

Erzurum Kent Merkezinde Aktif Örnekleyici ile Benzo [a] Pyrene' nin Atmosferik Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Cihan PALOLUOĞLU¹ Hanefi BAYRAKTAR¹

ÖZET: Erzurum kent merkezinde yoğun evsel ısınmanın olduğu bir noktaya kurulan örnekleme istasyonundan 2008 yılının Şubat, Mart ve Nisan ayları arasında toplam 51 adet atmosferik hava örnekleri toplanmıştır. Tecora hi-vol örnekleme cihazı (ortalama 0.320 m³ dak⁻¹) kullanılarak toplanan atmosferik hava örneklerinde PAH bileşenlerinden kanserojenik etkisi diğerlerine göre daha fazla olan Benzo [a] Pyrene' nin (BaP' nin) Erzurum kent merkezinde atmosferik gaz ve partikül faz derişimleri araştırılmıştır. Örnekleme 28 günü 5 Şubat - 15 Mart ayları arasında, 23 gününde 16 Mart - 7 Nisan ayları arasında yapılmıştır. BaP' nin Şubat-Mart dönemi ortalama toplam (gaz+partikül) konsantrasyon değeri 10.25 ± 9.18 ng m³ iken, Mart-Nisan örnekleme döneminde ise ortalama toplam (gaz+partikül) konsantrasyon değeri 4.45 ± 1.47 ng m³ ölçülmüştür. Ayrıca BaP' nin günlük ve aylık konsantrasyon değışimleri literatürdeki diğer kent merkezleri ile karşılaştırılmış ve bulunan değerlerin aynı karakteristik özelliklere sahip bölgeler için yakın değerler aldığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Hava Kirliliği, PAH, Benzo [a] pyrene, Erzurum



Determination of Atmospheric Concentrations of Benzo [a] Pyrene with Active Sampler in Erzurum City Center

ABSTRACT: Fifty one atmospheric air samples were collected from sampling station installed in a point where domestic heating was intensive at the city center of Erzurum from February 5 to April 7 in 2008. The atmospheric gas and particle phase concentration of Benzo [a] Pyrene (BaP) of which carcinogenic effect is more than the other PAH compounds were investigated by using Tecora hi-vol sampling instrument (average 0.320 m³ min⁻¹). The first 28 days of sampling period were between February 5 - March 15, while the other part, 23 days, were between March 16 - April 7. The average concentration of total (gas+particle) amount of BaP in the period of February-March was measured as 10.25 ± 9.18 ng m³, whereas it was measured as 4.45 ± 1.47 ng m³ in the period of March-April. Furthermore, the values of the daily and monthly concentration of BaP were compared with the literature and it was observed that the present values were close to the values in the regions with the same characteristics.

Keywords: Air Pollution, PAH, Benzo [a] pyrene, Erzurum

¹ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü 25240, Erzurum, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Cihan PALOLUOĞLU, cihan.paloluoglu@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, Birleşmiş Milletler Çevre Programı UNEP'in belirlemiş olduğu 12 toksik bileşen diye bilinen kalıcı organik kirleticilerden olup, özellikle organik maddelerin (odun, kömür, doğal gaz, vb.) proliz veya eksik yanması sonucu oluşmaktadır (Ortiz et al., 2012; Chen et al., 2011; Pandey et al., 2011; He and Balasubramanian, 2010; Gaga et al., 2009; Xiao et al., 2008). Doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan PAH' ların en büyük antropojenik kaynakları endüstriyel prosesler, çöp yakma tesisleri, evsel ısınma ve motorlu araçlardan çıkan eksoz gazlarıdır. Doğal kaynakları ise orman yangınları, volkanik aktiviteler, bakteri ve bitkiler tarafından üretilen biyosentezlerdir (Ortiz et al., 2012; Chen et al., 2011; Pandey et al., 2011; Demircioğlu ve ark., 2011; Gaga et al., 2011; Bozlaker et al., 2008).

PAH' lar kaynaktan atıldıktan sonra molekül ağırlıklarına göre daha az ağırlıkta olanlar (2 veya 3 halkalı) gaz formunda, daha fazla ağırlıkta olanlar (5 veya daha fazla halkalı) ise partikül formda atmosferde gözlenmektedir (Chen et al., 2011; Pandey et al., 2011; Gaga et al., 2009). Ayrıca molekül ağırlıkları fazla olan PAH bileşenleri molekül ağırlıkları az olanlardan daha fazla kanserojen etkiye sahiptirler (Gaga et al., 2009). PAH bileşiklerinden olan Benzo [a] Pyrene' ninde hem 5 halkalı (molekül ağırlığı fazla) bir yapıya sahip olması, hem de gaz-partikül faz arası geçiş özelliğinden dolayı, çevre ve insan sağlığı açısından diğer PAH bileşiklerinden daha fazla kanserojenik ve toksik (atmosferik reaksiyonlarında) etkiye sahip olabilmektedir (Chen et al., 2011). Ayrıca Uluslararası kanser araştırma merkezi (IARC)' ne göre de çeşitli PAH bileşenlerinden en kanserojenik ve mutajenik olanının BaP olduğu vurgulanmıştır (Baloğlu, 2005).

