

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENTSEL ATMOSFERDE POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN GAZ
FAZINDA VE PARTİKÜL BOYUT DAĞILIMINDA İNCELENMESİ

GÜLSÜM SUMMAK

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. ARSLAN SARAL

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENTSEL ATMOSFERDE POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN GAZ
FAZINDA VE PARTİKÜL BOYUT DAĞILIMINDA İNCELENMESİ**

Gülsüm SUMMAK tarafından hazırlanan tez çalışması 04.12.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Arslan SARAL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Arslan SARAL

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ALP

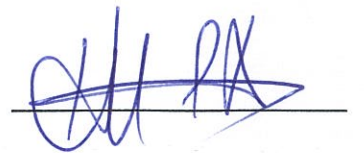
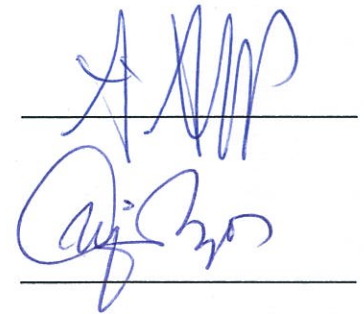
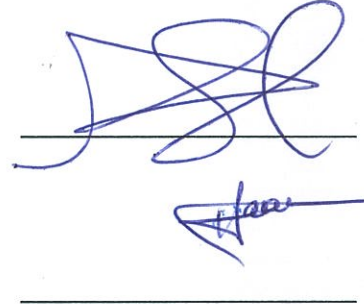
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Göksel DEMİR

Kırklareli Üniversitesi



Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 113Y538 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının hazırlanması sırasında, tüm aşamalarındaki yardımlarından dolayı, gösterdiği ilgi ve her türlü desteği sebebiyle tez danışmanım, sayın Doç. Dr. Arslan SARAL'a; doktora tez izleme komitesinde bulunan, bilgi ve tecrübeleriyle önemli katkıları bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Kadir ALP ve Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU'na; akademik çalışmalara ilk başladığım andan itibaren her daim beni destekleyen, yüksek lisans tez danışman hocalarımdan sayın Prof. Dr. Göksel DEMİR'e, doktora tez konumun belirlenmesi, laboratuvar çalışmaları aşamalarında her daim yardımcı olan, her zaman sorularıma cevap veren değerli arkadaşım Arş. Gör. Dr. S. Levent KUZU'ya, tezin en önemli ve yorucu kısımları olan ön işlemler kısmında birlikte çalıştığımız her türlü destek ve yardımı gördüğüm arkadaşlarım Çevre Müh. Hatice ÇOLTU'ya, Çevre Yük. Müh. Aigerim KİSTAUBAYEVA'ya, Çevre Yük. Müh. Nevrin ALTINKUM'a; ismi burada yer almayan, dolaylı ya da dolaysız olarak üzerimde emeği olan tüm hocalarıma, büyüklerime ve arkadaşlarıma; bunların yanında bugünlere gelmem konusunda maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anne ve babam başta olmak üzere geniş aileme, sonsuz sabır ve her türlü desteği için kıymetli eşim Makine Mühendisi M. Emre SUMMAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2015

Gülsüm SUMMAK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
POLİAROMATİK HİDROKARBONLAR	5
2.1 Genel Bilgiler	5
2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.3 Oluşum Mekanizması.....	7
2.4 Atmosferdeki Durumları	8
2.5 Kaynakları.....	9
2.6 PAH'ların Üretimi ve Kullanımı	10
2.7 Yasal Düzenlemeler ve Sınır Değerler	11
2.8 PAH'ların Potansiyel Sağlık Risklerinin Belirlenmesi	12
2.9 PAH Örneklenmesi ve Özellikleri	14
2.10 Ön İşlemler ve Analiz	17
2.11 Kalite Güvence- Kalite Kontrol	19
2.12 Gaz/Partikül Dağılım Modelleri.....	20
2.12.1 Junge-Pankow Modeli	21

2.12.2	log K _p -log P _L ⁰ Modeli.....	22
2.12.3	log K _p -log K _{OA} Modeli.....	23
2.13	PAH'ların Sıcaklığa Bağlı Olarak Gaz Fazında Bulunma Durumları (Clausius-Clapeyron denklemi).....	24
2.14	Toprak/Hava Geçişleri.....	25
2.15	PAH'lar ile ilgili Yapılan Çalışmalar	27
BÖLÜM 3		
MATERYAL VE METOT.....		37
3.1	Numune Bölgesi	37
3.2	Numune Alma	37
3.3	Ön İşlemlerin Gerçekleştirilmesi	40
3.4	Gaz Kromatografi Cihazında PAH'ların analizi	43
3.4.1	PAH Türlerinin Tayininde GC Cihazının Kalibrasyonu	44
3.4.2	Veri Kalite Kontrolü	44
BÖLÜM 4		
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA		46
4.1	Atmosferik PAH Konsantrasyonlarının İncelenmesi	46
4.1.1	Davutpaşa Bölgesi İçin Konsantrasyonların Değerlendirilmesi	46
4.1.2	Fenertepe Bölgesi (Arka plan bölge) için konsantrasyonların değerlendirilmesi	53
4.2	Atmosferik Konsantrasyonların Meteorolojik Verilerle İlişkilendirilmesi.	57
4.3	Gaz Partikül Dağılımları.....	64
4.3.1	Junge-Pankow Modeli.....	64
4.3.2	log K _p -log P _L ⁰ Modeli.....	66
4.3.3	log K _p -log K _{OA} Modeli	69
4.4	Clausius-Clapeyron denklemi uygulaması	70
4.5	Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi.....	74
4.6	Partikül Boyut Dağılımı	75
4.7	PAH'ların Toksikite Potansiyelinin Hesaplanması	84
4.8	PAH'ların Solunum Sistemi Üzerinde Birikmesi	87
4.9	PAH Sonuçlarının Sınır Değer ile Karşılaştırılması	92
4.10	PCA Analizi	93
4.11	Kaynak Tanımlama Oranları.....	101
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		103
KAYNAKLAR.....		112
EK-A		
ÖRNEK PAH ÖNİŞLEM METOTLARI VE GERİ KAZANIMLAR.....		124

EK-B

LOG K_p -LOG P_L^0 GRAFİKLERİ 125

EK-C

LOG K_p -LOG K_{OA} GRAFİKLERİ 131

EK-D

BASAMAKLI AYRIŞTIRICI PARTİKÜL VE PAH KONSANTRASYONLARI..... 137

EK-E

PAH TÜRLERİNE BAĞLI ÖLÇÜLEN VE BİRİKİM KONSANTRASYONLARI..... 140

ÖZGEÇMİŞ 142

SİMGE LİSTESİ

ϕ	Partikül/gaz dağılım katsayısı
ρ	Yoğunluk
P_L^0	Aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı
K_p	Gaz/partikül dağılım katsayısı
ζ	Aktivite katsayısı
α_{PM}	Partikül madde yüzey alanı
$\emptyset$	Fraksiyon
θ	Birim hacim hava başına partikül yüzey alanı
$\emptyset_{oc}$	Kuru bazda organik karbon
Koa	Oktanöl-hava dağılım katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

ACE	Asenaften (Acenaphthene)
ACY	Asenaftalen (Acenaphthylene)
AMAD	Activity Median Particle Diameter
AMTD	Activity Median Thermal Diameter
ANT	Antrasen (Anthracene)
BaA	Benzo(a)antrasen (Benzo(a)anthracene)
BaP	Benzo(a)piren (Benzo(a)pyrene)
BbF	Benzo(b)florenten (Benzo(b)fluoranthene)
BghiP	Benzo(g,h,i)perilen (Benzo(g,h,i)perylene)
BkF	Benzo(k)florenten (Benzo(k)fluoranthene)
CHR	Krisen (Chrysene)
DbA	Dibenzo(a,h)antrasen (Dibenzo(a,h)anthracene)
FLT	Florenten (Fluoranthene)
FL	Floren (Fluorene)
GC	Gaz Kromatografi
IcdP	Indeno[1,2,3-c,d]piren (Indeno[1,2,3-c,d]pyrene)
ICRP	International Comission on Radiological Protection
KOK	Kalıcı organik kirletici
LOD	Belirleme limiti
MLR	Çoklu doğrusal regresyon
MS	Kütle spektrometresi
NAP	Naftalin (Naphthalene)
OCP	Organoklorlu Pestisitler
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
PCA	Asal Bileşen Analizi
PCB	Poliklorlu Bifeniller
PHE	Fenantren (Phenanthrene)
PM	Partikül Madde
PUF	Poliüretan köpük (Gaz fazı)
PYR	Piren (Pyrene)
SVOC	Yarı Uçucu Organik Bileşikler
TSP	Toplam askıda partikül madde
US EPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 PAH'ların yapısal formülleri [13]	7
Şekil 3.1 Örnekleme bölgesi	38
Şekil 3.2 TSP cihazı örnekleme başlığı	38
Şekil 3.3 Basamaklı ayırıştırıcı filtre düzeneği	39
Şekil 3.4 PUF ekstraksiyonu.....	40
Şekil 3.5 Ultrasonik banyo düzeneğinde filtrelerin ekstraksiyonu	41
Şekil 3.6 Döner buharlaştırıcı	41
Şekil 3.7 Azot gazı ile solvent uçurma düzeneği.....	42
Şekil 3.8 Temizleme kolonları.....	43
Şekil 3.9 Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografi cihazı	44
Şekil 3.10 Basamaklı ayırıştırıcı geri kazanım değerleri	45
Şekil 3.11 TSP geri kazanım değerleri	45
Şekil 3.12 Gaz fazı geri kazanım değerler.....	45
Şekil 4.1 Zamana bağlı partikül ve gaz fazı PAH konsantrasyonları	48
Şekil 4.2 Atmosferik PAH konsantrasyonlarının partikül ve gaz fazı dağılımları	49
Şekil 4.3 PAH türlerinin partikül ve gaz fazında bulunma yüzdeleri	49
Şekil 4.4 Partikül ve gaz fazı mevsimsel dağılım.....	50
Şekil 4.5 Toplam asılı partikül ve bunlarda ölçülen PAH konsantrasyonları	51
Şekil 4.6 TSP ve gaz fazı PAH konsantrasyonları ve sıcaklık değişimi.....	54
Şekil 4.7 Toplam PAH ve partikül konsantrasyonları	55
Şekil 4.8 Davutpaşa-Fenertepe bölgeleri kütle konsantrasyonu karşılaştırma.....	56
Şekil 4.9 Davutpaşa-Fenertepe bölgeleri PAH konsantrasyonu karşılaştırma	56
Şekil 4.10 Davutpaşa-Fenertepe bölgeleri PAH türlerine göre karşılaştırma	57
Şekil 4.11 TSP fazında ölçülen ve tahmin edilen PAH konsantrasyonları	60
Şekil 4.12 TSP fazı PAH konsantrasyonlarının kirlilik gülleri	62
Şekil 4.13 Gaz fazı PAH konsantrasyonlarının kirlilik gülleri	63
Şekil 4.14 Ölçülen ve modellenen değerlerin karşılaştırılması	65
Şekil 4.15 Örnekleme günlerinden birine ait gaz/partikül dağılım grafiği	67
Şekil 4.16 Bir örnekleme gününe ait gaz/partikül dağılım grafiği	69
Şekil 4.17 Tüm PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması	71
Şekil 4.18 3 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması	72
Şekil 4.19 4 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması	72
Şekil 4.20 5 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması	73
Şekil 4.21 6 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması	73

Şekil 4.22	Basamaklı ayrıştırıcı çaplarına göre partikül tutulma verimleri	76
Şekil 4.23	Partikül boyut dağılımı	77
Şekil 4.24	Toplam PAH'ların partikül boyut dağılımı	78
Şekil 4.25	Halka sayılarına bağlı olarak partikül boyut dağılımları	79
Şekil 4.26	Halka sayılarına göre belirli boyut aralıklarındaki PAH konsantrasyonları ...	82
Şekil 4.27	PAH türlerinin ince ve kaba partikülde bulunma yüzdesi	84
Şekil 4.28	Solunan partiküllerin akciğerde birikim mekanizmaları [125],[126]	87
Şekil 4.29	İnsan solunum sistemi üzerinde fraksiyonel birikme yüzdeleri (normal burun solunumu yapan referans bir çalışan için, 1994 yılında ICRP modelinde) [127]	89
Şekil 4.30	Solunum sistemi bölgelerine göre birikme akıları	89
Şekil 4.31	Solunum sistemi üzerinde belirli PAH türlerinin bireysel birikim akıları	90
Şekil 4.32	Solunum sistemi üzerinde toplam birikim	91
Şekil 4.33	Toplam PAH konsantrasyonu için ölçülen ve birikim değerleri	92
Şekil 4.34	TSP'de bulunan Benzo(a)piren konsantrasyonları	92
Şekil 4.35	TSP için Temel Bileşen Analizi	94
Şekil 4.36	Gaz fazı için Temel Bileşen Analizi	96
Şekil 4.37	Basamaklı Ayrıştırıcı için Temel Bileşen Analizi	97
Şekil D.1	Partikül konsantrasyonları	137
Şekil D.2	PAH konsantrasyonları	138
Şekil E.1	3 µm için değerler	140
Şekil E.2	1.5 µm için değerler	140
Şekil E.3	0.95 µm için değerler	141
Şekil E.4	0.49 µm için değerler	141

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [7],[8]	6
Çizelge 2.2 Literatürde bulunan farklı TEF değerleri	14
Çizelge 2.3 Toplam PAH konsantrasyonları.....	36
Çizelge 4.1 Partikül ve gaz fazı PAH konsantrasyonları	47
Çizelge 4.2 Türkiye’de yapılan diğer çalışmalar ile sonuçlarımızın karşılaştırılması ..	52
Çizelge 4.3 Gaz fazı ve partiküllerdeki PAH konsantrasyonları	54
Çizelge 4.4 Örneklem süresince elde edilen meteorolojik parametreler	58
Çizelge 4.5 TSP fazı PAH konsantrasyonları ile meteoroloji verileri arasında korelasyon katsayıları.....	59
Çizelge 4.6 PAH türleri için KpxTSP değerleri	66
Çizelge 4.7 Diğer çalışmalardaki m _r ve b _r değerleri.....	68
Çizelge 4.8 Basamaklı ayrıştırıcı kesme çapları ve partikül boyut aralıkları	75
Çizelge 4.9 Partikül madde konsantrasyonları (µg/m ³).....	80
Çizelge 4.10 Basamaklı ayrıştırıcıda bulunan partiküllerde PAH konsantrasyonları (ng/m ³).....	81
Çizelge 4.11 PAH konsantrasyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması	83
Çizelge 4.12 Türlerin boyutlara bağlı BaP eş değerleri (ng/m ³)	85
Çizelge 4.13 Türlerin boyutlara bağlı % BaP eş değerleri.....	86
Çizelge 4.14 Halka sayılarına bağlı olarak PAH’ların BaPE konsantrasyonları (%)	86
Çizelge 4.15 TSP için Bileşen Faktör Yükleri	95
Çizelge 4.16 TSP için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri	95
Çizelge 4.17 Gaz Fazı için Bileşen Faktör Yükleri.....	97
Çizelge 4.18 Gaz fazı için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri.....	97
Çizelge 4.19 Basamaklı Ayrıştırıcı için Bileşen Faktör Yükleri.....	98
Çizelge 4.20 Basamaklı Ayrıştırıcı için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri.....	98
Çizelge 4.21 Fenertepe Bölgesi TSP için Bileşen Faktör Yükleri	99
Çizelge 4.22 Fenertepe Bölgesi TSP için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri	99
Çizelge 4.23 Fenertepe Bölgesi Gaz Fazı için Bileşen Faktör Yükleri.....	100
Çizelge 4.24 Fenertepe Bölgesi Gaz Fazı için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri	100
Çizelge 4.25 PAH’lar için kaynak tanımlama oranları.....	101
Çizelge A.1 Literatürde PAH Önileşim Metotları ve Geri Kazanımlar.....	124

KENTSEL ATMOSFERDE POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN GAZ FAZINDA VE PARTİKÜL BOYUT DAĞILIMINDA İNCELENMESİ

Gülsüm SUMMAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arslan SARAL

Yarı uçucu organik bileşikler sınıfından olan poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) çevre atmosferinde yaygın olarak bulunmaktadır. US-EPA tarafından 16 adet PAH türü öncelikli kirletici olarak tanımlanmış ve muhtemelen kanser yapıcı özellikte olduğu bildirilmiştir.

Bu tez kapsamında kentsel atmosferde toplanan partikül ve gaz fazı örneklerinde PAH konsantrasyonları araştırılmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar çoğunlukla partikül fazda bulunmaktadır. Özellikle solunabilir partiküllerde PAH konsantrasyonlarının araştırılması insan sağlığı açısından maruziyet seviyelerinin belirlenmesi için oldukça önemlidir.

US-EPA tarafından öncelikli kirletici olarak belirlenen PAH türleri, yüksek hacimli ortam örnekleyicileri ile TSP, gaz fazı ve basamaklı ayrıştırıcıda >7,2; 7,2-3; 3-1,5; 1,5-0,95; 0,95-0,49; <0,49 µm boyut aralıklarında toplanan partiküllerde analiz edilmiştir. Örneklem bölgesi YTÜ Davutpaşa kampüsüdür. Örnekler Şubat 2013 – Haziran 2014 tarihleri arasında alınmıştır.

Elde edilen sonuçlar mevsimsel ve yıllık bazda değerlendirilmiş, meteorolojik verilerle karşılaştırılmıştır. İnsan sağlığı üzerine maruziyeti görebilmek amacıyla toksisite değerleri ve solunum sistemi üzerinde PAH türlerinin birikimi hesaplanmıştır.

Örneklem dönemi boyunca ölçülen PAH konsantrasyonlarının %70'i gaz fazında bulunurken, %30'u partikül fazında bulunmuştur. Fenantren, Antresen, Florenten,

Piren gibi 3-4 halkalı PAH türleri gaz fazında baskın olurken, Benzo(b)florenten, Benzo(k)florenten, Benzo(a)piren, Benzo(g,h,i)perilen gibi 5-6 halkalı PAH türleri partikül fazında baskın olarak görülmüştür. Genel olarak boyut aralıklarındaki halka sayılarına bağlı PAH türleri incelendiğinde, partikül boyutu azaldıkça 4, 5 ve 6 halkalı türlerin konsantrasyonunun giderek arttığı görülmüştür.

Benzo(a)piren eşdeğer konsantrasyonu açısından kanser yapıcı özellikte bulunan 5 halkalı türlerin 3 µm altında %89,94 gibi yüksek bir paya sahip olduğu görülmüştür. PAH türlerinin partikül boyutuna bağlı olarak solunum sistemi üzerinde birikimi hesaplanmıştır. Buna göre Asenaften, Antrasen, Florenten türlerinin 7,2-3 µm; Floren, Fenantren ve Benzo(g,h,i)perilen türlerinin 3-1,5 µm; Piren ve Benzo(a)antrasen türlerinin 1,5-0,95 µm; Krisen, Benzo(b)florenten, Benzo(k)florenten, Benzo(a)piren, İndeno(1,2,3-cd)piren, Dibenz(a,h)antrasen türlerinin 0,95-0,49 µm boyut aralığında birikiminin en yüksek olduğu görülmüştür.

Temel bileşen analizi ve kaynak tanımlama oranları ile kirleticilerin temel kaynak türleri belirlenmiştir. İstanbul atmosferinde ölçülen PAH konsantrasyonlarının en temel kaynakları taşıt emisyonları olarak bulunmuştur. TSP fazında taşıt emisyonları %50 gibi bir katkı ile birinci faktör olmuşken, gaz fazında taşıt emisyonları %32,8 lik bir katkı ile ikinci faktör olmuştur.

Bu çalışma ile kentsel atmosferde partikül ve gaz fazında PAH konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesinin yanında, farklı partikül boyutlarına ait konsantrasyon verileri literatüre kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliaromatik hidrokarbonlar, partikül madde, partikül boyut dağılımı, kentsel atmosfer.

**ANALYSING THE POLYAROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) ON SIZE
FRACTIONATED PARTICLE PHASE AND GAS PHASE IN URBAN
ATMOSPHERE**

Gülsüm SUMMAK

Department of Environmental Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Arslan SARAL

The class of semi-volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have widespread existence in the atmosphere. The US EPA classified 16 of the PAHs as priority pollutants due to their high carcinogenic potential and mutagenic properties

Scope of this study, it was investigated that the concentrations of PAHs in particulate matter collected in specific size ranges, TSP and gas phase in urban atmosphere. Especially high molecular weight PAHs mostly have been found in particle phase. Investigation of PAH concentrations in inhalable particulate matter is extremely important to understand the exposure grades of human health.

US-EPA defined the PAH species as priority pollutants were analysed on gas phase and particles which were collected by cascade impactors >7,2; 7,2-3; 3-1,5; 1,5-0,95; 0,95-0,49; <0,49 μm in size ranges and by high volume ambient air sampler. The sampling station was Davutpaşa Yıldız Technical University Campus. Samples were collected between February 2013 – June 2014.

The results were evaluated on seasonal and annual basis, compared with meteorological data. In order to find out exposure on human health, toxicity values and deposition on respiratory system of PAH species were calculated.

PAH concentrations had been in gas phase in the ratio of 70%, and in particle phase in the ratio of 30% during the sampling period. 3-4 ring PAH species like Phenanthrene, Anthracene, Flouanthene, Pyrene were dominant in the gas phase, while 5-6 ring PAH species like Benzo(b)flouanthene, Benzo(k)flouanthene, Benzo(a)pyrene were predominantly in the particle phase. PAH species depending on ring numbers in size ranges were examined and in general, it was observed that when particle size decreases; 4, 5, 6 ring PAHs concentrations increase.

In terms of BaP equivalent concentration, 5-ring PAH species which have carcinogenic properties were 89,94% of BaP concentrations below 3 μm . Deposition of PAH species depending on size ranges in respiratory system were calculated. According to this, 7,2-3 μm for Acenaphthene, Anthracene, Flouanthene species, 3-1,5 μm , for Flourene, Phenanthrene and Benzo(g,h,i)perylene species, 1,5-0,95 μm , for Pyrene and Benzo(a)anthracene species and 0,95-0,49 μm for Chrysene, Benzo(b)flouanthene, Benzo(k)flouanthene, Benzo(a)pyrene, Indeno[1,2,3-c,d]pyrene, Dibenzo(a,h)anthracene species were ranges which the highest deposition were.

Principal component analysis (PCA) and diagnostic ratios were calculated in order to determine the main source of pollutants. The main sources of measured PAH concentrations for Istanbul atmosphere were found as vehicle emissions. According to PCA, factor contribution was 50% in TSP phase and 32,8% in gas phase for vehicle emissions.

PAH concentration levels in particle and gas phase were determined in urban atmosphere. Beside that, concentration data in specific particle size ranges were gained to the literature.

Keywords: Polyaromatic hydrocarbons, particulate matter, particle size distribution, urban atmosphere.

1.1 Literatür Özeti

Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak parçalanmaya dayanıklı yarı uçucu organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. KOK'lar çevreye verildiklerinde, dirençli yapıları nedeniyle uzun süre bozunmadan kaldıklarından, besin zinciri yoluyla insan ve hayvan bünyesine girerek yağ dokularında birikip ciddi sağlık sorunları oluşturabilirler. Aynı zamanda bu bileşikler atmosferik dolaşım hareketleriyle çok uzun mesafelere taşınabildiklerinden, küresel düzeyde bir çevre ve sağlık sorunu oluşturma potansiyelleri de vardır.

Yarı uçucu organik bileşikler sınıfından olan poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) çevre atmosferinde yaygın olarak bulunmaktadır. PAH'lar, pratik olarak her yanma kaynağında (ısınma amaçlı odun ve kömür yakılması, tarımsal atıkların yakılması, orman yangınları, kara, deniz ve hava taşıtları, enerji tesisleri, sigara dumanı, atık yakma tesisleri, asfalt yollar, buhar kazanları ve fırınları) oluşabilirler. US-EPA tarafından 16 adet PAH türü öncelikli kirletici olarak tanımlanmış ve muhtemelen kanser yapıcı özellikte olduğu bildirilmiştir. Yarı uçuculukları ve fizikokimyasal özellikleri sebebiyle hem gaz fazında hem de partiküler maddeler (PM) üzerine adsorbe olmuş şekilde uzun mesafeli taşınımlara elverişlidirler.

Geçtiğimiz yüzyılda PM oluşumuna sebep olan antropojenik kaynaklı emisyonlar dikkate değer bir biçimde artmış ve buna bağlı olarak insan sağlığında olumsuz etkilere, kentsel ve kırsal alanlarda görüş mesafesinde düşüşe, asit birikimine ve dünyanın radyasyon dengesinin bozulmasına sebep olmuştur.

PM'nin insan sağlığı üzerindeki tehlikeli etkileri ve bununla birlikte iklim, ekosistem gibi çevre üzerindeki olumsuz etkileri sebebiyle son yıllarda PM konulu çalışmalarda artış dikkat çekmektedir.

PAH'lar hem gaz fazında hem de partikül fazında bulunurlar. Farklı boyut dağılımındaki partiküllerde farklı oranlarda adsorbe olurlar. Bu fark, genellikle emisyon kaynaklarındaki farklılık ve yarı uçucu organiklerin gaz partikül dağılımı nedeniyledir. Atmosferdeki PAH'ların PM boyut dağılımındaki farklı birikimlerini anlamak, aerosollerin yaşını, iz kaynaklarını ve maruziyeti anlamak için gereklidir. Çünkü aerosollerin atmosferde kalması ve akciğerlere nüfuz etmesi büyük ölçüde boyutları ile ilgilidir. PAH'lar çoğunlukla ince aerosollere ($D_p < 2 \mu m$) katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle PAH'ların ince partiküllerdeki boyut dağılımını araştırmak gereklidir. Ayrıca, ülkemizde yürürlükte olan Hava Kalitesinin Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliğinde yalnızca bir PAH türü için (benzo(a)piren) bir hava kalitesi değeri bulunmaktadır.

Sonuç olarak, çevrede yaygın bulunmaları ve önemli sağlık etkileri nedeniyle partiküler PAH'lar, hem akademik araştırmacıları hem de karar vericileri yakından ilgilendiren önemli bir konudur.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, kentsel atmosferde belirli partikül fraksiyonlarında ve gaz fazında PAH konsantrasyonlarının tespit edilmesi, elde edilen veriler ile muhtemel kirletici kaynakların belirlenmesi ve bu kirleticilerin potansiyel sağlık risklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ülkemizde gaz fazı ve TSP fazı PAH konsantrasyonları ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran özellik ise belirli boyut aralıklarına bağlı olarak toplanan partiküllerde PAH konsantrasyonları elde edilecektir. Böylece ince partikül fazında alveollerde birikme potansiyeli olabilen PAH tür ve miktarlarının belirlenmesi sağlanacak ve PAH'lar için Toksik Ekvivalent Faktör (TEF) değeri kullanılarak PAH'ların toksisite potansiyelleri belirlenecektir. Sağlık risklerinin değerlendirilmesinin yanında, elde edilecek sonuçlar ile çoğunlukla antropojenik kaynaklı olan PAH emisyonlarının muhtemel kaynakları hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılacaktır. Ayrıca PAH'lar ile ilgili farklı partikül boyutlarına ait konsantrasyon verileri

literatüre kazandırılacak; bu da hava kalitesinin değerlendirilmesi ve planlanması çalışmalarında faydalı olacaktır. Hava Kalitesinin Değerlendirilmesi ve Yönetimi Yönetmeliğinde PAH ile ilgili standartlardan yalnızca bir PAH türü için (benzo(a)piren) bir hava kalitesi değeri bulunmaktadır. Özellikle nüfus yoğunluğunun hergeçen gün arttığı İstanbul gibi bir şehirde, çoğunlukla antropojenik kaynaklı (özellikle trafik) kirliliğin PAH'lara katkısının izlenmesi ve değerlendirilmesi, burada yaşayan insanlar için hava kalitesinin ortaya konmasında ve kirletici kaynakların azaltılmasında önem arzedecektir.

Özetle çalışmanın hedefleri şu şekilde sıralanabilir:

- 1- İstanbul atmosferinde, EPA tarafından öncelikli kirletici olarak belirlenen ve muhtemel kanser yapma riski bulunan 15 adet PAH türünün partikül ve gaz fazında konsantrasyonlarının belirlenmesi, özellikle insan sağlığı açısından düşünüldüğünde partikül boyut fraksiyonlarına bağlı olarak bu türlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi,
- 2- PAH'ların gaz-partikül dağılımlarını belirlenmesi,
- 3- 15 PAH türünün konsantrasyonlarının değişimlerinin meteorolojik parametrelerle ilişkisinin incelenmesi,
- 4- İnce partikül fazında alveollerde birikme potansiyeli olan PAH tür ve miktarlarının belirlenmesi,
- 5- PAH'lar için Toksik Ekvivalent Faktör (TEF) değerleri kullanılarak PAH'ların toksisite potansiyellerinin belirlenmesi.

1.3 Hipotez

Bu çalışma kapsamında partikül fazında (TSP), gaz fazında ve farklı boyut aralığında toplanan partikül maddelerde PAH konsantrasyonlarının araştırılması yapılmıştır. Dünyada yapılan çalışmalarda partiküler fazdaki PAH'ın boyut dağılımının araştırılmasının öneminden bahsedilmiştir. Çünkü özellikle yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların genellikle partikül madde ile ilişkili olduğu ve bu yüzden insan sağlığını daha çok tehdit edebilir olduğu belirtilmiştir. Özellikle solunabilir partiküllerde PAH konsantrasyonlarının araştırılması bu kirleticilere maruziyeti görmek açısından oldukça

önemlidir. Türkiye’de partiküler PAH’lar ile ilgili yapılan çalışmalar yalnızca TSP (toplam askıda partikül madde) ve gaz fazdaki PAH’lar ile ilgilidir. Fakat bu çalışmada, TSP ve gaz fazının yanında, farklı partikül fraksiyonlarında PAH konsantrasyon seviyeleri belirlenmiştir. Özellikle sağlık riskleri açısından bu yönüyle önemlidir. Bunun yanında Türkiye’de partikül fraksiyonuna bağlı olarak yapılan ilk PAH araştırması olması yönüyle diğer çalışmalardan ayrılmaktadır.

Çalışmada elde edilen PAH konsantrasyonları verileri ve rüzgar yönü verileri kullanılarak, kirleticilerin kaynaklarını rüzgar yönlerine bağlı olarak belirleyebilmek amacıyla kirlilik gülleri oluşturulmuştur. Temel bileşen analizi uygulanarak olası temel kirleticilerin kaynak türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Solunabilir partiküllerdeki PAH tür ve miktarları incelenmiştir. Solunum sistemi üzerinde birikim hesaplamaları yapılmaya çalışılmıştır. PAH’ların toksisite potansiyeli hesaplanmıştır.

POLİAROMATİK HİDROKARBONLAR

2.1 Genel Bilgiler

PAH'lar iki veya daha fazla aromatik (benzen) halkanın birleşmesinden oluşan yarı uçucu organiklerdir. Atmosferde PAH konsantrasyonları ng/m^3 mertebesinde [1].

Yarı uçucu organik bileşikler (SVOC) US EPA tarafından, standart sıcaklıkta (20°C) ve 1 atm basınçta yavaşça uçucu hale gelen bileşikler olarak tanımlanırlar. PAH, PCB ve OCP gibi öncelikli kirleticiler SVOC'lerin büyük bir kısmını oluştururlar. Ve bu kirleticiler hava, su, toprak, biyota hatta Antarktika gibi uzak yerlerde bile yaygın olarak bulunurlar [2],[3].

PAH ilk defa 1775'te Percival Pott tarafından mesleki maruziyet ve kanser arasındaki ilişkinin araştırılması ile ortaya çıkmıştır. Londrada baca temizlikçilerinin iste bulunan benzo(a)pirenin neden olduğu cilt kanserine yakalandığı ortaya çıkmıştır. 1875'te Almanya'da katran endüstrisinde çalışan işçilerde deri kanseri gözlemlenmiştir. Çevrede yaygın olarak bulunmaları ve yüksek sağlık riskleri nedeniyle PAH ile ilgili çalışmalar günümüzde de devam etmektedir [4],[5].

2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

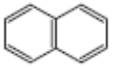
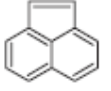
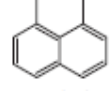
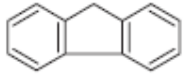
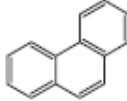
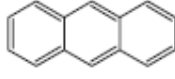
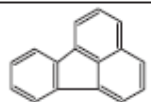
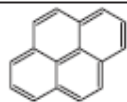
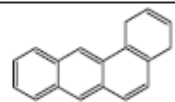
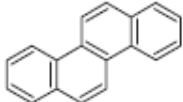
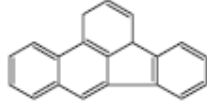
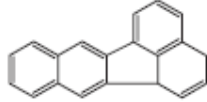
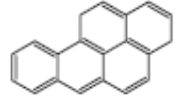
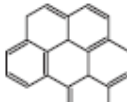
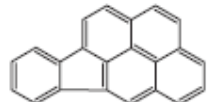
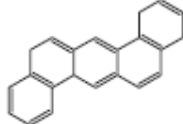
PAH'lar saf bileşik halinde genellikle renksiz, beyaz veya soluk sarı-yeşil renktedirler ve zayıf güzel bir kokuya sahiptirler[5]. PAH'ların çoğu yüksek kaynama (Çizelge 2.1) ve erime noktasına ($92-278^\circ\text{C}$) sahiptir ve hepsi oda sıcaklığında katı formdadır [6]. PAH'ların yapısal formülleri Şekil 2.1'de, başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [7],[8]

Bileşik	Halka sayısı	Kimyasal Formül	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kaynama noktası (°C)	25°C'de buhar basıncı (kPa)	logK _{ow}
Naphthalene	2	C ₁₀ H ₈	128,1	218	1.09x10 ⁻²	3,36
Acenaphthalene	3	C ₁₂ H ₈	152,2	280	-	4,07
Acenaphthene	3	C ₁₂ H ₁₀	154,2	279	5.96x10 ⁻⁴	3,92
Fluoren	3	C ₁₃ H ₁₀	166,2	298	-	4,18
Phenanthrene	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	340	2.67x10 ⁻⁵	4,57
Anthracene	3	C ₁₄ H ₁₀	178,2	342	1.44x10 ⁻⁶	4,6
Fluorene	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	384	2.54x10 ⁻⁶	5,22
Pyrene	4	C ₁₆ H ₁₀	202,3	404	8.86x10 ⁻⁷	5,18
Benzo(a)anthracene	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	435	2.8x10 ⁻⁸	5,61
Chrysen	4	C ₁₈ H ₁₂	228,3	448	-	5,91
Benzo(b)fluoranthene	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	478	-	6,12
Benzo(k)fluoranthene	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	480	-	6,84
Benzo(a)pyrene	5	C ₂₀ H ₁₂	252,3	495	6.67x10 ⁻¹³	6,5
Indeno(1,2,3,cd)pyrene	6	C ₂₂ H ₁₂	276,3	530	-	6,58
Dibenz(a,h)anthracene	5	C ₂₂ H ₁₄	278,3	524	-	6,84
Benzo(g,h,i)perylene	6	C ₂₂ H ₁₂	276,3	545	-	7,1

PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri moleküler ağırlıklarına göre farklılık göstermektedir. PAH'ların erime noktaları, kaynama noktaları ve log Kow (oktanol/su dağılım katsayıları) moleküler ağırlığın artması ile artmakta iken, buhar basınçları ve çözünürlükleri düşmektedir [6].

PAH'lar atmosfere gaz veya partikül fazında taşınabilirler[9],[10],[1],[11]. PAH'ların gaz ve partikül fazında dağılımı, çevresel akıbeti ve atmosferde taşınımında önemli bir rol oynar [12]. Atmosferde, PAH'lar, gaz fazda olabilirler, aerosoller üzerine adsorbe olabilirler veya sıcaklık, buhar basıncı, bileşiğin çözünürlüğü, askıda partiküllerin boyut ve yüzey alanına bağlı olarak iki faz arasında dağılırlar [11].

 <i>naphthalene</i> $C_{10}H_8$	 <i>acenaphthylene</i> $C_{12}H_8$	 <i>acenaphthene</i> $C_{12}H_{10}$
 <i>fluorene</i> $C_{13}H_{10}$	 <i>phenanthrene</i> $C_{14}H_{10}$	 <i>anthracene</i> $C_{14}H_{10}$
 <i>fluoranthene</i> $C_{16}H_{10}$	 <i>pyrene</i> $C_{16}H_{10}$	 <i>benzo[a]anthracene</i> $C_{18}H_{12}$
 <i>chrysene</i> $C_{18}H_{12}$	 <i>benzo[b]fluoranthene</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[k]fluoranthene</i> $C_{20}H_{12}$
 <i>benzo[a]pyrene</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[g,h,i]perylene</i> $C_{22}H_{12}$	 <i>indeno[1,2,3-c,d]pyrene</i> $C_{22}H_{12}$
 <i>dibenz[a,h]anthracene</i> $C_{22}H_{14}$		

Şekil 2.1 PAH'ların yapısal formülleri [13]

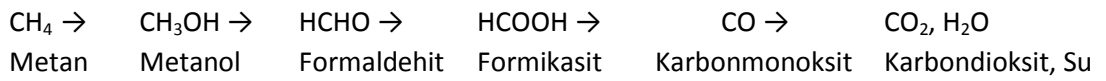
Düşük molekül ağırlıklı, 2-3 halkalı PAH'lar, gaz fazında bulunmaya eğilimlidir [14]. 4 halkalı PAH'lar hem partikül fazında hem de gaz fazında bulunabilirken, daha fazla aromatik halkadan oluşan PAH'lar çoğunlukla partiküler fazdadır [10].

2.3 Oluşum Mekanizması

PAH'lar genel olarak oksijen eksikliğinin bulunduğu şartlarda doymuş hidrokarbonlardan sentez olurlar. PAH oluşumuna neden olan iki temel mekanizma piro-sentez (bir ya da daha fazla karbon içeren radikallerin biraraya gelmesi) ve piroliz

(serbest radikal oluşumu) dir [7],[13],[15]. Sıcaklık 500⁰C'yi geçtiğinde, karbon–hidrojen ve karbon–karbon bağları koparak serbest radikaller açığa çıkmaktadır. Bu radikaller asetilen ile birleşirler ve böylece ısıl bozunmaya karşı daha dayanıklı olan yoğun aromatik yapılar oluşur. Piro sentez ile hidrokarbonların halka yapısını oluşturma sırası şu şekildedir; aromatikler>sikloolefinler>olefinler>parafinler [6],[7].

Hidrokarbonlar yanma süresince tamamen okside olmazlarsa, çıkış gazında alkol, aldehit veya organik asit gibi farklı maddeler görülebilirler. Hidrokarbonlar, örneğin aşağıdaki yolla su ve karbon dioksit okside olabilirler [8],[16] .



Eksik yanma süresince veya yakıt ve havanın yetersiz karışımı durumunda yakıtın bir kısmı yanmadan çıkış gazına kaçabilir. Bunun tersine eğer hava eksik olursa termal dekompozisyon (Piroliz) oluşur. Bu dekompozisyon prosesi yakıtın orijinalinde olmayan yeni hidrokarbonların oluşmasına sebep olur [8],[16]. Diğer yandan PAH'lar yakıtın orijinal yapısında da bulunmaktadır ve bazı küçük partiküller tam olarak yanmadan ortamı terk edebilmektedirler [6].

Yakma prosesi ile ilgili araştırmalar genellikle yakıtın karbon oluşumuna yani is oluşumuna göre yapılmıştır. Çalışmalara göre is oluşturma eğilimi şu sıradadır; Naftalin>benzen>diolefin>monoolefin>parafin. İs oluşumu genellikle “Hidrokarbon polimerizasyon teorisine” dayandırılmıştır. Bu teoriye göre; yakıt fazlasının olduğu ortamda serbest radikaller, zincir polimerizasyon proseslerini başlatırlar. Bu zincir prosesler, sıcaklıkla bozunmaya uğrayan daha fazla hidrokarbon oluşumuna neden olurlar. Yeterli O₂ varlığında radikaller bu reaksiyonla birlikte hareket eder ve bu kadar fazla polimerizasyona neden olmaz [7],[17].

2.4 Atmosferdeki Durumları

Atmosferik taşınım, PAH, PCB, OCP gibi kalıcı organik kirleticilerin global dağılımı için önemli bir yoldur.

PAH'ların atmosfere girmesiyle beraber, gaz ve partikül fazında yeniden dağılım gösterirler. Farklı fazlardaki PAH'lar, ozon, azot ve türevleri, hidroksil radikalleri gibi

bileşiklerle reaksiyon vererek farklı bileşikler oluştururlar [7],[18]. Örneğin, Nitro PAH'lar tam olmayan yanma prosesleri sonucunda, PAH'ların OH ya da NO₃ radikalleri (NO₂ yokluğunda) ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşur. Özellikle dizel araçlar kent atmosferindeki nitro PAH'ların önemli bir kaynağını oluşturmaktadır [6].

PAH'ların atmosferde gaz-partikül fazı arasında dağılımına neden olan olaylar; direk veya dolaylı fotoliz, ıslak veya kuru birikim mekanizması ile çökmedir. Çöken PAH'lar tekrardan uçucu hale gelebilir ve uzun mesafelere taşınabilirler. Emisyon kaynağından uzakta suya veya toprağa tekrar çökebilirler[11].

2.5 Kaynakları

PAH'lar organik maddenin eksik yanması sonucu ve çeşitli antropojenik etkiler sonucu bileşiklerin kompleks karışımı olarak atmosfere bırakılırlar [9],[10].

Çoğunlukla organik maddelerin ve fosil yakıtların eksik yanması sonucu ortaya çıkan PAH'ların yaklaşık % 90'ı antropojenik kaynaklıdır [19],[20].

Pratik olarak her yanma kaynağı, ısınma amaçlı odun yakılması, tarım atıklarının yakılması, orman yangınları, dizel ve benzin emisyonları, hava taşıtları, gemiler, trenler, kamyonlar, otomobiller, enerji tesisleri, sigara dumanı, atık yakma tesisleri, asfalt yollar, ticari ve yerleşim yerleri buhar kazanları ve fırınları, soba ve şömineler gibi yanma kaynaklarından PAH'lar atmosfere verilirler [10],[11],[21].

Literatürde ACY, FL, PYR, BkF, DbA, IcdP'nin trafik kaynaklarının iz PAH'ları olduğu bildirilmiştir. BghiP ise, benzin ve dizel yanmasının varlığını gösterir. ACE'nin, tanklardan, yanmamış fosil yakıtların evaporasyonu ve/veya rafinasyonu ile ortaya çıktığı bilinmektedir [22],[23]. Hem ACE hem ANT, petrokimya tesisi tarafından üretilen black karbon bileşiklerinin iz PAH'ı olarak bilinir [23].

Yağ ve yağ ile ilgili yanma proseslerinden PHE, BbF ve DbA gibi PAH bileşikleri oluşmaktadır. Ayrıca, DbA LPG yanma proseslerinden de oluşmaktadır[23]. FLT ve PYR her zaman kömür yakılmasının iz PAH'larıdır[24].

PAH'ların en önemli endüstriyel kaynakları, birincil alüminyum üretimi, kok kömür üretimi, atık yakma, çimento üretimi, petrokimya ve buna bağlı endüstriler, zift ve asfalt üretim tesisleri, araba lastiği üretimi ve ticari ısınma/enerji üretimidir [13].

2.6 PAH'ların Üretimi ve Kullanımı

Çevre ortamında bulunan PAH'ların ticari üretimi, bu bileşiklerin önemli bir kaynağı değildir. Havada bulunan PAH'ların birincil kaynağı odun, kömür, sıvı yakıtları vb. gibi yakıtların eksik yanmasıdır [5].

PAH türleri arasında ticari amaçla kullanım için üretilen türler acenaphthene, anthracene, fluorene, fluoranthene, naphthalene ve phenanthrene'dir. Amerika'da ticari amaçlı üretilen PAH'lar acenaphthene, acenaphthylene, anthracene'dir. Ticari amaçla üretilen PAH türleri, ilaç, fotoğraf ve kimya endüstrilerinde ara ürün olarak kullanılırlar. Mantar öldürücü, böcek öldürücü, güve kovucu ve yüzey aktif madde üretiminde de sınırlı kullanımının olduğu bildirilmiştir [5],[25].

Araştırma amaçlı kimyasallar dışında acenaphthylene, benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[j]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[g,h,i]perylene, benzo[a]pyrene, chrysene, dibenz[a,h]anthracene, indeno[1,2,3-c,d]pyrene veya pyrene'in bilinen kullanımı yoktur [5].

Anthracene, ara ürün olarak boya üretiminde, sentetik iplik üretiminde ve seyreltici olarak ahşap koruyucularda kullanılmaktadır. Ayrıca, pırıltı sayar olarak duman perdelerinde kullanılır ve organik yarı iletken araştırmalarda kullanılır. Anthracene, kemoterapötik ajan, Amsakrin sentezinde de kullanılır. Acenaphthene, ilaç ve plastiklerin üretiminde bir boya ara ürünü olarak ve de böcek öldürücü ve mantar öldürücü olarak kullanılmaktadır [5].

Fluorene bir çok kimyasal proste kimyasal ara ürün olarak kullanılmaktadır. Reçineler için poliradikallerin oluşumunda ve boyar maddenin üretiminde kullanılmaktadır. Phenanthrene, boyar maddenin imalatında ve patlayıcı imalatında ve de biyolojik araştırmalarda kullanılmaktadır. Fluoranthene, çeliğin içini ve sünek dökme demir içme suyu borularının içini ve depo tanklarının içini korumak için kaplayıcı malzeme olarak kullanılır [5]. Fluoranthene, kömür ziftinin ve petrol türevli ziftin bir bileşen maddesidir [25].

Naftalin, ftalik anhidrit üretiminde (plastikleştirici ve poliviniklorür de ara ürün olarak), karbaril böcek öldürücü üretiminde, güve kovucu ve yüzey aktif madde üretiminde kullanılmaktadır. Naftalin, kömür ziftinin en çok bulunan damıtılmış sıvısıdır [25], [26].

Ayrıca PAH bileşikleri motorda oluşan vuruntuyu kabul edilebilir seviyelerde tutmak için önemli miktarda benzine katkı maddesi olarak ilave edilmektedir [27]. Vuruntu, Buji ateşlemeli (benzinli) motorlarda, vuruntu yanma odası içerisinde yakıt-hava karışımının kontrolsüz bir şekilde yanması sonucunda ortaya çıkan ve genellikle metalik bir çınlama sesi şeklinde kendini hissettiren bir olay olarak tanımlanmaktadır [28]. Motorlarda benzin buhar halinde ve hava ile karışmış iken, pistonun sıkıştırması esnasında ve istenilen andan önce patlayarak motorda detonasyon denilen vuruntuya neden olur. Benzinin sebep olduğu vuruntu motoru mekanik olarak hızlı bir şekilde tahrip eder. Motorlarda vuruntuyu önlemek, patlamayı geciktirmek için benzinin oktan sayısının ayarlanması gerekmektedir. Çoğu hidrokarbonların oktan sayısı 100'ün altındadır. Aromatik hidrokarbonların oktan sayısı 120 civarındadır. Alifatik esaslı benzinin vuruntusu, aromatik esaslı benzininkinden daha azdır. Benzinin oktan sayısını ayarlamak, vuruntuyu azaltmak ve motor performansını iyileştirmek için benzine kurşun tetraetil ($Pb(C_2H_5)_4$) veya kurşun tetrametil ($Pb(CH_3)_4$) ilave edilmektedir. Bir litre benzine 1 gram kurşun tetra etil ilave edildiğinde yakıtın oktan sayısı 10 sayı yükselir. Süper benzinin ve kurşunsuz benzinin oktan sayısı 95'dir. Benzinin oktan sayısını istenilen seviyeye ayarlamak için alkil kurşun bileşikler yerine metil tertiar butileter (MTBE), etil tertiar butileter (ETBE), etil alkol veya metil alkol gibi organik bileşikler ilave edilebilir. Bu tür maddeleri takriben %10 oranında katarak oktan sayısının istenen seviyeye getirmek mümkündür. Pahalı bir maddedir. Ancak bu tür maddelerin katılması ile egzozdan atılan hidrokarbon ve karbon monoksit kirliliğini %15 oranına kadar azaltmak mümkündür. Oktan sayısı 87 olan benzinin oktan sayısı iki sayı artırmak için bir litre benzine 0.1 litre MTBE ilave etmek gereklidir. MTBE'nin oktan sayısı 110'dır. Bazı ülkeler anti vuruntu katkı maddesi olarak metil siklo pentadienil mangan trikarbonil (MMT)'i kullanmaktadırlar [29].

2.7 Yasal Düzenlemeler ve Sınır Değerler

Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliğine (HKDYY) [30] göre “Hedef değer”, Çevre ve insan sağlığı üzerindeki uzun dönemli zararlı etkilerden kaçınmak, bunları önlemek veya azaltmak amacıyla belirlenen ve öngörülen süre sonunda mümkün olan yerlerde ulaşılması gereken seviyeyi temsil etmektedir. Buna göre,

HKDYY’de, Ek l’deki kirleticiler listesinde bulunan BaP (Benzo(a)pyrene) hedef değeri 1 ng/m³ olarak belirlenmiştir ve hedeflenen bu değere 1 Ocak 2020 tarihine kadar ulaşılması planlanmıştır [7].

2.8 PAH'ların Potansiyel Sağlık Risklerinin Belirlenmesi

PAH’lar, çevrede yaygın olarak bulunmaları ve de bazı türlerinin kanserojen ve mutajen özellikte olmaları nedeniyle önemlidirler [9], [10]. Bu özellikleri nedeni ile literatürde PAH’lar ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [19].

Yüksek molekül ağırlıklı PAH’ların daha toksik olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, WHO, birim risk metodu (WHO/IPCS, 1998) gibi bir metod kullanarak, atmosferik PAH’ların neden olduğu akciğer kanserine katkı sağlayan her çeşit PAH’ın katkısını değerlendirmiştir [31].

Kameda ve diğerleri [31] partiküllerde bulunan BaP, BghiP, BbF, IcdP ve BkF gibi PAH türlerinin yüksek toksik özelliğinden dolayı akciğer kanserine neden olabileceğini ve ciddi sağlık riski taşıdığını bildirmiştir [10].

Hien yaptığı çalışmada, toplam PAH konsantrasyonunun, partikül boyutu azaldıkça arttığını bulmuş ve en çok baskın olduğu çapın <0.4 µm olan ince partiküller olduğunu bildirmiştir. Yaklaşık, toplam PAH’ın %80’i ince partiküllerde toplanmıştır ki bu da potansiyel sağlık riski ile ilgilidir [10].

Ortam havasında tespit edilen PAH’lar ikincil kimyasal reaksiyonlara katılırlar ve dolayısıyla fotokimyasal hava kirliliğine neden olurlar. Genellikle, buhar fazında baskın olarak bulunan düşük halkalı PAH’lar (2-3 halkalı) daha zayıf kanserojen/mutajen özelliklere sahiptir. Bu türler kent atmosferinde en sık bulunanlardır ve diğer kirleticilerle birleşerek, nitro-PAH lar gibi daha toksik PAH türevlerini oluştururlar. Buna rağmen, daha yüksek molekül ağırlığına sahip PAH lar (dört veya daha fazla halkalı), çoğunlukla partikül madde üzerine adsorbe halde bulunurlar. Bu grup, olası kanserojen tüm PAH türlerini içerir[1].

İnce PM’nin, akciğer bölgesinde daha derinlere indiği için daha zararlı olduğu bilinmektedir. Partiküler fazdaki PAH’ın boyut dağılımını incelemek önemlidir çünkü

özellikle yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar genellikle PM ile ilgilidir ve bu yüzden insan sağlığını daha çok tehdit edebilmektedir [32].

Yüksek kanserojen potansiyele sahip PAH bileşiklerinden her bir bileşik farklı kanserojenik potansiyele sahiptir. PAH'ların kanserojen potansiyellerini hesaplamak amacıyla Toksik Ekivalent Faktör (TEF) değerleri kullanılmaktadır. TEF değerleri, çevre ortamında karışım halinde bulunan bileşiklerin zehirliliklerini belirlemek amacıyla kullanılan değerlerdir. Bu değerler, çevresel çalışmalarda kirlenme açısından öncelikli bölgeleri belirleyerek risk karakterizasyonu yapmayı sağlar[7].

TEF değerlendirmesinde grup içinde özellikleri en iyi bilinen ve toksisitesi en yüksek olan bir bileşik referans olarak alınır ve daha az toksik olan diğer bileşiklerin toksisite değeri bu bileşiğe göre belirlenir. Bu durumda ilgilenilen grupta kullanılan her bir TEF değeri, o bileşiğin, referans olarak alınan PAH türüne ne kadar benzediğini ifade eder ve kendi aralarında bir karşılaştırma yapmayı sağlar. Toplam toksisiteyi hesaplamak için, herbir toksik bileşik kendi TEF değeri ile çarpılır ve bulunan değerler toplanır [7].

Bu çalışmada partikül boyut dağılımına bağlı olarak belirlenen her boyut aralığındaki partiküler PAH'ların kanserojen potansiyelleri, PAH konsantrasyonlarının TEF değerleri [33] ile çarpılmasıyla hesaplanmış ve benzo[a]piren ekivalent (BaPE) konsantrasyonlar olarak ifade edilmiştir.

Literatürde PAH bileşikleri için farklı araştırmacıların farklı TEF değerleri mevcuttur. Bu çalışmada Nisbet ve LaGoy [34] değerleri kullanılmıştır.

Çizelge 2.2 Literatürde bulunan farklı TEF değerleri

Bileşik	Kısaltma	Nisbet ve LaGoy (1992) [34]	Malcolm ve Dobson (1994) [35]	Kalberlah ve diğerleri (1995) [36]	McClure ve Schoeny (1995) [37]
Naphthalene	Nph	0.001	0.001	-	-
Acenaphthene	Ace	0.001	0.001	0.001	-
Fluorene	Fl	0.001	0.001	0	-
Phenanthrene	Phe	0.001	0.001	0	-
Anthracene	Ant	0.01	0.01	0.01	-
Fluoranthene	Flt	0.001	0.001	0.001	-
Pyrene	Pyr	0.001	0.001	0.001	-
Benzo(a)anthracene	B(a)A	0.1	0.1	0.1	0.1
Chrysene	Chr	0.01	0.01	-	0.1
Benzo(a)pyrene	B(a)P	1	1	1	1
Benzo (g,h,i)perylene	B(g,h,i)P	0.01	0.01	0.01	-
Indeno(1,2,3cd)pyrene	IcdP	0.1	0.1	0.1	0.1
Benzo(k)fluoranthene	B(k)F	0.1	0.1	0.1	0.1
Benzo(b)fluoranthene	B(b)F	0.1	0.1	0.1	0.1
Dibenz(a,h)anthracene	DbA	1	1	1	1

2.9 PAH Örnekleme ve Özellikleri

PAH örnekleme süresince, uçucu olmayan PAH'lar (buhar basıncı 10^{-8} mm Hg'dan daha düşük olanlar) filtre üzerinde tutulabilirler, fakat toplanma sonrası buharlaşma ile filtreden PAH'ın kaybolması söz konusu olabilmektedir. Örneğin, beş veya daha fazla halkalı PAH'lar özellikle filtre üzerinde toplanan partikül maddelere absorbe olurlar fakat düşük molekül ağırlıklı PAH'lar uçuculuklarından dolayı tamamen alıkonulmayabilirler [38]. Molekül ağırlığı 252 g/mol'den düşük olan bileşiklerin filtre üzerinde toplanması sonucu elde edilen sonuçlar bu nedenlerden dolayı tahmin edilenin altında olabilir [39].

