1922–1928.
- Lobscheid A B, McKone T E and Vallero D A** (2007) Exploring relationships between outdoor air particulate-associated polycyclic aromatic hydrocarbon and PM_{2.5}: A case study of benzo(a)pyrene in California metropolitan regions. *Atmospheric Environment*, 41:5659–5672.
- Lodovici M, Venturini M, Marini E, Grechi D and Dolara P** (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere*, 50:377-382.
- Lohmann R, Northcott G L and Jones K C** (2000) Assessing the Contribution of Diffuse Domestic Burning as a Source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U.K. Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 34:2892-2899.
- Lohmann R, Corrigan B P, Howsam M, Jones K C and Ockenden W A** (2001) Further developments in the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers for persistent organic pollutants: Field application in a spatial survey of PCDD/Fs and PAHs. *Environmental Science and Technology*, 35:2576-2582.
- Lu H C and Chang T S** (2005) Meteorologically adjusted trends of daily maximum ozone concentrations in Taipei, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39:6491–6501.
- Lubbat I T** (2002) Chemical composition of trace/heavy metals and major ions over Ölüdeniz Region. Master Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Luque de Castro M D and Garcia-Ayuso L E** (1998) Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, 369:1-10.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lundstedt S** (2003) *Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes*, Umea University, SWEDEN, ISBN 91-7305-452-6.
- Ma Q, Hu M, Zhu T, Liu L and Dai M** (2005) Seawater, atmospheric dimethylsulfide and aerosol ions in the Pearl River Estuary and the adjacent northern South China Sea. *Journal of Sea Research*, 53:131-145.
- Mackay D, Shiu W Y, Ma K C and Lee S C** (2006) *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, Second Edition, CRC press, Taylor and Francis Group, USA.
- Madoulet A J, Abarnou A, Guellec A M L, Loizeau V and Leboulenger F** (2000) Validation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 886:153–173.
- Mallakin A, Dixon D G and Greenberg B M** (2000) Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, 40:1435-1441.
- Manahan S E** (1994) *Environmental Chemistry*, Sixth Edition, CRS press, Lewis Publishers, USA.
- Mandalakis M, Gustafsson Ö, Alsberg T, Egeback A L, Reddy C M, Xu L, Kalanova J, Holoubek I and Stephanou E G** (2005) Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three European background sites. *Environmental Science and Technology*, 39:2976–2982.
- Manoli E, Voutsas D and Samara V C** (2002) Chemical characterization and source identification apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36:949–961.
- Manoli E, Kouras A and Samara C** (2004) Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, 56:867–878.
- Mantis J, Chaloulakou A and Samara C** (2005) PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece. *Chemosphere*, 59:593–604.
- Marcazzan G M, Ceriani M, Valli G and Vecchi R** (2004) Composition, components and sources of fine aerosol fractions using multielemental EDXRF analysis. *X-Ray Spectrometry*, 33:267–272.
- Marchand N, Besombes J L, Chevron N, Masclet P, Aymoz G and Jaffrezo J L** (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4:1167–1181.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Marino F, Cecinato A and Siskos P A** (2000) Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. *Chemosphere*, 40:533-537.
- Martinis B S D, Okamoto R A, Kado N Y, Gundel L A and Carvalho L R F** (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 36:307–314.
- Marvin C H, Smith R W, Bryant D W and McCarry B E** (1999) Analysis of high-molecular-mass polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples using liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 863:13–24.
- Mastral A and Callen M** (2000) A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. *Environmental Science and Technology* 34:3051-3057.
- Miege C, Dugayb J and Hennion M C** (2003) Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 995:87–97.
- Mihalopoulos N, Kerminen V M, Kanakidou M, Berresheim H and Sciare J** (2007) Formation of particulate sulfur species (sulfate and methanesulfonate) during summer over the Eastern Mediterranean: A modelling approach. *Atmospheric Environment*, 41:6860–6871.
- Moreno E, Reza J and Trejo A** (2007) Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil using water under subcritical conditions. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 27:239–260.
- Moret S and Conte L S** (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *Journal of Chromatography A*, 882:245–253.
