

**BURSA ATMOSFERİ'NDEKİ POLİAROMATİK
HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) SEVİYELERİ VE
ÇÖKELME MEKANİZMALARI**

Aşkın BİRGÜL



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BURSA ATMOSFERİ'NDEKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN
(PAH'LARIN) SEVİYELERİ VE ÇÖKELME MEKANİZMALARI**

Aşkın BİRGÜL

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALİ

BURSA-2013
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Aşkın BİRGÜL tarafından hazırlanan "Bursa Atmosferi'ndeki Poliaromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Seviyeleri ve Çökelme Mekanizmaları" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Başkan : Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
Uludağ Üniversitesi
Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Cevdet DEMİR
Uludağ Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Kadir ALP
İstanbul Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK
Uludağ Üniversitesi
Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatma ESEN
Uludağ Üniversitesi
Mühendislik Mimarlık Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN
Enstitü Müdürü
11/02/2013

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/01/2013

Aşkın BİRGÜL

ÖZET

Doktora Tezi

BURSA ATMOSFERİ'NDEKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) SEVİYELERİ VE ÇÖKELME MEKANİZMALARI

Aşkın BİRGÜL

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmada, Bursa İli'ndeki dört farklı örnekleme bölgesinden (Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK), Yavuzselim (YS), TÜBİTAK BUTAL (TB) ve Mudanya) alınan dış ortam hava örneklerinde PAH'ların konsantrasyonları, kuru çökeltme, ıslak çökeltme ve toplam çökeltme akı değerleri belirlenmiştir. Örnekleme dört mevsimi yansıması bakımından Haziran 2008-Haziran 2009 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon örnekleri yüksek hacimli hava örnekleme cihazı (YHHÖ), akı örnekleri ise su yüzeyi örnekleme cihazı (SYÖ), ıslak kuru çökeltme örnekleme cihazı (İKÇÖ) ve toplam çökeltme örnekleme cihazı (TÇÖ) kullanılarak toplanmıştır.

Ortalama toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyonları UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgelerinde sırasıyla 28±49, 184±276, 131±131 ve 73±108 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen değerler literatürde benzer bölgeler için elde edilen değerlerle uyumluluk göstermektedir. UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgelerinde tespit edilen toplam PAH konsantrasyon değerlerinin sırasıyla %68, %78, %86 ve %73'ünün gaz fazda olduğu belirlenmiştir. Moleküler ağırlığı az olan PAH türleri gaz fazda daha yoğun olarak bulunurken, moleküler ağırlığı fazla olan türler partikül fazda bulunmaktadır.

UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgelerinde PAH bileşiklerinin SYÖ ile tespit edilen ortalama toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değerleri sırasıyla 3992±2706, 7777±4516, 5867±3610 ve 4498±3702 ng/m²-gün olarak belirlenmiştir. Kuru çökeltme akı değerlerinin çözünmüş fazda partikül faza oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Akı ve konsantrasyon değerleri kullanılarak PAH'lar için partikül fazda hesaplanan kuru çökeltme hız değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 0,91±1,17, 2,26±0,94, 1,18±0,98, 1,23±1,18 cm/s iken kütle transfer katsayısı (KTK) değerleri ise sırasıyla 0,95±0,91, 1,53±1,20, 1,39±0,98, 1,60±1,29 cm/s olarak bulunmuştur. TÇÖ ile tespit edilen toplam çökeltme akı değerleri UÜK örnekleme bölgesinde 525±1090 ng/m²-gün iken YS örnekleme bölgesinde 2213±2921 ng/m²-gün olarak bulunmuştur. Bulunan değerler literatür değerleri ile örtüşmektedir.

Toplanan örneklerde tespit edilen ortalama toplam (partikül+çözünmüş) yağmursuyu PAH konsantrasyon değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 552±600, 1347±1308, 859±612 ve 693±733 ng/L olarak tespit edilirken ortalama toplam ıslak çökeltme akı değerleri (partikül+çözünmüş) ise sırasıyla 5700±5990, 41360±34575, 22439±19598, 44469±54412 ng/m²-gün olarak tespit edilmiştir. Yağmursuyu konsantrasyonu ve ıslak çökeltme akı değerlerinde, partikül faz değerlerinin çözünmüş faz değerlerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

PAH bileşiklerinin yıkanma oranları UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için partikül fazda $4,11 \times 10^5 \pm 2,86 \times 10^5$, $9,49 \times 10^5 \pm 11,0 \times 10^5$, $8,52 \times 10^5 \pm 10,9 \times 10^5$, $3,29 \times 10^5 \pm 3,45 \times 10^5$, çözünmüş faz yıkanma oranı ise $8,15 \times 10^5 \pm 10,09 \times 10^5$, $4,05 \times 10^5 \pm 4,47 \times 10^5$, $8,97 \times 10^5 \pm 11,3 \times 10^5$, $5,22 \times 10^5 \pm 4,30 \times 10^5$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerler literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: PAH, konsantrasyon, kuru çökeltme akısı, toplam çökeltme akısı, yağmursuyu konsantrasyonu, ıslak çökeltme akısı, kuru çökeltme hızı, yıkanma oranı

2013, xviii+284 sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

DEPOSITION MECHANISMS and LEVELS of POLYAROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) in BURSA ATMOSPHERE

Aşkın BİRĞÜL

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Yücel TAŞDEMİR

In this study, ambient air PAH concentrations, dry deposition, wet deposition and bulk deposition fluxes were determined in the air samples taken from four different sites in Bursa (The Uludag University Campus (UUC), Yavuzselim (YS), TÜBİTAK BUTAL (TB) and Mudanya). Sampling campaign was carried out between June 2008 and June 2009 to emphasize the seasonal variation. Air samples were collected with high volume air sampler (HVAS) while deposition fluxes were collected with water surface sampler (WSS), wet and dry deposition sampler (WDDS) and bulk deposition sampler (BDS).

The average total PAH concentration values of the UUC, YS, TB and Mudanya sampling sites were determined to be 28 ± 49 , 184 ± 276 , 131 ± 131 and 73 ± 108 ng/m³, respectively. The values measured in the present study were within the range of previously reported values in the literature. Total concentration values of PAH compounds were 68%, 78%, 86% and 73% in the gas phase at the UUC, YS, TB and Mudanya sampling sites, respectively. Low molecular weight PAH compounds were primarily in the gas phase while high molecular weight PAHs were mainly found in the particulate phase.

Average total dry deposition fluxes of PAHs were determined with the WSS and the average values were 3992 ± 2706 , 7777 ± 4516 , 5867 ± 3610 and 4498 ± 3702 ng/m²-day for the UUC, YS, TB and Mudanya sampling sites, respectively. Dissolved phase dry deposition fluxes of PAHs were determined higher than the gas phase fluxes. Dry deposition velocities of PAHs were calculated using of atmospheric concentration and flux values and in the particle phase values were $0,91\pm 1,17$, $2,26\pm 0,94$, $1,18\pm 0,98$, $1,23\pm 1,18$ cm/s while the mass transfer coefficient (MTC) of PAHs were $0,95\pm 0,91$, $1,53\pm 1,20$, $1,39\pm 0,98$, $1,60\pm 1,29$ cm/s for the UUC, YS, TB and Mudanya sampling sites, respectively. Bulk deposition fluxes of PAHs were determined with the BDS and the average values were 525 ± 1090 ng/m²-day and 2213 ± 2921 ng/m²-day for the UUC and the YS sampling site. Obtained results were in good agreement with literature values.

The average total rainwater PAH concentration values, measured with the WDDS were, 552 ± 600 , 1347 ± 1308 , 859 ± 612 and 693 ± 733 ng/L for the UUC, YS, TB and Mudanya sampling sites, respectively. While the average wet deposition flux of PAHs were determined 5700 ± 5990 , 41360 ± 34575 , 22439 ± 19598 , 44469 ± 54412 ng/m²-day for the UUC, YS, TB and Mudanya sampling sites, respectively. Rainwater concentration and wet deposition fluxes of PAH compounds were found to be higher in the particle phase than the dissolved phase.

Average washout ratios of PAH compounds were determined as $4,11\times 10^5\pm 2,86\times 10^5$, $9,49\times 10^5\pm 11,0\times 10^5$, $8,52\times 10^5\pm 10,9\times 10^5$, $3,29\times 10^5\pm 3,45\times 10^5$ and $8,15\times 10^5\pm 10,09\times 10^5$, $4,05\times 10^5\pm 4,47\times 10^5$, $8,97\times 10^5\pm 11,3\times 10^5$, $5,22\times 10^5\pm 4,30\times 10^5$ for the dissolved and particle phases at the UUC, YS, TB and Mudanya sampling sites, respectively. Obtained results were shown similarity with the previously reported values in the literature.

Key words: PAH, concentration, dry deposition flux, bulk deposition flux, rainwater concentration, wet deposition flux, dry deposition velocity, washout ratio

2013, xviii+284 pages

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının gerçekleştirilmesi sırasında bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, her zaman destek olan ve her konuda anlayışla yaklaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e

Tez izlemelerimde beni ilgi ile dinleyerek bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım, Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU'na, Prof. Dr. Cevdet DEMİR'e, Doç. Dr. Seval K. AKAL SOLMAZ'a ve Doç. Dr. S.Sıddık CİNDORUK'a

Çalışma süresince karşılaştığım sorunların çözümünde bana her zaman destek olan değerli hocalarım Doç. Dr. Güray SALİHOĞLU'na, Doç. Dr. Taner YONAR'a, Yrd. Doç. Dr. Fatma ESEN'e ve Öğr. Gör. Dr. Kamil SALİHOĞLU'na

Numunelerin toplanması ve deneysel çalışmaların yürütülmesi sırasındaki katkılarından dolayı Çevre Yük. Müh. Manolya GÜNİNDİ KANDEMİR'e, Çevre Müh. Aslan KARADEMİR'e

Çalışma sırasında benden desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Gizem KARACA ve Arş. Gör. Özge SİVRİOĞLU'na

Tez çalışmama maddi destek sağlayan, TÜBİTAK ve Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na, örnekleme için örnekleyicilerin kurulmasına izin veren, TÜBİTAK BUTAL (Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı) yetkililerine, Uludağ Üniversitesi Mudanya Güzel Sanatlar Fakültesi Dekanlığı'na, Ebrar Tekstil sahiplerine

Tez çalışmam kapsamında yurt dışında araştırma ve inceleme yapmama olanak sağlayan doktora araştırma bursundan yararlandığım Yükseköğretim Kurulu'na

Yurtdışı çalışmalarında bilgi ve tecrübesiyle bana yardımcı olan laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan Lancaster Üniversitesi Çevre Merkezi Direktörü Prof. Kevin C. JONES'a, Dr. Andy SWEETMAN'a, yurtdışında deneysel çalışmaları beraber sürdürdüğümüz, bana her türlü konuda destek olan Dr. Athanasios KATSOGİANNİS'e

Bu günlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi her konuda benden desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olduklarını bildiğim babam Hüsamettin BİRGÜL'e, annem Ayşe BİRGÜL'e ve kardeşim Bahar BİRGÜL'e

Bu çalışmanın ortaya çıkmasında yardımcı olup, adını hatırlayamadığım herkese en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aşkın BİRGÜL
11/02/2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1. PAH'ların Oluşumu	4
2.2. PAH'ların Kaynakları	5
2.3. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.4. PAH'ların Sağlık Etkileri	9
2.5. PAH'ların Atmosferik Reaksiyonları	11
2.6. PAH'ların Atmosferik Konsantrasyonları	12
2.7. PAH'ların Gaz Partikül Dağılımları	13
2.8. PAH'ların Kuru, Islak ve Toplam Çökelmeleri	16
2.8.1. Kuru Çökeltme ve Hava-Su Arakesitindeki Geçişler	17
2.8.2. Islak Çökeltme	19
2.8.3. Toplam Çökeltme	20
3. MATERYAL ve METOT	22
3.1. Örnekleme Programı	22
3.2. Örnekleme Noktaları	22
3.3. Örnekleme Örnekleyicileri	28
3.3.1. Yüksek Hacimli Hava Örnekleme Örnekleyicisi (YHHÖ)	28
3.3.2. Su Yüzeyi Örnekleme Örnekleyicisi (SYÖ)	29
3.3.3. Islak Kuru Çökeltme Örnekleme Örnekleyicisi (IKÇÖ)	30
3.3.4. Toplam Çökeltme Örnekleme Örnekleyicisi (TÇÖ)	32
3.4. Meteorolojik Veriler	33
3.5. Örneklerin Hazırlanması	39
3.5.1. Cam Malzemeler	39
3.5.2. Cam Elyaf Filtre, Sodyum Sülfat, Silisik Asit ve Alüminyum Oksit	39
3.5.3. PUF Kartuşları ve XAD-2 Reçine	40
3.6. Ekstraksiyon ve Temizleme	40
3.6.1. YHHÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu	40
3.6.2. SYÖ ve IKÇÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu	41
3.6.3. TÇÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu	41
3.7. Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi	42
3.8. Fraksiyonlarına Ayırma	42
3.9. PAH'ların Analizi	43
3.10. Kalite Güvenirlik/ Kalite Kontrol	44
3.11. Hesaplamalar	45
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	48
4.1. Uludağ Üniversitesi Kampusu Örnekleme Bölgesi	48
4.1.1. Atmosferik PAH'lar	48
4.1.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri	48

4.1.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri	59
4.1.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları	61
4.1.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)	65
4.1.2. PAH'ların Kuru Çökmesi	69
4.1.2.1. Akı Seviyeleri	69
4.1.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)	69
4.1.2.1.2. Islak Kuru Çökme Örnekleyicisi (İKÇÖ)	81
4.1.2.2. Kuru Çökme Hızları	84
4.1.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)	88
4.1.3. PAH'ların Islak Çökmesi	91
4.1.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları	91
4.1.3.2. Akı Seviyeleri	97
4.1.3.3. Yıkanma Oranları	102
4.1.4. PAH'ların Toplam Çökmesi	106
4.1.4.1. Akı Seviyeleri	106
4.1.4.2. Çökme Hızları	111
4.2. Yavuzselim Örnekleme Bölgesi	113
4.2.1. Atmosferik PAH'lar	113
4.2.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri	113
4.2.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri	122
4.2.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları	123
4.2.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)	127
4.2.2. PAH'ların Kuru Çökmesi	130
4.2.2.1. Akı Seviyeleri	130
4.2.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)	130
4.2.2.1.2. Islak Kuru Çökme Örnekleyicisi (İKÇÖ)	138
4.2.2.2. Kuru Çökme Hızları	141
4.2.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)	144
4.2.3. PAH'ların Islak Çökmesi	148
4.2.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları	148
4.2.3.2. Akı Seviyeleri	153
4.2.3.3. Yıkanma Oranları	158
4.2.4. PAH'ların Toplam Çökmesi	161
4.2.4.1. Akı Seviyeleri	161
4.2.4.2. Çökme Hızları	165
4.3. TÜBİTAK BUTAL Örnekleme Bölgesi	167
4.3.1. Atmosferik PAH'lar	167
4.3.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri	167
4.3.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri	177
4.3.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları	178
4.3.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)	182
4.3.2. PAH'ların Kuru Çökmesi	185
4.3.2.1. Akı Seviyeleri	185
4.3.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)	185
4.3.2.1.2. Islak Kuru Çökme Örnekleyicisi (İKÇÖ)	193
4.3.2.2. Kuru Çökme Hızları	196
4.3.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)	199
4.3.3. PAH'ların Islak Çökmesi	202

4.3.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları	202
4.3.3.2. Akı Seviyeleri	208
4.3.3.3. Yıkanma Oranları	213
4.4. Mudanya Örnekleme Bölgesi	216
4.4.1. Atmosferik PAH'lar	216
4.4.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri	216
4.4.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri	225
4.4.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları	227
4.4.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)	231
4.4.2. PAH'ların Kuru Çökmesi	233
4.4.2.1. Akı Seviyeleri	233
4.4.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleycisi (SYÖ)	233
4.4.2.1.2. Islak Kuru Çökme Örnekleycisi (İKÇÖ)	241
4.4.2.2. Kuru Çökme Hızları	243
4.4.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)	246
4.4.3. PAH'ların Islak Çökmesi	249
4.4.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları	249
4.4.3.2. Akı Seviyeleri	254
4.4.3.3. Yıkanma Oranları	258
5. SONUÇLAR	261
KAYNAKLAR	268
ÖZGEÇMİŞ	282

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
Ace	Asenaften (Acenaphthene)
Acy	Asenaftalen (Acenaphthylene)
a _{AC}	aktif karbonun yüzey alanı
a _{EC}	Elementel karbonun spesifik yüzey alanı
A	Alan
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit (Alümina)
Ant	Antrasen (Anthracene)
ACE/HEX	Aseton/hekzan
B	Batı
BGB	Batı güney batı
BKB	Batı kuzey batı
BaA	Benz(a)anthracene
BaP	Benzo(a)pyrene
BbF	Benzo(b)fluoranthene
BghiP	Benzo(g,h,i)perilen (Benzo(g,h,i)perylene)
BkF	Benzo(k)floranten (Benzo(k)fluoranthene)
b _r	P_L^0 -K _p grafiğindeki doğruyu kestiği nokta
C	Konsantrasyon
°C	Santigrat derece
°C/dak	Santrigrat/dakika
C _A	Yarı uçucu bileşiklerin havadaki konsantrasyonu
C _{A,G}	Yarı uçucu organik bileşiklerin hava içersisindeki gaz faz konsantrasyonunu
C _{A,P}	Yarı uçucu organik bileşiklerin hava içersisindeki partikül konsantrasyonunu
C _g	Gaz faz konsantrasyonu
Chr	Krisen (Chrysene)
cm	Santimetre
cm ³	Santimetre küp
cm/s	Santimetre/saniye
C _p	Partikül faz konsantrasyonu
C _R	Yarı uçucu bileşiklerin yağmur içersisindeki konsantrasyonu
C _{R,D}	Yarı uçucu organik bileşiklerin yağmur içindeki çözülmüş faz partikül konsantrasyonu
C _{R,P}	Yarı uçucu organik bileşiklerin yağmurdaki partikül konsantrasyonu
C ₁₀ H ₈	Naphthalene
C ₂₄ H ₁₂	Koronen (Coronene)
dak	Dakika
dev/dak	Devir/dakika
DahA	Dibenz(a,h)antrasen (Dibenz(a,h)anthracene)
DCM	Diklorometan
DCM/PE	Diklorometan/petrol eteri

D	Doğu
DGD	Doğu gÜney doğu
DKD	Doğu kuzey doğu
F	Çökeltme akısı
FIt	Floranten (Fluoranthene)
Flu	Floren (Fluorene)
f _{OM}	Partikül madde üzerindeki organik madde fraksiyonu
G	GÜney
GB	GÜney batı
GD	GÜney doğu
GGB	GÜney gÜney batı
gr	Gram
H'	Boyutsuz Henry sabiti
H _a	Henry sabiti
He	Helyum
H ₄ SiO ₄	Silisik asit (Silika)
IcdP	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene
K	Kuzey
°K	Kelvin
KB	Kuzey batı
KD	Kuzey doğu
kg	Kilogram
KKB	Kuzey kuzey batı
KKD	Kuzey kuzey doğu
km	Kilometre
K _{OA}	Oktanöl-Hava dağılım katsayısı
K _{OW}	Oktanöl/su dağılım katsayısı
K _p	Gaz Partikül Dağılım Katsayısı
K _{SA}	İs-Hava dağılım katsayısı
K _{SW}	İs-Su dağılım katsayısı
L	Litre
log	Logaritma
m	Eğim
m	Metre
m	Örnek kütlesi
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
MeOH	Metanol
µg	Mikrogram
µg/m ² -gün	Mikrogram/metrekare-gün
µg/m ³	Mikrogram/metreküp
µg/mL	Mikrogram/mililitre
µL	Mikrolitre
mL	Mililitre
mL/dak	Mililitre/dakika
mm	Milimetre
M _{OCT}	Oktanölün moleküler ağırlığı
M _{OM}	Organik maddenin moleküler ağırlığı

m_r	P_L^0 - K_p grafiğinin eğim değeri
Nap	Naftalen (Naphthalene)
ng	Nanogram
ng/L	Nanogram/litre
ng/m ² -gün	Nanogram/metre-kare-gün
ng/m ³	Nanogram/metre-küp
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
NO ₃	Nitrat
NO ₂	Nitrit
OH·	Hidroksil Radikali
Phe	Fenantren (Phenanthrene)
pg	Pikogram
Pyr	Pyrene
R	Evrensel gaz sabiti
s	Saniye
T	Sıcaklık
U	Rüzgar hızı
P	Kısmi basınç
P _a	Havanın kısmi basıncı
P_L^0	Aşırı soğutulmuş sıvının buhar basıncı
V	Hava hacmi
V _d	Kuru Çökelme hızı
WD	Hakim rüzgar yönü
W _G	Gaz faz yıkanma oranı
W _P	Partikül faz yıkanma oranı
W _T	Toplam yıkanma oranı
X _w	Sudaki mol fraksiyonu
ρ _{OC}	Oktanolin yoğunluğu
γ _{OC}	Oktanolin içinde absorblanan partiküllerin organik maddeleri ile ilişkili aktivite katsayısı
γ _{OM}	Örneklenen partiküllerin organik maddeleri ile ilişkili aktivite katsayısı
Σ	Toplam
>	Büyüktür
<	Küçüktür
'	Dakika
"	Saniye
°	Derece
φ	Yarı uçucu bileşiklerin partiküller ile ilişkili fraksiyonu

Kısaltmalar	Açıklama
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ATSDR	Amerikan Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
BL	Belirlenme limiti (LOD, Limit of Detection)
BUTAL	Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
EC	Elementel Karbon
EPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı
GC-FID	Gaz kromatografi alev iyonizasyon detektörü
GC-MS	Gaz kromatografi kütle spektrofotometresi
Hacim düzeltme standardı	Internal standart
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografi
İKÇÖ	Islak kuru çökeltme örnekleyicisi
KTK	Kütle transfer katsayısı
MA	Moleküler Ağırlık
Maks	Maksimum
Min	Minimum
MLR	Çoklu regresyon analizi
Ort	Ortalama
OSB	Organize Sanayi Bölgesi
PAH	Poliaromatik hidrokarbon
PUF	Poliüretan köpük
PVC	Polivinil Klorür
SIM	Seçilmiş iyon izleme modu
SPSS	İstatistiksel yazılım
SYÖ	Su yüzeyi örnekleyicisi
TB	TÜBİTAK BUTAL
TBA	Temel bileşen analizi (PCA, Principal Component Analysis)
TÇÖ	Toplam çökeltme örnekleyicisi
TSP	Toplam askıda partikül
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UOB	Uçucu organik bileşik
UÜK	Uludağ Üniversitesi Kampusu
Verim izleme standardı	Surrogate standart
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XAD-2 Reçine	Reçine
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyicisi
YS	Yavuzselim
YUOB	Yarı uçucu organik bileşik

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Etan ile başlayan PAH'ların pirosetezi	4
Şekil 2.2. PAH'ların yapıları ve numaralandırılması	8
Şekil 2.3. Atmosferik çökme prosesleri	21
Şekil 3.1. UUK örnekleme noktası	23
Şekil 3.2. TUBİTAK BUTAL Örnekleme Noktası	24
Şekil 3.3. YS örnekleme noktası	25
Şekil 3.4. Mudanya örnekleme noktası	26
Şekil 3.5. Atmosferik örneklerin toplandığı örnekleme noktaları	27
Şekil 3.6. Yüksek Hacimli Hava Örnekleme Noktası (YHHÖ)	28
Şekil 3.7. YHHÖ'de kullanılan Puf Kartuş ve cam elyaf filtre	29
Şekil 3.8. Su Yüzeyi Örnekleme Noktası (SYÖ)	30
Şekil 3.9. Islak Kuru Çökme Örnekleme Noktası (IKÇÖ)	32
Şekil 3.10. Toplam Çökme Örnekleme Noktası (TÇÖ)	33
Şekil 3.11. Temizleme Kolonu	43
Şekil 4.1. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları	49
Şekil 4.2. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	50
Şekil 4.3. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi	51
Şekil 4.4. Gaz-partikül PAH konsantrasyonlarının gece ve gündüz periyotlarına göre dağılımı	52
Şekil 4.5. Gece ve gündüz periyotlarına göre PAH türlerinin faz dağılımı	53
Şekil 4.6. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	54
Şekil 4.7. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi	55
Şekil 4.8. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları	58
Şekil 4.9. Clausius-Clapeyron uygulaması	60
Şekil 4.10. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri	61
Şekil 4.11. $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri	63
Şekil 4.12. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt)}$ değerlerinin regresyonu	64
Şekil 4.13. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt+Is)}$ değerlerinin regresyonu	64
Şekil 4.14. PAH türlerinin TBA dağılımları	68
Şekil 4.15. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değerleri	69
Şekil 4.16. PAH'ların kuru çökme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları	70
Şekil 4.17. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	72
Şekil 4.18. Gece ve gündüz periyotlarında ölçülen partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	73
Şekil 4.19. PAH türlerine ait kuru çökme akı değerlerinin gece ve gündüz periyotlarındaki partikül ve çözünmüş faz dağılımı	74
Şekil 4.20. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	76
Şekil 4.21. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akılarının mevsimsel değişimi	77

Şekil 4.22. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları	78
Şekil 4.23. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı	79
Şekil 4.24. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökeltme akı seviyeleri	82
Şekil 4.25. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökeltme hız değerleri	83
Şekil 4.26. PAH türlerine ait kuru çökeltme hız değerleri	85
Şekil 4.27. Kuru çökeltme hızlarının mevsimsel değişimi	86
Şekil 4.28. PAH türlerine göre kuru çökeltme hız değerlerinin mevsimsel değişimi	87
Şekil 4.29. PAH türleri için ölçülen ortalama KTK değerleri	88
Şekil 4.30. KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	89
Şekil 4.31. PAH türlerine ait KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	90
Şekil 4.32. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları	92
Şekil 4.33. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	93
Şekil 4.34. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	94
Şekil 4.35. PAH bileşiklerinin ıslak çökeltme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları	98
Şekil 4.36. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	99
Şekil 4.37. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	100
Şekil 4.38. ıslak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz dağılımı	101
Şekil 4.39. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları	103
Şekil 4.40. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi	105
Şekil 4.41. Toplam çökeltme akılarının zamana bağlı değişimi	107
Şekil 4.42. Toplam çökeltme akılarının PAH türlerine göre değişimi	107
Şekil 4.43. Yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen toplam çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre değişimi	108
Şekil 4.44. PAH'ların toplam çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	110
Şekil 4.45. TÇÖ ile tespit edilen kuru çökeltme hız değerleri	112
Şekil 4.46. TÇÖ ile yağışlı ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen çökeltme hız değerleri	113
Şekil 4.47. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları	114
Şekil 4.48. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	115
Şekil 4.49. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi	116
Şekil 4.50. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	117
Şekil 4.51. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi	118
Şekil 4.52. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları	120
Şekil 4.53. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda PAH türlerinin gaz ve partikül faz dağılımı	121
Şekil 4.54. Clausius-Clapeyron uygulaması	123

Şekil 4.55. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri	124
Şekil 4.56. $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri	125
Şekil 4.57. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt)}$ değerlerinin regresyonu	126
Şekil 4.58. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt+Is)}$ değerlerinin regresyonu	127
Şekil 4.59. PAH türlerinin TBA dağılımları	129
Şekil 4.60. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değerleri	130
Şekil 4.61. PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları	132
Şekil 4.62. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	133
Şekil 4.63. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	134
Şekil 4.64. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının mevsimsel değişimi	135
Şekil 4.65. Isınma olan ve ısınma olmayan sezondaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları	136
Şekil 4.66. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı	137
Şekil 4.67. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökeltme akı seviyeleri	139
Şekil 4.68. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökeltme hız değerleri	140
Şekil 4.69. PAH türlerine ait kuru çökeltme hız değerleri	142
Şekil 4.70. Kuru çökeltme hızlarının mevsimsel değişimi	143
Şekil 4.71. PAH türlerine göre kuru çökeltme hız değerlerinin mevsimsel değişimi	144
Şekil 4.72. PAH türleri için ölçülen ortalama KTK değerleri	145
Şekil 4.73. KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	146
Şekil 4.74. PAH türlerine göre KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	147
Şekil 4.75. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları	148
Şekil 4.76. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	149
Şekil 4.77. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	150
Şekil 4.78. PAH bileşiklerinin ıslak çökeltme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları	154
Şekil 4.79. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	155
Şekil 4.80. YS örnekleme bölgesinde partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	156
Şekil 4.81. Islak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz dağılımı	157
Şekil 4.82. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları	159
Şekil 4.83. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi	160
Şekil 4.84. Toplam çökeltme akılarının zamana bağlı değişimi	162
Şekil 4.85. Toplam çökeltme akılarının PAH türlerine göre değişimi	162
Şekil 4.86. Yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen toplam çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre değişimi	163
Şekil 4.87. PAH'ların toplam çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	164
Şekil 4.88. TÇÖ ile tespit edilen kuru çökeltme hız değerleri	166

Şekil 4.89. TÇÖ ile yağışlı ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen çökeltme hız değerleri	167
Şekil 4.90. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları	168
Şekil 4.91. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	169
Şekil 4.92. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi	170
Şekil 4.93. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	171
Şekil 4.94. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi	172
Şekil 4.95. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları	174
Şekil 4.96. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda PAH türlerinin gaz ve partikül faz dağılımı	175
Şekil 4.97. Clausius-Clapeyron uygulaması	178
Şekil 4.98. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri	179
Şekil 4.99. $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri	180
Şekil 4.100. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt)}$ değerlerinin regresyonu	181
Şekil 4.101. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt+Is)}$ değerlerinin regresyonu	182
Şekil 4.102. PAH türlerinin TBA dağılımları	184
Şekil 4.103. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değerleri	186
Şekil 4.104. PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları	187
Şekil 4.105. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	188
Şekil 4.106. TB örnekleme bölgesinde PAH'ların gaz ve partikül faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	189
Şekil 4.107. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının mevsimsel değişimi	190
Şekil 4.108. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları	192
Şekil 4.109. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı	192
Şekil 4.110. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökeltme akı seviyeleri	194
Şekil 4.111. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökeltme hız değerleri	195
Şekil 4.112. PAH türlerine ait kuru çökeltme hız değerleri	196
Şekil 4.113. Kuru çökeltme hız değerlerinin mevsimsel değişimi	198
Şekil 4.114. PAH türlerine göre kuru çökeltme hız değerlerinin mevsimsel değişimi	199
Şekil 4.115. PAH türleri için hesaplanan ortalama KTK değerleri	200
Şekil 4.116. KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	201
Şekil 4.117. PAH türlerine göre KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	202
Şekil 4.118. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları	203
Şekil 4.119. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	204
Şekil 4.120. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	205
Şekil 4.121. PAH bileşiklerinin ıslak çökeltme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları	209

Şekil 4.122. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	210
Şekil 4.123. Partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	211
Şekil 4.124. Islak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz dağılımı	212
Şekil 4.125. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları	214
Şekil 4.126. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi	215
Şekil 4.127. Mudanya örnekleme bölgesinde PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları	217
Şekil 4.128. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	218
Şekil 4.129. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi	219
Şekil 4.130. Mudanya örnekleme bölgesinde gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	220
Şekil 4.131. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi	221
Şekil 4.132. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları	223
Şekil 4.133. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda PAH bileşiklerinin gaz ve partikül faz dağılımı	224
Şekil 4.134. Clausius-Clapeyron uygulaması	226
Şekil 4.135. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri	227
Şekil 4.136. $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri	228
Şekil 4.137. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt)}$ değerlerinin regresyonu	229
Şekil 4.138. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt+Is)}$ değerlerinin regresyonu	230
Şekil 4.139. PAH türlerinin TBA dağılımları	232
Şekil 4.140. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değerleri	233
Şekil 4.141. PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları	234
Şekil 4.142. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	235
Şekil 4.143. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	236
Şekil 4.144. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının mevsimsel değişimi	237
Şekil 4.145. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları	238
Şekil 4.146. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı	240
Şekil 4.147. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökeltme akı seviyeleri	242
Şekil 4.148. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökeltme hız değerleri	243
Şekil 4.149. PAH türlerine ait kuru çökeltme hız değerleri	244
Şekil 4.150. Kuru çökeltme hızlarının mevsimsel değişimi	245
Şekil 4.151. PAH türlerine göre kuru çökeltme hız değerlerinin mevsimsel değişimi	246
Şekil 4.152. PAH türleri için ölçülen ortalama KTK değerleri	247

Şekil 4.153. Mudanya örnekleme bölgesinde KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	248
Şekil 4.154. PAH türlerine ait KTK değerlerinin mevsimsel değişimi	248
Şekil 4.155. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları	250
Şekil 4.156. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi	251
Şekil 4.157. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	252
Şekil 4.158. PAH bileşiklerinin ıslak çökeltme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları	254
Şekil 4.159. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi	255
Şekil 4.160. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi	256
Şekil 4.161. Islak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz dağılımı	257
Şekil 4.162. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları	259
Şekil 4.163. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi	260

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. PAH türlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Çizelge 2.2. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalar sonucu ölçülen PAH konsantrasyonları	13
Çizelge 3.1. Örnekleme periyodu boyunca UUK örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler	34
Çizelge 3.2. Örnekleme periyodu boyunca YS örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler	36
Çizelge 3.3. Örnekleme periyodu boyunca TB örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler	37
Çizelge 3.4. Örnekleme periyodu boyunca Mudanya örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler	38
Çizelge 3.5. UUK örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri	45
Çizelge 3.6. YS örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri	45
Çizelge 3.7. TB örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri	45
Çizelge 3.8. Mudanya örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri	46
Çizelge 4.1. Yarı kırsal örnekleme bölgelerindeki PAH konsantrasyonları	58
Çizelge 4.2. PAH bileşiklerinin diyagnostik oranları ve ana kaynakları	65
Çizelge 4.3. UUK örnekleme noktasındaki faktör yüklemeleri	68
Çizelge 4.4. PAH'ların farklı örnekleme bölgelerindeki kuru çökeltme akı değerleri	80
Çizelge 4.5. PAH'ların yarı kırsal ve kırsal örnekleme bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları	96
Çizelge 4.6. YS örnekleme noktasına benzer karakterdeki örnekleme bölgelerinde ölçülen PAH konsantrasyonları	121
Çizelge 4.7. YS örnekleme bölgesi için hesaplanan moleküler diyagnostik oranlar ve PAH bileşiklerinin kaynakları	127
Çizelge 4.8. YS örnekleme bölgesindeki faktör yüklemeleri	129
Çizelge 4.9. YS örnekleme bölgesine benzer kentsel örnekleme bölgelerinde PAH'ların toplam (gaz+partikül) kuru çökeltme akı değerleri	138
Çizelge 4.10. PAH'ların kentsel örnekleme bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları	152
Çizelge 4.11. TB örnekleme noktasına benzer karakterdeki örnekleme bölgelerinde ölçülen PAH konsantrasyonları	176
Çizelge 4.12. TB örnekleme bölgesi için hesaplanan moleküler diyagnostik oranlar ve PAH bileşiklerinin kaynakları	182
Çizelge 4.13. TB örnekleme bölgesindeki faktör yüklemeleri	184
Çizelge 4.14. TB örnekleme noktasına benzer kentsel/trafik bölgelerinde PAH'ların toplam (gaz+partikül) kuru çökeltme akı değerleri	193
Çizelge 4.15. PAH'ların kentsel/trafik örnekleme bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları	207
Çizelge 4.16. Mudanya örnekleme noktası ile benzer özellikteki örnekleme bölgelerinde ölçülen PAH konsantrasyonları	225
Çizelge 4.17. Mudanya örnekleme bölgesi için hesaplanan moleküler diyagnostik oranlar ve PAH bileşiklerinin kaynakları	230
Çizelge 4.18. Mudanya örnekleme bölgesindeki faktör yüklemeleri	232
Çizelge 4.19. Mudanya örnekleme noktasına benzer kıyı bölgelerinde PAH'ların toplam (gaz+partikül) kuru çökeltme akı değerleri	240

Çizelge 4.20. PAH bileşiklerinin kıyı bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları

253

1. GİRİŞ

Kentsel büyüme ve artan endüstriyel faaliyetler sonucunda fosil yakıtlar ve bunların türevlerinin kullanımı da artmaktadır. Emisyon kontrollerinin uygulanmadığı durumlarda artan kullanıma bağlı olarak yüksek miktarda uçucu organik bileşikler (UOB'ler) ve bunların bozunma ürünleri açığa çıkabilmektedir (Davidi ve ark. 1995). Poliaromatik bileşikler UOB'lerin en önemli gruplarından birisi olup, bu bileşikler sadece karbon ve hidrojen atomlarını içerdikleri zaman poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) olarak isimlendirilirler. 16 adet PAH türü Amerikan Çevre Koruma Ajansı (US-Environmental Protection Agency, EPA) tarafından belirlenen öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır.

PAH'lar çevreye olan etkileri, kanserojenik ve mutajenik özelliklerinden dolayı yaygın olarak incelenmektedir. Moleküler ağırlıkları arttıkça PAH'ların kanserojenliği artmakta ve akut toksisitesi düşmektedir (Lee ve ark. 1981, Williams 1990, Ravindra ve ark. 2001). PAH'lar genellikle motor egzozları (Marr ve ark. 1999), endüstriyel prosesler (Kirton ve Crisp 1990), doğal gaz (Rogge ve ark. 1993), evsel ısınma sistemleri (Oanh ve ark. 1999) yakma (Lee ve ark. 1998, Zimmermann ve ark. 1999) ve duman gibi antropojenik kaynaklardan açığa çıksa da orman yangınları ve volkanik faaliyetler gibi doğal kaynaklardan da açığa çıkabilmektedir.

PAH'lar genellikle fosil ve fosil olmayan yakıtların yanması sırasında gerçekleşen iki mekanizma piroliz (serbest radikal oluşumu) ve pirosentez (bir yada daha fazla karbon içeren radikallerin bir araya gelmesi) sonucu açığa çıkmaktadır (Barbella ve ark. 1990, Bonfanti ve ark. 1994, Mastral ve ark. 1999a,b). Diğer taraftan PAH'lar yakıtın orijinal yapısında da yer almaktadırlar çünkü bazı küçük partiküller tam olarak yanmadan ortamı terk edebilmektedirler (Mastral ve ark. 1999a,b). Bu durum yanma prosesinin veriminin artırılması ile çözülebilmektedir (Barbella ve ark. 1990). Uçuculuk özelliklerinin fazla olmasından dolayı atmosferde partiküllere bağlı halde yada gaz formunda bulunabilmektedirler. PAH'ların katı/gaz dağılımı partikülün sıvı buhar basıncı, boyutu, kimyasal kompozisyonu, yüzey alanı ve dış ortam sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir (Sloss ve Gardner 1995).

Bu karakteristik özellikler PAH'ların uçucu karakteristiği ile bir araya geldiğinde PAH'ların nasıl bir yanma prosesinden ortama verildiği konusunda bilgi sahibi olmaya olanak sağlamaktadır.

Genel olarak, iki yada üç aromatik halkaya sahip olan PAH türleri daha uçucu olup gaz formunda bulunurken, üç yada daha fazla aromatik halkaya sahip PAH türleri genellikle partikül fazda bulunma eğilimindedir (Ravindra ve ark. 2001).

Analitik açıdan bakıldığında, PAH'lar oldukça iyi moleküler floresans özelliklere sahip olmalarından dolayı çok düşük konsantrasyonlarda bile belirlenebilmekte olup diğer PAH türleri ile olan girişimleri PAH'ların belirlenmesinde başlıca engel teşkil etmektedir. Bu sebeple, yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) (May ve Wise 1984), gaz kromatografi alev iyonizasyon detektörü (GC-FID) (Simonsick ve Hites 1986) yada gaz kromatografi kütle spektrofotometresi (GC-MS) gibi (Romanowsky ve ark. 1983) yöntemlerle numuneler ayırma işlemine tabi tutulmaktadır. Son yıllarda floresans tekniklerinde meydana gelen ilerlemeler vasıtasıyla PAH'ların analizi oldukça kolaylaşmıştır (Mastral ve ark. 1995).

Atmosfer, PAH'ların küresel ölçekli hareketinde etkili olan en önemli taşınım yoludur. PAH'lar atmosfere deşarj edildiğinde buhar basınçlarına ve atmosferik şartlara bağlı olarak gaz ve partikül faz arasında dağılım gösterebilmekte (Pankow 1987, Panshin ve Hites 1994, Simcik ve ark. 1998), oksidatif ve fotokatalitik reaksiyonlarla bozunabilmekte (Fielberg ve Nielsen 2001) yada ıslak veya kuru çökelmeye maruz kalabilmektedirler (Dickhut ve Gustafson 1995).

Çökeldiklerinde meteorolojik etkilere bağlı olarak tekrar atmosfere karışabilmekte ve uzak mesafelere taşınarak kara yüzeylerinde ve büyük su kütleleri üzerinde çökelebilmektedirler. Bu bileşiklerin atmosferik konsantrasyonlarının ve çökeltme miktarlarının belirlenmesi atmosferde taşınım, davranış, kalış süresi ve giderim proseslerini doğrudan etkilediği için önemli bir fayda sağlayacaktır (Baker ve Eisenreich 1990).

Bu çalışmada, Bursa atmosferindeki PAH'ların konsantrasyonları, gaz/partikül dağılımları, çökeltme akıları (ıslak ve kuru) ve her bir örnekteki PAH'ların türleri belirlenmeye çalışılacaktır. Ayrıca PAH'ların Bursa atmosferindeki ıslak çökeltme miktarları hakkında herhangi bir verinin bulunmaması çalışmanın bilimsel literatür açısından önemini arttırmaktadır. Bu çalışmada meteorolojik şartlar da dikkate alınarak gaz/partikül dağılımları tespit edilmeye çalışılacak, modellenecek ve elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırılacaktır. Ayrıca mevsimsel ve bölgesel farklılıkların ortaya koyulabilmesi için 4 farklı noktadan 1 yıl boyunca 4 mevsimi

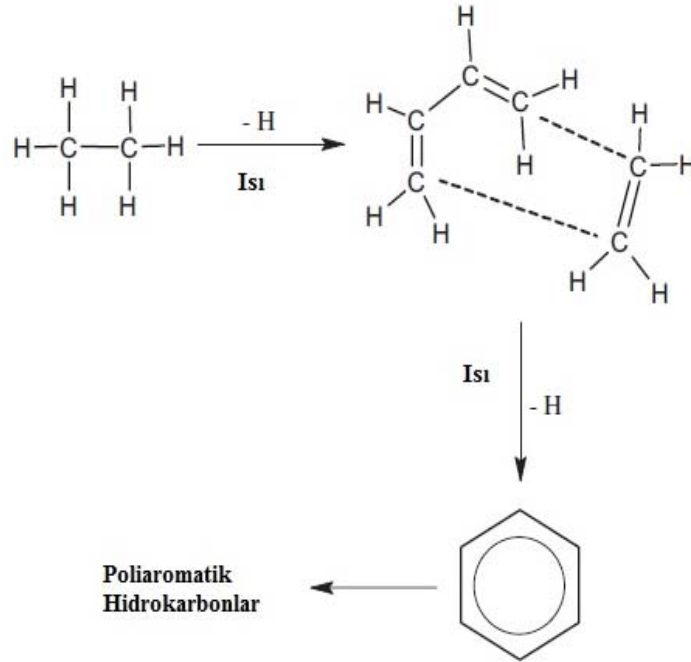
(ilkbahar, yaz, sonbahar, kış) temsil edecek şekilde örnek toplama işlemi gerçekleştirilecektir. Bu çalışmanın amacı Bursa'nın 4 farklı bölgesindeki;

1. Atmosferik PAH'ların konsantrasyonlarını ve gaz partikül dağılımlarını belirlemek,
2. Elde edilen sonuçları modellemek,
3. Islak kuru çökme örnekleyicisi (İKÇÖ) modifiye edilerek PAH'ların ıslak çökme miktarlarını belirlemek geliştirmek,
4. PAH'ların kuru çökme ve hava-su arakesi değişim miktarlarını su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) ile belirlemek,
5. PAH'ların toplam çökme seviyelerini toplam çökme örnekleyicisi (TÇÖ) ile tespit etmek,
6. PAH'ların konsantrasyon ve akılarının mevsimsel ve bölgesel değişimini ortaya koymak,
7. Elde edilen verilerin, daha önce yapılan çalışma sonuçları ile mukayeselerini yapmaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. PAH'ların Oluşumu

PAH'lar oksijen eksikliğinin bulunduğu şartlarda doymuş hidrokarbonlardan sentezlenmektedirler. PAH'ların oluşumu temelde iki ana mekanizma ile açıklanmaktadır ki bu mekanizmalar piro-sentez ve pirolizdir. Piro-sentez ile PAH'lardan düşük hidrokarbonlar elde edilmektedir. Sıcaklık 500 °C'yi aştığı zaman, karbon-hidrojen ve karbon-karbon bağları kırılmakta ve serbest radikaller açığa çıkmaktadır. Bu radikaller asetilen ile birleşmekte daha yoğun aromatik halkalar oluşturarak ısıl bozunmaya karşı daha dayanıklı olan yapılar haline gelmektedirler. Şekil 2.1'de etan ile başlayan böyle bir halkanın oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Etan ile başlayan PAH'ların piro-sentezi (Ravindra ve ark. 2008)

PAH yapısından piro-sentez ile sırasıyla aromatikler>sikloolefinler>olefinler>parafinler meydana gelmektedir (Manahan 1994).

Haynes (1991) yanma sırasında üç olası mekanizma ile PAH'ların oluşabileceğini söylemiştir. Bu mekanizmalar, yavaş Diels–Alder yoğunlaşması, hızlı radikal reaksiyonlar ve iyonik reaksiyon mekanizmalarıdır. Ayrıca, radikal oluşum

mekanizması içten yanmalı motorlarda tercih edilen bir yanma biçimidir çünkü oldukça hızlı meydana gelmektedir. Gaz hidrokarbon radikalleri hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmesi PAH'ların oluşumu ve gelişmesini sağlamaktadır. Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lara hidrokarbon radikallerinin ilavesi ile yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar meydana gelmektedir (Wiersum 1996). Son zamanlarda Lima ve ark. (2005) yapmış oldukları çalışmada yanma kökenli PAH'ların oluşumunu ve çevresel etkilerini çeşitli faktörlerin (yakıt tipi, oksijen miktarı ve sıcaklık) etkilediğini ortaya koymuşlardır. Pülverize kömür ve lastik kırıntılarının yanması sırasında PAH'ların pirosentezi ve oluşumu Atal ve ark. (1997) tarafından incelenmiştir. Her iki yakıt türünün zengin yakıt karışımında verimli bir şekilde yakılması sırasında yada azot içindeki pirolitik şartlar altında önemli miktarda PAH oluştuğu tespit edilmiştir. Bu PAH'lar pirosentez sonucu oluşmakta yakıt üzerine adsorbe olmakta ve yanma sırasında açığa çıkmaktadırlar. Bunun yanı sıra oksidatif durumlar haricinde, yüksek sıcaklıktaki pirolitik şartlarda çok az bir kısım PAH'lar ortamda kalabilmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda pülverize kömür ve lastik kırıntılarının yakılması esnasında PAH emisyonlarının oluşum mekanizmasını kontrol eden ana faktörün pirosentez olduğu görülmektedir.

Halkalı bileşiklerin var olan halka yapıları PAH'ların oluşmasına olanak sağlamaktadır. Doymamış bileşikler, PAH oluşum reaksiyonları içerisinde yer almaya karşı oldukça duyarlıdır. Yüksek alkanlar yakıtın içerisinde ve bitki materyalinde bulunmakta olup organik maddenin parçalanması sonucunda piroliz ile PAH'ların oluşum prosesinde etkili olmaktadır.

2.2. PAH'ların Kaynakları

PAH'lar hidrokarbonların en stabil formu olup sahip oldukları düşük hidrojen karbon oranı dolayısı ile tekil bileşiklerden çok kompleks yapıdaki bileşikler oluşturma eğilimindedirler. Bu kirleticiler tam olmayan yanma sırasında oluşabildiği gibi, fosil yakıtların yanması yada pirolizi sırasında veya petrol ürünlerinden açığa çıkmaktadır. Diğer PAH kaynakları olarak petrol sızıntıları ve anoksik sedimentlerdeki organik maddenin diyajenezi gibi durumlar gösterilebilir (Manahan 1994).

PAH'lar kömür katranında, ham petrolde, kreozotta bulunabildiği gibi bazı PAH türleri boya yada ilaç üretiminde, plastik yada pestisit üretiminde kullanılmaktadır. Ticari kullanım amaçlı üretilen PAH türleri arasında naphthalene, fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene ve pyrene yer almaktadır (Franck ve Stadelhofer 1987).

Genel olarak PAH'ların beş ana emisyon kaynağı vardır. Bunlar evsel, hareketli (mobil), endüstriyel, zirai ve doğal kaynak olarak sınıflandırılabilir. Bunun yanı sıra bazı kozmik kaynaklarında bulunduğu bahsedilmektedir (Wing ve Bada 1992, Beegle ve ark. 2001).

Evsel emisyonlar genellikle kömür, fuel-oil, doğal gaz, çöp ve diğer organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkmaktadır (Smith 1987). Bunu yanı sıra gelişmekte olan ülkelerde yemek pişirme için odun, kurutulmuş hayvan gübresi ve bitki artıklarının yakılmasının da önemli ölçüde emisyon oluşturduğu rapor edilmiştir, Dünya Sağlık Örgütü'nün raporuna göre Çin, Hindistan ve Güney Doğu Asya ülkelerinde nüfusun %75'nin, Güney Amerika ve Afrika'da nüfusun %50 ila 75'inin günlük pişirme işlemlerinde katı yakıt kullandığı tespit edilmiştir (WHO 2002). Evsel ısınmadaki emisyon oranları yakıtın doğasına (odun tipi) ve yanma şartlarına (sıcaklık nem ve oksijen varlığı) bağlı olarak değişim göstermektedir. (Standley ve Simoneit 1987, Jenkins ve ark. 1996). Ayrıca coğrafi bölge farklılıklarının ve iklimsel değişikliklerin evsel ısınma sistemleri üzerinde etkili olduğu düşünülürse ısınma amaçlı kullanılan sistemlerde dolayısıyla farklılık gösterecektir. Bu kaynaklardan olan PAH emisyonları iç ortam havasını etkileyebildiğinden önemli kirletici kaynaklar arasında yer almaktadır (Ravindra ve ark. 2008).

Hareketli kaynaklara uçak, gemi, tren ve otomobillerden kaynaklanan emisyonlar örnek gösterilebilir. Bu kaynaklardan oluşan emisyonlar motor tipi, yükleme, taşıtın yaşı, kullandığı yakıt tipi ve kalitesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Yapılan çalışmalarda kentsel bölgelerdeki PAH emisyonunun büyük bir kısmının taşıt kökenli olduğu tespit edilmiştir (Khalili ve ark. 1995, Miguel ve ark. 1998, Marchand ve ark. 2004, Marr ve ark. 2006).

PAH oluşumuna sebep olan bir diğer emisyon türü de endüstriyel emisyonlardır. Emisyon oluşturan sektörlere alüminyum üretimi (özellikle Soderberg prosesi kullanan tesisler), demir-çelik üretimi, atık yakma, çimento, petro-kimya, asfalt endüstrisi araç

lastiği üretimi ve ısı ve enerji üretim tesisleri örnek gösterilebilir (PAHs Position paper, 2001).

Biokütlenin açık alanda yakılması arazinin yeni döneme hazırlanması için kullanılan en yaygın metottur. Zirai atıkların yakılması atmosferik PAH'ların bir diğer kaynağıdır. Tarımsal kaynaklara ise anız yakılması, açıkta yakma ve çalı çırpı yakma örnek gösterilebilir. Tüm bu aktiviteler organik maddenin optimum olmayan şartlar altında yakılması sonucu gerçekleştiğinden bu tür yakma koşullarında önemli miktarda PAH bileşiği açığa çıkmaktadır (Godoi ve ark. 2004).

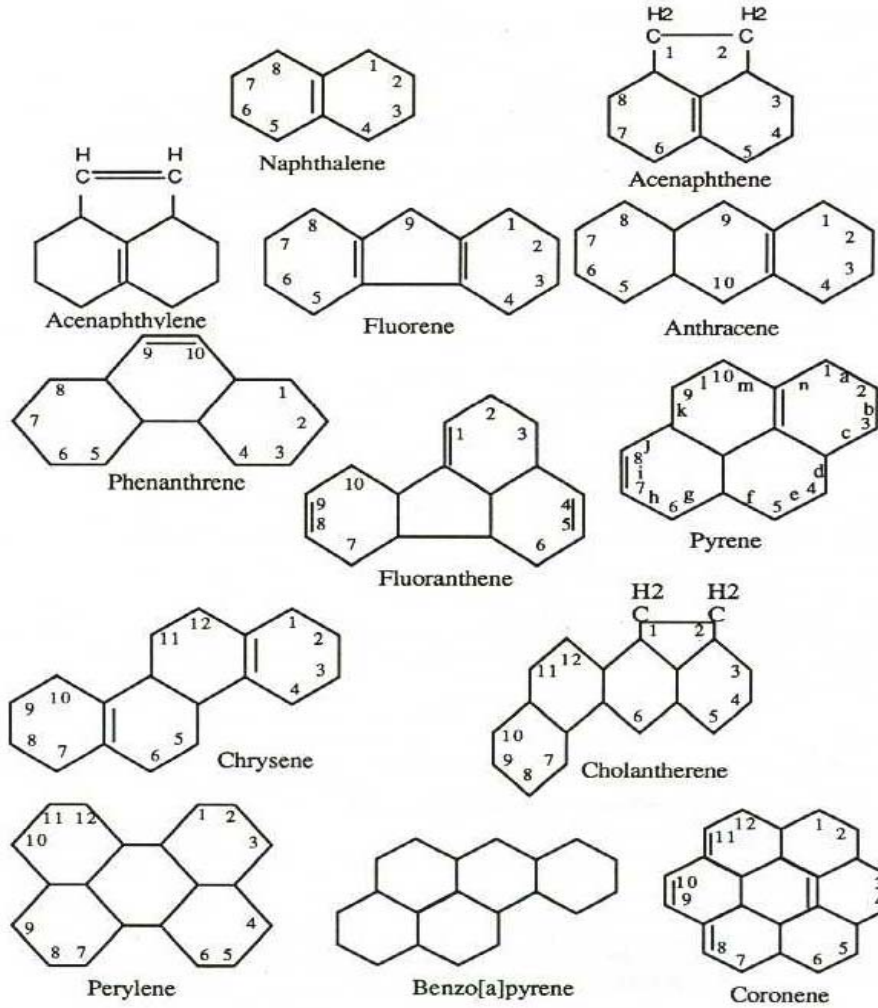
PAH'ların doğal kaynakları olarak orman yangınları, volkanik faaliyet ve şimşek çakması gibi faaliyetler örnek gösterilmektedir. Volkanik faaliyetler oldukça büyük miktarda PAH emisyonunun atmosfere karışmasına sebep olmaktadır (Ravindra ve ark. 2008).

2.3. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Poliaromatik hidrokarbonlar (polinükleer aromatik hidrokarbonlar olarak da bilinir) iki yada daha fazla aromatik (benzen) halkasının bir araya gelmesi ve bir çift karbon atomuna bağlanması ile oluşmaktadır (Şekil 2.2). Sonuç olarak, karbon ve hidrojen atomlarının tek bir düzlemde yer aldığı bir molekül açığa çıkmaktadır Naphthalene ($C_{10}H_8$, MA=128,16 g), iki benzen halkasının bir araya gelmesi ile oluşmakta olup tüm PAH türleri içerisinde en düşük moleküler ağırlığa sahip türdür. 2 halkalı PAH türlerinden (örneğin naphthalene) 7 halkalı PAH türlerine (örneğin, coronene kimyasal formülü $C_{24}H_{12}$; MA = 300,36 g) kadar olan türler çevresel açıdan oldukça önemlidir. Bu aralıkta oldukça farklı sayıda aromatik halkaya sahip, farklı şekilde dizilmiş farklı PAH türleri yer almaktadır (EPA 2003, Kanaly ve Harayama 2000).







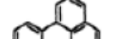
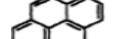
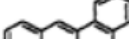
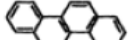

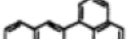
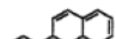
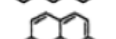


PAH'lar saf bileşik halinde genellikle renksiz, beyaz veya soluk sarı-yeşil renklere, zayıf güzel bir kokuya sahiptirler (ATSDR 2001). PAH'ların çoğu yüksek kaynama ve erime noktasına sahiptir ve hepsi oda sıcaklığında katı formdadır (Odabaşı 1998, ATSDR 2001). Erime noktaları, kaynama noktaları ve log K_{ow} (oktanol/su dağılım katsayıları) moleküler ağırlığın artması ile artmakta olup buhar basınçları ve çözünürlükleri düşmektedir (Mackay ve ark. 1992).

PAH'ların fiziksel ve kimyasal karakteristikleri moleküler ağırlıklarına göre farklılık göstermektedir. Örneğin, PAH'ların oksidasyon, indirgenme ve buharlaşmaya karşı olan dirençleri moleküler ağırlığın artması ile artarken sudaki çözünürlükleri azalmaktadır (Sverdrup ve ark. 2003). PAH'lar fiziksel, kimyasal ve biyolojik karakteristiklerine göre iki gruba ayrılırlar. Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar (2 ila 3 halkalı olan PAH türleri örneğin naphthalene, fluorene, phenanthrene ve anthracene gibi) aquatik ortamda önemli ölçüde akut toksisiteye sebep olurken, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar yani 4 ila 7 halkalı olanlar (örneğin chrysene ve coronene) toksisiteye sebep olmamaktadır. Fakat yüksek moleküler ağırlığa sahip birçok PAH türü kanserojen olarak bilinmektedir (Zander 1983, Mackay ve ark. 1992). Bazı PAH türlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.2. PAH'ların yapıları ve numaralandırılması (WHO 1998)

Çizelge 2.1. PAH türlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (USPHS 1990)

PAH	Moleküler Ağırlık	Yapı	Erime Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlüğü (mg/L)	Log K _{ow}
Naphthalene	128,2		79-82	320	3,5
Acenaphthene	152,2		95	5,3	3,95
Acenaphthylene	152,2		72-82	3,93	3,94
Fluorene	166,2		115-116	1,85	4,28
Phenanthrene	178,2		99	1,24	5,62
Anthracene	178,2		218	0,64	5,33
Fluoranthene	202,3		110	0,25	4,62
Pyrene	202,3		156	0,14	4,47
Banzo(a)anthracene	228,3		158	0,01	5,30
Chrysene	228,3		255	0,002	5,30
Benzo(b)fluoranthene	252,3		168	-	5,74
Benzo(k)fluoranthene	252,31		215	-	6,06
Benzo(a)pyrene	252,3		179	0,0038	5,74
Benzo(ghi)perylene	276,3		273	0,00026	6,20
Dibenzo(ah)anthracene	278,35		262	0,0005	6,84
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	276,3		163	çözünmez	6,20

2.4. PAH'ların Sağlık Etkileri

PAH'lar organik kirleticiler olup mutajenik ve kanserojenik etki göstermekte olup, insan ve hayvan dokusunda biyolojik olarak birikebilme özelliğine sahiptir (Liang ve ark. 2007).

Bu özelliklerinden dolayı insanlar ve çevre üzerinde olumsuz etkiye sahiptirler. Yapılan çalışmalarda PAH'ların insanlarda cilt, akciğer ve mesane kanserlerine yol açtığı tespit edilmiştir (Boffetta ve ark. 1997). Kanser ve PAH'lar arasındaki ilişki genellikle

PAH'lara maruz kalma ile alakalıdır. Maruz kalınan süre, soluma, yutma veya deriye temas etme, maruz kalınan kirleticinin toksisitesi gibi değişik faktörler PAH'ların insan sağlığı üzerine olan etkilerini belirlemektedir (Armstrong ve ark. 2004).

Hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, benzo(a)pyrene (B(a)P), chrysene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene ve benzo(b)fluoranthene gibi bazı PAH türlerinin kanserojenik, mutajenik ve genotoksik etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Thyssen ve ark. 1981, Deutsch-Wenzel ve ark. 1983). Somers ve ark. (2002, 2004) PAH ile zenginleştirilmiş hava ortamında fareler ile yaptığı deneylerde farelerin gen yapısının mutasyona uğradığını belirlemiştir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda sigara içen kişilerle çalışma ortamında yada dış ortamda PAH'lara maruz kalan kişilerin DNA yapılarında hasar meydana geldiği tespit edilmiştir (Alexandrov ve ark. 2002, Gaspari ve ark. 2003). Perera ve ark. (2002) dış ortamda bulunan PAH'ların insan üreme sistemine olumsuz etki yaparak, erken doğumlara yada yeni doğanlarda gelişim bozukluklarına sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Her ne kadar birincil olarak PAH'lara solunum yoluyla maruz kalınsa da (Venkataraman ve Raymond 1998), deri yoluyla da maruz kalma da göz ardı edilmemelidir (ATSDR 1990, Tsai ve ark. 2001). Nüfus yoğunluğu, artan taşıt trafiği ve tam olmayan dispersiyon gibi sebeplerden dolayı şehir atmosferinde insanların PAH'lara maruz kalma seviyesi oldukça yüksek seviyededir (Yang ve ark. 2002). Fang ve ark. (2004a,b,c) Tayvan'da yapmış oldukları çalışmada endüstriyel kentsel ve kırsal bölgelerdeki ortalama PAH konsantrasyonlarının 1232-1650, 700-1740 ve 610-831 ng/m³ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Kanserojenik PAH türleri yüzey topraklarında da bulunabilmektedir. Orman bölgesinde yer alan topraklardaki konsantrasyonları 5 ila 100 µg/kg arasında değişmektedir. PAH'lar kirlenmiş topraktan bitki bünyesine aktarılabildiği gibi, hava yoluyla yaprak gibi organik maddeler üzerine adsorbe olmaktadır. Kırsal bölge topraklarındaki PAH konsantrasyonları, kentsel bölge toprakları konsantrasyonlarına nazaran daha düşüktür. Kentsel bölgelerde fosil yakıt kullanımı sonucunda konsantrasyon seviyeleri artmaktadır (Menzie ve ark. 1992).

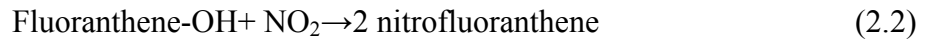
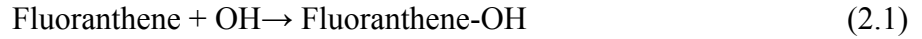
2.5. PAH'ların Atmosferik Reaksiyonları

PAH'ların atmosferik reaksiyonları iki ana kategoride incelenebilir: (1) PAH bileşiklerinin partiküllerle ilişkili olduğu fotoliz, fotooksidasyon ve gaz/partikül etkileşimleri gibi heterojen prosesler (4, 5 ve 6 halkalı PAH'lar bu grupta yer almaktadır) (2) Gaz fazdaki PAH'ların OH[•] (gündüz) ve NO₃[•] (gece) radikalleri ile etkileşimde olduğu homojen gaz faz reaksiyonlarıdır (2 ve 3 halkalı PAH türleri bu grupta yer almaktadır) (Finlayson-Pitts ve Pitts 2000).

PAH'ların atmosferik kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonları iki nedenden dolayı oldukça önemlidir. Bunlar;

- a) Bazı PAH türleri kimyasal reaksiyonlar sonucunda atmosferden giderilebilirler,
- b) PAH'ların dekompozisyon ürünleri insan sağlığı bakımından PAH'ların kendisinden daha tehlikeli olabilmektedir (Hansen ve Eatough 1991).

Nitro PAH'lar tam olmayan yanma prosesleri sonucunda oluşmaktadırlar. Özellikle dizel araçlar kent atmosferdeki nitro PAH'ların önemli bir kaynağı konumundadır. Diğer nitro-PAH kaynakları arasında benzinli araçlar, alüminyum üretim tesisleri ve kömürle çalışan enerji santralleri gösterilebilir. Nitro PAH'lar, PAH'ların OH yada NO₃ radikalleri (NO₂ yokluğunda) ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşur. Fluoranthene'den nitrofluoranthene oluşumu aşağıdaki denklemde (denklem 2.1 ve 2.2) gösterilmektedir (Feilberg ve ark. 2001).



Fotokimyasal dönüşüm atmosferik dekompozisyonda önemli bir rol üstlense de bazı PAH türleri fotokimyasal olmayan yollarla örneğin buharlaşma yada oksidatif reaksiyonlarla dekompoze olabilmektedir. Korfmacher ve ark. 1979, fluorene ve benzo(a/b)fluorene'nin ışık yokluğunda okside olabildiğini bildirmişlerdir. Deneysel çalışma sonuçları göstermektedir ki PAH'lar kirli atmosferde O₃ ile hızlı bir reaksiyon göstermektedir (Baek ve ark. 1991).

PAH'ların atmosferdeki yarı ömür süreleri saat (güneş ışığı, ılıman ilkim ve nem), gün ve hafta (düşük güneş ışığı yoğunluğu, düşük sıcaklık ve düşük nem) seviyesinde değişmektedir (Kamens ve ark. 1988).

2.6. PAH'ların Atmosferik Konsantrasyonları

PAH'ların hava, toprak ve su ortamından bir diğer ortama taşınımı uçuculuk, buharlaşma, çözünme, kuru/ıslak çökme ve gaz adsorpsiyon proseslerine bağlı olarak değişmektedir. Dolayısı ile PAH'ların atmosferdeki davranışları gaz/partikül dağılımı ile oldukça yakından ilgilidir (Pankow ve Bidleman 1992, Mastral ve ark. 2003). Özellikle gaz partikül dağılımı PAH'ların ıslak ve kuru çökmesinde baskın mekanizma rolü üstlenmektedir (Simcik ve ark. 1998, Offenbergl ve Baker 2002, Gaga ve ark. 2009). Partikül karakteristikleri (boyut dağılımı, kimyasal kompozisyonu ve karbon içeriği), buhar basıncı ve atmosferik şartlar (sıcaklık ve nem) PAH'ların gaz ve partikül faz arasında dağılımına etki eden parametrelerdir (Sitaras ve ark. 2004, Odabaşı ve ark. 2006, Esen ve ark. 2008).

Van Jaarsveld ve ark. (1997) benzo(a)pyrene (BaP) konsantrasyonunun tespiti için Avrupa'nın farklı ülkelerini kapsayan bir çalışma gerçekleştirmiştir. En yüksek konsantrasyon değerleri sırasıyla Çek Cumhuriyeti (2,9 ng/m³), Macaristan (1,9 ng/m³), Almanya (1,5 ng/m³), Polonya (1,4 ng/m³) ve Avusturya'da (1,3 ng/m³) elde edilmiştir. En düşük değerler sırasıyla Finlandiya (0,034 ng/m³), İsveç (0,040 ng/m³), Norveç (0,042 ng/m³) ve Portekiz'de (0,067 ng/m³) elde edilmiştir. Ölçülen BaP miktarı kıtadaki toplam PAH miktarının 1/10'una tekabül etmektedir (Lenicek ve ark. 1997).

Amerika'da şehirleşmenin fazla olduğu bölgelerde kanserojenik PAH konsantrasyonları 15 ile 50 ng/m³ arasında değişirken bu değer kırsal bölgelerde 2,6 ile 4,4 ng/m³ seviyesine düşmektedir (Menzie ve ark. 1992).

İngiltere'de kentsel atmosferdeki ortalama toplam PAH konsantrasyonunun 148 ng/m³'ten daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Wild ve Jones 1995, Tremolada ve ark. 1996) ki bu değer Norveç için bulunan değere (158 ng/m³) oldukça yakındır (Ramdahl ve ark. 1984).

PAH'lar bakımından nispeten daha az kirlenmiş olan Polonya'nın Biala Podlaska bölgesi ve Slovakya'nın Starina bölgesinde ölçülen PAH konsantrasyonları sırasıyla 20 ng/m³ ve 36 ng/m³'tür (Ovrebo ve ark. 1995, Kocan ve ark. 1996). Farklı bölgelerde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen PAH konsantrasyon değerleri Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Farklı bölgelerde yapılan çalışmalar sonucu ölçülen PAH konsantrasyonları

Ölçüm Yapılan Bölge	Periyot	Konsantrasyon (ng/m ³)	Kaynak
Chicago, ABD (Kentsel)	Kış, 1988	507	Cotham ve Bidleman 1995
Tayvan, Trafik Kaynaklı (Kentsel)	1991-1992	8110	Lee ve ark. 1995
Tayvan (Kırsal)	1991-1992	972	Lee ve ark. 1995
South Haven, ABD (Kırsal)	İlkbahar-Yaz 1994, Kış 1995	21	Simcik ve ark. 1997
Chicago, ABD (Kentsel)	Yaz-Sonbahar, 1995	428	Odabaşı ve ark. 1999
Yunanistan (Kentsel)	Yaz, 2000	31	Mandalakis ve ark. 2002
Seul, Kore (Kentsel)	Kış-İlkbahar, 2000	109/22,9	Bae ve ark. 2002
Inchon, Kore (Kentsel)	Kış-İlkbahar, 2000	410/101	Bae ve ark. 2002
Yangsuri, Kore (Kentsel)	Kış-İlkbahar, 2000	119/74,1	Bae ve ark. 2002
Yangpyoung, Kore (Kentsel)	Kış-İlkbahar, 2000	195/91	Bae ve ark. 2002
OSB, Türkiye (Kentsel)	Temmuz 2004-Mayıs 2005	298	Esen ve ark. 2006
Merinos, Türkiye Trafik Kaynaklı (Kentsel)	Ağustos 2004-Mayıs 2005	210	Taşdemir ve Esen 2007
UÜ Kampüsü, Türkiye (Yarı Kırsal)	Kış-İlkbahar, 2004	230/20	Vardar ve ark. 2008

2.7. PAH'ların Gaz Partikül Dağılımları

Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz partikül dağılımlarını belirlemek amacıyla son yirmi yılda önemli sayıda çalışma yapılmıştır. Partikül yüzeyine olan fiziksel adsorpsiyon ve aerosol organik maddesi içine olan absorpsiyon gaz partikül dağılımını açıklayan iki temel mekanizmadır. Adsorpsiyonun mu yoksa absorpsiyon prosesinin mi olaya hakim olduğu yoğun bir şekilde tartışılmaktadır. Uzun yıllar boyunca (1994'e kadar) dağılımın Lamgmuir'in adsorpsiyon teorisine dayandığı kanısı üzerinde durulurken (Junge 1977, Yamasaki ve ark. 1982), daha sonraları atmosferik aerosolların organik materyal fazı içerisinde yarı uçucu organik bileşiklerin absorptif dağılımı daha fazla dikkat çekmiştir (Jang ve ark. 1997, Liang ve Pankow 1996, Harner ve Bidleman 1998). Son yıllarda PAH'ların gaz partikül dağılımlarını belirlemek amacıyla kurum-karbon dağılım modeli kullanılmaktadır (Dachs ve Eisenreich 2000, Fernandez ve ark. 2002).

Dachs ve Eisenreich (2000) kurum-hava (K_{SA}) ve oktanol-hava (K_{OA}) dağılım katsayı karşılaştırarak kurum üzerine olan adsorpsiyon ve organik madde içerisine olan

adsorpsiyonun önemini belirlemeye çalışmışlardır. Sonuç olarak aerosol üzerine olan adsorpsiyon prosesinin PAH'ların gaz partikül dağılımında daha baskın karakterde olduğunu tespit etmişlerdir.

Dağılım katsayısı (K_p , $m^3/\mu g$) askıda partikül konsantrasyonu ile normalize edilerek denklem 2.3'teki gibi hesaplanabilmektedir (Pankow 1987).

$$K_p = \frac{C_p / TSP}{C_g} \quad (2.3)$$

bu denklemde C_p ve C_g PAH'ların partikül faz ve gaz faz konsantrasyonlarını (ng/m^3), TSP ise toplam askıda partikül miktarını ifade etmektedir ($\mu g/m^3$).

Pankow'a (1994a) göre gaz partikül dağılımını belirleyen mekanizma tipinden bağımsız olarak dağılım katsayısı (K_p) saf maddenin yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncına P_L^0 (Pa yada torr) bağlı olarak denklem 2.4'te gösterilen şekilde hesaplanabilmektedir.

$$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r \quad (2.4)$$

burada m_r ve b_r ampirik sabitlerdir.

İdeal olarak, denge durumunda PAH'ların gaz partikül dağılımı açıklanırken eğim değeri m_r adsorpsiyon ve absorpsiyon mekanizmalarının her ikisinde de -1'e eşit olmalıdır (Pankow 1994a,b).

Adsorpsiyonda dikkat edilmesi gereken nokta, buharlaşma ve desorpsiyon entalpileri arasındaki fark ile mevcut adsorpsiyon bölgelerinin bileşik sınıfı için sabit kalmasıdır. Absorpsiyon içinse aktivite katsayısı bileşik sınıfları için sabit kalmalıdır (Pankow 1987, Pankow ve Bidleman 1992).

Bununla birlikte, Goss ve Schwarzenbach (1998) $m_r=-1$ olmasının her zaman denge durumuna erişildiği anlamına gelmediğini ifade etmiştir. Sorpsiyon prosesinde denge durumuna ulaşılsa bile bazı girişimler sebebiyle durumdan sapmaların olabileceği ifade edilmektedir.

Finizio ve ark. (1997) oktanol-hava dağılım katsayısı (K_{OA})'nın adsorpsiyonun baskın karakterde olduğu durumlarda PAH'ların gaz partikül dağılımının açıklanmasında bir alternatif olarak kullanılabileceğini belirtmiştir (Denklem 2.5).

$$K_p = (10^{-9} K_{OA} f_{OM}) (M_{OCT}/M_{OM}) (\gamma_{OCT}/\gamma_{OM}) (1/\rho_{OCT}) \quad (2.5)$$

K_{OA} oktanol-hava sistemi dengede iken oktanol içerisindeki konsantrasyonun, havadaki konsantrasyona oranı olarak ifade edilmektedir. Bu oran yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferde gaz ve partikül fazlar arasında dağılımının açıklanması amacıyla kullanılmaktadır (Harner ve Bidleman, 1996, Finizio ve ark. 1997, Harner ve Bidleman 1998, Vardar ve ark. 2004).

Denklem 2.5'te R üniversal gaz sabiti (8.31 J/mol.K), T sıcaklık (°K), f_{OM} partikül madde üzerindeki organik madde fraksiyonu, γ_{OCT} ve γ_{OM} oktanol içinde absorblanan ve örneklenen partiküllerin organik maddeleri ile ilişkili aktivite katsayıları, M_{OCT} ve M_{OM} organik maddenin ve oktanolün (130 g/mol) moleküler ağırlığı, ρ_{OCT} ise oktanolün yoğunluğudur (820 kg/m³).

Organik maddenin önemli bir kısmını hidrokarbon oksidasyonu ile oluşan ve muhtemelen polar olan ikincil organik aerosoller oluşturmaktadır (Harner ve Bidleman 1998, Pankow 1994a). γ_{OM} tam olarak bilinmemekte ve farklı bileşiklere göre değişim göstermektedir. Eğer $M_{OCT}/M_{OM} = 1$ ve $\gamma_{OCT}/\gamma_{OM} = 1$ olduğu varsayılırsa ($\gamma_{OM} \rightarrow 1$ 'in $X \rightarrow 1$ olduğu varsayılarak, Raoult kanunu), denklem 2.6'da gösterilen logaritmik form elde edilir.

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{om} - 11.91 \quad (2.6)$$

Denklem 2.6'da verilen bu yaklaşım tarzında bazı problemler ortaya çıkabilmektedir çünkü eğim değeri bütünden farklılık gösterebilmektedir (Finizio ve ark. 1997, Harner ve Bidleman 1998, Vardar ve ark. 2004).

Bu farklılığın sebepleri şu şekilde özetlenebilir

- a) bazı yüzeylerdeki (örneğin mineraller, tuzlar ve kurum) adsorpsiyon ihmal edilebilir
- b) aerosol içerisindeki organik kısmın sorpsiyon karakteristiği oktanol içerisindekinden farklı olabilir buda çeşitli kaynaklardan örneklenen partiküllerden kaynaklanmaktadır
- c) oktanol aerosol içerisindeki türleri yeterince temsil edememektedir (Goss ve Schwarzenbach 1998, Goss ve Schwarzenbach 2001, Goss 2004).

Atmosferik partiküllerin kurum fazı içerisindeki PAH'ların belirlenmesinde kurum-hava dağılım katsayısı (K_{SA}) kullanılmaktadır. PAH'lar kurum partikülleri ile

ilişkilendirilmektedir. Elementel karbon (EC) kurum fazı için izleyici olarak göz önünde bulundurulmaktadır (Dachs ve Eisenreich 2000). Daha sonra adsorpsiyon ve absorpsiyonun her ikisinin etkilerini de göz önünde bulunduran gaz partikül dağılımı modellenmekte ve denklem 2.7'de gösterilmektedir.

$$K_p = (10^{-12}K_{OA}) (M_{OCT}/M_{OM}) (\gamma_{OCT}/\gamma_{OM}) (f_{OM}/\rho_{OCT}) + (10^{-12}K_{SA}) (a_{EC}/a_{AC}) (f_{EC}) \quad (2.7)$$

burada f_{EC} aerosol içerisindeki elementel karbon fraksiyonu, a_{EC} elementel karbonun spesifik yüzey alanı ve a_{AC} ise aktif karbonun yüzey alanını ifade etmektedir. a_{EC}/a_{AC} oranının 1 olduğu varsayılmaktadır (Dachs ve Eisenreich 2000). Denklem 2.7'de K_p değeri hesaplanırken F_{OM} ve f_{EC} değerleri 0.15 ve 0.05 olarak kabul edilmiştir.

Sıcaklık K_{OA} ve K_{SA} değişkenlerine etki etmekte olup, K_{SW}/H' değerine eşittir ki burada K_{SW} kurum-su dağılım katsayısını (Dachs ve Eisenreich 2000) H' ise boyutsuz Henry sabitini ifade etmektedir (Poo ve ark. 2004). K_{SW} sıcaklığın bir fonksiyonu olup hakkında oldukça sınırlı veri bulunmaktadır. Diğer taraftan, sıcaklıkla değişen K_{OA} değerleri denklem 2.8 ile açıklanabilmektedir.

$$\log K_{OA} = A + B/T \quad (2.8)$$

buradaki A ve B değerleri Harner and Bidleman (1998) tarafından açıklanmaktadır.

Sonuç itibariyle geleneksel gaz adsorpsiyonun geleneksel denge teorileri PAH'ların gaz ve partikül fazlar arasındaki dağılımı hakkında kalitatif bir bilgi sağlarken, geliştirilen yeni teoriler ile atmosferdeki dağılım proseslerinin incelenmesi sürdürülmektedir.

2.8. PAH'ların Kuru, Islak ve Toplam Çökelmeleri

Atmosfere verilen kirleticiler, değişik mesafelere taşınmakta ve yüzeysel sulara veya karasal yüzeylere çökelebilmektedirler (Baker ve Eisenreich 1990). Kirleticilerin atmosferden yeryüzüne inmeleri ıslak ve kuru çökme ile hava-su arakesitindeki geçişten ibarettir. Atmosferik çökme PAH'ların uzak bölgelere ulaşip o bölgelerin kirlenmelerine sebep olan en önemli kaynaklardan birisidir. Molekül ağırlığı fazla olan partikül fazdaki bileşikler veya partiküllere tutunmuş bileşikler kuru çökme ile

atmosferden kolayca giderilirken, düşük moleküler ağırlıklı bileşikler veya gaz fazdaki bileşikler ancak ıslak çökme (yağmur, kar ve sis) veya hava su arakesitindeki geçişle yeryüzüne ulaşmaktadırlar (Odabaşı ve ark. 1999).

2.8.1. Kuru Çökme ve Hava-Su Arakesitindeki Geçişler

Kuru çökme, yağış, sis vb. çöktürücü etkenlerin bulunmadığı hava koşullarında gaz ve/veya partikül haldeki kirleticilerin doğrudan çarpma yoluyla karasal yada su kütleleri üzerinde birikmesini ifade etmektedir. Havadaki PAH'ların ömürleri birkaç saat ile 10 saat arasında değişmektedir dolayısıyla kuru havada PAH'lar emisyon kaynaklarından uzak mesafelere taşınmamakta taşınma mesafesi birkaç km ile 10 km arasında değişmektedir (Seinfeld 1986, Mackay 1992).

Kuru çökme gaz ve partikül haldeki PAH'ların kara ve su yüzeylerine doğrudan çarpması ile sonuçlanmaktadır. PAH'ların kuru çökmesi alıcı yüzeylerin tipine, direncine, alıcı yüzeydeki kütle transferine, partikül boyutuna, havadaki konsantrasyona ve mikro ve makro meteorolojiye bağlı olarak değişim göstermektedir (Seinfeld ve Pandis 1998).

PAH'ların kuru çökme akısı (F) gaz ve partikül fazdaki dış ortam konsantrasyonlarına (C) bağlı olarak denklem 2.9'a göre hesaplanabilmektedir.

$$F = CxV_d \quad (2.9)$$

bu denklemde V_d çökme hızıdır. Bu yaklaşımda uygun çökme hızının seçilmesi ile ilgili belirsizlikler bulunmaktadır. Meteorolojik parametreler (rüzgar hızı, atmosferik kararlılık, bağıl nem), alıcı yüzey (yüzey tipi, pürüzlülük) ve kirleticinin (partikül boyutu, şekli) fiziksel karakteristikleri gibi faktörler V_d 'yi etkilemektedir. Sonuç olarak V_d 'nin büyüklüğü değişken olup V_d 'nin sabit bir değer olarak alınması ile yapılan kuru çökme hızı hesaplarında belirsizlikler meydana gelecektir (Seinfeld ve Pandis 1998).

Gaz ve partiküler formdaki PAH'ların kuru çökmesinin doğrudan ölçümünde petri kapları, gres kaplı alüminyum, polyester yada cam yüzeyler, gliserin, mineral yağ yada benzeri kirleticinin tekrar atmosfere karışmasını engelleyen materyaller, cam elyaf filtreler, yosun torbaları ve ıslak/kuru çökme örnekleyicileri ve bunların değişik

konfigürasyonları gibi yapay biriktirme yüzeyleri kullanılmaktadır (Bidleman 1988, Franz ve ark. 1998). Bunlardan en çok kullanılanları silikon gres kaplı polivinil klorür (PVC) plakalar (Holsen ve Noll 1992, Sheu ve ark. 1996, Franz ve ark. 1998) ve su yüzeyleridir (Yi ve ark. 1997, Golomb ve ark. 1997, 2001, Odabaşı ve ark. 1999a, Lee ve Lee 2004).

Bu yöntemin zorluğu yapay yüzey üzerine olan çökeltme miktarı ile doğal yüzey üzerine olan çökeltme miktarının doğrudan tahmin edilememesidir. Çünkü gaz ve partikül fazdaki PAH'ların her iki yüzey üzerine çökeltme miktarları eşit değildir. Örnekleme girişim yapan diğer etmenler ise kirleticilerin tekrar buharlaşması, çökelen PAH'ların örnekleme periyodu boyunca bozunması ve çökeltmeyi etkileyen aerodinamik etmenlerdir (Franz ve ark. 1998, Golomb ve ark. 2001).

Kuru çökeltme ıslak çökeltme prosesine nazaran daha kompleks bir proses olup kuru çökeltme ölçümlerinin gerçekleştirilmesi de oldukça zordur (Scroeder ve Lane 1988). Partikül haldeki PAH'ların giderilmesinde 3 mekanizma etkilidir. Bunlar difüzyon, çarpma ve sedimantasyondur. Bu üç mekanizma adsorplanacak partikülün şekli ve boyutuna bağlı olarak değişmekle birlikte rüzgâr hızı ve atmosferik sürüklenme hızı da bu mekanizmaları etkilemektedir. Benzer şekilde gaz haldeki PAH'ların çökeltmesi, bileşiğin molekül ağırlığına ve polaritesine (kutupluluk) bağlı olarak değişmektedir (Golomb ve ark. 2001).

Gaz fazdaki PAH'lar havadan suya transfer olabildiği gibi sudan havaya da geçebilmektedirler. Bu transfer Henry kanunu gereği gerçekleşmektedir. Henry kanununa göre (Denklem 2.10)

$$P_a = H_a \cdot X_w \quad (2.10)$$

olup burada P_a havadaki kısmi basınç, H_a Henry sabiti (her ikisi de basınç biriminde) ve X_w ise sudaki mol fraksiyonudur. Düşük Henry sabiti gazın havadan suya geçtiğini göstermektedir (Fisher 2001).

2.8.2. Islak Çökme

Islak çökme PAH'ların yağmur damlaları yada kar tanelerinin yüzeyine tutunarak çökmesi olarak adlandırılmaktadır. PAH'ların su fazındaki ömürleri 10 ila 100 saat arasında değişebilmektedir (Mackay ve ark. 1992). Yağmur damlacıkları, gaz ve partikül formdaki PAH'ların uzun mesafeler boyunca taşınmasına sebep olurlar. Dolayısıyla kentsel ve endüstriyel kaynaklardan meydana gelen PAH'lar ıslak çökme ile binlerce kilometre uzaktaki bölgeleri bile kirletebilmektedirler. Kentsel/endüstriyel bölgelerde kuru çökme daha baskın karakterde iken, daha uzak bölgelerde ıslak çökme baskın karakterdedir (Golomb ve ark. 1997).

Yağış olaylarının son derece değişken bir doğaya sahip olmasından dolayı, kantitatif olarak kirleticilerin ıslak çökmesini belirlemek oldukça zordur. Ayrıca, kirleticilerin buz, kar yada yağmur içindeki çözünürlükleri, sıcaklık, pH, su damlalarının büyüklüğü ve sayısı gibi değişik meteorolojik faktörler ıslak çökmeye etki etmektedir. Örneğin, kar yağışının bazı kirletici türlerinin atmosferden yıkanmasında yağmurdan daha etkili olduğu belirtilmiştir (Shaw 1984).

Yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB'ların) atmosferden yıkanması literatürde farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Eitzer ve Hites 1989, Koester ve Hites 1992, Murray ve Andren 1992). Islak çökme mekanizması partikül ve gaz formundaki kirleticiler için farklılık göstermektedir. Reaktif özelliği bulunmayan gaz formundaki kirleticiler yağmur içine Henry yasasının denge teorisi gereğince absorbe olurlar, ancak partikül formdaki kirleticilerin giderim mekanizması partikülün fiziksel ve kimyasal özelliğinin yanında meteorolojik şartlara da bağlı olduğundan bu proses biraz daha karmaşıktır (Gaga 2004). Atmosferdeki PAH'ların yağmur ile yıkanarak karasal ve sucul sistemlere ulaşması atmosferik giderim mekanizması açısından oldukça önemlidir (Simcik ve ark. 1997).

YUOB'ların ıslak çökme prosesi, gaz faz yıkanma oranı ve partikül faz yıkanma oranının bir fraksiyonu olup, toplam yıkanma oranı olarak ifade edilmekte ve denklem 2.11'deki gibi formülize edilmektedir:

$$W_T = \frac{C_R}{C_A} = W_P \phi + W_G (1 - \phi) \quad (2.11)$$

Bu denklemde; W_T : Toplam yıkanma oranı (birimsiz), C_R : Yarı uçucu bileşiklerin yağmur içerisindeki konsantrasyonu (ng/m^3 yağmur), C_A : Yarı uçucu bileşiklerin havadaki konsantrasyonu (ng/m^3 hava), ϕ : Yarı uçucu bileşiklerin partiküller ile ilişkili fraksiyonu, W_P : Partikül faz yıkanma oranı (birimsiz), W_G : Gaz faz yıkanma oranı (birimsiz)'dir.

Partikül faz yıkanma oranı (W_P) ise denklem 2.12'de açıklanmaktadır.

$$W_P = \frac{C_{R,P}}{C_{A,P}} \quad (2.12)$$

Bu denklemde; $C_{R,P}$: Yarı uçucu organik bileşiklerin yağmurdaki partikül konsantrasyonu (ng/m^3 yağmur), $C_{A,P}$: Yarı uçucu organik bileşiklerin hava içerisindeki partikül konsantrasyonunu (ng/m^3 hava) ifade etmektedir.

Gaz faz yıkanma oranı (W_G) olup denklem 2.13'te gösterilmektedir.

$$W_G = \frac{C_{R,D}}{C_{A,G}} \quad (2.13)$$

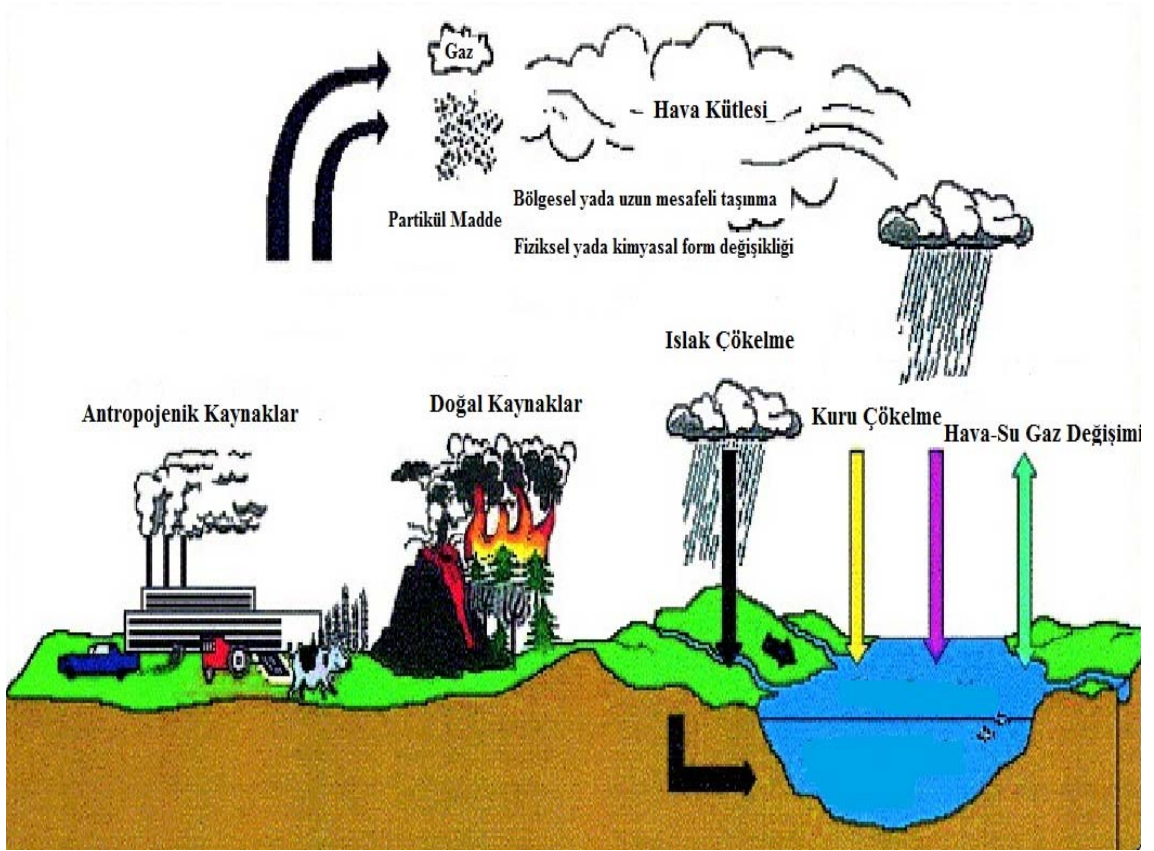
Bu denklemde; $C_{R,D}$: Yarı uçucu organik bileşiklerin yağmur içindeki çözülmüş faz partikül konsantrasyonu (ng/m^3 yağmur), $C_{A,G}$: Yarı uçucu organik bileşiklerin hava içerisindeki gaz faz konsantrasyonunu (ng/m^3 hava) ifade etmektedir.

Partikül maddelerin yağmur ile birlikte yıkanması, yağmur damlasının büyüklüğünden çok partikül maddenin büyüklüğünün bir fonksiyonudur (Mircea ve ark. 2000). Bidleman (1988) yaptığı çalışmalar sonucunda yarı uçucu organik maddelerin partikül faz yıkanma oranlarının 2×10^3 ile 1×10^6 arasında değiştiğini bulmuştur. Bu iz metaller için belirtilen aralıktan 10^5 - 10^6 daha geniş bir aralıktır (Bidleman 1988). Gaz faz yıkanma oranları ise 10^0 ile 10^5 arasında değişmektedir (Ligocki ve ark. 1985).

2.8.3. Toplam Çökelme

YUOB'ların bir türü olan PAH'ların atmosferik giderim mekanizmalarından birisi de toplam çökelmedir. Temelde toplam çökelme ıslak ve kuru çökelmenin aynı anda toplandığı, sürekli olarak atmosfere açık bir örnekleyici ile gerçekleştirilen örnekleme verilen bir addır. Atmosferik toplam çökelme örneklerinin toplanmasında çeşitli örnekleyiciler kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikten imal edilmiş kapların yanı sıra borosilikat camdan yada koyu renkli camdan yapılmış şişeler atmosferik toplam

çökme örneklerinin toplanmasında kullanılmaktadır (Grünhage ve ark. 1993, Manoli ve ark. 2000, Garban ve ark. 2002, Gocht ve ark. 2007, Motelay-Massei ve ark. 2007). PAH türlerinin toplam çökmesi bileşiklerin Henry sabiti, bunar basınçları, partikül boyut dağılımı, gaz partikül dağılımı, meteorolojik şartlar ve yağmur damlasının boyutuna gibi değişik parametrelerin fonksiyonu olarak değişiklik göstermektedir (Sehmel 1973, Manoli ve ark. 2000). Atmosferik çökme prosesleri şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Atmosferik çökme prosesleri

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Örnekleme Programı

Dış ortam konsantrasyon örnekleri ile çökeltme örnekleri 02.06.2008 ile 26.06.2009 tarihleri arasında Bursa İli'nde kurulu 4 farklı örnekleme noktasından toplanmıştır. Örnekler, yüksek hacimli hava örnekleme cihazı (YHHÖ), su yüzeyi örnekleme cihazı (SYÖ), ıslak kuru çökeltme örnekleme cihazı (IKÇÖ) ve toplam çökeltme örnekleme cihazı (TÇÖ) kullanılarak toplanmıştır.

YHHÖ ve SYÖ örnekleri yağışın olmadığı zamanlarda her bir örnekleme noktasından birbirine paralel olacak şekilde her ayın ilk yarısında 2 defa ve son yarısında iki 2 defa olmak üzere ayda 4 kez toplanmıştır. IKÇÖ ve TÇÖ örnekleri ise 15 günde bir toplanmıştır. Ayrıca, Uludağ Üniversitesi Kampüsü örnekleme noktasından kirleticilerin gece-gündüz farkını ortaya koymak amacıyla YHHÖ ve SYÖ birbirine paralel olacak şekilde çalıştırılarak gece ve gündüz numuneleri toplanmıştır.

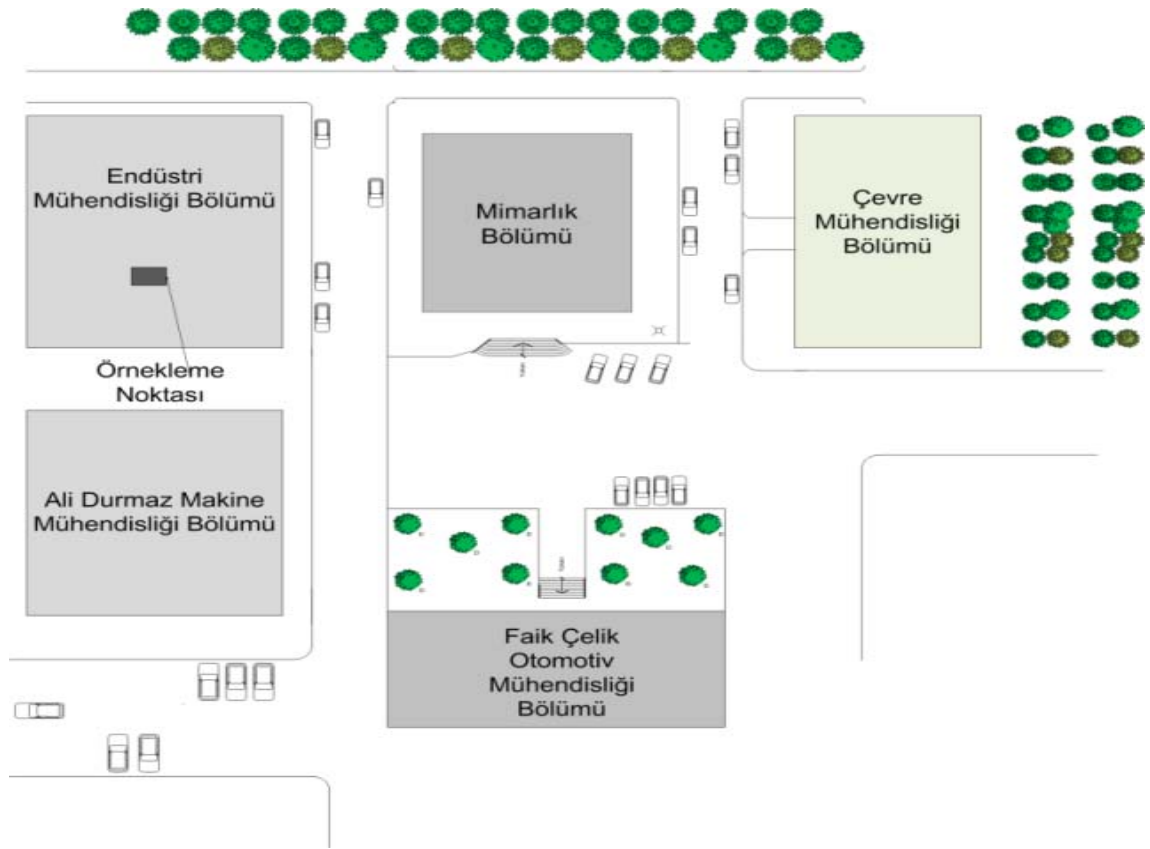
Bursa 2,5 milyon kişi nüfusuyla Türkiye'nin 4. büyük kentidir. Şehirde kurulu olan birçok organize sanayi bölgesinde otomotivden tekstile ve gıdadan işlenmiş ürünlere kadar değişik alanlarda faaliyet gösteren pek çok sanayi tesisi bulunmaktadır. Geçmişten beri Bursa verimli topraklara sahip olup Bursa ovasında pek çok tarımsal faaliyet sürdürülmektedir. Fakat son yıllarda artan sanayileşme bu durumu olumsuz etkilemektedir. Artan sanayileşmenin olumsuz sonuçlarından birisi de PAH'lardır. PAH'lar dünyada pek çok bölgede çalışma konusu olmasına rağmen literatürde Türkiye'de PAH'ların ıslak çökeltmesi konusunda çok fazla bilgi bulunmamaktadır.

3.2. Örnekleme Noktaları

Dış ortam konsantrasyon ve çökeltme örnekleri bir yıl süre ile Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK), TÜBİTAK BUTAL (Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı) (TB), Yavuzselim (YS) ve Mudanya örnekleme noktalarından toplanmıştır.

Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK) örnekleme noktası (40°13'40.66"K-28°52'35.11"D) şehir merkezinden yaklaşık 20 km uzaklıkta olup, Bursa-İzmir karayoluna 1,5 km mesafede yer almaktadır. 46000'den fazla öğrenci kampusta eğitim

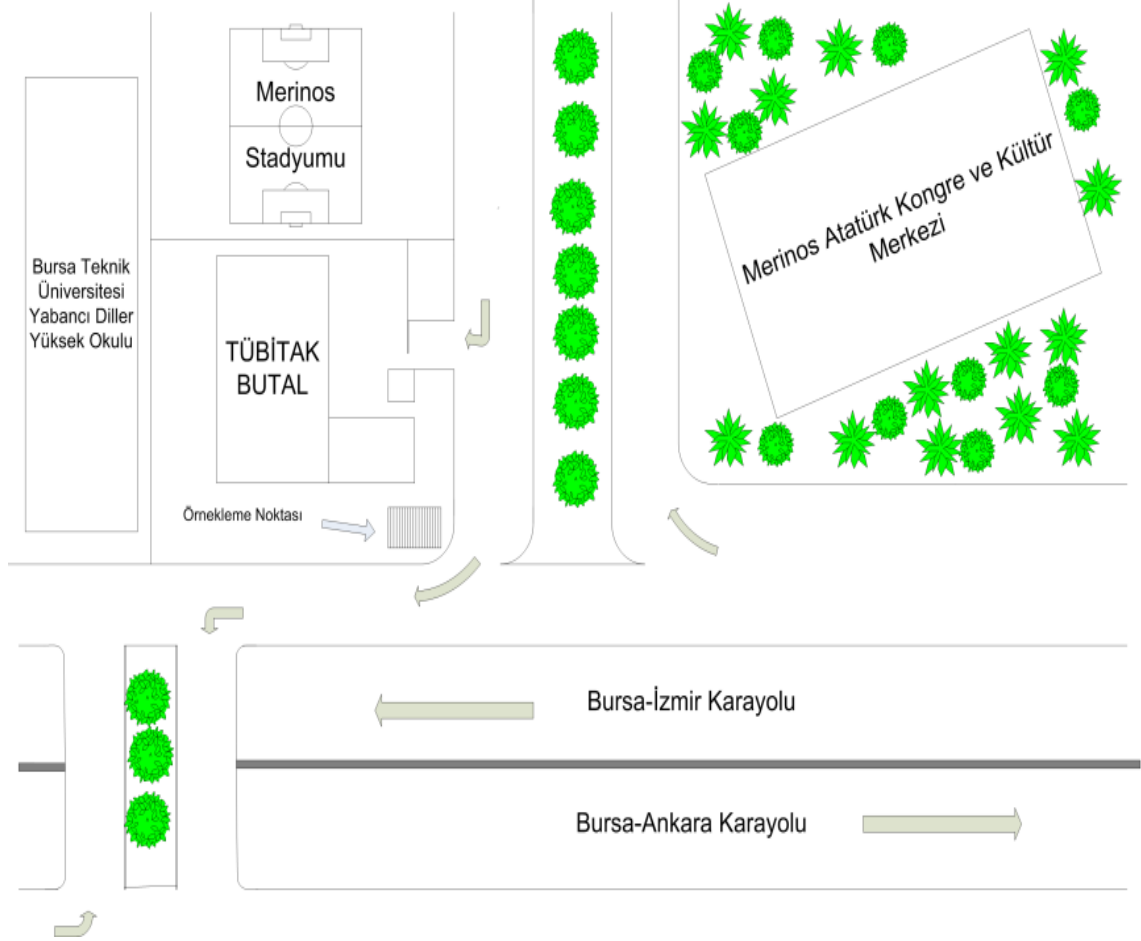
görmektedir. Kampus içerisinde eğitim birimlerinin yanı sıra hastane, öğrenci yurtları ve personel lojmanları da yer almaktadır. Uludağ Üniversitesi Kampusu örnekleme noktası yarı kırsal nitelikte bir örnekleme noktası olup diğer araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır (Taşdemir ve Günez 2006, Birgül ve Taşdemir, 2011). Örnekleyciler Endüstri Mühendisliği Binası'nın çatısında yer alan 1 m yüksekliğindeki platforma yerleştirilmiştir. Uludağ Üniversitesi Kampusu örnekleme noktasından YHHÖ, SYÖ, IKÇÖ ve TÇÖ ile örnekler toplanmıştır. Uludağ Üniversitesi Kampusu örnekleme noktası Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. UÜK örnekleme noktası

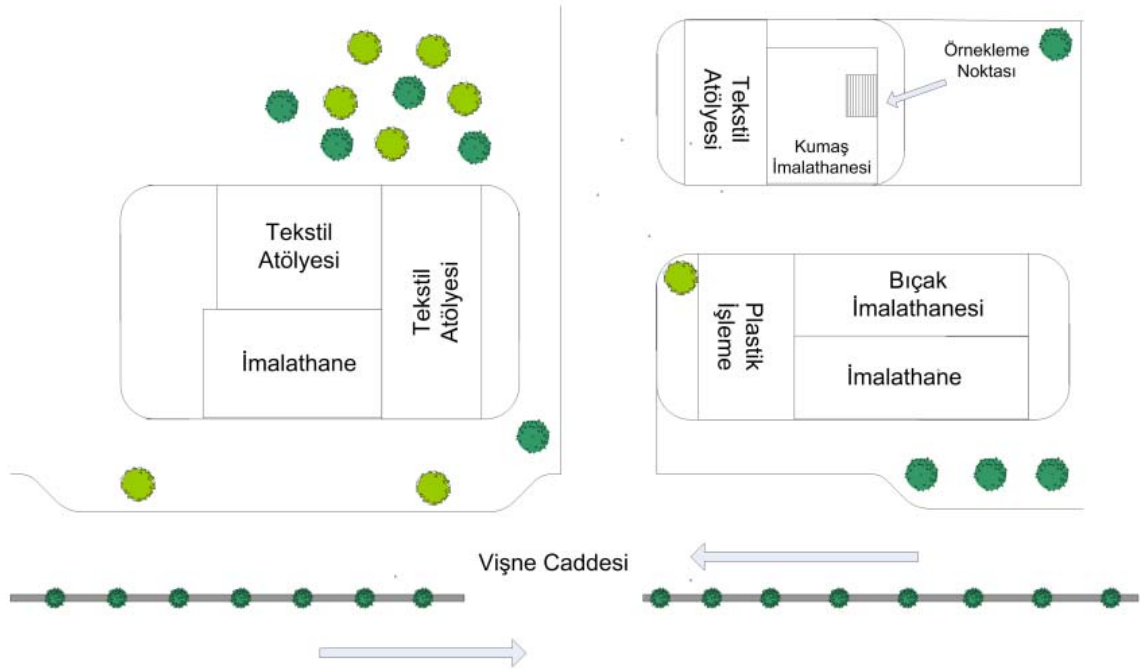
TUBİTAK BUTAL (TB) örnekleme noktası ($40^{\circ}11'54.05''K-29^{\circ}2'55.35''D$) trafik bölgesi olup trafikten kaynaklanan kirliliği temsil etmektedir. Örnekleyciler BUTAL bahçesinde yer alan 2 m yüksekliğindeki platforma yerleştirilmiştir. Örnekleme bölgesi etrafında fazla yüksek olmayan binalar yerleşim yerleri bulunmaktadır. Bu örnekleme noktası daha önce yapılan çalışmalarda da kullanılmıştır (Cindoruk ve Taşdemir 2007,

Günindi ve Taşdemir 2011, Birgül ve ark. 2011). TB örnekleme noktasından YHHÖ, SYÖ ve IKÇÖ ile örnekler toplanmıştır. TB örnekleme noktası Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. TB Örnekleme Noktası

Yavuzselim örnekleme noktası (YS) ($40^{\circ}11'48.40''K-29^{\circ}5'46.80''D$) anayola yaklaşık 500 m mesafede olup, genellikle yakıt olarak doğal gaz ve kömürün kullanıldığı küçük ve orta ölçekli imalathanelerin bulunduğu bunun yanı sıra evsel yerleşimin de çoğunlukta olduğu bir örnekleme noktasıdır. Yavuzselim örnekleme bölgesinde örnekleyciler kumaş imalatı yapan bir işletmeye ait 3 katlı binanın çatısına yerleştirilmiştir. Yavuzselim örnekleme noktasından YHHÖ, SYÖ, IKÇÖ ve TÇÖ ile örnekler toplanmıştır. Yavuzselim örnekleme noktası Şekil 3.3'te gösterilmektedir.



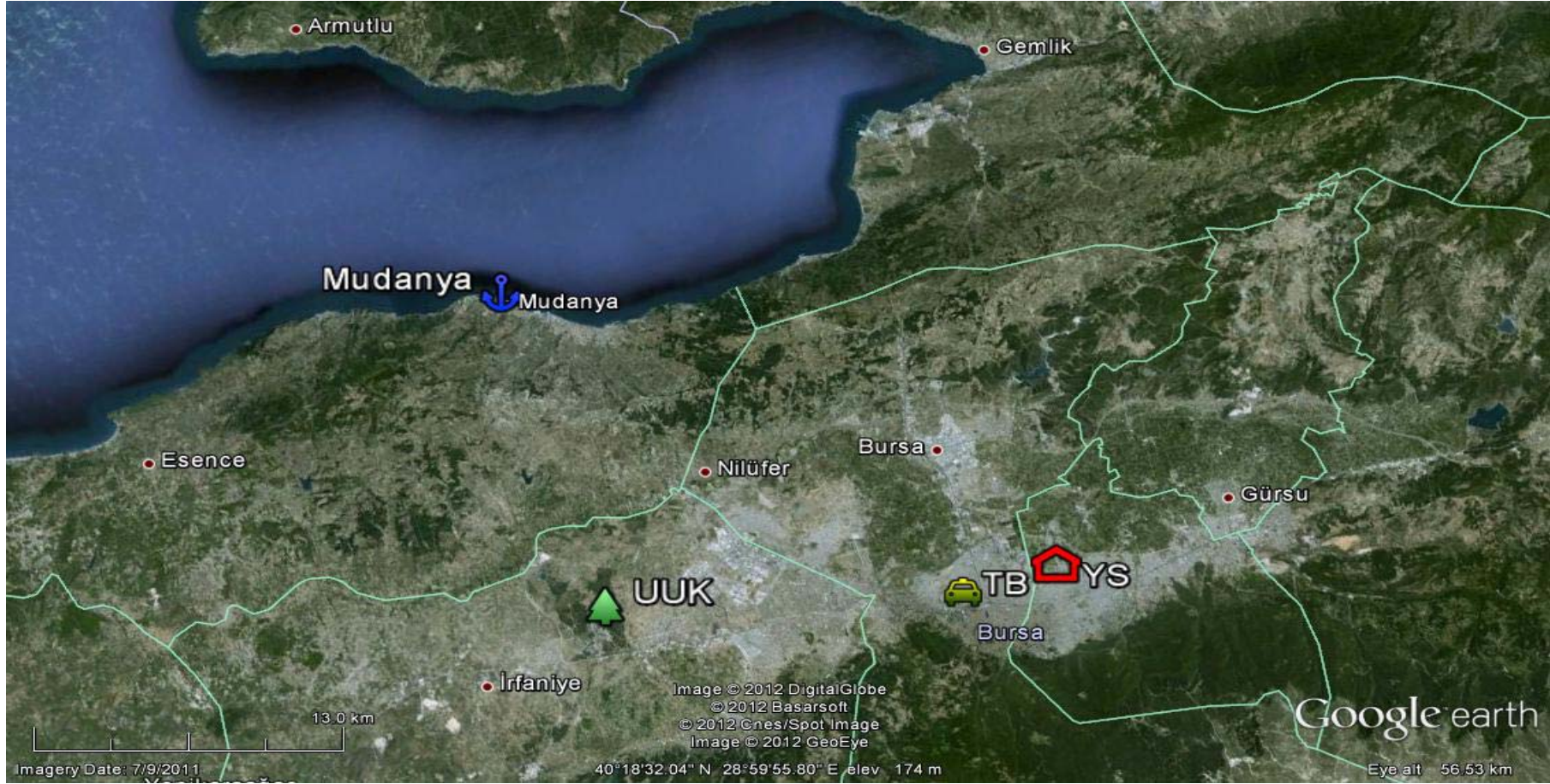
Şekil 3.3. YS örnekleme noktası

Mudanya ($40^{\circ}22'24.58''K-28^{\circ}52'42.80''D$) örnekleme noktası Marmara Denizi'nin kıyısında yer almakta olup şehir merkezinden yaklaşık 25 km uzaklıktadır. Evsel yerleşimin yoğun olduğu bölgede yaz nüfusu kış nüfusuna göre nispeten daha fazladır. Bölgede zeytin üretimi başlıca gelir kaynağı konumundadır. Örnekleyciler Uludağ Üniversitesi Mudanya Güzel Sanatlar Fakültesi'ne ait 3 katlı binasının çatısına yerleştirilmiştir. Bu örnekleme noktası daha önce yapılan çalışmalarda da kullanılmıştır (Günindi ve Taşdemir 2010). Mudanya örnekleme noktasından YHHÖ, SYÖ ve IKÇÖ ile örnekler toplanmıştır. Mudanya örnekleme noktası Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Mudanya örnekleme noktası

Atmosferik örneklerin toplandığı 4 örnekleme noktası Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



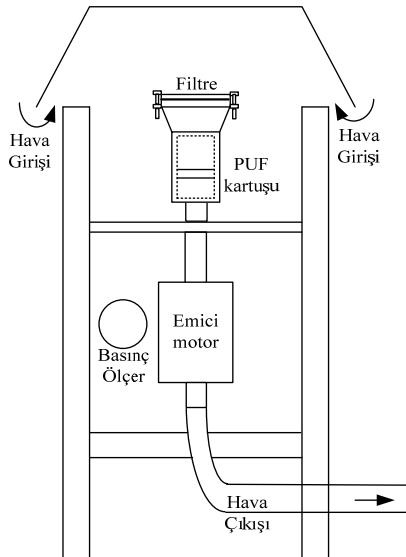
Şekil 3.5. Atmosferik örneklerin toplandığı örnekleme noktaları

3.3. Örnekleyiciler

Atmosferik konsantrasyon ve çökeltme örneklerinin toplanması amacıyla kullanılan cihaz ve düzeneklere ilişkin detaylar aşağıda ayrıntıları ile verilmiştir.