PAH'lar buhar basınçları açısından geniş bir spektruma yayılmıştır (1.1×10^{-2} kPa'dan 2×10^{-13} kPa'ya kadar). Partikül fazlı PAH'lar uçuculuklarından dolayı numune alma süresi boyunca partikül filtresinden kaybolmaya eğilimli oldukları için EPA Metot, TO-13A, havadaki PAH konsantrasyonlarının belirlenmesinde, hem gaz fazı hem de partikül fazının birlikte analiz edilmesini önermektedir [40].

Naftalin, asenafitilen ve asenaften yüksek buhar basınçlarına sahiptir ve EPA Metot, TO-13A'da adsorbent olarak PUF'u kullanırken verimli bir şekilde tutulamayabileceği bildirilmiştir. Naftalinin PUF için numune alma verimi yaklaşık %35 olduğu belirlenmiştir. Hedef bileşikler arasında bu türler varsa sorbent olarak kullanıcının XAD-2 (divinilbenzen polimer) kullanması önerilmektedir [40].

Basamaklı ayırıştırıcılar, aerosollerin boyut dağılımlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ayırıştırıcıdaki basamaklarda arka arkaya gelen daha küçük kesme çapları, atalet prensibi ile partikülleri çeşitli boyut aralıklarına ayırmaktadır. Daha küçük çaptaki partiküller gaz akışında kalmaktadır, daha büyük çaptaki partiküller ise yeterli atalet kuvveti ile basamak yüzeyi üzerinde toplanır. Kesme çapı (D50) %50 verimle toplanan aerosol partiküllerin çapıdır. Genellikle partiküller aerodinamik çaplarına göre sınıflandırılırlar. Aerodinamik çap, partikül çökme hızı ile aynı hıza sahip olan birim yoğunluktaki (1 gm/cm^3) bir kürenin çapıdır. Basamaklı ayırıştırıcıda tutulan partiküller gravimetrik olarak ve kimyasal olarak analiz edilebilirler [41],[42].

Basamaklı ayırıştırıcı ile numune alma, partiküllerin sıçramasından dolayı eksik olabilmektedir. Fakat partiküllerin tutulduğu yüzeyin yapışkan özelliklerinin optimize edilmesi ile bunu azaltmak mümkün olabilir. Sıçramaları azaltmaya alternatif bir yaklaşım, bağıl nemin yüksek olduğu yerde örneklemeyi gerektirir. Burada mikron altı partiküller genellikle sıçramayı önlemek için su içermektedir[43].

Daha yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin ölçüm sırasında daha az kayıp gösterdiği belirtilmiştir. Coutant ve diğerlerinin yaptığı çalışmada beş veya daha fazla halkalı PAH'ların uçuculuğunun ihmal edilebileceği kanıtlanmıştır [44]. Aynı çalışmada, partiküller bir kez toplandıktan sonra, PAH'ların ozon ile reaksiyonu sonucu oluşan kimyasal kaybın ihmal edilebileceği bildirilmiştir. Basamaklı ayırıştırıcıların ölçüm kayıplarına neden olabileceği fakat bunların düşük seviyelerde olduğunu Poster [45] ve Vanvaeck

[46] belirtmişlerdir. Çalışma boyunca %70-80 bağıl nem olduğu takdirde, kaplanmamış basamaklarda partikül sıçramasının minimum olduğu Stein ve diğerlerinin [47] çalışmasında belirtilmiştir [48].

PAH'ların partikül boyut dağılımının incelendiği bir başka çalışmada <0,32; 0,32-0,95; 0,95-2,9; 2,9-8,6 ve 8,6-26 µm boyut aralıklarında iki özdeş basamaklı ayrıştırıcı kullanılmıştır. Veriler güvenilirlik açısından incelendiğinde, iki basamaklı ayrıştırıcının da her ölçüm periyodu için karşılaştırıldığında sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu, çoğu örneklerde farklılıkların < % 10'un altında olduğu bulunmuştur [49].

POM'nin (Polisiklik organik madde) atmosferde hem gaz hem de partiküler faz arasındaki dağılımı, türlerin buhar basıncı, ortam sıcaklığı ve havadaki partikül madde miktarı ile belirlenir. Düşük sıcaklıklar ve daha yüksek aerosol konsantrasyonları POM'un partikül maddeye daha çok katkı sağlamasına yol açar [50].

Partiküllere adsorbe olan POM için bir sabit belirlemek zordur. Çünkü bu değerler, POM'un adsorbe olduğu yüzeyin karakteristiklerine bağlıdır. Bu yüzden, adsorbe olmuş POM'un reaktifliği ile ilgili literatür araştırmaları çelişkili görünmektedir. POM'ların farklı kül numunelerinde farklı fotokimyasal degradasyon oranlarına sahip olduğu bildirilmiştir [51]. Bir başka çalışmada da kömür uçucu külünde ve siyah karbondaki POM'ların fotokimyasal bozunmaya dirençli olduğu bildirilmiştir.

Bununla birlikte, Bazı POM partiküler fazda okside olmada yetenekli olabilirler. Fox ve Olive [52], atmosferik partiküler maddede bulunan anthracenin, güneş ışığına maruz bırakıldığında %90'ının kaybolduğunu bildirmişlerdir. Oysa ki, güneşten korunmuş ama yine ortam havasına açık bırakılan POM'un, küçük bir fraksiyonunun kaybolduğunu görmüşlerdir. Dizel partiküler madde üzerindeki POM'un dönüşümü ve ozona maruz kalması bir başka çalışmada bildirilmiştir [46] ve bazı POM'un giderimi için iyi bir yol olduğu görülmüştür.

Fakat, Grosjean ve arkadaşları [53], dizel is partikülleri içeren bir substrata adsorbe olmuş benzo(a)pyren ve perylene'in, üç saatten fazla 100 ppb ozona maruz kaldıktan sonra, bir bozunma göstermediğini görmüşlerdir. İste bulunan ve NOx'e maruz kalan POM'un dönüşümü da ayrıca bir başka çalışmada belirtilmiştir (Butler ve Crossley, 1981). Ne yazık ki, bu oksidasyondan sorumlu türler belirlenememiştir. Gaz fazındaki

POM N_2O_5 ile hemen tepkime versede, adsorbe olmuş POM'un N_2O_5 ile tepkime vermesi önemli derecede düşüktür [50].

2.10 Ön İşlemler ve Analiz

PAH'ların kimyasal analizi için GC-MS ve HP-LC analizlerini içeren standartlaştırılmış metotlar vardır. Ortam havasında PAH'ların belirlenmesi için mevcut metotlar, US EPA TO-13A Özet Metot ve ISO 12884 metotlarıdır.

Ekstraksiyon, katı matriksten istenilen maddeyi almak ve genellikle organik solvent olan diğer malzeme içine transfer etmek amacıyla gerçekleştirilir. PAH numuneleri toplanır, uygun solventlerle ekstrakte edildikten sonra, enstrümantel analiz öncesi hacim azaltması yapılır. Ekstraksiyon amacıyla kullanılan yöntemler, Sokslet ekstraksiyonu, ultrasonik ekstraksiyon, süperkritik akış ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu, katı-sıvı akışkanlaştırma serileri ekstraksiyonu ve katı-faz mikro ekstraksiyonudur. Sokslet ekstraksiyonu, EPA Metot ve ISO 12884 metotlarında bulunan en yaygın kullanılan metottur. Fakat, metodun uzun zaman gerektirmesi ve fazla miktarda solvent tüketimi metodun dezavantajlarından. Fazla solvent tüketimi, hem çevreye ve insan sağlığına zararlı kimyasalların kullanımına neden olmakta hem de fazla tüketilen solvent için gereken solvent ihtiyacının artması ve bunun da maliyeti arttırmasına neden olmaktadır [54].

Geleneksel olarak PAH'lar Sokslet ekstraksiyonu ile çeşitli matrislerden ekstrakte edilir. Filtre veya katı sorbent Sokslet tüpüne yerleştirilir ve yaklaşık 300 ml aseton, hegzan, toluen, benzen ve diklorometan gibi uygun bir solvent veya solvent kombinasyonları eklenir. Cihaz 10-24 saat arasında çalıştırılır. Döner buharlaştırıcı veya Kuderna-Danish evaporatör ile ekstraktlar, 1 ml ye konsantre edilir [39].

Sokslet metodu PAH'ları ekstrakte etmek için çok verimli bir metottur ve US EPA TO-13A ve ISO 12884 de tercih edilen bir prosedürdür. Sokslet metotları uzun ekstraksiyon süreleri gerektirir ve bu da yöntemin dezavantajıdır [39].

US EPA TO-13A metodunda filtre ve PUF'un sokslet cihazı ile 700 ml (%10 u dietileter) dietileter/hegzan karışımı ile ekstraksiyon önerilmiştir [40].

Filtre ve adsorbent üzerinde tutulan hedef bileşikler için ekstraksiyon metotları katı maddeler ve sedimentler için kullanılan ultrasonik ekstraksiyon ve sokslet ekstraksiyonudur. Fakat, ultrasonik ekstraksiyon, yeterince güçlü olmadığı için polimer adsorbentler için uygun değildir. Böyle polimer adsorbentler ve poliüretan köpükler için sokslet ekstraksiyonu kullanılmalıdır. Diğer yandan, sokslet ekstraksiyonu uçucu ve termal olarak stabil olmayan maddeler için uygun değildir. Böyle bileşikler ve diğer adsorbentler için ultrasonik ekstraksiyon kullanılır [55].

Ultrasonik ekstraksiyon metodu sokslet ekstraksiyonu yerine kullanılan bir yöntemdir. Metot, suyun çalkalama enerjisini kullanılır ve kısa sürelerde (45-50 dak) geri kazanımlar sağlar [54]. Ultrasonik ekstraksiyon özellikle katı maddeler ve üzerinde partikül maddeler bulunan filtreler için uygundur. Metodun kısa olmasının yanı sıra, iyi geri kazanım verimleri ve tekrarlanabilirliği metodun avantajlarından [56].

US EPA Metot 3550c, Katılardan uçucu olmayan veya yarı uçucu organiklerin ultrasonik ekstraksiyon prosedürüdür. Ultrasonik prosesler, ekstraksiyon solventi ile örnek matrisinin yakın temasına olanak sağlar. Örnek önce susuz sodyum sülfat ile karıştırılır. Sonra, düşük konsantrasyonlar üç kez, yüksek konsantrasyonlar için bir kez ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulur. Ekstraksiyon solventinin seçimi analitlere bağlıdır ve tüm analit grupları için tek solvent kullanımı uygulanabilir değildir [57].

Ultrasonik ekstraksiyonda, 20 kHz'in yukarısındaki titreşimli ses dalgaları, (insan kulağının duyma yeteneğinin üstünde olan ses dalgaları) ultrases olarak adlandırılır. Ultrasesin kimyasal etkileri, fiziksel etkilerinden, en önemlisi kavitasyondan kaynaklanmaktadır. Kaviteasyon, bir sıvıda çok küçük gaz baloncuklarının oluşmasıdır. Ultrasonik (çok yüksek ses) dalgalar, tüm ses dalgaları gibi, basınç ve yayılma döngülerinden oluşmaktadır. Ultrasonik dalgalar yüksek ve düşük basınçlı döngüler ürettiği için, baloncukların (kavitelerin) oluşmasına neden olur, düşük basınç döngüsü süresince büyür ve yüksek basınç döngüsü boyunca sıkıştırılmış olur. Belli şartlar altında, kaviteler sıkıştırıldığından daha çok büyüyecek ve bir çok basınç ve yayılma (genişleme) döngüsü boyunca kritik boyuta ulaşacaklar ve şiddetle patlayacaklardır [58].

Ekstraksiyondan sonra, numuneler istenmeyen bileşiklerden ve girişim yapabilecek maddelerden uzaklaştırılmak için saflaştırılmalıdır. Bunun için temizleme yöntemi uygulanmaktadır. Örneğin, Süperkritik akış ekstraksiyon işleminde, numune PAH'lara ek olarak yüzlerce alifatik ve polar bileşikler içerebilir.

Ekstrakte edilen numuneler genellikle kolon kromatografi ile saflaştırılır ve polar ve polar olmayan bileşiklerinden kaynaklanan girişimleri elimine eder. Kolon sorbentleri olarak en çok kullanılan kimyasallar Alümina ve Silika jeldir. Sefadeks LH-20, bir hidrofobik sorbenttir ve aromatik olmayan ve polar olmayan bileşiklerden PAH'ları izole etmek için uygundur [39].

PAH'lar için EPA Metot 3630C' de temizleme prosedüründe örnek 2 ml ye kadar azaltılır ve hegzan içine alınır. Daha sonra kolona önce silikajel, ardından susuz sodyum sülfat eklenir ve ardından numune süzülür. Kolondan uygun solvent geçirilir. Son numune hacmi enstrümantel analiz için azaltılır [59].

2.11 Kalite Güvence- Kalite Kontrol

Laboratuvarda analiz için kullanılan tüm malzemeler solventler ile reaksiyon vermeyen cam veya teflon malzemelerden oluşmuştur. Ekstraksiyon ve diğer aşamalarda kullanılan tüm malzemeler en son hangi solvent kullanıldıysa o solvent ile iki kez yıkanmıştır. Ekstraksiyon için kullanılan cam kavanozlar sıcak su, ardından saf su ile yıkanmış ve etüvde 105°C'de kurutulmuştur. Ardından temizlemek amacıyla cam kavanozlara DCM/PE karışımı koyulmuş ve kavanozlar ultrasonik banyo cihazına yerleştirilerek 1 saat süre ile cihaz çalıştırılmıştır. Kavanozların ultrasonik banyo cihazındaki işlemi bittikten sonra içerisindeki solventler dökülmüş ve diğer kullanılan malzemelere uygulanan metanol solventi ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Kullanılan cam şişeler ve diğer malzemeler ise musluk suyu, ardından saf su ile yıkanmış ve etüvde 105°C'de kurutulmuştur. Hassas ölçüsü olmayan cam malzemeler ise, organik madde kontaminasyon seviyesini düşürmek için kül fırınında 400°C'de 6 saat süre ile tutulmuş ve böylece organik kirlilikten arındırma işlemi gerçekleşmiştir. Kül fırınından sonra, diğer hassas cam malzemeleri dâhil, sırasıyla DCM ve HEX ile yıkanmış ve alüminyum folyoyla sarılarak tekrar kullanıma kadar ağızları kapalı şekilde kapalı dolaplarda saklanmıştır.

Dış ortamdan alınan örnekler hemen laboratuvara getirilmiştir. Tartım işlemi gerekmeyen gaz fazı örnekleri için ekstraksiyon işlemi hemen başlatılmıştır. Tartım işlemi gereken filtreler için ise desikatörde bekleme süresinin ardından ağırlık tartımları yapılmış ve ekstraksiyona başlanmıştır.

2.12 Gaz/Partikül Dağılım Modelleri

PAH'lar gibi yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül dağılımları adsorpsiyon, absorpsiyon veya dinamik kütle transfer prosesleri sonucu denge prosesleri ile formüle edilirler [60]. Aerosolün spesifik yüzey alanı ($\text{cm}^2/\mu\text{g}$) adsorpsiyonu yönetirken, oktanole ($\mu\text{g}/\mu\text{g}$) benzeyen organik kütlenin fraksiyonu absorpsiyonu yönetmektedir [61].

Yarı uçucu bileşiklerin dengede fazlar arası dağılımı bir dağılım katsayısı (K_p) ile tanımlanmıştır [61].

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} \quad (2.1)$$

K_p : Dağılım katsayısı ($\text{m}^3/\mu\text{g}$)

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

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

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

Dağılım eğer fiziksel adsorpsiyon temeline dayanıyorsa;

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} = \frac{N_s \alpha_{PM} T_e^{(Q_1 - Q_V)/RT}}{1600 P_L^0} \quad (2.2)$$

Bu denklemde;

N_s : Adsorbsiyon bölgesinin yüzey alanı konsantrasyonu (mol/cm^2)

α_{PM} : Partikül maddenin yüzey alanı ($\text{cm}^2/\mu\text{g}$)

T : Sıcaklık (^0K)

R: Molar gaz sabiti ($8,314.10^{-3} \text{ kJ}/^0\text{K.mol}$)

Q_1 : Desorbsiyon entalpisi (kJ/mol)

Q_v : Buharlaşma entalpisi (kJ/mol)

P_L^0 : Aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (Pa) olarak ifade edilmiştir.

Eğer dağılım absorpsiyon yaklaşımı ile gerçekleşiyorsa;

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} = \frac{f_{om}RT}{MW_{om}\zeta P_L^0 10^6} \quad (2.3)$$

Bu denklemde;

f_{om} : Partikül madde üzerindeki organik madde fraksiyonu

MW_{om} : Organik maddenin molekül ağırlığı (g/mol)

ζ : Organik madde içinde absorblanan YUOB'un aktivite katsayısı olarak ifade edilmiştir [62],[63].

Gaz/partikül dağılımı ile ilgili üç önemli model geliştirilmiş olup, aşağıdaki alt bölümlerde bu modellerden bahsedilmiştir.

2.12.1 Junge-Pankow Modeli

Junge-Pankow modelinin temeli lineer Langmuir izotermine dayanmaktadır. Dağılım, partikül yüzey alanı konsantrasyonu (θ , cm² aerosol/cm³ hava) ve bileşiğin buhar basıncı (P_L^0 , torr) ile ilişkilendirmiştir. Burada adsorpsiyonun fiziksel olduğu ve denge durumunda partikül fazındaki bileşiklerin %100 gaz fazına geçebileceği kabulü yapılmıştır [63].

$$\phi = \frac{c\theta}{(P_L^0 + c\theta)} \quad (2.4)$$

Burada , ϕ = Partikül fazındaki bileşiklerin fraksiyonu; c = aerosol yüzey alanının özelliklerine bağlı bir faktördür. Yarı uçucu organik bileşikler için genellikle 17,2 Pa.cm=0.13 torr.cm alınır [8].

ϕ değeri, gaz ve partikül fazındaki PAH konsantrasyonlarına bağlı olarak da hesaplanabilir [8],[64].

$$\phi = \frac{C_p}{C_g + C_p} \quad (2.5)$$

C_p =Partikül fazı PAH konsantrasyonu (ng/m³)

C_g =Gaz fazı PAH konsantrasyonu (ng/m^3)

2.12.2 log K_p -log P_L^0 Modeli

TSP'ye bağı gaz/partikül dağılım katsayısı aşağıdaki denklemde ifade edilmiştir.

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} \quad (2.6)$$

Yamasaki [38] ve diğerleri gaz-partikül dağılımının sıcaklığın ve aerosol konsantrasyonunun bir fonksiyonu şeklinde ifade edilebileceğini göstermişlerdir. Yamasaki ve diğerleri, adsorpsiyon için elverişli partikül yüzey alanı konsantrasyonunun TSP ile doğru orantılı olduğunu kabul ederek Junge modelini uygulanması daha kolay olan bir model haline dönüştürmüşlerdir. Çünkü TSP'nin belirlenmesi partikül yüzey alanı konsantrasyonuna (θ) göre çok daha kolaydır. Bunun yanında böyle bir kabulün yapılabilmesi için partikül karakteristiğinin ve boyut dağılımının yaklaşık bir değer olması gerektiği Pankow [65] tarafından vurgulanmıştır [63].

Yamasaki modelinin sıcaklığa bağı formu aşağıdaki gibidir [38].

$$\log \frac{A(TSP)}{F} = \frac{m}{T} + b \quad (2.7)$$

$\log K_p$, soğutulmuş sıvı buhar basıncının logaritması ile doğru orantılıdır ve bu durumda denklem aşağıdaki şekildeki gibi olmaktadır.

$$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r \quad (2.8)$$

Bu denklemde m_r ve b_r değerlerinin bulunabilmesi için incelenen YUOB türlerinin soğutulmuş sıvı buhar basıncının bilinmesi gerekmektedir. PAH'ların P_L^0 değerleri Paasivirta ve arkadaşlarının (1999) yaptığı şekilde sıcaklığa bağı olarak hesaplanabilmektedir [66].

Denge durumunda logaritmik ekseninde çizilen $\log K_p$ 'ye karşılık $\log P_L^0$ grafiğindeki doğrunun eğiminin -1 olması gerekmektedir [67].

Absorpsiyonda, bir bileşik grubu için aktivasyon katsayıları sabit kalmalıdır. Adsorpsiyonda ise, desorpsiyon ve buharlaşma entalpileri arasındaki farklar ve adsorpsiyon bölgelerinin sayısı, bir bileşik grubu için sabit kalmalıdır [65],[68]. Bileşik

grupları için bu değerlerin değişmesi, örnekleme hataları ve değiştirilemezlik gibi nedenler m_r değerinin -1' den sapmasının nedenleri arasındadır [69],[12]. Değiştirilemezlik, bir bileşiğin partikül fazı içinde bağlandığı zaman oluşur ve gaz-partikül değişiminde görev aldığı için serbest değildir. Ölçülen K_p değerleri üzerinde değiştirilemez PAH'ların etkisi, düşük uçuculuktaki PAH'lar için küçüktür, oysa ki yüksek uçuculuktaki bileşikler için, bu türler çoğunlukla gaz fazında olduğu için önemli derecede yüksektir [69],[70],[71]. Aktivite katsayısı, partikülün sıvı katmanında çözülmüş bir bileşiğin ideal olmamasının bir ölçüsüdür ve partikül maddeye katkı sağlayan organik maddenin kompozisyonu ile değişmektedir. Organik madde içindeki kimyasalın aktivasyon katsayısı sabit değilse, -1'e eşit olmayan eğimler elde etmek mümkündür [69].

2.12.3 log K_p -log K_{OA} Modeli

Finizio ve arkadaşları [72] yaptıkları çalışmalarında, gaz/partikül dağılım modellerinde diğer bir yöntem olarak oktanol/hava dağılım sabitinin (K_{OA}) etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermişlerdir. Temeli absorpsiyona dayanan bu yaklaşımda, sıcaklığa bağlı K_{OA} değerleri ve aerosolün organik madde fraksiyonu gaz/partikül dağılım katsayısı K_p 'nin tahmininde kullanılır [8].

K_p ve K_{OA} arasındaki ilişki denklem 2.9'da belirtildiği şekildedir.

$$K_p = 10^{-12} K_{OA} \frac{f_{om}}{\rho_{oct}} \left(\frac{\zeta_{oct}}{\zeta_{om}} \right) \left(\frac{MW_{oct}}{MW_{om}} \right) \quad (2.9)$$

Bu denklemde oktanol yoğunluğu $\rho_{oct} = 0.820 \text{ kg/L}$ 'dir. Oktanöl üzerinde absorblanan uçucu bileşiğin aktivite katsayısı (ζ_{oct}) ve organik madde üzerine absorblanan uçucu bileşiğin aktivite katsayısı (ζ_{om}) ise $\frac{\zeta_{oct}}{\zeta_{om}}$ ve $\frac{MW_{oct}}{MW_{om}}$ nin 1'e eşit olduğu kabulü yapılarak denklem aşağıdaki şekilde yazılabilir [73],[74]

$$\log K_p = K_{OA} + \log f_{om} - 11,91 \quad (2.10)$$

Aerosol üzerindeki tüm organik maddenin YUOB'ları absorbladığı varsayımı yapılarak, K_p değeri K_{OA} ve aerosolün organik fraksiyonunun bilinmesi ile hesaplanabilmektedir.

K_{OA} değeri, K_{ow} ve Henry sabiti kullanılarak hesaplanabilir [75]:

$$K_{oa} = K_{ow}RT/H \quad (2.11)$$

K_{ow} : Oktanol/su bölüşüm katsayısı,

H : Henry sabiti (J/mol)

f_{om} : aerosolün organik madde oranıdır (0,1-0,3). Sonra K_p , ϕ 'nın hesaplanmasında kullanılır [8].

$$\phi = \frac{K_p(TSP)}{1+K_p(TSP)} \quad (2.12)$$

K_p ve K_{oa} arasında denklem 13 kullanılarak da YUOB'ların gaz/partikül dağılımı hakkında bilgi edinilebilmektedir.

$$\log K_p = m \log K_{OA} + b \quad (2.13)$$

Bu denklemde m doğrunun eğimini ve b ise doğrunun eksen kesim noktasını göstermektedir [76].

2.13 PAH'ların Sıcaklığa Bağlı Olarak Gaz Fazında Bulunma Durumları (Clausius-Clapeyron denklemi)

Organik bileşiklerin atmosferik konsantrasyonları, sıcaklığın artmasına bağlı olarak, toprak, atmosferik partikül, su ve bitki gibi yüzeylerden buharlaşma sonucu artmaktadır [77]. Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz fazı konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak açıklanmaktadır.

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{buh}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + sbt \quad (2.14)$$

Bu denklemde;

$\ln P$: buhar basıncının doğal logaritması

ΔH_{buh} : buharlaşma ısısı ($J \cdot mol^{-1}$)

R : evrensel gaz sabiti ($8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T : mutlak sıcaklık

Clausius-Clapeyron denklemi, bir maddenin sıvı halden buharlaşması için gereken buharlaşma ısısını bulmanın yoludur. $\ln P$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğru denklemi, aşağıdaki denklem ile benzerlik göstermektedir [76].

$$y = m \cdot x + b \quad (2.15)$$

Burada;

$\ln P$, y 'ye; $1/T$, x 'e; $\Delta H_{\text{buh}}/R$ ise m 'ye karşılık gelmektedir.

Clausius-Clapeyron grafikleri, organik bileşiklerin kısa ya da uzun mesafeli taşınımıyla atmosferde bulunmasını anlamada yardımcı olmaktadır [78]. Eğimin mutlak değerinin düşük olması, yarı uçucu bileşiklerin atmosferdeki konsantrasyonlarının daha çok uzun mesafeli taşınım tarafından kontrol edildiğini, eğimin mutlak değerinin yüksek olması ise bileşiklerin örnekleme bölgesindeki yerel kaynakların etkisinde olduğunu göstermektedir [8],[77].

2.14 Toprak/Hava Geçişleri

PAH'lar doğal ve antropojenik kaynaklar sonucu toprakta, sedimentlerde, suda, havada bitkilerde ve hayvanlarda bulunmaktadır. PAH'lar genellikle atmosfere gaz emisyonu olarak verildiği gibi, toprak ve sudan buharlaşma ve benzeri prosesler sonucu da atmosfere verilirler. Atmosfere verildikten sonra, uzun veya kısa mesafeli taşınım sonucu, su, toprak ve bitkiler üzerine ıslak veya kuru çökeltme ile bırakılarak, atmosferden giderilmeleri sağlanmış olur [79]. PAH'ların kalıcı olma ve hidrofobik özellikleri PAH'ların topraklarda birikimini ve zenginleşmesini sağlamaktadır [80].

Antropojenik etkiler sonucu oluşan PAH birikiminin yanı sıra topraklarda doğal yollarla da PAH oluşabilmektedir. Aromatik bileşikler toprağın organik bünyesinde doğal olarak bulunmaktadır ve belirli koşullar altında PAH'lara dönüşebilmektedirler [4].

Toprakta bulunan humuslu maddeler, toprağa gelen PAH'ların toprakta tutunmasını sağlamaktadır. Bu maddelerin bağlanma güçleri, PAH molekülündeki benzen halkasının sayısının artması ile artmaktadır. Organik maddelerle olan bu kuvvetli bağlanma nedeni ile PAH'lar organik maddenin fazla olduğu topraklarda birikim göstermektedir [4].

Fügasite, bir bileşiğin bir ortamdan ayrılıp, diğerine geçme eğilimidir. Fügasite, bileşiğin ortamlardaki konsantrasyonu ve ayrılma eğilimleri ile hesaplanabilmektedir [76]. Yarı uçucu bileşikler, toprak hava sistemlerinde bir denge (eşit fügasite) oluşturmaya çalışırlar [81]. YUOB'ların denge dağılımı denklem 2.16'daki boyutsuz K_{SA} ile belirlenebilmektedir:

$$K_{SA} = \frac{C_S \rho_S}{C_A} \quad (2.16)$$

Burada C_S topraktaki YUOB konsantrasyonu (ng/g, kuru ağırlık), C_A havadaki YUOB konsantrasyonu (ng/m³), ρ_S ise toprak yoğunluğudur (g/m³).

K_{SA} , sıcaklığa, neme, yarı uçucu bileşiğin ve toprağın özelliklerine bağlıdır. Kalıcı organik kirleticilerin toprakta dağılımı, organik karbon fraksiyonuna absorpsiyon ile oluşmaktadır. Bu nedenle oktanol/hava dağılım katsayısı (K_{OA}) atmosfer ile organik faz arasındaki dağılımı açıklamada kilit rol oynamaktadır [81]. K_{SA} , K_{OA} ve organik karbon fraksiyonunu doğrusal bir şekilde açıklayan ilişki Hippelein ve McLachlan tarafından geliştirilmiş ve denklem 2.17'de verilmiştir [82].

$$K_{SA} = 0,411 \rho_S \phi_{OC} K_{OA} \quad (2.17)$$

Bu ifadede ρ_S toprak yoğunluğunu ifade (kg/l) etmekteyken, ϕ_{OC} kuru bazda organik karbon fraksiyonunu göstermektedir. 0,411 katsayısı ise, K_{SA} ve K_{OA} arasındaki korelasyonu geliştirmiştir [81]. Sıcaklığa bağlı K_{OA} değerleri, ilgilenilen bileşik için doğrudan ölçülebilenken, K_{SA} değerleri toprağa bağlıdır. Net toprak-hava gaz değişimi fügasite oranı ile belirlenir [83].

Toprak-hava fügasite oranı

$$\frac{f_s}{f_a} = \frac{C_S \rho_S / K_{SA}}{C_A} \quad (2.18)$$

ile hesaplanabilmektedir.

Bu oranın 1'den büyük olması, topraktan havaya geçiş olduğunu, küçük olması durumunda ise havadan toprağa geçiş olduğunu göstermektedir. Dengedeki bir sistem için bu oran 1'e eşittir [83].

2.15 PAH'lar ile ilgili Yapılan Çalışmalar

PAH'larla ilgili son yıllarda dünyanın bir çok yerinde çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar, atıksulardan, sedimentten, toprak ve hava ortamından alınan örneklerde PAH tanımları ve çeşitleri üzerinde durmuşlardır. Daha önemli olarak, partiküler PAH'lar, 2.5 µm den küçük partikül çapında ince partikül boyutunda önemli miktarda bulunmuşlardır. Ayrıca ince partiküllerin mutajenik özelliği kaba partiküllerden daha yüksektir [10].

Kameda ve diğerleri [31] bazı PAH'ların, insan solunum sisteminde PAH'ların toplam birikimine başlıca katkıda bulunduğunu bildirmiştir. Çünkü bu PAH'lar, aynı boyut dağılımına sahiptirler ve 0.43-1.1 µm boyut aralığında geniş bir fraksiyon oluşturmaktadırlar. Bu ince partiküller akciğer sisteminin içine derinden nüfuz edebilir ve burada koruyucu mukoz tabakası olmadığı için ciddi sağlık riskine neden olarak özellikle akciğer kanserinin nedenlerinden biri olabilir [10].

Ortam havası aerosollerinin solunmasına ilişkin sağlık etkilerinin, partikül boyutuna bağlı olduğu bilinmektedir. Bu sebeple, bu mutajenik bileşiklerin partikül boyut dağılımı çalışmaları PAH'ların sağlık etkisini değerlendirmede çok gereklidir. PAH'ların partikül boyut dağılımına ilişkin çoğu çalışmalar, Avrupa'da, Amerika'da ve Asya'da (Japonya, Çin) yapılmıştır [10].

Dvorska ve arkadaşları Çek Cumhuriyeti'nde 1996-2009 arasını kapsayan dönemde ortalama PAH konsantrasyonlarını içeren veri setine PMF uygulamıştır. Ortalama PAH konsantrasyonları kış aylarında yaz aylarından 6 kat daha yüksek bulunmuştur [18].

Kameda ve arkadaşları, yüksek hacimli 5 basamaklı örnekleyici ile Ekim 2002'den Ocak 2003'e kadar 1 aylık periyotlarla 7; 3,3; 2; 1,1 ve 0,43 µm aralığında numuneler toplamıştır. Japonya'nın Yokohama yerleşim bölgesinde 22 PAH'ın kanser riskini araştırmışlardır. Kış mevsiminde, 22 PAH için ortalama ömürde kanser riski 1.7×10^{-4} bulmuşlardır. Japonya'nın da içinde olduğu bir çok ülkede sadece benzo(a)pyren için standart mevcuttur. Bu nedenle atmosferik PAH'ların riskini karakterize etmek gereklidir. Çoğu ülkede benzo(a)pyren'in faydalı bir indikatör olduğu düşünülmesine rağmen, 22 PAH için birim risk ile hesaplandığında, benzo(a)pyren'in toplam kanser riskinin %40'ı olduğu bulunmuştur. 6 Adet PAH tüm riskin %93'ünü oluşturmaktadır (dibenz[a,h]anthrasen, benzo[b]florenten, indeno[1,2,3-cd]perilen, dibenz[a,h]piren

dibenz[a,e]piren, benzo[a]piren). Bu sebeple, bu 6 PAH, yüksek moleköl ağırlıklı PAH'lar, benzo(a)piren'in tek başına risk indikatörü olmasından daha iyi indikatördür. Bu çalışmada ikinci amaç olarak, insan akciğer sisteminde, PAH'ların toplam birikimine katkı sağlayan başlıca PAH'ların belirlenmesi olarak belirtilmiştir. Sonuçlara göre, birim risk değerlendirmesi (ICRP model) ile tanımlanan bu altı PAH'ın birikim prosesine rağmen, yetişkinlerde akciğerde 5 kısımda daha çok katkı sağlayan PAH'lar olduğunu bulmuşlardır. Bunun nedeni, bu 6 PAH'ın aynı boyut dağılımına sahip olması ile açıklanmıştır (0.43-1.1 µm aralığında, en geniş). BU PAH'ların tüm konsantrasyonun yaklaşık % 57-70'ini oluşturduğu ortaya çıkmıştır [31].

Zhao ve diğerlerinin yaptığı çalışmada, Xiamen'de 5 bölgede Ocak 2008 - Eylül 2009 arası gaz ve partikül fazında PAH konsantrasyonları ve mekansal ve zamansal karakteristikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre dört mevsim boyunca farklı bölgelerde PAH konsantrasyonları oldukça farklı bulunmuştur. Kış mevsiminde ortalama PAH konsantrasyonları, bahar mevsiminden 8,4 kat daha yüksek bulunmuş, arkaplan konsantrasyonları ise bu endüstriyel bölgeden 0,56 kat daha düşük çıkmıştır. Ayrıca, yaz mevsiminde daha yüksek sıcaklık PAH'ların gaz/partikül dağılımlarını etkilemiş ve gaz fazdaki PAH'ların daha yüksek konsantrasyonda olmasına neden olmuştur. PAH'ların Diagnostik Oranları, Xiamen'de PAH'ların birincil kaynaklarını göstermek için kullanılmış, PAH'lara en çok katkı sağlayan ve birincil kaynağı özellikle kentsel bölgelerde taşıt emisyonları olduğu görülmüştür. Endüstriyel bölgelerde ise petrokimya fabrikaları ve enerji tesisleri gibi yakma yapan tesislerin başlıca PAH kaynakları olduğu bulunmuştur. Beş bölgede partiküler fazdaki PAH'ların sağlık etkileri gaz fazdakilerden daha yüksek bulunmuştur. PAH'lar için benzo[a]piren'in ortalama toksik eş değeri (BaP_{eq}), ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsiminde 0,14; 0,32; 1,38 ve 3,59 ng/m³ bulunmuştur. Tüm mevsimlerde de, farklı numune istasyonlarında ortalama BaP_{eq} değerleri, partikül fazdaki PAH'ların, gaz fazdaki PAH'lardan daha yüksek sağlık riskleri olduğunu göstermiştir [84].

Zhang ve arkadaşları, Çin'de yaptıkları çalışmada solunabilen partiküllerle ilgili olan PAH'ların insan sağlığına zararlı olduğu için, kentsel bölgede iç ortam PAH'larına insan maruziyetini değerlendirmek için, iç ortamdaki PAH'ların boyut dağılımına göre PAH'ların akciğere birikme akıllarını tespit etmişlerdir. EPA tarafından belirlenen

öncelikli 16 adet PAH'ın toplam konsantrasyonu $28,9 \pm 10 \text{ ng/m}^3$ ve ortalama benzo[a]piren eşdeğer konsantrasyonu $4,1 \pm 1,6 \text{ ng/m}^3$ bulunmuştur. Toplam PAH'ın ve BaPE eşdeğer konsantrasyonlarının boyut dağılımı $1,0 - 1,8 \text{ }\mu\text{m}$ fraksiyonunda pik göstermiştir. Toplam PAH'ın akciğerlere ortalama birikme akısı $5,9 \text{ ng/saat}$ bulunmuştur. Bireysel PAH'lar için akciğere birikme akılarının %20,5-83,8'i yığılma moduna katkı sağladığı bulunmuştur [85].

Guangzhou'da (Çin) yapılan çalışmada Nisan 2005 – Mart 2006 arasında, kentsel ve kırsal bölgede haftalık numuneler toplanmış ve PAH konsantrasyonları, mevsimsel değişimi, gaz/partikül dağılımları, kaynakları araştırılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonları (gaz+partikül), kentsel bölge ve kırsal bölgede sırasıyla $129 \pm 73,1 \text{ ng/m}^3$ ve $120,4 \pm 48,5 \text{ ng/m}^3$ bulunmuştur. Kentsel ve kırsal bölgede PAH konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmadığı bulunmuştur. Mevsimsel değişimler her iki bölgede de benzer bulunmuş, kış mevsiminde konsantrasyonlar daha yüksek iken yaz mevsimine doğru azalmıştır. PAH'ların gaz/partikül dağılımları, hava parseli yörüngelerine bağlı olarak farklı karakteristikler göstermiştir. Analitik sonuçların diagnostik (tanımlayıcı) oranlarına (DR) göre, PAH kaynaklarının çoğunlukla petrol yanması ve kömür yakılması olduğu görülmüştür. Anthracene/phenanthrene ve benzo[a]anthracene/chrysene oranları kış mevsiminde, yaz mevsiminden önemli derecede daha düşük bulunmuş ve bu durum kış mevsiminde PAH'ların uzun mesafeli taşınımı ile açıklanmıştır [12].

Türkiye'de yapılan bir çalışmada Temmuz 2004 - Mayıs 2005 arasında Bursa'nın endüstriyel bölgesinde hava ve çökme numuneleri toplanmış ve PAH için analiz edilmiştir. PAH'lar için 14 kütleli çökme akılarının ortalaması $3300 \pm 5100 \text{ ng m}^{-2}\text{g}^{-1}$ bulunmuştur. PAH çökelmeleri mevsimsel değişim göstermiş ve kış aylarında en yüksek değerine ulaşmıştır. Bunun nedeni, muhtemelen yerleşim yerinde ısınma aktivelerinin artması ve atmosferik karışım seviyelerinin azalması ile açıklanmıştır [86].

Kim ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada Kasım 2001 - Ağustos 2003 arasında Gosan da gaz ve partiküler PAH numuneleri toplamıştır. Yıllık ortalama PAH konsantrasyonları (14 PAH türü için) gaz ve partiküler PAH için sırasıyla $1,4$ ve $2,9 \text{ ng m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. En yüksek konsantrasyonlar kış mevsiminde, en düşük konsantrasyonlar yaz mevsiminde görülmüştür [87].

Chrysikou ve diğerlerinin [9] yaptıkları çalışmada, Thessaloniki, kuzey Yunanistan'da <0,95; 0,95-1; 1,5-3; 3-7,5 ve >7,5 mikrometre boyut aralıklarında yaz ve kış mevsimi boyunca partikül madde toplanmış, PAH, PCB, alifatik hidrokarbon ve OCP'lerin boyut dağılımı analiz edilmiştir. Kış mevsiminde tüm organik bileşikler <0,95 mikrometre altında toplanmıştır.

Vietnamda yapılan bir diğer çalışmada, yol kenarında kuru ve yağışlı sezonda 4-6 halkalı atmosferik PAH'ların boyut dağılımı, konsantrasyonları ve mevsimsel değişimleri araştırılmıştır. Düşük hacimli kaskat örnekleyici ile, kuru ve yağışlı sezonda 2005'te 10 tane atmosferik PAH (fluoranthene, pyrene, triphenylene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene and indeno) ölçülmüştür. Numune alma süresi kuru sezonda 3 ardışık hafta boyunca, 17 Ocak'tan 5 Şubat'a kadar (2005), yağışlı sezonda, 4-29 July (2005) arasında 4 haftadır. Partikül maddeler, aerodinamik çaplarına göre 9 fraksiyona ayrılmıştır; >9, 9-5,8; 5,8-4,7; 4,7-3,3; 3,3-2,1; 2,1-1,1; 1,1-0,7; 0,7-0,4 ve <0,4 μm . PAH'lar HPLC ile analiz edilmiştir. Toplam PAH'lar yağmurlu sezonda, kuru sezondan daha çok ölçülmüştür. Her iki sezonda da kaba partiküllerin kütlesi, ince partiküllerden daha yüksek bulunmuştur. Toplam PAH'lar çoğunlukla aerodinamik çapı <0,4 μm 'de bulunmuştur. Diğer pik, kaba modda >2,1 μm 'dedir. Genellikle 5-6 halkalı PAH'lar ince partiküllere katkı sağlarken 4 halkalı PAH lar hem ince hem kaba partikül boyutunda oluşmaktadır. Yağışlı ve kuru mevsimde ortalama toplam partikül konsantrasyonları 418 ve 470 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (aylık ortalama konsantrasyon) olarak bulunmuştur. Toplam PAH konsantrasyonları, kuru mevsimde 38,3- 52,5 ng/m^3 , yağışlı mevsimde 61,3-72,3 ng/m^3 bulunmuştur. Her iki mevsimde Bghip en baskın PAH'tır. Bir başka çalışmada BghiP'in, taşıt emisyon indikatörü olduğu ilişkilendirilmiştir [10].

Claremont'ta, California'da yapılan çalışmada, Ocak 2001- Temmuz 2003 arasında 12 adet PAH ve eş zamanlı olarak Elementel Karbon (EC), Organik Karbon (OC), Sülfat ve Nitrat'ın partikül boyut dağılımları ölçülmüştür. Numuneler 24 saatlik periyotlarla haftada bir toplanmış, MOUDI Impactors numune almada kullanılmıştır. Üç boyut aralığında partiküller toplanmıştır; 0-0,18 μm ultrafine, 0,18-2,5 μm birikim modu (accumulation mod), 2,5-10 μm kaba partikül boyutu. Hedeflenen PAH'ların, Ocak'tan Şubat ayına aylık bileşimleri birbirine benzer bulunmuş, fakat Mart ayından Temmuz

ayına farkedilir farklar gözlemlenmiştir. Önceki dönemle karşılaştırıldığında, PAH kütlesinin önemli bir kısmı kaba modda bulunmuştur [88].

Bir diğer çalışmada, 13 adet PAH, MOUDI (Microorifice Uniform Deposit Impactor) ile güney Çin, Guanzhou'da, iki kentsel bir kırsal bölgede ölçülmüştür ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Numune alma işlemi 20 Ekim- 6 Aralık 2003 tarihleri arasında 1-2 günlük numuneler şeklinde yapılmıştır. 11 aşamalı MOUDI ile 18; 10; 5,6; 3,2; 1,8; 1,0; 0,56; 0,32; 0,18; 0,10 ve 0,056 μm aralıklarında, 30 l/dak debi ile numuneler toplanmıştır. Kentsel ve kırsal bölge için farklı partikül dağılım modelleri bulunmuştur. Toplam PAH ve TSP oranları, farklı ölçüm zamanlarında farkedilir derecede değişmiştir. Bunun nedeni, PAH'lar ile atmosferik fotooksidanlar arasındaki reaksiyon ve ikincil organik kirleticilerin oluşumu ile açıklanmıştır. Üç bölgede 3 halkalı PAH'ların boyut dağılımları üç modda bulunmuştur (çekirdek modu, birikim modu, kaba mod). 0,1; 0,7 ve 3 μm 'de pikler görülmüştür. Çekirdek modu, yüksek sıcaklıktaki bir kaynaktan oluşan yeni partikülleri temsil ederken, birikim modu, önceden bulunan aerosoller üzerine yoğunlaşan PAH'ları ve aerosollerin tümünün koagülasyonla büyümesi ile oluşan PAH'ları temsil ettiği ve kaba modun ise daha da bir kompleks olduğu, PAH içermeyen düşük sıcaklıktaki kaynakları temsil ettiği bildirilmiştir. Bu modun belki, ince partiküllerden uçucu hale gelen PAH'ları ve kaba partiküller üzerine tekrar yoğunlaşmayı temsil edebildiği belirtilmiştir. Ayrıca bu PAH'lar yine, yüksek sıcaklıktaki kaynaklardan oluşan ince partiküller ile yayılan bir kaç kaba partikül de temsil edebilmektedir [19].

Türkiye'den Bursa'da kentsel bir bölgede yapılan çalışmada Eylül 2008 ve Haziran 2009 arasında 15 günlük periyotlarla ıslak ve kuru çökeltme numuneleri toplanmış ve 16 adet PAH bileşiği için analiz edilmiştir. Modifiye edilmiş bir numune alıcı ile toplamda 19 numune toplanmış ve ortalama çözünmüş ve partikül faz ıslak çökeltme akı değerleri $7,4 \pm 7,3$ ve $21 \pm 30 \mu\text{g}/\text{m}^2$ gün bulunmuştur. En yüksek PAH ıslak çökeltme akıları kış ve sonbahar mevsiminde bulunmuştur. Yağmur suyunun çözünmüş ve partikül fazı konsantrasyonları 290 ve 665 ng/L bulunmuştur. Ortalama atmosferik PAH konsantrasyonu (12 adet PAH'ın gaz ve partikül fazında) yaklaşık $130 \pm 160 \text{ ng}/\text{m}^3$ bulunmuştur. Genellikle, havada beş veya daha fazla halkalı PAH'ların yüzdesi, partikül fazında daha yüksek olduğu görülmüştür [11].

İstanbul'da yapılan bir çalışmada 24 saatlik periyotlarla üç istasyonda TSP ve PUF numuneleri alınmıştır. Eylül 2006-Aralık 2007 arasında URB1, URB2 ve RUR (kentsel 1, kentsel 2 ve kırsal) yerlerinde sırasıyla 135, 129 ve 62 numune olmak üzere toplam 326 PUF ve TSP numunesinde 16 adet PAH araştırılmıştır. Toplam ortalama PAH konsantrasyonları 100,66±61,26; 84,63±46,66 ve 25,12±13,34 ng/m³ ve TSP konsantrasyonları Yıldız, DMO ve Kilyos istasyonları için 101,16±53,22; 152,31±99,12; 49,84±18,58 µg/m³'tür. Tüm yerlerde, özellikle Nap, Acy, ve PHE gibi daha düşük bileşikler daha baskın bulunmuştur. TSP ve toplam daha ağır PAH'lar arasındaki ortalama korelasyon katsayısı Yıldız ve DMO için 0,5 den fazla bulunmuştur. PAH örnekleri ve TSP konsantrasyonları uzamsal ve mekansal değişiklikler göstermiştir. Atmosferik PAH'lara Kimyasal Kütle Dengesi Modeli (Chemical Mass Balance) uygulanmıştır. Model sonuçlarına göre, tüm istasyonlarda özellikle kentsel alanda taşıt emisyonlarının başlıca kaynaklardan olduğu görülmüştür. Araştırma sonucu PAH kaynaklarının, dizel motorlar, benzinli motorlar, doğal gaz yanması ve kömür-odun yakma olduğu bulunmuştur. Taşıt emisyonlarının Yıldız, DMO ve Kilyos için %61,2; %63,3 ve %54,1 ile ana kaynaklardan biri olduğu görülmüştür. Tüm yerlerde mevsimsel ve yıllık değişimler farklılık göstermiştir. Mevsimsel değişimler incelendiğinde, kentsel alanlarda en yüksek seviyeler kış mevsiminde görülürken, en düşük seviyeler kırsal alanda yaz mevsiminde görülmüştür [7].

Türkiye' de yapılan bir diğer çalışmada Eylül 2002-Temmuz 2003 arasında kentsel/endüstriyel bir bölge olan İzmit Körfezinde yağ ve kuru çökeltme numuneleri toplanmış ve numunelerde HP-LC ile 16 adet PAH analizi yapılmıştır. Yağ ve kuru çökeltme konsantrasyonları ve akıları tespit edilmiştir. Sonuçlara göre, numune istasyonunun endüstriyel prosesler, yoğun trafik ve yerleşim yerine yakın olması nedeniyle, PAH konsantrasyonları yüksek bulunmuştur. 15 tane 3-6 halkalı PAH'ların kuru çökeltme akısı 8,30 µg/m².gün bulunmuştur; 0,034 ile 1,77 µg/m².gün değişen aralıktadır. Toplam yağ çökeltme akıları, 15 tane 3-6 halkalı PAH ların 1716 µg/m².11 ay, 10-440 µg/m².11 ay değişen aralıktadır. Her iki çökeltme numunelerinde de önemli mevsimsel değişimler bulunmuştur. PAH'ların kış mevsimindeki akıları, sıcak dönemdeki yağ ve kuru çökeltme numunelerinkinden 1,5 ve 2,5 kat daha fazla çıkmıştır. PAH emisyon kaynaklarını karakterize etmek ve tanımlamak için, kuru çökeltme

numunelerine faktör analizi, yaş çökelme numunelerine back trajectory (Hysplit) analizi uygulanmıştır [23].

Ağustos 2008 - Temmuz 2009 arasında, Harbin, Çin’de yapılan çalışmada haftada bir olmak üzere 24 saatlik 48 adet numune alınmış ve atmosferik PAH’ların kaynakları Temel Bileşen Analizi (PCA) ve Pozitif Matrix Faktörizasyonu (PMF) ile araştırılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonları (gaz + partikül), $6,3 - 340 \text{ ng/m}^3$ ($100 \pm 94 \text{ ng/m}^3$ ortalama ile) arasında değişmiştir. Isınma mevsiminde, ısınma olmayan mevsime göre daha yüksek konsantrasyonlar bulunmuştur. PMF ile elde edilen sonuçlara göre, başlıca kaynaklar, ısınma mevsiminde kömür yakma kazanları (%39), dizel motorlar (%34), kömür ortalaması (%22); ısınma olmayan mevsimde ise trafik emisyonları (%59), yerden buharlaşma (%18), kömür ortalaması (%17). Tahmin edilen ve ölçülen PAH konsantrasyonları arasındaki yüksek korelasyon, PMF modelinin atmosferde PAH’ların kaynak dağılımını belirlemede kullanışlı olduğunu ortaya çıkarmıştır [24].

Çin’de yapılan bir çalışmada tipik bir sobada kömür yanmasından kaynaklanan PAH ların emisyonları araştırılmıştır. 9 aşamalı basamaklı ayrıştırıcı kullanılmıştır. Boyut aralıkları $<0,4$; $0,4-0,7$; $0,7-1,1$; $1,1-2,1$; $2,1-3,3$; $3,3-4,7$; $4,7-5,8$; $5,8-9,0$; $9,0-10 \text{ } \mu\text{m}$ ’ dir ve örnekler GC-MS’de analiz edilmiştir. Test edilen kömürlerden, EPA tarafından öncelikli olarak tanımlanan 16 adet PAH’ın emisyon faktörleri, $6,25 \pm 1,16 \text{ mg/kg}$ (antrasit)’ ten, $253 \pm 170 \text{ mg/kg}$ (katran) arasında değiştiği görülmüştür. Gaz ve partikül fazlarda NAP ve PHE baskın bulunmuştur. Test edilen kömürlerin partikül boyut dağılımları, çoğunlukla, $0,7$ ve $2,1 \text{ } \mu\text{m}$ arasında değişen veya $0,4 \text{ } \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{0.4}$) den küçük olan partiküllerle ilgili olduğu ortaya çıkmıştır. Genellikle toplam partikül fazın %89’unun $\text{PM}_{2.5}$ ile ilgili olduğu bulunmuştur. Yerleşim yerinde yakılan kömürden yeni çıkan PAH’ların gaz-partikül dağılımı, başlıca, diğer kaynaklarda olduğu gibi, adsorpsiyondan çok absorpsiyon ile kontrol edildiği düşünülmüştür. PAH emisyon faktörlerinde toplam değişimin % 57 ± 10 ’u, kömürün nem ve uçucu madde içeriği ile ilgili olduğu bulunmuştur [32].

Singapur’da Temmuz 2007’den Mayıs 2008’e kadar atmosferik gaz ve partiküler fazda ve yağmur örneklerinde, SVOCs (Yarı Uçucu Organikler) (PAH, OCP ve PCB) seviyeleri araştırılmıştır. Havada (gaz+partikül) yıllık ortalama konsantrasyonlar PAH, OCP ve PCB için sırasıyla $136,5 \text{ ng/m}^3$, $695,8 \text{ pg/m}^3$ ve 27 pg/m^3 bulunmuştur. Yağmur suyunda

(partikül+çözünmüş) PAH ve OCP konsantrasyonları 1218,1 ve 114,2 ng/L bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı PAH'ların, yağmur suyunda yüksek molekül ağırlıklı PAH'lardan daha baskın olduğu görülmüştür. OCP (Organoklorlu pestisitler) arasında, HCH (heksaklorosikloheksan), yağmursuyunda DDT'den daha fazla miktarda bulunmuştur. Hava numunelerinde de benzer dağılımlar görülmüştür. İstatistiksel analiz korelasyonları sonuçlarına göre, atmosferde SVOC'lerin oluşumunun, partiküler PAH hariç, ortam sıcaklığı ile pozitif korelasyona gösterdiği, bağıl nem ve rüzgar hızı ile negatif korelasyon gösterdiği bulunmuştur. Gelen güneş radyasyonu ise PAH'lara negatif katkı sağlamış ve güneş radyasyonunun OCP ve PCB ile ise neredeyse hiç korelasyonunun olmadığı görülmüştür [3].

