

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ KAMPÜSÜNDEKİ ATMOSFERİK PAH'LARIN MEVSİMSEL DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ

*Fatma ESEN**
*Emine GÜRKAN AYYILDIZ**
Y.Mine BOZKURT

Alınma: 04.03.2019 ; düzeltme: 18.06.2019 ; kabul: 01.07.2019

Öz: Bursa'da yarı kırsal bir bölgede (Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüs-BUÜK), 04 Şubat 2013-03 Şubat 2014 tarihleri arasında, yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) kullanılarak atmosferik polisiklikaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) örnekleme yapılmıştır. Bulunan sonuçlar mevsimsel ve ısınmalı-ısınmasız dönemler olarak değerlendirilmiştir. İlkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimleri için elde edilen \sum_{15} PAH konsantrasyonları (gaz+partikül) sırasıyla 60 ± 53 ng/m³, 12 ± 4 ng/m³, 451 ± 243 ng/m³, ve 158 ± 104 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Sonbahar ve diğer mevsimler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmuştur (Mann-Whitney rank test, $p < 0,05$). Ayrıca, elde edilen sonuçlar aynı örnekleme bölgesinde geçmiş yıllarda yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. 2013 yılı gaz ve partikül fazlarının toplamının ortalaması PAH konsantrasyonu 119 ± 129 ng/m³ olarak belirlenmiştir. 2009-2013 yılları arasında artan nüfusa bağlı olarak PAH konsantrasyon seviyelerinde artış görülmüştür. Toplam PAH konsantrasyonu ortalamaları ısınmalı dönemde 345 ± 243 ng/m³ iken, ısınmasız dönemde 33 ± 51 ng/m³ olarak tespit edilmiş olup literatürle benzerlik göstermektedir. Konsantrasyon değerlerinin %79'u ısınmalı dönemde, %83'ü ısınmasız dönemde gaz formunda olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yüksek hacimli hava örnekleyicisi, PAHs, konsantrasyon, mevsimsel değişim, ısınmalı-ısınmasız dönem

Determination Of The Seasonal Variation of Atmospheric PAHs at Bursa Uludağ University Campus

Abstract: In a semi-rural area (Bursa Uludag University Campus-BUUC) of Bursa, atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were sampled using a high volume air sampler (HVAS) between February 04, 2013 and February 31, 2014. The results were evaluated as the seasonal and heating and non-heating period. \sum_{15} PAH concentrations (gas+particle) obtained for spring, summer, autumn and winter were calculated as 60 ± 53 ng/m³, 12 ± 4 ng/m³, 451 ± 243 ng/m³, and 158 ± 104 ng/m³, respectively. A statistically significant difference was found between autumn and other seasons (Mann-Whitney rank test, $p < 0.05$). Also, the results were compared with the concentration results of previous years in the same sampling region. The mean total PAH concentration was 119 ± 129 ng/m³ in 2013. There was an increase in PAH concentration levels due to increased population between 2009 and 2013. The mean PAH concentration was 345 ± 243 ng/m³ in the heating period and 33 ± 51 ng/m³ in the non-heating period. Gaseous phase concentrations made up 79 % in the heating season, while it was 83 % in the non-heating period.

Key words: High volume air sampler, PAHs, concentration, seasonal variation, heating and non-heating season

*Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa
İletişim Yazarı: Fatma Esen (payan@uludag.edu.tr)

1. GİRİŞ

Günümüzde yoğun şehirleşme ve endüstrileşme faaliyetleri ile giderek artan hava kirliliği insan sağlığına ve çevreye etkilerini sürdürmektedir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) iki ve daha fazla aromatik halkadan oluşan, karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan yarı uçucu organik bileşiklerdir (WHO, 1998; Wannaz ve ark., 2013; Nguyen ve ark., 2018). PAH'ların yarı uçucu olma özellikleri bu bileşiklerin hava, toprak ve su kütlelerinde birikim ve yeniden buharlaşma ile sürekli yer değiştirmelerine neden olur. Bazı türlerinin uzun mesafelere taşınım kabiliyetleri, onları sınır ötesi çevresel problem haline getirmiştir (Park ve ark., 2001). Atmosferde ng/m^3 mertebesinde bulunan PAH'lar orman yangınları ve volkanik püskürmeler gibi doğal kaynaklardan yayılmaktadır. Bununla birlikte, en göze çarpan kaynaklar, yanma işlemleri ve araç egzozu gibi insan faaliyetleriyle ilgilidir (Ravindra ve ark., 2008; Cheng ve ark., 2013). PAH'lar, atmosferik şartlara bağlı olarak güneş ışını radyasyonu ve sıcaklığın etkisiyle bozunmaktadır (Chetwittayachan ve ark., 2002) ya da ıslak veya kuru çökeltme ile giderilebilmektedir (Brun ve ark., 2004; Klanova ve ark., 2006). PAH'lar fiziksel özelliklerine (örn, buhar basıncı), partikül miktarına (yüzey alanı), partikül içeriğine (örn; organik karbon miktarı) ve meteorolojik koşullara (örn; çevre hava sıcaklığı) bağlı olarak atmosferde hem gaz hem partikül fazında bulunurlar (Poorve ark., 2004; Vardar ve ark., 2004; Esen ve ark., 2008; Arı, 2008; Hanedar, 2009).

PAH bileşiklerinin çevre havasında konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla örneklenmesi için bazı teknikler geliştirilmiştir. Genellikle çevresel örneklemede, partikül fazın filtre üzerinde ve gaz fazın poliüretan köpük (PÜK) içerisinde aynı anda örneklenebildiği yüksek hacimli hava örnekleyicileri (YHHÖ) kullanılmaktadır (Esen, 2006; Hanedar, 2009). YHHÖ, aktif örnekleme geleneksel yöntemidir. Aktif örnekleme yöntemlerine göre elektrik ihtiyacı, pompa maliyeti ve işletmedeki bazı karmaşıklıklar gibi dezavantajlarının yanında kısa süreli değişiklikleri gözlemleyebilmek için uygun olmaktadır (Meylmuk ve ark., 2011; Xu ve ark., 2013).