- Motelay-Massei A, Ollivon D, Garban B and Chevreuril M** (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmospheric Environment*, 37:3135–3146.
- Mumtaz M and George J** (1995) *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. U.S. Department of Health and Human Services. USA.
- Na K, Sawant A A, Song C and Cocker D R** (2004) Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. *Atmospheric Environment*, 38:1345-1355.
- Nemmar A, Hoet P, Vanquickenborne B, Dinsdale D, Thomeer M, Hoylaerts M F, Vanbilloen H, Mortelmans L and Nemery B** (2002) Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation*, 105:411-414.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nisbet I C T and LaGoy P K** (1992) Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290–300.
- Oanh N T K, Reutergardh L B, Dung N T, Yu M H, Yao W X and Co H X** (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the airborne particulate matter at a location 40km north of Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*, 34:4557-4563.
- Ockenden W A, Prest H F, Thomas G O, Sweetman A and Jones K C** (1998) Passive air sampling of PCBs: Field calculation of atmospheric Sampling rates by triolein-containing semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology*, 32:1538-1543.
- Ohura T, Amagai T, Sugiyama T, Fusaya M and Matsushita H** (2004) Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan. *Atmospheric Environonment*, 38:2045-2054.
- O'Keefe P W, Miller J, Smith R, Connor S, Clayton W and Storm R** (1997) Separation of extracts from biological tissues into polycyclic aromatic hydrocarbon, polychlorinated biphenyl and polychlorinated dibenzo-p-dioxin/polychlorinated dibenzofuran fractions prior to analysis. *Journal of Chromatography A*, 771:169-179.
- Omar N Y M J, Abas M R B, Ketuly K A and Tahir N M** (2002) Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM-10) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*, 36:247–254.
- Ostro B D, Hurley S and Lipsett M J** (1999) Air Pollution and Daily Mortality in the CoachellaValley, California: A Study of PM10 Dominated by Coarse Particles. *Environmental Research Section A*, 81: 231-238.
- Ostro B, Broadwin R, Green S, Feng W Y and Lipsett M** (2006) Fine Particulate Air Pollution and Mortality in Nine California Counties: Results from CALFINE. *Environmental Health Perspectives*, 114;29-33.
- Ostro B, Feng W Y, Broadwin R, Green S and Lipsett M** (2007) The Effects of Components of Fine Particulate Air Pollution on Mortality in California: Results from CALFINE. *Environmental Health Perspectives*, 115;13-19.
- Ötvös E, Kozak I O, Fekete J, Sharma V K and Tuba Z** (2004) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. *Science of the Total Environment*, 330 (2004) 89–99.
- Özdamar K** (2004) *Paket Programlar ile İstatistiksel Veri Analizi*. 5. baskı, Kaan Kitapevi, Eskişehir, s. 235-278.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Pankow J F** (1987) Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 21:2275-2283.
- Pankow J F and Bidleman T F** (1992) Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment*, 26A:1071-1080.
- Pankow J F** (1994) An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28:185-188.
- Panther B C, Hooper M A and Tapper N J A** (1999) A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment*, 33:4087-4099.
- Papageorgopoulou A, Manoli E, Touloumi E and Samara C** (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants. *Chemosphere*, 39:2183-99.
- Park J S, Wade T L and Sweet S** (2001) Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 35:3241-3249.
- Park S S, Kim Y J and Fung K** (2002a) PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea. *Atmospheric Environment*, 36:1287-1297.
- Park S S, Kim Y J and Kang C H** (2002b) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36:2917-2924.
- Paasivirta J, Sinkkonen S, Mikkelsen P, Rantio T and Wania F** (1999) Estimation of vapor pressures, solubilities and Henry's Law Constants of selected persistent organic pollutants as functions of temperature. *Chemosphere*, 39:811-832.
- Pekey B** (2004) İzmit Körfezi Yaş ve Kuru Çökeltme Örneklerinde Polisiklik aromatik Hidrokarbonlar: Kaynakları, Seviye Tespiti ve Zamana Göre Değişimleri. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Pekey B, Karakaş D and Ayberk S** (2007) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to İzmit Bay, Turkey. *Chemosphere*, 67:537-547.