Tüm bu olumsuz etkileri sebebiyle BaP, dünyada pek çok bilim adamı tarafından çeşitli ortamlarda (atmosfer, toprak, su, vb) ve farklı yöntemlerle (aktif örnekleyiciler ve pasif örnekleyiciler) yoğun şekilde çalışılmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda, aktif örnekleme yönteminde yüksek hacimli hava örnekleyicileri (Tecora veya Andersan marka Hi-Vol Örnekleyicisi) kullanılmaktadır. Bu cihazlardan örnekleme için (çalışma metotlarına göre) 250-500 m³ dak-1 hava emişi yapıl-

maktadır. Örnekleme süresi 24 saatlik olup, diğer bazı çalışmalarda bu süre 26 saate kadarda çıkarılabilmektedir (Esen ve ark., 2008). Örnekleme cihazında günlük araştırılacak kirleticinin hem gaz hemde partikül fazı incelenmektedir. Bu sayede hava örneği içerisindeki partikül fazı adsorblamak için GFF kullanılırken, gaz fazını adsorblamak içinde PUF kartuşları kullanılmaktadır (Kishida ve ark., 2011; Gaga ve Arı, 2011; Callen et al., 2010; Esen ve ark., 2008). Diğer yandan BaP ve benzeri organik kirleticilerin pasif örnekleme yöntemlerinde farklı malzemeler (tepsiler, toplama kabloları, petri kutuları, vb.) kullanılarak yapılmaktadır. Hong Kong' da yaptıkları çalışmada BaP' ninde içinde bulunduğu 16 PAH bileşenin partikül faz derişimlerini belirlemek amacı ile kent merkezinin belirli kısımlarından toprak örneklerini cam kavanozlara koyarak araştırmalarını gerçekleştirmişlerdir. Diğer yandan Gaga (2004) yaptığı doktora tez çalışmasında, PAH bileşenlerinin partikül ve çözünmüş fazlarını belirlemek amacı ile Ankara kent merkezinin belirli noktalarında kar yüzeyi kullanılarak (5 litrelik cam kavanozlara alınıp, laboratuvar ortamına getirilmiştir) pasif örnekleme gerçekleştirilmiştir. Diğer yandan Chaemfa et al. (2009) Amerikanın Lancaster bölgesinde Tisch marka pasif örnekleyiciler (kromdan yapılmış iki oval kabın menteşe ile birbirine monte edilmesinden oluşup, içerisindeki PUF kartuşuna kirletici gaz fazı adsorblanmaktadır) kullanılarak, organik kirleticilerin gaz fazı derişimlerini tesbit edilmiştir. Günümüzde güvenilirliği en fazla olan örnekleme yöntemi aktif örnekleme olup, pasif örnekleme sistemlerinden bazıları için biyoindikatörlerde dahil olmak üzere halen dünyada yapılan çeşitli bilimsel çalışmalarda kullanıldığı halde bu tip örnekleme sistemlerinin etkinliği sorgulanmaktadır (Bayraktar, 2006).

Bu çalışmada, Erzurum kent atmosferinde 2008 yılında ilk kez Benzo [a] Pyrene' nin gaz ve partikül faz konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla evsel ısınmanın kömür ile daha fazla olduğu bir alanda, dakikada yaklaşık 0.320 m³ hava akışlı aktif örnekleyici bir cihaz ile örnekleme gerçekleştirilmiştir. Şubat, Mart ve Nisan aylarında günlük toplanan BaP örnekleri katı-sıvı ve gaz-sıvı ekstraksiyon basamaklarından geçirilmiştir. Ardından gas kromatografi - kütle spektrofotometre (GC-MS) cihazı ile analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Erzurum ili, Örneklemeye noktası