Yarı kırsal bir bölgede yapılmış olan bu çalışmanın başlıca amaçları: (i) Aktif örnekleme ile atmosferik PAH konsantrasyonlarının belirlenmesi, (ii) Atmosferik gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimlere göre değişimlerinin incelenmesi, (iii) Isınmalı ve ısınmasız dönem konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması ve (iv) Elde edilen verilerin, daha önce yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırılmasıdır.

2. MATERYAL METOT

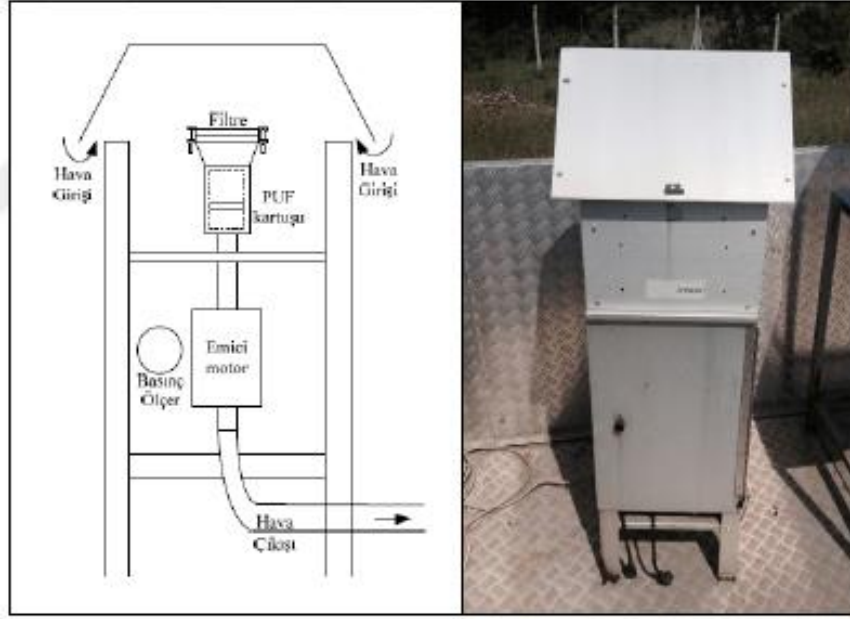
2.1. Örnekleme Bölgesi ve Örnekleme

Dış ortam hava örnekleri, YHHÖ kullanılarak 04/02/2013 ile 03/02/2014 tarihleri arasında Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsünde (BUÜK) bulunan örnekleme noktasından toplanmıştır (Şekil 1). Mevsimleri temsilen 30 günlük periyotlarda, 2 veya 3 günlük süreler ile art arda toplam 106 örnek (filtre+PÜK) toplanmıştır. Örnekleme noktasında bulunan yaklaşık 3 m yüksekliğindeki bir konteynirin terasına yerleştirilmiştir. Geçmiş yıllarda da araştırmacılar tarafından kullanılmış olan BUÜK örnekleme noktası (Esen, 2006; Vardar ve ark., 2008; Esen ve ark., 2010; Birgül ve Tasdemir, 2015), şehir merkezinden yaklaşık 20 km uzakta olup, Bursa-İzmir karayoluna 1,5 km mesafede bulunmaktadır. 75 000'den fazla öğrencisi olan bu kampüste fakülteler ve ilgili idari birimler ile hastane, öğrenci yurtları, personel lojmanları, yemekhaneler ve birçok kafe-restoran yer almaktadır.



Şekil 1:
Örnekleme bölgesi

Gaz ve partikül faz atmosferik PAH konsantrasyonlarını belirlemek için atmosferik örnekler YHHÖ ile (GPS II -Thermo Andersen) toplanmıştır (Şekil 2).



Şekil 2:
Yüksek hacimli hava örnekleycisi (YHHÖ)

Örnekleyci ile emilen hava önce partikül faz kirleticilerin tutulduğu gözenek çapı $1,6 \mu\text{m}$ olan 90 mm çaplı cam elyaf filtre (CEF) yüzeyinden sonra gaz faz kirleticilerin tutulduğu yoğunluğu $0,0225 \text{ gr/cm}^3$, yüksekliği 50 mm ve çapı 60 mm poliüretan köpük (PÜK) kartuştan (2 adet) geçerek çıkmaktadır. Ortalama örnekleme hacmi ve süresi sırasıyla $321,96 \pm 141,35 \text{ m}^3$ ve $53,26 \pm 12,27$ saattir.