3.3.1. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ)

Dış ortam hava örnekleri modifiye edilmiş yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) (GPS 11 model, Thermo-Andersen, ABD) kullanılarak toplanmıştır. YHHÖ, partikül faz ve gaz fazın ayrı ayrı olarak tutulduğu iki kısımdan meydana gelmektedir. Partikül faz gözenek çapı 1,6 µm olan 90 mm çaplı cam elyaf filtre üzerinde tutulurken, gaz fazdaki kirleticiler ise yoğunluğu 0,0225 g/cm³, yüksekliği 55 mm ve uzunluğu 65 mm olan poliüretan köpük (poliurethane foam, PUF) kartuşlar içerisinde tutulmaktadır. YHHÖ kalibrasyonu üreticinin önermiş olduğu şekilde standart orifis manometre kiti kullanılarak yapılmıştır. Her bir örnekleme için ortalama debi ve örnekleme hacmi yaklaşık olarak 0.20 m³/dak ve 260 m³'tür. Örnekleme debisi, örneklemeye başlamadan önce ve örneklemeden sonra kalibre edilmiş debimetre ile kontrol edilmiştir. YHHÖ ile YHHÖ'de kullanılan filtre ve PUF kartuşu şematik olarak Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ)

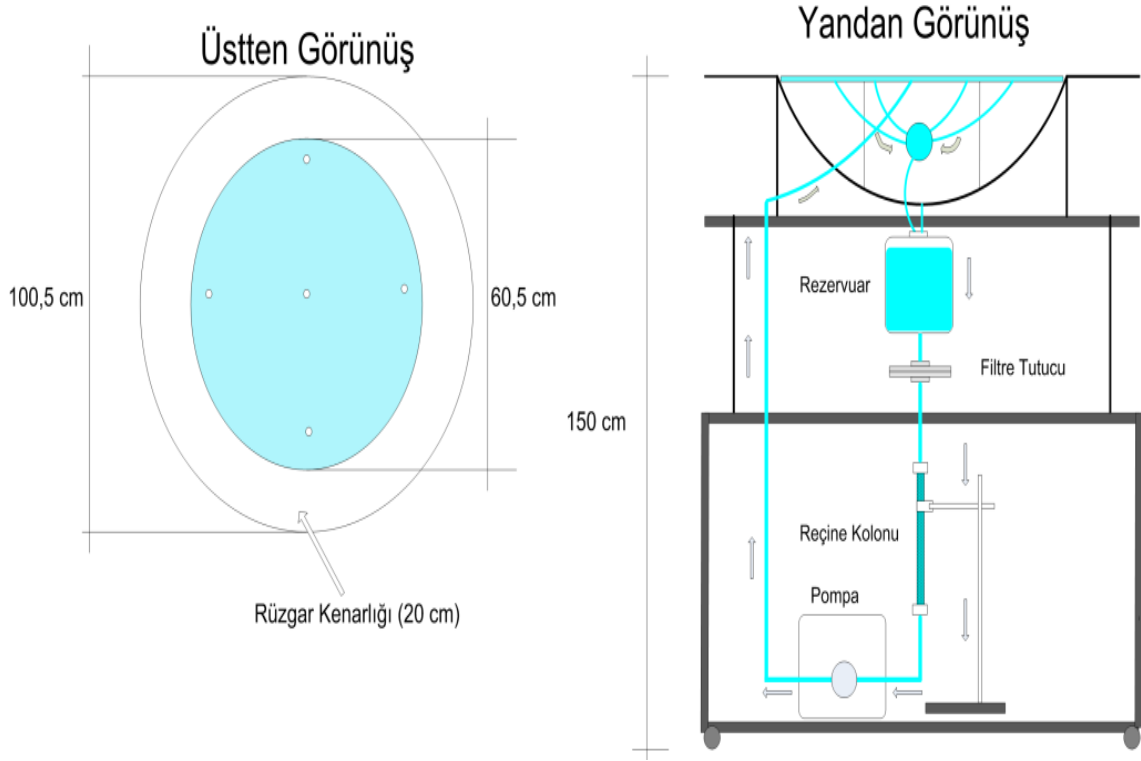


Şekil 3.7. YHHÖ'de kullanılan Puf Kartuş ve cam elyaf filtre

3.3.2 Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)

Partikül ve gaz fazdaki kirleticilerin kuru çökeltme akıplarının belirlenmesi amacıyla su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) literatürde farklı araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Taşdemir ve ark. 2005, Taşdemir ve Holsen 2005, Taşdemir ve Esen 2007). Su yüzeyi örnekleyicisi paslanmaz çelik ve teflon malzemeler kullanılarak imal edilmiştir. Çalışma prensibi olarak su yüzeyinden savaklanan su toplama kanalları toplandıktan sonra teflon borular vasıtasıyla su haznesine ulaşmaktadır. Su haznesinden sonra yer alan filtre kısmında partikül fazdaki kirleticiler tutulmaktadır. Filtreden çıkan su gaz fazdaki kirleticilerin tutulmasını sağlamak amacıyla içerisinde XAD-2 (Amberlite Supelco, ABD) reçine bulunan reçine kolonundan geçirilmektedir. Reçine kolonundan çıkan su sistemdeki pompa vasıtası ile tekrar su yüzeyine sirküle edilmektedir. Su yüzeyinin tepsi 59,5 cm çapında, 0,5 cm yüksekliğinde olup paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Tepsinin oturduğu tencerenin ağız kısmına dik olarak 20 cm rüzgar kenarlıkları ilave edilmiştir. Rüzgar kenarlıkları, rüzgarın oluşturacağı dalgalanma ile meydana gelecek

türbülans etkisini en aza indirmek amacıyla yapılmıştır (Taşdemir ve ark. 2005, Taşdemir ve Holsen 2005). SYÖ şematik olarak Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Su Yüzeyi Örnekleme Cihazı (SYÖ)

3.3.3. Islak Kuru Çökme Örnekleme Cihazı (İKÇÖ)

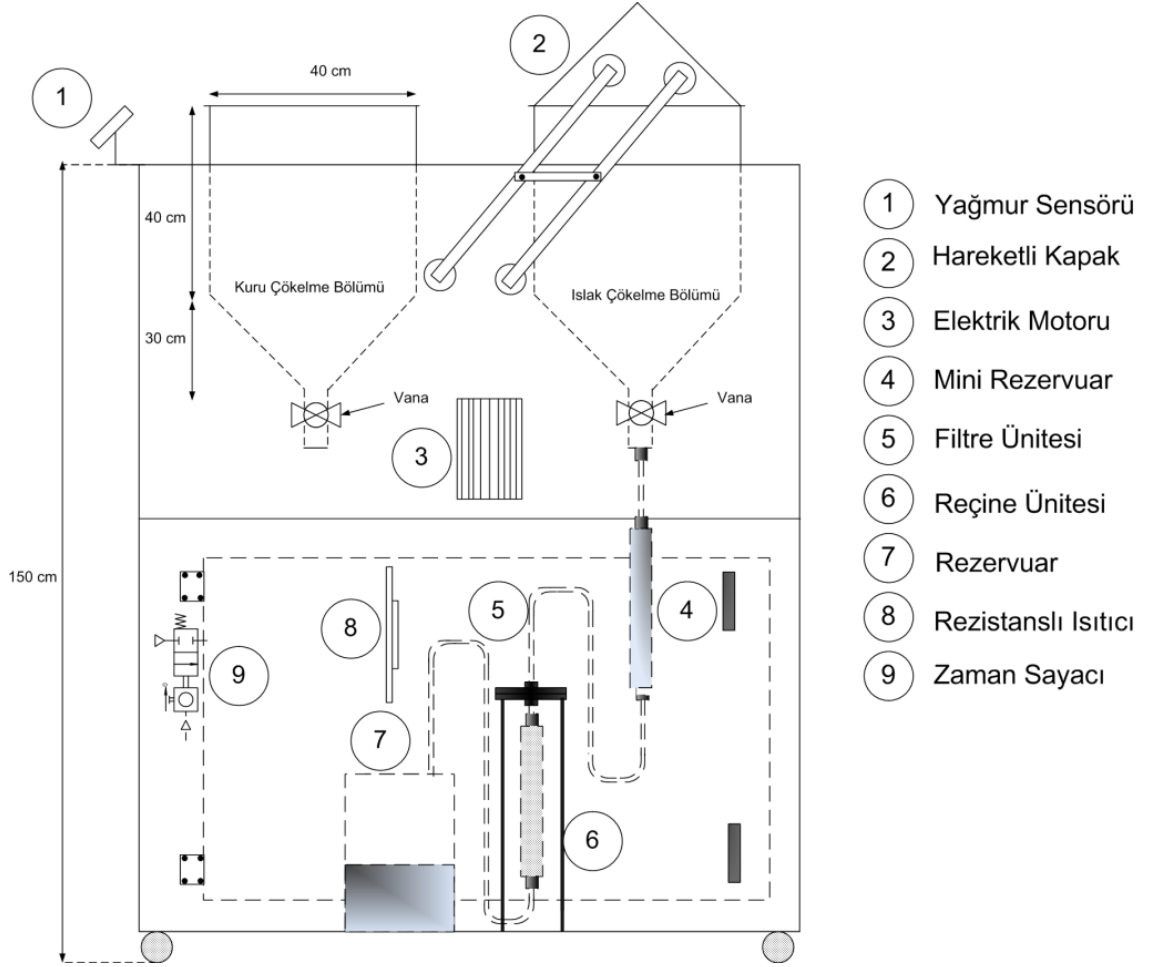
Literatürde ıslak çökme örneklerinin toplaması amacıyla kullanılan farklı tiplerde çökme örnekleme cihazları bulunmaktadır (Cindoruk ve ark. 2008). Islak çökme örnekleme cihazlarını genel olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Birinci gruptaki örnekleme cihazları paslanmaz çelikten imal edilmiş olup sadece yağışlı dönemlerde kullanılmaktadırlar (Agrell ve ark. 2002, Backe ve ark. 2002, Mandalakis ve Stephanou 2004). İkinci grupta yer alan ıslak çökme örnekleme cihazları ise yağmur sensörüne sahip olup yağışın başlaması ile otomatik olarak örnekleme cihazının kapağını açmaktadır (Simcik ve ark. 2000, Park ve ark. 2001, Van Ry ve ark. 2001, Blanchard ve ark. 2006, Sun ve ark. 2006). Bu örnekleme cihazları ile sadece ıslak çökme akıları ölçülebilmekte olup kuru

çökme akılarının tespiti için diğör örnekleyicilerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışma kapsamında literatürde var olan ıslak çökme örnekleyicisi PAH'ların ıslak ve kuru çökme akılarının belirlenmesi amacıyla grubumuz tarafından modifiye edilerek kullanılmıştır (Günindi ve Taşdemir 2011, Birgül ve ark. 2011) Islak kuru çökme örnekleyicisi (IKÇÖ) tamamıyla paslanmaz çelik ve teflon malzemeden imal edilmiş olup, iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda yağışın olmadığı dönemlerde kuru çökme örnekleri toplanmakta olup bu kısım kuru çökme bölümü olarak adlandırılmaktadır. İkinci kısımda ise yağışlı dönemlerdeki ıslak çökme örnekleri toplanmakta olup bu kısım ıslak çökme bölümü olarak adlandırılmaktadır.

IKÇÖ üzerinde hareketli bir kapak bulunmakta olup, bu kapak yağmur sensöründen aldığı komut ile çalışmaktadır. Yağmurun başlaması ile birlikte hareketli kapak yağmur sensöründen aldığı komut ile kuru çökme bölümünün üzerini kapatarak içeriye yağmur suyunun girişini engellemektedir. Dolayısı ile yağışın olduğu süre boyunca IKÇÖ ile ıslak çökme örnekleri toplanmaktadır. Yağışın sona ermesi ile hareketli kapak kuru çökme bölümünün üzerini açıp ıslak çökme bölümünün üzerini kapatmaktadır.

IKÇÖ'nin ıslak ve kuru çökme bölümlerinin her biri 40 cm x 40 cm boyutunda olup 70 cm derinliğindedir. Örnekleme bölümlerinin altında 0,5 cm çapında örnek toplama deliği yer almaktadır. Islak çökme bölümünün altında partikül fazdaki PAH'ların toplanması amacıyla kullanılan filtre ünitesi yer almaktadır. Yağışın olmadığı zamanlarda filtre ünitesi buharlaşmaya maruz kalacak olup bu sorunun önüne geçmek amacıyla filtre ünitesinin sürekli ıslak kalmasını sağlamak amacıyla filtre ünitesinden önce mini bir rezervuar sisteme yerleştirilmiştir. Çözünmüş haldeki PAH'lar ise filtre ünitesinden sonra yer alan içerisinde XAD-2 reçine bulunan reçine kolonunda tutulmaktadır. Reçine kolonundan geçen yağmur suyu temizlenmiş olarak büyük rezervuara aktarılmaktadır. IKÇÖ üzerinde yer alan ısıtıcı rezistans, soğuk kış aylarında toplanan örneklerin donmasını engellemektedir. Örnekleyici üzerinde yer alan zaman sayaçları vasıtası ile yağışın olduğu ve yağışın olmadığı süreler net bir şekilde tespit edilebilmektedir. IKÇÖ şematik olarak Şekil 3.8'de gösterilmektedir.

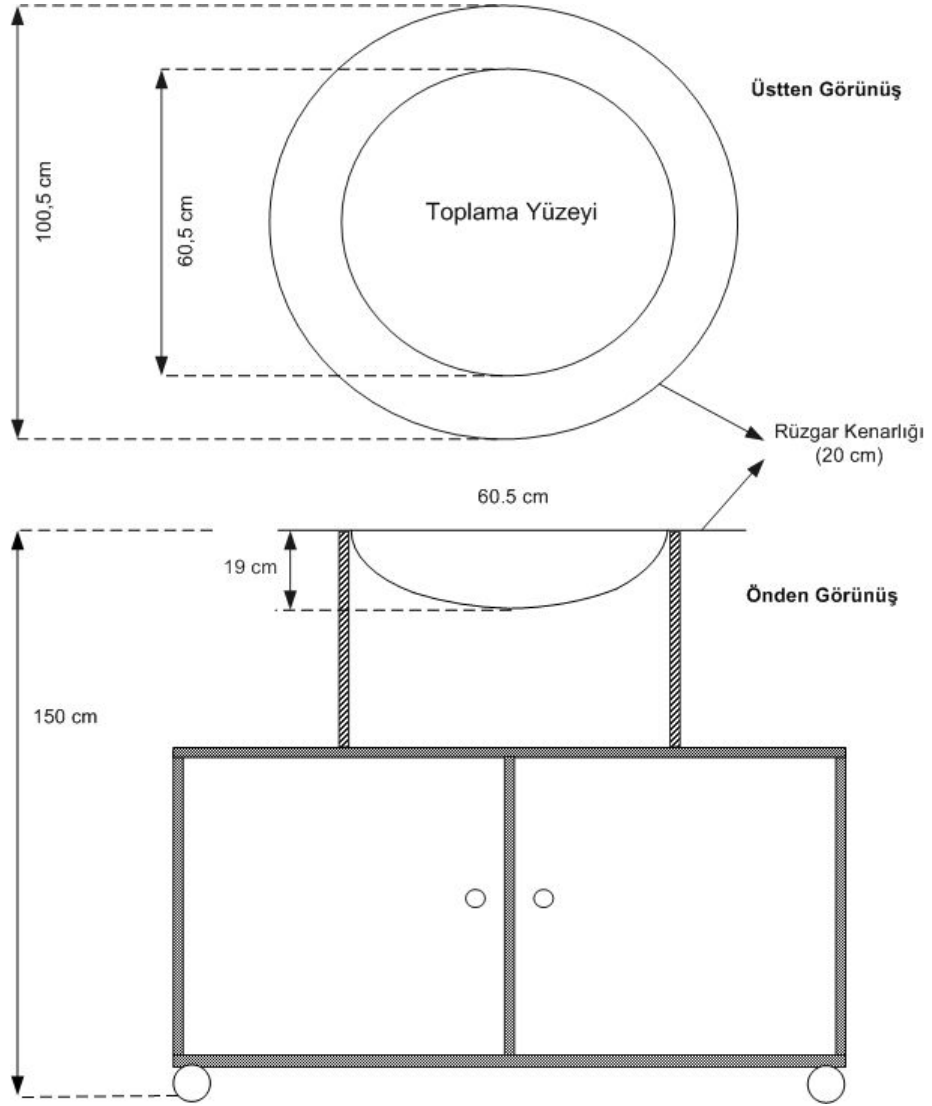


Şekil 3.9. Islak Kuru Çökme Örnekleyicisi (IKÇÖ)

3.3.4. Toplam Çökme Örnekleyicisi (TÇÖ)

Çalışma kapsamında Uludağ Üniversitesi Kampusu ve Yavuzselim örnekleme noktalarından toplam çökme örnekleyicisi (TÇÖ) ile örnek toplanmıştır. TÇÖ literatürde farklı araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır (Esen ve ark. 2008, Birgül ve Taşdemir 2011).

TÇÖ paslanmaz çelikten imal edilmiş olup 60,5 cm çapında ve 19 cm derinliğindedir. Rüzgarın oluşturacağı türbülans etkisinin en aza indirilmesi amacıyla etrafında 2 cm genişliğinde rüzgar kenarlığı yer almaktadır. Örnekleyicinin tam ortasında numunelerin toplanmasını sağlayan bir toplama deliği yer almaktadır. TÇÖ şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Toplam Çökeltme Örnekleyicisi (TÇÖ)

3.4. Meteorolojik Veriler

Meteorolojik parametrelerin (sıcaklık, rüzgar yönü, rüzgar hızı, nem, basınç vb.) belirlenmesi amacıyla her bir örnekleme istasyonunda meteoroloji istasyonu (Vantage Pro 2 Model, Davis, ABD) yer almaktadır. Meteorolojik veriler 15'er dakikalık periyotlar halinde kaydedilmiş olup hesaplamalarda ortalama değerleri alınarak kullanılmıştır. Dört farklı örnekleme bölgesinden elde edilen meteorolojik değerler Çizelge 3.1-3.4 arasında verilmektedir.

Çizelge 3.1. Örnekleme periyodu boyunca UÜK örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler

No	Tarih	Sıcaklık (°C)	Hakim Rüzgar Yönü	Rüzgar Hızı (m/s)	Bağıl Nem (%)	Basınç (Bar)
1	02.06-03.06.2008	18,2 ± 4,1	K	2,9±2,1	54,1±14,0	1013,8±0,7
2	03.06-04.06.2008	13,8 ±3,7	K	1,3±1,9	65,7±12,7	1012,9±0,3
3	04.06-04.06.2008	22,5 ±3,9	KB	1,1±0,8	47,5±9,4	1011,2±1,5
4	19.06-19.06.2008	34,0 ±3,1	K	1,4±0,8	28,4±6,4	1008,2±1,5
5	19.06-20.06.2008	22,9 ±2,7	GB	0,7±0,8	72,0±13,9	1008,9±0,9
6	20.06-20.06.2008	28,4 ±1,5	K	3,1±1,4	46,3±6,4	1010,2±0,3
7	20.06-21.06.2008	20,7 ±1,8	K	0,6±0,9	74,2±7,7	1012,2±0,6
8	03.07-03.07.2008	27,7 ±1,5	K	4,4±1,1	36,1±4,9	1010,2±0,3
9	03.07-04.07.2008	18,1 ±3,4	K	0,8±1,1	60,2±9,6	1010,2±0,2
10	04.07-04.07.2008	27,6 ±3,3	KKB	1,3±0,9	34,3±8,9	1008,6±1,3
11	04.07-05.07.2008	20,0 ±3,0	K	0,2±0,4	67,6±11,5	1007,4±0,5
12	19.07-19.07.2008	30,4 ±1,5	KKB	2,0±1,4	38,3±4,3	1008,7±0,4
13	19.07-20.07.2008	25,1 ±1,0	K	0,4±0,9	54,2±4,9	1010,4±0,7
14	20.07-20.07.2008	31,1 ±1,5	K	3,7±2,1	39,9±5,3	1010,1±0,8
15	20.07-21.07.2008	27,2 ±1,0	K	0,5±1,1	48,8±0,8	1009,7±0,5
16	07.08-07.08.2008	29,6 ±1,9	K	5,1±1,1	35,7±5,7	1008,2±0,9
17	07.08-08.08.2008	20,2 ±3,1	K	1,4±1,5	64,5±9,6	1008,5±0,4
18	08.08-08.08.2008	27,6 ±2,5	K	3,4±1,4	43,5±5,7	1007,1±0,9
19	08.08-08.08.2008	22,8 ±2,2	K	0,7±1,3	60,6±8,4	1007,2±0,5
20	21.08-21.08.2008	29,4 ±3,0	KKB	2,5±1,5	50,9±8,8	1010,1±0,9
21	21.08-22.08.2008	23,2 ±2,6	K	0,8±1,2	74,9±9,8	1009,9±0,3
22	22.08-22.08.2008	29,3 ±2,2	K	2,9±1,4	55,5±8,5	1008,7±1,1
23	22.08-23.08.2008	24,8 ±1,9	K	0,8±1,1	71,0±6,4	1007,9±0,7
24	03.09-04.09.2008	25,9 ±2,7	K	0,6±1,1	52,4±10,7	1012,5±0,8
25	04.09-04.09.2008	26,8 ±2,1	KKB	1,3±1,0	46,7±4,8	1013,4±0,8
26	04.09-05.09.2008	19,6 ±3,7	KB	0,4±0,9	74,6±12,2	1014,0±0,9
27	05.09-05.09.2008	26,4 ±3,4	KB	1,2±1,0	51,5±13,8	1014,9±0,9
28	07.10-08.10.2008	15,0 ±4,1	K	0,5±0,7	62,7±15,4	1017,0±0,6
29	08.10-09.10.2008	15,7 ±4,6	K	0,6±0,8	70,7±16,5	1018,8±1,8
30	29.10-30.10.2008	13,4 ±3,4	KKB	0,6±0,8	76,5±12,0	1018,9±1,0
31	30.10-31.10.2008	16,7 ±3,6	KKB	0,4±0,5	68,2±11,5	1016,7±1,3
32	08.11-08.11.2008	15,8 ±2,2	K	1,1±0,8	69,5±7,5	1022,5±0,4
33	08.11-09.11.2008	13,6 ±0,5	KKD	0,6±0,5	79,9±1,7	1024,6±0,6
34	09.11-09.11.2008	16,2 ±0,6	K	2,3±0,5	64,1±3,8	1025,1±0,6
35	09.11-10.11.2008	10,1 ±2,2	KKD	0,6±0,9	80,5±7,0	1025,8±0,4
36	03.12-04.12.2008	16,6 ±1,2	DKD	5,1±1,4	47,6±4,2	1013,2±0,8
37	04.12-05.12.2008	17,8 ±2,6	DKD	1,9±1,4	41,2±8,3	1013,6±1,7
38	20.01-21.01.2009	9,1 ±1,6	DKD	2,1±1,6	65,1±4,8	1017,0±0,8
39	21.01-21.01.2009	12,8 ±1,1	DKD	2,1±1,1	55,5±1,8	1017,3±0,6
40	21.01-22.01.2009	10,4 ±1,8	DKD	1,8±0,9	63,3±5,2	1017,7±0,5
41	22.01-22.01.2009	13,4 ±1,6	DKD	2,7±1,0	52,4±3,7	1016,9±1,1
42	04.02-05.02.2009	16,5 ±1,6	GGB	3,7±1,7	40,9±7,1	1008,5±0,4
43	06.02-06.02.2009	15,4 ±2,2	B	2,0±1,2	55,5±10,0	1009,6±1,1
44	06.02-07.02.2009	13,8 ±1,4	GB	1,1±0,8	58,9±9,9	1008,1±0,2

45	18.03-19.03.2009	5,6 ±2,6	GB	1,8±1,9	80,8±13,4	1010,5±1,8
46	28.03-29.03.2009	6,6 ±4,4	KKB	0,9±0,9	59,8±16,0	1021,4±1,4
47	03.04-04.04.2009	8,3 ±4,2	K	1,0±1,6	73,7±15,7	1017,6±0,5
48	04.04-04.04.2009	12,4 ±2,9	B	1,7±1,2	69,6±9,3	1016,6±1,2
49	04.04-05.04.2009	8,2 ±2,4	GB	0,5±0,8	84,6±8,5	1015,4±0,6
50	29.04-29.04.2009	14,0 ±1,7	KB	1,1±1,0	72,2±10,0	1008,5±0,2
51	29.04-30.04.2009	10,7 ±1,0	BGB	0,3±0,4	91,5±1,9	1008,5±0,3
52	30.04-30.04.2009	17,1 ±2,7	GB	2,6±0,8	60,5±14,3	1007,5±0,9
53	30.04-01.05.2009	13,4 ±3,1	KKB	0,4±0,7	72,0±11,7	1006,7±0,5
54	11.05-11.05.2009	21,7 ±3,0	K	2,3±1,5	41,9±10,6	1016,7±1,0
55	11.05-12.05.2009	14,2 ±4,4	KKD	0,5±0,9	64,8±15,1	1016,0±0,7
56	12.05-12.05.2009	22,9 ±3,2	KB	1,0±0,7	40,7±11,0	1016,1±0,8
57	12.05-13.05.2009	15,4 ±4,3	BKB	0,3±0,5	58,5±14,3	1015,1±0,4
58	27.05-27.05.2009	21,2 ±1,9	K	3,6±1,4	41,4±6,8	1016,1±0,6
59	27.05-28.05.2009	15,0 ±4,5	K	1,5±1,7	65,2±14,0	1016,5±0,9
60	28.05-28.05.2009	22,1 ±2,5	K	2,7±1,4	39,5±9,0	1016,5±0,9
61	28.05-29.05.2009	14,7 ±4,0	K	0,9±1,3	68,4±13,7	1015,0±0,3
62	11.06-11.06.2009	26,8 ±3,1	K	1,4±0,7	54,6±12,5	1010,0±1,1
63	11.06-12.06.2009	21,3 ±4,4	KB	0,5±0,9	77,0±17,1	1007,4±0,4
64	12.06-12.06.2009	26,0 ±3,0	KB	1,4±0,8	62,2±13,8	1007,3±0,3
65	12.06-13.06.2009	19,2 ±3,6	K	1,7±1,4	60,2±6,1	1014,9±1,3
66	24.06-24.06.2009	30,4 ±2,7	KB	1,3±0,9	40,1±5,4	1003,9±0,9
67	24.06-25.06.2009	24,6 ±4,8	B	0,9±1,0	52,6±11,9	1004,9±1,3
68	25.06-25.06.2009	27,1 ±2,0	GB	1,4±0,7	41,3±5,7	1004,8±0,7
69	25.06-26.06.2009	19,0 ±3,6	KB	1,0±2,0	69,7±11,9	1006,8±0,8

UÜK örnekleme bölgesinde gündüz saatlerinde ölçülen hava sıcaklığı, basınç, rüzgar hızı ve güneş radyasyonu gibi meteorolojik parametreler gece saatlerine oranla daha yüksektir.

Çizelge 3.2. Örnekleme periyodu boyunca YS örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler

No	Tarih	Sıcaklık (°C)	Hakim Rüzgar Yönü	Rüzgar Hızı (m/s)	Bağıl Nem (%)	Basınç (Bar)
1	25-26.06.2008	29,33 ± 3,81	KD	1,78 ± 0,73	38,80 ± 8,34	1013,92 ± 0,93
2	26-27.06.2008	28,46 ± 4,18	KD	1,75 ± 0,99	43,16 ± 10,44	1013,74 ± 0,59
3	01-02.07.2008	26,12 ± 3,80	DKD	1,98 ± 0,80	41,28 ± 7,95	1011,97 ± 0,62
4	02-03.07.2008	26,59 ± 3,56	KD	2,28 ± 0,76	39,48 ± 8,90	1011,29 ± 0,87
5	21-22.07.2008	27,06 ± 4,45	BKB	1,32 ± 0,95	60,48 ± 16,02	1009,93 ± 0,58
6	22-23.07.2008	26,24 ± 3,76	KKB	1,27 ± 1,07	60,31 ± 12,23	1007,70 ± 0,90
7	04-05.08.2008	25,61 ± 4,04	K	1,52 ± 0,97	51,85 ± 10,36	1011,22 ± 0,68
8	05-06.08.2008	25,98 ± 4,72	BKB	1,13 ± 0,97	47,25 ± 8,36	1010,51 ± 0,86
9	18-19.08.2008	30,16 ± 5,60	KB	0,95 ± 0,81	47,71 ± 19,51	1010,29 ± 1,72
10	19-20.08.2008	28,01 ± 3,59	KD	2,20 ± 0,81	54,76 ± 10,11	1012,62 ± 0,74
11	02-03.09.2008	23,91 ± 3,86	KB	1,04 ± 0,84	58,32 ± 13,11	1014,82 ± 1,01
12	03-04.09.2008	22,94 ± 4,21	BKB	1,13 ± 0,94	56,71 ± 12,30	1015,39 ± 1,05
13	07-08.10.2008	16,54 ± 3,88	BKB	0,35 ± 0,50	62,25 ± 13,75	1020,12 ± 0,60
14	08-09.10.2008	16,91 ± 3,33	KKB	0,79 ± 0,87	68,40 ± 12,08	1022,68 ± 1,75
15	29-30.10.2008	15,99 ± 3,13	D	0,73 ± 0,69	65,20 ± 10,67	1021,44 ± 0,95
16	30-31.10.2008	18,81 ± 3,74	GD	0,43 ± 0,68	60,61 ± 10,94	1020,14 ± 1,56
17	05-06.11.2008	14,03 ± 2,73	BGB	0,56 ± 0,59	78,45 ± 11,29	1024,24 ± 1,20
18	06-07.11.2008	13,29 ± 2,72	K	0,42 ± 0,58	79,33 ± 9,77	1022,59 ± 0,89
19	03-04.12.2008	16,04 ± 1,69	D	2,60 ± 0,60	50,28 ± 5,65	1016,79 ± 1,06
20	04-05.12.2008	18,14 ± 3,32	DGD	1,45 ± 0,91	41,85 ± 7,38	1017,12 ± 1,40
21	21-22.01.2009	11,40 ± 1,74	D	1,09 ± 0,55	60,99 ± 4,03	1021,06 ± 0,56
22	22-23.01.2009	12,88 ± 2,15	DGD	0,79 ± 0,66	54,11 ± 8,45	1012,23 ± 5,80
23	17-18.03.2009	7,02 ± 2,14	KB	1,05 ± 0,58	72,96 ± 10,21	1020,69 ± 1,18
24	24-25.03.2009	14,58 ± 1,86	GD	4,71 ± 2,47	43,17 ± 4,38	1006,12 ± 1,17
25	28-30.03.2009	11,03 ± 4,00	D	0,95 ± 0,77	52,79 ± 10,48	1023,53 ± 2,00
26	09-10.04.2009	15,32 ± 3,60	DKD	1,33 ± 0,85	47,40 ± 10,96	1019,66 ± 0,84
27	10-11.04.2009	15,41 ± 4,75	KKB	1,27 ± 1,07	44,60 ± 18,59	1017,60 ± 1,04
28	27-28.04.2009	9,28 ± 2,51	BKB	1,26 ± 1,05	70,92 ± 11,20	1022,34 ± 1,16
29	28-29.04.2009	13,30 ± 2,06	KB	0,90 ± 0,88	60,30 ± 8,51	1015,10 ± 2,71
30	11-12.05.2009	19,05 ± 3,99	KKB	1,04 ± 0,87	47,52 ± 10,90	1018,94 ± 0,82
31	12-13.05.2009	19,93 ± 4,02	BKB	0,74 ± 0,80	46,29 ± 11,98	1018,17 ± 0,62
32	25-26.05.2009	19,37 ± 3,94	KB	0,97 ± 0,96	54,23 ± 13,96	1016,17 ± 0,68
33	26-27.05.2009	18,73 ± 3,72	K	1,70 ± 1,17	51,09 ± 14,95	1018,27 ± 0,92
34	10-11.06.2009	24,69 ± 4,22	KB	1,11 ± 0,81	58,34 ± 11,39	1013,88 ± 1,43
35	11-12.06.2009	24,32 ± 3,59	BKB	1,38 ± 0,98	65,57 ± 11,23	1010,01 ± 0,43
36	15-16.06.2009	22,26 ± 3,77	KD	1,60 ± 0,89	42,91 ± 10,40	1019,93 ± 0,73
37	16-17.06.2009	24,56 ± 4,99	BKB	1,21 ± 1,06	43,12 ± 11,34	1017,10 ± 0,59

Çizelge 3.3. Örnekleme periyodu boyunca TB örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler

No	Tarih	Sıcaklık (°C)	Hakim Rüzgar Yönü	Rüzgar Hızı (m/s)	Bağıl Nem (%)	Basınç (Bar)
1	22.06-23.06.2008	25,87 ± 3,15	DKD	0,74 ± 0,41	50,62 ± 8,62	1017,16 ± 0,47
2	23.06-24.06.2008	26,83 ± 3,51	DKD	0,83 ± 0,61	43,09 ± 9,60	1016,02 ± 1,04
3	01.07-02.07.2008	26,41 ± 3,72	DKD	0,67 ± 0,38	41,90 ± 8,05	1010,90 ± 0,70
4	02.07-03.07.2008	26,98 ± 3,53	DKD	0,81 ± 0,52	39,61 ± 9,38	1010,11 ± 0,87
5	18.07-19.07.2008	26,22 ± 3,82	DKD	0,35 ± 0,45	47,19 ± 11,87	1010,67 ± 0,77
6	19.07-20.07.2008	26,36 ± 4,21	G	0,13 ± 0,19	50,82 ± 11,03	1011,34 ± 1,19
7	04.08-05.08.2008	25,71 ± 4,02	K	1,61 ± 1,01	51,61 ± 10,35	1011,24 ± 0,71
8	05.08-06.08.2008	26,07 ± 4,67	BKB	1,14 ± 0,97	47,49 ± 8,51	1010,49 ± 0,82
9	18.08-19.08.2008	30,34 ± 5,45	BKB	1,61 ± 1,01	51,61 ± 10,35	1011,24 ± 0,71
10	19.08-20.08.2008	28,00 ± 3,60	KD	2,16 ± 0,84	54,94 ± 10,29	1012,63 ± 0,75
11	02.09-03.09.2008	24,13 ± 3,90	KB	1,03 ± 0,87	57,94 ± 13,19	1014,68 ± 0,95
12	03.09-04.09.2008	22,85 ± 4,14	BKB	1,13 ± 0,93	57,27 ± 12,28	1015,42 ± 1,03
13	07.10-08.10.2008	16,92 ± 3,94	BKB	0,50 ± 0,70	61,01 ± 13,91	1020,04 ± 0,64
14	08.10-09.10.2008	16,78 ± 3,26	KKB	0,74 ± 0,84	68,84 ± 11,85	1022,86 ± 1,63
15	28.10-29.10.2008	13,06 ± 2,76	BGB	0,41 ± 0,56	78,58 ± 9,58	1022,04 ± 1,30
16	29.10-30.10.2008	16,28 ± 3,29	D	0,70 ± 0,68	64,39 ± 10,96	1021,41 ± 1,11
17	05.11-06.11.2008	14,02 ± 2,78	BGB	0,55 ± 0,60	78,33 ± 11,37	1024,43 ± 1,35
18	06.11-07.11.2008	13,29 ± 2,70	K	0,37 ± 0,50	79,54 ± 9,67	1022,58 ± 0,88
19	03.12-04.12.2008	15,73 ± 1,64	D	2,64 ± 0,58	50,66 ± 5,93	1016,92 ± 1,01
20	04.12-05.12.2008	17,86 ± 3,07	DGD	1,39 ± 0,84	42,32 ± 7,24	1016,87 ± 1,41
21	21.01-22.01.2009	11,39 ± 1,73	D	1,10 ± 0,55	60,96 ± 4,03	1021,08 ± 0,56
22	22.01-23.01.2009	13,39 ± 2,84	DGD	0,93 ± 1,03	52,51 ± 10,24	1011,11 ± 6,14
23	17.03-18.03.2009	8,00 ± 1,96	KB	1,08 ± 0,63	68,66 ± 9,91	1021,23 ± 1,01
24	24.03-25.03.2009	14,59 ± 1,90	GD	4,83 ± 2,41	43,28 ± 4,37	1006,07 ± 1,18
25	28.03-29.03.2009	7,85 ± 3,17	D	0,81 ± 0,74	56,45 ± 10,62	1024,49 ± 1,45
26	09.04-10.04.2009	15,50 ± 3,65	DKD	1,37 ± 0,86	46,59 ± 10,44	1019,62 ± 0,83
27	10.04-11.04.2009	16,73 ± 4,03	KB	0,49 ± 0,60	51,63 ± 14,42	1019,13 ± 1,10
28	27.04-28.04.2009	9,36 ± 2,50	BKB	1,32 ± 1,05	70,47 ± 11,07	1022,48 ± 1,20
29	28.04-29.04.2009	12,97 ± 2,22	KB	0,89 ± 0,88	61,22 ± 9,24	1015,54 ± 2,89
30	11.05-12.05.2009	19,06 ± 3,99	KKB	0,99 ± 0,86	47,51 ± 10,90	1018,92 ± 0,79
31	12.05-13.05.2009	20,03 ± 4,05	BKB	0,76 ± 0,81	46,32 ± 11,91	1018,15 ± 0,57
32	25.05-26.05.2009	19,52 ± 3,94	KB	1,04 ± 1,01	53,69 ± 13,93	1016,15 ± 0,68
33	26.05-27.05.2009	18,69 ± 3,73	K	1,63 ± 1,13	50,99 ± 15,16	1018,32 ± 0,86
34	10.06-11.06.2009	24,76 ± 4,20	KB	1,14 ± 0,83	58,20 ± 11,27	1013,75 ± 1,59
35	11.06-12.06.2009	24,29 ± 3,54	BKB	1,40 ± 1,02	65,80 ± 10,93	1009,99 ± 0,44
36	23.06-24.06.2009	21,91 ± 3,30	KB	1,91 ± 1,06	52,48 ± 11,57	1018,40 ± 1,34
37	23.06-24.06.2009	21,51 ± 4,18	K	1,66 ± 1,04	46,39 ± 12,78	1021,50 ± 0,94

Çizelge 3.4. Örnekleme periyodu boyunca Mudanya örnekleme bölgesinde kaydedilen meteorolojik veriler

No	Tarih	Sıcaklık (°C)	Rüzgar Hızı (m/s)	Hakim Rüzgar Yönü	Bağıl Nem (%)	Basınc (Bar)
1	12-13.06.2008	24,3±4,9	1,2±1,1	K	42,5±12,1	1007,9±0,6
2	07-08.07.2008	25,5±5,4	2,1±2,0	KB	43,4±16,5	1011,2±1,7
3	09-10.07.2008	26,5±4,0	2,5±1,8	KKB	45,5±10,1	1008,7±2,0
4	21-22.07.2008	27,7±9,3	2,4±2,0	KB	62,8±23,8	1003,0±5,0
5	23-24.07.2008	26,9±2,8	1,4±0,9	GD	62,9±11,2	1006,8±1,6
6	11-12.08.2008	26,1±2,0	4,8±2,1	B	63,5±8,1	1018,3±1,7
7	13-14.08.2008	25,8±1,5	4,3±2,2	GD	66,3±18,6	1012,4±5,0
8	25-26.08.2008	23,9±2,5	2,3±1,6	B	61,0±9,5	1018,0±0,8
9	27-28.08.2008	23,7±2,6	1,1±0,8	GD	64,0±8,9	1019,7±0,9
10	08-09.09.2008	24,7±2,7	3,2±1,9	B	57,2±19,3	1012,8±0,3
11	08-09.09.2008	24,8±2,3	1,8±1,4	B	61,0±8,4	1018,1±1,3
12	08-09.10.2008	16,1±4,1	2,2±2,1	B	71,9±12,0	1025,8±4,0
13	13-14.10.2008	17,9±2,5	1,3±1,2	KD	64,0±11,6	1022,7±2,6
14	30-31.10.2008	16,9±0,7	1,8±1,8	B	69,7±4,6	1031,4±0,5
15	31-01.11.2008	16,7±1,1	3,6±2,4	B	68,5±5,0	1029,6±1,2
16	01-02.11.2008	21,1±1,3	1,6±1,6	KD	55,6±7,2	1025,1±1,4
17	02-03.11.2008	20,1±3,0	0,4±0,5	D	64,1±13,3	1021,6±0,8
18	03-04.12.2008	18,0±1,0	3,9±1,3	KD	45,1±3,0	1018,8±0,8
19	04-05.12.2008	18,8±0,9	1,2±1,2	KD	41,9±6,2	1019,6±2,0
20	21-22.01.2009	12,0±2,1	2,7±1,0	KD	55,9±4,7	1024,0±1,4
21	22-23.01.2009	15,1±0,8	1,7±1,0	K	45,0±5,1	1013,1±6,0
22	17-18.03.2009	7,9±1,8	2,0±9,9	B	69,7±15,5	1000,8±2,7
23	24-25.03.2009	14,0±2,1	2,7±1,5	D	48,2±3,6	1009,4±0,8
24	28-29.03.2009	9,0±1,5	1,6±1,1	KD	51,1±4,3	1027,1±1,1
25	09-10.04.2009	14,8±2,3	1,5±1,5	D	53,2±8,6	1022,6±0,7
26	10-11.04.2009	15,0±2,7	1,0±1,0	D	49,7±9,7	1020,7±0,8
27	27-28.04.2009	10,0±1,5	1,4±1,0	D	72,3±6,0	1025,1±1,5
28	28-29.04.2009	12,2±1,1	0,9±0,9	GD	65,3±7,5	1018,33,0±
29	11-12.05.2009	18,9±2,0	1,2±0,9	GD	52,6±6,5	1022,0±0,8
30	12-13.05.2009	20,0±1,9	0,9±0,9	GD	45,4±8,8	1020,9±0,8
31	27-28.05.2009	21,3±2,5	1,5±1,6	GD	66,1±12,6	1022,5±1,5
32	28-29.05.2009	20,1±1,8	1,3±1,0	G	75,7±7,3	1023,6±1,0
33	11-12.06.2009	23,4±1,9	1,2±0,7	GD	71,7±8,0	1013,7±1,4
34	12-13.06.2009	24,3±1,5	1,7±0,8	B	60,4±7,7	1015,1±2,2
35	23-24.06.2009	26,1±2,4	0,8±0,7	D	51,2±7,8	1012,0±0,7
36	24-25.06.2009	26,7±3,3	0,9±0,7	GD	48,4±8,9	1010,1±1,2

3.5. Örneklerin Hazırlanması

Örneklerin hazırlanmasına ilişkin prosedürler ile ilgili detaylı bilgiler daha önceki yayınlarda mevcut olup burada özet halinde bilgi verilecektir (Cindoruk ve Taşdemir 2010, Birgül ve ark. 2011, Birgül ve Taşdemir 2011)

3.5.1. Cam Malzemeler

Çalışma kapsamında kullanılan tüm cam malzemeler sırasıyla musluk suyu, deiyonize saf su, metanol (MeOH) ve asetondan geçirildikten sonra kullanılmıştır. Olası herhangi bir bulaşmayı önlemek amacıyla tüm malzemeler kullanılmadan önce diklorometandan (DCM) geçirilmiştir (Birgül ve Taşdemir 2011, Birgül ve ark. 2011).

3.5.2. Cam Elyaf Filtre, Sodyum Sülfat, Silisik Asit ve Alüminyum Oksit

YHHÖ, SYÖ ve IKÇÖ'de kullanılan cam elyaf filtreler üzerlerindeki olası organik kirleticilerin giderilmesi amacıyla gevşekçe alüminyum folyoya sarıldıktan sonra 450°C'de 1 gece boyunca kül fırınında bekletilmiştir. Kül fırınından çıkarıldıktan sonra soğuması amacıyla desikatöre konulan filtreler, kullanılabilecek kadar saklama poşetleri içerisinde derin dondurucuda ağzı kapalı bir şekilde bekletilmiştir. YHHÖ filtreleri kullanılmadan önce örnek alındıktan sonra tartılarak örnekleme periyodundaki askıda partikül madde miktarı belirlenmiştir.

Sodyum sülfat (Na_2SO_4 , Merck), silisik asit (silika) (H_4SiO_4 , Sigma Aldrich, ≤ 100 mesh) ve alüminyum oksit (alümina) (Al_2O_3 , Merck) ısıya dayanıklı beherlere konularak ağızları alüminyum folyo ile kapatılıp 450 °C'de 1 gece boyunca kül fırınında bekletilmiştir. Soğuması için desikatöre konulduktan sonra kullanılıncaya desikatörde bekletilmiştir.

3.5.3. PUF Kartuşları ve XAD-2 Reçine

PUF kartuşları ve XAD-2 reçine (Amberlite, Supelco) sırasıyla deiyonize saf su, MeOH, DCM ve aseton/hekzan (ACE/HEX) (1:1) karışımı ile sokslet ekstraktörde 24 saat süre ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminin ardından PUF kartuşları ve reçine 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkarıldıktan soğuması için desikatöre koyularak oda sıcaklığına kadar soğutulmuşlardır. Soğuduktan sonra, reçine teflon kapaklı şişe içerisine, PUF kartuşları ise teflon kapaklı kavanozlara koyularak kullanılabilecek kadar derin dondurucuda saklanmıştır (Esen ve ark. 2006, Cindoruk ve ark. 2007, Cindoruk ve Taşdemir 2007).

3.6. Ekstraksiyon ve Temizleme

Ekstraksiyondan önce toplanan tüm numunelere ve şahit numunelere PAH verim izleme standardı (surrogate standart) ilave edilmiştir. Sertifikalı PAH standart çözeltileri (döteryum etiketli verim izleme ve hacim düzeltme (surrogate ve internal standart) Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Almanya)'den temin edilmiştir. Analitik verimin belirlenmesi amacıyla içerisinde naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂ ve phenanthrene-d₁₀ yer alan standart verim izleme (surrogate) standardı olarak kullanılmıştır. Ayrıca gaz kromatografi enjeksiyonundan önce tüm örnekler hacim düzeltme standardı (internal standart) pyrene-d₁₀ ilave edilmiştir. Toplanan örneklerin ekstraksiyon prosedürleri aşağıda detayları ile anlatılmaktadır.

3.6.1. YHHÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu

Örneklemeden sonra PUF kartuşları 1:4 oranında diklorometan/petrol eteri (DCM/PE) karışımı ile 24 saat süre boyunca ekstraksiyona tabi tutulmuştur (Esen ve ark. 2006). YHHÖ'de kullanılan filtreler ise ultrasonik banyoda (S80H model, Elmasonic, Almanya) 25 mL DCM/PE (1:4) karışımı kullanılarak 30 dakika süre ile ekstrakte edilmiştir. Bu işlem yeni bir 25 mL DCM/PE karışımı kullanılarak iki kez tekrarlanmıştır. Ekstraksiyondan sonra, örneğin ekstrakte edildiği şişe 5 mL DCM/PE (1:4) karışımı ile durulanmış ve örnek üzerine ilave edilmiştir.

3.6.2. SYÖ ve İKÇÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu

SYÖ ve İKÇÖ'de kullanılan filtreler 50 mL 1:1 oranında ACE/HEX karışımı kullanılarak 30 dakika süre ile ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Bu işlem iki tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

SYÖ ve İKÇÖ'de kullanılan XAD-2 reçine örnekleri ise 150 mL 1:1 oranında ACE/HEX karışımı kullanılarak 30 dak süre ile ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen solventler örnek içerisinde kalan suyun uzaklaştırılması amacıyla içerisinde sodyum sülfat (Na_2SO_4) bulunan kolondan süzülmüştür.

İKÇÖ'nin kuru çökeltme bölümü örneklemeden önce ve sonra 1:1 oranında ACE/HEX karışımı kullanılarak kağıt havlu ile temizlenmiştir. Kullanılan kâğıt havlular ve solvent analiz edilinceye kadar teflon kapaklı kavanozlarda saklanmıştır. İKÇÖ'nün kuru çökeltme bölümünden toplanan örnekler 100 mL 1:1 oranında ACE/HEX karışımı kullanılarak 30 dakika süre ile iki tekrarlı olacak şekilde ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir.

3.6.3. TÇÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu

TÇÖ'den elde edilen örnekler (örnekleyici içerisinde su varsa) XAD-2 reçineden geçirilmiş ve daha sonra reçine ultrasonik banyoda iki tekrarlı olacak şekilde 1:1 oranında 100 mL ACE/HEX karışımı kullanılarak 30 dakika süre ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen örnek içerisindeki suyun giderilmesi amacıyla içerisinde sodyum sülfattan (Na_2SO_4) bulunan kolondan süzülmüştür.

Yağışın olmadığı dönemlerde örnek toplanırken TÇÖ'nin yüzeyi 1:1 ACE/HEX karışımı kullanılarak kağıt havlu ile sinmiştir. Bu işlem örnekleyicinin yüzeyi temizlenene kadar bir kaç kez tekrar edilmiştir. Kullanılan kâğıt havlular ve solvent analiz edilinceye kadar teflon kapaklı kavanozlarda saklanmıştır.

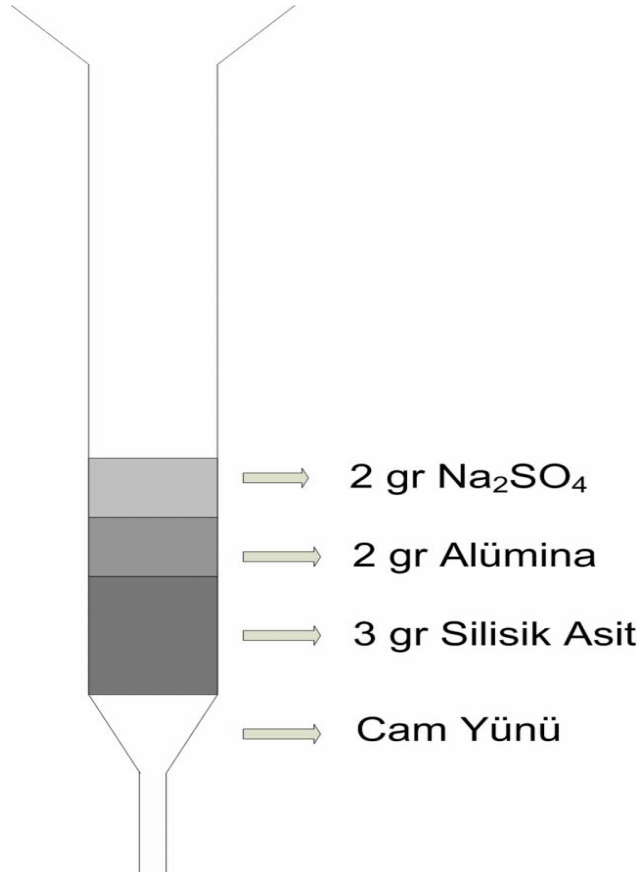
Kuru periyotlarda toplanan örnekler 100 mL 1:1 oranında ACE/HEX karışımı kullanılarak 30 dakika süre ile iki tekrarlı olacak şekilde ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir.

3.7. Örneklerin Konsantre Hale Getirilmesi

Ekstrakte edilmiş örneklerin hacmi 20 dev/dak ve 22 °C'de çalışan döner buharlaştırıcı (Laborota 4001 model, Heidolph, Almanya) vasıtasıyla 5 mL'ye indirilmiştir. Hacmi 5 mL'ye indirilen örneğin üzerine 15 mL HEX ilave edilerek örnek hacmi tekrar 5 mL'ye indirilmiştir. 5 mL'ye indirilen örneğin hacmi saf azot gazı altında 2 mL'ye indirilmiştir. Bu şekilde solvent hekzana dönüştürülmüş olmaktadır. Fraksiyonlarına ayırma işlemine kadar örnekler derin dondurucuda saklanmıştır (Esen ve ark. 2008a).

3.8. Fraksiyonlarına Ayırma

Hacmi 2 mL'ye indirilen örnekler içerisindeki PAH'ların ayrılması için içerisinde 3 gr silisik asit, 2 gr alümina ve 2 gr sodyum sülfat bulunan temizleme kolonundan geçirilmiştir (Odabaşı ve ark. 1999ab, Esen ve ark. 2006, Vardar ve ark. 2008). Temizleme kolonu şematik olarak Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Temizleme kolonu olası kirlenmelere karşı 20 mL DCM ve 20 mL PE kullanılarak temizlenmiştir. Daha sonra PCB fraksiyonlarını toplamak için 2 mL örnek ve 25 ml PE kolona ilave edilmiştir (Taşdemir ve ark. 2004, Taşdemir ve ark. 2005). PE tamamen kolondan geçtikten sonra kolona 20 mL DCM ilave edilmiş ve kolonun altına PAH fraksiyonlarının toplanacağı şişe yerleştirilmiştir. PAH örneklerinin hacmi döner buharlaştırıcı vasıtasıyla 5 mL'ye indirilmiş olup azot gazı altında hacim 2 mL'ye kadar indirilmiştir. Hacmi 2 mL'ye indirilen örneklere 15 mL HEX ilave edilip hacim tekrar 2 mL'ye indirilmiş ve böylelikle solventin hekzana dönüşümü sağlanmıştır. En son aşamada saf azot gazı altında örnek hacmi 1 mL'ye indirilmiştir. Ekstraksiyon, hacim azaltma ve fraksiyonlarına ayırma işlemlerinin ardından kromatografik okumaya hazır hale gelen örnekler 2 mL'lik vialler içerisine koyularak analiz edilinceye kadar -20 °C'de derin dondurucuda saklanmıştır (Taşdemir ve Esen 2007, Esen ve ark. 2008b).



Şekil 3.11. Temizleme Kolonu

3.9. PAH'ların Analizi

PAH'ların analizi Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Hava Kirliliği Laboratuvarı'nda bulunan Agilent 7890A model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrofotometresi (MS) ile gerçekleştirilmiştir. Her bir örneğin enjeksiyon hacmi 1 μL olup enjeksiyonlar splitless modda gerçekleştirilmiştir. GC-MS'de kapiler kolon (HP5-MS, 30m \times 0,32 mm \times 0,25 μm) kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı 50 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 dakika bekletme, 25 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ artış ile 200 $^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselme, 8 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ artış ile 200 $^{\circ}\text{C}$ 'den 300 $^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselme ve 300 $^{\circ}\text{C}$ 'de 5,5 dak bekleme şeklindedir. Enjektör sıcaklığı 295 $^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmaktadır. İyon kaynağı ve quadropole sıcaklıkları 300 and 180 $^{\circ}\text{C}$ 'dir. Taşıyıcı gaz olarak, 1,4 mL/dak sabit debide yüksek saflıkta Helyum (He) gazı kullanılmaktadır. Kütle spektrofotometresi yüksek hassasiyet için seçilmiş iyon

izleme modunda (selected ion monitoring mode, SIM) çalıştırılmıştır. PAH türlerinin belirlenmesi alıkonma zamanlarına (kalibrasyon standardının tutulma zamanının ± 0.05 dak içerisinde) ve hedeflenen iyon piklerine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. PAH türlerinin varlığı değerlendirilen iyonlar içinde hedeflenen iyonun miktarına bağlı olarak doğrulanmaktadır. Tespit edilen PAH bileşikleri verim düzeltme standardı kalibrasyon prosedürüne göre değerlendirilmektedir.

Toplanan örneklerde içerisinde naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flu), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), 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 16 adet PAH türünün analizi gerçekleştirilmiştir. GC-MS yapılan ölçümlerin doğruluğu ve lineerliğinin belirlenmesi amacıyla 7 farklı seviyedeki (0,01, 0,1, 0,5, 1,25, 2,5, 5, ve 10 $\mu\text{g/mL}$) kalibrasyon standardı ile kalibre edilmiştir. Her durumda kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri $>0,99$ 'dur. Her 25 örnek enjeksiyonundan sonra orta seviyedeki kalibrasyon standardı tekrar okutulurak sistem performansının kontrolü gerçekleştirilmiştir. Cihaz belirleme limiti (Instrument detection limits, IDLs) en düşük seviyedeki üç kalibrasyon standardı içinde içindeki piklerin alanı ile sinyal/gürültü oranlarına bağlı olarak belirlenmiştir. 1 μL 'lik enjeksiyon ile belirlenebilen PAH miktarı injection 0.1 pg'dır.

3.10. Kalite Güvenirlik/ Kalite Kontrol

Geri kazanım verimleri %50 ila %120 arasında olan örnekler PAH bileşiklerinin hesaplanmasında dikkate alınmıştır. Dört örnekleme bölgesinde elde edilen geri kazanım verimleri sırasıyla Çizelge 3.5-3.8'de gösterilmektedir. Belirlenme limiti (the limit of detection LOD) şahit ortalaması ile 3 standart sapma değerinin çarpılması ile hesaplanmıştır (Simcik ve ark. 1998, Odabaşı ve ark. 1999a, Taşdemir ve ark. 2004, Taşdemir ve Holsen 2005). Hesaplanan LOD değerleri 0 ng (benzo(b)fluoranthene ve benzo(k)fluoranthene) ile 196 ng (phenanthrene) arasında değişmektedir.

Genel olarak örneklerdeki PAH miktarı LOD değerlerine nazaran oldukça yüksektir. LOD değerinden fazla olan PAH değerleri hesaplamalarda kullanılmış ve örneklere şahit düzeltmesi uygulanmıştır. Örneklerin taşınması, saklanması ve hazırlanması

sırasında oluşabilecek olası kirlenmelerin belirlenmesi amacıyla PUF kartuşları, cam elyaf filtreler ve XAD-2 reçineden şahit numuneler alınmıştır. Konsantrasyon ve akı değerlerinde olası kirlenmelerin oluşturacağı olumsuz etkiyi en aza indirmek amacıyla örnek değerlerinden şahit ortalaması çıkartılarak şahit düzeltmesi uygulanmıştır (Simcik ve ark. 1998, Odabaşı ve ark. 1999b).

Çizelge 3.5. UÜK örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri

Örnekleyici	UÜK					
	naphthalene-d ₈	acenaphthene-d ₁₀	phenanthrene-d ₁₀	chrysene-d ₁₂	perylene-d ₁₂	
YHHÖ	Filtre	-	-	58±22	73±26	78±35
	PUF	-	-	58±24	85±92	88±71
SYÖ	Filtre	-	-	62±21	74±25	89±40
	Reçine	-	-	50±16	57±18	64±26
IKÇÖ	Filtre	-	-	57±20	73±29	96±39
	Reçine	-	-	57±17	64±21	74±32
TÇÖ	Kuru	-	-	60±28	77±28	96±46
	TÇÖ	-	-	69±17	78±22	100±35

Çizelge 3.6. YS örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri

Örnekleyici	YS					
	naphthalene-d ₈	acenaphthene-d ₁₀	phenanthrene-d ₁₀	chrysene-d ₁₂	perylene-d ₁₂	
YHHÖ	Filtre	-	-	65±20	80±26	86±32
	PUF	-	-	59±23	73±31	77±37
SYÖ	Filtre	-	-	58±18	75±22	85±35
	Reçine	-	-	57±15	56±17	61±25
IKÇÖ	Filtre	-	-	58±13	69±20	83±30
	Reçine	-	-	54±20	64±26	76±27
TÇÖ	Kuru	-	-	59±29	75±33	97±45
	TÇÖ	-	-	56±24	68±38	90±38

Çizelge 3.7. TB örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri

Örnekleyici	TB					
	naphthalene-d ₈	acenaphthene-d ₁₀	phenanthrene-d ₁₀	chrysene-d ₁₂	perylene-d ₁₂	
YHHÖ	Filtre	-	-	55±19	66±24	70±29
	PUF	-	-	58±19	75±17	81±24
SYÖ	Filtre	-	-	53±17	51±23	58±31
	Reçine	-	-	56±20	65±26	68±31
IKÇÖ	Filtre	-	-	60±20	71±25	95±35
	Reçine	-	-	48±18	60±23	69±29
TÇÖ	Kuru	-	-	56±27	68±31	92±41
	TÇÖ	-	-	56±27	68±31	92±41

Çizelge 3.8. Mudanya örnekleme noktasında elde edilen geri kazanım verimleri

Örnekleyici	Mudanya					
	naphthalene-d ₈	acenaphthene-d ₁₀	phenanthrene-d ₁₀	chrysene-d ₁₂	perylene-d ₁₂	
YHHÖ	Filtre	-	-	53±24	63±31	72±37
	PUF	-	-	50±21	59±31	63±34
SYÖ	Filtre	-	-	60±22	73±24	92±32
	Reçine	-	-	59±12	57±21	56±26
İKÇÖ	Filtre	-	-	50±19	67±24	83±31
	Reçine	-	-	52±18	59±26	69±30
	Kuru	-	-	50±17	62±27	81±37

3.11. Hesaplamalar

Atmosferik konsantrasyon seviyeleri Denklem 3.1'de gösterilen şekilde hesaplanabilmektedir.

$$C = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

bu denklemde C atmosferik konsantrasyon (ng/m³), m analiz edilen örnekteki PAH kütlesi (ng), V örneklenen hava hacmi (m³)'dir.

Partikül ve gaz faz konsantrasyon seviyelerinin toplamı ise toplam konsantrasyon değerini vermektedir (Denklem 3.2).

$$C_T = C_P + C_G \quad (3.2)$$

Kuru çökeltme akıları F (ng/m²-gün) analiz edilen örnek kütlelerinin m (ng), su yüzeyi örnekleme noktasında örneğin toplandığı yüzey alanı A (m²) ve örnekleme zamanına t (gün) bölünmesiyle hesaplanabilmektedir (Denklem 3.3).

$$F = \frac{m}{A.t} \quad (3.3)$$

Islak çökeltme akıları hesaplanırken analiz edilen örnek kütlesi, İKÇÖ'nün yüzey alanı ve yağış süresine (örnekleme süresi) bölünerek hesaplar gerçekleştirilmiştir.

Partikül faz ve gaz faz yıkanma oranları Denklem 3.4 ve 3.5'te gösterilen şekilde hesaplanabilmektedir.

$$W_P = \frac{C_{R,P}}{C_{A,P}} \quad (3.4)$$

$$W_G = \frac{C_{R,D}}{C_{A,G}} \quad (3.5)$$

Bu denklemlerde; $C_{R,P}$: yağmur suyundaki partikül faz PAH konsantrasyonu (ng/m^3 yağmur), $C_{A,P}$: Havadaki partikül faz PAH konsantrasyonunu (ng/m^3 hava), $C_{R,D}$: yağmur suyundaki çözülmüş faz PAH konsantrasyonunu (ng/m^3 yağmur), $C_{A,G}$: Havadaki gaz faz PAH konsantrasyonunu (ng/m^3 hava) ifade etmektedir.

Toplam çökeltme akıları hesaplanırken analiz edilen örnek kütlesi, TÇÖ'nün yüzey alanı ve örnekleme süresine bölünerek hesaplamalar yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

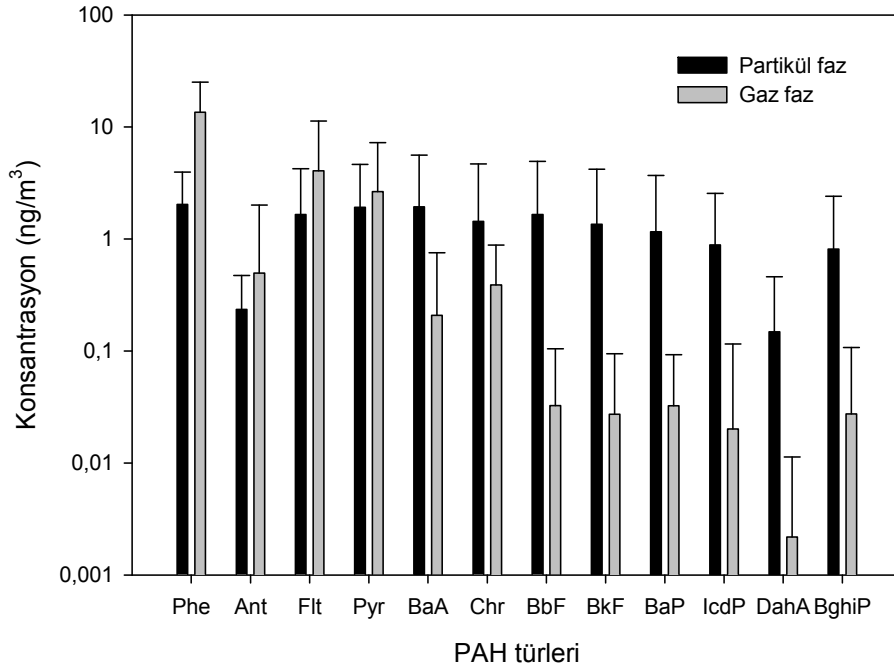
4.1. Uludağ Üniversitesi Kampusu Örnekleme Bölgesi

Uludağ Üniversitesi Kampusu (UÜK) örnekleme bölgesinden örnekleme periyodu boyunca gece ve gündüz farkını, mevsimsel salınımları ve ısınmanın etkisini ortaya koyabilmek amacıyla YHHÖ ve buna paralel olarak çalıştırılan SYÖ ile 69 adet örnek toplanmıştır. Örnekleme periyodu boyunca örneklenen ortalama hava hacmi 173 ± 61 m³'tür. IKÇÖ ve TÇÖ'de birbiriyle paralel çalıştırılmış ve her bir örnekleyciden 25 adet örnek toplanmıştır.

4.1.1. Atmosferik PAH'lar

4.1.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri

UÜK örnekleme bölgesi yapısı itibariyle yarı-kırsal nitelikteki PAH türlerini yansıtmaktadır. Toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyon seviyeleri 0,95 ile 275,13 ng/m³ arasında değişmekte olup ortalama toplam PAH (Σ_{12} PAH) konsantrasyon seviyesi 28 ± 49 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Partikül faz ve gaz faz konsantrasyon seviyeleri ise sırasıyla 11 ± 23 ng/m³ ve 19 ± 34 ng/m³ olarak bulunmuştur. Ölçülen PAH konsantrasyonunun %68'inin gaz formunda olduğu tespit edilmiştir. PAH'ların partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları

Partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları incelendiğinde yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların (Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP) partikül fazda, düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların (Phe, Ant, Flt ve Pyr) ise gaz fazda daha baskın oldukları belirlenmiştir.

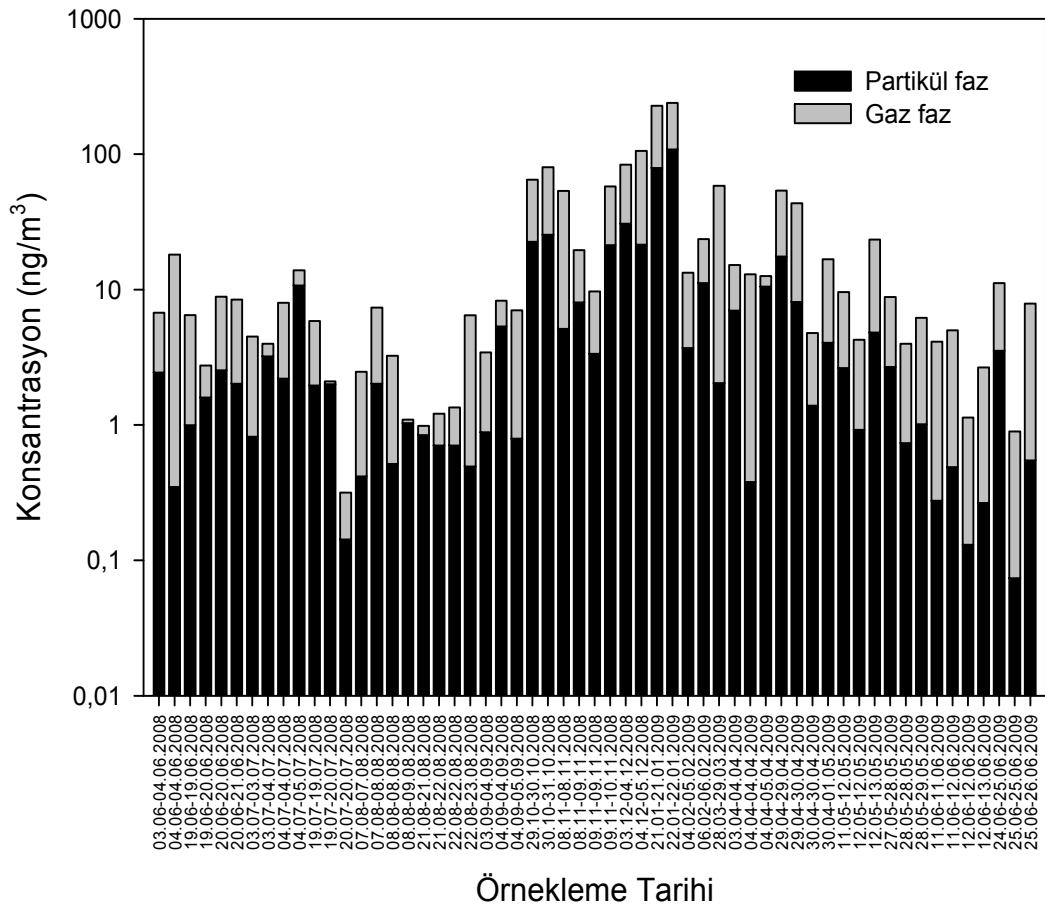
PAH bileşiklerinin reaktivitesi elde edilen sonuçları etkileyen oldukça önemli bir faktördür. Örneğin, Ant ve Phe aynı moleküler ağırlığa sahip olmalarına rağmen farklı reaktiviteye sahip PAH türleridir (Nielsen, 1984). Nielsen (1984) PAH bileşiklerini kimyasal ve spektroskopik özelliklerine göre farklı reaktivite sınıflarında sıralamış olup, bu sıralamaya göre Ant (Sınıf II)'in Phe (Sınıf V)'den daha reaktif olduğunu belirlenmiştir. Bu durum çökeltme yüzeylerinde Ant kaybının daha fazla olmasına yol açmaktadır.

Su ve hava fazı için tespit edilen yarı ömür değerleri ve dış ortam verilerini içeren değerler (örneğin fotoliz, oksidasyon, hidroliz) incelendiğinde Ant'in Phe'den daha hızlı reaksiyona girdiği belirlenmiştir (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Mackay et al., 1992; Cotham and Bidleman, 1995). Dolayısı ile Ant türü için tespit edilen düşük

konsantrasyon değerleri bu türün reaktivitesinin diğer türlere göre daha yüksek olması ile açıklanabilmektedir (Taşdemir ve Esen 2007).

Partikül fazda BghiP konsantrasyonunun yüksek olması literatürde taşıt kaynaklı emisyonların göstergesi olarak rapor edilmektedir (Greenberg ve ark. 1981, Kiss ve ark. 1996). Harrison ve ark., (1996) BghiP'nin benzinli, Phe'nin ise dizel yakıt kullanan taşıtlardan kaynaklanan kirliliğin bir göstergesi olduğunu belirlenmişlerdir.

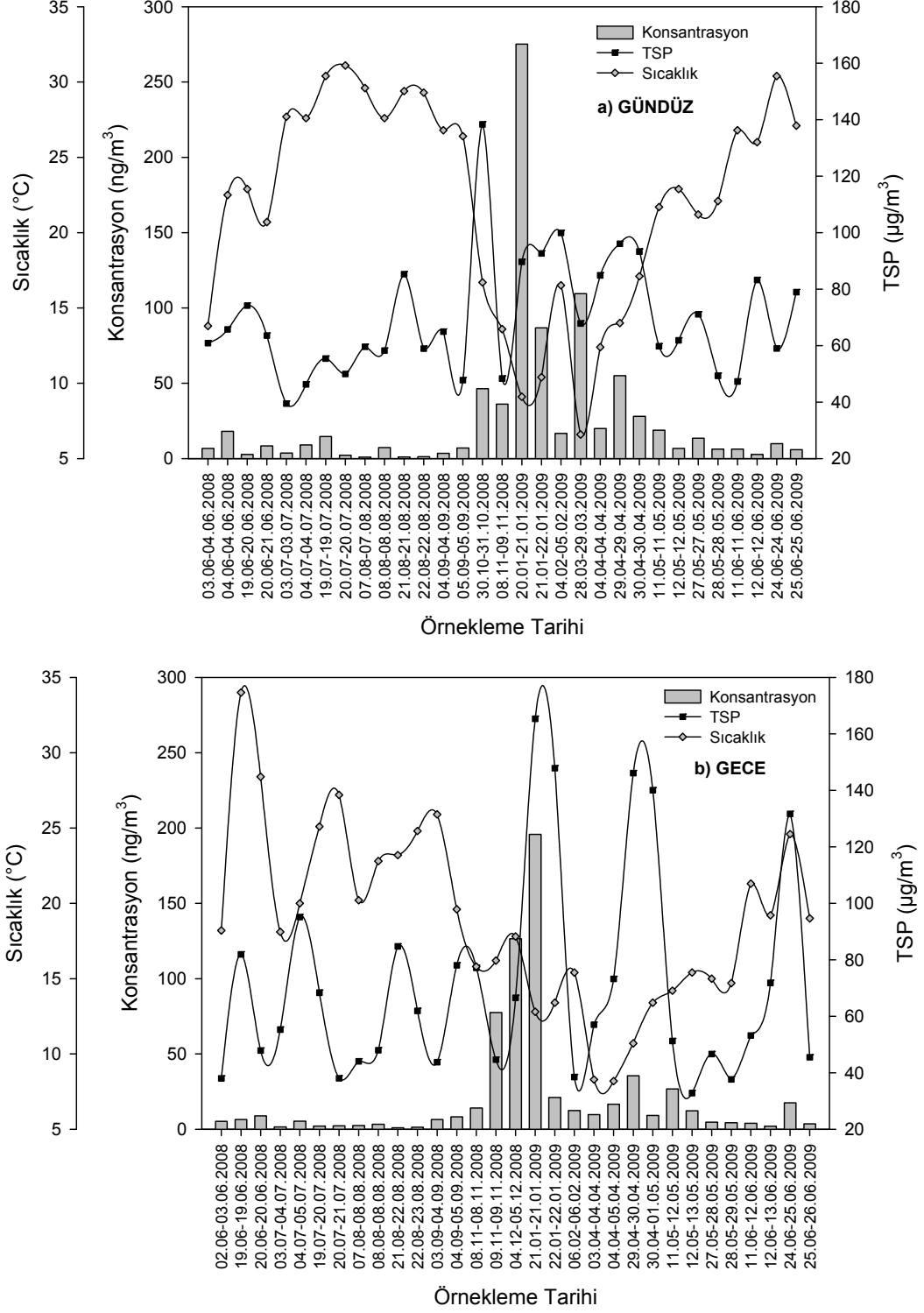
Partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

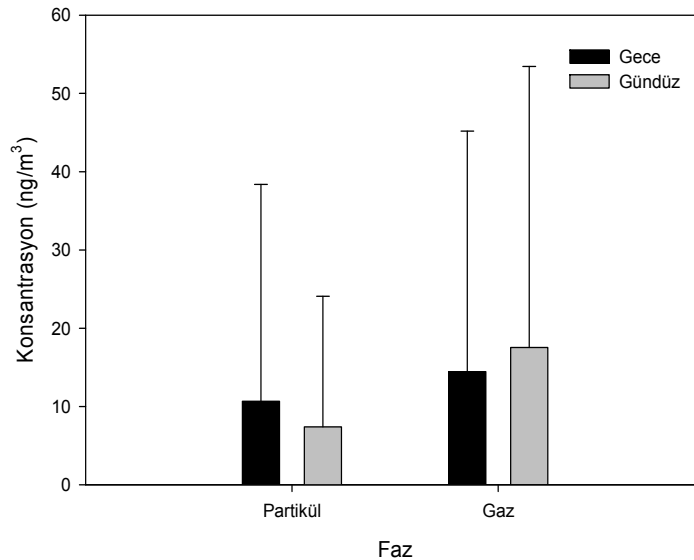
Toplam PAH konsantrasyonu, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.3'te gösterilmektedir. UÜK örnekleme noktası yarı kırsal nitelikte olduğundan kirlenici kaynaklar bu bölgede yoğun olarak bulunmamaktadır. Örnekleme periyodu boyunca TSP konsantrasyon değerleri 13-260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmekte olup, ortalama

TSP konsantrasyonu $73 \pm 42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Örnekleme periyodu boyunca ölçülen sıcaklık değerlerinin ortalaması $19,6 \pm 6,8 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi

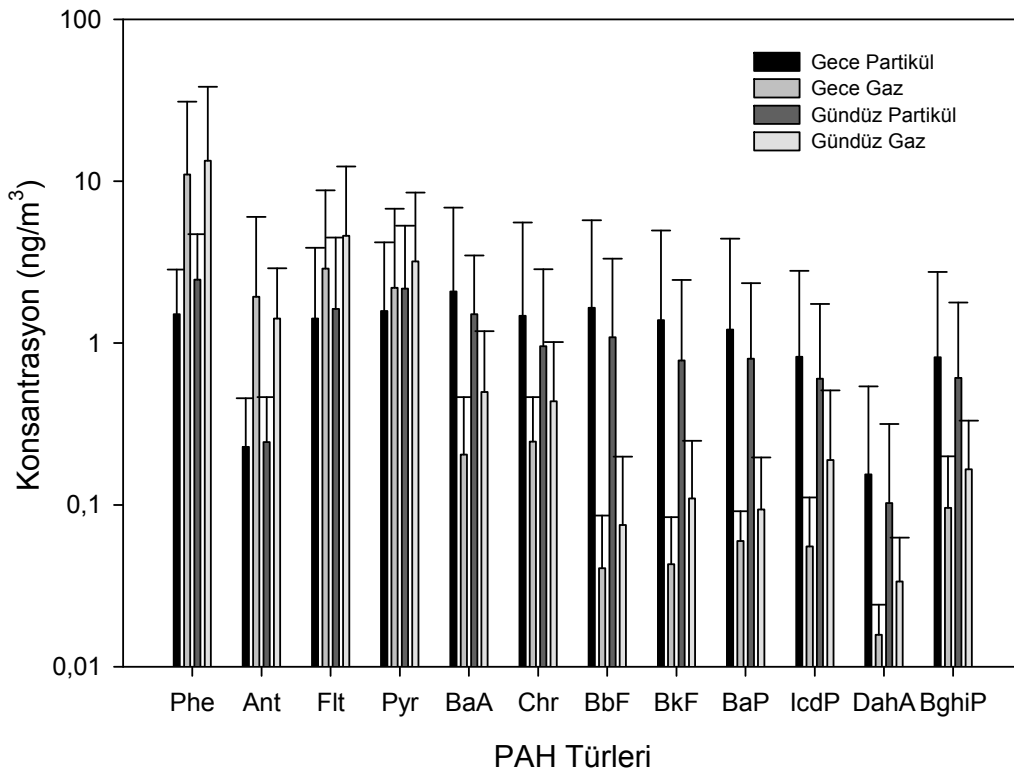
UÜK örnekleme noktasında kirleticilerin gece ve gündüz farklarını ortaya koymak amacıyla örnekler toplanmıştır. Örnekleme periyodu boyunca 36 adet gündüz, 33 adet gece dış ortam hava örneği toplanmıştır. Gündüz örnekleri 08:00 ile 17:30 saatleri arasında, gece örnekleri ise 17:30-08:00 saatleri arasında toplanmıştır. Gündüz örneklerinin ortalama toplam PAH konsantrasyon değeri 23 ± 50 ng/m³ olarak tespit edilirken, gece örneklerinin ortalama toplam PAH konsantrasyonu 24 ± 52 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Gece ve gündüz saatleri arasındaki toplam PAH konsantrasyon seviyelerinin birbirine oldukça yakın seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Partikül ve gaz faz konsantrasyon seviyelerinin gece ve gündüz saatleri arasındaki değişimi incelendiğinde, partikül fazda gece saatlerinde ölçülen ortalama konsantrasyon değeri 11 ± 28 ng/m³ iken gündüz saatlerinde ölçülen konsantrasyon değeri 7 ± 17 ng/m³'tür. Gaz fazda ise gece saatlerinde ölçülen ortalama konsantrasyon değeri 14 ± 31 ng/m³ olup gündüz saatlerinde ölçülen ortalama konsantrasyon değeri 18 ± 36 ng/m³'tür. Partikül fazda gece saatlerinde ölçülen konsantrasyon değerleri gündüz saatlerinde ölçülen değerlere nazaran daha fazla iken gaz fazda ise gündüz saatlerinde ölçülen konsantrasyon değerleri gece saatlerinde ölçülen konsantrasyon değerlerinden nispeten daha fazladır. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonunun gece ve gündüz saatlerine göre dağılımı Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Gaz-partikül PAH konsantrasyonlarının gece ve gündüz periyotlarına göre dağılımı

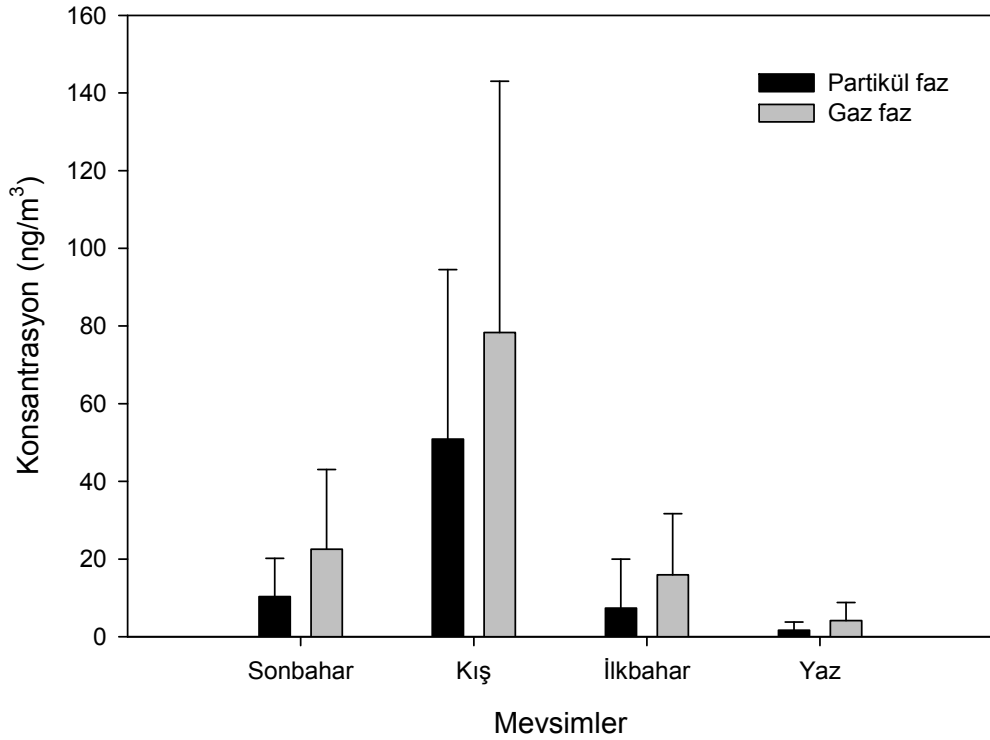
Şekil 4.4'ten de görüleceği üzere gaz faz PAH konsantrasyonu gündüz saatlerinde daha fazla iken, gece saatlerinde partikül faz PAH konsantrasyonu daha fazladır. UÜK örnekleme bölgesinde gündüz saatlerinde ölçülen hava sıcaklığı, basınç, rüzgar hızı ve güneş radyasyonu gibi meteorolojik parametrelerin gece saatlerine oranla daha fazla olması dolayısı ile gündüz saatlerinde PAH bileşikleri daha kolay buharlaşabilmektedir. Meydana gelen bu buharlaşmalar sonucunda da gaz faz konsantrasyon seviyeleri artmaktadır.

PAH türlerinin gaz ve partikül fazda gece ve gündüz saatlerine göre dağılımı ise Şekil 4.5'te verilmektedir. Şekil 4.5'ten de görüleceği üzere gece saatlerinde toplanan örneklerde gaz fazında Phe, Flt ve Pyr gibi düşük moleküler ağırlıklı PAH türleri daha baskın iken daha ağır olan PAH türleri partikül fazda daha baskındır. Gündüz saatlerinde toplanan örneklerde ise gece saatlerinde toplanan örneklerdekine benzer şekilde hafif olan PAH türlerinin gaz fazda ağır olan türlerin ise partikül fazda daha baskın olduğu tespit edilmiştir.



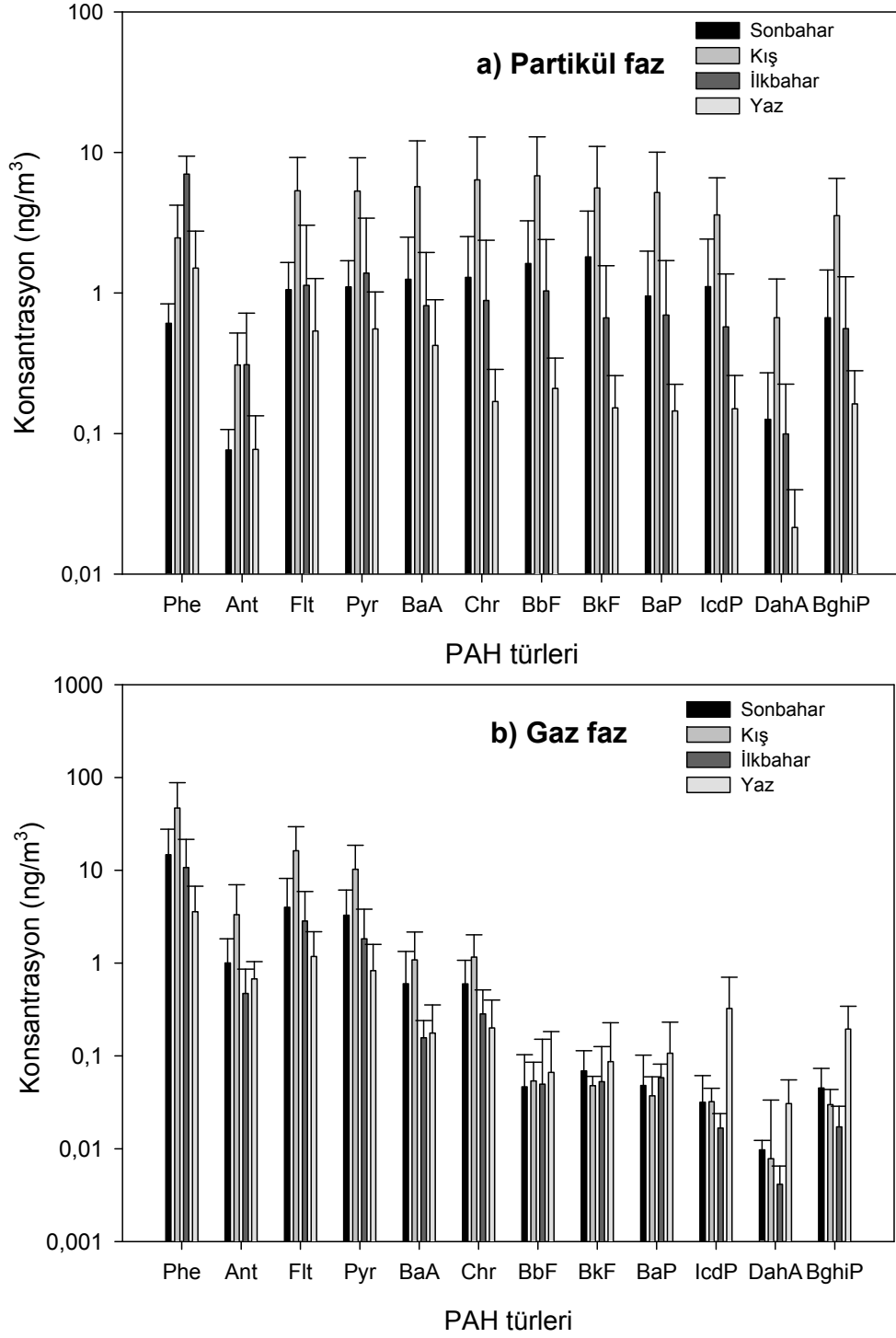
Şekil 4.5. Gece ve gündüz periyotlarına göre PAH türlerinin faz dağılımı

UÜK örnekleme bölgesinde gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı incelendiğinde her iki faz için en yüksek konsantrasyon seviyeleri kış mevsiminde ölçülürken, en düşük konsantrasyon seviyeleri ise yaz mevsiminde tespit edilmiştir. Mevsimsel olarak konsantrasyon seviyeleri sırasıyla kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde yüksekten aza doğru sıralanmaktadır. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Eğitim öğretim faaliyetlerinin yoğun olarak sürdüğü kış mevsiminde yanma kökenli kaynaklar ve taşıt kaynaklı emisyonlarından dolayı konsantrasyon seviyeleri artmaktadır. Sonbaharda ise havaların soğumaya başlamasıyla birlikte artan yanma faaliyetlerinden dolayı konsantrasyonlar artmaktadır. İlkbaharda havaların ısınmaya başlamasıyla birlikte yanma kökenli faaliyetlerde meydana gelen azalma ile birlikte konsantrasyon seviyeleri düşmektedir. Yaz mevsiminde normal eğitim öğretim zamanına nazaran kampus nüfusunda meydana gelen azalma ve dolayısı ile azalan taşıt kökenli kaynaklar ve ısınma faaliyetlerinden kaynaklanan emisyonların yokluğundan dolayı en düşük konsantrasyon seviyeleri bu periyotta ölçülmüştür.



Şekil 4.6. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Mevsimlere göre gaz ve partikül fazdaki PAH türlerinin konsantrasyon dağılımları Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



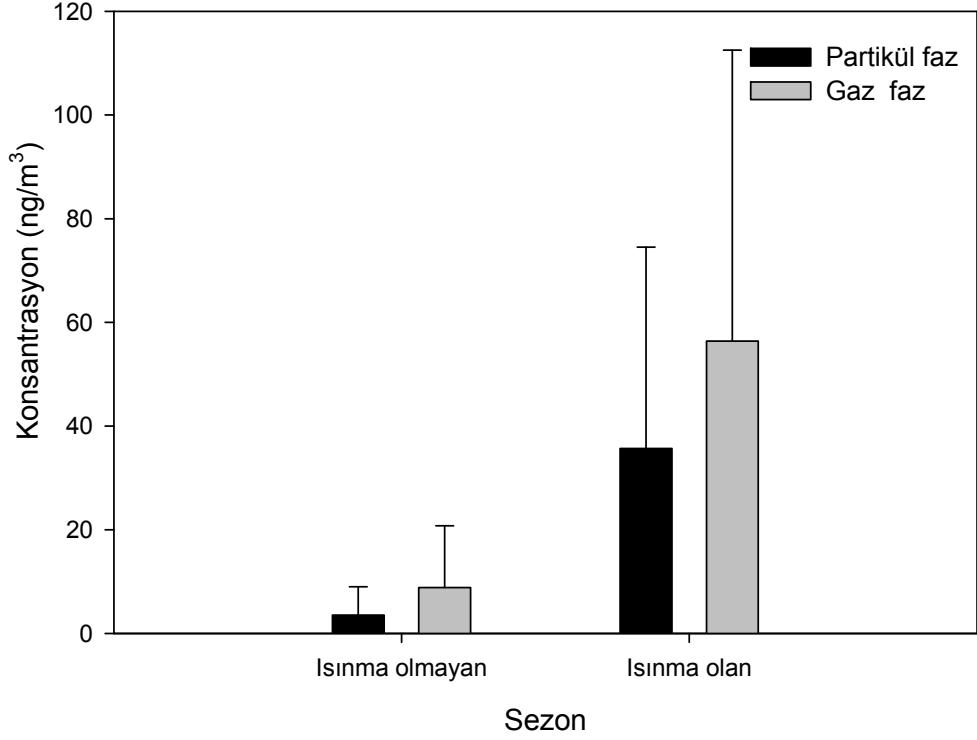
Şekil 4.7. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi

Partikül fazda mevsimlere göre baskın karakterde olan PAH türleri kışın Flt, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF ve BaP, sonbaharda Chr, BbF ve BkF, ilkbaharda Phe, Flt ve Pyr ve yazın Phe, Flt, Pyr ve BaA'dir. Kış ve sonbahar mevsimi ile ilkbahar ve yaz mevsiminde benzer PAH türleri baskın karakterdedir. Gaz fazda ise kış mevsiminde Phe, Flt, Pyr, BaA ve Chr sonbahar ve ilkbaharda Phe, Flt ve Pyr, yazın ise Phe, Flt, Pyr, IcdP ve BghiP baskın karakterdeki PAH türleridir. Kış mevsiminde gaz fazda molekül ağırlığı düşük türler baskın iken partikül fazda yüksek moleküler ağırlı türler daha yoğun olarak bulunmaktadır. Yaz mevsiminde havaların sıcak olmasının da etkisi ile gaz ve partikül fazda molekül ağırlığı düşük, uçuculuğu yüksek olan PAH türleri daha baskın karakterdedir.

Bunun yanı sıra, toplam PAH konsantrasyon seviyeleri ısınma olan (Kasım-Mart) ve ısınma olmayan (Nisan-Ekim) sezonlar da dikkate alınarak incelenmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları Şekil 4.8'de gösterilmektedir. En yüksek konsantrasyon seviyeleri ısınmanın olduğu Kasım-Mart sezonunda elde edilmiştir. Isınma olan sezonda gaz faz PAH konsantrasyonunun partikül faz PAH konsantrasyonuna göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Isınma olmayan sezonda ise gaz faz PAH konsantrasyonu partikül faza oranla daha yüksektir. Ortalama toplam PAH konsantrasyonu ısınmanın olduğu sezonda ısınmanın olmadığı sezona nazaran 5 ila 7 kat daha fazladır. Literatürde yapılan farklı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Cincinelli ve ark. 2007, Terzi ve Samara 2004, Fernandez ve ark. 2002). Bu durum kış aylarında fosil yakıt kullanımının artması ve kış aylarında meydana gelen istenmeyen meteorolojik şartlara bağlanabilmektedir. Literatürde farklı araştırmacılar tarafından benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Taşdemir ve Esen 2007, Vardar ve ark. 2008).

2004-2005 yılında Bursa'da UÜK ve Gülbahçe örnekleme noktalarında yapılan çalışmada ısınmanın olduğu sezonda ortalama toplam PAH konsantrasyonu sırasıyla 231 ve 1250 ng/m³ olarak bulunurken, ısınmanın olmadığı sezonda ortalama toplam PAH konsantrasyonu 20 ve 152 ng/m³ olarak tespit edilmiştir (Esen ve ark. 2008b, Vardar ve ark. 2008). Bu çalışmada, ısınma olan sezonda ortalama toplam PAH konsantrasyonu 80±78 ng/m³ olarak bulunurken ısınmanın olmadığı sezonda 11±13 ng/m³ olarak ölçülmüştür.

Sonuçlar incelendiği zaman ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki konsantrasyon değerlerinin zaman içerisinde azaldığı gözlenmektedir. Sıcaklık, rüzgar yönü ve hızı, inversiyon oluşumu ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi değişik meteorolojik faktörler elde edilen sonuçları etkilemektedir.



Şekil 4.8. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları

UÜK örnekleme noktası gibi yarı kırsal özellik taşıyan örnekleme bölgelerinde farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalara ilişkin sonuçlar Çizelge 4.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Yarı kırsal örnekleme bölgelerindeki PAH konsantrasyonları (ng/m³)

PAH Türleri	Lancaster, İngiltere	Lancaster, İngiltere	Hazelrigg, İngiltere	UÜK, Bursa Türkiye		UÜK, Bursa Türkiye
	Toplam (Gaz+partikül)	Toplam (Gaz+partikül)	Partikül-Gaz	Yaz	Kış	Partikül-Gaz
Phe	4,9	2,76	70-160	8,33	68,5	2,04-13,53
Ant	0,2	0,09	5-15	0,30	6,09	0,24-0,49
Flt	1,3	0,62	5-10	3,33	27,45	1,65-4,06
Pyr	1,0	0,31	5-10	1,92	19,70	1,92-2,64
BaA	0,3	0,02	5-10	0,18	5,96	1,94-0,21
Chr	-	0,09	0,3-0,7	1,21	15,90	1,44-0,39
BbF	-	0,04	0,25-1	0,33	7,40	1,65-0,03
BkF	-	0,03	0,05-1	0,27	5,46	1,35-0,02
BaP	-	0,02	-	0,11	3,81	1,16-0,03
IcdP	-	0,03	-	0,19	4,39	0,88-0,02
DahA	-	-	-	0,06	1,55	0,15-0,002
BghiP	-	0,03	0,02-0,5	0,25	5,32	0,81-0,02
Kaynak	Lee ve Jones 1999	Smith ve ark. 2001	Prevedouros ve ark. 2004	Vardar ve ark. 2008		Bu çalışma

Çizelge 4.1'den de görüleceği üzere UÜK örnekleme bölgesi ile benzer nitelikte bir örnekleme noktası olan Lancaster'da Lee ve Jones (1999) ayrıca Smith ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda ölçülen PAH konsantrasyonlarının UÜK örnekleme noktası için ölçülen konsantrasyonlardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Prevedouros ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise Hazelrigg örnekleme bölgesinde UÜK örnekleme bölgesine nazaran PAH konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Vardar ve ark. (2008) UÜK örnekleme bölgesinde yaptıkları çalışma sonucunda PAH bileşiklerinin yaz ve kış mevsimine ait konsantrasyon seviyelerini belirlemişlerdir. PAH bileşiklerinin yaz mevsimi toplam konsantrasyonu 16 ng/m³, kış mevsimi toplam konsantrasyonu ise 172 ng/m³ olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ise UÜK örnekleme bölgesinde yaz mevsiminde toplam PAH konsantrasyonu 6 ng/m³, kış mevsimi toplam PAH konsantrasyonu ise 110 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar konsantrasyon seviyelerinin zaman içerisinde azaldığını göstermektedir.

4.1.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri

Meteorolojik parametrelerin (sıcaklık, rüzgar hızı, rüzgar yönü ve basınç) PAH türlerinin atmosferik konsantrasyonlarına olan etkisi Denklem 4.1'de gösterilen şekilde çoklu lineer regresyon (multiple linear regression, MLR) analizi yapılarak incelenmiştir (Hafner ve Hites, 2005).

$$\ln P = m_1(1/T) + m_2(U) + m_3(\cos WD) + \text{sabit} \quad (4.1)$$

Bu denklemde P gaz fazdaki PAH'ların kısmi basıncı (atm), T atmosferik ortalama sıcaklık (°K), U rüzgar hızı (m/s) ve WD ise hakim rüzgar yönünü (wind direction, derece) ifade etmektedir. Çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak UÜK örnekleme noktası için elde edilen denklem aşağıda gösterilmektedir (Denklem 4.2).

$$\ln P = 14515,24(1/T) + 0,21(U) + 0,20(\cos WD) - 77,63 \quad (r^2=0,46) \quad (4.2)$$

UÜK örnekleme noktasında gaz fazdaki PAH konsantrasyonları ile rüzgar yönü arasında önemli bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir.

Coğrafi karakteristikler, toplam askıda partikül konsantrasyonu, rüzgar ve yakma prosesleri gibi farklı etkenler elde edilen sonuçları etkileyebilmektedir (Zheng ve Fang 2000). UÜK örnekleme noktasında sıcaklık ve rüzgar hız değerleri pozitif eğime sahip olup, PAH konsantrasyon değerlerinin sıcaklığın azalması ile arttığını bunun yanı sıra rüzgar hızının artması ile de arttığını ifade etmektedir.

Clausius-Clapeyron denklemi (Denklem 4.3) kullanılarak PAH'ların gaz faz konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır (Lee ve Jones 1999, Cortes ve ark. 1998, Sofuoğlu ve ark. 2001).

$$\ln P = m(1/T) + b \quad (4.3)$$

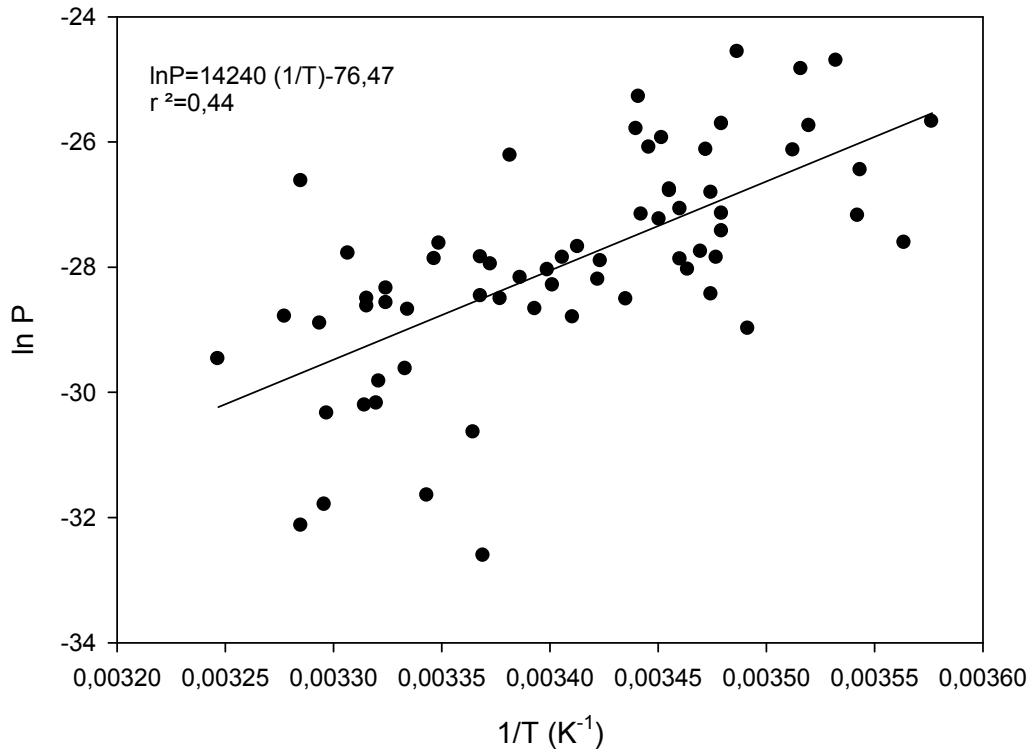
Bu denklemde P PAH bileşiklerinin gaz faz kısmı basıncı (atm), m eğim değeri, b sabit ve T atmosferik sıcaklığı (°K) ifade etmektedir.

Denklem 4.3'te lnP değerlerine karşılık gelen 1/T değerleri grafiğe geçirilerek eğim değerleri hesaplanmıştır. Sitaras ve ark. (2004) yapmış oldukları çalışmada toplam

PAH'lar için $\ln P$ 'ye karşılık çizilen $1/T$ grafiğinde eğim değerlerini negatif (-4650) bulurlarken bu çalışma kapsamında çizilen grafiğin eğim değeri pozitif (14240) olarak bulunmuştur. Elde edilen düşük eğim değerleri PAH kaynaklarının ölçüm noktasından uzak olduğuna, yüksek eğim değerleri de PAH kaynaklarının ölçüm noktasına yakın olduğuna işaret etmektedir (Sofuoğlu ve ark. 2001).

Benzer şekilde Gaga ve ark. (2012) yılında yapmış oldukları çalışmada eğim değerini pozitif (5069,7) olarak tespit etmiş olup, yerel kaynakların PAH bileşiklerinin gaz faz konsantrasyonlarını etkilediğini tespit etmişlerdir. Akyüz ve Çabuk (2010) yılında yaptıkları çalışmada sıcaklık ile gaz faz PAH konsantrasyon seviyeleri arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla Clausius-Clapeyron denklemini kullanmış olup pozitif eğim değeri elde etmişlerdir. Yerel emisyonların daha baskın olmasından dolayı, elde edilen pozitif eğim değeri sıcaklığın düşmesine bağlı olarak PAH konsantrasyonlarının arttığını göstermektedir.

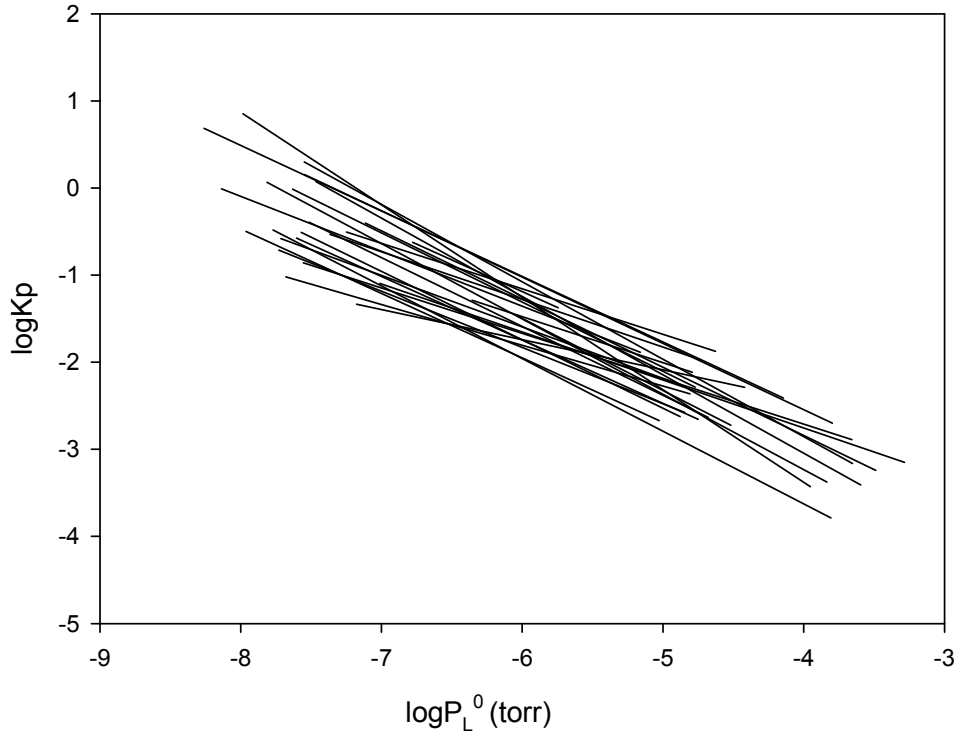
UÜK örnekleme noktasında konsantrasyon değerleri ile sıcaklık değerleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,05$). UÜK örnekleme noktası için Clausius-Clapeyron uygulama sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Clausius-Clapeyron uygulaması

4.1.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları

PAH'lar gaz ve partikül faz arasında dağılabilen yarı uçucu organik bileşiklerdir. Gaz ve partikül dağılımı PAH'ların davranışlarını, taşınımını ve giderilmelerini etkileyen önemli bir mekanizmadır (Pankow 1987, Taşdemir ve ark. 2004). Örnekleme periyodu boyunca dış ortam hava sıcaklığı 5,6 ile 34 °C arasında değişirken, toplam askıda partikül miktarı ise 13 ile 248 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmiştir. Denklem 2.4'e göre PAH türleri için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ 'ler grafiğe geçirilerek m_r ve b_r katsayıları belirlenebilmektedir. m_r , P_L^0 - K_p grafiğinin eğim değeri iken, b_r , P_L^0 - K_p grafiğindeki doğruyu kestiği noktadır. Şekil 4.10'da UÜK örnekleme bölgesinden alınan örneklerin $\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.10. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri

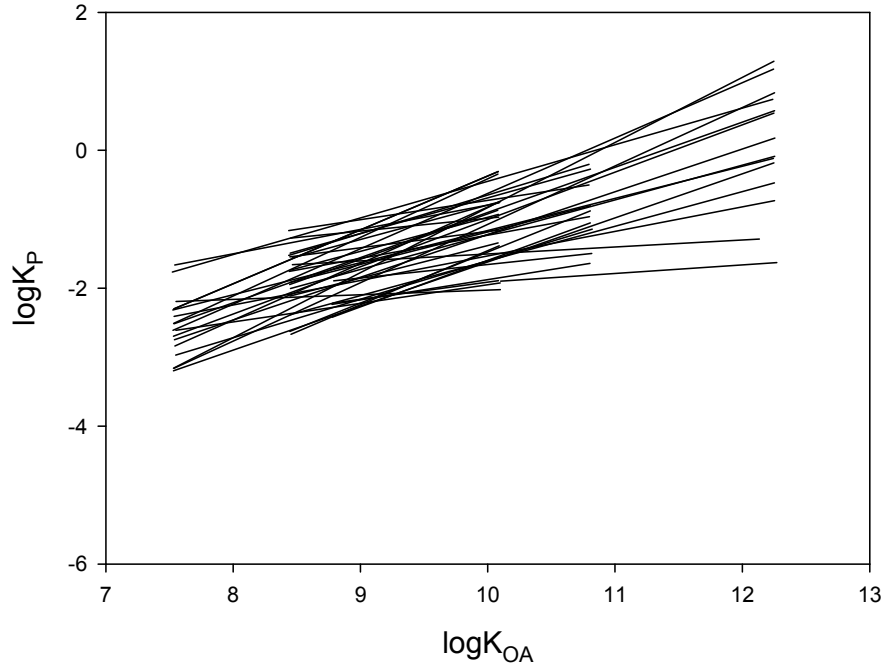
$\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerlerinin korelasyon katsayısı yüksek olup, istatistiksel açıdan önemlidir ($p < 0,05$). Çizilen grafiklerin eğim değerleri (m_r) -0,52 ile -1,84 arasında değişmekte olup istatistiksel manada önem arz etmektedir ($p < 0,05$). Benzer

şekilde doğru kesim noktaları (b_r) da -3,17 ile -12,35 arasında değişim göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, literatürde daha önce yapılan çalışma sonuçları karşılaştırılmış olup, literatürde eğim değeri ve doğru kesin noktaları için sırasıyla -0,43 ile -1,04 ve -3,47 ile -10,9 arasında değişen değerlerin olduğu tespit edilmiştir (Baker ve Eisenreich 1990, Gustafson ve Dickhut 1997, Simcik ve ark. 1998, Taşdemir ve Esen 2007).

UÜK örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklere ait log K_p değerlerine karşı tüm örneklere ait log P_L^0 değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri (m_r) -0,67, doğruyu kestiği nokta ise (b_r) -5,48 olarak tespit edilmiştir ($r^2=0,69$). Elde edilen eğim ve doğru kesim noktası değerleri literatürde farklı çalışmalar sonucunda elde edilen değerleri ile benzerlik göstermektedir. Literatürde eğim değerlerinin -0,59 ile -0,98 arasında değiştiği belirlenirken, doğru kesim noktası ise -4,61 ile -9,06 arasında değişmektedir (Foreman ve Bidleman 1987, McVeety ve Hites 1988, Ligocki ve Pankow 1989, Foreman ve Bidleman 1990, Baker ve Eisenreich 1990, Cotham ve Bidleman 1995).

Belirli koşullar altında, eğim değerleri gaz partikül dağılımında adsorpsiyon yada absorpsiyon mekanizmalarının hangisinin baskın karakterde olduğunun belirlenmesi amacıyla kullanılabilir. Adsorpsiyona dayanan alternatif yaklaşımda, sıcaklığa bağlı K_{OA} değerleri ve aerosolün organik madde fraksiyonu gaz/partikül dağılım katsayısı, K_p 'nin tahmininde kullanılmaktadır (Harner ve Bidleman 1998, Esen ve ark. 2006).

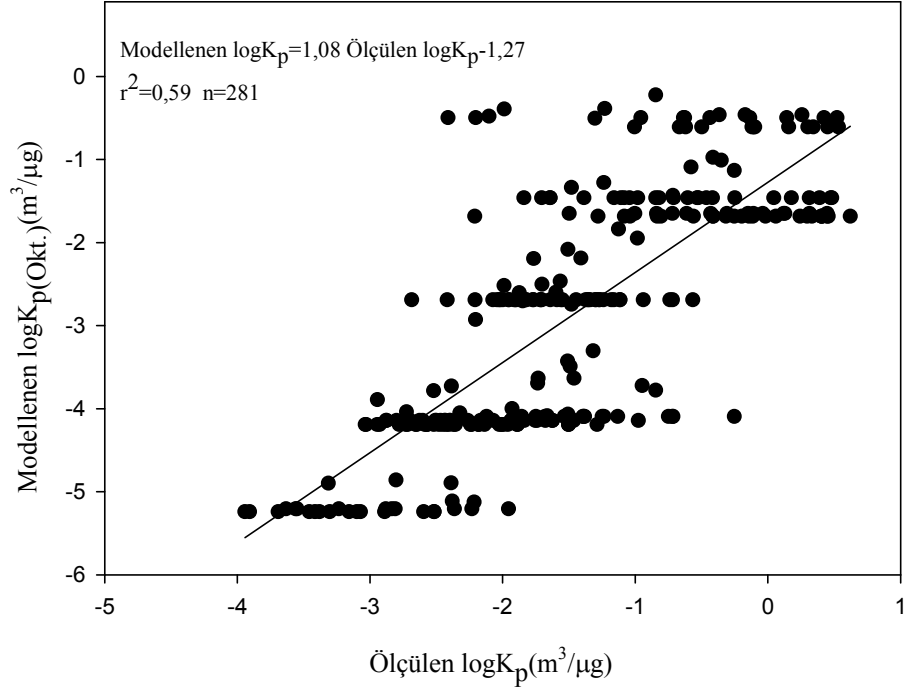
Bu çalışma kapsamında dağılım katsayısı K_p ile K_{OA} arasındaki ilişki incelenmiştir. Şekil 4.11'de log K_p 'ye karşılık çizilen log K_{OA} değerleri gösterilmektedir. Denklem 2.6'da verilen denklemin eğim değerleri 0,54 ile 1,80 arasında değişmekte olup istatistiksel olarak önem arz etmektedir ($p<0,05$). Benzer şekilde doğrunun kesim noktası -7,33 ile -12,47 arasında değişmektedir. Eğim değerleri K_{OA} 'nın PAH'ların gaz partikül dağılımlarının belirlenmesinde iyi bir tanımlayıcı olduğunu göstermektedir. Elde edilen r^2 değerleri 0,63 ile 0,99 arasında değişmekte olup literatürde elde edilen sonuçlar ile benzerlik arz etmektedir (Finizio ve ark. 1997, Lohmann ve ark. 2000).



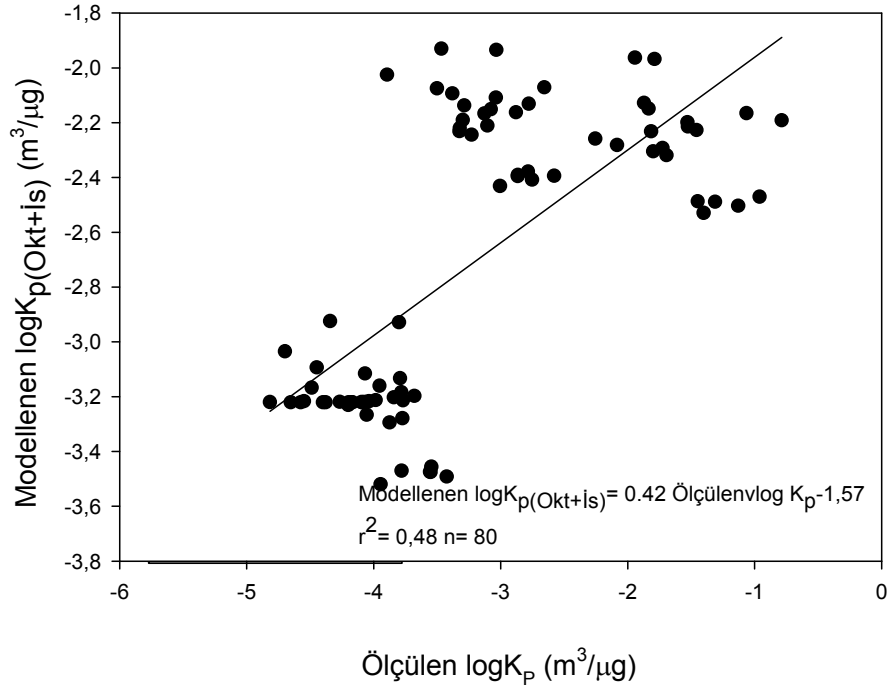
Şekil 4.11. log K_p 'ye karşılık çizilen log K_{OA} değerleri

UÜK örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklerin log K_p değerlerine karşı tüm örneklere ait log K_{OA} değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri 0,57, doğruyu kestiği nokta ise -7,99 olarak tespit edilmiştir. Literatürde eğim değerlerinin 0,51 ile 0,83 arasında değiştiği tespit edilirken, doğru kesim nokta değerlerinin -7,33 ile -10,26 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Harner ve Bidleman 1998, Lohmann ve ark. 2000, Taşdemir ve Esen 2007, Radonić ve ark. 2011). Çalışma kapsamında elde edilen eğim ve doğru kesim noktası değerlerinin literatür değerleri ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Gaz partikül dağılımında PAH bileşiklerinin organik madde içine absorpsiyonu is (Soot) faz göz önünde bulundurularak da tahmin edilir. Is fazdaki PAH içeriğini belirlemek için is/hava dağılım katsayısına ihtiyaç duyulmaktadır. Dağılım katsayısı K_p , oktanol ve oktanol+is'e bağlı modeller kapsamında incelenmiştir (Pongpiachan ve ark. 2009). Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te log K_p 'ye karşılık modellenen log $K_{p(Okt)}$ ve ölçülen log K_p 'ye karşılık modellenen log $K_{p(Okt+is)}$ değerleri gösterilmektedir. K_p değerleri istatistiksel olarak incelenmiş olup deneysel ve modellenen K_p değerleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,001$).