MATERYAL VE YÖNTEM

Örneklemeye Alanı ve Yöntemi

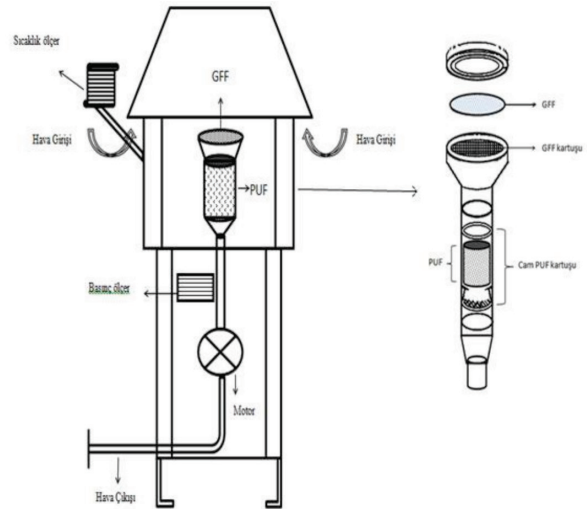
Erzurum, Doğu Anadolu bölgesinde önemli bir turizm ve öğrenci şehri olup 39°-55 kuzey enlemi 41°-16 doğu boylamı üzerinde bulunmaktadır. İl, kuzeyden Artvin-Rize, batıdan Gümüşhane-Erzincan, güneyden Bingöl-Muş, doğudan Ağrı-Kars illeri ile çevrilmiş olup genel sınırları içinde 24.768 km² dir. Merkez ilçesinin alanı ise 2.892 km² dir. Son yıllarda Üniversiteler arası Kış Olimpiyatları (2010) sebebi ile yapılmış önemli spor komplekslerine sahip olan kent bu vesile ile de birçok önemli uluslararası organizasyonlarada (Dünya Gençler Kayak Şampiyonası vb.) ev sahipliği etmektedir. Ancak kentin kurulu olduğu topografik yapı (3 tarafı yüksek dağlarla çevrili) ve kış dönemlerinde hüküm süren meteorolojik koşullar (düşük sıcaklıklar ve yüksek basınç sistemlerinin etkisi ile sıkça yaşanan enversiyon) yıllardır ciddi hava kirliliği probleminin yaşanmasına neden olmaktadır (Bayraktar, 2006).

Erzurum kent merkezinde 2008 yılının 5 Şubat ve 7 Nisan ayları arasında atmosferik aktif örnekleme yöntemi ile çalışılmıştır. Örneklemeye noktası nüfusun fazla olduğu ve etrafı kömürle ısınan evlerin bulunduğu, karayolları genel müdürlüğünün bahçesinde yapılmıştır (Şekil 1). 28 günlük örnekleme 5 Şubat - 15 Mart ayları arasında, 23 günlük örnekleme ise 16 Mart - 7 Nisan ayları arasında çalışılmış ve toplamda 51 örnekleme yapılmıştır. Örnekler Hi-vol PUF örnekleme cihazı ile (Tecora GPS11) 0.320 m³ dak⁻¹ hava akışı ile örnekleştirilmiştir. Bu çalışmada BaP' nin gaz ve partikül fazları sırası ile PUF (Poly Uretan Foam) kartuşu ve GFF (Glass Fiber Filter) ile toplanmıştır (Şekil 2). Genellikle örnekleme sabahın erken saatlerinde (8:30' da) başlatılıp ertesi gün yine aynı saatlerde örnekler alınmıştır. Alınan örnekler

uygun kablarda (alüminyum kab) laboratuvar ortamına getirilmiş ekstraksiyon ve analiz işlemlerine kadar -18 0C' de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Ayrıca günlük TSP (Total Suspense particle) konsantrasyonları da GFF üzerindeki kütle farklılıklarından hesaplanmıştır.

Ekstraksiyon ve Analiz

Ekstraksiyon basamaklarında kullanılan malzemeler: Erzurum kent merkezinde seçilen evsel ısınma kaynaklı bir noktadan toplanan gaz ve partikül faz örnekleri sırası ile Soxhlet ve Ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon basamaklarında kullanılan bütün solvent ve reaktifler ithal olup gaz kromografisi kullanımına uygun saflıktadır. Kalibrasyon için Supelco Dr. Ehrenstorfer marka PAH mix standartları ile geri kazanım hesaplaması için de, surrogate standartları hexan ile belirli konsantrasyonlarda hazırlandıktan sonra -18 0C de örnekleme için derin dondurucuda bekletilmiştir. Ayrıca 2 mL cam vialler (Supelco) içerisine standartların hazırlanması için Hamilton marka cam şırıngalar (10, 50, 100, 500 µL) kullanılmıştır. GFF'ler örneklemeden önce yüzeylerinde muhtemel bulunabilecek organik kirleticilerden uzaklaştırmak için 500 0C etüvde 4 saatliğine yakılmıştır. PUF kartuşları da ilk kullanımdan önce 24 saatliğine, Aceton:Hexan karışımı ile soxhlette ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon basamaklarında kullanılacak bütün cam malzemeler önce deterjanlı sıcak su ardından çeşme suyu ile yıkanıp durulandıktan sonra sırası



Şekil 2. Hi-Vol cihazı ile PUF ve GFF kartuş kesiti,

Çizelge 1. Ekstraksiyon basamakları

| EKSTRAKSİYON BASAMAKLARI | |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Katı fazı (GFF) ekstraksiyon basamakları | Gaz fazı (PUF) ekstraksiyon basamakları |
| Glass Fiber Filtre (GFF) üzerine Surrugate standartlarının ilave edilmesi | PUF kartuşunun Soxhlet ekstraktörüne yerleştirilip Surrugate standartlarının ilave edilmesi |
| 1:1 oranında DCM:PE ilave edilmesi | Soxhlet ekstraktörüne 1:1 oranında DCM:PE ekleyip 24 saat örneğin ekstrakte edilmesi |
| Ultrasonik ekstraksiyon | Soxhlet ekstraksiyonu |
| Filtrasyon | Döner buharlaştırıcıda hacim azaltılması |
| Sodyum Sülfat (Na ₂ SO ₄) kullanılarak susuzlaştırma işlemi | Sodyum Sülfat (Na ₂ SO ₄) kullanılarak susuzlaştırma işlemi |
| Flurosil kolonundan geçirilmesi (Clean-up işlemi) | Flurosil kolonundan geçirilmesi (Clean-up işlemi) |
| Analiz (GC-MS) | Analiz (GC-MS) |