2.2. Örneklerin Analizi

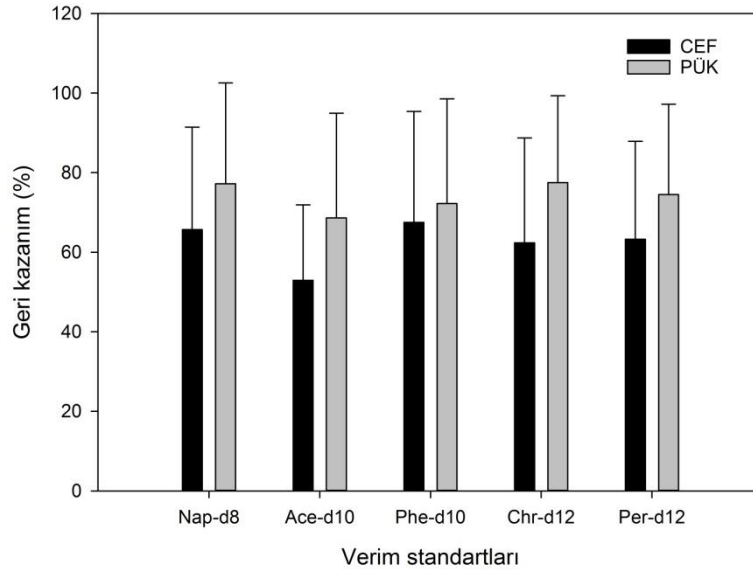
Analiz prosedürleri önceki çalışmalarda ayrıntılı olarak açıklanmıştır (Esen ve ark., 2006; Cindoruk ve Taşdemir, 2007; Taşdemir ve Esen, 2007; Taşdemir ve Esen, 2008). Örnekleme ve analizlerde kullanılan tüm cam malzemeler önce sıcak musluk suyu ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra sırasıyla saf su, metanol (MeOH) ve diklorometandan (DCM) geçirilmiş ve etüvde $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece kurumaya bırakılmıştır. YHHÖ'de kullanılan CEF'ler organik maddelerin giderimi için kül fırınında $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca bekletilmiştir. PÜK'ler ilk kullanımından önce sokslet ekstraksiyonuyla sırasıyla saf su, MeOH, DCM ve aseton/hekzan (ACE/HEX) (1:1) karışımı ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Daha sonra PÜK'ler alüminyum folyaya sarılarak $50 \text{ }^\circ\text{C}$ etüvde kurutulmuştur. CEF'ler ve PÜK'ler kullanılmaya kadar derin dondurucuda saklanmıştır. Ekstraksiyondan önce tüm örnekler deneylerdeki kaybı belirlemek için PAH verim standartları (naphthalene-d8, acenaphthene-d10, phenanthrened10, chrysene-d12, perylene-d12) eklenmiştir. YHHÖ'den toplanan CEF'ler ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. CEF örnekleri 30 dakika boyunca, 1/1 oranında hazırlanmış ACE/HEX karışımı ile ekstrakte edilmişlerdir. Bu işlem iki kez tekrarlanmıştır. YHHÖ'lerinden toplanan PÜK'ler ise sokslet ekstraksiyonu yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. PÜK örnekleri, ACE/HEX (1/1) karışımı 24 saat boyunca sokslet ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyondan alınan örneklerin hacmi döner buharlaştırıcıda 5 ml 'ye azaltılmış ve 15 ml HEX eklenerek tekrar hacmi 5 ml 'ye indirilmiştir. Daha sonra 15 ml HEX ilave edilerek elde edilen 20 ml 'lik örneğin hacmi, saf azot gazı ile 2 ml 'ye indirilmiştir. Böylece hacim azaltma ve hekzana dönüştürme işlemi tamamlanmıştır. Cam yünü, 3 g silisik asit (%3 su), 2 g alüminyum oksit (%6 su) ve 1 cm sodyum sülfat ile ayırma kolonu hazırlanmıştır. Sırasıyla 20 ml DCM ve 20 ml petrol eterinden (PE) geçirilerek kolon temizlenmiştir. 2 ml 'lik örnek kolona ilave edilmiştir. Kolondan 25 ml

PE geçirilerek poliklorlubifeniller (PCB) toplanıp ayrılmıştır. Sonra 20 ml DCM kolondan geçirilip PAH'lar toplanmıştır. PAH'lar saf azot ile solvent hekzana dönüştürülerek 1 ml hacme indirilmiş, GC-MS analizi için hazır hale getirilmiştir.

Örnek ve şahitlerin analizi Agilent 7890A model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrofotometresi (MS) ile gerçekleştirilmiştir. Toplanan örnekler içerisinde naphthalene (Nap), acenaphthene (Ace), fluorene (Fln), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Fl), pyrene (Pyr), benz(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-c,d)pyrene (IcdP), dibenz(a,h)anthracene (DahA), ve benzo(g,h,i)perylene (BghiP)'nin yer aldığı 15 adet PAH türünün analizi gerçekleştirilmiştir.

2.3. Kalite Kontrol/Kalite Güvenilirliği

Hesaplamalarda verim standardı (Nap-d8, Ace-d10, Phe-d10, Chr-d12, Per-d12) geri kazanımı %30-%120 arasında olan örnekler dikkate alınmıştır. YHHÖ-CEF ve YHHÖ-PÜK, için verimlerin türlere göre ortalamaları ve standart sapmaları Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3:

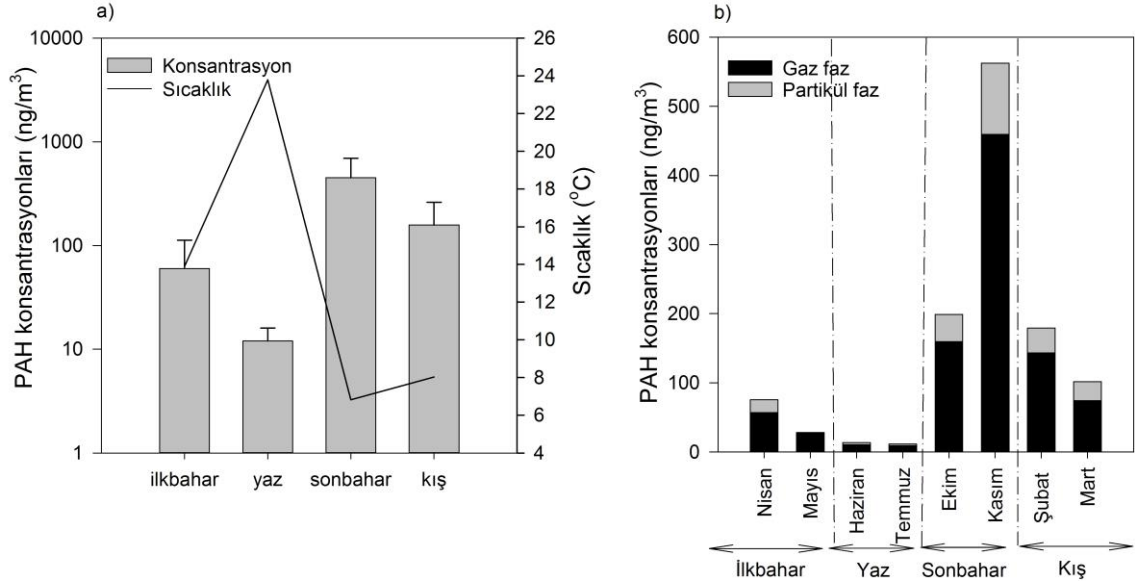
Verim standartlarının geri kazanım değerleri (%)