Şekil 4.12. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_p(\text{Okt})$ değerlerinin regresyonu



Şekil 4.13. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_p(\text{Okt+Is})$ değerlerinin regresyonu

4.1.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)

PAH'ların kaynaklarının belirlenmesi amacıyla PAH türlerine ait moleküler tanı oranları kullanılmaktadır (Guo ve ark. 2003, Katsoyiannis ve ark. 2011). PAH'lar organik materyallerin (örneğin, benzin, mazot ve diğer yakıtlar) tam olarak gerçekleşmeyen yanma ürünleri olup genellikle antropojenik kaynaklı kirletici türleridir (Fang ve ark. 2004ab, Ravindra ve ark. 2008). PAH emisyon kaynakları kendi aralarında ağır yakıt yakılması, doğal gaz yakılması, odun ve kömür yakılması, dizel yakıt yakılması ve taşıtlar olarak kategorize edilebilmektedir (Yang ve Chen 2004).

PAH bileşiklerinin moleküler tanı oranları UÜK örnekleme noktası için hesaplanmış olup Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. UÜK örnekleme bölgesi için hesaplanan moleküler tanı oranları ve PAH bileşiklerinin kaynakları

Diyagnostik Oranlar	Örnekleme Bölgesi		Kaynak		
	Yarı kırsal	Benzin	Dizel	Kömür	Odun
BaA/CHR	0,72	0,28-1,2 ⁽¹⁾	0,17-0,36 ⁽¹⁾	1,0-1,2 ⁽¹⁾	0,66-0,92 ⁽²⁾
BaP/BghiP	1,24	0,3-0,4 ⁽¹⁾	0,46-0,81 ⁽¹⁾	0,9-6,6 ⁽¹⁾	-
IcdP/BghiP	0,96	0,27-0,4 ⁽²⁾	1 ^(2,5)	1,06-1,12 ⁽²⁾	0,23-0,33 ⁽²⁾
IcdP/IcdP+BghiP	1,81	0,21-0,22 ^(3,4)	0,35-0,70 ^(2,3,4,5)	0,56 ⁽⁵⁾	0,62 ^(4,5)
BbF/BkF	1,44	1,07-1,45 ⁽²⁾	-	3,53-3,87 ⁽²⁾	0,76-1,08 ⁽²⁾
BghiP/BaP	1,02	2,5-3,3 ⁽⁴⁾	1,2-2,2 ⁽⁴⁾	-	-

1) Simcik ve ark. 1999 2) Fang ve ark. 2004a 3) Tang ve ark. 2005 4) Manoli ve ark. 2004 5) Ravindra ve ark. 2008

Çizelge 4.2'den de görüleceği üzere UÜK örnekleme bölgesi için BaA/Chr oranı 0,72 olarak hesaplanmıştır. Bölgede odun yakımı olmadığından hesaplanan bu değer benzin kullanımına bağlı taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir. BaP/BghiP oranı 1,24 olarak hesaplanmış olup bölgede kömür yakılmasına işaret etmektedir. IcdP/BghiP ve BbF/BkF oranları yakıt olarak dizel ve benzin kullanan taşıtların sebep olduğu kirliliğe işaret etmektedir. BghiP/BaP oranı 1,02 olarak hesaplanmış olup bu değer de dizel kullanan taşıt kökenli kirliliğin bir göstergesidir. Hesaplanan moleküler tanı oranları UÜK örnekleme bölgesinde var olan kirliliğin ana sebeplerinin ısınma faaliyetleri ve taşıt kökenli kirlilikler olduğunu göstermektedir.

PAH bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde moleküler tanı oranları literatürde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Fakat Galarneau (2008) yapmış olduğu çalışmada

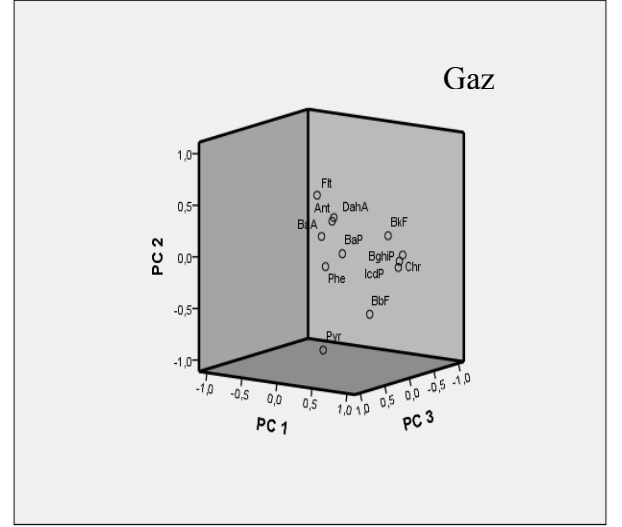
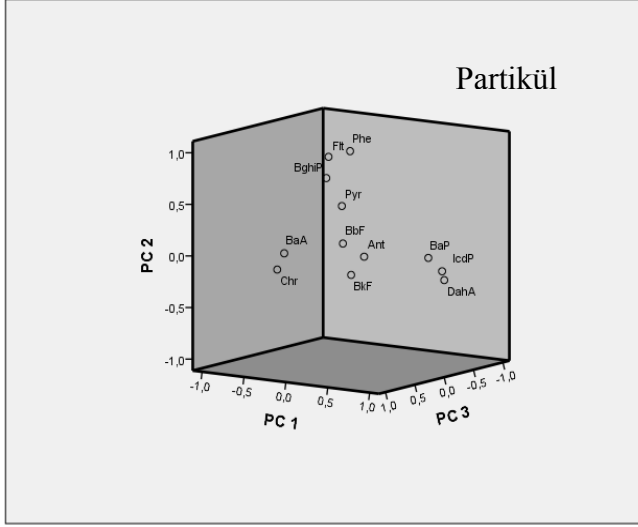
moleküler tanı oranları kullanılarak doğrudan PAH'ların kaynaklarının belirlenmesinin mümkün olamayacağını belirtmiştir çünkü hesaplanan tanı oranları birbirlerine oldukça yakın olup her biri farklı kaynağı temsil edebilmektedir. Kaynak değişkenliği ve benzerliği dikkate alındığında moleküler tanı oranlarının doğrudan PAH'ların kaynaklarının açıklanmasında yeterli olmadığı tespit edilmiştir.

Temel bileşen analizi (TBA) (principal component analysis, PCA) veri setleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi bakımından oldukça kullanışlı bir veri analiz tekniği olup, organik bileşiklerin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Guo ve ark. 2003, Li ve ark. 2006). TBA sonuçları verilerin hangi kısmının hangi faktör ile açıklanabileceğini göstermekte olup, dolayısıyla her bir faktör içerisinde yer alan PAH türleri ile kaynak izlemesi yapılabilmektedir (Fang ve ark. 2003). Bu çalışmada TBA analizi SPSS istatistiksel yazılımı (IBM SPSS 20) kullanılarak yapılmıştır. Faktör analizi 12 adet PAH türü için gerçekleştirilmiştir. UÜK örnekleme bölgesinden elde edilen verilere TBA analizi uygulanmış olup, partikül faz konsantrasyon değerleri için toplam varyansın %82'sini açıklayan 5 temel faktör belirlenmiştir. 1. Faktör, toplam varyansın %29'luk kısmını oluşturmakta olup çoğunlukla BaP, BghiP, IcdP ve Chr türleri bu grupta baskın karakterdedir. Bu bileşiklerden BaP ve BghiP taşıt kaynaklı emisyonlara işaret etmektedir (Miguel ve Pereira 1989, Li ve Kamens 1993, Harrison ve ark. 1996). 2. Faktör toplam varyansın %16'luk kısmını açıklamakta olup bu grupta Flt Pyr ve BbF türleri baskındır. Pyr ve BbF türleri arasında negatif yönlü, Flt ile pozitif yönlü bir ilişki tespit edilmiştir. Flt ve Pyr genellikle dizel araçlardan kaynaklanan kirliliğe işaret ederken (Fang ve ark. 2006), BbF yakıt olarak benzin kullanan taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir (Ravindra ve ak. 2006). 3. Faktör toplam varyansın %13'lük kısmını açıklamakta olup bu grupta BaP ve BkF türleri yoğun olarak bulunmaktadır. BaP ile pozitif yönlü, BkF ile negatif yönlü bir ilişki tespit edilmiştir. BaP'nin pişirme faaliyetleri ve kömür yakılması sonucu açığa çıktığı belirtilmiştir (Masplet ve ark. 1987, Khalili ve ark. 1995). BkF ise dizel ve benzin kullanan taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir (Li ve Kamens 1993). 4. Faktör toplam varyansın %12'lik kısmını teşkil etmekte olup bu grupta BaA ve DahA türleri yer almaktadır. BaA ile negatif, DahA ile pozitif yönlü bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Bu türler trafik kökenli kaynakları temsil etmektedir (Li ve ark. 2006). 5. Faktör toplam varyansın %11'lik kısmını teşkil etmekte olup bu grupta Phe ve BbF türleri yer almaktadır. Phe ile

negatif, BbF ile pozitif yönlü bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Phe kömür yakılması sonucu açığa çıkan kirliliğe işaret ederken (Guo ve ark. 2003), BbF ise dizel ve benzin kullanan araçların oluşturduğu kirliliğe işaret etmektedir (Fang ve ark., 2005).

Gaz faz konsantrasyon değerlerine uygulanan TBA analizi sonucunda toplam varyansın %97'sini açıklayan 5 temel faktör bulunmuştur. 1. Faktör toplam varyansın %25'ini açıklamakta olup BaP ve DahA türleri bu grupta daha baskındır. Bu türler taşıt kökenli kirliliğin bir göstergesidir (Li ve ark. 2006). 2. Faktör toplam varyansın %21'lik kısmını teşkil etmekte olup Phe ve Flt bu grupta yoğun olarak bulunmaktadır. Bu türler genellikle piroliz ve tam olmayan yanma durumlarına işaret etmektedir (Wang ve ark. 2003). BaA ve Chr türlerinin yoğun olarak bulunduğu 3. faktör toplam varyansın %19'lük kısmını oluşturmaktadır. Bu türler kömür yakılması ve taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir (Fang ve ark., 2005). 4. Faktör ise toplam varyansın %18'lik kısmını teşkil etmekte olup yoğunlukla Pyr ve BkF türlerini bünyesinde barındırmaktadır. Bu türler dizel ve benzinli taşıtlardan kaynaklanan kirliliğin bir göstergesidir (Ravindra ve ark. 2006). 5. Faktör toplam varyansın %14'lük kısmını oluşturmakta olup BbF türü baskın karakterdedir. BbF türü ile negatif yönlü bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. BbF taşıt kökenli kirliliğe ve doğalgaz kullanımına bağlı kirliliğe işaret etmektedir (Simcik ve ark. 1999) UÜK örnekleme bölgesindeki PAH türlerinin TBA dağılımları Şekil 4.14'te, faktör yüklemeleri ise Çizelge 4.3'te gösterilmektedir.

TBA sonuçları göstermektedir ki pirolitik kaynaklar UÜK örnekleme bölgesindeki PAH konsantrasyonunu etkilemektedir. Yanma kökenli kaynaklar, örneğin ısınma faaliyetleri ve taşıtlar genellikle sıcaklıkla negatif, rüzgâr hızı ile pozitif yönde korele olmaktadır (Stelson ve Seinfeld, 1982). TBA'nın kirlilik kaynaklarının açıklanmasında kullanılan pratik bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Yapılan TBA analizi ile literatür verileri ile uyumlu bir şekilde 3, 4 ve 5 halkalı PAH türlerinin kaynakları belirlenmiştir (O'Malley ve ark.1996).



Şekil 4.14. PAH türlerinin TBA dağılımları

Çizelge 4.3. UÜK örnekleme bölgesindeki faktör yüklemeleri

Bileşik	UÜK									
	Partikül Faz					Gaz Faz				
	Faktörler					Faktörler				
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 5	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Faktör 5
Phe	-0,033	-0,135	0,075	0,102	-0,931	0,101	0,410	-0,004	-0,005	0,096
Ant	0,321	0,425	0,409	0,233	-0,082	-0,078	-0,071	-0,172	0,183	0,198
Flt	0,080	0,617	0,406	-0,043	0,181	0,063	0,384	0,050	0,103	-0,231
Pyr	0,030	-0,917	0,212	-0,073	-0,084	0,097	0,190	0,096	0,470	-0,116
BaA	-0,018	0,174	0,176	-0,785	0,176	0,071	0,021	0,475	0,121	-0,027
Chr	0,972	0,060	-0,063	0,012	-0,019	-0,012	-0,077	0,433	0,054	0,152
BbF	0,433	-0,584	-0,161	0,291	0,515	-0,094	0,019	-0,129	-0,082	-0,573
BkF	0,174	0,044	-0,906	0,118	0,182	0,071	-0,084	0,124	0,479	0,012
BaP	0,531	0,114	0,536	0,308	0,304	0,396	0,123	0,143	0,093	-0,038
IcdP	0,982	0,012	0,017	0,060	0,059	0,292	0,033	-0,053	-0,050	0,058
DahA	0,175	0,350	0,236	0,730	0,161	0,316	0,003	-0,023	0,090	0,032
BghiP	0,971	-0,049	0,024	0,116	0,101	-0,150	0,208	-0,167	-0,188	0,379
Varyans (%)	29,11	16,13	13,40	11,93	11,46	25,36	21,09	18,39	18,51	13,70

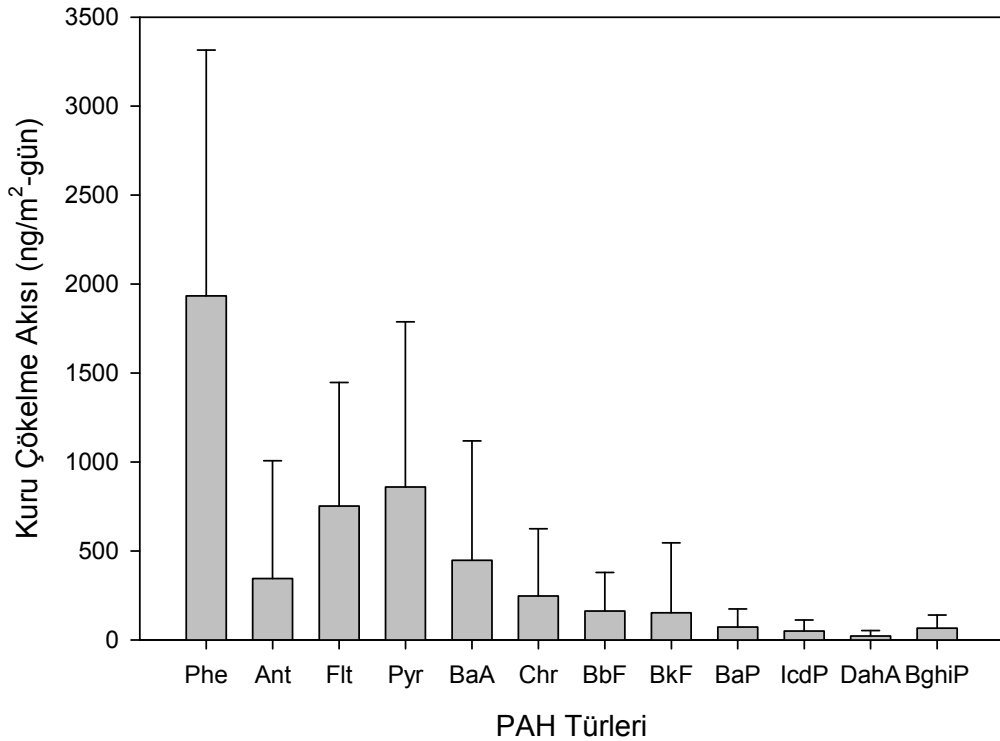
4.1.2. PAH'ların Kuru Çökmesi

4.1.2.1. Akı Seviyeleri

Tez çalışması kapsamında SYÖ ve İKÇÖ kullanılarak kuru çökme örnekleri toplanmıştır. Aşağıdaki bölümlerde her iki örnekleyiciden elde edilen sonuçlara ilişkin veriler ve tartışmalar yer almaktadır.

4.1.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)

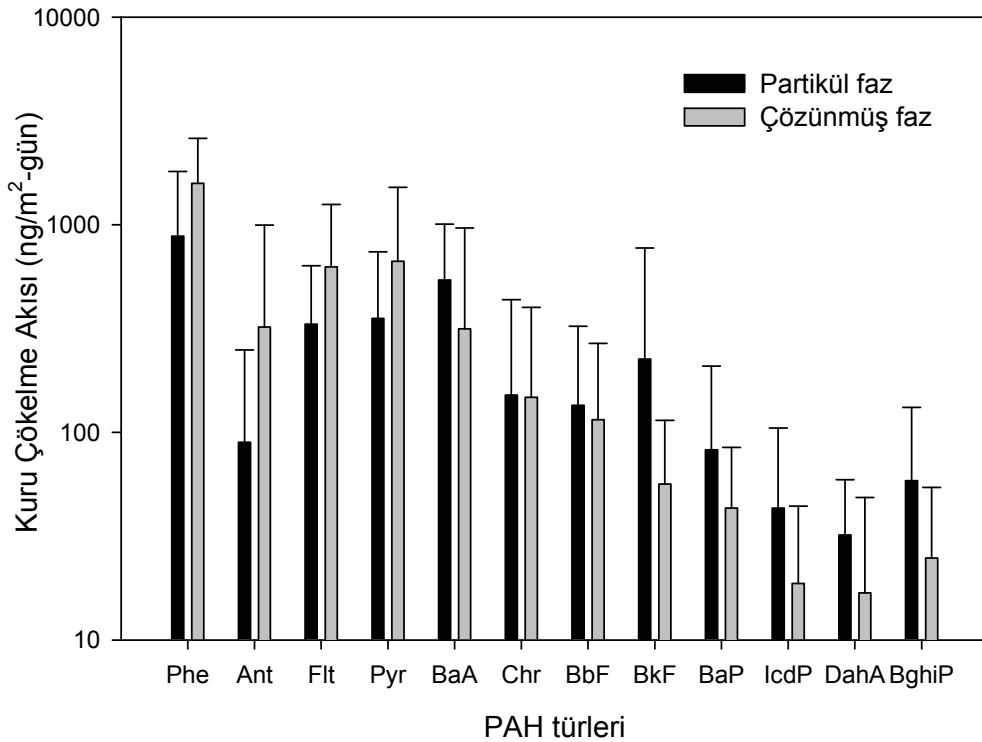
PAH'ların kuru çökme akıları SYÖ kullanılarak tespit edilmiştir. Toplam (partikül+çözünmüş) ortalama kuru çökme akı değerleri 121 ile 12430 ng/m²-gün arasında değişmekte olup, ortalama toplam kuru çökme akı değeri 3992±2706 ng/m²-gün olarak bulunmuştur. Toplam çökme akı değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı Şekil 4.15'te gösterilmektedir.



Şekil 4.15. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değerleri

Şekil 4.15'ten de görüleceği üzere toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değerleri içerisinde moleküler ağırlıkları düşük olan Phe (1934±1381 ng/m²-gün), Flt (752±695 ng/m²-gün) ve Pyr (860±927 ng/m²-gün) türleri baskın karakterdedir. En düşük akı değerleri ise DahA (23±30 ng/m²-gün) ve IcdP (50±62 ng/m²-gün) türlerinde elde edilmiştir. Akı değerleri, konsantrasyon değerleri ile uyumluluk göstermektedir. Akı değerleri ile konsantrasyon değerleri arasında $r^2=0,97$ ($p<0,001$) seviyesinde bir korelasyon vardır.

Bu çalışma kapsamında PAH'ların kuru çökeltme akı değerleri SYÖ kullanılarak partikül ve çözünmüş faz (hava-su arakesiti) için ayrı ayrı olarak tespit edilmiştir. Partikül faz kuru çökeltme akı değerleri 16 ila 9317 ng/m²-gün arasında değişirken ortalama partikül faz kuru çökeltme akısı 1780±1892 ng/m²-gün olarak tespit edilmiştir. Çözünmüş fazda ise kuru çökeltme akı değerleri 58 ila 9625 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama çözünmüş faz kuru çökeltme akısı 2857±2112 ng/m²-gün olarak bulunmuştur. PAH türlerine ait partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerleri Şekil 4.16'da gösterilmektedir.

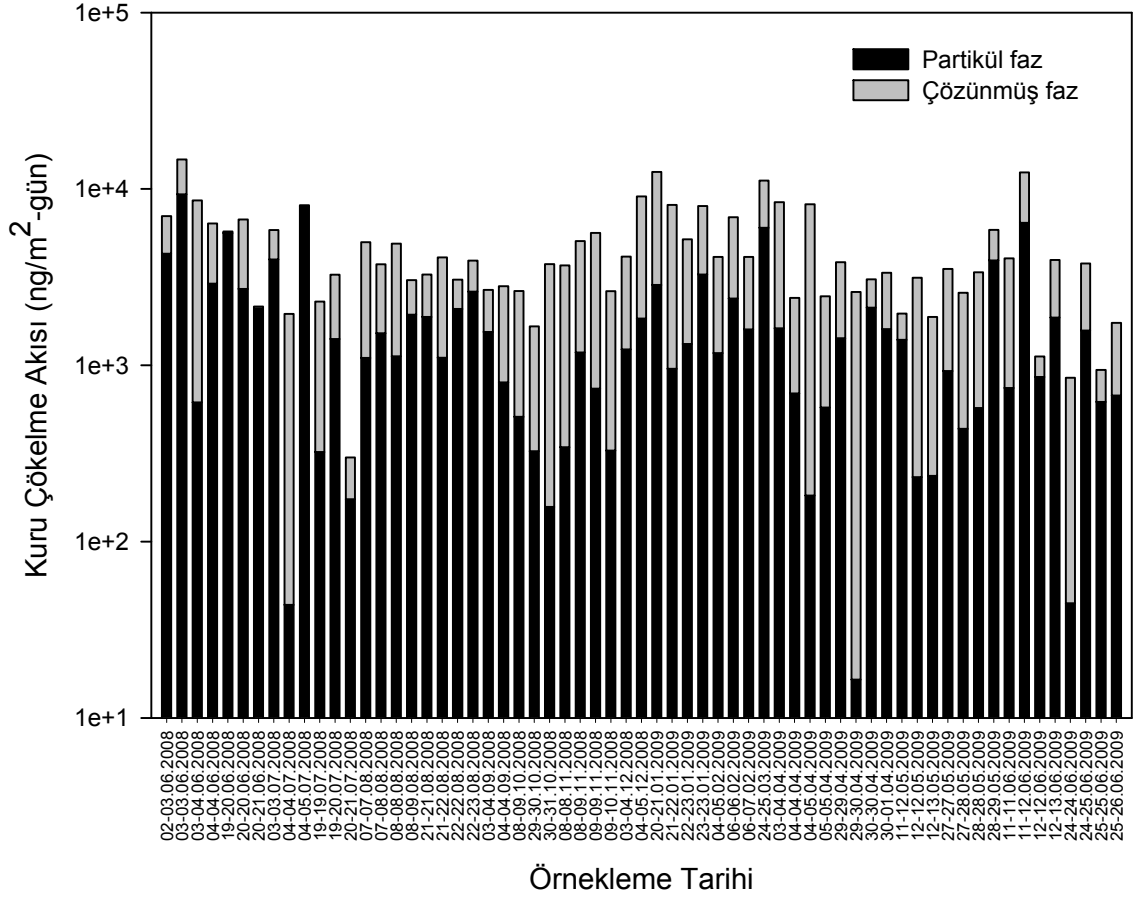


Şekil 4.16. PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları

UÜK örnekleme bölgesinde çözünmüş faz akısının partikül faz kuru çökme akısına oranla 1,5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Partikül fazda Phe, Flt, Pyr, BaA ve BkF türleri daha baskın karakterde iken çözünmüş fazda ise en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Flt, Pyr ve BaA'dir. Yüksek moleküler ağırlık PAH türlerinin (5 ve daha fazla halkalı) akı değerlerinin düşük moleküler ağırlıklı türlerin akı değerlerine nazaran daha az olduğu belirlenmiştir.

Esen (2006) 2004-2005 yılları arasında yapmış olduğu çalışmada UÜK örnekleme bölgesinde PAH'ların ortalama partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akı değerlerini 892 ± 521 ng/m²-gün ve 5061 ± 4090 ng/m²-gün olarak tespit etmiştir (n=13). Yapılan bu çalışmada benzer şekilde çözünmüş faz akı değerlerinin partikül faza oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Toplanan örnek sayısının bu çalışmada toplanan örnek sayısına oranla az olması ve kış mevsiminde sadece 2 adet örnek toplanabilmesinden dolayı elde edilen akı değerleri arasında farklılıklar meydana gelebilmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmada 70 adet kuru çökme örneği toplanmış olup, kış mevsiminde toplam 9 adet örnek toplanmıştır. En yüksek konsantrasyon seviyelerinin kış mevsiminde elde edildiği göz önüne alınırsa konsantrasyon değerleri ile ilişkili olan akı değerleri de kış mevsiminde daha yüksek olacaktır. Elde edilen bu konsantrasyon değerleri de hesaplanan akı değerlerine etki etmektedir.

Partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.17'de gösterilmektedir.

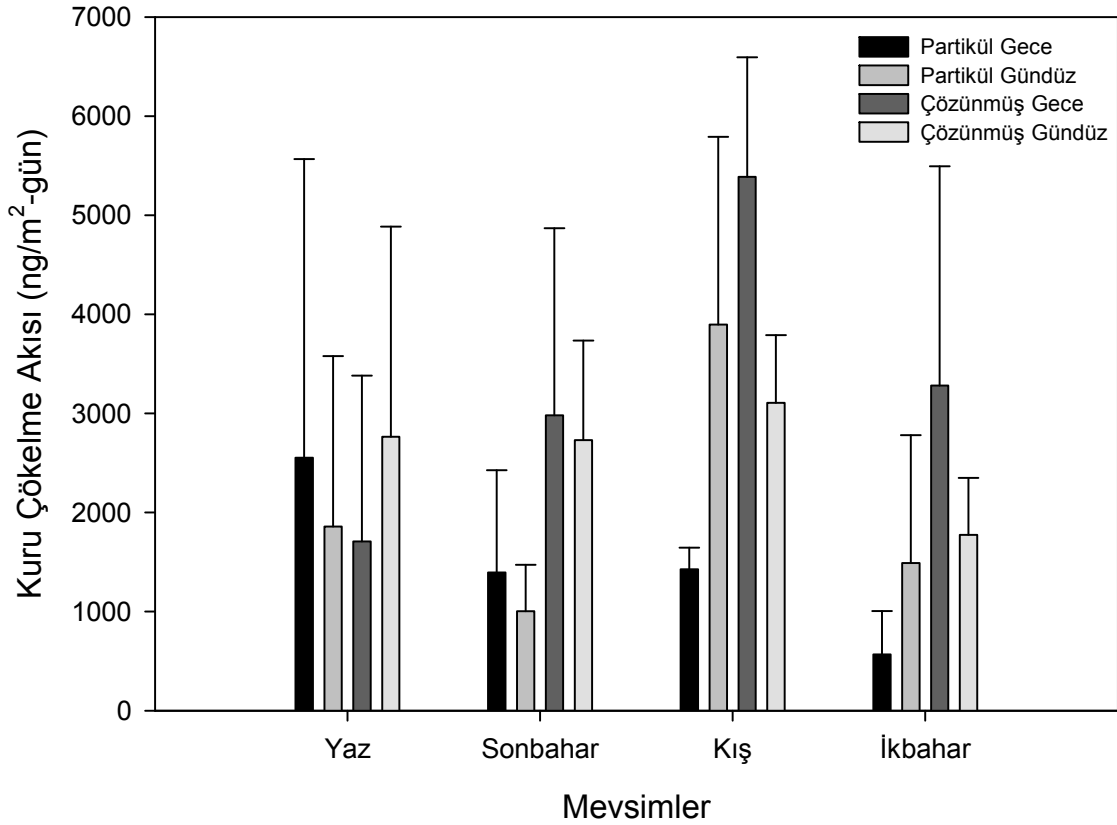


Şekil 4.17. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

Bu çalışma kapsamında gece ve gündüz örnekleri arasındaki farkı ortaya koymak amacıyla YHHÖ örneklerine paralel olarak SYÖ ile kuru çökeltme akı örnekleri toplanmıştır. Gündüz saatlerinde toplanan örneklerin (n=36) ortalama toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değeri 3906 ± 2257 ng/m²-gün'dür. Gece saatlerinde toplanan örneklerin ortalama toplam çökeltme akı değeri ise 3713 ± 2680 ng/m²-gün olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki PAH'ların gündüz saatlerindeki kuru çökeltme miktarları, gece saatlerinde meydana gelen kuru çökeltme miktarlarından daha fazladır. Gündüz saatlerinde taşıt kaynaklı kirleticilerin varlığının ölçülen değerlerin artmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, ısınma amaçlı yakma olayları genellikle gündüz saatlerinde meydana geldiğinden gündüz

saatlerindeki konsantrasyon değerleri gece saatlerine oranla daha yüksek olarak tespit edilmiştir.

Gece ve gündüz periyotlarında llen mevsimsel partikül ve znmş faz kuru okelme akı değerleri Şekil 4.18'de gösterilmektedir.

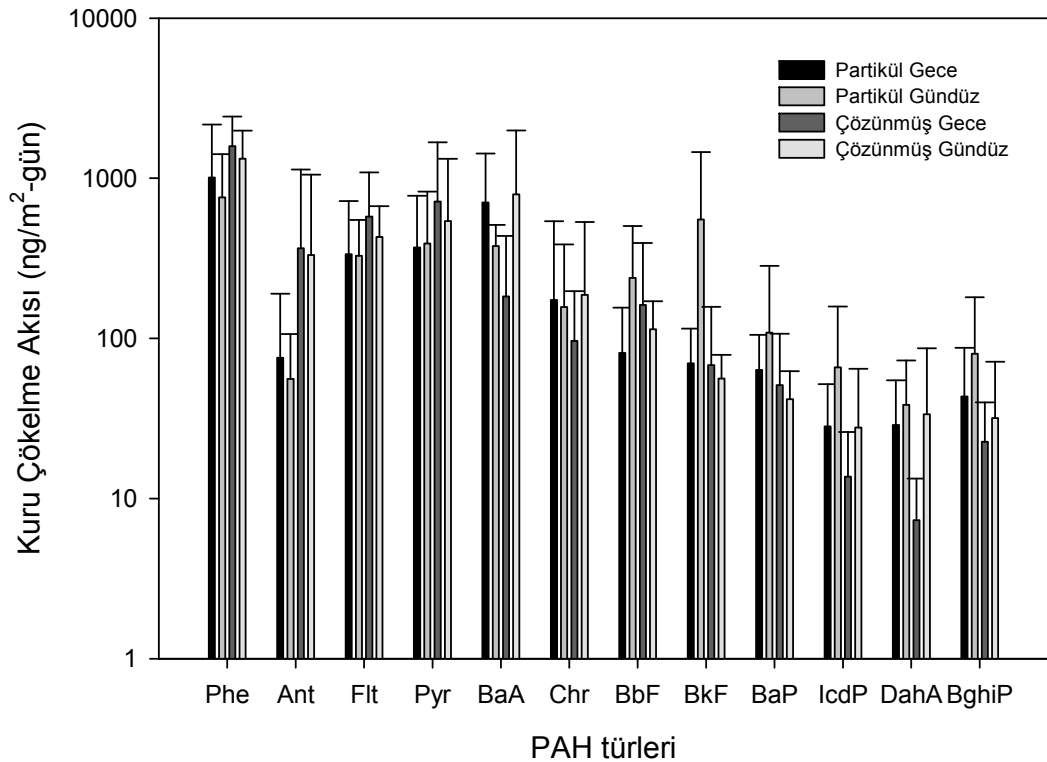


Şekil 4.18. Gece ve gündüz periyotlarında llen partikül ve znmş faz kuru okelme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

Partikül fazda gündüz saatlerinde tespit edilen ortalama akı değeri (1863 ± 1626 ng/m²-gün) gece saatlerinde tespit edilen ortalama akı değerine (1759 ± 2254 ng/m²-gün) göre fazladır. Elde edilen değerler arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark bulunamamıştır ($t\text{-test} > 0,05$, $P = 0,436$). Gündüz saatlerinde yakma faaliyetleri ile taşıt kökenli kirliliğin nispeten daha fazla oluşu konsantrasyon seviyelerinin yükselmesine sebebiyet vermektedir. znmş fazda ise gece saatlerinde llen (2843 ± 2139 ng/m²-

gün) kuru çökme akısı, gündüz saatlerinde ölçülen ($2515 \pm 1611 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$) akı değerlerinden daha yüksektir. Hesaplanan değerler arasında istatistiksel açıdan önemli bir fark bulunamamıştır ($t\text{-test} > 0,05$, $P = 0,751$). Kuru çökme akı değerleri partikül fazda gündüz periyodunda mevsimsel olarak kış>yaz>ilkbahar>sonbahar şeklinde sıralanırken gece periyodunda bu sıralama yaz>kış>sonbahar>ilkbahar şeklinde olmaktadır. Çözünmüş fazda akı değerleri mevsimsel olarak çoktan aza doğru gündüz periyodunda yaz>sonbahar>ilkbahar>kış şeklinde sıralanırken, gece periyodunda kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. PAH bileşiklerinin özellikle yaz aylarında güneş ışığının etkisi ile bozunması, kış ve ilkbahar mevsimlerinde meydana gelen yağışlar ile atmosferden yıkanmaları, var olan trafik yüküne bağlı olarak kirletici konsantrasyonlarında meydana gelen değişimler ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak elde edilen akı değerleri farklılık gösterebilmektedir.

PAH türlerinin kuru çökme akılarının partikül ve çözünmüş fazda gece ve gündüz saatlerine göre dağılımı ise Şekil 4.19'de gösterilmektedir.



Şekil 4.19. PAH türlerine ait kuru çökme akı değerlerinin gece ve gündüz periyotlarındaki partikül ve çözünmüş faz dağılımı

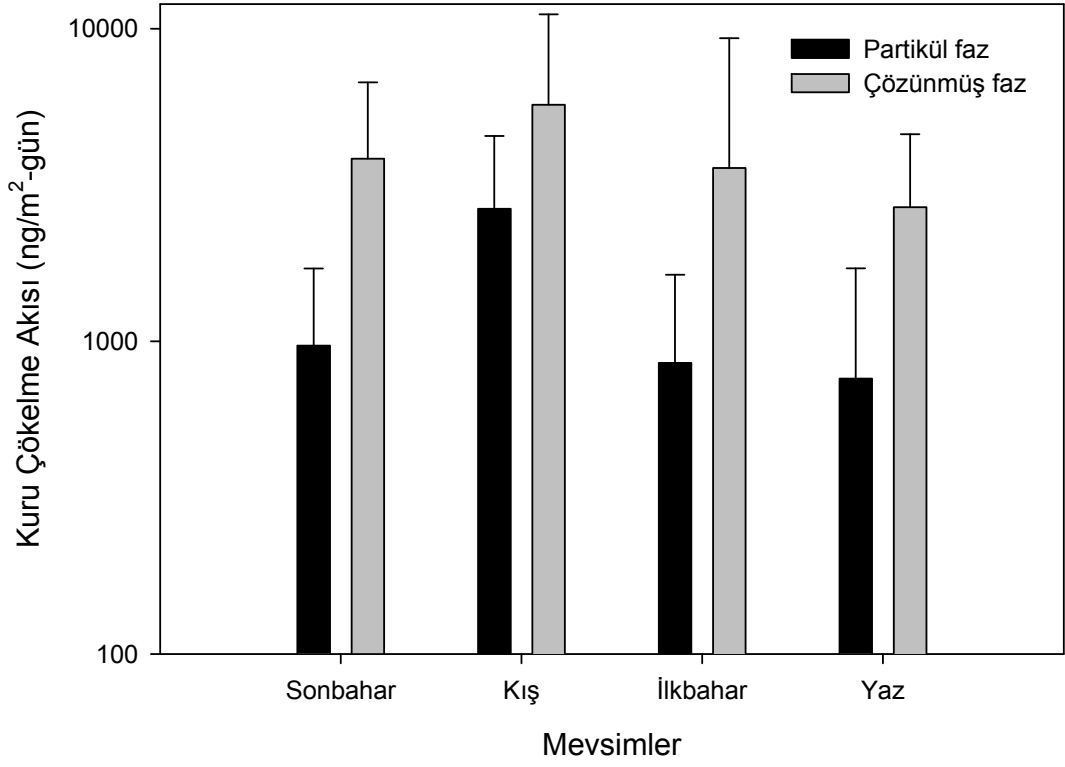
Şekil 4.19'dan da görüleceği üzere gece saatlerinde toplanan örneklerde çözünmüş fazda Phe, Flt ve Pyr, partikül fazda ise Phe, BaA, Flt ve Pyr türleri daha baskın iken, gündüz saatlerinde toplanan örneklerde ise partikül fazda Phe, BaA ve BkF en çok rastlanan türler olup, çözünmüş fazda ise Phe ve BaA türleri en sık karşılaşılan türlerdir.

Gece ve gündüz saatleri için hesaplanan partikül ve çözünmüş faz akı değerleri konsantrasyon değerleri ile uyumluluk göstermektedir (Partikül faz gece $r^2=0,56$ $p>0,05$, partikül faz gündüz $r^2=0,79$ $p<0,05$, çözünmüş faz gece $r^2=0,96$ $p<0,05$, çözünmüş faz gündüz $r^2=0,85$ $p<0,05$). Gece ve gündüz periyotlarında gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin partikül faz konsantrasyonlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Teoride PAH bileşikleri havada genellikle gaz fazda bulunmaktadır. Dolayısı ile çözünmüş faz akı değerleri her iki örnekleme aralığında partikül faza oranla daha yüksek olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra akı değerlerinin PAH türlerine göre değişiminin, konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre değişimi ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir ($r^2=0,97$ ve $p<0,05$).

UÜK örnekleme bölgesinde partikül ve çözünmüş fazdaki PAH'ların kuru çökeltme akılarının mevsimsel dağılımı incelendiğinde her iki fazda en yüksek akı değerleri kış mevsiminde ölçülürken, en düşük akı değerleri ise yaz mevsiminde tespit edilmiştir. Mevsimsel akı değerleri partikül fazda yüksekten aza doğru sırasıyla kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanırken, çözünmüş fazda kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış mevsiminde sıcaklığın düşük olması ve ısınma amaçlı yakma faaliyetlerinin çok olmasından dolayı en yüksek akı değerleri bu mevsimde elde edilmektedir. İlkbahar mevsiminde havaların tam olarak ısınmamasından dolayı ısınma faaliyetlerinin devam etmesi, sonbahar mevsiminde de havaların yeni yeni soğumaya başlaması ile ısınma faaliyetleri artış göstermektedir. Ayrıca sonbahar sezonunda UÜK'de eğitim öğretim döneminin başlaması ile var olan taşıt trafiğinde meydana gelen artışın elde edilen değerleri etkilediği düşünülmektedir. Yaz mevsiminde kampüs içerisindeki trafik yoğunluğunun azalması ve ısınma faaliyetlerinin olmaması sebebiyle en düşük akı değerleri ölçülmüştür.

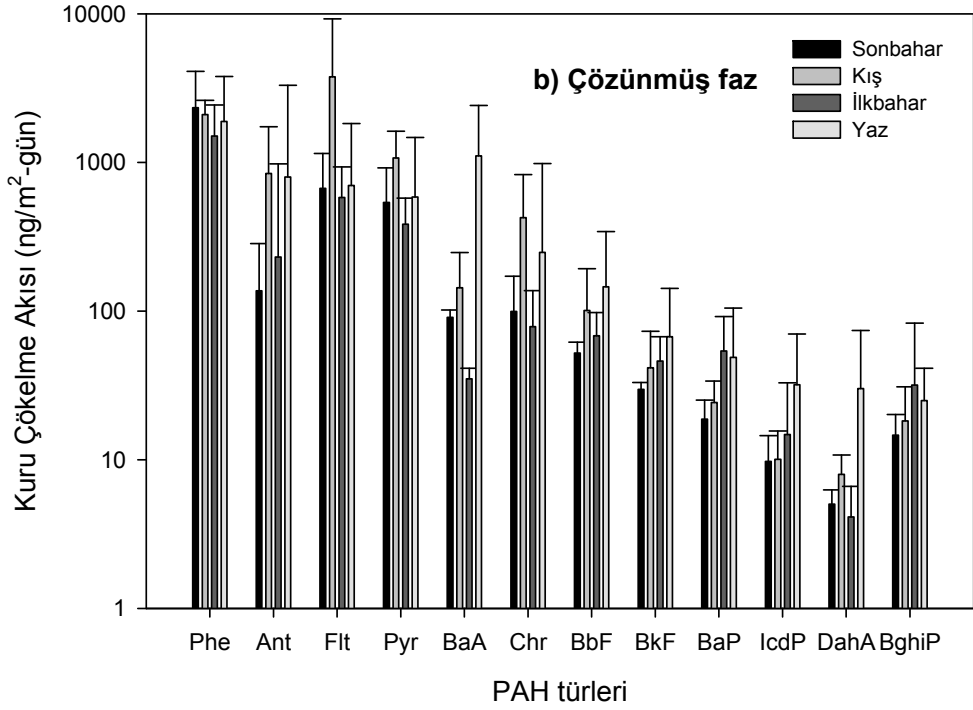
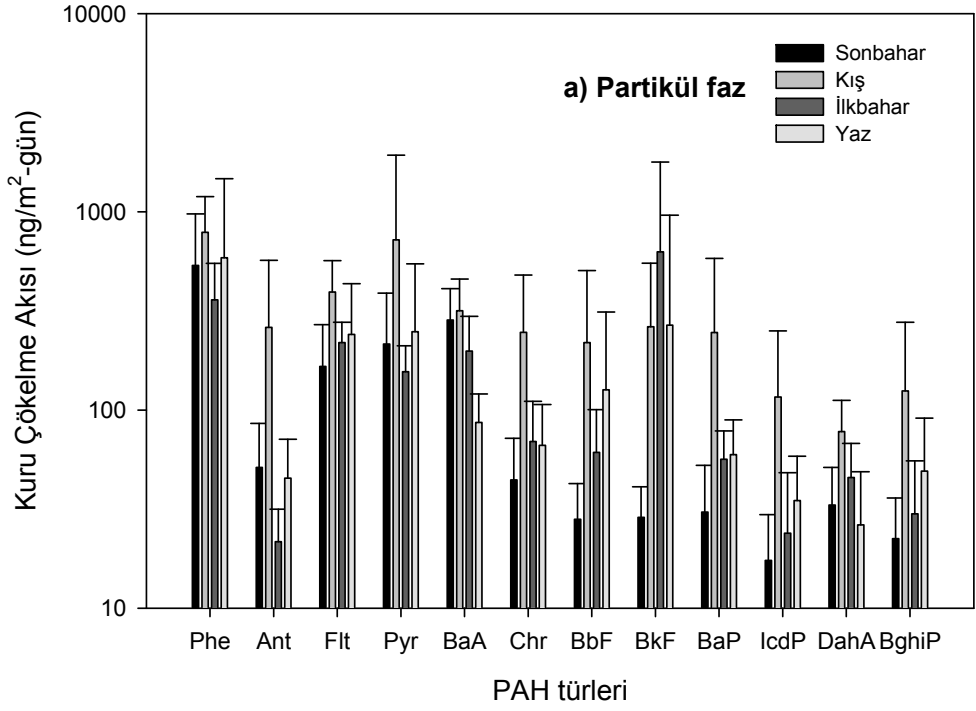
PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.20'de gösterilmektedir. Çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin partikül faz akı değerlerinden 3 ila 7 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Çözünmüş faz PAH

konsantrasyonlarının partikül faz konsantrasyonlarına göre yüksek olması sebebiyle çözünmüş faz akı değerleri de yüksek olarak elde edilmektedir.



Şekil 4.20. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

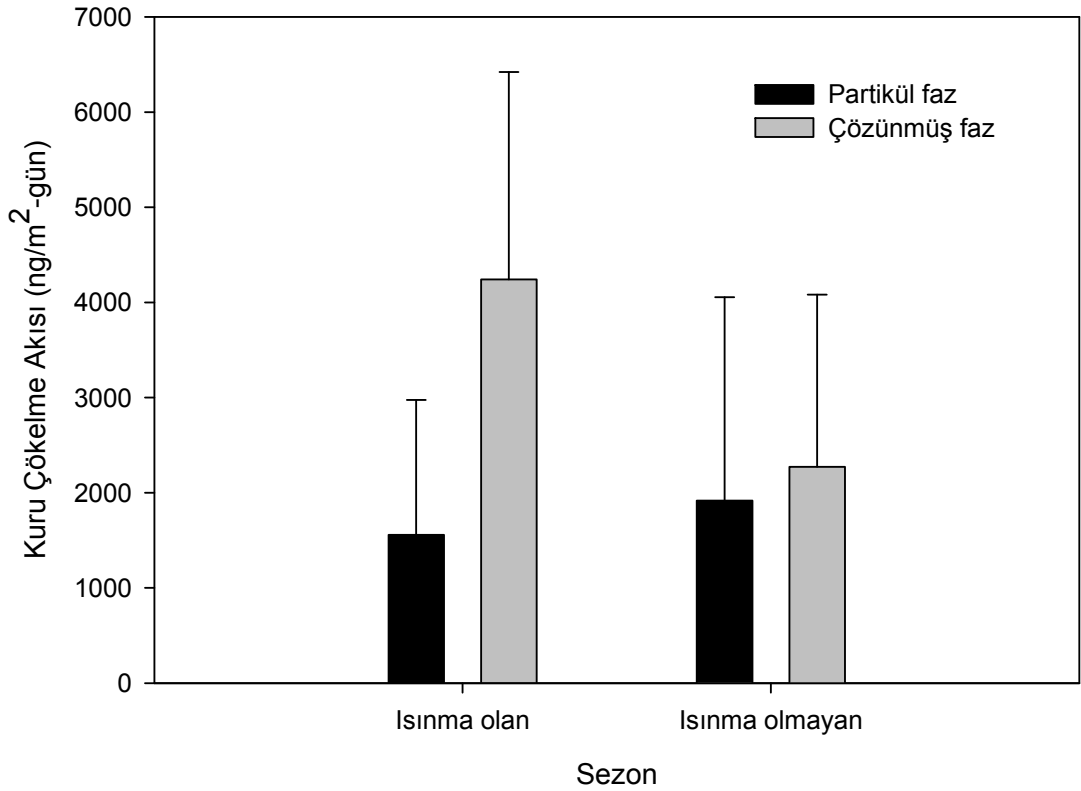
PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel bazda değişimi Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



Şekil 4.21. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının mevsimsel değişimi

Mevsimsel dağılımlar incelendiğinde, partikül fazda tüm mevsimlerde Phe, Flt ve Pyr türleri baskın olup çözülmüş fazda ise kış, sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde Phe, Flt ve Pyr türleri baskın iken yaz mevsiminde Phe ve BaA en baskın PAH türleridir. Moleküler ağırlığı fazla olan türler partikül faza oranla çözülmüş fazda daha az olarak bulunmaktadır.

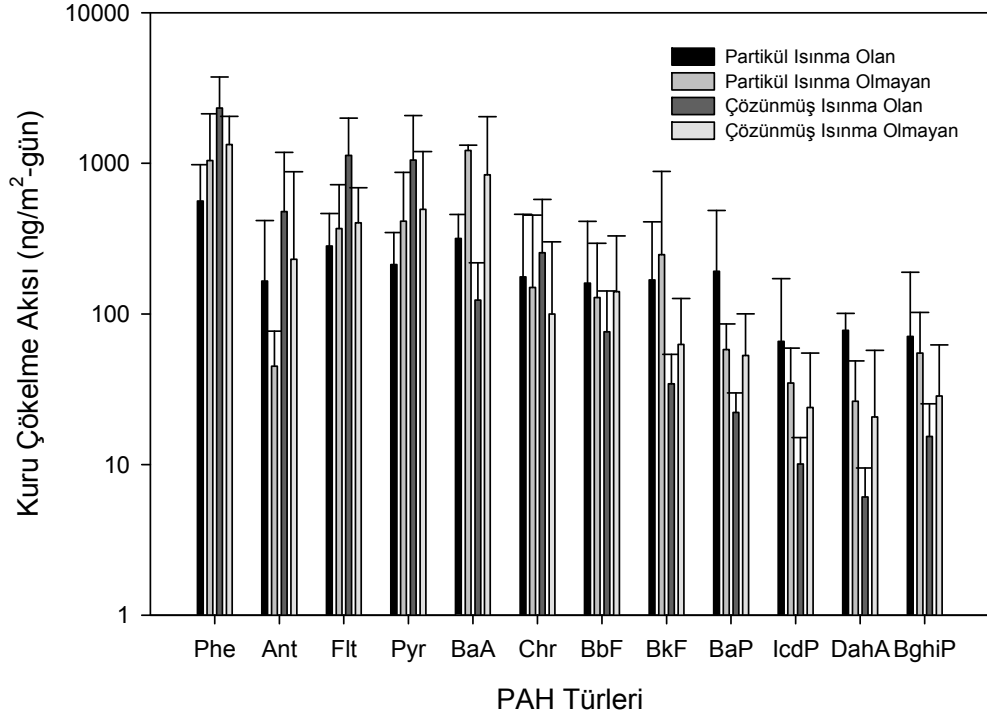
PAH'ların kuru çökme akı değerleri, mevsimsel dağılımlarının yanı sıra ısınmanın olduğu (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmadığı (Nisan-Ekim) sezonlara göre de incelenmiştir. PAH'ların ısınmanın olduğu ve ısınmanın olmadığı sezonlardaki partikül ve çözülmüş faz kuru çökme akıları Şekil 4.22'de gösterilmektedir.



Şekil 4.22. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki partikül ve çözülmüş faz kuru çökme akıları

Isınma olan sezonda elde edilen akı değerleri ısınma olmayan sezonda elde edilen akı değerlerine göre daha yüksektir. Her iki sezonda da çözülmüş faz akı değerleri, partikül faz akı değerlerine göre daha fazladır. Isınma olan sezonda çözülmüş faz kuru çökme akısı ($4241 \pm 2180 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$), partikül faz kuru çökme akısından ($1558 \pm 1416 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$)

gün) yaklaşık 3 kat daha fazladır. Isınma olmayan sezonda ise çözünmüş faz kuru çökelme akı değerinin (2273 ± 1807 ng/m²-gün), partikül faz kuru çökelme akı değerinden (1917 ± 2138 ng/m²-gün) 1,2 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde ısınma olan sezonda ölçülen PAH konsantrasyon değerleri ısınmanın olmadığı sezondaki değerlere oranla daha yüksektir. Konsantrasyon değerleri akı değerlerini etkilediğinden hesaplanan akı değerleri ile konsantrasyon değerleri birbirleri ile uyumluluk göstermektedir. Isınma olan sezonda yanma kökenli faaliyetlerin fazlalığından dolayı konsantrasyon ve dolayısı ile akı değerlerinde artış meydana gelmektedir. Ayrıca ısınma olan sezondaki trafik yoğunluğu ısınma olmayan sezondaki trafik yoğununa oranla daha fazla olduğundan dolayı taşıt kökenli kirleticilerde meydana gelen artış konsantrasyon değerlerine ve dolayısı ile akı değerlerine yansımaktadır. PAH türlerinin sezonlara göre dağılımı incelendiğinde partikül fazda ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda örneklerde en sık rastlanan PAH türleri sırasıyla Phe, Flt, Pyr, BaA ve BkF'dir. Çözünmüş fazda ise en sık rastlanan PAH türleri Phe, Flt, Pyr ve BaA olarak tespit edilmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda, PAH bileşiklerinin tür dağılımı Şekil 4.23'te gösterilmektedir.



Şekil 4.23. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözülmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı

Farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar sonucunda yarı kırsal nitelikteki örnekleme bölgeleri için elde edilen kuru çökeltme akı değerleri Çizelge 4.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. PAH'ların farklı örnekleme bölgelerindeki kuru çökeltme akı değerleri

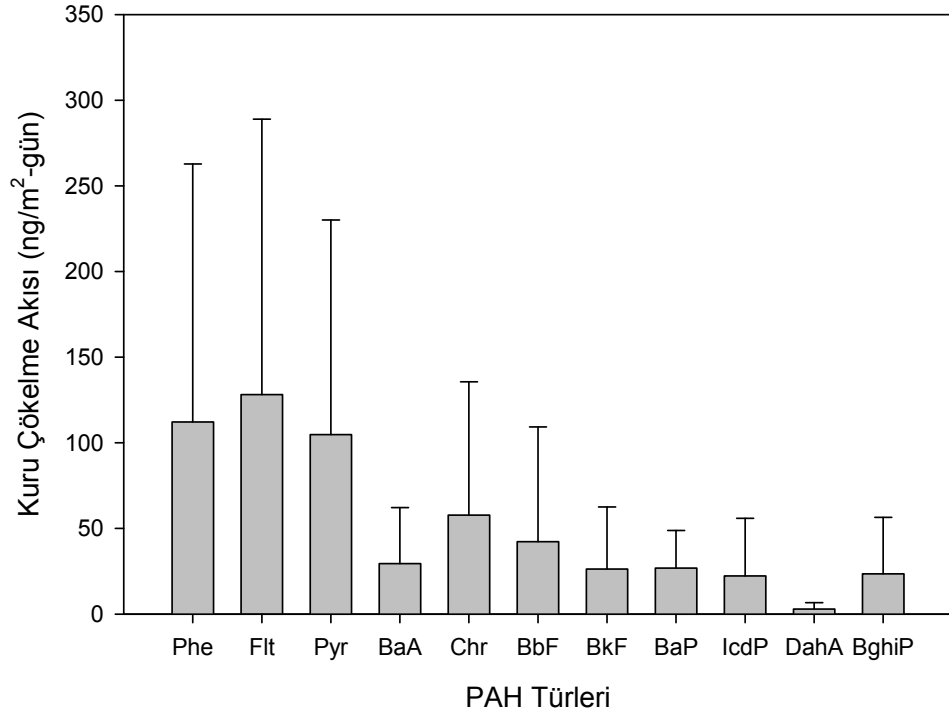
Bölge	n	Akı ($\mu\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}$)	Örnekleme Periyodu	Kaynak
Cumbria, İngiltere	12	120-915	1996	Gevao ve ark. 1998
Rörvik, İsveç	11	657	1990	Brorström-Lundén ve Lövblad 1998
Balaton Gölü, Macaristan	13	190-300	1996-1997	Kiss ve ark. 2001
Gårdsjön Gölü, İsveç	11	252-576	1991-1994	Brorström-Lundén ve Löfgren 1998
Gijang-gun, Kore	16	65-460	2002-2004	Moon ve ark. 2006
UÜK Bursa, Türkiye	16	5,95	2004-2005	Esen 2006
UÜK Bursa, Türkiye	12	3,99	2008-2009	Bu çalışma

Çizelge 4.4'ten de görüleceği üzere en yüksek kuru çökme akı değerleri İngiltere ve İsveç'te yapılan çalışmalarda elde edilmiş olup bunları Macaristan'da yapılan çalışma takip etmektedir. Bu çalışma kapsamında hesaplanan kuru çökme akısı, Esen ve ark.'nın 2006 yılında UÜK örnekleme bölgesinde yapmış oldukları çalışmada hesaplanan değerlere oldukça yakındır. Zaman içerisinde akı değerlerinin azaldığı görülmektedir.

4.1.2.1.2. Islak- Kuru Çökme Örnekleycisi (IKÇÖ)

IKÇÖ ile PAH'ların ıslak çökme akılarının yanı sıra kuru çökme akıları da tespit edilebilmektedir. Örnekleme periyodu süresince IKÇÖ'nin kuru çökme bölümünden toplanan örneklerde PAH bileşiklerinin analizi gerçekleştirilmiştir.

UÜK örnekleme noktasında PAH bileşiklerinin IKÇÖ ile ölçülen ortalama kuru çökme akı değerleri 6,97 ile 2779,26 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama 432±656 ng/m²-gün'dür. UÜK örnekleme bölgesinde SYÖ kullanılarak, PAH bileşikleri için tespit edilen ortalama kuru çökme akı değerleri partikül fazda 1780±1892 ng/m²-gün, çözünmüş fazda ise 2857±2112 ng/m²-gün'dür. Elde edilen sonuçlara göre SYÖ ile partikül fazda ölçülen kuru çökme akı değerinin, IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme akı değerinden 4 kat daha fazla olduğunu göstermektedir. Örnekleme periyodu boyunca IKÇÖ örnekleycisinde biriken partikül maddeler rüzgar etkisi ile tekrar buldukları yerden havalanabilmektedirler fakat SYÖ'de partikül maddeler su yüzeyine bir kez çarptıklarında tekrar havalanmaları mümkün olmamaktadır. Bu durum SYÖ kullanılarak ölçülen akı değerlerinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Kuru çökme akı seviyelerinin PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.24'te gösterilmektedir.



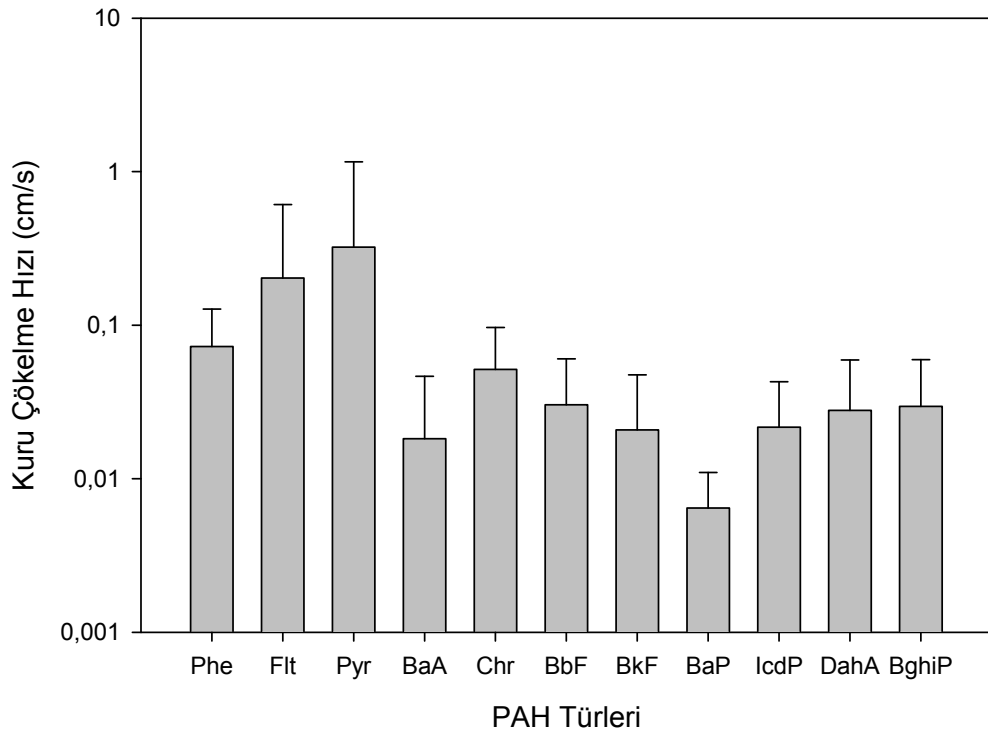
Şekil 4.24. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökme akı seviyeleri

Şekil 4.24'ten de görüleceği üzere kuru çökme örneklerinde en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Düşük moleküler ağırlığa sahip olan Ant türü için toplanan örneklerde belirlenen kütle değerleri LOD değerlerinin altında kaldığından bu PAH türüne ait değerler şekil üzerinde gösterilememiştir. En yüksek çökme akı değeri Flt (128 ± 160 ng/m²-gün) türü için elde edilirken, LOD üstünde en düşük çökme akı değeri ise DahA ($2,88 \pm 3,77$ ng/m²-gün) türü için tespit edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin kuru çökme akı değerlerinin, moleküler ağırlığı hafif olan türlere nazaran daha düşük olduğu belirlenmiştir.

IKÇÖ kullanılarak yağmursuyu örneklerinde partikül fazda tespit edilen çökme akı değerleri ile, IKÇÖ'nin kuru kısmında tespit edilen akı değerleri karşılaştırıldığında örneklerde tespit edilen PAH türleri benzerlik göstermektedir. Her iki durumda da moleküler ağırlığı hafif olan PAH türlerinin toplanan örneklerde daha baskındır. Moleküler ağırlığı fazla olan türlerin akı değerleri ise diğer PAH türlerine oranla daha düşüktür.

IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme akı değerlerinin aynı periyotta YHHÖ ile toplanan partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile kuru çökme hız değerleri

hesaplanmıştır. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri 0,05 ile 4,53 cm/s arasında değişmekte olup UÜK örnekleme noktası için ortalama kuru çökme hız değeri $0,61 \pm 1,11$ cm/s olarak belirlenmiştir. UÜK örnekleme noktasında örnekleme periyodu boyunca SYÖ ile belirlenen kuru çökme hız değeri ise $3,18 \pm 5,46$ cm/s olup IKÇÖ ile belirlenen hız değerinden yaklaşık 5 kat daha fazladır. Toplanan örnek sayısının fazlalığı, örneklerde tespit edilen PAH kütle değerinin IKÇÖ ile tespit edilen değerlere göre daha yüksek oluşu, örnekleyiciye ulaşan partiküllerin tekrar atmosfere havalanamaması ve dolayısı ile meydana gelen kaybın daha az olması gibi sebeplerden dolayı SYÖ kullanılarak ölçülen çökme hız değerleri IKÇÖ ile belirlenen hız değerlerine göre daha yüksektir. PAH türlerinin IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.25'te gösterilmektedir.



Şekil 4.25. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri

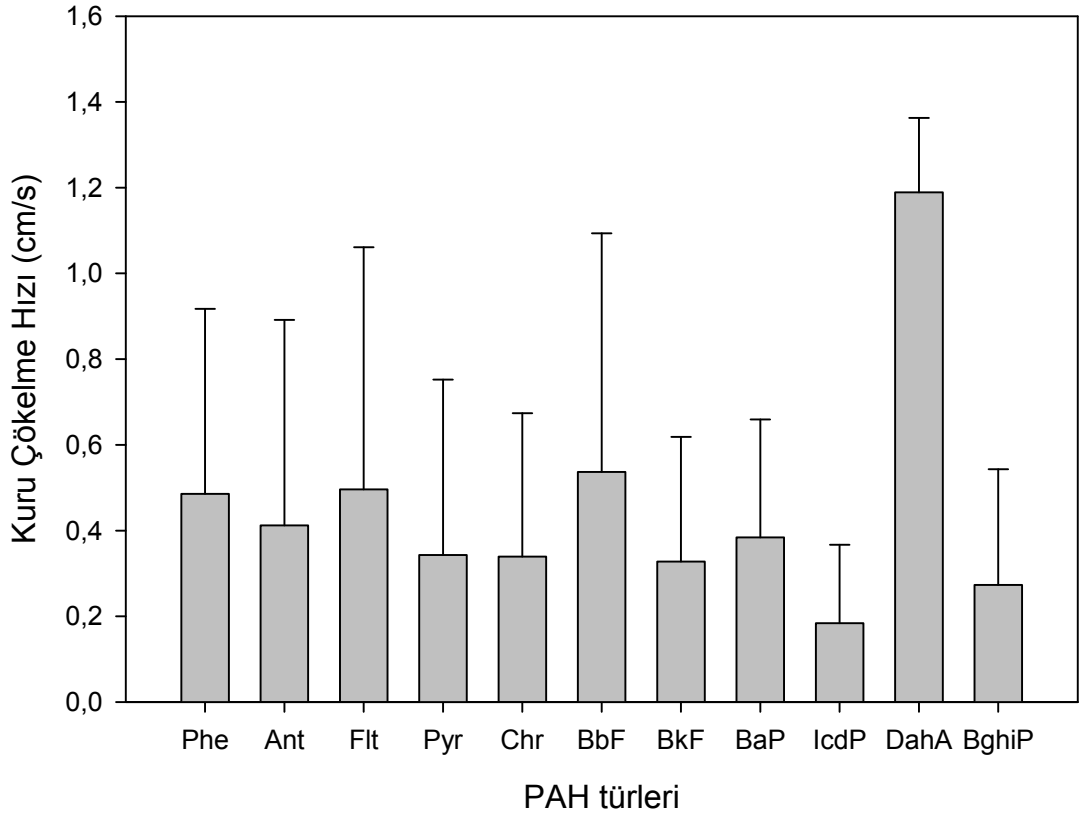
Kuru çökme hız değerleri incelendiğinde 2 ve 3 halkalı türlerden Flt ve Pyr, 4 ve daha fazla halkalı PAH türlerinden ise Chr, BbF, BkF, IcdP, DahA ve BghiP'nin yüksek kuru çökme hız değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip olan PAH türleri partiküller ile birleşerek partikül madde üzerinde adsorplanmaktadır

(Rajput ve Lakhani 2010). SYÖ kullanılarak tespit edilen kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı göz önünde bulundurulduğunda kuru çökme hızı en yüksek olan PAH türleri BaA, DahA, Flt ve Phe'dir. Benzer şekilde SYÖ ile belirlenen KTK değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı incelendiğinde toplanan örneklerde en yüksek KTK değerine sahip PAH türleri BbF, BkF ve BaP'dir. SYÖ kullanılarak belirlenen kuru çökme hızı ve KTK değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı ile IKÇÖ kullanılarak belirlenen kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı büyük ölçüde birbiriyle benzerlik göstermektedir.

4.1.2.2. Kuru Çökme Hızları

UÜK örnekleme bölgesinde SYÖ ile ölçülen partikül faz kuru çökme akı değerleri, YHHÖ ile ölçülen partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünerek PAH bileşiklerinin kuru çökme hız değerleri hesaplanmıştır. Benzer şekilde kütle transfer katsayıları (KTK) hesaplanırken SYÖ ile ölçülen çözünmüş faz kuru çökme akı değerleri YHHÖ ile ölçülen gaz faz konsantrasyon değerlerine bölünmüştür.

UÜK örnekleme bölgesinden toplanan örnekler için hesaplanan ortalama kuru çökme hız değeri $1,68 \pm 1,55$ cm/s'dir. Kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre değişimi incelendiğinde en yüksek çökme hızı DahA ($1,19 \pm 1,17$ cm/s) türü için hesaplanırken en düşük çökme hızı ise IcdP ($0,18 \pm 0,18$ cm/s) türü için hesaplanmıştır. PAH türlerine göre elde edilen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.26'da gösterilmektedir.

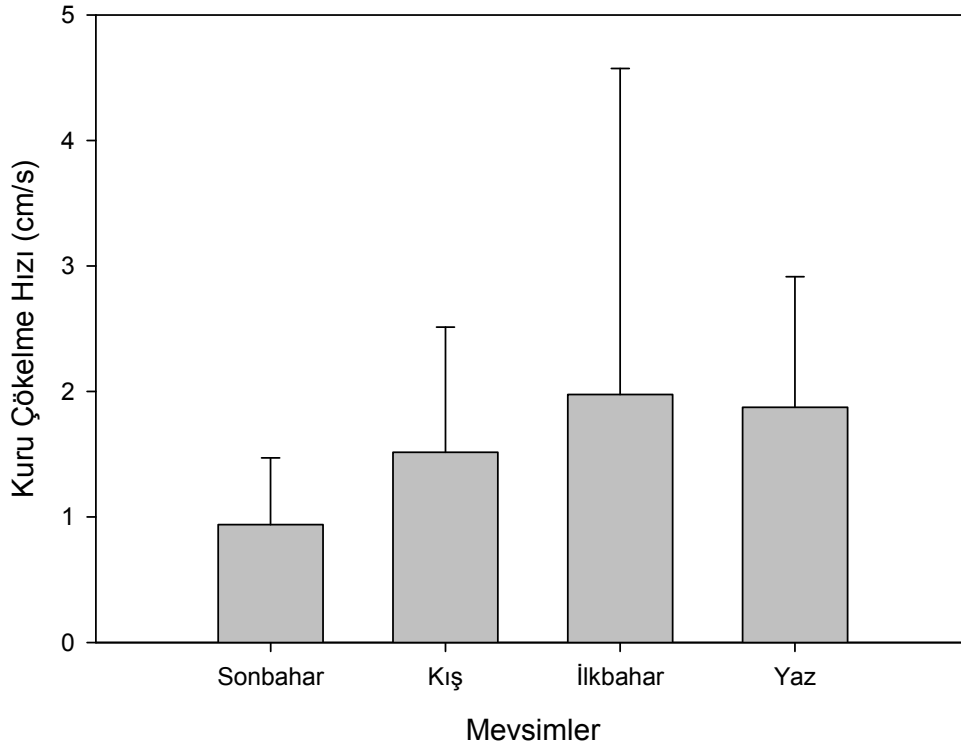


Şekil 4.26. PAH türlerine ait kuru çökme hız değerleri

Şekil 4.26'dan da görüleceği üzere en yüksek çökme hızı DahA, BbF ve Flt türleri için elde edilmiştir. Diğer PAH türlerinin çökme hızları bu türlere nazaran daha düşüktür. En düşük çökme hız değerleri IcdP, BkF ve BghiP türleri için elde edilmiştir.

Sheu ve ark. (1996) PAH'ların kuru çökme hızlarını Tayvan'ın kentsel ve endüstriyel bölgeleri için sırasıyla 0,18 ve 0,23 cm/s olarak tespit etmişlerdir. Aynı şekilde Franz ve ark. (1998) yapmış oldukları çalışmada Şikago (ABD) için yaz ve kış aylarında PAH bileşiklerinin kuru çökme hız değerlerini 0,64 ve 2,2 cm/s olarak hesaplamışlardır. Odabaşı ve ark. (1999) ise yine Şikago'da gerçekleştirdikleri çalışmada PAH'ların ortalama kuru çökme hız değerini 6,7 cm/s olarak tespit etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında hesaplanan kuru çökme hız değeri literatürde var olan kuru çökme hız değerleri ile uyumlu olup, hesaplanan hız değerlerinin örnekleme bölgesinin karakteristiği ve meteorolojik şartlara bağlı olarak değişim gösterdiği görülmektedir.

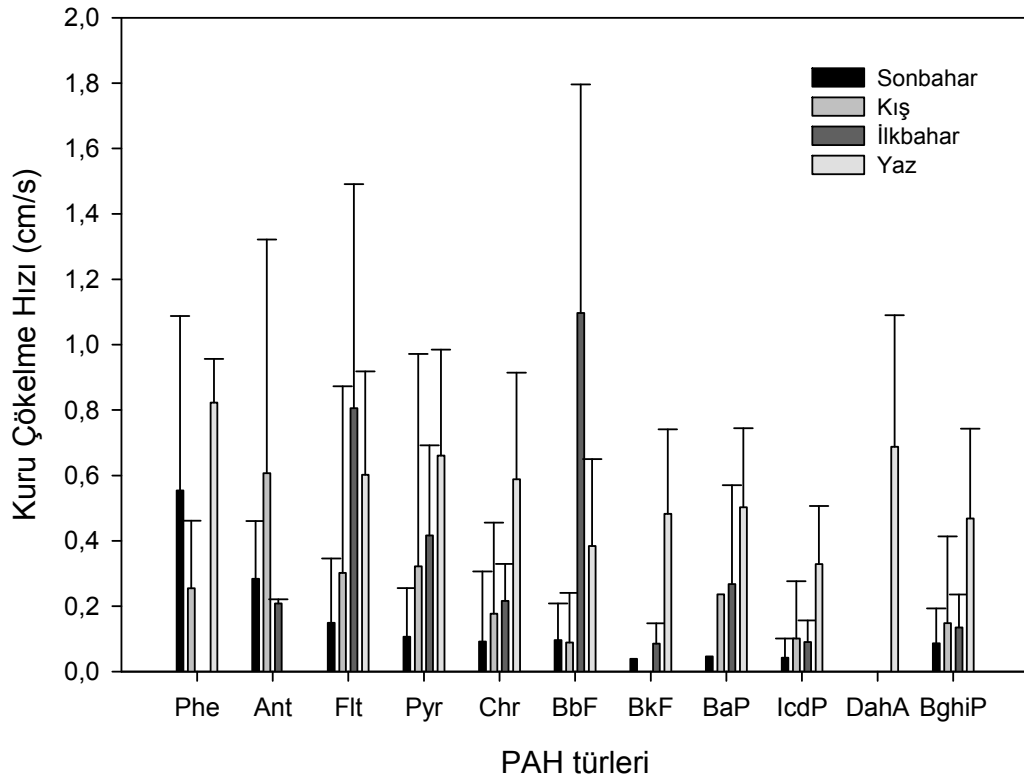
SYÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri ile mukayese edilmiştir. UÜK örnekleme bölgesinde SYÖ ile belirlenen ortalama kuru çökme hız değeri $1,68 \pm 1,55$ cm/s olup aynı bölgede IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değeri $0,61 \pm 1,11$ cm/s'dir. SYÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip PAH türleri BaA, DahA ve Flt iken IKÇÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip olan PAH türleri Flt, Pyr, Chr, BbF, BKF, IcdP, DahA ve BghiP'dir. SYÖ ile toplanan örneklerdeki ortalama kuru çökme hız değeri IKÇÖ ile alınan örneklerde tespit edilen hız değerine göre daha fazladır. PAH türlerinin kuru çökme hız değerleri mevsimsel olarak da incelenmiştir. UÜK örnekleme noktasında PAH'ların kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.27'de verilmektedir.



Şekil 4.27. Kuru çökme hızlarının mevsimsel değişimi

En yüksek kuru çökme hız değerleri sırasıyla ilkbahar>yaz>kış>sonbahar mevsimlerinde elde edilmiştir. Kış mevsiminde yakma olayının etkisi ile nispeten daha büyük çaptaki partiküller çökelirken, bahar aylarında yağışlara paralel olarak kaba

partiküller yıkanmakta ve daha düşük çaptaki partiküller çökelmektedir. Yaz mevsiminde ise yağışın az olmasına bağlı olarak daha büyük çaptaki partiküller çökelmektedir. Franz ve ark. (1998) bu çalışma sonuçlarına paralel olarak kış mevsiminde yaz mevsimine oranla daha yüksek çökme hızları bulmuşlardır. Elde edilen değerlere meteorolojik faktörler ve yerel kaynaklar da etki etmektedir. Kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi ise Şekil 4.28'de gösterilmektedir.

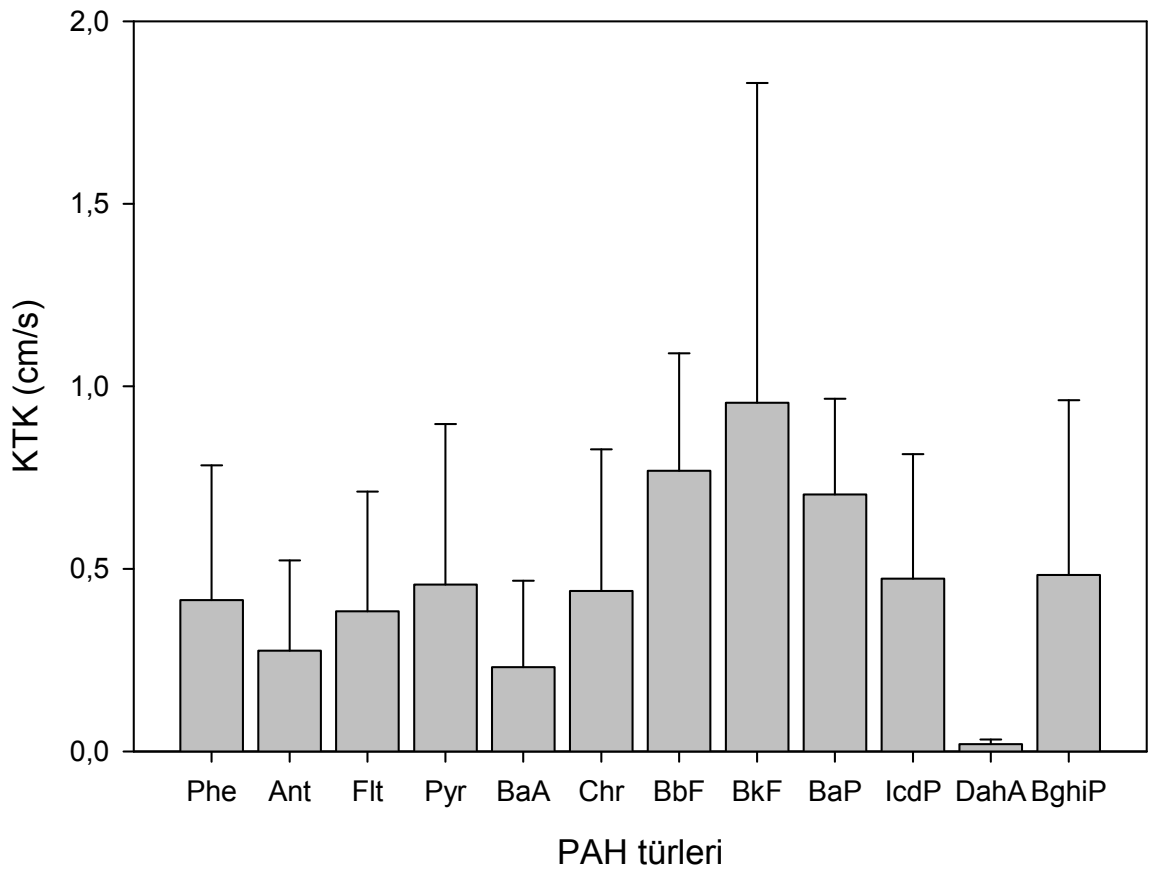


Şekil 4.28. PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi

Her bir PAH türünün kuru çökme hız değerinin mevsimlere göre farklılık gösterdiği görülmektedir. Ancak, herhangi bir trend gözlenmemiştir. Örneğin Phe, Flt ve Pyr türleri için en yüksek çökme hız değerleri yaz mevsiminde elde edilirken BkF ve BaP gibi türler için en yüksek çökme hız değerleri kış mevsiminde elde edilmiştir. Konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre değişmesi, meteorolojik faktörler ve türler için hesaplanan akı değerlerinde meydana gelen farklılıklardan dolayı elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir.

4.1.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)

UÜK örnekleme bölgesinden toplanan örneklerde çözünmüş faz için hesaplanan ortalama KTK değeri $1,61 \pm 1,06$ cm/s'dir. Çözünmüş fazda en yüksek KTK değeri BbF ($0,95 \pm 0,87$ cm/s) türü için hesaplanırken, en düşük KTK değeri ise DahA ($0,002 \pm 0,001$ cm/s) türü için hesaplanmıştır. KTK değerlerinin PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.29'da gösterilmektedir.

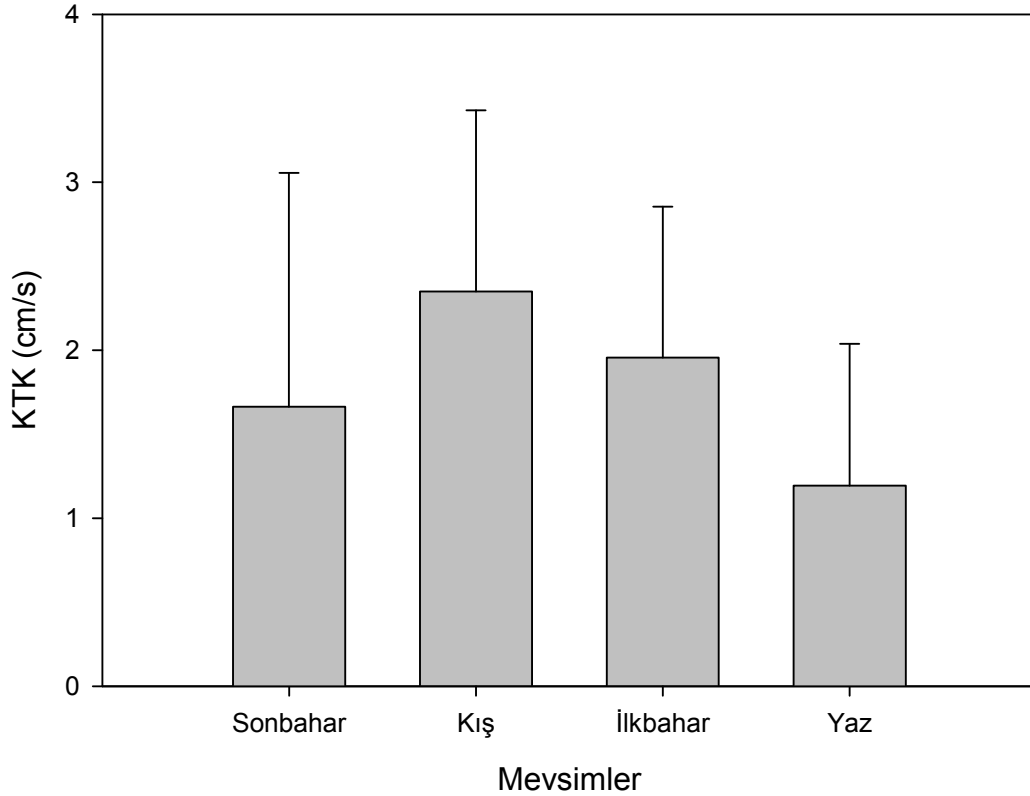


Şekil 4.29. PAH türleri için ölçülen ortalama KTK değerleri

Şekil 4.29'dan da görüldüğü üzere BbF, BkF ve BaP türleri en yüksek KTK'ya sahip PAH türleridir. En düşük KTK değerine sahip PAH türleri ise Ant, IcdP, Flt, Chr ve Phe türleridir. SYÖ ile belirlenen ortalama KTK değerleri ($1,61 \pm 1,06$ cm/s) İKÇÖ ile belirlenen ortalama kuru çökme hız değerleri ($0,61 \pm 1,11$ cm/s) ile karşılaştırıldığında SYÖ ile elde edilen KTK değerinin İKÇÖ ile elde edilen kuru çökme hız değerinden

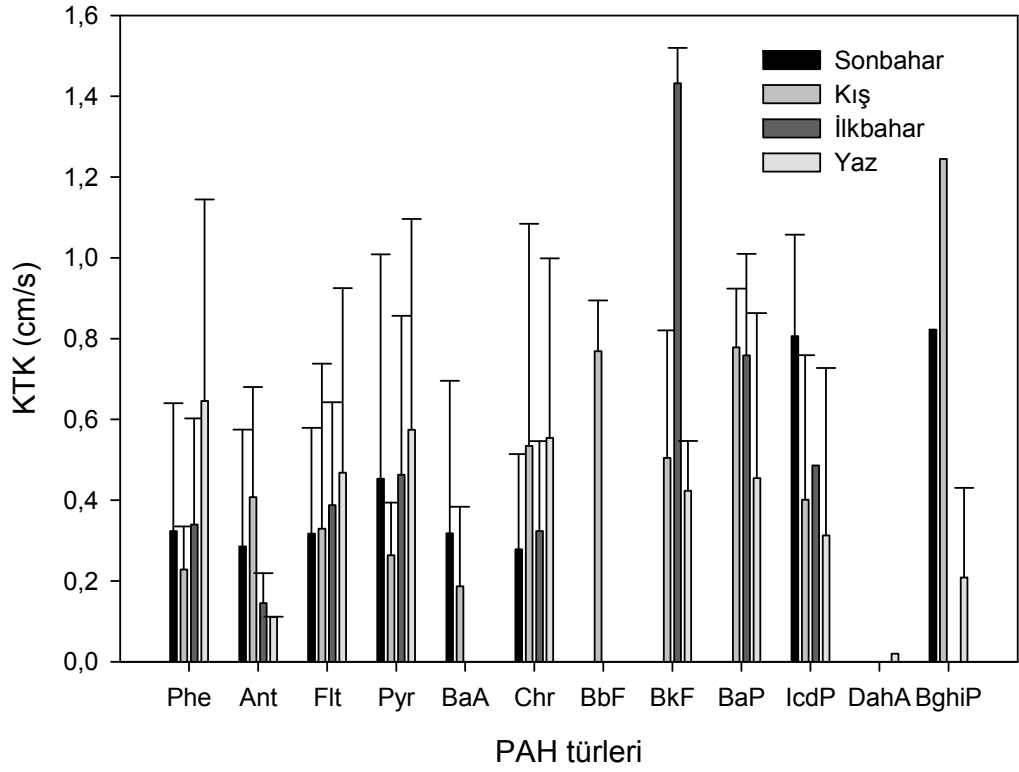
yüksek olduğu görülmektedir. Su yüzeyine çarpan partiküllerin su içerisinde çözünmesi ve gaz haldeki kirleticilerin su içerisinde absorplanması SYÖ ile elde edilen çökeltme hız değerlerine etki etmektedir.

UÜK örnekleme bölgesi için hesaplanan KTK değerlerinin mevsimsel bazda değişimi incelenmiş olup Şekil 4.30'da gösterilmektedir.



Şekil 4.30. KTK değerlerinin mevsimsel değişimi

En yüksek KTK değerleri sırasıyla kış>sonbahar>ilkbahar>yaz mevsimlerinde elde edilmiştir. Kuru çökeltme hız değerlerinde ise bu sıralama kış>yaz>ilkbahar>sonbahar şeklindedir. KTK değerlerindeki mevsimsel değişimin kuru çökeltme hızlarının mevsimsel değişiminden farklı olmasının başlıca sebepleri PAH'ların kaynakları, konsantrasyon değerleri ve meteorolojik olayların farklı olmasıdır. KTK değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel olarak değişimi ise Şekil 4.31'da gösterilmektedir.



Şekil 4.31. PAH türlerine ait KTK değerlerinin mevsimsel değişimi

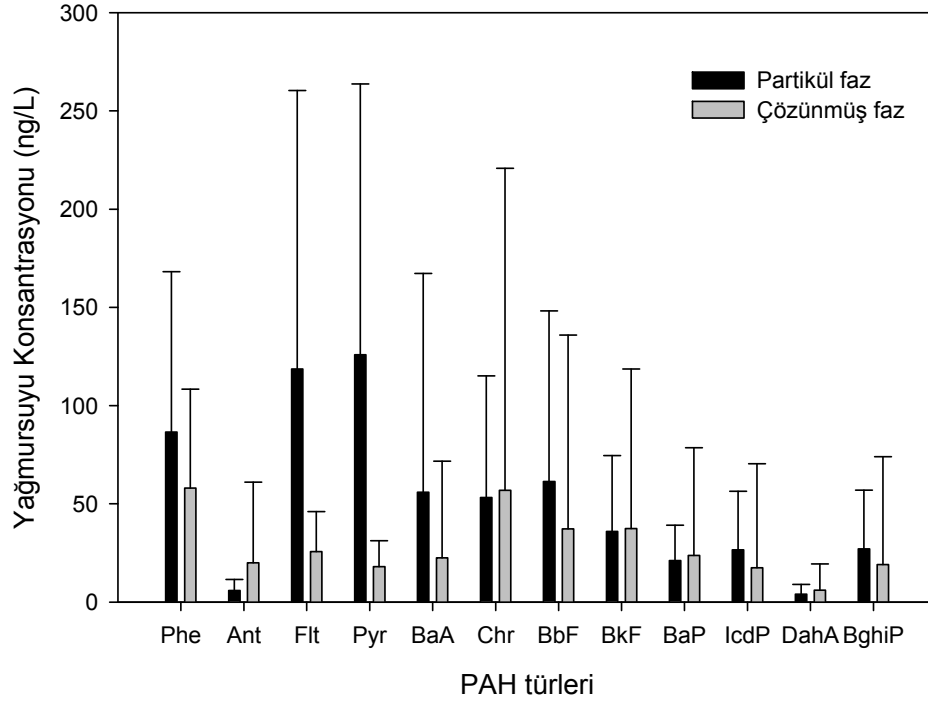
KTK değerlerinin türlere göre dağılımı incelendiğinde en yüksek KTK değerine sahip PAH türü BbF olarak belirlenmiştir. En düşük KTK değerleri ise Ant türü için elde edilmiştir. BaA için ilkbahar ve yaz mevsimlerine ait değerler hesaplanamamış olup, benzer şekilde DahA türü için sonbahar ve ilkbahar mevsimlerine ait değerler hesaplanamamıştır. Phe, Pyr ve BkF türleri için en yüksek KTK değerleri yaz mevsiminde elde edilirken, BbF ve BaP türleri için en yüksek KTK değerleri sonbahar mevsiminde elde edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan türlere ait miktarlar göz önünde bulundurulduğunda, dizel araçlarda motor yağı değişim zamanı egzoz gazlarının kalitesini etkilemektedir (Schauer ve ark. 2002). Combet ve ark. (1993) motor sıcaklığı ile PAH'ların kimyasal yapıları arasında herhangi bir ilişki tespit edememişlerdir. Dizel yakıt kullanan araçlardan kaynaklanan emisyonlar içerisinde BbF, BkF ve Chr türlerini barındırdıklarından benzin kullanan taşıtlardan meydana gelen emisyonlardan ayrılmaktadırlar (Li ve Kamens 1993, Li ve ark. 1996, Duran ve ark. 2001).

4.1.3. PAH'ların Islak Çökmesi

4.1.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları

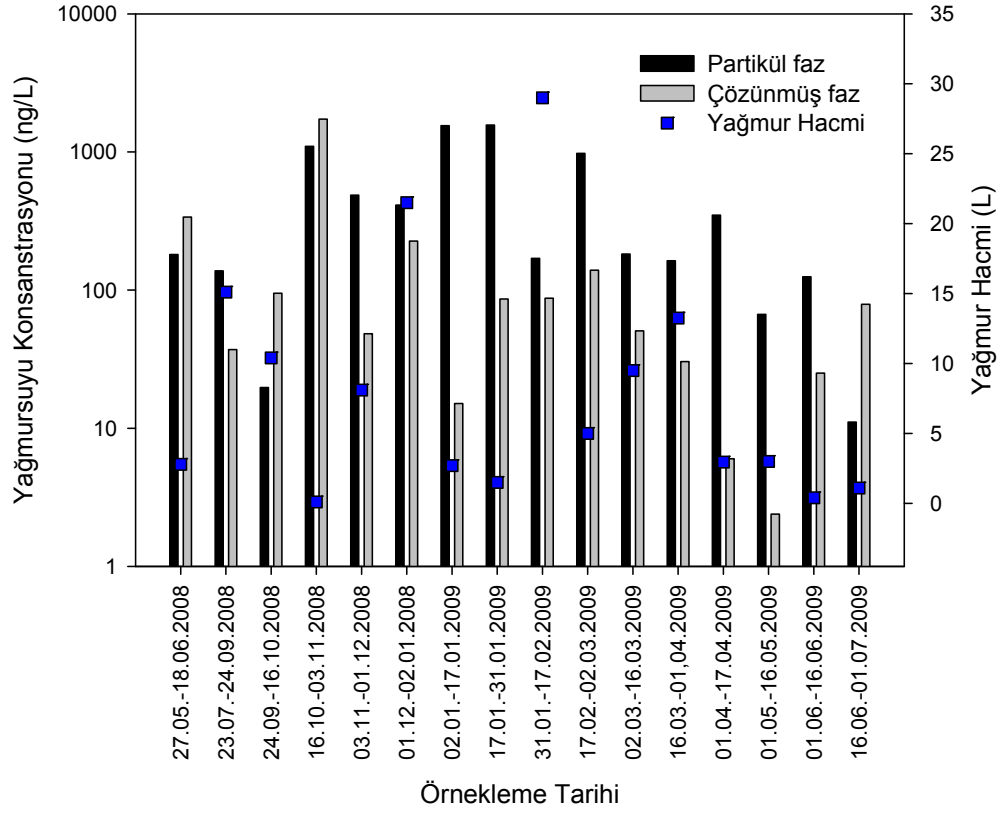
PAH'ların yağmursuyu konsantrasyonları, ıslak çökme akıları ve atmosferik yıkanma oranları ıslak kuru çökme örnekleycisi (IKÇÖ) kullanılarak alınan örneklerin analizlenmesi ile belirlenmiştir. Örnekler 15'er günlük periyotlar halinde toplanmış olup örnekleme periyodu boyunca IKÇÖ ile 25 adet yağmursuyu örneği toplanmıştır. Hesaplamalar, kabul edilen örnekleme zamanlarına göre değil örnekleyci tarafından kaydedilen gerçek yağış sürelerine göre yapılmıştır. Literatürde araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda örnekler farklı örnekleme sürelerinde (haftalık, 12 günlük, 28 günlük yada aylık) toplanmıştır (Delhomme ve ark. 2008, Gambaro ve ark. 2009, Melymuk ve ark. 2011).

UÜK örnekleme noktasından toplanan yağmursuyu örnekleri içerisindeki PAH'ların ortalama toplam (partikül+çözünmüş) konsantrasyonu 552 ± 600 ng/L'dir. PAH bileşiklerinin partikül faz yağmursuyu konsantrasyonu 468 ± 528 ng/L, çözünmüş faz konsantrasyonu ise 187 ± 420 ng/L olarak bulunmuştur. PAH'ların yağmursuyu içerisindeki konsantrasyonları partikül fazda çözünmüş faza göre daha yüksek olarak bulunmuştur. Çalışma kapsamında örnekleminin gerçekleştirildiği tüm bölgelerde partikül faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin, çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çözünmüş fazda özellikle sonbahar ve yaz aylarında toplanan örneklerde tespit edilen yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin LOD değerlerinden düşük olması ve reçine örneklerindeki geri kazanım verimlerinin partikül faza oranla daha düşük olması sebebiyle çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri partikül faza oranla daha düşüktür. Ayrıca UÜK örnekleme bölgesinde YUOB'ların bir diğer türü olan PCB'ler için gerçekleştirilen çalışmada da benzer şekilde partikül faz yağmursuyu konsantrasyonu çözünmüş faza oranla daha yüksek bulunmuştur (Günindi, 2010). PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları Şekil 4.32'de gösterilmektedir.



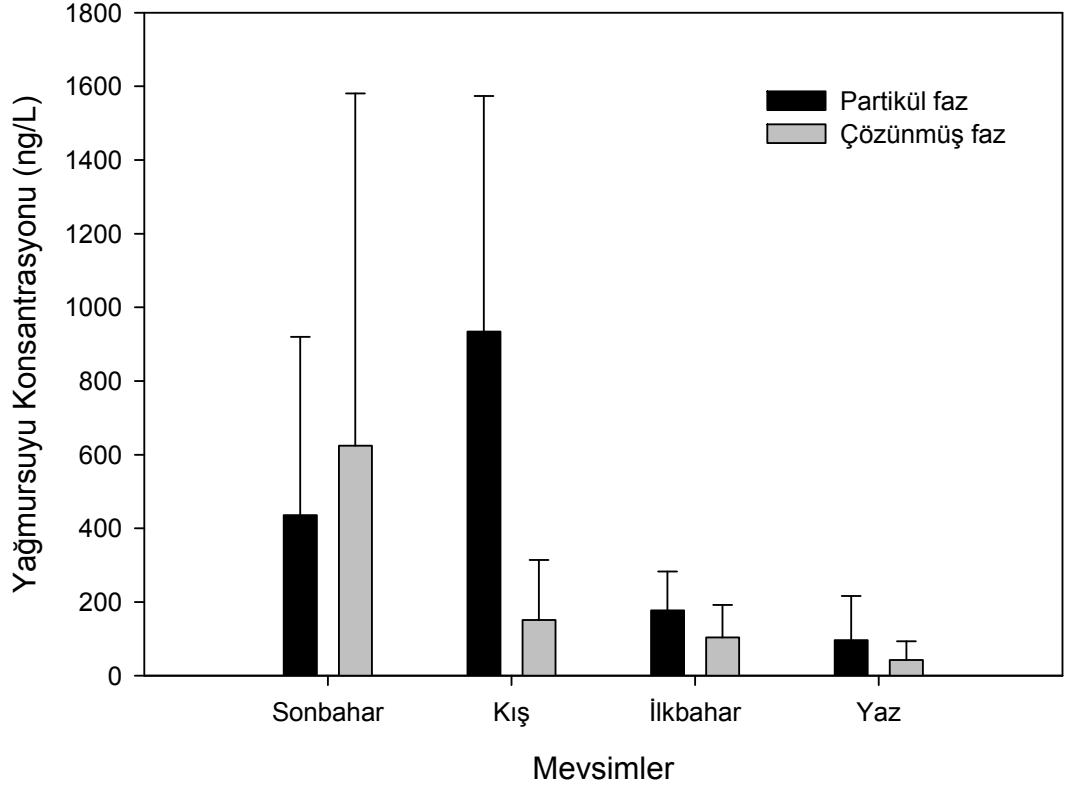
Şekil 4.32. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları

Partikül fazda Phe, Flt ve Pyr türleri en çok tespit edilen PAH türleri olup, çözünmüş fazda ise Phe, Chr, BbF ve BkF türleri daha baskındır. Partikül fazda moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin yağmursuyu konsantrasyonları daha moleküler ağırlığı hafif olan türlere nazaran daha az olduğu tespit edilmiştir. Çözünmüş fazda ise 3- ve 4- halkalı türler daha baskındır. Her iki fazda en düşük konsantrasyon değerine sahip PAH türü DahA'dır. DahA'dan sonra en düşük konsantrasyon değerleri Ant için elde edilmiştir. Phe, Ant ve Flt gibi düşük moleküler ağırlıklı türlerin konsantrasyon değerleri yüksektir. Kış ve ilkbahar aylarında toplanan örneklerdeki PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin diğer örnekleme zamanlarına göre daha yüksek olmasından dolayı PAH türlerine ait standart sapma değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.33'te gösterilmektedir.



Şekil 4.33. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

UÜK örnekleme noktasından toplanan örneklerdeki PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.34'te gösterilmektedir.



Şekil 4.34. PAH'ların partikül ve çözülmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel dağılımı incelendiğinde partikül fazda en yüksek yağmur suyu konsantrasyon seviyelerine kış mevsiminde ulaşıldığı görülmektedir. Partikül faz için yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde yüksekten aza doğru sıralanmaktadır. Partikül fazda kış ve sonbahar mevsimlerinde toplanan örneklerde PAH bileşiklerinin yağmursuyu konsantrasyon değerleri diğer mevsimlere göre daha yüksektir. Bu dönemlerde örneklenen yağmursuyu miktarı diğer mevsimlere göre oldukça yüksektir. Yağmurla birlikte atmosferdeki kirleticilerin yıkanması bu dönemlerde diğer dönemlere nazaran daha fazladır. Ayrıca kış mevsiminde yağmurun yanı sıra kar yağışının da meydana gelmesi ve kar tanelerinin yağmur damlalarına nazaran partiküller formdaki kirleticileri bağlama kapasitesinin daha fazla olması sebebiyle partikül fazda daha yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir (Sempère ve Kawamura 1994, Lei ve Wania 2004). Sonbahar mevsiminde örneklerde tespit edilen partikül ve çözülmüş faz

yağmursuyu konsantrasyon değerleri ilkbahar ve yaz mevsiminde örneklerde tespit edilen konsantrasyon değerlerinden oldukça yüksektir. Sonbahar mevsiminde, ilkbahar ve yaz mevsimine oranla daha fazla yağmursuyu örneklenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları kirleticilerin yağmursuyu ile birlikte yıkandığını göstermektedir.

Çözünmüş fazda ise yağmur suyunda en yüksek PAH değerleri sonbahar mevsiminde elde edilmiştir. Çözünmüş fazda konsantrasyon seviyeleri sonbahar>kış>ilkbahar>yaz şeklinde yüksekten aza doğru sıralanmaktadır. Bu sıralama, partikül faz için elde edilen sıralamaya benzer olup çözünmüş fazda sadece kış ve sonbahar mevsimlerinin sıralamada birbirleriyle yer değiştirdiği görülmektedir. Bu durum dış ortam konsantrasyonlarında da aynı şekildedir. Dış ortam partikül ve gaz faz konsantrasyon seviyeleri kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış mevsiminde yanma faaliyetlerine bağlı olarak kirleticiler partikül fazda daha fazla bulunmaktadır. Sonbahar ve kış aylarındaki yağışlarla atmosferdeki kirleticilerin yağmursuyu ile yıkanması ve kirleticilerin yağmursuyu içerisinde çözünmesi ile konsantrasyon değerlerinin artış gösterdiği düşünülmektedir. Ayrıca, yağış miktarı, yağış şekli (yağmur, kar vb.) ve havanın kararlılığı gibi meteorolojik etkenler de elde edilen sonuçlar üzerinde önemli rol oynamaktadır. UÜK örnekleme bölgesinde PAH'ların atmosferik konsantrasyon (partikül ve gaz faz) değerleri ile yağmursuyu konsantrasyon değerleri (partikül ve çözünmüş faz) arasındaki ilişki istatistiksel olarak incelenmiştir. Partikül fazda dış ortam konsantrasyonları ile yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmiştir ($r^2=0,74$, $p<0,05$). Elde edilen istatistiki sonuçlar kirleticilerin birlikte artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Gaz faz dış ortam konsantrasyon değerleri ile çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri arasında istatistiksel manada önemli bir ilişki tespit edilememiştir ($r^2=0,02$, $p>0,05$). Atmosferik konsantrasyon değerlerinde gaz faz konsantrasyon değerleri partikül faza göre daha baskın iken, PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon değerlerinde partikül faz çözünmüş faza oranla daha yüksek olarak bulunmuştur. Dış ortam konsantrasyon seviyelerini tespit etmek amacıyla toplanan numune sayısının ıslak çökeltme örnek sayısından fazla olması ve her iki durumda farklı parametrelerin sistemi etkilemesinden dolayı dış ortam ve yağmursuyu konsantrasyon değerlerinde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde farklı araştırmacılar tarafından yapılmış çalışmalara ilişkin sonuçlar Çizelge 4.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.5. PAH'ların yarı kırsal ve kırsal örnekleme bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları (ng/L)

Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu		Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	Kaynak	
Balaton Gölü, Macaristan (Kırsal)	Ocak 1995		Maks	451	45	210	431	89	83	143	111	147	-	15	-	Kiss ve ark. 2001
	Mart 1996 (ıslak çökeltme)	Toplam	Min	43	0,4	29	21	1,8	1,2	3,8	0,4	2,2	-	2,5	-	
		Ort	133,4	5,9	139	130,2	17,4	16,8	34,8	13,4	20,5	-	5,3	-		
Erstein, Fransa (Kırsal)	Nisan 2002		Maks	1351,0	3,63	244,10	101,0	60,20	162,70	2,42	320,10	276,10	22,50	238,80	102,20	Delhomme ve ark. 2008
	Haziran 2003 (ıslak çökeltme)	Toplam	Min	<BL	<BL	<BL	<BL	0,02	<BL	<BL	<BL	<BL	<BL	<BL	<BL	
		Ort	79,60	1,10	17,25	6,40	12,18	9,57	0,28	37,98	31,12	41,98	16,37	46,56		
Mount Taishan, Çin (Yarıkırsal)	Ekim 2005		Maks	102,86	15,53	46,39	34,60	31,55	20,83	16,06	30,54	31,26	-	10,80	-	Wang ve ark. 2010
	Ağustos 2007 (ıslak çökeltme)	Toplam	Min	6,15	0,91	1,47	1,36	0,30	0,51	0,43	0,34	0,47	-	0,95	-	
		Ort	33,31	3,64	7,80	6,07	1,76	3,11	2,62	1,97	2,26	-	2,02	-		
UÜK, Bursa, Türkiye (Yarıkırsal)			Maks	277,55	17,74	457,28	423,06	400,73	204,83	328,90	146,61	62,77	107,87	19,12	94,87	Bu çalışma
	Mayıs 2008	Partikül	Min	17,09	0,53	6,90	19,14	1,50	4,10	4,43	3,18	6,58	2,44	0,28	2,49	
	Haziran 2009 (ıslak çökeltme)		Ort	86,45	5,87	118,55	125,88	55,89	53,22	61,38	35,91	21,15	26,53	4,06	27,04	
			Maks	177,13	103,75	67,11	48,01	133,21	523,31	333,34	202,79	147,65	177,00	36,27	175,11	
		Çözünmüş	Min	10,47	1,60	8,14	7,31	0,89	2,36	1,98	1,03	0,75	0,48	0,10	0,25	
			Ort	58,01	19,96	25,71	17,99	22,49	56,84	37,25	37,37	23,79	17,47	6,03	19,09	

<BL (LOD): Belirlenme limitinin altında

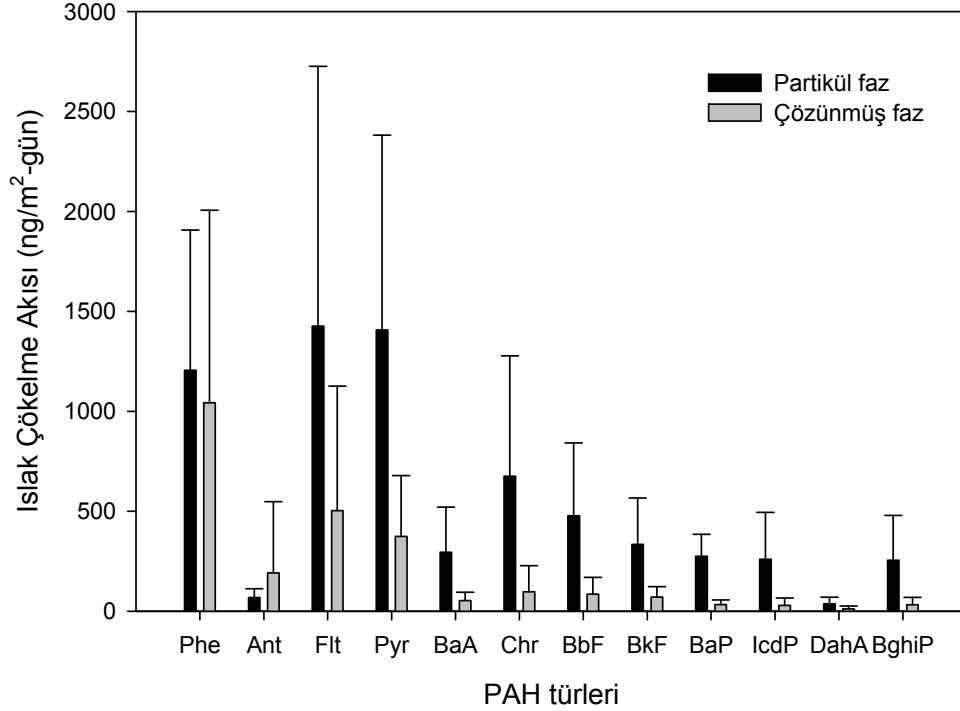
4.1.3.2. Akı Seviyeleri

Islak çökme akı değerleri hesaplanırken örneklerde belirlenen PAH kütlesi, örnekleyici yüzey alanı ve örnekleme süresi değerlerine bölünerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, bu çalışmada örnekleme süresi olarak İKÇÖ tarafından örnekleme periyodu boyunca kaydedilen gerçek yağış zamanlarının kullanılmış olmasıdır (Birgül ve ark. 2011). Literatürde var olan çalışmalarda, ıslak çökme örnekleri önceden kabul edilen örnekleme zamanlarında (bir hafta, 28 gün yada bir ay gibi) toplanmıştır. Daha genel bir şekilde ifade edilecek olursa literatürde var olan çalışmalarda gerçek yağış süreleri kullanılmamıştır (Tsapakis ve ark. 2000, Brun ve ark. 2004, Gigliotti ve ark. 2005).

UÜK örnekleme noktasından toplanan PAH örneklerinin ortalama toplam (partikül+çözünmüş) ıslak çökme akısı 5700 ± 5990 ng/m²-gün'dür. Islak çökme akı değerleri partikül fazda ortalama 5240 ± 4850 ng/m²-gün ve çözünmüş fazda ortalama 1530 ± 2085 ng/m²-gün olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki PAH'ların partikül faz ıslak çökme akıları çözünmüş faza göre daha büyük olduğunu göstermektedir. Partikül faz çökme akıları ile çözünmüş faz ıslak çökme akı değerleri arasında hemen hemen 4 kata yakın bir fark bulunmaktadır. Akı değerlerine benzer şekilde, PAH bileşiklerinin yağmur suyu konsantrasyon değerlerinde de partikül faz konsantrasyon değerleri çözünmüş faza oranla daha yüksektir.

Yağış miktarının akıya olan etkisi incelendiğinde yağışın fazla olduğu durumlarda daha yüksek akı değerleri elde edilmiştir. Özellikle partikül fazda yağış miktarı arttıkça akı miktarı da artış göstermektedir. Kirleticilerin atmosferden yağış ile yıkanması, yağıştan önce ve yağıştan sonra toplanan örneklerin akı değerlerinde farklılığa yol açmaktadır. Yağış miktarının yanı sıra yağış süresi de elde edilen değerleri etkilemektedir. Uzun süren bir yağış periyodu sonunda nispeten daha yüksek akı değerleri elde edilirken, ani ve şiddetli gelişen yağış olaylarında uzun süreli yağışlara benzer şekilde yüksek akı değerleri elde edilebilmektedir. Atmosferdeki kirleticilerin bir anda yağmur ile yıkanmasının bu duruma sebebiyet verdiği düşünülmektedir. Yağış süresi ve miktarının, PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri üzerine olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiş olup ancak değişkenler arasında istatistiki manada

bir ilişki tespit edilememiştir ($p>0,05$). PAH bileşiklerinin ıslak çökme akılarının partikül ve çözülmüş faz dağılımları Şekil 4.35'te gösterilmektedir.



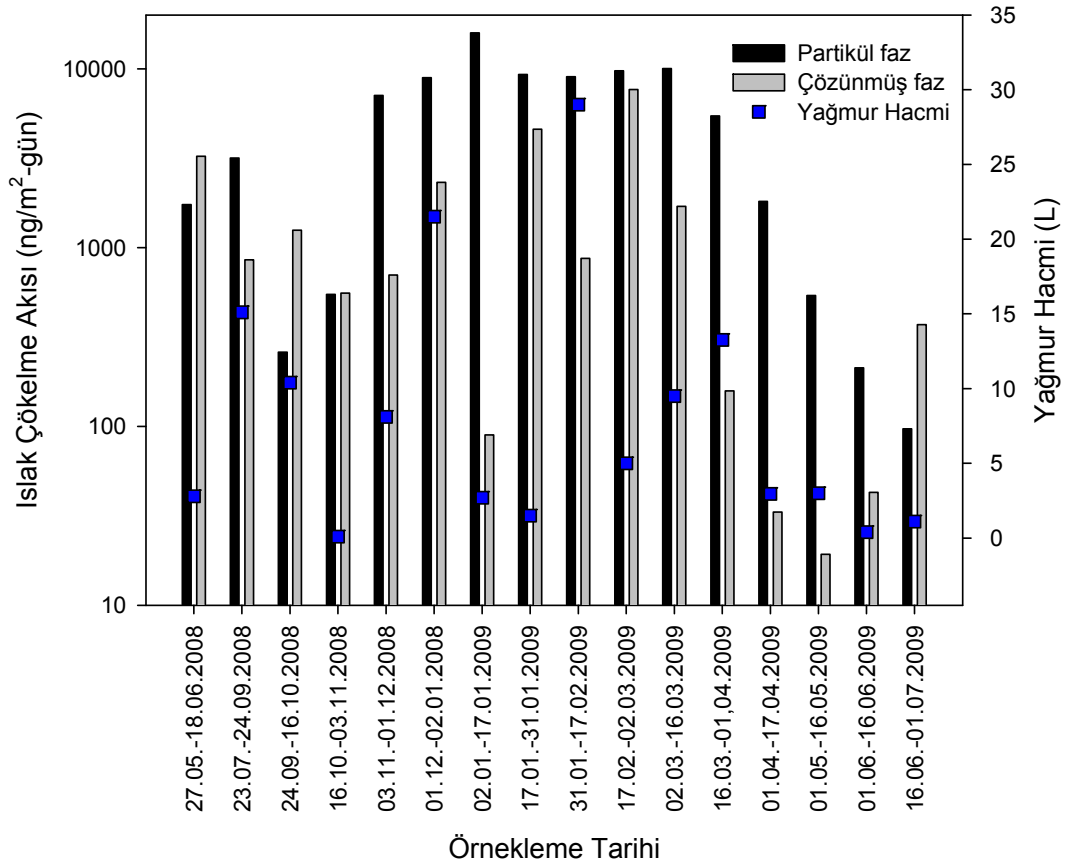
Şekil 4.35. PAH bileşiklerinin ıslak çökme akılarının partikül ve çözülmüş faz dağılımları

Şekil 4.35'ten de görüleceği üzere partikül faz ıslak çökme akı değerleri çözülmüş faz ıslak çökme akı değerlerine göre daha yüksek olup her iki fazda da 2 ve 3 halkalı PAH türlerinden Phe, Flt ve Pyr diğer türlere göre daha baskındır. 4 ve daha fazla halkalı PAH türleri (Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP ve BghiP) genel itibariyle partikül fazda daha yoğun olarak bulunmakta olup, bu türlerin çözülmüş faz akı değerleri partikül faz akı değerlerine nazaran oldukça düşüktür. Phe, Flt ve Pyr türlerinin partikül ve çözülmüş faz akı değerleri incelendiğinde, partikül faz akısının çözülmüş faz akısına oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Moleküler ağırlığı fazla olan türlerde ise partikül faz ıslak çökme akısı çözülmüş faza oranla daha baskındır. Düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikleri haricindekiler düşük uçuculuk özelliği göstermekte ve suda çok az çözünmektedirler. PAH bileşiklerinin molekül ağırlıkları arttıkça, sudaki çözünürlükleri daha da düşmektedir (Arı 2008). Her bir PAH türünün farklı reaktiviteye sahip olması sonucu aynı moleküler ağırlığa sahip olan türler arasında uçuculuk

bakımından fark bulunmaktadır. Phe ve Ant türleri aynı moleküler ağırlığa sahip olup Ant'nin uçuculuğu Phe'ye göre daha fazladır (Taşdemir ve Esen 2007).