2003-2004'de yaz ve kış dönemleri boyunca, Yunanistan'da, yoğun trafik ve nüfusun kalabalık olduğu bir yerde, TSP ve daha ince partikül fraksiyonlarında PAH ve iz metal konsantrasyonları araştırılmıştır. Ayrıca, bölgedeki taşıtlardan kaynaklanan dizel ve benzin emisyonları ve yerleşim bölgesindeki ısınma merkezlerinden numuneler alınmış ve analiz edilmiştir. TSP ve ince PM toplanmıştır. İnce PM, 6 basamaklı basamaklı örnekleyici ile toplanmıştır. Basamak aralıkları, >10,2; 10,2-4,2; 4,2-2,1; 2,1-1,4; 1,4-0,73; < 0,73 μm 'dir. Numuneler kış mevsiminde, Aralık-Şubat, yaz mevsiminde, Mayıs-Temmuz'da alınmış ve toplam 14 adet numune alınmıştır. TSP ve PM fraksiyonlarında en çok bulunan elementler Fe, Pb, Zn, Cu, Cr, V, Vi ve Cd olarak bulunmuştur. PM'e bağlı 16 adet PAH'ın analizi, çoğunlukla bu PAH'ların trafik kaynaklı olduğunu göstermiştir. Genellikle, ince partiküler fazdaki PAH konsantrasyonları, kaba partikül fazından daha yüksek çıkmıştır. $\text{PM}_{10.2}$ ve $\text{PM}_{2.1}$ 'de en yaygın PAH'lar, pyrene, phenanthrene, acenaphthylene ve fluoranthene olarak bulunmuş ve bu PAH'ların dizel ve benzinden çıkan partiküller ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Bu çalışma, taşıt trafiği, merkezi ısınma ve diğer bölgesel antropojenik kaynaklar gibi bölgesel emisyon kaynaklarına dikkat çekmiştir. Diğer büyük şehirler ile karşılaştırıldığında, Atina'nın daha yüksek miktarda trafik kaynaklı hava kirliliği ile korelasyonda olan PM_{10} ve $\text{PM}_{2.5}$ konsantrasyonlarına sahip olduğu görülmüştür [89].

Amerika'nın Şikago eyaletinde kent atmosferinde Haziran-Ekim 1995 arasında alınan PAH numunelerinde kuru çökeltme ve su-hava değişimleri araştırılmıştır. Ortalama toplam 14 PAH bileşiğinin (acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene,

carbazole, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[g,h,i]perylene) gaz ve partikül fazdaki konsantrasyonları toplamı $428 \pm 240 \text{ ng/m}^3$ aralığında değiştiği görülmüştür. Partikül ve gaz fazdaki toplam PAH konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi incelenmiş ve sıcaklık arttıkça partikül fazdaki PAH konsantrasyonunun azaldığı, gaz fazında bulunan PAH konsantrasyonunun ise arttığı görülmüştür [90].

Şikago kent atmosferinde Haziran-Ekim 1995 arasında yapılan bir çalışmada PAH ve OCP bileşiklerinin gaz fazındaki konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı değişimi incelenmiştir. 8 Adet düşük molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin gaz fazındaki konsantrasyonunun değişkenliğinin %23- 49 aralığında olduğu hesaplanmıştır. Rüzgar hızı ile PAH ve OCP konsantrasyonu arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki gözlemlenmemiştir. Sıcaklık, rüzgar hızı, rüzgar yönü, yerel ve bölgesel kaynaklar gibi değişkenlerin hiçbiri Şikago’da ölçülen bileşiklerin konsantrasyonlarının değişikliğini tamamen açıklayamamıştır. Bu nedenle bu değişiklik bu faktörlerin birleşik etkisiyle açıklanabilmiştir [77].

Esen ve diğerlerinin yaptığı çalışmada, Bursa’nın Gülbahçe bölgesinde Ağustos 2004 ve Nisan 2005 arasında PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Ölçülen PAH konsantrasyonları ısınma sezonu ve ısınma olmayan sezona göre sınıflandırılmıştır. Isınma sezonundaki PAH konsantrasyonları, ısınma olmayan sezona göre 10 kat yüksek bulunmuştur. Diagnostik oranları ve faktör analizi, ısınma sezoununda, yerleşim bölgesindeki emisyonlarla birlikte trafiğin de PAH konsantrasyonlarını önemli ölçüde etkilediği sonucunu ortaya koymuştur [91].

Ozcan ve arkadaşları, Türkiye’nin Konya ilinde Ağustos 2006 ve Mayıs 2007’de PAH’lar, PCB’ler ve OCP’ler ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada bu kirleticilerin konsantrasyonları partikül ve gaz faz için ayrı ayrı analiz edilmiştir. Ortalama PAH, PCB ve OCP konsantrasyonları (partikül+gaz faz), 206, 0,106 ve $4,78 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur. OCP hariç araştırılan diğer hedef bileşikler gaz fazında baskın olarak bulunmuştur. En yüksek PAH konsantrasyonları kış mevsiminde bulunmuştur. Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene, toplam PAH’ın sırasıyla %29, %13, %10’unu oluşturmuştur [92].

Vardar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin Bursa ilinde kırsal bölgede PAH'ların atmosferik konsantrasyonları ve gaz-partikül dağılımları üzerine yer ısınmasının etkisini araştırmışlardır. Isınma zamanında PAH konsantrasyonları, ısınma olmayan zamandan 10 kat daha yüksek bulunmuştur. Isınma olmayan zamanda PAH'ların gaz-partikül dağılımlarının hava parseli hareketlerine göre değişim gösterdiği bulunmuştur [69].

Bozlaker ve arkadaşları, İzmir'de Aliğa endüstriyel bölgesinde eş zamanlı olarak hava ve kuru çökeltme numuneleri almışlardır. 15 adet PAH konsantrasyonları 7,3 ve 44,8 ng/m³ (ortalama $\pm$ standart sapma; 25,2 $\pm$ 8,8 ng/m³) arasında değişmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Aliğa'da bulunan başlıca PAH kaynakları, çelik sanayi tesisleri, petrol rafineri tesisi ve petrokimyasal tesis olarak bulunmuştur [93].

Avrupa'nın 6 ülkesinden büyükşehirlerde boyut dağılımına bağlı olarak toplanan partiküllerde 32 adet PAH analiz edilmiştir. Bu ülkeler sırasıyla; Almanya (sonbahar), Çek Cumhuriyeti (kış), Hollanda (kış), Finlandiya (bahar), İspanya (bahar), Yunanistan (yaz)'dır. Örnekler, PM_{0,2}; PM_{0,2-2,5}; PM_{2,5-10}, PM₁₀ olarak toplanmıştır. PM₁₀ PAH'lar için toplam konsantrasyonlar, sonbahar ve kış mevsiminde 9,9-55 ng/m³ aralığında bulunmuştur. Yaz mevsiminde ise bu değerler 2,9-5,2 ng/m³ aralıklarındadır. Çek Cumhuriyetinde en yüksek PAH konsantrasyonları PM_{0,2}'de bulunmuşken, diğer 5 ülkede en yüksek konsantrasyonlar PM_{0,2-2,5}'de bulunmuştur. Ükelere ait toplam PAH konsantrasyonları Çizelge 2.3'de detaylı olarak verilmiştir [94].

Çizelge 2.3 Toplam PAH konsantrasyonları

ng/m ³	Almanya	Çek C.	Hollanda	Finlandiya	İspanya	Yunanistan
PM₁₀	15,80	55,10	9,85	4,44	5,18	2,93
PM_{2,5-10}	3,13	7,11	2,60	1,53	2,26	1,19
PM_{0,2-2,5}	11,40	39,10	6,60	2,48	2,74	1,46
PM_{0,2}	1,23	8,90	0,65	0,43	0,17	0,28
Toplam	31,56	110,21	19,70	8,88	10,35	5,86

Almanya'da yapılan bir başka çalışmada 10 µm ve <0,49 µm aralıklarında 6 basamaklı ayırıştırıcı ile toplanan partiküllerde PAH konsantrasyonları araştırılmıştır. Endüstriyel ve kentsel olarak belirlenen farklı bölgelerde elde edilen değerler ortalaması 1,326 ng/m³ ve 7,26 ng/m³ aralıklarında bulunmuştur [95].

MATERYAL VE METOT

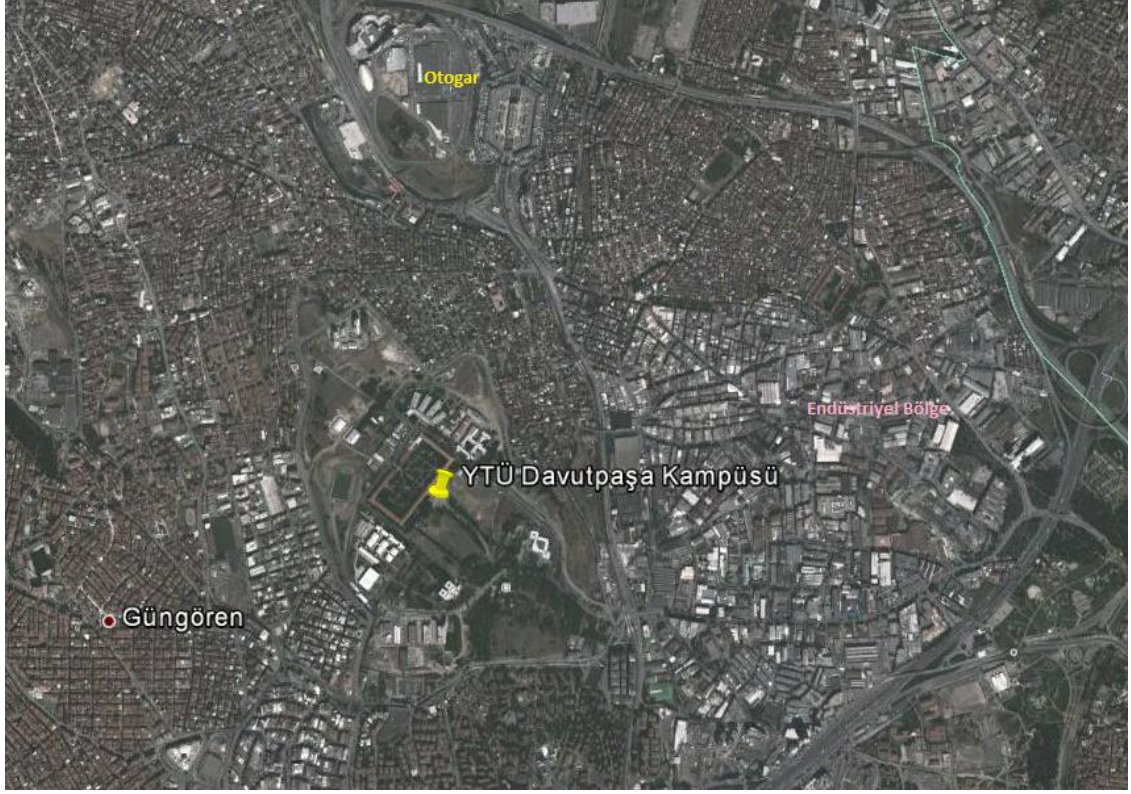
3.1 Numune Bölgesi

Bu çalışma için örnekleme yeri Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa kampüsüdür. Kampüs, İstanbul'un eski endüstri bölgesi olan Topkapı civarında bulunmaktadır. Birçok farklı alanda üretim gerçekleştiren fabrikalar kapanmış olup, küçük ve orta büyüklükteki imalathaneler üretim ve işleme devam etmektedir. Kampüsün kuzeyinde şehirlerarası otobüs terminali, doğu ve güneyinde endüstriyel işletmeler, yine kuzey ve batıda yoğun olmak üzere yerleşim yeri bulunmaktadır. Örnekleme bölgesi ve çevresi Şekil 3.1'de görülmektedir.

Bir diğer ölçüm alınan istasyon Fenertepe bölgesinde bulunan istasyondur. Fenertepe örnekleme noktası İstanbul ilinin Arnavutköy ilçesinde yer almaktadır. İlçe, doğuda Eyüp, güneyde Başakşehir, Esenyurt ve Büyükçekmece, batıda Çatalca ve kuzeyde Karadeniz ile çevrilidir. İlçe geniş ormanlık alan ile çevrili olup ormanlar, ilçenin güney doğusunda, kuzeyinde ve kuzey batısında yoğunlaşmaktadır [96].

3.2 Numune Alma

Örnekleme cihazları Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa Kampüsü'nde İnşaat Fakültesinin çatısında 10 metre yükseklikte bulunmaktadır. Hava örneklemeleri için iki farklı cihaz kullanılmıştır. Gaz fazı numuneleri için "yüksek hacimli örnekleyici" kullanılmıştır. Örnekleme modülüne toplam asılı maddeyi toplamak üzere TSP filtresi ve bunun ardından cam kartuş içine PUF yerleştirilir.



Şekil 3.1 Örnekleme bölgesi

Şekil 3.2’de TSP örnekleme başlığı verilmiştir. Cihaz her örneklemeye başlamadan önce kalibratör ile ortam şartlarına göre kalibre edilmiştir. Debisi 300 L/dakika’ya ayarlanarak ortalama 540 m³ hava çekecek şekilde cihaz 30 saat çalıştırılmıştır.



Şekil 3.2 TSP cihazı örnekleme başlığı

Eş zamanlı olarak partikülleri boyutlarına ayırmak için “yüksek hacimli basamaklı ayırıştırıcı” kullanılmıştır. Bu cihaz 1,1 m³/dakika debide yaklaşık 2000 m³ hava çekecek şekilde çalıştırılmıştır. Partiküller ayırıştırıcı ile 6 farklı boyutta toplanmıştır. Bunlardan 5

kademe atalet mekanizmasıyla partiküllerin ayrılmasını sağlarken, geriye kalan bir filtre de filtrasyon mekanizmasıyla arta kalan partiküllerin toplanmasını sağlamaktadır. Basamaklı ayırıştırıcı boyut aralıkları $>7,2 \mu\text{m}$, $7,2-3 \mu\text{m}$, $3-1,5 \mu\text{m}$, $1,5-0,95 \mu\text{m}$, $0,95-0,49 \mu\text{m}$, $<0,49 \mu\text{m}$ şeklindedir. Şekil 3.3'te basamaklı ayırıştırıcı filtre düzeneği verilmiştir.



Şekil 3.3 Basamaklı ayırıştırıcı filtre düzeneği

Ayda iki veya üç gün örnekleme yapılmıştır. Toplamda 328 adet örnek alınmış ve şahitlerle birlikte toplamda 370 adet numune analiz edilmiştir.

Arkaplan konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi amacıyla Fenertepe bölgesinde ayda bir hafta örnekleme yapılmıştır. Burada bulunan cihaz ise yüksek hacimli TSP ve gaz fazı örnekleycisidir. Cihaz yaklaşık 120 L/dak'ya ayarlanarak ve 7 gün 24 saat olacak şekilde toplamda 1210 m^3 hava çekecek şekilde örnekleme yapılmıştır.

TSP cihazı ve basamaklı ayırıştırıcı cihazında kullanılan cam elyaf filtreler kullanılmadan 2 gün önce alüminyum folyo ile sarılıp kül fırınında 450°C 'de 6 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu filtreler desikatöre alınıp $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $\%50 \pm 5$ nem şartları altında şartlandırılmıştır. Örneklemenin yapılacağı zaman AND GR-202 marka ve model hassas terazide filtrelerin ilk tartımı gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden sonra filtreler örnekleme cihazına yerleştirilmiş ve cihazlar çalıştırılmıştır.

Örnekleme işlemi tamamlandıktan sonra filtreler alüminyum folyo ile sarılıp desikatörde $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $\%50 \pm 5$ nem oranında 1 gün bekletilmiştir. Bu şekilde örnekleme öncesi ve sonrası filtrelerin aynı şartlar altında değerlendirilmesi sağlanmıştır. Aynı şartlara getirilen filtrelerin son tartımı yapıldıktan sonra ön işlemler aşamasına geçilmiştir.

3.3 Ön İşlemlerin Gerçekleştirilmesi

Örneklerin ekstraksiyonu ve analizi literatürde belirtilen metotlara uygun olarak yapılmıştır. PUF kartuşları sokslet cihazı ile ekstrakte edilmiştir. PUF ekstraksiyon düzeneği Şekil 3.4'te gösterilmiştir. PUF kartuşları, örnekleme işleminden sonra bekletilmeden sokslet ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiştir. Geri kazanım standartları ilave edildikten sonra 300 ml'lik 1:1 oranında aseton (ACE), hekzan (HEX) ile 24 saat boyunca 65⁰C'de ekstrakte edilmiştir [74],[97]. Solvent karışımı saatte 3 sifon yapacak şekilde döngü oluşturulmuştur.



Şekil 3.4 PUF ekstraksiyonu

Basamaklı ayırıştırıcı ve TSP cihazının filtreleri ise cam kavanoz içerisine yerleştirilmiş ve üzerine 50 mL 1:4 DCM/PE, 1 mL geri kazanım standardı (surrogate) ilave edilerek 30 dakika ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. 30 dakika sonra kavanozlara aynı miktarda solvent eklenerek yarım saat daha ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Ultrasonik banyo düzeneği Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



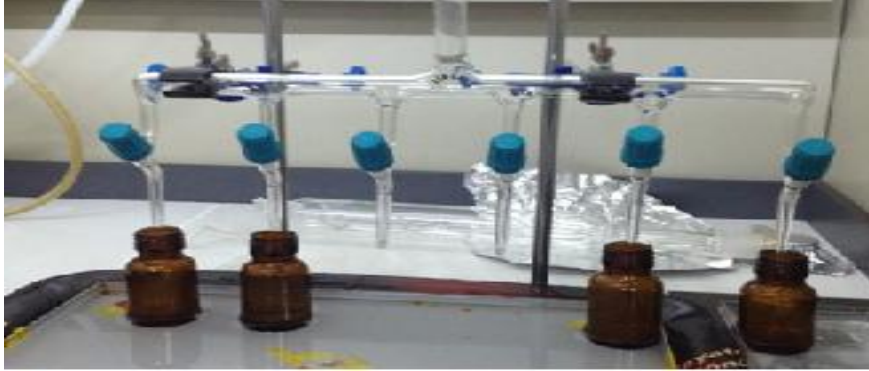
Şekil 3.5 Ultrasonik banyo düzeneğinde filtrelerin ekstraksiyonu

Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen çözeltiler huni yardımı ile filtreden süzülerek 250 ml'lik balonlara alınmıştır. Balonlarda bulunan bütün örnekler döner buharlaştırıcı kullanılarak konsantre hale getirilmiştir. Döner buharlaştırıcı düzeneği Şekil 3.6'da verilmiştir. Örnekler döner buharlaştırıcı vasıtası ile buharlaştırılarak hacimleri yaklaşık 5 mL'ye kadar azaltılmıştır. Kalan hacmin üzerine 15 mL hekzan eklenerek tekrar 5 mL'ye kadar hacim azaltılmıştır. Bu işlem 2 kez tekrarlanmış ve örnek, hekzan içine alınmıştır. Örneği içeren 5 mL'lik hekzan çözeltisi ve döner buharlaştırıcı balonunun çalkalanmasında kullanılan 15 mL hekzan 30 mL'lik örnek şişesine aktarılmıştır.



Şekil 3.6 Döner buharlaştırıcı

Yaklaşık 20 mL olan örnek hacmi, azot gazı ile 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Bir sonraki aşamaya kadar şişeler derin dondurucuda saklanmıştır [8],[90],[97]. Solvent uçurma düzeneği Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Azot gazı ile solvent uçurma düzeneği

Örnekler alümina ve silisik asit kolonundan geçirilerek temizlenmiştir ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Temizleme kolonu Şekil 3.8'de verilmiştir. Toz halindeki silisik asit ve alümina, 450⁰C'de 6 saat bekletildikten sonra 103⁰C'deki etüve alınmıştır. Bu şekilde deaktive edilen bu bileşikler aktive edileceği zaman desikatörde soğutulmuştur. Aktivasyon işlemi için üç gram silisik asite 100 µL saf su (ağırlıkça %3 su), 2 gr alüminaya 120 µL saf su (ağırlıkça %6) ilave edilmiş ve homojen dağılım sağlanıncaya kadar cam şişe içinde çalkalanmıştır. Silisik asit, alümina ve 1 cm olacak şekilde Na₂SO₄ kolona sırasıyla yerleştirilmiştir. Temizleme kolonu önce 20 mL DCM, ardından 20 mL PE ile yıkanarak olası kirliliklere karşı temizlenmiştir. Ardından 2 mL hekzanın içinde bulunan örnek kolona boşaltılmıştır. Kolonun altına PCB fraksiyonunu toplayacak 40 mL'lik şişe konulmuştur. 2 mL'lik örnek süzöldükten sonra 20 mL PE kolona ilave edilmiş ve aynı şişede toplanmıştır. PE tamamen süzöldükten sonra kolonun altındaki şişe değiştirilmiş ve kolona 20 mL DCM eklenmiştir. Süzülen PAH fraksiyonudur.



Şekil 3.8 Temizleme kolonları

Yaklaşık 20 mL olan PAH fraksiyonunun hacmi azot gazı ile 5 mL'ye indirilmiştir ve üzerine 15 mL hekzan ilave edilerek tekrar çözelti hekzana değiştirilmiştir. Bu işlem 2 kez tekrar edilmiştir. Son olarak, çözelti hacmi saf azot gazı ile 1 mL'ye indirilmiş ve amber renkli GC şişesine alınmıştır [11],[8],[90],[91],[97]. GC-MS enjeksiyonu öncesinde örneğin hacminin belirlenmesi için internal standart (pyrene-d10) eklenmiştir.

3.4 Gaz Kromatografi Cihazında PAH'ların analizi

PAH'ların tayinini gerçekleştirmek üzere Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografi kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.9'da GC-MS cihazı verilmiştir. PAH türlerinin ayrımı 30 m uzunluğunda 0,25 mm iç çapa ve 250 µm dolgu kalınlığına sahip HP-5MS kolonda gerçekleştirilmiştir. Örnekler ayrımsız modda GC'ye enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 1,2 ml/dakika debide yüksek saflıkta helyum gazı kullanılmıştır. Ayrımı gerçekleştiren fırın programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı 50°C'de 1 dakika bekletme, 25 °C/dak artış ile 200°C'ye yükselme, 8 °C/dak artış ile 200°C'den 300°C'ye yükselme ve 300 °C'de 5,5 dak bekleme şeklindedir.

Örnekler 15 PAH türü "Acenaphthylene (ACY), acenaphthene (ACE), fluorene (FL), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FLT), pyrene (PYR), benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (CHR), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene (IcdP),

dibenz(a,h)anthracene (DbA), benzo(g,h,i)perylene (BgHiP) için GC-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 3.9 Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografi cihazı

3.4.1 PAH Türlerinin Tayininde GC Cihazının Kalibrasyonu

GC-MS analizi için 0,05; 0,01; 0,5; 1, 2, 4 ve 10 ng/μl konsantrasyonlarında 7 standart hazırlanmıştır. Bu 7 standardın da en az 5 tanesini kapsayacak şekilde kalibrasyon eğrileri çizilmiştir.

Kalibrasyon eğrilerinde R^2 değerleri en az 0.99 olacak şekilde çalışılmıştır ve bu değerlerin altında olduğu zaman yeniden kalibrasyon yapılmıştır.

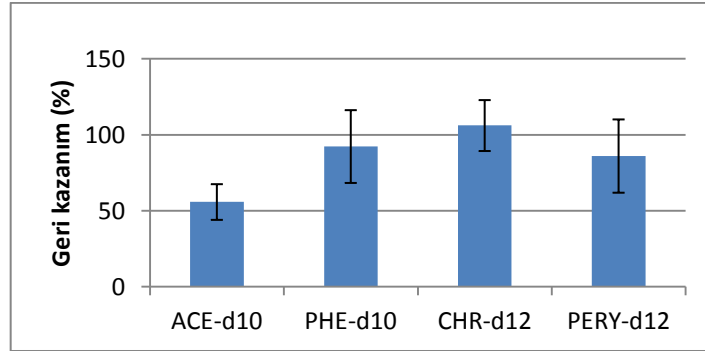
Her 10 numunede bir, konsantrasyonu bilinen bir standart cihaza verilmiştir. Böylece, cihazın bilinen konsantrasyonları hangi değerlerde okuduğu öğrenilerek, cihazın kalibrasyonunun değişip değişmediği kontrol edilmiştir.

3.4.2 Veri Kalite Kontrolü

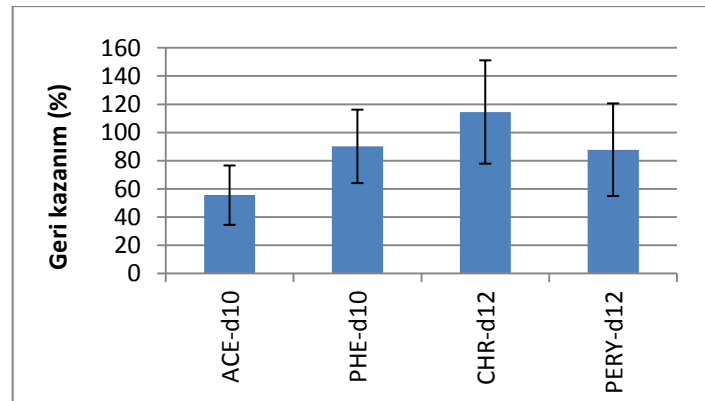
Ekstraksiyona başlamadan önce, tüm işlem sonucunda gerçekleşen kayıp ya da bulaşma sonucu zenginleşme oranlarını belirlemek amacıyla geri kazanım standartları tüm örneklerle ilave edilmiştir. Geri kazanım standartları asenaften-d10, fenantren-d10, krisen-d12, perilen-d12 türlerinden oluşmaktadır. Bu standarttaki türler 4 ng/μl olacak şekilde karışım hazırlanıp tüm numunelere 1 ml olarak enjekte edilmiştir.

Geri kazanım verimleri %50 ila %120 arasında olan örneklerin sonuçları PAH bileşiklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen geri kazanım verimleri

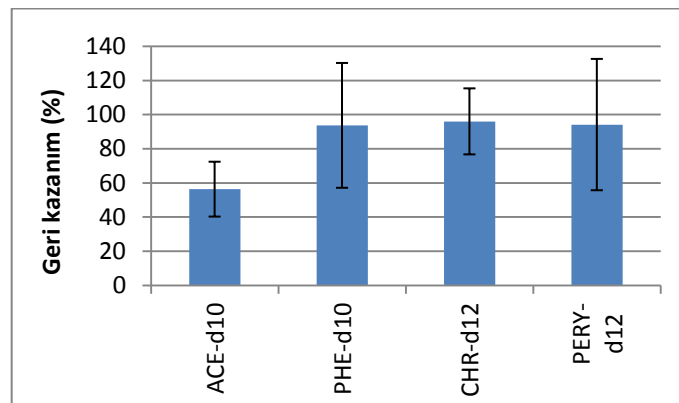
sırasıyla Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12'de gösterilmektedir. Belirlenme limiti (limit of detection, LOD) şahit ortalaması ile 3 standart sapma değerinin çarpılması ile hesaplanmıştır [40],[6]. LOD değerinin altında kalan örneklerin numune olmadığı kabul edilmiştir. Ayrıca, her ekstraksiyon işleminde, ekstraksiyon sırasında oluşabilecek kirlilikleri görebilmek amacıyla bir şahit kullanılmıştır ve örneklerin sonuçlarından şahit değerleri çıkartılarak, şahit düzeltmesi yapılmıştır.



Şekil 3.10 Basamaklı ayırıştırıcı geri kazanım değerleri



Şekil 3.11 TSP geri kazanım değerleri



Şekil 3.12 Gaz fazı geri kazanım değerleri

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Atmosferik PAH Konsantrasyonlarının İncelenmesi

Örnekleme bölgelerinden Davutpaşa Bölgesi ana istasyon olup, arka plan bölge istasyonu ise Fenertepe Bölgesindedir.

4.1.1 Davutpaşa Bölgesi İçin Konsantrasyonların Değerlendirilmesi

Örnekleme dönemi boyunca 38 adet TSP ve 38 adet gaz fazı örneği alınmış olup, ortalama (partikül+gaz fazı) PAH konsantrasyonları $124,21 \pm 133 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur. Partikül ve gaz fazı seviyeleri ise sırasıyla $35,96 \pm 36$ ve $88,25 \pm 100 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur.

Şekil 4.1’de partikül fazı (TSP) ve gaz fazı (PUF) PAH konsantrasyonları zamana bağlı olarak verilmiştir. Mevsimsel olarak değerlendirildiğinde ortalama PAH konsantrasyonları ilkbahar mevsiminde $83 \pm 47 \text{ ng/m}^3$, yaz mevsiminde $60 \pm 56 \text{ ng/m}^3$, sonbahar mevsiminde $67 \pm 49 \text{ ng/m}^3$, kış mevsiminde $281 \pm 170 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur. İstanbul’da 2006 yılında yapılan bir çalışmada (Yıldız istasyonu) ise en yüksek konsantrasyonlar kış mevsiminde $150,96 \text{ ng/m}^3$ ve en düşük konsantrasyonlar ise yaz mevsiminde $65,47 \text{ ng/m}^3$ olarak bulunmuştur [7]. Ölçüm noktaları birbirinden farklı olsa da, bir karşılaştırma yapıldığında, yaz mevsimi değerleri aradan geçen zamandan sonra çok değişiklik göstermemişken, kış mevsiminde ise PAH konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür. İlkbahar, yaz, sonbahar mevsimlerinde PAH’ların gaz ve partikül fazında bulunma yüzdeleri birbirine çok yakın olup ortalama %32,8 gaz fazında, %67,2 partikül fazında iken, kış mevsiminde ise bu değerler gaz fazı

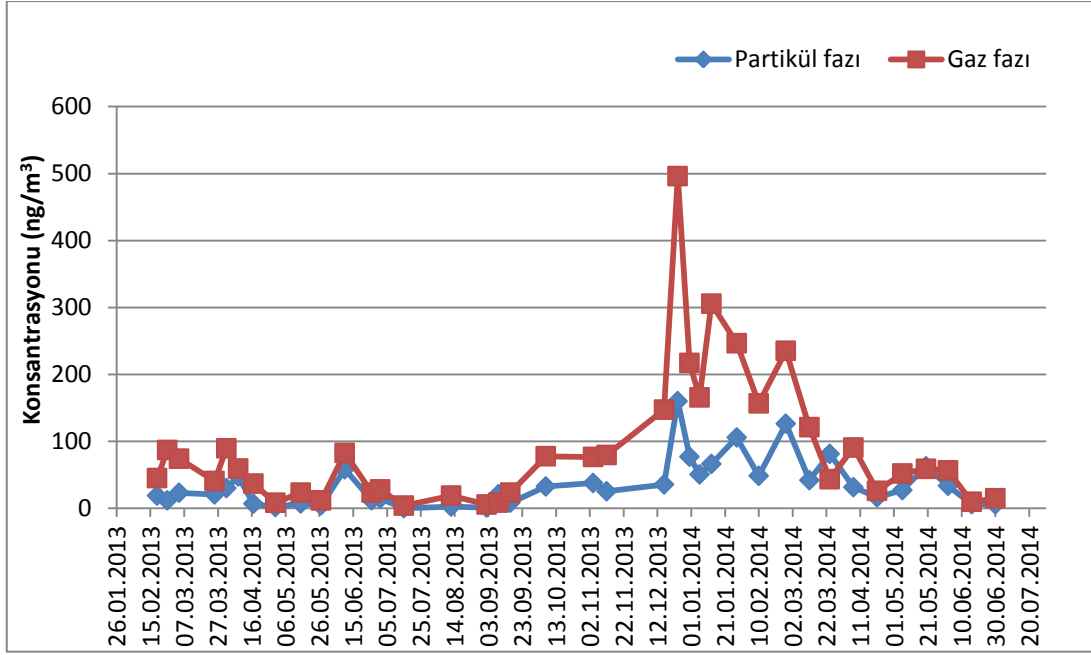
için %24,2, partikül fazı için %75,8 olarak bulunmuştur. Gaz ve partikül fazında bulunma durumları üç mevsim için belirgin bir değişkenlik göstermezken, kış mevsiminde %8,6'lık bir değişim olmuştur. Bu değişim gaz fazında düşüşle, partikül fazında artışla sonuçlanmıştır.

Ölçülen 15 adet PAH için ortalama partikül fazı konsantrasyonları ilkbahar, yaz, sonbahar, kış mevsimi için sırasıyla 28,85±23, 16,74±20, 21,14±14, 70,21±48 ng/m³ iken, gaz fazı için ise konsantrasyonlar sırasıyla 52,72±32, 29,92±27, 45,37±36, 210,37±126 ng/m³ olarak bulunmuştur. Dört mevsimde de gaz fazı konsantrasyonları, partikül fazı konsantrasyonlarından yüksek bulunmuştur. Özellikle ortam sıcaklıklarının düşük olduğu kış mevsiminde, gaz fazı konsantrasyonları partikül fazı değerlerinin 3 katına ulaşmıştır. İlkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimleri için örnekleme dönemince ölçülen ortalama sıcaklık değerleri sırasıyla 13, 23, 19 ve 8 °C olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Partikül ve gaz fazı PAH konsantrasyonları

PAH türü	TSP (ng/m ³)				Gaz fazı (ng/m ³)			
	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
ACY	0,110	0,138	0,097	1,153	1,626	1,299	5,490	15,396
ACE	0,162	0,009	0,001	0,127	1,478	0,082	0,572	17,594
FL	0,725	0,639	0,032	0,132	4,683	1,362	0,880	21,266
PHE	1,149	0,447	0,200	0,757	16,111	4,572	12,658	60,170
ANT	0,975	0,353	0,016	0,086	1,146	0,526	1,132	11,361
FLT	1,274	0,571	0,627	3,229	10,639	5,982	14,203	35,154
PYR	1,618	0,422	0,592	5,633	5,938	3,820	7,584	25,603
BaA	1,550	0,657	0,448	6,132	1,194	0,842	0,788	13,769
CHR	1,725	0,743	0,824	7,013	1,805	1,178	1,281	6,663
BbF	4,270	2,729	3,103	10,042	1,625	2,020	0,127	0,801
BkF	3,861	1,941	4,007	9,479	1,463	1,643	0,164	0,592
BaP	2,093	1,448	2,826	8,275	0,960	1,243	0,095	0,362
IcdP	3,586	2,423	3,654	7,758	1,434	1,789	0,156	0,614
DahA	1,989	1,225	0,577	1,379	1,090	1,450	0,000	0,086
BghiP	3,764	2,999	4,140	9,017	1,536	2,117	0,241	0,940
Toplam	28,850	16,742	21,142	70,212	52,728	29,924	45,372	210,370

Örnekleme dönemi boyunca, partikül fazında yüksek molekül ağırlıklı PAH türleri baskın olurken, gaz fazında ise düşük molekül ağırlıklı türler baskındır.

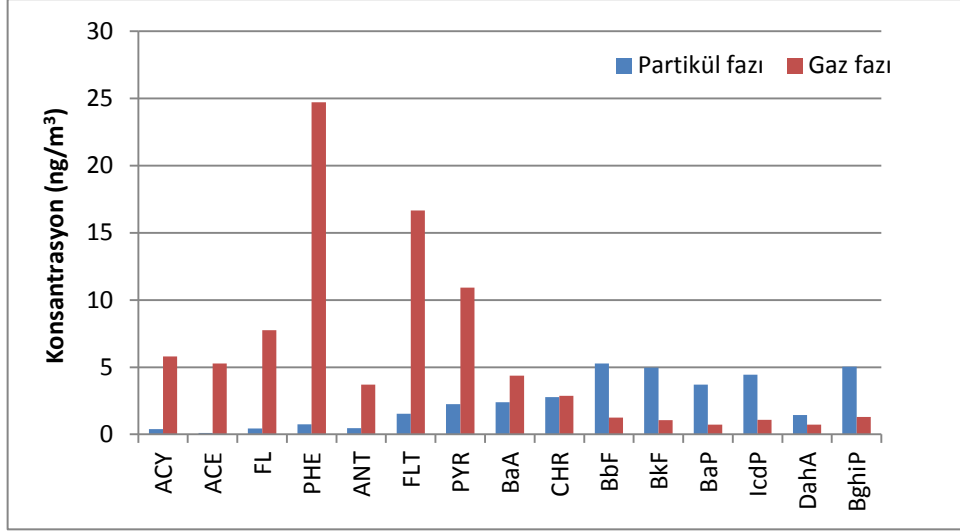


Şekil 4.1 Zamana bağlı partikül ve gaz fazı PAH konsantrasyonları

24 Aralık 2013 tarihinde ölçüm dönemi içinde maksimum PAH konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Elde edilen gaz fazı ve partikül fazında toplam PAH konsantrasyonu sırasıyla 496 ve 160 ng/m³ olarak bulunmuştur. Ölçüm periyodu boyunca ortalama karışım yüksekliği 528 m iken, maksimum PAH konsantrasyonunun elde edildiği zaman ise bu değer 140 m olarak kaydedilmiştir. Genel olarak kış mevsiminde maksimum PAH konsantrasyonlarına ulaşıldığı literatürde de belirtilmiştir[1],[98],[99],[100],[101].

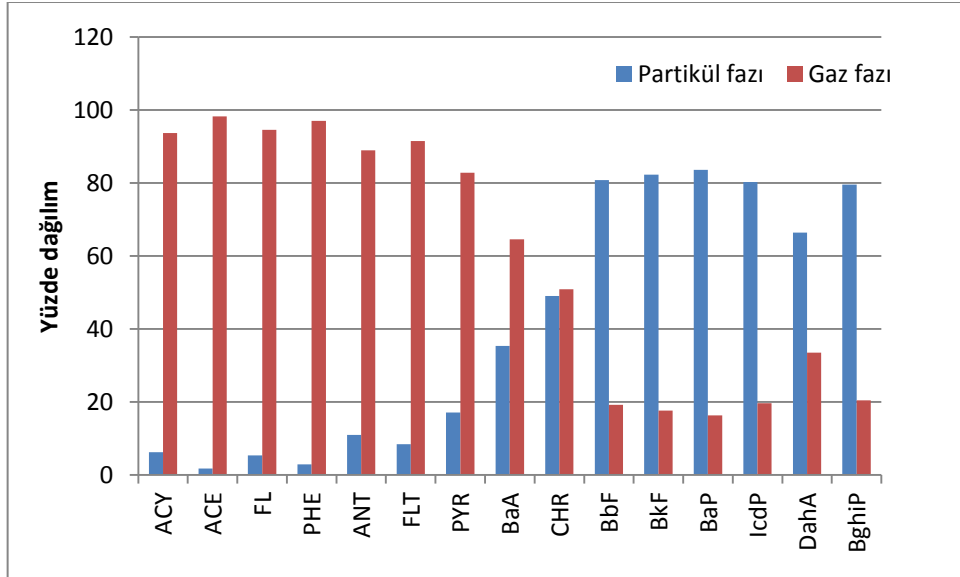
Toplam PAH konsantrasyonlarının gaz fazında bulunma durumu %70, partikül fazında bulunma durumu %30 olarak tespit edilmiştir. PAH konsantrasyonlarının türlere bağlı olarak partikül ve gaz fazında dağılımları Şekil 4.2’de verilmiştir.

Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi özellikle ACY, ACE, FL, PHE, FLT, PYR gibi düşük molekül ağırlıklı PAH türleri diğer türlere göre daha yüksek olarak gaz fazında bulunmuşlardır. Bu PAH türleri 3 ve 4 halkalı PAH’lardır. Aynı zamanda bu türler, yüksek molekül ağırlıklı türlerden daha fazla konsantrasyona sahiptirler. Şehir atmosferinde düşük molekül ağırlıklı PAH’ların yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu literatürde de belirtilmiştir [7],[102] .



Şekil 4.2 Atmosferik PAH konsantrasyonlarının partikül ve gaz fazı dağılımları

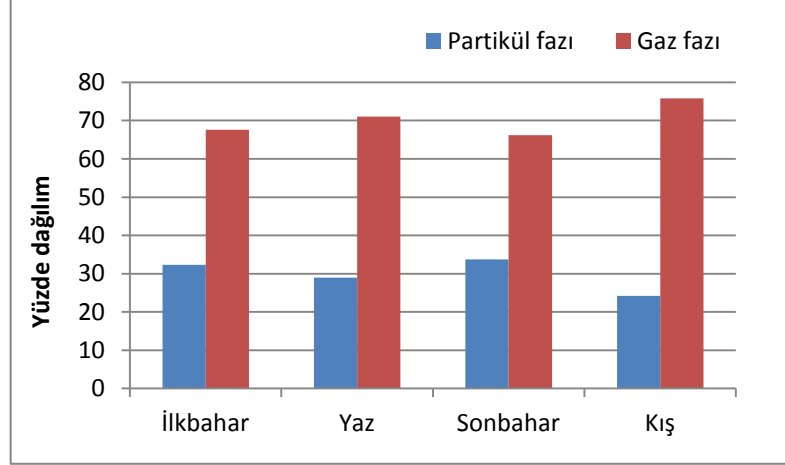
TSP ve gaz fazında PAH türlerinin, tür bazında yüzde konsantrasyonları Şekil 4.3'te, mevsimsel dağılım yüzdeleri ise Şekil 4.4'te verilmiştir. Genel olarak incelendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların ortalama %79'u partikül fazında bulunurken, %21'i gaz fazında bulunmaktadır.



Şekil 4.3 PAH türlerinin partikül ve gaz fazında bulunma yüzdeleri

3 ve 4 halkalı düşük molekül ağırlıklı PAH'ların %85'i gaz fazında bulunurken, %15'i partikül fazında bulunmaktadır. 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 [10],[103]. Örnekleme dönemi boyunca ölçülen PAH konsantrasyonlarının %70'i gaz fazında bulunurken, %30'u partikül fazında bulunmuştur.

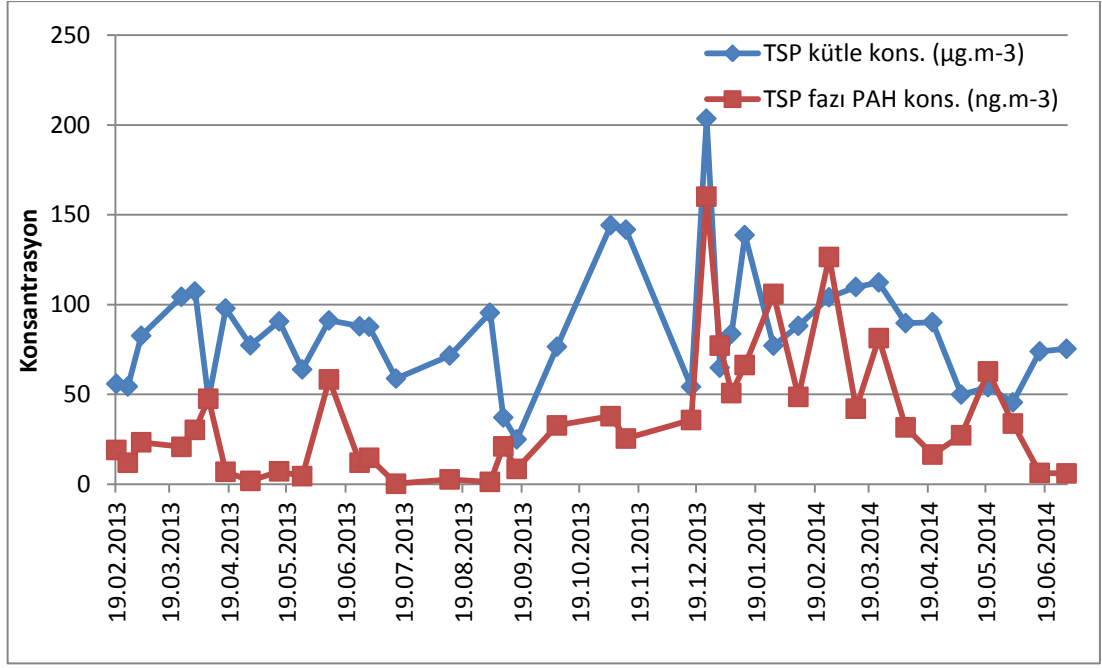


Şekil 4.4 Partikül ve gaz fazı mevsimsel dağılım

Yapılan bir çalışmada PHE, ANT, FLT, PYR gibi 3-4 halkalı PAH türlerinin gaz fazında baskın olurken, yüksek molekül ağırlıklı ve düşük buhar basıncı BbF, BkF, BaP, BghiP gibi 5-6 halkalı PAH türlerinin partiküler fazda baskın olduğu belirtilmiştir [84].

Bu çalışmada da benzer durum görülmektedir. PHE, ANT, FLT, PYR gibi 3-4 halkalı PAH türlerinin gaz fazında baskın olurken, BbF, BkF, BaP, BghiP gibi 5-6 halkalı PAH türleri partikül fazında baskın olarak görülmüştür.

Şekil 4.5'te ortam havası toplam askıda partikül madde ile bu partiküller üzerinde tespit edilen PAH konsantrasyonları arasında ilişki incelenmiştir. Konsantrasyonlar arasında istatistiksel olarak bir anlamlılık ortaya koyulamamıştır ($p>0,1$).



Şekil 4.5 Toplam askıda partikül ve bunlarda ölçülen PAH konsantrasyonları

Çizelge 4.2’de Türkiye’de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen PAH konsantrasyonları ile bizim sonuçlarımız karşılaştırılmıştır.

Literatürde Acy, Flu, Pyr, BkF, dibenz[a,h]anthracene, indeno [1,2,3-cd] pyrene, BghiP’nin trafik emisyonları ile ilgili olduğu belirtilmiştir [22],[23]. Bizim çalışmalarımızda elde edilen verilere göre, 5 ve 6 halkalı PAH’lar yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur.

Genellikle düşük molekül ağırlıklı PAH’lar (2-3 halkalı) baskın olarak buhar fazında bulunurlar ve daha düşük kanserojenik etki gösterirler. Bu türler şehir atmosferinde yüksek miktarlarda bulunurlar ve diğer kirleticilerle reaksiyon vererek daha toksik türevlerine dönüşebilirler (nitro-PAH lar gibi). 4 veya daha fazla halkalı PAH’lar ise çoğunlukla partiküler madde fazında bulunurlar ve kanser yapıcı türler çoğunlukla bu gruba dahildir [1],[10],[7].

Türkiye’de yapılmış çalışmalardan İstanbul’da yapılan Hanedar ve diğerlerinin [1] çalışması ile toplam PAH miktarının seviyeleri açılarından benzerlik göstermektedir. Bu çalışma ile bizim çalışmamız karşılaştırıldığında Davutpaşa bölgesi kentsel, Fenertepe bölgesi ise kırsal bölge olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 4.2 Türkiye’de yapılan diğer çalışmalar ile sonuçlarımızın karşılaştırılması

	Tasdemir ve Esen, 2007, Bursa Partikül+ gaz ng/m ³	Birgül, vd., 2011, Bursa, Partikül+ gaz ng/m ³	Hanedar, vd., 2011 İstanbul Eylül 2006 - Kasım 2007 ng/m ³			Arı, 2008 Eskişehir ng/m ³	Akyüz ve Çabuk, 2008, Zonguldak PM 2.5 ng/m ³		Ozcan ve Aydın, 2009, Konya Partikül+gaz ng/m ³	Bozlaker, vd., 2008, İzmir Partikül+gaz ng/m ³		Bu çalışma Davutpaş a ng/m ³	Bu çalışma Fenerte pe ng/m ³	
	Ağustos 2004- Mayıs 2005	Eylül 2008 - Haziran 2009	Kents el 1	Kents el 2	Kırsal	Kış Dönemi (Ocak- Mart 2006)	Yaz Dönemi (Temmuz- Eylül 2006)	Kış Dönemi Eylül- Mayıs	Yaz Döne mi Mayıs -Eylül	Ağustos 2006 - Mayıs 2007	Yaz Dönemi Ağustos 2004	Kış Dönemi Mart- Nisan 2005	Şubat 2013- Haziran 2014 (Partikül +gaz)	
NAP	216,7	-	34,7	22,9	6,1	66,5	12,64	-	-	9,8	-	-	-	-
ACP	12,5	-	2,1	1,7	0,7	108	5,41	0,7	0,1	3,7	-	-	6,18	0,08
ACT	2,5	-	13,7	8,3	2,1	20,3	1,34	-	-	15,9	1,6	1,3	5,38	0,33
FLN	22,6	-	4,2	2,6	0,9	161,4	8,56	TE	TE	10,7	4,1	5,2	8,19	0,51
PHE	76,2	73,7	20,2	16,8	2,9	262,5	35,5	7,6	0,3	61,4	13,4	17,6	25,48	9,75
ANT	7	6,4	5,2	7,9	2,5	77	5,08	2,7	0,3	11	0,5	1,5	4,16	0,52
FL	47,8	23,6	7	7,9	2,9	121,7	14,9	21,2	0,4	26,2	2,9	5,5	18,21	7,97
PY	31,1	19,3	4,7	5,1	2,3	106,9	13,28	21,6	0,3	20,5	2	4,3	13,19	4,35
BaA	4,7	4,2	1,4	1,7	0,7	45,4	5,81	14,8	0,5	7,1	0,1	0,9	6,76	0,87
CHR	10,6	4,2	1,7	2,5	1,1	50,4	4,72	18,7	0,6	12,4	0,7	3	5,64	2,24
BbF	5,8	3,5	1,2	1,4	0,7	44,1	5,39	16	0,4	6,4	0,3	1,3	6,53	2,98
BkF	4,7	2,8	0,4	0,5	0,3	24,6	4,84	9,2	0,2	7,8	0,2	1	6,02	2,03
BaP	3,3	3,1	1,1	1,3	0,6	30	6,07	15,7	0,4	5,4	0,1	0,7	4,43	0,78
IcdP	3,9	2,1	0,8	1,3	0,3	27,4	6,46	13,6	1,1	3,5	0,1	0,9	5,54	1,84
DbA	1,3	0,3	0,5	0,7	0,4	12	4,79	1,1	0,1	2,4	0,1	0,3	2,17	0,66
BghiP	5,6	2,2	1,7	1,9	0,5	26,6	5,87	9,8	1	2	0,2	1,1	6,34	1,90
Toplam	456	145,4	100,7	84,6	25,1	1184,8	140,66	152,6	3,3	126,8	26,5	44,8	124,22	36,81

İstanbul'da daha önce yapılmış çalışmaya kıyasla bu çalışmada yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların (5-6 halkalılar) daha yüksek ortalama konsantrasyonda bulunduğu görülmektedir. Bu PAH'ların trafik emisyonunun iz PAH'ları olduğundan daha önceki bölümlerde bahsedilmiştir. Bu durumda, diğer çalışmaya kıyasla, bu bölgede trafik emisyonlarının daha baskın olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca, ölçüm zamanındaki farklılık da, hergeçen gün İstanbuldaki araç yoğunluğunun artmasına bağlı olarak bu değerlerin daha yüksek çıkmasına neden olabileceği düşünülmüştür.

Özetle bu çalışmada elde edilen veriler ülkemizde daha önce yapılmış literatür çalışmalarıyla karşılaştırılabilir sonuçlar olup Marmara Bölgesinde Bursa'da yapılan çalışmaya göre düşük iken, İstanbul'da yapılan çalışma ile ise sonuçlar yakın değerlerde bulunmuştur.

Yüksek moleküler ağırlığa sahip (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH konsantrasyonları özellikle kok fırınları ve ağır yakıtların yakıldığı tesislerde yüksektir. Endüstriyel atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan PAH'lar indeno(1,2,3,-cd)pyrene ve chrysene'dir. Çimento tesislerinin indikatör PAH'ları 3 halkalı PAH olan Acenaphthylene, Acenaphthene ve Anthracene'dir. Endüstriyel bacalardan verilen PAH'ların özellikleri ve miktarları, girdi tipi (yakıt, katkı vb.), üretim prosesi ve hava kirliliği kontrol ekipmanları gibi birçok faktöre bağlıdır. PAH emisyonları birincil olarak eksik yanmadan meydana gelirken, klasik hava kirletici kontrol cihazlarının PAH'ların gideriminde verimsiz olduğu görülmektedir. Bu nedenle her bir endüstriyel prosesin bacasından verilen PAH emisyonları geniş bir aralıkta değişmektedir [8].

PAH emisyon profilleri motor tiplerine göre değişmektedir. Bu yüzden, dizel motorlar düşük molekül ağırlıklı PAH'ların başlıca kaynağı iken benzin (Buji ateşlemeli) motorlu araçlar benzo(a)pyrene ve dibenzo(a,h)anthracene gibi yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların önemli miktarlarını atmosfere vermektedirler [27],[8].

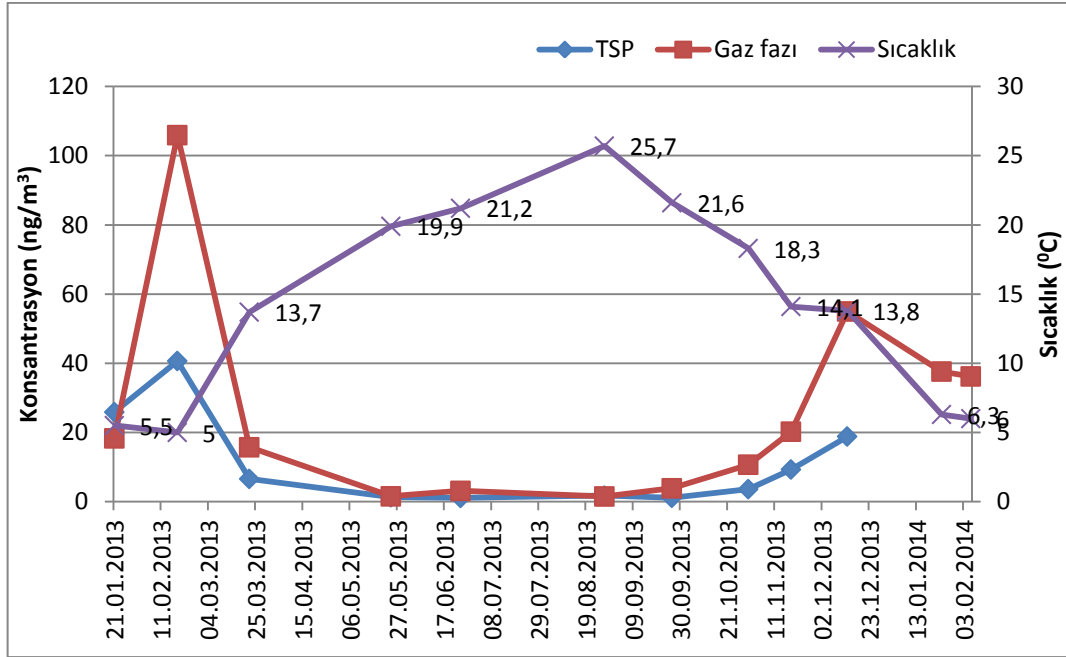
4.1.2 Fenertepe Bölgesi (Arka plan bölge) için konsantrasyonların değerlendirilmesi

Fenertepe Bölgesinde her bir ay için bir hafta toplanan partiküllerde ve gaz fazı üzerinde bulunan PAH konsantrasyonları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 Gaz fazı ve partiküllerdeki PAH konsantrasyonları

PAH konsantrasyonları (ng/m ³)			
Tarih	TSP	PUF	Toplam
21.01.2013	25,88	18,29	44,17
18.02.2013	40,66	105,94	146,60
22.03.2013	6,58	15,72	22,30
24.05.2013	1,28	1,54	2,82
24.06.2013	1,08	3,11	4,19
27.08.2013	1,74	1,50	3,24
26.09.2013	1,12	3,85	4,97
30.10.2013	3,62	10,68	14,30
18.11.2013	9,30	20,23	29,53
13.12.2013	18,83	54,98	73,80
24.01.2014	-	37,61	37,61
06.02.2014	-	36,20	36,20

Şekil 4.6'da TSP ve gaz fazında PAH konsantrasyonlarının ve ortam sıcaklıklarının zamana bağlı değişimi verilmiştir.