Örnekleme sırasında olası kirlilik miktarlarını belirlemek için CEF ve PÜK kartuşlardan şahit numuneler toplanmıştır. Belirleme limiti (the limit of detection, LOD) her PAH türü için şahitlerde ölçülen PAH miktarının (ng) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile hesaplanmıştır. PAH türleri için belirlenen LOD değerleri YHHÖ'de filtre örneklerinde 0,3 ng (BbF) ile 1718,5 ng (Nap) arasında değişirken PÜK örneklerinde 0,4 ng (BghiP) ile 1051,6 ng (Nap) arasında değişkenlik göstermiştir. PAH miktarının LOD değerinden küçük olduğu durumlarda bulunan değer hesaplamalara katılmamıştır.

3. BULGULAR

3.1. PAH'ların konsantrasyon seviyeleri

Atmosferik PAH konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla kış (Şubat-Mart), ilkbahar (Nisan-Mayıs), yaz (Haziran-Temmuz) ve sonbahar (Ekim-Kasım) mevsimlerini temsilen örnekler toplanmış ve mevsimlere göre değişimi değerlendirilmiştir. Toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve aylık değişimi Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4:

a. Mevsimsel Σ_{15} PAH konsantrasyonları **b.** gaz ve partikül fazlarındaki aylık ortalama PAH konsantrasyonları

Şekil 4a'ya göre, ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimleri için elde edilen Σ_{15} PAH konsantrasyonları (gaz+partikül) sırasıyla 60 ± 53 ng/m³, 12 ± 4 ng/m³, 451 ± 243 ng/m³, ve 158 ± 104 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Mevsimsel konsantrasyonlar arasındaki farklar PAH emisyon kaynakları ve meteorolojik şartların etkisi ile açıklanabilir (Liu ve ark., 2007; Taşdemir ve Esen, 2007; Vardar ve ark., 2008). Yaz mevsimi konsantrasyonları (12 ± 4 ng/m³), diğer üç mevsimden çok daha düşüktür. Güneş ışınımının ve atmosferik sıcaklığın daha yüksek olması, PAH'lar ve fotokimyasal oksidanlar (Hidroksi radikalleri, Ozon ve Azot trioksit) arasındaki ayrışma reaksiyonlarındaki artışa sebep olması nedeniyle genel olarak yaz, dört mevsim arasında en düşük PAH konsantrasyonlarına sahiptir (Wannaz ve ark., 2013; Ngyen ve ark., 2018). Ek olarak, emisyonun azaltılması (ısınma amaçlı kullanılan kömür veya biyokütlenin eksikliği) yaz aylarında gözlemlenen düşük konsantrasyonlar için bir açıklama olabilir. Ayrıca, PAH'ların emisyon kaynaklarının nüfus yoğunluğu ile de orantılı olduğu bilinmektedir (Garban ve ark., 2002; Motelay-Massei ve ark., 2005). Yarı kırsal bir bölgede bulunan örnekleme bölgesi, üniversite kampüsü içindedir ve çevresindeki semtlerde nüfusun çoğunluğu öğrencilerden oluşmaktadır. Yaz aylarında ısınmanın olmaması ve üniversitenin tatile girmesi ile azalan nüfus, bu dönemde toplam PAH konsantrasyonunun diğer mevsimlerden daha az olmasına yol açmıştır.

Kış ve sonbahar mevsimlerinde ise toplam PAH konsantrasyonları ilkbahar ve yaz mevsimlerinden daha yüksektir. Dolayısı ile evsel ısınmadan kaynaklı PAH emisyonları, düşük sıcaklıkların görüldüğü kış ve sonbahar aylarında artmaktadır (Liu ve ark., 2007; Taşdemir ve Esen, 2007; Vardar ve ark., 2008). Partikül fazda, molekül ağırlığı yüksek olan PAH'lar yağış taneciklerine tutunarak ve molekül ağırlığı düşük olan gaz fazındaki PAH'lar ise yağış tanecikleri içinde çözünerek yer yüzeyine çökelirler (Gaga ve ark., 2009; Birgül ve ark., 2011). Bu sebeple yanma kaynaklı PAH emisyonları kış ve sonbaharda yüksek olmasına rağmen, özellikle kışın kar yağışlarının artışı bu dönemdeki toplam PAH konsantrasyonlarının sonbahardan düşük olmasını açıklamaktadır (Motelay-Massei ve ark., 2005; Wannaz ve ark., 2013). Sonbahar ve diğer mevsimler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmuştur (Mann-Whitney rank test, $p < 0,05$). Sonbahar mevsiminin başında Ekim ayında elde edilen konsantrasyon değerleri mevsim ortalamasının oldukça altındadır. Bunun sebebi evsel