- Perez N, Pey J, Querol X, Alastuey A, Lopez J M and Viana M** (2008) Partitioning of major and trace components in PM₁₀-PM_{2.5}-PM₁ at an urban site in Southern Europe. *Atmospheric Environment*, 42:1677-1691.
- Pickering R W** (1999) A toxicological review of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cutaneous and Ocular Toxicology*, 18:101-135.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Pino V, Ayala J H, Afonso A M and Gonzalez V** (2001) Ultrasonic micellar extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments. *Talanta*, 54:15–23.
- Pio C A, Alves C A and Duarte A C** (2001) Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment*, 35:1365–1375.
- Poster D L and Baker J E** (1996) Influence of Submicron Particles on Hydrophobic Organic Contaminants in Precipitation. 2. Scavenging of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Rain *Environmental Science Technology*, 30:349–354.
- Poster D L, Schantz M M, Sander L C and Wise S A** (2006) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386:859–881.
- Possanzini M, Palo V D, Gigliucci P, Sciano M C T and Cecinato A** (2004) Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method. *Atmospheric Environment*, 38:1727–1734.
- Prevedouros K, Lunden E B, Halsall C J, Jones K C, Lee R G M and Sweetman A J** (2004) Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations: evidence and implications. *Environmental Pollution*, 128:17–27.
- Querol X, Alastuey A, Ruiz C R, Artinano B, Hansson H C, Harrison R M, Buringh E, Brink H N, Lutz M, Bruckmann P, Straehl P and Schneider J** (2004) Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment*, 38:6547–6555.
- Rajput N and Lakhani A** (2008) Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial site in India. *Environmental monitoring and assessment*, DOI 10.1007/s10661-008-0229-2.
- Ravindra K, Bencs L, Wauters E, Hoog J, Deutsch F, Roekens E, Bleux N, Berghmans P and Grieken R V** (2006) Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40:771–785.
- Ravindra K, Sokhi R and Grieken R V** (2008) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42:2895–2921.
- Rehwagen M, Müller A, Massolo L, Herbarth O and Ronco A** (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment*, 348:199–210.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Richter B E, Jones B A, Ezzell J L, Porter N L, Avdalovic N and Pohl C** (1996) Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation. *Analytical Chemistry*, 68:1033-1039.
- Rivas F J, Beltran F J and Acedo B** (2000) Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. *Journal of Hazardous Materials* B75:89-98.
- Rothermich M, Hayes L and Lovley D** (2002) Anaerobic, sulfate dependent degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum contaminated harbor sediment. *Environmental Science and Technology*, 36:4811-4817.
- Sahu S K, Pandit G G and Sadasivan S** (2004) Precipitation scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Science of the Total Environment*, 318:245-249.
- Sakai R, Siegmann H C, Sato H and Voorhees A S** (2002) Particulate Matter and Particle-Attached Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Tokyo Measured with Personal Monitors. *Environmental Research Section A*. 89:66-71.
- Samet J M, Dominici F, Curriero F C, Coursac I and Zeger S L** (2000) Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987-1994. *The New England Journal of Medicine*, 343:1742-1749.
- Santos F J and Galceran M T** (2002) The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in analytical chemistry*, 21:672-685.
- Seinfeld J H and Pandis S N** (2006) *Atmospheric Chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change*. Second Edition, Wiley Interscience Publication, USA.
- Schauer C, Niessner R and Pöschl U** (2003) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends, Chemical Degradation, and Sampling Artifacts. *Environmental Science and Technology*, 37:2861-2868.
- Schneider M, Stieglitz L, Will R and Zwick G** (1998) Formation of polychlorinated naphthalenes on fly ash. *Chemosphere*, 37:2055-2070.
- Schwartz J, Dockery D W and Neas L M** (1996) Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air and Waste Management Association*, 46:2-14.
- Sharma H, Jain V K and Khan Z H** (2007) Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. *Chemosphere*, 66:302-310.
