



Determination of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air samples in Bursa

Fatma Esen*^{ID}, Gizem Kayıkcı^{ID}

Uludağ University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Bursa, 16120, Türkiye

Highlights:

- Indoor and outdoor PAH concentrations in Bursa
- Determination of pollutant sources for PAHs
- Seasonal variations of PAH concentrations

Keywords:

- Polyaromatic hydrocarbons
- indoor and outdoor environment
- passive sampling
- Bursa

Article Info:

Received: 11.04.2017

Accepted: 27.12.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416449

Graphical/Tabular Abstract

In this study, PAHs were determined by passive sampling method from indoor (kitchen and living room) air samples of 12 houses and outdoor air samples of 6 houses. Sampling was conducted in two seasons. While there was no significant difference between the summer and autumn seasons in the living rooms, the PAH concentrations in the outdoor were twice as high as the summer season.

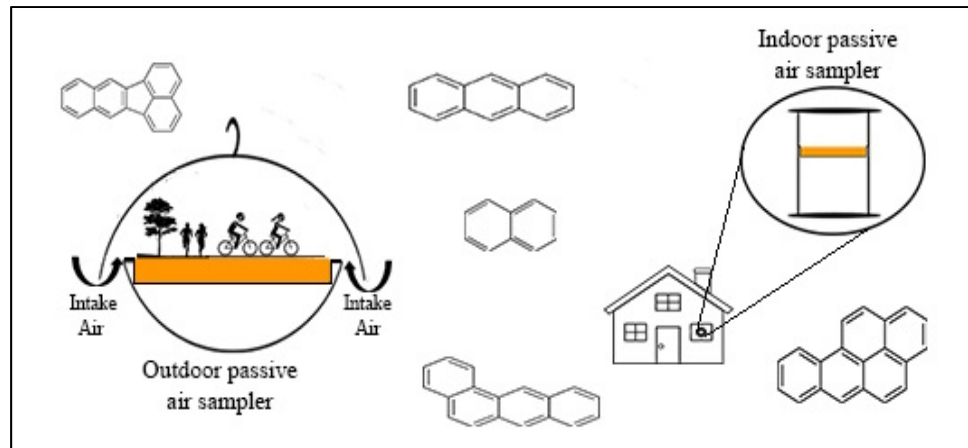


Figure A. Passive air samplers in indoor and outdoor air sampling

Acknowledgement:

This work was supported by TUBİTAK (Project number: 113Y580)

Correspondence:

Author: Dr.Fatma ESEN
e-mail: payan@uludag.edu.tr
phone: +90 224 294 2028

Purpose: The aim of the study is to compare the summer and autumn seasons of PAH concentrations in indoor and outdoor air samples and to evaluate the sources of pollutants by calculating the diagnostic ratios.

Theory and Methods:

There are many emitting sources for PAHs in indoor environment including the cooking, smoking and domestic fuel combustion and weather conditions negative for pollution dispersion cause the increase of PAH concentrations. Therefore, indoor concentrations and distributions of toxic substances must be determined to reliably assess the level of human exposure.

Results:

In this study the relationship between indoor and outdoor PAH concentrations was determined. Samples of indoor air within homes have been characterized and compared with outdoor air. Sampling points are distant from each other and the internal or external environment of the pollutant source can be connected to the location of the house (proximity to the road, proximity to pollutant sources, etc.) and activities and seasons within the house. The pollutant source is generally calculated as the external environment with the start of the burning process during the autumn season.

Conclusion:

In the study, seasonal diagnostic ratio were calculated by taking into consideration the living room, kitchen and outdoor PAH concentrations. According to the result of the calculation, the source of PAHs is petroleum, ie traffic.



Bursa'da iç ve dış mekan hava örneklerinde poliaromatik hidrokarbonların (PAHs) belirlenmesi

Fatma Esen*^{ID}, Gizem Kayıkcı^{ID}

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, 16120, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Bursa'da iç ve dış ortam PAH konsantrasyonları
- PAH'lar için kirlenici kaynağın belirlenmesi
- PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri

Makale Bilgileri

Geliş: 11.04.2017

Kabul: 27.12.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416449

Anahtar Kelimeler:

Poliaromatik hidrokarbonlar,
iç ve dış ortam,
pasif örnekleme,
Bursa

ÖZET

Kalıcı Organik Kirleniciler'den (KOK) olan poliaromatik hidrokarbonların (PAH'lar) bina içi ve dış atmosferik ortamlarda belirlenmesine yönelik çalışmalara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Bunun sebebi KOK'ların çevreye özellikle insan sağlığı üzerine olan olumsuz etkilerinin yapılan çalışmalarla ortaya konulmasıdır. Yapılan çalışmada Bursa ili'nde yer alan 12 adet evin iç ortamından (mutfak ve oturma odası) ve bu evlerden 6 tanesinin aynı zamanda dış ortamından pasif örnekleme metodu ile hava örneği alınarak PAH seviyeleri belirlenmiştir. Örnekleme kapı ve pencerenin açık olduğu yaz mevsimi (18.07.2014-01.09.2014) ile kapı ve pencerenin kapalı olduğu sonbahar mevsiminde (18.10.2014-01.12.2014) yapılmıştır. Ortalama toplam PAH konsantrasyonları yaz mevsiminde oturma odası ve mutfakta sırası ile $20,3 \pm 17,9$ ng/m³ ve $22,9 \pm 28,0$ ng/m³ değerlerini alırken sonbahar mevsiminde $27,2 \pm 20,0$ ng/m³ ve $21,7 \pm 10,5$ ng/m³ değerlerini almıştır. Dış ortamda ölçülen ortalama toplam PAH konsantrasyonları ise yaz mevsiminde $10,2 \pm 6,0$ ng/m³, sonbahar mevsiminde de $20,5 \pm 11,0$ ng/m³ değerlerini almıştır. Özellikle sonbahar mevsiminde ısınma amaçlı yakmanın başlaması ile birlikte genellikle kirlenici kaynak dış ortam olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada oturma odası, mutfak ve dış ortam için mevsimsel olarak tanı oranları hesaplanmış ve düşük molekül ağırlığına sahip toplam PAH türlerinin, yüksek molekül ağırlığına sahip toplam PAH türlerine oranı 1'in üzerinde çıkmıştır. Bu sonuç PAH'ların kaynağının petrol, yani trafik olduğunu ortaya koymuştur.