ısınmamanın Kasım ayı itibari ile başlamasıdır. Başka bir deyişle, ısınmasız dönemden ısınmalı döneme geçişin bir sonucudur. Gaz fazındaki PAH'lar, yüksek hareket kabiliyetlerinden dolayı partiküllerden daha kolay ayrışabilmektedir. Aynı zamanda, gaz fazındaki PAH'lar, uzun menzilli taşınma durumunda alıcı ortamdada düşük seviyelere sahip olma eğilimindedir. Çünkü PAH'lar emisyon kaynaklarından alıcı ortamlara taşınma sırasında bozunabilirler (Ngyen ve ark., 2018). Şekil 4b'de tüm örnekleme döneminde gaz fazındaki PAH'ların daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu görülmektedir. Bu durum yerel emisyon kaynaklarının daha güçlü etkilerini yansıtmaktadır (Ngyen ve ark., 2018). Tarımsal atıkların (anız) ve biyokütlenin uygun olmayan şartlarda açık alanlarda yakılması da önemli PAH emisyon kaynağıdır (Hanedar, 2009). İlkbahar ve sonbaharda Nisan ve Ekim aylarında günlük alınan örneklerden birinde, yakın çevrede sebebi bilinmeyen kontrolsüz yanma emisyonları gözlemlenmiştir. Bu bulgu, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde maksimum konsantrasyon değerlerine sahip bu örneklerin sebebi olarak gösterilebilir.

Tablo 1'de bu sonuçların literatür ile karşılaştırılması özetlenmiştir. İncelenen literatür çalışmalarında toplam PAH konsantrasyonları mevsimsel ya da ısınmalı-ısınmasız dönemler olarak sınıflandırılmaktadır. Literatürde PAH'ların mevsimsel değişiminin incelendiği çalışmalar (Fang ve ark., 2004; Tsapakis ve Stephanou, 2005; Esen, 2006; Cincenelli ve ark., 2007; Nguyen ve ark., 2018) ile bu çalışma karşılaştırılmıştır.

Tablo 1'de mevsimsel olarak verilen çalışmalardan Yunanistan (Tsapakis ve Stephanou, 2005) ve İtalya'daki (Cincenelli ve ark., 2007) kentsel bölgelerde araştırmacıların sunduğu değerler bizim çalışmamızla benzerlik göstermektedir. Bu iki çalışmada yakın konsantrasyon değerleri her mevsimde gözlemlenirse de mevsimler ile PAH konsantrasyonları arasındaki ilişki benzerdir. Tayvan'da (Fang ve ark., 2004) kırsal ve kentsel bölgelerde yapılan çalışmada ise tür sayının fazla olması ve iklim farklılıkları nedeniyle yakın değerler elde edilemediği düşünülmektedir. Güney Kore'de yarı kırsal bölgede yapılan çalışma (Nguyen ve ark., 2018) ile karşılaştırıldığında ise çalışmamızda belirlenen konsantrasyonlar oldukça yüksek bulunmuştur. 2004-2005 yılları arasında aynı bölgede yapılan çalışmanın (Esen, 2006) sonuçlarından daha yüksek konsantrasyon değerleri bulunmuştur. Çalışmamızda sonbahar mevsiminin sonlarında mevsim normallerinden düşük sıcaklıkların gözlemlenmiş olması, zaman içerisinde artan nüfus ve mevsimler arası kaymaların da olabilmesi aynı örnekleme alanında dokuz sene sonra elde edilen PAH konsantrasyonları arasında farkın olmasını doğrulamaktadır.

Tablo 1. Yapılan çalışmalardaki toplam PAH konsantrasyonları (ng/m³)

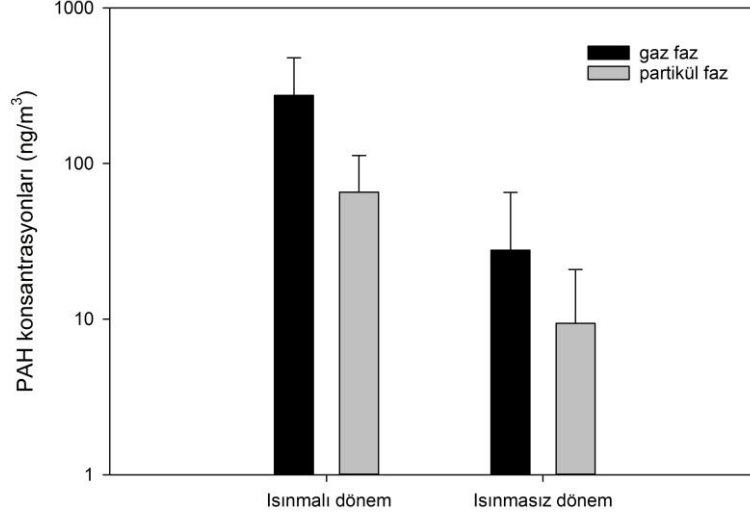
PAH konsantrasyonu	Örnekleme Tarihi	Tür Sayısı	Örnekleme Bölgesi	Kaynak
Mevsimsel				
365	01 Ağustos-27 Eylül 2002	21	Tayvan (kırsal)	Fang ve ark., 2004a
366	07-30 Ekim 2002			
952	01 Kasım-13 Aralık 2002			
78	22 Aralık 2000-23 Şubat 2001	24	Kandiye, Yunanistan (kentsel)	Tsapakis ve Stephanou, 2005
53	14 Aralık 2001-15 Şubat 2002			
81	16 Mart-11 Mayıs 2001			
102	15 Haziran-24 Ağustos 2001			
16±12	İlkbahar (Nisan-Haziran 2005)	15	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Esen, 2006
9±5	Yaz (Temmuz-Eylül 2004)			
152±253	Sonbahar (Ekim-Aralık 2004)			
343±239	Kış (Ocak-Mart 2005)	15	Prato, İtalya (kentsel)	Cincenelli ve ark., 2007
46	02 Nisan- 30 Mayıs 2002			
19	29-31 Temmuz 2002			