ile Hexan ve Asetonlarda iyice kirleticilerden arındırılıp kurutulmuş kapalı bir ortamda deneyde kullanılmak üzere bekletilmiştir. Ayrıca GFF ve PUF kartuşlarında örnekleme noktalarına giderken teflon kapaklı bir cam kab içerisinde götürülmüştür. Hi-vol örnekleyciden alınan örnekler için ekstraksiyon adımları, literatürdeki önceki çalışmalardan alınıp modifiye edilerek uygulanmıştır (Bartlome et al., 2005). Ayrıca yapılan ekstraksiyon adımları Çizelge 1’de şematik olarak verilmiştir.

Analiz ve kalite kontrol: Ekstraksiyon işlemlerinden sonra, analize hazır hale getirilen örnekler konsantrasyon belirlenmesi amacı ile yüksek çözünürlükteki kütle dedektörlü (MS) gaz kromatografi (Agilent 7890A GC, 5975 MS) kullanılarak belirlenmiştir (Odabaşı, 2006). GC-MS cihazında, BaP bileşiği ve 4 gösterge (surrugate) bileşiğin analizleri yapılarak konsantrasyonlarını belirleyebilmek üzere, geliştirilmiş bir ayırma ve bir data analiz metodu hazırlanmıştır. BaP bileşiği (PAH-Mix 68) ve 4 gösterge (surrugate) bileşiğinin (İnternal Standarts Mix 25) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibrasyon yapılmış, ardından “Seçilmiş İyon Monitorlama” (SIM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları 8 ayrı SIM penceresinde gruplandırılmıştır. Ayrıca GC kısmında, taşıyıcı gaz olarak % 99.999 saflıkta Helyum ve 30 m × 250 µm × 0.25 µm boyutunda HP-5MS capillary kolon kullanılmıştır. MS kısmında ise elektron yakalama voltajı olarak 70 eV belirlenmiştir. Diğer taraftan yapılan çalışmanın hassasiyetini ve güvenilirliğini ispatlamak amacı ile hem partikül hemde gaz faz ekstraksiyon başlangıcında surrugate standartları (Ace d-10, Phe d-10, Chr d-12, Per d-12) kullanılmıştır. Elde edilen geri kazanım oranları literatüre göre, ekstraksiyon ve analiz

işlemlerinin hassas yapıldığını göstermektedir (Vasilakos et al., 2007). Ve yine örneklerin analizlenmesi için GC-MS cihazı 6 farklı konsantrasyon standartlarıyla (0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.00, 5.00 µg L⁻¹) kalibrasyonu yapılarak, analiz esnasında rutin kalibrasyon kontrolleri internal standart ve standart referans meteryallerle (SRM) belirli aralıklarda düzenli olarak yapılmıştır. Örnekleme sonucu elde edilen konsantrasyon sınır değerleri (limit of dedection) ise, sinyal:gürültü oranı 3 olarak alınıp bunun altında gelen konsantrasyon değerleri iptal edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

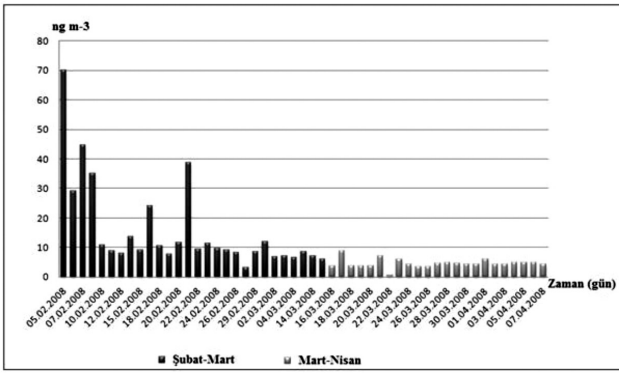
Aktif yöntemle yapılan atmosferik örnekleme çalışmasında, BaP’ nin gaz ve partikül fazda bulunabilecek derişimlerini hesaplamak için, evsel ısınmanın kömür ve doğalgazla yapıldığı bir örnekleme noktası seçilmiştir. Çalışmalar süresince örnekleme noktasının yakınından farklı zamanlarda en az 3 adet arazi blank’i alınmıştır. Aynı zamanda ekstraksiyon ve analiz aşamasında 3 adet laboratuvar blank’ide alınıp analizlenmiştir. Yapılan bu çalışmada Benzo [a] pyrene’ nin aylara göre (gaz + Partikül) ortalama toplam konsantrasyon değerleri Çizelge 2’ de verilmiştir.