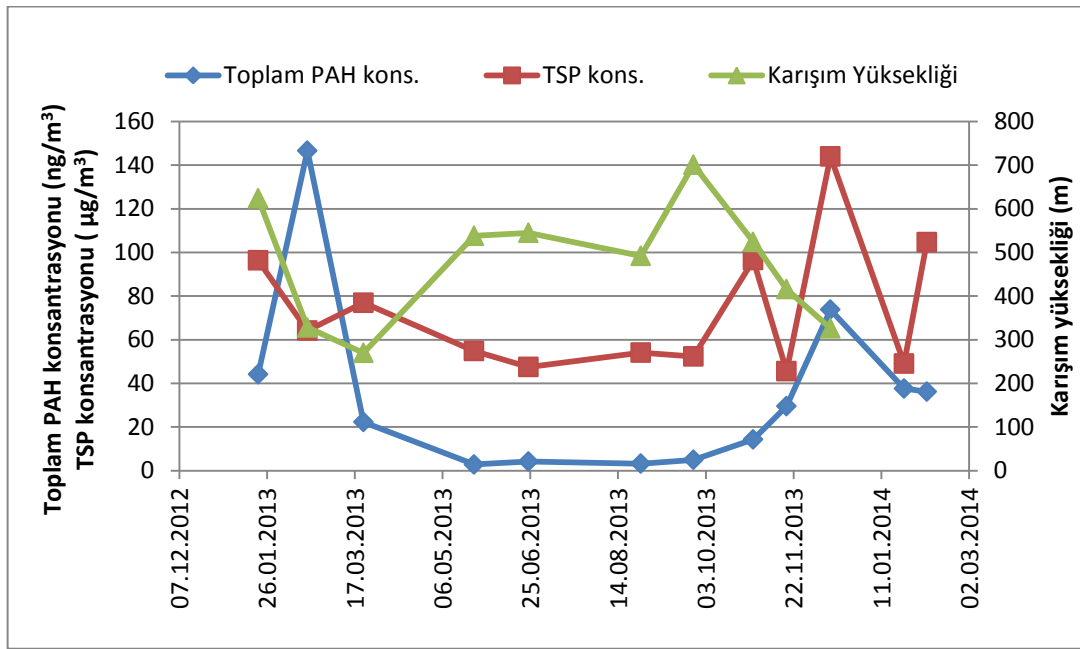


Şekil 4.6 TSP ve gaz fazı PAH konsantrasyonları ve sıcaklık değişimi

Sıcaklıkların düşük olduğu kış aylarında toplam PAH konsantrasyonları yıllık ortalama değerlerin üstünde bulunmuştur. Özellikle 18.02.2013 tarihinde ölçüm haftasında pik konsantrasyon görülmüştür. Bu tarihlerde mevsim sıcaklıkları en düşük olmasının

yanında karışım yüksekliği verisi de bölgede ölçülen ortalama değerlerin (472 m) altında görülmüştür (328 m). Bir önceki ölçüm tarihi olan 21.01.2013’de de mevsim sıcaklıkları en düşük görülmesine rağmen, o tarihler arasında ölçülen karışım yüksekliği ise 624 m olarak bulunmuştur. Karışım yüksekliği verileri, ortam sıcaklıkları düştüğünde atmosferik kirlenici konsantrasyonları için önemli bir parametre olarak bulunmuştur.

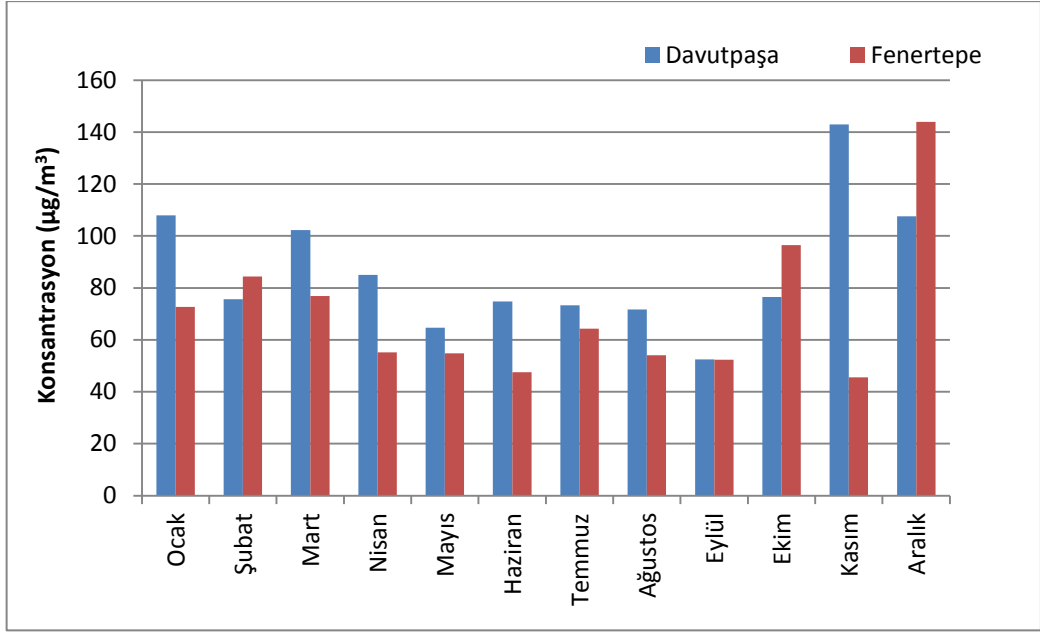
TSP+gaz fazı toplam PAH konsantrasyonları, TSP partikül madde konsantrasyonu ve karışım yükseklikleri Şekil 4.7’de verilmiştir.



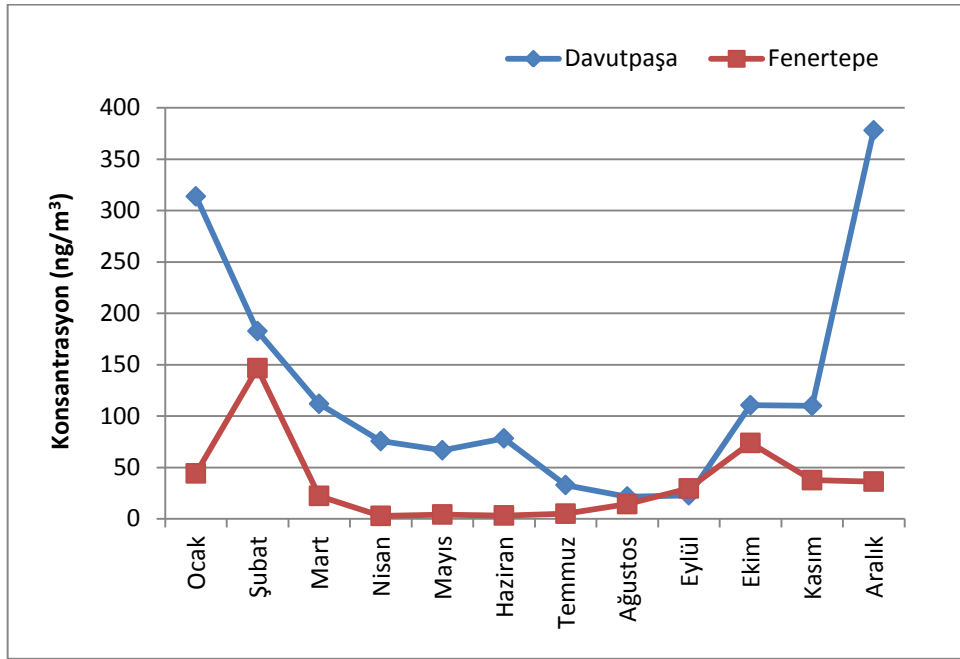
Şekil 4.7 Toplam PAH ve partikül konsantrasyonları

Toplam PAH konsantrasyonu ve TSP konsantrasyonu arasında bağıntı var gibi görünebilir fakat iki değişken arasındaki korelasyon katsayısının önemsiz derecede küçük olduğu görülmüştür ($r=0,09$).

Davutpaşa-Fenertepe bölgeleri partikül madde konsantrasyonları (TSP) Şekil 4.8’de verilmiştir. Partikül konsantrasyonları açısından Davutpaşa bölgesinin değerlerinin genelde Fenertepe bölgesi değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

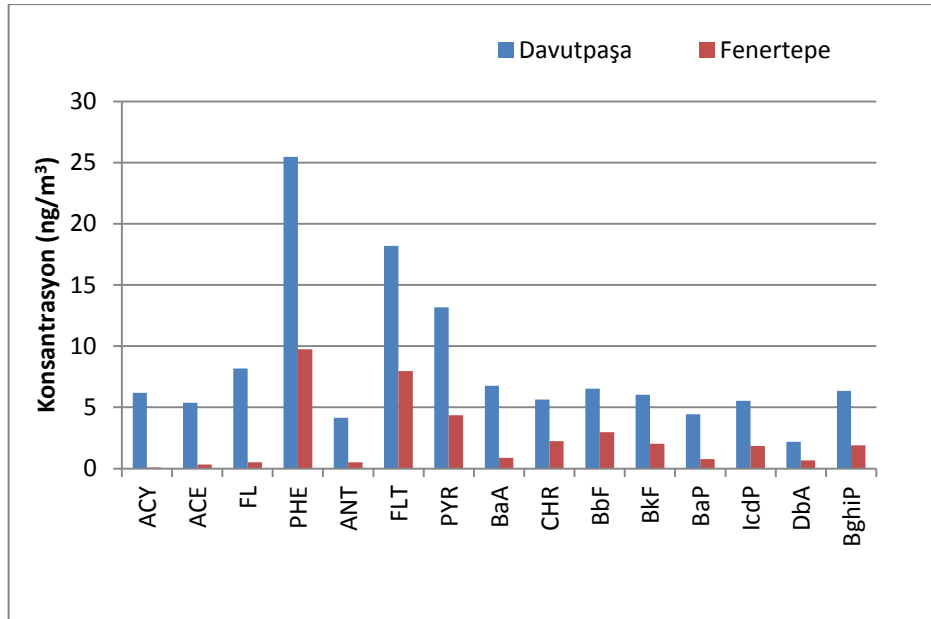


Şekil 4.8 Davutpaşa-Fenertepe bölgeleri TSP konsantrasyonu karşılaştırma



Şekil 4.9 Davutpaşa-Fenertepe bölgeleri PAH konsantrasyonu karşılaştırma

Şekil 4.9'a göre ortalama PAH konsantrasyonları açısından Davutpaşa bölgesinin değerlerinin genelde Fenertepe bölgesi değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.10 Davutpaşa-Fenertepe bölgeleri PAH türlerine göre karşılaştırma

Şekil 4.10'a göre PAH türleri açısından karşılaştırıldığında Fenertepe bölgesi Davutpaşa bölgesine göre yine daha düşük değerlerde bulunmuştur. İki bölge arasında PAH türleri açısından iki değişken arasında ilişki araştırılmış ve korelasyon katsayısının 0.89 olduğu görülmüştür. İki değişken arasında oldukça kuvvetli bir ilişki vardır.

4.2 Atmosferik Konsantrasyonların Meteorolojik Verilerle İlişkilendirilmesi

Davutpaşa örnekleme noktasında bulunan Davis Vantage Pro-2 marka meteoroloji istasyonundan meteorolojik parametreler alınmıştır. Yalnızca karışım yükseklikleri verisi Devlet Meteoroloji İşlerinden alınmıştır. Örnekleme sürecindeki meteorolojik veriler Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

TSP fazı PAH konsantrasyonları ile meteorolojik veriler arasında bir ilişkinin olup olmadığını öğrenmek amacıyla bu parametreler arasında korelasyon analizi yapılmış ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Gaz fazı konsantrasyonlar ile meteorolojik veriler arasındaki ilişki Clasius-Clapeyron denklemleri bölüm 4.4'te ve Çoklu Regresyon Analizi ise bölüm 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Örnekleme süresince elde edilen meteorolojik parametreler

No	Örnekleme Tarihi	Rüzgar Hızı (m/s)	Hakim Rüzgar Yönü	Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)	Karışım Yüksekliği (m)
1	19.02.2013	3,2 ± 1,1	KD	5,85 ± 1,8	76,7 ± 15,6	504 ± 178
2	25.02.2013	2,7 ± 1	KD	7,34 ± 0,7	93,8 ± 2,7	258,7 ± 62
3	04.03.2013	2,9 ± 1,1	KD	6,47 ± 1	71,1 ± 12,3	772,3 ± 244,6
4	25.03.2013	3 ± 1,4	KD	9,69 ± 3	84 ± 12	274,59 ± 150
5	01.04.2013	2,4 ± 0,8	GB	16,19 ± 2	65 ± 11	245,68 ± 124
6	08.04.2013	3 ± 1,3	K	7,62 ± 0,9	88 ± 5	621,84 ± 55
7	17.04.2013	3,5 ± 1,2	KD	9,32 ± 1,3	78 ± 10	970,35 ± 347
8	30.04.2013	2,7 ± 0,9	KKD	16,32 ± 2,7	83 ± 11	251,77 ± 82
9	15.05.2013	3,3 ± 1,8	GD	19,07 ± 2,7	70 ± 13	319,75 ± 200
10	27.05.2013	1,6 ± 0,7	GD	20,22 ± 2,3	61 ± 16	470,73 ± 272
11	10.06.2013	1,5 ± 0,9	KD	24,25 ± 4,4	49 ± 11	387,36 ± 249
12	26.06.2013	2,5 ± 0,10	KD	23,1 ± 1,4	53 ± 12	465,73 ± 132
13	01.07.2013	3,9 ± 1,7	KB	21,53 ± 1,3	67 ± 8	882,05 ± 484
14	15.07.2013	3,8 ± 1,3	KD	24,25 ± 1,9	71 ± 10	925,29 ± 350
15	12.08.2013	2,5 ± 1,2	KD	26,14 ± 2,5	70 ± 10	420,86 ± 211
16	02.09.2013	2 ± 1,3	KD	23,48 ± 2	61 ± 8	984,68 ± 97
17	09.09.2013	2,1 ± 0,9	KD	20,91 ± 2,3	60 ± 12	921,82 ± 216
18	16.09.2013	1,7 ± 0,9	GB-KD	22,92 ± 1,6	60 ± 13	591,21 ± 253
19	07.10.2013	2,5 ± 1,3	KD	14,01 ± 2,7	71 ± 10	733,79 ± 185
20	04.11.2013	3,6 ± 0,7	GB	17,82 ± 2,8	75 ± 16	386,18 ± 266
21	12.11.2013	2,3 ± 0,9	KD	16,1 ± 2,5	73 ± 12	553,3 ± 141
22	16.12.2013	3,6 ± 1,3	K	6,2 ± 1,4	75 ± 10	833,66 ± 206
23	24.12.2013	1,4 ± 0,9	KD	5,2 ± 2,3	72 ± 13	139,93 ± 70
24	31.12.2013	3,6 ± 1,7	KD	8,1 ± 1,3	65 ± 16	521,05 ± 148
25	06.01.2014	1,28 ± 0,7	DGD	10,6 ± 1,6	70 ± 7,5	123,68 ± 76
26	13.01.2014	1,1 ± 0,7	KD-GB	9,51 ± 1,4	83 ± 11	187,99 ± 101
27	28.01.2014	3,1 ± 1,1	KD	7,46 ± 1,4	90 ± 3	661,85 ± 398
28	10.02.2014	2,7 ± 1,3	GB	13,6 ± 1,9	71 ± 9	485,03 ± 330
29	26.02.2014	0,9 ± 0,7	KD	5,15 ± 1,2	80 ± 4	422,36 ± 231
30	12.03.2014	4,1 ± 1,7	KKB	7,74 ± 1,1	77 ± 7	977,98 ± 421
31	24.03.2014	1,6 ± 1,1	GD	15,03 ± 2,1	62 ± 12	249,87 ± 121
32	07.04.2014	2,7 ± 1,4	KKD	10,72 ± 1,8	78 ± 10	462,90 ± 237
33	21.04.2014	1,5 ± 0,9	DGD-GB	18,3 ± 2,9	60 ± 12	304,75 ± 226
34	06.05.2014	3,2 ± 0,8	KKD	14,2 ± 1,7	85 ± 7	729,89 ± 239
35	20.05.2014	3,3 ± 1,2	KD	18,5 ± 2,4	70 ± 15	576,61 ± 228
36	02.06.2014	1,3 ± 0,9	BKB-GB	17,8 ± 2	81 ± 8	591,60 ± 227
37	16.06.2014	1,7 ± 1	KD	23,3 ± 2,5	77 ± 12	361,28 ± 214
38	30.06.2014	2,3 ± 1,2	KD	22,8 ± 2	78 ± 10	429,77 ± 198

Çizelge 4.5 TSP fazı PAH konsantrasyonları ile meteoroloji verileri arasında korelasyon katsayıları

	PAH kons.	Sıcaklık	Rüzgar hızı	Karışım yük.	Kütle kons.	Rüzgar yönü	Bağıl nem
PAH kons.	1						
Sıcaklık	-0,546	1					
Rüzgar hızı	-0,274	-0,142	1				
Karışım yük.	-0,286	0,089	0,519	1			
Partikül kons.	0,484	-0,229	-0,182	-0,37	1		
Rüzgar yönü	0,107	-0,109	0,047	0,127	0,034	1	
Bağıl nem	0,118	-0,568	0,239	-0,072	-0,02	-0,062	1

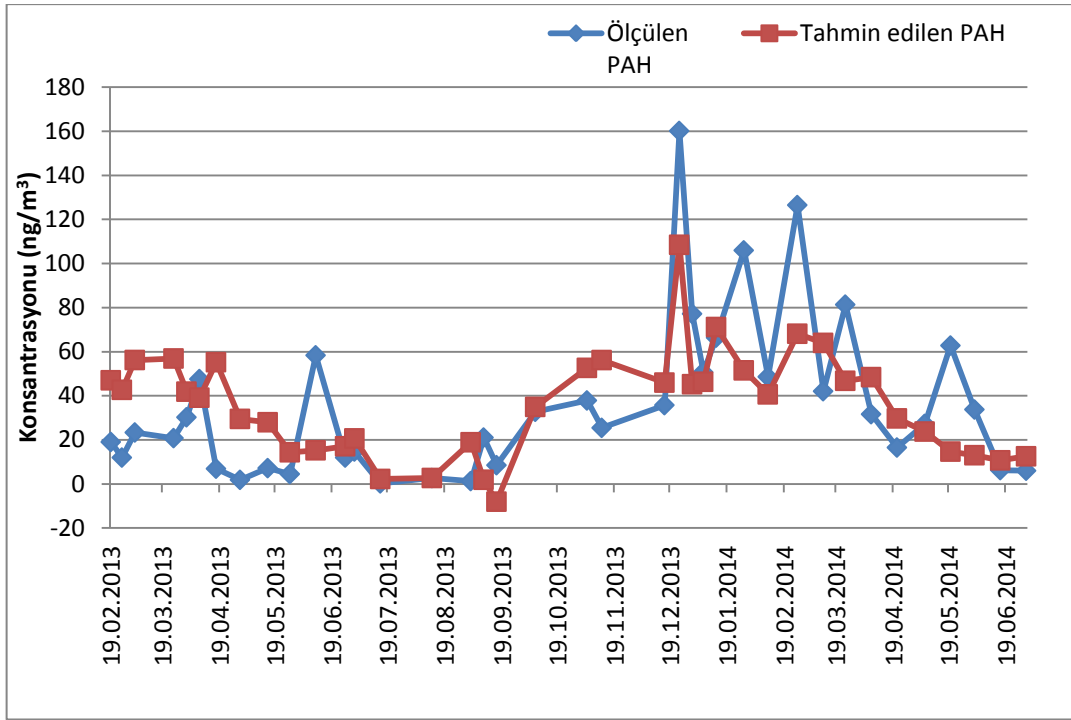
TSP fazı PAH konsantrasyonları ile sıcaklık arasında ters yönlü önemli bir ilişki ($r = -0,546$), partikül konsantrasyonları ile ise pozitif yönlü orta derecede bir ilişki ($r = 0,484$) bulunmuştur. Diğer parametrelerin korelasyon katsayıları küçük olduğu için ($r < 0,4$) istatistiksel açıdan bir önemli bir ilişki bulunmamıştır.

TSP fazı PAH konsantrasyonları ve aralarında ilişki bulunan sıcaklık ve TSP konsantrasyon parametreleri arasında regresyon analizi yapılmıştır. Diğer parametrelerin etkisinin az olacağı düşünülerek regresyon analizine dahil edilmemiştir. Sıcaklık ve TSP konsantrasyonunun p değerleri sırasıyla 0.001 ve 0.006 olarak bulunmuş ve yüksek düzeyde istatistiksel anlamlılık bulunmuştur. Regresyon modelinin belirlenme katsayısı $R^2 = 0.434$ bulunmuştur. Dolayısıyla bağımsız değişkenler (Sıcaklık ve partikül konsantrasyonu) PAH konsantrasyonlarındaki değişimin %43,4'ünü açıklamaktadır. Bağımlı değişken (TSP fazı PAH konsantrasyonu) ve bağımsız değişkenlerden arasında kurulan regresyon denkleminde faydalanılarak PAH konsantrasyonlarının tahmin edilmesini sağlayan denklem aşağıda verilmiştir.

$$C_{PAH} = (-2.496) \times T + (0.402) \times C_{partikül} + 39.139 \quad (4.1)$$

Denklem 4.1'de C_{PAH} : PAH konsantrasyonu (ng/m^3), T:Sıcaklık (derece), $C_{partikül}$: Partikül konsantrasyonu ($\mu g/m^3$) olarak tanımlanmıştır.

Denklem 4.1 kullanılarak tahmin edilen TSP fazı PAH konsantrasyonları ölçülen konsantrasyonlarla karşılaştırılmış ve bu karşılaştırma Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11 TSP fazında ölçülen ve tahmin edilen PAH konsantrasyonları

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi ilk on aylık dönemde genel olarak tahmin edilen konsantrasyonlar, ölçülen değerlerden yüksek, geriye kalan dönemde ise genelde düşük bulunmuştur. Bazı günlerde ise tahmin edilen değerler ölçülen değerler ile çakışmaktadır.

Yorum kolaylığı açısından, ölçülen değerlerin 0,67 katı ile 1,5 katına kadar olan değerleri tahmin değerlerine yakın kabul ederek mevsimlere bağlı ölçüm sayısına göre modelin tahmin oranları hesaplanmıştır. Ölçülen değerlerden sapma 1,5 katı kadar yüksek olabileceği gibi, tam tersi aynı oranda daha düşük de olabilir. Bu sebeple 0,67 katı sayısı da kabul değerleri içine alınmıştır ($1/1,5=0,67$). Buna göre mevsimlere bağlı tahmin oranları ilkbahar mevsimi için %36, yaz mevsimi için %37, sonbahar mevsimi için %33 ve kış mevsimi için %50 olarak bulunmuştur. Bu durumda üç mevsim için yaklaşık aynı tahmin oranları bulunmuşken, en yüksek tahmin oranı %50 ile kış mevsiminde bulunmuş ve kış mevsiminde ölçülen değerlerin yarısını, model yakın bir değer olarak hesaplamıştır. En yüksek tahmin oranının kış mevsiminde bulunması sıcaklığın tahmin değerinde önemli bir parametre olduğunu göstermektedir.

TSP fazı PAH konsantrasyonu yıllık ortalama değeri ölçülen değerler için 35,96 ng/m³ ve tahmin değerleri için de yine aynı değer 35,96 ng/m³ olarak bulunmuştur. Minimum değerler ölçülen ve tahmin değerleri için sırasıyla 0,24 ve -8,03 ng/m³, maksimum değerler ise sırasıyla 160 ve 108 ng/m³ olarak bulunmuştur. Ölçülen ve tahmin değerleri için yıllık ortalama değerin aynı olması ve maksimum değerlerin de kısmen yakın olması kirleticinin özellikle zararlılık potansiyelinin arttığı durumlarda tahmin edilebilmesine olanak sağlaması önemli bir durumdur. Özellikle bu durumun gerçekleştiği kış aylarında mevsim sıcaklıklarının düşmesi ile ısınma amaçlı yanma kaynaklarının kullanımının artması sonucu ortaya çıkan sağlık maruziyetinin seviyelerinin belirlenebilmesi için sadece partikül madde konsantrasyonu ve meteoroloji verileri kullanılarak PAH konsantrasyonu tahmini önemlidir.

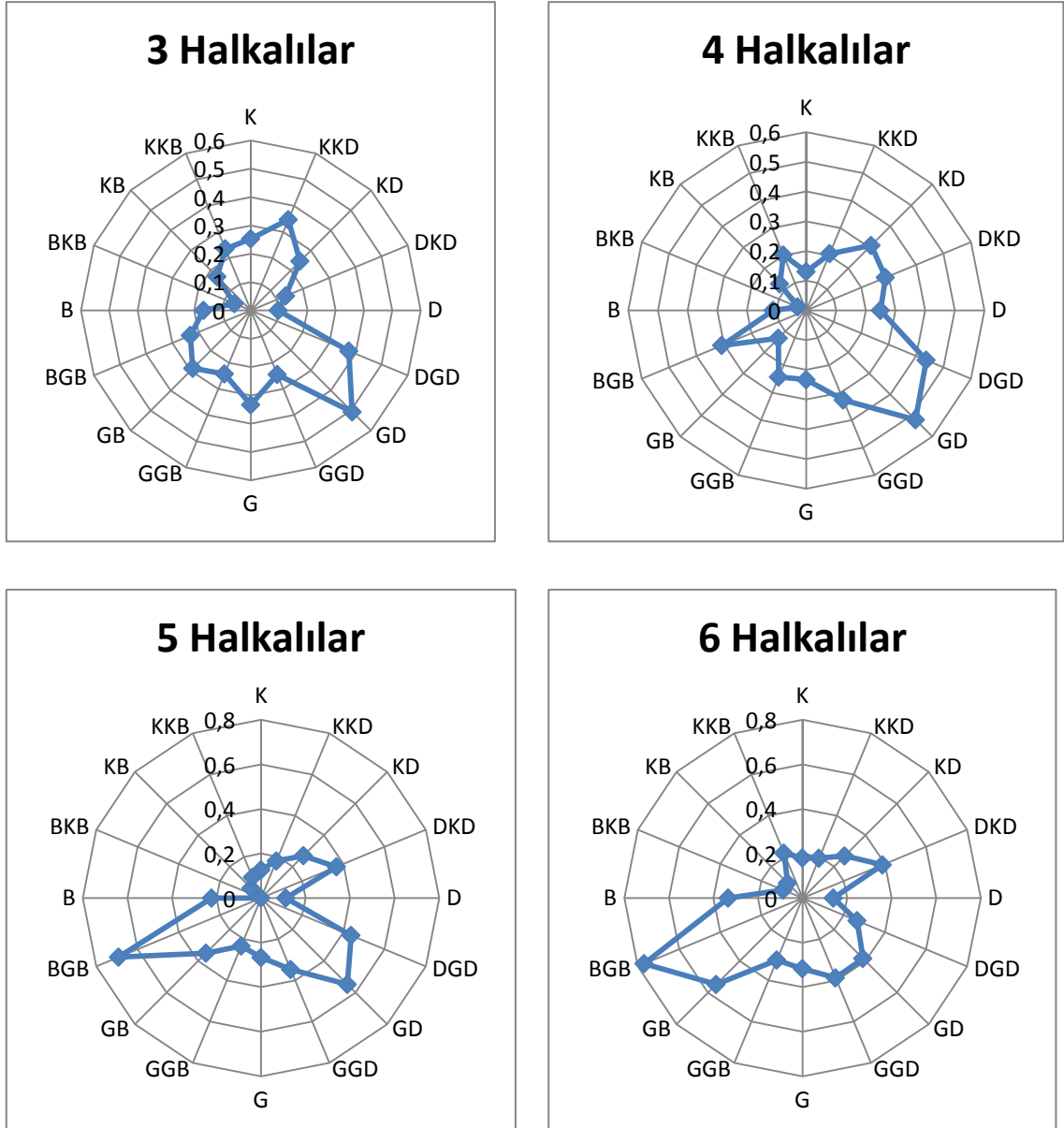
Halka sayılarına göre PAH türlerinin, rüzgar yönü ile değişimlerini gösteren kirlilik gülleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir.

Burada kullanılan metodoloji koşullu olasılık fonksiyonudur. Bu metodoloji ile hesaplama yapmak için denklem 4.2 kullanılmaktadır.

$$CPF_{\Delta\theta} = \frac{\Delta m_{\Delta\theta}}{\Delta n_{\Delta\theta}} \quad (4.2)$$

Bu denklemde; $\Delta m_{\Delta\theta}$ toplam örnekleme süresi içinde kirlilik eşik değerinin üzerinde olan $\Delta\theta$ yönlü rüzgarların sayısını, $\Delta n_{\Delta\theta}$ ise toplam $\Delta\theta$ yönlü rüzgarların sayısını göstermektedir.

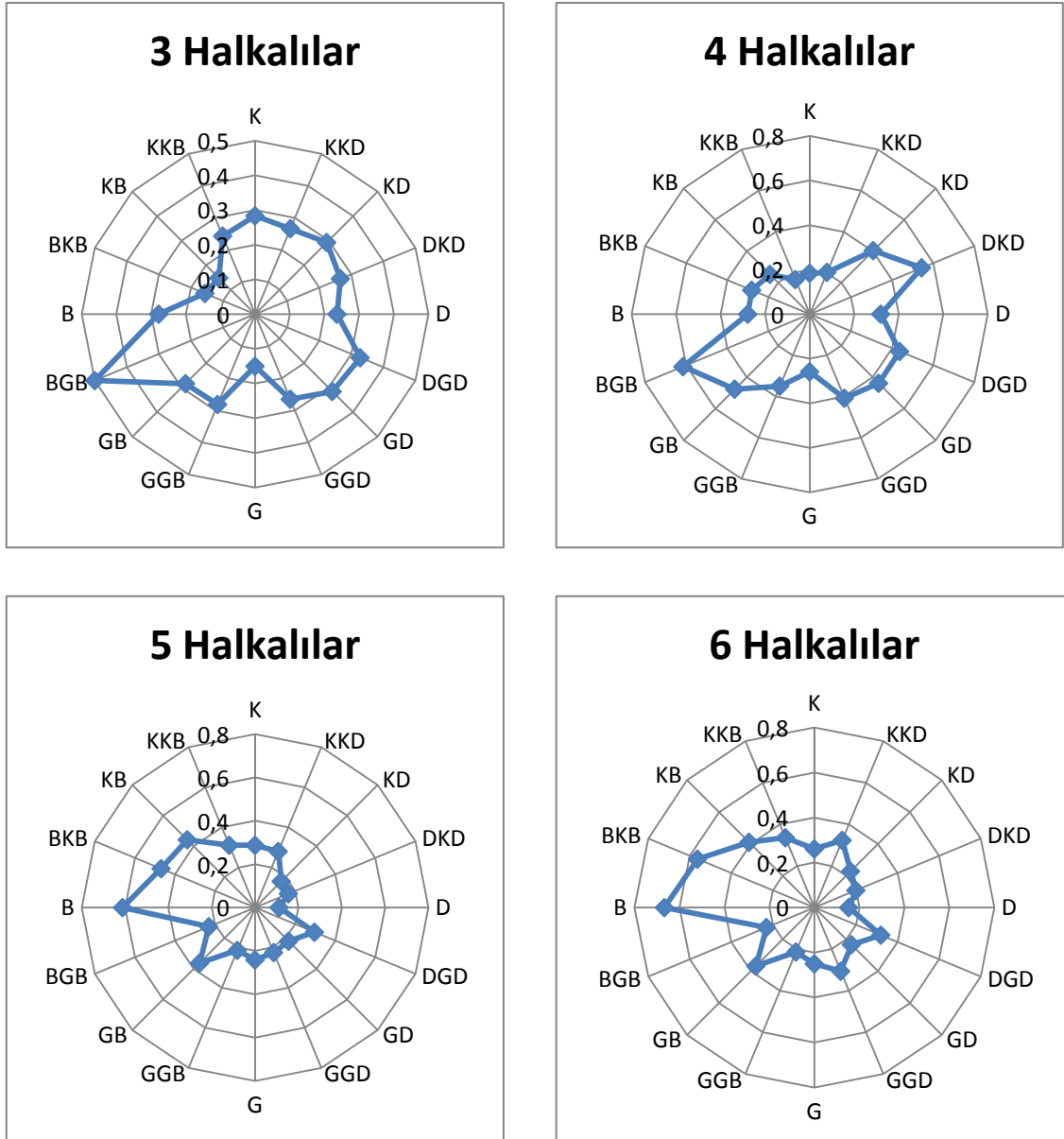
Davis Vantage Pro2 istasyonu 22,50'lik aralıklarla ölçüm yapabildiği için 16 farklı yön üzerinden hesaplama gerçekleştirilmiştir. Kirleticilerin taşınmasına vesile olduğu düşünülen yönlerin bu şekilde frekansları açıklığa kavuşturulmaktadır. Eşik değer olarak ise üst %25'lik kısım seçilmiştir. Bu amaçla Microsoft Excel'de dörtte birlik fonksiyonu kullanılarak, % 75'den fazla konsantrasyonların rüzgar yönü değişimleri ile kirlilik güllü oluşturulmuştur.



Şekil 4.12 TSP fazı PAH konsantrasyonlarının kirlilik gülleri

3 Halkalı PAH türleri için, başta güneydoğulu rüzgarlar olmak üzere, güneydoğulu ve kuzeydoğulu rüzgarların etkili olduğu, 4 halkalı türler için baskın olarak güneydoğulu rüzgarların, 5 halkalı türler için batı güney batı ve güneydoğulu rüzgarların, 6 halkalı türler için baskın olarak batı güney batılı rüzgarların etkisinde olduğu görülmektedir. Genel olarak bakıldığında düşük molekül ağırlıklı türlerin (3 ve 4 halkalı) güneydoğulu ve kuzeydoğulu rüzgarların etkisinde iken yüksek molekül ağırlıklı türlerin (5 ve 6 halkalı) batı güney batılı rüzgarların etkisinde olduğu görülmüştür. 3 ve 4 halkalı türlerin geldiği yönlerden, kuzeydoğuda Büyük İstanbul Otogarı bulunmakta iken, güneydoğuda ise O-

1 otobanı bulunmaktadır. Bu yoldan günlük 100.000 araç geçmektedir [104]. Güneydoğu bölgesinde bulunan Cevizlibağ kavşağı, trafiğin en yoğun olduğu aktarma istasyonlarından biridir.



Şekil 4.13 Gaz fazı PAH konsantrasyonlarının kirlilik gülleri

5 ve 6 Halkalı türler için batı güneybatı yönü incelendiği zaman, bu bölgede öncelikle yerleşim bulunmakla birlikte, devamında D-100 karayolu ve Mahmutbey-Atatürk Havalimanı bağlantı yolu ve kavşağı bulunmaktadır. Yine trafiğin yoğun olduğu

bölgelerden biridir. Ayrıca bu yönde bu kavşağın bitiminde Atatürk Havalimanı bulunmaktadır.

Gaz fazında 3 Halkalı PAH türleri için güneydoğulu rüzgarlar ve batı güneybatılı rüzgarların etkili olduğu, 4 halkalı türler için doğu kuzeydoğu, güneydoğu ve batı güneybatılı rüzgarların, 5 ve 6 halkalı türler için batılı rüzgarların etkisinde olduğu görülmektedir.

Kirlilik gülleri, basamaklı ayırıştırıcı için de örnekleme gününe ait tüm basamaklardaki PAH konsantrasyonunun toplam değerleri ve o günün meteoroloji verilerine uygulanmıştır. Partiküller farklı boyutlarda (TSP ve basamaklı ayırıştırıcı) toplanmasına rağmen, rüzgar yönüne bağlı PAH kirlilikleri açısından iki cihaz için de aynı sonuçlar bulunmuştur. Bu sebeple basamaklı ayırıştırıcı için elde edilen kirlilik gülleri şekillerine bu çalışmada yer verilmemiştir.

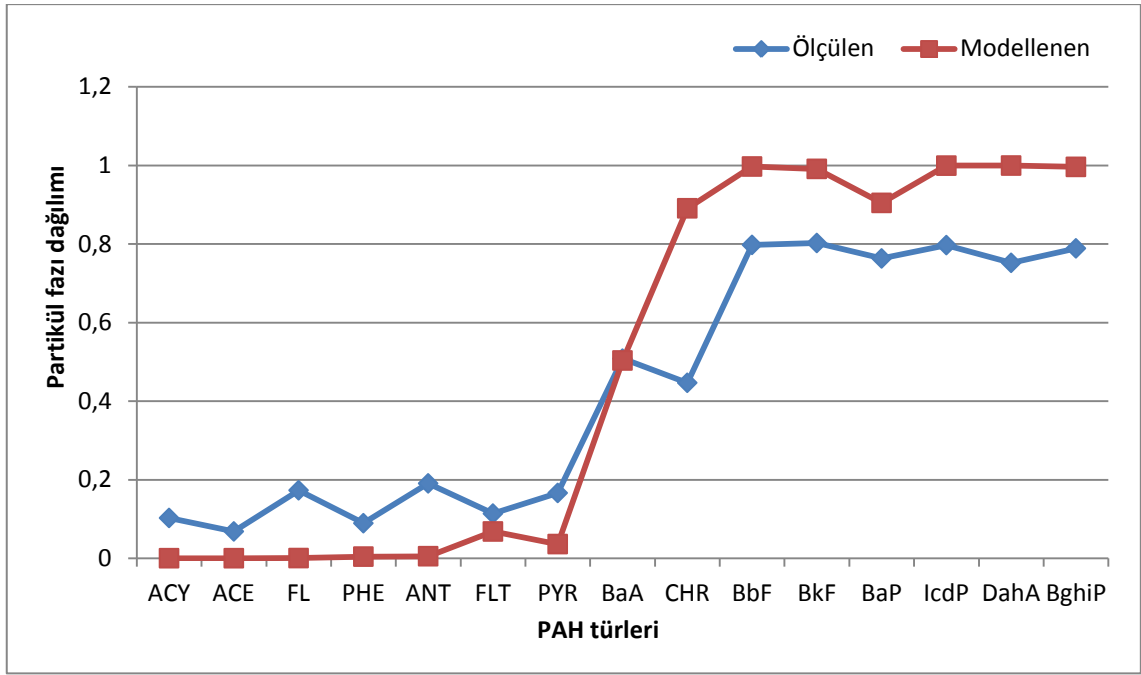
4.3 Gaz Partikül Dağılımları

Gaz partikül dağılımları için bölüm 2’de geçen üç farklı model verilere uygulanmıştır.

4.3.1 Junge-Pankow Modeli

Temeli lineer Langmuir izotermine dayanan Junge-Pankow modelinin uygulanması için bölüm 2’deki denklem 2.4 kullanılmıştır.

Partikül fazındaki bileşiklerin fraksiyonu (ϕ) hem deneysel yöntemle hem de ölçüm yöntemi ile hesaplanmıştır. Deneysel denklemde partikül yüzey alanı konsantrasyonu $\theta=1,1 \cdot 10^{-5}$ (cm^2 aerosol/ cm^3 hava) ve aerosol yüzey alanının özelliklerine bağlı faktör $c = 17,2 \text{ Pa.cm}=0.13 \text{ torr.cm}$ olarak alınmıştır. Aşağıdaki grafikte partikül fraksiyonlarında PAH türlerinin modellenen ve ölçülen değerleri görülmektedir.



Şekil 4.14 Ölçülen ve modellenen değerlerin karşılaştırılması

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi modellenen değerler, düşük molekül ağırlıklı yüksek uçuculuktaki PAH'lar için ölçülen değerlerin altında bulunmuştur. Uygulanan model yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar için ise, ölçülen değerlerin üzerinde bulunmuştur. C ve θ sabitlerinin kabul edilmesinin dağılım tahminini etkileyeceği ve tahminin üzerinde ve altında sonuçlar çıkabileceği kabul edilmiştir [64],[105].

Yarı uçucu bileşiklerin dengede fazlar arası dağılım katsayısı (K_p) ile TSP'nin çarpımı partikül-gaz fazı konsantrasyon oranını vermektedir.

$$K_p * TSP = \frac{F}{A} \quad (4.3)$$

K_{pxTSP} değeri 1'den büyük olduğu zaman bileşik dağılımı öncelikli olarak TSP fazında, 1'den küçük ise dağılım öncelikli olarak gaz fazındadır [106].

PAH'lar için hesaplanan K_{pxTSP} değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6'da her bir PAH türü için hesaplanan K_{pxTSP} değerleri bulunmaktadır. Çizelge incelendiğinde, ACY, ACE, FL, PHE, ANT, FLT ve PYR'nin ortalama değerlerinin 1'in altında kaldığı görülmektedir. Bu PAH türlerinin öncelikli olarak gaz fazında bulunduğunu, diğer türlerin ise 1'in üzerinde olduğundan öncelikli olarak partikül fazında bulunduğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 4.6 PAH türleri için K_{px}TSP değerleri

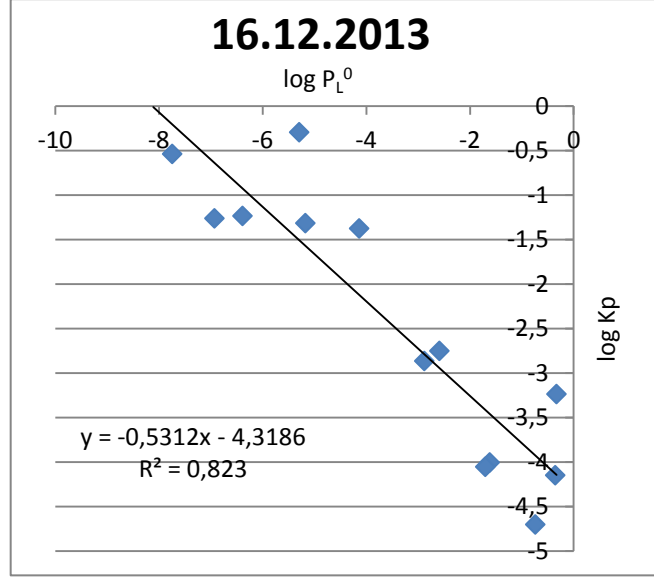
PAH türü	n	Ortalama	Minimum	Maksimum
ACY	25	0,066	0,000	0,193
ACE	25	0,014	0,000	0,249
FL	24	0,141	0,000	0,885
PHE	28	0,093	0,000	0,548
ANT	26	0,275	0,000	0,723
FLT	28	0,117	0,000	0,641
PYR	28	0,232	0,000	1,257
BaA	27	1,488	0,000	9,240
CHR	27	1,221	0,000	6,091
BbF	25	9,789	0,061	36,672
BkF	25	11,046	0,236	37,774
BaP	26	13,707	0,000	53,923
IcdP	26	7,779	0,054	36,349
DahA	17	5,061	0,000	22,780
BghiP	25	6,030	0,000	25,029

Maksimum değerler incelendiğinde PYR'nin, ortalama K_{px}TSP değerinin 1'in altında olmasına rağmen, maksimum değerinin 1 den yüksek olduğu durum görülmüştür. 4 halkalı PAH türlerinin hem gaz fazında hem de partikül fazında bulunabilmesi özelliği bu durumu açıklamaktadır. Ölçüm zamanlarında bazı türlerin örneklerde hiç bulunamaması nedeniyle minimum değerler sıfır olmakta iken, yine aynı nedenden ötürü PAH türlerinin örnek sayılarında bulunma durumları da birbirlerinden farklılık göstermektedir.

4.3.2 log K_p-log P_L⁰ Modeli

Bu modelde hem adsorbsiyon hem de absorbsiyon mekanizması etkindir. Yatay eksen de aşırı soğutulmuş buhar basıncı (P_L⁰, Pa) değerlerine karşılık, dikey eksen de gaz/partikül dağılım katsayısı (K_p, m⁻³.µg) olmak üzere bir grafik çizilir. Her iki eksen de logaritmiktir.

Her örnekleme günü için log K_p-log P_L⁰ grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden örnek bir tanesi Şekil 4.15'te verilmiştir. Diğer günlere ait grafikler Ek B'de mevcuttur.



Şekil 4.15 Örnekleme günlerinden birine ait gaz/partikül dağılım grafiği

Bölüm 2’de bahsedilen $\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r$ denkleminde, m_r ve b_r değerleri, yukarıda bir örneği verilen grafik sonucu elde edilen denklemlerden elde edilmiştir. m_r değerleri, -0,6186 ve -0,1532 aralığında değişmekte olup ortalama değeri -0,3886 olarak bulunmuştur. b_r değerleri ise, -4,5927 ve -2,3778 aralığında değişmekte olup, ortalaması -3,6975’tir. Ayrıca ortalama korelasyon katsayısı (R^2) 0,7291 olarak bulunmuş ve elde edilen veriler istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0,01$).

Denge durumunda logaritmik eksenle çizilen $\log K_p$ ye karşılık $\log P_L^0$ grafiğindeki doğrunun eğiminin -1 olması gerekmektedir [67]. Dağılım mekanizmasının değerlendirilmesinde, -1’den daha dik eğimler için adsorpsiyonun baskın olduğu, -0,6’dan daha yüzeysel için ise dağılımda absorpsiyonun baskın olduğunun söylenebileceği bildirilmiştir [32]. Bu ifadeye göre, ortalama değerlere bakılarak gaz/partikül dağılımında öncelikli olarak absorpsiyonun baskın olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada ve benzer çalışmalarda elde edilen m_r ve b_r değerleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.7 Diğer çalışmalardaki m_r ve b_r değerleri

Örnekleme yeri	Eğim (m_r)	Kesim noktası (b_r)	R^2	Kaynak
İstanbul	-0,3886	-3,6975	0,7291	Bu çalışma
Çin, Beijing	-0,535	-5,086	0,915	[32]
Bursa (2005)	(-0,47)-(-0,83)	(-4,81) - (-7,70)	0,88-0,99	[69]
Bursa (2005)	(-0,75) – (-1,22)	(-5,22) – (-9,66)	-	[97]
USA, Chicago (1995)	(-0,59)-(-0,97) *K (-0,37)-(-0,72) *G	-5,93 *K -5,06 *G	0,82 – 0,99	[73]
USA, Chicago (1997)	(-0,56)-(-0,83) *K (-0,39)-(-0,65) *G	-5,16 *K -3,93 *G	0,82 – 0,99	[73]
Çin, Guangzhou (2006), Kentsel	(-0,46) – (-0,86)	-6,09, -6,02	0,75 – 0,98	[12]
Çin, Guangzhou (2006), Kırsal	(-0,45) – (-0,79)	-5,96, -5,78	0,75 – 0,98	[12]
İtalya, Prato (2002)	(-0,64) – (-0,81)	(-5,68) – (-7,06)	0,87 – 0,97	[107]
İspanya, Zaragoza (2004)	(-0,17) – (-1,20)	(-2,41) – (-5,21)	0,76 – 0,99	[68]
Yunanistan, Selanik (2002)	(-0,23) – (-0,48)	(-1,98) – (-3,38)	0,64 – 0,75	[108]
Yunanistan, Selanik (2002)	(-0,29) – (-0,76)	(-2,57) – (-4,23)	0,70 – 0,76	[108]

*K: Karasal bölge

*G: Göl yakınında olan bölge

Eğim ve kesim noktası değerleri karşılaştırıldığında, bu çalışmada elde edilen değerler ile Chicago’da göl kenarında yapılan çalışma, İspanya ve Yunanistan’da yapılan çalışmalardan elde edilen değerler benzerlik göstermektedir.

Genel olarak eğim ve kesim noktası sonuçlarına bakıldığında birbirinden farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Literatür araştırmalarında bazı değerler teoik değere yakın iken, bazı değerlerde sapmaların olduğu görülmüştür. Bu sapmaların birçok nedeni olmakla birlikte, çoğu araştırmacı bu sapmaların her zaman dengesizlik göstergesi olmadığını ifade etmişlerdir [108]. Yunanistan’da yapılan çalışmada iki farklı literatür kaynağından alınan P_L^0 değerlerine göre hesaplar yapılmış ve Çizelge 4.7’de sonuçları verilmiştir. P_L^0 değerlerinin, seçilen iki kaynağa göre ne kadar farklı sonuçlar ortaya çıkardığı görülmektedir. Ölçüm kısıtlamaları ve P_L^0 değerlerinin kullanılması gibi faktörler m_r ve b_r değerlerinin birebir kıyaslanmasını zorlaştırmaktadır [108]. Bu ve

bunun gibi birçok nedenden ötürü literatürde de m_r ve b_r değerleri geniş bir aralığa yayılmıştır.

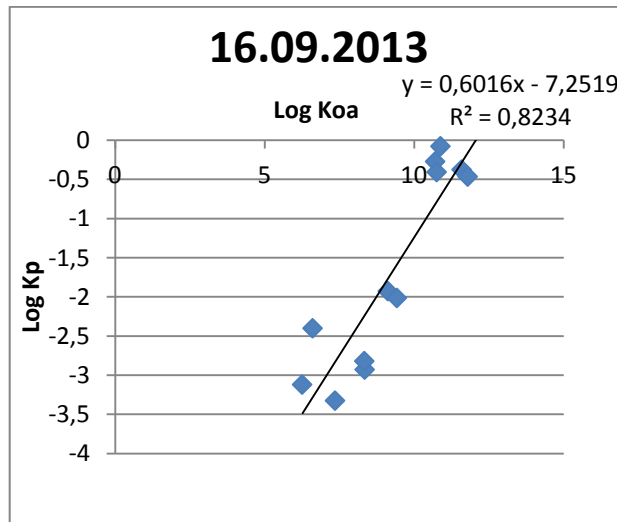
4.3.3 log K_P-log K_{OA} Modeli

Bu modelde dağılım, fizikokimyasal özellikleri oktanola benzer kabul edilen bir organik filmin içerisine absorpsiyonla açıklanabilir [8]. Absorpsiyon temelli bu yaklaşımda, sıcaklığa bağlı K_{oa} değerleri ve aeresolün organik madde fraksiyonu gaz/partikül dağılım katsayısı K_p'nin tahmininde kullanılır. Oktanöl/su bölüşüm katsayısı (K_{ow}) ve sıcaklığa bağlı olarak K_{oa} değerleri hesaplanır. Yatay eksende log K_{oa}, dikey eksende log K_p değerleri olacak şekilde grafik çizilir.

$$\log K_P = m \log K_{OA} + b \quad (4.4)$$

Olacak şekilde doğru denklemleri elde edilir ve bu denklemden m, doğrunun eğimini, b ise eksen kesim noktasını göstermektedir.

Örnekleme günlerine ait grafikler EK C'de verilmiştir. Örnek bir güne ait log K_p-log K_{oa} grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Bir örnekleme gününe ait gaz/partikül dağılım grafiği

Denklemlerden elde edilen eğim değerleri 0,2007 – 1,3537 arasında olmakla birlikte, ortalama değeri 0,567 olarak bulunmuştur. Kesim noktası değerleri ise, (-14,67) – (-3,9) aralığında değişirken ortalaması -7,454 bulunmuştur. Ortalama korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,738 değerine sahip ve elde edilen veriler istatistiksel açıdan önemli

bulunmuştur. Literatür karşılaştırması yapıldığında, Shen vd. [32] yaptıkları çalışmada m değerini 0,553; b değerini ise -8,719 olarak bulmuşken; Taşdemir vd. [97] m değerlerini 0,36 – 1,81, b değerlerini ise (-7,32) - (-18,98) aralığında bulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen değerler ile literatürde elde edilen değerler benzerlik göstermektedir [6]. Ortalama eğim değeri 0,567 olarak bulunduğu için, absorpsiyon temelli bu dağılım modeli gaz/partikül dağılım prosesini tanımlada eksik kalmakla birlikte, ölçüm periyodunun belirli günlerinde 0,8 olan m değerleri mevcut olması, bu günler de bu modelin uygun tanımlayıcı olduğunu göstermektedir.

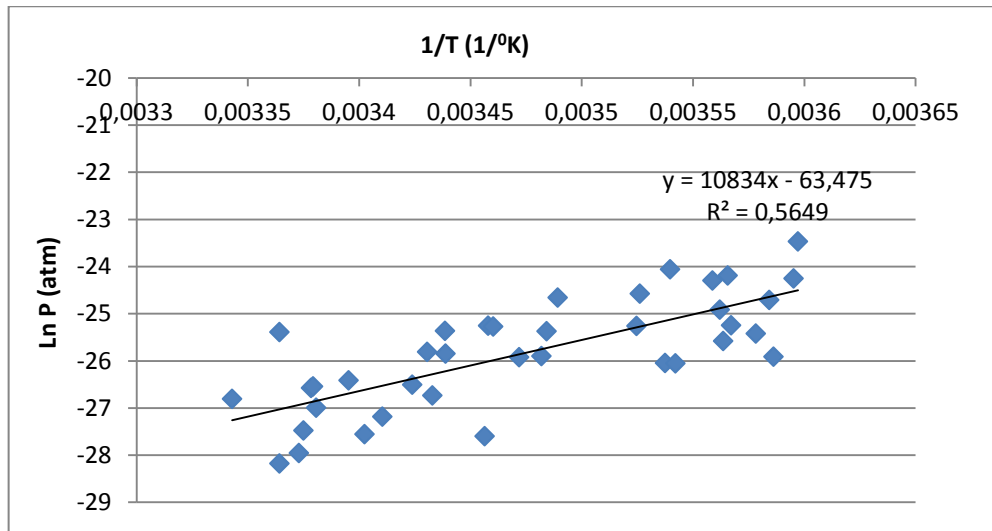
4.4 Clausius-Clapeyron denklemi uygulaması

Literatürde Clausius-Clapeyron grafiklerinde eğimin pozitif veya negatif olması, büyük veya küçük olması ile ilgili çeşitli yorumlar yapılmıştır. Wania ve diğerleri eğimin mutlak değerinin düşük olması, yarı uçucu bileşiklerin atmosferdeki konsantrasyonlarının daha çok uzun mesafeli taşınım tarafından kontrol edildiğini, eğimin mutlak değerinin yüksek olması ise bileşiklerin örnekleme bölgesindeki yerel kaynakların etkisinde olduğunu söylemişlerdir[78].