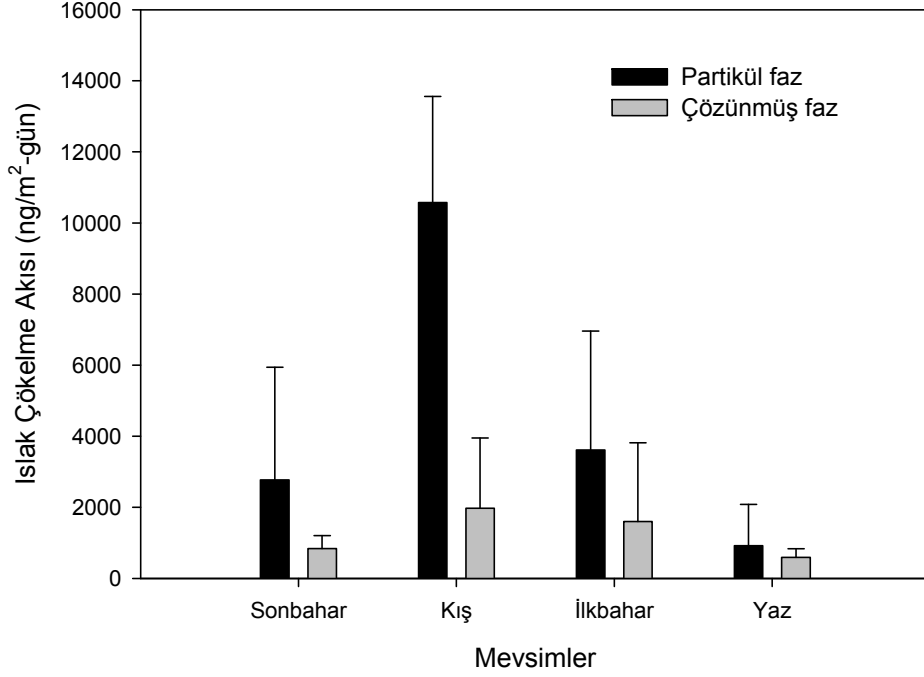
Islak çökeltme akısını etkileyen temel prosesler kirleticilerin partiküllere bağlanarak yada gaz halde atmosferden yıkanmalarıdır. Partiküllere bağlı olarak meydana gelen yıkanma gaz halde meydana gelen yıkanmaya göre daha baskındır (Offenberg ve Baker 2002, Sahu ve ark. 2004). Bulut altı (below cloud) yıkanma olayı partikül maddelerin boyutuna bağlı olarak değişmektedir çünkü partikül çapının artmasına bağlı olarak partiküllerin yağmur damlaları ile çarpma olasılığı ve dolayısı ile çarpışma verimi artmaktadır (Calder'on et al., 2008).

PAH bileşiklerinin partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin örnekleme periyoduna göre değişimi Şekil 4.36'da gösterilmektedir.



Şekil 4.36. PAH bileşiklerinin partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

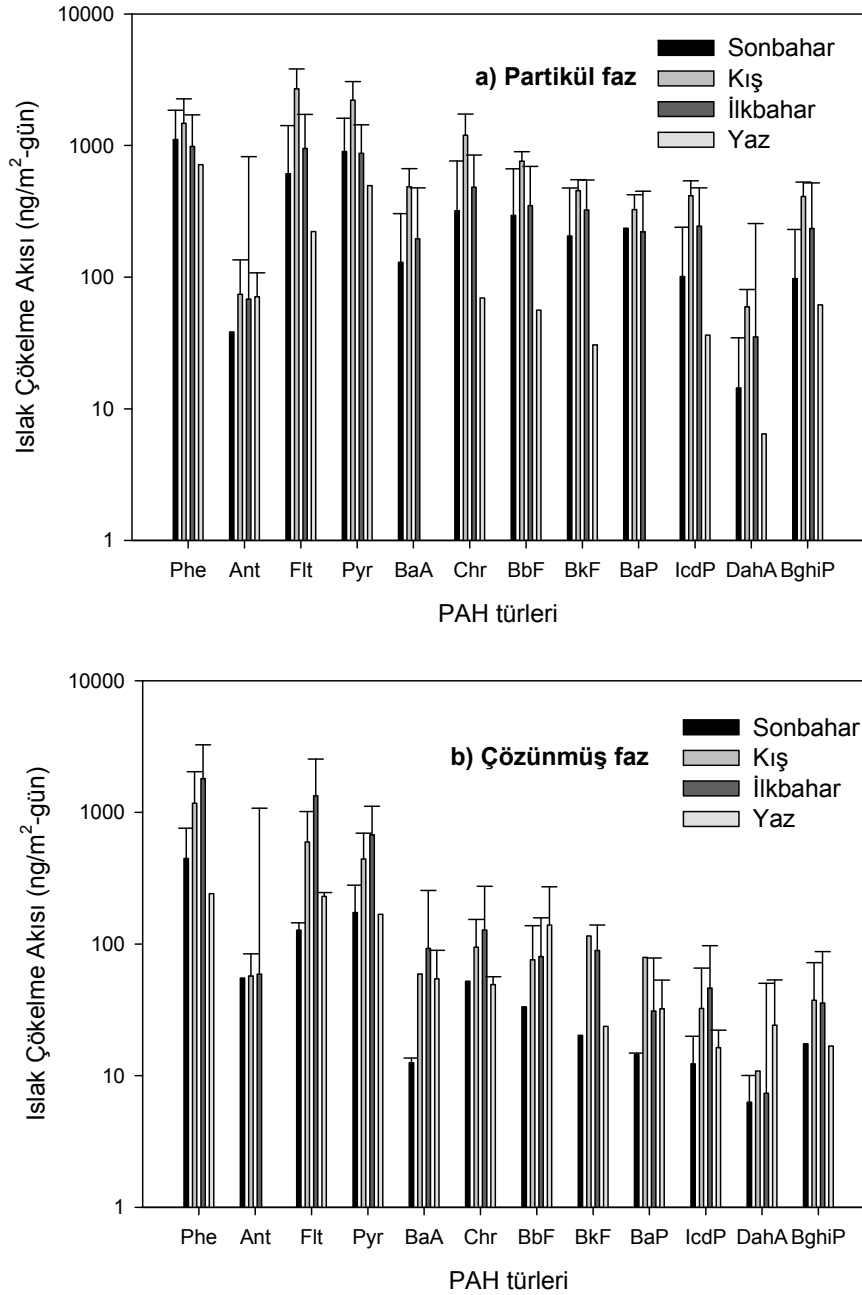
Örnekleme periyodu boyunca 4 mevsimi karakterize edecek şekilde örnekler toplanmıştır. Partikül ve çözünmüş faz ıslak çökme akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.37'de gösterilmektedir.



Şekil 4.37. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz ıslak çökme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

Akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi incelendiğinde her iki faz için en yüksek akı değerleri kış sezonunda elde edilmiştir. Yağışlı geçen ilkbahar sezonuna ait akı değerleri ikinci sırada yer almaktadır. İlkbahar sezonunu akı değerleri bakımından sonbahar ve nispeten yağışsız geçen yaz mevsimi izlemektedir. Partikül fazda ölçülen ıslak çökme akı değerlerinin çözünmüş faza oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kış mevsiminde evsel ısınma faaliyetlerinin artması, yağışların artması, meydana gelen olumsuz hava şartları sonucunda hesaplanan akı değerleri artış göstermektedir. En düşük değerlerin elde edildiği yaz mevsiminde ise yerel kaynaklarda ve yağış olaylarında meydana gelen azalma sonucunda elde edilen akı değerleri de düşüş göstermektedir. Yaz mevsiminde, yağış süresi ve miktarı kış mevsimine oranla daha az olan kısa süreli sağnak yağışlar ile atmosferde bulunan kirleticiler yoğun bir şekilde yeryüzüne inebilmektedirler. Yağış süresinin ve miktarının etkisi göz önünde

bulundurulduğunda diğer mevsimlere göre daha yağışlı geçen kış ve ilkbahar mevsimlerinde tespit edilen akı değerleri diğer mevsimlere nazaran daha yüksektir. Ayrıca mevsimsel olarak meydana gelen meteorolojik değişikliklerin elde edilen sonuçlara önemli ölçüde etki ettiği düşünülmektedir. Partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı ise Şekil 4.38'de gösterilmektedir.



Şekil 4.38. Islak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözülmüş faz dağılımı

Şekil 4.38'den de görüleceği üzere PAH bileşikleri için en yüksek değerler kış mevsiminde alınan örneklerde tespit edilmiştir. Partikül fazda en yüksek ıslak çökeltme akı değerine sahip olan PAH türleri Flt, Pyr ve Phe türleridir. BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP türlerinin akı değerleri ise diğer türlere oranla daha düşük olarak tespit edilmiştir. En yüksek akı değerleri kış mevsiminde elde edilirken, en düşük akı değerleri yaz mevsiminde bulunmuştur. Çözünmüş fazda en yüksek değerler partikül faza benzer şekilde Phe, Flt ve Pyr türleri için elde edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan türlere ait ıslak çökeltme akı değerlerinin moleküler ağırlıkları düşük olan türlere göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Çözünmüş fazda en yüksek akı değerleri birçok PAH türü için ilkbahar ve kış mevsiminde elde edilirken, BbF ve DahA türleri için en yüksek akı değerleri yaz mevsiminde tespit edilmiştir. Bu türler taşıt kökenli faaliyetler sonucunda meydana gelmekte olup yaz aylarında artan trafik yoğunluğu ile birlikte bu türlere ait akı değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir.

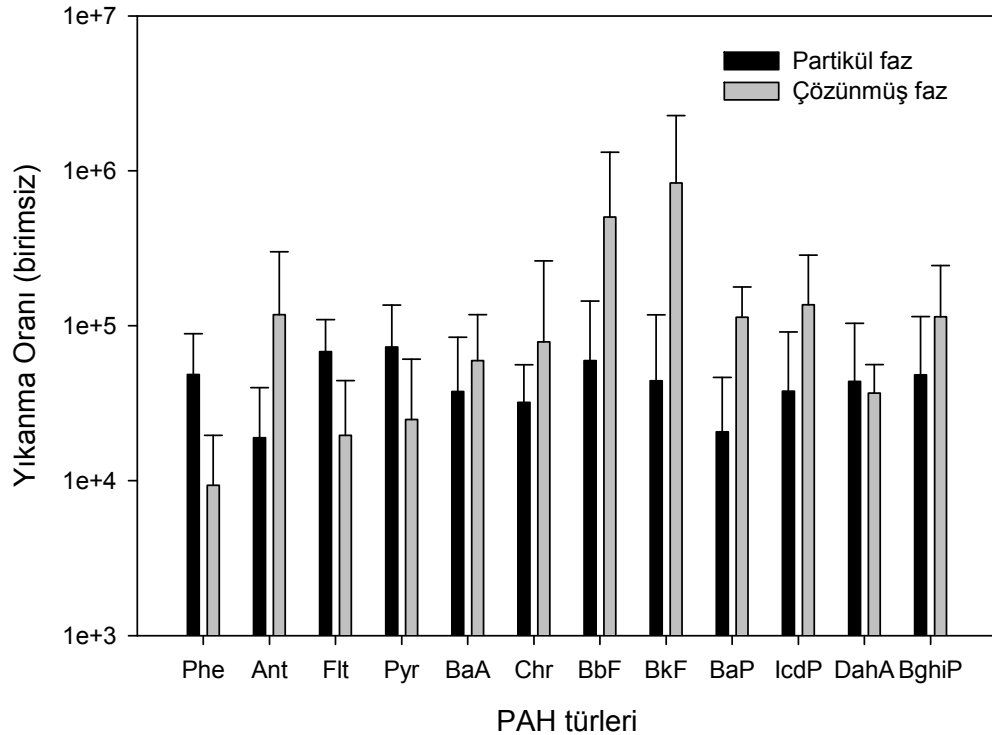
4.1.3.3. Yıkanma Oranları

PAH'ların yıkanma oranları bölüm 2.8.2'de verilen denklem 2.12 ve 2.13'e göre hesaplanmıştır. Hesaplamalar yapılırken partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri partikül fazda YHHÖ ile belirlenen partikül faz PAH konsantrasyonuna, çözünmüş fazda ise YHHÖ ile belirlenen gaz faz konsantrasyon değerlerine bölünmüştür. Yıkanma oranları birimsiz olarak hesaplanmıştır.

UÜK örnekleme bölgesinde PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama toplam (partikül+çözünmüş) yıkanma oranı $10,1 \times 10^5 \pm 11,64 \times 10^5$ olarak tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin partikül faz ortalama yıkanma oranı $4,11 \times 10^5 \pm 2,86 \times 10^5$ olarak belirlenirken, çözünmüş faz yıkanma oranı ise $8,15 \times 10^5 \pm 10,09 \times 10^5$ olarak hesaplanmıştır.

Bidleman (1988), partikül formdaki yarı uçucu organik bileşiklerin yıkanma oranlarının 2×10^3 ile 1×10^6 arasında değiştiğini rapor etmiştir. Poster ve Baker (1996) yapmış oldukları çalışmada Chesapeake Körfezi atmosferinde PAH bileşiklerinin toplam yıkanma oranını $2,2 \times 10^3$ ile $2,4 \times 10^5$ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Benzer şekilde Royal Adası'nda yapılan çalışmada ise PAH bileşiklerinin yağmur ile yıkanma oranlarının $7,9 \times 10^2$ - $2,48 \times 10^5$ arasında değiştiği tespit edilmiştir (McVeety ve Hites

1988). Ayrıca PAH bileşiklerinin partikül faz yıkanma oranları 400 ile 700 arasında değiştiği belirtilirken (Atlas ve Giam 1988), bu değerlerin yapılan çalışmalarla 10^5 'ler seviyesine çıkabildiği de literatürde belirtilmiştir (Ligocki ve ark. 1985b, Dickhut ve Gustafson 1995, Offenberg ve Baker, 2002). Tropikal iklimlerde elde edilen bu değerlerin daha yüksek olabileceği de rapor edilmiştir (Sahu ve ark. 2004). Çözünmüş fazda ise yıkanma oranlarının 5×10^2 ile 5×10^5 arasında değiştiği daha önce yapılan çalışmalar ile ortaya koyulmuştur (Ligocki ve ark. 1985a, Dickhut ve Gustafson, 1995, Sahu ve ark. 2004). Bu çalışma kapsamında partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşikleri için elde edilen yıkanma değerleri literatür değerleri ile benzerlik göstermekte olup literatür değerlerinden az da olsa yüksektir. Çalışma kapsamında gerçek yağmur zamanlarının kullanılmış olmasının elde edilen sonuçları etkilediği düşünülmektedir. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları Şekil 4.39'da gösterilmektedir.



Şekil 4.39. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları

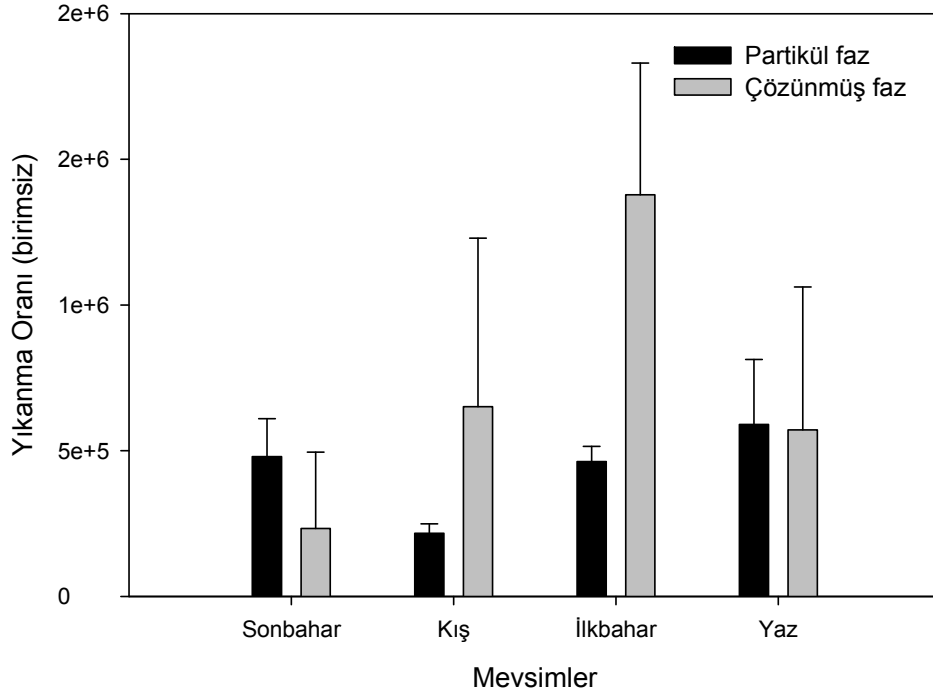
Yıkanma oranı değerlerine bakıldığında çözünmüş faz yıkanma oranının partikül faz yıkanma oranına nazaran daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. UÜK örnekleme

bölgesinde KOK'ların bir diğer türü olan PCB'ler üzerinde yapılan çalışmada benzer şekilde çözünmüş faz yıkanma yıkanma oranının, partikül faz yıkanma oranından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 2-, 3-, 4- ve 5- klorlu bifeniller partikül fazda baskın iken, 6 ve daha klorlu bifeniller çözünmüş fazda daha baskındır. Çözünmüş fazda en çok tespit edilen PAH türleri Ant, BbF, BkF, BaP IcdP ve BghiP'dir. Ant'nin moleküler ağırlığı diğer PAH türlerine göre düşük olmasına rağmen bu türün moleküler ağırlığı düşük olan PAH türleri içerisinde daha uçucu karakteristiğe sahiptir (Taşdemir ve Esen 2007). Dolayısı ile Ant'nin çözünmüş faz yıkanma oranı partikül faza oranla daha yüksek olarak tespit edilmiştir.

Partikül fazda ise Flt, Pyr ve BbF türleri örneklerde en sık rastlanan PAH türleridir. Phe, Flt ve Pyr türlerinin yıkanma oranları partikül fazda çözünmüş faza oranla daha yüksektir. Bunun sebebi Phe, Flt ve Pyr türlerinin partikül faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin çözünmüş faza oranla daha yüksek olmasıdır.

Partikül faz kirleticilerin bir ortamdan diğer bir ortama geçişinde çözünmüş (gaz) faza oranla daha fazla rol üstlenmektedir. Yağış sırasında kirleticilerin partiküller vasıtasıyla yıkanması kirleticinin bir ortamdan diğerine geçişinde önemli ölçüde yardımcı olmaktadır (Offenberg ve Baker 2002, Kim ve ark. 2006).

PAH türleri için partikül faz yıkanma oranları hemen hemen birbirine yakın olmakla birlikte, çözünmüş fazda moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin diğer türlere nazaran daha yüksek yıkanma oranlarına sahip olduğu gözlenmektedir. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi ise Şekil 4.40'de gösterilmektedir.



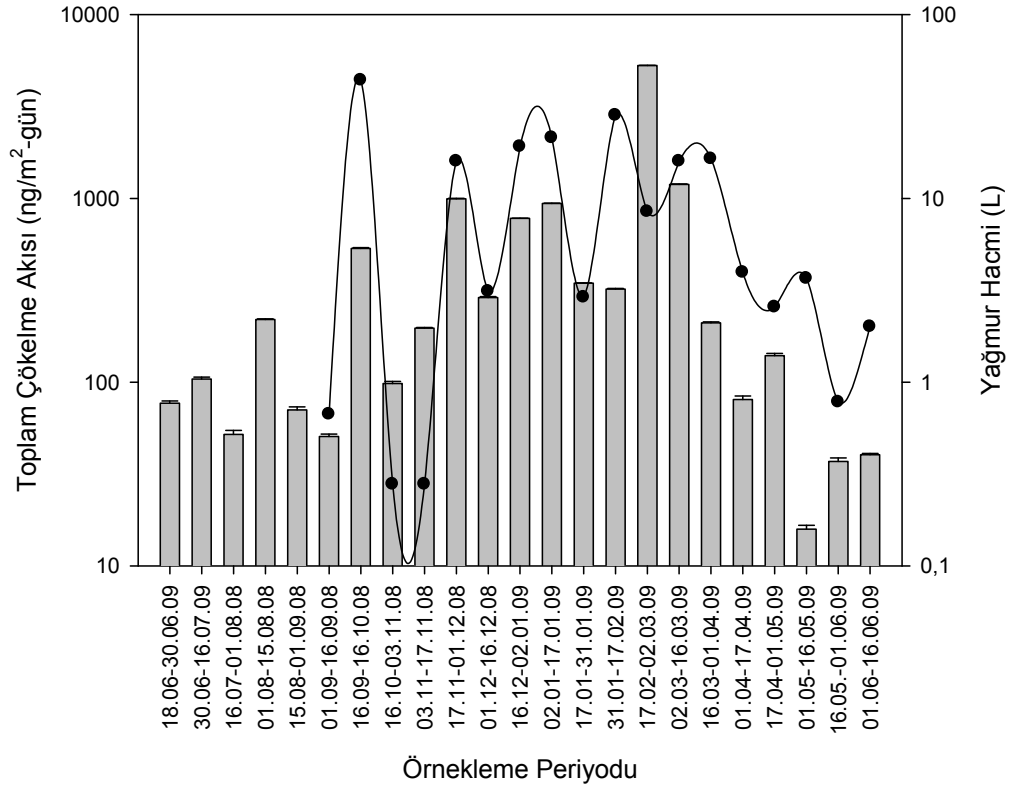
Şekil 4.40. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi

Yıkanma oranlarının mevsimsel değişimine bakıldığında partikül fazda en yüksek yıkanma oranı yaz mevsiminde elde edilirken ($5,9 \times 10^5 \pm 2,23 \times 10^5$), çözünmüş fazda en yüksek yıkanma oranı ise ilkbahar mevsiminde ($13,7 \times 10^5 \pm 14,5 \times 10^5$) elde edilmiştir. Yaz sezonunda toplanan örneklerdeki ortalama yağış miktarı 1,4 L olmasına rağmen bu yağışlarla birlikte örneklenen partikül madde miktarı fazla olduğundan partikül faz değerleri yaz sezonunda diğer sezonlara göre yüksektir. Çözünmüş fazda, ilkbahar mevsiminde örneklenen ortalama yağmursuyu hacmi 8,5 L olup, bu yağışlar çözünmüş faz örneklerinin yıkanma oranını arttırmaktadır. Çözünmüş fazda ilkbahar mevsiminden sonra en yüksek değerler yine ilkbahar mevsimi gibi bol yağışlı geçen kış mevsiminde elde edilmiştir. Yağış miktarı ile partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları arasında ilişki olup olmadığı istatistiksel olarak incelenmiş olup, bu değişkenler arasında kayda değer bir ilişki tespit edilememiştir ($p > 0,05$).

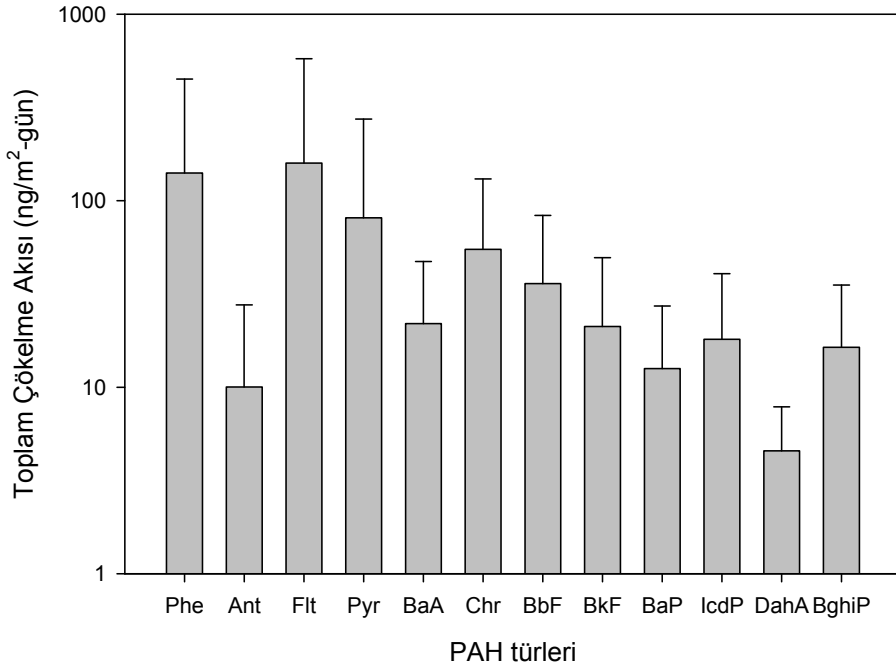
4.1.4. PAH'ların Toplam Çökmesi

4.1.4.1. Akı Seviyeleri

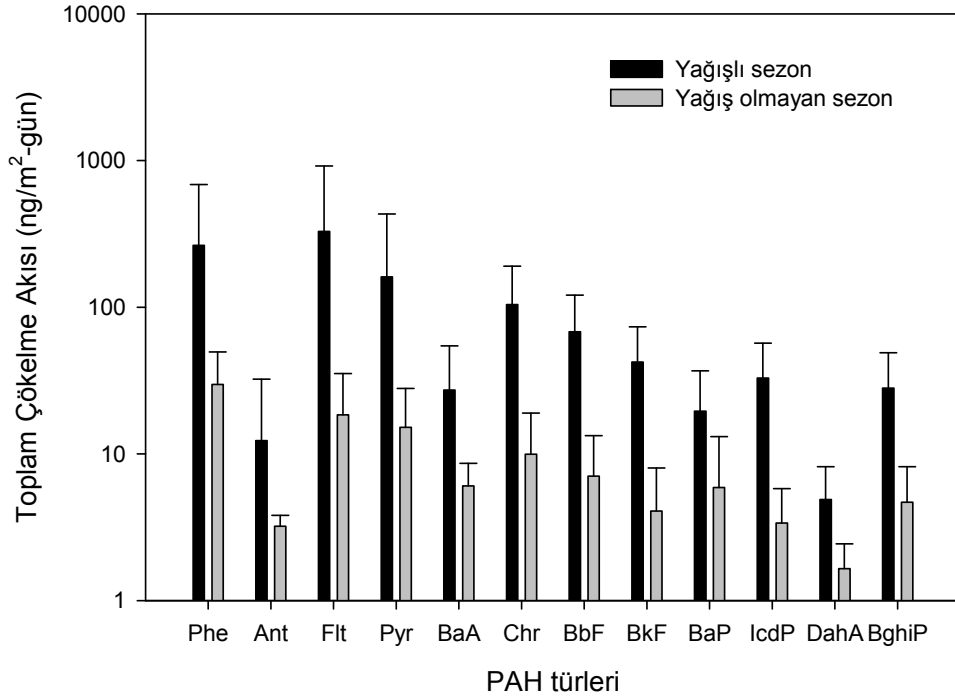
PAH bileşiklerinin toplam çökme (kuru+ıslak) akıları TÇÖ kullanılarak belirlenmiştir. TÇÖ örnekleri 15'er günlük periyotlar halinde toplanmıştır. Örnekleme periyodu süresince toplanan örneklerin bazılarında sadece kuru çökme meydana geldiği görülürken, yağışlı periyotlarda ise kuru ve ıslak çökme mekanizmalarının bir arada gerçekleştiği tespit edilmiştir. Toplam çökme akı değerleri hesaplanırken örneklerde belirlenen PAH kütlesi, TÇÖ'nin yüzey alanı ve örnekleme süresine bölünmüştür. UÜK örnekleme bölgesinden örnekleme periyodu boyunca toplanan örneklerdeki toplam çökme akı değerleri 15,85 ile 5276,02 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama 525±1090 ng/m²-gün olarak belirlenmiştir. Yağışın olduğu dönemlerde toplanan toplam çökme akı örneklerindeki PAH bileşiklerinin ortalama akı değeri 996±1464 ng/m²-gün'dür. Yağışın olmadığı dönemlerde toplanan örneklerdeki toplam çökme akı değeri ise ortalama 99±66 ng/m²-gün olarak hesaplanmıştır. Yağışlı periyot toplam çökme akı değerleri ile yağışın olmadığı periyotta elde edilen toplam çökme akı değerleri arasında 10 kata yakın bir fark olduğu tespit edilmiştir. Toplam çökme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.41'de, akı değerlerinin PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.42'de, yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlardaki toplam çökme akı değerleri ise Şekil 4.43'te gösterilmektedir.



Şekil 4.41. Toplam çökeltme akılarının zamana bağlı değişimi



Şekil 4.42. Toplam çökeltme akılarının PAH türlerine göre değişimi



Şekil 4.43. Yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen toplam çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre değişimi

PAH türlerine göre toplam çökeltme akıları incelendiğinde Phe, Flt, Pyr ve Chr türlerinin örneklerde en sık rastlanan türler olduğu belirlenmiştir. Moleküler ağırlığı yüksek olan türlerin toplam çökeltme akı değerleri bu türlere nazaran daha düşüktür. Toplanan örneklerde en düşük akı değerleri DahA ve Ant türlerinde tespit edilmiştir. Yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlarda örneklerde en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Moleküler ağırlığı düşük olan PAH türleri örneklerde moleküler ağırlığı fazla olan türlere oranla daha baskındır. Moleküler ağırlığı düşük olan türlerin gaz fazda daha fazla bulunmaları ve yağmur damlaları içerisinde absorbe olmaları sebebiyle yağışlı sezonda bu türlere ait akı değerleri artış göstermektedir. Moleküler ağırlığı fazla olan türler ise partikül maddeler üzerinde adsorplanmakta ve yine bu partiküllerin yağmur damlaları tarafından yıkanması ile toplama yüzeyine ulaşmaktadır. Yağışlı olmayan sezonda ise örnekleyici yüzeyinde biriken partikül maddeler rüzgar vasıtasıyla tekrar atmosfere karışabilmektedirler.

Örnekleyici tipinin akı değerleri üzerine olan etkisini tespit etmek amacıyla, PAH bileşiklerinin TÇÖ ile ölçülen kuru çökeltme akı değerleri İKÇÖ ve SYÖ ile ölçülen

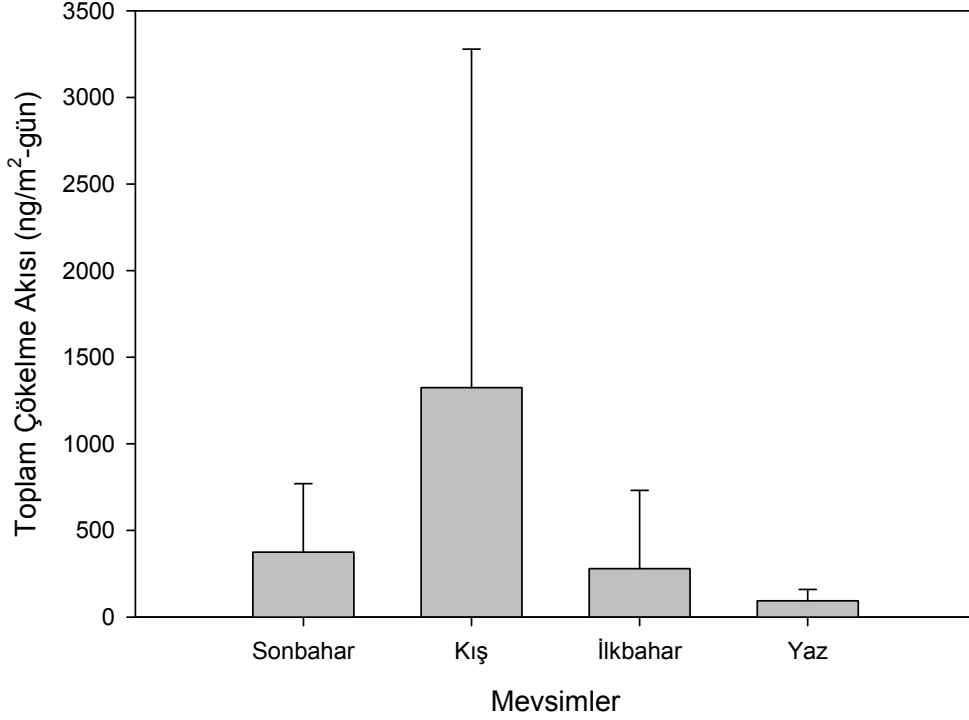
kuru çökme akı değerleri ile karşılaştırılmıştır. Aynı örnekleme periyodunda İKÇÖ'nin kuru çökme kısmı ile toplanan örneklerde tespit edilen ortalama çökme akı değeri 432 ± 656 ng/m²-gün olup bu değer TÇÖ ile belirlenen çökme akı değerinden daha düşüktür. SYÖ kullanılarak tespit edilen partikül faz çökme akı değeri ise 1780 ± 1892 ng/m²-gün olup bu değer TÇÖ ile tespit edilen kuru çökme akı değerinden 3 kat daha fazladır. Elde edilen sonuçlar örnekleme şeklinin akı değerleri üzerine olan etkisini açıklamaktadır. Kuru çökme akılarının tespitinde en yüksek akı değerleri SYÖ kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada elde edilmiştir. Örnekleme noktalarının farklı derinlik ve yüzey alanına sahip olmalarından dolayı örneklerde tespit edilen değerleri de değişim göstermektedir.

TÇÖ ile toplanan örneklerdeki PAH'ların tür dağılımı ile SYÖ ve İKÇÖ ile toplanan örneklerdeki PAH'ların tür dağılımları birbiri ile benzerlik göstermektedir ($r^2=0,96$, $p<0,05$). Örnekleme noktasının karakteristiği, meteorolojik şartlar, kirleticilerin atmosferdeki seviyeleri, örnekleme tipi ve hedeflenen PAH türüne bağlı olarak elde edilen değerlerde farklılıklar olabilmektedir.

Toplam çökme örnekleri toplanmasında genellikle paslanmaz çelikten yapılmış örnekleme cihazları kullanılmakta olup, bunun yanı sıra pyrex ve camdan yapılmış örnekleme cihazları da kullanılmaktadır. Örnekleme sırasında bazı girişimler meydana gelebilmektedir. Örneğin, uzun örnekleme periyotlarında uçucu karakteristiği yüksek olan PAH türleri buharlaşma etkisiyle yada rüzgar etkisi ile örnekleme yüzeyinden ayrılarak tekrar atmosfere karışabilmektedirler. Bunun yanı sıra, yağıştan sonra örnekleme yüzeyinde yağmursuyu birikebilmektedir. Bu durumda, burada biriken yağmur suyuna ulaşan partiküller tekrar atmosfere karışmamakta ve biriken yağmursuyu içerisinde çözünmektedir. Ayrıca gaz haldeki PAH'lar örnekleme cihazında biriken su içerisinde sorbe olmakta ve çözünmektedir (absorplanmaktadır). Dolayısıyla örnekleme cihazının partikül faz toplama verimi de artmış olmaktadır (Birgül ve Taşdemir, 2011).

PAH'ların toplam çökme akı değerlerinin mevsimsel değişimi incelenmiş olup, mevsimsel bazda en yüksek akı değerleri kış ve sonbahar mevsimlerinde elde edilmiştir. En düşük akı değerleri ise yaz mevsiminde ölçülmüştür. Kış ve sonbahar mevsimlerinde yağışlı dönemlerin daha baskın olmasından dolayı elde edilen akı değerleri daha

yüksektir. UÜK örnekleme bölgesinde PAH'ların toplam çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.44'te gösterilmektedir.



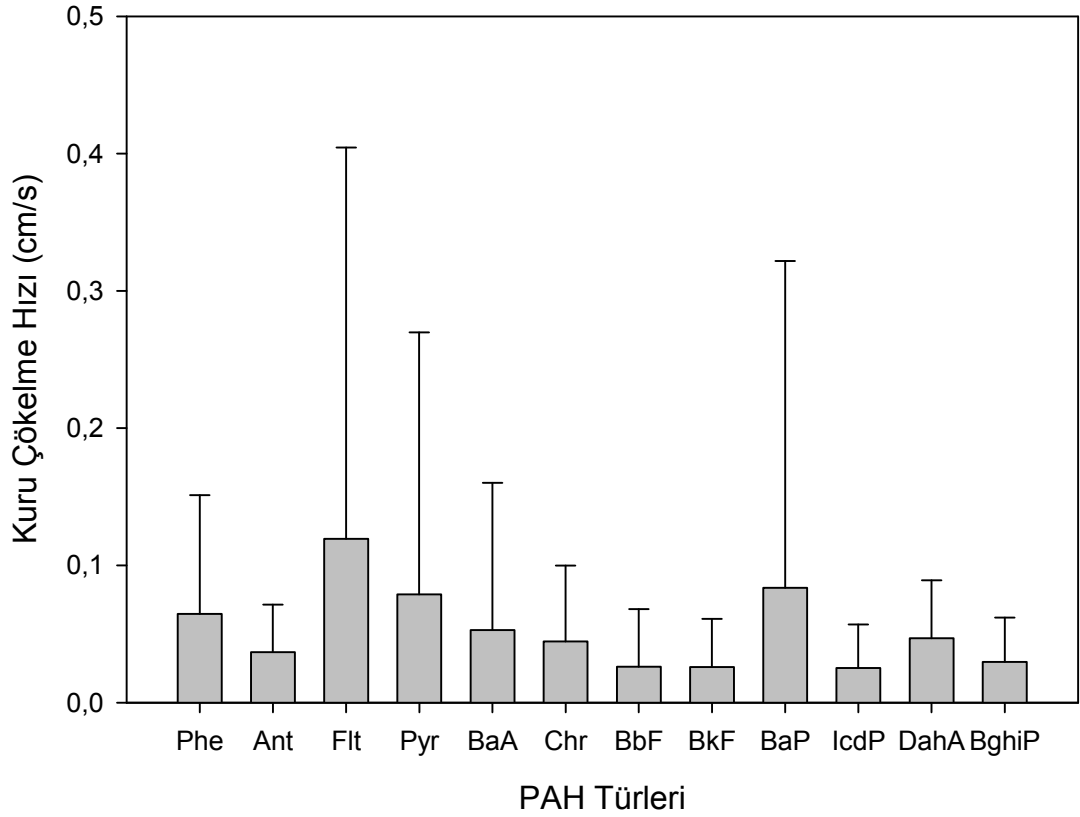
Şekil 4.44. PAH'ların toplam çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

Toplam çökeltme akı değerleri ile dış ortam sıcaklığı ve rüzgar hızı arasında herhangi bir korelasyon olup olmadığı incelenmiş ve rüzgar hızı ile akı değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki tespit edilememiştir ($r^2=0,03$, $p>0,05$). Akı değerleri ile dış ortam hava sıcaklığı arasındaki korelasyon incelendiğinde bu iki değişken arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($r^2=0,97$, $p<0,05$). Bu iki değişken arasında istatistiksel olarak ters bir ilişki bulunmakta olup değişkenlerden biri artarken diğeri bunun aksine azalma eğilimindedir. Dış ortam sıcaklığı arttıkça elde edilen akı değerleri düşerken, dış ortam sıcaklığı azaldıkça örneklerde tespit edilen akı değerleri artış göstermektedir.

4.1.4.2. Çökelme Hızları

TÇÖ ile PAH bileşiklerinin kuru çökelme hız değerleri belirlenirken akı değerleri sadece kuru çökelmenin meydana geldiği örneklerde YHHÖ ile belirlenen partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünerek hesaplamalar yapılmıştır. Islak ve kuru çökelmenin birlikte meydana geldiği örneklerde ise çökelme hız değeri hesaplanırken akı değerleri YHHÖ ile belirlenen partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin toplamına yani toplam konsantrasyon değerlerine bölünerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Tüm örnekler göz önüne alındığında, çökelme hız değerleri 0,027 ile 2,94 cm/s arasında değişmekte olup, tespit edilen ortalama kuru çökelme hız değeri $0,46 \pm 0,71$ cm/s'dir.

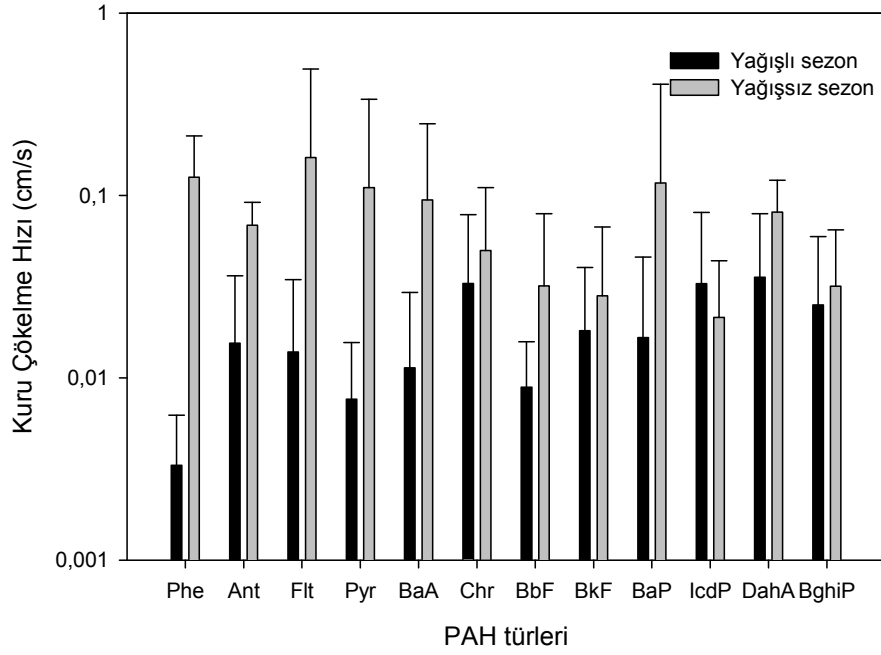
TÇÖ kullanılarak yağışlı periyotta toplanan örneklerde tespit edilen çökelme hız değeri $0,18 \pm 0,25$ cm/s olup, yağışın olmadığı periyotta tespit edilen kuru çökelme hız değeri ise $0,58 \pm 0,83$ cm/s'dir. Yağışlı dönemde yağışın olmadığı döneme nazaran daha düşük çökelme hız değeri elde edilmiştir. Bunun nedeni yağışlı dönemde partikül fazda meydana gelen çökelmenin yanı sıra gaz fazda da meydana gelen absorpsiyondur. Gaz fazda tespit edilen çökelme hız değerlerinin, partikül fazda tespit edilen çökelme hız değerlerinden neredeyse 10 kat daha düşük olduğu belirlenmiştir (Wethington ve Hornbuckle 2005). TÇÖ kullanılarak PAH bileşikleri için tespit edilen kuru çökelme hız değerleri Şekil 4.45'te gösterilmektedir.



Şekil 4.45. TÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri

PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin değişimi incelendiğinde Flt, Pyr ve BaP türlerinin diğer türlere nazaran daha baskın karakterde olduğu tespit edilmiştir. Aynı örnekleme periyodunda İKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hızı $0,61 \pm 1,11$ cm/s iken TÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değeri $0,46 \pm 0,71$ cm/s'dir. Örnekleycilerin sahip olduğu yapısal farklılıkların elde edilen sonuçlara etki ettiği düşünülmektedir.

Yağışlı ve yağışın olmadığı periyotlarda kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı incelendiğinde, yağışlı periyotta PAH türleri için tespit edilen hız değerleri birbirine oldukça yakın olup en yüksek çökme hız değerine sahip PAH türleri IcdP, DahA ve Chr'dir. Toplanan örneklerde moleküler ağırlığa bağlı olarak türlerin çökme hız değerlerinin değişmediği belirlenmiştir. UÜK örnekleme bölgesinde PAH türleri için TÇÖ kullanılarak yağışın olduğu ve olmadığı periyotlarda tespit edilen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.46'da gösterilmektedir.



Şekil 4.46. TÇÖ ile yağışlı ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen çökme hız değerleri

4.2. Yavuzselim Örnekleme Bölgesi

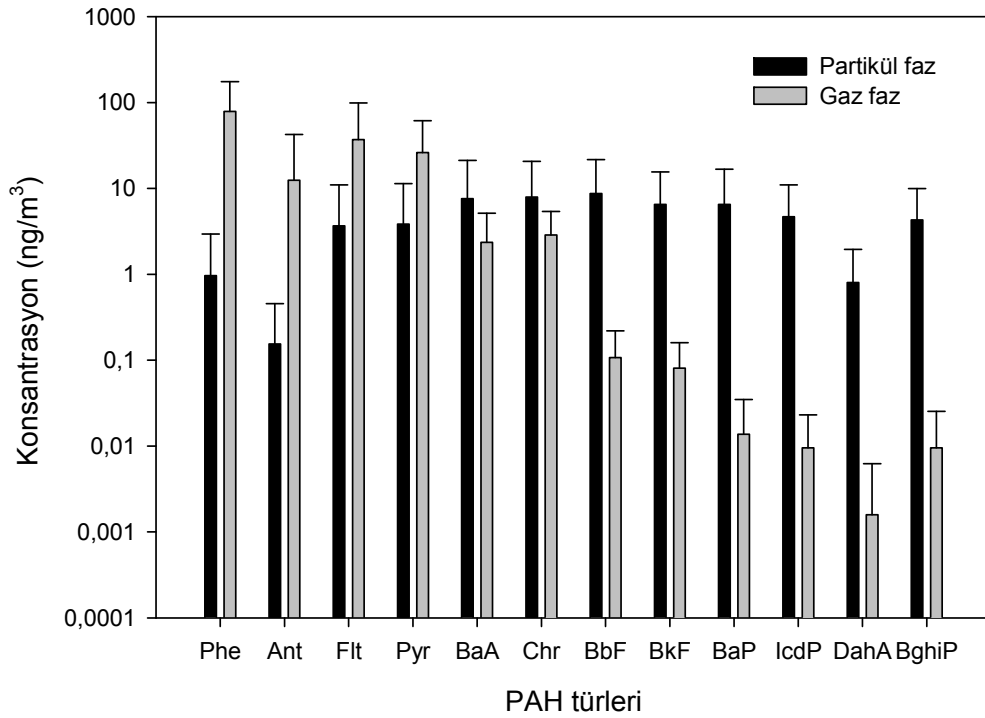
Yavuzselim (YS) örnekleme bölgesinden örnekleme periyodu boyunca YHHÖ ve buna paralel olarak çalıştırılan SYÖ ile 37 adet örnek toplanmıştır. Örnekleme periyodu boyunca örneklenen ortalama hava hacmi $288 \pm 22 \text{ m}^3$ 'tür. İKÇÖ ve TÇÖ'de birbirine paralel olarak çalıştırılmış ve her bir örnekleyciden 23 adet örnek toplanmıştır.

4.2.1. Atmosferik PAH'lar

4.2.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri

YS örnekleme bölgesi kentsel karakteri temsil eden bir bölge olup, evsel yerleşimin yoğun olmasının yanı sıra civarında çeşitli ürünlerin üretildiği küçük ve orta ölçekli pek çok imalathane bulunmaktadır. Bölgede doğalgaz ve kömür başlıca yakıt olarak kullanılmaktadır.

YS örnekleme bölgesinde PAH bileşiklerinin ortalama toplam (gaz+partikül) konsantrasyon seviyeleri 3,17 ile 1171,82 ng/m³ arasında değişmekte olup ortalama toplam PAH (Σ_{12} PAH) konsantrasyon seviyesi 184±276 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Partikül ve gaz faz ortalama konsantrasyon seviyeleri sırasıyla 56±85 ng/m³ ve 142±204 ng/m³ olarak bulunmuştur. Toplam PAH konsantrasyonununun %78'inin gaz fazında olduğu belirlenmiştir. PAH bileşiklerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon seviyeleri Şekil 4.47'de gösterilmektedir.



Şekil 4.47. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları

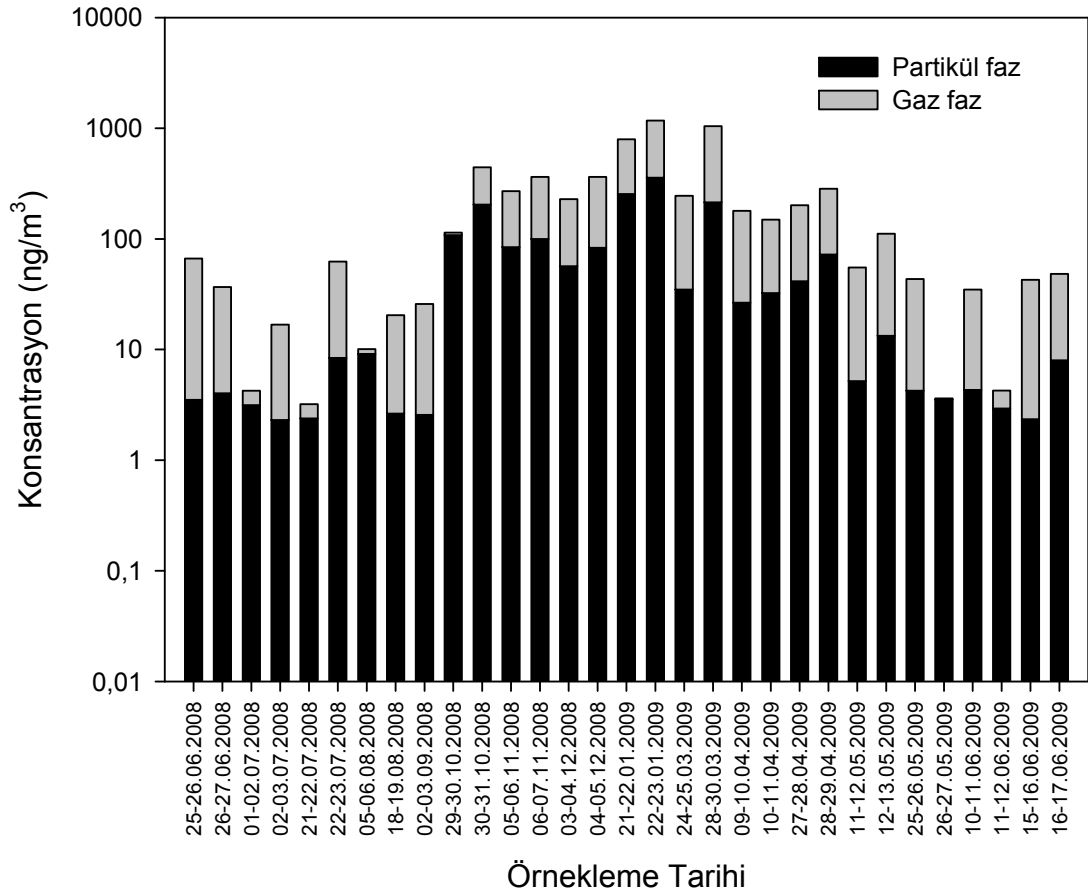
Gaz ve partikül faz dağılımları incelendiğinde yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların (Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP) partikül fazda, düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların (Phe, Ant, Flt ve Pyr) gaz fazda daha baskın olduğu belirlenmiştir.

PAH türlerinin farklı reaktiviteye sahip olması elde edilen sonuçları etkilemektedir. Örnekleme gerekirse Ant ve Phe türleri aynı moleküler ağırlık değerine sahip olmalarına rağmen bu iki türün reaktivite değerleri farklıdır. Ant türü Phe türüne göre daha reaktiftir. Reaktivliğin fazla olması, uçucu karakteristiğinin daha fazla olması anlamına gelmektedir (Nielsen, 1984). Moleküler ağırlığı düşük olan Ant türü için elde

edilen düşük konsantrasyon değerleri bu PAH türünün reaktivitesinin diğer türlere oranla daha yüksek olması ile açıklanabilmektedir (Taşdemir ve Esen 2007).

Partikül fazda BghiP konsantrasyonunun yüksek olması bu türün taşıt kaynaklı emisyonlardan kaynaklandığının bir göstergesidir (Kiss et al., 1996). Harrison ve ark., (1996) BghiP'nin benzinli, Phe'nin ise dizel yakıt kullanan taşıtlardan kaynaklanan kirliliğin bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir.

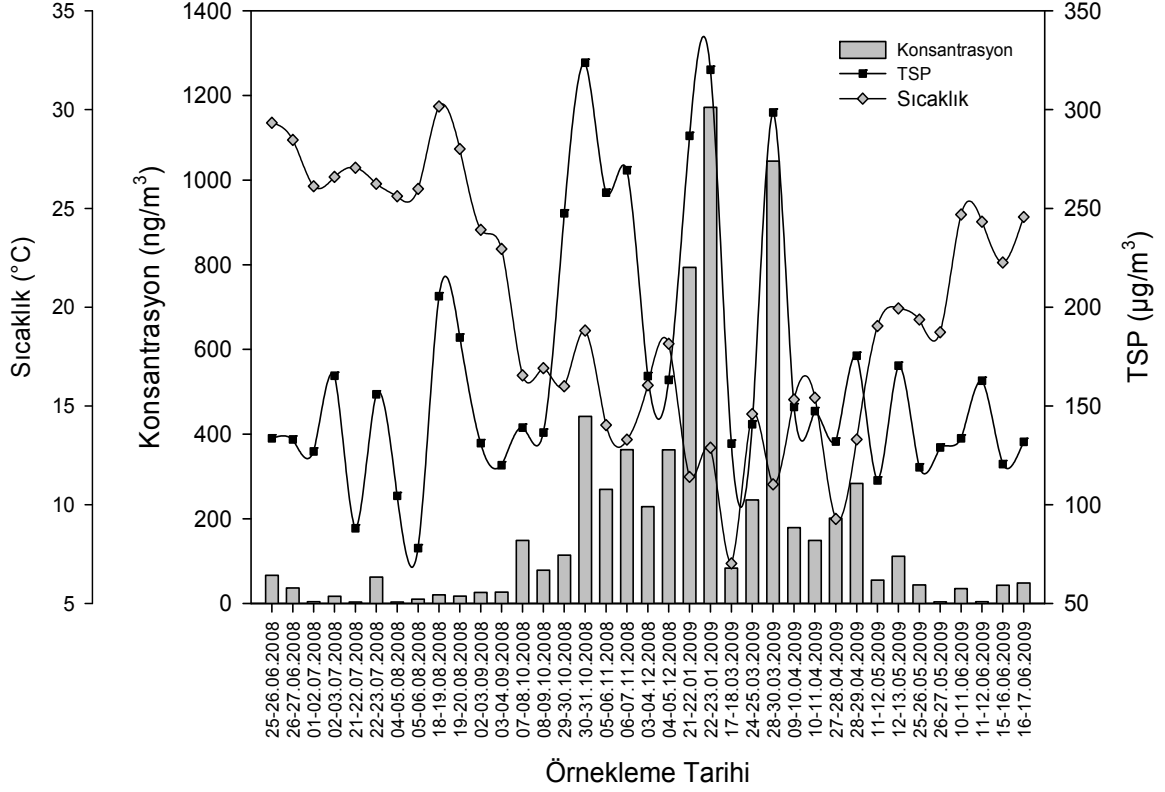
Partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.48'de gösterilmektedir.



Şekil 4.48. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

Toplam PAH konsantrasyonu, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.49'da gösterilmektedir. Kentsel karakterdeki YS örnekleme bölgesinde kirletici kaynaklar yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Örnekleme periyodu boyunca TSP

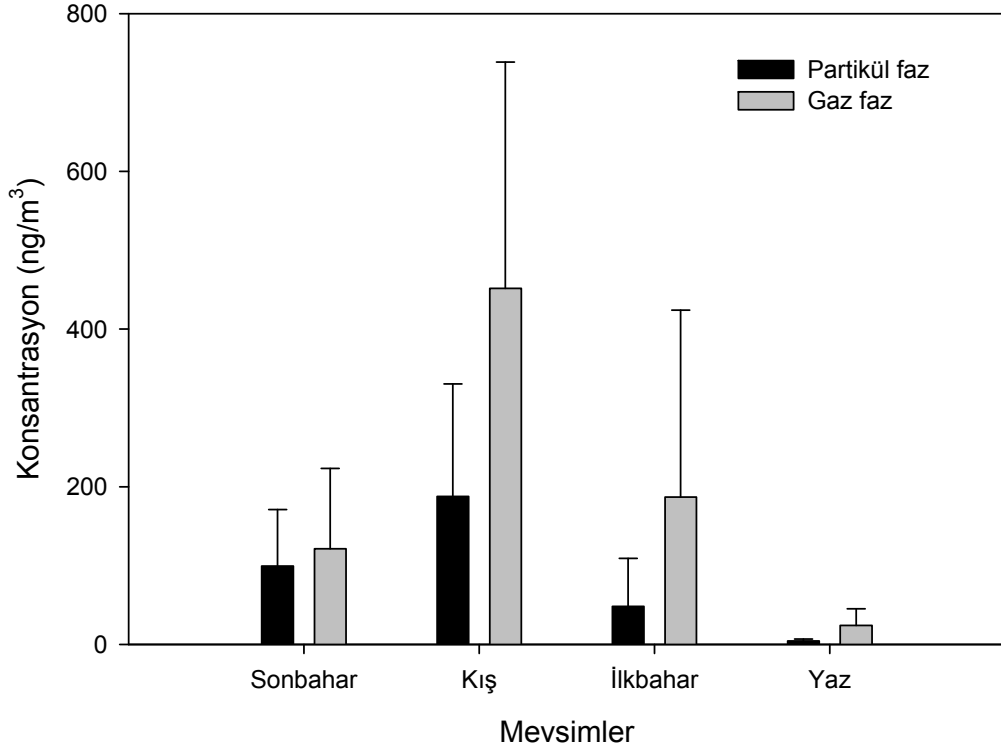
konsantrasyon değerleri 78-324 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmekte olup, ortalama TSP konsantrasyonu 167 ± 64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Örnekleme periyodu boyunca ölçülen sıcaklık değerlerinin ortalaması $19,8\pm 6,8$ $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.49. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi

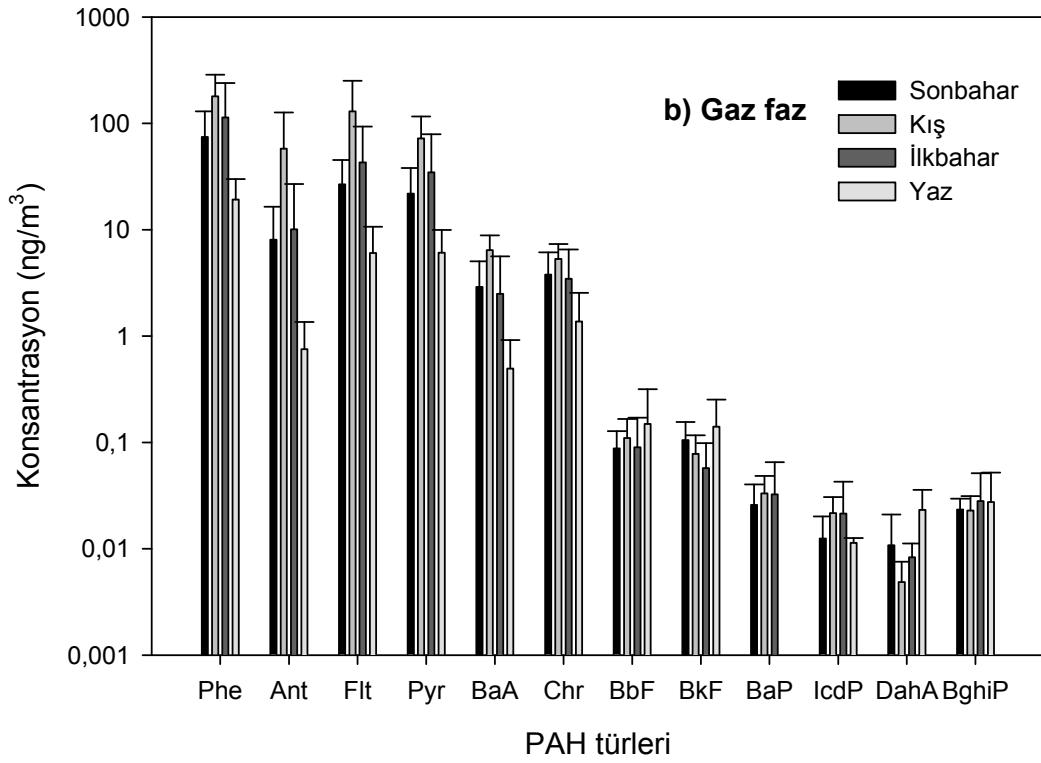
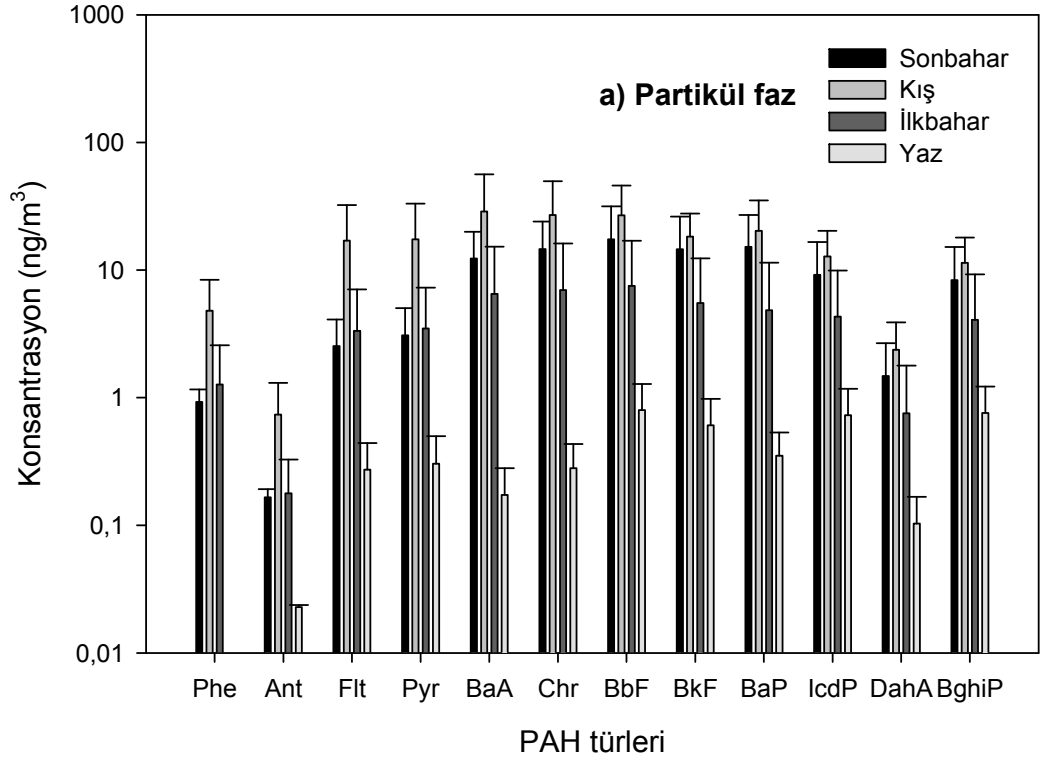
YS örnekleme bölgesinde gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı incelendiğinde her iki faz için en yüksek konsantrasyon seviyeleri kış mevsiminde ölçülürken, en düşük konsantrasyon seviyeleri ise yaz mevsiminde tespit edilmiştir. Mevsimsel olarak konsantrasyon seviyeleri partikül fazda kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde yüksekten aza doğru sıralanırken gaz fazda ise kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.50'de gösterilmektedir. Kış mevsiminde evsel ısınma amaçlı kömür ve doğal gaz gibi yakıtların yakılması, örnekleme bölgesinin ana yola olan mesafesinin yakınlığı ve dolayısı ile taşıt kökenli kaynaklardan gelen emisyonlar konsantrasyon seviyelerinin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca bölgede kömür ve doğalgazın yanı sıra tekstil kırpıntıları, talaş ve odun gibi

diğer maddelerin de ısınma amaçlı kullanılması yüksek konsantrasyon değerlerinin elde edilmesine yol açmaktadır. Isınma faaliyetleri sonbahar mevsimi itibariyle başladığından konsantrasyon seviyeleri sonbahardan kışa doğru hızlı bir şekilde artmaktadır. İlkbahar ve yaz aylarında ise ısınma faaliyetlerinin azalmasından dolayı düşük konsantrasyon değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.50. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel dağılımı ise Şekil 4.51'de gösterilmektedir.



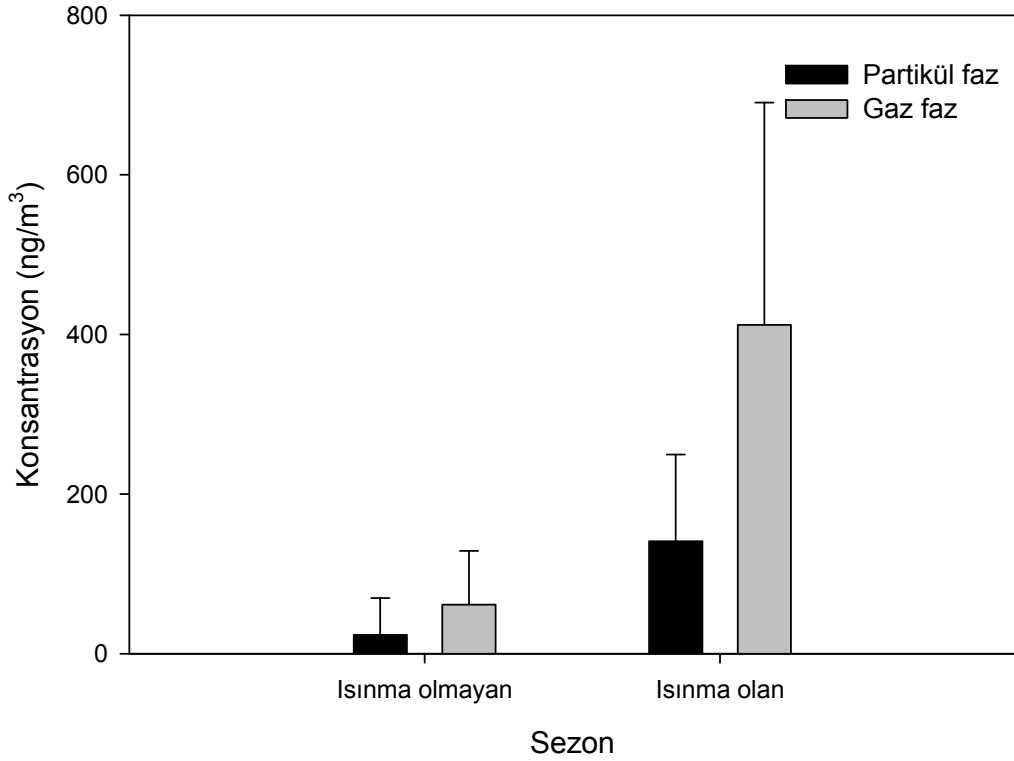
Şekil 4.51. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi

Partikül fazda mevsimlere göre baskın karakterde olan PAH türleri kışın Chr, BaA, BbF, BkF ve BaP, sonbaharda Chr, BbF, BkF ve BaP, ilkbaharda BaA, Chr ve BbF, yazın BbF, BkF ve IcdP'dir. Partikül fazda bütün mevsimlerde moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin baskın karakterde olduğu belirlenmiştir. Gaz fazda ise kış mevsiminde Phe, Ant, Flt ve Pyr, sonbaharda Phe, Flt ve Pyr, ilkbaharda Phe, Flt, Pyr ve Ant, yazın ise Phe, Flt, Pyr ve Chr baskın PAH türleridir. Mevsimsel konsantrasyon değerleri incelendiğinde gaz fazda genellikle moleküler ağırlığı daha az olan PAH türlerinin daha yoğun olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Düşük moleküler ağırlı türlerin gaz fazda daha fazla bulunma isteğinin bu durumu etkilediği düşünülmektedir.

PAH konsantrasyon seviyeleri mevsimsel bazda incelendiği gibi ısınmanın olduğu (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmadığı (Nisan-Ekim) sezonlar da göz önünde bulundurularak irdelenmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları Şekil 4.52'de gösterilmektedir. En yüksek konsantrasyon seviyeleri ısınmanın olduğu Kasım-Mart sezonunda elde edilmiştir (140 ng/m³ partikül faz, 410 ng/m³ gaz faz). Isınma olan sezonda gaz faz PAH konsantrasyonunun partikül faz konsantrasyonuna göre yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Isınmanın olduğu sezona benzer şekilde ısınmanın olmadığı sezonda da gaz faz PAH konsantrasyonu partikül faza göre daha yüksektir. Isınma sezonunda ölçülen gaz ve partikül faz PAH konsantrasyon değerlerinin ısınma olmayan sezonda ölçülen gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerine göre 7 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Isınma sezonunda evsel ısınma faaliyetlerinin artması, olumsuz meteorolojik şartlar ve bölge karakteristiği elde edilen sonuçların değişmesinde önemli rol oynamaktadır.

YS örnekleme bölgesinde ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda elde edilen ortalama toplam PAH konsantrasyon değerleri UÜK örnekleme bölgesinde aynı sezonlarda elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır. UÜK'de ısınma olan sezonda ortalama toplam PAH konsantrasyonu 80±78 ng/m³, ısınma olmayan sezonda ise 11±13 ng/m³ olarak bulunmuştur. YS örnekleme bölgesinde ısınma olan sezonda ortalama toplam PAH konsantrasyonu 507±393 ng/m³, ısınma olmayan sezonda ise 80±100 ng/m³'tür. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki UÜK örnekleme bölgesi YS örnekleme bölgesine nazaran PAH'lar bakımından daha az kirlenmiş bir bölgedir. YS

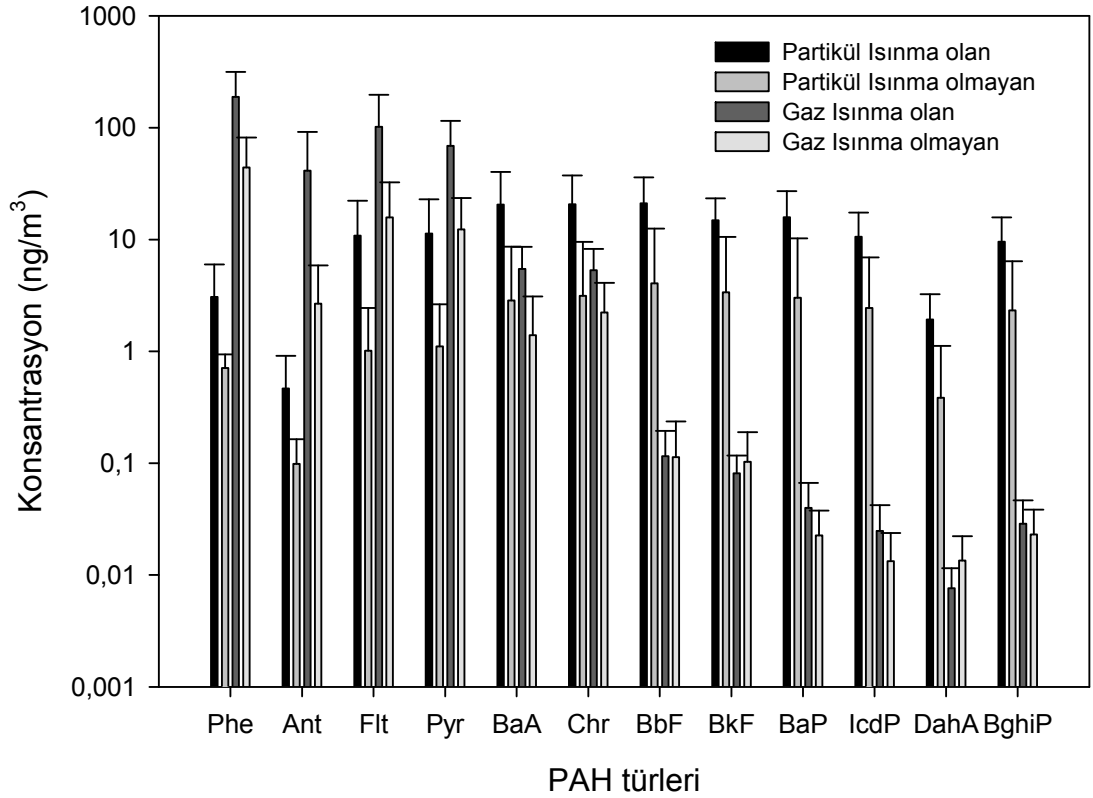
örnekleme bölgesinin sahip olduğu yoğun evsel yerleşim ve gerçekleştirilen üretim faaliyetleri PAH'ların bu bölgede daha yoğun olarak bulunmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.52. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları

Isınmanın olduğu ve ısınmanın olmadığı periyotlarda PAH bileşiklerinin gaz ve partikül faz dağılımı Şekil 4.53'te gösterilmektedir. Isınma periyodunda gaz fazda Phe, Ant, Flt ve Pyr, partikül fazda BaA, Chr, BbF, BkF ve BaP türleri daha baskın karakterdedir. Isınmanın olmayan periyotta ise gaz fazda Phe, Flt ve Pyr, partikül fazda ise Chr, BbF, BkF ve BaP türlerinin daha baskın karakterde olduğu tespit edilmiştir.

YS örnekleme noktasına benzer örnekleme noktalarında farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalara ilişkin sonuçlar Çizelge 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.53. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda PAH türlerinin gaz ve partikül faz dağılımı

Çizelge 4.6. Kentsel ve yerleşim bölgelerindeki ölçülen PAH konsantrasyonları (ng/m³)

PAH Türleri	Londra	Manchester,	Bangkok,	Shenzen,	YS, Bursa
	İngiltere	İngiltere	Tayland	Kore	Türkiye
	Gaz-Partikül	Gaz-Partikül	Gaz+Partikül	Gaz-Partikül	Gaz-partikül
Phe	20-22	20-50	-	49,2-1,6	84,06-2,12
Ant	1-2	1-4	-	5,1-0,1	13,30-0,28
Flt	4-6	5-10	-	9,1-2,8	39,51-3,77
Pyr	2,5-5	3,5-8	14	6,7-2,6	27,89-3,97
BaA	0,2-0,9	0,2-1,6	0,66	0,2-1,3	2,51-7,83
Chr	0,5-2	0,4-6	-	0,6-3,3	2,95-7,91
BbF	0,2-1,5	0,2-1,5	-	0,1-3,0	0,11-8,70
BkF	0,1-1	0,1-1	0,78	0,1-2,2	0,10-6,50
BaP	0,05-0,6	0,1-1	0,72	0,2-1,8	0,03-6,51
IcdP	-	-	-	-	0,02-4,67
DahA	-	-	0,05	-	0,01-0,80
BghiP	0,3-10	0,2-0,8	2,16	0,2-2,4	0,03-4,29
Kaynak	Prevedouros ve ark. 2004	Prevedouros ve ark. 2004	Garivait ve ark. 2001	Liu ve ark. 2010	Bu çalışma

Çizelge 4.6'dan da görüleceği üzere YS örnekleme bölgesi ile benzer özellik gösteren Londra ve Manchester'da Prevedouros ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada ölçülen PAH konsantrasyonlarının YS örnekleme noktası için ölçülen konsantrasyonlardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Garivait ve ark. (2001) ve Liu ve ark. (2010) yılında yapmış oldukları çalışmalarda YS örnekleme bölgesine nazaran daha düşük PAH konsantrasyonları elde etmişlerdir. Yine bu çalışma kapsamında yarı kırsal nitelikteki UÜK örnekleme bölgesinde tespit edilen konsantrasyon değerleri YS örnekleme bölgesinde tespit edilen değerlere oranla daha düşüktür. Örnekleme bölgesinde kullanılan yakıt cinsi, trafik kaynaklarına olan yakınlık ve meteorolojik etkenler gibi değişik parametreler elde edilen sonuçlara etki etmektedir.

4.2.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri

Çoklu lineer regresyon analizi kullanılarak YS örnekleme noktasında meteorolojik parametrelerin PAH konsantrasyon değerlerine olan etkisi incelenmiştir. YS örnekleme bölgesi için çoklu lineer regresyon analizi sonucunda elde edilen denklem aşağıda gösterilmektedir (Denklem 4.4).

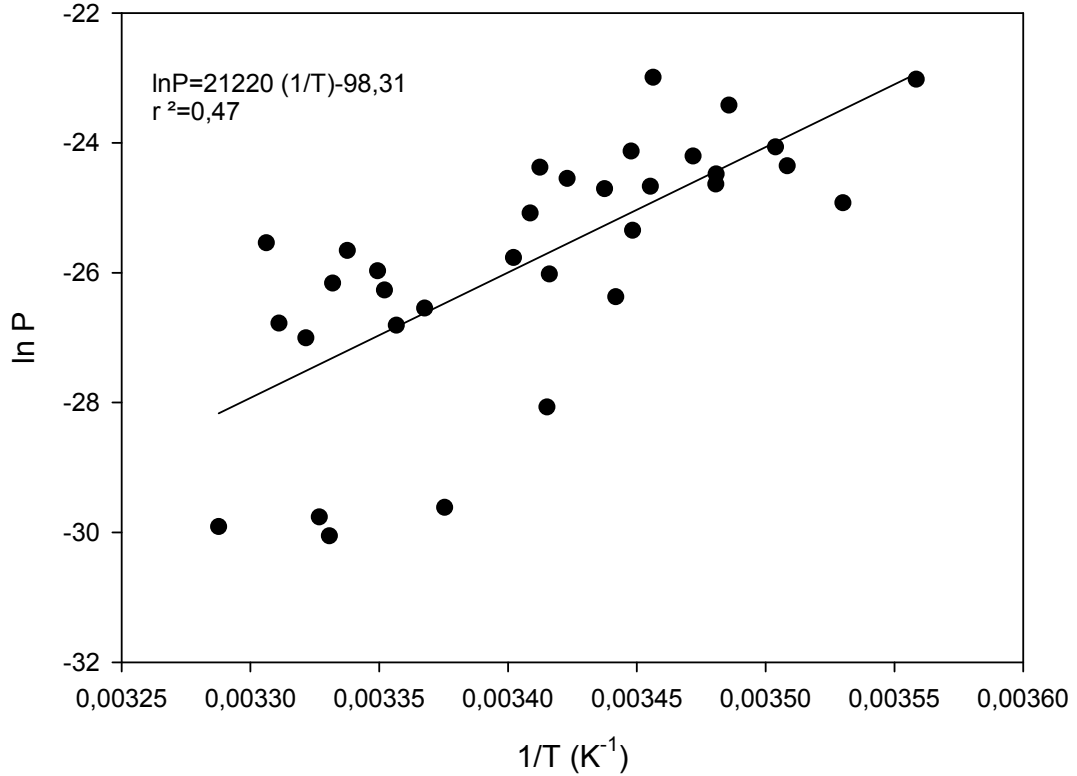
$$\ln P = 23234,48 (1/T) + 0,70 (U) + 0,11 (\cos WD) - 106,04 (r^2=0,50) \quad (4.4)$$

YS örnekleme bölgesinde gaz faz PAH konsantrasyon değerleri ile rüzgar yönü arasında önemli bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir. YS örnekleme bölgesinde sıcaklık ve rüzgar hızı değerleri için pozitif eğim değerleri elde edilmiş olup, PAH konsantrasyon değerleri sıcaklığın azalması ile artmakta, rüzgar hızının artması ile de artış göstermektedir.

YS örnekleme bölgesinde ölçülen gaz faz PAH konsantrasyonları ile aynı bölgede örnekleme periyodu boyunca kaydedilen sıcaklık değerleri arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron denklemi (Denklem 4.3) kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. YS örnekleme bölgesi için eğim değeri 21220 olarak bulunmuştur. Elde edilen düşük eğim değerleri PAH kaynaklarının ölçüm noktasından uzak olduğuna, yüksek eğim değerleri de PAH kaynaklarının ölçüm noktasına yakın olduğuna işaret etmektedir (Sofuoğlu ve ark. 2001). Benzer şekilde Gaga ve ark. (2012) yılında yapmış oldukları çalışmada eğim

değerini pozitif (5069,7) olarak tespit etmiş olup, yerel kaynakların PAH bileşiklerinin gaz faz konsantrasyonlarını etkilediğini tespit etmişlerdir.

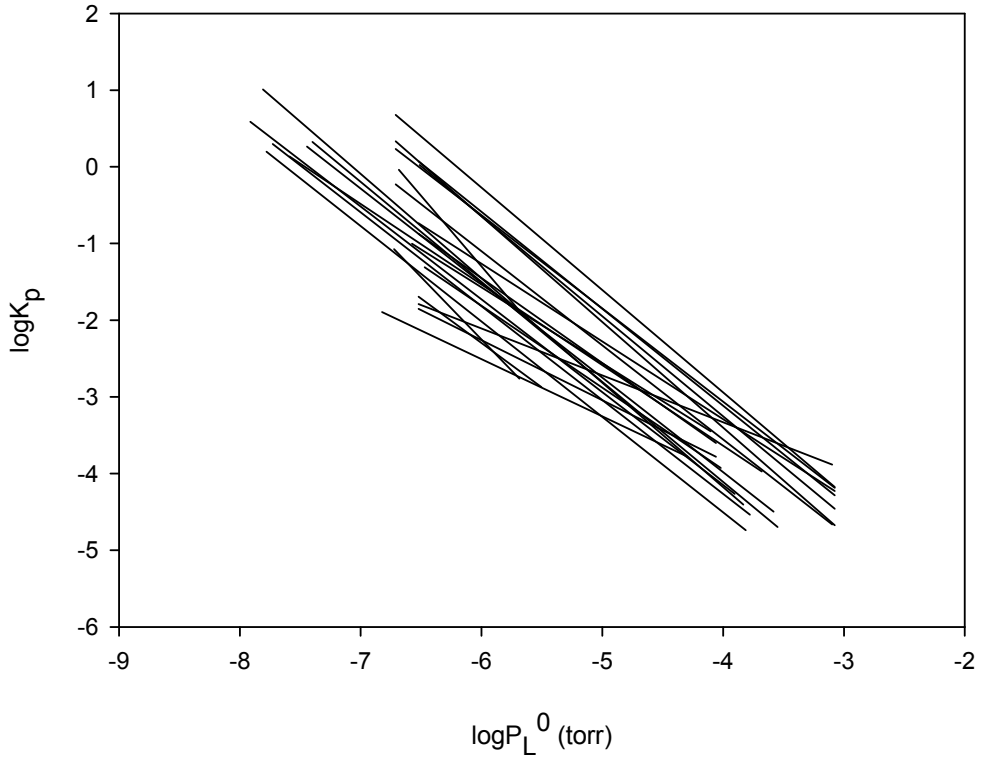
YS örnekleme noktasında gaz faz PAH konsantrasyon değerleri ile sıcaklık değerleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,05$). YS örnekleme bölgesi için Clausius-Clapeyron uygulama sonuçları Şekil 4.54'te gösterilmektedir.



Şekil 4.54. Clausius-Clapeyron uygulaması

4.2.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları

Örnekleme periyodu boyunca dış ortam hava sıcaklığı 7 ile 30,2 °C arasında değişirken, toplam askıda partikül miktarı ise 78 ile 324 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Denklem 2.4'e göre PAH türleri için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ 'ler grafiğe geçirilerek m_r ve b_r katsayıları belirlenmiştir. Şekil 4.55'te YS örnekleme bölgesinden alınan örneklerin $\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerleri gösterilmektedir.

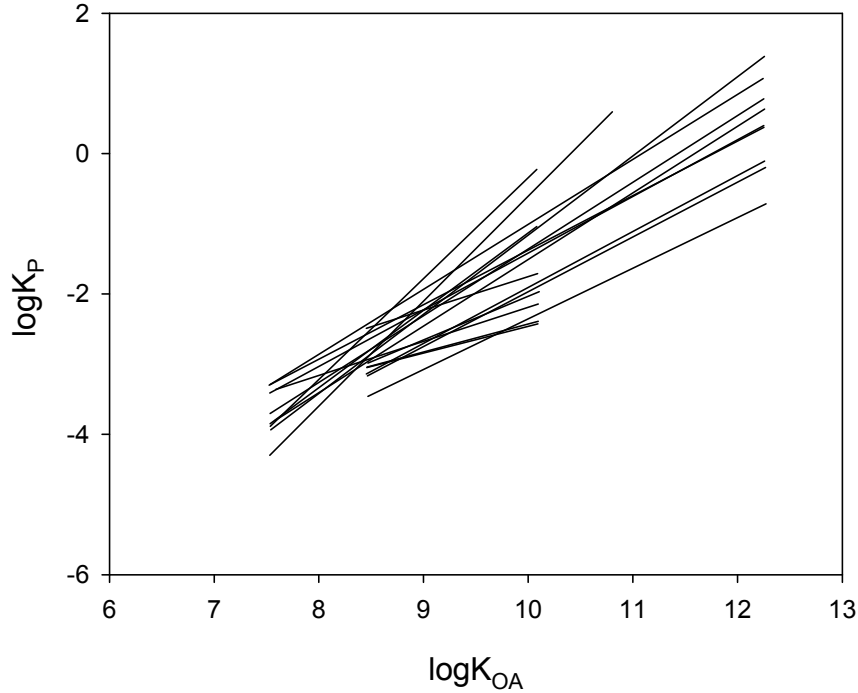


Şekil 4.55. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri

YS örnekleme bölgesinde $\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerlerinin korelasyon katsayısı oldukça yüksek olup, istatistiksel açıdan önem arz etmektedir ($p < 0,05$). Çizilen grafiklerin eğim değerleri (m_r) -0,61 ile -1,84 arasında değişmekte olup istatistiksel manada önem arz etmektedir ($p < 0,05$). Benzer şekilde doğrunun kesim noktaları (b_r) da -5,77 ile -12,35 arasında değişim göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir (Simcik ve ark. 1998, Taşdemir ve Esen 2007).

YS örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklere ait $\log K_p$ değerlerine karşı tüm örneklere ait $\log P_L^0$ değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri (m_r) -1,14, doğruyu kestiği nokta ise (b_r) -8,64 olarak tespit edilmiştir ($r^2=0,83$). Elde edilen eğim ve doğru kesim noktası değerleri literatürde farklı çalışmalar sonucunda elde edilen değerleri ile benzerlik göstermektedir (Ligocki ve Pankow 1989, Baker ve Eisenreich 1990, Cotham ve Bidleman 1995).

Gaz partikül dağılımında adsorpsiyon yada absorpsiyon mekanizmalarından hangisinin baskın olduğunun belirlenmesi amacıyla çalışma kapsamında dağılım katsayısı K_p ile K_{OA} arasındaki herhangi bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 4.56'da $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri gösterilmektedir. Denklem 2.6'da verilen denklemin eğim değerleri 0,52 ile 1,78 arasında değişmekte olup istatistiksel açıdan önem arz etmektedir ($p < 0,05$). Benzer şekilde doğrunun kesim noktası -7,55 ile -12,13 arasında değişmektedir. Eğim değerleri K_{OA} 'nın PAH'ların gaz partikül dağılımlarının belirlenmesinde iyi bir tanımlayıcı olduğunu göstermektedir. Elde edilen r^2 değerleri 0,59 ile 0,99 arasında değişmekte olup literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir (Lohmann ve ark. 2000).

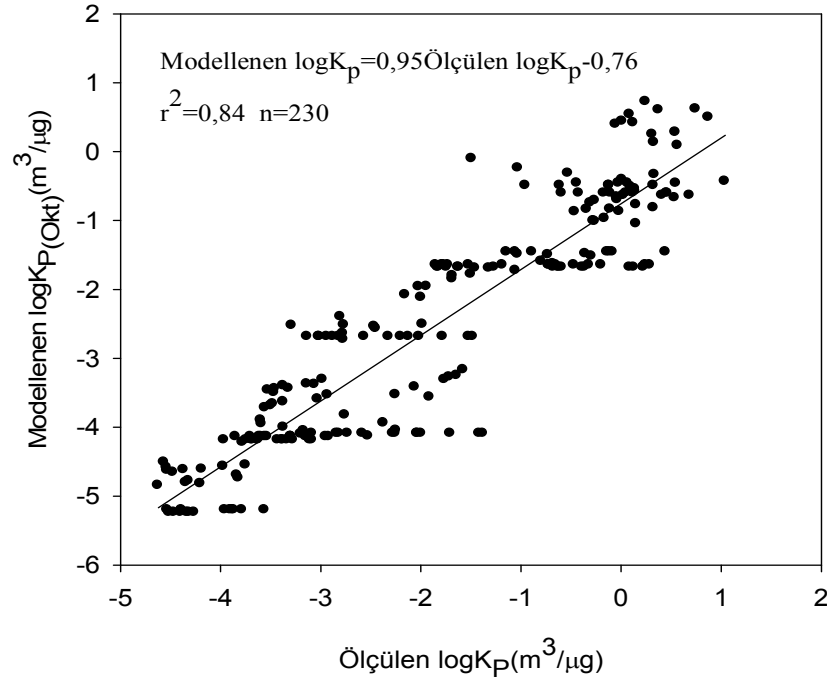


Şekil 4.56. $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri

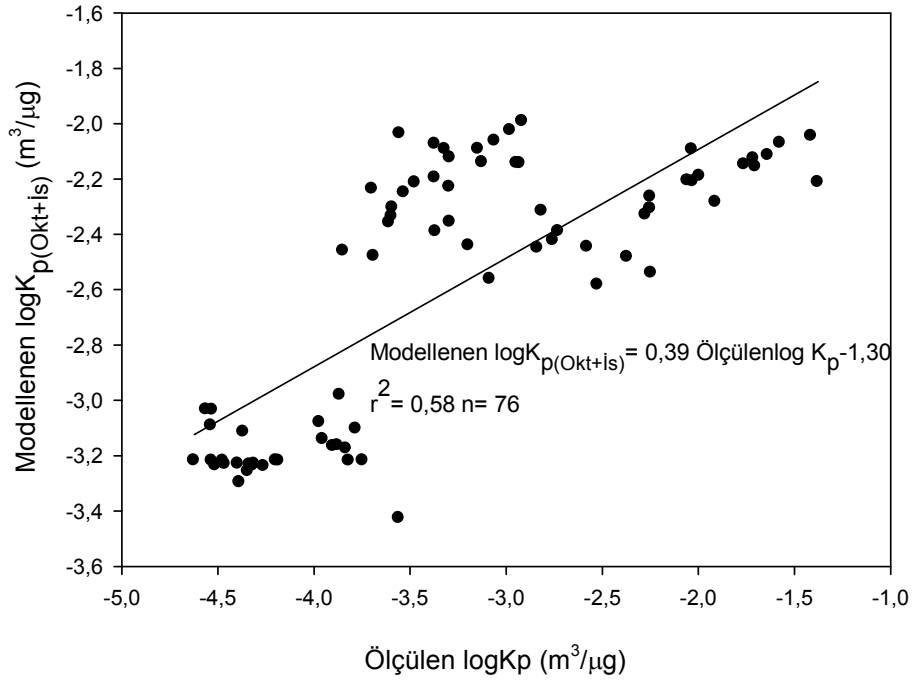
YS örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklerin $\log K_p$ değerlerine karşı tüm örneklere ait $\log K_{OA}$ değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri 0,84, doğruyu kestiği nokta ise -9,96 olarak tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında YS örnekleme bölgesi için hesaplanan eğim ve doğru kesim noktası

değerlerinin literatür değerleri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Taşdemir ve Esen 2007, Radonić ve ark. 2011).

PAH bileşiklerinin organik madde içerisinde olan absorpsiyonu is (Soot) fazına bağlı olarak belirlenmektedir. Bu bağlamda dağılım katsayısı K_p , oktanol ve oktanol+is'e bağlı modeller kapsamında da incelenmiştir. Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de $\log K_p$ 'ye karşılık modellenen $\log K_p$ ($K_{p(Okt)}$) ve ölçülen $\log K_p$ 'ye karşılık modellenen $\log K_p$ ($K_{p(Okt+Is)}$) değerleri gösterilmektedir. K_p değerleri istatistiksel olarak incelenmiş olup deneysel ve modellenen K_p değerleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,001$).



Şekil 4.57. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_p$ ($K_{p(Okt)}$) değerlerinin regresyonu



Şekil 4.58. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt+Is)}$ değerlerinin regresyonu

4.1.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)

YS örnekleme bölgesinde ölçülen PAH türleri için hesaplanan moleküler tanı oranları Çizelge 4.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.7. YS örnekleme bölgesi için hesaplanan moleküler tanı oranları ve PAH bileşiklerinin kaynakları

Diyagnostik Oranlar	Örnekleme Bölgesi		Kaynak		
	Kentsel	Benzin	Dizel	Kömür	Odun
BaA/CHR	0,61	0,28-1,2 ⁽¹⁾	0,17-0,36 ⁽¹⁾	1,0-1,2 ⁽¹⁾	0,66-0,92 ⁽²⁾
BaP/BghiP	0,98	0,3-0,4 ⁽¹⁾	0,46-0,81 ⁽¹⁾	0,9-6,6 ⁽¹⁾	-
IcdP/BghiP	1,00	0,27-0,4 ⁽²⁾	1 ^(2,5)	1,06-1,12 ⁽²⁾	0,23-0,33 ⁽²⁾
IcdP/IcdP+BghiP	5,18	0,21-0,22 ^(3,4)	0,35-0,70 ^(2,3,4,5)	0,56 ⁽⁵⁾	0,62 ^(4,5)
BbF/BkF	1,28	1,07-1,45 ⁽²⁾	-	3,53-3,87 ⁽²⁾	0,76-1,08 ⁽²⁾
BghiP/BaP	1,44	2,5-3,3 ⁽⁴⁾	1,2-2,2 ⁽⁴⁾	-	-

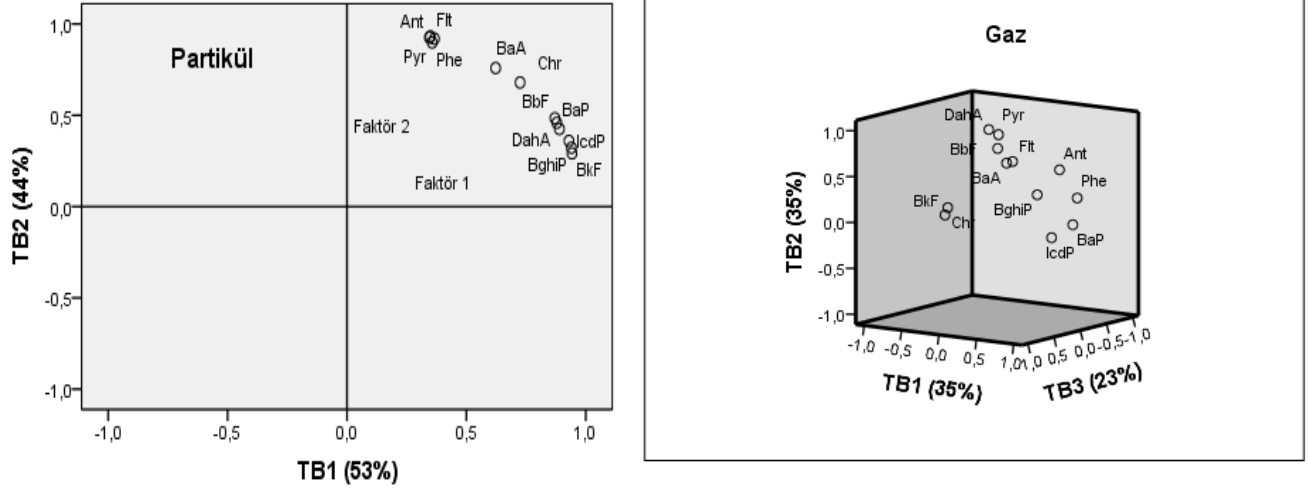
1) Simcik ve ark. 1999 2) Fang ve ark. 2004a 3) Tang ve ark. 2005 4) Manoli ve ark. 2004 5) Ravindra ve ark. 2008

Çizelge 4.7'den de görüleceği üzere YS örnekleme bölgesi için BaA/Chr oranı 0,61 olarak hesaplanmıştır. Bu değer benzinli taşıtlardan kaynaklanan kirliliğe işaret

etmektedir. BaP/BghiP oranı 0,98 olarak hesaplanmış olup bu değer de kömür yakılmasından kaynaklanan kirliliğin bir işaretidir. IcdP/BghiP oranı 1 olarak hesaplanmış olup dizel yakıt kullanan taşıtlardan kaynaklanan kirliliğe işaret etmektedir. BbF/BkF ve BghiP/BaP oranları yakıt olarak benzin ve dizel kullanan taşıtların meydana getirdiği kirliliğe işaret etmektedir. Hesaplanan moleküler tanı oranları yanma kökenli faaliyetler ve taşıtlardan kaynaklanan emisyonların YS örnekleme bölgesinde tespit edilen kirliliğin başlıca sebepleri olduğu göstermektedir.

Organik bileşiklerin kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan bir diğer yöntemde temel bileşen analizi (TBA)'dir. YS örnekleme bölgesinden elde edilen verilere TBA uygulanarak PAH bileşiklerinin kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. TBA analiz sonuçlarına göre partikül faz konsantrasyon değerleri için toplam varyansın %97'sini açıklayan iki temel faktör belirlenmiştir. 1. Faktör, toplam varyansın % 53'lük kısmını oluşturmakta olup BaA, Chr, BbF, BkF, DahA, BaP, IcdP ve BghiP türleri bu grupta yer almaktadır. Bu bileşiklerden BaP ve BghiP taşıt kaynaklı emisyonlara işaret etmektedir (Li ve Kamens 1993, Harrison ve ark. 1996). 2. Faktör ise toplam varyansın % 44'lük kısmını açıklamakta olup Ant, Flt, Pyr, BaA, BbF ve DahA türleri bu grupta daha baskındır. Flt ve Pyr genellikle dizel araçlardan kaynaklanan kirliliğe işaret ederken (Fang ve ark. 2006), BbF yakıt olarak benzin kullanan taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir (Ravindra ve ak. 2006). Gaz faz değerlerine uygulanan TBA analizi sonucunda toplam varyansın % 93'lük kısmını açıklayan 3 temel faktör tespit edilmiştir. Buna göre Chr ve BkF türlerinin oluşturduğu 1. Faktör toplam varyansın % 35'lik kısmını teşkil etmektedir. BkF, yakıt olarak dizel ve benzin kullanan taşıtlardan kaynaklanan kirliliğe işaret ederken, Chr ise kömür yakılması sonucu açığa çıkan kirliliğe işaret etmektedir (Li ve Kamens 1993). 2. Faktör ise varyansın %35'lik kısmını oluşturmakta olup Ant, Flt, Pyr, BaA, BbF ve DahA türleri bu grupta yer almaktadır. Bu türler trafik kökenli kaynakları temsil etmektedir (Li ve ark. 2006, Fang ve ark. 2006). 3. Faktör ise toplam varyansın % 23'lük kısmını meydana getirmekte olup Chr ve BkF türleri bu grupta daha baskındır. BkF türü yakıt olarak dizel ve benzin kullanan taşıtlardan kaynaklanan kirliliğe işaret etmektedir (Li ve Kamens 1993). YS örnekleme bölgesinde gaz ve partikül faz için belirlenen faktör değerleri mevcut kirliliğin taşıt kökenli ve yanma faaliyetleri sonucunda oluşan PAH'lardan meydana geldiğini belirtmektedir. YS örnekleme bölgesinde PAH türlerinin TBA dağılımları Şekil 4.59'da

gösterilmektedir. PCA analizi ile elde edilen faktör yüklemeleri ise Çizelge 4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.59. PAH türlerinin TBA dağılımları

Çizelge 4.8. YS örnekleme bölgesindeki faktör yüklemeleri

Bileşik	YS				
	Partikül Faz		Gaz Faz		
	Faktörler		Faktörler		
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
Phe	0,357	0,252	-0,345	0,252	-0,345
Ant	0,345	0,591	-0,088	0,591	-0,088
Flt	0,349	0,731	0,440	0,731	0,440
Pyr	0,367	0,850	0,426	0,850	0,426
BaA	0,622	0,719	0,500	0,719	0,500
Chr	0,725	0,253	0,956	0,253	0,956
BbF	0,871	0,944	0,156	0,944	0,156
BkF	0,942	0,168	0,956	0,168	0,956
BaP	0,890	0,016	-0,062	0,016	-0,062
IcdP	0,929	-0,075	0,303	-0,075	0,303
DahA	0,879	0,960	0,032	0,960	0,032
BghiP	0,940	0,381	0,339	0,381	0,339
Varyans (%)	53,0	44,0	23,4	35,3	23,4

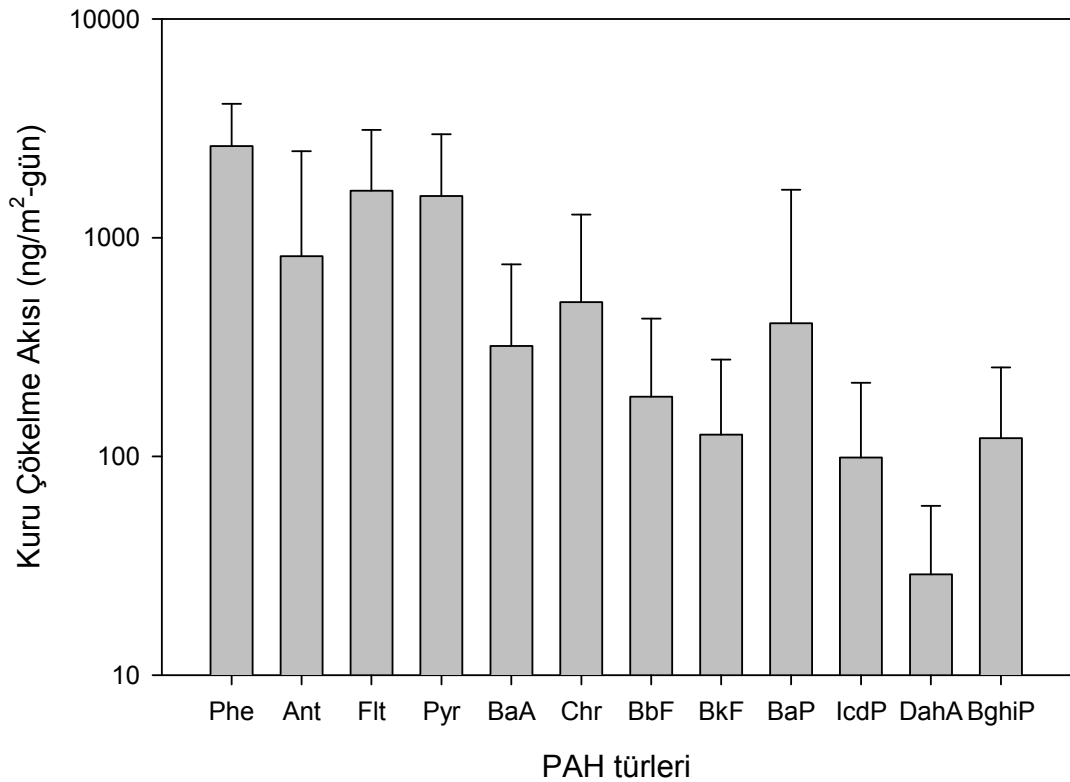
4.2.2. PAH'ların Kuru Çökmesi

4.2.2.1. Akı Seviyeleri

Tez çalışması kapsamında SYÖ ve İKÇÖ kullanılarak kuru çökme örnekleri toplanmıştır. Aşağıdaki bölümlerde her iki örnekleyiciden elde edilen sonuçlara ilişkin veriler ve tartışmalar yer almaktadır.

4.2.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)

SYÖ örnekleyicisi kullanılarak ölçülen toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değeri 164 ile 20913 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama toplam kuru çökme akı değeri 7777±4516 ng/m²-gün olarak tespit edilmiştir. Toplam çökme akı değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı Şekil 4.60'ta gösterilmektedir.

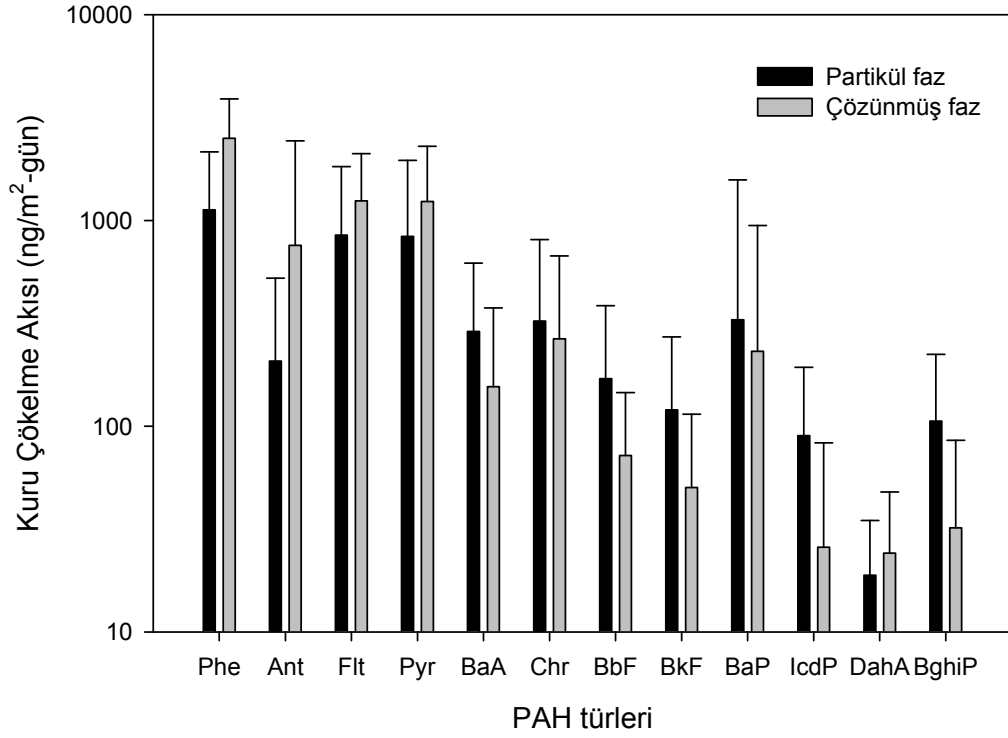


Şekil 4.60. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değerleri

Şekil 4.60'tan da görüleceği üzere (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değerleri içerisinde moleküler ağırlıkları düşük olan Phe (2621 ± 1466 ng/m²-gün), Flt (1638 ± 1465 ng/m²-gün) ve Pyr (1548 ± 1423 ng/m²-gün) türleri baskın karakterdedir. En düşük akı değerleri ise DahA (28 ± 30 ng/m²-gün) ve IcdP (98 ± 118 ng/m²-gün) türlerinde elde edilmiştir.

Akı ve konsantrasyon değerleri birbirleriyle uyumluluk göstermektedirler. Akı değerleri ile konsantrasyon değerleri arasında $r^2=0,9$ ($p<0,05$) seviyesinde bir korelasyon vardır. YS örnekleme bölgesinde PAH bileşiklerinin toplam (partikül+gaz) konsantrasyonları incelendiğinde Phe, Flt ve Pyr türleri en yüksek konsantrasyona sahip olup türler olarak belirlenmiştir. En düşük konsantrasyon değerleri ise DahA ve IcdP türlerinde tespit edilmiştir.

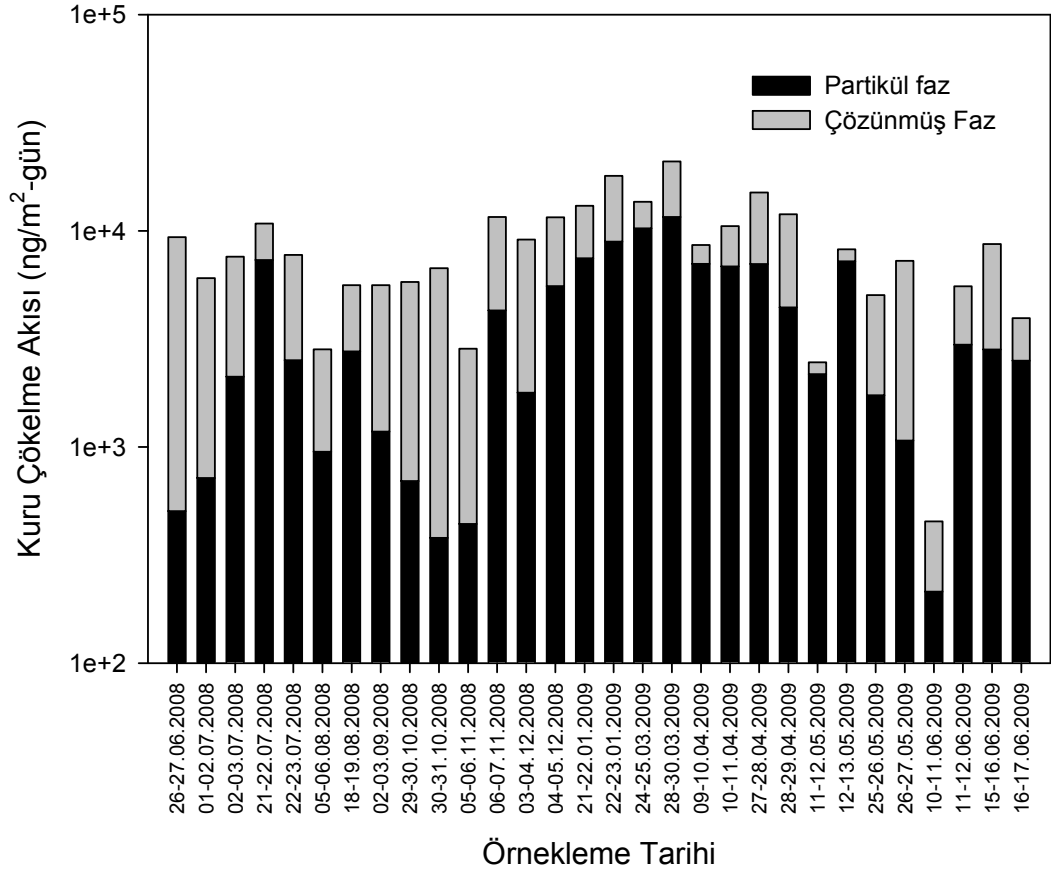
PAH bileşiklerinin kuru çökme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları incelendiğinde partikül faz ortalama kuru çökme akısı 3361 ± 3164 ng/m²-gün, çözünmüş faz ortalama kuru çökme akısı ise 4886 ± 2594 ng/m²-gün olarak bulunmuştur. Çözünmüş faz kuru çökme akı değerinin partikül faz kuru çökme akı değerine göre 1,5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin kuru çökme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları Şekil 4.61'de gösterilmektedir.



Şekil 4.61. PAH'ların kuru çökme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları

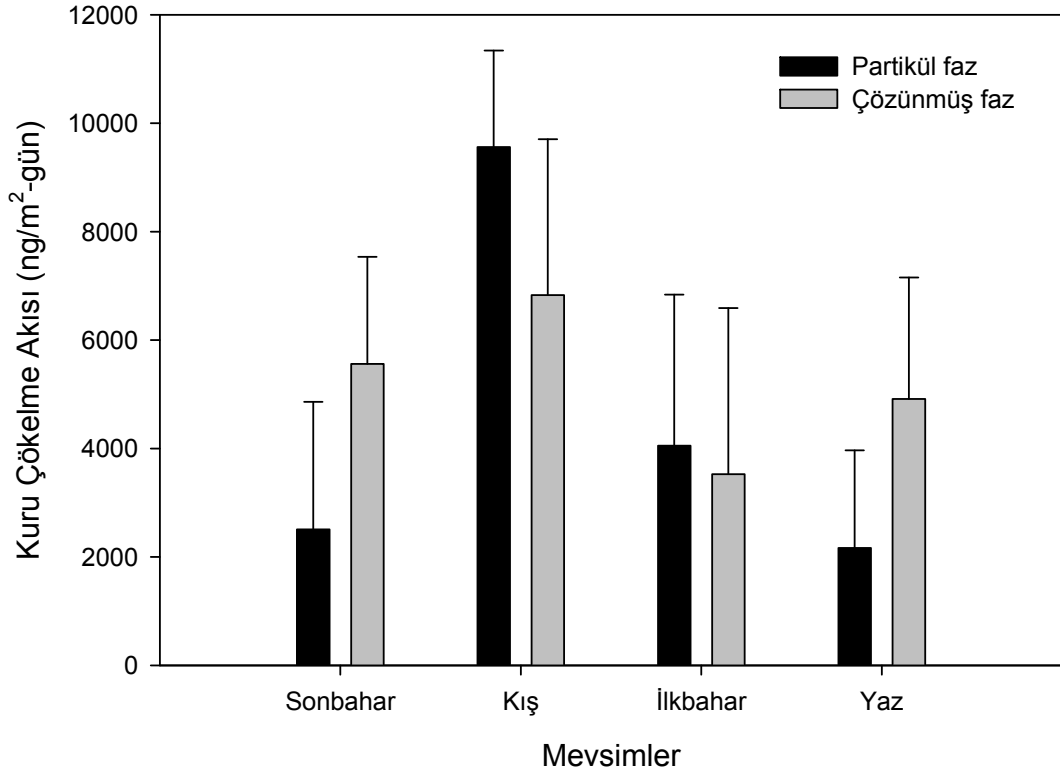
Çözünmüş faz kuru çökme akı değeri partikül faz kuru çökme akı değerinden fazla olup, partikül ve çözünmüş fazda baskın olan PAH türleri Phe, Ant, Flt ve Pyr'dir. Yüksek moleküler ağırlıklı PAH türlerinin (5 ve daha fazla halkalı) akı değerlerinin, düşük moleküler ağırlıklı PAH türlerinin akı değerlerine nazaran daha az olduğu tespit edilmiştir.

Partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.62'de gösterilmektedir.