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air samples in Bursa

H I G H L I G H T S

- Indoor and outdoor PAH concentrations in Bursa
- Determination of pollutant sources for PAHs
- Seasonal variations of PAH concentrations

Article Info

Received: 11.04.2017

Accepted: 27.12.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416449

Keywords:

Polyaromatic hydrocarbons,
indoor and outdoor
environment,
passive sampling,
Bursa

ABSTRACT

PAHs are a group of persistent organic pollutants (POPs) and they can be determined in indoor and outdoor environment and the studies to determine these pollutants are increasing day by day. The reason for this the negative effect of POPs on the environment especially for human health is revealed by different studies. In the current study, PAHs were determined by passive sampling method from indoor (kitchen and living room) air samples of 12 houses and outdoor air samples of 6 houses. Sampling was conducted in two seasons. The sampling took place in the summer season (between 18.07.2014 and 01.09.2014) when windows were generally open and in the autumn season (between 18.10.2014 and 01.12.2014) when windows were kept mostly closed. Average total PAH concentrations in the summer were 20.3 ± 17.9 ng/m³ and 22.9 ± 28.0 ng/m³ in living room and kitchen, respectively, whereas average total PAH concentrations for living room and kitchen in the autumn were 27.2 ± 20.0 ng/m³ and 21.7 ± 10.5 ng/m³, respectively. Ambient air PAH concentrations in summer and autumn were 10.2 ± 6.0 ng/m³ and 20.5 ± 11.0 ng/m³, respectively. Outdoor ambient air was a particular contamination source when the weather got colder and heating systems were in use. Diagnostic ratios of PAHs were calculated for living room, kitchen and outdoor ambient air and the ratio of lower molecular weight PAHs to higher molecular weight PAHs was calculated to be higher than one. This result indicates that the source of PAHs was mostly petrogenic or originated from vehicles/traffic.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: payan@uludag.edu.tr / Tel: +90 224 294 20 28

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nüfus artışı, sanayileşme ve trafiğin yoğunlaşması gibi antropojenik nedenlerle emisyonların atmosfere verilmesi, atmosferi kirletmekte ve kimyasını değiştirmektedir. Atmosfer, Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar) gibi antropojenik yarı uçucu organik bileşiklerin taşınımı, çökmesi ve çevriminde önemli bir rol oynamaktadır [1]. Çevre ortamında 100'den fazla farklı PAH bileşiği bulunmaktadır. PAH'ların spesifik karakteristikleri, yüksek uçuculukları, mutajen ve kanserojen özellikleri, rüzgar ile uzun mesafelere kolayca taşınabilmeleri çok küçük konsantrasyonlarda da önemli kirletici grubu olmalarını sağlamıştır [2-4].

Kalıcı Organik Kirleticilerin (KOK) iç ve dış mekan hava ortamlarındaki konsantrasyon seviyeleri oldukça önemlidir. Bunun başlıca sebebi KOK'ların çevreye özellikle insan sağlığı üzerine olan olumsuz etkilerinin yapılan çalışmalarla ortaya konulmasıdır [5, 6]. Dış ve iç ortam havası KOK seviyeleri ile ilgili dünyanın çeşitli noktalarında [7, 8] ve Türkiye'nin bazı bölgelerinde [9, 10] yapılan çeşitli çalışmalar olmuş ve KOK seviyeleri belirlenmiştir. KOK sınıfında yer alan ve Stockholm Sözleşmesi kapsamında bulunan KOK'ların iç mekanda belirlenen seviyeleri örnekleme bölgesinin özelliğine bağlı olarak dış mekan konsantrasyonlarından çok daha yüksek seviyelerde ortaya çıkabilmektedir. Zamanlarının büyük çoğunluğunu iç mekan ortamlarında geçiren insanlar için iç mekan havasının teneffüsü yoluyla PAH'lara maruziyet dış mekan ortamı vasıtasıyla maruziyete göre çok daha önemli seviyelere ulaşabilmektedir [11].

KOK'lar ve yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB) hava konsantrasyonlarının belirlenmesinde aktif ve pasif örnekleme teknikleri kullanılmaktadır. Bu örnekleme tekniklerinden ucuz, insan gücü gerektirmeyen ve işletimi kolay bir yöntem olması sebebiyle pasif hava örnekleme (PHÖ'ler) günümüzde daha çok tercih edilmektedir.

Bu çalışma ile Bursa ilinde PAH'ların iç ve dış ortam PAH konsantrasyon seviyeleri belirlenmiştir. Bu kapsamda Bursa ili sınırları içinde kalan 12 adet evin iç ortamından ve aynı zamanda 6 evin de dış ortamından hava numunesi toplanarak PAH'ların mevcut durumlarının tespiti amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşabilmek için belirlenen hedefler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bursa İli'nde iç mekan hava örneklerinde PAH konsantrasyonlarının yaz ve sonbahar mevsimlerinin karşılaştırılması,
- Bursa'da PAH'lar için elde edilecek iç mekan hava konsantrasyon değerlerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması yapılarak mevcut seviyenin ortaya koyulması,
- Tanı oranları hesaplanarak kirletici kaynakları hakkında fikir yürütülmesidir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Örnekleme Noktaları (Sampling Points)

Bu çalışma Bursa ili sınırları içerisinde farklı semtlerde yer alan toplam 12 adet evin iç ortam havasından ve belirlenen evlerin 6 tanesinin de dış ortam havasından örnek alınmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bursa ilini temsil etmesi amacıyla örnekleme noktalarının farklı lokasyonlar ve özelliklerde olmasına dikkat edilmiştir. Evler seçilirken örnekleme noktalarının anayola yakınlık ve uzaklık durumu göz önünde bulundurulmuştur. Örnekleme noktalarının seçim kriterleri arasında sigara kullanımı, ısınma türü ve trafik kaynağı da sayılabilir (Tablo 1). Örnekleme noktaları Şekil 1'de yer alan Bursa haritasında gösterilmektedir. Örnekleme noktaları evin başlıca yaşam alanı olan oturma odası ve mutfağına, yerden yaklaşık 1,5 m yüksekliğe yerleştirilmiştir. Örnekleme noktaları yaklaşık 45 gün süreyle yerleştirildikleri ortamlarda bırakılmıştır. İç ve dış ortam örnekleri yaz ve sonbahar dönemlerinde Mudanya (No:1_{I,D}), Yenibağlar mahallesi (No:2_{I,D}), Altınşehir mahallesi (No:3_{I,D}), Karaman mahallesi (No:4_{I,D}), 100. Yıl mahallesi (No:5_I), Balat (No:6_I), Ataevler mahallesi (No:7_I), Yıldırım (No:8_{I,D}), Dereköy (No:9_{I,D}), Selimiye mahallesi (No:10_I), Cumhuriyet mahallesi (No:11_I) ve Çamlıca mahallesi (No:12_I) noktalarındaki evlerden toplanmıştır. Evlere yerleştirilen örnekleme noktalarına ait örnek fotoğraf Şekil 2'de verilmektedir.