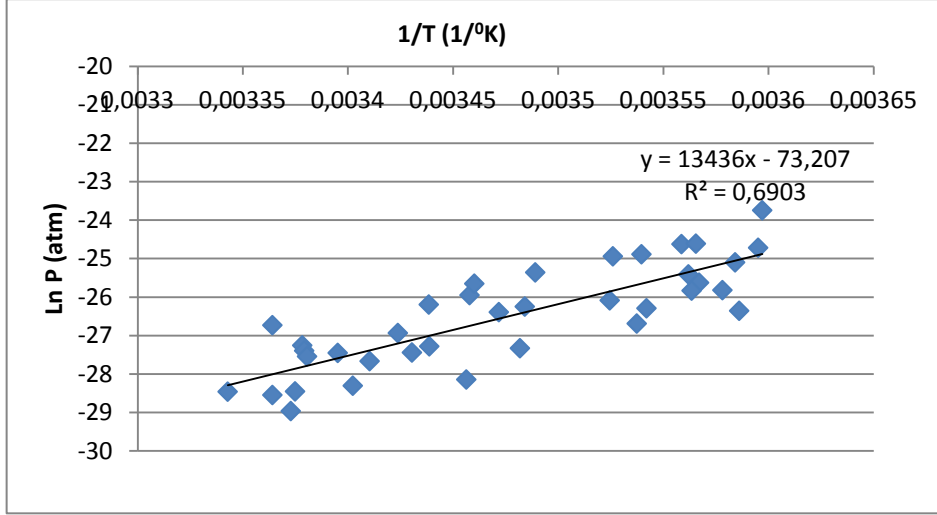
Birgül (2013) yaptığı çalışmada m değerlerini farklı bölgeler için 14240, 17351, 13686 olarak bulmuşken [6], Sitaras ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada m değerini -4650 olarak bulmuş [109], Gaga ve arkadaşları (2012) m değerini 5069,7 olarak bulmuş ve yerel kaynakların PAH bileşiklerinin gaz fazı konsantrasyonları etkilediği sonucuna ulaşmışlardır [110]. Esen, yaptığı çalışmada m değerini -866,6 olarak bulmuş ve PAH kaynaklarının örnekleme noktasına yakın ve yüzeyden buharlaşma etkisinden bağımsız olarak atmosferde bulunduğunu belirtmiştir [8]. Çabuk, yaptığı çalışmada elde edilen pozitif eğimler için yerel emisyonların yüksek hakimiyetinin bir sonucu olarak azalan sıcaklıkla birlikte PAH konsantrasyonlarının arttığı sonucuna ulaşmıştır [61]. Sofuoğlu ve diğerleri Chicago’da yaptıkları çalışmada eğim değerlerini -4562 ile -9600 arasında bulmuşlardır. İşaretine bakılmaksızın yüksek eğim değerleri yerel kaynaklardan buharlaşma ve kısa mesafeli taşınım ile açıklanmıştır. Aynı çalışmada benzo(a)atnhresene ve benzo(a)pyrene gibi daha düşük uçuculuktaki türler için eğim değerleri -1446 ile -3940 aralığında bulunmuştur [77]. Literatürde işaretine bakılmaksızın bu düşük eğim değerlerinin uzun mesafeli taşınımların atmosferik

konsantrasyonları etkileyebileceği ile açıklanmıştır [78],[111]. Sofuoğlu'nun çalışmasında, uçucu PAH'lardan farklı olarak, uzun mesafeli taşınım daha az uçucu türlerin gaz fazı konsantrasyonunu etkilemiştir. Fakat bu bulgu, PAH'ların çoğunlukla kentsel, noktasal ve yayılı kaynaklardan oluştuğu gerçeği ile çelişmektedir. Daha az uçucu PAH'ların sıcaklığa bağlılığı az olabilir çünkü bu PAH'ların atmosferik konsantrasyonları birincil emisyonlar tarafından kontrol edilir ve sıcaklığa bağlı faz transfer işlemleri (hem aerosoller hem de diğer yüzeyler ile olan) daha az öneme sahiptir [77].

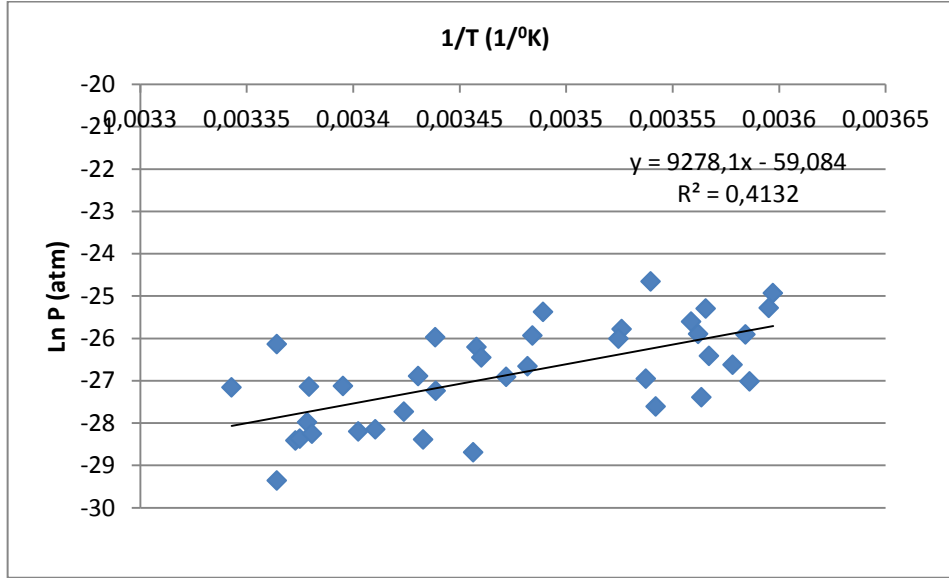
Bu çalışmada da tüm PAH'lara ait Clausius-Clapeyron uygulaması yapılmış ve eğim değeri 10834 olarak bulunmuştur (Şekil 4.17). Yüksek eğim değeri kaynakların örnekleme noktasına yakın olduğunu ve pozitif eğim değeri artan sıcaklıkla birlikte PAH'ların gaz fazındaki konsantrasyonlarının azaldığını göstermektedir. Bulunan eğim değeri literatürle de uyumlu bulunmuştur. Elde edilen pozitif ve yüksek eğim değerleri gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarındaki değişimlerin, örnekleme bölgesinde azalan sıcaklıkla birlikte yerel yanma kaynaklarının bu durumdan sorumlu tutulduğu Çabuk'un Zonguldak'ta yaptığı çalışmasında belirtilmiştir [61]. Aynı çalışmada yerel yanma kaynaklarının yüksek hakimiyetinden dolayı PAH'ların sıcaklığa bağlı olarak yüzeyden gaz fazına geçişi ayırt edilememiştir [61].



Şekil 4.17 Tüm PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması

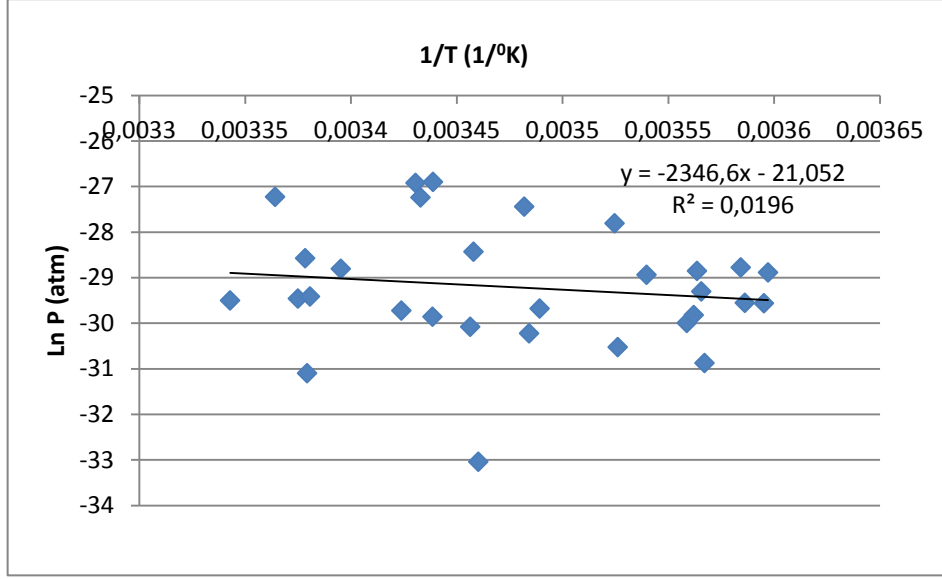


Şekil 4.18 3 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması

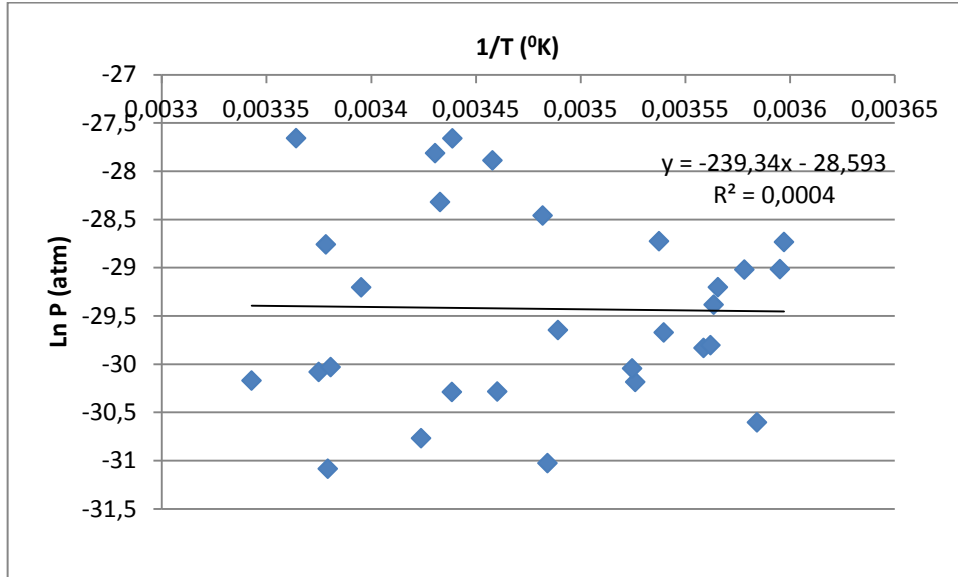


Şekil 4.19 4 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması

3 ve 4 halkalı PAH'lar (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19) için pozitif ve yüksek eğim değerleri, kaynakların örnekleme noktasına yakın olduğunu ve yerel kaynakların PAH bileşiklerinin gaz fazı konsantrasyonlarını etkilediği bulunmuştur. Pozitif eğim değeri, artan sıcaklıkla birlikte PAH'ların gaz fazındaki konsantrasyonlarının azaldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.20 5 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması



Şekil 4.21 6 Halkalı PAH'lara Clausius-Clapeyron uygulaması

5 ve 6 halkalı PAH türleri (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21) için ise, eğimin negatif olması olması PAH kaynaklarının yüzeyden buharlaşma etkisinden bağımsız olarak atmosferde bulunduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca 5 halkalı türler için, eğim değeri olan -2346 değeri, Sofuoğlu'nun çalışmasında daha az uçucu türler için bulunan eğim değeri aralığındadır (-1446 ile -3940). Bu durumda benzer olarak, bu türlerin gaz fazı konsantrasyonlarının uzun mesafeli taşınımından etkilenebileceği yorumu yapılabilir.

4.5 Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi

Regresyon analizi, bağımlı değişken ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi inceleyen bir istatistiksel analiz yöntemidir. Bir bağımlı değişken ile bir bağımsız değişken arasındaki bağıntıyı inceleyen yöntem basit regresyon, bir değişken ile birden fazla bağımsız değişkenler arasındaki bağıntıları inceleyen yöntem ise çoklu regresyon olarak adlandırılmaktadır. Bağımlı değişken ile bağımsız değişkenler arasındaki bağıntıların doğrusal olduğu regresyonlara ise çoklu doğrusal regresyonlar adı verilir [61],[112], [113].

Literatürde PAH türlerinin atmosferik konsantrasyonlarına etkisinin olduğu düşünülen meteorolojik parametrelerden sıcaklık, rüzgar hızı ve rüzgar yönü ile çoklu doğrusal regresyon analizi yapılmıştır [61],[6]. Bu çalışmada da benzer şekilde aynı parametreler ile regresyon analizi yapılmıştır. PAH türlerinin atmosferik konsantrasyonlarını etkileyen bu parametreler ile olan ilişkisi denklem 4.5 ile açıklanmıştır.

$$\ln P = m_1\left(\frac{1}{T}\right) + m_2(u) + m_3(\cos WD) + \text{sabit} \quad (4.5)$$

Bu denklemde;

P: gaz fazındaki kirleticinin atmosfer biriminden kısmi basıncı

T: Kelvin biriminden sıcaklık değeri

u: m.s⁻¹ biriminden hız birimi

cosWD: Derece olarak rüzgar yönünün kosinüsü

m değerleri ise regresyon parametreleridir. Kısmi basınç değerleri her bir PAH türü için ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [61],[76],[6]. Rüzgar yönleri 0° ile 360° arasında ki değerlerin kosinüsü alınarak gösterilmesindeki amaç bu bölgede değerlerin 1 ile -1 arasında değişmesidir [76]. Böylece pozitif m₃ değeri kuzey yönden rüzgar estiğinde PAH konsantrasyonunun arttığını göstermekteyken, negatif değeri ise güney yönden rüzgar estiğinde konsantrasyonun arttığını göstermektedir.

Çoklu doğrusal regresyon analizi uygulanarak elde edilen denklem şu şekildedir.

$$\ln P = 11013,2\left(\frac{1}{T}\right) - 0,226(u) + 0,191(\cos WD) - 63,57 \quad (r^2=0,603) \quad (4.6)$$

Sıcaklık değeri ile atmosferik konsantrasyonlar arasında çok yüksek istatistiksel anlamlılık ($p < 0,001$) bulunmuşken, rüzgar hızı ve rüzgar yönü ile istatistiksel olarak anlamlı farklılık saptanmamıştır ($p > 0,1$) (Farklı tesadüften ileri gelmiştir)[114].

Denklem 4.6'da m_1 değerinin pozitif olması, sıcaklığın azalması ile birlikte PAH konsantrasyonlarının arttığını, m_2 değerinin negatif olması rüzgar hızının artması ile konsantrasyonların azaldığını, m_3 değerinin pozitif olması rüzgar yönü açısından kuzey yönünden rüzgar estiğinde konsantrasyonların arttığını göstermektedir.

4.6 Partikül Boyut Dağılımı

Partikül boyut dağılımı, partikül maddenin havada taşınmasını, kuru veya yaş çökmesini ve akciğerlere birikimini etkiler. Bu sebeple, organik bileşiklerin boyut dağılımı hakkındaki bilgi, bunların ekosisteme ve insan solunum sistemine girmesinde çok önemlidir [9],[115].

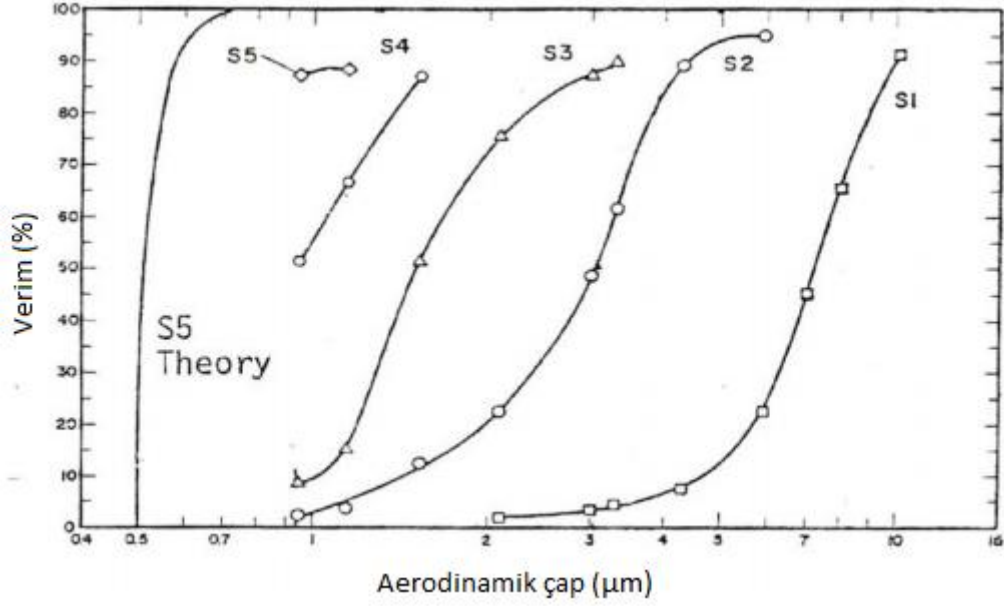
Bundan başka, insanların PAH'lara maruziyeti hakkında risk değerlendirmesi de boyut dağılımı ile yapılabilmektedir. Çünkü, $3 \mu\text{m}$ 'den daha küçük partiküller üst solunum yollarından kolayca akciğerlerdeki alveollere ve bronşlara girebilmektedir. Daha büyük partiküller ise üst solunum yollarında alıkonulur ve sonra balgam ile dışarı atılır [115].

Çizelge 4.8'de basamaklı ayırıştırıcının kesme çapları ve bunlara karşılık gelen partikül boyut aralıkları verilmiştir. Devam eden grafiklerde yapılan değerlendirmelerde bu ifadeler kullanılmıştır.

Çizelge 4.8 Basamaklı ayırıştırıcı kesme çapları ve partikül boyut aralıkları

Kademe sayısı	Kesme çapı (μm)	Boyut aralığı (μm)
1	7,2	>7,2
2	3	7,2 - 3
3	1,5	3 - 1,5
4	0,95	1,5 - 0,95
5	0,49	0,95 - 0,49
Geri toplama filtresi	0,2	<0,49

Kesme çapı olarak ifade edilen veriler %50 verimle ilgili kademedeki tutulan partiküllerin çap değeridir. Başka bir ifade ile kütleli ortanca çap değerleri (MMD) ile aynıdır. Bunlar basamaklı ayırıştırıcı cihazı üreticisinin verdiği çarpma verimi şeklinden de kontrol edilebilir (Şekil 4.22).



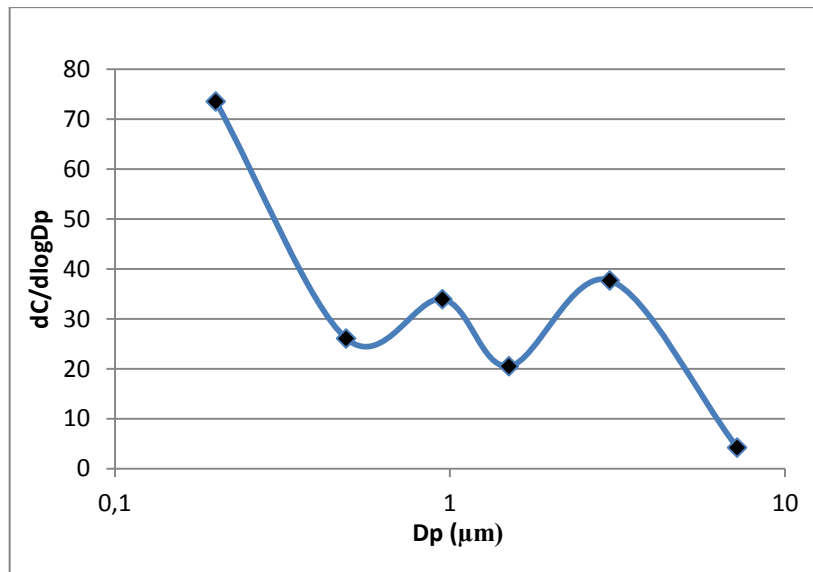
Şekil 4.22 Basamaklı ayırıştırıcı çaplarına göre partikül tutulma verimleri

Ara kademelerin tümünde çarpma ile gaz akımından ayrılma söz konusu iken, en alt kademedeki (<0.49 µm) filtrasyon mekanizması ile partiküllerin toplanması sağlanmaktadır. Dolayısıyla bu kademe için kesme çapı ya da kütleli medyan çap değerinden bahsedilememektedir. En uygun ifade şekli <0.49 µm şeklinde göstermektir. Fakat $dC/d\log D_p$ grafiklerinin çizilmesi amacıyla ilgili kademedeki kütle bileşenine bir çap tanımlanması gerekmektedir. Bu çap değeri temsil edici bir değer olmalıdır. Basamaklı ayırıştırıcı ile yapılan iki farklı çalışmada bu değer < 0.43 µm için 0.2 µm olarak alınmıştır [62],[116]. Bu çalışmada da bu değerler göz önüne alınarak, $dC / d\log D_p$ grafiklerinin çizilmesi sağlanmıştır.

Kirleticilerin değişik partikül fraksiyonları arasında dağılımının araştırılması için en sık kullanılan yaklaşım $dC/d\log D_p$ eksenine karşılık $\log D_p$ eksenine ile çizilen normalize

edilmiş histogramlardır [9]. Burada; dC , her fraksiyona düşen PAH konsantrasyonu; D_p , her fraksiyonun aerodinamik çapına karşılık gelmektedir. Farklı boyutlarda toplanan partiküller üzerindeki PAH'ların kütlesinin, tüm boyutlardaki PAH'ların toplamına bölünmesi ile her boyutun frekansı elde edilmektedir. En alt çap değerinden başlayarak, her fraksiyonda biriken miktar kendisinden bir sonraki PAH kütlesi ile toplanarak eklenik frekanslar elde edilmektedir. Bu eklenik frekansların $\log D_p$ -olasılık grafiğinin hazırlanması ile partiküler PAH dağılımı elde edilebilmektedir. $dC/d\log D_p$ eksenine karşılık $\log D_p$ grafiği çizilerek partiküler PAH'ların modal dağılımı elde edilebilmektedir. Her bir türün hangi çapta baskın olduğu bu sayede belirlenebilmektedir. Asılı taneciklerin boyutları oldukça geniş bir aralıkta değişim gösterdiğinden, D_p için logaritmik ölçek kullanımı daha uygundur.

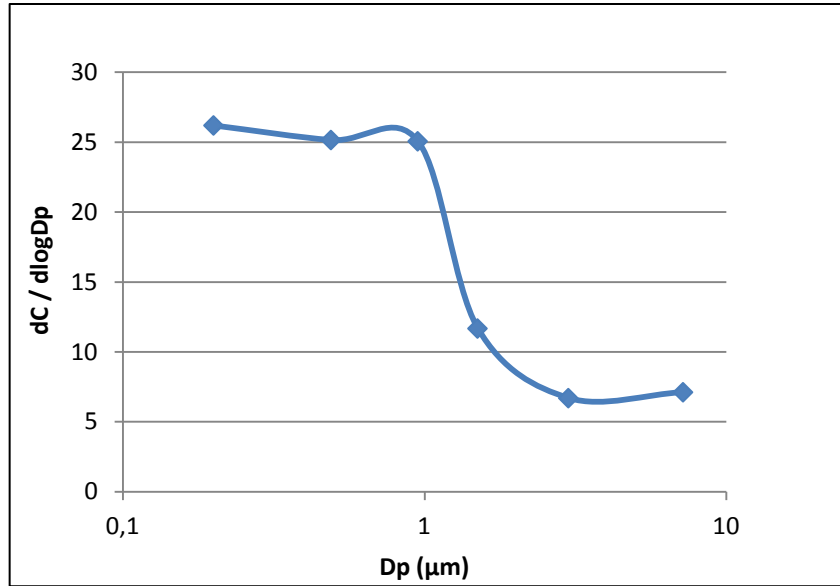
Örnekleme süresince basamaklı ayrıştırıcı cihazı ile toplanan partiküllerin boyut dağılımı Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.23 Partikül boyut dağılımı

Partiküller için genel olarak üç modlu bir dağılım görülmektedir. Ölçüm cihazı en düşük boyut olarak $<0,49$ mikrometre olduğu için, çekirdek mod denilen en ince mod tam belirgin olarak çıkmamıştır. Bu değer, daha küçük olsaydı, çekirdek modu belirgin bir şekilde görülebilirdi. Diğer ikinci mod, ince partikül modu $1,5-0,95 \mu m$ aralığında yığılma modundadır. PAH türlerinin partikül boyut dağılımında da bu ikinci mod

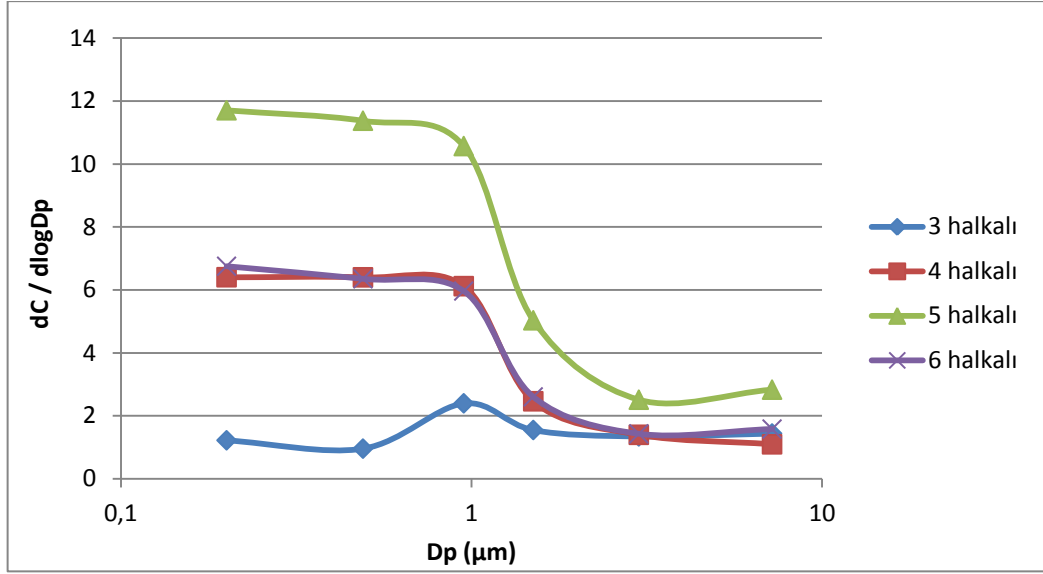
görülmüştür. Bundan farklı olarak, genel partikül boyut dağılımında bir de 7,2-3,5 μm boyut aralığında kaba mod görülmektedir. Partiküllerde 3 modlu dağılım belirgin olarak görülürken, PAH türlerinde tek modlu dağılım görülmüştür.



Şekil 4.24 Toplam PAH'ların partikül boyut dağılımı

PAH türlerinin örneklenen boyut aralıklarında bulunma durumlarına göre partikül boyut dağılımı Şekil 4.24'te verilmiştir. Bu duruma göre PAH türleri için en belirgin boyut dağılımı 0,95-1,5 μm olarak bulunmuştur. PAH'lar, hem ince hem de kaba partikül boyutlarında bulunabilirler. PAH'lar yanma kaynakları gibi kaynaklardan genellikle ince partikül boyutunda oluşmasına karşılık, daha sonra büyüyerek kaba partiküller oluşturabilirler veya düşük molekül ağırlıklı PAH'ların ince partiküllerden buharlaşıp, kaba partiküller üzerine yoğunlaşması ile de kaba partiküllerde bulunabilirler [10].

Şekil 4.25'te ise PAH'ların halka sayılarına bağlı olarak partikül boyut dağılımı verilmiştir.



Şekil 4.25 Halka sayılarına bağlı olarak partikül boyut dağılımları

Şekil 4.25 incelendiğinde, PAH'ların ortalama boyut dağılım aralığı olan 0,95-1,5 μm , PAH'lar halka sayılarına göre ayrılrsa da belirgin olarak ortaya çıkmıştır. 3 halkalı PAH'lar için bu aralık çok net görülürken iken, 4 ve 6 halkalılar için üst üste çakılı halde ve 5 halkalı PAH'lar için ise diğerlerine göre en üst seviyededir. Bu durum, 5 halkalı PAH'ların konsantrasyonlarının diğerlerine göre daha yüksek olması nedeniyledir.

Zhou ve diğerleri (2005) çalışmalarında, 2 ve 3 halkalı PAH'ların iki modlu dağılım gösterdiğini, 4, 5 ve 6 halkalı PAH'ların ise tek modlu dağılım gösterdiğini belirtmişlerdir [117]. Bu çalışma ile Chrysikou ve diğerleri (2009), Yunanistan'da yaptıkları çalışmada toplam PAH'lar için ortalama boyut dağıtım dağılımını 0,95-1,5 μm aralığında ve tek modlu bulmuşlardır[9]. Zhou ve diğerlerinin yaptığı çalışmada 4, 5 ve 6 halkalı türler için, Chrysikou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise toplam PAH için boyut dağılımları bu çalışma ile aynı bulunmuştur.

Basamaklı ayırıştırıcıda toplanan partiküllerin konsantrasyonu Çizelge 4.9'da verilmiştir. Partikül kesme çapı sırasıyla 7,2; 3; 1,5; 0,95; 0,49; 0,2 μm olan filtreler üzerinde toplanan partikül maddelerin partikül konsantrasyonları sırasıyla 14,29; 14,33; 6,18; 6,74; 7,50; 28,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.9 Partikül madde konsantrasyonları ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

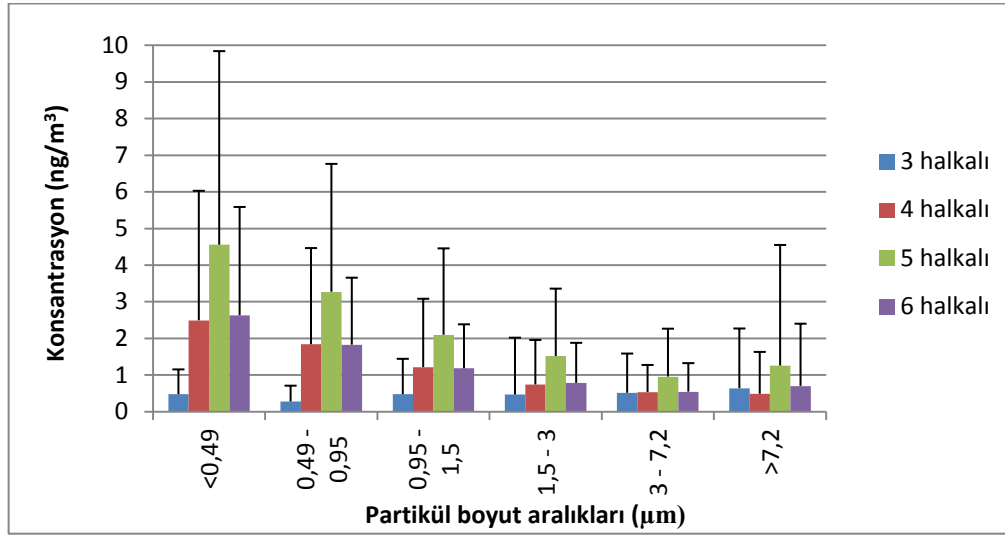
Dp (μm)	7,2	3	1,5	0,95	0,49	0,2
19.02.2013	7,19	7,70	4,60	5,83	6,13	24,13
25.02.2013	6,77	8,42	4,10	6,16	5,77	17,26
04.03.2013	11,81	11,50	5,99	8,19	8,68	27,75
25.03.2013	20,36	20,14	7,64	9,23	8,68	29,45
01.04.2013	13,15	16,57	6,90	5,97	5,46	42,55
08.04.2013	10,56	8,33	2,96	3,70	4,31	12,36
17.04.2013	25,00	23,11	6,68	5,00	4,84	31,63
30.04.2013	16,23	16,09	7,07	9,35	8,59	30,83
15.05.2013	21,02	18,75	5,81	6,77	7,78	31,64
27.05.2013	15,55	12,02	4,36	3,39	3,17	29,36
10.06.2013	18,85	18,85	7,94	6,51	5,41	36,56
26.06.2013	13,73	14,45	4,74	3,73	6,03	34,50
01.07.2013	13,07	11,13	5,24	4,72	5,33	34,72
15.07.2013	6,79	9,38	3,32	3,21	3,89	26,22
12.08.2013	15,10	13,33	4,71	6,62	8,86	30,05
02.09.2013	20,69	16,38	5,50	3,99	3,85	41,97
09.09.2013	7,56	7,78	3,07	2,89	3,97	17,02
16.09.2013	12,55	12,04	3,75	3,52	3,80	26,16
07.10.2013	9,53	11,11	4,66	5,09	5,90	23,21
04.11.2013	22,90	24,00	9,36	15,22	16,47	36,01
12.11.2013	16,49	17,39	6,71	8,60	9,40	29,49
16.12.2013	7,33	6,10	3,26	5,10	6,57	14,74
24.12.2013	35,87	36,19	16,06	19,86	20,00	54,27
31.12.2013	11,56	10,19	6,30	11,41	10,31	18,97
06.01.2014	11,73	13,63	7,18	9,85	10,51	26,23
13.01.2014	18,25	18,06	10,69	17,40	19,39	37,93
28.01.2014	8,22	10,37	5,21	8,97	9,82	22,75
10.02.2014	14,18	19,95	7,24	6,23	5,97	31,14
26.02.2014	16,16	14,93	19,43	3,79	13,65	26,02
12.03.2014	17,06	17,73	6,16	8,20	11,14	33,13
24.03.2014	17,14	18,85	6,77	7,40	9,01	38,65
07.04.2014	14,38	14,15	6,77	4,38	3,46	33,92
21.04.2014	15,36	16,41	5,95	5,73	6,00	27,27
06.05.2014	8,25	8,40	3,25	2,90	3,25	21,60
20.05.2014	6,74	6,74	3,00	3,52	4,35	25,96
02.06.2014	5,32	6,95	3,27	4,27	4,77	17,91
16.06.2014	14,78	14,22	4,78	5,35	6,00	22,91
30.06.2014	15,88	13,33	4,26	3,87	4,41	21,42
Ortalama	14,29	14,33	6,18	6,74	7,50	28,62
Standart sapma	6,11	5,92	3,32	3,89	4,17	8,49
Minimum	5,32	6,10	2,96	2,89	3,17	12,36
Maksimum	35,87	36,19	19,43	19,86	20,00	54,27

Çizelge 4.10 Basamaklı ayırıştırıcıda bulunan partiküllerde PAH konsantrasyonları
(ng/m³)

Dp (µm)	7,2	3	1,5	0,95	0,49	0,2
19.02.2013	2,658	0,000	0,000	1,492	3,516	3,947
25.02.2013	0,000	0,000	0,000	0,817	1,690	2,322
04.03.2013	0,869	1,786	1,205	2,913	4,857	6,174
25.03.2013	0,000	0,000	0,000	2,023	4,472	2,967
01.04.2013	0,000	0,000	0,000	0,000	2,168	4,156
08.04.2013	4,961	3,004	21,814	9,413	7,881	6,995
17.04.2013	0,861	0,000	0,000	0,000	0,000	2,234
30.04.2013	0,949	0,000	0,214	0,292	0,319	0,486
15.05.2013	0,676	0,634	0,597	0,683	1,063	2,930
27.05.2013	3,345	2,175	1,099	1,063	1,392	1,640
10.06.2013	44,842	13,307	9,605	8,949	9,836	21,188
26.06.2013	7,999	6,007	4,403	3,985	5,261	4,145
01.07.2013	4,994	2,213	2,429	1,523	2,049	4,975
15.07.2013	2,087	0,634	0,310	0,609	0,271	0,548
12.08.2013	0,630	0,708	0,317	0,492	0,627	1,048
02.09.2013	0,108	0,063	0,056	0,125	0,151	0,654
09.09.2013	0,000	0,004	0,012	0,139	0,342	1,101
16.09.2013	0,926	0,558	0,436	0,820	1,573	2,918
07.10.2013	0,241	0,594	1,499	3,199	5,843	11,808
04.11.2013	0,725	0,960	1,317	4,403	8,090	13,735
12.11.2013	0,290	0,664	1,146	3,213	4,701	6,729
16.12.2013	6,196	0,642	1,450	5,050	8,084	10,415
24.12.2013	2,573	5,287	9,754	27,509	37,057	60,975
31.12.2013	0,944	1,895	3,411	10,275	15,393	17,979
06.01.2014	0,332	0,798	1,602	5,955	9,571	14,496
13.01.2014	0,763	1,557	3,580	10,124	16,547	25,362
28.01.2014	3,774	6,860	5,513	13,854	21,918	31,789
10.02.2014	0,938	1,142	1,693	5,174	11,611	21,364
26.02.2014	1,512	2,631	15,449	4,178	23,257	24,159
12.03.2014	1,146	1,905	1,870	5,305	8,740	14,814
24.03.2014	1,407	5,027	2,992	15,789	20,023	19,637
07.04.2014	5,987	8,942	11,042	3,292	6,592	3,297
21.04.2014	3,135	3,580	2,469	9,811	4,726	3,603
06.05.2014	3,465	5,768	2,810	3,355	1,977	12,647
20.05.2014	6,386	10,076	9,834	12,587	9,350	11,624
02.06.2014	0,194	5,698	7,813	7,484	11,048	8,296
16.06.2014	0,610	0,421	4,209	0,276	0,857	1,112
30.06.2014	0,656	1,108	1,339	2,645	1,206	1,442
Ortalama	3,08	2,54	3,51	4,97	7,21	10,15
Standart sapma	7,27	3,18	4,81	5,66	7,99	11,81
Minimum	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49
Maksimum	44,84	13,31	21,81	27,51	37,06	60,97

Örnekleme süresince partikül boyutlarına bağlı olarak toplanan partiküller üzerinde bulunan toplam PAH konsantrasyonları Çizelge 4.10’da verilmiştir. Partikül kesme çapı sırasıyla 7,2; 3; 1,5; 0,95; 0,49; 0,2 μm olan filtreler üzerinde toplanan ortalama PAH konsantrasyonu sırasıyla 3,08; 2,54; 3,51; 4,97; 7,21; 10,15 ng/m^3 olarak bulunmuştur.

Genel olarak boyut aralıklarındaki halka sayılarına bağlı PAH türleri Şekil 4.26’da incelendiğinde, 4, 5 ve 6 halkalı türlerin partikül boyutu azaldıkça konsantrasyonun giderek arttığı görülmektedir.



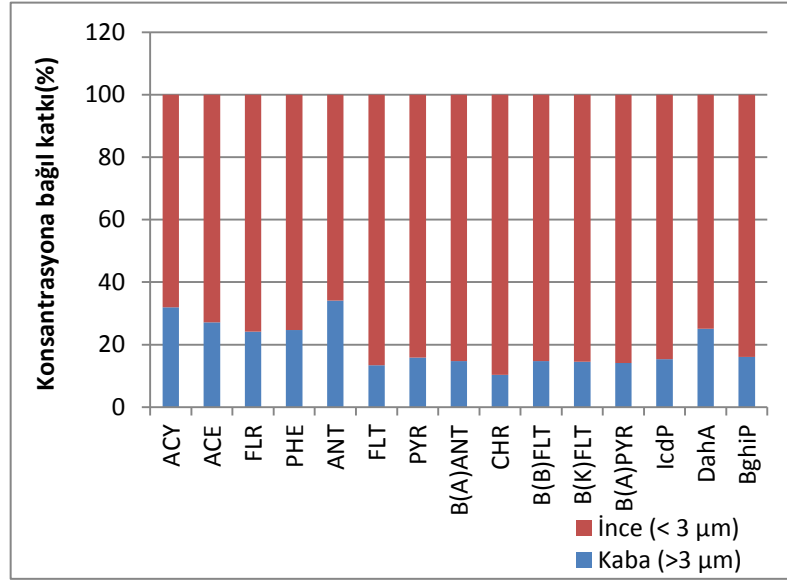
Şekil 4.26 Halka sayılarına göre belirli boyut aralıklarındaki PAH konsantrasyonları

Çizelge 4.11’de bu çalışmada elde edilen veriler diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Yunanistan, Türkiye’nin batısında ve sınır komşumuz olan bir ülkedir. Buradaki değerler ile karşılaştırıldığında bu çalışmadaki konsantrasyonlar, Yunanistan’da [9] elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Yunanistan’da ve bu çalışmada kullanılan cihazların ölçüm aralıkları birbirine oldukça yakındır. Almanya [118], Meksika [119], Avustralya’da [120] yapılan çalışmalarda, konsantrasyonlar daha düşük iken, Portekiz’de [121] trafiğin yoğun olduğu bir tünelde ise oldukça yüksek bulunmuştur. Emisyon kaynaklarının farklılığı, coğrafya vb. etkiler olmasına karşılık, ölçüm cihazındaki fraksiyonlamanın oldukça ince boyuttan başlaması yüksek konsantrasyonun nedenlerinden olabilir.

Çizelge 4.11 PAH konsantrasyonlarının diğer çalışmalar ile karşılaştırılması

	Chrysikou vd., 2009 Kentsel, Yunanistan ng/m ³ >7.5 µm - < 0.95 µm 5 basamak		Amador-Munoz vd., 2010 Kentsel, Meksika < 7.2 µm - > 0.49 µm 5 basamak ng/m ³		Schnelle vd., 1995 Kentsel, Almanya ng/m ³	Lim vd., 2005 Kentsel, Avustralya ng/m ³	Akyüz ve Çabuk, 2008, Türkiye PM 2.5 ng/m ³		Hanedar vd., 2011 Türkiye Eylül 2006 - Kasım 2007 TSP + gaz fazı ng/m ³			Oliveira, vd., 2011 Portekiz 10 µm - < 0.49 µm 4 basamak	Bu çalışma ng/m ³ >7.2 µm - < 0.49 µm, 6 basamak
PAH türleri	Kış n=7	Yaz n=7	n =18 Kuru mevsim	n=24 Yağışlı mevsim	10 µm - < 0.49 µm 6 basamak n=4 Kasım	TSP + gas phase n=26	Kış Eylül- Mayıs	Yaz Mayıs- Eylül	Kentsel 1	Kentsel 2	Kırsal	Yoğun trafikli tünel	Şubat 2013- Haziran 2014 n=38
NAP	-	0,73	-	-	-	-	-	-	34,7	22,9	6,1	0,84	-
ACP	-	-	-	-	-	-	0,7	0,1	2,1	1,7	0,7	0,16	1,18
ACT	-	-	-	-	-	-	-	-	13,7	8,3	2,1	0,13	0,16
FLN	-	0,21	-	-	-	0,16	-	-	4,2	2,6	0,9	0,90	0,44
PHE	0,75	0,2	0,322	0,145	0,301	0,88	7,6	0,3	20,2	16,8	2,9	13,07	0,63
ANT	1,25	0,35	0,087	0,073	0,286	0,24	2,7	0,3	5,2	7,9	2,5	2,60	0,46
FL	2,65	0,55	0,645	0,196	0,7	0,19	21,2	0,4	7	7,9	2,9	31,59	1,38
PY	2,76	0,3	0,836	0,237	0,62	0,34	21,6	0,3	4,7	5,1	2,3	26,57	1,49
BaA	2,47	0,39	0,52	0,135	0,455	0,22	14,8	0,5	1,4	1,7	0,7	11,86	1,97
CHR	3,73	0,92	-	-	0,71	0,3	18,7	0,6	1,7	2,5	1,1	11,56	2,50
BbF	1,54	0,65	1,58	0,683	0,86	0,33	16	0,4	1,2	1,4	0,7	20,32	4,54
BkF	0,83	0,6	-	-	0,46	-	9,2	0,2	0,4	0,5	0,3	3,10	4,22
BaP	1,06	0,12	0,775	0,31	0,29	0,19	15,7	0,4	1,1	1,3	0,6	7,68	3,24
IcdP	1,5	0,57	1,8	0,873	0,82	0,24	13,6	1,1	0,8	1,3	0,3	2,73	3,67
DbA	-	0,43	0,183	0,108	0,075	0,56	1,1	0,1	0,5	0,7	0,4	0,13	1,73
BghiP	1,81	0,53	3,05	1,5	0,77	0,25	9,8	1	1,7	1,9	0,5	6,15	4,02
Σ	20,35	6,55	9,80	4,26	6,35	3,90	152,70	5,70	100,7	84,6	25,1	139,38	31,62

İnce partiküller denildiği zaman genel olarak $<2,5 \mu\text{m}$ olarak kabul edilir. Bu çalışmada $2,5 \mu\text{m}$ çapına en yakın kesme çapı $3 \mu\text{m}$ olduğu için, $3 \mu\text{m}$ altını ince partiküller, $3 \mu\text{m}$ üstünü kaba partiküller olarak kabul ederek, PAH türlerinin ince ve kaba partikül boyutunda bulunma yüzdeleri hesaplanmış ve Şekil 4.27’de verilmiştir.



Şekil 4.27 PAH türlerinin ince ve kaba partikülde bulunma yüzdesi

Bu durumda, 3 halkalı PAH türlerinin ince partikül boyutunda bulunma yüzdesi, % 71.5 iken, kaba partikül boyutunda bulunması % 28.4, 4 halkalı PAH türlerinin ince partikül boyutunda bulunma yüzdesi, % 86.4 iken, kaba partikül boyutunda bulunması % 13.6, 5 halkalı PAH türlerinin ince partikül boyutunda bulunma yüzdesi % 82.8 iken kaba partikül boyutunda bulunması % 17.2, 6 halkalı PAH türlerinin ince partikül boyutunda bulunma yüzdesi % 84,3 iken kaba partikül boyutunda bulunması % 15.7 olarak bulunmuştur. İnce ve kaba partikül boyutunu $2.1 \mu\text{m}$ olarak ayıran Hien vd. [10] çalışmalarında, 5-6 halkalı PAH türlerinin % 86-95 ince partikül boyutunda bulmuştur. Aynı çalışmada 4 halkalı PAH türleri ince ve kaba partikül boyutunda sırasıyla % 48-63 ve % 51-79 olarak bulmuştur.

4.7 PAH'ların Toksikite Potansiyelinin Hesaplanması

Bu çalışmada partikül boyut dağılımına bağlı olarak belirlenen her boyut aralığındaki partiküler PAH'ların kanserojen potansiyelleri, PAH konsantrasyonlarının Toksik

Ekivalent Faktör (TEF) değerleri [33] ile çarpılmasıyla hesaplanmıştır ve benzo[a]piren ekivalent (BaPE) konsantrasyonlar olarak ifade edilmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 Türlerin boyutlara bağlı BaP eş değerleri (ng/m³)

Türlerin boyutlara bağlı BaP eş değerleri (ng/m ³)						
PAH türü	7,2 µm	3 µm	1,5 µm	0,95 µm	0,49 µm	0,2 µm
ACE	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
FL	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001
PHE	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
ANT	0,0007	0,0013	0,0005	0,0011	0,0003	0,0008
FLT	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005
PYR	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0003	0,0005
BaA	0,0171	0,0123	0,0234	0,0325	0,0489	0,0628
CHR	0,0013	0,0013	0,0022	0,0038	0,0069	0,0094
BbF	0,0403	0,0294	0,0439	0,0649	0,1023	0,1736
BkF	0,0355	0,0286	0,0412	0,0631	0,1046	0,1491
BaP	0,2767	0,1940	0,3213	0,5326	0,8762	1,0345
IcdP	0,0327	0,0264	0,0372	0,0576	0,0911	0,1214
DbA	0,2564	0,1816	0,3432	0,2835	0,3246	0,3386
BghiP	0,0039	0,0028	0,0041	0,0061	0,0092	0,0141
toplam	0,6649	0,4781	0,8175	1,0461	1,5649	1,9056

Türlerin boyutlara bağlı % BaPE değerlerine bakıldığında, tüm boyut aralıklarında BaPE yüzde değeri en çok bulunan PAH türü Benzo(a)pyren ve Dibenz(a,h)antrasen'dir. Bu türler sırasıyla tüm boyut aralıklarında ortalama %47 ve %31 BaPE değerine sahiptir. Çizelge 4.13'ten görüldüğü gibi, B(a)P türü, kesme çap değeri 1,5 µm'den sonra %BaPE değeri artmakta iken, ikinci en yüksek %BaPE değerine sahip DbA'nın ise tam tersine aynı kesme çapından sonra boyut aralığı incelidikçe % BaPE değeri azalmaktadır. Benzo(a)antrasen hariç 4 halkalı PAH'ların ve 3 halkalı PAH türlerinin tümü ve BghiP türünün BaPE değeri %1'in altındadır.

İstanbul'da yapılan bir çalışmada toplam askıda partikül (TSP) ve gaz fazında toplanan partiküllerde B(a)P eş değer konsantrasyonları, 1,14-3,68 ng/m³ olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada % 48 ve %26 katkı oranı ile en yüksek konsantrasyonlu türler B(a)p ve DbA'dır [7]. Bu çalışmada da benzer türler yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.13 Türlerin boyutlara bağlı % BaP eş değerleri

Türlerin boyutlara bağlı % BaP eş değerleri						
PAH türü	7,2 µm	3 µm	1,5 µm	0,95 µm	0,49 µm	0,2 µm
ACE	0,004	0,002	0,008	0,004	0,000	0,001
FL	0,008	0,011	0,012	0,009	0,003	0,005
PHE	0,010	0,025	0,008	0,013	0,005	0,008
ANT	0,098	0,266	0,061	0,107	0,019	0,042
FLT	0,013	0,024	0,017	0,024	0,021	0,024
PYR	0,016	0,034	0,018	0,025	0,022	0,025
BaA	2,565	2,573	2,864	3,108	3,122	3,298
CHR	0,201	0,277	0,269	0,366	0,441	0,491
BbF	6,056	6,143	5,368	6,203	6,539	9,112
BkF	5,337	5,983	5,042	6,035	6,683	7,827
BaP	41,621	40,580	39,300	50,913	55,994	54,286
IcdP	4,925	5,520	4,551	5,510	5,822	6,373
DbA	38,555	37,978	41,977	27,102	20,742	17,768
BghiP	0,592	0,585	0,504	0,580	0,585	0,742
toplam	100	100	100	100	100	100

Boyutlara bağlı olarak B(a)P eş değer konsantrasyonları Çizelge 4.12'den de görüleceği gibi 0,47 ve 1,9 ng/m³ aralığında değişmektedir. Türkiyeden Konya'da yapılan çalışmada B(a)P eş değer konsantrasyonları farklı bölgeler için 2,019 ng/m³ ve 13 ng/m³ olarak tespit edilmiştir [122]. Lodovici ve ark [123], İtalya'da B(a)P eş değer konsantrasyonları 0,1-2,63 ng/m³ aralığında, Vera Castellano ve ark.[27], İspanya'da 0,711 ng/m³, Zhang ve ark. [85] basamaklı ayrıştırıcı kullandıkları iç ortam çalışmasında 4,11 ng/m³ olarak hesaplamışlardır. Zhao vd. [84], Çin'de 0,14-3,59 ng/m³ arasında hesaplamışlardır. Farklı bölgelerde çeşitli B(a)P eş değer konsantrasyonları olmasına rağmen, çalışmalarda kullanılan partikül toplama yönteminin farklı olması da sonuçların değişmesine neden olmaktadır.

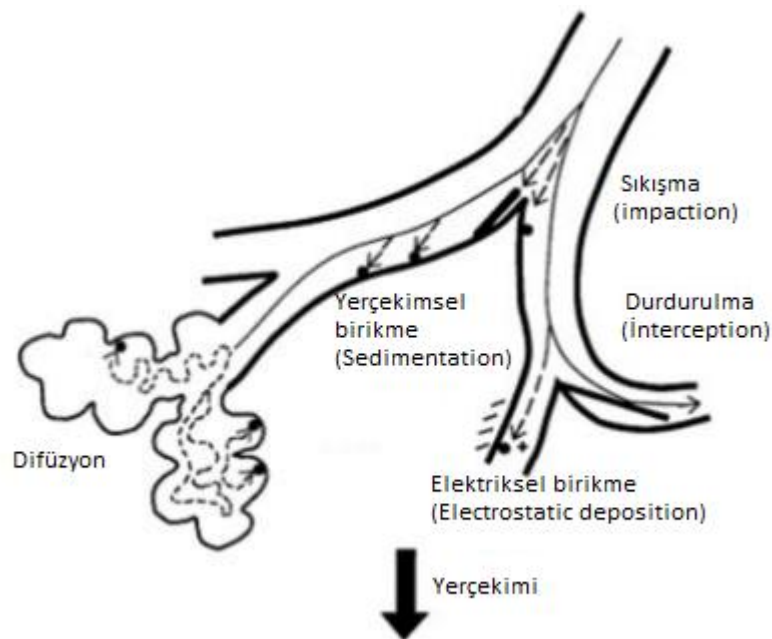
Çizelge 4.14 Halka sayılarına bağlı olarak PAH'ların BaPE konsantrasyonları (%)

PAH	3 halkalı	4 halkalı	5 halkalı	6 halkalı	Toplam
%	0,07	3,61	89,94	6,39	100

Çizelge 4.14 incelendiğinde, B(a)P eşdeğer konsantrasyonu açısından 5 halkalı türlerin 3 mikrometre altında % 89,94 gibi yüksek bir paya sahip olduğu görülmektedir.

4.8 PAH'ların Solunum Sistemi Üzerinde Birikmesi

Solunabilen bir partikülün solunum sisteminde birikmesi, temizlenmesi ya da sistemik emilimi partikülün fizikokimyasal özelliklerine göre işleyen savunma mekanizmalarıyla ilişkilidir. Partiküllerin akciğerde birikmesini etkileyen başlıca mekanizmalar “impaction”, “sedimentasyon”, “difüzyon”, “interception” ve “elektrostatik çökme”dir ve Şekil 4.28’de verilmiştir [124],[125].



Şekil 4.28 Solunan partiküllerin akciğerde birikim mekanizmaları [125],[126]

Durdurulma (interception) özellikle lif yapısındaki partiküllerin birikiminde etkili olmaktadır. Yüzeğe yakın olan partikülün kenarlarının (lifin) bu yüzeyde yakalanması durdurulma olarak tanımlanır [125],[126]. Durdurulma lifin büyüklüğüne bağlıdır. 1 µm çapında ve 200 µm uzunluğundaki lifler bronşiyal bölgede durdurulma mekanizması ile tutulurlar [126].

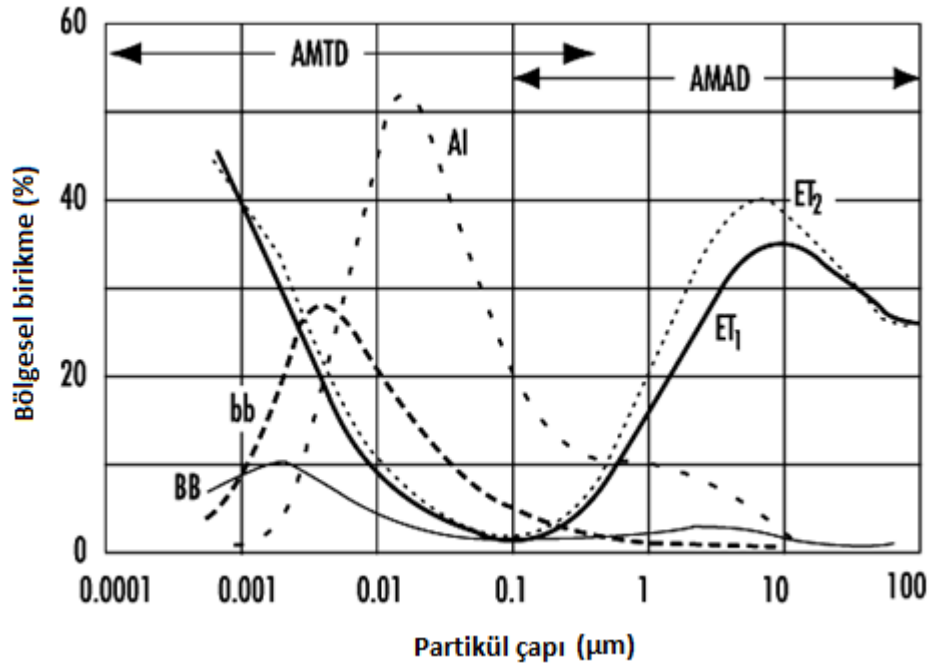
Sıkışma (impaction); Havada askıda olan partiküller kitlelerinden kaynaklanan ataletlerine rağmen, hava akımı ile solunum yolunda ilerlerken, uygun bir bölgede sıkışıp kalabilirler [124],[126]. Partikül kitlesi arttıkça havayolu duvarına çarparak

birikir. Çarpıp durma mekanizması partikül çapının karesiyle ve hız ile doğru orantılıdır. 4 μm ' den daha büyük ve hızlı solunan partiküller büyük bronşlarda birikir [124].