- Sheu H L, Lee W J, Lin S J, Fang G C, Chang H C and You W C** (1997) Particle-bound PAH content in ambient air. *Environmental Pollution*, 96:369-382.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shi J P and Harrison R M** (1997) Regression modelling of hourly NO_x and NO₂ concentrations in urban air in London. *Atmospheric Environment*, 31:4081-4094.
- Sienra M R, Rosazza N G and Prendez M** (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75:267-281.
- Sillanpaa M, Frey A, Hillamo R, Pennanen A S and Salonen R O** (2005) Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:2869-2879.
- Simcik M F, Franz T P, Zhang H and Eisenreich S J** (1998) Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 32:251-257.
- Simcik M F, Eisenreich S J and Lioy P J** (1999) Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33:5071-5079.
- Sitaras I E, Bakeas E B and Siskos P A** (2004) Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. *Science of the Total Environment*, 327:249-264.
- Sofuoglu A, Odabasi M, Tasdemir Y, Khalili N R and Holsen T M** (2001) Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment*, 35:6503-6510.
- Sousa S I V, Martins F G, Pereira M C and Alvim-Ferraz M C M** (2006) Prediction of ozone concentrations in Oporto city with statistical approaches. *Chemosphere*, 64:1141-1149.
- Söderström H, Hajslova J, Kocourek V, Siegmund B, Kocan A, Obiedzinski M W, Tysklind M and Bergqvist P A** (2005) PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. *Atmospheric Environment*, 39:1627-1640.
- Stowers S J and Anderson M W** (1985) Formation and persistence of benzo[a]pyrene metabolite-DNA adducts. *Environmental Health Perspectives*, 62:31-39.
- Stracquadanio M, Apollo G and Trombini C** (2007) A Study of PM_{2.5} and PM_{2.5}-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Urban Site in the Po Valley (Bologna, Italy). *Water, Air and Soil Pollution*, 179:227-237.
- Sun Y, Zhuang G, Wang Y, Han L, Guo J, Dan M, Zhang W, Wang Z and Hao Z** (2004) The air-borne particulate pollution in Beijing-concentration, composition, distribution and sources. *Atmospheric Environment*, 38, 5991-6004.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sun J and Ariya P A** (2006) Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmospheric Environment*, 40:795-820.
- Swaen G M H, Slangen J J M, Volovics A, Hayes R B, Scheffers T and Sturmans F** (1991) Mortality of coke plant workers in the Netherlands. *British Journal of Industrial Medicine*, 48:130-135.
- Takahashi K, Minoura H and Sakamoto K** (2008) Chemical composition of atmospheric aerosols in the general environment and around a trunk road in the Tokyo metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 42:113–125.
- Takino M, Daishima S, Yamaguchi K and Nakahara T** (2001) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry using silver nitrate as a post-column reagent. *Journal of Chromatography A*, 928:53–61.
- Tang N, Hattori T, Taga R, Igarashi K, Yang X, Tamura K, Kakimoto H, Mishukov V F, Toriba A, Kizu R and Hayakawa K** (2005) Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. *Atmospheric Environment*, 39:5817–5826.
- Tasdemir Y and Esen F** (2007) Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric research*, 84:1-12.
- Taverniers I, Loose M D and Bockstaele E V** (2004) Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*, 23:535-552.
- Tavares Jr M, Pinto J P, Souza A L, Scarminio I S and Solci M C** (2004) Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmospheric Environment*, 38:5039–5044.
- Tecer L H, Süren P, Alagha O, Karaca F and Tuncel G** (2008) Effect of Meteorological Parameters on Fine and Coarse Particulate Matter Mass Concentration in a Coal-Mining Area in Zonguldak, Turkey. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 58:543-552.
- Tsai P J, Shih T S, Chen H L, Lee W J, Lai C H and Liou S H** (2004) Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers. *Atmospheric Environment*, 38:333–43.
- Tsai Y I** (2005) Atmospheric visibility trends in an urban area in Taiwan 1961–2003, *Atmospheric Environment*, 39:5555–5567.