Ayrıca Şubat, Mart ve Nisan aylarında ölçülen BaP’ nin, günlük değişimlerini gösteren ortalama toplam konsantrasyon değişimleri Şekil 3’de verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde ilk olarak Şubat ve Mart aylarındaki BaP’ nin günlük konsantrasyonlarının Nisan ayında dikkate değer oranda azaldığı görülmektedir. Nisan ayı ilkbahar dönemi olup fosil içerikli yakıtların daha az tüketildiği bir ay olmasındandır. Erzurum kış ayla-

Çizelge 2. BaP' nin aylık (gaz + partikül) ortalama toplam konsantrasyon değerleri

| | Gaz Σ ort. BaP (ng m-3) | Partikül Σ ort. BaP (ng m-3) | Σ (Gaz+partikül) ort. (ng m-3) | TSP (μ g m-3) | Geri kazanım (%) |
|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| Şubat-Mart | | | | | |
| (05.02.2008-15.03.2008) | | | | | |
| Şubat (n= 21) + Mart (n= 7) | 4.72 \pm 3.45 | 15.78 \pm 14.91 | 10.25 \pm 9.18 | 389.58 | 92-95 |
| Mart-Nisan | | | | | |
| (16.03.2008-07.04.2008) | | | | | |
| Mart (n= 16) + Nisan (7) | 1.33 \pm 0.75 | 7.57 \pm 2.83 | 4.45 \pm 1.47 | 133.74 | 89-96 |

n: Örnekleme sayısı

**Şekil 3.** BaP' nin günlük (gaz + partikül) ortalama toplam konsantrasyon değişimi,

rında sıcaklığın -20'lerde seyrettiği ve yoğun olarak ısınma amaçlı başta kömür olmak üzere diğer yakıtların kullanıldığı bir kenttir. Öte yandan 5 Şubat ve 15 Mart ayları arasında BaP' nin (gaz + partikül) ortalama toplam konsantrasyon değerinin, 16 Mart ve 7 Nisan ayları arasındaki değerlerinden yaklaşık 2 katından fazla çıkması, bu aylarda fazla miktarda tüketilen fosil yakıtlarla ilişkilendirilmektedir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen ortalama toplam (gaz + partikül) konsantrasyon bulguları literatür değerleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir. Çizelge 3'den görüleceği üzere Erzurum kent merkezi için hesaplanan BaP' nin ortalama toplam (gaz + partikül) konsantrasyonu, evsel ısınmada doğalgazın yaygın olduğu Amerika'nın Boston, Houston bölgesi ile Londra ve Yunanistan'ın çeşitli kentsel bölgelerinde yapılan çalışmalara göre yüksek bulunurken, önemli ticaret merkezlerinin, yoğun sanayi tesislerinin ve tra-

Çizelge 3. BaP' nin (gaz + partikül) ortalama toplam konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması (ng m³)

| Yer | BaP' nin Konsantrasyon değerleri | Referans |
|------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Erzurum, Türkiye | 7.35 | Bu çalışma (Şubat, Mart ve Nisan aylarının toplam ortalaması) |
| Chicago, ABD | 9.00 | Cotham ve Bidleman, 1995 |
| Taiwan | 10.30 | Lin vd., 2002 |
| Chicago, ABD | 8.00 | Khalili, 1992 |
| Boston, ABD | 0.40 | Lewis vd., 1991 |
| Houston, ABD | 0.20 | Lewis vd., 1991 |
| Yunanistan | 1.20 | Tsapakis ve Stephanou, 2005 |
| Londra | 0.60 | Halsall vd., 1994 |
| Çin | 26.29 | Liu, 2007 |
| Bursa, Türkiye | 18.35 | Esen vd., 2008 |

fiğin görüldüğü Çin'deki çalışmalara göre de oldukça düşüktür. Bir diğer endüstrileşmenin ve trafiğin fazla olduğu Türkiye'nin Bursa ilinde yapılan çalışmalarda ise elde edilen (gaz + partikül) ortalama toplam konsantrasyon değeri, bu ile göre nüfusun ve endüstrinin daha az olduğu Erzurum kent merkezi sonuçlarından yaklaşık üç kat daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca bu çalışma sonucunun, nüfusun yoğun olduğu Amerika'nın Chicago kentinde farklı zamanlarda yapılan çalışmalar ile Taiwan bölgesinde yapılan çalışmalara benzer değerler aldığı da görülmektedir.