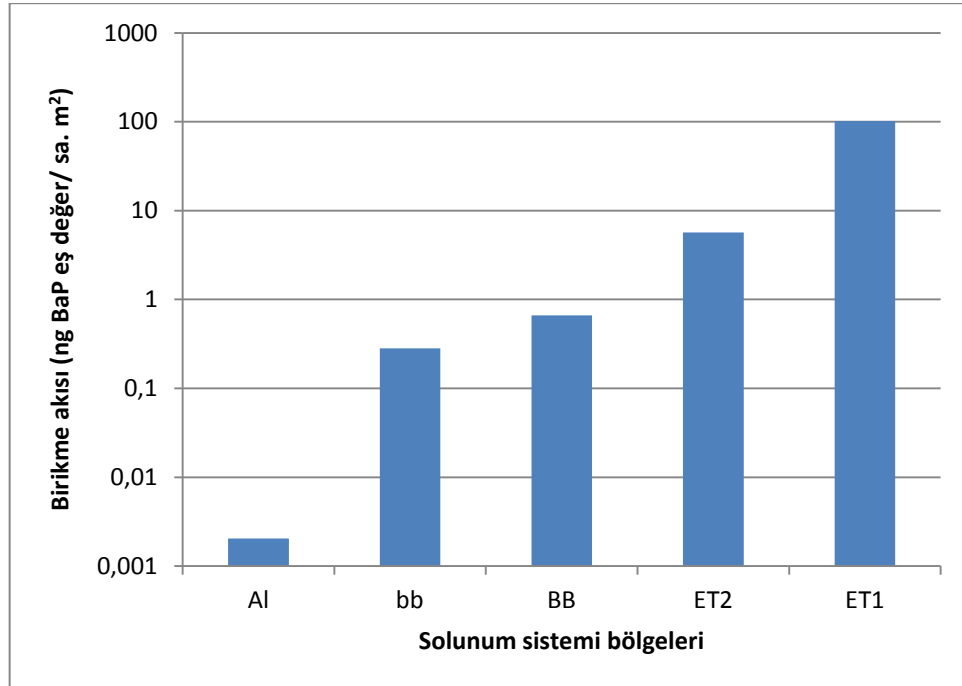
Sedimentasyon (Yerçekimsel birikme) ile birikme, partikülün hızı ve ağırlığı ile ilişkilidir. 2-6 μm çapında olan partiküller daha çok sedimentasyon ile birikir [124]. Bu yolla tutulma, bronş, bronşiyal ve alveoler yüzey gibi hava yolunun küçük ve hava hızının düşük olduğu hava yollarında görülür [126]. 0,1 μm ' den küçük partiküllerin rastgele hareketleri ile difüzyon gerçekleşir. Bu mekanizmada partikül çapı küçüldükçe akciğer içinde aldığı yol da artmaktadır. Bu özellik ile çok küçük partiküller akciğerlerin en uç noktalarına kadar ulaşabilirler [124]. Bazı partiküller ise elektriksel olarak yüklüdür. Özellikle 4 μm ' den küçük partiküller için elektriksel yük, birikmeyi arttıran bir faktördür [124]. Fakat, genellikle ortam havasında askıda partiküller elektriksel yük açısından dengededir ve bu nedenle elektriksel birikme ihmal edilebilir [125].

Solunum sistemi üzerinde partiküllerin hangi bölgelerde biriktiğini anlamak amacıyla, BaPE konsantrasyonlarına akciğere birikme modeli uygulanmıştır. ICRP (Radyolojik koruma üzerine uluslar arası komisyon)'ye dayanan bir model olan Kameda ve arkadaşlarının [31] uyguladığı yöntem ile solunum sistemi üzerinde partiküllerin bölgesel birikme akıları hesaplanmıştır. Birikme akıları beş bölgeye göre hesaplanmıştır: Ön burun (ET1); arka geniz geçişi, ağız, yutak ve gırtlak (ET2); bronşiyal bölge (soluk borusu ve bronşlardan oluşan bölge (BB); bronşiyal bölge (bronşçuklar ve son bronşçuklardan oluşan bölge) (bb); alveoler bölge (Al) [31].

Şekil 4.29'dan partiküllerin aerodinamik yarıçaplarına göre bölgesel birikme yüzdeleri alınmıştır. Partikül boyutu $<0,49 \mu\text{m}$ ve $7,2 \mu\text{m} >$ olan partiküller hesaba katılmamıştır. Nefes alma oranı $0,54 \text{ m}^3/\text{sa}$ ve hava yolu yüzey alanları ET1, ET2, BB, bb, Al için sırasıyla 0,002; 0,045; 0,029; 0,24; $147,5 \text{ m}^2$ olarak alınmıştır [31].



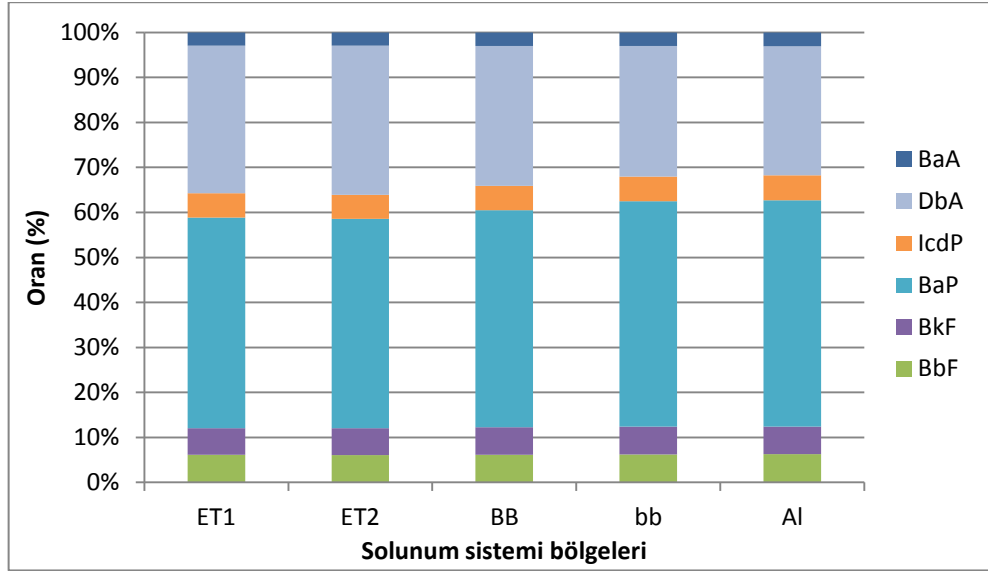
Şekil 4.29 İnsan solunum sistemi üzerinde fraksiyonel birikme yüzdeleri (normal burun solunumu yapan referans bir çalışan için, 1994 yılında ICRP modelinde) [127]



Şekil 4.30 Solunum sistemi bölgelerine göre birikme akıları

PAH'ların solunum sistemi üzerinde belirli bölgelerdeki birikme akıları Şekil 4.30'da verilmiştir. En yüksek birikme akısı ET1'de ve en düşük birikme akısı Al bölgesindedir.

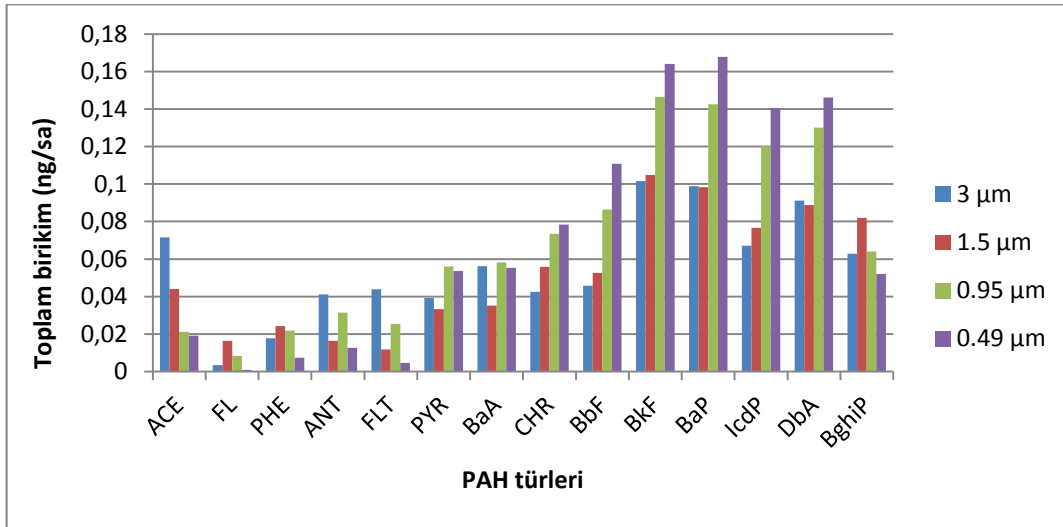
Şekilden de görüldüğü gibi, solunum sisteminin daha iç bölgelerinde birikme akıları daha düşüktür. İnce partiküller, solunum sistemi üzerinde daha derin bölgelere ulaşabildiği halde, ET1 bölgesi en yüksek birikim akısına sahiptir. Birikme akısı hesabında, hava yolu yüzey alanları önemli bir parametredir. Al bölgesi en yüksek yüzey alanına sahip olduğu için ($147,5 \text{ m}^2$) en düşük birikme akılarına sahiptir.



Şekil 4.31 Solunum sistemi üzerinde belirli PAH türlerinin bireysel birikim akıları (Yüzde)

Şekil 4.31’de belirli PAH türlerinin birikme akılarına bireysel katkıları yüzde olarak verilmiştir. Diğer PAH türlerinin bireysel katılım yüzdesinin oldukça düşük olması sebebiyle yalnızca 6 PAH türü şekilde gösterilmiştir. En yüksek katkıya sahip türler DbA ve BaP’dir. Bu birikim akı hesaplarında kullanılan konsantrasyon, BaP eş değer konsantrasyonlar olması sebebiyle bu türlerin de en yüksek konsantrasyonlara sahip olması nedeniyle, bu türlerin katkılarının en yüksek olması beklenen bir durumdur. Şekilde verilen PAH türleri için, solunum sistemi üzerindeki bölgelerde birikme akılarının değişiminin oldukça az olduğu şekilden görülmektedir. Tür bazında incelendiğinde, BaA, BbF, BkF, IcdP türleri tüm boyutlarda birbirine oldukça yakın değerlerde sırasıyla ortalama olarak $2,95 \pm 0,05$; $6,1 \pm 0,06$; $5,99 \pm 0,1$; $5,38 \pm 0,06$ olarak bulunmuştur. Boyut aralıklarına bağlı olarak değişim gösteren türlerden birinci olarak BaP ET1 bölgesinde %46,3 iken Al bölgesine kadar artarak bu bölgede %49,7 değerinde, ikinci olarak ise DbA türü ET1 bölgesinde %32,4 iken Al bölgesine kadar azalarak %28,4 değerinde bulunmuştur. BaP türünün birikme akısı iç bölgelere doğru

artarken, DbA türünün solunum sisteminin iç bölgelerinde gidildikçe birikme akısı tersine azalmaktadır.

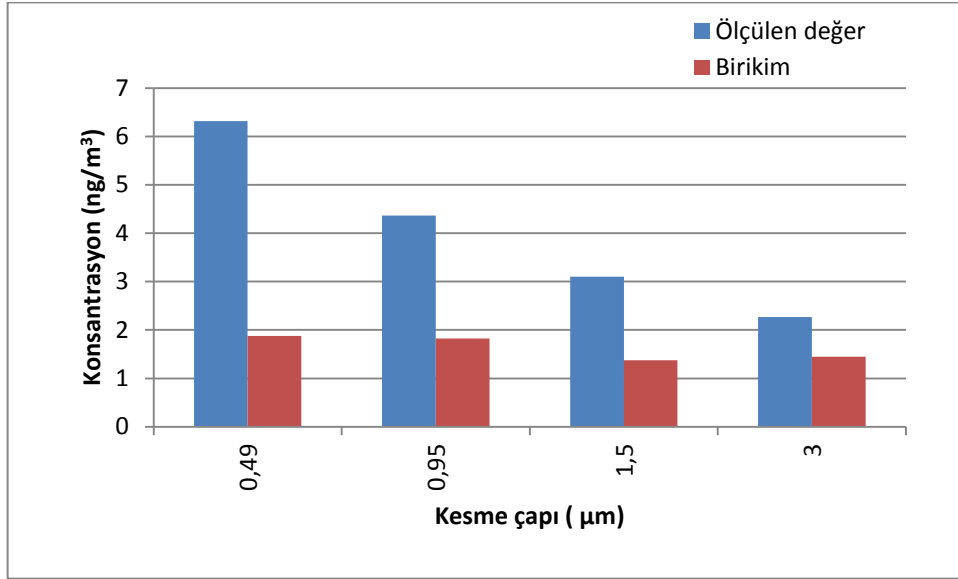


Şekil 4.32 Solunum sistemi üzerinde toplam birikim

Şekil 4.32’de solunum sistemi üzerinde (ET1, ET2, BB, bb, Al üzerinde) partikül boyut dağılımına bağlı olarak PAH türlerinin toplam birikimi ng/sa cinsinden verilmiştir. Şekil incelendiğinde kesme çaplarına göre ACE, ANT, FLT türlerinin 3 µm, FL, PHE ve BghiP için 1,5 µm, PYR ve BaA için 0,95 µm, CHR, BbF, BkF, BaP,IcdP, DbA türleri için 0,49 µm’de en fazla birikim olduğu görülmüştür. Genel olarak yorum yapıldığında uçucu olan türlerin daha kaba partikül boyutunda solunum sistemi üzerinde birikimi en yüksek iken, yüksek molekül ağırlıklı düşük uçuculuktaki 5-6 halkalı PAH türlerinin ise BghiP hariç en ince partikül boyutunda birikiminin en yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 4.33’te ise toplam PAH konsantrasyonu açısından boyut aralıklarına bağlı ölçülen ve birikim konsantrasyonları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ortam havası PAH konsantrasyonları ince partikül boyutuna doğru artıyorken, solunum sistemi üzerinde birikim konsantrasyonu ise çok bir değişim göstermemiştir. Birikim konsantrasyonları sırasıyla 1,87; 1,82; 1,37 ve 1,44 ng/m³ olarak bulunmuştur. Konsantrasyonların yüzde kaçının biriktiği 0,49; 0,95; 1,5 ve 3 µm kesme çapı sırasına göre % 29,7; 41,8; 44,2 ve 64 olarak bulunmuştur. Bu durumun en önemli nedeni ölçüm yapılan boyut aralıkları arasında en çok birikim yüzdesi (Şekil 4.29) ET1 ve ET2 bölgelerinde daha yüksek kesme çapı değerlerindedir. Böylece kesme çapı diğerlerine göre daha büyük olan

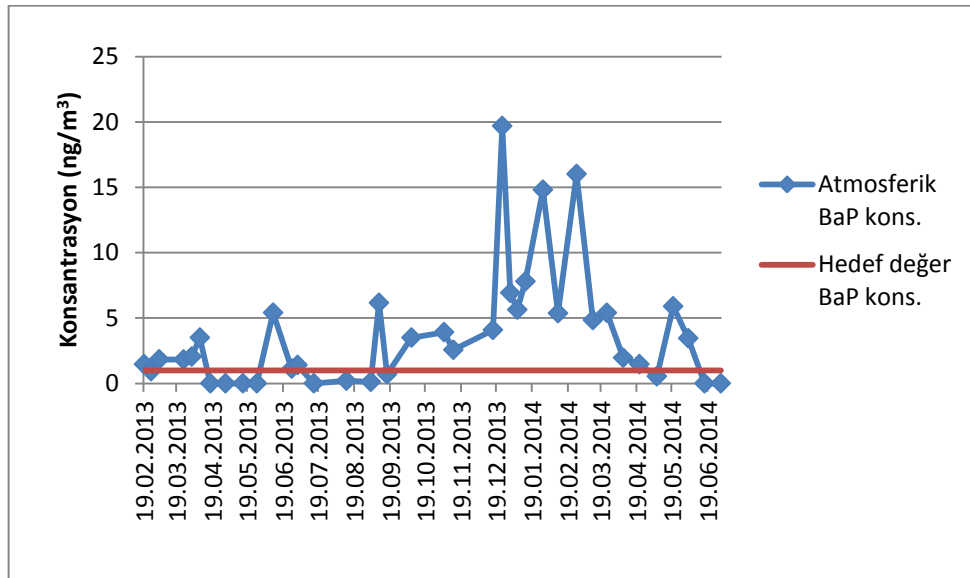
değerlerde daha yüksek birikim görülmüştür. PAH türlerine bağlı olarak her boyut aralığı için karşılaştırılan değerler ise Ek E’de verilmiştir.



Şekil 4.33 Toplam PAH konsantrasyonu için ölçülen ve birikim değerleri

4.9 PAH Sonuçlarının Sınır Değer ile Karşılaştırılması

TSP’ye bağlı Benzo(a)piren konsantrasyonları Şekil 4.34’te verilmiştir.



Şekil 4.34 TSP’de bulunan Benzo(a)piren konsantrasyonları

Şekilden de görülebileceği gibi bazı günlerde ulaşılmak istenen hedef değer (1 ng/m^3) aşılmıştır.

4.10 PCA Analizi

Temel Bileşen Analizi (PCA), çok değişkenli istatistiksel analiz tekniklerinin bir çeşididir [128]. Hava kirliliği çalışmalarında yaygın olarak kullanılan bu yöntem ile olası temel kirleticilerin kaynak türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada PCA, TSP, gaz fazı ve basamaklı ayrıştırıcı örnek sonuçlarına SPSS 16 programı ile uygulanmıştır.

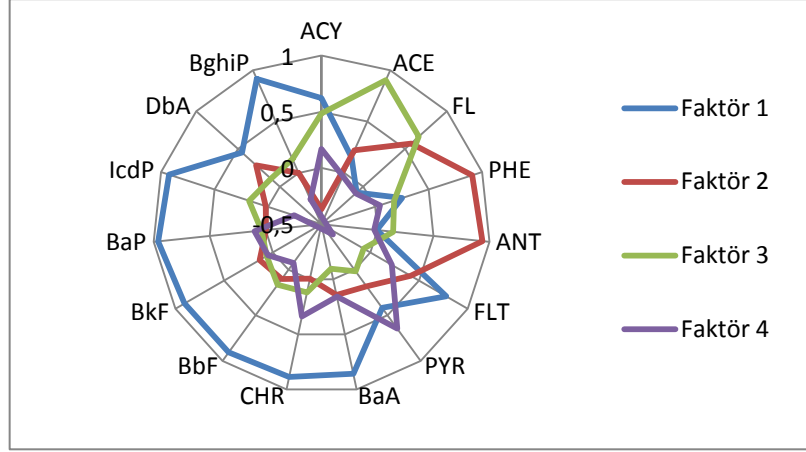
Varolan örnek sonuçları 15 adet PAH türü için PCA analizine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada Şubat 2013 ile Haziran 2014 tarihleri arasında örneklenen numuneler için 38 adet TSP, gaz fazı ve basamaklı ayrıştırıcı örnekleri kullanılmıştır. PCA analizi ile örneklerdeki PAH türlerinin hangi tür ortak faktörlerden etkilendiği belirlenmeye çalışılmıştır.

Mevcut verilerle Temel Bileşen Analizi kullanılarak yapılan model çalışmasında, korelasyon matrisi kullanılmış olup, elde edilen asal bileşenler Varimax metodu ile döndürülmüş ve döndürülmüş asal bileşenler elde edilmiştir. Örneklerdeki PAH konsantrasyonları girdi değişkenleri olarak kullanılmıştır.

PCA analizinden önce verilerin PCA analizine uygulanabilirliğinin belirlenmesi için verilere KMO testi (Kaiser-Meyer-Olkin) ve Bartlett's testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar verilerin PCA analizine uygun olduğunu göstermiştir.

Faktör yüklerinin değerlendirilmesinde faktör yükünün mutlak değerinin 0,5'den büyük olanları temel bileşenler olarak değerlendirilmiştir. TSP için birinci faktör ACY, FLT, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP, BghiP; ikinci faktör FL, PHE, ANT; üçüncü faktör ACE, FL; dördüncü faktör PYR, DbA olarak bulunmuştur.

Birinci faktör bileşiklerinden, ACY, taşıt emisyonlarının bir göstergesi [129], BghiP ve IcdP taşıt emisyonlarının izleyicisi [130], BbF, BghiP, FLT dizel araçları [131], FLT, CHR dizel egzoz emisyonunu [132], BbF, BkF, BghiP benzinli araçların varlığını [133] gösterirken birinci faktör ağırlıklı olarak taşıt kaynaklı emisyonlara işaret etmektedir. Birinci faktörün toplam varyansa katkısı %50,8 olduğu için, örnekleme bölgesindeki kirleticilerin yarısını taşıt emisyonlarının oluşturduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.35 TSP için Temel Bileşen Analizi

İkinci faktör bileşiklerinden, FL ve PHE benzin istasyonlarından direk buharlaşmayı işaret ederken [134], PHE, ANT, FL'nin kömür yanmasının da iz türleri olduğu literatürde belirtilmiştir [130],[133].

Üçüncü faktör bileşikleri olarak ACE ve FL türleri alınmışken, faktör yükü 0,486 olan ACY türünü de yorumlamalara ekleyebiliriz. ACE, ACY ve FL'nin üçünün birlikte olması kok fırınlarının iz türleri olduğu literatürde belirtilmişse de [24],[129] ölçüm istasyonu çevresinde böyle bir tesis bulunmadığı için bu faktör evsel ısınma veya endüstriyel faaliyetler sonucu eksik yanmanın gerçekleşmesi ile açıklanmıştır.

Dördüncü faktör bileşiklerinden DbA benzinli motorla çalışan egzoz emisyonunda baskın iken [130], PYR'nin de taşıt emisyonlarından kaynaklandığı söylenmiştir [130], [132],[134].

TSP için bileşenlerin varyansa katkı yüzdeleri Çizelge 4.16'da verilmiştir. Birinci bileşenin varyansa katkı yüzdesi %50,8; ikinci bileşenin katkı yüzdesi %17,7; üçüncü bileşenin katkı yüzdesi %8,7; dördüncü bileşenin katkı yüzdesi %7,1 olup, bu bileşenlerin toplamı varyansın %84,3' ünü açıklamış olup bu değer oldukça yüksek bir değerdir.

Çizelge 4.15 TSP için Bileşen Faktör Yükleri

PAH türü	Bileşenler			
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4
ACY	0,622	-0,365	0,484	0,169
ACE	0,151	0,219	0,904	-0,033
FL	-0,080	0,574	0,664	-0,089
PHE	0,253	0,908	0,177	0,047
ANT	-0,007	0,937	0,140	-0,030
FLT	0,780	0,415	-0,069	0,220
PYR	0,417	0,181	0,018	0,646
BaA	0,860	0,142	-0,095	0,158
CHR	0,889	-0,007	0,119	0,337
BbF	0,906	0,101	0,165	-0,075
BkF	0,908	0,135	0,065	0,050
BaP	0,960	-0,005	0,036	0,098
IcdP	0,925	0,021	0,177	-0,245
DbA	0,452	0,283	0,106	-0,635
BghiP	0,915	-0,002	0,134	-0,256

Çizelge 4.16 TSP için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri

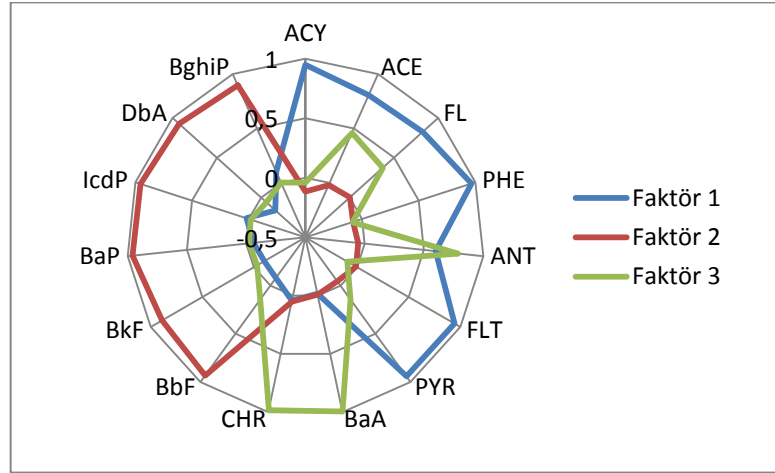
Bileşenler	Varyansa Katkı (%)	Kümülatif Katkı (%)
1. Bileşen	50,8	50,8
2. Bileşen	17,7	68,5
3. Bileşen	8,7	77,2
4. Bileşen	7,1	84,3

Gaz fazı için Temel Bileşen Analizi Şekil 4.36'da Bileşen Faktör Yükleri ise Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Gaz fazı için birinci faktör ACY, ACE, FL, PHE, ANT, FLT, PYR; ikinci faktör BbF, BkF, BaP, IcdP, DbA, BghiP; üçüncü faktör ANT, BaA, CHR olarak bulunmuştur.

Gaz fazı için birinci faktör bileşiklerini üç halkalı PAH türlerinin tümü ve dört halkalı türlerden FLT ve PYR türleri oluşturmaktadır. PHE, FLT, FL benzin istasyonlarından ve taşıtlardan petrolün doğrudan buharlaşmasını göstermektedir. Gaz fazında yapılan bir çalışmada da ilk faktör olarak bu türler ortaya çıkmıştır [134]. Bunun yanında gaz fazında FLT, PHE, ANT'nin kömür yanmasını gösterdiği belirtilmiştir [134]. Bir başka çalışmada PHE ve FLT'nin genellikle piroliz ve tam olmayan yanma durumlarına işaret

ettiği belirtilmiştir [135]. Gaz fazında yapılan bir başka çalışmada bu türler bu kaynaklar ile açıklanmıştır [6].



Şekil 4.36 Gaz fazı için Temel Bileşen Analizi

İkinci faktör sadece 5 ve 6 halkalı PAH türlerini kapsamaktadır. Bu faktörde bulunan türler taşıt emisyonları ile ilişkilendirilmiştir. Bunun dışında BbF doğal gaz kullanımına bağlı kirliliği de işaret etmektedir [6],[129]. TSP fazında taşıt emisyonları %50 gibi bir katkı ile birinci faktör yükü olmuşken, gaz fazında taşıt emisyonları %32,8 lik varyansa katkı oranı ile ikinci faktör yükü olmuştur. Partikül fazında ilk baskın kaynak taşıt emisyonu iken, gaz fazında baskın kaynak doğrudan buharlaşma ve kömür yanması olarak bulunmuştur.

Gaz fazında üçüncü faktör ise ANT (3 halkalı), BaA ve CHR (4 halkalı) türlerinden oluşmaktadır. Bu üç tür de kömür yanması sonucu ortaya çıkan türler olarak literatürde belirtilmiştir [24],[130],[133],[134].

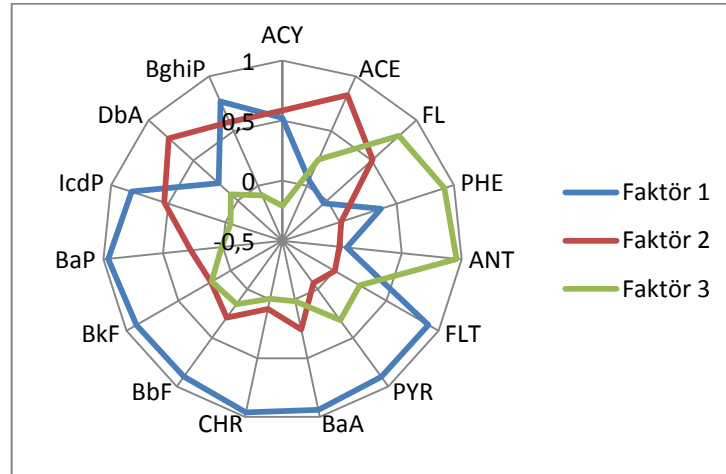
Gaz fazı için bileşenlerin varyansa katkı yüzdeleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. Birinci bileşenin varyansa katkı yüzdesi %40,56; ikinci bileşenin katkı yüzdesi %32,8; üçüncü bileşenin katkı yüzdesi %16,9 olup, bu bileşenlerin toplamı varyansın %90,26’ sını açıklamış olup bu değer oldukça yüksek bir değerdir.

Çizelge 4.17 Gaz Fazı için Bileşen Faktör Yükleri

PAH türü	Bileşenler		
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
ACY	0,948	-0,113	-0,040
ACE	0,808	-0,021	0,460
FL	0,824	0,002	0,372
PHE	0,966	-0,081	-0,085
ANT	0,599	-0,056	0,789
FLT	0,946	-0,010	-0,096
PYR	0,941	-0,046	0,145
BaA	-0,016	-0,009	0,992
CHR	0,042	0,051	0,982
BbF	-0,080	0,933	0,147
BkF	-0,102	0,892	-0,032
BaP	-0,062	0,959	-0,024
IcdP	0,021	0,955	-0,016
DbA	-0,160	0,927	-0,059
BghiP	0,103	0,898	0,005

Çizelge 4.18 Gaz fazı için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri

Bileşenler	Varyansa Katkı (%)	Kümülatif Katkı (%)
1. Bileşen	40,56	40,56
2. Bileşen	32,8	73,36
3. Bileşen	16,9	90,26



Şekil 4.37 Basamaklı Ayrıştırıcı için Temel Bileşen Analizi

Basamaklı ayrıştırıcı için Temel Bileşen Analizi Şekil 4.37’de, Bileşen Faktör Yükleri ise Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19 Basamaklı Ayrıştırıcı için Bileşen Faktör Yükleri

PAH türü	Bileşenler		
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
ACY	0,522	0,585	-0,210
ACE	0,047	0,827	0,239
FL	-0,036	0,512	0,806
PHE	0,364	0,014	0,917
ANT	0,037	-0,023	0,958
FLT	0,902	0,005	0,244
PYR	0,901	-0,063	0,319
BaA	0,939	0,255	0,017
CHR	0,962	0,082	-0,007
BbF	0,898	0,290	0,152
BkF	0,905	0,189	0,181
BaP	0,958	0,266	0,010
IcdP	0,822	0,534	-0,044
DbA	0,215	0,773	0,077
BghiP	0,769	0,582	-0,086

Basamaklı ayrıştırıcı için birinci faktör FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP ve BghiP; ikinci faktör ACE, FL, IcdP, DbA, BghiP, üçüncü faktör FL, PHE, ANT olarak bulunmuştur.

Basamaklı ayrıştırıcı ve TSP faktör bileşenlerinden iki faktör aynı bulunmuştur. Bunlar birinci ve üçüncü faktörlerdir. Basamaklı ayrıştırıcı için birinci faktör taşıt emisyonlarını, ikinci faktör ise kömür yakılması (ACE, FL) ve taşıt emisyonlarını, karışık yanma kaynakları, üçüncü faktör ise kömür yakılmasını işaret etmektedir.

Çizelge 4.20 Basamaklı Ayrıştırıcı için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri

Bileşenler	Varyansa Katkı (%)	Kümülatif Katkı (%)
1. Bileşen	58,9	58,9
2. Bileşen	17,1	76
3. Bileşen	12,1	88,1

Basamaklı ayrıştırıcı için bileşenlerin varyansa katkı yüzdeleri Çizelge 4.20’de verilmiştir. Birinci bileşenin varyansa katkı yüzdesi % 58,9; ikinci bileşenin katkı yüzdesi

% 17,1; üçüncü bileşenin katkı yüzdesi % 12,1 olup, bu bileşenlerin toplamı varyansın % 88,1' ini açıklamış olup bu değer oldukça yüksek bir değerdir.

Fenertepe bölgesi TSP ve gaz fazı numuneleri için de PCA analizi yapılmış ve sonuçları Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Fenertepe Bölgesi TSP için Bileşen Faktör Yükleri

PAH türü	Bileşenler	
	Faktör 1	Faktör 2
ACY	-0,111	0,864
ACE	0,155	0,952
FL	0,082	0,989
PHE	0,887	0,387
ANT	0,075	0,993
FLT	0,917	0,292
PYR	0,942	0,234
BaA	0,931	0,321
CHR	0,997	0,053
BbF	0,987	-0,144
BkF	0,987	-0,020
BaP	0,965	0,226
IcdP	0,980	-0,111
DbA	0,941	-0,240
BghiP	0,973	-0,122

TSP için birinci faktör PHE, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP, DbA ve BghiP, ikinci faktör ise ACY, ACE, FL, ANT türlerinden oluşmaktadır.

Birinci faktör türleri taşıt emisyonlarının varlığını gösterirken, ikinci faktörden ACY, ACE, FL ise kömür yakılması vb. yanma kaynakları ile açıklanmıştır.

Çizelge 4.22 Fenertepe Bölgesi TSP için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri

Bileşenler	Varyansa Katkı (%)	Kümülatif Katkı (%)
1. Bileşen	68,4	68,4
2. Bileşen	26,7	95,1

TSP için bileşenlerin toplam varyansa katkı yüzdeleri birinci bileşen %68,4 ikinci bileşen için %26,7 olarak toplamda % 95,1 gibi yüksek bir değer bulunmuştur.

Çizelge 4.23 Fenertepe Bölgesi Gaz Fazı için Bileşen Faktör Yükleri

PAH türü	Bileşenler		
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
ACY	-0,240	-0,381	0,627
ACE	-0,235	0,433	0,712
FL	-0,044	0,229	0,879
PHE	0,288	0,935	0,026
ANT	0,044	0,927	0,296
FLT	0,258	0,938	0,138
PYR	0,206	0,963	0,140
BaA	0,576	0,784	-0,182
CHR	0,514	0,777	-0,243
BbF	0,930	0,311	-0,184
BkF	0,954	0,248	-0,137
BaP	0,971	0,223	-0,082
IcdP	0,960	0,249	-0,123
DbA	0,992	0,098	-0,059
BghiP	0,959	0,197	-0,134

Gaz fazı için birinci faktör BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IcdP, DbA ve BghiP, ikinci faktör ise PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR üçüncü faktör ACY, ACE, FL türlerinden oluşmaktadır.

Birinci faktör taşıt kaynaklı emisyonları, ikinci faktör ve üçüncü faktör bileşenleri kömür yanması ve kok üretimi sonucu oluşan emisyonlar olarak literatürde belirtilmişse de [134] ikinci ve üçüncü faktör karışık yanma kaynakları olarak açıklanmıştır.

Çizelge 4.24 Fenertepe Bölgesi Gaz Fazı için Bileşenlerin Varyansa Katılım Yüzdeleri

Bileşenler	Varyansa Katkı (%)	Kümülatif Katkı (%)
1. Bileşen	59,5	59,5
2. Bileşen	24,3	83,8
3. Bileşen	8,8	92,6

Gaz fazı için bileşenlerin toplam varyansa katkı yüzdeleri birinci bileşen %59,5 ikinci bileşen için %24,3 üçüncü bileşen %8,8 olarak toplamda % 92,6 gibi yüksek bir değer bulunmuştur.

Fenertepe örnekleme bölgesi şehir merkezine yaklaşık 30 km uzaklıkta ve yarı kentsel özellikte bir bölge olup, popülasyon ve trafik yoğunluğu Davutpaşa örnekleme

bölgesine göre daha düşüktür. Ölçüm noktasının yanında bulunan otoyolun etkisi ilk faktörde ortaya çıkmıştır. Fenertepe örnekleme noktasını etkileyebilecek diğer kaynaklar, örnekleme noktasının yaklaşık 9 km KD yönünde bulunan tıbbi atık yakma tesisi ve düzenli depolama alanıdır. Ölçüm noktasında yapılan ölçümlerin yarısından fazlasında kuzeydoğulu rüzgarların etkili olduğu görülmüştür. Yakma tesisi yönünden gelen rüzgarların hakim olduğu ve PCA analizinde yanma kaynaklı emisyon faktörü, yakma tesisinin ölçüm noktasını önemli derecede etkilediğini göstermektedir.

4.11 Kaynak Tanımlama Oranları

PAH'ların atmosferde ölçülen konsantrasyon değerlerini kullanarak kaynaklarını belirlemek için "kaynak tanımlama oranları (diagnostic ratios-DR)" literatürde kullanılan metotlardan biridir. Spesifik PAH bileşiklerinin birbirine ya da toplam değerlere oranı emisyon kaynakları ve özellikle araç kaynaklı emisyonlar için gösterge olarak birçok çalışmada kullanılmıştır [7].

Bu amaçla, metotta belirtilen türler arasındaki oranlar hesaplanmış ve çizelgede gösterilmiştir. Hesaplamalar yapılırken, her güne ait oran hesaplanmış ve ortalaması alınmıştır. Literatür referans değerleri ile karşılaştırılarak yorumlar yapılmıştır.

Çizelge 4.25 PAH'lar için kaynak tanımlama oranları

Oranlar	>7.2 μm	7.2-3 μm	3-1.5 μm	1.5-0.95 μm	0.95-0.49 μm	<0.49 μm	TSP	Gaz fazı
BaP/BghiP	0,445	0,594	0,620	0,685	0,728	0,593	0,566	0,441
IcdP/BghiP	0,903	0,893	0,854	0,895	0,953	0,848	0,859	0,745
BaP/BaP+CHR	0,607	0,578	0,654	0,620	0,614	0,476	2,992	3,046
FL/FL+PYR	0,219	0,271	0,228	0,297	0,214	0,195	0,228	0,315
BaA/BaA+CHR	0,525	0,441	0,484	0,447	0,431	0,345	2,945	2,927
FLT/FLT+PYR	0,519	0,494	0,485	0,506	0,415	0,445	2,649	7,948

İlk BaP/BghiP oranı, 0,6 dan büyük olması durumunda trafik emisyonu göstergesi olarak açıklanmıştır [1],[136]. 3-0,49 μm arasında üç basamakta bu değer 0,6'dan yüksek bulunmuştur. Bu durumda bu üç basamak trafik emisyonunu göstermektedir. IcdP/BghiP oranı ise 0,4 e yakın olma durumunda benzin emisyonunu, 1'e yakın olması

durumunda da dizel emisyonunu temsil etmektedir. Basamaklı ayrıştırıcı, TSP ve gaz fazı için bütün değerler 1'e yakın olması sebebiyle, dizel emisyonunun varlığını göstermektedir.

BaP/BaP+CHR oranı ise 0,73 civarında olması durumunda benzin emisyonunu, 0,49 civarında olması dizel emisyonunu göstermektedir. Basamaklı ayrıştırıcının ilk beş basamağı benzin emisyonunu, <0.49 μm basamağı ise dizel emisyonunu göstermektedir.

FL/FL+PYR için ise, 0,5'in altı benzin emisyonunu, 0,5'in üzeri dizel emisyonunu göstermektedir. Basamaklı ayrıştırıcı, TSP ve gaz fazı için bütün değerler 0,5'in altında olması sebebiyle benzin emisyonunun varlığını göstermektedir.

BaA/BaA +CHR oranı <0,2 olduğunda petrol kaynaklı olduğunu, 0,44-0,46 arasında ise kömür, bitki ve odun gibi yanma kaynaklı olduğu göstermektedir[136]. Basamaklı ayrıştırıcı değerleri için yanma kaynaklarının varlığından sözedilebilir.

FLT/FLT+PYR oranı 0,33 ve 0,44 olduğunda benzin ve dizel emisyonlarını, 0,5-0,57 olduğunda kömür ve odun yanması olduğunu göstermektedir [136]. Basamaklı ayrıştırıcı değerlerine göre PAH kaynaklarının hem benzin-dizel emisyonlar, hem de odun ve kömür yanması olduğu söylenebilir.

Kaynak katkı oranları literatürde kullanılmış olmasına rağmen, bu yöntemin bazı olumsuz yönleri de bulunmaktadır. PAH türlerinin örnekleme sırasında oluşabilecek bozunma prosesleri oranları değiştirebilir. Bunun yanında PAH'ların ozon veya azot oksitler ile reaksiyona girmesi, atmosferde bulunan PAH konsantrasyonlarının değişmesine dolayısıyla kaynak oranlarının değişmesine neden olabilir [7],[137].

Kaynak tanımlama oranları genel olarak değerlendirildiğinde, ölçüm bölgesinin baskın olarak trafik emisyonları bunun yanında kömür ve odun yanmasının da etkisi altında olduğunu söylemek mümkündür.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Davutpaşa kampüsü ve Fenertepe bölgesi olmak üzere iki farklı bölgede örneklemeler yapılmıştır. Ana istasyon olan Davutpaşa kampüsü örnekleme bölgesinde Şubat 2013 – Haziran 2014 tarihleri arasında yüksek hacimli ortam havası örnekleyicisi ile 38 adet gaz fazı ve 38 adet partikül madde (TSP) örneği, yüksek hacimli ortam havası örnekleyicisi ile eş zamanlı olarak 228 adet partikül madde örneği belirli boyut aralıklarına bağlı olarak toplanmış ve bu örnekler üzerinde PAH konsantrasyonları araştırılmıştır. Arkaplan konsantrasyon değerlerini öğrenebilmek amacıyla da Fenertepe bölgesinde Ocak 2013 – Şubat 2014 tarihleri arasında 12 adet gaz fazı ve 12 adet partikül madde örneği alınmıştır.

Davutpaşa kampüsü örnekleme bölgesinde örnekleme periyodu boyunca partikül kesme çapı 7,2; 3; 1,5; 0,95; 0,49; 0,2 μm olan basamaklı ayırıştırıcıda toplanan örnekler için ortalama partikül konsantrasyonları sırasıyla $14,29 \pm 6,11$; $14,33 \pm 5,92$; $6,18 \pm 3,32$; $6,74 \pm 3,89$; $7,50 \pm 4,17$; $28,62 \pm 8,49$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ iken, ortalama PAH konsantrasyonu sırasıyla $3,08 \pm 7,27$; $2,54 \pm 3,18$; $3,51 \pm 4,81$; $4,97 \pm 5,66$; $7,21 \pm 7,99$; $10,15 \pm 11,81$ ng/m^3 olarak bulunmuştur. Ortalama TSP (partikül) konsantrasyonu ise $84,59 \pm 33,93$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ iken, TSP ve gaz fazlarında ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla $35,96 \pm 36,03$ ve $88,25 \pm 100,59$ ng/m^3 olarak bulunmuştur. Fenertepe bölgesinde ise ortalama partikül konsantrasyonu $70,69 \pm 27,93$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ iken, partikül ve gaz fazında ortalama PAH konsantrasyonları sırasıyla $11,01 \pm 13,39$ ve $25,80 \pm 30,32$ ng/m^3 olarak bulunmuştur. Fenertepe örnekleme bölgesinde partikül konsantrasyonu, Davutpaşa bölgesine göre düşük bulunmuşken, ortalama PAH konsantrasyonları açısından ise bu bölgedeki değerler Davutpaşa bölgesi değerlerinin yarısından daha da düşük bulunmuştur.

Fenertepe bölgesinde arkaplan bölge özelliği ile düşük konsantrasyonlar beklenmiş ve elde edilen sonuçlara göre özellikle PAH konsantrasyonu açısından oldukça düşük değerler bulunmuştur.

Davutpaşa örnekleme bölgesinde PAH konsantrasyonları mevsimsel olarak değerlendirildiğinde ilkbahar mevsiminde 83 ± 47 ng/m³, yaz mevsiminde 60 ± 56 ng/m³, sonbahar mevsiminde 67 ± 49 ng/m³, kış mevsiminde 281 ± 170 ng/m³ olarak bulunmuştur. En yüksek konsantrasyonların görüldüğü kış mevsiminde ölçüm dönemi içinde maksimum PAH konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Genel olarak kış mevsiminde maksimum PAH konsantrasyonlarına ulaşıldığı literatürde de belirtilmiştir [1],[98],[99],[100],[101].

Örnekleme dönemi boyunca ölçülen PAH konsantrasyonlarının %70'i gaz fazında ve %30'u partikül fazında bulunmuştur. PHE, ANT, FLT, PYR gibi 3-4 halkalı PAH türleri gaz fazında baskın olurken, BbF, BkF, BaP, BghiP gibi 5-6 halkalı PAH türleri partikül fazında baskın olarak görülmüştür. 2-3 halkalı düşük molekül ağırlıklı PAH türlerinin genellikle gaz fazında, 5-6 halkalı yüksek molekül ağırlıklı PAH türlerinin ise çoğunlukla partikül fazında bulunduğu literatürde belirtilmiştir [14], [10]. Bu çalışmada elde edilen verilere göre, 5 ve 6 halkalı PAH'lar partikül maddeler üzerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur.

PAH konsantrasyonları ve rüzgar yönü verileri kullanılarak, kirleticilerin kaynaklarını yönlerine bağlı olarak belirleyebilmek amacıyla kirlilik gülleri oluşturulmuştur. 3 ve 4 halkalı türlerin geldiği yönlerde Büyük İstanbul Otogarı ve O-1 otobanı bulunmaktadır. 5 ve 6 halkalı türlerin geldiği yönlerde ise yerleşim yeri bulunmakla birlikte, devamında D-100 karayolu ve Mahmutbey-Atatürk Havalimanı bağlantı yolu ve Atatürk Havalimanı bulunmaktadır.

TSP fazı PAH konsantrasyonları ile meteorolojik veriler arasında korelasyon analizi yapılmıştır. TSP fazı PAH konsantrasyonları ile sıcaklık arasında ters yönlü önemli bir ilişki ($r=-0,546$), partikül konsantrasyonları ile ise pozitif yönlü orta derecede bir ilişki ($r=0,484$) bulunmuştur. Rüzgar hızı, kirleticilerin karışım yüksekliği, rüzgar yönü ve bağıl nem gibi parametrelerin korelasyon katsayıları küçük olduğu için ($|r|<0,4$) bu

parametreler ile PAH konsantrasyonları arasında istatistiksel açıdan bir önemli bir ilişki bulunmamıştır.

TSP fazı PAH konsantrasyonları ile sıcaklık değerleri ve partikül konsantrasyonları arasında yapılan regresyon analizi sonucunda bu iki parametre arasında istatistiksel açıdan anlamlı bir neden-sonuç ilişkisi bulunmuştur ($p < 0,001$). Bağımsız değişkenler (Sıcaklık ve kütleli konsantrasyon) PAH konsantrasyonlarındaki değişimin %43,4'ünü açıklamıştır. Bağımlı değişken (TSP fazı PAH konsantrasyonu) ve bağımsız değişkenler arasında kurulan regresyon denkleminde faydalanılarak PAH konsantrasyonları tahmin edilmiştir. Bu denklem ile sadece partikül madde konsantrasyonu ve meteoroloji verileri kullanılarak PAH konsantrasyonu tahmini yapılmaya çalışılmıştır. Bu şekilde PAH ölçümü yapmadan konsantrasyon seviyeleri hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmıştır. Buna göre mevsimlere bağlı konsantrasyonların tahmin oranları ilkbahar mevsimi için %36, yaz mevsimi için %37, sonbahar mevsimi için %33 ve kış mevsimi için %50 olarak bulunmuştur. En yüksek tahmin oranının kış mevsiminde bulunması sıcaklık ve TSP konsantrasyonunun kış mevsimi PAH konsantrasyonları tahmininde önemli bir parametre olduğunu göstermiştir.

Gaz fazı PAH konsantrasyonlarına etkisinin olduğu düşünülen meteorolojik parametrelerden sıcaklık, rüzgar hızı ve rüzgar yönü ile çoklu doğrusal regresyon analizi yapılmıştır. Bunun sonucunda ortam havası sıcaklığının azalmasının, PAH konsantrasyonlarını arttırdığı, rüzgar hızının artmasının konsantrasyonları azalttığı, kuzey yönünden esen rüzgarların konsantrasyonları arttırdığı bulunmuştur. Ortam havası sıcaklığının düşmesine bağlı olarak özellikle kış mevsiminde yanma kaynaklarının artması, PAH konsantrasyonlarının artmasına neden olmuştur. Rüzgar hızının artması ile kirleticilerin ortam havasında dağılması ve seyrelmesi ile kirletici konsantrasyonları azalmaktadır. Kuzey yönünden gelen rüzgarlar için ise, bu yönde bulunan Otogar ve yerleşim bölgesi, bu yönden rüzgar estiğinde ölçüm noktasını etkileyerek kirletici konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır.

Gaz fazı PAH konsantrasyonları için Clausius-Clapeyron uygulaması yapılmıştır. Clausius-Clapeyron grafikleri, organik bileşiklerin kısa ya da uzun mesafeli taşınımıyla atmosferde bulunmasını anlamada yardımcı olmaktadır [78]. Clausius-Clapeyron

grafiklerinden elde edilen eğim değeri 10834 olarak bulunmuştur. Birgül (2013) yaptığı çalışmada m değerlerini farklı bölgeler için 14240, 17351, 13686 olarak bulmuşken [6], Sitaras ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada m değerini -4650 olarak bulmuş [109], Gaga ve arkadaşları (2012) m değerini 5069,7 olarak bulmuş ve yerel kaynakların PAH bileşiklerinin gaz fazı konsantrasyonları etkilediği sonucuna ulaşmışlardır [110]. Bu çalışmada bulunan yüksek eğim değeri ile kaynakların örnekleme noktasına yakın olduğu ve pozitif eğim değeri ile sıcaklığın azalması durumunda PAH'ların gaz fazındaki konsantrasyonlarının arttığı bulunmuştur. Elde edilen pozitif ve yüksek eğim değerleri gaz fazı PAH konsantrasyonlarındaki değişimlerin, örnekleme bölgesinde kışın azalan sıcaklıkla birlikte ısınma amaçlı yerel yanma kaynaklarının arttığına işaret ettiği yönünde değerlendirilmiştir.

Atmosferik partiküllerin ve bunlar üzerinde bulunan PAH'ların partikül boyut dağılımları yapılmıştır. Kirleticilerin değişik partikül fraksiyonları arasında dağılımının araştırılması için en sık kullanılan yaklaşım $dC/d\log D_p$ eksenine karşılık $\log D_p$ eksenine ile çizilen normalize edilmiş histogramlardır [9]. Bu sayede partiküler PAH'ların modal dağılımı elde edilebilmektedir. Partiküller için genel olarak üç modlu bir dağılım görülmüştür. İlk mod $<0,49 \mu m$ boyutunda (çekirdek mod), ikinci mod ince partikül modu olup $0,95-1,5 \mu m$ aralığında (birikim modu) ve son mod ise $3-7,2 \mu m$ boyut aralığında kaba mod olarak gözlemlenmiştir. PAH türlerinin partikül boyut dağılımında $0,95-1,5 \mu m$ 'de tek modlu dağılım görülmüştür. PAH'lar, hem ince hem de kaba partikül boyutlarında bulunabilirler. PAH'lar yanma kaynakları gibi kaynaklardan genellikle ince partikül boyutunda oluşmasına karşılık, daha sonra büyüyerek kaba partiküller oluşturabilirler veya düşük molekül ağırlıklı PAH'ların ince partiküllerden buharlaşıp, kaba partiküller üzerine yoğunlaşması ile de kaba partiküllerde bulunabilirler [10].

Zhou ve diğerleri (2005) çalışmalarında, 2 ve 3 halkalı PAH'ların iki modlu dağılım gösterdiğini, 4, 5 ve 6 halkalı PAH'ların ise tek modlu dağılım gösterdiğini belirtmişlerdir [117]. Bu çalışma ile Chrysikou ve diğerleri (2009), Yunanistan'da yaptıkları çalışmada toplam PAH'lar için ortalama boyut dağıtım dağılımını $0,95-1,5 \mu m$ aralığında ve tek modlu bulmuşlardır[9]. Zhou ve diğerlerinin yaptığı çalışmada 4, 5 ve 6 halkalı türler

için, Chrysikou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise toplam PAH için boyut dağılımları bu çalışma ile aynı bulunmuştur.

Boyut aralıklarında PAH türlerinin halka sayılarına bağlı dağılımı incelendiğinde, genel olarak partikül boyutu azaldıkça 4, 5 ve 6 halkalı türlerin konsantrasyonunun giderek arttığı görülmüştür.

Basamaklı ayırıştırıcıda toplanan partiküller üzerinde bulunan PAH konsantrasyonları ile liertatürde yapılan benzer çalışmalar karşılaştırılmıştır. Bu çalışmadaki konsantrasyonlar, Yunanistan'da yapılan çalışmadan [9] elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Almanya [118], Meksika [119], Avustralya'da [120] yapılan çalışmalarda, konsantrasyonlar daha düşük iken, Portekiz'de [121] trafiğin yoğun olduğu bir tünelde ise oldukça yüksek bulunmuştur. Emisyon kaynaklarının farklılığı, coğrafya vb. etkiler olmasına karşılık, ölçüm cihazındaki fraksiyonlamanın oldukça ince boyuttan başlaması yüksek konsantrasyonun nedenlerinden olabilir.

PAH türlerinin 3 µm altında (ince) ve üstünde (kaba) partikül boyutunda bulunma durumları hesaplanmış ve genel olarak %81,25 ince, %18,75 kaba partikül boyutunda bulundukları görülmüştür. PAH türlerinin halka sayılarına bağlı olarak değerlendirme yapıldığında ise, ince ve kaba partikül boyutunda bulunma yüzdeleri sırasıyla 3 halkalı PAH türleri için %71,5 ve %28,4; 4 halkalı PAH türleri için %86,4 ve %13,6; 5 halkalı PAH türleri için %82,8 ve %17,2; 6 halkalı PAH türleri için %84,3 ve %15,7 olarak bulunmuştur. İnce ve kaba partikül boyutunu 2.1 µm olarak ayıran Hien vd. [10] çalışmalarında, 5-6 halkalı PAH türlerinin %86-95 ince partikül boyutunda bulmuştur. Aynı çalışmada 4 halkalı PAH türleri ince ve kaba partikül boyutunda sırasıyla % 48-63 ve %51-79 olarak bulmuştur. Solunabilir boyutta olan (<2,5 µm) partiküllerde özellikle kanser yapıcı özellikte bulunan yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların (5-6 halkalılar) bulunma yüzdesinin artması önemli sağlık riskini ortaya koymuştur.

Partikül boyut dağılımına bağlı olarak belirlenen her boyut aralığında PAH'ların kanserojen potansiyelleri hesaplanmıştır. Türlerin boyutlara bağlı % Benzo(a)piren eş değer (BaPE) değerlerine bakıldığında, tüm boyut aralıklarında BaPE yüzde değeri en çok bulunan PAH türü Benzo(a)pyren ve Dibenz(a,h)antrasen olarak bulunmuştur. Bu türler sırasıyla tüm boyut aralıklarında ortalama %47 ve %31 BaPE değerine sahiptir.

Boyutlara bağılı olarak BaPE konsantrasyonları 0,47 ve 1,9 ng/m³ aralığında değişmiştir. Türkiyeden Konya’da yapılan çalışmada BaPE konsantrasyonları farklı bölgeler için 2,019 ng/m³ ve 13 ng/m³ olarak tespit edilmiştir [122]. Lodovici ve ark [123], İtalya’da BaPE konsantrasyonları 0,1-2,63 ng/m³ aralığında, Vera Castellano ve ark.[27], İspanya’da 0,711 ng/m³ , Zhang ve ark. [85] basamaklı ayrıştırıcı kullandıkları iç ortam çalışmasında 4,11 ng/m³ olarak hesaplamışlardır. Zhao vd. [84], Çin’de 0,14-3,59 ng/m³ arasında hesaplamışlardır. Farklı bölgelerde çeşitli BaPE konsantrasyonları olmasına rağmen, çalışmalarda kullanılan partikül toplama yönteminin farklı olması da sonuçların değişmesine neden olmaktadır. BaPE konsantrasyonu açısından 5 halkalı türlerin 3 µm altında % 89,94 gibi yüksek bir paya sahip olduğu görülmüştür.