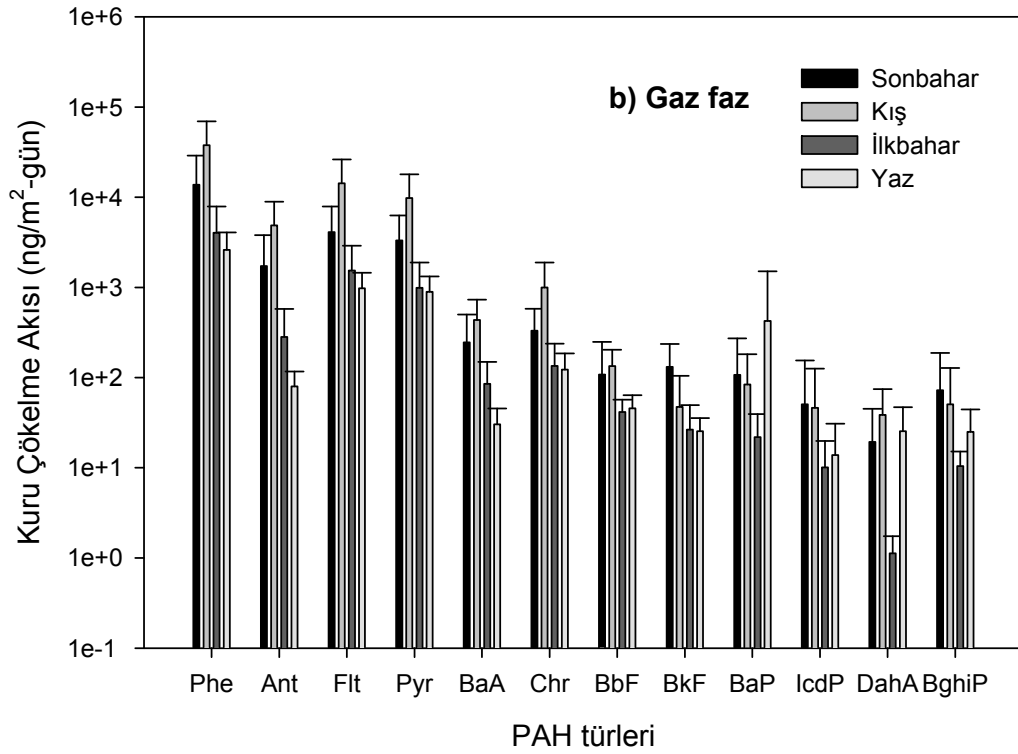
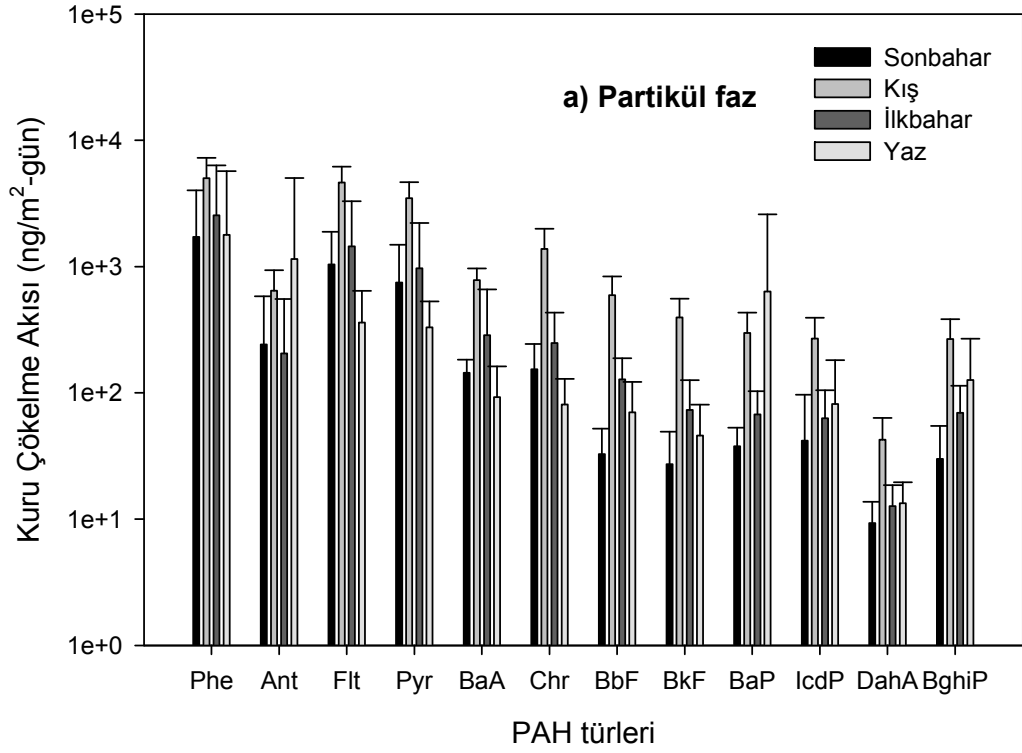
Şekil 4.62. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

YS örnekleme bölgesinde partikül ve çözünmüş fazdaki PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde her iki fazda en yüksek akı değerleri kış mevsiminde elde edilirken en düşük akı değerleri partikül fazda sonbaharda, çözünmüş fazda ise yaz mevsiminde elde edilmiştir. Mevsimsel akı değerleri partikül fazda yüksekten aza doğru sırasıyla kış>ilkbahar>yaz>sonbahar şeklinde sıralanırken, çözünmüş fazda ise kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. İlkbahar ve yaz mevsimlerinde ağaçlardan kaynaklanan polen tozları ve rüzgarlar ile olan taşınmadan dolayı bu mevsimlerde partikül faz kuru çökeltme akı değerleri artmaktadır. Çözünmüş fazda ise sonbahar mevsiminde evsel ısınmadan kaynaklanan emisyonlar ve farklı meteorolojik faktörlerin etkisi ile akı değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.63'te gösterilmektedir.



Şekil 4.63. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

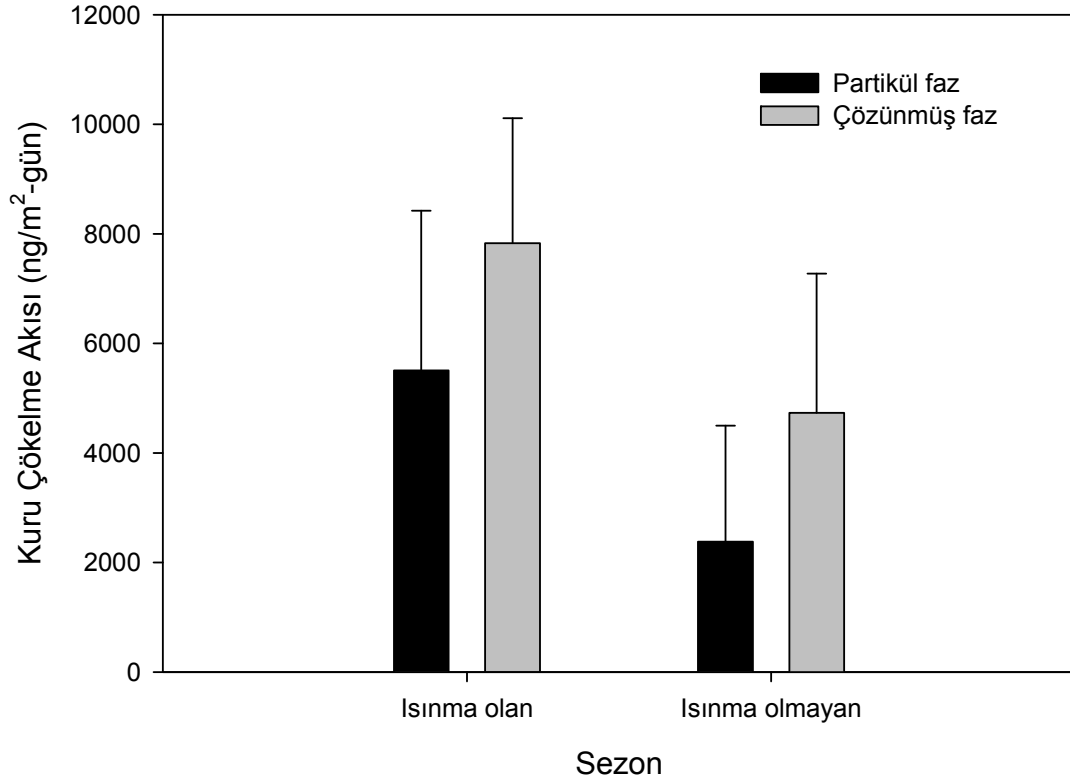
PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi ise Şekil 4.64'te gösterilmektedir.



Şekil 4.64. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akılarının mevsimsel değişimi

Mevsimsel dağılımlar incelendiğinde partikül fazda kış mevsiminde Phe, Flt, Pyr ve Chr, sonbaharda ve ilkbaharda Phe, Flt ve Pyr, yaz mevsiminde ise Phe, Pyr ve BaP türleri analizlenen örneklerde baskın PAH türleridir. Çözünmüş fazda ise kış mevsiminde Ant, Flt ve Pyr, ilkbaharda Phe, Flt ve Pyr, sonbaharda Phe, Ant, Flt ve Pyr, yaz mevsiminde ise Phe, Flt, Pyr ve BaP örneklerde en çok tespit edilen PAH türleridir.

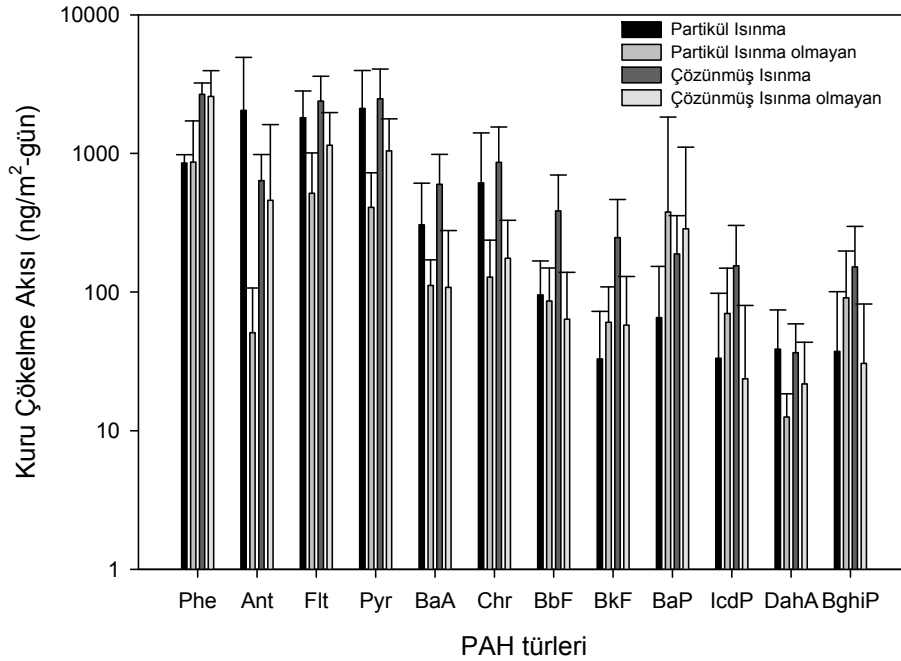
Kuru çökeltme akı değerleri mevsimsel dağılımların yanı sıra ısınmanın olduğu (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmadığı (Nisan-Ekim) sezonlara göre de incelenmiştir. PAH'ların ısınmanın olduğu ve olmadığı sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları Şekil 4.65'te gösterilmektedir.



Şekil 4.65. Isınma olan ve ısınma olmayan sezondaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları

Isınma olan sezonda elde edilen akı değerleri ile ısınma olmayan sezonda elde edilen akı değerleri arasında yaklaşık olarak 1,5 ile 2 kat fark bulunmaktadır. Her iki sezonda da çözünmüş faz akı değerleri, partikül faz akı değerlerine göre daha fazladır. Isınma

olan sezonda çözülmüş faz kuru çökelme akısı (7829 ng/m²-gün), partikül faz kuru çökelme akısından (5504 ng/m²-gün) yaklaşık 1,5 kat daha fazladır. Isınma olmayan sezonda ise çözülmüş faz kuru çökelme akı değerinin (4732 ng/m²-gün), partikül faz akı değerinden (2379 ng/m²-gün) 2 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Akı değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan konsantrasyon değerlerinin ısınmanın olduğu ve ısınmanın olmadığı sezonlara göre değişimleri göz önünde bulundurulduğunda hesaplanan akı değerleri ile ölçülen konsantrasyon değerlerinin birbirleriyle uyumlu oldukları tespit edilmiştir. YS örnekleme bölgesi gibi yakıt olarak çok çeşitli kaynağın kullanıldığı bir bölgede ısınma sezonunda yanma kökenli faaliyetlerin artmasına bağlı olarak konsantrasyon değerleri artmakta ve dolayısı ile buna bağlı olarak akı değerleri de artış göstermektedir. Isınma sezonundaki olumsuz meteorolojik şartlar ve YS örnekleme bölgesinin trafiğe oldukça yakın olması elde edilen sonuçları etkilemektedir. Isınmanın olduğu ve olmadığı sezonlarda partikül fazda örneklerde en sık rastlanan PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Çözülmüş fazda her iki sezonda en sık rastlanan PAH türlerinin Phe, Ant, Flt ve Pyr olduğu tespit edilmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözülmüş fazda, PAH bileşiklerinin tür dağılımı Şekil 4.66'da gösterilmektedir.



Şekil 4.66. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözülmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı

Literatürde farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar sonucunda kentsel örnekleme bölgeleri için elde edilen toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökelme akı değerleri izelge 4.9'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. YS rnekleme bölgesine benzer kentsel örnekleme bölgelerinde PAH'ların toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökelme akı değerleri

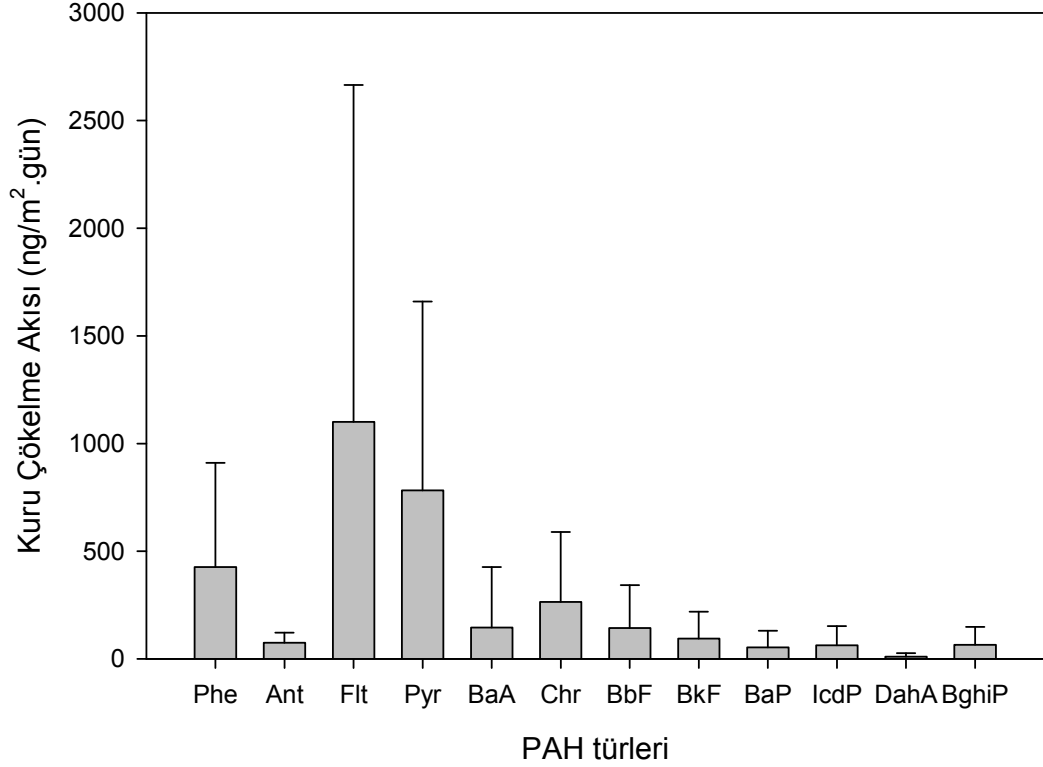
Bölge	n	Akı (ng/m ² -gün)	rnekleme Periyodu	Kaynak
Camden, ABD	36	16239	1997-2001	Gigliotti ve ark. 2005
Jersey City, ABD	36	11407	1997-2001	Gigliotti ve ark. 2005
Daeyeon-dong, Kore	16	64100	2002-2004	Moon ve ark. 2006
Paris, Fransa	14	61200	1999-2000	Ollivon ve ark. 2002
Thessaloniki, Yunanistan	15	73000	1997	Manoli ve ark. 2002
Venedik, İtalya	16	64800	1998-1999	Rossini ve ark., 2005
YS Bursa, Türkiye	12	7777	2008-2009	Bu alışma

Çizelge 4.9'dan da görüleceği üzere ölçülen kuru çökelme akı değeri ABD, Kore, Fransa, Yunanistan ve İtalya'da yapılan çalışma sonuçlarına göre daha düşüktür.

4.2.2.1.2. Islak- Kuru kelme rnekleyicisi (IK)

Örnekleme periyodu boyunca IK'nin kuru çökelme bölümünden toplanan örneklerde yapılan PAH analizi sonuçlarına göre, YS rnekleme noktasında PAH'ların kuru çökelme akı değerleri 10,88 ile 1100,44 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama 3155±3955 ng/m²-gün'dür. YS rnekleme bölgesinde SY kullanılarak, PAH bileşikleri için tespit edilen ortalama kuru çökelme akı değerleri partikül fazda 3361±3164 ng/m²-gün, çözünmüş fazda ise 4886±2594 ng/m²-gün'dür. Elde edilen sonuçlar SY ile partikül fazda ölçülen kuru çökelme akı değerinin, IK ile tespit edilen kuru çökelme akı değerinden büyük olduğu göstermektedir. Örnekleme periyodu boyunca IK rnekleyicisinde biriken partikül maddeler rüzgar etkisi ile tekrar buldukları yerden havalanabilmekte olup bu durum SY'de söz konusu değildir. SY'de partikül maddeler su yüzeyine bir kez çarptıklarında tekrar havalanamamaktadırlar. Bu durum SY kullanılarak ölçülen akı değerlerinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. PAH

türleri için IKÇÖ kullanılarak belirlenen kuru çökme akı değerleri Şekil 4.67'de gösterilmektedir.



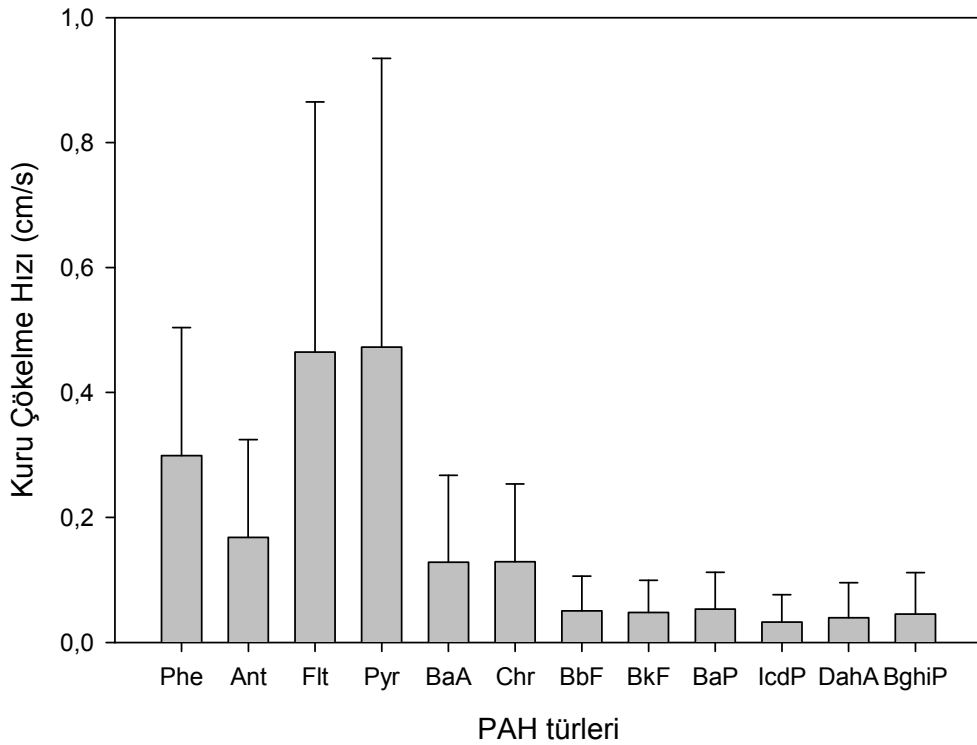
Şekil 4.67. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökme akı seviyeleri

Şekil 4.67'den de görüleceği üzere kuru çökme örneklerinde en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. 5 ve daha fazla halkalı PAH türlerinin kuru çökme akı değerleri 2 ve 3 halkalı türlerin kuru çökme akı değerlerine nazaran daha düşüktür. En yüksek çökme akı değeri Flt (1100 ± 1564 ng/m²-gün) türü için elde edilirken, LOD üstünde en düşük çökme akı değeri ise DahA ($10,86 \pm 15,84$ ng/m²-gün) türü için tespit edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin kuru çökme akı değerlerinin, moleküler ağırlığı hafif olan türlere nazaran daha düşük olduğu belirlenmiştir.

IKÇÖ kullanılarak yağmursuyu örneklerinde partikül fazda tespit edilen çökme akı değerleri ile, IKÇÖ'nin kuru kısmında tespit edilen akı değerleri karşılaştırıldığında örneklerde tespit edilen PAH türleri benzerlik göstermektedir. Her iki durumda da moleküler ağırlığı hafif olan PAH türlerinin toplanan örneklerde daha baskındır.

Moleküler ağırlığı fazla olan türlerin akı değerleri ise diğer PAH türlerine oranla daha düşüktür.

İKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme akı değerlerinin aynı periyotta ölçülen partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile PAH bileşiklerinin kuru çökme hız değerleri hesaplanmıştır. İKÇÖ ile YS örnekleme bölgesinde PAH bileşikleri için tespit edilen kuru çökme hız değerleri 0,29 ile 3,57 cm/s arasında değişmekte olup, ortalama $1,54 \pm 0,97$ cm/s olarak bulunmuştur. YS örnekleme bölgesinde SYÖ ile tespit edilen ortalama kuru çökme hız değeri $2,26 \pm 0,94$ cm/s olup İKÇÖ ile tespit edilen çökme hızından yaklaşık olarak 1,4 kat daha fazladır. Toplanan örnek sayısının fazlalığı, örneklerde tespit edilen PAH kütle değerinin İKÇÖ ile tespit edilen değerlere göre daha yüksek oluşu, örnekleme bölgesine ulaşan partiküllerin tekrar atmosfere havalanamaması ve dolayısı ile meydana gelen kaybın daha az olması SYÖ kullanılarak ölçülen çökme hız değerlerinin İKÇÖ ile belirlenen hız değerlerine göre daha yüksek olmasını sağlamaktadır. PAH türlerinin İKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.68'de gösterilmektedir.

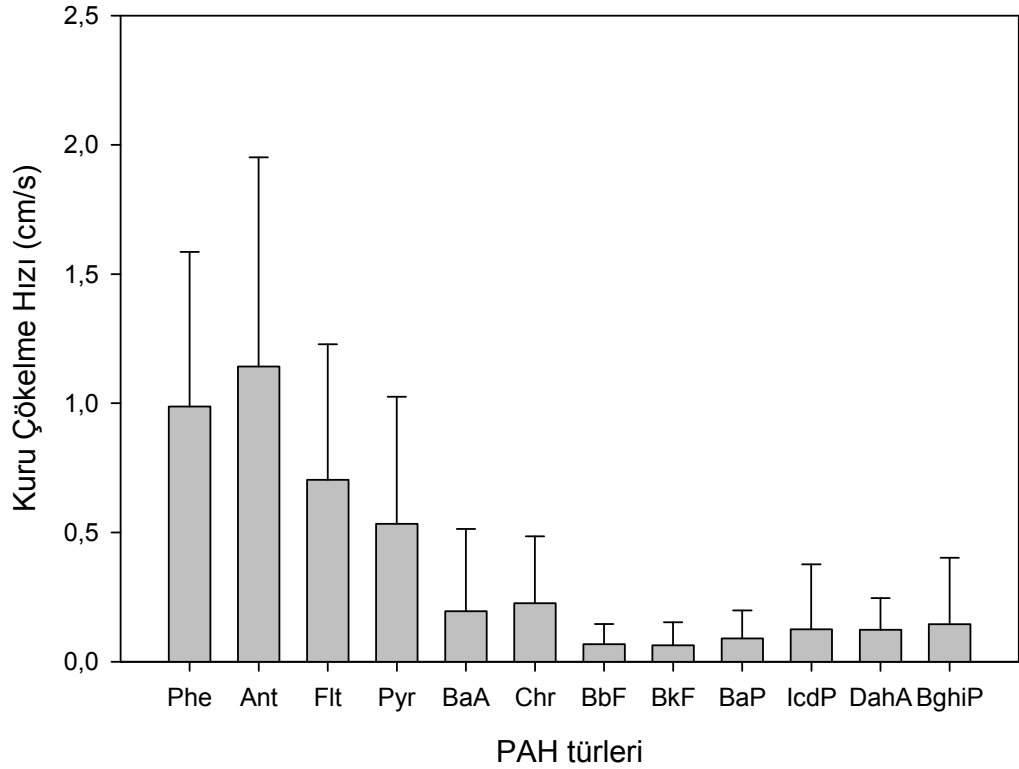


Şekil 4.68. İKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri

Elde edilen hız değerleri incelendiğinde düşük moleküler ağırlıklı türlerden Phe, Ant, Flt, Pyr, yüksek moleküler ağırlıklı türlerden ise BaA, Chr ve BaP türlerine ait kuru çökme hız değerlerinin diğer türlere göre nispeten daha fazla olduğu belirlenmiştir. SYÖ kullanılarak tespit edilen kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı göz önünde bulundurulduğunda kuru çökme hızı en yüksek olan PAH türleri Phe, Ant, Flt ve Pyr'dir. Benzer şekilde SYÖ ile belirlenen KTK değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı incelendiğinde toplanan örneklerde en yüksek KTK değerine sahip PAH türleri BbF, DahA, BkF, BaP ve IcdP'dir. SYÖ kullanılarak belirlenen kuru çökme hızı ve KTK değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı ile IKÇÖ kullanılarak belirlenen kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı büyük ölçüde birbiriyle benzerlik göstermektedir.

4.2.2.2. Kuru Çökme Hızları

Kuru çökme hız değerleri SYÖ ile ölçülen partikül faz kuru çökme akı değerlerinin, YHHÖ ile ölçülen partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile hesaplanmıştır. Benzer şekilde KTK hesaplanırken SYÖ ile ölçülen çözünmüş faz kuru çökme akı değerleri YHHÖ ile ölçülen gaz faz konsantrasyon değerlerine bölünmüştür. YS örnekleme bölgesinde ölçülen ortalama kuru çökme hız değeri $2,26 \pm 0,94$ cm/s'dir. Kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre değişimi incelendiğinde en yüksek çökme hızı Ant ($1,14 \pm 0,80$ cm/s) türü için hesaplanırken en düşük çökme hızı ise BkF ($0,062 \pm 0,089$ cm/s) türü için hesaplanmıştır. PAH türlerine göre elde edilen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.69'da gösterilmektedir.



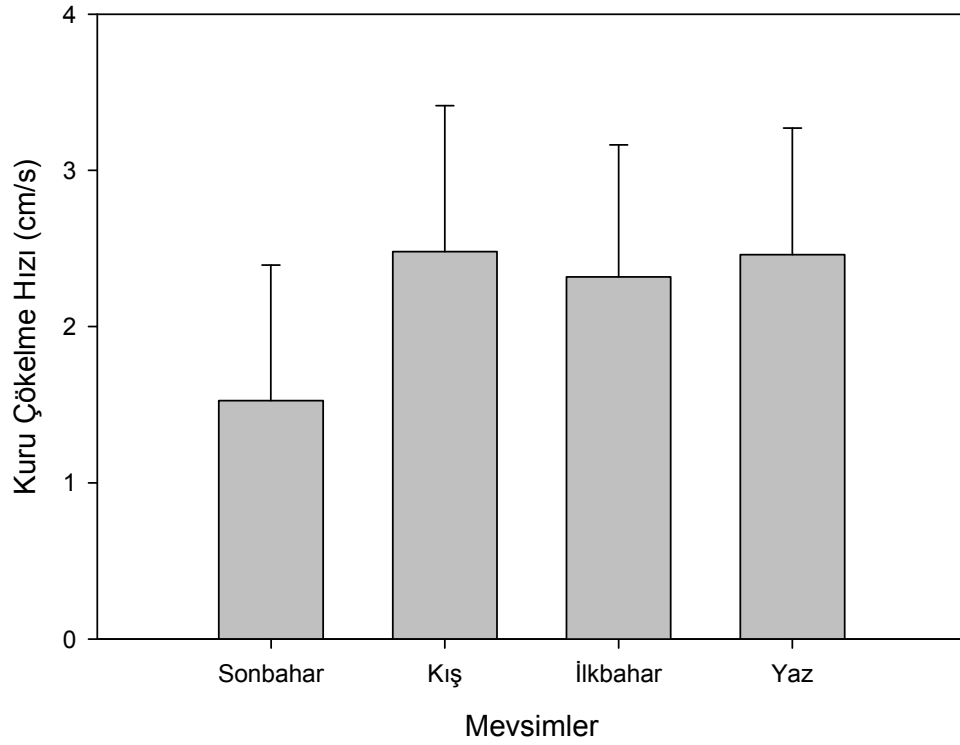
Şekil 4.69. PAH türlerine ait kuru çökme hız değerleri

Kuru çökme hız değerleri incelendiğinde Ant, Phe, Flt ve Pyr türlerinin diğer PAH türlerine oranla daha yüksek hız değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Moleküler ağırlığı yüksek olan BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP gibi PAH türlerinin kuru çökme hızları diğer türlere oranla oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

SYÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri ile mukayese edilmiştir. YS örnekleme bölgesinde SYÖ ile belirlenen ortalama kuru çökme hız değeri $2,26 \pm 0,94$ cm/s olup aynı bölgede IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değeri $1,54 \pm 0,94$ cm/s'dir. SYÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip PAH türleri Ant, Phe, Flt ve Pyr iken IKÇÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip olan PAH türleri Flt, Pyr, Phe, Ant, BaA ve Chr'dir. SYÖ ile toplanan örneklerde tespit edilen ortalama kuru çökme hız değeri, IKÇÖ ile alınan örneklerde tespit edilen hız değerine göre daha fazladır.

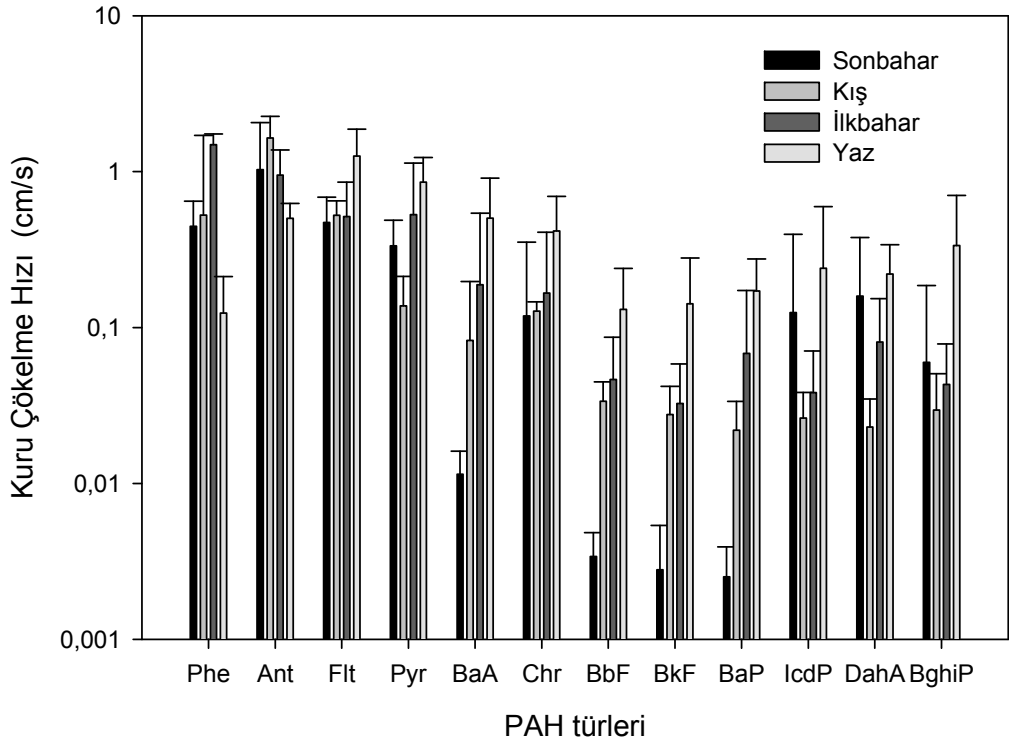
Kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel olarak değişim incelendiğinde en yüksek kuru çökme hız değerlerinin kışın, en düşük kuru çökme hız değerlerinin ise sonbahar mevsiminde elde edildiği görülmektedir. Kuru çökme hız değerleri çoktan

aza doğru kış>yaz>ilkbahar>sonbahar şeklinde sıralanmaktadır. Elde edilen kuru çökme hız değerleri PAH'ların konsantrasyon ve kuru çökme akı değerlerinin mevsimsel değişimine bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Kış mevsiminde yakma olayının etkisi ile nispeten daha büyük çaptaki partiküller çöklerken, bahar aylarında yağışlara paralel olarak kaba partiküller yıkanmakta ve daha düşük çaptaki partiküller çökelmektedir. Yaz mevsiminde ise yağışın az olmasına bağlı olarak daha büyük çaptaki partiküller çökelmektedir. Örnekleme bölgesinin karakteristiği ve meteorolojik faktörlerde elde edilen sonuçların farklı olmasına yol açmaktadır. PAH'ların kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.70'te gösterilmektedir.



Şekil 4.70. Kuru çökme hızlarının mevsimsel değişimi

Kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel olarak değişimi ise Şekil 4.71'de gösterilmektedir.



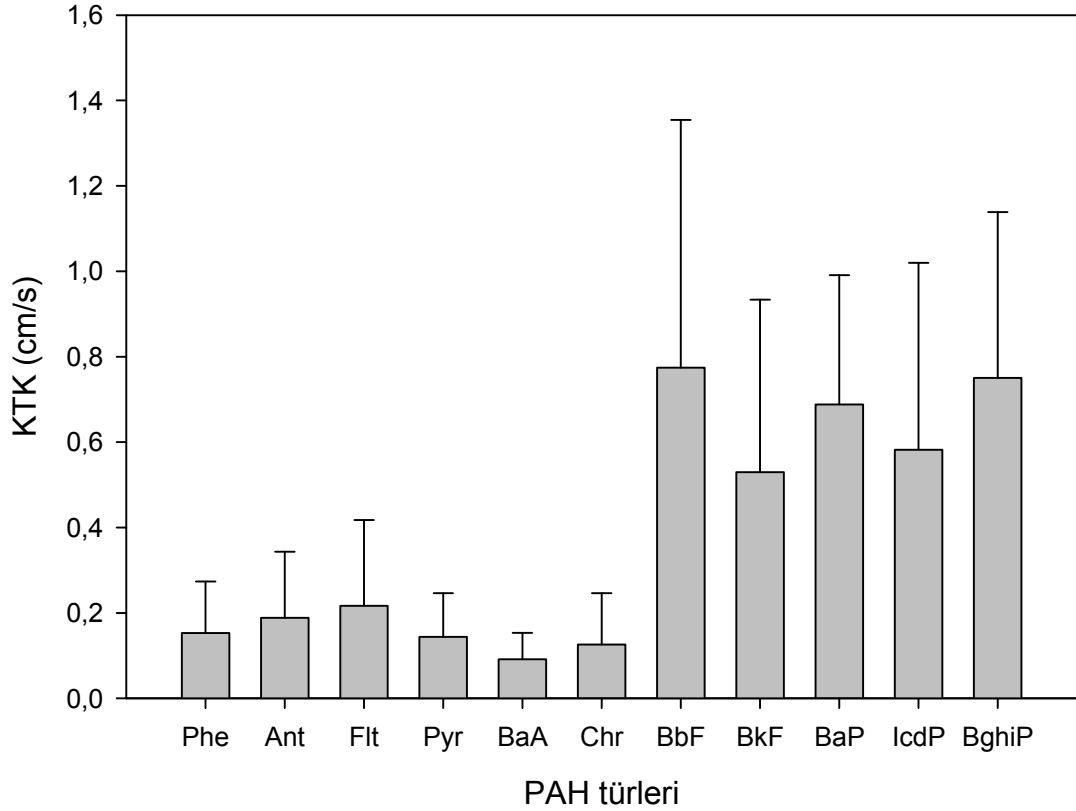
Şekil 4.71. PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi

PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin değişimi incelendiğinde Phe, Ant, Flt ve Pyr türlerinin toplanan örneklerde diğer türlere oranla daha baskın olduğu tespit edilmiştir. Ancak, herhangi bir trend gözlenememiştir. Türler tek başlarına incelendiğinde her bir PAH türünün kuru çökme hız değerinin mevsimlere göre farklılık gösterdiği görülmektedir. Örneğin Phe türü için en yüksek çökme hız değerleri ilkbahar mevsiminde elde edilirken, Ant için en yüksek çökme hızı kış mevsiminde, Flt içinse en yüksek kuru çökme hız değeri yaz mevsiminde tespit edilmiştir. Konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre değişmesi, türler arasındaki akı farklılıkları elde edilen sonuçların değişmesinde önemli rol oynamaktadır.

4.2.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)

YS örnekleme bölgesinden toplanan örneklerde çözülmüş faz için hesaplanan ortalama KTK değeri $1,53 \pm 1,20$ cm/s'dir. Çözülmüş fazda en yüksek KTK değeri BbF ($0,77 \pm 0,58$ cm/s) türü için hesaplanırken, en düşük KTK değeri ise Chr ($0,12 \pm 0,12$

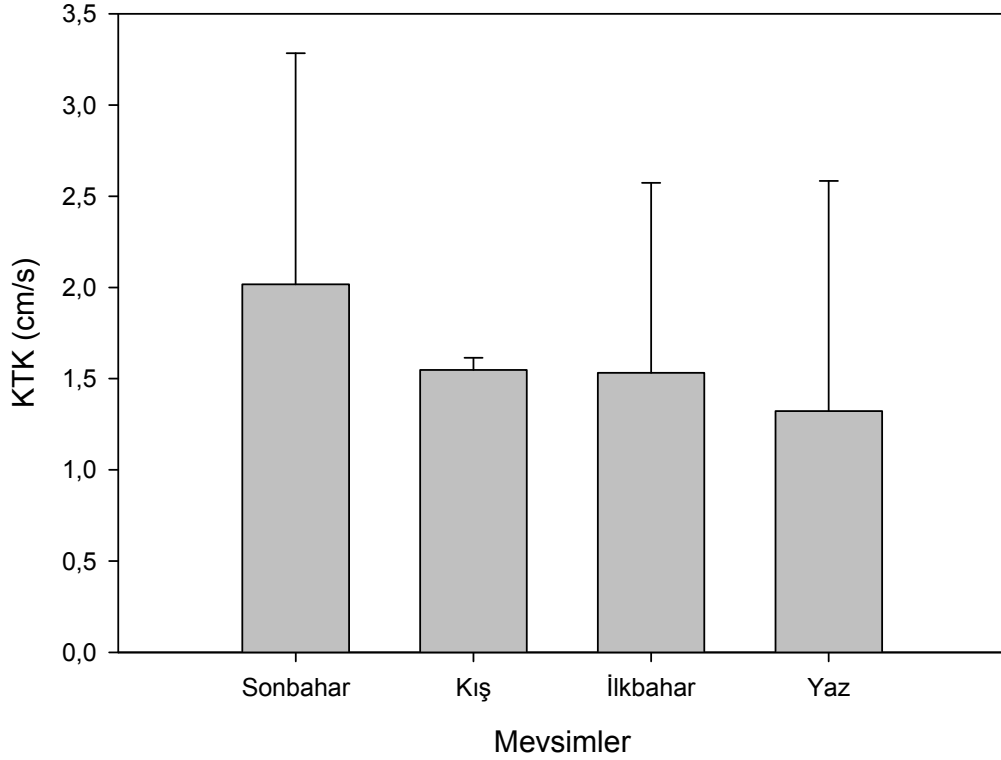
cm/s) türü için hesaplanmıştır. KTK değerlerinin PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.72'de gösterilmektedir.



Şekil 4.72. PAH türleri için ölçülen ortalama KTK değerleri

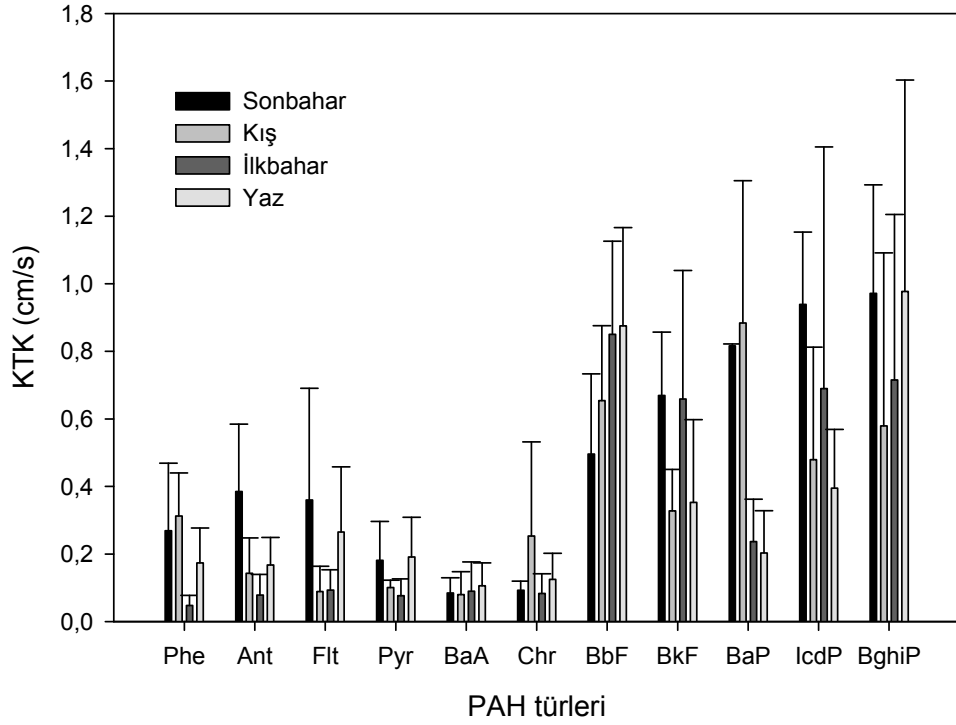
Şekil 4.72'den de görüleceği üzere, BbF, BkF, BaP, IcdP ve BghiP türleri en yüksek KTK'ya sahip PAH türleridir. Phe, Ant, Flt, Pyr BaA ve Chr türlerinin KTK'ları moleküler ağırlığı daha fazla olan PAH türlerinin KTK değerlerine göre daha düşüktür. BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP türlerinin çözünmüş faz akı değerleri ile gaz faz konsantrasyon değerlerinin diğer türlere göre daha düşüktür. SYÖ ile belirlenen ortalama KTK değerleri ($1,53 \pm 1,20$ cm/s) IKÇÖ ile belirlenen ortalama kuru çökelme hız değerleri ($1,54 \pm 0,97$ cm/s) ile karşılaştırıldığında elde edilen hız değerlerinin hemen hemen birbiri ile aynı olduğu görülmektedir. Meteorolojik faktörler ve atmosferik partikül madde konsantrasyonu gibi farklı parametreler elde edilen sonuçları etkilemektedir.

YS örnekleme bölgesi için hesaplanan KTK değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.73'te gösterilmektedir.



Şekil 4.73. KTK değerlerinin mevsimsel değişimi

Çözünmüş faz PAH bileşikleri için hesaplanan KTK değerlerinin mevsimsel bazda değişimi incelendiğinde en yüksek KTK değerleri sonbahar mevsiminde elde edilirken en düşük KTK değerleri ise yaz mevsiminde elde edilmiştir. KTK değerleri sırasıyla sonbahar>kış>ilkbahar>yaz şeklinde çoktan aza doğru sıralanmaktadır. PAH bileşiklerinin gaz faz konsantrasyon ve çözünmüş faz akı değerlerinin mevsimsel değişimi elde edilen sonuçlara etki etmektedir. KTK değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi ise Şekil 4.74'te gösterilmektedir.



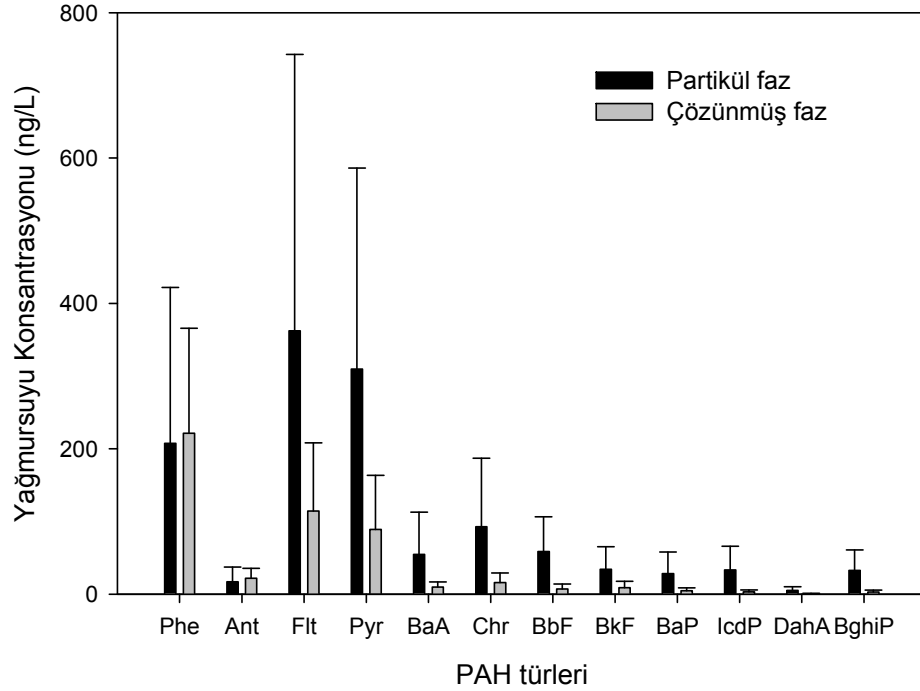
Şekil 4.74. PAH türlerine göre KTK değerlerinin mevsimsel değişimi

KTK değerlerinin türlere göre dağılımı incelendiğinde en yüksek KTK değerine sahip PAH türü BghiP olarak belirlenmiştir. En düşük KTK değerleri ise BaA türü için elde edilmiştir. DahA türüne ait değerler toplanan örneklerde hesaplanamamıştır. BbF için en yüksek KTK değerleri yaz ve ilkbahar mevsimlerinde hesaplanırken, IcdP için en yüksek değerler sonbahar ve ilkbahar mevsiminde tespit edilmiştir. Görülmektedir ki farklı PAH türleri farklı sezonlarda en yüksek KTK değerlerine sahip olabilmektedir. Moleküler ağırlığı yüksek olan PAH türlerinin baskın karakterde olması taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir (Li ve ark. 1996, Duran ve ark. 2001). PAH türlerinin mevsimsel konsantrasyon ve akı değişimlerine bağlı olarak elde edilen KTK değerleri de değişim gösterebilmektedir.

4.2.3. PAH'ların Islak Çökmesi

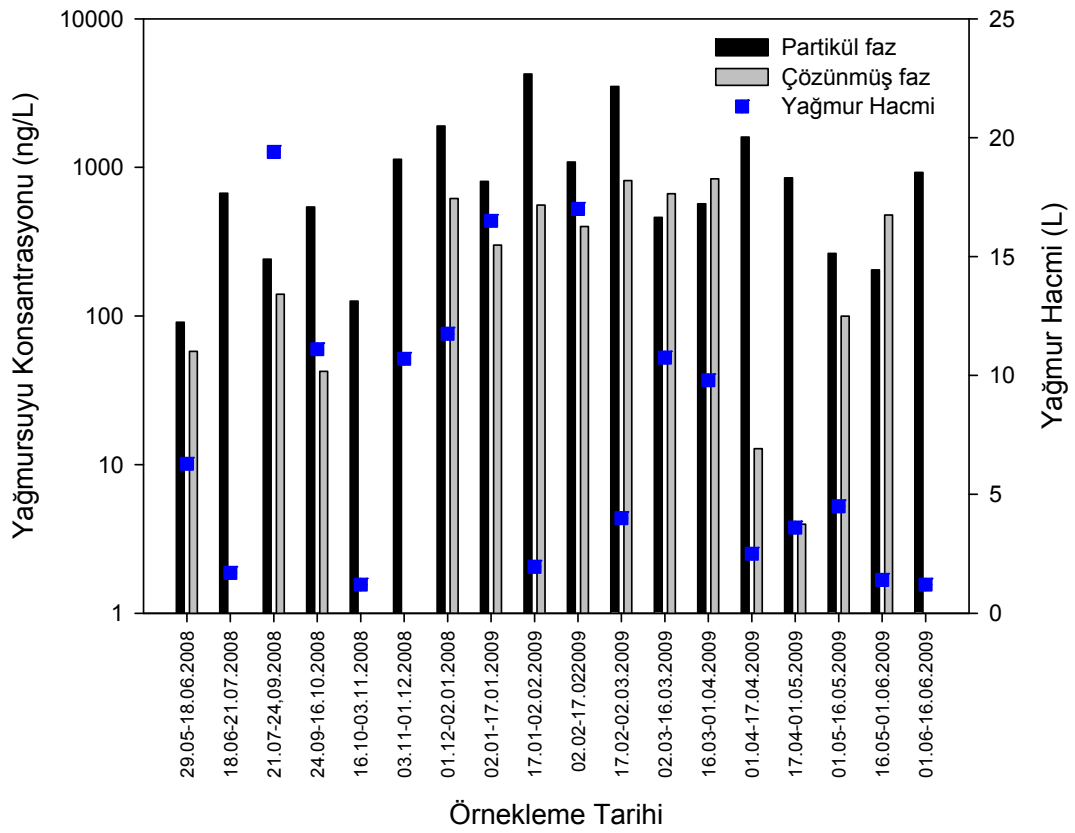
4.2.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları

Bir yıl süren örnekleme periyodu boyunca İKÇÖ ile YS örnekleme bölgesinden 18 adet yağmursuyu örneği toplanmıştır. Örnekler 2 haftada bir olacak şekilde toplanmıştır. YS örnekleme bölgesinden toplanan yağmursuyu örnekleri içerisinde tespit edilen toplam (partikül+çözünmüş) PAH konsantrasyonu 1347 ± 1308 ng/L'dir. PAH bileşiklerinin partikül faz konsantrasyonu 1068 ± 1140 ng/L, çözünmüş faz konsantrasyonu ise 359 ± 305 ng/L olarak belirlenmiştir. Yağmursuyu örneklerinin partikül faz konsantrasyon değerleri çözünmüş faz konsantrasyon değerlerine oranla yaklaşık 3 kat daha fazladır. Gaz fazda özellikle sonbahar ve yaz aylarında toplanan örneklerde tespit edilen yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin LOD değerlerinden düşük olması ve reçine örneklerindeki geri kazanım verimlerinin partikül faza oranla daha düşük olması sebebiyle çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri partikül faza oranla daha düşük olarak tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları Şekil 4.75'de gösterilmektedir.



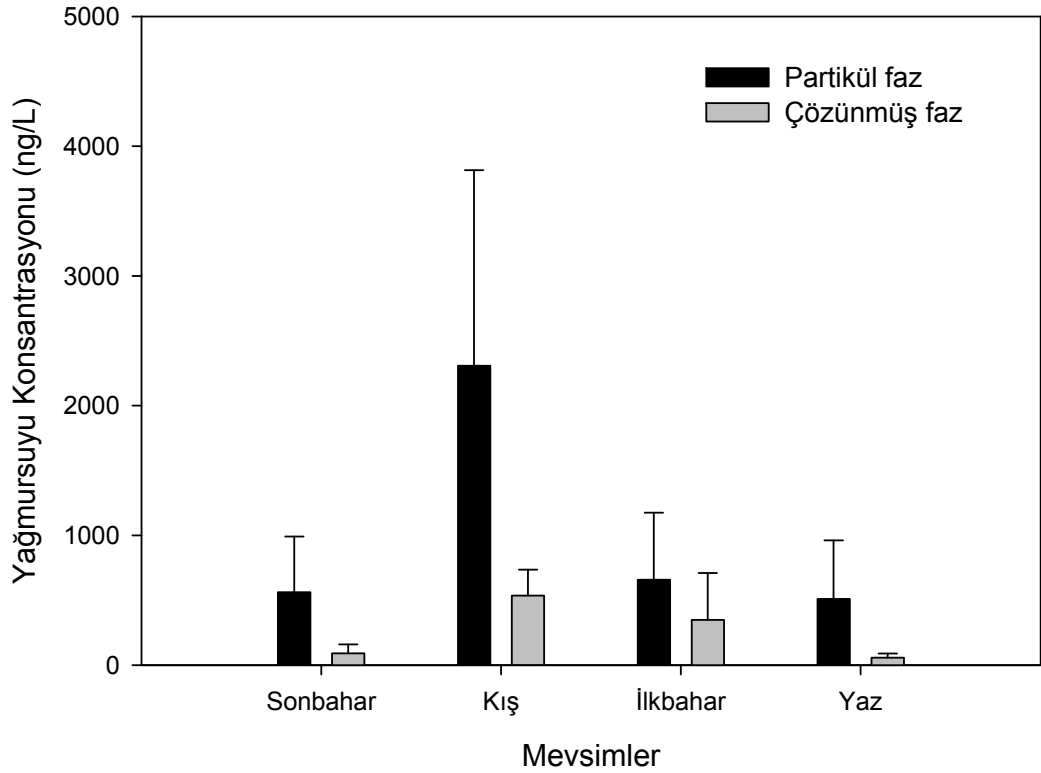
Şekil 4.75. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları

Partikül ve gaz fazda en çok bulunan PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin yağmursuyu konsantrasyonları, daha hafif olan PAH türlere nazaran her iki fazda da daha azdır. Her iki fazda en düşük konsantrasyon değerine sahip PAH türü DahA'dır. Kış ve ilkbahar aylarında toplanan örneklerdeki PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin diğer örnekleme zamanlarına göre daha yüksek olmasından dolayı PAH türlerine ait standart sapma değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.76'da gösterilmektedir.



Şekil 4.76. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

YS örnekleme noktasından toplanan örneklerdeki PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.77'de gösterilmektedir.



Şekil 4.77. PAH'ların partikül ve çözülmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Yağmursuyu konsantrasyonlarının partikül ve çözülmüş faz dağılımları incelendiğinde PAH'lar için en yüksek yağmursuyu konsantrasyon değerleri partikül ve çözülmüş faz için kış mevsiminde edilmiştir. Yağmursuyu konsantrasyon değerleri her iki fazda mevsimsel olarak çoktan aza doğru kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış, ilkbahar ve sonbaharda meydana gelen yağışlar ile atmosferdeki kirleticiler yeryüzüne inmektedirler. Dolayısı ile bu sezonlarda elde edilen yağmursuyu konsantrasyon değerleri nispeten yağışsız geçen yaz mevsimine göre daha fazla olarak tespit edilmiştir. Kış mevsiminde yağmurun yanı sıra kar yağışının da meydana gelmesi ve kar tanelerinin yağmur damllarına nazaran partiküler formdaki kirleticileri bağlama kapasitesinin daha fazla olması sebebiyle partikül fazda daha yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir (Lei ve Wania 2004). İlkbahar mevsiminde örneklerde tespit edilen partikül ve çözülmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri sonbahar ve yaz mevsiminde örneklerde tespit edilen konsantrasyon değerlerinden daha yüksektir.

Sonbahar mevsiminde, ilkbahar ve yaz mevsimine oranla daha fazla yağmursuyu örneklenmiştir. Elde edilen analiz sonuçları kirleticilerin yağmursuyu ile birlikte atmosferden yıkandığını göstermektedir. Kış mevsiminde yanma faaliyetlerine bağlı olarak kirleticiler partikül fazda daha fazla bulunmaktadır. Sonbahar ve kış aylarındaki yağışlarla atmosferdeki kirleticilerin yağmursuyu ile yıkanması ve kirleticilerin yağmursuyu içerisinde çözünmesi ile konsantrasyon değerlerinin artış gösterdiği düşünülmektedir. Ayrıca, yağış miktarı, yağış şekli (yağmur, kar vb.) ve havanın kararlılığı gibi meteorolojik etkenler de elde edilen sonuçlara üzerinde önemli rol oynamaktadır. YS örnekleme bölgesinde PAH'ların atmosferik konsantrasyon (partikül ve gaz faz) değerleri ile yağmursuyu konsantrasyon değerleri (partikül ve çözünmüş faz) arasındaki istatistiksel ilişki incelenmiştir. Partikül fazda dış ortam konsantrasyonları ile yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmiştir ($r^2=0,72$, $p<0,05$). Elde edilen istatistiksel sonuçlar kirleticilerin birlikte artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Gaz faz dış ortam konsantrasyon değerleri ile çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmiştir ($r^2=0,72$, $p<0,05$). Elde edilen sonuçlar her iki değişkenin birlikte artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Atmosferik konsantrasyon değerlerinde gaz faz konsantrasyon değerleri partikül faza göre daha baskın iken, PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon değerlerinde partikül faz gaz faza oranla daha yüksek olarak bulunmuştur. Farklı araştırmacılar tarafından YS örnekleme bölgesine benzer bölgelerde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen yağmursuyu konsantrasyon değerleri Çizelge 4.10'da gösterilmektedir.

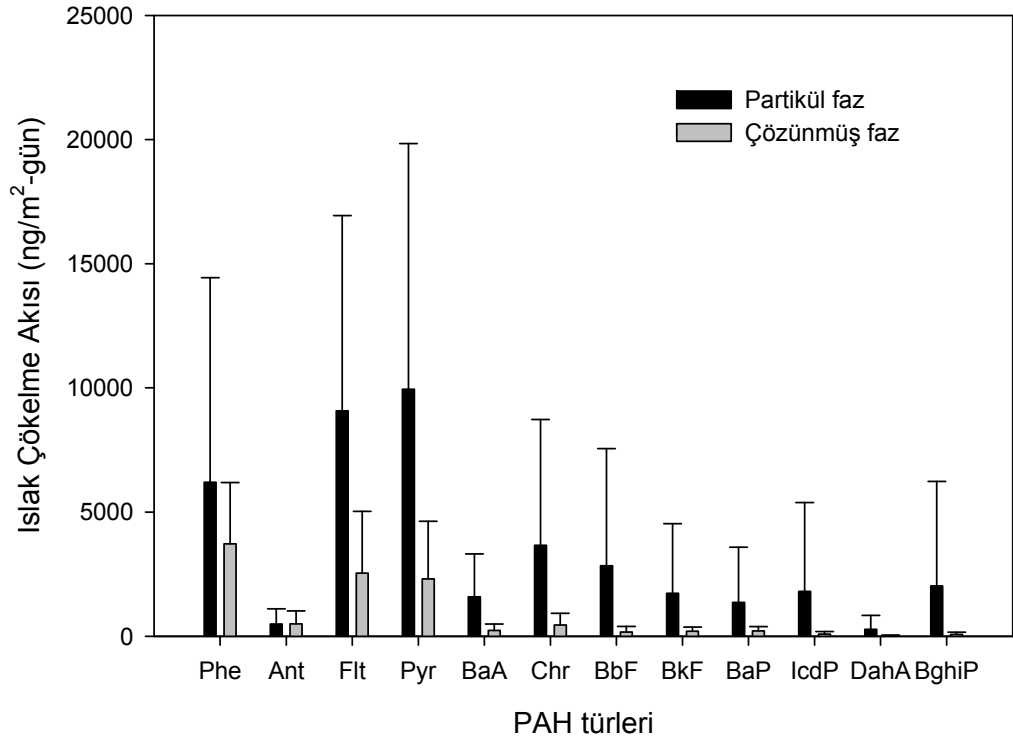
Çizelge 4.10. PAH'ların kentsel örnekleme bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları (ng/L)

Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu		Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	Kaynak		
Rouen, Fransa (Kentsel)	Mart 2001 Mart 2002	Toplam	Maks	132	12.6	284	228	116	233	178	88.3	134	110	5.54	115	Motelay-Massei ve ark., 2007	
			Min	0,01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND		ND
			Ort	12.7	0.60	14.2	12.1	4.61	11.0	7.10	3.62	5.04	4.32	0.11	1.22		
Strazburg, Fransa (Kentsel)	Ocak 2002 Haziran 2003	Toplam	Maks	2615.60	21.60	123.10	128.60	233.50	237.90	9.20	546.40	205.90	141.80	89.20	218.90	Delhomme ve ark. 2008	
			Min	680.60	0.80	29.90	4.90	40.00	119.60	0.50	21.10	21.70	35.30	15.10	17.10		
			Ort	1596.45	10.26	76.50	33.45	119.19	176.88	3.70	128.81	81.99	99.35	62.78	109.45		
Ankara, Türkiye (Kentsel)	Aralık 2000 Haziran 2002	Çözünmüş	Ort	112	75	71	60	23	46	65*	67	31	5.9	26	Gaga ve ark. 2009		
		Partikül	Ort	130	9.9	91	59	26	58	122*	36	53	9.2	41			
		Maks	626,6	70,75	1266,99	1063,39	234,80	394,161	165,44	101,45	128,36	133,46	19,52	117,89			
YS, Bursa Türkiye (Kentsel)	Eylül 2008 Haziran 2009	Partikül	Min	16,59	0,78	45,46	51,28	5,73	14,00	13,36	1,69	7,76	5,14	0,53	6,63	Bu çalışma	
			Ort	207,49	17,10	362,36	30,963	54,51	92,69	58,57	34,15	29,09	33,41	5,11	32,66		
			Maks	388,67	50,08	252,68	205,53	23,58	45,82	23,51	25,10	12,93	10,07	1,65	9,90		
		Çözünmüş	Min	18,00	2,34	13,32	7,45	1,28	2,31	0,81	1,50	1,50	0,80	0,16	0,24		
		Ort	221,42	21,70	114,38	89,00	9,67	15,88	7,04	8,92	4,61	2,96	0,56	2,75			

4.2.3.2. Akı Seviyeleri

PAH bileşiklerinin ıslak çökme akı değerleri hesaplanırken her bir örnek için belirlenen PAH kütle değerleri, örnekleyici yüzey alanı ve örnekleme süresine bölünmüştür. Hesaplamalar IKÇÖ ile tespit edilen örnekleme süreleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

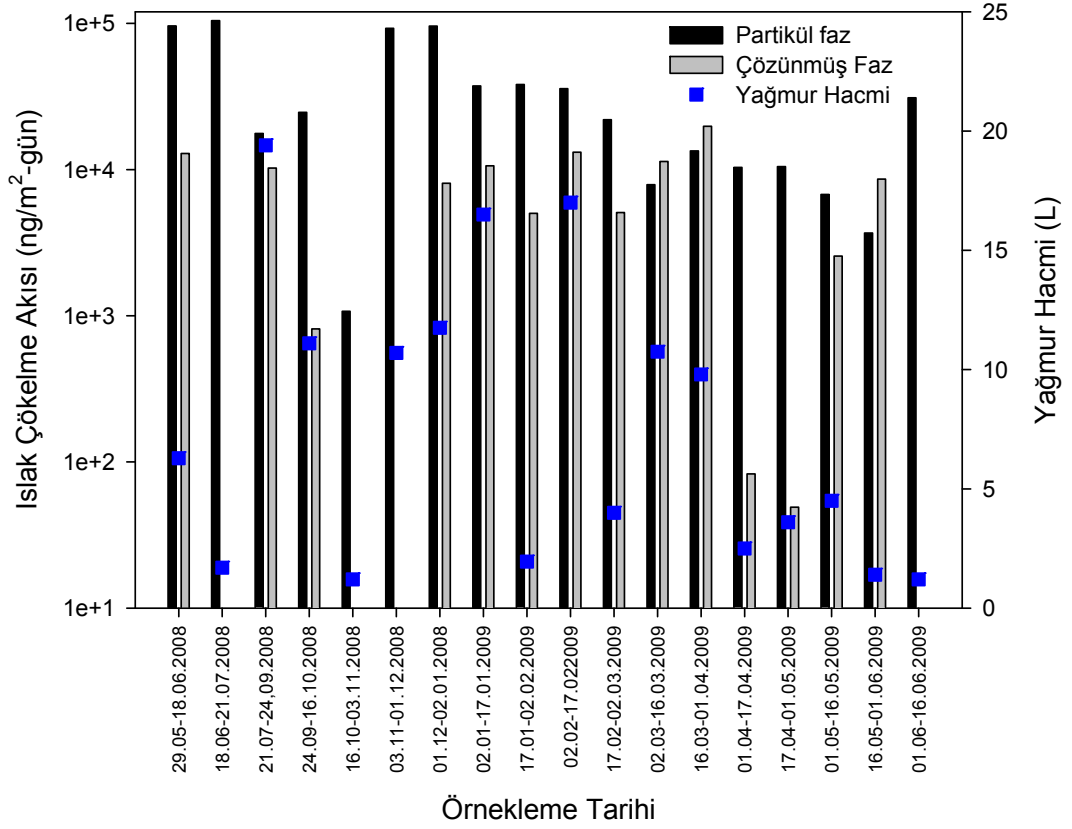
YS örnekleme noktasından toplanan örneklerde tespit edilen ortalama toplam (partikül+çözünmüş) ıslak çökme akısı 41360 ± 34575 ng/m²-gün'dür. Islak çökme akısı partikül faz için 36062 ± 35566 ng/m²-gün, gaz faz içinse 7735 ± 5738 ng/m²-gün olarak hesaplanmıştır. Partikül faz ıslak çökme akısı çözünmüş faz ıslak çökme akısından oldukça fazla olup iki fazdaki akı değerleri arasında 5 kata yakın bir fark bulunduğu tespit edilmiştir. Akı değerlerine benzer şekilde, PAH bileşiklerinin yağmur suyu konsantrasyon değerlerinde de partikül faz konsantrasyon değerleri çözünmüş faza oranla daha yüksektir. Yağış süresi ve miktarının, PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri üzerine olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiş olup ancak değişkenler arasında istatistiksel manada bir ilişki tespit edilememiştir ($p > 0,05$). PAH bileşiklerine ait partikül ve çözünmüş faz ıslak çökme akı değerleri Şekil 4.78'de gösterilmektedir.



Şekil 4.78. PAH bileşiklerinin ıslak çökeltme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları

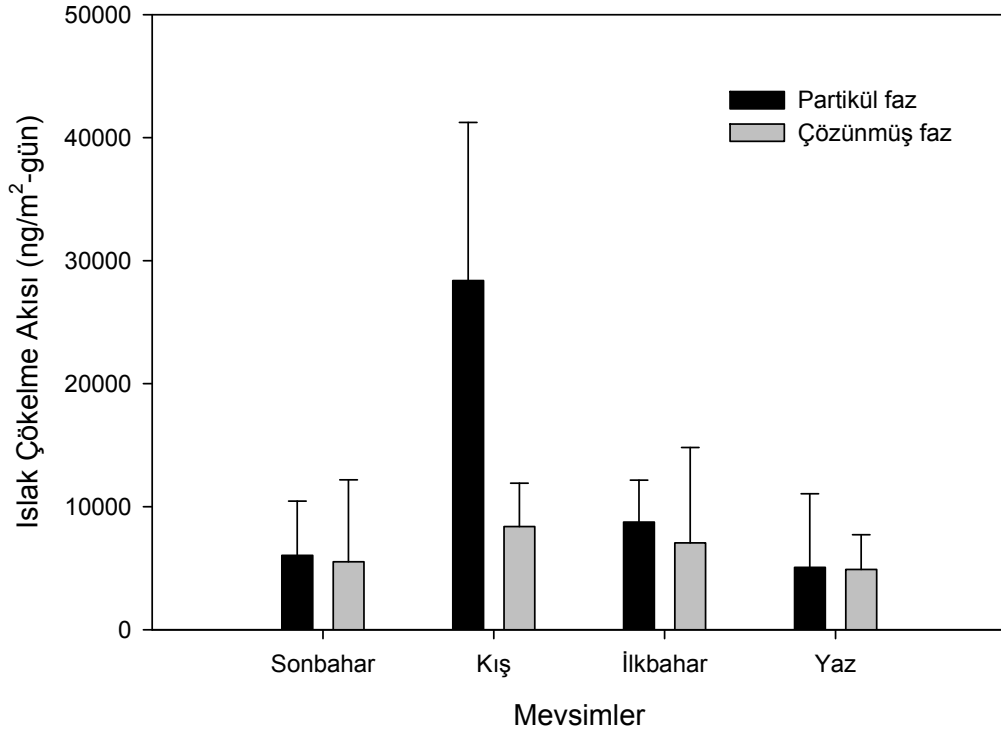
Şekil 4.78'den de görüleceği üzere partikül faz ıslak çökeltme akı değerleri çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerine göre daha yüksek olup her iki fazda Phe, Flt ve Pyr türleri en sık rastlanılan PAH türleri olarak tespit edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan 5 ve daha fazla halkalı PAH türlerinin akı değerleri 2 ve 3 halkalı PAH türlerinin akı değerlerine oranla daha düşüktür. Moleküler ağırlığı fazla olan türlerde ise partikül faz ıslak çökeltme akısı çözünmüş faza oranla daha baskındır. Düşük moleküler ağırlığına sahip PAH bileşikleri haricindekiler düşük uçuculuk özelliği göstermekte ve suda çok az çözünmektedirler. PAH bileşiklerinin moleküler ağırlıkları arttıkça, sudaki çözünürlükleri daha da düşmektedir (Arı 2008). Her bir PAH türünün farklı reaktiviteye sahip olması sonucu aynı moleküler ağırlığına sahip olan türler arasında uçuculuk bakımından fark bulunmaktadır. Phe ve Ant türleri aynı moleküler ağırlığına sahip olup Ant'nin uçuculuğu Phe'ye göre daha fazladır (Taşdemir ve Esen 2007).

PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin örnekleme periyoduna göre değişimi Şekil 4.79'da gösterilmektedir.



Şekil 4.79. PAH bileşiklerinin partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

Örneklenme periyodu boyunca örneklenme noktalarından 4 mevsimi karakterize edecek şekilde örnek toplanmıştır. Bu bağlamda PAH bileşiklerine ait partikül faz ve çözülmüş faz akı değerlerinin mevsimsel değişimi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.80'te grafiksel olarak gösterilmektedir.

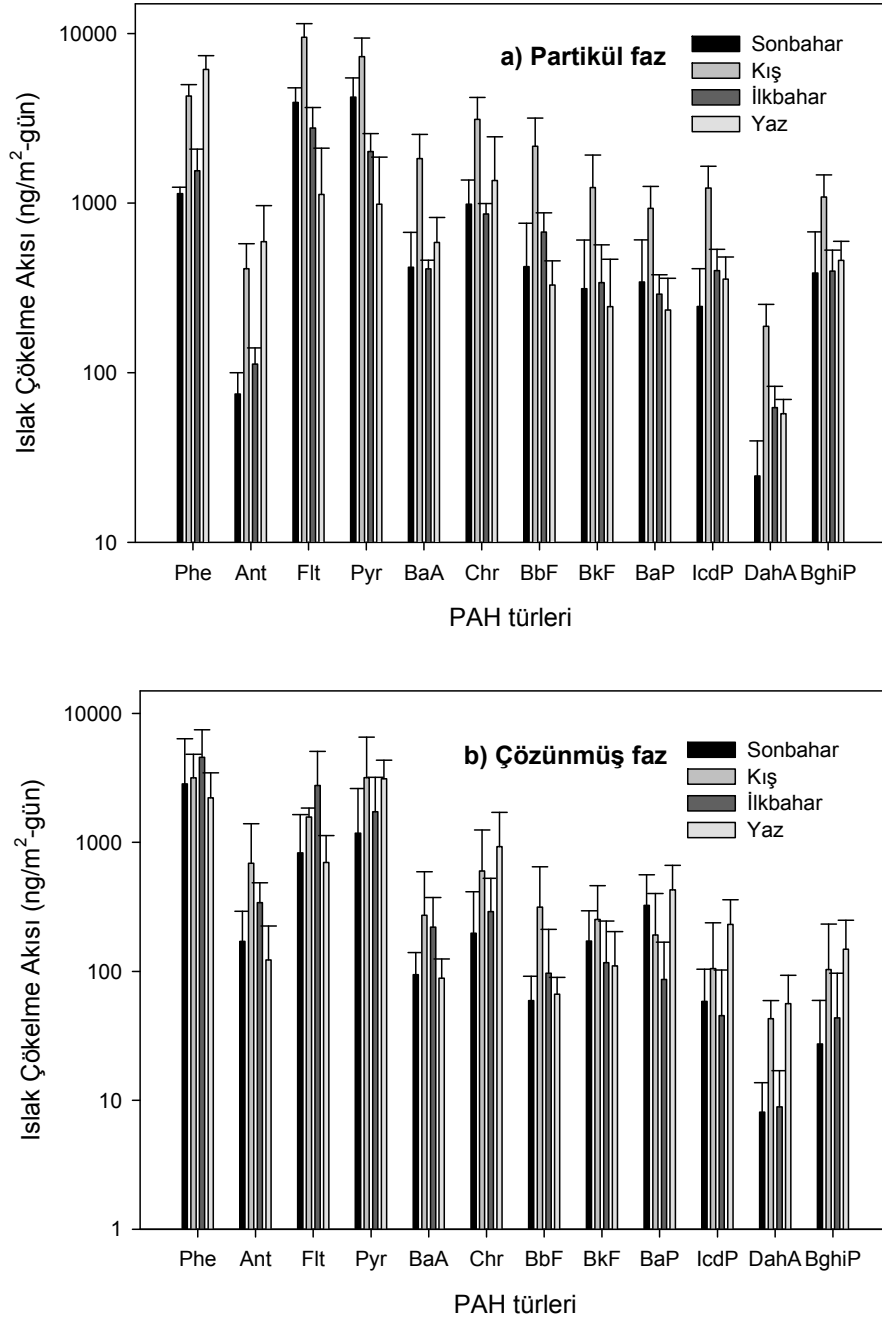


Şekil 4.80. YS örnekleme bölgesinde partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

Akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimine bakıldığında partikül ve çözünmüş fazda en yüksek akı değerlerinin kış mevsiminde elde edildiği görülmektedir. İlkbaharda meydana gelen yağışların oluşturduğu akı değerleri ikinci sırada yer alırken bu değerleri sonbahar mevsiminde ölçülen ıslak çökeltme akıları takip etmektedir. Her iki fazda en düşük ıslak çökeltme akı değerleri yaz mevsiminde ölçülmüştür. Partikül fazda ölçülen ıslak çökeltme akı değerlerinin çözünmüş faza oranla daha yüksek olup iki fazdaki akı değerleri arasında özellikle kış mevsiminde 3 kat'a yakın fark olduğu tespit edilmiştir.

Kış mevsiminde evsel ısınma faaliyetlerinin artması, yağışların artması, meydana gelen olumsuz hava şartları sonucunda hesaplanan akı değerleri artış göstermektedir. En düşük değerlerin elde edildiği yaz mevsiminde ise yerel kaynaklarda ve yağış olaylarında meydana gelen azalma sonucunda elde edilen akı değerleri de düşüş göstermektedir. Yaz mevsiminde, yağış süresi ve miktarı kış mevsimine oranla daha az olan kısa süreli sağnak yağışlar ile atmosferde bulunan kirleticiler yoğun bir şekilde yeryüzüne inebilmektedirler. Yağış süresinin ve miktarının etkisi göz önünde

bulundurulduğunda diğer mevsimlere göre daha yağışlı geçen kış ve ilkbahar mevsimlerinde tespit edilen akı değerleri diğer mevsimlere nazaran daha yüksektir. Ayrıca mevsimsel olarak meydana gelen meteorolojik değişikliklerin elde edilen sonuçlara önemli ölçüde etki ettiği düşünülmektedir. Partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı ise Şekil 4.81'de gösterilmektedir.

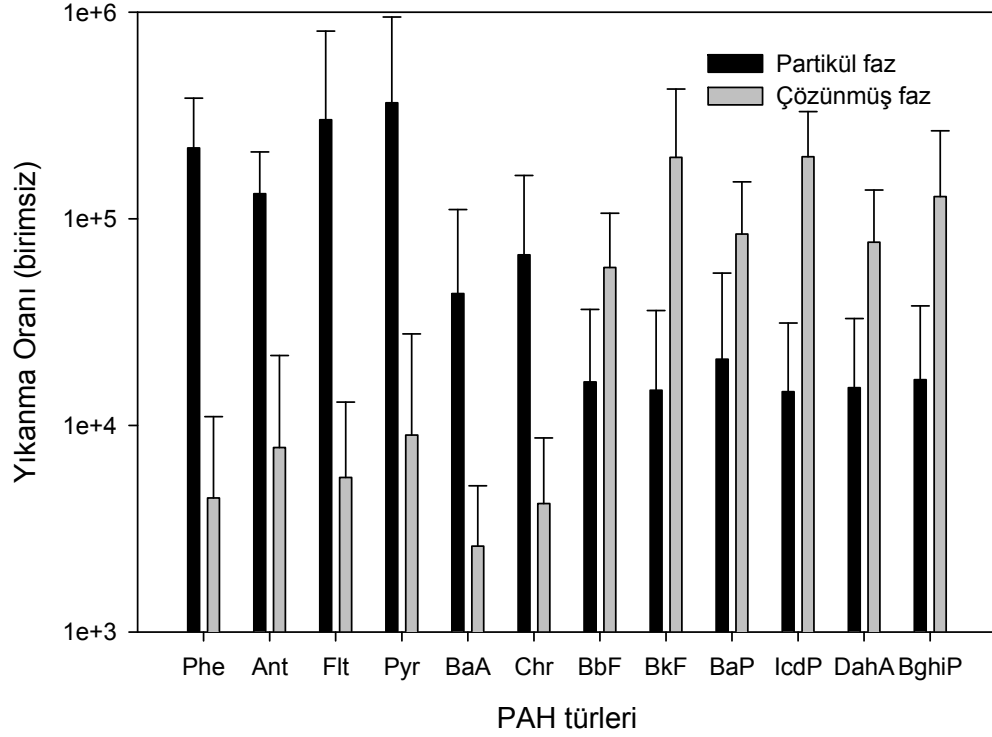


Şekil 4.81. Islak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözülmüş faz dağılımı

Şekil 4.81'den de görüleceği üzere PAH bileşikleri için en yüksek değerler kış mevsiminde alınan örneklerde tespit edilmiştir. Partikül fazda en yüksek ıslak çökme akı değerine sahip olan PAH türleri Flt, Pyr, Phe, Chr ve BbF türleridir. BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP türlerinin akı değerleri ise diğer türlere oranla daha düşük olarak tespit edilmiştir. En yüksek akı değerleri kış mevsiminde elde edilirken, en düşük akı değerleri yaz mevsiminde bulunmuştur. Çözünmüş fazda en yüksek akı değerleri Phe, Flt ve Pyr türleri için elde edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan türlerine ait ıslak çökme akı değerlerinin moleküler ağırlıkları düşük olan türlere göre da az olduğu tespit edilmiştir. Çözünmüş fazda en yüksek akı değerleri birçok PAH türü için ilkbahar ve kış mevsiminde elde edilirken, DahA türü için en yüksek akı değeri yaz mevsiminde tespit edilmiştir. DahA taşıt kökenli faaliyetler sonucunda meydana gelmekte olup yaz aylarında artan trafik yoğunluğu ile birlikte bu türe ait akı değerinde de artış meydana geldiği görülmektedir.

4.2.3.3. Yıkanma Oranları

PAH bileşiklerinin yıkanma oranlarının hesaplanmasıyla ilgili detaylı bilgiler bölüm 2.8.2'de verilmiştir. YS örnekleme bölgesinde PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama toplam (partikül+çözünmüş) yıkanma oranı $10,7 \times 10^5 \pm 10,3 \times 10^5$ olarak tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin partikül faz ortalama yıkanma oranı $9,49 \times 10^5 \pm 11,0 \times 10^5$ olarak belirlenirken, çözünmüş faz yıkanma oranı ise $4,05 \times 10^5 \pm 4,47 \times 10^5$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma kapsamında partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşikleri için elde edilen yıkanma değerleri literatür değerleri ile benzerlik göstermekte olup literatür değerlerinden az da olsa yüksektir (Sahu ve ark. 2004). Çalışma kapsamında gerçek yağmur zamanlarının kullanılmış olmasının elde edilen sonuçları etkilediği düşünülmektedir. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları Şekil 4.82'de gösterilmektedir.

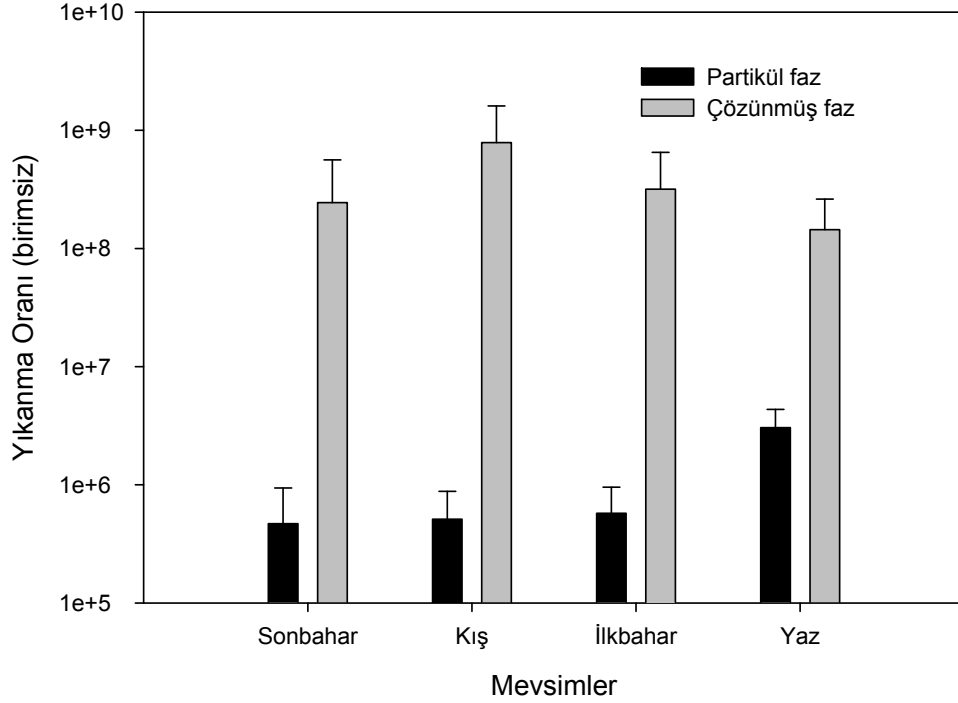


Şekil 4.82. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları

Yıkanma oranları grafiği incelendiğinde Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA ve Chr türleri için partikül faz yıkanma oranlarının çözünmüş faz yıkanma oranlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çözünmüş faz yıkanma oranları incelendiğinde moleküler ağırlığı fazla olan BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP gibi PAH türlerinin daha baskın karakterde olduğu tespit edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin partikül fazda daha yoğun olarak bulunması ve bu partiküllerin yağmur damlaları vasıtasıyla yıkanması, çözünmüş fazda 5 ve daha fazla halkalı PAH'ların en sık rastlanılan türler olmasına sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

Yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde çözünmüş faz yıkanma oranlarının partikül faz yıkanma oranlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çözünmüş fazda en yüksek yıkanma oranları kış mevsiminde elde edilirken, partikül faz için en yüksek yıkanma oranları yaz mevsiminde elde edilmiştir. Yaz mevsiminde meydana gelen yağışların ani olması süreklilik arz etmemesinden dolayı kısa sürede fazla miktarda partikül yeryüzüne inmektedir. Kış mevsiminde yağışlı dönemin fazla olmasından dolayı atmosferde sürekli bir yıkanma durumu olduğundan partikül faz

değerleri nispeten daha düşük olarak ölçülmüştür. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.83'te gösterilmektedir.



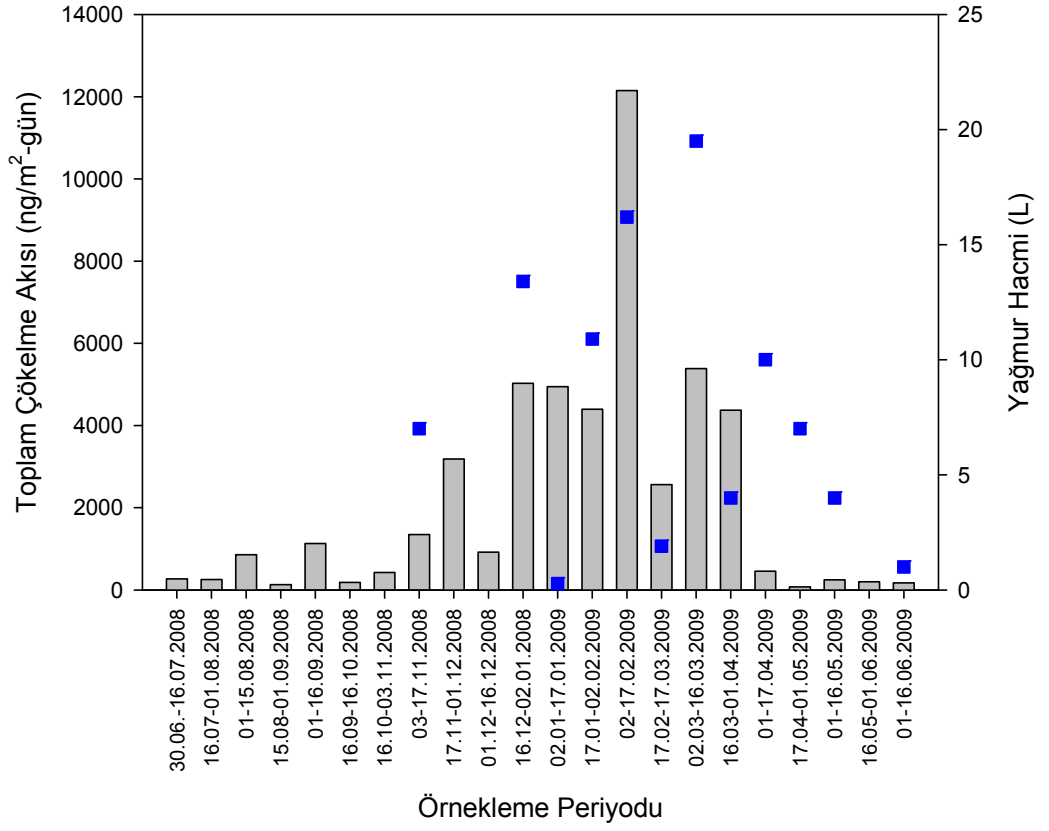
Şekil 4.83. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi

Yıkanma oranlarının mevsimsel değişimine bakıldığında partikül fazda en yüksek yıkanma oranı yaz mevsiminde elde edilirken ($304 \times 10^5 \pm 130 \times 10^5$), çözünmüş fazda en yüksek yıkanma oranı ise ilkbahar mevsiminde ($3172 \times 10^5 \pm 3336 \times 10^5$) elde edilmiştir. Yaz sezonunda toplanan örneklerdeki ortalama yağış miktarı 2,6 L olmasına rağmen bu yağışlarla birlikte örneklenen partikül madde miktarı fazla olduğundan partikül faz değerleri yaz sezonunda diğer sezonlara göre yüksektir. Çözünmüş fazda, kış mevsiminde örneklenen ortalama yağmursuyu hacmi 11,5 L olup, bu yağışlar çözünmüş faz örneklerinin yıkanma oranını arttırmaktadır. Çözünmüş fazda kış mevsiminden sonra en yüksek değerler yine kış mevsimi gibi bol yağışlı geçen ilkbahar mevsiminde elde edilmiştir. Yağış miktarı ile partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları arasında ilişki olup olmadığı istatistiksel olarak incelenmiş olup, bu değişkenler arasında kayda değer bir ilişki tespit edilememiştir ($p > 0,05$).

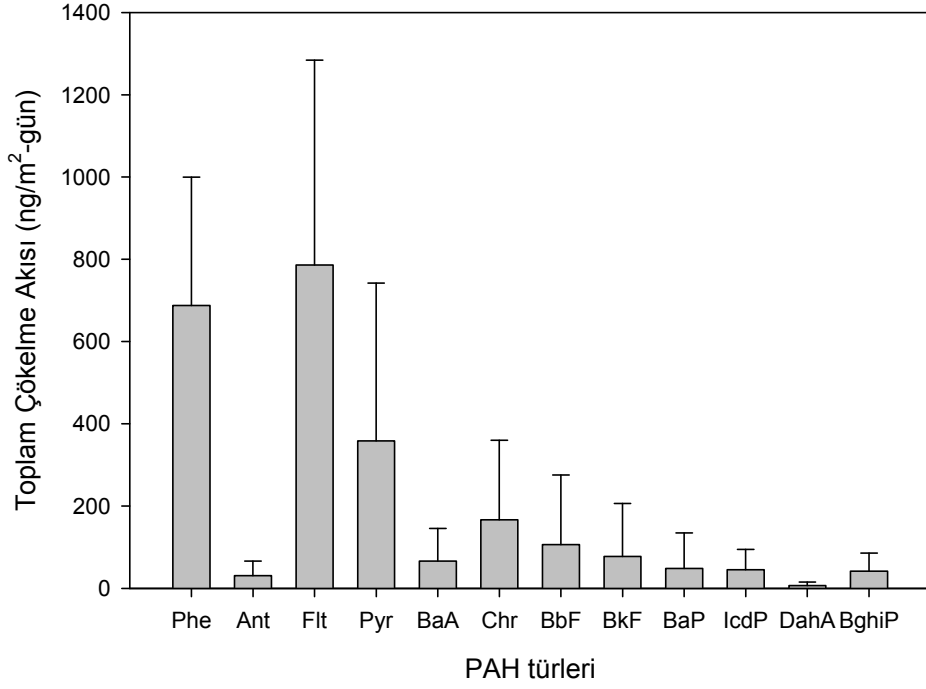
4.2.4. PAH'ların Toplam Çökmesi

4.2.4.1. Akı Seviyeleri

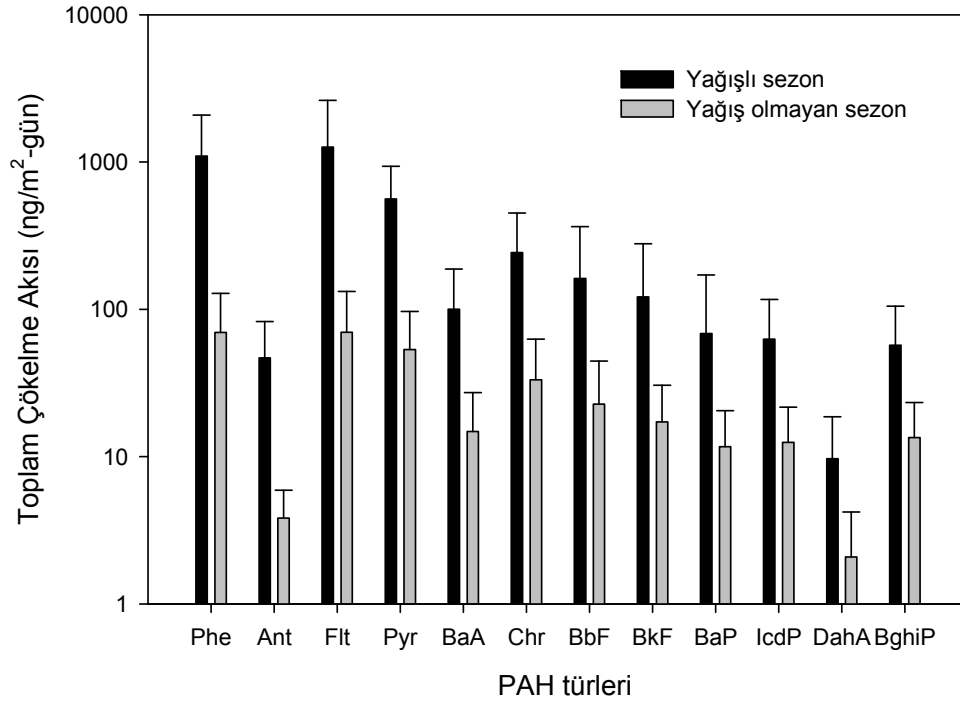
UÜK örnekleme bölgesinde olduğu gibi YS örnekleme bölgesinde de PAH bileşiklerinin toplam çökme (kuru+ıslak) akıları TÇÖ kullanılarak belirlenmiştir. TÇÖ kullanılarak tespit edilen toplam çökme akı değerleri 71,14 ile 12149,1 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama 2213±2921 ng/m²-gün'dür. Yağışın olduğu dönemlerde toplanan toplam çökme akı örneklerindeki PAH bileşiklerinin ortalama akı değeri 3295±3207 ng/m²-gün'dür. Yağışın olmadığı dönemlerde toplanan örneklerdeki toplam çökme akı değeri ise ortalama 319±234 ng/m²-gün olarak hesaplanmıştır. Yağışlı periyot toplam çökme akı değerleri ile yağışın olmadığı periyotta elde edilen toplam çökme akı değerleri arasında 10 kata yakın bir fark olduğu tespit edilmiştir. Toplam çökme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.84'te, akı değerlerinin PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.85'te, yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlardaki toplam çökme akı değerleri ise Şekil 4.86'da gösterilmektedir.



Şekil 4.84. Toplam çökeltme akılarının zamana bağlı değişimi



Şekil 4.85. Toplam çökeltme akılarının PAH türlerine göre değişimi



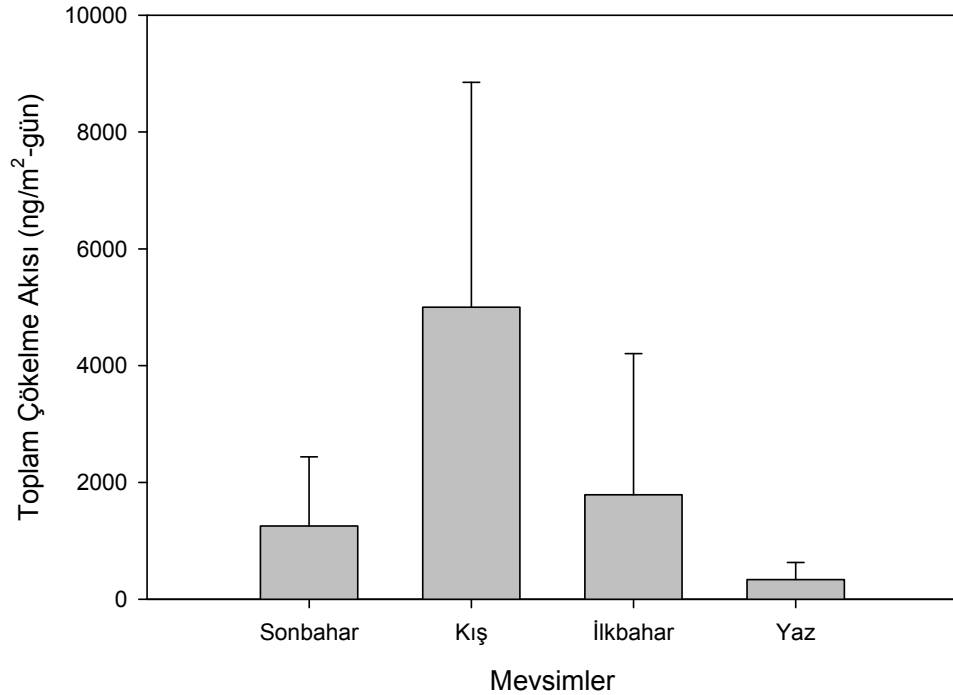
Şekil 4.86. Yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen toplam çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre değişimi

Şekil 4.85'te verilen akı değerleri incelendiğinde Phe, Flt ve Pyr türlerinin diğer PAH türlerine göre daha yüksek akı değerine sahip olduğu görülmektedir. Diğer PAH türlerinin özellikle moleküler ağırlığı fazla olan türlerin toplam çökeltme akıları bu türlere oranla oldukça düşüktür. Toplanan örneklerde en düşük akı değerleri DahA ve Ant türlerinde tespit edilmiştir. Yağışın olduğu ve yağışın olmadığı sezonlarda örneklerde en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Moleküler ağırlığı düşük olan PAH türleri, örneklerde moleküler ağırlığı fazla olan türlere oranla daha baskındır. Moleküler ağırlığı düşük olan türlerin gaz fazda daha fazla bulunmaları ve yağmur damlaları içerisinde absorbe olmaları sebebiyle yağışlı sezonda bu türlere ait akı değerleri artış göstermektedir. Moleküler ağırlığı fazla olan türler ise partikül maddeler üzerinde adsorplanmakta ve yine bu partiküllerin yağmur damlaları tarafından yıkanması ile toplama yüzeyine ulaşmaktadır. Yağışlı olmayan sezonda ise örnekleyici yüzeyinde biriken partikül maddeler rüzgar vasıtasıyla tekrar atmosfere karışabilmektedirler.

PAH bileşiklerinin TÇÖ ile ölçülen kuru çökme akı değerleri IKÇÖ ve SYÖ ile ölçülen kuru çökme akı değerleri ile karşılaştırılmıştır. Aynı örnekleme periyodunda IKÇÖ'nin kuru kısmı kullanılarak belirlenen çökme akı değeri 3155 ± 3955 ng/m²-gün olup bu değer TÇÖ ile belirlenen akı değerinden yüksektir. SYÖ kullanılarak tespit edilen partikül faz çökme akı değeri ise 3361 ± 3164 ng/m²-gün olup bu değer TÇÖ ile tespit edilen kuru çökme akı değerinden 1,5 kat daha fazladır. Bu durum değişen örnekleme şeklinin akı değerlerine etki edebileceğini göstermektedir.

TÇÖ ile toplanan örneklerdeki PAH'ların tür dağılımı ile SYÖ ve IKÇÖ ile toplanan örneklerdeki PAH'ların tür dağılımları birbiri ile benzerlik göstermektedir ($r^2=0,79$, $p<0,05$). Örnekleme noktasının karakteristiği, meteorolojik şartlar, kirleticilerin atmosferdeki seviyeleri, örnekleme tipi ve hedeflenen PAH türüne bağlı olarak elde edilen değerlerde farklılıklar olabilmektedir.

YS örnekleme noktasında ölçülen toplam çökme akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi ise Şekil 4.87'de gösterilmektedir.



Şekil 4.87. PAH'ların toplam çökme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

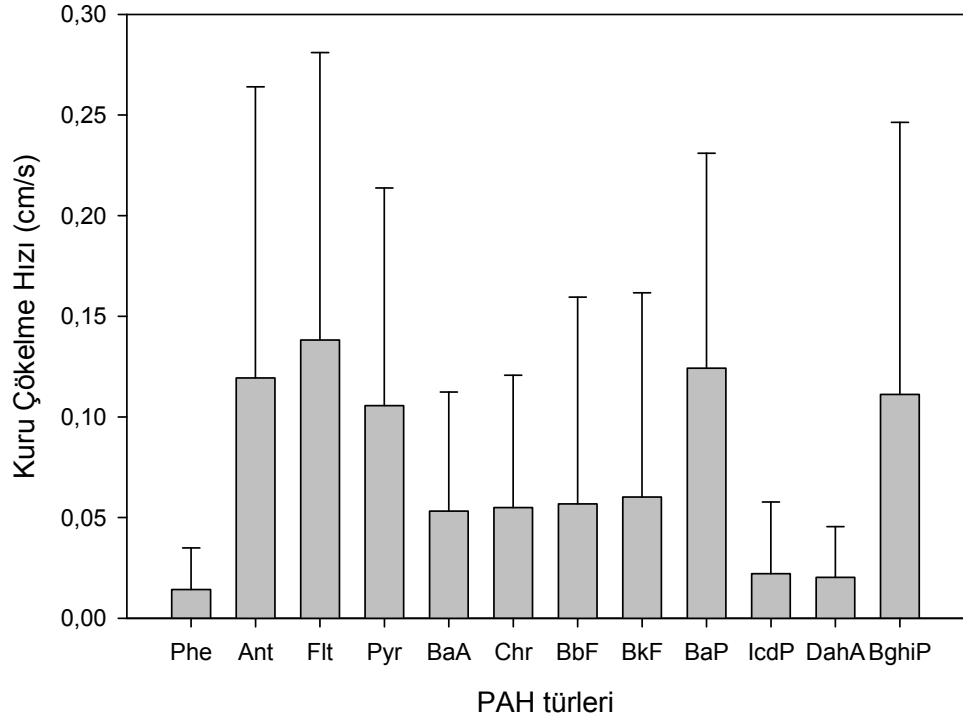
En yüksek toplam çökme akı değeri kış mevsiminde elde edilirken en düşük akı değeri ise yaz mevsiminde ölçülmüştür. Kış ve ilkbahar mevsimlerinde yağışlı dönemlerin daha baskın olmasından dolayı elde edilen akı değerleri daha yüksektir. Sıcaklık, rüzgar

hızı, nem, yağış miktarı ve partikül madde miktarı gibi birçok değişik faktörün etkisi sonucunda PAH bileşiklerinin akı değerleri değişim göstermektedir.

Toplam çökeltme akı değerleri ile dış ortam sıcaklığı ve rüzgar hızı arasında herhangi bir korelasyon olup olmadığı incelenmiş ve rüzgar hızı ile akı değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki tespit edilememiştir ($r^2=0,08$, $p>0,05$). Akı değerleri ile dış ortam hava sıcaklığı arasındaki korelasyon incelendiğinde bu iki değişken arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($r^2=0,56$, $p<0,05$). Bu iki değişken arasında istatistiki olarak ters bir ilişki bulunmakta olup değişkenlerden biri artarken diğeri bunun aksine azalma eğilimindedir. Dış ortam sıcaklığı arttıkça elde edilen akı değerleri düşerken, dış ortam sıcaklığı azaldıkça örneklerde tespit edilen akı değerleri artış göstermektedir.

4.2.4.2. Çökeltme Hızları

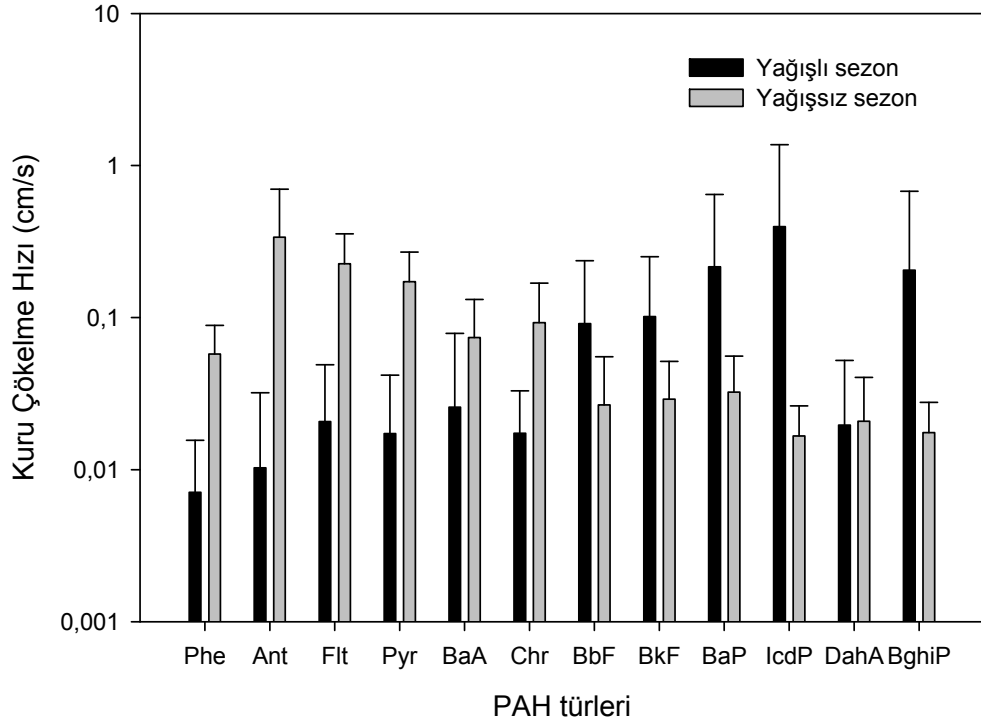
TÇÖ ile PAH bileşiklerinin kuru çökeltme hız değerleri belirlenirken akı değerleri sadece kuru çökeltmenin meydana geldiği örneklerde YHHÖ ile belirlenen partikül faz konsantrasyon değerlerine, ıslak ve kuru çökeltmenin birlikte meydana geldiği örneklerde ise partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin toplamına yani toplam konsantrasyon değerlerine bölünerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. YS örnekleme bölgesinde TÇÖ kullanılarak elde edilen kuru çökeltme hız değerleri 0,007 ile 3,01 cm/s arasında değişmekte olup ortalama kuru çökeltme hızı $0,73\pm 0,89$ cm/s'dir. TÇÖ kullanılarak yağışlı periyotta toplanan örneklerde tespit edilen çökeltme hız değeri $0,96\pm 1,96$ cm/s olup, yağışın olmadığı periyotta tespit edilen kuru çökeltme hız değeri ise $0,83\pm 0,66$ cm/s'dir. Yağışlı dönemde yağışın olmadığı döneme nazaran daha yüksek çökeltme hız değeri elde edilmiştir. Yağışlı dönemde partikül faz yıkanmasının yanı sıra gaz fazda meydana gelen absorpsiyon elde edilen sonuçları etkilemektedir. TÇÖ kullanılarak PAH bileşikleri için tespit edilen kuru çökeltme hız değerleri Şekil 4.88'de gösterilmektedir.



Şekil 4.88. TÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri

PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin değişimi incelendiğinde Ant, Flt, Pyr, BaP ve BghiP türlerinin diğer türlere nazaran daha baskın karakterde olduğu tespit edilmiştir. Aynı periyotta IKÇÖ örnekleyicisi kullanılarak ölçülen kuru çökme hızı $2,71 \pm 4,01$ cm/s olup bu değer TÇÖ ile ölçülen kuru çökme hızından 2 kat daha fazladır. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki aynı örnekleme zamanlarında farklı örnekleyiciler kullanıldığında elde edilen akı değerleri de farklılık gösterebilmektedir. Böylelikle çalışma kapsamında kullanılan farklı örnekleyicilerin birbiri ile mukayesesi yapılarak PAH bileşiklerinin örneklenmesinde hangisinin daha verimli olacağı konusunda karar vermek mümkün olabilecektir.

Yağışlı ve yağışın olmadığı periyotlarda kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı incelendiğinde, yağışlı periyotta PAH türleri için tespit edilen hız değerleri birbirine oldukça yakın olup en yüksek çökme hız değerine sahip PAH türleri BaP, IcdP ve BghiP'dir. Toplanan örneklerde moleküler ağırlığa bağlı olarak türlerin çökme hız değerlerinin değişmediği belirlenmiştir. YS örnekleme bölgesinde PAH türleri için TÇÖ kullanılarak yağışın olduğu ve olmadığı periyotlarda tespit edilen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.89'da gösterilmektedir.



Şekil 4.89. TÇÖ ile yağışlı ve yağışın olmadığı sezonlarda tespit edilen çökme hız değerleri

4.3. TÜBİTAK BUTAL Örnekleme Bölgesi

TUBİTAK BUTAL (TB) örnekleme bölgesinden YHHÖ ve SYÖ kullanılarak örnekleme periyodu boyunca 37 adet dış ortam hava örneği toplanmıştır. Örnekleme periyodu boyunca örneklenen ortalama hava hacmi 260 ± 30 m³'tür. TB örnekleme bölgesinde İKÇÖ ile 19 adet ıslak çökme örneği toplanmış olup, bu örnekleme bölgesinde TÇÖ bulunmamaktadır.

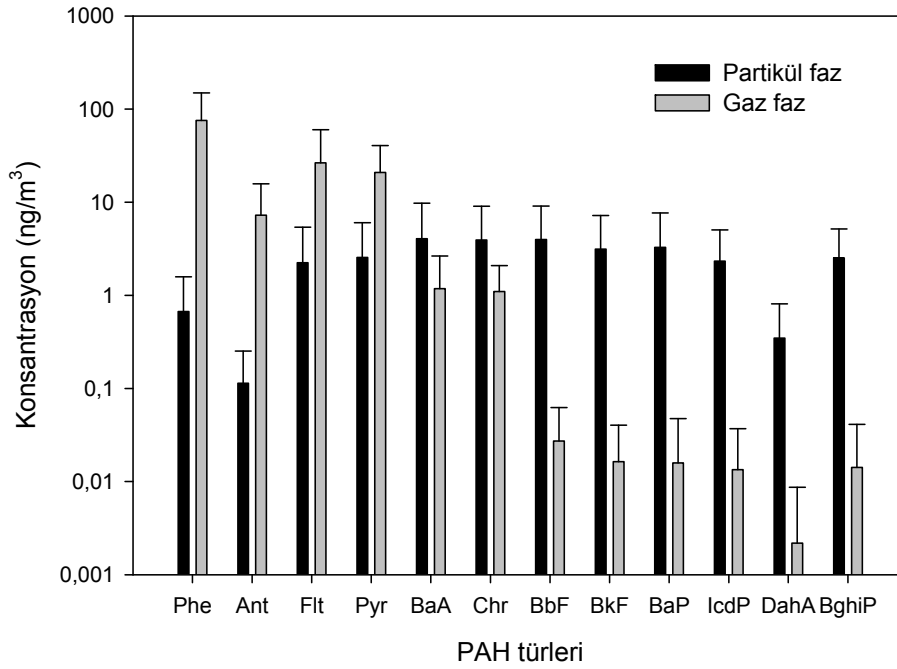
4.3.1. Atmosferik PAH'lar

4.3.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri

TB örnekleme noktası şehir merkezine oldukça yakın olup, yoğun bir trafik yüküne sahip gidiş istikameti İzmir ve geliş istikameti Ankara olan anayolun hemen yakınında

bulunmaktadır. Örnekleme bölgesi çevresinde yerleşim yerleri ve küçük ölçekli imalathaneler yer almaktadır. TB örnekleme noktası trafik bölgesi olup daha çok trafikten kaynaklanan kirliliği temsil etmektedir.

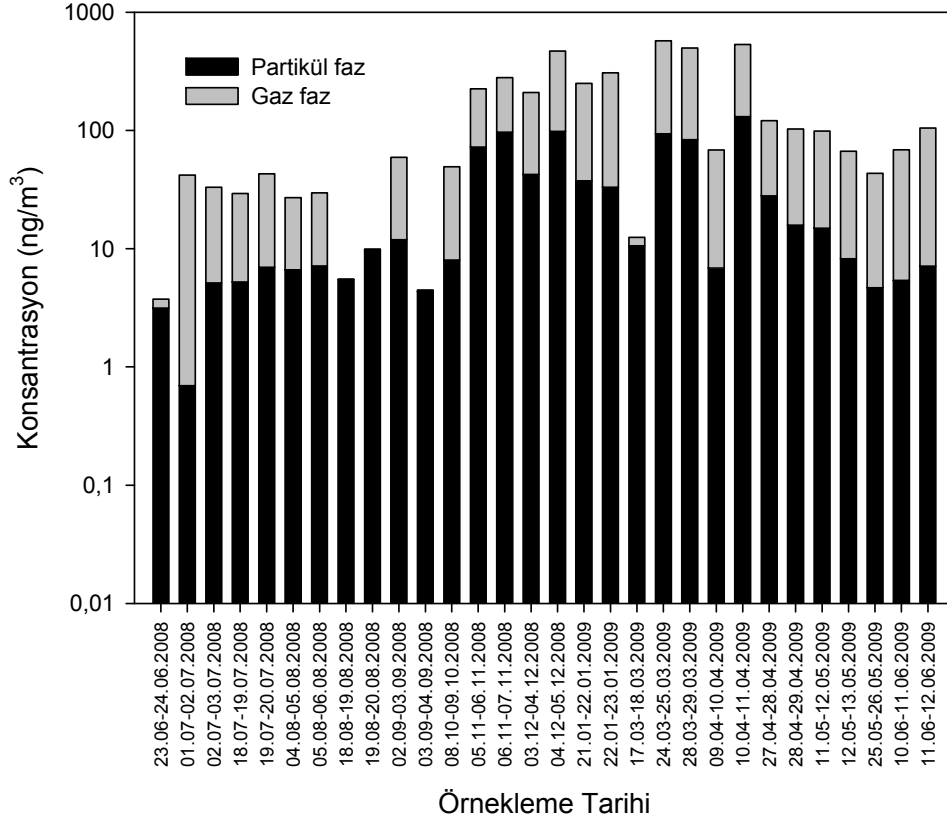
TB örnekleme bölgesinde YHHÖ kullanılarak tespit edilen toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyon seviyeleri 3,74 ile 572,50 ng/m³ arasında değişmekte olup ortalama toplam PAH konsantrasyon seviyesi 131±131 ng/m³ olarak bulunmuştur. Partikül faz PAH konsantrasyonu 28±36 ng/m³ olarak belirlenirken, gaz faz PAH konsantrasyonu 113±131 ng/m³ olarak tespit edilmiştir. Toplam PAH konsantrasyonununun %86'sının gaz formunda olduğu tespit edilmiştir. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon değişimleri Şekil 4.90'da gösterilmektedir.



Şekil 4.90. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları

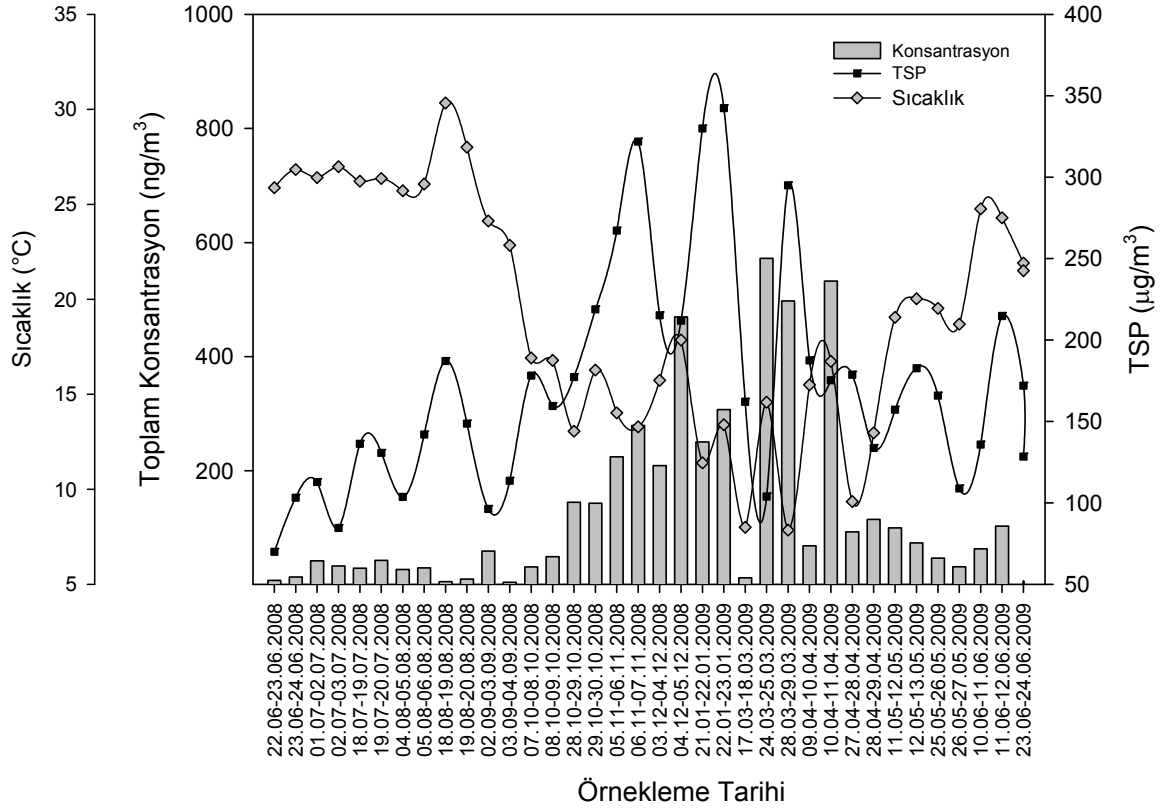
PAH bileşiklerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları incelendiğinde PAH'ların gaz faz konsantrasyon değerlerinin partikül faza oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Phe, Flt, Pyr ve Ant türleri gaz fazda, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP ve IcdP türleri ise partikül fazda en fazla tespit edilen PAH türleridir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türleri partikül fazda yoğun olarak bulunurken, moleküler ağırlığı daha az olan PAH türleri gaz fazda bulunma eğilimindedirler. Yanma faaliyetleri ve taşıt kökenli kirliliğin sonucu olarak moleküler ağırlığı fazla olan PAH türleri partikül fazda

daha yoğun olarak bulunmaktadır (Kiss ve ark. 1996). Partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.91'de gösterilmektedir.