Erzurum kent merkezinde yapılan örnekleme benzer bir başka çalışmada, Esen ve ark., 2004-2005 yılları arasında Bursa ilinin kent merkezinde ve yarı kırsal alanında olmak üzere 2 noktada aktif örnekleme ile BaP' ninde içinde bulunduğu 14 PAH bileşeninin gaz ve partikül faz derişimlerini tesbit etmeye çalışılmıştır. 26 saatlik örnekleme periyodunda Anderson

marka 0.25 m³ dak⁻¹ hava emişli Hi-Vol cihazı kullanılmıştır. Bu çalışmada yılın ilk aylarında alınan örneklemeler sonuçlarına göre BaP nin 2 örnekleme noktası için ortalama toplam (gaz + partikül) konsantrasyon değerleri (Evsel ısınma ve trafik yoğunluğunun fazla olduğu aylar; 15 ng m³) diğer aylara nazaran (sadece trafik yoğunluğunun olduğu aylar; 3.5 ng m³) oldukça yüksek bulunmuştur. Diğer yandan ilk aylardaki BaP' nin 2 örnekleme noktası için ortalama toplam partikül faz konsantrasyon değeri (26.9 ng m³) diğer aylardaki ortalama toplam gaz fazı konsantrasyon değerine göre (9.8 ng m³) oldukça yüksek bulunması BaP nin partikül faz yüzdesinin (evsel ısınmanın fosil içerikli yakıtların kullanıldığı aylara göre) gaz fazı yüzdesine göre daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer bir benzer çalışmada Japonya'nın Osaka kentinin karayollarına yakın bir yerleşim alanında (evsel ısınmanın gaz ve klimalarla yapıldığı bir alan) yapılmıştır. BaP' nin de içinde bulunduğu PAH bileşenlerinin gaz ve partikül faz derişimleri incelenmiştir. Çalışma yöntemi Erzurumda yapılan çalışmaya benzer şekildedir (24 saatte bir örnek alınıp hava akışı 500 m³ dak⁻¹ olan Hi-Vol cihazı kullanılmıştır). Bu çalışmada BaP' nin (yılın soğuk geçen aylarında) ortalama toplam partikül fazı konsantrasyon değeri (0.74 ng m³) bulunurken, gaz fazı konsantrasyon değeri hiç bulunamamıştır. Diğer yandan Şubat-Mart ayları için ölçülen TSP miktarı (169.7 µg m³), Mart-Nisan ayları için ölçülen TSP miktarından da (146.10 µg m³) fazla hesaplanmıştır. Bu çalışmadan da görüldüğü üzere BaP' nin Şubat-Mart ayları için hem Partikül yüzdesi hemde ortalama toplam (gaz + partikül) konsantrasyon değeri bakımından, Mart-Nisan aylarına göre oldukça yüksek değerlerde olduğu bir kez daha kanıtlanmaktadır.

Diğer yandan BaP' nin gaz-partikül dağılımları da irdelenerek değerlendirilmiştir. Ve böylece PAH bileşiklerinden olan BaP' nin buhar basıncı 10⁻¹ - 10⁻¹⁰ mm Hg arasında değişmekte (Arey et al., 1989), halka sayısında fazla olduğundan buhar basıncı düşmekte ve sudaki çözünürlüğü de azalmaktadır. Bu sebepten buhar basıncı yüksek olan PAH'lar gaz fazda daha çok bulunurlarken, BaP gibi buhar basıncı düşük PAH bileşikleri partikül faz üzerinde adsorbe olarak bulunabilmektedirler. Bu çalışma kapsamında ölçülen BaP' nin gaz ve partikül dağılım yüzdeleri hesaplanmıştır. Buhar basıncı düşük olan BaP' nin partikül fazı % 79 iken, gaz

fazı ise % 21 olarak ölçülmüştür. Bu durum literatür verileri ile de uyumludur (Gaga and Ari, 2011; Ari, 2008; Odabaşı ve ark., 1999). Diğer yandan bu çalışma kapsamında ölçülen BaP' nin ortalama toplam gaz-partikül faz aylara göre dağılım yüzdeleri de hesaplanmıştır. Şubat-Mart aylarındaki değerler (% 74) Mart-Nisan aylarının (% 26) yaklaşık 3 katı çıkması, bu aylarda evsel ısınmada kullanılan organik içerikli yakıtların (odun, kömür, doğal gaz, vb.) fazla miktarda tüketilmesinden kaynaklandığını bir kere daha göstermektedir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kullanılan örnekleme metodu ile ısınma kaynaklı Benzo [a] Pyrene' nin günlük ve aylık gaz-partikül faz konsantrasyon değişimleri başarılı bir şekilde belirlenmiştir. Erzurum kent merkezi Karayolları Bölge Müdürlüğü bahçesinde yapılan 51 günlük aktif atmosferik örnekleme neticesinde, 5 Şubat - 15 Mart ayları arasında ortalama toplam (gaz + partikül) BaP konsantrasyon değeri 10.25 ± 9.18 ng m³ bulunurken, 16 Mart - 7 Nisan ayları arasında ise ortalama toplam (gaz + partikül) konsantrasyon değeri 4.45 ± 1.47 ng m³ bulunmuştur. Isınma kaynaklı örnekleme noktasının temsil ettiği bölge, doğal gaz kullanımının tamamen olmadığı ve devlet destekli kömürün daha fazla kullanıldığı yerleşim alanları ile çevrelenmektedir. Son yıllarda doğal gaz kullanıma geçişlerin artmasına rağmen, çoğunluğu kömürle ısınmanın yapıldığı Erzurum kent merkezi için etkin emisyon kaynağı evsel ısınma olmaktadır. Ayrıca toplam BaP gaz-partikül derişimlerinde en çok % katkı payı olarak partikül fazı bulunmuştur. Partikül fazın yüksek çıkmasına doğru orantılı olarak bu çalışmada elde edilen TSP miktarı Şubat-Mart ayları için 389.58 µg m³ hesaplanırken, Mart-Nisan ayları içinde 133.74 µg m³ hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere Partikül miktarı ve ortalama toplam (gaz + partikül) derişimleri açısından ilk aylarda elde edilen değerler (Kömür ve diğer yakıtların fazla tüketildiği aylar, Şubat-Mart), son aylara göre (Kömür ve diğer yakıtların daha az tüketildiği aylar, Mart-Nisan) oldukça yüksek bulunmuştur. Callen et al., (2010) yılında İspanya'nın Zaragaza kentinde yaptıkları çalışmada, Ocak, Şubat ve Mart ayları için bulunan TSP miktarı (30.06 µg m³) ilerleyen aylarda (evsel ısınmanın olmadığı yaz aylarına göre) yüksek (21.22 µg m³) bulunması partikül fazın aylar arasındaki farklılığını ortaya çıkar-