PAH’lar gibi yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül dağılımları adsorpsiyon, absorpsiyon veya dinamik kütle transfer prosesleri sonucu denge prosesleri ile formüle edilirler [60]. Partikül ve gaz fazı PAH dağılımlarının açıklanmasında çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Partikül fazındaki bileşiklerin fraksiyonu (ϕ) hem deneysel yöntemle hem de ölçüm yöntemi ile hesaplanmıştır. Partikül fraksiyonlarında PAH türlerinin modellenen ve ölçülen değerleri karşılaştırılmıştır. Modellenen değerler, düşük molekül ağırlıklı yüksek uçuculuktaki PAH’lar için ölçülen değerlerin altında bulunurken, yüksek molekül ağırlıklı PAH’lar için ise, ölçülen değerlerin üzerinde bulunmuştur. C (aerosol yüzey alanının özelliklerine bağlı faktör) ve θ sabitlerinin kabul edilmesinin dağılım tahminini etkileyeceği ve tahminin üzerinde ve altında sonuçlar çıkabileceği kabul edilmiştir [64],[105].

Yarı uçucu bileşiklerin dengede fazlar arası dağılım katsayısı (Kp) ile TSP’nin çarpımı partikül-gaz fazı konsantrasyon oranını vermektedir. Kp x TSP değeri 1’den büyük olduğu zaman bileşik dağılımı öncelikli olarak TSP fazında, 1’den küçük ise dağılım öncelikli olarak gaz fazındadır [106]. ACY, ACE, FL, PHE, ANT, FLT ve PYR’nin ortalama değerlerinin 1’in altında kaldığı görülmüştür. Bu PAH türlerinin öncelikli olarak gaz fazında bulunduğunu, diğer türlerin değerlerinin ise 1’in üzerinde olduğundan öncelikli olarak partikül fazında bulunduğunu söylemek mümkündür.

Hem adsorbsiyon hem de absorbsiyon mekanizmasının etkin olduğu log Kp-Log P_L^0 gaz/partikül dağılım modelinde, yatay ekseninde aşırı soğutulmuş buhar basıncı(P_L^0)

değerlerine karşılık, dikey ekseninde K_p (gaz/partikül dağılım katsayısı) olacak şekilde grafikler çizilmiştir. Elde edilen grafikler üzerindeki doğru denklemlerinden m_r (eğim) değerleri, -0,6186 ve -0,1532 aralığında değişmekte olup ortalama değeri -0,3886 olarak bulunmuştur. b_r değerleri ise, -4,5927 ve -2,3778 aralığında değişmekte olup, ortalaması -3,6975'dir. Ayrıca ortalama korelasyon katsayısı (R^2) 0,7291 olarak bulunmuş ve elde edilen veriler istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0,01$). Denge durumunda logaritmik ekseninde çizilen $\log K_p$ ye karşılık $\log P_L^0$ grafiğindeki doğrunun eğiminin -1 olması gerekmektedir [67]. Dağılım mekanizmasının değerlendirilmesinde, -1'den daha dik eğimler için adsorpsiyonun baskın olduğu, -0,6'dan daha yüzeysel eğimler için ise dağılımda absorpsiyonun baskın olduğunun söylenebileceği belirtilmiştir [32]. Bu ifadeye göre, ortalama değerlere bakılarak gaz/partikül dağılımında öncelikli olarak absorpsiyonun baskın olduğu söylenebilir.

Absorpsiyon temelli $\log K_p$ -Log Koa dağılım modelinde ise, sıcaklığa bağlı Koa değerleri ve aerosolün organik madde fraksiyonu gaz/partikül dağılım katsayısı K_p 'nin tahmininde kullanılmıştır. Yatay ekseninde log Koa, dikey ekseninde $\log K_p$ değerleri olacak şekilde grafikler çizilmiştir. Grafikler üzerindeki denklemlerden elde edilen eğim değerleri 0,2007 – 1,3537 arasında olmakla birlikte, ortalama değeri 0,567 olarak bulunmuştur. Kesim noktası değerleri ise, (-14,67) – (-3,9) aralığında değişirken ortalaması -7,454 bulunmuştur. Ortalama korelasyon katsayısı ise 0,738 değerine sahip ve elde edilen veriler istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Literatür karşılaştırması yapıldığında, Shen vd. [32] yaptıkları çalışmada m değerini 0,553, b değerini ise -8,719 olarak bulmuşken; Taşdemir vd. [97] m değerlerini 0,36 – 1,81, b değerlerini ise (-7,32) – (-18,98) aralığında bulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen değerler ile literatürde elde edilen değerler benzerlik göstermektedir [6]. Ortalama eğim değeri 0,567 olarak bulunduğu için, absorpsiyon temelli bu dağılım modeli gaz/partikül dağılım prosesini tanımlada eksik kalmakla birlikte, ölçüm periyodunun belirli günlerinde 0,8 olan m değerleri mevcut olması, bu günler de bu modelin uygun tanımlayıcı olduğunu göstermektedir.

Atmosferik PAH konsantrasyonlarına SPSS 16 programı ile PCA uygulanmış ve olası temel kirleticilerin kaynak türleri belirlenmeye çalışılmıştır. TSP için birinci faktör ağırlıklı olarak taşıt kaynaklı emisyonlara işaret ettiği görülmüştür. Birinci faktörün

toplam varyansa katkısı %50,8 olduğu için, örnekleme bölgesindeki kirleticilerin yarısını taşıt emisyonlarının oluşturduğunu söylemek mümkündür. İkinci faktör benzin istasyonlarından direk buharlaşma ve kömür yakılması, üçüncü faktör endüstriyel faaliyetler sonucu yanma kaynakları, dördüncü faktör taşıt emisyonları ile açıklanmıştır. Bu bileşenlerin toplamı varyansın % 84,3' ünü açıklamıştır. Gaz fazı için birinci faktör benzin istasyonlarından ve taşıtlardan akaryakıtın doğrudan buharlaşması ve kömür yakılması ile ikinci faktör taşıt emisyonları ve doğal gaz kullanım sonucu oluşan emisyonlar ile, üçüncü faktör kömür yakılması ile açıklanmıştır. Bu bileşenlerin toplamı varyansın % 90,26'sını açıklamıştır. TSP fazında taşıt emisyonları %50,8 gibi bir katkı ile birinci faktör yükü olmuşken, gaz fazında taşıt emisyonları %32,8 lik katkı oranı ile ikinci faktör yükü olmuştur. Partikül fazında ilk baskın kaynak taşıt emisyonu iken, gaz fazında baskın kaynak doğrudan buharlaşma ve kömür yakılması olarak bulunmuştur.

Fenertepe örnekleme bölgesi için de PCA analizi yapılmış ve TSP fazında birinci faktör türleri taşıt emisyonlarının varlığını gösterirken, ikinci faktörden ACY, ACE, FL ise kömür yakılması vb. yanma kaynakları ile açıklanmıştır. TSP için bileşenlerin toplam varyansa katkı yüzdeleri birinci bileşen %68,4 ikinci bileşen için %26,7 olarak toplamda % 95,1 gibi yüksek bir değer bulunmuştur. Gaz fazı için birinci faktör taşıt kaynaklı emisyonları, ikinci faktör ve üçüncü faktör bileşenleri karışık yanma kaynakları olarak açıklanmıştır. Gaz fazı için bileşenlerin toplam varyansa katkı yüzdeleri birinci bileşen %59,5 ikinci bileşen için %24,3, üçüncü bileşen %8,8 olarak toplamda % 92,6 gibi yüksek bir değer bulunmuştur. Fenertepe örnekleme bölgesi şehir merkezine yaklaşık 30 km uzaklıkta ve yarı kentsel özellikte bir bölge olup, nüfus ve trafik yoğunluğu Davutpaşa örnekleme bölgesine göre daha düşüktür. Ölçüm noktasının yanında bulunan otoyolun etkisi ilk faktörde ortaya çıkmıştır. Fenertepe örnekleme noktasını etkileyebilecek diğer kaynaklar, örnekleme noktasının yaklaşık 9 km KD yönünde bulunan tıbbi atık yakma tesisi ve düzenli depolama alanıdır. Ölçüm noktasında yapılan ölçümlerin yarısından fazlasında kuzeydoğulu rüzgarların etkili olduğu görülmüştür. Yakma tesisi yönünden gelen rüzgarların ölçüm noktasında etkili olması ve PCA analizinde yanma kaynaklı bileşenlerin olması, yakma tesisinin ölçüm noktasını önemli derecede etkilediğini göstermektedir.

PAH'ların atmosferde ölçülen konsantrasyonları kullanılarak, "kaynak tanımlama oranları" ile muhtemel kaynaklar belirlenmeye çalışılmıştır. Spesifik PAH bileşiklerinin birbirine ya da toplam değerlere oranı emisyon kaynakları ve özellikle araç kaynaklı emisyonlar için gösterge olarak birçok çalışmada kullanılmıştır [7]. Kaynak tanımlama oranları genel olarak değerlendirildiğinde, ölçüm bölgesinin baskın olarak trafik emisyonları bunun yanında kömür ve odun yanmasının da etkisi altında olduğunu söylemek mümkündür.

Örnekleme bölgesinin en temel kaynaklarından biri taşıt emisyonları olduğundan dolayı, kampüs örnekleme bölgesi yakınında bulunan şehirlerarası otogarın yerleşim bölgesinin içinde olması sebebiyle, bu otogarın yerleşim yerinden uzaklaştırılması, maruziyeti azaltmak açısından önerilebilir. Bundan sonra yapılacak otogarların da bu etkileri düşünülerek, şehir merkezinden uzakta inşa edilmeleri önerilebilir. Ya da, bir adet ve büyük otogar yerine, şehrin çeşitli bölgelerine dağıtılmış ve kapasiteleri (ve dolayısıyla emisyon yükleri) küçültülmüş birkaç otogar önerilebilir. Diğer bir öneri de, petrol kaynaklı yakıtları kullanan araçların yerine elektrikli araçların üretiminin ve kullanımının teşvik edilmesi de oluşabilecek kirlilikleri kaynağında önleme açısından önemlidir. Örnekleme bölgesinde halen mevcut olan ısınma amaçlı kömür kullanımının yerine bu bölgelerde doğalgaz kullanılması, evsel ısınma kaynaklı PAH kirleticilerini azaltmada önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J., Avsar, E., ve Odman, M.T., (2011). "Concentrations and Sources of Pahs at Three Stations in Istanbul, Turkey", *Atmospheric Research*, 99: 391-399.
- [2] Stern, G., Halsall, C., Barrie, L., Muir, D., Fellin, P., Rosenberg, B., Rovinsky, F.Y., Kononov, E.Y., ve Pastuhov, B., (1997). "Polychlorinated Biphenyls in Arctic Air. Temporal and Spatial Trends: 1992-1994", *Environmental Science & Technology*, 31: 3619-3628.
- [3] He, J. ve Balasubramanian, R., (2010). "Semi-Volatile Organic Compounds (Svocs) in Ambient Air and Rainwater in a Tropical Environment: Concentrations and Temporal and Seasonal Trends", *Chemosphere*, 78: 742-751.
- [4] Yalaki, S., (2005). Adana Merkez ve Kırsal Alanlarda Trafiksel Kaynaklı Organik Hava Kirleticileri ve Atmosferik Poliaromatik Hidrokarbonlar, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [5] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), (1995). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Atlanta, Georgia.
- [6] Birgül, A., (2013). Bursa Atmosferindeki Poliaromatik Hidrokarbonların (Pah'ların) Seviyeleri ve Çökeltme Mekanizmaları, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [7] Hanedar, A., (2009). İstanbul'da Polisilik Aromatik Hidrokarbonların Atmosferik Birikiminin ve Konsantrasyon Dağılımının Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Esen, F., (2006). Gas/Particle Concentration Distribution and Dry Deposition Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Bursa Atmosphere. Phd Thesis, Uludag University the Institute of Natural Science.
- [9] Chrysikou, L.P. ve Samara, C.A., (2009). "Seasonal Variation of the Size Distribution of Urban Particulate Matter and Associated Organic Pollutants in the Ambient Air", *Atmospheric Environment*, 43: 4557-4569.
- [10] Hien, T.T., Kameda, T., Takenaka, N., ve 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.

- [11] Birgül, A., Tasdemir, Y., ve Cindoruk, S.S., (2011). "Atmospheric Wet and Dry Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) Determined Using a Modified Sampler", *Atmospheric Research*, 101: 341-353.
- [12] Yang, Y., Guo, P., Zhang, Q., Li, D., Zhao, L., ve Mu, D., (2010). "Seasonal Variation, Sources and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Guangzhou, China", *Science of the Total Environment*, 408: 2492-2500.
- [13] Ravindra, K., Sokhi, R., ve Van Grieken, R., (2008). "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation", *Atmospheric Environment*, 42: 2895-2921.
- [14] Huang, R.-Y. ve Chen, G.G., (2011). "Cigarette Smoking, Cyclooxygenase-2 Pathway and Cancer", *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Cancer*, 1815: 158-169.
- [15] Mastral, A.M. ve Callen, M.S., (2000). "A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (Pah) Emissions from Energy Generation", *Environmental Science & Technology*, 34: 3051-3057.
- [16] Baumbach, G., Baumann, K., Droescher, F., ve Grauer, A., (1996). "Air Quality Control: Formation and Sources, Dispersion, Characteristics and Impact of Air Pollutants: Measuring Methods, Techniques for Reduction of Emissions and Regulations for Air Quality Control", *Environmental Engineering*.
- [17] Richter, H. ve Howard, J.B., (2000). "Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot—A Review of Chemical Reaction Pathways", *Progress in Energy and Combustion Science*, 26: 565-608.
- [18] Dvorská, A., Komprdová, K., Lammel, G., Klánová, J., ve Plachá, H., (2012). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Background Air in Central Europe—Seasonal Levels and Limitations for Source Apportionment", *Atmospheric Environment*, 46: 147-154.
- [19] Duan, J., Bi, X., Tan, J., Sheng, G., ve Fu, J., (2005). "The Differences of the Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) between Urban and Rural Sites of Guangzhou, China", *Atmospheric Research*, 78: 190-203.
- [20] Wickramasinghe, A., Karunaratne, D., ve Sivakanesan, R., (2011). "Pm 10-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Concentrations, Source Characterization and Estimating Their Risk in Urban, Suburban and Rural Areas in Kandy, Sri Lanka", *Atmospheric Environment*, 45: 2642-2650.
- [21] Lundstedt, S., (2003). "Analysis of Pahs and Their Transformations Products in Contaminated Soil and Remedial Processes", *Academic Thesis, Umea University Department of Chemistry, Environmental Chemistry, Sweden*.
- [22] Fang, M.-D., Lee, C.-L., ve Yu, C.-S., (2003). "Distribution and Source Recognition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of Hsin-Ta Harbour and Adjacent Coastal Areas, Taiwan", *Marine Pollution Bulletin*, 46: 941-953.

- [23] Pekey, B., Karakaş, D., ve Ayberk, S., (2007). "Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey", *Chemosphere*, 67: 537-547.
- [24] Ma, W.-L., Li, Y.-F., Qi, H., Sun, D.-Z., Liu, L.-Y., ve Wang, D.-G., (2010). "Seasonal Variations of Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) to a Northeastern Urban City, China", *Chemosphere*, 79: 441-447.
- [25] Bozlaker, A., (2008). A Study of Semi-Volatile Toxic Organic Air Pollutants in Aliğa Heavy Industrial Region, PhD Thesis, Dokuz Eylul University Natural and Applied Sciences, İzmir.
- [26] Nagpal, N., (1993). "Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs). Ministry of Environment, Lands and Parks Province of British Columbia", Water Management Division, Vancouver, BC.
- [27] Castellano, A.V., Cancio, J.L., ve Alemán, P.S., (2003). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Particles in the City of Las Palmas De Gran Canaria", *Environment International*, 29: 475-480.
- [28] Koruvatan, T., Sezer, İ., ve Koç, E., (2010). "Benzin Motorlarında Vuruntu Olayının İncelenmesi", *CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 2.Cilt, 14.
- [29] Öztürk, M., (2004). "Kurşunlu Benzin Tüketimi Ve Kurşunun Etkileri", TC Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- [30] Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY), (2008), [http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.12188&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=](http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.12188&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=06.12.2013 Saat: 10:10) 06.12.2013 Saat: 10:10.
- [31] Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J., ve Masunaga, S., (2005). "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Size Distribution, Estimation of Their Risk and Their Depositions to the Human Respiratory Tract", *Science of the Total Environment*, 340: 71-80.
- [32] Shen, G., Wang, W., Yang, Y., Zhu, C., Min, Y., Xue, M., Ding, J., Li, W., Wang, B., ve Shen, H., (2010). "Emission Factors and Particulate Matter Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Coal Combustions in Rural Northern China", *Atmospheric Environment*, 44: 5237-5243.
- [33] Tsai, P.-J., Shih, T.-S., Chen, H.-L., Lee, W.-J., Lai, C.-H., ve 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: 333-343.
- [34] Nisbet, I.C. ve LaGoy, P.K., (1992). "Toxic Equivalency Factors (Tefs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs)", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16: 290-300.
- [35] Malcolm, H.M., Dobson, S., ve Station, M.W.E., The Calculation of an Environmental Assessment Level (Eal) for Atmospheric Pahs Using Relative Potencies. 1994: Great Britain, Her Majesty's Inspectorate of Pollution.

- [36] Kalberlah, F., Frijus-Plessen, N., ve Hassauer, M., (1995). "Toxicological Criteria for the Risk Assessment of Polyaromatic Hydrocarbons (Pah) in Existing Chemicals. Part 1: The Use of Equivalency Factors", *Altlasten-Spektrum*, 5: 231-237.
- [37] McClure, P. ve Schoeny, R. (1995). "Evaluation of a Component-Based Relative Potency Approach to Cancer Risk Assessment for Exposure to Pah", in *Fifteen International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds: Chemistry, Biology and Environmental Impact*. Belgirate, Italy.
- [38] Yamasaki, H., Kuwata, K., ve Miyamoto, H., (1982). "Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Environmental Science & Technology*, 16: 189-194.
- [39] Berko, H.N., (1999). "State of Knowledge Report on Pahs in Australia", *Department of Environmental Protection*.
- [40] EPA Method TO-13A, (1999). *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Gc/Ms)*. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH.
- [41] Dong, Y., Hays, M.D., Smith, N.D., ve Kinsey, J.S., (2004). "Inverting Cascade Impactor Data for Size-Resolved Characterization of Fine Particulate Source Emissions", *Journal of Aerosol Science*, 35: 1497-1512.
- [42] May, K., (1975). "An "Ultimate" Cascade Impactor for Aerosol Assessment", *Journal of Aerosol Science*, 6: 413-419.
- [43] Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T., ve Kettrup, A., (2001). "Occurrence of Particle-Associated Polycyclic Aromatic Compounds in Ambient Air of the City of Munich", *Atmospheric Environment*, 35: S71-S81.
- [44] Coutant, R.W., Brown, L., Chuang, J.C., Riggin, R.M., ve Lewis, R.G., (1988). "Phase Distribution and Artifact Formation in Ambient Air Sampling for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", *Atmospheric Environment* (1967), 22: 403-409.
- [45] Poster, D.L., Baker, J.E., ve Hoff, R.M., (1995). "Measurement of the Particle-Size Distributions of Semivolatile Organic Contaminants in the Atmosphere", *Environmental Science & Technology*, 29: 1990-1997.
- [46] Van Vaeck, L. ve Van Cauwenberghe, K., (1984). "Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Diesel Particulate Matter Upon Exposure to Ppm Levels of Ozone", *Atmospheric Environment* (1967), 18: 323-328.
- [47] Stein, S.W., Turpin, B.J., Cai, X., Huang, P.-F., ve McMurry, P.H., (1994). "Measurements of Relative Humidity-Dependent Bounce and Density for Atmospheric Particles Using the Dma-Impactor Technique", *Atmospheric Environment*, 28: 1739-1746.
- [48] Tremblay, R.T., Riemer, D.D., ve Zika, R.G., (2007). "Organic Composition of Pm 2.5 and Size-Segregated Aerosols and Their Sources During the 2002 Bay

- Regional Atmospheric Chemistry Experiment (Brace), Florida, USA", *Atmospheric Environment*, 41: 4323-4335.
- [49] Kaupp, H. ve McLachlan, M.S., (2000). "Distribution of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans (Pcdd/Fs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) within the Full Size Range of Atmospheric Particles", *Atmospheric Environment*, 34: 73-83.
- [50] Environmental Protection Agency, Acetaldehyde, <http://www.epa.gov/otaq/regs/toxics/airtox1c.pdf> 20.06.2013 Sa:14:00
- [51] Dlugi, R. ve Güsten, H., (1983). "The Catalytic and Photocatalytic Activity of Coal Fly Ashes", *Atmospheric Environment* (1967), 17: 1765-1771.
- [52] Fox, M.A. ve Olive, S., (1979). "Photooxidation of Anthracene on Atmospheric Particulate Matter", *Science*, 205: 582-583.
- [53] Grosjean, D., Fung, K., ve Harrison, J., (1983). "Interactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Atmospheric Pollutants", *Environmental Science & Technology*, 17: 673-679.
- [54] Zuydam, C.S.V., (2007). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pah's) Resulting from Food Storage and Wood Treatment Facilities for Electricity Transmission in Swaziland, Master Thesis, University of South Africa Environmental Science, Swaziland.
- [55] Standard Guidelines for the Environmental Monitoring of Chemicals (SGEMC), Ministry of the Environment, Government of Japan <https://www.env.go.jp/en/chemi/pops/Appendix/04GuideLine/04Chapter3.pdf>, 14.01.2014 Sa:16:30.
- [56] Ipcs, O., (1998). "Environmental Health Criteria 202. Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org>: 179-179, 14.12.2014.
- [57] US EPA Method 3550c (2007). Ultrasonic Extraction. <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3550c.pdf> 14.09.2015.
- [58] Christensen, A., (2003). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Exhaust Emissions from Mobile Sources-Sampling and Determination", Doctoral Thesis, Department of Analytical Chemistry Stockholm University, Sweden.
- [59] US EPA Method 3630c (1996). Silica gel Cleanup. <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3630c.pdf> 14.09.2015.
- [60] Venkataraman, C., Thomas, S., ve Kulkarni, P., (1999). "Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—Gas/Particle Partitioning to Urban Aerosols", *Journal of Aerosol Science*, 30: 759-770.

- [61] Çabuk, H., (2009). Zonguldak Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Dağılımları Mevsimsel Değişimleri Ve Kaynakları, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [62] Kuzu, S.L., Saral, A., Demir, S., Summak, G., ve Demir, G., (2013). "A Detailed Investigation of Ambient Aerosol Composition and Size Distribution in an Urban Atmosphere", *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 2556-2568.
- [63] Vardar, N., (2001). "Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Atmosferde Gaz-Partikül Arasındaki Dağılımları", *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 3: 34-40.
- [64] Cindoruk, S.S. ve Tasdemir, Y., (2007). "Characterization of Gas/Particle Concentrations and Partitioning of Polychlorinated Biphenyls (Pcbs) Measured in an Urban Site of Turkey", *Environmental Pollution*, 148: 325-333.
- [65] 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* (1967), 21: 2275-2283.
- [66] Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Mikkelsen, P., Rantio, T., ve 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.
- [67] Pankow, J.F., (1994). "An Absorption Model of Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere", *Atmospheric Environment*, 28: 185-188.
- [68] Callén, M., De la Cruz, M., López, J., Murillo, R., Navarro, M., ve Mastral, A., (2008). "Some Inferences on the Mechanism of Atmospheric Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pah) at Zaragoza (Spain)", *Chemosphere*, 73: 1357-1365.
- [69] Vardar, N., Esen, F., ve Tasdemir, Y., (2008). "Seasonal Concentrations and Partitioning of Pahs in a Suburban Site of Bursa, Turkey", *Environmental Pollution*, 155: 298-307.
- [70] Pankow, J.F. ve Bidleman, T.F., (1991). "Effects of Temperature, Tsp and Per Cent Non-Exchangeable Material in Determining the Gas-Particle Partitioning of Organic Compounds", *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25: 2241-2249.
- [71] Pankow, J.F. ve 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. Part A. General Topics*, 26: 1071-1080.
- [72] Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., ve Harner, T., (1997). "Octanol-Air Partition Coefficient as a Predictor of Partitioning of Semi-Volatile Organic Chemicals to Aerosols", *Atmospheric Environment*, 31: 2289-2296.

- [73] Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabasi, M., ve Noll, K.E., (2004). "Characterization of Atmospheric Concentrations and Partitioning of Pahs in the Chicago Atmosphere", *Science of the Total Environment*, 327: 163-174.
- [74] Odabasi, M., Cetin, E., ve Sofuoglu, A., (2006). "Determination of Octanol–Air Partition Coefficients and Supercooled Liquid Vapor Pressures of Pahs as a Function of Temperature: Application to Gas–Particle Partitioning in an Urban Atmosphere", *Atmospheric Environment*, 40: 6615-6625.
- [75] Oh, J.-E., Choi, J.-S., ve Chang, Y.-S., (2001). "Gas/Particle Partitioning of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans in Atmosphere; Evaluation of Predicting Models", *Atmospheric Environment*, 35: 4125-4134.
- [76] Kuzu, S.L., (2013). Kentsel Atmosferde Pcb Konsantrasyonlarının Gaz Ile Partiküllerde Fraksiyonel Değişiminin Incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [77] Sofuoglu, A., Odabasi, M., Tasdemir, Y., Khalili, N.R., ve Holsen, T.M., (2001). "Temperature Dependence of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Organochlorine Pesticide Concentrations in Chicago Air", *Atmospheric Environment*, 35: 6503-6510.
- [78] Wania, F., Haugen, J.-E., Lei, Y.D., ve Mackay, D., (1998). "Temperature Dependence of Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds", *Environmental Science & Technology*, 32: 1013-1021.
- [79] Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R.A., ve Peñuela, G.A., (2014). "Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Environment by Chemical Treatments: A Review", *Science of The Total Environment*, 478: 201-225.
- [80] Gao, Y., Zeng, Y., Shen, Q., Ling, W., ve Han, J., (2009). "Fractionation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Residues in Soils", *Journal of Hazardous Materials*, 172: 897-903.
- [81] Cetin, B., Yatkin, S., Bayram, A., ve Odabasi, M., (2007). "Ambient Concentrations and Source Apportionment of Pcb's and Trace Elements around an Industrial Area in Izmir, Turkey", *Chemosphere*, 69: 1267-1277.
- [82] Hippelein, M. ve McLachlan, M.S., (1998). "Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties", *Environmental Science & Technology*, 32: 310-316.
- [83] Öz, M., (2009). Characterization of Pcb's, Pahs and Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Bolu and Source Apportionment: Gas to Particle, Soil to Particle, Soil to Gas Exchanges. Master Thesis, Abant İzzet Baysal University the Graduate School of Natural and Applied Sciences, Bolu.
- [84] Zhao, J., Zhang, F., Xu, L., Chen, J., ve Xu, Y., (2011). "Spatial and Temporal Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in the Atmosphere of Xiamen, China", *Science of the Total Environment*, 409: 5318-5327.
- [85] Zhang, K., Zhang, B.-Z., Li, S.-M., Wong, C.S., ve Zeng, E.Y., (2012). "Calculated Respiratory Exposure to Indoor Size-Fractioned Polycyclic Aromatic

- Hydrocarbons in an Urban Environment", *Science of the Total Environment*, 431: 245-251.
- [86] Esen, F., Cindoruk, S.S., ve Tasdemir, Y., (2008). "Bulk Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in an Industrial Site of Turkey", *Environmental Pollution*, 152: 461-467.
- [87] Kim, J., Lee, J., Choi, S.-D., Kim, Y., ve Ghim, Y., (2012). "Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at the Gosan Background Site in East Asia", *Atmospheric Environment*, 49: 311-319.
- [88] Miguel, A.H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P.A., Froines, J.R., Grant, B.L., Mayo, P.R., ve Sioutas, C., (2004). "Seasonal Variation of the Particle Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and of Major Aerosol Species in Claremont, California", *Atmospheric Environment*, 38: 3241-3251.
- [89] Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlahogianni, T., Bakeas, E.B., Triantafyllaki, S., Paraskevopoulou, V., ve Dassenakis, M., (2006). "Characterization of Atmospheric Particulates, Particle-Bound Transition Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Urban Air in the Centre of Athens (Greece)", *Chemosphere*, 65: 760-768.
- [90] Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., ve Holsen, T.M., (1999). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Chicago Air", *Science of the Total Environment*, 227: 57-67.
- [91] Esen, F., Tasdemir, Y., ve 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.
- [92] Ozcan, S. ve Aydin, M.E., (2009). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Urban Air of Konya, Turkey", *Atmospheric Research*, 93: 715-722.
- [93] Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., ve 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.
- [94] Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A.S., ve Salonen, R.O., (2008). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Size-Segregated Particulate Matter from Six Urban Sites in Europe", *Atmospheric Environment*, 42: 9087-9097.
- [95] Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., ve 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.
- [96] Güneş, G., (2013). Kentsel Alanlarda Kalıcı Organik Kirleticilerin Atmosferik Konsantrasyonlarının Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [97] Tasdemir, Y. ve Esen, F., (2007).b"Urban Air Pahs: Concentrations, Temporal Changes and Gas/Particle Partitioning at a Traffic Site in Turkey", *Atmospheric Research*, 84: 1-12.
- [98] Müller, J.F., Hawker, D.W., ve Connell, D.W., (1998).b"Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Environment of Brisbane, Australia", *Chemosphere*, 37: 1369-1383.
- [99] Gaga, E.O. ve Ari, A., (2011). "Gas–Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in an Urban Traffic Site in Eskisehir, Turkey", *Atmospheric Research*, 99: 207-216.
- [100] Okuda, T., Naoi, D., Tenmoku, M., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Lei, Y., Jia, Y., ve Zhang, D., (2006). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in the Aerosol in Beijing, China, Measured by Aminopropylsilane Chemically-Bonded Stationary-Phase Column Chromatography and Hplc/Fluorescence Detection", *Chemosphere*, 65: 427-435.
- [101] Lee, J.Y., Kim, Y.P., Kang, C.-H., ve 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.
- [102] Park, J.-S., Wade, T.L., ve Sweet, S., (2001). "Atmospheric Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Deposition to Galveston Bay, Texas, USA", *Atmospheric Environment*, 35: 3241-3249.
- [103] Liu, L.-b., Yan, L., Lin, J.-m., Ning, T., Hayakawa, K., ve Maeda, T., (2007). "Development of Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Airborne Particulates: A Review", *Journal of Environmental Sciences*, 19: 1-11.
- [104] Onat, B. ve Stakeeva, B., (2013). "Personal Exposure of Commuters in Public Transport to Pm 2.5 and Fine Particle Counts", *Atmospheric Pollution Research*, 4.
- [105] Lee, R.G. ve Jones, K.C., (1999). "The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric Pcb and Pah Concentrations at a Uk Location", *Environmental Science & Technology*, 33: 705-712.
- [106] Volckens, J. ve Leith, D., (2003). "Comparison of Methods for Measuring Gas-Particle Partitioning of Semivolatile Compounds", *Atmospheric Environment*, 37: 3177-3188.
- [107] Cincinelli, A., Del Bubba, M., Martellini, T., Gambaro, A., ve 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.
- [108] Terzi, E. ve Samara, C., (2004). "Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban, Adjacent Coastal, and Continental Background Sites of Western Greece", *Environmental science & technology*, 38: 4973-4978.

- [109] Sitaras, I.E., Bakeas, E.B., ve 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.
- [110] Gaga, E.O., Ari, A., Döğeroğlu, T., Çakırca, E.E., ve Machin, N.E., (2012). "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Industrialized City, Kocaeli, Turkey: Study of Seasonal Variations, Influence of Meteorological Parameters and Health Risk Estimation", *Journal of Environmental Monitoring*, 14: 2219-2229.
- [111] Hoff, R., Brice, K., ve Halsall, C.J., (1998). "Nonlinearity in the Slopes of Clausius-Clapeyron Plots for Svocs", *Environmental Science & Technology*, 32: 1793-1798.
- [112] Özdamar, K.,(2004). "Paket Programlar Ile İstatiksel Veri Analizi (Çok Değişkenli Analizler), Kaan Kitabevi, 502s, Eskişehir.
- [113] Demir, O., (2012). Çok Değişkenli Analizler ile Tokat İli Hava Kirliliğinin Tahmininde Erken Uyarı Sistemi'nin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- [114] Kul, S., (2014). "İstatistik Sonuçlarının Yorumu: P Değeri Ve Güven Aralığı Nedir?", *Türk Toraks Derneği*, 11-13.
- [115] Wu, S., Tao, S., ve Liu, W., (2006). "Particle Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rural and Urban Atmosphere of Tianjin, China", *Chemosphere*, 62: 357-367.
- [116] Şahin, Ü.A., Scherbakova, K., ve Onat, B., (2012). "Size Distribution and Seasonal Variation of Airborne Particulate Matter in Five Areas in Istanbul, Turkey", *Environmental Science and Pollution Research*, 19: 1198-1209.
- [117] Zhou, J., Wang, T., Huang, Y., Mao, T., ve Zhong, N., (2005). "Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Suburban Sites of Beijing, China", *Chemosphere*, 61: 792-799.
- [118] Schnelle, J., Jänsch, T., Wolf, K., Gebefügi, I., ve Kettrup, A., (1995). "Particle Size Dependent Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pah) in the Outdoor Air", *Chemosphere*, 31: 3119-3127.
- [119] Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Agapito-Nadales, M.C., Munive-Colín, Z., Hernández-Mena, L., Sánchez-Sandoval, M., Gómez-Arroyo, S., Bravo-Cabrera, J.L., ve Guzmán-Rincón, J., (2010). "Solvent Extracted Organic Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Distributed in Size-Segregated Airborne Particles in a Zone of Mexico City: Seasonal Behavior and Human Exposure", *Atmospheric Environment*, 44: 122-130.
- [120] Lim, M.C., Ayoko, G.A., ve Morawska, L., (2005). "Characterization of Elemental and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compositions of Urban Air in Brisbane", *Atmospheric Environment*, 39: 463-476.
- [121] Oliveira, C., Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, C., ve Camões, F., (2011). "Size Distribution of Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons in a Roadway Tunnel in Lisbon, Portugal", *Chemosphere*, 83: 1588-1596.

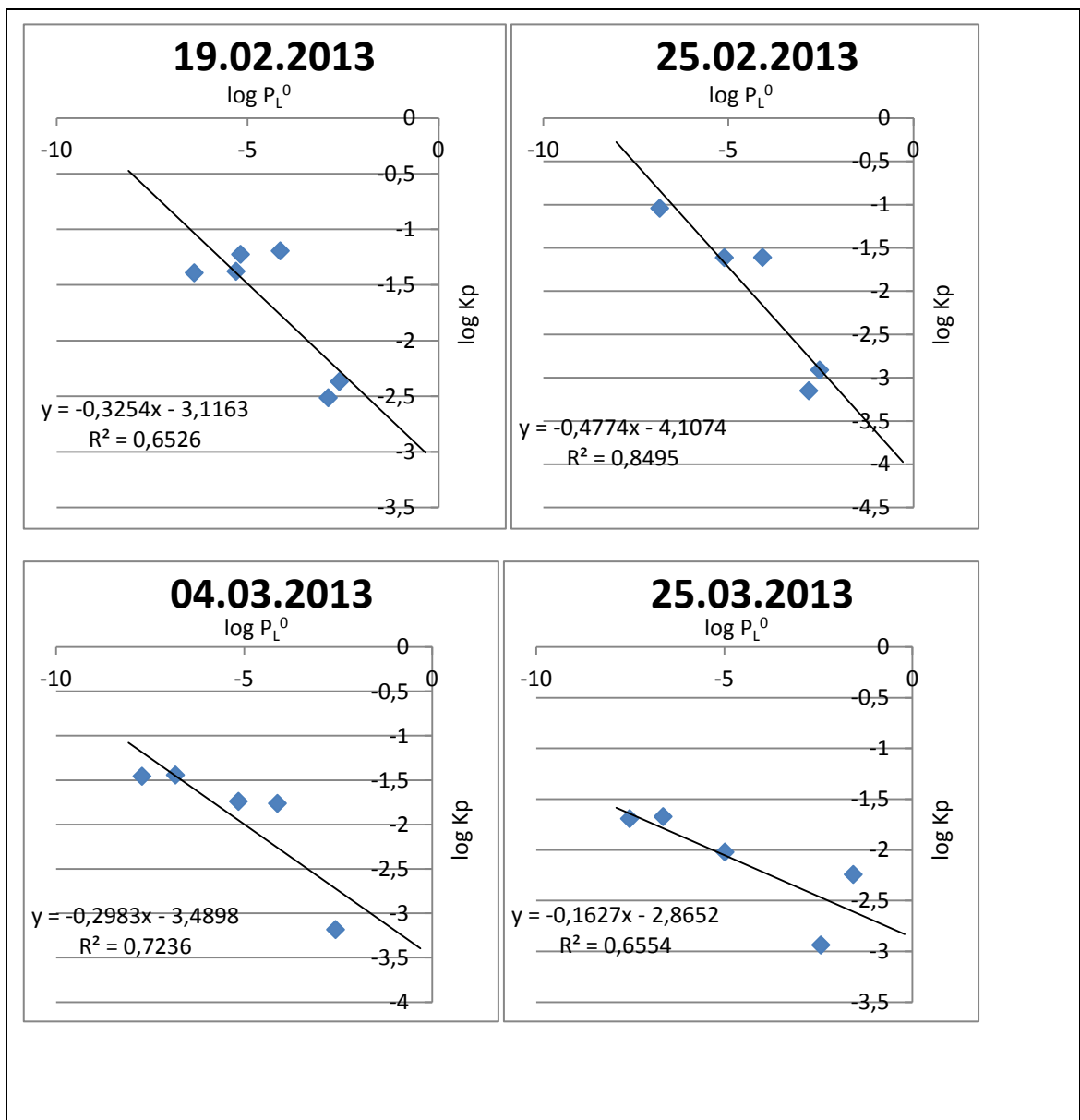
- [122] Ozcan, S., (2007). Analytical Method Optimization and Monitoring of Priority Organic Pollutants in Konya City Atmosphere, Phd. Thesis, Selcuk University Graduate School of Natural and Applied Science, Department of Environmental Engineering, Konya.
- [123] Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., ve Dolara, P., (2003). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Air Levels in Florence, Italy, and Their Correlation with Other Air Pollutants", *Chemosphere*, 50: 377-382.
- [124] Mirici, A. ve Tutar, Ü., (2002). "İnhale Edilen Partikülün Solunum Sistemindeki Serüveni", Atatürk Üniversitesi Tıp Fakültesi, Göğüs Hastalıkları Anabilim Dalı, *Toraks Dergisi*, Cilt 3, Ek 2, Erzurum.
- [125] Gehr, P. ve Heyder, J., *Particle-Lung Interactions*. 2000: CRC Press.
- [126] Karakavak, A., (2014). Talaşlı İmalat Ve Kaynak İşlerinde Meslek İle İlgili Solunum Sistemi Hastalıklarının Önlenmesinde Endüstriyel Havalandırma, İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanlık Tezi, Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı, İş Sağlığı ve Güvenliği Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [127] Workplace Health and Safety Information (WHSI), International Labour Office. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety* 4th edition, Part 1, Chapter 10, Respiratory system. <http://www.ilocis.org/documents/chpt10e.htm> accessed at 06.10.2015 14:14.
- [128] Yu, T.-Y., (2010). "Characterization of Ambient Pm 2.5 Concentrations", *Atmospheric Environment*, 44: 2902-2912.
- [129] Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., ve 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.
- [130] Agarwal, T., (2009). "Concentration Level, Pattern and Toxic Potential of Pahs in Traffic Soil of Delhi, India", *Journal of Hazardous Materials*, 171: 894-900.
- [131] Harrison, R.M., Smith, D., ve Luhana, L., (1996). "Source Apportionment of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Collected from an Urban Location in Birmingham, Uk", *Environmental Science & Technology*, 30: 825-832.
- [132] Masclet, P., Mouvier, G., ve Nikolaou, K., (1986). "Relative Decay Index and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Atmospheric Environment* (1967), 20: 439-446.
- [133] Sharma, H., Jain, V., ve Khan, Z.H., (2007). "Characterization and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in the Urban Environment of Delhi", *Chemosphere*, 66: 302-310.
- [134] Li, J., Zhang, G., Li, X., Qi, S., Liu, G., ve Peng, X., (2006). "Source Seasonality of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in a Subtropical City, Guangzhou, South China", *Science of the Total Environment*, 355: 145-155.

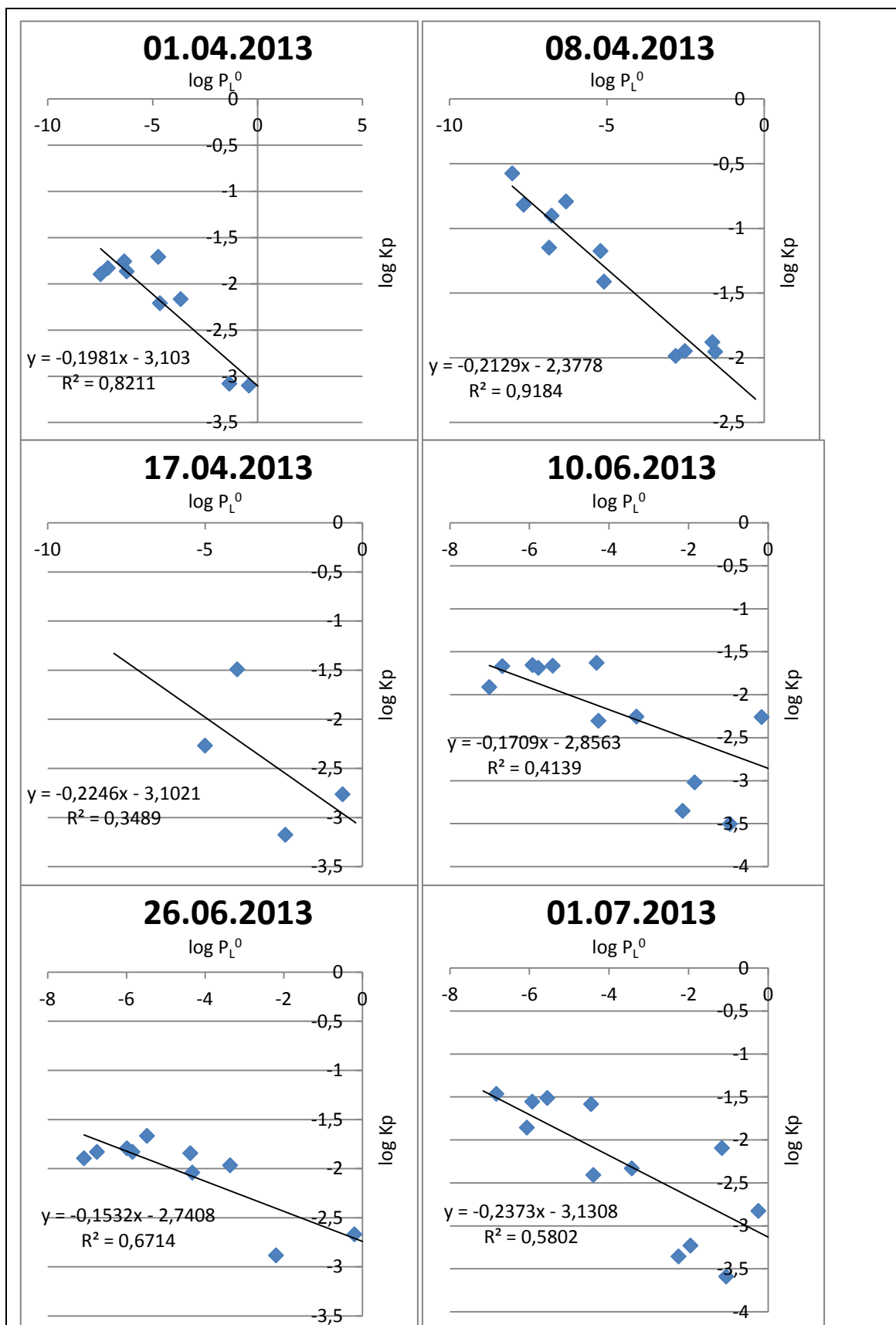
- [135] Wang, D., Xu, X., Chu, S., ve Zhang, D., (2003). "Analysis and Structure Prediction of Chlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Released from Combustion of Polyvinylchloride", *Chemosphere*, 53: 495-503.
- [136] Lai, I.-C., Lee, C.-L., Zeng, K.-Y., ve Huang, H.-C., (2011). "Seasonal Variation of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Along the Kaohsiung Coast", *Journal of Environmental Management*, 92: 2029-2037.
- [137] Tsapakis, M. ve Stephanou, E.G., (2003). "Collection of Gas and Particle Semi-Volatile Organic Compounds: Use of an Oxidant Denuder to Minimize Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Degradation During High-Volume Air Sampling", *Atmospheric Environment*, 37: 4935-4944.

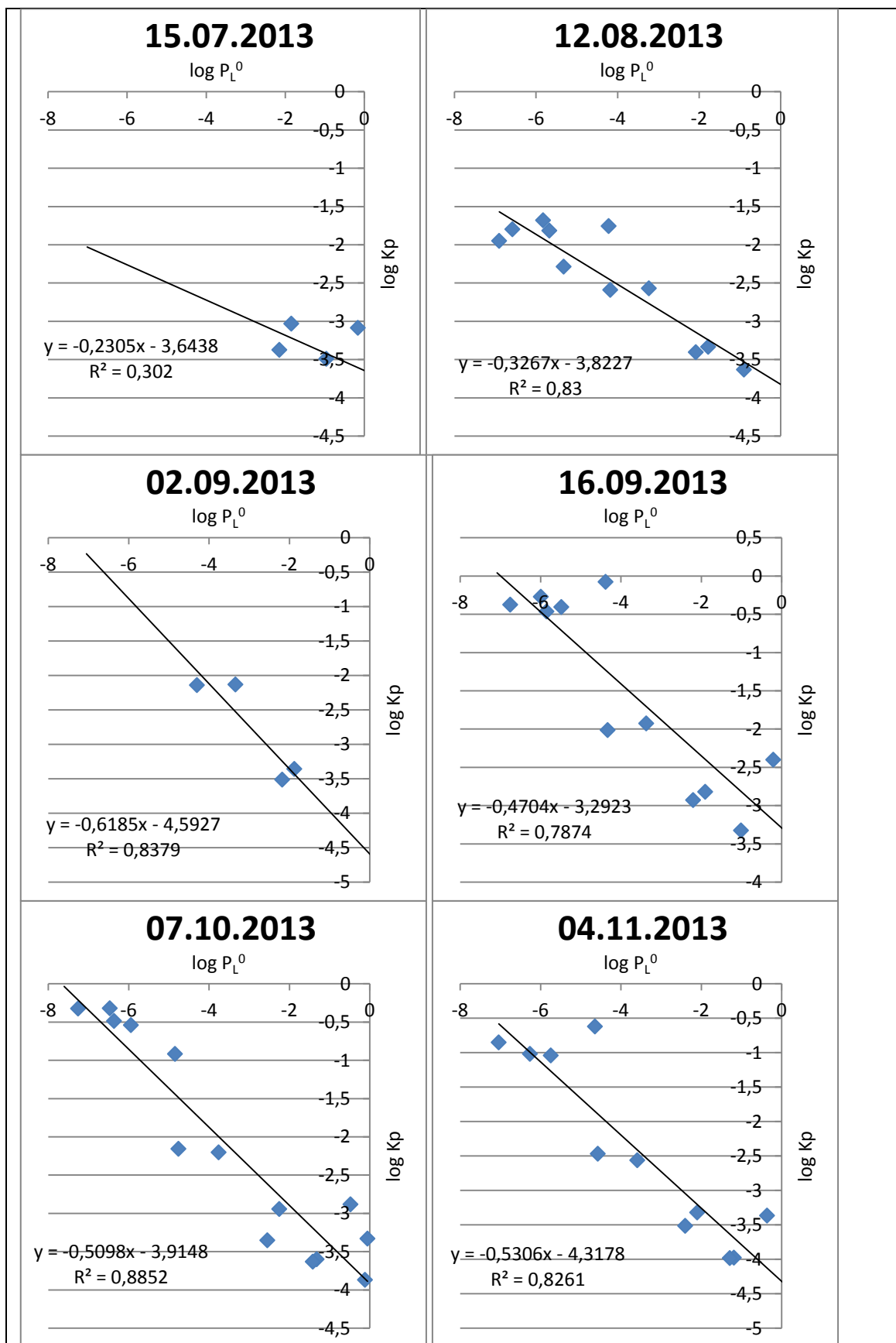
ÖRNEK PAH ÖNİŞLEM METOTLARI VE GERİ KAZANIMLAR

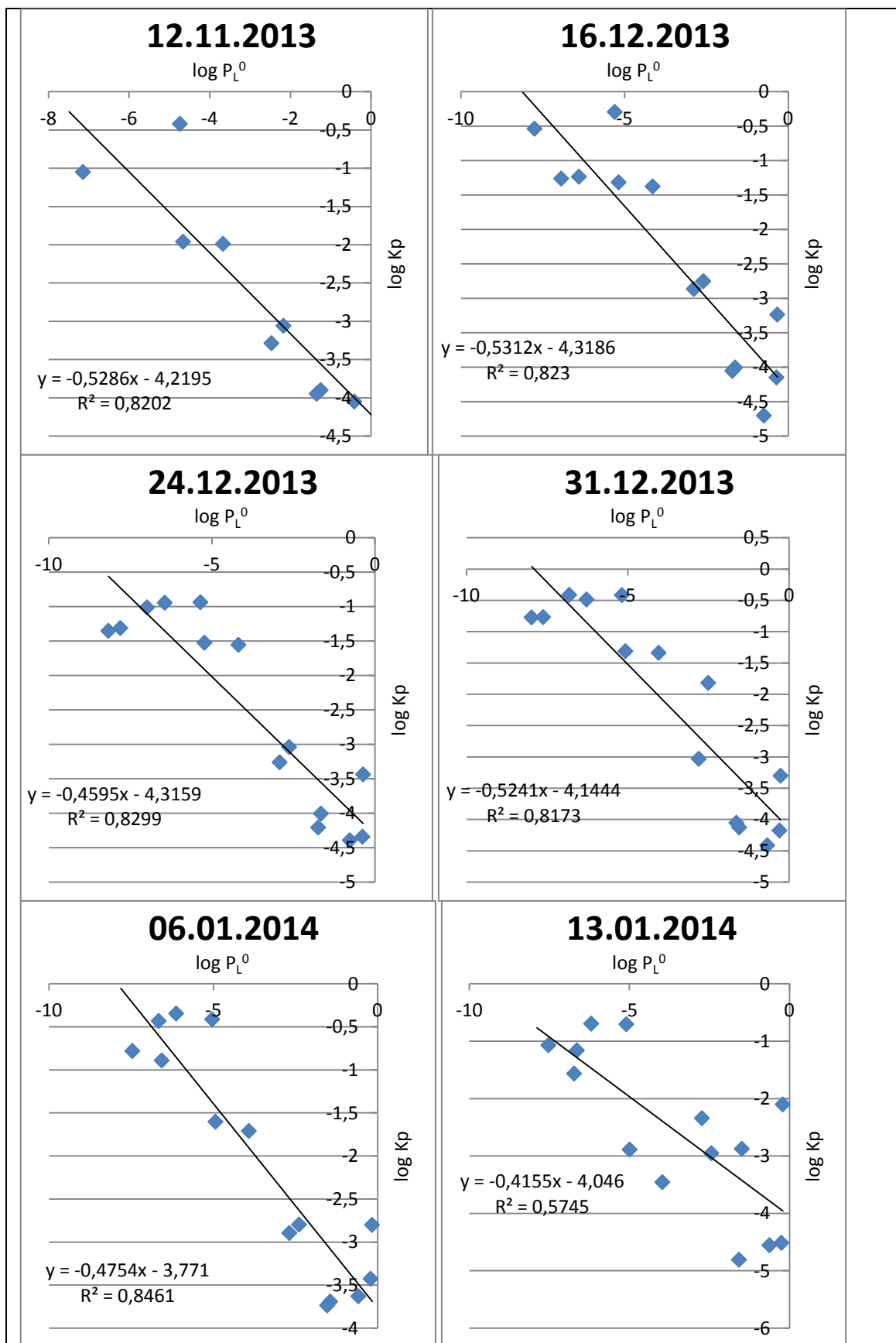
Çizelge A.1 Literatürde PAH Önışlem Metotları ve Geri Kazanımları