Şekil 4.91. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

TB örnekleme bölgesi için toplam PAH konsantrasyonu, sıcaklık ve TSP değerlerinin örnekleme periyoduna bağlı değişimi grafiksel olarak Şekil 4.92'de verilmektedir. TB örnekleme bölgesi özellik bakımından trafik bölgesi olup taşıt kaynaklı kirliliğin yoğun olarak bulunduğu örnekleme bölgesidir. Örnekleme periyodu boyunca TSP konsantrasyon değerleri $70-342 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmekte olup, ortalama TSP konsantrasyonu $172 \pm 68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Örnekleme periyodu boyunca ölçülen sıcaklık değerlerinin ortalaması $19,4 \pm 6,1 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

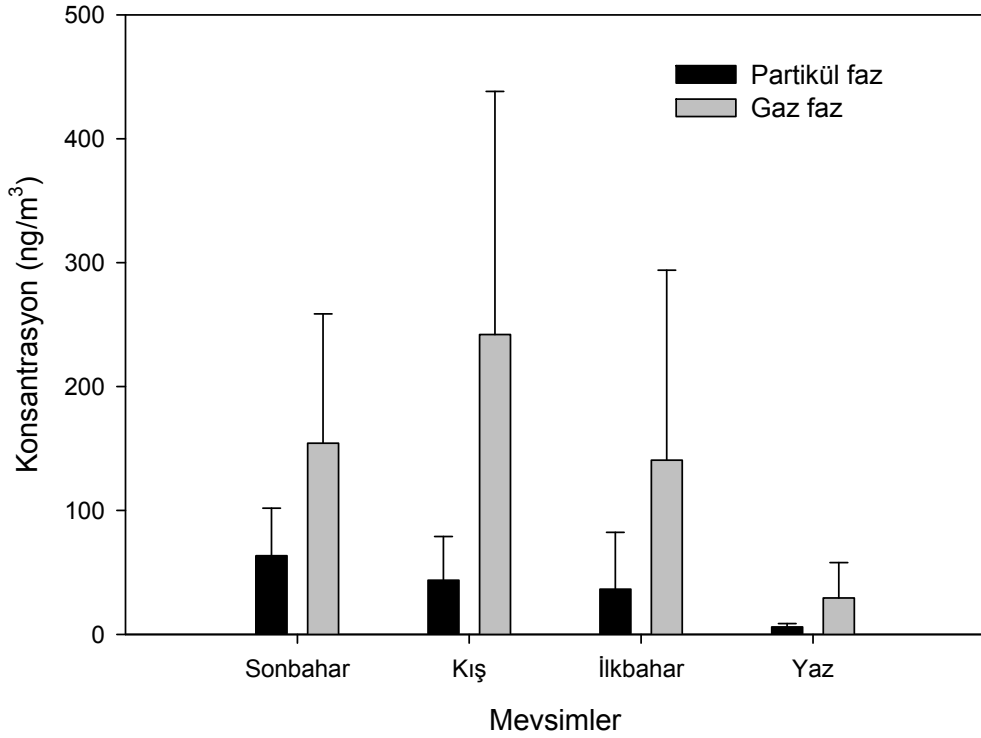


Şekil 4.92. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi

Şekil 4.92'den de görüleceği üzere sıcaklık değerlerinin düşmesine bağlı olarak konsantrasyon ve TSP değerleri artış göstermektedir. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak ölçülen konsantrasyon ve TSP değerlerinde azalma meydana gelmektedir.

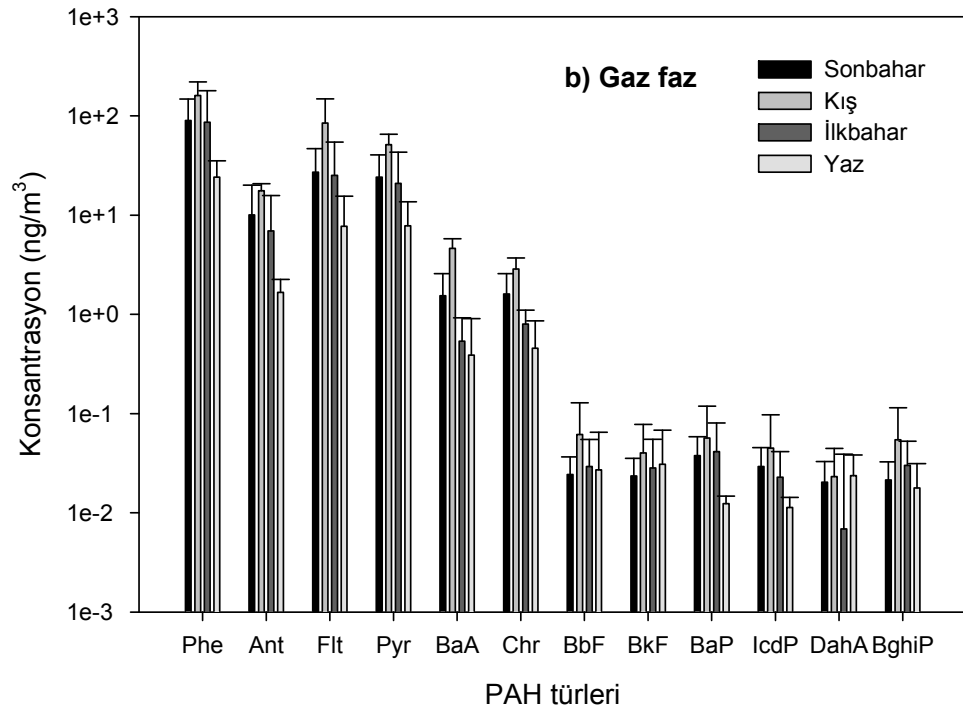
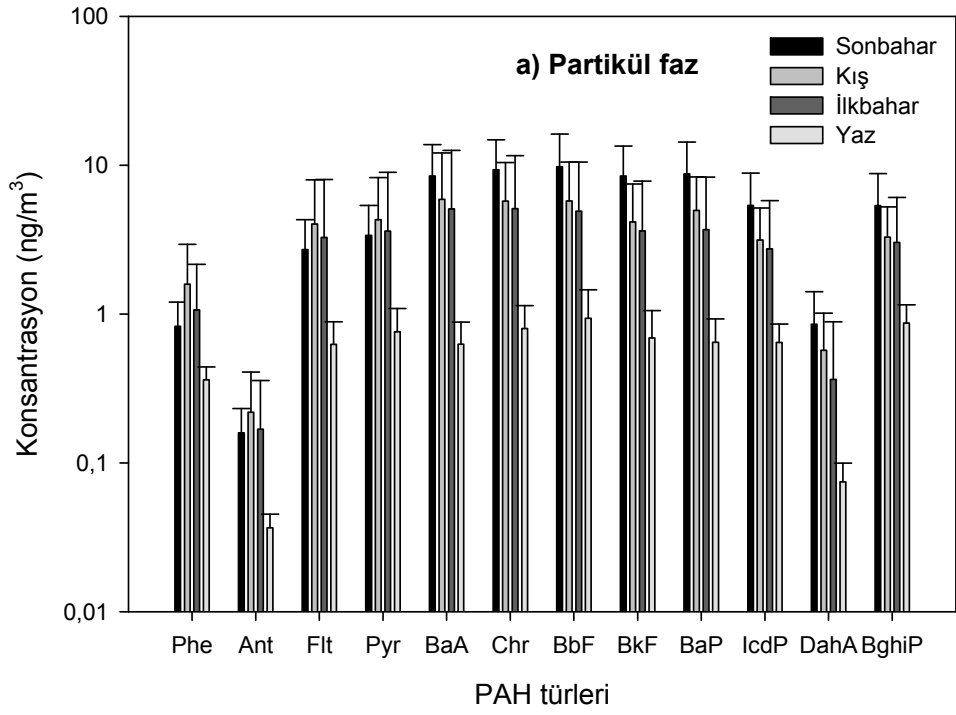
Partikül ve gaz faz konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel olarak değişimi incelendiğinde partikül faz için en yüksek konsantrasyon seviyeleri sonbahar mevsiminde elde edilirken, gaz fazda ise en yüksek konsantrasyon değerleri kış mevsiminde elde edilmiştir. Partikül fazda konsantrasyon değerleri çoktan aza doğru sonbahar>kış>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanırken, gaz fazda kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. TB örnekleme bölgesinin yerleşim bölgelerine yakın oluşu sebebiyle kış mevsiminde artan ısınma faaliyetleri ve bu faaliyetler sonucunda açığa çıkan emisyonlar elde edilen sonuçlara önemli ölçüde etki etmektedir. Ayrıca örnekleme bölgesinde kış mevsiminde, yaz mevsimine oranla daha yoğun bir araç trafiğinin olmasından dolayı taşıt kaynaklı kirleticilerin emisyonları da artış

göstermektedir. Yaz mevsiminde nispeten hafifleyen trafik yükü, evsel ısınmanın olmayışı ve kış mevsimine göre olumsuz meteorolojik şartların olmamasından dolayı her iki fazda da düşük konsantrasyon değerleri tespit edilmiştir. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.93'te gösterilmektedir.



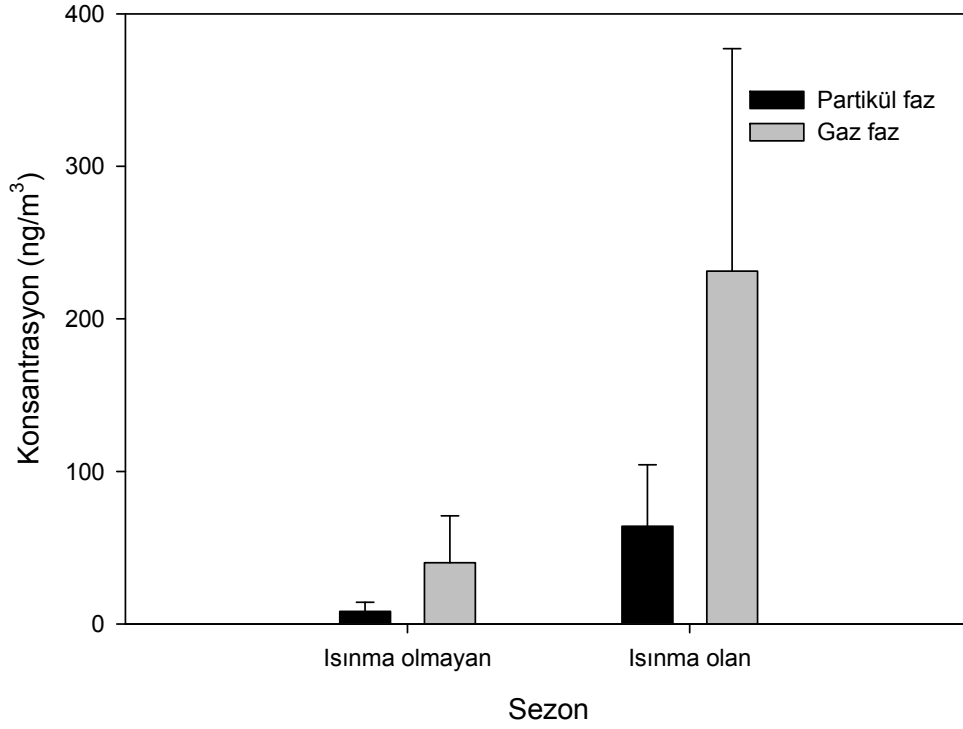
Şekil 4.93. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel dağılımı incelendiğinde, partikül fazda sonbaharda BaA, Chr, BbF, BkF ve BaP türleri, kışın BaA, Chr, BbF ve BaP türleri, ilkbaharda BaA, Chr ve BbF yazın ise BbF ve BghiP türleri en sık rastlanılan PAH türleridir. Gaz fazda ise kış, sonbahar, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde Phe, Flt ve Pyr türlerinin örneklerde daha baskın olduğu belirlenmiştir. Partikül fazda moleküler ağırlığı daha fazla olan PAH türleri daha yoğunken gaz fazda daha düşük moleküler ağırlıklı PAH türleri daha yoğun olarak bulunmaktadır. PAH türlerinin gaz ve partikül faz konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.94'te gösterilmektedir.



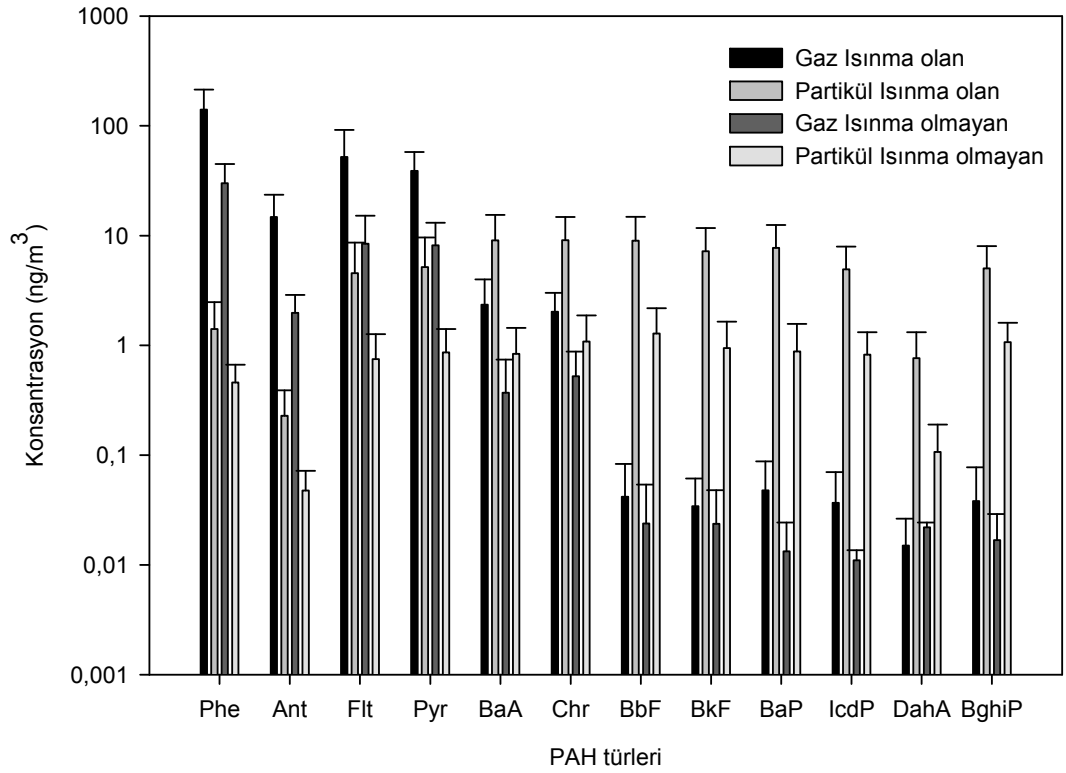
Şekil 4.94. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi

PAH bileşiklerinin atmosferik konsantrasyon seviyeleri ısınmanın olduğu (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmadığı (Nisan-Ekim) sezonlar göz önünde bulundurularak da incelenmiştir. En yüksek konsantrasyon değerleri ısınma olan sezonda elde edilmiştir. Isınma olan sezonda ölçülen gaz faz PAH konsantrasyon değerleri, partikül faz PAH konsantrasyon değerlerinden fazla olup gaz ve partikül faz PAH konsantrasyon değerleri arasında 4 kata yakın fark bulunmaktadır. Isınma sezonda gerçekleşen yanma faaliyetleri ve bu sezonda trafik yükünün daha yoğun olması sebebiyle elde edilen değerler artış göstermektedir. Isınmanın olmayan sezonda ise yine gaz faz konsantrasyon değerlerinin partikül faza oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Isınma olan sezonda toplam PAH konsantrasyonu 286 ± 182 ng/m³, ısınmanın olmayan sezonda toplam PAH konsantrasyonu ise 44 ± 34 ng/m³ olarak bulunmuştur. Elde edilen değerler UÜK örnekleme bölgesinde ölçülen değerlere göre yüksek olup, YS örnekleme bölgesinde ölçülen değerlerden daha düşüktür. TB örnekleme bölgesi kirlilik yükü bakımından UÜK örnekleme bölgesine göre daha kirli, YS örnekleme bölgesine oranla daha temiz bir örnekleme bölgesidir. TB örnekleme bölgesinde, yoğun trafik yükü ve yerleşim bölgelerinden kaynaklanan emisyonların sebep olduğu kirlilik elde edilen sonuçlar ile net bir şekilde ortaya koyulabilmektedir. TB örnekleme bölgesinde ısınmanın olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyon seviyeleri Şekil 4.95'te gösterilmektedir.



Şekil 4.95. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları

Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda PAH'ların tür bazında gaz ve partikül faz konsantrasyon değerleri incelendiğinde ısınma olan sezonda gaz fazda düşük moleküler ağırlıklı türler, partikül fazda ise yüksek moleküler ağırlıklı türler örneklerde daha yoğun olarak bulunmaktadır. Isınma olmayan sezonda gaz fazda ısınma olan sezona benzer şekilde düşük moleküler ağırlıklı PAH türleri örneklerde baskın iken partikül fazda moleküler ağırlığı fazla olan PAH türleri örneklerde daha baskındır. TB örnekleme noktasında ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki PAH bileşiklerinin gaz ve partikül faz dağılımı Şekil 4.96'da gösterilmektedir.



Şekil 4.96. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda PAH türlerinin gaz ve partikül faz dağılımı

TB örnekleme noktasına benzer örnekleme noktalarında farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalara ilişkin sonuçlar Çizelge 4.11'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.11. Farklı örnekleme bölgelerinde ölçülen PAH konsantrasyonları (ng/m³)

Örnekleme Bölgesi	n	Konsantrasyon (ng/m ³)	Kaynak
Birmingham, İngiltere	13	55,91	Harrison ve ark. 1996
Bangkok, Tayland	9	19.5	Garivait ve ark. 2001
Atina, Yunanistan	20	25.96 (Gaz) 4.94 (Partikül)	Mandalakis ve ark. 2002
Seul, Kore	12	89.29	Park ve ark. 2002
Roma, İtalya	12	162.4	Possanzini ve ark. 2004
Taichung, Tayvan	13	476.7	Fang ve ark. 2004a
Heraklion, Yunanistan	12	51.5	Tsapakis ve Stephanou 2005
Roma, İtalya	14	64.9	Chirico ve ark. 2007
Bursa, Türkiye	15	298	Esen ve ark., 2008a
Konya, Türkiye	16	206	Özcan ve Aydın 2009
Ho Chi Minh, Vietnam	45	4.28 (Kuru Sezon) 15.71 (Yağışlı sezon)	Kishida ve ark. 2009
Zonguldak, Türkiye	14	298	Akyüz ve Çabuk 2010
Shenzhen, Çin	16	128	Liu ve ark. 2010
Strazburg, Fransa	17	127	Morville ve ark. 2011
İzmir, Türkiye	14	144	Demircioğlu ve ark. 2011
İstanbul, Türkiye	16	100.7 (Kentsel 1) 84.6 (Kentsel 2)	Hanedar ve ark. 2011
Tuscany, İtalya	16	13 (Soğuk sezon) 7.2 (Ilıman sezon)	Martellini ve ark. 2012
TB, Bursa, Türkiye	12	131	Bu çalışma

Çizelge 4.11'den de görüleceği üzere TB örnekleme bölgesi ile benzer karakterdeki örnekleme noktalarında yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar benzerlik göstermektedir. Bu çalışma kapsamında yapılan ölçümler sonucunda İstanbul, İzmir, Strazburg ve Shenzhen de yapılan çalışma sonuçlarına oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir. Esen ve ark. 2008'de yine Bursa'da yaptıkları çalışmada ise daha yüksek konsantrasyon değerleri elde etmişlerdir. Zaman içerisinde konsantrasyon değerlerinde azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Örnekleme bölgesinin karakteristiği ve meteorolojik şartlara bağlı olarak elde edilen değerler değişim gösterebilmektedir.

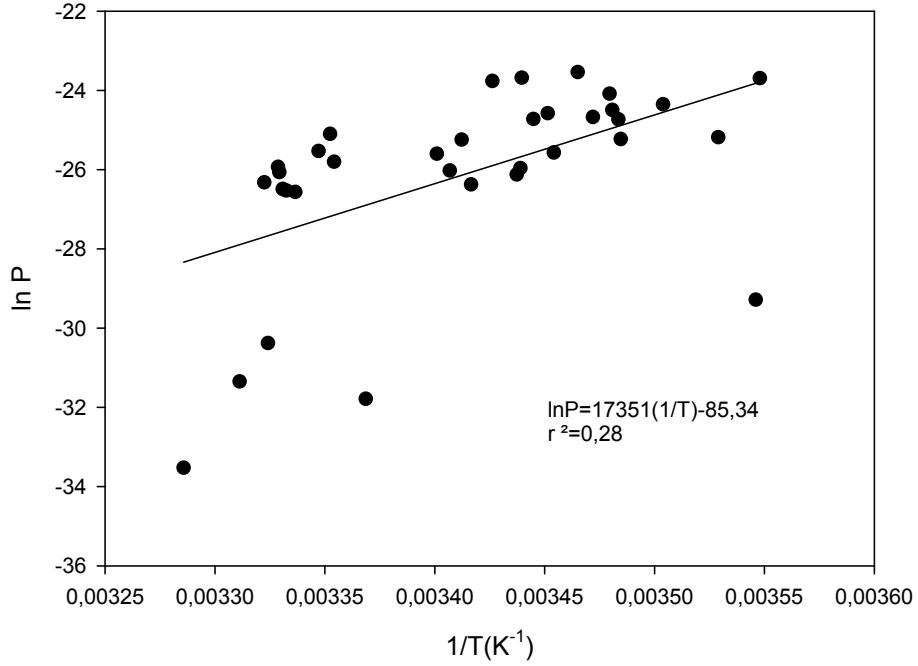
4.3.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri

Meteorolojik parametreler ile gaz faz konsantrasyon değerleri arasında herhangi bir ilişki olup olmadığı elde edilen verilere çoklu lineer regresyon analizi (Denklem 4.2) uygulanarak tespit edilmiştir. TB örnekleme noktası için yapılan çoklu lineer regresyon analizi sonucunda elde edilen denklem aşağıda gösterilmektedir.

$$\ln P = 17467,06 (1/T) - 0,13 (U) + 0,30 (\cos WD) - 85,56 (r^2=0,29) \quad (4.5)$$

TB örnekleme noktasından elde edilen değerler üzerinde gerçekleştirilen çoklu lineer regresyon analizi sonucunda meteorolojik parametreler ile konsantrasyon değerleri arasında önemli bir ilişki tespit edilememiştir. Örnekleme bölgesinin karakteristiği, toplam askıda partikül miktarı ve rüzgar yönü gibi değişik parametrelerin elde edilen sonuçlar üzerinde önemli rol oynadığı düşünülmektedir.

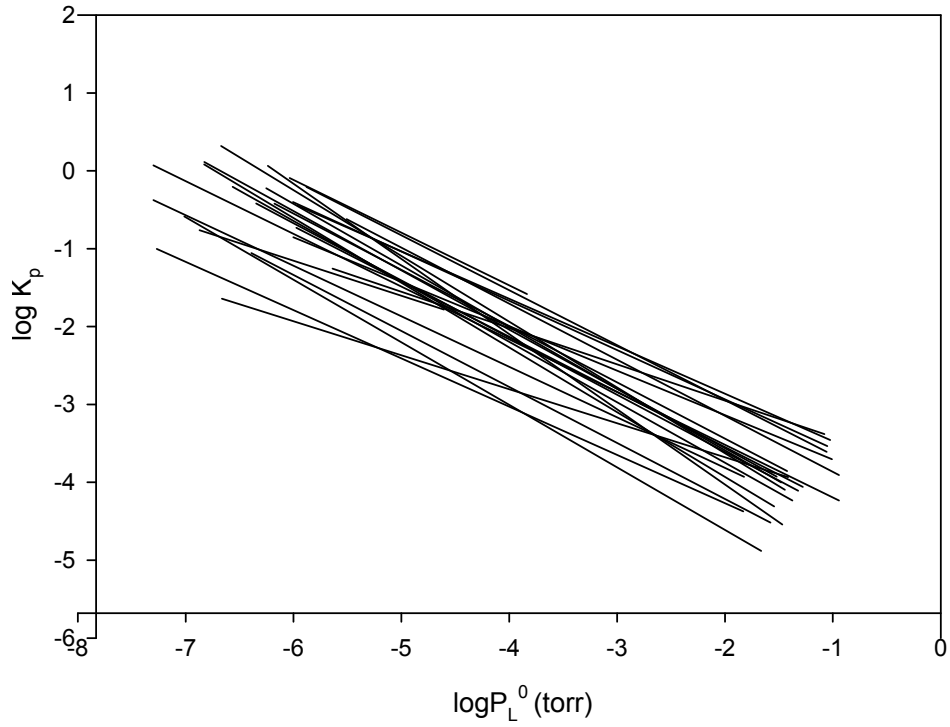
TB örnekleme bölgesinde ölçülen gaz faz konsantrasyon değerleri ile bu bölgede kaydedilen sıcaklık değerleri arasında herhangi bir ilişki olup olmadığı Clausius-Clapeyron denklemi (Denklem 4.3) kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. TB bölgesinden elde edilen verilere Clausius-Clapeyron uygulaması sonucunda elde edilen eğim değeri 17351'dir. Pozitif eğim değeri kaynakların örnekleme noktasına yakın olduğu ve yerel kaynakların PAH bileşiklerinin gaz faz konsantrasyonlarını etkilediğini ifade etmektedir (Gaga ve ark. 2012). TB örnekleme noktasında gaz faz PAH konsantrasyon değerleri ile sıcaklık değerleri arasında önemli bir ilişki olmadığı tespit edilmiştir ($p > 0,05$). TB örnekleme bölgesi için Clausius-Clapeyron uygulama sonuçları Şekil 4.97'de gösterilmektedir.



Şekil 4.97. Clausius-Clapeyron uygulaması

4.3.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları

Örnekleme periyodu boyunca TB örnekleme bölgesinde dış ortam hava sıcaklığı 7,9 ila 30,3 °C arasında değişirken, toplam askıda partikül miktarı ise 70 ile 342 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Denklem 2.4'e göre PAH türleri için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ 'ler grafiğe geçirilerek m_r ve b_r katsayıları belirlenebilmektedir. m_r , P_L^0 - K_p grafiğinin eğim değeri iken, b_r , P_L^0 - K_p grafiğindeki doğruyu kestiği noktadır. Şekil 4.98'de TB örnekleme bölgesinden alınan örneklerin $\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerleri gösterilmektedir.



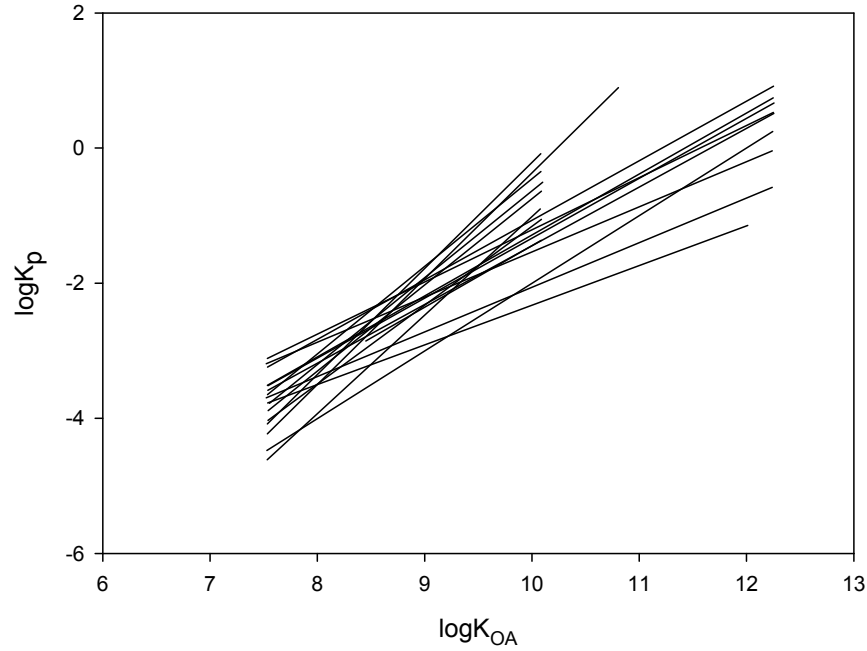
Şekil 4.98. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri

TB örnekleme bölgesinde $\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerlerinin korelasyon katsayısı oldukça yüksek olup, istatistiksel açıdan önem arz etmektedir ($p < 0,05$). Çizilen grafiğin eğim değerleri (m_r) -0,43 ile -1,95 arasında değişmekte olup istatistiksel manada önemlidir ($p < 0,05$). Benzer şekilde doğru kesim noktaları (b_r) -3,88 ile -10,43 arasında değişim göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Baker ve Eisenreich 1990, Gustafson ve Dickhut 1997).

TB örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklere ait $\log K_p$ değerlerine karşı tüm örneklere ait $\log P_L^0$ değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri (m_r) -0,67, doğruyu kestiği nokta ise (b_r) -4,82 olarak tespit edilmiştir ($r^2=0,61$). Literatürde eğim değerlerinin -0,59 ile -0,98 arasında değiştiği belirlenirken, doğru kesim noktası ise -4,61 ile -9,06 arasında değişmektedir (Foreman ve Bidleman 1987, McVeety ve Hites 1988, Ligocki ve Pankow 1989, Foreman ve Bidleman 1990).

Gaz partikül dağılımında absorpsiyon yada adsorpsiyon mekanizmalarından hangisinin etkili olduğunu belirlemek amacıyla sıcaklığa bağlı K_{OA} değerleri ile aerosolün organik madde fraksiyonu gaz/partikül dağılım katsayısı, K_p 'nin tahmininde kullanılmaktadır.

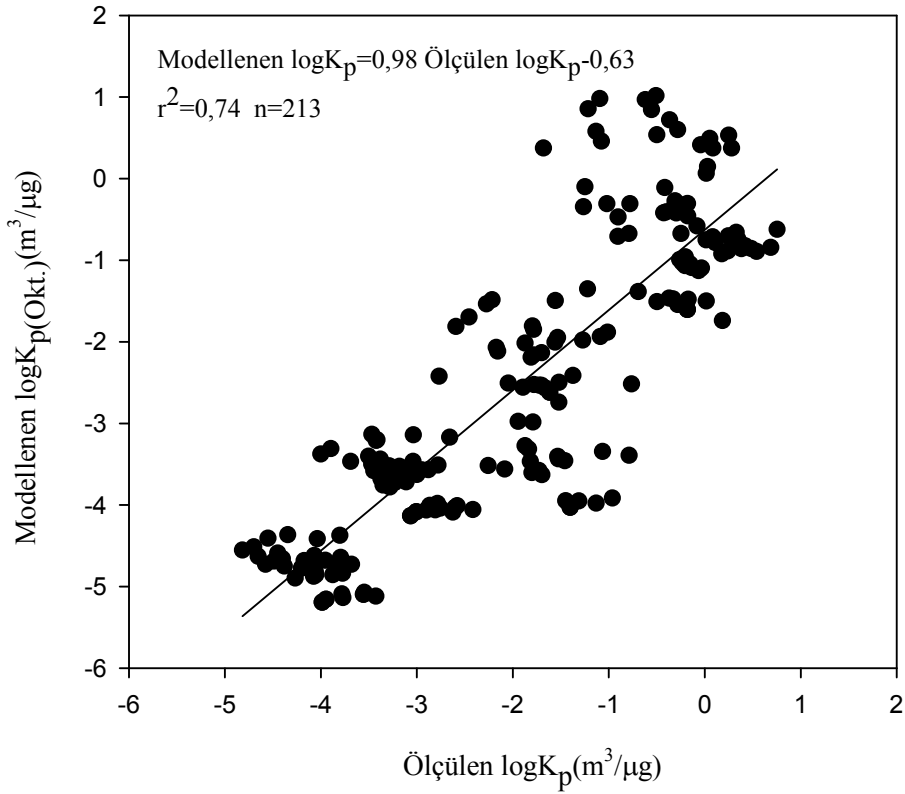
Bu amaçla, TB örnekleme bölgesinde K_P ile K_{OA} değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 4.99'da $\log K_P$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri gösterilmektedir. Denklem 2.6'da verilen denklemin eğim değerleri 0,48 ile 1,75 arasında değişmekte olup istatistiksel açıdan önem arz etmektedir. Benzer şekilde doğrunun kesim noktası -7,53 ile -12,12 arasında değişmektedir. Eğim değerleri K_{OA} 'nın PAH'ların gaz partikül dağılımlarının belirlenmesinde iyi bir tanımlayıcı olduğunu göstermektedir. Elde edilen r^2 değerleri yüksek olup 0,63 ile 0,98 arasında değişmektedir.



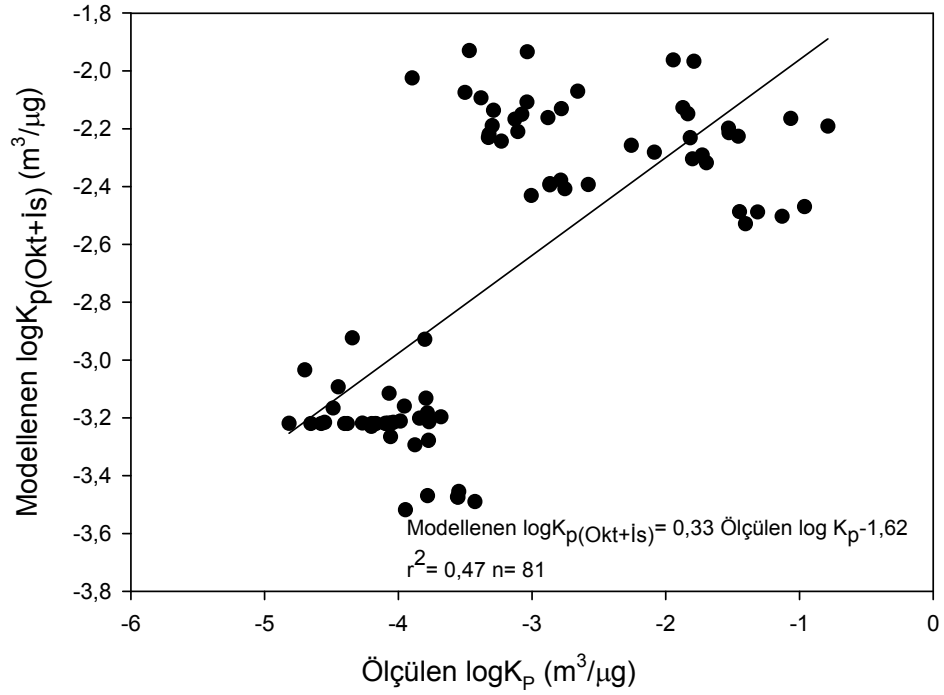
Şekil 4.99. $\log K_P$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri

TB örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklerin $\log K_P$ değerlerine karşı tüm örneklere ait $\log K_{OA}$ değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri 0,78, doğruyu kestiği nokta ise -9,34 olarak tespit edilmiştir. Literatürde eğim değerlerinin 0,51 ile 0,83 arasında değiştiği tespit edilirken, doğru kesim nokta değerlerinin -7,33 ile -10,26 arasında değiştiği tespit edilmiştir (Harner ve Bidleman 1998, Lohmann ve ark. 2000, Radonić ve ark. 2011). Çalışma kapsamında elde edile eğim ve doğru kesim noktası değerleri literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir.

Gaz partikül dağılımında PAH bileşiklerinin organik madde içine absorpsiyonu is (Soot) faza göre tahmin edilmektedir. Bu bağlamda dağılım katsayısı K_p , oktanol ve oktanol+is'e bağlı modeller ile incelenmiş olup Şekil 4.100 ve Şekil 4.101'de $\log K_p$ 'ye karşılık modellenen $\log K_{p(Okt)}$ ve ölçülen $\log K_p$ 'ye karşılık modellenen $\log K_{p(Okt+Is)}$ değerleri gösterilmiştir. K_p değerleri istatistiksel olarak incelenmiş olup deneysel ve modellenen K_p değerleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,001$).



Şekil 4.100. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt)}$ değerlerinin regresyonu



Şekil 4.101. Deneysel $\log K_p$ ve modellenen $\log K_{p(Okt+Is)}$ değerlerinin regresyonu

4.3.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)

TB örnekleme bölgesinden elde edilen ölçüm sonuçlarının kullanılmasıyla PAH bileşikleri için hesaplanan moleküler tanı oranları Çizelge 4.12'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.12. TB örnekleme bölgesi için hesaplanan moleküler tanı oranları ve PAH bileşiklerinin kaynakları

Diyagnostik Oranlar	Örnekleme Bölgesi	Kaynak			
		Trafik	Benzin	Dizel	Kömür
BaA/CHR	0,72	0,28-1,2 ⁽¹⁾	0,17-0,36 ⁽¹⁾	1,0-1,2 ⁽¹⁾	0,66-0,92 ⁽²⁾
BaP/BghiP	1,10	0,3-0,4 ⁽¹⁾	0,46-0,81 ⁽¹⁾	0,9-6,6 ⁽¹⁾	-
IcdP/BghiP	0,83	0,27-0,4 ⁽²⁾	1 ^(2,5)	1,06-1,12 ⁽²⁾	0,23-0,33 ⁽²⁾
IcdP/IcdP+BghiP	3,30	0,21-0,22 ^(3,4)	0,35-0,70 ^(2,3,4,5)	0,56 ⁽⁵⁾	0,62 ^(4,5)
BbF/BkF	1,43	1,07-1,45 ⁽²⁾	-	3,53-3,87 ⁽²⁾	0,76-1,08 ⁽²⁾
BghiP/BaP	1,11	2,5-3,3 ⁽⁴⁾	1,2-2,2 ⁽⁴⁾	-	-

1) Simcik ve ark. 1999 2) Fang ve ark. 2004a 3) Tang ve ark. 2005 4) Manoli ve ark. 2004 5) Ravindra ve ark. 2008

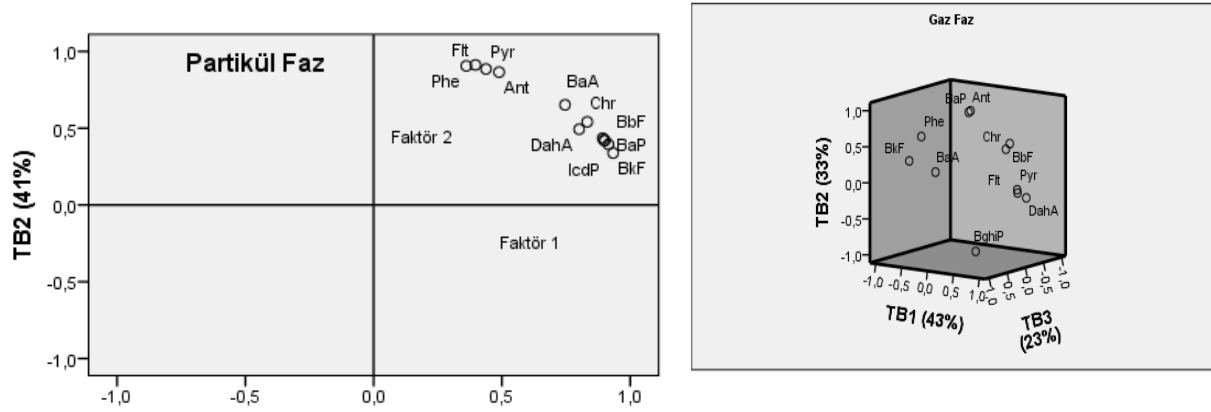
PAH bileşiklerinin moleküler tanı oranları incelendiğinde, BaA/Chr oranı 0,72 olarak hesaplanmış olup bu değer benzin kullanan taşıtlardan kaynaklanan kirliliğe işaret etmektedir. TB örnekleme bölgesi için BaP/BghiP oranı 1,10 olarak hesaplanmış olup bu değer kömür yakılmasından kaynaklanan kirliliğin bir göstergesidir. IcdP/BghiP oranı 0,83 olarak hesaplanmış olup bu değer dizel yakıt kullanan taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir. BbF/BkF oranı 1,43 olarak hesaplanmış olup bu oran benzin kullanan taşıtların oluşturduğu kirliliğin bir göstergesi konumundadır. BghiP/BaP oranı 1,11 olarak hesaplanmış olup bu değer de dizel kullanımına bağlı taşıt kökenli kirliliğe işaret etmektedir. PAH bileşiklerinin moleküler tanı oranları incelendiğinde TB örnekleme bölgesinde benzin ve dizel kullanan taşıtlardan kaynaklanan kirliliğin baskın karakterde olduğu görülmektedir. Taşıt kökenli kirliliğin yanı sıra kömür ve doğal gaz kullanımı sonucunda oluşan emisyonlarda bölgede oluşan kirliliği etkileyen diğer unsurlardır.

PAH bileşiklerinin kaynaklarının belirlenmesinde moleküler tanı oranlarının yanı sıra, temel bileşen analizi (TBA) analizi yapılarak da PAH bileşiklerinin olası kaynakları belirlenebilmektedir.

TBA analiz sonuçlarına göre TB örnekleme bölgesinde partikül faz konsantrasyon değerleri için toplam varyansın %97'sini açıklayan iki temel faktör belirlenmiştir. 1. Faktör, toplam varyansın %56'lık kısmını açıklamakta olup BghiP, Icdp, BkF, BaA, Chr, BbF, DahA ve BaP türleri bu grupta yoğun olarak bulunmaktadır. Bu türlerden BkF, BaP ve BghiP'nin literatürde taşıt kökenli emisyonlardan kaynaklandığı belirtilmektedir (Li ve Kamens 1993, Harrison ve ark. 1996). 2. Faktör ise toplam varyansın %41'lik kısmını teşkil etmekte olup Flt, Pyr, BaA, BbF ve DahA türleri bu grupta baskın olarak bulunmaktadır. Bu türler literatürde genellikle kömür yakılması sonucunda açığa çıkan PAH türleri olarak bilinmektedirler (Khalili ve ark. 1995, Simcik ve ark. 1999). Gaz faz değerlerine uygulanan PCA analizi sonuçlarına göre toplam varyansın % 99'lük kısmını açıklayan 3 temel faktör tespit edilmiştir. Buna göre Ant, Chr ve BkF türlerinin baskın bu olduğu 1. Faktör toplam varyansın % 43'lük kısmını teşkil etmekte olup bu grupta yer alan türlerin genellikle kömür yakılması sonucunda açığa çıktığı literatürde belirtilmektedir (Larsen ve Baker, 2003). 2. Faktör ise varyansın %33'lik kısmını oluşturmakta olup Flt, Pyr, BaA, BkF ve DahA türleri bu grupta yer almaktadır ki bu türler tam olmayan yanma yada piroliz sonucunda açığa çıkan PAH türleridir (Wang ve ark. 2003). BkF ve Chr türlerinden oluşan 3. Faktör ise toplam

varyansın % 23'lük kısmını oluşturmaktadır. BkF dizel ve benzin kullanan taşıt kökenli kirliliğin bir göstergesidir (Li ve Kamens 1993).

TBA sonuçları göstermektedir ki TB örnekleme noktasında tespit edilen kirliliğin ana nedenleri taşıtlardan ve yakma faaliyetlerinden meydana gelen kirliliktir. TB örnekleme bölgesinde PAH türlerinin TBA dağılımları Şekil 4.102'de gösterilmektedir. TBA analizi ile elde edilen faktör yüklemeleri ise Çizelge 4.13'te gösterilmektedir.



Şekil 4.102. PAH türlerinin TBA dağılımları

Çizelge 4.13. TB örnekleme bölgesindeki faktör yüklemeleri

Bileşik	TB				
	Partikül Faz		Gaz Faz		
	Faktörler		Faktörler		
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
Phe	0.357	0.252	-0.345	0.252	-0.345
Ant	0.345	0.591	-0.088	0.591	-0.088
Flt	0.349	0.731	0.440	0.731	0.440
Pyr	0.367	0.850	0.426	0.850	0.426
BaA	0.622	0.719	0.500	0.719	0.500
Chr	0.725	0.253	0.956	0.253	0.956
BbF	0.871	0.944	0.156	0.944	0.156
BkF	0.942	0.168	0.956	0.168	0.956
BaP	0.890	0.016	-0.062	0.016	-0.062
IcdP	0.929	-0.075	0.303	-0.075	0.303
DahA	0.879	0.960	0.032	0.960	0.032
BghiP	0.940	0.381	0.339	0.381	0.339
Varyans (%)	53.0	35.3	23.4	35.3	23.4

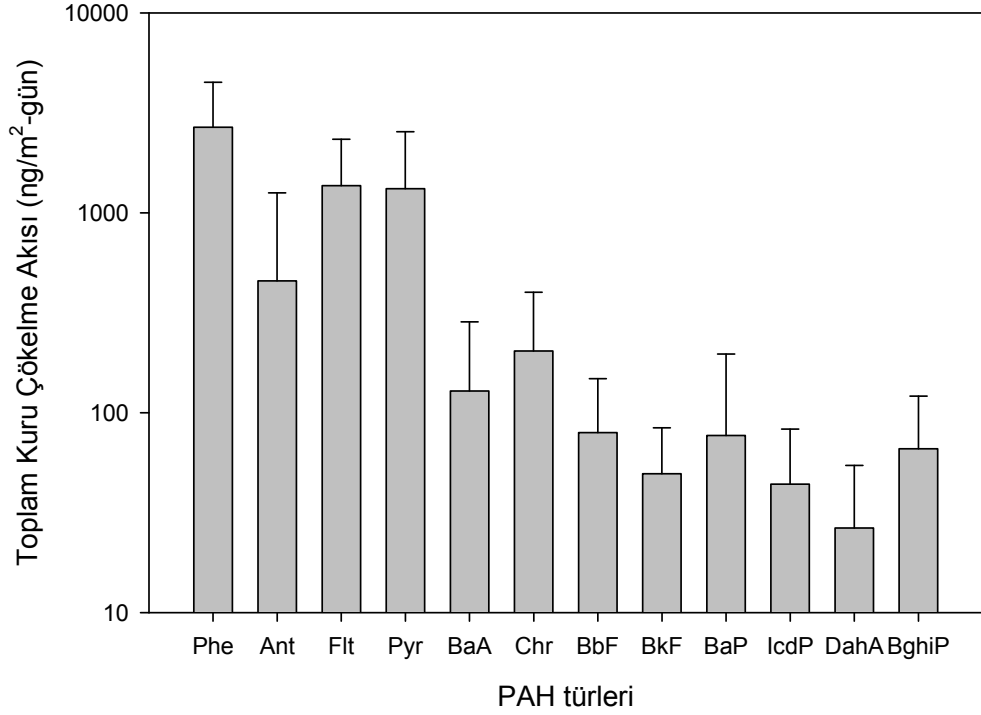
4.3.2. PAH'ların Kuru Çökmesi

4.3.2.1. Akı Seviyeleri

Tez çalışması kapsamında SYÖ ve İKÇÖ kullanılarak kuru çökme örnekleri toplanmıştır. Aşağıdaki bölümlerde her iki örnekleyiciden elde edilen sonuçlara ilişkin veriler ve tartışmalar yer almaktadır.

4.3.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)

TB örnekleme bölgesinde SYÖ kullanılarak tespit edilen toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değerleri 284 ile 15415 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama toplam kuru çökme akı değeri 5867±3610 ng/m²-gün olarak belirlenmiştir. Esen (2006), TB örnekleme bölgesinde 2004-2005 yılları arasında yapmış olduğu çalışmada PAH bileşiklerinin toplam kuru çökme akısının 66,70-15233 ng/m²-gün arasında değiştiğini ve ortalama 36699±18302 ng/m²-gün olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada elde edilen ortalama kuru çökme akı değeri 5867±3610 ng/m²-gün olup 2004-2005 yılları arasında yapılan çalışmada elde edilen akı değerinden yaklaşık 6 kat daha düşüktür. Elde edilen değerler göstermektedir ki PAH bileşiklerinin toplam çökme akıları zamana bağlı olarak azalma göstermiştir. PAH türleri için TB örnekleme bölgesinde elde edilen toplam çökme akı değerleri Şekil 4.103'te gösterilmektedir.



Şekil 4.103. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değerleri

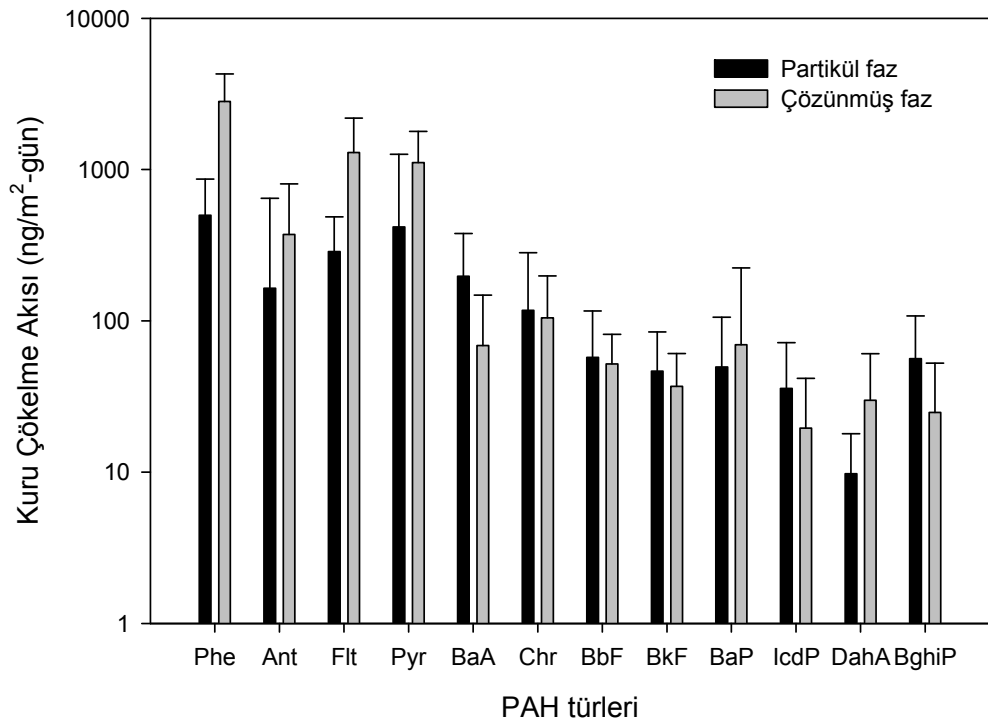
Toplam çökeltme akı değerleri incelendiğinde Phe (2681±1810 ng/m²-gün), Flt (456±800 ng/m²-gün), Pyr (1367±965 ng/m²-gün) ve Ant (1320±1221 ng/m²-gün) gibi moleküler ağırlığı az olan PAH türlerinin toplanan örneklerde diğer türlere oranlara daha fazla bulunduğu tespit edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin toplam kuru çökeltme akı değerleri hafif olan türlere göre daha azdır. En düşük akı değerleri ise DahA (26±28 ng/m²-gün) ve IcdP (44±30 ng/m²-gün) türlerinde elde edilmiştir.

Akı değerleri ile konsantrasyon değerleri birbiriyle uyum içerisindedir. Akı değerleri, konsantrasyon değerleri ile uyumluluk göstermektedir. Akı değerleri ile konsantrasyon değerleri arasında $r^2=0,94$ ($p<0,05$) seviyesinde bir korelasyon vardır. Akı değerleri konsantrasyon değerlerine bağlı olduğundan, hesaplanan akı değerleri konsantrasyon değerleri ile uyumluluk göstermektedir.

Toplanan kuru çökeltme örneklerinde tespit edilen PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları incelendiğinde, partikül faz kuru çökeltme akısı 1453±1497 ng/m²-gün, çözünmüş faz kuru çökeltme akısı ise 4604±2802

ng/m²-gün olarak bulunmuştur. Çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerinin, partikül faz kuru çökeltme akı değerlerinden yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

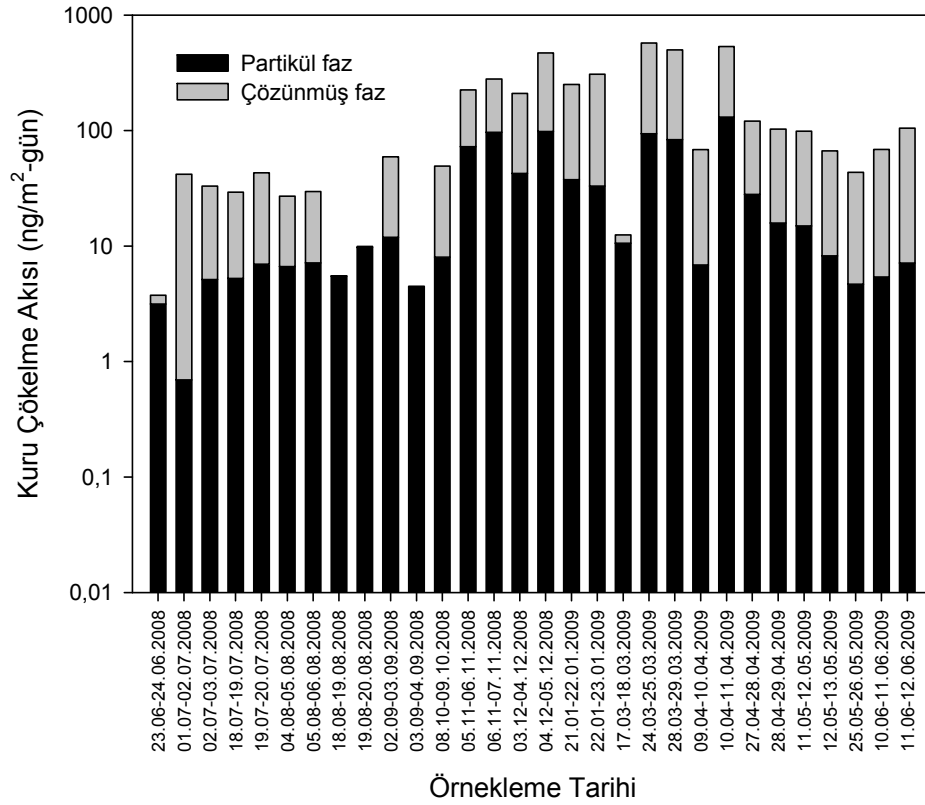
Esen (2006), TB örnekleme noktasında 2004-2005 yılları arasında yapmış olduğu çalışmada partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akılarını sırasıyla 2619±1597 ng/m²-gün ve 34080±17715 ng/m²-gün olarak bulmuştur. Ölçülen bu değerler, bu çalışma kapsamında elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında partikül faz kuru çökeltme akı değerleri nispeten birbirine yakın olarak belirlense de aralarında 2 kata yakın fark bulunmaktadır. Çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerleri arasında da yaklaşık olarak 8 kata yakın bir fark bulunmaktadır. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerleri aradan geçen zaman içerisinde azalma göstermiştir. Partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.104'te gösterilmektedir.



Şekil 4.104. PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları

Genel itibariyle çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerleri partikül faz kuru çökeltme akı değerlerinden fazla olup gaz fazda Phe, Ant, Flt ve Pyr türleri toplanan örneklerde

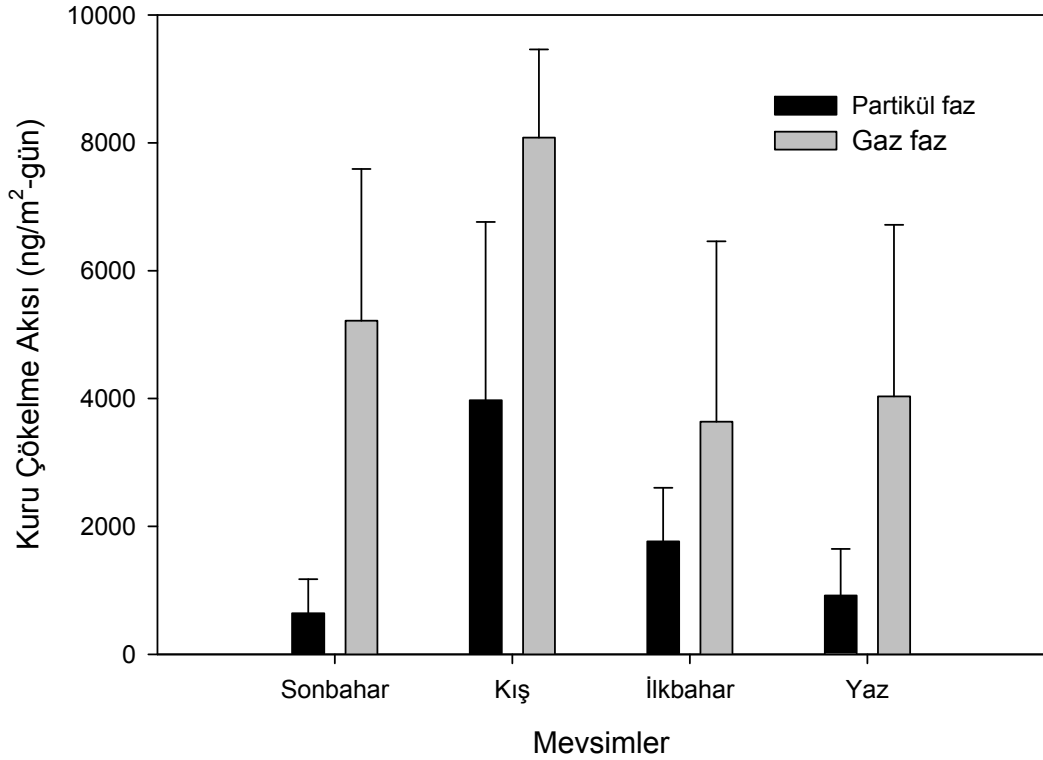
baskın durumdaki PAH türleridir. Esen (2006) TB örnekleme noktasında 2004-2005 yılları arasında gerçekleştirdiği çalışmada bu çalışmadaki sonuçlara benzer şekilde Phe, Flt ve Pyr türlerinin çözünmüş fazda daha baskın olduğunu belirtmiştir. PAH türlerinin partikül faz kuru çökeltme akı değerleri incelendiğinde en düşük akı değeri DahA için tespit edilirken en yüksek kuru çökeltme akı değeri Phe türü için belirlenmiştir. Partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.105'te gösterilmektedir.



Şekil 4.105. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

Kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde partikül ve çözünmüş fazda en yüksek akı değerlerinin kış mevsiminde elde edildiği görülmektedir. Çözünmüş faz için kuru çökeltme akı değerleri çoktan aza doğru kış>sonbahar>yaz>ilkbahar şeklinde sıralanırken partikül fazda bu sıralama kış>ilkbahar>yaz>sonbahar şeklindedir. Çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının partikül faza göre yüksek olduğu görülmektedir. Kış mevsiminde kirletici kaynakların fazla

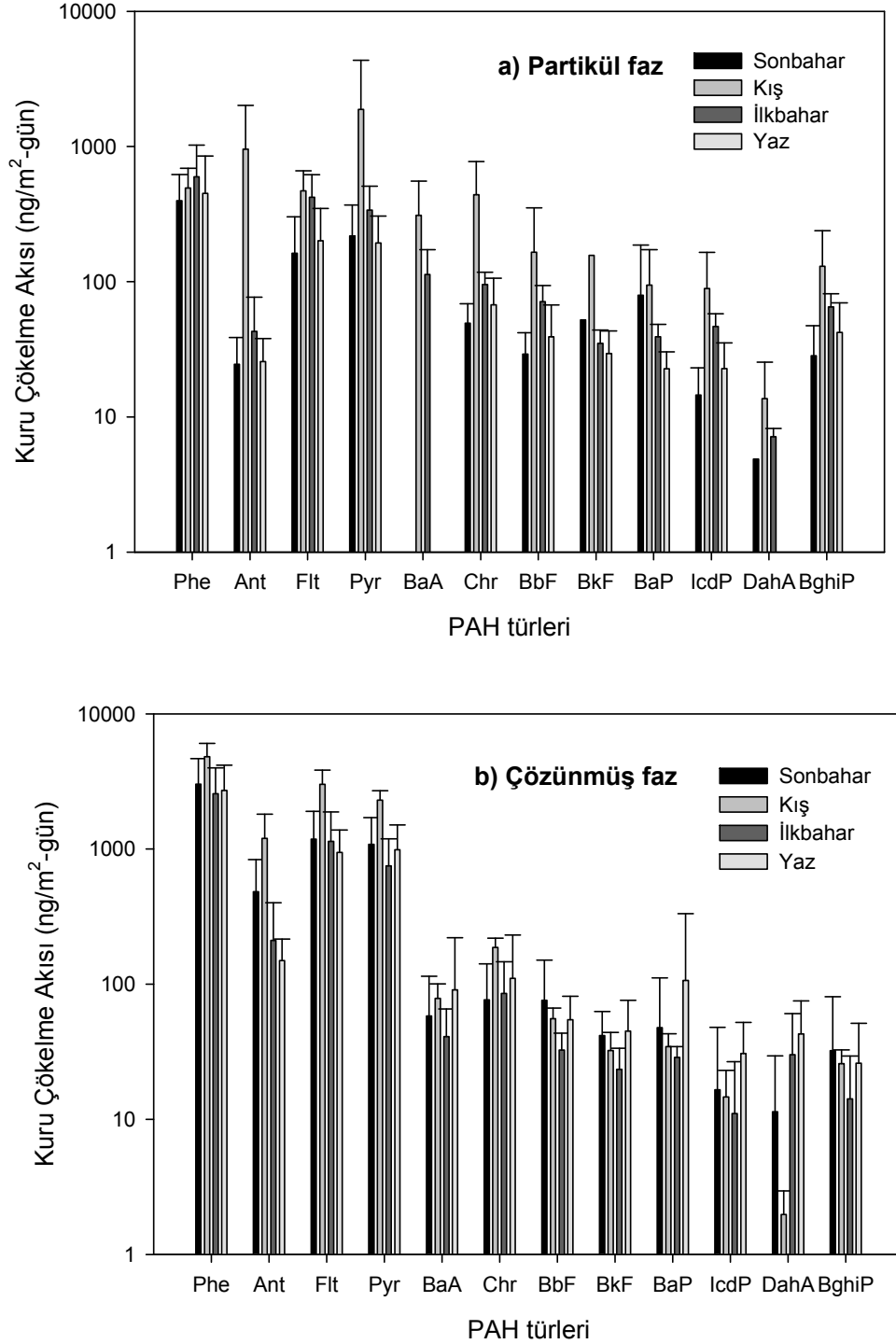
olması ve taşıtlardan kaynaklanan kirliliklerden dolayı kuru çökeltme akı değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Yaz mevsiminde yanma kökenli faaliyetlerinin olmamasına rağmen taşıt kökenli kirliliğin hâlihazırda var olmasının elde edilen akı değerlerini etkilediği düşünülmektedir. PAH'ların çözünmüş ve partikül faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel bazda değişimi Şekil 4.106'da gösterilmektedir.



Şekil 4.106. TB örnekleme bölgesinde PAH'ların gaz ve partikül faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

Esen (2006), 2004-2005 yılları arasında TB örnekleme noktasında yapmış olduğu çalışmada PAH bileşikleri için en yüksek kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş fazda sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde çoktan aza sıralandığını belirtmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçların partikül fazda ilkbahar>yaz>sonbahar şeklinde değişirken çözünmüş fazda sonbahar>yaz>ilkbahar şeklinde değişmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar 2004-2005 yılları arasında yapılan çalışma sonuçları ile benzerlik arz etse de mevsimsel konsantrasyon değerlerinin zaman içerisinde değiştiği gözlenmektedir.

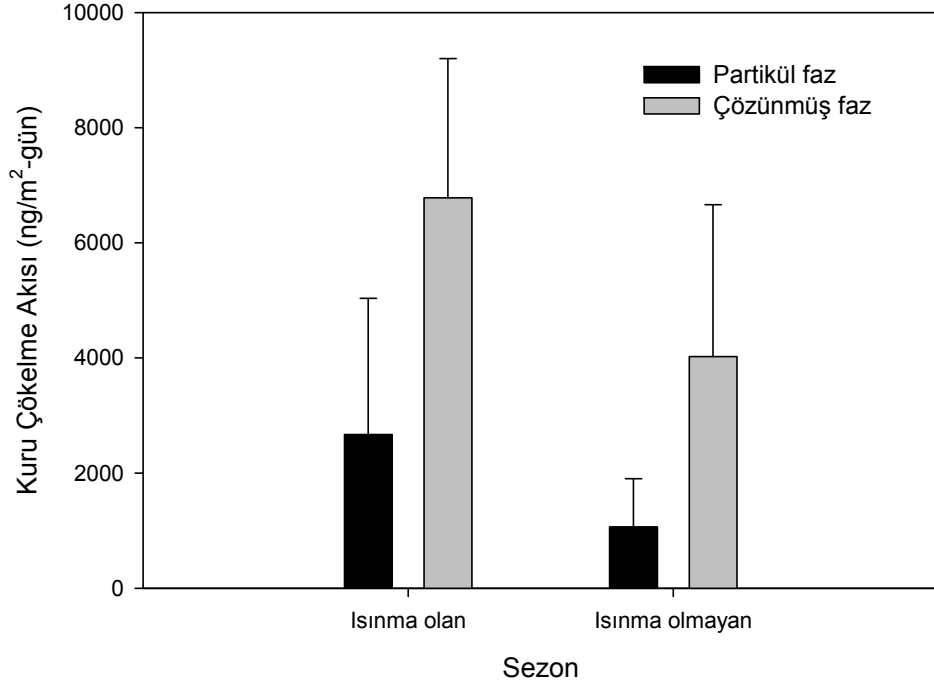
PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.107'de gösterilmektedir.



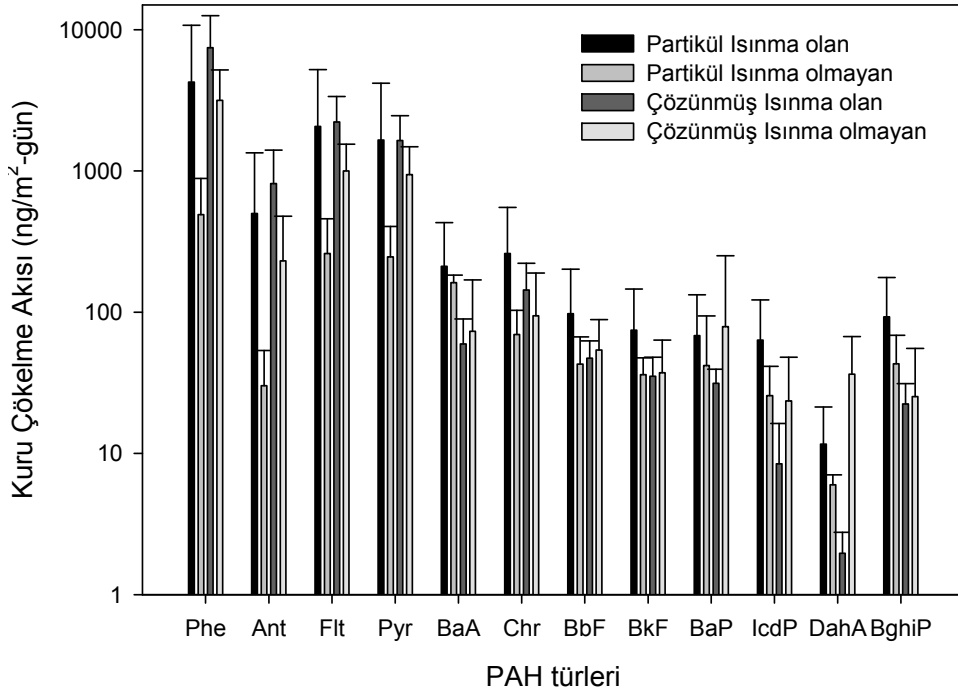
Şekil 4.107. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının mevsimsel değişimi

Kuru çökme akılarının PAH türlerine göre mevsimsel değişimi incelendiğinde partikül fazda en yüksek akı değerlerinin kış mevsiminde Phe, Flt, Ant ve Pyr türleri için elde edilmektedir. Sonbahar mevsiminde Phe, Flt, Pyr ve BaP türleri en yüksek kuru çökme akı değerine sahip iken, ilkbaharda ve yaz mevsimlerinde en yüksek kuru çökme akı değerine sahip PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Çözünmüş fazda ise Phe, Flt ve Pyr türleri örneklemenin gerçekleştirildiği bütün mevsimlerde örneklerde en çok tespit edilen PAH türleridir.

Kuru çökme akı değerlerinin mevsimsel değişiminin yanı sıra, ısınma olan (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmayan (Nisan-Ekim) sezonlardaki akı değişimleri de incelenmiştir. Isınma olan sezonda her iki faz için elde edilen akı değerleri ısınma olmayan sezonda elde edilen akı değerlerine göre oldukça yüksektir. Partikül fazda her iki periyot değerleri arasında yaklaşık 2,5 kat, çözünmüş fazda ise yaklaşık 1,5 kat fark bulunmaktadır. Çözünmüş faz kuru çökme akı değerleri her iki periyotta da partikül faz kuru çökme akı değerlerinden yüksektir. Bunun sebebi ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda TB örnekleme bölgesinde PAH bileşiklerinin gaz faz konsantrasyon seviyelerinin partikül faz konsantrasyon değerlerine göre daha yüksek olması ile açıklanabilir. Akı değerlerinin konsantrasyon değerleri ile ilişkili olduğu göz önünde bulundurulduğunda çözünmüş faz kuru çökme akı değerlerinin partikül faz kuru çökme akı değerlerine göre yüksek olması bu şekilde açıklanabilmektedir. PAH'ların ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akıları Şekil 4.108'de gösterilmektedir. PAH türlerinin sezonlara göre dağılımı incelendiğinde partikül fazda ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda örneklerde en sık rastlanan PAH türleri sırasıyla Phe, Flt, Pyr ve BaA'dir. Çözünmüş fazda ise en sık rastlanan PAH türleri Phe, Ant, Flt ve Pyr olarak tespit edilmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda, PAH bileşiklerinin tür dağılımı Şekil 4.109'da gösterilmektedir.



Şekil 4.108. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökme akıları



Şekil 4.109. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı

Farklı araştırmacılar tarafından kentsel ve trafik bölgelerinde yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilen kuru çökeltme akı değerleri izelge 4.14'te gösterilmektedir.

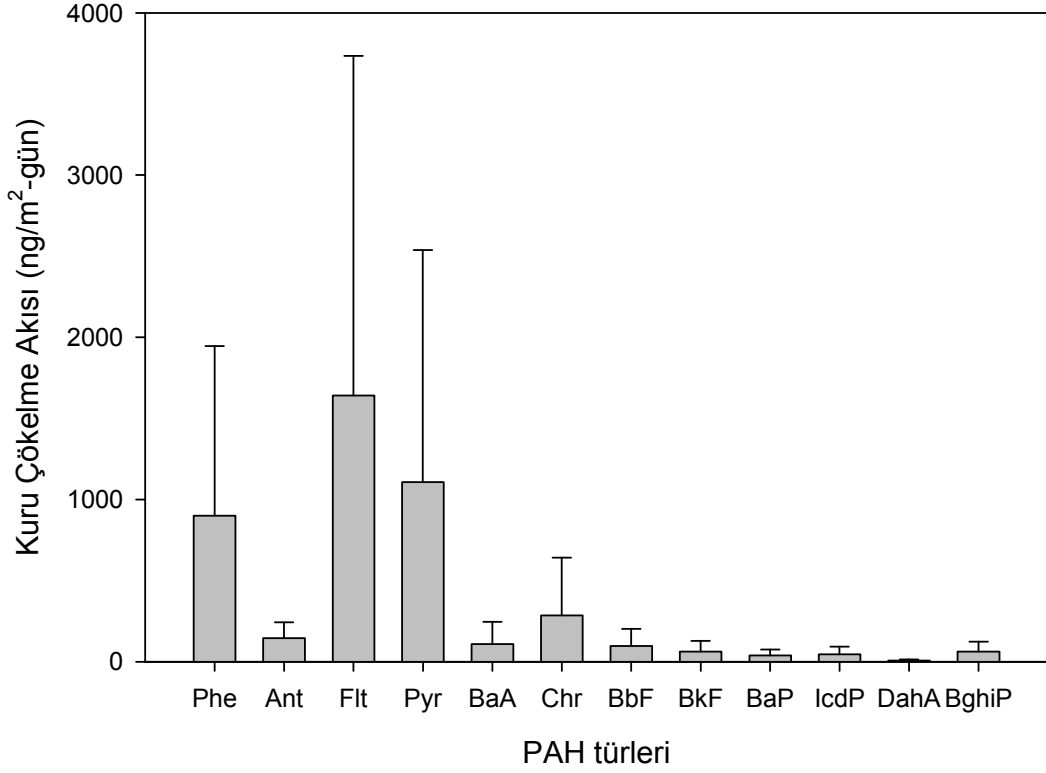
Çizelge 4.14. TB örnekleme noktasına benzer kentsel/trafik bölgelerinde PAH'ların toplam (gaz+partikül) kuru çökeltme akı değerleri

Bölge	n	Akı (ng/m ² . gün)	Örnekleme Periyodu	Kaynak
Manchester, İngiltere	15	37600	1991-1992	Halsall ve ark. 1997
Cardiff, İngiltere	15	29500	1991-1992	Halsall ve ark. 1997
Porto Marghera, İtalya	16	26300	2003-2004	Rossini ve ark. 2005
TB Bursa, Türkiye	13	36699	2004-2005	Esen 2006
TB Bursa, Türkiye	12	8852	2008-2009	Bu alışma

Çizelge 4.14'ten de görüleceği üzere İngiltere ve İtalya'da gerçekleştirilen çalışmalarda bu çalışmaya göre daha yüksek kuru çökeltme akı değerleri elde edilmiştir. TB örnekleme noktasında Esen (2006) tarafından yapılan çalışmada da bu çalışmaya oranla daha yüksek kuru çökeltme akı değerleri elde edilmiştir. Bu alışma kapsamında hesaplanan akı değerleri 2006 yılında yapılan çalışmada hesaplanan akı değerlerinden daha düşük olup akı değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir.

4.3.2.1.2. Islak- Kuru ökeltme Örnekleycisi (IKÖ)

IKÖ ile ıslak çökeltme örnekleri toplanabildiği gibi cihazın kuru çökeltme bölümünde yağışın olmadığı zamanlarda kuru çökeltme örnekleri de toplanmaktadır. TB örnekleme bölgesinde PAH'ların IKÖ ile ölçülen ortalama kuru çökeltme akı değerleri 155,85 ile 18417,9 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama 4047±5210 ng/m²-gün'dür. TB örnekleme bölgesinde SYÖ kullanılarak, PAH bileşikleri için tespit edilen ortalama kuru çökeltme akı değerleri partikül fazda 1453±1497 ng/m²-gün, çözünmüş fazda ise 4604±2802 ng/m²-gün'dür. Elde edilen sonuçlar SYÖ ile partikül fazda ölçülen kuru çökeltme akı değerinin, IKÖ ile tespit edilen kuru çökeltme akı değerinden 2,7 kat daha düşük olduğunu göstermektedir. SYÖ'de tespit edilen çözünmüş faz kuru çökeltme akı değeri ile IKÖ ile tespit edilen kuru çökeltme akı değerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. SYÖ ile IKÖ kullanılarak PAH türleri için belirlenen kuru çökeltme akı değerleri Şekil 4.110'da gösterilmektedir.

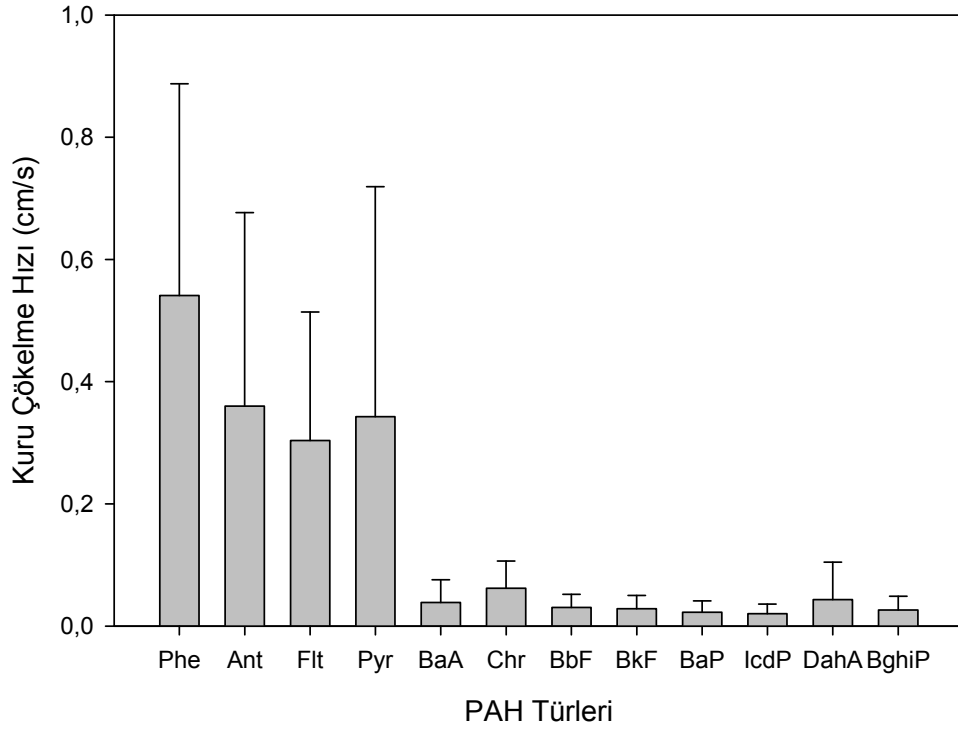


Şekil 4.110. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökme akı seviyeleri

Kuru çökme akı değerinin türlere göre değişimi incelendiğinde Flt, Pyr ve Phe türlerinin en yüksek çökme akı değerine sahip türler olduğu görülmektedir. Moleküler ağırlığı hafif olan PAH türlerinin çökme akı değerlerinin daha ağır olan türlere oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. TB örnekleme noktasında SYÖ kullanılarak belirlenen ortalama toplam kuru çökme akı değeri 8852 ± 11436 ng/m²-gün olup bu değer IKÇÖ ile belirlenen akı değerinden yaklaşık 2 kat daha fazladır. Bunun yanı sıra SYÖ ile partikül faz için belirlenen akı değeri 2910 ± 7057 ng/m²-gün olup bu değer de IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme akı değerinden neredeyse 1,5 kat daha azdır. Sonuç itibariyle kullanılan örnekleyici tipine göre elde edilen akı değerleri de değişim gösterebilmektedir. Örnekleme süresi, örnekleyici şekli ve meteorolojik parametreler elde edilen sonuçları etkileyen diğer faktörlerdir.

IKÇÖ ile elde edilen akı değerlerinin aynı periyotta YHHÖ ile ölçülen partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile kuru çökme hızları hesaplanabilmektedir. PAH bileşikleri için hesaplanan kuru çökme hız değerleri 0,12 ile 2,71 cm/s arasında

değişmekte olup ortalama $1,05 \pm 0,74$ cm/s olarak belirlenmiştir. SYÖ kullanılarak hesaplanan kuru çökme hız değeri $1,18 \pm 0,98$ cm/s olup bu değer IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerinden daha fazladır. PAH türlerinin IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.111'de gösterilmektedir.



Şekil 4.111. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri

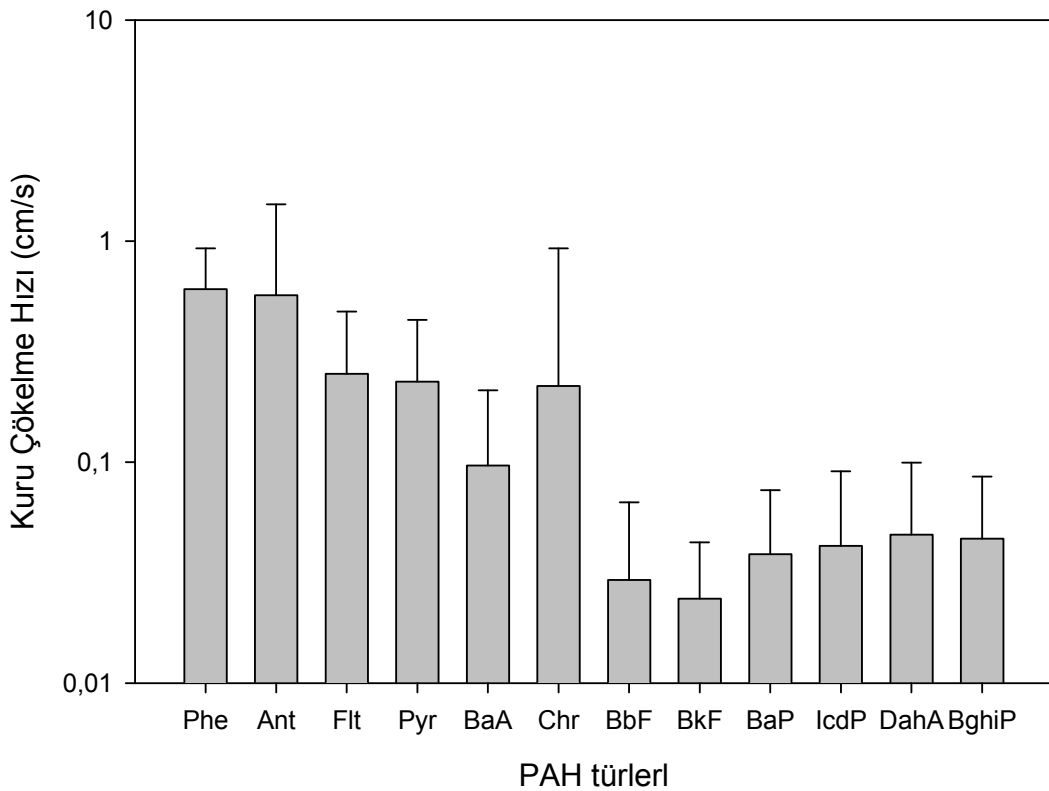
IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri incelendiğinde Phe, Ant, Flt ve Pyr gibi düşük moleküler ağırlıklı PAH türlerinin kuru çökme hızlarının diğer türlere oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı PAH türlerinin kuru çökme hızlarının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip olan PAH türleri partiküller ile birleşerek partikül madde üzerinde adsorplanmaktadır (Rajput ve Lakhani 2010). SYÖ kullanılarak tespit edilen kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı göz önünde bulundurulduğunda kuru çökme hızı en yüksek olan PAH türleri Phe, Ant ve Flt'dir. Benzer şekilde SYÖ ile belirlenen KTK değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı incelendiğinde toplanan örneklerde en yüksek KTK değerine sahip PAH türleri BbF, BkF, Icdp ve BghiP'dir. SYÖ kullanılarak belirlenen kuru çökme hızı değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı ile IKÇÖ

kullanılarak belirlenen kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı büyük ölçüde birbiriyle benzerlik göstermektedir.

4.3.2.2. Kuru Çökme Hızları

TB örnekleme bölgesinde SYÖ ile tespit edilen akı değerlerinin, aynı bölgede YHHÖ ile belirlenen partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi suretiyle PAH bileşiklerinin kuru çökme hızları ve KTK'ları hesaplanabilmektedir.

TB örnekleme bölgesinden toplanan örnekler için hesaplanan ortalama kuru çökme hız değeri $1,18 \pm 0,98$ cm/s'dir. Kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre değişimi incelendiğinde en yüksek çökme hızı Phe ($0,60 \pm 0,32$ cm/s) türü için hesaplanırken en düşük çökme hızı ise BkF ($0,024 \pm 0,019$ cm/s) türü için hesaplanmıştır. TB örnekleme bölgesinde PAH türlerine göre elde edilen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.112'de gösterilmektedir.

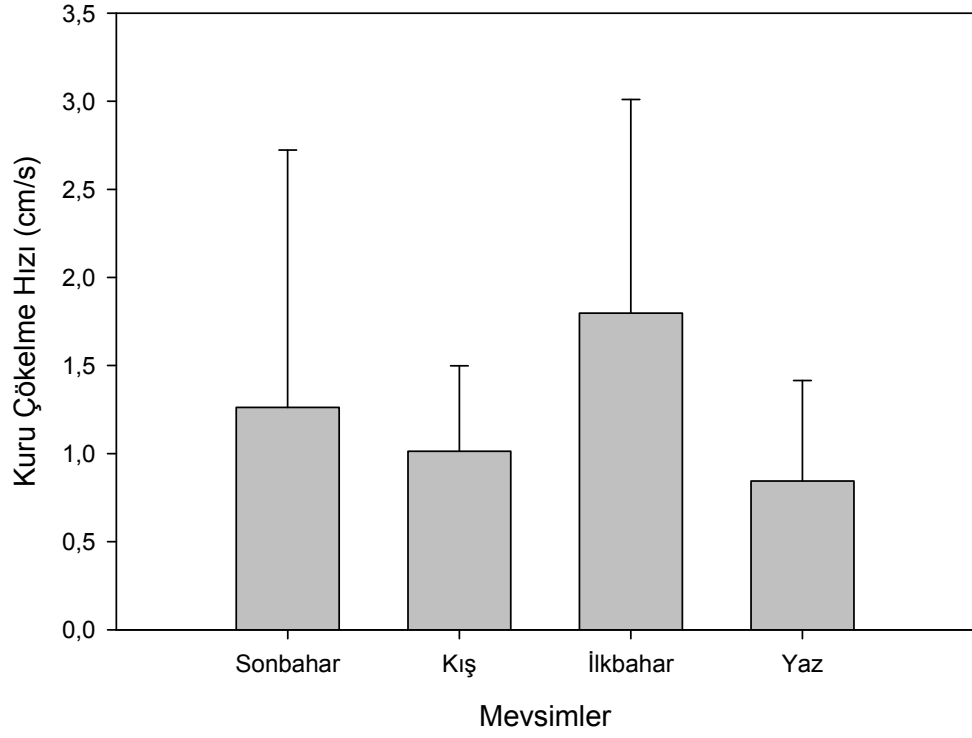


Şekil 4.112. PAH türlerine ait kuru çökme hız değerleri

TB örnekleme bölgesinden toplanan örneklerdeki PAH bileşiklerinin kuru çökme hız değerleri incelendiğinde en yüksek kuru çökme hız değeri sırasıyla Phe, Ant, Flt, Pyr ve Chr türleri için elde edilirken en düşük kuru çökme hız değeri ise BkF türü için elde edilmiştir. Şekil 4.112'den de açıkça görüldüğü üzere moleküler ağırlığı az olan PAH türlerinin kuru çökme hızları moleküler ağırlığı fazla olanlara oranla daha yüksektir. 2004-2005 yılları arasında TB örnekleme bölgesinde Esen (2006) tarafından yapılan çalışmada PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama kuru çökme hız değeri $0,30\pm 0,34$ cm/s olarak bulunmuştur. Bu çalışmada hesaplanan ortalama kuru çökme hız değeri $1,18\pm 0,98$ cm/s olup 2004-2005 yılları için hesaplanan hız değerlerinden daha yüksektir.

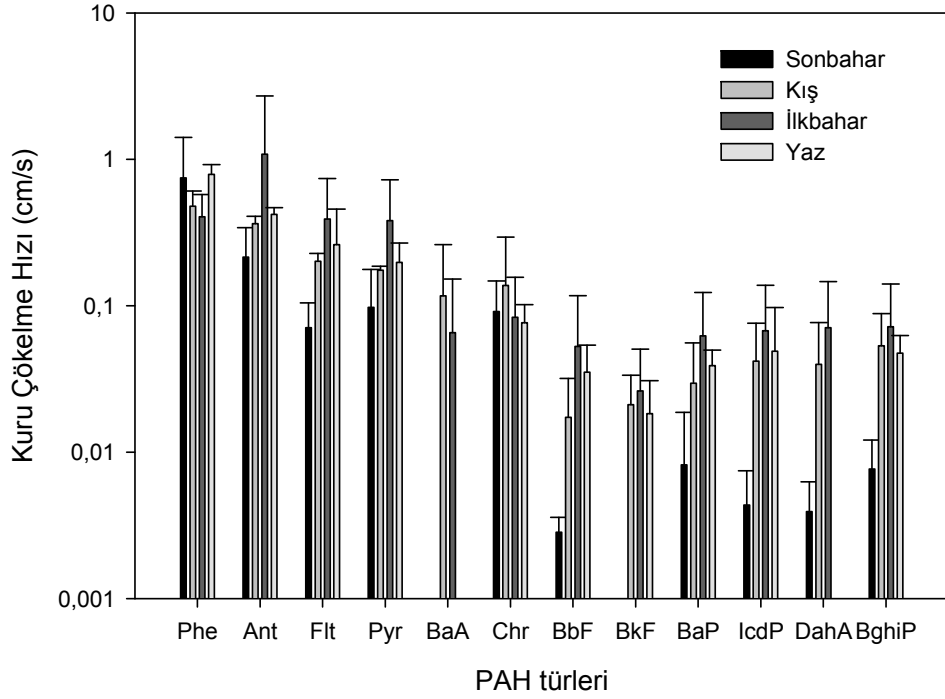
SYÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri ile mukayese edilmiştir. TB örnekleme bölgesinde SYÖ ile belirlenen ortalama kuru çökme hız değeri $1,18\pm 0,98$ cm/s olup aynı bölgede IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değeri $1,05\pm 0,74$ cm/s'dir. SYÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip PAH türleri Phe, Ant, Flt, Pyr ve Chr iken IKÇÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip olan PAH türleri Phe, Ant, Flt ve Pyr'dir. SYÖ ile toplanan örneklerdeki ortalama kuru çökme hız değerinin IKÇÖ ile alınan örneklerde tespit edilen hız değerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Mevsimlere göre kuru çökme hız değerlerinin değişimi incelendiğinde en yüksek kuru çökme hızının kış mevsiminde elde edildiği görülmektedir. TB örnekleme bölgesinde PAH'ların kuru çökme hız değerleri mevsimsel olarak çoktan aza doğru ilkbahar>sonbahar>kış>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış mevsiminde yakma olayının etkisi ile nispeten daha büyük çaptaki partiküller çökerken, bahar aylarında yağışlara paralel olarak kaba partiküller yıkanmakta ve daha düşük çaptaki partiküller çökmektedir. Yaz mevsiminde ise yağışın az olmasına bağlı olarak daha büyük çaptaki partiküller çökmektedir. Elde edilen değerlere meteorolojik faktörler ve yerel kaynaklar da etki etmektedir. PAH'ların kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.113'te gösterilmektedir.



Şekil 4.113. Kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi

Kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi ise Şekil 4.114'te gösterilmektedir.



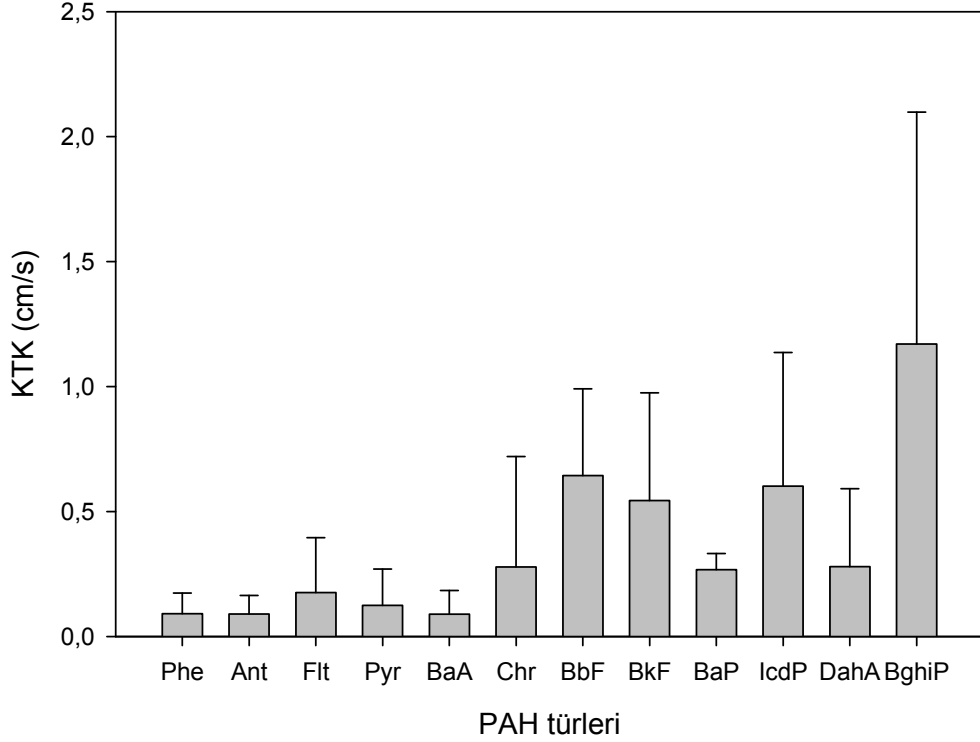
Şekil 4.114. PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi

Mevsimsel olarak PAH türlerinin kuru çökme hız değerlerinin değişimi irdelendiğinde moleküler ağırlığı düşük olan PAH'ların kuru çökme hız değerleri, moleküler ağırlığı fazla olan türlere oranla daha yüksektir. En yüksek çökme hızına sahip PAH türleri Phe, Ant, Flt ve Pyr'dir. TB örnekleme bölgesinde BkF türü için sonbahar, BaA için sonbahar ve yaz, DahA için yaz mevsimine ait kuru çökme hız değerleri hesaplanamamıştır. Konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre değişmesi, meteorolojik faktörler ve türler için hesaplanan akı değerlerinde meydana gelen farklılıklardan dolayı elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir.

4.3.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)

TB örnekleme noktası için çözülmüş faz akı değerleri ve gaz faz konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanan ortalama KTK değeri $1,39 \pm 0,98$ cm/s'dir. Esen (2006) TB örnekleme noktasında yapmış olduğu çalışmada PAH bileşiklerinin ortalama KTK değerini $0,55 \pm 0,38$ cm/s olarak bulmuştur. Bu çalışmada PAH'lar için daha yüksek

KTK değerleri elde edilmiştir. KTK değerlerinin PAH turlerine göre değişimi Şekil 4.115'te gösterilmektedir.

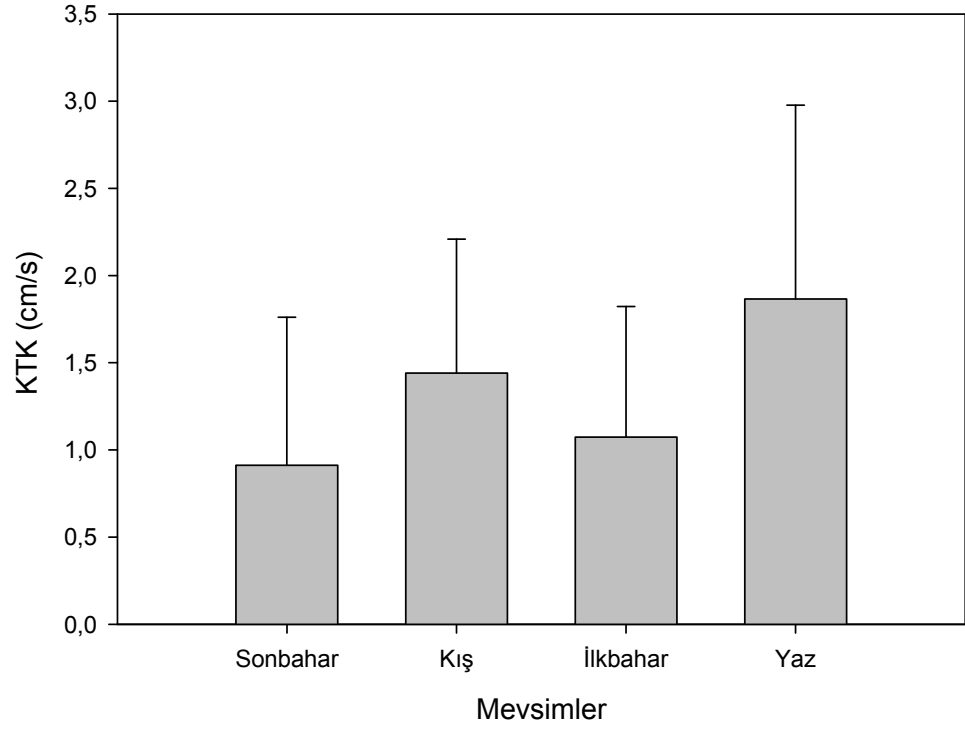


Şekil 4.115. PAH turleri için hesaplanan ortalama KTK değerleri

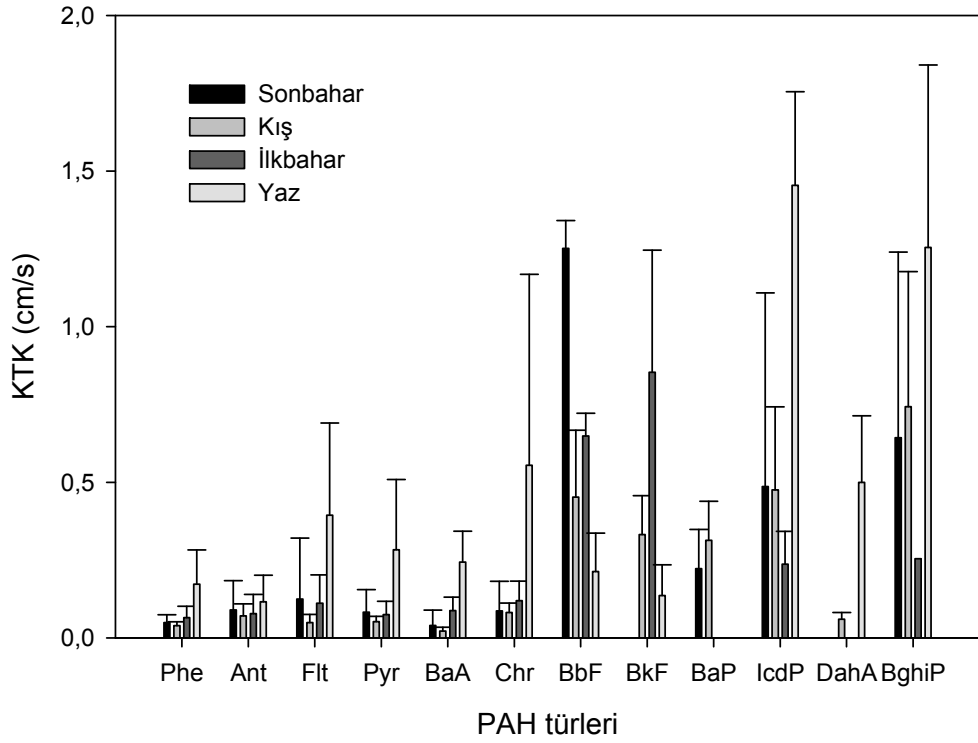
PAH turlerinin KTK değerleri incelendiğinde. KTK en yüksek olan turler BghiP, BbF, IcdP ve BkF'dir. Moleküler ağırlıkları fazla olan bu turlerin KTK'ları moleküler ağırlığı az olan Phe, Ant ve Flt gibi turlere oranla oldukça yüksek seviyededir. SY ile belirlenen ortalama KTK değerleri ($1,39\pm 0,98$ cm/s) IK ile belirlenen ortalama kuru çökelme hız değerleri ($1,05\pm 0,74$ cm/s) ile karşılaştırıldığında SY ile elde edilen KTK değerinin IK ile elde edilen kuru çökelme hız değerinden yüksek olduğu görülmektedir. Su yüzeyine çarpan partiküllerin su içerisinde çözünmesi ve gaz haldeki kirleticilerin su içerisinde absorplanması SY ile elde edilen çökelme hız değerlerine etki etmektedir.

PAH bileşiklerinin KTK değerlerinin mevsimsel bazda değişimi incelendiğinde en yüksek KTK değerleri yaz mevsiminde elde edilirken en düşük değerler ise ilkbaharda elde edilmiştir. TB rnekleme noktası için KTK değerleri çoktan aza doğru yaz>kış>ilkbahar>sonbahar şeklinde sıralanmaktadır. KTK değerlerindeki mevsimsel

değişimin kuru çökelme hızlarının mevsimsel değişiminden farklı olmasının sebebi PAH'ların partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin mevsimsel olarak farklı olması ve benzer şekilde akı değerlerinde meydana gelen mevsimsel farklılıklardır. TB örnekleme bölgesinde PAH'lar için hesaplanan KTK değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.116'te gösterilirken PAH türleri bakımından KTK değerlerinin mevsimsel değişimi ise Şekil 4.117'da verilmektedir.



Şekil 4.116. KTK değerlerinin mevsimsel değişimi



Şekil 4.117. PAH türlerine göre KTK değerlerinin mevsimsel değişimi

KTK değerlerinin türlere göre dağılımı incelendiğinde en yüksek KTK değerine sahip PAH türü IcdP olarak belirlenmiştir. En düşük KTK değerleri ise BaA türü için elde edilmiştir. DahA türü için sonbahar ve ilkbahar mevsimlerine ait değerler hesaplanamamış olup benzer şekilde BaP türü için ilkbahar ve yaz, BkF için sonbahar mevsimine ait değerler hesaplanamamıştır.

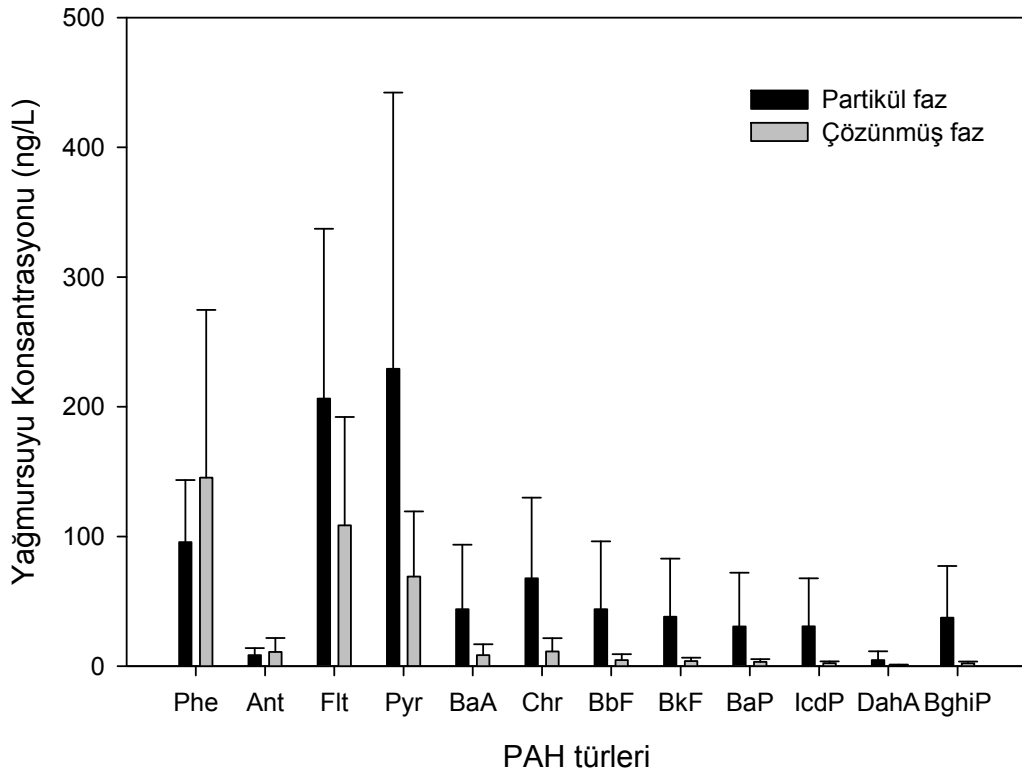
4.3.3. PAH'ların Islak Çökmesi

4.3.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları

Örnekleme periyodu boyunca TB örnekleme noktasından 15'er günlük periyotlar halinde İKÇÖ ile 18 adet yağmursuyu örneği toplanmıştır.

İKÇÖ ile toplanan yağmursuyu örnekleri içerisindeki toplam (partikül+çözünmüş) PAH konsantrasyonu 16,40 ile 1968,66 ng/L arasında değişmekte olup yağmursuyu örneklerinin ortalama toplam PAH konsantrasyonu 859 ± 612 ng/L'dir. PAH

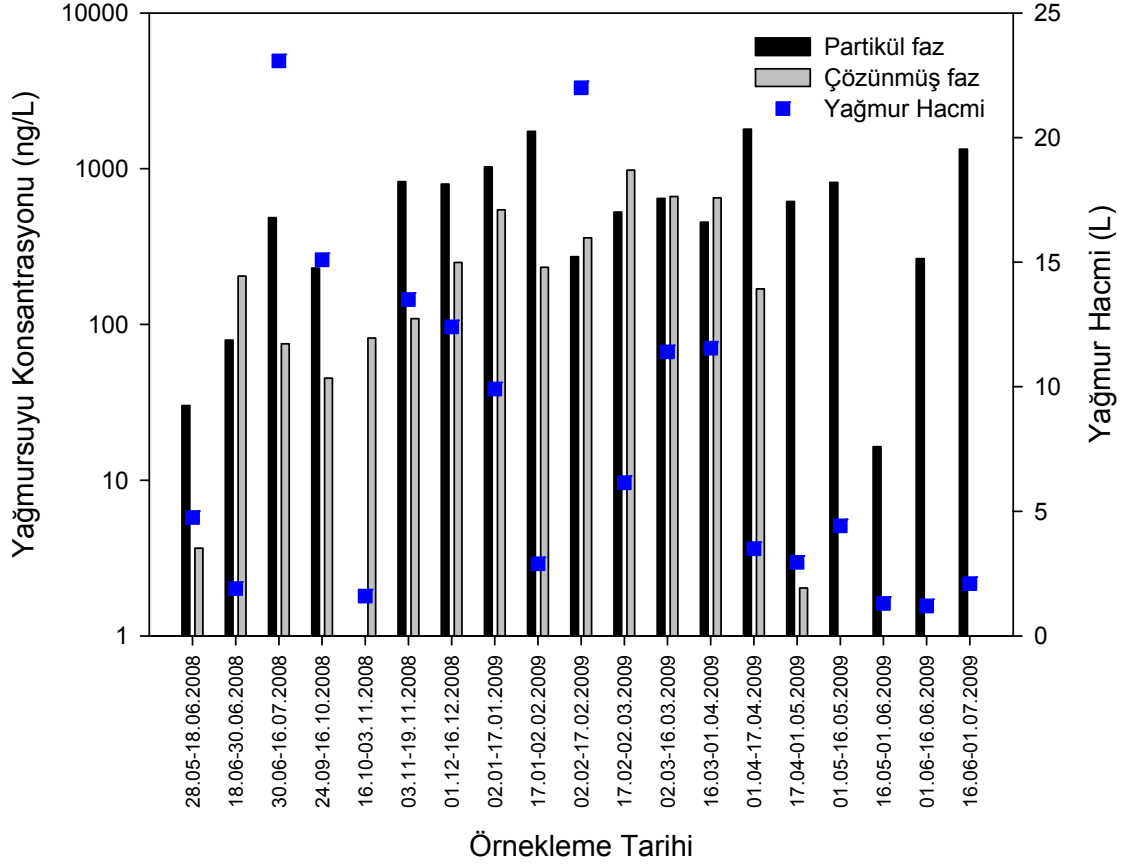
bileşiklerinin partikül faz yağmursuyu konsantrasyonu 664 ± 534 ng/L, çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonu ise 291 ± 291 ng/L olarak belirlenmiştir. Partikül faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri, çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerine göre daha yüksek olup aralarında 3 kata yakın bir fark bulunmaktadır. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları Şekil 4.118'de gösterilmektedir.



Şekil 4.118. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları

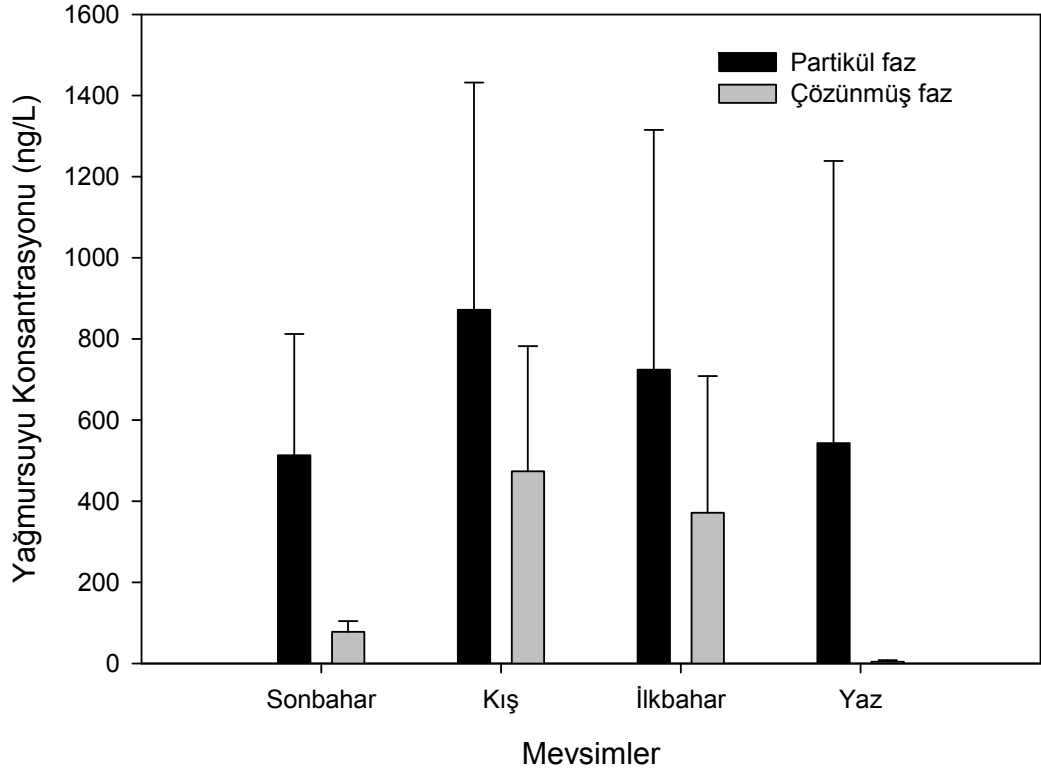
PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları incelendiğinde her iki fazda en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin yağmursuyu konsantrasyonları daha hafif olan PAH türlerine oranla her iki fazda daha azdır. Her iki fazda en düşük konsantrasyon değerine sahip PAH türü DahA'dır. DahA'dan sonra en düşük konsantrasyon değerleri Ant için elde edilmiştir. Kış ve ilkbahar aylarında toplanan örneklerdeki PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin diğer örnekleme zamanlarına göre daha yüksek olması PAH türlerine ait standart sapma değerlerinin geniş bir aralıkta seyretmesine sebep olmaktadır. Partikül

ve çözülmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.119'da gösterilmektedir.



Şekil 4.119. PAH'ların partikül ve çözülmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

TB örnekleme noktasından toplanan yağmur suyu örneklerinde PAH'ların partikül ve çözülmüş faz konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.120'de gösterilmektedir.