2.2. Örnekleme (Sampling)

Örneklemede pasif örnekleme cihazları kullanılarak iç ve dış ortam hava örnekleri toplanmıştır. Örnekleme materyali olarak poliüretan köpük (PÜK) kullanılmıştır. Pasif örnekleme cihazları, örneklenecek ortama belirli bir süre için yerleştirilir ve örnekleme ortamındaki kirleticiler ile pasif örnekleme cihazındaki örnekleme materyalinin denge konumuna ulaşması için beklenir. Dolayısıyla, pasif örnekleme sayesinde anlık yerine belirli bir zaman aralığındaki kirletici verileri elde edilir. Dış ortam (Şekil 3) ve iç ortam (Şekil 4) pasif hava örnekleme cihazlarının çalışma prensipleri genel olarak aynı olmakla beraber dış ortam hava örnekleme cihazlarının dış etkenlerden korunması gerektiği için iç ortam örnekleme cihazlarından farklı dizayn edilmiştir.

2.3. Kalite Güvenilirliği/Kalite Kontrolü (Quality Assurance / Quality Control)

Bütün örneklere analitik verimini belirleyebilmek için ekstraksiyon işleminden önce naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, phenanthrene-d₁₀, chrysene-d₁₂ ve perylene-d₁₂'den oluşan surrogate standardı ilave edilmiştir. Genelde %50'den küçük ve %120'den büyük olan verimler göz önüne alınmamıştır. Naphthalene-d₈ ve acenaphthene-d₁₀ standartlarına ait verim değerleri kabul edilen verim aralığının altında kaldığı için, bu standartlardan sonuçları hesaplanan NAP, ACT, ACE ve FLN bileşiklerinin değerleri rapor değerlendirilmesine katılmamıştır.

Tablo 1. Örneklenen Evlerin Özellikleri (Description of the houses sampled)

No	Semt/Kat/Yerleşim özelliği	Yola uzaklık	Isınma ve mutfak için kullanılan yakıt türü	Özel durumlar
1 _{i-D}	Mudanya/3/ şehir	Ana yol üzerinde	Doğal gaz/ Doğal gaz	Salon ve mutfak bir arada
2 _{i-D}	Yenibağlar Mah./3/şehir (Müstakil)	Ara yol üzerinde	Doğal gaz/ Doğal gaz	İç ortamda sigara içiliyor
3 _{i-D}	Altınşehir Mah./1/Şehir	Ana yoldan ve trafikten uzak	Doğal gaz/ Doğal gaz	Ekim ayında eve hava temizleme cihazı takıldı. Mutfakta sigara içiliyor.
4 _{i-D}	Karaman Mah./4/ Şehir	Ana yoldan 100 m uzaklıkta, ara yol üzerinde	Doğal gaz/ Doğal gaz	Yemek yapılmıyor
5 _i	100. yıl Mah./11/ şehir	Ara yola 50 m uzaklıkta	Doğal gaz / Elektrik	
6 _i	Balat /2/ şehir	Ana yola 700 m, ara yola 20 m uzaklıkta	Doğal gaz / Elektrik	
7 _i	Ataevler/5/ şehir	Ana yola 150 m uzaklıkta, ara yol üzerinde	Doğal gaz/ Doğal gaz	Mutfak balkonunda sigara içiliyor.
8 _{i-D}	Yıldırım/3/şehir	Ana yola 60 m, ara yola 5 m uzaklıkta	Doğal gaz/ Doğal gaz	
9 _{i-D}	Dereköy (Köy evi-müstakil)	Ana yola 500 m uzaklıkta, ara yol üzerinde	Soba/Tüp	
10 _i	Selimiye Mah./4/şehir	Ana yola 350 m, ara yola 10 m	Doğal gaz/ Doğal gaz	
11 _i	Cumhuriyet Mah./4/şehir	Ana yola 50 m, ara yola 10 m uzaklıkta	Doğal gaz/ Doğal gaz	
12 _i	Çamlıca Mah./1-2/şehir	Ana yola 50 m, ara yola 100 m uzaklıkta	Doğal gaz/ Doğal gaz	

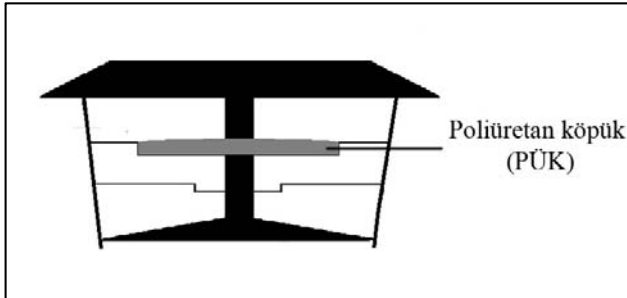
**Şekil 1.** Örnekleme Noktaları (Sampling Points)



Şekil 2. Mutfak ve oturma odasına yerleştirilen pasif örnekleyici (Passive sampler placed in kitchen and living room)



Şekil 3. Dış ortam pasif hava örnekleyicisi (Outdoor passive air sampler)



Şekil 4. İç ortam pasif hava örnekleyicisi (Indoor passive air sampler)

IcdP ve DahA bileşikleri için ise elde edilen analiz sonuçları bulunma limiti (LOD) değerlerinin altında kaldığı için değerlendirmeye alınmamıştır. Bu sebepler ile makaledeki değerlendirmeler 10 PAH türü için yapılmıştır. Tablo 2’de her bir PAH türünün verimlerini hesaplamakta kullanılan surrogate standartları ve verimleri yer almaktadır.

Kullanılan kalibrasyon standardı 16 adet PAH türünü içermektedir. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için 6 ayı konsantrasyon (50, 250, 500, 2500, 5000 ng/mL) seviyeleri için çözeltiler hazırlanmıştır. Örnekler GC/MS’de

verilmeden önce hacim düzeltmeleri için internal standart (PCB107) ilave edilmiştir. GC-MS ölçümlerinde, her gün örnek analizine başlamadan önce altı adet kalibrasyon seviyelerinden ortadaki bir seviye için GC-MS’de okuma yapıp daha önce okunan değerden şaşma olup olmadığı kontrol edilmiştir.