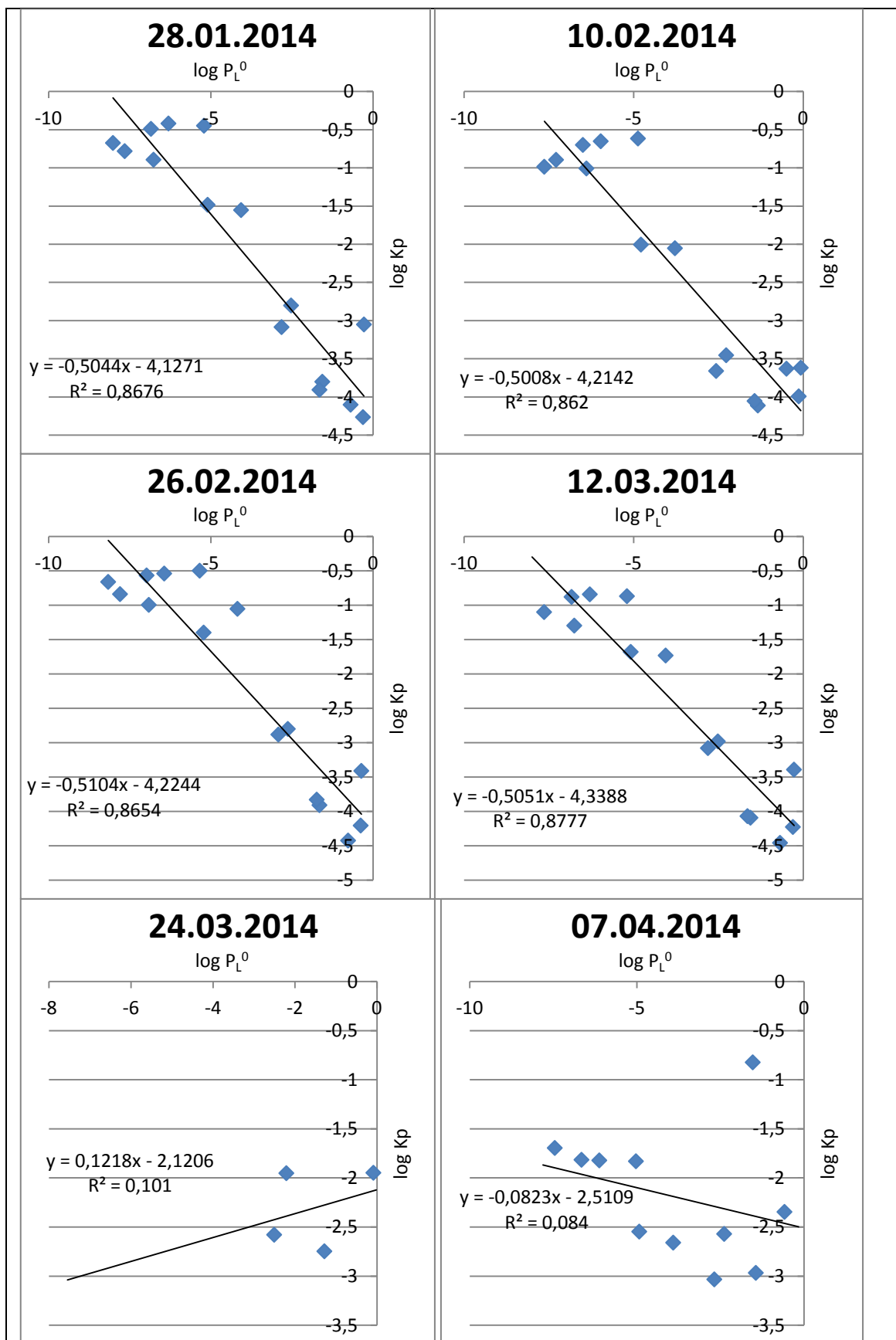
Araştırmacılar	Ölçüm zamanı	PAH türleri	Örnek sayısı	Ölçüm süresi	Ortalama hacim	Ölçüm yük.	Partikül-gaz fazı ve filtre	Ekstraksiyon	Temizleme kolonu	Geri kazanımlar	
Odabasi, vd., 1999 Chicago, USA	Haziran- Eki.95	EPA 14 (NAP ve ACY hariç)	12	24 saat	140 m ³	12 m	TSP-Cam yünü filtre PUF+X AD-2 reçine	Sokslet eks. 24 saat DCM:PE	3 gr (%3 su) Silisik asit 2 gr (%6 su) Alümina	ACEd 10- %64 ±14 PHEd 10 - %74 ±14	CHRD1 2- %79 ±12 PERd1 2 - %67 ±13
Birgül, vd., 2011 Bursa	Eylül 2008- Haz.09	EPA 12 (NAP, ACY, ACE, FLR hariç)	36	-	277 m ³	2,5 m	TSP-Cam yünü filtre PUF	Sokslet eks. 24 saat DCM:PE Filtre:Ultrasonik DCM:PE	3 gr (%3 su) Silisik asit 2 gr (%6 su) Alümina	% 50-%120 olan sonuçlar değerlendirilmiş	
Kim, vd., 2012 Gosan-Kore	Kasım 2001- Ağu.03	EPA 16-14 (NAP, ACY, ACE hariç)	-	2 hafta/4 mevsim 23 saat	966 m ³	-	TSP-Quartz filtre PUF	 DCM:Ultrasonik	-	NAP, ACY, ACE hariç % 82-%96	
Duan, vd., 2005 Guangzhou, Çin	Ekim-Aralık 2003	EPA 16 +B(e)P-13 (NAP, ACY, ACE, FLR hariç)	-	1.yer 24 2.yer 48 saat	43 m ³	1.yer 25 2.yer 20 3.yer 10m	Mikroo rifis MOUDI kaskat, Quartz filtre	DCM:Ultrasonik	8 cm Silika kolonu	NAP, ACY, ACE, FLR hariç % 70-%124	
Vardar, vd., 2008 Bursa	Temmuz 2004-Mayıs 2005	EPA 15-14 (NAP, ACY hariç)	25	26 saat	-	3 katlı bina çatısı	TSP-Cam yünü filtre PUF+X AD-2 reçine	Sokslet eks. 24 saat DCM:PE	Silisik asit - Alümina kolonu	ACEd 10- %57 ±17	CHRD1 2- %81 ±10 PERd1 2 - %97 ±28

LOG K_p-LOG P_L⁰ GRAFİKLERİ

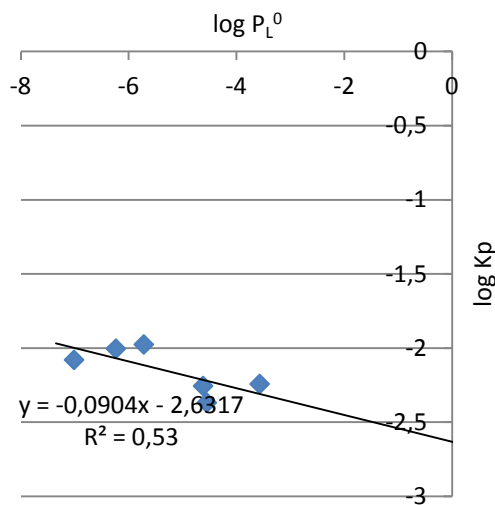




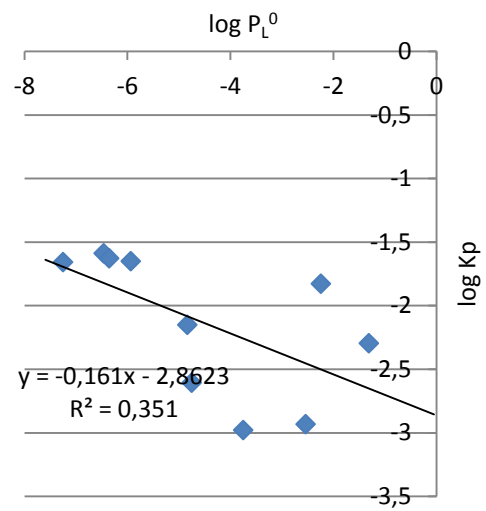




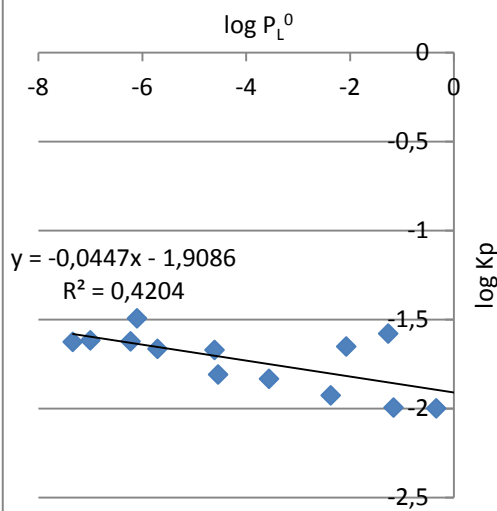
21.04.2014



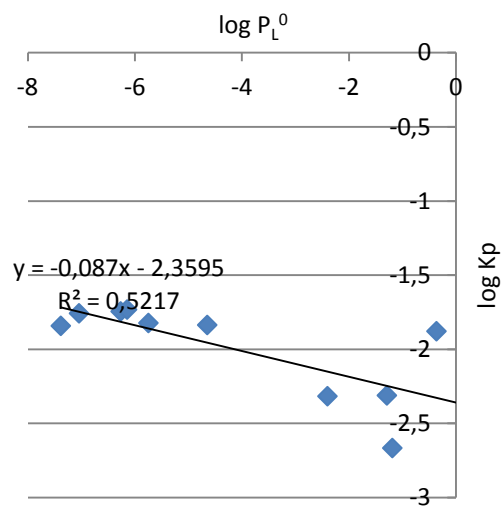
06.05.2014



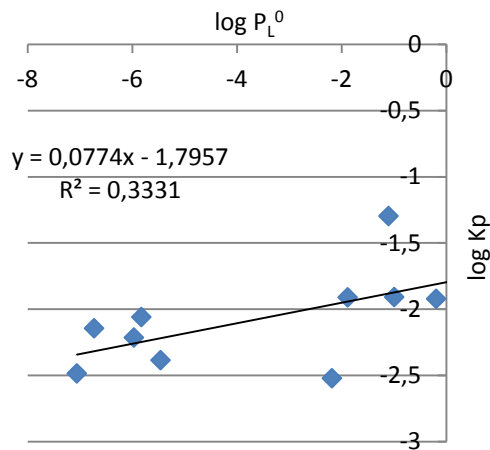
20.05.2014



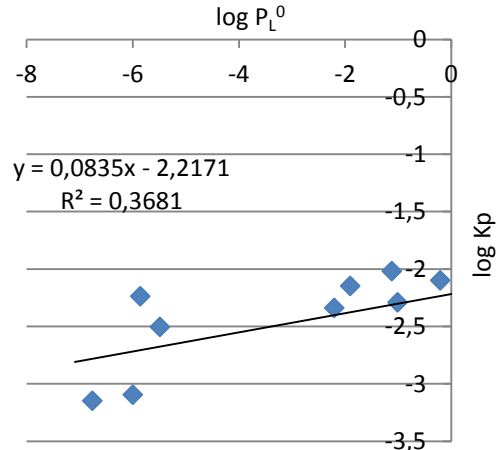
02.06.2014

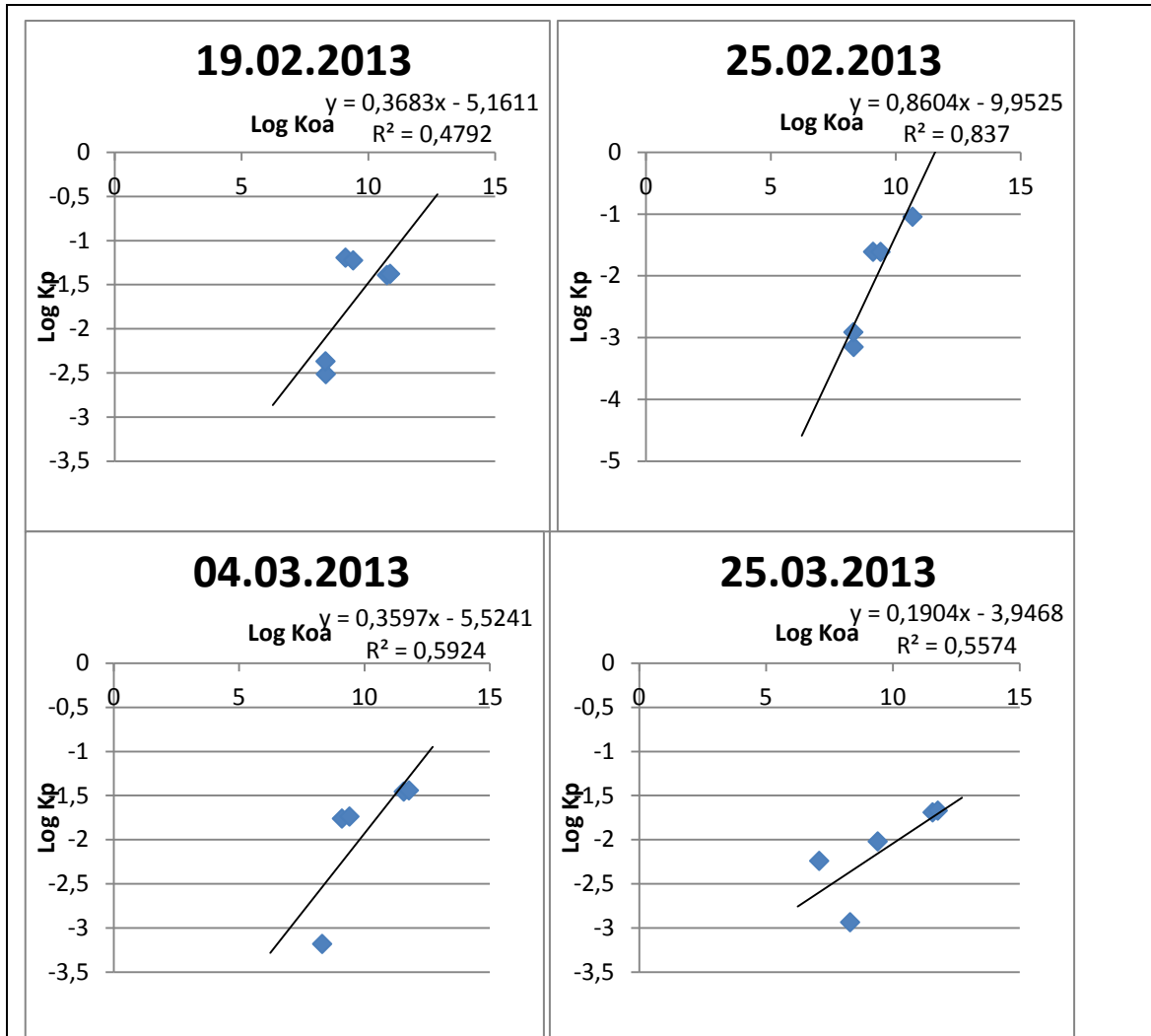


16.06.2014

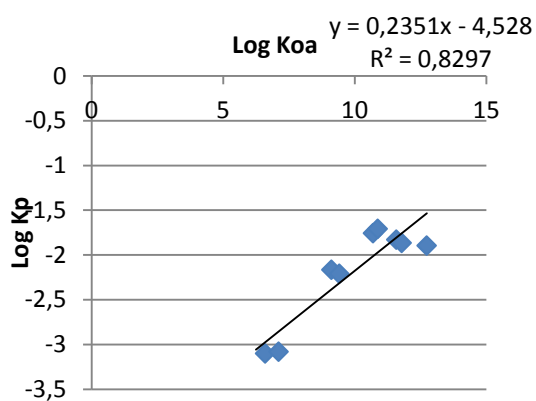


30.06.2014

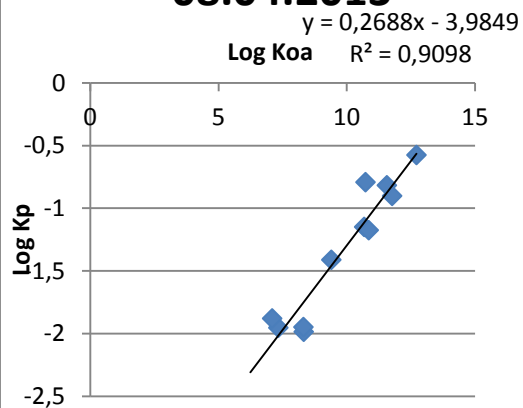


LOG K_p-LOG K_{OA} GRAFİKLERİ

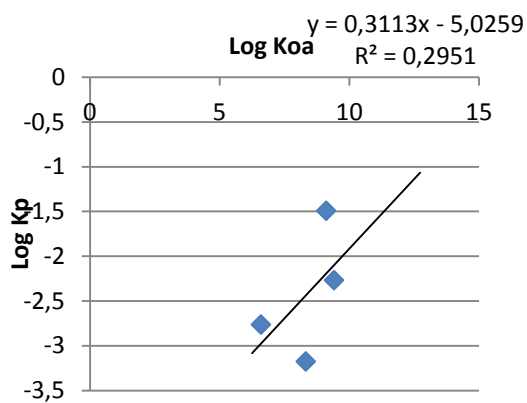
01.04.2013



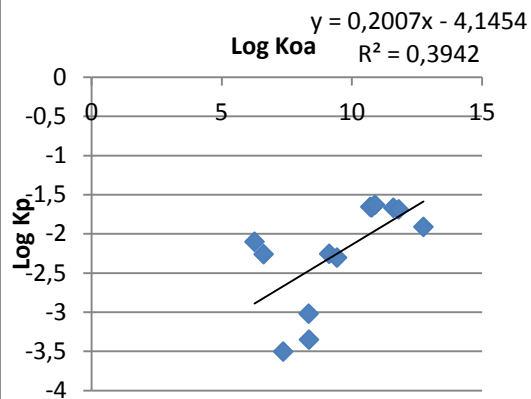
08.04.2013



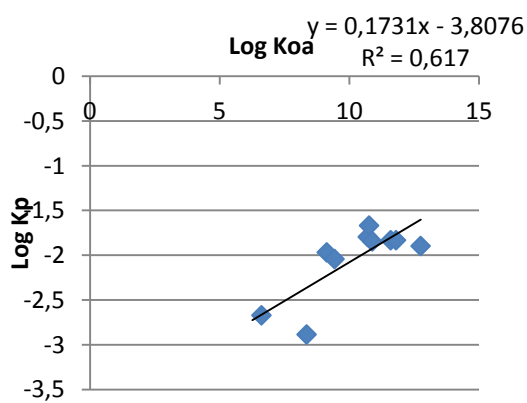
17.04.2013



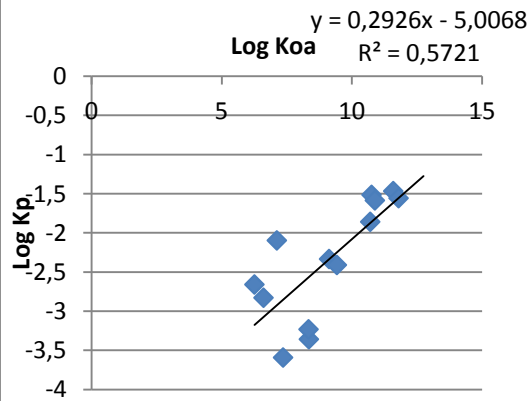
10.06.2013



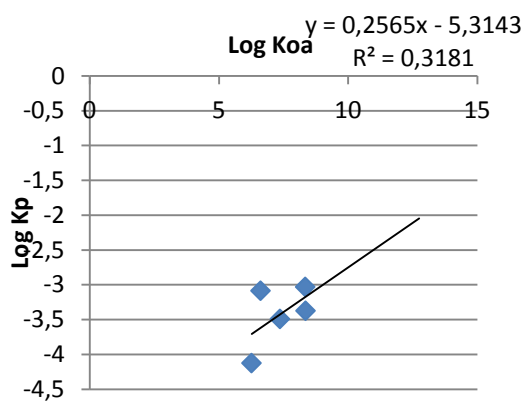
26.06.2013



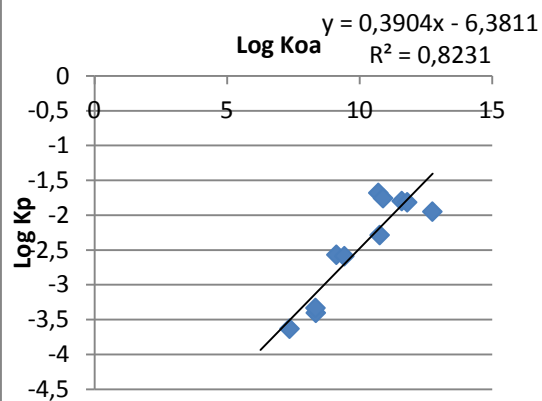
01.07.2013



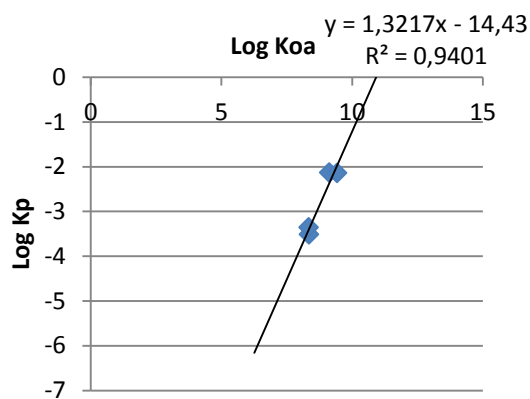
15.07.2013



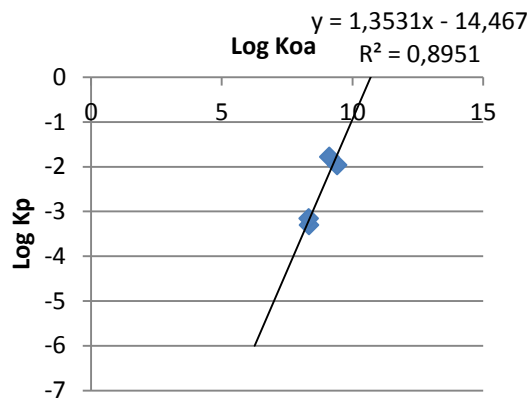
12.08.2013



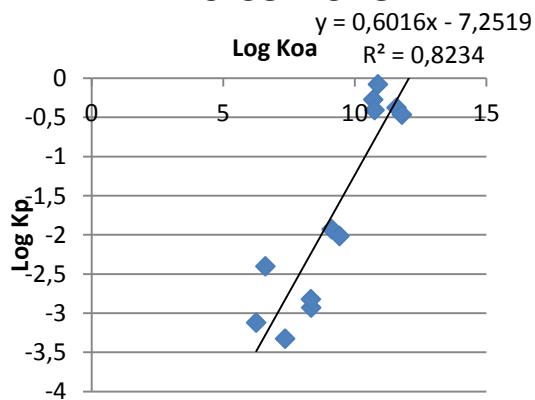
02.09.2013



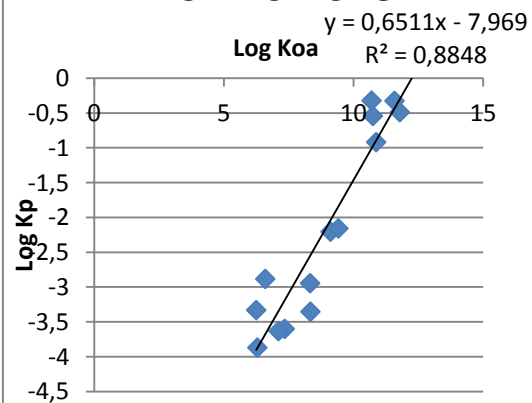
09.09.2013



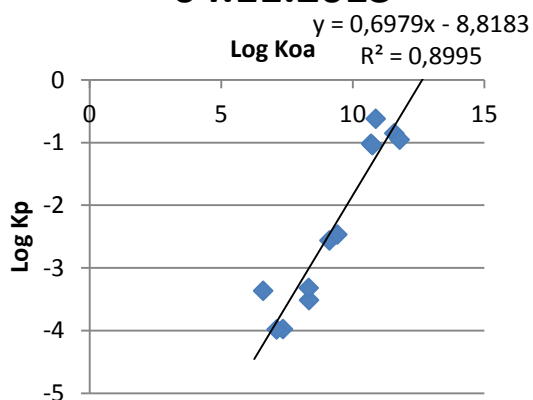
16.09.2013



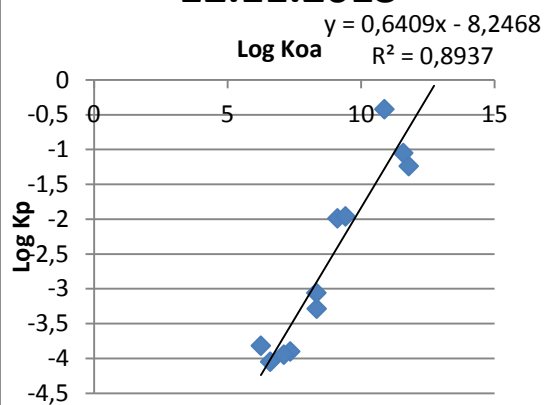
07.10.2013



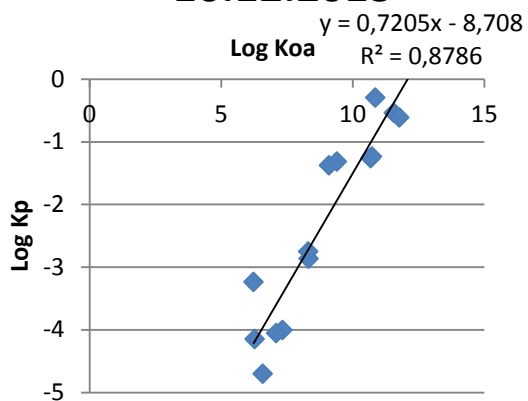
04.11.2013



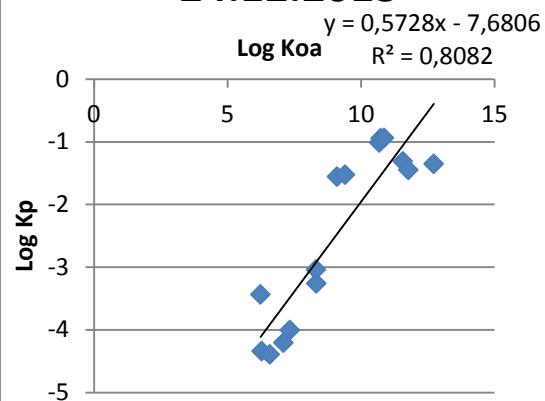
12.11.2013



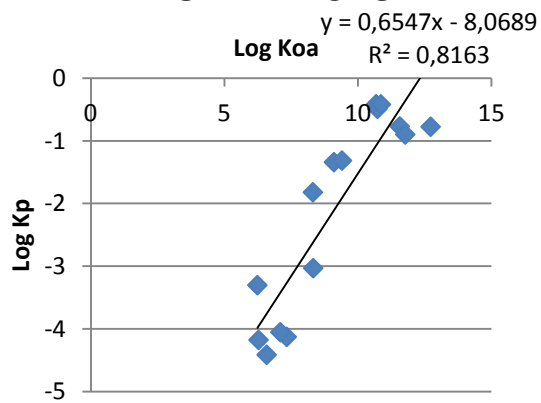
16.12.2013



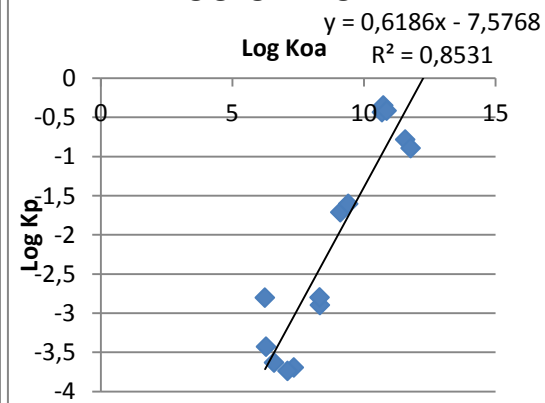
24.12.2013



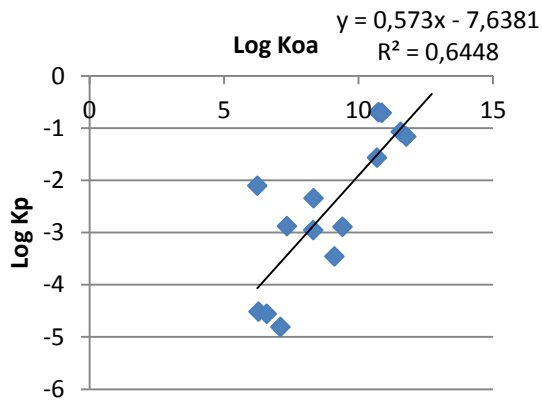
31.12.2013



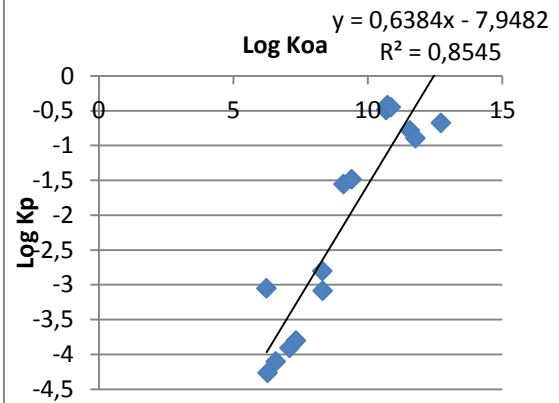
06.01.2014



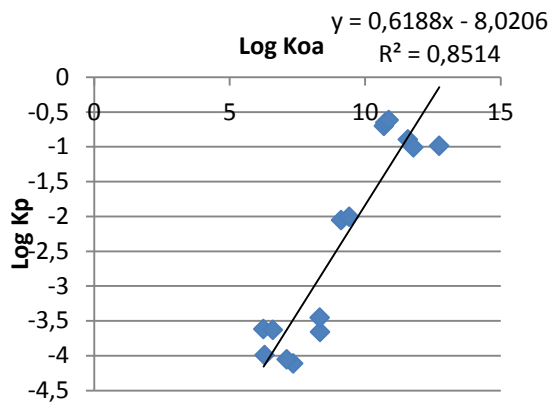
13.01.2014



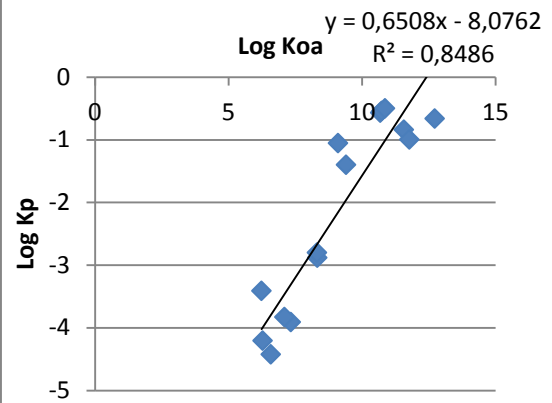
28.01.2014



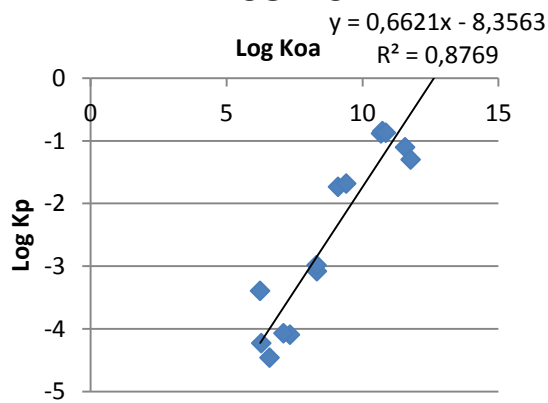
10.02.2014



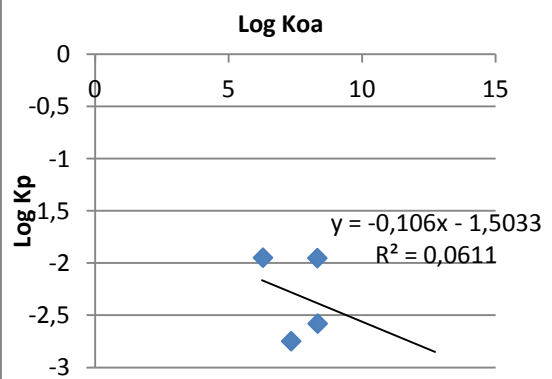
26.02.2014



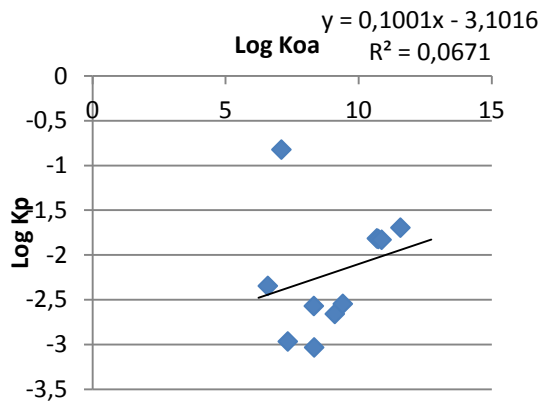
12.03.2014



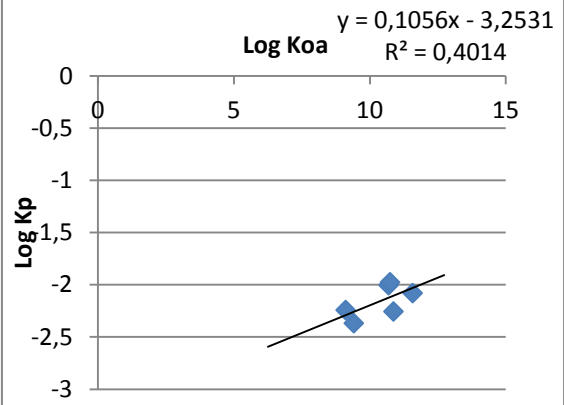
24.03.2014



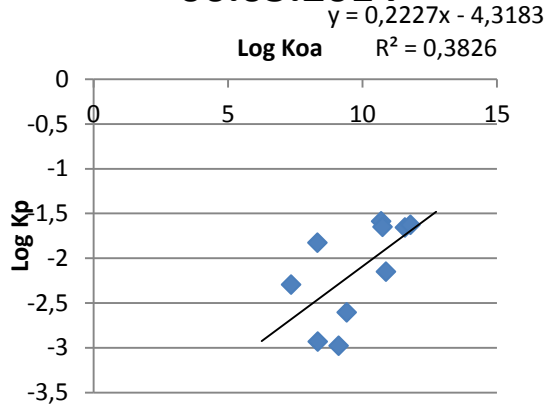
07.04.2014



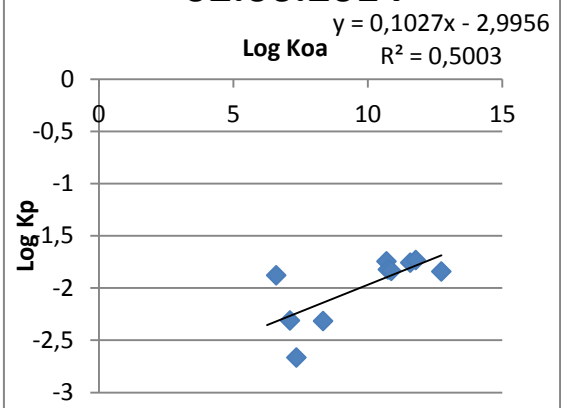
21.04.2014



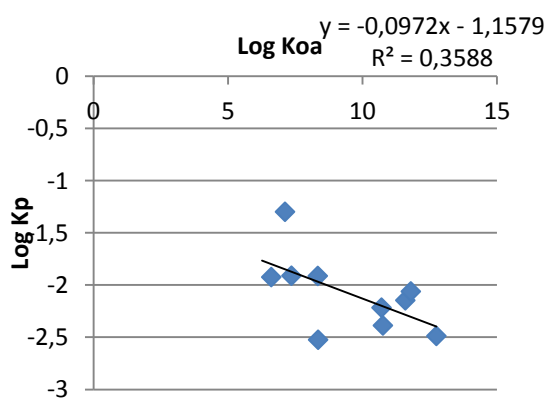
06.05.2014



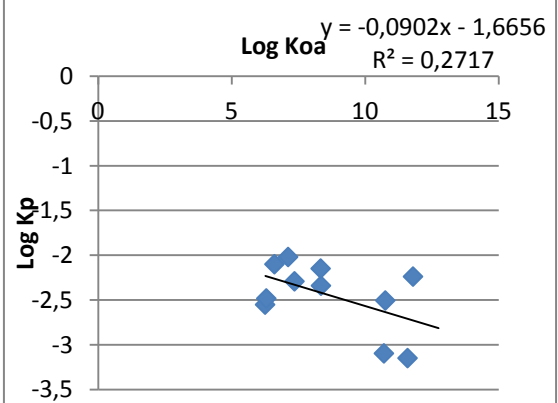
02.06.2014



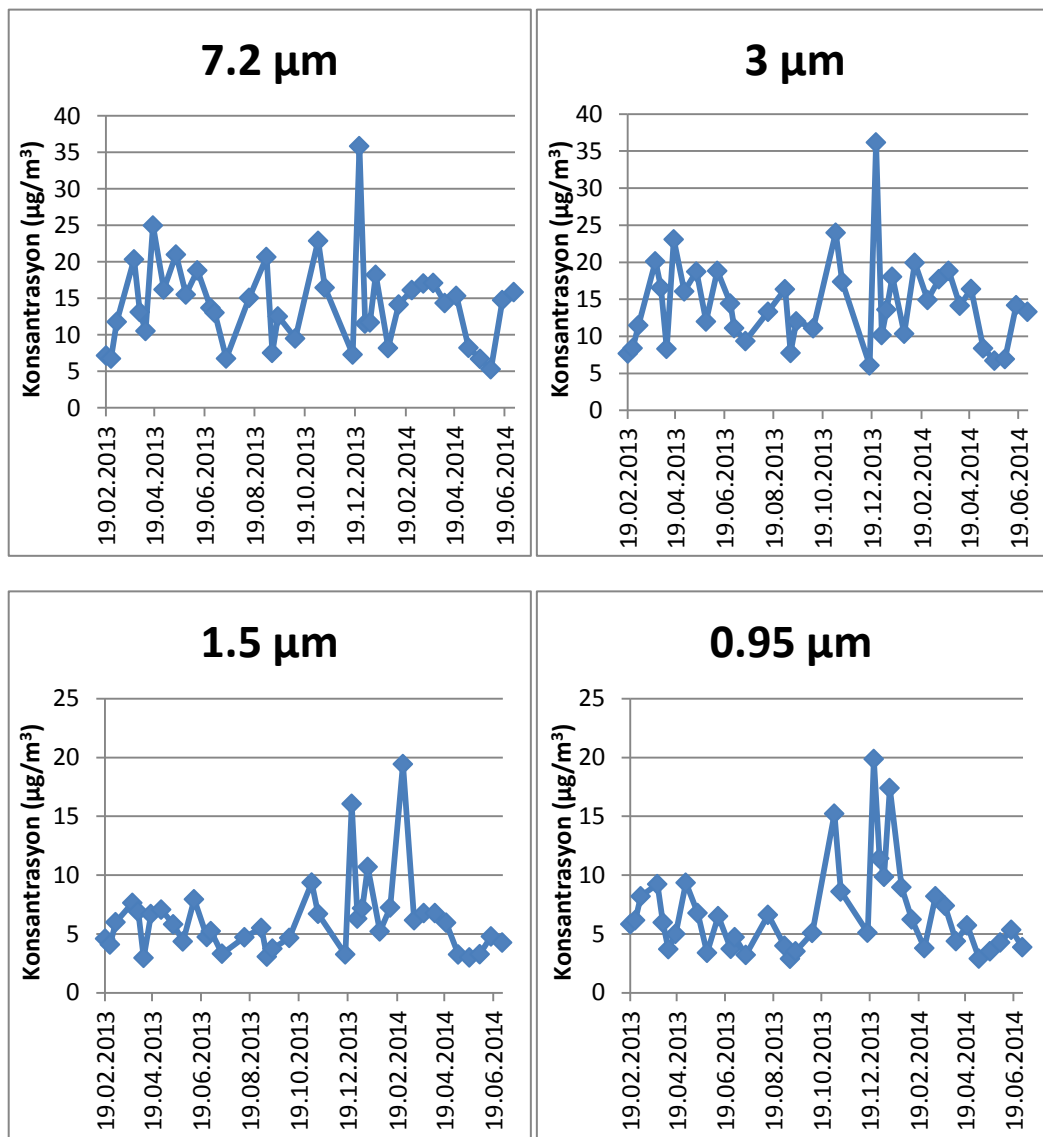
16.06.2014



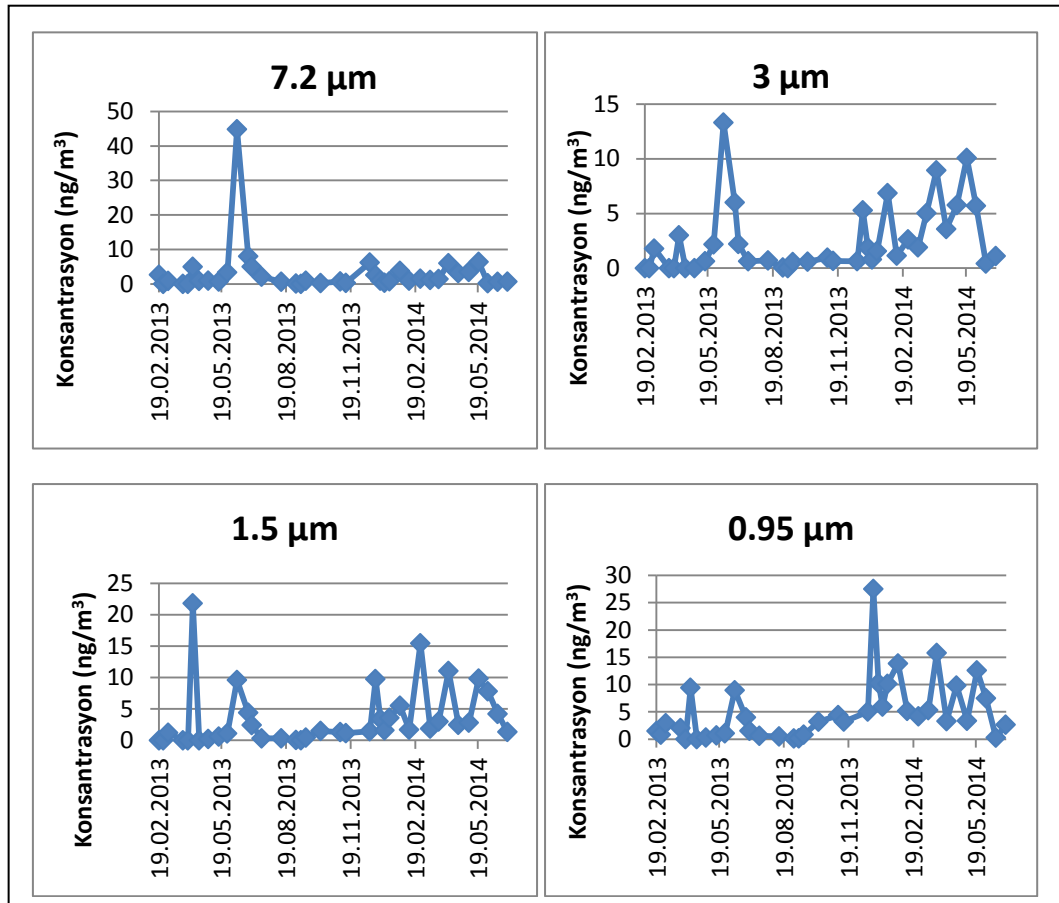
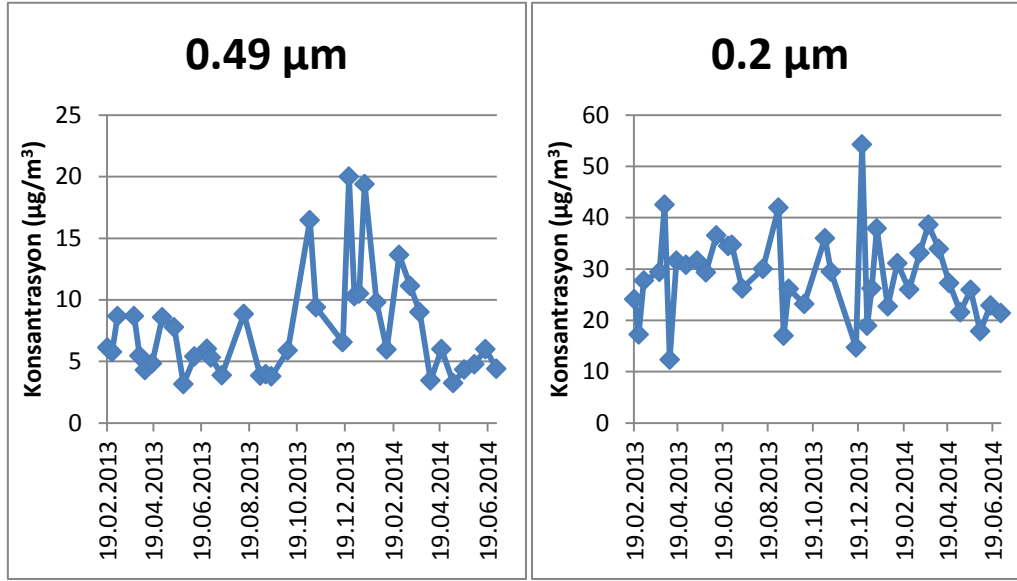
30.06.2014

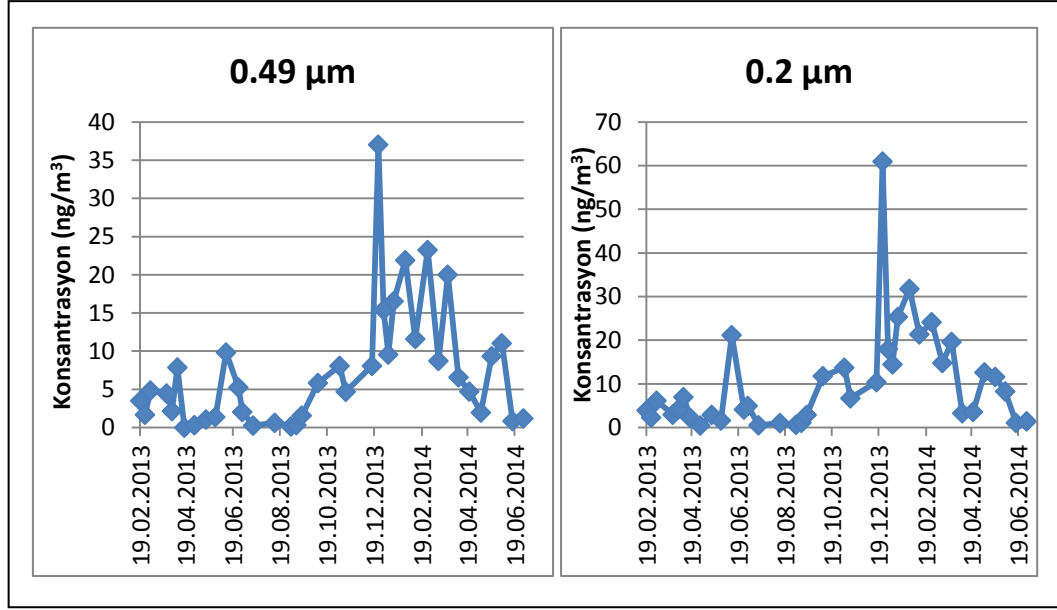


BASAMAKLI AYRIŞTIRICI PARTİKÜL VE PAH KONSANTRASYONLARI



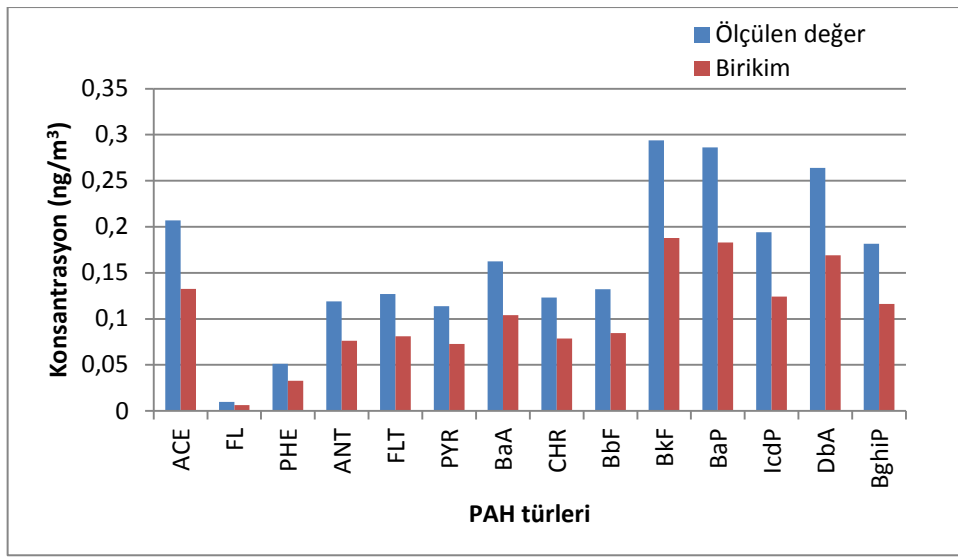
Şekil D.1 Partikül konsantrasyonları



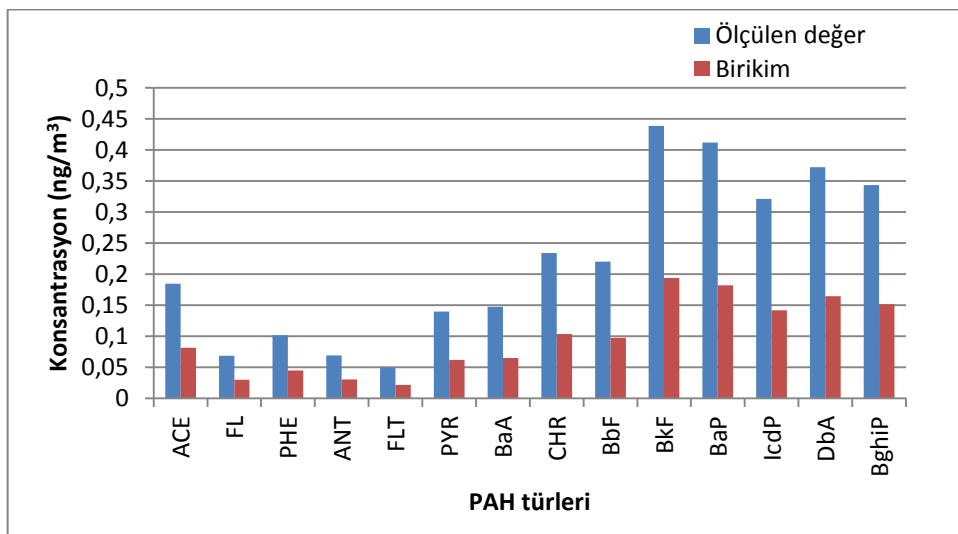


Şekil D.2 PAH konsantrasyonları (devamı)

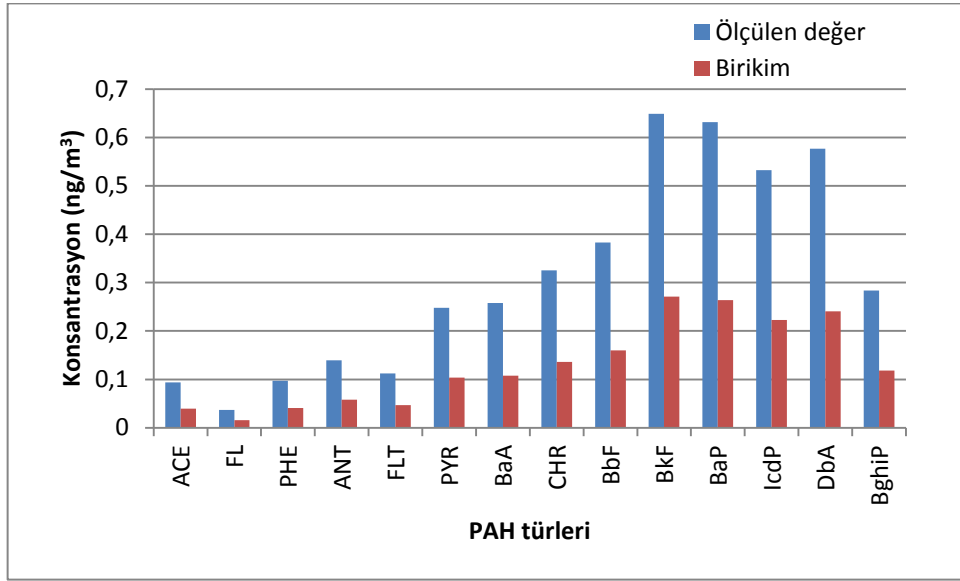
PAH TÜRLERİNE BAĞLI ÖLÇÜLEN VE BİRİKİM KONSANTRASYONLARI



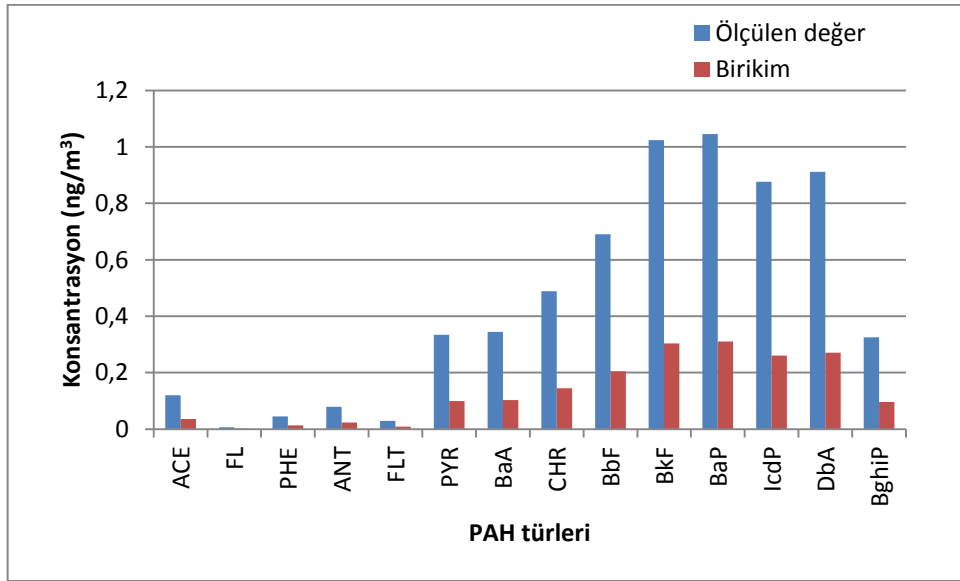
Şekil E.1 3 µm için değerler



Şekil E.2 1.5 µm için değerler



Şekil E.3 0.95 µm için değerler



Şekil E.4 0.49 µm için değerler

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gülsüm SUMMAK

Doğum Tarihi ve Yeri : 16.05.1986 - İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : gulsum_borucu@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lisans	Çevre Mühendisliği	İstanbul Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Kadir Has Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	Yıldız Teknik Üniversitesi TÜBİTAK Projesi	Proje Asistanı
2010	Sakarya Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Kuzu, S.L., Saral, A., Summak G., Coltu, H. ve Demir, S., (2014). "Ambient Polychlorinated Biphenyl Levels and Their Evaluation in a Metropolitan City", *Science of the Total Environment*, 472, 13-19.
2. Kuzu, S.L., Saral, A., Demir, S., Summak, G. ve Demir, G., (2013). "A Detailed Investigation of Ambient Aerosol Composition and Size Distribution in an Urban Atmosphere", *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4):2556-2568.
3. Demir, G., Yigit, S., Ozdemir, H., Borucu, G. ve Saral, A., (2010). "Elemental Concentrations of Atmospheric Aerosols and the Soil Samples on the Selected Playgrounds in İstanbul", *Journal of Residuals Science and Technology*, 7(2):123-130.
4. Ozdemir, H., Borucu, G., Demir, G., Yigit, S. ve Ak, N., (2010). "İstanbul'daki Çocuk Oyun Parklarında Partikül Madde (PM_{2.5} ve PM₁₀) Kirliliğinin İncelenmesi", *Ekoloji*, 20(77):72-79.
5. Borucu, G., Ozdemir, H., Demir, G., Yigit, S. and Ozcan, H. K., (2010). "Quantification of Atmospheric Particle Number Concentration for Selected Children Playgrounds: A Case Study in Istanbul", *Journal of Residuals Science and Technology*, 7(3):147-152.

Bildiri

1. Summak, G., Saral, A., Kuzu, S.L., Çoltu, H., Kistaubayeva, A., (2015). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) on Size Segregated Particle Phase in Urban Atmosphere, Istanbul", 3rd International Conference on Advances in Bio-Informatics and Environmental Engineering, ICABEE 2015, Hotel Novotel Roma La Rustica, Rome, Italy.
2. Kuzu, S.K., Saral, A., Demir, S., Summak, G., Güneş, G., ve Uygur, N., (2012). "Particle Number Estimationin Ambient Aerosols Using a Cascade Impactor", 4th Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, 1(1), İstanbul.
3. Sayar, Ş., Borucu, G. And Erses Yay, A. S., (2011). "Electrical and Electronic Waste (E-Waste) Management in Turkey", Eurasia Waste Management Symposium, 14-16 November 2011-Haliç Congress Center Istanbul/Turkey.
4. Yiğit, S., Çoban, A., Demir, G., Özdemir, H., Borucu, G., ve Ak, N., (2010). "Partiküler Maddeler ve İklim Değişikliği Üzerine Etkilerinin Değerlendirilmesi", 2. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi, TİKDEK 2010, 307-316, İstanbul.
5. Borucu, G., Özdemir, H. ve Demir G., (2009). "Türkiye'de Tehlikeli Atık Yönetimi ve Bertaraf Seçeneği Olarak Yakma Yönteminin İncelenmesi", TÜRKAY 2009 Türkiye'de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.