Şekil 4.120. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

İKÇÖ örnekleyicisi ile 4 mevsimi karakterize edecek şekilde toplanan yağmursuyu örneklerinde en yüksek yağmursuyu konsantrasyon değerleri partikül ve çözünmüş fazda kış mevsiminde elde edilmiştir. PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri partikül fazda mevsimsel olarak çoktan aza doğru kış>ilkbahar>yaz>sonbahar, çözünmüş fazda kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış mevsiminde yağışın etkisi ile kirleticilerin atmosferden yıkanması sonucunda konsantrasyon değerleri artmaktadır. Ayrıca kış mevsiminde yağmurun yanı sıra kar yağışının da meydana gelmesi ve kar tanelerinin yağmur damlalarına nazaran partiküler formdaki kirleticileri bağlama kapasitesinin daha fazla olması sebebiyle partikül fazda daha yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir (Lei ve Wania 2004). Yaz mevsiminde meydana gelen kısa süreli yerel yağışlar kirleticilerin yeryüzüne inmesine sebebiyet verse de bu durum kış mevsimindeki kadar etkili olamamaktadır. Çözünmüş fazda

sonbahar ve kış aylarında meydana gelen yağışlarla atmosferdeki kirleticiler yağmursuyu ile yıkanmakta ve bu kirleticiler yağmursuyu içerisinde çözünmektedir. Dolayısı ile elde edilen konsantrasyon değerlerinde artış meydana gelmektedir. Ayrıca, yağış miktarı, yağış şekli (yağmur, kar vb.) ve havanın kararlılığı gibi meteorolojik etkenler de elde edilen sonuçlar üzerinde önemli rol oynamaktadır. TB örnekleme bölgesinde PAH'ların atmosferik konsantrasyon (partikül ve gaz faz) değerleri ile yağmursuyu konsantrasyon değerleri (partikül ve çözünmüş faz) arasındaki ilişki istatistiksel olarak incelenmiştir. Partikül fazda dış ortam konsantrasyonları ile yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilememiştir ($r^2=0,12$, $p>0,05$). Gaz faz dış ortam konsantrasyon değerleri ile çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri arasında istatistiksel manada önemli bir ilişki tespit edilememiştir ($r^2=0,35$, $p>0,05$). Atmosferik konsantrasyon değerlerinde gaz faz konsantrasyon değerleri partikül faza göre daha baskın iken, PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon değerlerinde partikül faz gaz faza oranla daha yüksek olarak bulunmuştur. Farklı araştırmacılar tarafından TB örnekleme bölgesine benzer örnekleme bölgelerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen yağmursuyu konsantrasyon değerleri Çizelge 4.15'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.15. PAH'ların kentsel/trafik örnekleme bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları (ng/L)

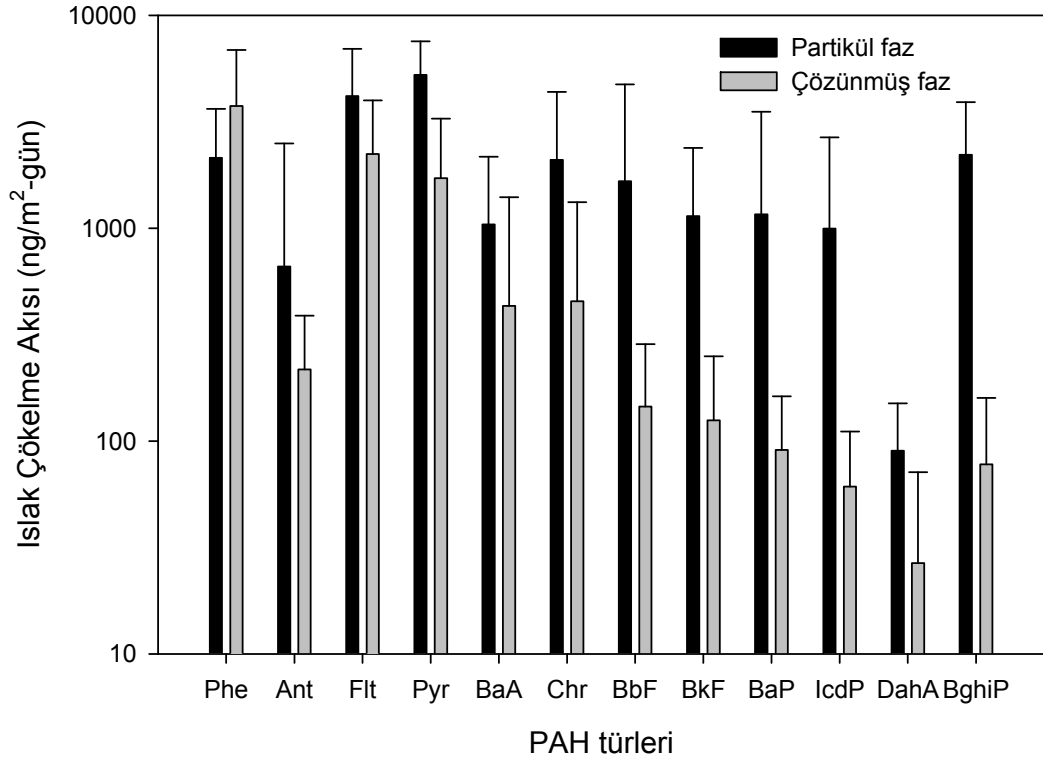
Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu		Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	Kaynak	
Le Havre, Fransa	Nisan 2002 Nisan 2003	Toplam	Ort	255	53	804	746	379	656	418	197	377	317	46	332	Motelay-Massei ve ark. 2006
Singapur	Temmuz 2005 Ocak 2006	Toplam	Ort	100	10	8	11	19	12	33	6	10	116	231	55	Rianawati 2007
Hangzhou, Çin	Temmuz 1999 Kasım 2002	Toplam	Ort	2271	309	996	1319	245	538	-	188	218	-	-	-	Zhu ve ark. 2004
Gdansk Wrzeszcz, Polonya	Ekim 1998 Nisan 1999	Çözünmüş	Ort	42*	116	188	94**	93***	17	12	8,2	9,5			Grynkiewicz ve ark. 2002	
		Partikül	Ort	457*	365	230	194**	222***	179	91	17	27				
TB. Bursa Türkiye	Eylül 2008 Haziran 2009	Çözünmüş	Ort	145	11	109	69	8	11	5	4	3	2	1	2	Bu çalışma
		Partikül	Ort	96	9	206	229	44	68	44	38	31	31	5	37	

*Phe+Ant, **BaA+Chr, ***BbF+BkF

4.3.3.2. Akı Seviyeleri

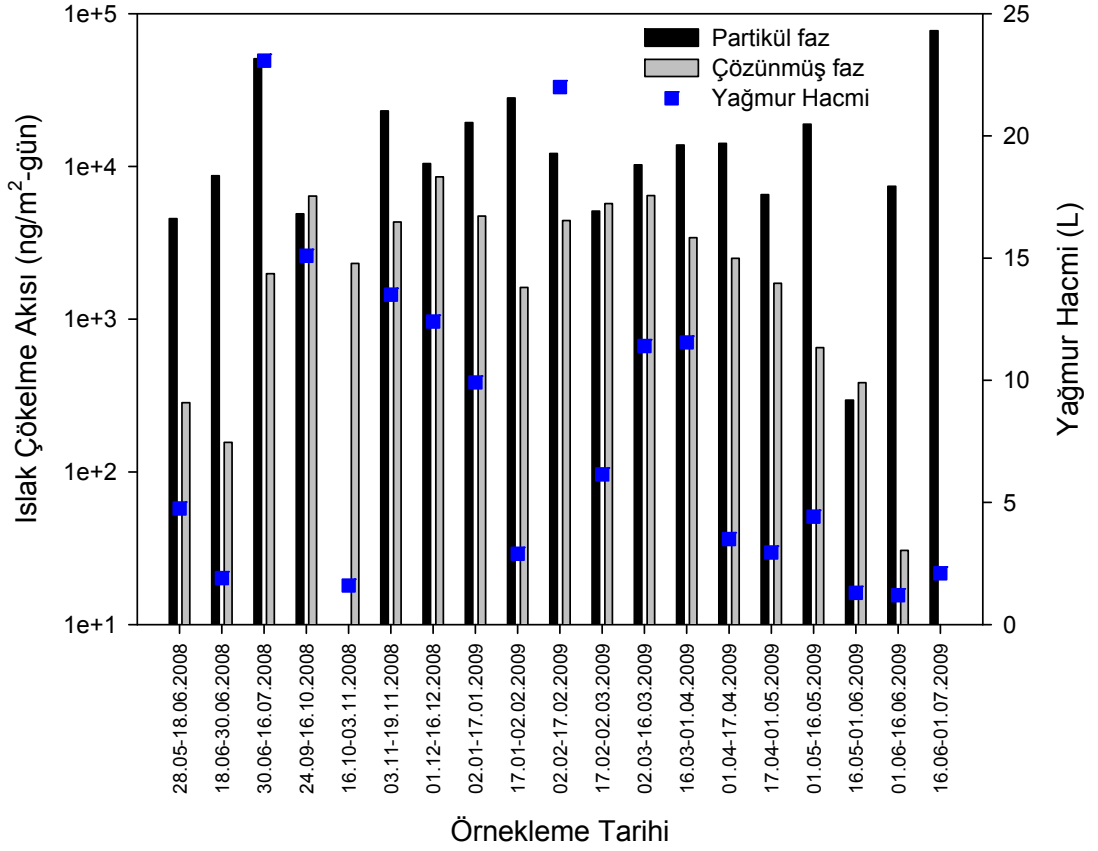
Islak çökme akıları hesaplanırken PAH bileşikleri için bulunan kütle değerleri IKÇÖ'nin yüzey alanı ve örnekleme süresine bölünerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

TB örnekleme noktasından toplanan örneklerde tespit edilen toplam (partikül+çözünmüş) ıslak çökme akı değerleri 295,07 ile 19598,22 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama toplam ıslak çökme akı değeri 22439±19598 ng/m²-gün'dür. PAH bileşiklerinin ıslak çökme akı değerleri partikül faz için 17551±18910 ng/m²-gün, çözünmüş faz için 7362±7306 ng/m²-gün olarak hesaplanmıştır. Partikül faz ıslak çökme akı değeri çözünmüş faz ıslak çökme akı değerinden yüksek olup, iki fazdaki akı değerleri arasında 2 kata yakın bir fark bulunmaktadır. Akı değerlerine benzer şekilde, PAH bileşiklerinin yağmur suyu konsantrasyon değerlerinde de partikül faz konsantrasyon değerleri çözünmüş faza oranla daha yüksektir. Yağış süresi ve miktarının, PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri üzerine olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiş olup ancak değişkenler arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki tespit edilememiştir (p>0,05). PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökme akı değerleri Şekil 4.121'de gösterilmektedir.



Şekil 4.121. PAH bileşiklerinin ıslak çökeltme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları

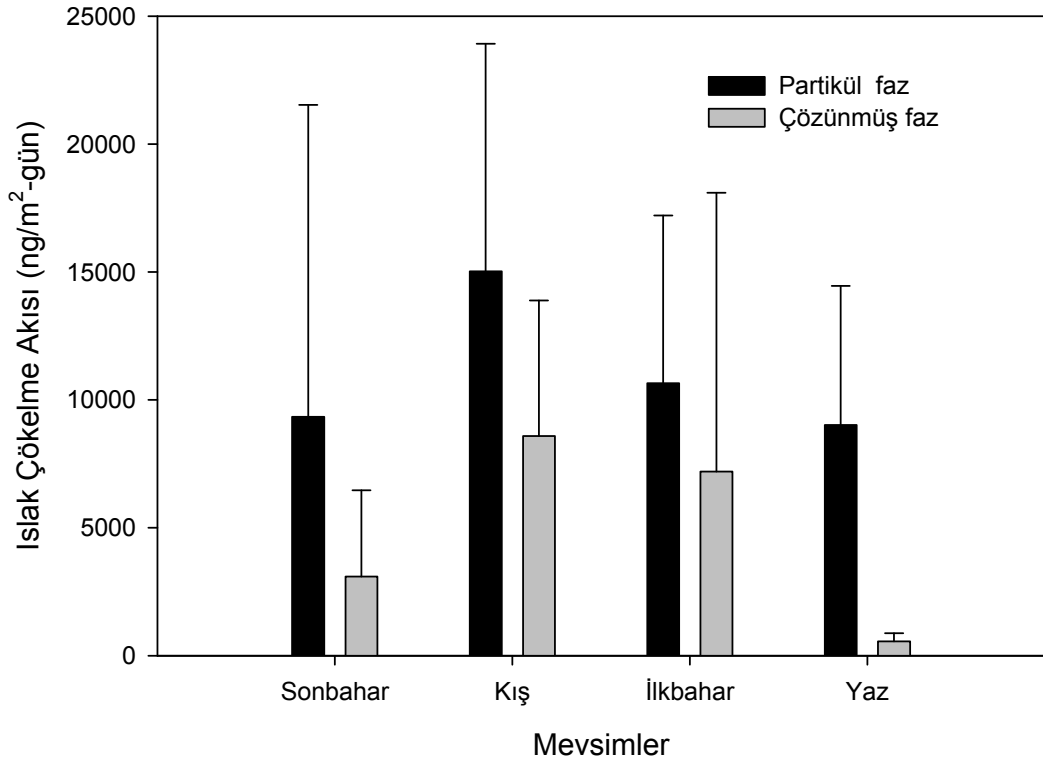
PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz akı değerleri incelendiğinde her iki fazda 2 ve 3 halkalı PAH türlerinden Phe, Flt ve Pyr türlerinin baskın karakterde olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra özellikle partikül fazda moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin ıslak çökeltme akı değerleri çözünmüş faza oranla daha yüksektir. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin örnekleme periyoduna göre değişimi Şekil 4.122'de gösterilmektedir



Şekil 4.122. PAH bileşiklerinin partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

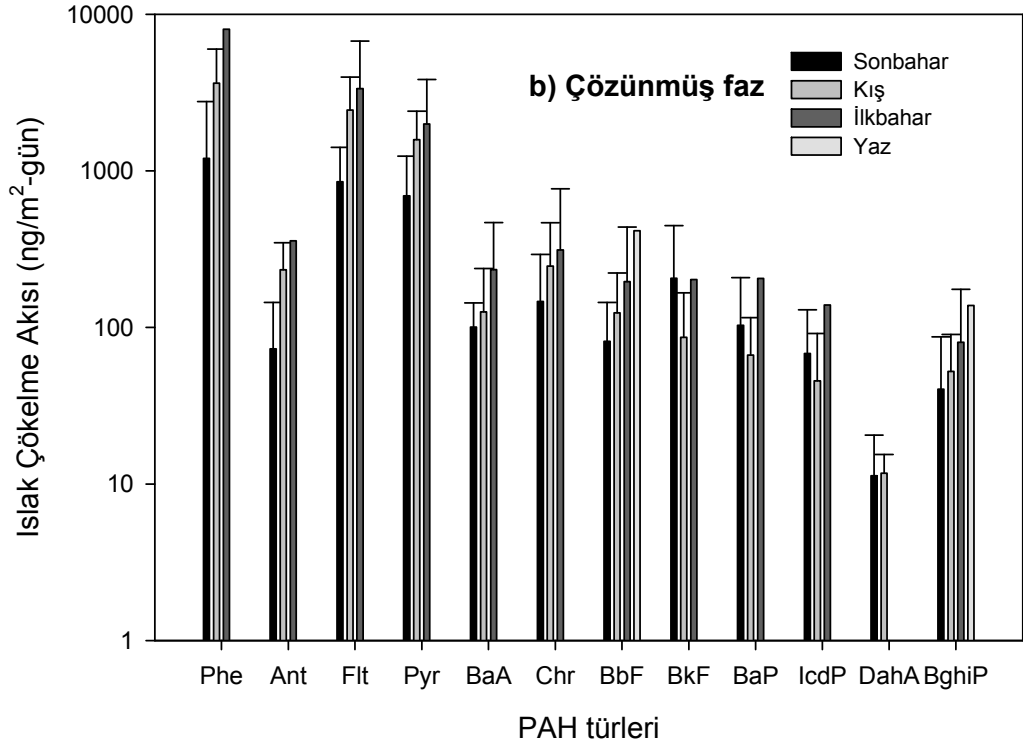
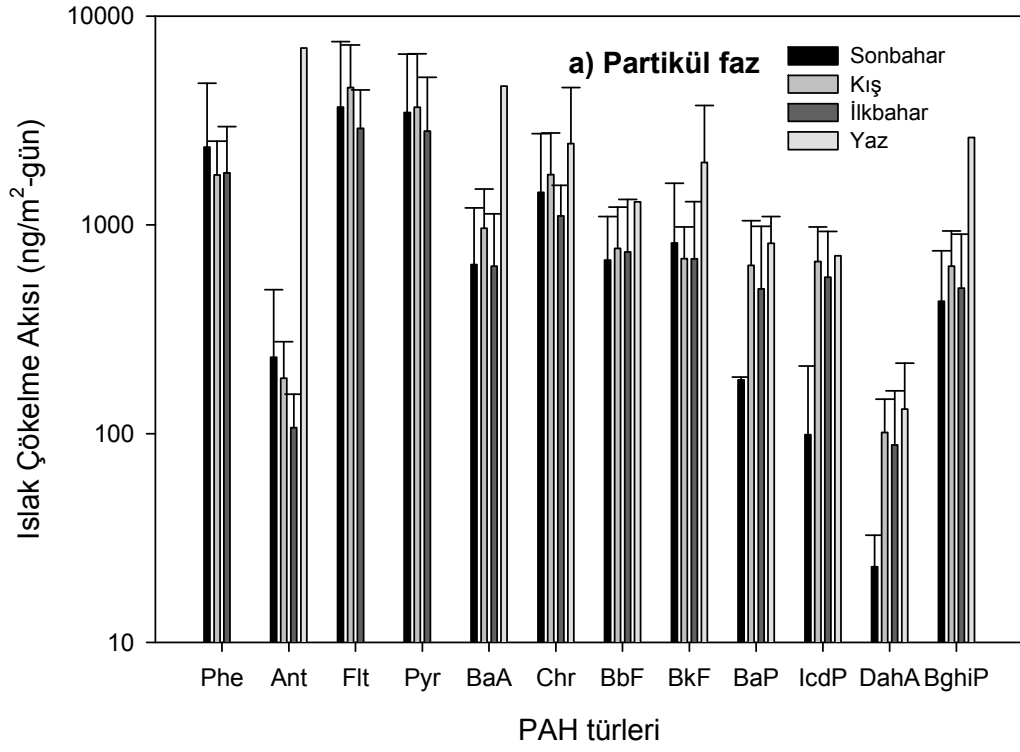
Akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi incelendiğinde partikül ve çözülmüş fazda en yüksek akı değerlerinin kış mevsiminde elde edildiği görülmektedir. En düşük ıslak çökeltme akı değerleri ise yaz mevsiminde elde edilmiştir. Akı değerleri her iki fazda çoktan aza doğru kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış mevsiminde partikül faz ıslak çökeltme akı değerleri ile çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değeri arasında 2 kata yakın bir fark bulunduğu tespit edilmiştir. Kış mevsiminde evsel ısınma faaliyetlerinin artması, yağışların artması, meydana gelen olumsuz hava şartları sonucunda hesaplanan akı değerleri artış göstermektedir. En düşük değerlerin elde edildiği yaz mevsiminde ise yerel kaynaklarda ve yağış olaylarında meydana gelen azalma sonucunda elde edilen akı değerleri de düşüş göstermektedir. Yaz mevsiminde, yağış süresi ve miktarı kış mevsimine oranla daha az olan kısa süreli sağnak yağışlar ile atmosferde bulunan kirleticiler yoğun bir şekilde yeryüzüne inebilmektedirler. Yağış

süresinin ve miktarının etkisi göz önünde bulundurulduğunda diğer mevsimlere göre daha yağışlı geçen kış ve ilkbahar mevsimlerinde tespit edilen akı değerleri diğer mevsimlere nazaran daha yüksektir. Ayrıca mevsimsel olarak meydana gelen meteorolojik değişikliklerin elde edilen sonuçlara önemli ölçüde etki ettiği düşünülmektedir. Partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.123'te gösterilmektedir.



Şekil 4.123. Partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

Partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı ise Şekil 4.124'te gösterilmektedir.



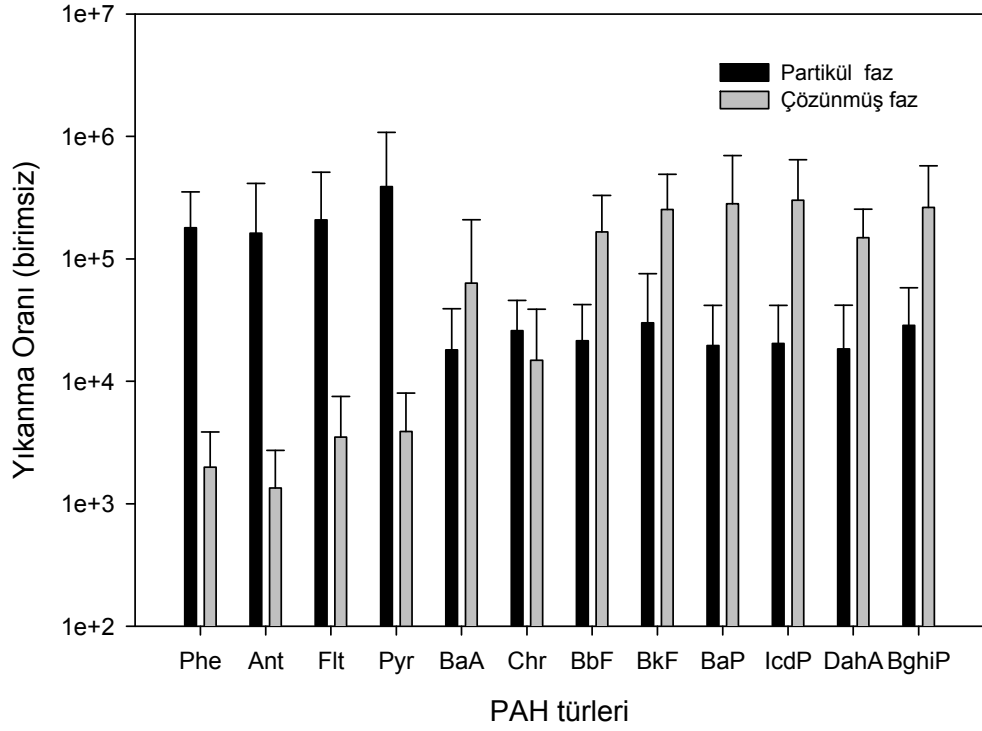
Şekil 4.124. Israk çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz dağılımı

Şekil 4.124'den de görüleceği üzere PAH bileşikleri için en yüksek değerler partikül fazda ilkbahar ve kış mevsiminde alınan örneklerde tespit edilmiştir. Partikül fazda en yüksek ıslak çökelme akı değerine sahip olan PAH türleri Phe, Flt, Pyr ve Chr türleridir. BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP türlerinin akı değerleri ise diğer türlere oranla daha düşük olarak tespit edilmiştir. En düşük akı değerleri yaz mevsiminde ölçülmüştür. Çözünmüş fazda en yüksek değerler sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde ölçülmüştür. Çözünmüş fazda örneklerde en yüksek akı değerleri Phe, Flt ve Pyr türleri için elde edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerine ait ıslak çökelme akı değerlerinin moleküler ağırlıkları düşük olan PAH türlerine göre daha az olduğu tespit edilmiştir.

4.3.3.3. Yıkanma Oranları

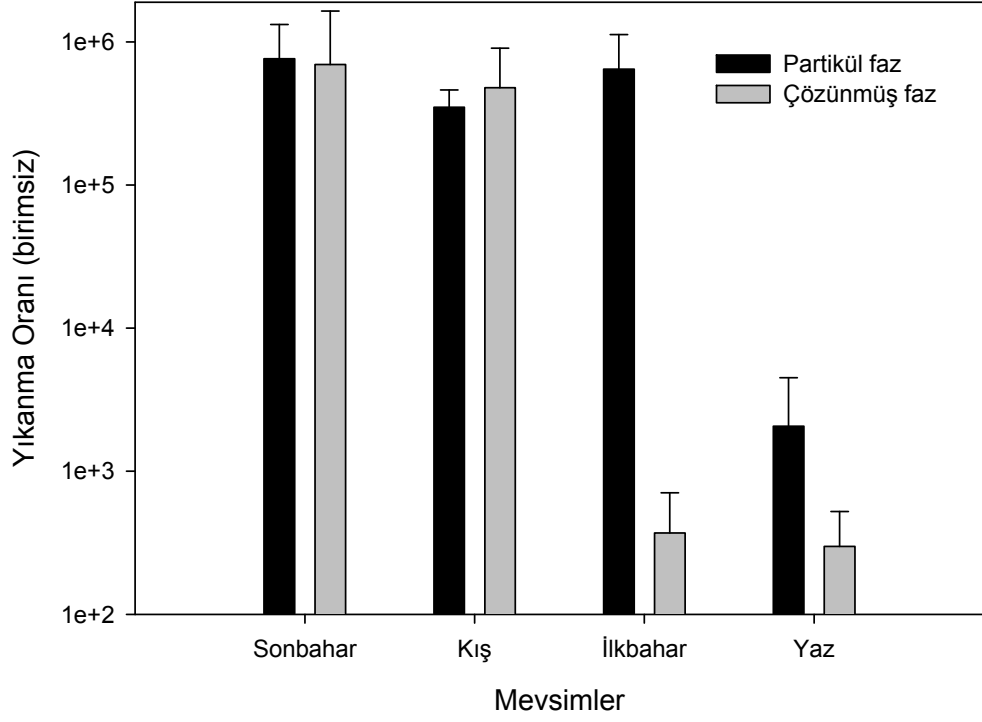
TB örnekleme bölgesinden toplanan örneklerde PAH bileşikleri için belirlenen toplam (partikül+çözünmüş) yıkanma oranı $9,71 \times 10^5 \pm 12,8 \times 10^5$ olarak tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin partikül faz yıkanma oranı $8,52 \times 10^5 \pm 10,9 \times 10^5$ olarak belirlenirken çözünmüş faz yıkanma oranı ise $8,97 \times 10^5 \pm 11,3 \times 10^6$ olarak hesaplanmıştır. Partikül ve çözünmüş fazda PAH bileşikleri için elde edilen yıkanma değerleri literatürde PAH'lar için belirtilen değerler ile benzerlik arz etmekte olup, hesaplanan değerler literatür değerlerinden az da olsa yüksektir. Çalışma kapsamında gerçek yağmur zamanlarının kullanılmış olmasının elde edilen sonuçları etkilediği düşünülmektedir. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları Şekil 4.125'de gösterilmektedir.

Türler göre partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının değişimi incelendiğinde partikül fazda Phe, Ant, Flt ve Pyr gibi düşük moleküler ağırlıklı PAH türleri daha yoğun olarak bulunurken, çözünmüş fazda BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP gibi moleküler ağırlığı fazla olan PAH türleri daha yoğun olarak bulunmaktadır. Partikül fazda moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin yıkanma oranları moleküler ağırlığı daha düşük olan türlere oranla daha azdır.



Şekil 4.125. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları

PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde çözünmüş ve partikül fazda en yüksek yıkanma oranları sonbahar mevsiminde elde edilmektedir. En düşük yıkanma oranları ise yaz mevsiminde elde edilmiştir. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.126'da gösterilmektedir.



Şekil 4.126. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi

Yıkanma oranlarının mevsimsel değişimine bakıldığında partikül ve çözünmüş fazda en yüksek yıkanma oranı sonbahar mevsiminde elde edilmiştir (partikül faz $7,65 \times 10^5 \pm 5,58 \times 10^5$, çözünmüş faz $6,95 \times 10^5 \pm 9,5 \times 10^5$). Çözünmüş fazda, sonbahar ve kış mevsimlerinde örneklenen ortalama yağmursuyu hacmi 10 L olup, bu yağışlar çözünmüş faz örneklerinin atmosferden yıkanma oranını arttırmaktadır. Yağış miktarı ile partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları arasında ilişki olup olmadığı istatistiksel olarak incelenmiş olup, bu değişkenler arasında kayda değer bir ilişki tespit edilememiştir ($p > 0,05$).

4.4. Mudanya Örnekleme Bölgesi

Mudanya örnekleme bölgesinden örnekleme periyodu boyunca YHHÖ ve SYÖ kullanılarak 36 adet dış ortam hava örneği toplanmıştır. YHHÖ ile örnekleme periyodu boyunca örneklenen ortalama hava hacmi $190\pm 61 \text{ m}^3$ 'tür. IKÇÖ ile örnekleme periyodu boyunca 17 adet yağmursuyu örneği toplanmıştır. Mudanya örnekleme bölgesinde TÇÖ bulunmamaktadır.

4.4.1. Atmosferik PAH'lar

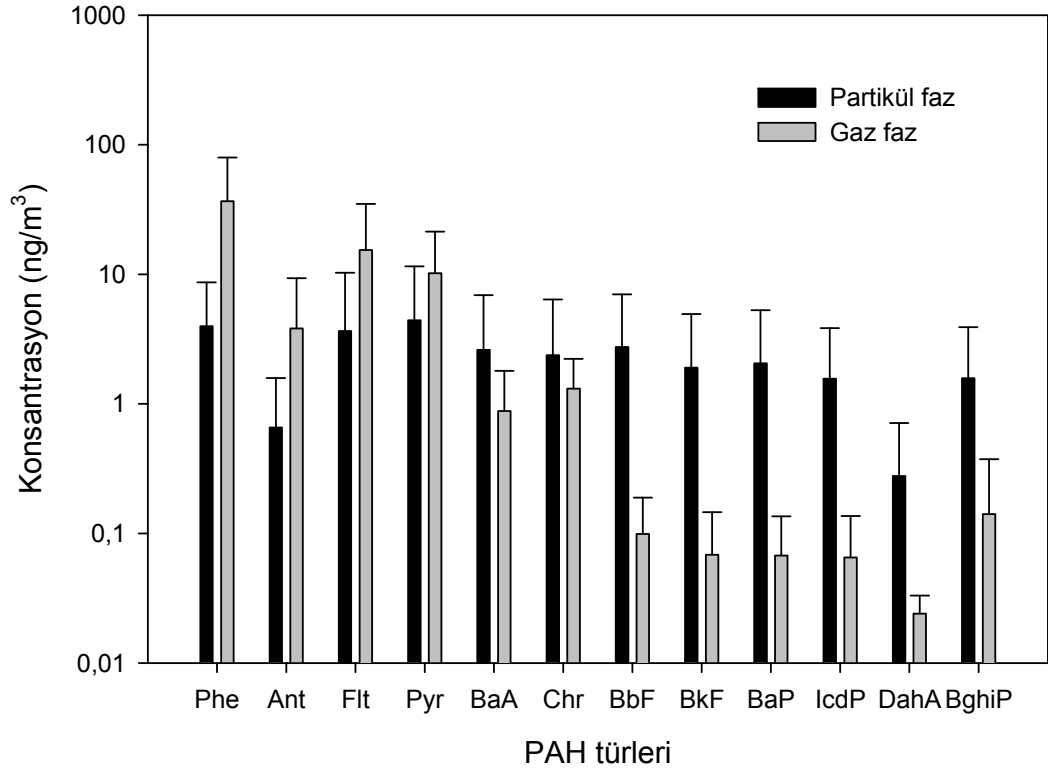
4.4.1.1. Konsantrasyon Seviyeleri

Mudanya örnekleme bölgesi, kıyı bölgesi karakteristiğine sahip bir örnekleme bölgesidir. Örnekleme bölgesi denize yakın bir yerde olup, bölgenin nüfusu yaz aylarında kış aylarına göre oldukça fazladır. Mudanya örnekleme bölgesinde doğalgaz ve kömür başlıca yakıt olarak kullanılmaktadır.

Mudanya örnekleme bölgesinde PAH bileşiklerinin ortalama toplam (gaz+partikül) konsantrasyon seviyeleri 1,06 ile $518,40 \text{ ng/m}^3$ arasında değişmekte olup ortalama toplam konsantrasyon değeri $73\pm 108 \text{ ng/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon değerlerinin gaz ve partikül faz dağılımları incelendiğinde partikül faz konsantrasyonu $24\pm 40 \text{ ng/m}^3$, gaz faz konsantrasyonu ise $53\pm 73 \text{ ng/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Mudanya örnekleme bölgesinde toplam PAH konsantrasyonunun %73'nün gaz formunda olduğu tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları Şekil 4.127'de gösterilmektedir.

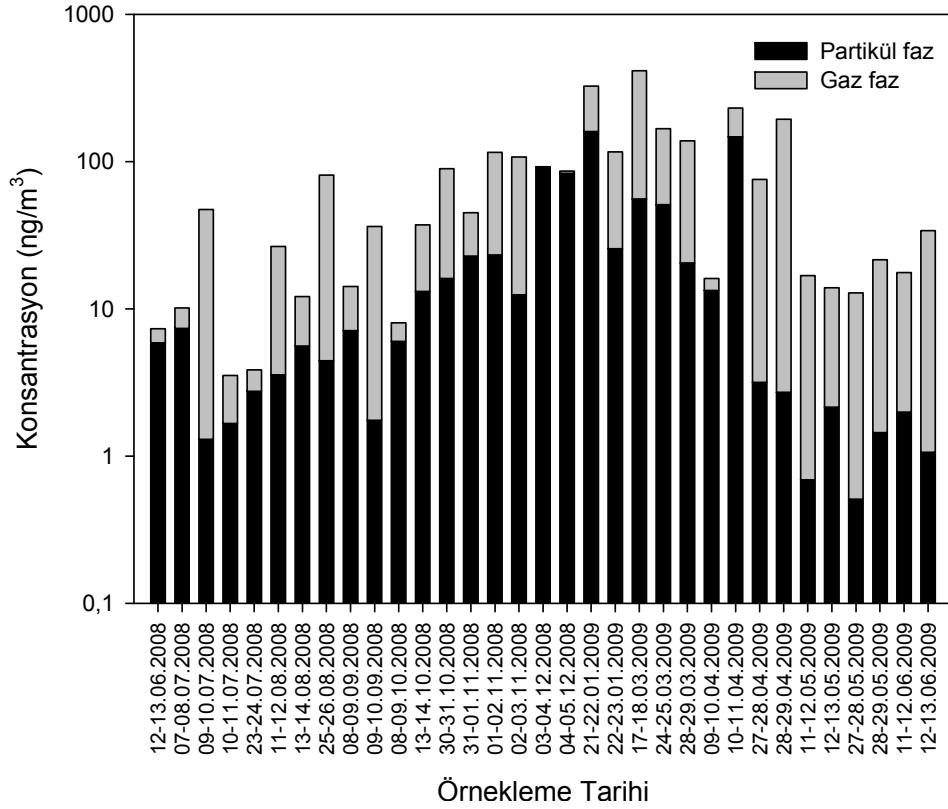
PAH bileşiklerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları incelendiğinde partikül fazda Phe, Flt ve Pyr türleri en fazla tespit edilen PAH türleri olup çalışma kapsamında incelenen diğer PAH türlerinin partikül faz konsantrasyon değerleri birbirine oldukça yakın seviyede olduğu gözlenmiştir. Gaz fazda en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Ant, Flt ve Pyr olup, gaz fazda moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerine ait konsantrasyon değerleri moleküler ağırlığı hafif olan türlere oranla daha azdır. Mudanya örnekleme bölgesinde ölçülen ortalama partikül ve gaz faz konsantrasyon değerleri arasında 2 kat fark bulunduğu tespit edilmiştir.

Kıyı bölgesi olan Mudanya örnekleme noktasında evsel ısınma kökenli kirletici kaynaklar yoğun bir şekilde bulunmaktadır. Ayrıca örnekleme bölgesine yakın mesafe yer alan Bursa Organize Sanayi Bölgesi ve İzmit Körfezinden Mudanya'ya doğru olan kirletici taşınımının da bölgeyi etkilediği düşünülmektedir.



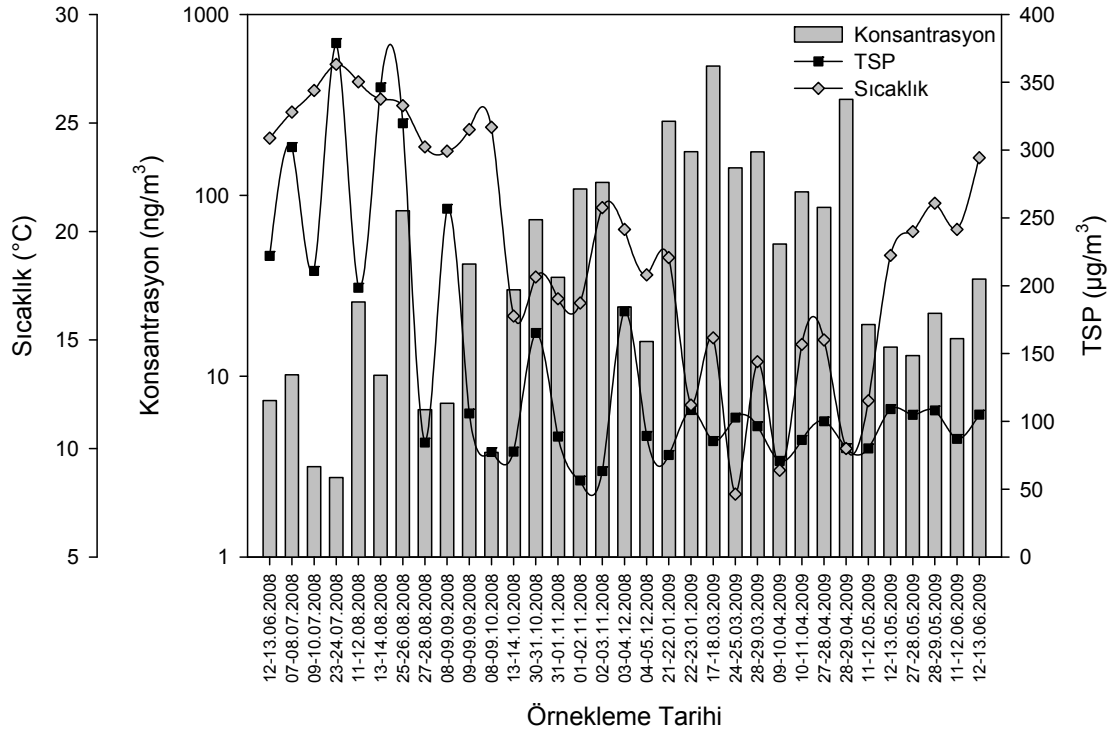
Şekil 4.127. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyon dağılımları

Partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.128'de gösterilmektedir.



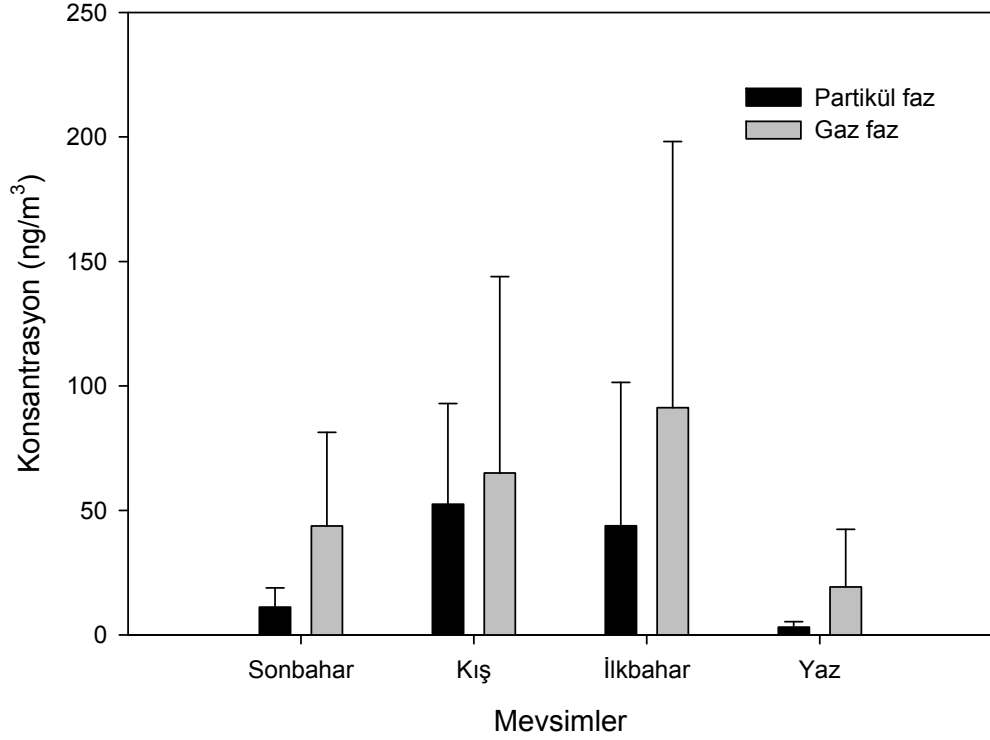
Şekil 4.128. Partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

Mudanya örnekleme bölgesinde ölçülen toplam PAH konsantrasyonu, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.129'da gösterilmektedir. Mudanya örnekleme bölgesinde TSP konsantrasyon değerleri örnekleme periyodu boyunca 56-379 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmekte olup ortalama TSP konsantrasyon değeri $140 \pm 89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'tür. Örnekleme periyodu boyunca ölçülen sıcaklık değerlerinin ortalaması ise $19,9 \pm 5,6 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Mudanya örnekleme bölgesinde dış ortam sıcaklık değeri düştükçe PAH bileşiklerinin konsantrasyon değerlerinin arttığı görülmektedir. TSP konsantrasyonu yaz aylarında en yüksek seviyede olup sonbahar ve kış aylarında ise TSP konsantrasyon değerleri benzerlik arz etmektedir.



Şekil 4.129. Toplam konsantrasyon, sıcaklık ve TSP değerlerinin zamana bağlı değişimi

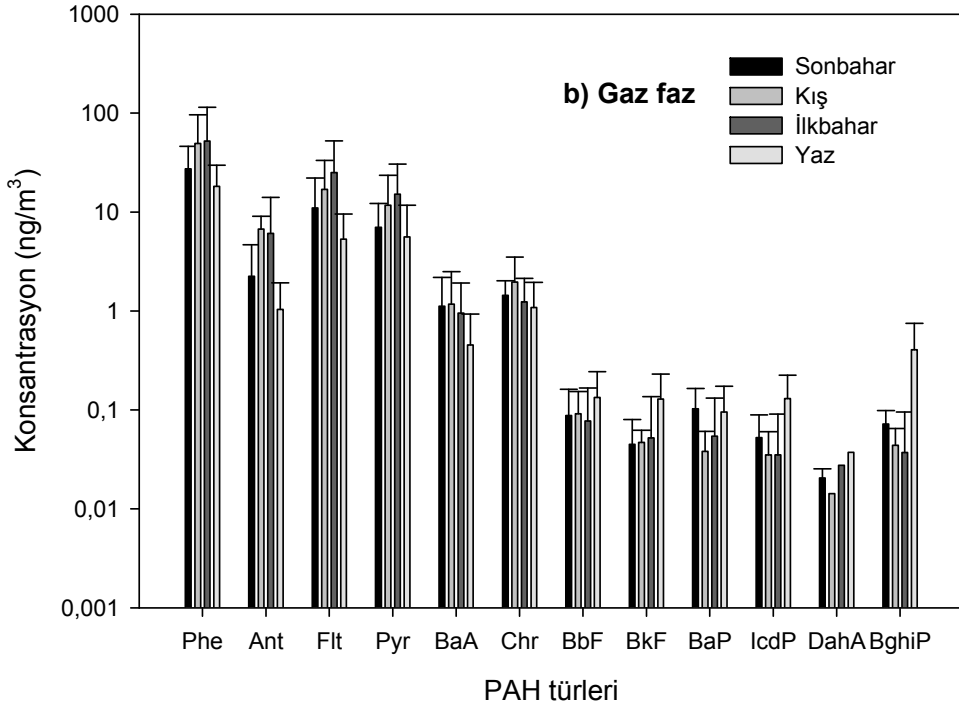
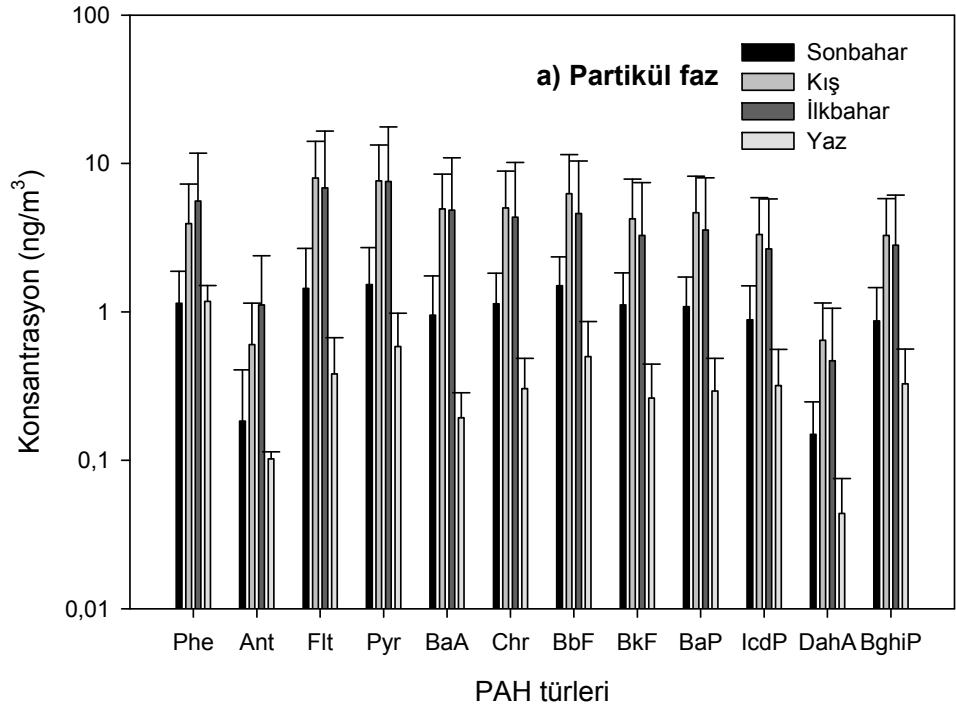
Mudanya örnekleme bölgesinde gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde gaz fazda en yüksek konsantrasyon değerleri ilkbahar mevsiminde elde edilirken, partikül fazda en yüksek konsantrasyon değerleri kış mevsiminde elde edilmiştir. Gaz fazda konsantrasyon değerleri çoktan aza doğru ilkbahar>kış>sonbahar>yaz şeklinde sıralanırken, partikül fazda çoktan aza doğru kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış mevsiminde yanma kökenli kaynaklar ve taşıt kökenli kirlilikten dolayı konsantrasyon seviyeleri artmaktadır. Sonbaharda mevsiminde havaların soğumaya başlaması ve ilkbahar mevsiminde tam olarak sınıması sonucunda artan yanma faaliyetleri konsantrasyon değerlerinin artmasına sebep olmaktadır. Gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.130'da gösterilmektedir.



Şekil 4.130. Mudanya örnekleme bölgesinde gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Gaz fazda ilkbahar mevsiminde ısınma faaliyetlerinin halen devam etmesi, ilkbahar mevsiminden itibaren yaz mevsimine kadar bölge nüfusunun artış göstermesinden dolayı yüksek konsantrasyon değerlerinin elde edildiği düşünülmektedir. Yaz mevsiminde ısınma faaliyetlerinin olmayışı dolayısıyla yanma kökenli kirliliğin az olması sebebiyle düşük konsantrasyon değerleri elde edilmiştir.

Partikül fazda ilkbahar ve kış mevsimlerinde toplanan örneklerde en sık rastlanan PAH türleri Flt ve Pyr'dir. Sonbahar mevsiminde toplanan örneklerdeki PAH konsantrasyon değerleri birbirine oldukça yakın olup yaz mevsiminde toplanan örneklerde en sık rastlanan PAH türleri Phe, Flt, Pyr ve BbF'dir. Gaz fazda ise Phe, Flt ve Pyr türleri örnekleme gerçekleştirildiği dört mevsimde örneklerde en sık rastlanan PAH türleri olarak belirlenmiştir. Gaz fazda moleküler ağırlığı yüksek olan türlerin konsantrasyon değerlerinin moleküler ağırlığı hafif olan türlere nazaran daha az olduğu belirlenmiştir. PAH türlerinin partikül ve gaz faz konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.131'de gösterilmektedir.

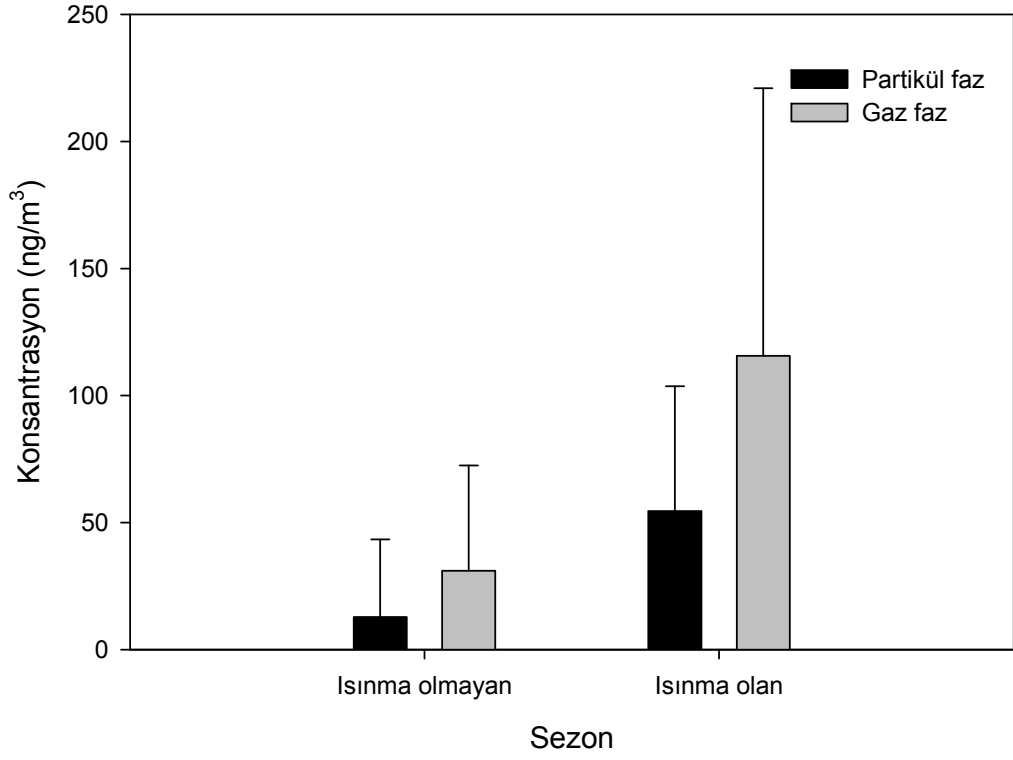


Şekil 4.131. Gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre mevsimsel değişimi

Partikül fazda mevsimlere göre baskın karakterde olan PAH türleri kışın Flt, Pyr, BbF, Chr, sonbaharda Pyr, BbF, Flt, Phe, ilkbaharda Phe, Pyr, BaA ve BbF ve yazın Phe, Pyr, BbF ve IcdP'dir. Gaz fazda bütün mevsimlerde Phe, Flt ve Pyr türleri örneklerde en çok tespit edilen PAH türleridir.

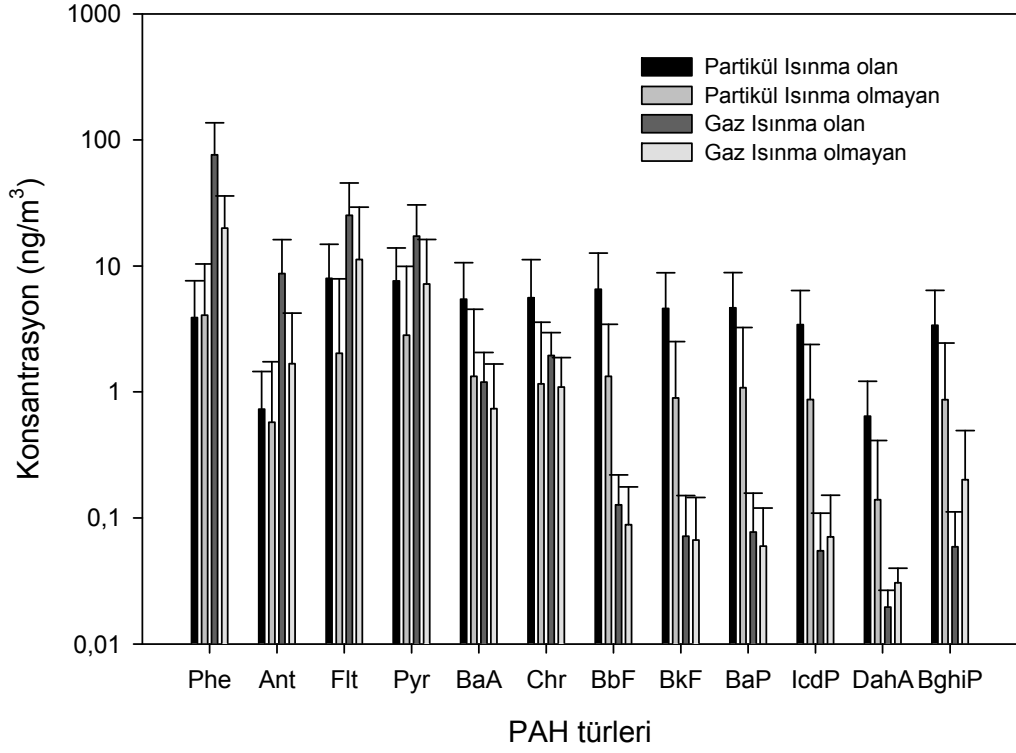
Konsantrasyon değerleri ısınma olan (Kasım-Mart) ve ısınma olmayan (Nisan-Ekim) sezonlar göz önüne alınarak incelendiğinde her iki fazda en yüksek konsantrasyon değerleri ısınma sezonunda elde edilmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları Şekil 4.132'de gösterilmektedir. Isınma sezonunda gaz faz konsantrasyon değeri partikül faz konsantrasyon değerine göre yüksektir. Isınmanın olmadığı sezonda da ısınma periyoduna benzer şekilde gaz faz konsantrasyon değerlerinin partikül faz konsantrasyon değerlerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Partikül ve gaz faz için ısınma sezonunda ölçülen konsantrasyon değerleri ile ısınma olmayan sezonda ölçülen konsantrasyon değerleri arasında 4 kata yakın bir fark olduğu belirlenmiştir.

Mudanya örnekleme bölgesi için ısınma ve ısınmanın olmadığı periyotlarda ölçülen PAH konsantrasyon değerleri UÜK, YS ve TB örnekleme bölgelerinde ölçülen değerler ile karşılaştırıldığında en yüksek konsantrasyon değerlerinin sırasıyla YS>TB>Mudanya ve UÜK örnekleme bölgelerinde elde edildiği görülmektedir. PAH konsantrasyonları bakımından en kirli bölge YS örnekleme bölgesi olup, konsantrasyon bakımından en temiz bölge ise UÜK örnekleme bölgesidir.



Şekil 4.132. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki gaz ve partikül faz PAH konsantrasyonları

Isınmanın olduğu ve ısınmanın olmadığı periyotlarda Mudanya örnekleme bölgesinde ölçülen PAH türlerinin konsantrasyon dağılımları Şekil 4.133'te gösterilmektedir.



Şekil 4.133. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda PAH bileşiklerinin gaz ve partikül faz dağılımı

Isınma periyodunda örneklerde en sık rastlanan PAH türleri gaz fazda Phe, Flt ve Pyr, partikül fazda Flt ve Pyr'dir. Isınmanın olmadığı periyotta ise örneklerde en sık rastlanan PAH türleri gaz fazda Phe, Flt ve Pyr, partikül fazda Phe, Flt, Pyr, Chr ve BbF'dir.

Mudanya örnekleme noktasına benzer örnekleme noktalarında gerçekleştirilen çalışmalara ait literatür değerleri Çizelge 4.16'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.16. Mudanya örnekleme noktası ile benzer özellikteki örnekleme bölgelerinde ölçülen PAH konsantrasyonları (ng/m³)

PAH Türleri	Tampa Körfezi, Florida, ABD Gaz-Partikül	Rörvik. İsveç Gaz-Partikül	Pallas Finlandiya Gaz-Partikül	Singapur Gaz-Partikül	Mudanya, Bursa Türkiye Gaz-partikül
Phe	13,34-2,37	0,8-3	0,2-0,7	20,7-1,6	36,61-3,96
Ant	0,50-0,00	0,01-0,1	0,02-0,01	3,8-0,19	3,82-0,66
Flt	4,91-0,99	0,3-1,7	0,1-0,3	27,3-1,1	15,41-3,65
Pyr	1,74-0,61	0,1-1	0,05-0,2	24,8-1,5	10,17-4,42
BaA	0,04-0,01	0,01-0,2	0,005-0,02	3,2-0,5	0,88-2,61
Chr	0,46-0,04	0,05-0,5	0,03-0,04	2,6-1	1,31-2,37
BbF	0,06-0,02	0,04-0,8	0,02-0,05	0,44-1,6	0,10-2,75
BkF	0,01-0,01	0,01-0,3	0,01-0,02	0,10-0,63	0,07-1,90
BaP	0,01-0,00	0,01-0,2	0,01-0,03	0,11-0,54	0,07-2,06
IcdP	0,02-0,02	-	-	-	0,06-1,56
DahA	-	-	-	0,03-0,26	0,02-0,28
BghiP	0,04-0,04	0,02-0,15	0,01-0,04	0,08-1,7	0,14-1,58
Kaynak	Poor ve ark. 2004	Prevedouros ve ark. 2004	Prevedouros ve ark. 2004	He ve Balasubramanian, 2010	Bu çalışma

Çizelge 4.16'dan da görüleceği üzere Mudanya örnekleme bölgesi ile benzer özellikteki örnekleme noktalarında yapılan çalışmalarda Phe, Ant, Flt ve Pyr türleri dışında kalan türler için hemen hemen benzer sonuçlar elde edilmiştir. Fakat Mudanya örnekleme bölgesinde Phe, Ant, Flt ve Pyr türleri için tespit edilen konsantrasyon değerleri Amerika, İsveç ve Finlandiya'da yapılan çalışma sonuçlarına göre daha yüksek olup, Singapur'da yapılan çalışma sonuçlarına göre daha düşüktür.

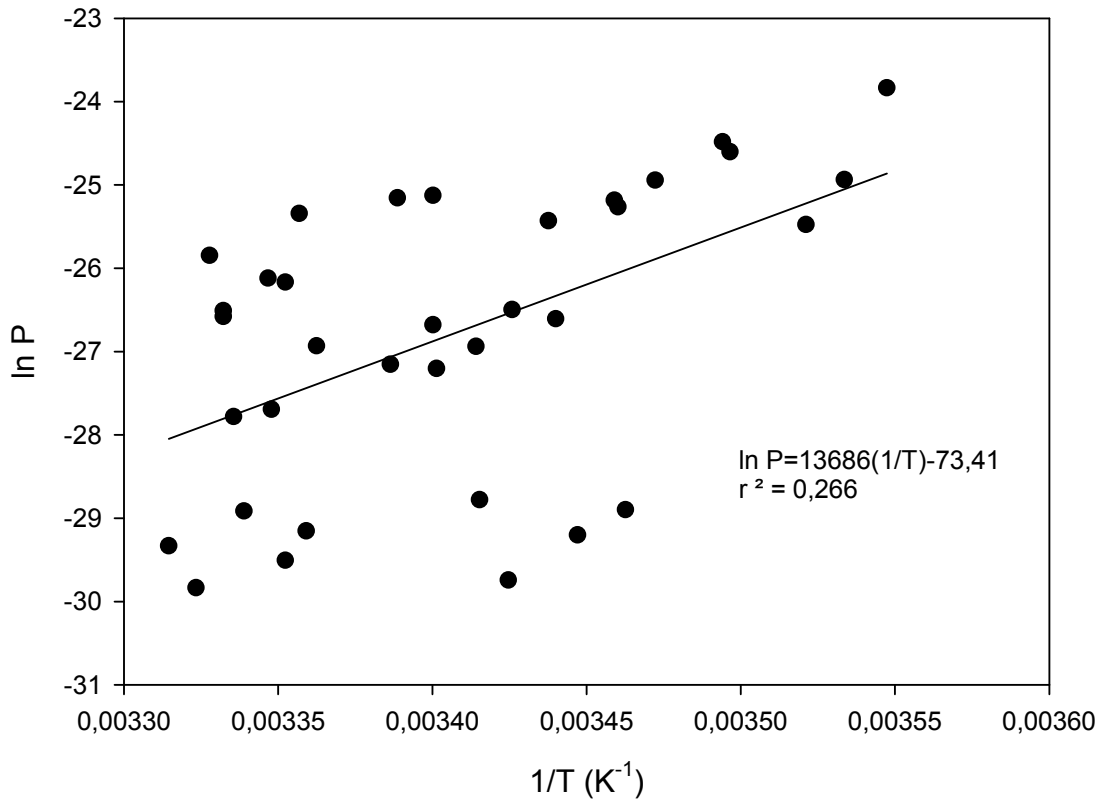
4.4.1.2. Meteorolojik Parametreler ile Olan İlişkileri

Konsantrasyon değerleri ile meteorolojik parametreler arasında herhangi bir ilişki olup olmadığı Mudanya bölgesinden elde edilen verilere çoklu lineer regresyon analizinin uygulanması (Denklem 4.1) ile tespit edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çoklu lineer regresyon analizi sonucunda elde edilen denklem aşağıda gösterilmektedir (Denklem 4.6).

$$\ln P = 13353,542(1/T) - 0,10 (U) + 0,15 (\cos WD) - 72,09 (r^2=0,27) \quad (4.6)$$

Yapılan analiz sonucunda Mudanya örnekleme bölgesinde meteorolojik parametreler ile konsantrasyon değerleri arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki tespit edilememiştir.

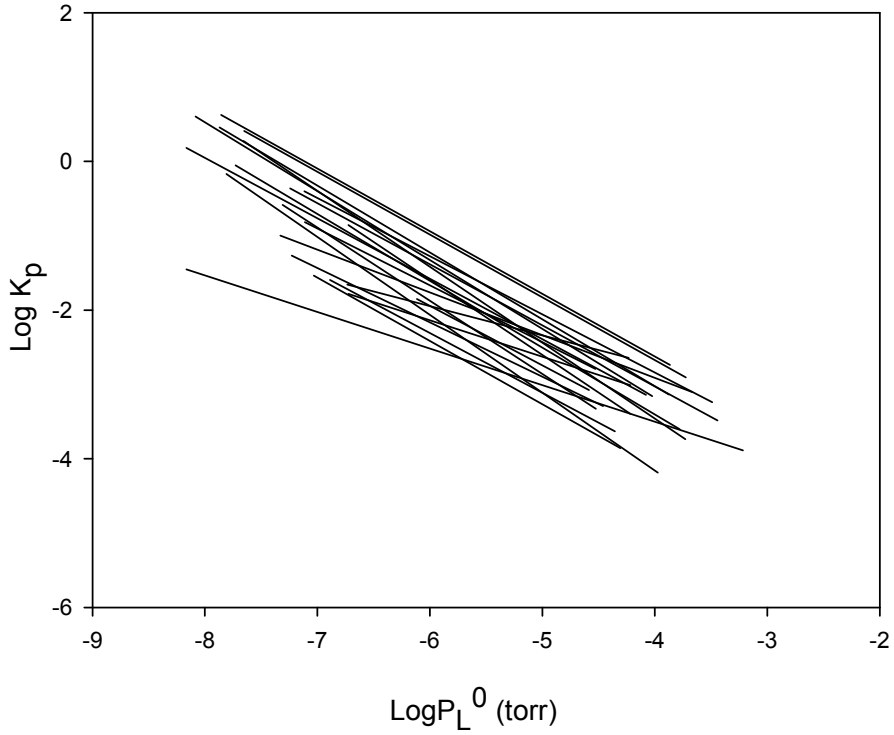
Mudanya örnekleme bölgesinde gaz faz konsantrasyon değerleri ile örnekleme periyodu boyunca bu bölgede kaydedilen sıcaklık değerleri arasında herhangi bir ilişki olup olmadığı ise Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Clausius-Clapeyron denklemi uygulaması sonucunda Mudanya örnekleme bölgesi için elde edilen eğim değeri 13686'dır. Elde edilen pozitif eğim değeri kirletici kaynakların ölçüm noktasının yakınında yer aldığını ve yerel kaynakların gaz faz PAH konsantrasyonlarını etkilediğini göstermektedir. Mudanya örnekleme noktasında yapılan veri analizi sonucunda PAH konsantrasyon değerleri ile sıcaklık değerleri arasında önemli bir ilişki olmadığı tespit edilmiştir ($p>0,05$). Mudanya örnekleme bölgesi için yapılan Clausius-Clapeyron denklemi uygulama sonuçları Şekil 4.134'te gösterilmektedir.



Şekil 4.134. Clausius-Clapeyron uygulaması

4.4.1.3. Gaz/Partikül Dağılımları

Mudanya örnekleme noktasında örnekleme periyodu boyunca dış ortam hava sıcaklığı 7,9 ile 27,7 °C arasında değişirken, toplam askıda partikül madde miktarı 56 ile 304 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arasında değişmektedir. Denklem 2.4'e göre PAH türleri için $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ 'ler grafiğe geçirilerek m_r ve b_r katsayıları belirlenebilmektedir. m_r , P_L^0 - K_p grafiğinin eğim değeri iken, b_r , P_L^0 - K_p grafiğindeki doğruyu kestiği noktadır. Şekil 4.135'te Mudanya örnekleme bölgesinden alınan örneklerin $\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerleri gösterilmektedir.



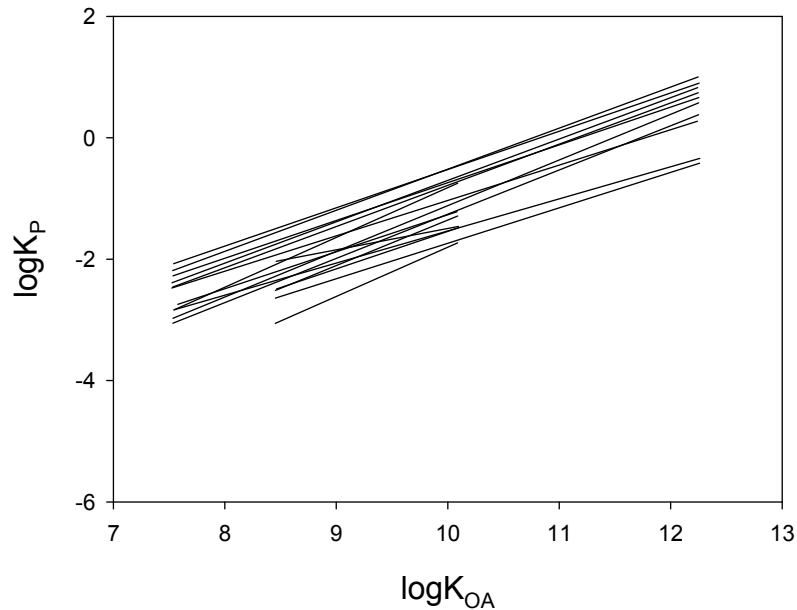
Şekil 4.135. $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^0$ değerleri

Mudanya örnekleme bölgesinde $\log K_p$ 'ye karşı çizilen $\log P_L^0$ değerlerinin korelasyon katsayısı oldukça yüksek olup, istatistiksel açıdan önem arz etmektedir ($p < 0,05$). Çizilen grafiğin eğim değerleri (m_r) -0,57 ile -1,31 arasında değişmekte olup istatistiksel

manada önemlidir ($p < 0,05$). Benzer şekilde doğrunun kesim noktaları da (b_r) -4,30 ile -9,90 arasında değişim göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Baker ve Eisenreich 1990, Gustafson ve Dickhut 1997).

Mudanya örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklere ait $\log K_p$ değerlerine karşı tüm örneklere ait $\log P_L^0$ değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri (m_r) -0,81, doğruyu kestiği nokta ise (b_r) -6,43 olarak tespit edilmiştir ($r^2=0,66$). Elde edilen eğim ve doğru kesim noktası değerleri literatürde farklı çalışmalar sonucunda elde edilen değerleri ile benzerlik göstermektedir (Ligocki ve Pankow 1989, Cotham ve Bidleman 1995).

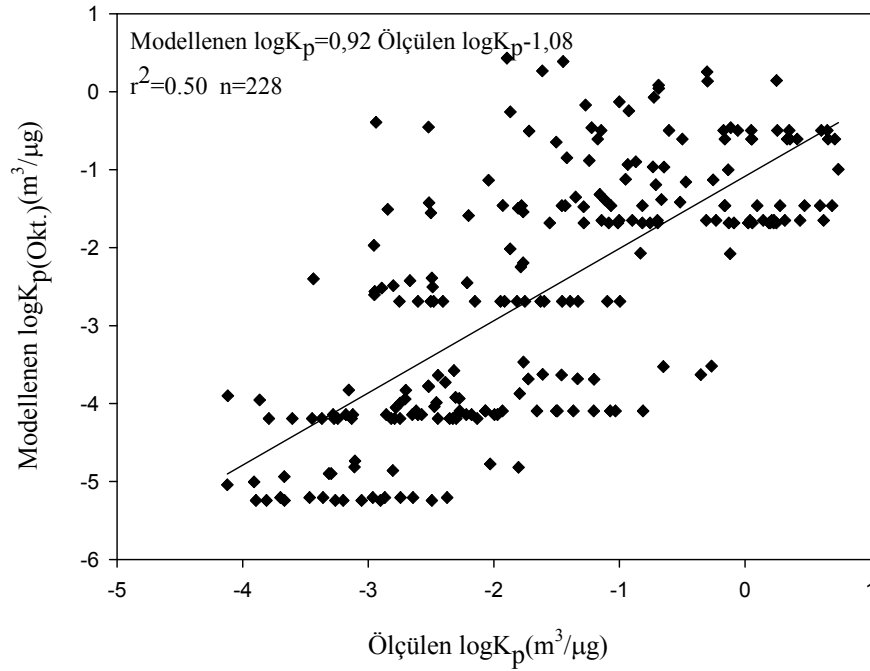
Gaz partikül dağılımında adsorpsiyon yada absorpsiyon mekanizmalarından hangisinin baskın olduğunun belirlenmesi amacıyla çalışma kapsamında dağılım katsayısı K_p ile K_{OA} arasındaki herhangi bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 4.136'da $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri gösterilmektedir. Denklem 2.6'da verilen denklemin eğim değerleri 0,53 ile 1,84 arasında değişmekte olup istatistiksel olarak önem arz etmektedir. Benzer şekilde doğrunun kesim noktası -7,54 ile -12,10 arasında değişmektedir. Eğim değerleri K_{OA} 'nın PAH'ların gaz partikül dağılımlarının belirlenmesinde iyi bir tanımlayıcı olduğunu göstermektedir. Elde edilen r^2 değerleri yüksek olup 0,66 ile 0,99 arasında değişmektedir.



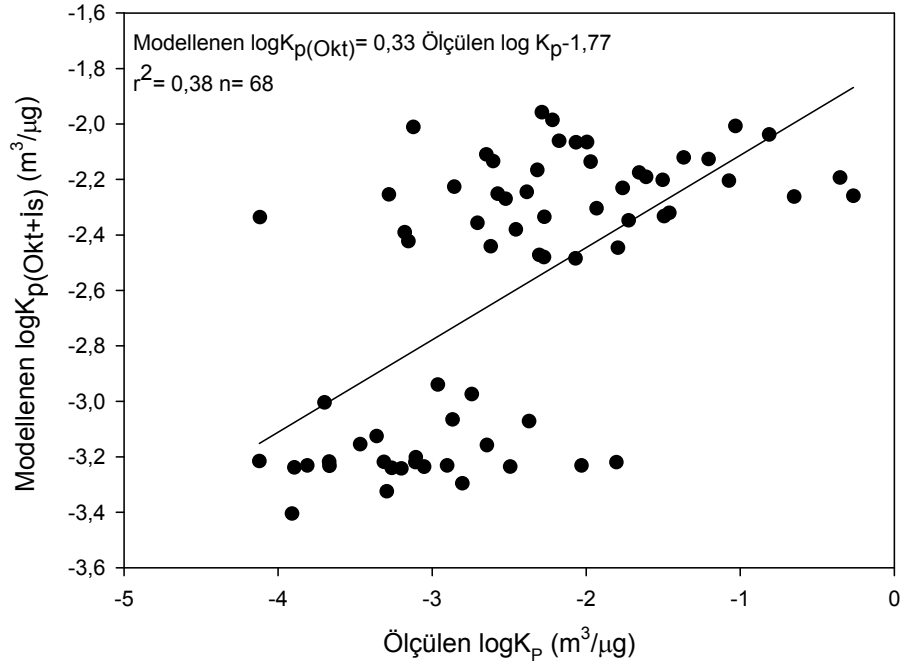
Şekil 4.136. $\log K_p$ 'ye karşılık çizilen $\log K_{OA}$ değerleri

Mudanya örnekleme bölgesinden toplanan tüm örneklerin log K_p değerlerine karşı tüm örneklere ait log K_{OA} değerleri grafik üzerine aktarıldığında, çizilen grafiğin eğim değeri 0,49, doğruyu kestiği nokta ise -6,34 olarak tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında Mudanya örnekleme bölgesi için hesaplanan eğim ve doğru kesim noktası değerlerinin literatür değerleri ile benzerlik gösterdiği belirlenmiştir (Radonić ve ark. 2011).

PAH bileşiklerinin organik madde içerisinde olan absorpsiyonu is fazına bağlı olarak belirlenmektedir. Bu bağlamda dağılım katsayısı dağılım katsayısı K_p , oktanol ve oktanol+is'e bağlı modeller kapsamında da incelenmiştir olup Şekil 4.137 ve Şekil 4.138'de log K_p 'ye karşılık modellenen log $K_{p(Okt)}$ ve log K_p 'ye karşılık modellenen log $K_{p(Okt+Is)}$ değerleri gösterilmiştir. K_p değerleri istatistiksel olarak incelenmiş olup deneysel ve modellenen K_p değerleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,001$).



Şekil 4.137. Deneysel log K_p ve modellenen log $K_{p(Okt)}$ değerlerinin regresyonu



Şekil 4.138. Deneysel logK_p ve modellenen logK_{p(Okt+Is)} değerlerinin regresyonu

4.4.1.4. Kaynakları (Temel Bileşenler Analizi (TBA) ve Moleküler Tanı Oranları)

Mudanya örnekleme bölgesi için belirli PAH türleri için hesaplanan moleküler tanı oranları Çizelge 4.17'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.17. Mudanya örnekleme bölgesi için hesaplanan moleküler tanı oranları ve PAH bileşiklerinin kaynakları

Diyagnostik Oranlar	Örnekleme Bölgesi				
	Trafik	Benzin	Dizel	Kömür	Odun
BaA/CHR	0.62	0,28-1,2 ⁽¹⁾	0,17-0,36 ⁽¹⁾	1,0-1,2 ⁽¹⁾	0,66-0,92 ⁽²⁾
BaP/BghiP	1.15	0,3-0,4 ⁽¹⁾	0,46-0,81 ⁽¹⁾	0,9-6,6 ⁽¹⁾	-
IcdP/BghiP	0.93	0,27-0,4 ⁽²⁾	1 ^(2,5)	1,06-1,12 ⁽²⁾	0,23-0,33 ⁽²⁾
IcdP/IcdP+BghiP	2.47	0,21-0,22 ^(3,4)	0,35-0,70 ^(2,3,4,5)	0,56 ⁽⁵⁾	0,62 ^(4,5)
BbF/BkF	1.8	1,07-1,45 ⁽²⁾	-	3,53-3,87 ⁽²⁾	0,76-1,08 ⁽²⁾
BghiP/BaP	1.14	2,5-3,3 ⁽⁴⁾	1,2-2,2 ⁽⁴⁾	-	-

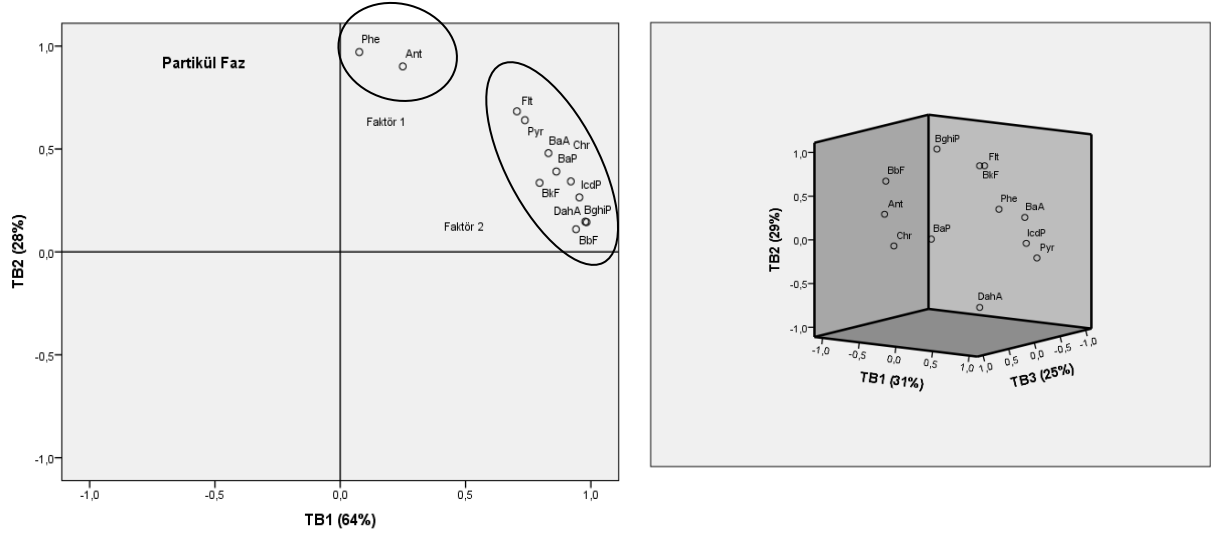
1) Simcik ve ark. 1999 2) Fang ve ark. 2004a 3) Tang ve ark. 2005 4) Manoli ve ark. 2004 5) Ravindra ve ark. 2008

Çizelge 4.17'de verilen moleküler tanı oranları incelendiğinde, BaA/Chr oranı 0,62 olarak tespit edilmiş olup bu değer yakıt olarak odun yakılması sonucu oluşan kirliliğe yada benzin kullanan taşıtların sebep olduğu araç kaynaklı kirliliğine işaret etmektedir.

BaP/BghiP oranı 1,15 olarak tespit edilmiş olup bu değerde kömür kullanımından kaynaklanan kirliliğin bir göstergesidir. Taşıt kökenli kirliliğin ifadesi olan IcdP/BghiP oranı 0,93 olup bu değer dizel yakıt kullanan araçların oluşturduğu kirliliğe işaret etmektedir. Ayrıca BghiP/BaP oranı 1,14 olarak hesaplanmış olup yine bu değerde dizel yakıt kullanan araçların oluşturduğu kirliliğin bir göstergesidir. BbF/BkF oranı yakıt olarak benzin kullanan taşıtların sebep olduğu kirliliğin bir göstergesi konumundadır. Mudanya örnekleme bölgesi için PAH bileşiklerinin temel kaynakları yanma kökenli kaynaklarda odun ve kömür, taşıt kökenli kaynaklarda ise dizel ve benzin kullanan araçlar olduğu hesaplanan moleküler tanı oranları ile belirlenmiştir.

PAH bileşiklerinin olası kaynaklarını belirlemek amacıyla kullanılan bir diğer yöntemde temel bileşen analizidir (TBA). TBA analiz sonuçlarına göre Mudanya örnekleme bölgesinde partikül faz konsantrasyon değerleri için toplam varyansın %92'sini açıklayan iki temel faktör belirlenmiştir. 1. Faktör, toplam varyansın % 64'lük kısmını açıklamakta olup BaA, Chr, BbF, BkF, DahA, BaP, IcdP ve BghiP türleri bu grupta en çok tespit edilen PAH türleridir. Bu bileşiklerden BaP ve BghiP taşıt kaynaklı emisyonlara işaret etmektedir (Li ve Kamens 1993). BbF ise yakıt olarak benzin kullanan taşıtların yarattığı kirliliğe işaret etmektedir (Ravindra ve ak. 2006). 2. Faktör ise toplam varyansın % 28'lik kısmını teşkil etmekte olup Phe, Ant, Flt ve Pyr türleri bu grupta en çok bulunan PAH türleridir. Flt ve Pyr genellikle dizel yakıt kullanan araçlardan meydana gelen kirliliğin bir göstergesidir (Fang ve ark. 2006) Gaz faz konsantrasyon değerlerinin TBA analiz sonuçları incelendiğinde toplam varyansın % 100'ünü açıklayan 3 temel faktör tespit edilmiştir. 1. Faktör toplam varyansın % 36'lık kısmını teşkil etmekte Pyr, BaA ve IcdP bu grupta en çok tespit edilen PAH türleridir. Bu türler trafik kökenli kaynakları temsil etmektedir (Li ve ark. 2006). 2. Faktör toplam varyansın %34'ünü açıklamakta olup Flt, BbF, BkF ve BghiP türleri bakımından yoğundur. Flt yakıt olarak dizel kullanan, BbF ise yakıt olarak benzin kullanan taşıtlardan meydana gelen kirliliğin bir göstergesidir (Ravindra ve ak. 2006). Toplam varyansın %29'lik kısmını oluşturan 3.Faktör Chr, Phe ve Pyr türleri bakımından yoğundur. Chr ile pozitif, Phe ve Pyr ile negatif yönlü bir ilişkiye sahiptir. Bu türler kömür yakılması sonucu meydana gelen kirlilikle taşıtlardan kaynaklanan kirliliğin göstergesidir (Fang ve ark., 2005). TBA dağılımı sonucunda her bir faktör değeri içerisinde yer alan PAH türleri incelendiğinde, Mudanya'da var olan kirliliğin yanma

kökenli faaliyetler ve taşıt kaynaklı kirleticiler olduğu görülmektedir. Mudanya örnekleme bölgesinde PAH türlerinin TBA dağılımları Şekil 4.139'da gösterilmektedir. PCA analizi ile elde edilen faktör yüklemeleri ise Çizelge 4.18'de gösterilmektedir.



Şekil 4.139. PAH türlerinin TBA dağılımları

Çizelge 4.18. Mudanya örnekleme bölgesindeki faktör yüklemeleri

Bileşik	Mudanya				
	Partikül Faz		Gaz Faz		
	Faktörler		Faktörler		
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
Phe	0.076	0.971	-0.062	0.154	-0.986
Ant	0.249	0.901	-0.588	0.257	0.492
Flt	0.705	0.683	0.475	0.857	0.063
Pyr	0.737	0.640	0.669	-0.286	-0.681
BaA	0.831	0.480	0.888	0.280	-0.132
Chr	0.920	0.343	-0.112	0.014	0.991
BbF	0.941	0.110	-0.588	0.632	0.468
BkF	0.795	0.336	0.333	0.827	-0.045
BaP	0.862	0.391	-0.311	-0.074	-0.023
IcdP	0.954	0.265	0.992	0.011	-0.012
DahA	0.978	0.147	0.579	-0.719	0.306
BghiP	0.983	0.144	-0.214	0.970	0.006
Varyans (%)	64,47	28,07	36,19	34,43	29,38

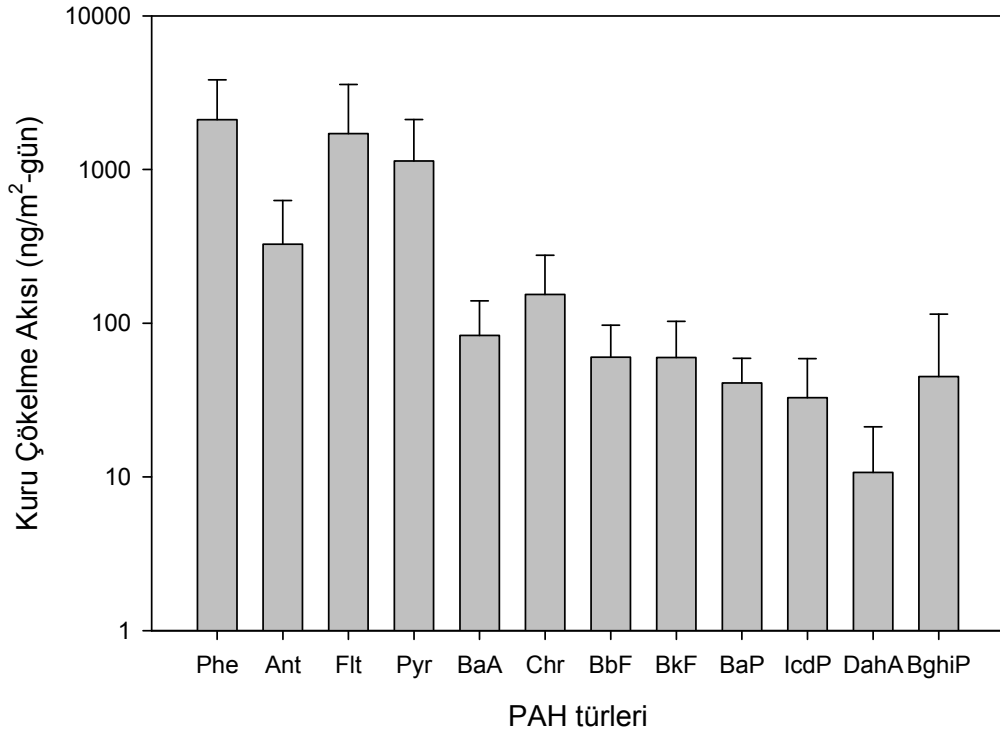
4.4.2. PAH'ların Kuru Çökmesi

4.4.2.1. Akı Seviyeleri

Tez çalışması kapsamında SYÖ ve İKÇÖ kullanılarak kuru çökme örnekleri toplanmıştır. Aşağıdaki bölümlerde her iki örnekleyiciden elde edilen sonuçlara ilişkin veriler ve tartışmalar yer almaktadır.

4.4.2.1.1. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)

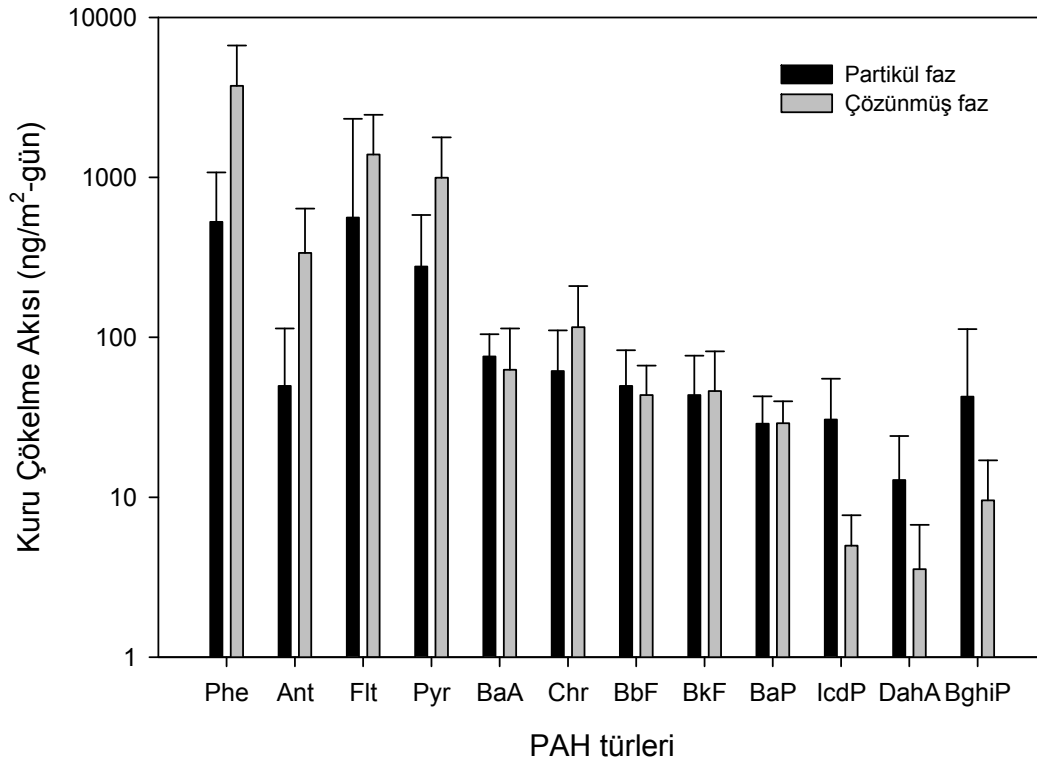
SYÖ kullanılarak Mudanya örnekleme bölgesinde belirlenen ortalama toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değeri 17 ile 13315 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama toplam kuru çökme akı değeri 4498±3702 ng/m²-gün olarak belirlenmiştir. PAH türleri için TB örnekleme bölgesinde elde edilen toplam çökme akı değerleri Şekil 4.140'ta gösterilmektedir.



Şekil 4.140. PAH türlerinin toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökme akı değerleri

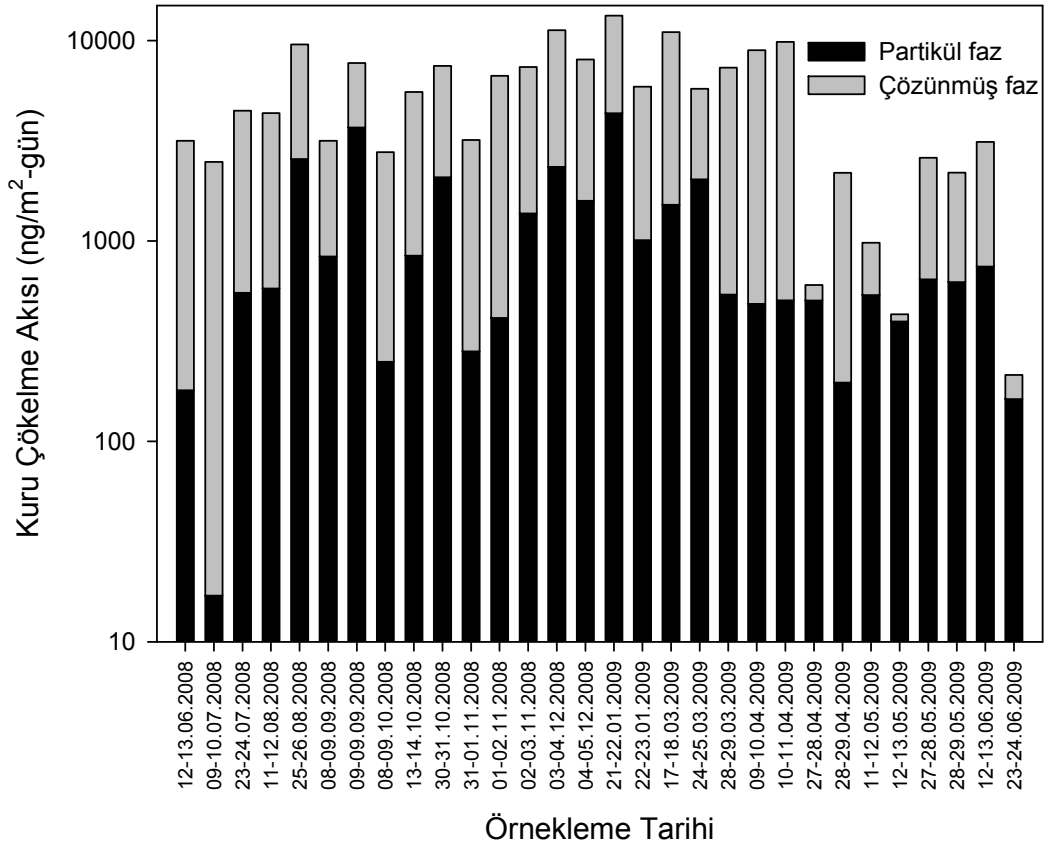
Şekil 4.140'tan da görüleceği üzere toplam (partikül+çözünmüş) kuru çökeltme akı değerleri içerisinde moleküler ağırlıkları düşük olan Phe (2112 ± 1726 ng/m²-gün), Flt (1714 ± 1863 ng/m²-gün) ve Pyr (1136 ± 978 ng/m²-gün) türleri baskın karakterdedir. En düşük akı değerleri ise DahA (11 ± 10 ng/m²-gün) ve IcdP (32 ± 26 ng/m²-gün) türlerinde elde edilmiştir.

Mudanya örnekleme bölgesi için hesaplanan akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları incelendiğinde PAH'ların partikül faz kuru çökeltme akısı 1362 ± 1837 ng/m²-gün, çözünmüş faz kuru çökeltme akısı ise 4333 ± 2911 ng/m²-gün olarak tespit edilmiştir. PAH'ların çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının, partikül faz kuru çökeltme akısına oranla 3 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Elde edilen akı değerleri UÜK örnekleme bölgesinde ölçülen değerlerden yüksek olup YS örnekleme bölgesinde ölçülen değerlerden düşüktür. Mudanya örnekleme bölgesi için hesaplanan akı değerleri TB örnekleme bölgesinde hesaplanan değerler ile benzerlik göstermektedir. PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin değişimi Şekil 4.141'de gösterilmektedir.



Şekil 4.141. PAH'ların kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları

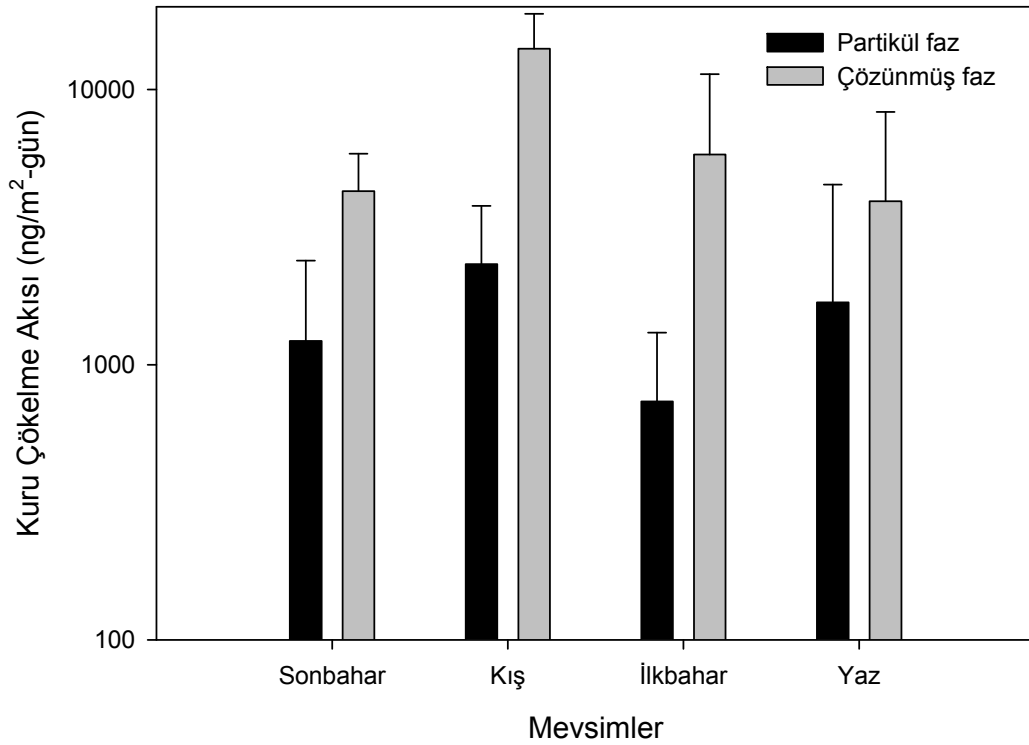
Kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları incelendiğinde her iki fazda da örneklerde en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerine ait akı değerlerinin her iki fazda hafif olan türlere oranla daha az olduğu tespit edilmiştir. Mudanya örnekleme bölgesinde tespit edilen konsantrasyon değerleri ile akı değerleri arasında istatistiksel olarak ilişki olup olmadığı incelenmiş ve bu iki değişken arasında istatistiksel olarak kayda değer bir ilişki tespit edilememiştir ($r^2=0,18$, $p>0,05$). Partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.142'de gösterilmektedir.



Şekil 4.142. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

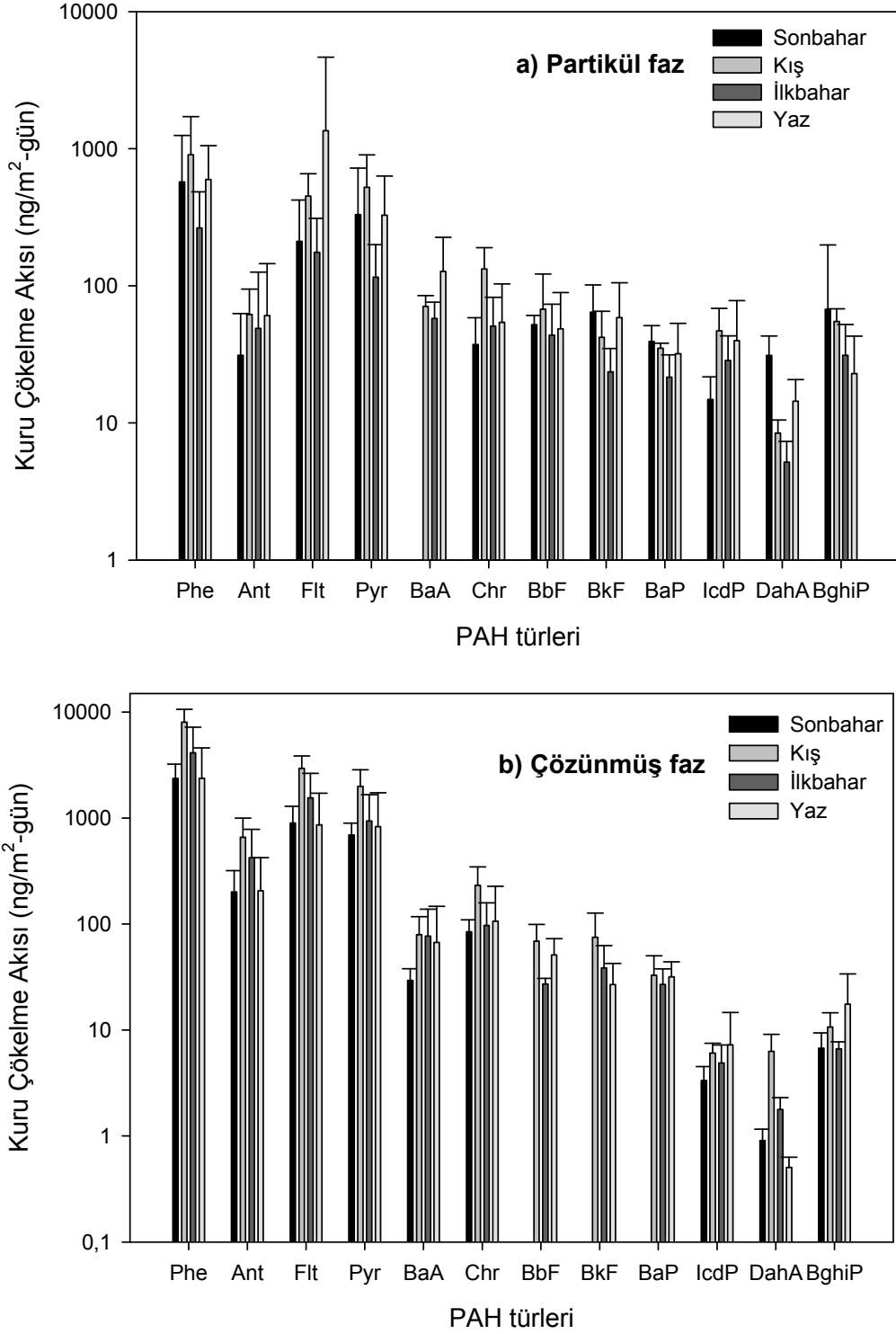
PAH bileşiklerine ait kuru çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz değişimlerinin yanı sıra, çalışma kapsamında akı değerlerinin mevsimsel değişimi de incelenmiştir. Partikül ve çözünmüş fazda en yüksek akı değerlerinin kış mevsiminde

elde edildiği görülmektedir. Çözünmüş fazda en düşük kuru çökeltme akı seviyeleri yaz mevsiminde ölçülürken, partikül fazda en düşük kuru çökeltme akı seviyeleri ilkbahar mevsiminde tespit edilmiştir. Kuru çökeltme akı seviyeleri mevsimsel olarak çözünmüş fazda çoktan aza doğru kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanırken, partikül fazda bu sıralama kış>yaz>sonbahar>ilkbahar şeklindedir. Örneklemin gerçekleştirildiği dört mevsimde çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının partikül faz kuru çökeltme akılarına oranla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kış mevsiminde sıcaklığın düşük olması ve ısınma amaçlı yakma faaliyetlerinin çok olmasından dolayı en yüksek akı değerleri bu mevsimde elde edilmektedir. İlkbahar mevsiminde havaların tam olarak ısınmamasından dolayı ısınma faaliyetlerinin devam etmesi, sonbahar mevsiminde de havaların yeni yeni soğumaya başlaması ile ısınma faaliyetlerinde artış gözlenmektedir. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.143'te gösterilmektedir.



Şekil 4.143. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

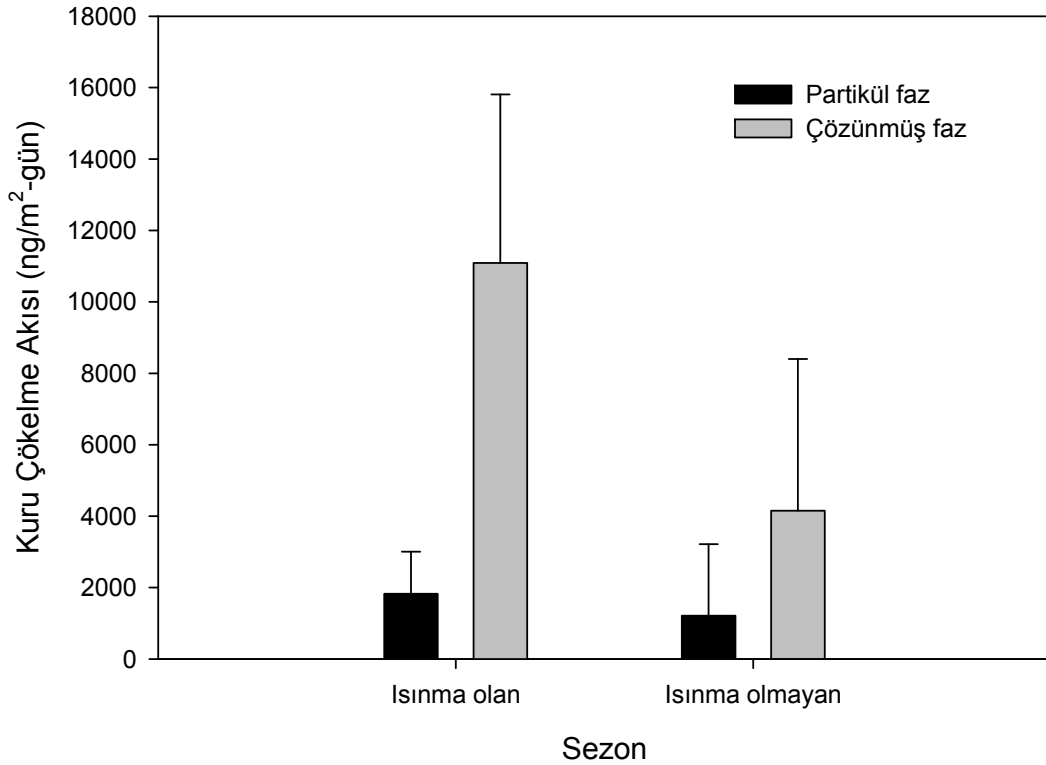
PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel bazda değişimi Şekil 4.144'te gösterilmektedir.



Şekil 4.144. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akılarının mevsimsel değişimi

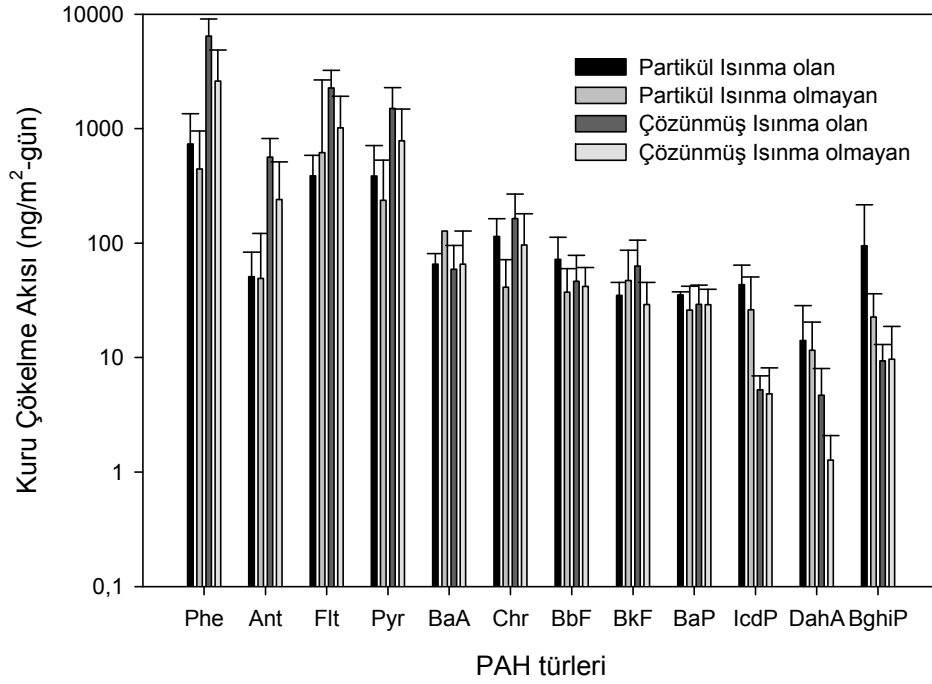
PAH türlerine göre kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde partikül fazda kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde en yüksek akı değerlerine sahip PAH türleri Phe, Flt ve Pyr iken sonbahar mevsiminde en yüksek kuru çökeltme akı değerine sahip PAH türleri Phe, Flt, Pyr ve BghiP olarak belirlenmiştir. Çözünmüş faz kuru çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde örnekleminin gerçekleştirildiği dört mevsimde en yüksek akı değerleri Phe, Flt ve Pyr türleri için elde edilmiştir. her iki fazda moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin kuru çökeltme akı değerleri daha hafif olan PAH türlerinin akı değerlerine göre daha azdır.

Yapılan çalışma kapsamında ısınma olan (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmayan (Nisan-Ekim) sezonlardaki kuru çökeltme akı değerlerinin değişimleri de incelenmiştir. PAH'ların ısınmanın olduğu ve ısınmanın olmadığı sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları Şekil 4.145'te gösterilmektedir.



Şekil 4.145. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlardaki partikül ve çözünmüş faz kuru çökeltme akıları

Isınma olan sezonda ölçülen kuru çökelme akı değerleri ısınma olmayan sezonda ölçülen değerlere nazaran daha yüksek olup, çözünmüş faz kuru çökelme akısı ısınma olan ve ısınmanın olmayan sezonlarda partikül faz kuru çökelme akısına oranla daha fazladır. Isınma periyodunda çözünmüş ve partikül faz kuru çökelme akı değerleri arasında yaklaşık 4 kat, ısınmanın olmadığı periyotta çözünmüş ve partikül faz akı değerleri arasında 3 kat fark olduğu tespit edilmiştir. Isınma olan sezonda yanma kökenli faaliyetlerin fazlalığından dolayı konsantrasyon ve dolayısı ile akı değerlerinde artış meydana gelmektedir. Ayrıca ısınma olan sezondaki trafik yoğunluğu ısınma olmayan sezondaki trafik yoğununa oranla daha fazla olduğundan dolayı taşıt kökenli kirleticilerde meydana gelen artış konsantrasyon değerlerine ve dolayısı ile akı değerlerine yansımaktadır. Akı değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan konsantrasyon değerlerinin ısınmanın olduğu ve ısınmanın olmadığı sezonlara göre değişimleri göz önünde bulundurulduğunda hesaplanan akı değerleri ile ölçülen konsantrasyon değerlerinin birbirleriyle uyumlu oldukları tespit edilmiştir. PAH türlerinin sezonlara göre dağılımı incelendiğinde partikül fazda ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda örneklerde en sık rastlanan PAH türleri sırasıyla Phe, Flt, Pyr ve BaA'dir. Çözünmüş fazda ise en sık rastlanan PAH türleri Phe, Flt, Pyr olarak tespit edilmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözünmüş fazda, PAH bileşiklerinin tür dağılımı Şekil 4.146'da gösterilmektedir.



Şekil 4.146. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve çözülmüş fazda PAH bileşiklerinin tür dağılımı

Farklı araştırmacılar tarafından kıyı bölgelerinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen akı değerleri Çizelge 4.19’te gösterilmektedir.

Çizelge 4.19. Mudanya örnekleme noktasına benzer kıyı bölgelerinde PAH'ların toplam (partikül+çözülmüş) kuru çökeltme akı değerleri

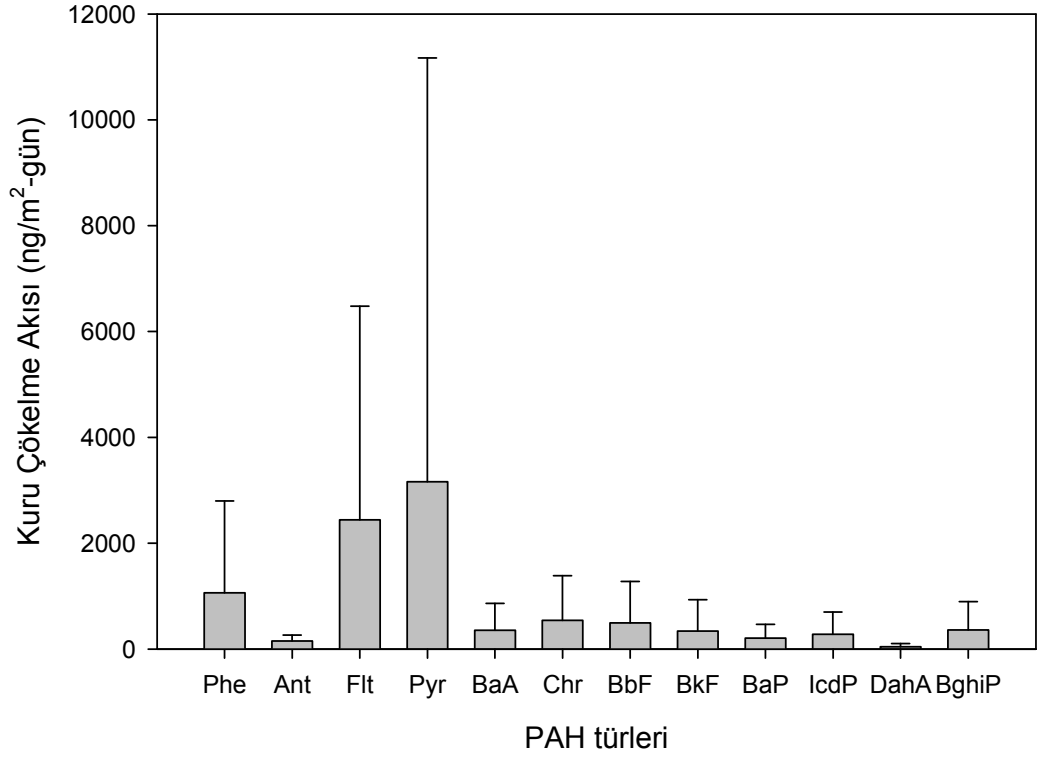
Bölge	n	Akı (ng/m ² -gün)	Örnekleme Periyodu	Kaynak
Massachusetts Körfezi (Nahant), ABD	44	1400	1992-1993	Golomb ve ark. 1997
Corpus Christi Körfezi Teksas, ABD	34	578	1998-1999	Park ve ark. 2002
Tampa Körfezi, ABD	16	11500	2002	Poor ve ark. 2004
İzmit Körfezi, Türkiye	16	8300	2002-2003	Pekey ve ark. 2007
Banyuls-sur-Mer, Fransa	15	114	2002	Guitart ve ark. 2010
Barselona, İspanya	15	84	2002	Guitart ve ark. 2010
Mudanya Bursa, Türkiye	12	4498	2008-2009	Bu çalışma

Çizelge 4.19'dan da görüleceği üzere Mudanya örnekleme bölgesinde tespit edilen toplam ortalama kuru çökeltme akı değeri Fransa, İspanya ve Amerika'da ölçülen değerlere nazaran yüksek olup, Tampa Körfezi ve İzmit Körfezi'nde ölçülen değerlere göre daha düşüktür. Ölçüm yapılan bölgenin karakteristiği elde edilen sonuçları etkilemektedir.

4.4.2.1.2. Islak- Kuru Çökeltme Örnekleycisi (İKÇÖ)

Mudanya örnekleme bölgesinde İKÇÖ kullanılarak belirlenen kuru çökeltme akı değerleri 187,01 ile 56041,2 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama 8500±14985 ng/m²-gün'dür.

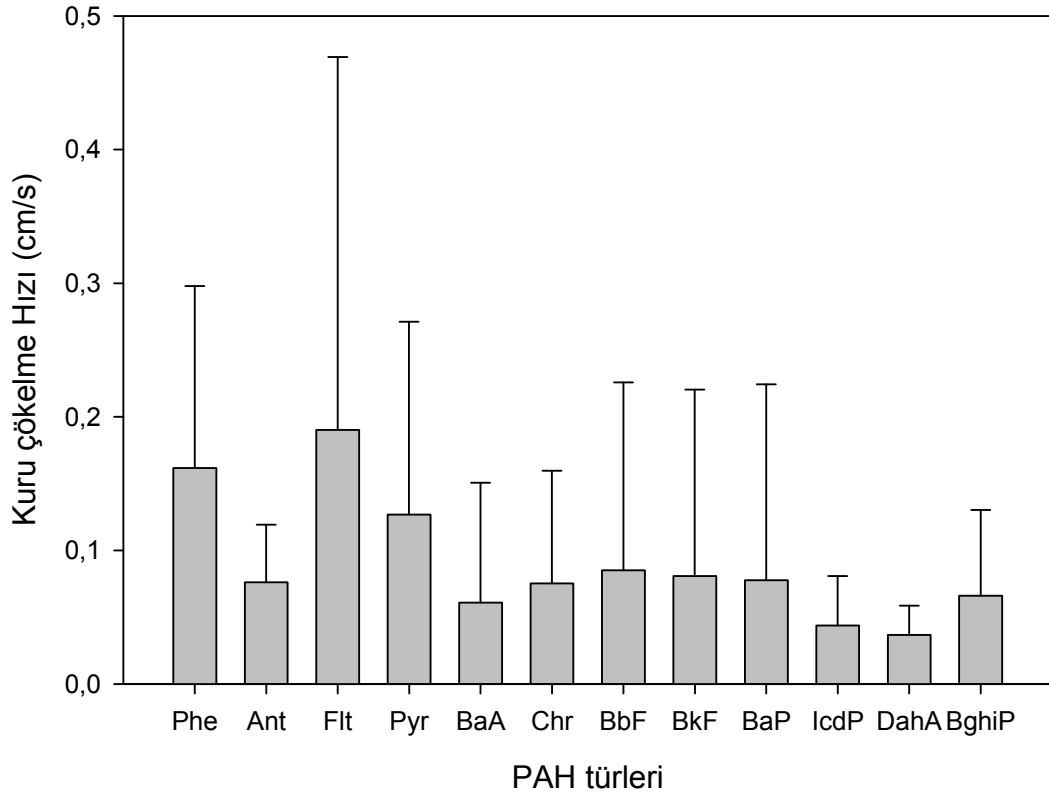
Kuru çökeltme akı değerlerinin türlere göre değişimi incelendiğinde Flt, Pyr ve Phe türlerinin en yüksek çökeltme akı değerine sahip türler olduğu görülmektedir. Moleküler ağırlığı hafif olan PAH türlerinin çökeltme akı değerleri, daha olan ağır olan PAH türlerinin akı değerlerine oranla daha fazladır. Mudanya örnekleme noktasında SYÖ kullanılarak belirlenen ortalama toplam kuru çökeltme akı değeri 4498±3702 ng/m²-gün olup bu değer İKÇÖ ile belirlenen akı değerinden daha düşüktür. Ayrıca SYÖ partikül fazdaki PAH bileşikleri için belirlenen akı değeri 1362±1837 ng/m²-gün olup bu değerde İKÇÖ ile belirlenen kuru çökeltme akı değerinden daha düşüktür. PAH türleri için belirlenen kuru çökeltme akı değerleri Şekil 4.147'da gösterilmektedir.



Şekil 4.147. IKÇÖ ile ölçülen kuru çökme akı seviyeleri

IKÇÖ ile belirlenen akı değerlerinin YHHÖ ile belirlenen partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesiyle örneklerdeki PAH türlerinin kuru çökme hızları hesaplanabilmektedir.