81	11 Eylül-12 Kasım 2002			
11,07	Ocak- Şubat 2014			
5,01	Mart-Mayıs 2014	13	Ulsan, Güney Kore (yarı kırsal)	Nguyen ve ark., 2018
5,12	Haziran- Ağustos 2013			
6,10	23 Eylül- Ekim 2013			
59,7±52,8	İlkbahar (15 Nisan-15 Mayıs 2013)			
11,8±3,7	Yaz (24 Haz.-24 Temmuz 2013)	15	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Bu çalışma
450,6±243,2	Sonbahar (23 Ekim-23 Kasım 2013)			
158,3±104,1	Kış (4 Şubat-6 Mart 2013)			
Isınmalı Dönem				
187±202	28 Ekim- 07 Kasım 2004	15	Bursa, Türkiye (kentsel)	Esen ve ark., 2006
645±588	01 Aralık 2004-11 Ocak 2005			
231	02- 17 Aralık 2004 08- 12 Ocak 2005	14	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Vardar ve ark., 2008
837	Ocak- Mart 2006	15	Eskişehir, Türkiye (kentsel)	Gaga ve Arı, 2011
425	Ocak- Nisan 2006	13	Kocaeli, Türkiye (kentsel, sanayi)	Gaga ve ark., 2012a
345±243	Kasım-Mart 2013	15	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Bu çalışma
Isınmasız Dönem				
55±40	07- 15 Temmuz 2004	15	Bursa, Türkiye (kentsel)	Esen ve ark., 2006
148±132	20 Nisan- 07 Mayıs 2005			
20	20 Temmuz- 4 Kasım 2004 10- 26 Mayıs 2005	14	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Vardar ve ark., 2008
132	Temmuz- Eylül 2006	15	Eskişehir, Türkiye (kentsel)	Gaga ve Arı, 2011
108	Temmuz- Eylül 2006	13	Kocaeli, Türkiye (kentsel, sanayi)	Gaga ve ark., 2012a
33±51	Nisan-Ekim 2013	15	Bursa, Türkiye (yarı kırsal)	Bu çalışma

3.2. Isınmalı-ısınmasız dönem PAH konsantrasyonları

Çalışmada ölçülen PAH konsantrasyonları ısınmalı dönem (Kasım-Mart) ve ısınmasız dönem (Nisan-Ekim) olarak sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma soğuk dönemlerde ısınma kaynaklı PAH emisyonlarının tespiti için yapılmıştır. Toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonu ortalamaları ısınmalı dönemde 345 ± 243 ng/m³ iken, ısınmasız dönemde 33 ± 51 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Isınmalı dönemde ölçülen yüksek PAH konsantrasyonlarının en büyük kaynağı evsel ısınma amaçlı fosil yakıt tüketimidir (Harrison ve ark., 1996; Tsapakis ve ark., 2005; Nguyen ve ark., 2018). Örneğin, Ekim ve Kasım aylarını kapsayan sonbahar örneklemede evsel ısınma kaynaklı PAH emisyonlarının etkisi göze çarpmaktadır. Ortalama toplam PAH konsantrasyonları Ekim 2013 tarihinde ısınmasız dönemde $114,5\pm 62,2$ ng/m³, Kasım 2013 tarihinde ısınmalı dönemde ise $551,4\pm 170,4$ ng/m³ olarak belirlenmiştir. Bunun yanında PAH'ların fotokimyasal reaksiyonlarla gideriminde etkili olan güneş ışığının, kış mevsiminde şiddetini azaltması (Halsall ve ark., 2001; Vasilakos ve ark., 2007; Gaga ve ark., 2012b) ve kış mevsiminde atmosferik karışma yüksekliğinin alçalması da kirleticilerin artmasında etkili olmaktadır (Gaga ve ark., 2012b; Nguyen ve ark., 2018). Bu sebeple toplam PAH konsantrasyonları ısınmalı dönemde ısınmasız döneme nazaran yaklaşık 10 kat fazla tespit edilmiştir. Tablo 1'deki (ısınmalı-ısınmasız dönem) literatür çalışmalarında da benzer trend gözlenmektedir (Cincinelli ve ark., 2007; Vardar ve ark., 2008; Gaga ve ark. 2012a).

Isınmalı dönem ve ısınmasız dönemdeki gaz ve partikül faz ortalama PAH konsantrasyonları Şekil 5’teki gibi özetlenmiştir.

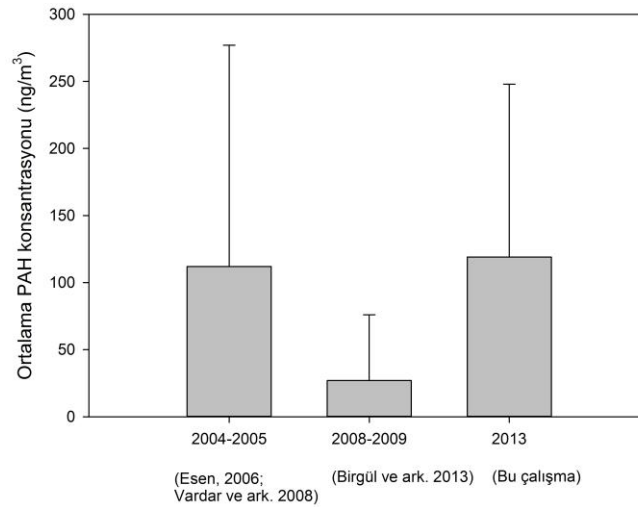


Şekil 5:
Dönemsel gaz ve partikül faz konsantrasyonları

Elde edilen konsantrasyon değerlerinin %79’u ısınmalı dönemde, %83’ü ısınmasız dönemde gaz formundadır. Bu değerler literatür ile uyumludur (Tsapakis ve ark., 2005; Esen ve ark., 2006; Vardar ve ark., 2008; Gaga ve ark., 2012a, b).