2.4. Örneklerin Analizi (Analysis of Samples)

PÜK diskler 1 gece saf suda bekletilmiş ardından Sokslet ekstraksiyonuyla sırasıyla ACE, ACE ve aseton/hekzan (ACE/HEX) (1:1) karışımı ile birer gün ekstrakte edilmiştir. Temizleme işlemini takiben, PÜK diskler vakumlu desikatöre yerleştirilerek tamamen kuruması sağlanmıştır. PÜK disk alüminyum folyolara sarılarak kilitli buzdolabı poşetlerine konulmuştur. Kirlilikle teması önlenmiş PÜK diskler örnekleme noktalarına götürülene dek derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Örnekleme bölgesine PÜK’ler derin dondurucudan alındığı şekli ile götürülmüştür. Gerek iç gerekse de dış ortam hava örneklerinin ekstraksiyon işleminde klasik yöntem olan sokslet sistemi kullanılmıştır. Örneklerdeki PAH’ların solvent fazına geçirilmesi, sonra konsantrasyon hale getirilmesi ve temizleme sürecindeki işlem verimlilikleri geri kazanım (surrogate) bileşiklerinin kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Toplanan örnekler geri kazanım bileşiklerini içeren standart eklendikten sonra 24 saat aseton:hekzan (1:1) karışımı ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden sonra elde edilen 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 tekrarlandıktan sonra örnek, hekzan içine alınmıştır. Daha sonra hacim yüksek saflıktaki azot gazı ile 2 mL’ye indirilmiş, örnek 3 g silisik asit, 2 g alümina ve 2 g sodyum sülfat içeren bir kolondan geçirilmiştir [12, 13]. Kolon önce 20 ml DCM ardından 20 ml PE ile temizlenmiştir. Kolonun altına 40 ml’lik bir şişe konarak kolona 2 ml’lik örnek ilave edilip ardından 20 ml DCM eklenerek PAH örnekleri toplanmıştır. Daha sonra solvent HEX’a değiştirilerek PAH örneklerinin hacmi 1 ml indirilmiş ve GC-MS ölçümleri için viallere alınmıştır. Örneklemede değerlendirilen PAH türleri: fenantren (PHE), antrasen (ANT), floranten (FL), piren (PY), benzo(a)antrasen (BaA), krisen (CHR), benzo(b)floranten (BbF), benzo(k)floranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-cd)piren (IcdP), benzo(g,h,i)perilen (BghiP)’dir. Örnekler Agilent 7890A model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle dedektörüne sahip kütle spektrofotometresi (MS) ile gerçekleştirilmiştir. Her bir örneğin enjeksiyon hacmi 1 µL olup enjeksiyonlar splitless modda gerçekleştirilmiştir. GC-

Tablo 2. PAH surrogate standardı verimleri (%) (PAH surrogate standard efficiency (%))

Kaynak	naphthalene-d ₈	acenaphthene-d ₁₀	phenanthrene-d ₁₀	chrysene-d ₁₂	perylene-d ₁₂
İç ortam PUF			65±15 (n=33)	79±21 (n=36)	71±23 (n=39)
Dış Ortam PUF			63±7 (n=8)	81±19 (n=9)	79±24 (n=9)

MS'de kapiler kolon (HP5-MS, 30 m×0,32 mm×0,25 µm) kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı 50 °C'de 1 dakika bekleme, 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. Enjektör sıcaklığı 295 °C'de sabit tutulmaktadır. İyon kaynağı ve quadropole sıcaklıkları 300 ve 180 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak, 1,4 mL/dak sabit debide yüksek saflıkta Helyum (He) gazı kullanılmıştır. Kütle spektrofotometresi yüksek hassasiyet için seçilmiş iyon izleme modunda (selected ion monitoring mode, SIM) çalıştırılmıştır.

2.5. Konsantrasyon Değerlerinin Hesaplanması (Calculation of Concentration Values)

Pasif örnekleme ile elde edilen kütle değerlerinden konsantrasyona geçiş aşağıdaki Eş. 1 vasıtası ile hesaplanmıştır [14]:

$$C = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Bu eşitlikte C atmosferik konsantrasyon (ng/m³), m analiz edilen örnekteki PAH kütlesi (ng), V örneklenen hava hacmini (m³) ifade etmektedir. Dış ortam pasif örnekleme ile toplanan numunelere ait konsantrasyon hesaplanırken hava hacmi günlük 6,5 m³ [15], iç ortam pasif örneklemeyle örneklenen hava miktarı günlük 2,5 m³ olarak alınmıştır [16].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

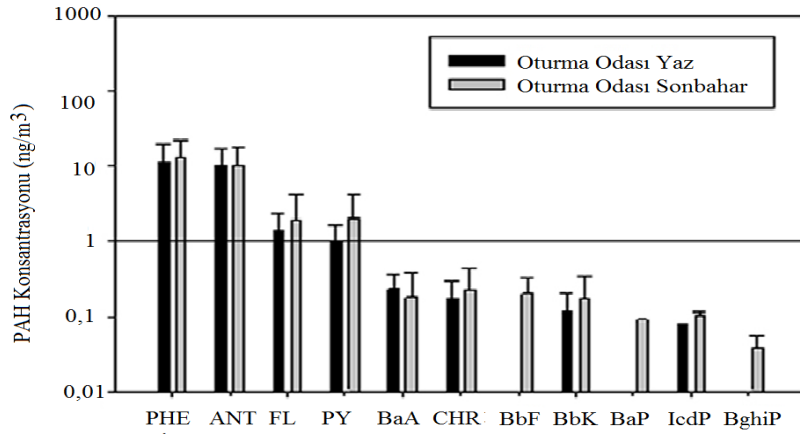
3.1. Oturma Odaları PAH Konsantrasyon Seviyeleri (Living Rooms PAH Concentration Levels)