maktadır. Benzer şekilde Gaga ve Ari' nin Türkiye'nin Eskişehir kent merkezinde yaptıkları çalışmada, Şubat-Mart ayları için elde edilen TSP miktarı ($449.60 \mu\text{g m}^{-3}$) Mart-Nisan aylarına göre ($222.90 \mu\text{g m}^{-3}$) yaklaşık iki katı çıkması BaP' nin partikül faz yüzde payının ve fosil içerikli yakıtların en çok tüketildiği aylarda TSP miktarının daha fazla olduğunu da ortaya koymaktadır. Yapılan diğer literatür çalışmalarında da, halka yapısı fazla olan organik bileşiklerin en çok Partikül fazda adsorblandığı göstermektedir.

Diğer taraftan BaP' nin günlük ve aylık olarak konsantrasyon değişimlerinde araştırılmıştır. Şubat-Mart aylarında elde edilen verilerin Mart-Nisan aylarına göre hem gaz hem partikül faz konsantrasyonları hemde TSP miktarı açısından oldukça yüksek çıkması, Aylık gaz ve partikül faz konsantrasyon farklılıklarını ortaya koyarak, kış aylarında fosil içerikli yakıtların tüketiminin Erzurumda uzun ve soğuk geçen günler ile doğru orantılı olarak tüketildiğini göstermektedir. Elde edilen değerler literatürde benzer özellikteki (evsel ısınmanın özellikle kömürle olduğu) kentlerle karşılaştırıldığında BaP açısından fazla bir fark gözlenmemiştir. Aksine, gelişmiş ülkelerde özellikle evsel ısınmanın doğal gazla yapıldığı kısımlarında ve az gelişmiş ülkelerin evsel ısınmasının kömürle yapılıp nüfusunun az olduğu bölgelerindeki değerlerinden fazla bulunmuştur. Bu verilere göre BaP' nin (halka yapısı ve buharlaşma noktası dikkate alınarak), evsel ısınmanın kömürle olduğu ve nüfusun fazla olduğu bölgelerde, özellikle kış aylarında partikül faz konsantrasyonları oldukça yüksek çıkmaktadır.

Sonuç olarak, Erzurum kent merkezi topografik yapısından dolayı kirleticilerin kış aylarında uzun süre kent atmosferinde enversiyon tabakası şeklinde kalmaktadır. Bu olumsuz durumu ortadan kaldırmak ve BaP gibi ısınma kaynaklı kirleticilerin de miktarını azaltmak için kent bazında birtakım tedbirler alınması gerekmektedir. Bu amaçla Erzurum şehir merkezinde doğal gaz kullanımının yaygınlaştırılmasına ağırlık verilmesinin yanında sanayi bölgesinde çeşitli katı ve sıvı atıkların yakımının önüne geçilmelidir. Ayrıca evlerde ısınma amaçlı kullanılan kömürlerin sürekli denetimlerinin yapılması, yüksek kalorili kömürler kullanılmasının sağlanması ve düşük kalorili kaçak kömürlerin kent sınırlarından girmesi, ilgili kurumlarca yasaklanmalıdır. Diğer yanda mümkün oldukça, hızlı bir şekilde

Kömür gibi doğal fosil yakıt kullanımının yerine, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına önem verilmelidir. Aksi takdirde, ciddi boyutlarda BaP gibi kirleticilerin zararlı etkilerine doğal çevre ve kent halkı maruz kalacaktır.