3.3. Bölgede elde edilen toplam PAH konsantrasyonlarının tarihsel değişiminin incelenmesi

Çalışma kapsamında 2013 yılında alınan örneklerden elde edilen sonuçlar, aynı örnekleme bölgesindeki (BUÜK) 2004-2005 ile 2008-2009 yılları arasında yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Şekil 6). Yıllara göre ortalama PAH (partikül+gaz) konsantrasyonları 12 PAH türü için değerlendirilmiştir.



Şekil 6:
PAH konsantrasyonlarının tarihsel değişimi

2004-2005 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmada konsantrasyon değerleri 112 ± 165 ng/m^3 (Esen, 2006; Vardar ve ark., 2008) iken 2008-2009 yılları arasında yapılan çalışmada 27 ± 49 ng/m^3 'dür (Birgül ve ark., 2013). Örnekleme bölgesinde bu yıllarda doğalgaz kullanımının yaygınlaşması, PAH konsantrasyonlarının zaman içerisinde azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmadaki 2013 yılı ortalama PAH (partikül+gaz) konsantrasyon değeri 119 ± 129 ng/m^3 'dür ve tekrar yükselen bir trend göze çarpmaktadır. Son yıllarda örnekleme bölgesi çevresinde yeni yerleşim alanlarının yapılması, çevrede nüfusun ve kampüs içerisinde öğrenci sayısının da artması ve buna bağlı olarak artan fosil yakıt ve trafik kaynaklı emisyonların PAH konsantrasyon seviyelerini geçmiş yıllara göre artırdığı düşünülmektedir.

4. SONUÇLAR

04 Şubat 2013-03 Şubat 2014 tarihleri arasında, Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nden YHHÖ ile toplanan hava örneklerinde PAH konsantrasyonları mevsimsel ve ısınmalı-ısınmasız dönem olarak değerlendirilmiştir ve literatür ile karşılaştırılmıştır. EPA tarafından belirlenen öncelikli PAH türlerinden 15 PAH türü tespit edilmiştir. \sum_{15} PAH konsantrasyonları (gaz+partikül) sırasıyla sonbahar > kış > ilkbahar > yaz olarak sıralanmıştır. Sonbahar mevsiminde sıcaklığın kış mevsimine göre daha düşük olması ve özellikle kışın kar yağışlarının artışı ile çökelen PAH'lar nedeniyle, kış mevsimindeki toplam PAH konsantrasyonlarının sonbahardan düşük olmasını açıklamaktadır. Sonbaharın başı Ekim ayı ile birlikte ısınmasız dönemden ısınmalı döneme geçilmekte ve konsantrasyonlarda evsel ısınmaya bağlı olarak artış görülmüştür. Isınmalı dönemdeki \sum_{15} PAH konsantrasyonu ile gaz ve partikül fazlardaki konsantrasyon değerleri, ısınmasız döneme göre yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 2004-2005 ve 2008-2009 yılları arasında da aynı bölgede çalışmalar yapılmış ve 2004-2005 yıllarındaki sonuçlara göre doğalgaz kullanımının yaygınlaşması ile PAH konsantrasyonlarının zaman içerisinde azaldığı gözlenmiştir. Ancak 2013 yılında tekrar yükselen bir trend göze çarpmaktadır. Son yıllarda örnekleme bölgesi çevresinde yeni yerleşim alanlarının yapılması, çevrede nüfusun ve kampüs içerisinde öğrenci sayısının da artması ve buna bağlı olarak artan fosil yakıt ve trafik kaynaklı emisyonların PAH konsantrasyon seviyelerini geçmiş yıllara göre artırdığı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, OUAP (M) 2012/22 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Arı, A. (2008) Eskişehir atmosferindeki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) derişimlerinin ve kaynaklarının belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
2. Birgul, A., Tasdemir, Y. (2015) Concentrations, Gas-Particle Partitioning, and Seasonal Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Four Sites in Turkey, *Arch Environ Contam. Toxicol* (2015) 68:46–63. doi: 10.1007/s00244-014-0105-8
3. Birgül, A., Cindoruk, S.S., Esen, F., Taşdemir, Y. (2013) Bursa Atmosferi'ndeki Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Konsantrasyon Seviyelerinin Zamansal ve Bölgesel Değişimi, *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 2: 123-132.
4. Birgül, A., Taşdemir, Y., Cindoruk, S.S. (2011) Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler, *Atmos. Res.*, 101: 341-35. doi:10.1016/j.atmosres.2011.03.012