Çalışma kapsamında evlerin oturma odalarında PAH örnekleme yapılmıştır. Evlerin iç ortamlarında ölçülen PAH konsantrasyonları evlerin konumları (ana yola ve tali yollara yakınlık) ve evlerin özelliklerine (sigara içilip içilmemesi, evin büyüklüğü, evde yaşayanların sayısı, yapının özelliği, mutfakta yapılan işlemler ve ocakta kullanılan yakıt türü vb.) bağlı olarak değişmektedir. Ortalama Σ₁₀PAH konsantrasyonları yaz mevsiminde 20,3±17,9 ng/m³ (9,6-60,6 ng/m³, eşit tür sayılı) sonbahar mevsiminde 27,2±20,0 ng/m³ (6,8-59,9 ng/m³, eşit tür sayılı) değerlerine ulaşmıştır (Şekil 5). Zhu vd. [17], tarafından yapılan çalışmada iç ortamda yaz ve sonbahar döneminde PAH konsantrasyonları ölçülmüş, yaz mevsiminde (29±2 ng/m³) sonbahar mevsiminden (111±6 ng/m³) daha düşük değerler elde edilmiştir. Yaz mevsimi bizim değerlerimize yakın olmasına rağmen, Sonbahar mevsiminde özellikle bizim değerimizden yüksek bir değer elde edilmesi bölgenin iklimsel koşulları (Ülkemize göre biraz daha soğuk olup, hava kirliliği daha yoğun yaşanıyor olabilir) ve evlerin konumlarından kaynaklanabilir. Yaz mevsiminde en yüksek PAH konsantrasyonu olarak 60,6 ng/m³ değeri (No:2i) tespit edilmiştir. Değerin diğer evlere göre yüksek çıkmasının sebebinin evin yol üzerinde olması ve mutfakta sigara içiliyor olmasına bağlanabilir. Sonbahar mevsiminde en

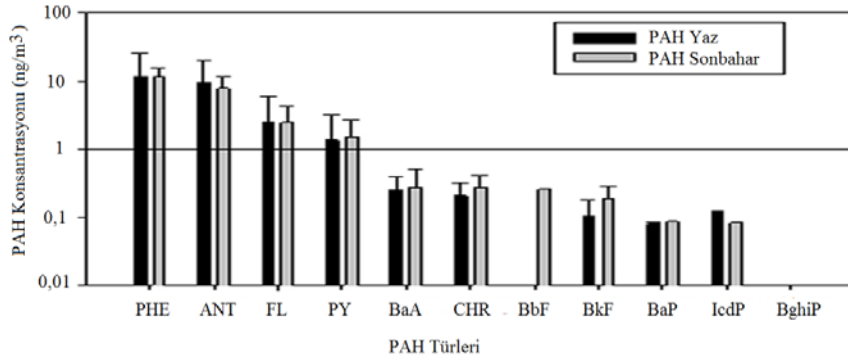
yüksek PAH konsantrasyonu 59,9 ng/m³ değeri ile Dereköy'de (No:9i) bulunan evde ölçülmüştür. Bu evde ısınma amacıyla soba kullanılmakta olup, sobada yakılan odun ve kömür oturma odasındaki PAH konsantrasyonlarının artmasına sebep olmuştur. En düşük PAH konsantrasyonu 6,8 ng/m³ değeri ile mutfakta sigara içilen bir evde (No:3i) tespit edilmiştir. Diğer evlerde sonbahar dönemi konsantrasyonlarında artma gözlenirken, sigara içilen bu evde sonbahar döneminde yaz dönemine göre daha düşük PAH konsantrasyonu ölçülmesi, eve sonbahar döneminde takılan hava temizleme cihazına bağlanabilir. PAH bileşiği molekül ağırlığı düşük (128-178 g/mol) 2-3 halkalılar, orta molekül ağırlığındaki (202-228 g/mol) 4 halkalılar ve yüksek molekül ağırlığındaki 5-6 halkalılar (252-278 g/mol) olarak sınıflandırılmıştır [18, 19]. Yaz ve sonbahar mevsiminde oturma odalarında Şekil 5'den de görüldüğü gibi molekül ağırlığı düşük, uçuculuğu yüksek olan PAH türleri (Naftalin, Asenaftalin, Asenaftan, Floren) tespit edilemezken, orta molekül ağırlığına sahip gaz fazdaki PAH türleri yüksek değerler almıştır. Oturma odalarında yaz ve sonbahar mevsimlerine ait PAH türleri istatistiksel olarak (Mann-Whitney Rank Sum Test) değerlendirilmiş, aralarında kayda değer bir farkın olmadığı tespit edilmiştir (p=0,7). Bazı evlerin konumları ve özellikleri gereği yaz mevsiminde de yüksek konsantrasyonlar tespit edilmiştir. Bu değerler ortalamayı yükseltmiş olup, yaz ile sonbahar mevsimleri arasındaki farkın biraz daha yakınlaşmasına sebep olmuştur.

3.2. Mutfaktaki PAH Konsantrasyon Seviyeleri (PAH Concentration Levels in Kitchen)

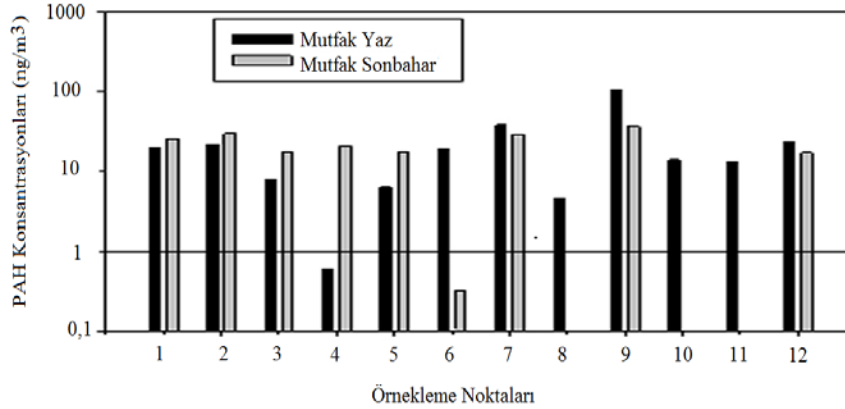
Evlerin oturma odalarının yanı sıra mutfaklarında da PAH ölçümleri yapılmıştır. Yemek pişirmek için iki evin mutfakta elektrik, bir evin mutfakta tüp, diğer evlerin mutfaklarında da doğalgaz kullanılmaktadır. Ortalama Σ₁₀PAH konsantrasyonları yaz mevsiminde 22,9±28,0 ng/m³ (13,2-106,7 ng/m³, eşit tür sayılı), sonbahar mevsiminde 21,7±10,5 ng/m³ (17,2-36,7 ng/m³, eşit tür sayılı) değerleri elde edilmiştir (Şekil 6). Mutfakta yaz ve sonbahar mevsimlerine ait PAH türleri istatistiksel olarak (Mann-Whitney Rank Sum Test) değerlendirilmiş, aralarında önemli bir farkın olmadığı tespit edilmiştir (p=1,0). Yaz mevsiminde Dereköy'de (No:9i) yer alan örnekleme noktasında Phe, Ant, Fl ve Py bileşiklerine ait toplam konsantrasyon değeri (106,78 ng/m³) diğer örnekleme noktalarına ait değerlerin ortalama 7 kat fazlası çıkmıştır. Bu noktaya ait değerlerin bu kadar yüksek olması yaz mevsimine ait ortalama konsantrasyonun yükselmesine yol açmıştır. Bu örnekleme noktası bir köy evi olup, özellikle yazın bahçesinde yer alan odun fırınında çalı çırpı yakılarak köy ekmeği yapılmasının değerleri yükselttiği düşünülmektedir. Yazın kapı ve pencerenin açık olduğu dönemde bahçedeki bu emisyon kaynağı PAH konsantrasyonlarının diğer noktalara göre yüksek olmasına sebep olabilir (Şekil 7). Eğer yaz mevsimi Dereköy (No:9i) örnekleme noktasına ait değerleri göz ardı edersek PAH konsantrasyonu 15,3±10,7 ng/m³ değerine inerek Sonbahar mevsimi değerlerinin altında kalmaktadır.