- Tsai Y I and Chen C L** (2006) Atmospheric aerosol composition and source apportionments to aerosol in southern Taiwan. *Atmospheric Environment* 40:4751-4763.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tsapakis M and Stephanou EG** (2005) Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, 133:147–156.
- Tsapakis M and Stephanou EG** (2005b) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of the Eastern Mediterranean. *Environmental Science and Technology*, 39:6584-6590.
- Turalioğlu F S, Nuhoglu A and Bayraktar H** (2005) Impacts of some meteorological parameters on SO₂ and TSP concentrations in Erzurum, Turkey. *Chemosphere*, 59:1633–1642.
- Turpin B J, Saxena P and Andrews E** (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment*, 34:2983-3013.
- Umbuzeiro G A, Franco A, Martins M H, Kummrow F, Carvalho L, Schmeiser H H, Leykauf J, Stiborova M and Claxton L D** (2008) Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from Sao Paulo, Brazil. *Mutation Research*, 652:72–80.
- Vania F, Shen L, Lei Y D, Teixeira C and Muir D C G** (2003) Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 37:1352-1359.
- Vardar N, Tasdemir Y, Odabasi M and Noll K E** (2004) Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327:163–174.
- Vasilakos C, Levi N, Maggos T, Hatzianestis J, Michopoulos J and Helmis C** (2007) Gas–particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 140:45–51.
- Viana M, Querol X, Alastuey A, Gangoiti G and Menendez M** (2003) PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment*, 37:2879–2891.
- Viana M, Perez C, Querol X, Alastuey A, Nickovic S and Baldasano J M** (2005) Spatial and temporal variability of PM levels and composition in a complex summer atmospheric scenario in Barcelona (NE Spain). *Atmospheric Environment*, 39:5343-5361.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Villar P, Callejon M, Alonso E, Jimenez J C and Guiraum A** (2004) Optimization and validation of a new method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography after microwave assisted extraction. *Analytica Chimica Acta*, 524:295–304.
- Vione D, Barra S, Gennaro G D, Rienzo M D, Gilardoni S, Perrone M G and Pozzoli L** (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. *Annali di Chimica*, 94:257-268
- Vo-Dinh T, Fetzer J and Campiglia A D** (1998) Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. *Talanta*, 47:943–969.
- Volckens J and Leith D** (2003) Comparison of methods for measuring gas-particle partitioning of semivolatile compounds. *Atmospheric Environment*, 37:3177–3188.
- Voutsas D, Terzi H, Muller L, Samara C and Kouimtzis T** (2004) Profile analysis of organic micropollutants in the environment of a coal burning area, NW Greece. *Chemosphere*, 55:595–604.
- Vu-Duc T, Huynh C K and Boiteux P** (1995) Performance of a Chromatographic Procedure used in the Certification of Reference Material for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludge. *Mikrochimica Acta*, 120:271-280.
- Wang G, Huang L, Zhao X, Niu H and Dai Z** (2006) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmospheric Research*, 81:54–66.
- Wang X, Cheng H, Xu X, Zhuang G and Zhao C** (2008) A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in Beijing: Assessment of energy structure conversion. *Journal of Hazardous Materials*, 157:47–56.
- Wania F, Haugen J E, Lei Y D and Mackay D** (1998) Temperature Dependence of Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds. *Environmental Science and Technology*, 32:1013-1021.
- Wania F, Shen L, Lei Y D, Teixeira C and Muir D C G** (2003) Development and Calibration of a resin-based passive Sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 37:1352-1359.
- Wauters E, Caeter P V, Desmet G, David F, Devos C and Sandra P** (2008) Improved accuracy in the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air using 24 h sampling on a mixed bed followed by thermal desorption capillary gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1190:286–293.
- Wei Y L** (1996) Distribution study of priority pollutant PAHs from a laboratory aluminum-can chip smelting furnace. *Jornal of Hazardous Materials*, 49:267-280.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Weyand E H, Chen Y C, Wu Y, Koganti A, Dunsford H A and Rodriguez L V (1995)** Differences in the tumorigenic activity of a pure hydrocarbon and a complex mixture following ingestion: benzo[a]pyrene vs manufactured gas plant residue. *Chemical Research in Toxicology*, 8:949–954.