5. Brun, G.L., Vaidya, O.M.C., Leger, M.G. (2004) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons Atlantic Canada: geographic and temporal distributions and trends 1980-2001, *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1941-1948. doi: 10.1021/es0346451
6. Cheng, H., Deng, Z., Chakraborty, P., Liu, D., Zhang, R., Xu, Y., Luo, C., Zhang, G., Li, J. (2013) A comparison study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Indian cities using PUF disk passive air samplers, *Atmos. Environ.*, 73: 16-21. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.001>
7. Chetwittayachan, T., Shimazaki, D., Yamamoto, K. (2002) A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments: Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand, *Atmos. Environ.*, 36: 2027-2037. doi: 10.1016/S1352-2310(02)00099-7
8. Cincinelli, A., Bubba, M.D., Martellini, T., Gambaro, A., Lepri, L. (2007) Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy) Alessandra, *Chemosphere*, 68: 472-478. doi: 10.4209/aaqr.2013.01.0021
9. Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. (2007) Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey, *Environ. Pollut.*, 148: 325-333. doi:10.1016/j.envpol.2006.10.018
10. Esen, F. (2006) Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları, *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
11. Esen, F., Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. (2006) Ambient concentrations and gas/particle partitioning of PAHs in an urban site in Turkey, *Environ. Forensics*, 7: 303-312. doi: 10.1080/15275920600996099
12. 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, *Atmos. Res.*, 88: 243-255. doi:10.1016/j.atmosres.2007.11.022
13. Esen, F., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S. (2010) Dry deposition, concentration and gas/particle partitioning of atmospheric carbazole, *Atmos. Res.*, 95: 379-385. doi: 10.1016/j.atmosres.2009.10.010
14. Fang, G.C., Wu, Y.S., Fu, P.C., Yang, I.L., Chen, M.H. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of sub urban and industrial regions of central Taiwan, *Chemosphere*, 54: 443-452. doi:10.1016/S0045-6535(03)00706-9
15. Gaga, E., Tuncel, G., Tuncel, S.G. (2009) Sources and wet deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban site 1000 meter high in central Anatolia (Turkey), *Environ. Forensics*, 10: 286-298. <https://doi.org/10.1080/15275920903347594>
16. Gaga, E.O., Ari, A. (2011) Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey, *Atmos. Res.*, 99: 207-216. doi:10.1016/j.atmosres.2010.10.013
17. Gaga, E.O., Ari, A., Dögeroglu, T., Çakırca, E.E., Machin, N.E. (2012a) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation, *J. Environ. Monit.*, 14(8): 2219-2229. doi: 10.1039/c2em30118k
18. Gaga, E.O., Dögeroglu, T., Ozden, O., Ari, A., Yay, O.D., Altug, H., Akyol N., Ornektekin, S., Doorn W.V. (2012b) Evaluation of air quality by passive and active sampling in an

- urban city in Turkey: current status and spatial analysis of air pollution exposure, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 19: 3579-3596. doi: 10.1007/s11356-012-0924-y
19. Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuil, M., Ollivon, D. (2002) Atmospheric bulk precipitation of PAHs onto France at typical environmental sites, *Atmos. Environ.*, 36: 5395- 5403. doi: 10.1016/S1352-2310(02)00414-4
 20. Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A., Jones, K.C. (2001) Modeling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic, *Atmos. Environ.*, 35: 255-267. doi:10.1016/S1352-2310(00)00195-3
 21. Hanedar, A. (2009) İstanbul'da polisiklikaromatik hidrokarbonların atmosferik birikiminin ve konsantrasyon dağılımının belirlenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 22. Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L. (1996) Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK, *Environ. Sci. Technol.*, 30: 825-832. doi: 10.1021/es950252d
 23. Klanova, J., Kohoutek, J., Hamplova, L., Urbanova, P., Holoubek, I. (2006) Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations, *Environ. Pollut.*, 144(2): 393-405. doi:10.1016/j.envpol.2005.12.048
 24. Liu S.Z., Tao S., Liu W.X., Liu Y.N., Dou H., Zhao J.Y. (2007) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in North China: A winter-time study, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 8256-8261. doi: 10.1021/es0716249
 25. Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A., Diamond M.L. (2011) Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air, *Atmos. Environ.*, 45: 1867-1875. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.011
 26. Motelay-Massei A., Harner T., Shoeib M., Diamond M., Stern G., Rosenberg B. (2005) Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 5763-5773. doi: 10.1021/es0504183
 27. Nguyen, T.N.T., Jung, K.S., Son, J.M., Kwon, H.O., Choi, S.D. (2018) Seasonal variation, phase distribution, and source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at a semi-rural site in Ulsan, South Korea, *Environmental Pollution*, 236(2018) 529-539. doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.080
 28. Park, J., Wade, T., Sweet, S. (2001) Atmospheric distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA, *Atmos. Environ.*, 35: 3241-3249. doi: 10.1016/S1352-2310(01)00080-2
 29. Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campbell, S. (2004) Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA, *Atmos. Environ.*, 38: 6005-6015. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.037
 30. Ravindra, K., Sokhia, R., Grieken, R. V. (2008) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmos. Environ.*, 42: 2895-2921. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010

31. Tasdemir, Y., Esen, F. (2008) Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 55: 191-198. doi: 10.1007/s00244-007-9096-z
32. Tasdemir, Y., Esen, F. (2007) Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey, *Atmos. Environ.*, 41: 1288-1301. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.09.037
33. 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, *Environ. Pollut.*, 133: 147-156. doi:10.1016/j.envpol.2004.05.012
34. Vardar, N., Esen, F., Tasdemir, Y. (2008) Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey, *Environ. Pollut.*, 155, 298-307. doi:10.1016/j.envpol.2007.11.026
35. Vasilakos, C., Levia, N., Maggosa, T., Hatzianestis, 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, *J. Hazard. Mater.*, 140: 45-51. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.047
36. Wannaz, E.D., Abril, G.A., Rodriguez, J.H., Pignata, M.L. (2013) Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1: 1028-1035. doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.012
37. WHO, (1998) Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. United Nations Environment Programme. International Labour Organisation, World Health Organization, *Environmental Health Criteria 202*, WHO Library Cataloguing in Publication Data.
38. Xu, Q., Zhu, X., Henkelmann, B., Schramm, K.W., Chen, J., Ni, Y., Wang, W., Pfister, G., Mu, J., Qin, S., Li, Y. (2013) Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings, *Journal of Environmental Sciences* 2013, 25(1) 133–143. doi: 10.1016/S1001-0742(12)60030-8