Şekil 5. Yaz ve Sonbahar mevsimlerinde oturma odalarında ölçülen PAH konsantrasyonları (PAH concentrations measured in living rooms during summer and autumn seasons)



Şekil 6. Yaz ve Sonbahar mevsimlerinde mutfakta ölçülen PAH konsantrasyonları (PAH concentrations measured in kitchen during summer and autumn seasons)



Şekil 7. Örneklem noktalarına ait Yaz ve Sonbahar mevsimi PAH konsantrasyonları (Summer and Autumn PAH concentrations for sampling points)

Ayrıca Sonbahar döneminde 6 nolu evde Phe, Ant, Fl gibi yüksek konsantrasyonda olan türlerin tespit edilememesi belirtilen eve ait konsantrasyon değerinin düşük olmasına sebep olmuştur. Oturma odaları ve mutfakta yapılan iç ortam ölçüm sonuçlarına ait değerler literatür değerleri ile karşılaştırılmış ve aşağıdaki Tablo 3'de verilmiştir. Tablo 3'den gerek aktif gerekse de pasif örnekleme metodlarına göre yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçların bizim yaptığımız çalışma ile uyumlu olduğu görülmektedir.

3.3. Dış Ortam PAH Konsantrasyonları (Outdoor PAH Concentrations)

Evlerin oturma odası ve mutfaklarında iç ortam hava örneklemesine paralel olarak 6 tane evin dış ortamından da dış ortam hava örnekleme yapılmıştır. Dış ortam ortalama Σ_{10} PAH konsantrasyonları yaz mevsiminde $10,2 \pm 6,0$ ng/m³, sonbahar mevsiminde de $20,5 \pm 11,0$ ng/m³ değerlerini almıştır. Albuquerque vd. [21] tarafından Portekiz'de

Tablo 3. İç Ortam PAH değerlerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması (Comparison of Indoor PAH values with literature values)

Bölge	Tarih	PAH Türü	Örnekleme Metodu	Konsantrasyon (ng/m ³)	Referans
Portekiz	2009 Kış	\sum_{18} PAH (Gaz+Partikül)	Aktif Örnekleme (Filtre+PÜK)	66,7±25,4 (Sigara içilen ev) 34,5±16,5 (Sigara içilmeyen ev)	[20]
Kore	2011 Mayıs-Ekim	\sum_{18} PAH (Gaz) \sum_{19} PAH (Gaz)	Aktif Örnekleme (Filtre+PÜK)	47,8 (Çocuk bakım yeri) 39,2 (Terminal bekleme salonu)	[21]
Çin	2006 Nisan ve Temmuz	\sum_{15} PAH	XAD-2 Reçine Aktif Örnekleme (Filtre+PÜK)	24,6 (Alışveriş merkezi) 21,5 (Süpermarket) 17,3 (Otel)	[22]
Meksika İsveç İngiltere	2006 Mart-Nisan	\sum_{13} PAH	Pasif Örnekleme (PÜK)	34,0 (Şehir) 25,0 (Yarı kırsal) 69,0 30,0	[11]
Bursa	2014	\sum_{10} PAH	Pasif Örnekleme (PÜK)	20,3±17,9 Yaz 27,2±20,0 Sonbahar Oturma Odası 22,9±28,0 Yaz 21,7±10,5 Sonbahar Mutfak	Bu Çalışma

yapılan dış hava örneklemede de PAH konsantrasyonlarının sonbahar mevsiminde yaz mevsiminin iki katı bir değer olarak rapor etmişlerdir. Sonbahar mevsiminde havaların soğuması ile birlikte ısınma amaçlı yanmanın başlaması ve atmosferik reaksiyonların yavaşlaması PAH konsantrasyonlarında artışa sebep olmuştur [7].

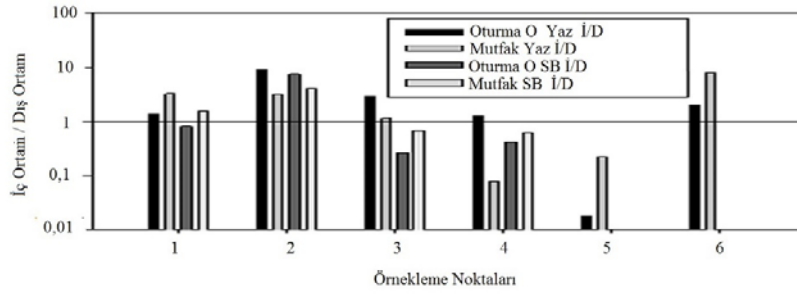
3.4. İç Ortam Ve Dış Ortam PAH Konsantrasyonları Arasındaki İlişki (Relationship Between Indoor and Outdoor PAH Concentrations)