TEŞEKKÜR

107Y021 nolu Tübitak projesi kapsamında alınan destekle bu çalışma yapılmış olup destekleyen kurum olan TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Ari, A., 2008. Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Derişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Eskişehir, Türkiye.
- Arey, J., Atkinson, R., Zielinska, B., McElroy, P.A., 1989. Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical episode in Glendora, California. *Environmental Science and Technology*, 23: 321-327.
- Bozlaker, A., Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M., 2008. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Material*, 153: 1093-1102.
- Bayraktar, H., 2006. Erzurum Kent Atmosferinde Partikül Madde Kompozisyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.
- Bartolome, L., Cortazar, E., Raposo, J.C., Usobiaga, A., Zuloaga, O., Etxebarria, N., Fernandez, L.A., 2005. Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments. *Journal of Chromatography A*, 1068: 229-236.
- Baloğlu, Z., 2005. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)' lardan Benzo (a) Pirenin Sızma, Riviera ve Prina Zeytinyağlarında Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Chen, Y., Feng, Y., Xiong, S., Liu, D., Wang, G., Sheng, G., Fu, J., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Shanghai, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 172: 235-247.
- Callen, M. S., Lopez, J. M. Mastral, A.M., 2010. Seasonal variation of benzo(a)pyrene in the Spanish airborne PM10. Multivariate linear regression model applied to estimate BaP concentrations Original Research Article. *Journal of Hazardous Materials*, 180:648-655.
- Chaemfa C., Barber J. L., Kim K., Harner T., Jones K. C., 2009. Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmospheric Environment*, 43: 3843-3849.

- Cotham, W. E., Bidleman, T. F., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environ Sci Technol*, 29: 2782-2789.
- Demircioglu, E., Sofuoglu, A., Odabasi, M., 2011. Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 328-335.
- Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N., 2008. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 88: 243-255.
- Gaga, E.O., Ari A., 2011. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskişehir, Turkey. *Atmospheric Research*, 99: 207-216.
- Gaga, E.O., Tuncel, G., Tuncel, S.G., 2009. Sources and wet deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a 1000 m high urban site at the Central Anatolia (Turkey). *Environmental Forensics*, 10: 286-298.
- Gaga, E.O., 2004. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara. *Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye*.
- He, J., Balasubramanian, R., 2010. A comparative evaluation of passive and active samplers for measurements of gaseous semi-volatile organic compounds in the tropical atmosphere. *Atmospheric Environment*, 44: 884-891.
- Halsall, C. J., Coleman, P. J., Davis, B. J., 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in UK urban air. *Environ Sci Technol*, 28: 2380-2386.
- Kishida, M., Nishikawa, A., Fujimori, K., Shibutani, Y., 2011. Gas-particle concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at an urban and a residential site in Osaka, Japan: Effect of the formation of atmospherically stable layer on their temporal change. *Journal of Hazardous Materials*, 192: 1340-1349.
- Khalili, N. R., 1992. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Chicago: characteristics and receptor modeling. PhD thesis, Pritzker Department of Environmental Engineering, Chicago, IL: Illinois Institute of Technology.
- Liu, Y., Tao, S., Yang, Y., Dou, H., Yang, Y., Coveney, R. M., 2007. Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 383: 98-105.
- Lin, T. C., Chang, F. H., Hsieh, J. H., Chao, H. R., Chao, M. R., 2002. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and total suspended particulate in indoor and outdoor atmosphere of a Taiwanese temple. *Journal of Hazardous Materials*, 95: 1-12.
- Lewis, R. G., Kelly, T. J., Chuang, J. C., Callahan, P. J., Coutant, R. W., 1991. Phase distributions of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in two US cities. Montreal, Canada: Proc 9th World Clean Air Congress and Exhibition.
- Ortiz, R., Vega, S., Gutierrez R., Gibson, R., Schettino, B., Ramirez, M.L., 2012. Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Top Soils from Rural Terrains in Mexico City. *Bull Environ Contam Toxicol*, 88:428-432.
- Odabasi, M., Cetin, E., Sofuoglu, A., 2006. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 40: 6615-6625.
- Odabaşı, M., Sofuoğlu, A., Vardar, N., Taşdemir, Y. and Holsen, T. M., 1999. Measurement of dry deposition and air-water exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with the Water Surface Sampler. *Environmental Science and Technology*, 33: 426-434.
- Pandey, S.K., Kim, K.H., Brown, R.J.C., 2011. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Trends in Analytical Chemistry*, 30: 11.
- Tsapakis, M., Stephanou, E. G., 2005. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*, 133: 147-156.
- Vasilakos, Ch., Levi, N., Maggos, Th., Hatzianetis, J., Michopoulos, J., Helmis, C., 2007. Gas particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 140: 45-51.
- Xiao, R., Du, X., He, X., Zhang, Y., Yi, Z., Li, F., 2008. Vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Hunpu wastewater irrigated area in northeast China under different land use patterns. *Environ Monit Assess*, 142: 23-34.
- Zhang, H. B., Luo, Y. M., Wong, M. H., Zhao, Q. G., Zhang, G. L., 2006. Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils. *Environmental Pollution*, 141: 107-114.