PAH bileşikleri için hesaplanan kuru çökme hız değerleri 0,07 ile 2,37 cm/s arasında değişmekte olup ortalama kuru çökme hız değeri $0,84 \pm 0,66$ cm/s olarak belirlenmiştir. SYÖ kullanılarak belirlenen kuru çökme hız değeri $1,23 \pm 1,18$ cm/s olup IKÇÖ ile belirlenen hız değeri daha yüksektir. PAH türlerinin IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri Şekil 4.148'de gösterilmektedir.



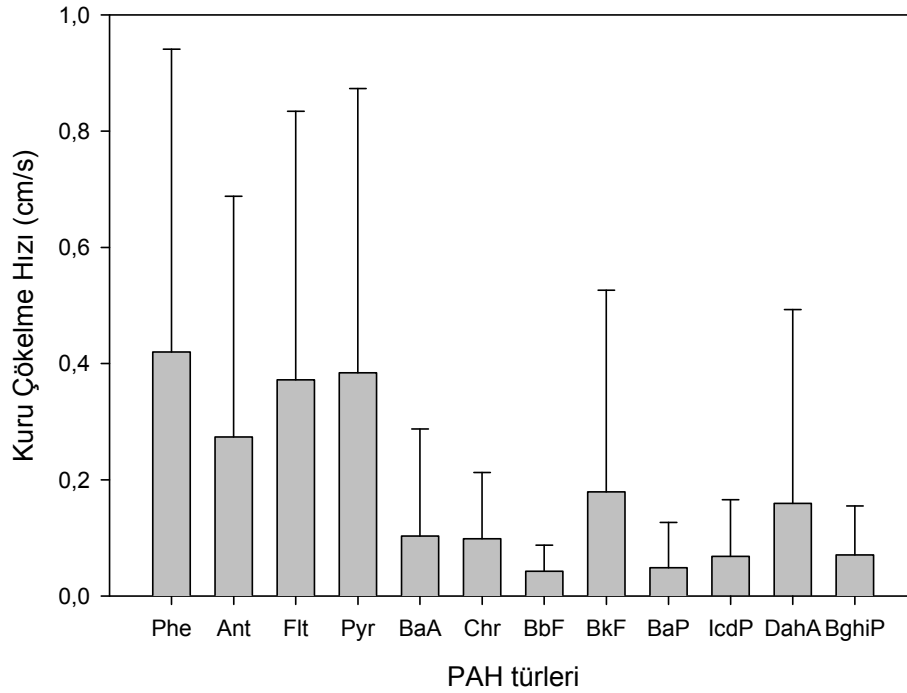
Şekil 4.148. IKÇÖ ile belirlenen kuru çökme hız değerleri

IKÇÖ ile belirlenen hız değerleri incelendiğinde PAH türleri içerisinde en yüksek çökme hızına sahip olan PAH türlerinin Phe, Flt ve Pyr olduğu tespit edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan türlerin kuru çökme hız değerlerinin birbirine yakın seviyelerde olduğu tespit edilmiştir.

4.4.2.2. Kuru Çökme Hızları

Mudanya örnekleme bölgesi için hesaplanan akı değerlerinin aynı bölgede YHHÖ ile belirlenen partikül ve gaz faz konsantrasyon değerlerine bölünmesiyle PAH'ların kuru çökme hızları ve kütle transfer katsayıları hesaplanabilmektedir.

Mudanya örnekleme bölgesinde PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama kuru çökme hız değerleri 0,02 ile 4,52 cm/s arasında değişmekte olup ortalama kuru çökme hızı $1,23 \pm 1,18$ cm/s'dir. Kuru çökme hız değerlerinin PAH türlerine göre değişimi Şekil 4.149'da gösterilmektedir.



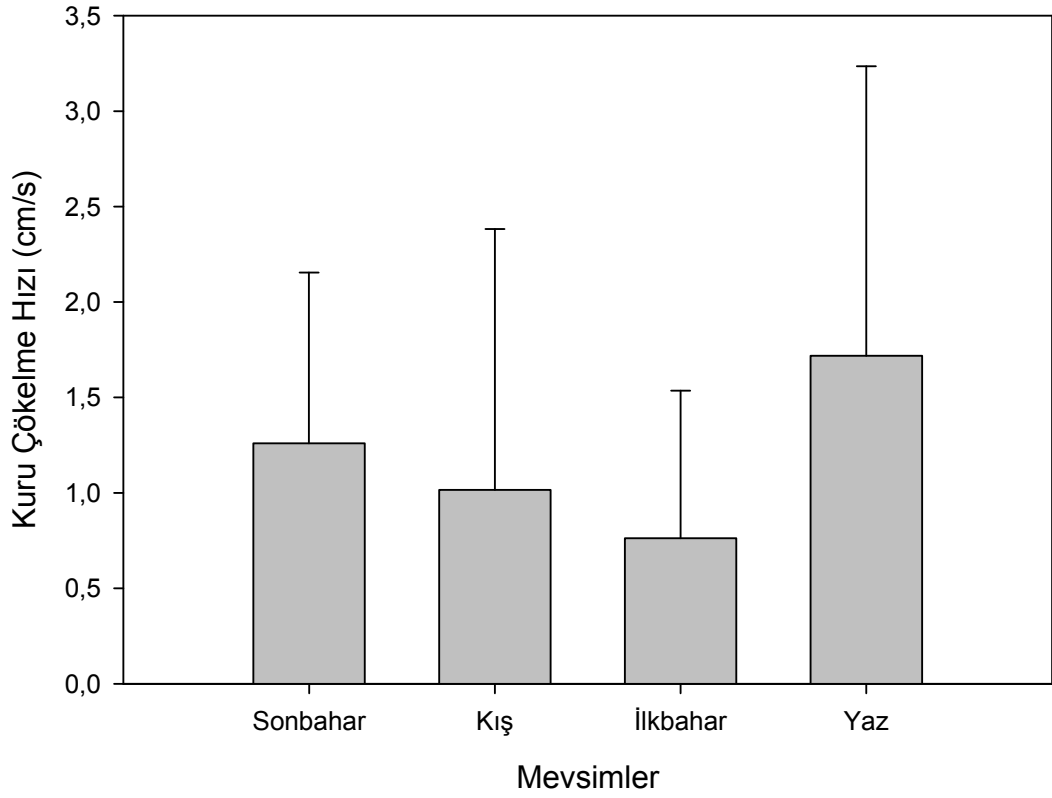
Şekil 4.149. PAH türlerine ait kuru çökme hız değerleri

PAH türlerine ait kuru çökme hız değerleri incelendiğinde, en yüksek kuru çökme hızına sahip PAH türünün Phe olduğu görülmektedir. Kuru çökme hız değerleri yüksek olan diğer PAH türleri ise Flt, Pyr, BbF ve DahA'dır. Bu türler dışında kalan PAH türlerine ait kuru çökme hız değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında hesaplanan kuru çökme hız değeri literatürde var olan kuru çökme hız değerleri ile uyumlu olup, hesaplanan hız değerlerinin örnekleme bölgesinin karakteristiği ve meteorolojik şartlara bağlı olarak değişim gösterdiği görülmektedir (Sheu ve ark. 1996, Franz ve ark. 1998). Mudanya örnekleme bölgesinde PAH bileşikleri için hesaplanan kuru çökme hız değerinin UÜK örnekleme bölgesi için hesaplanan kuru çökme hız değerinden büyük, YS ve TB örnekleme bölgeleri için hesaplanan kuru çökme hız değerinden düşük olduğu tespit edilmiştir.

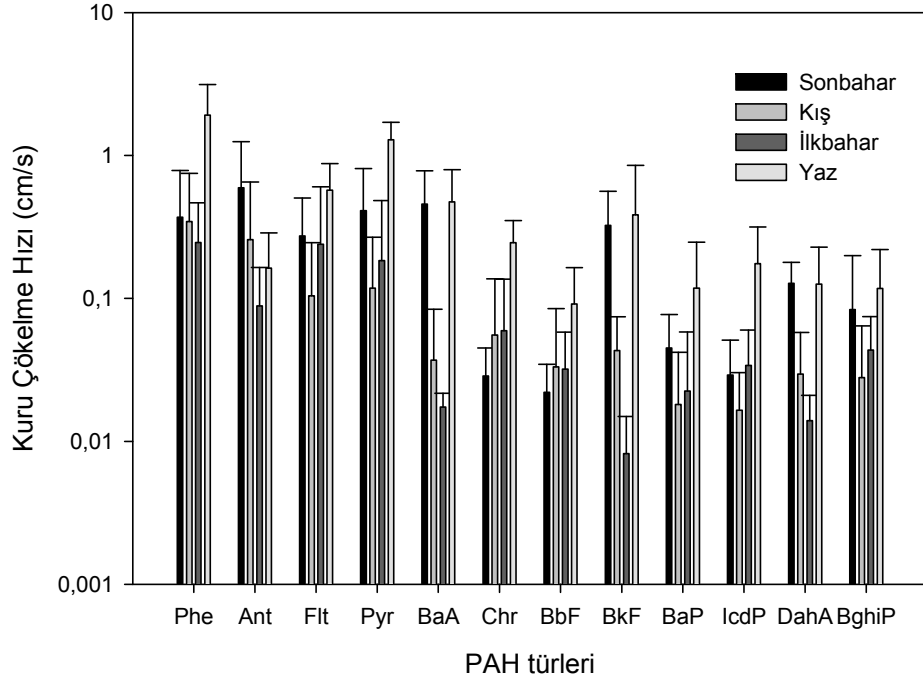
SYÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değerleri ile mukayese edilmiştir. Mudanya örnekleme bölgesinde SYÖ ile belirlenen ortalama kuru çökme hız değeri $1,23 \pm 1,18$ cm/s olup aynı bölgede IKÇÖ ile tespit edilen kuru çökme hız değeri $0,84 \pm 0,66$ cm/s'dir. SYÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip PAH türleri Phe, Flt, Pyr, BbF ve DahA iken

İKÇÖ ile toplanan örneklerde en yüksek çökme hızına sahip olan PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. SYÖ ile toplanan örneklerdeki ortalama kuru çökme hız değeri İKÇÖ ile alınan örneklerde tespit edilen hız değerine göre daha fazladır..

Mevsime göre kuru çökme hız değerinin değişimi incelendiğinde en yüksek kuru çökme hız değerinin yaz mevsiminde elde edildiği görülmektedir. Mudanya örnekleme bölgesinde kuru çökme hız değerleri mevsimsel bazda çoktan aza doğru yaz>sonbahar>kış>ilkbahar şeklinde sıralanmaktadır. PAH'ların kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.150'de gösterilirken, PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi ise Şekil 4.151'de gösterilmektedir.



Şekil 4.150. Kuru çökme hızlarının mevsimsel değişimi

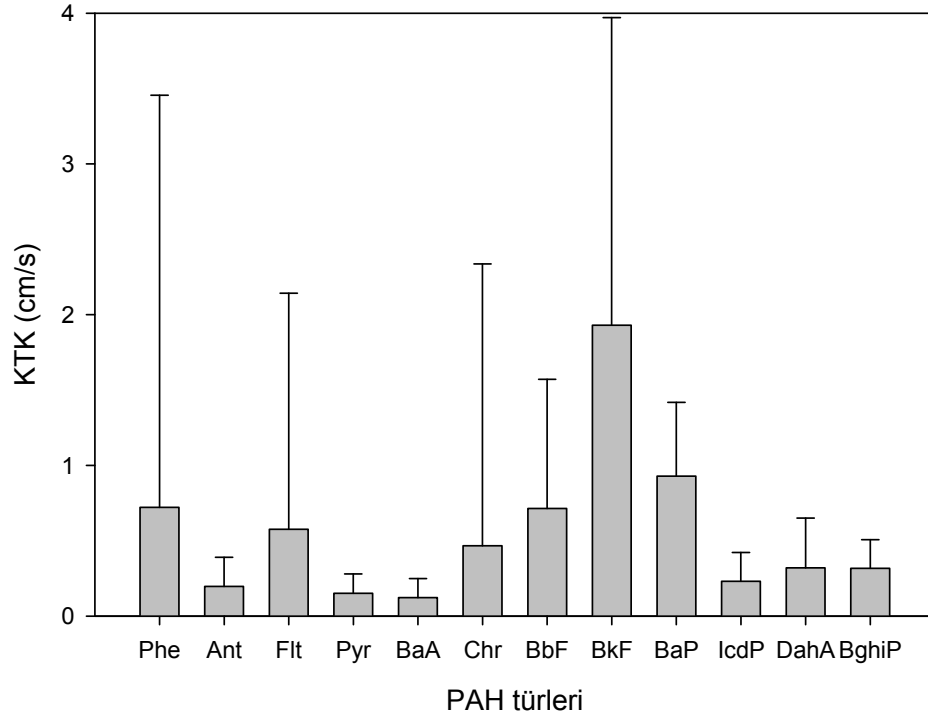


Şekil 4.151. PAH türlerine göre kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi

PAH türlerine ait kuru çökme hız değerlerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde yaz mevsiminde Phe ve Pyr, kış mevsiminde Phe ve Ant, sonbaharda Ant, Pyr ve BaA, ilkbaharda ise Phe, Flt ve Pyr türleri en yüksek kuru çökme hız değerine sahip PAH türleri olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon değerlerinin PAH türlerine göre değişmesi, meteorolojik faktörler ve türler için hesaplanan akı değerlerinde meydana gelen farklılıklardan dolayı elde edilen sonuçlar farklılık gösterebilmektedir.

4.4.2.3. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)

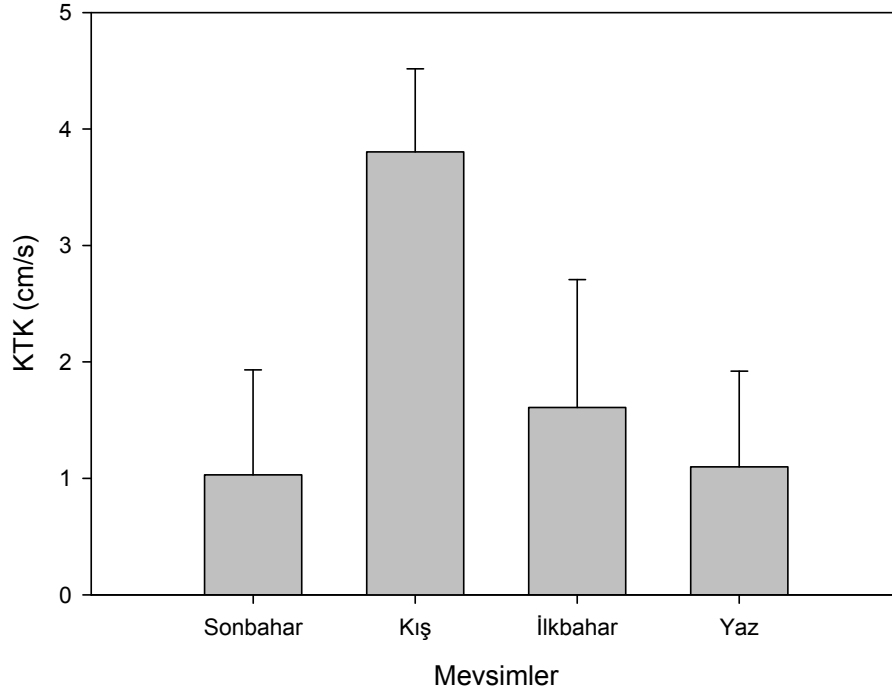
Mudanya örnekleme bölgesinden toplanan örneklerde çözülmüş faz için hesaplanan ortalama KTK değeri $1,60 \pm 1,29$ cm/s'dir. Çözülmüş fazda en yüksek KTK değeri BkF ($1,27 \pm 1,17$ cm/s) türü için hesaplanırken, en düşük KTK değeri ise Chr ($0,10 \pm 0,05$ cm/s) türü için hesaplanmıştır. Mudanya örnekleme bölgesi için hesaplanan KTK değerinin diğer üç örnekleme bölgesi için hesaplanan KTK değerlerinden düşük olduğu belirlenmiştir. Mudanya örnekleme noktasında PAH türleri için hesaplanan KTK değerleri Şekil 4.152'de gösterilmektedir.



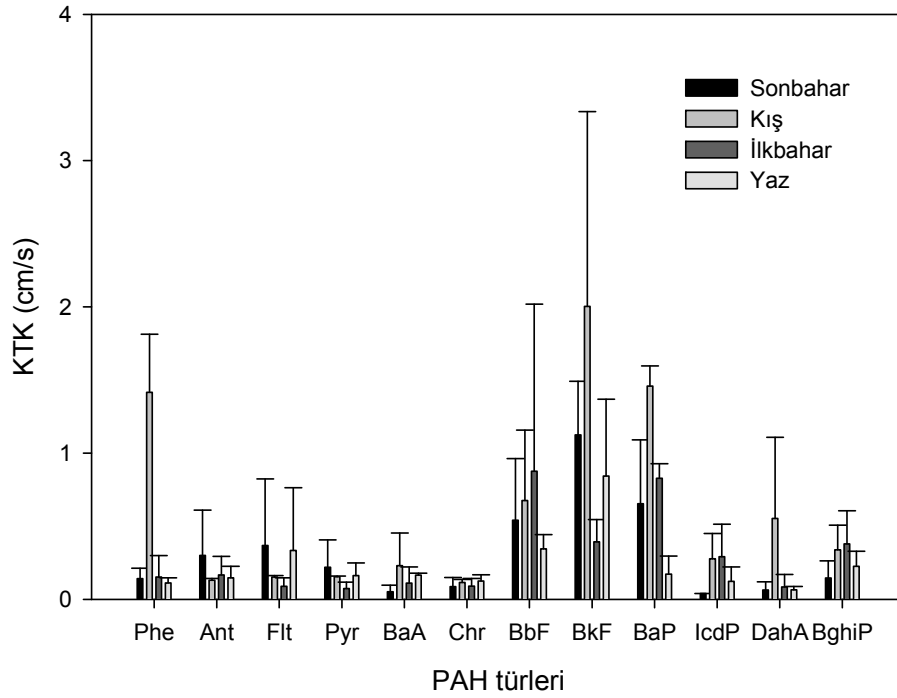
Şekil 4.152. PAH türleri için ölçülen ortalama KTK değerleri

PAH türlerine ait KTK değerleri incelendiğinde KTK değerleri en yüksek olan türler BkF, BaP, BbF ve Phe'dir. Örneklerde moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerine ait KTK değerlerinin daha baskın karakterde olduğu belirlenmiştir. Genel itibariyle moleküler ağırlığı az olan PAH türlerinin KTK değerleri daha düşük seviyededir.

Çözünmüş faz PAH bileşikleri için hesaplanan KTK değerlerinin mevsimsel bazda değişimi incelendiğinde en yüksek KTK değerleri kış mevsiminde elde edilirken en düşük KTK değerleri ise yaz mevsiminde elde edilmiştir. KTK değerlerinin mevsimsel olarak çoktan aza doğru kış>ilkbahar>yaz>sonbahar şeklinde sıralanmaktadır. Mudanya örnekleme bölgesinde PAH'lar için hesaplanan KTK değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.153'te, PAH türleri için hesaplanan KTK değerlerinin mevsimsel değişimi ise Şekil 4.154'te gösterilmektedir.



Şekil 4.153. Mudanya örnekleme bölgesinde KTK değerlerinin mevsimsel değişimi



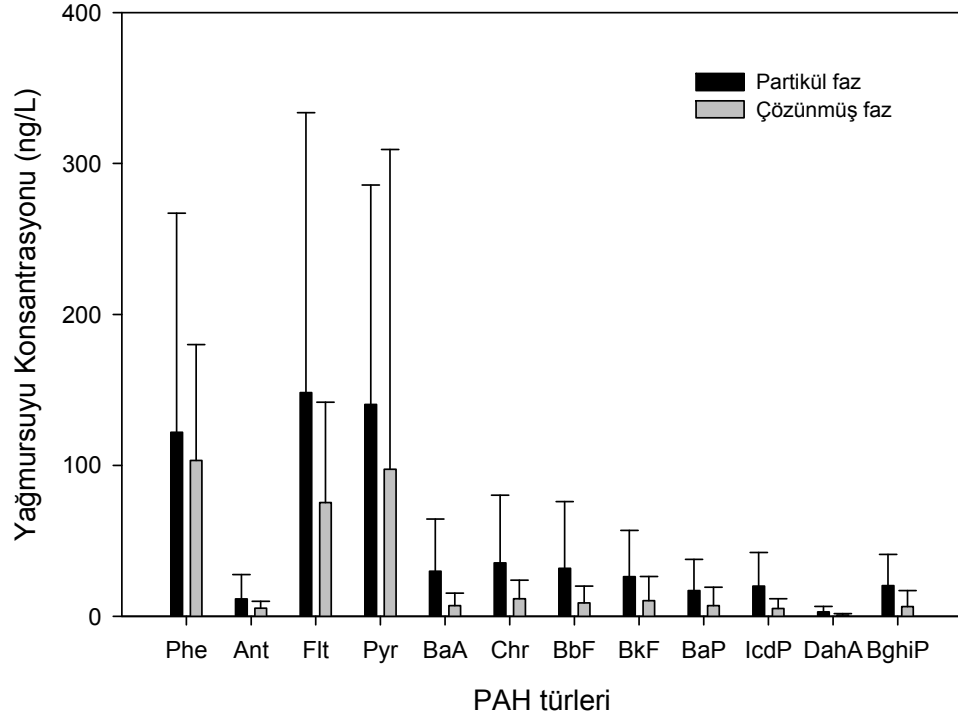
Şekil 4.154. PAH türlerine ait KTK değerlerinin mevsimsel değişimi

KTK değerlerinin turlere göre dağılımı incelendiğinde en yüksek KTK değerine sahip PAH türü BkF olarak belirlenmiştir. En düşük KTK değerleri ise Chr türü için elde edilmiştir. BbF, BkF ve BaP türleri için sonbahar mevsimine ait değerler, Phe türü içinde kiş, BghiP için yaz mevsimine ait değerler hesaplanamamıştır. Görülmektedir ki Elde edilen sonuçlar farklı moleküler ağırlığa sahip PAH türlerinin farklı sezonlarda yüksek KTK değerlerine sahip olabileceğini göstermektedir.

4.4.3. PAH'ların Islak çökelmesi

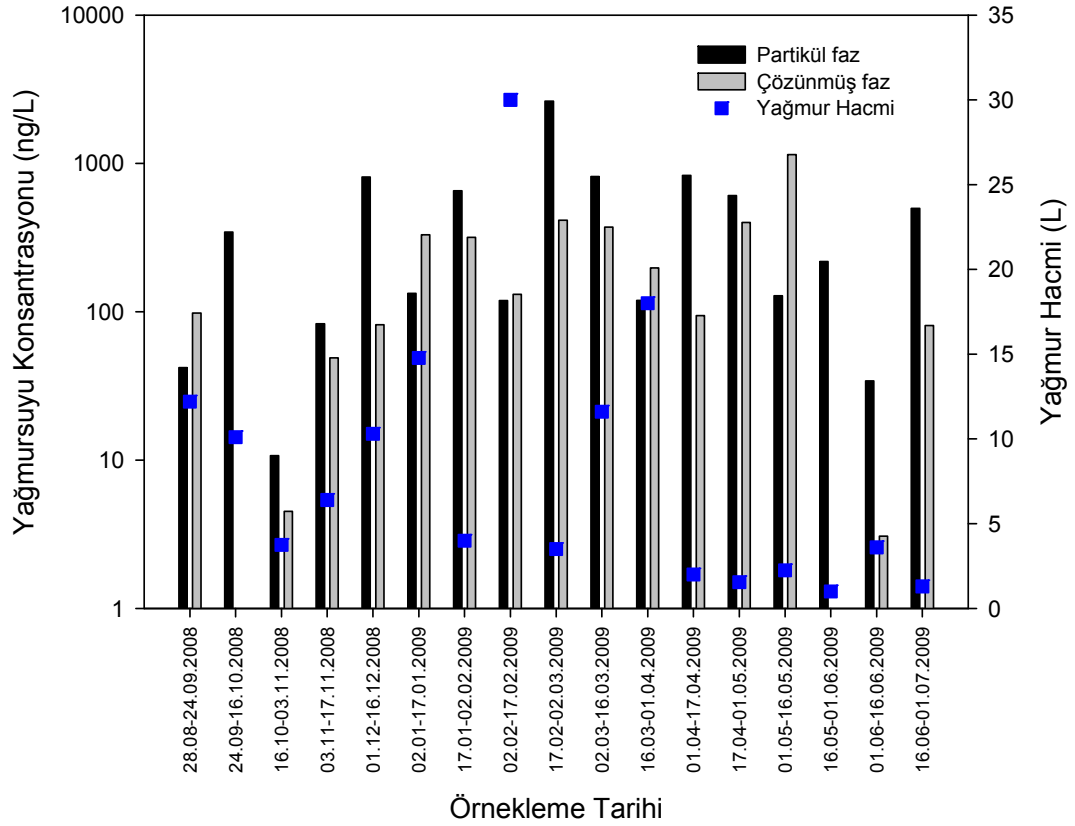
4.4.3.1. Yağmursuyu Konsantrasyonları

Örnekleme periyodu boyunca Mudanya rnekleme noktasından IK ile 17 adet yağmursuyu rneği toplanmıştır. Toplanan yağmursuyu önekleri içerisindeki toplam (partikül+znmş) PAH konsantrasyonu 15,24 ile 3036,51 ng/L arasında değişmekte olup ortalama toplam PAH konsantrasyonu 693 ± 733 ng/L'dir. PAH bileşiklerinin partikül faz yağmursuyu konsantrasyonu 475 ± 629 ng/L, znmş faz yağmursuyu konsantrasyonu ise 248 ± 288 ng/L olarak belirlenmiştir. PAH bileşiklerinin partikül faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri çözünmüş faz değerlerine göre 2 kat daha fazladır. PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerleri Şekil 4.155'te gösterilmektedir.



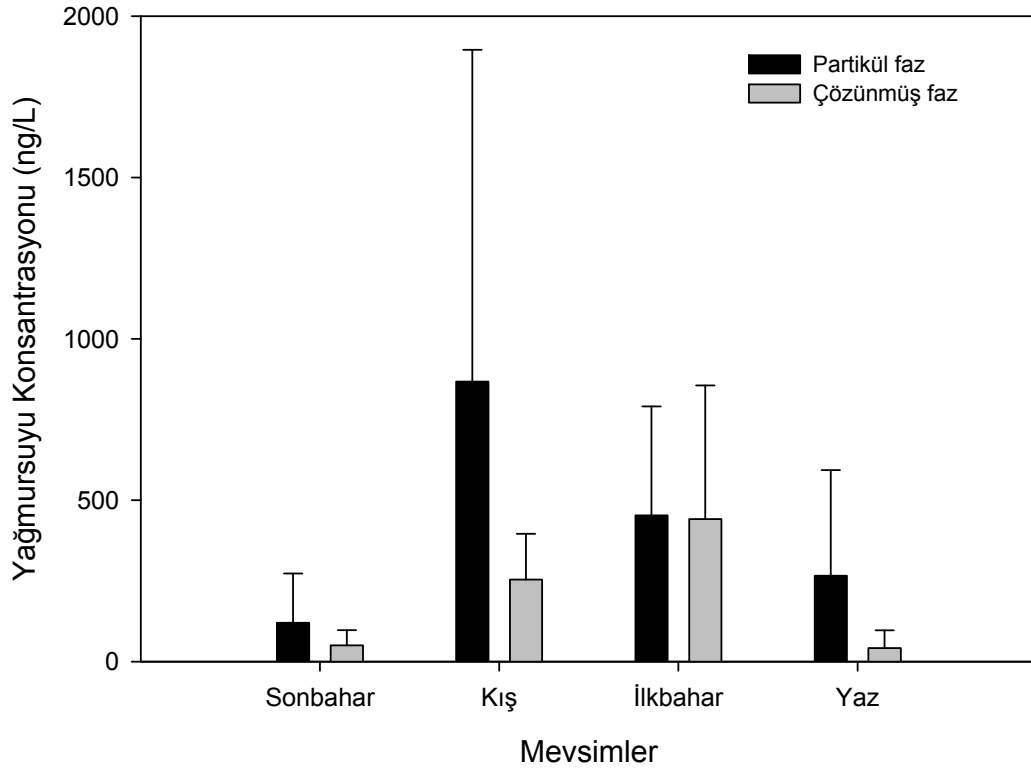
Şekil 4.155. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyonları

Yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin faz dağılımı incelendiğinde her iki fazda en çok tespit edilen PAH türlerinin Phe, Flt ve Pyr olduğu tespit edilmiştir. Moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin yağmursuyu konsantrasyon değerleri, moleküler ağırlığı daha hafif olan türlere oranla daha azdır. Partikül ve çözünmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.156'da gösterilmektedir.



Şekil 4.156. PAH'ların partikül ve çözülmüş faz yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi

Yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimini belirlemek amacıyla dört mevsim boyunca toplanan örneklerde en yüksek PAH konsantrasyon değerleri partikül fazda kış mevsiminde, çözülmüş fazda ise ilkbahar mevsiminde tespit edilmiştir. Partikül fazda yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri çoktan aza doğru kış>ilkbahar>yaz>sonbahar şeklinde sıralanırken, çözülmüş fazda ise ilkbahar>kış>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Mudanya örnekleme noktasından toplanan yağmursuyu örneklerinde PAH'ların partikül ve çözülmüş faz konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 4.157'de gösterilmektedir



Şekil 4.157. PAH'ların partikül ve çözülmüş faz yağmursuyu konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Mudanya örnekleme bölgesinde PAH'ların atmosferik konsantrasyon (partikül ve gaz faz) değerleri ile yağmursuyu konsantrasyon değerleri (partikül ve çözülmüş faz) arasındaki ilişki istatistiksel olarak incelenmiş olup değişkenler arasında önemli bir ilişki tespit edilememiştir ($p>0,05$). Atmosferik konsantrasyon değerlerinde gaz faz konsantrasyon değerleri partikül faza göre daha baskın iken, PAH'ların yağmursuyu konsantrasyon değerlerinde partikül faz gaz faza oranla daha yüksek olarak bulunmuştur. Farklı araştırmacılar tarafından Mudanya örnekleme bölgesine benzer özellikteki kıyı bölgelerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda elde edilen yağmur suyu konsantrasyon değerleri Çizelge 4.20'de gösterilmektedir.

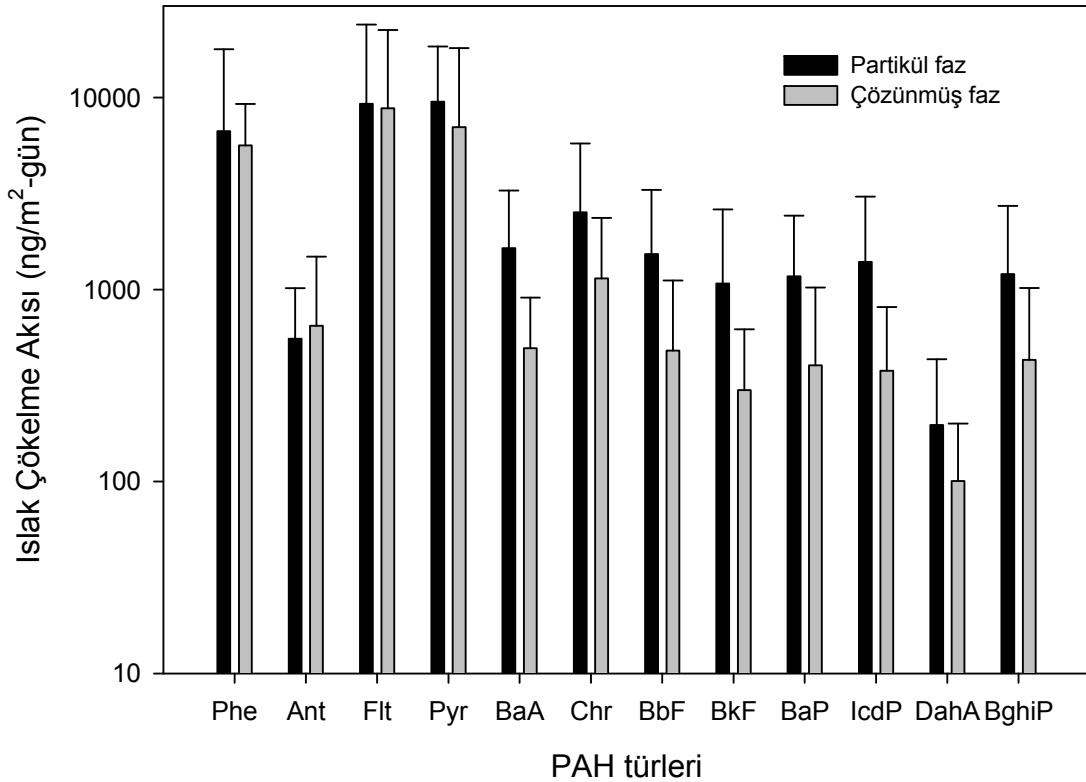
Çizelge 4.20. PAH bileşiklerinin kıyı bölgelerinde tespit edilen yağmur suyu konsantrasyonları (ng/L)

Örnekleme Bölgesi	Örnekleme Periyodu		Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	Kaynak	
Royal Adası, ABD	1987	Toplam	Ort	1,6	0,2	1,3	1	0,3	0,6	-	-	0,5	-	-	1	McVeety ve Hites 1988
Chesapeake Körfezi, ABD	1991	Toplam	Ort	8	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Dickhut ve Gustafson 1995
Great Lakes, ABD	1994	Toplam	Ort	32	-	-	8,2	-	-	-	-	8,2	-	5,1	-	Hoff ve ark. 1996
Singapur	Temmuz 2005 Ocak 2006	Çözünmüş	Ort	281	39	40	34		22	37	70	94	141		Rianawati, 2007	
		Partikül	Ort	127	80	218	115		34	74	116	44	140			
Mudanya. Bursa Türkiye	Eylül 2008 Haziran 2009	Çözünmüş	Ort	122	11	148	140	30	35	32	26	17	20	3	20	Bu çalışma
		Partikül	Ort	103	5	75	97	7	12	9	10	7	5	1	6	

4.4.3.2. Akı Seviyeleri

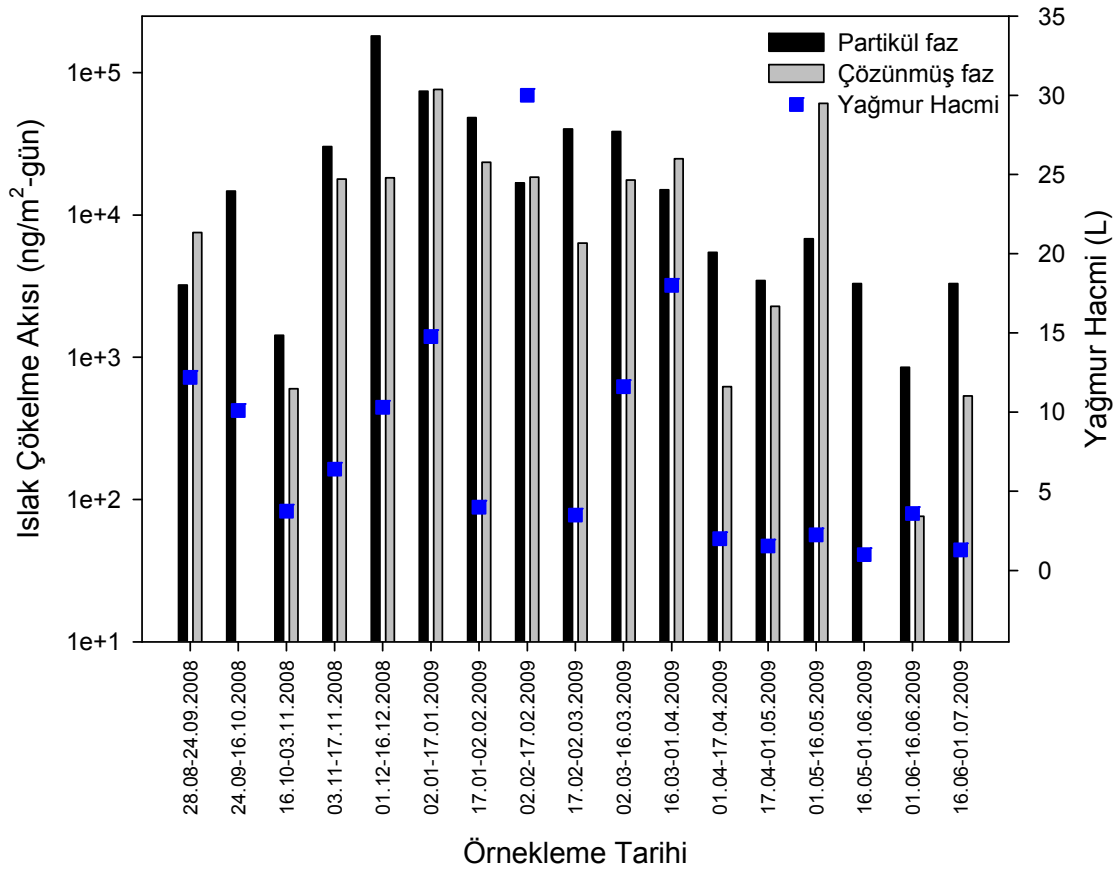
PAH bileşiklerinin ıslak çökme akıları örneklerde bulunan kütle değerinin, İKÇÖ'nin yüzey alanı ve örnekleme süresine bölünmesi ile hesaplanmıştır.

Mudanya örnekleme bölgesinden toplanan örneklerde tespit edilen toplam (çözünmüş+partikül) ıslak çökme akısı 925,99 ile 199307,2 ng/m²-gün arasında değişmekte olup ortalama toplam ıslak çökme akı değeri 44469±54412 ng/m²-gün'dür. Partikül fazda elde edilen ıslak çökme akı değeri çözünmüş faz için elde edilen akı değerinden yüksek olup PAH bileşiklerinin partikül faz ıslak çökme akı değeri 28852±44390 ng/m²-gün, çözünmüş faz ıslak çökme akı değeri ise 18385±22422 ng/m²-gün olarak hesaplanmıştır. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz ıslak çökme akı değerleri Şekil 4.158'de gösterilmektedir.



Şekil 4.158. PAH bileşiklerinin ıslak çökme akılarının partikül ve çözünmüş faz dağılımları

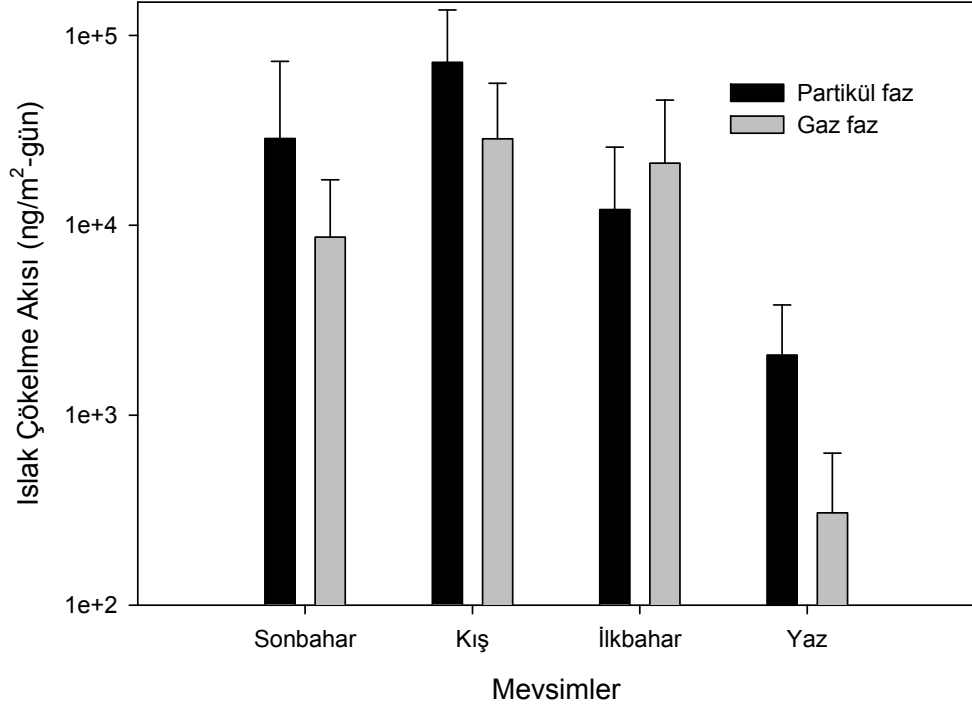
Akı değerlerinin partikül ve çözülmüş faz dağılımları incelendiğinde Phe, Flt ve Pyr türlerinin her iki fazda en fazla tespit edilen PAH türleri olduğu görülmektedir. BbF, BkF, BaP, IcdP gibi moleküler ağırlığı fazla PAH türlerinin ıslak çökeltme akı değerlerinin moleküler ağırlığı hafif olan türlere oranla daha az olduğu tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin örnekleme periyoduna göre değişimi Şekil 4.159'da gösterilmektedir.



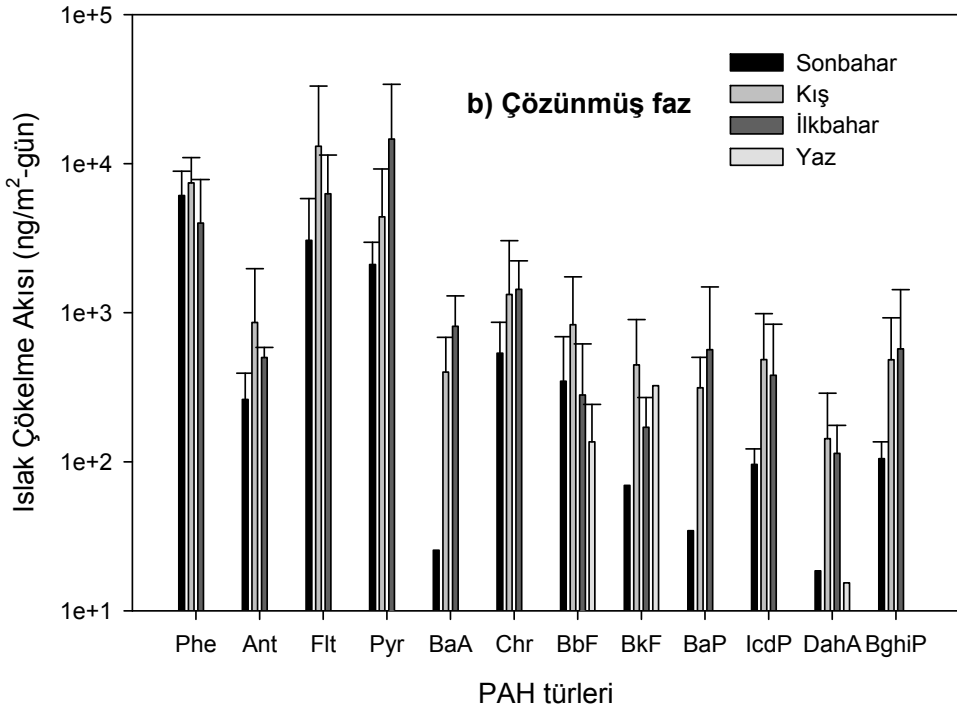
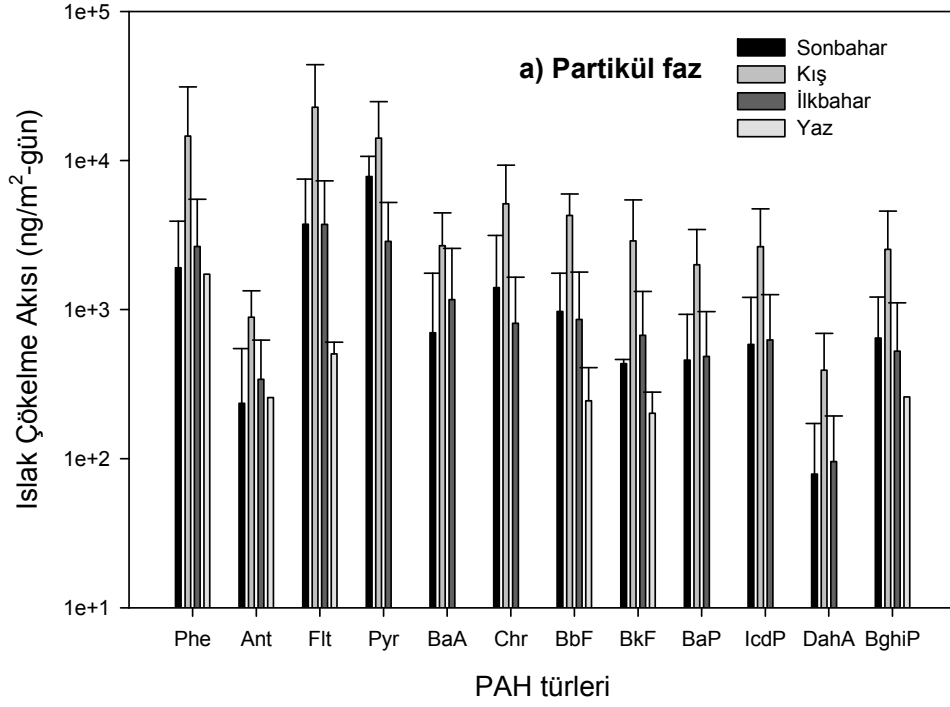
Şekil 4.159. PAH bileşiklerinin partikül ve çözülmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin zamana bağlı değişimi

Akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi incelendiğinde PAH bileşikleri için en yüksek akı değerleri partikül ve çözülmüş fazda kış mevsiminde elde edilmektedir. Islak çökeltme akı değerleri partikül fazda mevsimsel olarak çoktan aza doğru kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanırken, çözülmüş faz akı değerleri ise kış>ilkbahar>sonbahar>yaz şeklinde sıralanmaktadır. Kış mevsiminde çözülmüş ve partikül faz akı değerleri arasında 3 kate yakın bir fark olduğu tespit edilmiştir. PAH

bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi Şekil 4.160'da, partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre dağılımı ise Şekil 4.161'de gösterilmektedir.



Şekil 4.160. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz ıslak çökeltme akı değerlerinin mevsimsel değişimi

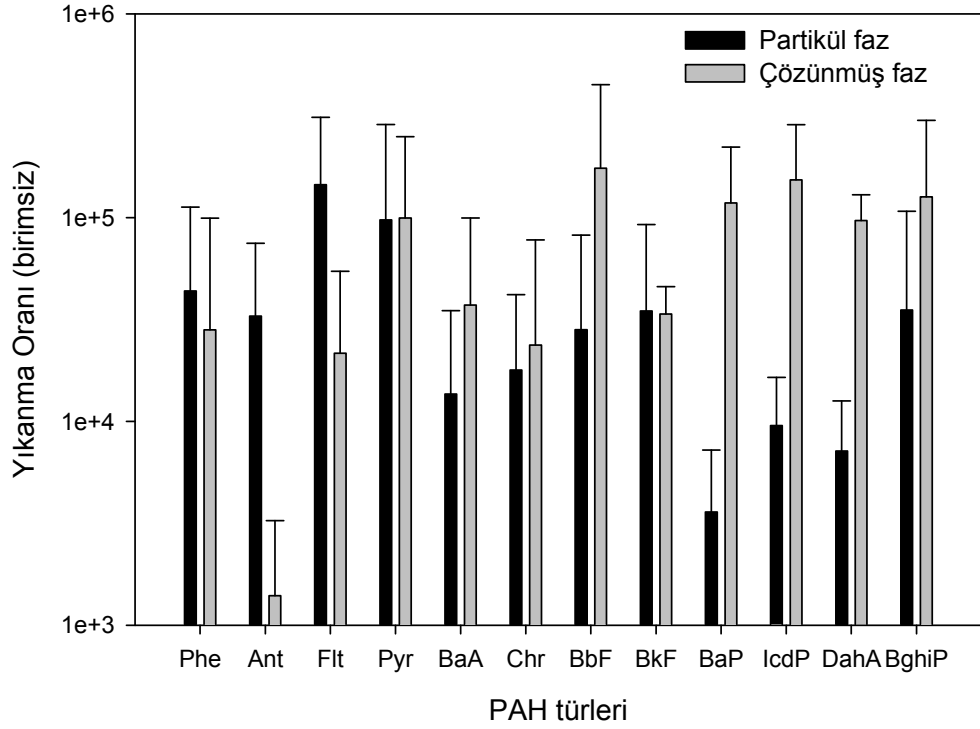


Şekil 4.161. Islak çökeltme akı değerlerinin PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz dağılımı

Şekil 4.161'den de görüleceği üzere PAH bileşikleri için en yüksek değerler kış mevsiminde alınan örneklerde tespit edilmiştir. Partikül fazda en yüksek ıslak çökeltme akı değerine sahip olan PAH türleri Flt, Pyr, Phe, Chr ve BbF türleridir. BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP türlerinin akı değerleri ise diğer türlere oranla daha düşük olarak tespit edilmiştir. En yüksek akı değerleri kış mevsiminde elde edilirken, en düşük akı değerleri yaz mevsiminde bulunmuştur. Çözünmüş fazda en yüksek akı değerine sahip PAH türleri Phe, Flt ve Pyr'dir. Çözünmüş fazda moleküler ağırlığı fazla olan türlerin ıslak çökeltme akı değerleri, moleküler ağırlıkları düşük olan türlere nazaran daha azdır.

4.4.3.3. Yıkanma Oranları

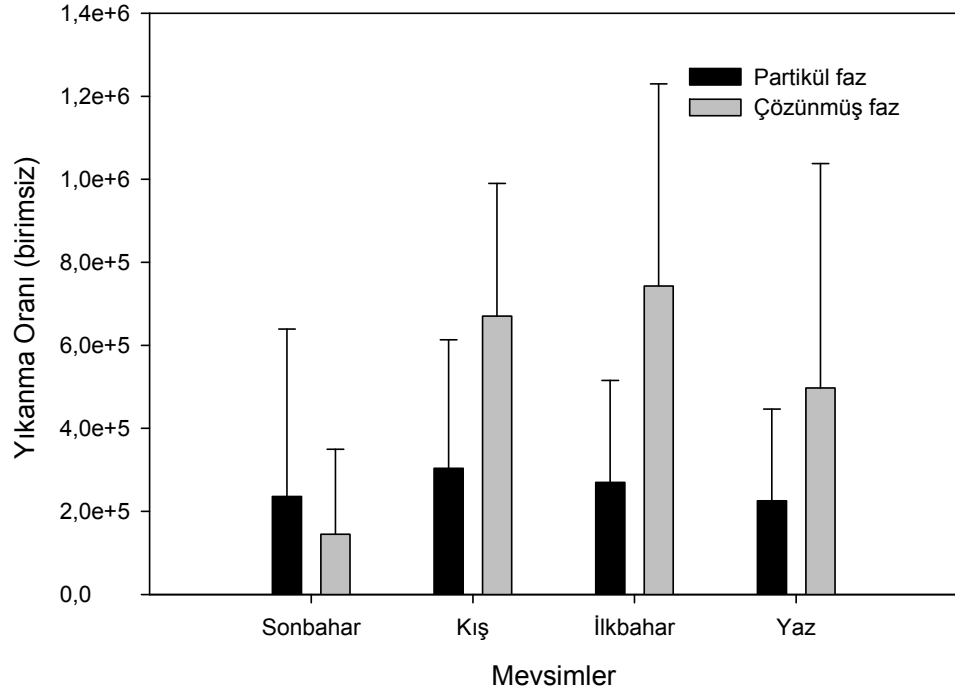
Mudanya örnekleme bölgesinden toplanan örneklerde PAH bileşikleri için belirlenen toplam (partikül+çözünmüş) yıkanma oranı $7,55 \times 10^5 \pm 5,46 \times 10^5$ olarak tespit edilmiştir. PAH bileşiklerinin partikül faz yıkanma oranı $3,29 \times 10^5 \pm 3,45 \times 10^5$ olarak belirlenirken çözünmüş faz yıkanma oranı ise $5,22 \times 10^5 \pm 4,30 \times 10^5$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yıkanma oranları TB, YS ve UÜK örnekleme bölgeleri için elde edilen yıkanma oranlarından düşüktür. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları Şekil 4.162'de gösterilmektedir.



Şekil 4.162. PAH türlerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları

PAH türlerine göre partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının değişimi incelendiğinde partikül fazda en çok tespit edilen PAH türleri Flt, Pyr, Phe, BbF, BkF, ve BghiP iken, çözünmüş fazda en fazla tespit edilen PAH türleri BbF, Bap, IcdP, DahA ve BghiP'dir. Partikül fazda moleküler ağırlığı daha az olan PAH türleri daha baskın iken, çözünmüş fazda moleküler ağırlığı fazla olan türler daha baskın karakterdedir.

Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde partikül fazda en yüksek yıkanma oranları kış mevsiminde elde edilirken, çözünmüş fazda en yüksek akı değerlerinin ilkbahar mevsiminde elde edildiği görülmektedir. Partikül fazda en düşük yıkanma oranı yaz mevsiminde elde edilirken, çözünmüş fazda en düşük yıkanma oranı sonbahar mevsiminde elde edilmiştir. PAH'ların partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.163'te gösterilmektedir.



Şekil 4.163. Partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi

Yıkanma oranlarının mevsimsel değişimine bakıldığında partikül fazda en yüksek yıkanma oranı kış mevsiminde elde edilirken ($3,03 \times 10^5 \pm 3,09 \times 10^5$), çözünmüş fazda en yüksek yıkanma oranı ise ilkbahar mevsiminde ($7,43 \times 10^5 \pm 4,86 \times 10^5$) elde edilmiştir. Çözünmüş fazda, ilkbahar mevsiminde örneklenen ortalama yağmursuyu hacmi 6,5 L olup, bu yağışlar çözünmüş faz örneklerinin yıkanma oranını arttırmaktadır. Çözünmüş fazda ilkbahar mevsiminden sonra en yüksek değerler yine ilkbahar mevsimi gibi bol yağışlı geçen kış mevsiminde elde edilmiştir. Yağış miktarı ile partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları arasında ilişki olup olmadığı istatistiksel olarak incelenmiş olup, bu değişkenler arasında kayda değer bir ilişki tespit edilememiştir ($p > 0,05$).

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Bursa atmosferindeki PAH'ların seviyeleri ve çökme mekanizmalarının belirlenmesi amacıyla dört farklı örnekleme bölgesinden bir yıl süre ile dış ortam hava örnekleri toplanmıştır. Toplanan örnekler, literatürde kabul görmüş metotlar kullanılarak, oldukça sıkı kalite güvenilirlik ve kalite kontrol şartları altında analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen veriler şahitlere göre düzenlenmiş ve LOD değerinin üzerinde kalan veriler çalışma kapsamında kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında, dört farklı karakterdeki örnekleme bölgesinden dış ortam hava örnekleri toplanmıştır. Örnekler, Uludağ Üniversitesi Kampusu (UÜK, yarı-kırsal), Yavuzselim (YS, kentsel-yerleşim), TÜBİTAK BUTAL (TB, kentsel) ve Mudanya (kıyı) örnekleme bölgelerinden toplanmıştır. Örnekler yüksek hacimli hava örnekleme (YHHÖ), su yüzeyi örnekleme (SYÖ), ıslak kuru çökme örnekleme (IKÇÖ) ve toplam çökme örnekleme (TÇÖ) kullanılarak toplanmıştır. Meteorolojik parametrelerin örnekleme alanına etkisinin belirlenmesi amacıyla örnekleme bölgelerinin hepsinde meteoroloji istasyonu yer almaktadır. Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda özet olarak verilmiştir.

PAH bileşiklerinin ortalama toplam konsantrasyonu UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 28 ± 49 , 184 ± 276 , 131 ± 131 ve 73 ± 108 ng/m³ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerlerinin UÜK örnekleme bölgesinde %68'i, YS örnekleme bölgesinde %78'i, TB örnekleme bölgesinde %86'sı ve Mudanya örnekleme bölgesinde %73'ü gaz formundadır. Ayrıca UÜK örnekleme bölgesinde kirleticilerin gece ve gündüz farklarını ortaya koymak amacıyla gece ve gündüz örnekleri toplanmıştır. Gece örneklerinde tespit edilen ortalama toplam PAH konsantrasyonu 23 ± 50 ng/m³, gündüz örneklerinde ise 24 ± 52 ng/m³'tür. Gece gündüz örneklerinin konsantrasyon değerleri birbirine yakın olup, her iki örnekleme zamanında gaz faz konsantrasyon değerlerinin partikül faza oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Gaz fazda en çok tespit edilen PAH türleri Phe, Ant, Flt ve Pyr'dir. Elde edilen sonuçlar literatürde benzer bölgeler için verilen değerlerle paralellik göstermektedir.

PAH'ların gaz ve partikül faz dağılımları incelendiğinde genellikle moleküler ağırlığı az olan PAH türlerinin (Phe, Ant, Flt ve Pyr) gaz fazda, moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin (Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP) ise partikül fazda daha baskın oranlarda oldukları belirlenmiştir.

Toplanan örneklerde PAH'ların konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimi de incelenmiştir. UÜK örnekleme bölgesinde mevsimsel olarak partikül ve gaz fazda en yüksek konsantrasyon değerleri kış mevsiminde ölçülürken, en düşük konsantrasyon seviyeleri ise yaz mevsiminde tespit edilmiştir. YS örnekleme bölgesinde partikül fazda en yüksek konsantrasyon değerleri sonbahar mevsiminde elde edilirken, gaz fazda en yüksek konsantrasyon değerleri kış mevsiminde elde edilmiştir. Partikül ve gaz fazda en düşük konsantrasyon seviyeleri ise yaz mevsiminde tespit edilmiştir. TB örnekleme noktasında PAH bileşiklerinin konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimi partikül fazda sonbahar>kış>ilkbahar>yaz şeklinde sıralanırken, gaz fazda bu sıralama kış>sonbahar>ilkbahar>yaz şeklinde değişmektedir. Mudanya örnekleme bölgesinde PAH'lar için en yüksek konsantrasyon değerleri partikül fazda kış mevsiminde, gaz fazda ise ilkbahar mevsiminde tespit edilmiştir. Benzer şekilde her iki fazda en düşük konsantrasyonlar yaz mevsiminde ölçülmüştür.

Bunun yanısıra, toplam PAH konsantrasyon seviyeleri ısınmanın olduğu (Kasım-Mart) ve ısınmanın olmadığı (Nisan-Ekim) periyotlar da dikkate alınarak incelenmiştir. Örneklemin gerçekleştirildiği tüm bölgelerde ısınma periyodunda elde edilen değerlerin, ısınmanın olmadığı periyotta elde edilen değerlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Esen (2006) yılında yapmış olduğu çalışmada UÜK ve TB örnekleme noktaları için ortalama PAH konsantrasyon değerlerini 147 ± 222 ve 456 ± 524 ng/m³ olarak tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerler 2006 yılında elde edilen değerlere göre daha düşüktür. Sonuçlar göstermektedir ki, PAH bileşiklerinin konsantrasyon seviyeleri zaman içerisinde azalma göstermiştir. Doğalgaz kullanımının yaygınlaşması, kaçak kömür kullanımının azalması, taşıt teknolojilerinde meydana gelen gelişmeler, özellikle TB örnekleme noktası etrafında yapılan yol düzenleme çalışmaları ile araçların

örnekleme bölgesi etrafında bekleme sürelerinin azalması ve meteorolojik parametrelere bağlı olarak konsantrasyon seviyelerinde azalma meydana geldiği düşünülmektedir.

Meteorolojik parametrelerin PAH türlerinin atmosferik konsantrasyonlarına olan etkisi istatistiksel olarak incelenmiştir. UÜK ve YS örnekleme noktalarında gaz faz PAH konsantrasyonları ile rüzgar yönü arasında önemli bir korelasyon olduğu tespit edilirken ($p < 0,05$) TB ve Mudanya örnekleme noktalarında konsantrasyon değerleri ile rüzgar yönü arasında önemli bir ilişki tespit edilememiştir ($p > 0,05$). Clausius-Clapeyron denklemi kullanılarak PAH'ların gaz faz konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır. Tüm örnekleme noktalarında pozitif eğim değerleri elde edilmiş olup, pozitif eğim değerleri PAH kaynaklarının ölçüm noktasına yakın olduğunu göstermektedir. Coğrafi karakteristikler, toplam askıda partikül konsantrasyonu, rüzgar ve yakma prosesleri gibi farklı etkenlerin elde edilen sonuçları etkilediği göz önünde bulundurulmalıdır.

Gaz ve partikül faz PAH dağılımlarının açıklanmasında çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır. Deneysel gaz/partikül dağılım değerleri (K_p), PAH bileşiklerinin soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) değerleri ile korele edilerek kirleticilerin dengeye ulaşım-ulaşmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca oktanol-hava (K_{OA}) ve is-oktanol (K_{SA}) yaklaşımları üzerinde durulmuş olup, deneysel ve modellenen K_p değerleri arasında önemli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir ($p < 0,001$).

Temel bileşenler analizi (TBA) ve moleküler tanı oranları kullanılarak PAH'ların kaynakları tespit edilmeye çalışılmıştır. TBA analizi sonucunda her bölge için gaz ve partikül fazı açıklayan faktörler ortaya konmuştur. Çeşitli PAH türlerinin moleküler diyagnostik oranları hesaplanmış ve kirletici kaynağın belirlenmesine çalışılmıştır. TBA analiz sonuçları ve hesaplanan moleküler diyagnostik oranlar örnekleme bölgelerinde tespit edilen PAH'ların ana kaynaklarının yakma faaliyetleri ve taşıt kökenli emisyonlar olduğunu göstermiştir.

Su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) kullanılarak PAH bileşiklerinin toplam kuru çökeltme akıları belirlenmiş ve ortalama değerler UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri

için sırasıyla 3992 ± 2706 , 7777 ± 4516 , 5867 ± 3610 ve 4498 ± 3702 ng/m²-gün seviyelerinde bulunmuştur. Kuru çökme akılarının gaz ve partikül faz dağılımları incelendiğinde UÜK örnekleme bölgesinde partikül faz kuru çökme akısı 1780 ± 1892 ng/m²-gün, çözülmüş faz kuru çökme akısı 2857 ± 2112 ng/m²-gün, YS örnekleme bölgesinde partikül faz kuru çökme akısı 3361 ± 3164 ng/m²-gün, çözülmüş faz kuru çökme akısı 4886 ± 2594 ng/m²-gün, TB örnekleme noktasında partikül faz kuru çökme akısı 1453 ± 1497 ng/m²-gün, çözülmüş faz kuru çökme akısı 4604 ± 2802 ng/m²-gün, Mudanya örnekleme noktasında partikül faz kuru çökme akısı 1362 ± 1837 ng/m²-gün, çözülmüş faz kuru çökme akısı 4333 ± 2911 ng/m²-gün olarak tespit edilmiştir. Çözülmüş faz kuru çökme akı değerleri partikül faza oranla daha yüksektir. UÜK örnekleme bölgesinden gece ve gündüz periyotlarında toplanan örneklerin ortalama kuru çökme akı değerleri gece saatlerinde 3713 ± 2680 ng/m²-gün, gündüz saatlerinde 3906 ± 2257 ng/m²-gün olarak ölçülmüştür. Phe, Flt, Pyr ve BaA türleri akı örneklerinde en çok tespit edilen PAH türleri olarak belirlenmiştir. Örnekleme bölgeleri için elde edilen akı değerleri literatürde benzer bölgeler için verilen ölçüm sonuçları ile benzerlik göstermektedir.

Örnekleme bölgeleri için hesaplanan akı değerlerinin mevsimsel olarak değişimi incelendiğinde partikül ve gaz fazda en yüksek akı değerleri kış mevsiminde elde edildiği, en düşük konsantrasyonların ise yaz ve ilkbahar mevsimlerinde elde edildiği tespit edilmiştir. Bunun yanısıra ısınma periyodunda elde edilen akı değerleri ısınmanın olmadığı periyottaki akı değerlerinden yüksek olup her iki periyotta da gaz faz akı değerlerinin partikül faz akı değerlerine oranla daha yüksek olduğu görülmüştür.

SYÖ kullanılarak belirlenen partikül faz akı değerlerinin, YHHÖ kullanılarak belirlenen partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile PAH bileşiklerinin kuru çökme hızları hesaplanmıştır. UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için hesaplanan ortalama kuru çökme hız değerleri sırasıyla $1,68\pm 1,55$, $2,26\pm 0,94$, $1,18\pm 0,98$, $1,23\pm 1,18$ cm/s'dir.

Kuru çökme hızına benzer şekilde çözülmüş faz akı değerlerinin, gaz faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile PAH'ların kütle transfer katsayıları (KTK)

hesaplanabilmektedir. UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için hesaplanan ortalama KTK değerleri sırasıyla $1,61\pm 1,06$, $1,53\pm 1,20$, $1,39\pm 0,98$, $1,60\pm 1,29$ cm/s'dir.

Bu çalışma kapsamında Bursa İli'nde PAH bileşiklerinin yağmursuyu konsantrasyonları, ıslak çökme akıları ve yıkanma oranları ilk defa belirlenmiştir. Dolayısı ile yapılan bu çalışma ile literatürde var olan önemli bir boşluk doldurulmuş olacak ve daha sonra yapılacak çalışmalar için bir altyapı ve veri tabanı oluşturulacaktır.

Örnekleme periyodu boyunca UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme noktalarından toplanan yağmursuyu örneklerindeki ortalama toplam PAH konsantrasyon değerleri sırasıyla 552 ± 600 , 1347 ± 1308 , 859 ± 629 ve 693 ± 733 ng/L olarak belirlenmiştir. Yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları incelendiğinde UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için partikül faz PAH konsantrasyon değerleri 468 ± 528 , 1068 ± 1140 , 664 ± 534 ve 475 ± 629 ng/L, çözünmüş faz PAH konsantrasyon değerleri ise 187 ± 420 , 359 ± 305 , 291 ± 291 ve 248 ± 288 ng/L olarak hesaplanmıştır. Çözünmüş faz PAH konsantrasyon değerlerinin, partikül faza oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.

PAH bileşiklerinin yağmursuyu konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde tüm örnekleme bölgelerinde partikül fazda en yüksek yağmursuyu konsantrasyon değerleri kış mevsiminde elde edilirken, çözünmüş fazda en yüksek değerler TB ve YS örnekleme bölgelerinde kış mevsiminde, UÜK örnekleme bölgesinde sonbaharda, Mudanya örnekleme bölgesinde ise ilkbahar mevsiminde elde edilmiştir. Çözünmüş fazda ise en yüksek yağmursuyu değerleri YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgelerinde kış mevsiminde, UÜK örnekleme bölgesinde ise sonbaharda mevsiminde elde edilmiştir. En düşük yağmursuyu konsantrasyon değerleri ise yaz mevsiminde elde edilmiştir.

Örneklere belirlenen PAH kütlesinin ıslak kuru çökme örnekleyicisinin (IKÇÖ) yüzey alanı ve örnekleme süresine bölünmesi ile PAH bileşiklerinin ıslak çökme akıları hesaplanmıştır. Diğer bir çok çalışmadan farklı olarak bu çalışmada örnekleme süresi olarak gerçek yağış zamanları kullanılmıştır. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda gerçek yağış süresinin yerine örnekleme süresinin gerçekleştirildiği periyot

örnekleme süresi olarak alınmakta ve hesaplamalar bu şekilde yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında modifiye edilen İKÇÖ üzerinde yer alan sayaç vasıtası ile gerçek yağış zamanını ölçmekte olup dolayısı ile hesaplamalarda gerçek yağış süreleri kullanılarak olması gereken akı değerleri bulunmuştur.

PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama toplam ıslak çökme akı değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 5700 ± 5990 , 41360 ± 34575 , 22439 ± 19598 , 44469 ± 54412 $\text{ng/m}^2\text{-gün}$ 'dür. Islak çökme akı değerlerinin partikül ve çözülmüş faz dağılımları incelendiğinde UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için partikül faz akı değerleri 5240 ± 4850 , 36062 ± 35566 , 17551 ± 18910 ve 28852 ± 44390 $\text{ng/m}^2\text{-gün}$, çözülmüş faz PAH konsantrasyon değerleri ise 1530 ± 2085 , 7735 ± 5738 , 7362 ± 7306 ve 18835 ± 22422 $\text{ng/m}^2\text{-gün}$ olarak hesaplanmıştır.

Islak çökme akı değerlerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde tüm örnekleme bölgelerinde en yüksek akı değerleri kış mevsiminde elde edilirken en düşük akı değerleri ise yaz mevsiminde elde edilmiştir.

İKÇÖ kullanılarak belirlenen partikül ve çözülmüş yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin, YHHÖ kullanılarak belirlenen gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile PAH bileşiklerinin partikül ve çözülmüş faz yıkanma oranları hesaplanmıştır. UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için hesaplanan ortalama toplam yıkanma oranları sırasıyla $10,1\times 10^5\pm 11,64\times 10^5$, $10,7\times 10^5\pm 10,3\times 10^5$, $9,71\times 10^5\pm 12,8\times 10^5$, $7,55\times 10^5\pm 5,46\times 10^5$ olarak tespit edilmiştir. Partikül faz yıkanma oranları sırasıyla $4,11\times 10^5\pm 2,86\times 10^5$, $9,49\times 10^5\pm 11,0\times 10^5$, $8,52\times 10^5\pm 10,9\times 10^5$, $3,29\times 10^5\pm 3,45\times 10^5$ iken, çözülmüş faz yıkanma oranları $8,15\times 10^5\pm 10,09\times 10^5$, $4,05\times 10^5\pm 4,47\times 10^5$, $8,97\times 10^5\pm 11,3\times 10^5$, $5,22\times 10^5\pm 4,30\times 10^5$ olarak hesaplanmıştır.

Yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde partikül fazda en yüksek yıkanma oranları UÜK ve Mudanya örnekleme bölgelerinde ilkbahar mevsiminde, TB örnekleme bölgesinde sonbahar mevsiminde, YS örnekleme bölgesinde ise yaz mevsiminde elde edilmiştir. Çözülmüş fazda en yüksek yıkanma oranları YS ve Mudanya örnekleme bölgelerinde kış mevsiminde, TB örnekleme bölgesinde sonbaharda, UÜK örnekleme bölgesinde ise ilkbahar mevsiminde elde edilmiştir.

İKÇÖ'nin kuru haznesi ile yağışın olmadığı zamanlarda kuru çökme örnekleri de toplanmıştır. Toplanan örneklerde hesaplanan ortalama kuru çökme akı değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 432 ± 656 , 3155 ± 3955 , 4047 ± 5210 , 8500 ± 14985 ng/m²-gün'dür.

Kuru çökme akı değerleri ve konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanan kuru çökme hız değerleri ise UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla $0,61\pm1,11$, $1,54\pm0,97$, $1,05\pm0,74$ ve $0,84\pm0,66$ cm/s'dir.

UÜK ve YS örnekleme bölgelerinde yer alan toplam çökme örnekleyicisi (TÇÖ) ile PAH bileşiklerinin toplam çökme akıları ve kuru çökme hızları hesaplanmıştır. PAH bileşiklerinin toplam çökme akı değeri UÜK örnekleme bölgesinde 525 ± 1090 ng/m²-gün, YS örnekleme bölgesinde ise 2213 ± 2921 ng/m²-gün olarak belirlenmiştir. TÇÖ kullanılarak hesaplanan ortalama kuru çökme hız değerleri UÜK ve YS örnekleme bölgeleri için sırasıyla $0,46\pm0,71$ ve $0,73\pm0,89$ cm/s'dir. Toplam çökme örnekleyicisi ile yağışlı sezonda tespit edilen akı değerleri yağışın olmadığı sezonda tespit edilen eaki değerlerine göre daha fazladır. Benzer şekilde yağışlı sezonda TÇÖ ile PAH'lar için tespit edilen kuru çökme hız değerleri yağış olmayan sezonda tespit edilen kuru çökme hız değerlerine göre daha yüksektir.

Yapılan bu çalışma sonucunda, incelenen örnekleme bölgeleri içerisinde PAH bileşikleri bakımından en kirli bölgeler sırasıyla YS, TB, Mudanya ve UÜK örnekleme bölgeleridir. Örnekleme bölgelerinin karakteristiği, bölgede kullanılan yakıt türü, coğrafi etkenler, örnekleyici türü, örnekleme süresi, trafik yükü ve meteorolojik faktörler gibi birçok değişik faktörün sonuçlara etki ettiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1990.** Toxicological profile for benzo[a]pyrene. Agency for toxic substance and disease registry. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2001.** Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Agrell, C., Larsson, P., Okla, L., Agrell, J. 2002.** PCB congeners in precipitation wash out ratios and depositional fluxes within the Baltic Sea region, Europe. *Atmos. Environ.*, 36: 371-383.
- Akyuz, M., Cabuk, H. 2010.** Gas-Particle Partitioning and Seasonal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Sci. Total Environ.*, 408: 5550-5558.
- Alexandrov, K., Cascorbi, I., Rojas, M., Bouvier, G., Kriek, E., Bartsch, H. 2002.** CYP1A1 and GSTM1 genotypes affect benzo(a)pyrene DNA adducts in smokers lung: comparison with aromatic/hydrophobic adduct formation. *Carcinogenesis*, 23: 1969-1977.
- Armstrong, B., Hutchinson, E., Unwin, J., Fletcher, T., 2004.** Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environ. Health Perspect.*, 112: 970-978.
- Atal, A., Levendis, Y.A., Carlson, J., Dunayevskiy, Y., Vouros, P. 1997.** On the survivability and pyrosynthesis of PAH during combustion of pulverized coal and tire crumb. *Combust. Flame*, 110: 462-478.
- Bae, S.Y., Yi, S.M., Kim, Y.P. 2002.** Temporal and Spatial Variations of the Particle Size Distribution of PAHs and Their Dry Deposition Fluxes in Korean. *Atmos. Environ.*, 36: 5491-5500.
- Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N. and Perry R. 1991.** A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution*, 60: 279-300.
- Baker J.E., Eisenreich S.J. 1990.** Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated-biphenyls across the air-water interface of Lake Superior *Environ. Sci. Technol.*, 24(3): 342-352.
- Barbella, R., Bertoli, C., Ciajolo, A., D'Anna, A. 1990.** Behavior of a fuel-oil during the combustion cycle of a direct injection diesel-engine. *Combust. Flame*, 82(2): 191-198.
- Beegle, L.W., Wdowiak, T.J., Harrison, J.G. 2001.** Hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons as a factor affecting the cosmic 6.2 micron emission band. *Spectrochimica Acta Part A*, 57: 737-744.
- Backe, C., Larsson, P., Agrell, C. 2002.** Spatial and temporal variation of polychlorinated biphenyl (PCB) in precipitation in Southern Sweden. *Sci. Total Environ.*, 85: 117-132.
- Bidleman, T.F. 1988.** Atmospheric processes: Wet and dry depositions of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 361-367.

- Birgöl, A., Taşdemir, Y. 2011.** Seasonal Atmospheric Deposition Variations of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Comparison of Some Deposition Techniques. *Environ. Sci. Pollut.*, 18: 396-406.
- Birgöl, A., Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2011.** Atmospheric Wet and Dry Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Determined Using a Modified Sampler. *Atmos. Res.*, 101: 341-353.
- Blanchard, M., Teil, M. J., Chevreuil, M. 2006.** The seasonal fate of PCBs in ambient air and atmospheric deposition in Northern France. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 53: 123-144.
- Boffetta, P., Jourenkova, N., Gustavsson, P. 1997.** Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes Control*, 8: 444-472.
- Bonfanti, L., DeMichelle, G., Riccardi, J., Lopez-Doriga, E. 1994.** Influence of coal type and operating-conditions on the formation of incomplete combustion products—pilot-plant experiments. *Comb. Sci. Technol.*, 101: 505-525.
- Brorström-Lundén, E., Löfgren, C. 1991.** Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles. *Environ. Pollut.*, 102: 139-149.
- Chirico, R., Spezzano, P., Cataldi, D. 2007.** Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons during the spring and summer in a suburban site near major traffic arteries. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 27: 401-423.
- Cincinelli, A., Del Bubba, M., 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). *Chemosphere*, 68: 472-478.
- Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2007.** Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmos. Res.*, 85: 300-309.
- Cindoruk, S.S., Esen, F., Taşdemir, Y. 2007.** Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial site of Bursa, Turkey. *Atmos. Res.*, 85, 338-350.
- Cindoruk, S.S., Birgöl, A., Taşdemir, Y. 2008.** Islak Çökümenin Büyük Su Kütleleri Üzerine Olan Etkisi ve Bir Islak Çöküme Örnekleyicisinin Geliştirilmesi, Van Gölü Hidrolojisi ve Kirliliği Konferansı, 21–22 Ağustos 2008, DSİ XVII. Van: Bölge Müdürlüğü.
- Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2010.** Ambient Air Levels and Trends of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) at Four Different Sites. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 59: 542-554.
- 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.
- Cortes, D.R., Basu, I., Sweet, C.W., Brice, K.A., Hoff, R.M., Hites, R.A. 1998.** Temporal Trends in Gas-Phase Concentrations of Chlorinated Pesticides Measured at the Shores of the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1920-1927.
- Dachs, J., Eisenreich, S.J. 2000.** Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3690-3697.
- Davidi, S., Grossman, S.L., Cohen, H. 1995.** Organic volatiles emissions accompanying the low-temperature atmospheric storage of bituminous coals. *Fuel*, 74(9): 1357-1362.

- Delhomme, O., Rieb, E., Millet, M. 2008.** Polycyclic aromatic hydrocarbons analyzed in rainwater collected on two sites in east of France (Strasbourg and Erstein). *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28: 472-485.
- Demircioglu, E., Sofuoglu, A., Odabaşı, M. 2011.** Atmospheric Concentrations and Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in İzmir, Turkey. *Clean-Soil, Air, Water*, 39: 319-327.
- De Rossi, C., Bierl, R., Riefstahl, J. 2003.** Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany). *Phys. Chem. Earth.*, 28: 307-314.
- Deutsch-Wenzel, R.P., Brune, H., Grimmer, G., Dettbarn, G., Misfeld, J. 1983.** Experimental studies in rat lungs on the carcinogenicity and dose-response relationships of eight frequently occurring environmental polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Natl. Cancer Inst.*, 71, 539-544.
- Dickhut, R.M., Gustafson, K.E. 1995.** Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern Chesapeake Bay region. *Environ. Sci. Technol.*, 29(6): 1518-1525.
- Duval, M.M., Friedlander, S.K. 1981.** Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Los Angeles atmosphere application of a CMB with first-order decay. U.S. EPA Report EPA-600/2- 81-161. Washington, DC: US Government Printing Office.
- Eitzer, B.D., Hites, R.A. 1989.** Atmospheric Transport and Deposition of PCDD and PCDF. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1396-1401.
- Esen, F. 2006.** Bursa Atmosferin'deki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları. *Doktora Tezi*. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Esen, F., Cindoruk, S.S., Taşdemir , Y. 2006.** Ambient Concentrations and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Urban Site in Turkey. *Environmental Forensics*, 7: 303-312.
- Esen, F, Cindoruk, S.S., Taşdemir , Y. 2008a.** Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environ. Pollut.*, 152: 461-467.
- Esen, F., Taşdemir , Y., Vardar, N. 2008b.** Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmos. Res.*, 88: 243-255.
- EPA, 2003. Appendix A to 40 CFR, Part 423-126 Priority Pollutants** Available from: [http:// www.epa.gov/region01/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf](http://www.epa.gov/region01/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf). (Erişim tarihi: 22.08.2012).
- Fang, M.D., Lee, C.L., Yu, C.S. 2003.** Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. *Marine Pollut. Bull.*, 46: 941-953.
- Fang, G.C., Wu, Y.S., Chen, M.H., Ho, T.T., Huang, S.H., Rau, J.Y. 2004a.** Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. *Atmos. Environ.*, 38: 3385-3391.
- Fang, G.C., Chang, K.F., Lu, C., Bai, H. 2004b.** Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at Urban, Industry Park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichung. *Chemosphere*, 55: 787-796.
- Fang, G.C., Wu, Y.S., Fu, P.C., Yang, I.L., Chen, M.H. 2004c.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of suburban and industrial regions of central Taiwan. *Chemosphere*, 54: 443-452.

- Feilberg, A., Poulsen, M.W.B., Nielsen, T., Skov, H. 2001.** Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos. Environ.*, 35: 353-366.
- Feilberg, A., Nielsen, T. 2001.** Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 35(1): 108-113.
- Fernandez, P., Grimalt, J.O., Vilanova, R.M. 2002.** Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1162-1168.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T. 1997.** Octanol-air partitioning coefficients as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmos. Environ.*, 31(15): 2289-2296.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N. 2000.** Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments and Applications. Academic Press. New York, USA, 969 pp.
- Fisher, G.F. 2001.** Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon wet and dry deposition at Massachusetts Bay. *Ph.D. Thesis*, Department of Chemistry, University of Massachusetts Lowell, USA.
- Franck, H.G., Stadelhofer, J.W. 1987.** Industrial Aromatic Chemistry. Raw Products, Processes, Products. Springer, Berlin, Germany, pp. 308-380
- Franz T.P., Eisenreich S.J., Holsen T.M. 1998.** Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3681-3688.
- Gaga, E.O. 2004.** Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara, *Doktora Tezi*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.
- 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., Ari, A., Döğeroğlu, T., Çakırca, E.E., Machin, N.E. 2012.** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation. *J Environ Monit.* 14(8): 2219-2229.
- Galarneau, E. 2008.** Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: implications for source apportionment. *Atmos. Environ.*, 42: 8139-8149.
- Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-Massei, A., Chevreuril, M., Ollivon, D. 2002.** Atmospheric bulk deposition of PAH's onto France: Trends from urban to remote sites. *Atmos. Environ.*, 36: 5395-5403.
- Garivait, H., Polprasert, H.C., Yoshizumi, K., Baetz Reutergardh, L. 2001.** Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Bangkok Urban Air: Part II. Level and Distribution. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 18: 325-350.
- Gaspari, L., Chang, S.S., Santella, R.M., Garte, S., Pedotti, P., Taioli, E. 2003.** Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in human sperm as a marker of DNA damage and infertility. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, 535: 155-160.
- Gevao, B., Jones, K.C., Hamilton Taylor, J. 1998.** Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria, UK. *Sci. Total Environ.*, 215: 231-242.
- Gigliotti, C.I., Totten, L.A., Offenber, J.H., Dachs, J., Reinfelder, J.R., Nelson, E.D., Glenn, T.R., Eisenreich, S.J. 2005.** Atmospheric concentrations and deposition

of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Mid-Atlantic east coast region. *Environ. Sci. Technol.*, 39(15): 5550-5559.

Gocht, T., Klemm, O., Grathwohl, P. 2007. Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany. *Atmos. Environ.*, 41: 1315-1327.

Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R. 2004. Fast Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, 1027: 49-53.

Golomb, D., Ryan, D., Underhill, J., Wade, T., Zemba, S. 1997. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay-II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 31: 1361-1368.

Golomb, D., Barry, E., Fischer, G., Varanusupakul, P., Koleda, M., Rooney, T. 2001. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near new England coastal waters. *Atmos. Environ.*, 35, 6245-6258.

Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P. 1998. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: Critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2025-2032.

Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P. 2001. Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 1-9.

Goss, K.U. 2004. The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions. *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.*, 34: 339-389.

Grünhage, L., Dämmgen, U., Hertstein, U., Jäger H.J. 1993. Response of grassland ecosystem to air pollutants: I – Experimental concept and site of the Braunschweig Grassland Investigation Program. *Environ. Pollut.*, 81: 163-171.

Gryniewicz, M., Polkowska, Ż., Namieśnik, J. 2002. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland). *Atmos. Environ.*, 36: 361-369.

Guitart C., García-Flor, N., Miquel, J.C., Fowler, S.W., Albaigés, J. 2010. Effect of the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea surface microlayer on their coastal air-sea exchanges. *Journal of Marine Systems*, 79(1-2): 210-217.

Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C. 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 37(38): 5307-5317.

Gustafson, K., Dickhut, R. 1997. Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 140-147.

Günindi, M., Taşdemir, Y. 2010. Atmospheric Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Inputs to a Coastal City near the Marmara Sea. *Marine Pollut. Bull.*, 60: 2242-2250.

Günindi, M., Taşdemir, Y. 2011. Wet and Dry Deposition Fluxes of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an Urban Area. *Water, Air and Soil Pollution*, 215: 427-439.

Hafner, W.D., Hites, R.A. 2005. Effects of wind and air trajectory directions on atmospheric concentrations of persistent organic pollutants near the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 7817-7825.

Halsall, C.J., Cleman, P.J., Jones, K.C. 1997. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities. *Chemosphere*, 35: 1919-1931.

- Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J. Avsar, E., Odman, M.T. 2011.** Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmos. Res.*, 99: 391-399.
- Hansen, L.D., Eatough, D.J. 1991.** Organic Chemistry of the Atmosphere, CRC Press, Boston, USA, pp. 233-284.
- Harner, T., Bidleman, T.F. 1996.** Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *J. Chem. Eng. Data*, 41: 895-899.
- Harner, T., Bidleman, T.F. 1998.** Octanol-air partition coefficient (K_{OA}) for describing particle-gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1494-1502.
- 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.
- He, J., Balasubramanian, R. 2010.** The exchange of SVOCs across the air-sea interface in Singapore's coastal environment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(4): 1837-1852.
- Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., Chan, C.H., Shackleton, M., Bidleman T.F. 1996.** Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: A review of data through 1994. *Atmos. Environ.*, 30: 3505-3527.
- Holsen T.M., Noll, K.E. 1992.** Dry deposition of atmospheric particles: Application of current models to ambient data. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1807-1815.
- Haynes, B.S. 1991.** In: Bartock, W., Sarofim, A.F. (Eds.), Fossil Fuel Combustion: a Source Book. Wiley, New York, USA, pp. 261-326.
- Jang, M., Kamens, R.M., Leach, K.B., Strommen, M.R. 1997.** A thermodynamic approach using group contribution method to model the partitioning of semivolatile organic compounds on atmospheric particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2805-2811.
- Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B. 1996.** Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2462-2469.
- Junge, C.E. 1977.** Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants, part 1, in Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, edited by I. H. Suffet, pp. 7-25, John Wiley, New York, USA.
- Kamens, R.M., Guo, J., Fulcher, J.N., Bell, D.A. 1988.** Influence of humidity, sunlight and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 103-108.
- Kanaly, R.A., Harayama, S. 2000.** Biodegradation of high-molecularweight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *J. Bacteriol.*, 182: 2059-2067.
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C. 2011.** PAH Molecular Diagnostic Ratios Applied to Atmospheric Sources: A critical Evaluation Using Two Decades of Source Inventory and Air Concentration Data from the UK. *Environ. Sci. Technol.*, 45: 8897-8906.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M. 1995.** PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.*, 29: 533-542.
- Kirton, P.J., Crisp, P.T. 1990.** The sampling of coke-oven emissions for polycyclic aromatic hydrocarbons-a critical review. *Fuel*, 69(5): 633-638.

- Kishida, M. Mio, C. Fujimori, K., Imamura, K., Takenaka, N., Maeda, Y., Lan, T.T.N., Shibutani, Y., Bandow, H. 2009.** Seasonal Change in the Atmospheric Concentration of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 83: 747-751.
- Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Tolnai, B., Varga, B., Gelencser, A., Krivacsy, Z., Hlavay, J. 2001.** The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton Hungary. *Environ. Pollut.*, 114: 55-61.
- Kocan A., Uhrinova H., Petrik J., Chovancova J., Drobna B. 1996.** The occurrence of persistent organic compounds in ambient air in selected areas of Slovak Republic. In "Third International Symposium TOCOEN'96 and Satellite Workshop" Luhaovice, Czech Republic.
- Koester, C.J., Hites, R.A. 1992.** Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1375-1382.
- Korfmacher, W.A., Natusch, D.F.S., Taylor, D.R., Wehry, E.L., Mamantov, G. 1979.** Thermal and photochemical decomposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Jones, P.W., Leber, P. (eds.) Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, Usa.
- Larsen, R.K., Baker, J.E. 2003.** Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environ. Sci. Technol.*, 37(9): 1873-1881.
- Lee, M.L., Novotny, M., Bartle, K.D. 1981.** Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. Academic Press, New York, USA. 462 pp.
- Lee, W.J., Wang, Y.F., Lin, T.C., Chen, Y.Y. 1995.** PAH Characteristics in the Ambient Air of Traffic- Source. *Sci. Total Environ*, 159: 185-200.
- Lee, C.W., Lemieux, P.M, Gullet, B.K., Ryan, J.V., Kilgrue, J.D. 1998.** Research on emissions and mitigation of POPs from combustion sources. *Stud. Environ. Sci.*, 72: 361-378
- Lee, R.G.M., Jones, K.C. 1999.** The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 705-712.
- Lee, B.K., Lee, C.B. 2004.** Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea. *Atmos. Environ.*, 38: 863-871.
- Lenicek, J., Sekyra, M., Pandey, P., Citkova, M., Benes, I., Novotna, J., Kocianova, S., Helaskova, J., Simonova, A. 1997.** Polycyclic aromatic hydrocarbons at "Program Teplice" sites in the Czech Republic. *Toxicol. Environm. Chem.* 58(1): 25-32.
- Li, C.K., Kamens, R.M. 1993.** The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmos. Environ.*, 27A: 523-532.
- Li, G., Xia, X., Yang, Z., Wang, R., Voulvoulis, N. 2006.** Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environ. Pollut.*, 144, 985-993.
- Liang, C., Pankow, J.F. 1996.** Gas particle partitioning of organic compounds to environmental tobacco smoke: partitioning coefficient measurements by desorption and comparison to urban particulate material. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2800-2805.
- Liang, Y., Tse, M.F., Young, L., Wong, M.H. 2007.** Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. *Water Res.*, 41: 1301-1311.

- Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F. 1985.** Trace organic compounds in rain—III. Particle scavenging of neutral organic compounds. *Atmos. Environ.*, 19: 1619-1626.
- Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M. 2005.** Combustion- derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment- a review. *Environmental Forensics*, 6: 109-131.
- Liu, G., Tong, Y., Luong, J.H.T., Zhang, H. Sun, H. 2010.** A source study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Shenzhen, South China. *Environ. Monit. Assess.*, 163: 599-606.
- Lohmann, R., Northcott, G.L., Jones, K.C. 2000.** Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs, PCBs and PAHs to the UK atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2892-2899.
- Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C. 1992.** Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, volume II of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA. pp 921-2167.
- Manahan, S.E. 1994.** Environmental Chemistry, 6th Ed. Lewis Publisher, New York, USA, 811 pp.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G. 2002.** Gas-Particle Concentrations and Distribution of Aliphatic Hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the Atmosphere of Athens (Greece). *Atmos. Environ.*, 36: 4023-4035.
- Mandalakis, M., Stephanou, E.G. 2004.** Wet deposition of polychlorinated biphenyls in the Eastern Mediterranean. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3011-3018.
- Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T. 2000.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere*, 41: 1845-1855.
- Manoli, E., Voutsas, D., Samara, C. 2002.** Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmos. Environ.*, 36: 949-961.
- Manoli, E., Kouras, A., Samara, C. 2004.** Profile Analysis of Ambient and Source Emitted Particle-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Three Sites in Northern Greece, *Chemosphere*, 56: 867-878.
- Marchand, N., Besombes, J.L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., Jaffrezo, J.L. 2004.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmos. Chem. Phys.*, 4: 1167-1181.
- Martellini, T., Giannoni, M., Lepri, L., Katsoyiannis, A., Cincinelli, A. 2012.** One year intensive PM_{2.5} bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications. *Environ. Pollut.*, 164: 252-258.
- Marr, L.C., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Miguel, A.H., Hering, S.V., Hammond, S.K. 1999.** Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuel and exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 33(18): 3091-3099.
- Marr, L.C., Dzepina, K., Jimenez, J.L., Riesen, F., Bethel, H.L., Arey, J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Molina, L.T., Molina, M.J. 2006.** Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 1733-1745.
- Masclet, P., Mouvier, G., Nikolaou, K. 1986.** Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 20: 439-446.

- Masclat, P., Bresson, M.A., Mouvier, G. 1987.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons emitted by Power Stations, and influence of Combustion Conditions. *Fuel*, 66: 556-562.
- Mastral, A.M., Pardos, C., Rubio, B., Galbán, J. 1995.** Analytical determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in gases from coal conversion by synchronous fluorescence spectrometry. *Anal. Lett.*, 28(10): 1883-1895.
- Mastral, A.M., Callén, M.S., Murillo, R., Garcia, T. 1999a.** Combustion of high calorific value waste material: organic atmospheric pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 33(23): 4155-4158.
- Mastral, A.M., Callén, M.S., Murillo, R., Garcia, T. 1999b.** Influence on PAH emissions of the air flow in AFB coal combustion. *Fuel*, 78(13): 1553-1557.
- Mastral, A.M., Callen, M.S., Lopez, J.M., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M.V. 2003.** Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Processing Technology*, 80: 183-193.
- May, W.E., Wise, S.A. 1984.** Liquid-chromatographic determination of polycyclic aromatic-hydrocarbons in air particulate extracts. *Anal Chem.*, 56(2): 225-232.
- McVeety, B.D., Hites, R.A. 1988.** Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Water Surfaces: A Mass Balance Approach. *Atmos. Environ.*, 22: 511-536.
- Menzie, C.A., Potocki, B.B., Santodonato, J. 1992.** Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1278-1284.
- Miguel, A.H., Pereira P.A.P. 1989.** Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: news tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Sci. Tech.*, 10: 292-295.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.B., Hering, R.A. 1998.** On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 450-455.
- Mircea, M., Stefan, S., Fuzzi, S. 2000.** Precipitation scavenging coefficient: influence of measured aerosol and raindrop size distributions. *Atmos. Environ.*, 34: 5169-5174.
- Moon, H.B., Kannan, K., Lee, S.J., Ok, G. 2006.** Atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea during 2002-2004. *Arch. Environ. Con. Toxicol.*, 51: 494-502.
- Morville, S., Delhomme, O., Millet, M. 2011.** Seasonal and diurnal variations of atmospheric PAH concentrations between rural, suburban and urban areas. *Atmos. Pollut.*, 2: 366-373.
- Motelay-Massei, A., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Chevreuil, M., Ollivon, D. 2006.** Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. *Water Res.*, 40: 1995-2006.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphange-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuil, M. 2007.** PAHs in the atmospheric bulk deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere*, 67: 312-321
- Murray, M., Andren, A. 1992.** Precipitation Scavenging of Polychlorinated Biphenyl Congeners in the Great Lakes Region. *Atmos. Environ.*, 26A: 883-897.
- Oanh, N.T.K., Reutergardh, L.B., Dung, N.T. 1999.** Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. *Environ. Sci. Technol.*, 33(16): 2703-2709.

- Odabaşı, M. 1998.** Measurement of PAH dry deposition and air-water exchange with the water surface sampler. *Ph.D Thesis*, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, USA.
- Odabaşı, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Taşdemir , Y., Holsen, T.M. 1999a.** Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with the water surface sampler. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 426-434.
- Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Taşdemir , Y., Holsen, T.M. 1999b.** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Sci. Total Environ.*, 227: 57-67.
- Offenberg, J.H., Baker, J.E. 2002.** Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons along an urban to over-water transect. *Environ, Sci. Technol.*, 36(17): 3763-3771.
- Ollivon, D., Garban, B., Blanchard, M., Teil, M.J., Carru, A.M., Chesterikoff, C. Chevreuil, M. 2002.** Vertical distribution and fate of trace metals and persistent organic pollutants in sediments of the Seine and Marne rivers (France). *Water Air and Soil Pollution*, 134(1-4): 57-79.
- O'Malley, V., Abrajano, T., Hellou, J. 1996.** Stable carbon isotopic apportionment of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in St John's Harbour, Newfoundland. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 634-639.
- Ovrebo, S., Fjeldstad, P.E., Grzybowska, E., Kure, E.H., Chorazy, M., Haugen, A. 1995.** Biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons exposure in a highly polluted area of Poland. *Environ. Health Perspectives*, 103: 838-843.
- Özcan, S., Aydın, M.E. 2009.** Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey. *Atmos. Res.*, 93: 715-722.
- PAHs position paper, 2001.** Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Pankow, J.F. 1987.** Review and comparative analysis of the theories of partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 21(11): 2275-2283.
- Pankow J.F., Bidleman, T.F. 1992.** Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure I. Theory and analysis of available data. *Atmos. Environ.*, 26A, 1071-1080.
- Pankow, J.F. 1994a.** An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 28: 185-188.
- Pankow, J.F. 1994b.** An absorption model of gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.*, 28: 189-193.
- Panshin, S.Y., Hites, R.A. 1994.** Atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls at Bloomington, Indiana. *Environ. Sci. Technol.*, 28(12): 2008-2013.
- Park, J.S., Wade, T.L., Sweet, S. 2001.** Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmos. Environ.*, 35: 3315-3324.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H. 2002.** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmos. Environ.*, 36: 2917-2924.
- Pekey, B., Karakas, D., Ayberk, S. 2007.** Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey. *Chemosphere*, 67(3): 537-547.

- Perera, F., Hemminki, K., Jedrychowski, W., Whyatt, R., Campbell, U., Hsu, Y., Santella, R., Albertini, R., O'Neill, J.P. 2002.** In utero DNA damage from environmental pollution is associated with somatic gene mutation in newborns. *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, 11: 1134-1137.
- Pongpiachan, S., Thamanu, K., Ho, K.F., Lee, S.C., Sompongchaiyakul, P. 2009.** Predictions of gas-particle partitioning coefficients (K_p) of polycyclic aromatic hydrocarbons at various occupational environments of Songkhla Province, Thailand. *Southeast Asian J. Trop. Med. Public. Health*, 40:1377-1394.
- Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M. 2004.** Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA. *Atmos. Environ.*, 38: 6005-6015.
- Possanzini, M., Di Palo, V., Gigliucci, P., Tomasi Sciano, M.C., Cecinato, A. 2004.** Determination of Phase-Distributed PAH in Rome Ambient Air by Denuder/GC-MS Method, *Atmos. Environ.*, 38: 1727-1734.
- Poster, D.L., Baker, J.E. 1996.** Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 2. Scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons by rain. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 349-354.
- Prevedouros, K., Brorstrom-Lunden, E., Halsall, C.J., Jones, K.C., Lee, R.G.M., Sweetman, A.J. 2004.** Seasonal and long-term trends in atmospheric PAH concentrations: evidence and implications. *Environ. Pollut.*, 128: 17-27.
- Radonić, J., Miloradov, M.V., Sekulić, M.T., Kiurski, J., Djogo, M., Milovanović, D. 2011.** The octanol-air partition coefficient, K_{OA} , as a predictor of gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls at industrial and urban sites. *J. Serb. Chem. Soc.* 76 (3): 447-458.
- Ramdahl, T., Schjoldager J., Currie L.A., Hanssen J.E., Moller M., Klouda G.A., Alfheim I. 1984.** Ambient impact of residential wood combustion in Elverum, Norway. *Sci. Total Environ.*, 36: 81-90.
- Rianawati, E. 2007.** Occurrence and distribution of PAHs in rainwater and urban runoff. *Ph.D. Thesis*, Division of Environmental Science and Engineering National University of Singapore.
- Ravindra, K., Mittal, A.K., Van Grieken, R. 2001.** Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on Environmental Health*, 16: 169-189.
- Ravindra, K., Sokhi, R., van Grieken, R. 2008.** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, 42: 2895-2921.
- Rogge, W.F., Hildemman, L.M., Mazukek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. 1993.** Sources of fine organical aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environ. Sci. Technol.*, 27(13): 2736-2744.
- Romanowsky, T., Funcke, W., Grossman, I., Balfanz, F. 1983.** Gas chromatographic mass-spectrometric determination of high molecular weight polycyclic aromatic-hydrocarbons in coal-tar. *Anal. Chem.*, 55(7): 1030-1033.
- Rossini, P., Guerzoni, S., Matteucci, G., Gattolin, M., Ferrari, G., Raccanelli, S. 2005.** Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy. *Sci. Total Environ.*, 349: 190-200.
- Sehmel, G.A. 1973.** Particle eddy diffusivities and deposition velocities for isothermal flow and smooth surfaces. *J. Aerosol. Sci.*, 4: 125-138.

- Seinfeld, J.H. 1986.** Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley-Interscience Publication, New York, USA. pp 738
- Seinfeld, J.H., Pandis. S.N. 1998.** Atmospheric Chemistry and Physics. John Wiley & Sons, Inc.
- Shaw, G. E. 1984.** Microparticle size spectrum of Arctic haze. *Geophys. Res. Lett.*, 11: 409-412.
- Sheu, H.L., Lee, W.J., Su, C.C., Chao, H.R., Fan, Y.C. 1996.** Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *J. Environ. Eng.*, 122: 1101-1109.
- Simcik, M.F., Zhang, H., Eisenreich, S.J., Franz, T.P. 1997.** Urban Contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan Atmosphere by PCBs and PAHs During AEOLOS. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2141-2147.
- Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., Eisenreich, S.J. 1998.** Gas-particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. *Environ. Sci. Technol.*, 32(2): 251-257.
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Liroy, P.J. 1999.** Source Apportionment and Source/Sink Relationships of PAHs in Coastal Atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.*, 33: 5071-5079.
- Simcik, M.F., Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., Basu, I., Hites, R.A. 2000.** Temporal trends of semivolatile organic contaminants in Great Lakes precipitation. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 361-367.
- Simonsick, W.J., Hites, R.A. 1986.** Characterization of high molecular weight polycyclic aromatic-hydrocarbons by charge exchange chemical ionization mass-spectrometry. *Anal. Chem.*, 58(11): 2114-2121.
- Sitaras, L.E., Bakeas, E.B., Siskos, P.A. 2004.** Gas/particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. *Sci. Total Environ.*, 327: 249-264.
- Sloss, L.L., Gardner, C.A. 1995.** Sampling and analysis of trace emissions from coal-fired power stations. London: IEA Coal Research, IEACRy77, p.48.
- Smith, K.R. 1987.** Biofuels, Air Pollution, and Health-a Global Review. Plenum Press, New York, USA, 476 pp.
- Smith, E.C.K., Green, M, Thomas, G.O. Jones, K.C. 2001.** Behavior of Sewage Sludge-Derived PAHs on Pasture. *Environ. Sci. Technol.*, 35(11): 2141-2150.
- Sofuoglu, A., Odabaşı, M., Taşdemir, Y., Khalili, N.R., Holsen, T.M. 2001.** Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmos. Environ.*, 35: 6503-6510.
- Somers, C.M., Yauk, C.L., White, P.A., Parfett, C.L.J., Quinn, J.S., 2002.** Air pollution induces heritable DNA mutations. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 99: 15904– 15907.
- Somers, C.M., McCarry, B.E., Malek, F., Quinn J.S. 2004.** Reduction of particulate air pollution lowers the risk of heritable mutations in mice. *Science*, 304: 1008 –1010.
- Standley, L.J., Simoneit, B.R.T., 1987.** Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 163-169.
- Stelson A.W., Seinfeld J.H. 1982.** Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16: 983-992.
- Sun, P., Basu, I., Hites, R.A. 2006.** Temporal trends of polychlorinated biphenyls in precipitation and air at Chicago. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1178-1183.

- Sverdrup, L.E., Krogh, P.H., Nielsen, T., Kjaer, C., Stenersen, J. 2003.** Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pratense*), ryegrass (*Lolium perenne*), and mustard (*Sinapsis alba*). *Chemosphere*, 53(8): 993-1003.
- Tang, N., Hattori, T., Taga, R., Igarashi, K., Yang, X., Tamura, K., Kakimoto, H. 2005.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air Particulates and Their Relationship to Emission Sources in the Pan-Japan Sea Countries, *Atmos. Environ.*, 39: 5817-5826.
- Taşdemir , Y., Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Murphy, T.J., Holsen, T.M. 2004.** Dry Deposition Fluxes and Velocities of Polychlorinated Bipheyls (PCBs) Associated with Particles. *Atmos. Environ.*, 38(16): 2447-2456.
- Taşdemir , Y., Odabaşı, M., Holsen, T.M. 2005.** Measurement of the Vapor Phase Deposition of Polychlorinated Bipheyls (PCBs) Using a Water Surface Sampler. *Atmos. Environ.*, 39(5): 885-897.
- Taşdemir , Y., Holsen, T.M. 2005.** Measurement of Particle Phase Dry Deposition Fluxes of Polychlorinated Bipheyls (PCBs) with a Water Surface Sampler. *Atmos. Environ.*, 39(10): 1845-1854.
- Taşdemir , Y., Gunez, Y. 2006.** Dry deposition of sulphur containing species to the water surface sampler at two sites. *Water Air and Soil Pollution*, 105(1-4): 223-240.
- Taşdemir , Y., Esen, F. 2007.** Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmos. Environ.*, 41, 1288-1301.
- Terzi, E., Samara, C. 2004.** Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban, Adjacent Coastal and Continental Background Sites of Western Greece. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4973-4978.
- Thyssen, J., Althoff, J., Kimmerle, G., Mohr, U. 1981.** Inhalation studies with benzo[a]pyrene in Syrian golden hamsters. *J. Natl. Cancer Inst.*, 66: 575-577.
- Tremolada, P., Burnett, V., Calamari, D., Jones, K. 1996.** Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 3570-3577.
- Tsai, P.J., Shieh, H.Y., Lee, W.J., Lai, S.O. 2001.** Health risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in carbon black manufacturing industry. *Sci. Total Environ.*, 278: 137-150.
- 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.
- US Public Health Service (USPHS), 1990.** Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services, PHS, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. p 231.
- Van Jaarsveld, J.A., Van Pul, W.A.J., De Leeuw, F.A. 1997.** Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmos. Environ.*, 31: 1011-1024.
- Van Ry, D.A., Gigliotti, C.L., Glenn, T.R., Nelson, E.D., Totten, L.A., Eisenreich, S.J. 2001.** Wet deposition of polychlorinated biphenyls in urban and background areas of the Mid-Atlantic States. *Environ. Sci. Technol.*, 36(15): 3201-3209.
- Vardar, N., Taşdemir , Y., Odabaşı, M., Noll, K.E. 2004.** Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Sci. Total Environ.*, 327: 163-174
- Vardar, N., Esen, F., Taşdemir , Y. 2008.** Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. *Environ. Pollut.*, 155, 298-307.

- Venkataraman, C., Raymond, J. 1998.** Estimating the lung deposition of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with multimodal urban aerosols. *Inhal. Toxicol.*, 10: 183- 204.
- Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H. 1982.** Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 189-194.
- Yang, H.H., Lai, S.O., Hsieh, L.T., Hsueh, H.J., Chi, T.W. 2002.** Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere*, 48: 1061-1074.
- Yang, H.H., Chen, C.M. 2004.** Emission Inventory and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere at a Suburban Area in Taiwan, *Chemosphere*, 56, 879-887.
- Yi, S.M., Holsen, T.M., Noll, K.E. 1997.** Comparison of Dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 272-278.
- Wang, D., Xu, X., Chu, S., Zhang, D., 2003.** Analysis and structure prediction of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons released from combustion of polyvinylchloride. *Chemosphere* 53: 495-503.
- Wang, Y., Li, P., Li, H., Liu, X., Wang, W. 2010.** PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan China. Identification of sources and meteorological influences. *Atmos. Res.*, 95, 1-7.
- Wiersum, U.E. 1996.** The formation of polycyclic aromatics, fullerenes and soot in combustion. The mechanism and the environmental connection. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 11: 291-300.
- Wild, S.R., Jones, K.C. 1995.** Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.*, 88: 91-108.
- Williams, P.T. 1990.** Sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds from combustion systems-a review. *Journal of International Energy*, 63(454): 22-30.
- Wing, M.R., Bada, J.L. 1992.** The origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in meteorites. *Origins of Life and the Evolution of the Biosphere*, 21: 375-383.
- World Health organization (WHO), 1998.** Environmental health criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. 1998. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>. (Erişim tarihi: 22.08.2012).
- World Health organization (WHO), 2002.** World Health Report 2002: Reducing Risks, Promoting Life. <http://www.who.int/whr/2002/en/index.html> (Erişim tarihi: 22.08.2012).
- Zander, M. 1983.** Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, ed A. Bjorseth, Marcel Dekker: New York, USA, pp 1-26.
- Zheng, M., Fang, M. 2000.** Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. *Water Air and Soil Pollution*, 117: 175-189.
- Zhu, L.Z., Chen, B.L., Wang, J., Shen, L.X. 2004.** Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hangzhou, China. *Chemosphere*, 56: 1085-1095.
- Zimmermann, R., Heger, H.J., Kettrup, A. 1999.** On-line monitoring of traces of aromatic-, phenolic, and chlorinated components in flue gases of industrial scale incinerators and cigarette smoke by direct-inlet laser ionization mass spectrometry (REMPI-TOFMS). *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363(8): 720-730.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Aşkın BİRGÜL
Doğum Yeri ve Tarihi	: Bursa- 20.06.1981
Yabancı Dili	: İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)	
Lise	: Bursa Çelebi Mehmet Lisesi (1999)
Lisans	: Uludağ Üniversitesi (2003)
Yüksek Lisans	: Uludağ Üniversitesi (2006)
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl	: Uludağ Üniversitesi- 2006
İletişim (e-posta)	: abirgul@uludag.edu.tr
Yayınları*	:

Katsoyiannis, A., Birgul, A., Ratola, N., Cincinelli, A., Sweetman, A.J., Jones K.C. 2012. Can car air filters be useful as a sampling medium for air pollution monitoring purposes?. *Environment International*, 48: 65-70.

Birgul, A., Katsoyiannis, A., Gioia, R., Crosse, J., Ratola, N., Sweetman, A.J., Jones K.C. 2012. Atmospheric polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the United Kingdom. *Environmental Pollution*, 169: 105-111.

Taşdemir , Y., Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Birgul, A. 2012. Airesoil exchange of PCBs: Seasonal variations in levels and fluxes with influence of equilibrium conditions. *Environmental Pollution*, 169: 90-97.

Birgul, A., Taşdemir , Y. 2012. Determination of the Sampler Type and Rainfall Effect on the Deposition Fluxes of the Polychlorinated Biphenyls. *The ScientificWorld Journal* Volume 2012, Article ID 798020, 10 pages, doi:10.1100/2012/798020.

Birgul, A., Taşdemir , Y., Cindoruk, S.S. 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, 101(1-2): 341-353.

Birgul, A., Taşdemir , Y. 2011. Seasonal atmospheric deposition variations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and comparison of some deposition sampling techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 18: 396-406.

Solmaz, S.K.A, Ustun, G.E., Birgul, A, Yonar, T. 2009. Advanced Oxidation of Textile Dyeing Effluents: Comparison of Fe^{+2}/H_2O_2 , Fe^{+3}/H_2O_2 , O_3 and Chemical Coagulation Processes. *Fresenius Environmental Bulletin*, 18(8): 1424-1433.

Solmaz, S.K.A, Ustun, G.E., Birgul, A, Taşdemir , Y. 2007. Treatability studies with chemical precipitation and ion exchange for an organized industrial district (OID) effluent in Bursa, Turkey. *Desalination*, 217(1-3): 301-312.

Ustun, G.E., Solmaz, S.K.A, Birgul, A. 2007. Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion exchange - A case study. *Resources Conservation and Recycling*, 52(2): 425-440.

Solmaz, S.K.A, Birgul, A, Ustun, G.E., Yonar, T. 2006. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Coloration Technology*, 122 (2): 102-109.

Cindoruk, S.S., Birgul, A., Esen, F., Taşdemir , Y. 2012. Bursa'da Yarıklırsal Bölge'de Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler), Organoklorlu Pestisitler (OCP'ler) ve Poliaromatik Hidrokarbonların (PAH'lar) Toplam Çökeltme Akıllarının Belirlenmesi. *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi (HKAD)*, 1: 10-18.

Birgul, A, Solmaz, S.K.A. 2007. Investigation of COD and colour removal on a textile industry wastewater using advanced oxidation and chemical treatment processes. *Ekoloji*, 16(62): 72-80.

Erbaşlar, T., Birgül, A., Taşdemir, Y. 2006. Bursa'da Ölçülen Kükürt Dioksit (SO_2) ve Partikül Madde (PM) Seviyelerinin Mekana Bağlı Değişimi. *Gazi Üniversitesi FBE Dergisi*, 19(3): 143-148.

Katsoyiannis, A., Roberts, H., Birgul, A., Cincinelli, A., Leva, P., Sweetman, A.J., Jones, K.C. 2012. Air quality evaluation in various indoor environments in the Lancaster University. 6th Setac World Congress, Berlin.

Jurgens, M.D., Johnson, A.C., Lawlor, A.J., Hughes, D., Birgul, A., Katsoyiannis, A., Jones, K.C. 2012. A fish tissue archive for monitoring chemical pollution in UK rivers. How it operates and its application to EU priority substances. 6th Setac World Congress, Berlin.

Katsoyiannis, A., Birgul, A., Ratola, N., Sweetman, A.J., Jones, K.C. 2012. Can car cabin air filters be a useful a sampling medium for air pollution monitoring purposes? 6th Setac World Congress, Berlin.

Birgül, A., Cindoruk, S.S., Günindi, M., Taşdemir, Y. 2010. Poliklorlu Bifenillerin (PCB'lerin) Toplam Çökeltme Akıllarının Seviyeleri ve Mevsimsel Değişimleri' IV. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 25-27 Ekim 2010, Ankara.

Cindoruk, S.S., Birgöl, A., Günindi, M., Taşdemir, Y. 2010. Poliklorlu Bifenillerin (PCB'lerin) Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ) ile Kuru Çökeltme Akıplarının Belirlenmesi' IV. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 25-27 Ekim 2010, Ankara.

Günindi, M., Birgöl, A., Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2010. Bursa Atmosferindeki Poliklorlu Bifenillerin Islak ve Kuru Çökeltme Akıplarının Mevsimsel Değişimi. IV. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 25-27 Ekim 2010, Ankara.

Cindoruk, S.S., Birgöl, A., Günindi, M., Taşdemir, Y. 2010. Bursa Atmosferindeki Çokklorlu Bifenillerin (PCB) Konsantrasyon Seviyelerinin Araştırılması. İTÜ Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 16-18 Haziran 2010, İstanbul.

Günindi, M., Birgöl, A., Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2009. Bursa Atmosferindeki Çokklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Konsantrasyon Dağılımları. Bursa Kentine Çözümler Sempozyumu, 6-7 Mart, TMMOB, Bursa İ.K.K., Bursa.

Birgöl, A., Günindi, M., Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y. 2009. Bursa Atmosferindeki Çokklorlu Bifenillerin (PCB'LER) Islak Çökeltme Seviyelerinin Belirlenmesi. Bursa Kentine Çözümler Sempozyumu, 6-7 Mart, TMMOB, Bursa İ.K.K., Bursa.

Cindoruk, S.S., Birgöl, A., Taşdemir, Y. 2008. Islak Çökeltmenin Büyük Su Kütleleri Üzerine Olan Etkisi ve Islak Çökeltme Örnekleyicisi Tasarımı. Van Gölü Hidrolojisi ve Kirliliği Konferansı, DSİ Van XVII. Bölge Müdürlüğü, 21-22 Ağustos, 147-155, Van.