Hava kalitesi yönetiminin en önemli yönlerinden biri kirletici kaynağının belirlenmesidir. İç (İ)-dış (D) ortam konsantrasyonlarının oranları genellikle kirleticilerin kaynağının kabaca belirlenmesinde kullanılmaktadır [17, 23]. İ/D oranı 1'den büyük ise kaynak genellikle iç ortam, 1'den küçük ya da eşit ise dış ortamdır [17, 24]. Bu çalışmada iç ve dış ortam örnekleme paralel olarak yapıldığı evlerin İ/D ortam oranları Şekil 8'de verilmektedir. Altı örnekleme noktasından beş tanesinde yaz mevsiminde oturma odasındaki PAH kaynağı iç ortam (İ/D=1,3-9,0) olarak belirlenirken, sonbahar mevsiminde dört evden üçünün oturma odasındaki PAH kaynağının dış ortam (İ/D=0,3-0,8) olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde yapılan hesaplamalar sonucunda yaz mevsiminde dört tane evin mutfağı için PAH kaynağı iç ortam (İ/D=1,1-8,0) olarak belirlenirken, sonbahar mevsiminde iki evin mutfağında PAH kaynağı dış ortam (İ/D=0,6-0,7), iki evin mutfağında da iç ortam olarak belirlenmiştir (Şekil 8'den de görüldüğü gibi Sonbahar mevsiminde iki eve ait verilerde problem olduğu için sonuçlar kullanılamamıştır). Örnekleme noktaları birbirinden uzakta olup, kirletici kaynağın iç ortam

ya da dış ortam olması evin konumu (yola yakınlık, kirletici kaynaklara yakınlık vb.) ve evin içinde gerçekleşen faaliyetlere ve mevsimlere bağlanabilir. Özellikle sonbahar mevsiminde ısınma amaçlı yakmanın başlaması ile birlikte genellikle kirletici kaynak dış ortam olarak hesaplanmıştır.

3.5. Tanı Oranları (Diagnostic Ratios)

İki ve üç halkalı PAH'ların toplam konsantrasyonunun (Σ DMW) dört ve daha büyük halkalı PAH'ların toplam konsantrasyonuna (Σ YMW) oranı kaynağın yanma ya da petrol kökenli olduğunu açıklamaktadır. Bu durumda Σ DMW/ Σ YMW > 1 ise PAH'ların kaynağı petrol, aksi takdirde kaynak yanmadır diye düşünülebilir [7]. Yapılan çalışmada oturma odası, mutfak ve dış ortam için mevsimsel olarak tanı oranları hesaplanmış ve Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4'e bakıldığında düşük molekül ağırlığına sahip toplam PAH türlerinin, yüksek molekül ağırlığına sahip toplam PAH türlerine oranı 1'in üzerinde çıkmıştır. Bu sonuç PAH'ların kaynağının petrol, yani trafik olduğunu göstermektedir. Evlerden 5 tanesi yol üzerinde, 6 tanesi yola 5-100 m mesafede, 1 tanesi de yola uzak bir bölgede yer almaktadır. Evlerin çoğunluğunun yola yakın olması bulunan sonucu doğrulamaktadır. Fluoranthene (FL)/(Fluoranthene+Pyrene (FL+PY)) oranı değerleri okunan bütün ölçüm noktalarında 0,5'den büyük çıkmıştır. FL/(FL+PY) oranının 0,5'den büyük olması PAH emisyonu kaynağı olarak kömür ve odunun yakıldığına işaret etmektedir [9]. Her ne kadar evlerde ısınma amacıyla doğal gaz kullanılsa da nadir de olsa odun ve kömür kullanımı olmaktadır. Ayrıca odun ve kömür ısınma dışında farklı amaçlar için de (Fırınlarda, evlerin bahçelerinde ekmek yapmak için vb.) kullanılmaktadır.



Şekil 8. İç ortam/dış ortam PAH oranları (Indoor / outdoor PAH rates)

Tablo 4. PAH'ların mevsimsel tanı oranları (Seasonal diagnostic rates of PAHs)

Örneklem Bölgeleri	Yaz			Sonbahar								
	Σ(DMW/YMW)			FL/(FL+PY)			Σ(DMW/YMW)			FL/(FL+PY)		
	O	M	D	O	M	D	O	M	D	O	M	D
1	13,2	26,4	6,3	1,0	0,7	0,7	10,2	15,7	7,5	0,6	0,7	0,6
2	21,6	16,4	5,9	0,6	0,7	0,6	16,6	4,8	1,8	0,6	0,6	0,8
3	16,4	6,0	15,1	0,7	*	0,6	8,6	10,9	5,4	1,0	0,6	0,6
4	5,3	*	4,5	0,7	1,0	0,6	38,5	7,2	6,6	1,0	0,1	0,1
5	*	6,9	*	*	0,5	*	76,4	17,9	*	1,0	0,1	*
6	114,1	10,9	*	1,0	0,7	*	*	*	*	*	*	*
7	53,9	39,0	*	0,7	1,0	*	29,3	17,2	*	0,7	0,7	*
8	*	*	7,9	*	0,7	0,6	*	*	*	*	*	*
9	99,9	16,9	6,8	*	0,7	*	7,5	7,8	*	0,6	0,6	*
10	406,5	17,0	*	1,0	1,0	*	*	*	*	*	*	*
11	*	17,0	*	1,0	0,8	*	*	*	*	*	*	*
12	*	35,3	*	*	*	*	55,7	12,6	*	1,0	0,7	*

*:Ölçülemedi, DMW: Düşük molekül ağırlıklı, YMW: Yüksek molekül ağırlıklı O: Oturma Odası, M:Mutfak, D:Dış ortam

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmada PAH'ların iç ve dış ortam PAH konsantrasyonlarının analizi yaz sezonu (18.07.2014-01.09.2014) ile sonbahar sezonunu (18.10.2014-01.12.2014) kapsamaktadır. Oturma odalarında yaz ve sonbahar mevsimleri arasında kayda değer bir fark olmazken, dış ortamda sonbahar mevsiminde yaz mevsiminden iki kat yüksek PAH konsantrasyonlarına rastlanmıştır. Bunun sebebi sonbahar mevsiminde havaların soğuması ile ısınma amaçlı yakıtların yakılmaya başlaması, okulların açılması ile trafik yoğunluğunun artması ve havaların soğuması ile fotokimyasal reaksiyonların azalmasına bağlanabilir. Bunun aksine mutfakta yapılan ölçümlerde yaz sezonunda sonbahar sezonundan daha yüksek PAH konsantrasyonları tespit edilmiştir. Örneklem noktalarından birinin (No:9) bahçesinde ekmek fırını yer almaktadır. Yaz mevsiminde bahçedeki fırında odun ateşinde ekmek yapılması sonucu oluşan dumanların mutfaka girmesi PAH değerlerinin pik (107 ng/m³) yapmasına sebep olmuştur. Dolayısı ile bu değer yaz sezonu mutfakta ölçülen değerlerin ortalamasını yükseltmiştir. Dış ortam ortalama Σ₁₀PAH konsantrasyonları yaz mevsiminde 10,2±6,0 ng/m³ (6,1-20,7

ng/m³), sonbahar mevsiminde de 20,5±11,0 ng/m³ (7,3-32,8 ng/m³) değerlerini almıştır. Beklendiği üzere sonbahar mevsiminde havaların soğuması ile birlikte PAH konsantrasyonlarında artış söz konusu olmuştur.