- Whitby K T (1978)** The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12:135-159.
- WHO (1998)** Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202. Geneva, World Health Organization.
- Williamson K S, Petty J D, Huckins J N, Lebo J A and Kaiser E M (2002)** HPLC-PFD determination of priority pollutant PAHs in water, sediment, and semipermeable membrane devices. *Chemosphere*, 49:703–715.
- Witt M, Baker A R and Jickells T D (2006)** Atmospheric trace metals over the Atlantic and South Indian Oceans: Investigation of metal concentrations and lead isotope ratios in coastal and remote marine aerosols. *Atmospheric Environment*, 40:5435-5451.
- Wolska L (2002)** Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *Journal of Chromatography A*, 959:173–180.
- Wojas B and Almquist C (2007)** Mass concentrations and metals speciation of PM_{2.5}, PM₁₀, and total suspended solids in Oxford, Ohio and comparison with those from metropolitan sites in the Greater Cincinnati region. *Atmospheric Environment*, 41:9064-9078.
- Wu S P, Tao S, Zhang Z H, Lan T and Zuo Q (2007)** Characterization of TSP-bound n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons at rural and urban sites of Tianjin, China. *Environmental Pollution*, 147:203–210.
- Xu D, Dan M, Song Y, Chai Z and Zhuang G (2005)** Concentration characteristics of extractable organohalogens in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 39:4119-4128.
- Yamasaki H, Kuwata K and Miyamoto H (1982)** Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 16:189-194.
- Yang H H, Tsai C H, Chao M R, Su Y L and Chien S M (2006)** Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. *Atmospheric Environment*, 40:1266-1274.
- Yatkin S and Bayram A (2008)** Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} using positive matrix factorization and chemical mass balance in Izmir, Turkey. *Science of the Total Environment*, 390:109–123.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Yeo H G, Choi M, Chun M Y, Kim T W, Cho K C and Sunwoo Y** (2004) Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea. *Science of the Total Environment*, 324:261–270.
- Yeşilyurt C and Akcan N** (2001) *Hava kalitesi izleme metodolojileri ve örneklem kriterleri*. T.C. Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, Ankara.
- Yin J and Harrison R M** (2008) Pragmatic mass closure study for PM_{1.0}, PM_{2.5} and PM₁₀ at roadside, urban background and rural sites. *Atmospheric Environment*, 42:980-988.
- Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, Mitchell R H, Goyette D and Sylvestre S** (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33:489–515.
- Yusa V, Quintas G, Pardo O, Pastor A and Guardia M** (2006) Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 69:807–815.
- Zencak Z, Klanova J, Holoubek I and Gustafsson Ö** (2007) Source apportionment of atmospheric PAHs in the Western Balkans by natural abundance radiocarbon analysis. *Environmental Science and Technology*, 41:3850–3855.
- Zhang D, Iwasaka Y, Matsuki A, Ueno K and Matsuzaki T** (2006) Coarse and accumulation mode particles associated with Asian dust in southwestern Japan. *Atmospheric Environment*, 40:1205-1215.
- Zhang C** (2007) *Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis*. John Wiley and Sons Ltd., USA.
- Zhou J, Wang T, Huang Y, Mao T and Zhong N** (2005) Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China. *Chemosphere*, 61:792–799.
- Zhuang H, Chan C K, Fang M and Wexler A S** (1999) Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 33:843-853.

ÖZGEÇMİŞ

Hasan ÇABUK, 1978 yılında Trabzon'un Şalpazarı ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı ilçede tamamladı. 1995 yılında Giresun Anadolu Öğretmen Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'ne girdi. 1999 yılında mezun olduktan sonra 2000 yılında ZKÜ Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazandı. 2003 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl ZKÜ Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. 2000 yılından beri ZKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü
67100 Merkez/ZONGULDAK
Tel: (372) 257 4010/1409
Faks: (372) 257 4181
E-posta: hasancabuk@karaelmas.edu.tr
cabukhasan@hotmail.com