İç/dış ortam örnekleme yapıldığı yaz mevsiminde oturma odasındaki PAH kaynağı iç ortam olarak belirlenirken, sonbahar mevsiminde dört evden üçünün oturma odasındaki PAH kaynağının dış ortam olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde yapılan hesaplamalar sonucunda yaz mevsiminde mutfak için PAH kaynağı iç ortam olarak belirlenirken, sonbahar mevsiminde iki evin mutfağında PAH kaynağı dış ortam, iki evin mutfağında da iç ortam olarak belirlenmiştir. Örneklem noktaları birbirinden uzakta olup, kirletici kaynağın iç ortam ya da dış ortam olması evin konumu (yola yakınlık, kirletici kaynaklara yakınlık vb.) ve evin içinde gerçekleşen faaliyetlere ve mevsimlere bağlanabilir.

Yapılan çalışmada oturma odası, mutfak ve dış ortam PAH konsantrasyonları dikkate alınarak mevsimsel olarak tanı oranları hesaplanmıştır. Hesaplama sonucuna göre PAH'ların kaynağının petrol, yani trafik olduğu söylenebilir. Evlerin yoğunluğunun yola yakın olması da bulunan sonucu

desteklemektedir. FL/(FL+PY) oranının bütün ölçüm noktalarında 0,5'den büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç evlerde doğal gazın yanısıra odun ve kömür kullanımının da olduğunu işaret etmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 113Y580 nolu proje tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Hanedar A., İstanbul'da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Atmosferik Konsantrasyonlarının İnsan Sağlığına Muhtemel Toksikitesinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- Eker G., Spatial variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) concentrations in olive grove area soils in Bursa, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 607-616, 2017.
- Esen F., Bursa Atmosferindeki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) gaz/partikül konsantrasyon dağılımları ve kuru çökeltme miktarları, Doktora tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006.
- Gaga E.E., Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara, Doktora tezi, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2004.
- Castro D., Slezakova K., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.D.C., Morais S., Pereira M.D.C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: levels, phase distributions, and health risks, *Atmospheric Environment*, 45, 1799 – 1808, 2011.
- Kim H.H., Lim Y-W., Jeon J-M, Kim T-H, Lee G-W., Lee W-S., Lim J-Y., Shin D.C., ve Yang J-Y., Indoor Exposure and Health Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Public Facilities, Korea, *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 7(2), 72-84, 2013.
- Krugly E., Martuzevicius D., Sidaraviciute R., Ciužas D., Prasauskas T., Kauneliene V., Stasiulaitiene I., Kliucininkas L., Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools, *Atmospheric Environment*, 82, 298-306, 2013.
- Kliucininkas L., Krugly E., Stasiulaitiene I., Radziuniene I., Prasauskas T., Jonusas A., Kauneliene V., Martuzevicius D., Indoor-outdoor levels of size segregated particulate matter and mono/polycyclic aromatic hydrocarbons among urban areas using solid fuels for heating, *Atmospheric Environment*, 97, 83-93, 2014.
- Evci Y.M., Esen F., Tasdemir Y., Monitoring of Long-term Outdoor Concentrations of PAHs with Passive Air Samplers and Comparison with Meteorological Data, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 71, 246-256, 2016.
- Kuzu S.L., Saral A., Demir S., Coltu H., Can M., Beyaz T., Estimation of atmospheric PCB releases from industrial facilities in Turkey, *Atmospheric Pollution Research*, 4, 420-426, 2013.
- Bohlin P., Jones K.C., Tovalin H., Strandberg B., Observation on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers, *Atmospheric Environment*, 42, 7234-7241, 2008.
- Esen F., Cindoruk S.S. Tasdemir Y., Ambient concentrations and gas/particle partitioning of PAHs in an urban site in Turkey, *Environmental Forensics*, 7, 303-312, 2006.
- Tasdemir Y., Esen F., Urban Air PAHs: Concentrations, Temporal Changes and Gas/Particle Partitioning at a Trafficked Site in Turkey, *Atmospheric Research*, 84, 1-12, 2007.
- Kayıkcı G., Bursa'da iç ve dış mekan hava örneklerinde poliaromatik hidrokarbonların (PAHs) incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2017.
- Kurt- Karakuş, yayınlanmamış veri, TÜBİTAK 112Y004, 2012.
- Wilford B.H., Harner T., Zhu J., Shoeib M., Jones K.C., Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure, *Environmental Science and Technology*, 38, 5312-5318, 2004.
- Zhu Y., Yang L., Meng C., Yuan Q., Yan C., Dong C., Sui X., Yao Y., Yang F., Lu Y., Wang W., Indoor/outdoor relationships and diurnal/nocturnal variations in water-soluble ion and PAH concentrations in the atmospheric PM_{2.5} of a business office area in Jinan, a heavily polluted city in China, *Atmospheric Research*, 153, 276–285, 2015.
- Tao S., Cao J., Wang W., Zhao J., Wang W., Wang Z., Cao H., Xing B., A passive sampler with improved performance for collecting gaseous and particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons in air, *Environmental Science and Technology*, 43, 4124-4129, 2009.
- Melymuk L., Robson M., Helm P.A., Diamond M.L., Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air, *Atmospheric Environment*, 45, 1867-1875, 2011.
- Lu H., Zhu L. Z., and Chen S. G., Pollution level, phase distribution and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air at public places of Hangzhou, China, *Environmental Pollution*, 152(3), 569-575, 2008.
- Albuquerque M., Coutinho M., Borrego C., Long-term monitoring and seasonal analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measured over a decade in the ambient air of Porto, Portugal, *Science of the Total Environment*, 543, 439–448, 2016.

22. Duan J.C., Bi X.H., Tan J.H., Sheng G.Y., Fu J.M., Seasonal variation on size distribution and concentration of PAHs in Guangzhou City, China, *Chemosphere*, 67, 614–622, 2007.
23. Wang Y., Zhuang G., Zhang X., Huang K., Xu C., Tang A., An Z., The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai, *Atmospheric Environment*, 40, 2935–2952, 2006.
24. Romagnoli P., Balducci C., Perilli M., Gherardi M., Gordiani A., Gariazzo C., Indoor PAHs at schools, homes and offices in Rome, Italy, *Atmospheric Environment*, 92, 51-59, 2014.

