

İstanbul atmosferinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon konsantrasyonunun belirlenmesi

Asude HANEDAR*, Kadir ALP

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Çalışmada, İstanbul'da ikisi şehir atmosferini (Yıldız, DMO) ve biri kırsal alanı yansıtan (Kilyos) üç örnekleme noktasından, dört mevsimi kapsayacak şekilde, Eylül 2006-Aralık 2007 tarihleri arasında seçilmiş örnekleme periyodunda, alınan numunelerde EPA (Environmental Protection Agency) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunan 16 tür PAH (Polisiklik Aromatik Hidrokarbon) ve TSP (Toplam Askıda Katı) analizi yapılmış ve bulunan sonuçlar zamana, mekana bağlı ve kaynak belirlemeye yönelik olarak değerlendirilmiştir. Yıldız örnekleme noktasından 135, DMO'dan 129 ve Kilyos'tan 62 adet olmak üzere toplam 326 adet numunede analiz yapılmıştır. Ortalama PAH konsantrasyonu Yıldız, DMO ve Kilyos istasyonları için sırasıyla 100.66 ± 61.26 , 84.63 ± 46.66 ve 25.12 ± 13.20 ng/m^3 ve TSP konsantrasyonu 101.16 ± 53.22 , 152.31 ± 99.12 , 49.84 ± 18.47 $\mu\text{g/m}^3$ olarak ölçülmüştür. Tüm istasyonlardan alınan sonuçlar arasında, en yüksek toplam PAH değerleri Yıldız örnekleme noktası için ve en yüksek TSP değerleri DMO istasyonu için tespit edilmiştir. En düşük konsantrasyonlar Kilyos istasyonu için belirlenmiştir. Tüm istasyonlarda PAH türleri arasında konsantrasyonu en yüksek değerlerde gözlenenler molekül ağırlığı düşük PAH'lar olmuştur. Şehir atmosferini temsil eden alanlarda güçlü bir mevsimsel değişim gözlenmiştir. En yüksek PAH konsantrasyonları kış aylarında ve şehir atmosferinde gözlenmiş en düşük konsantrasyonlara ise yaz aylarında ve kırsal alanda rastlanmıştır. PAH'ların kaynaklarını belirlemek amacıyla "kaynak tanımlama katsayıları" ile yapılan belirlemede Yıldız ve DMO istasyonları için trafik emisyonunun ağırlıklı olduğu ve tüm belirleme oranları için dizel emisyonlarının benzinli araç emisyonlarına oranla baskın olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), Toplam Askıda Katı (TSP), kaynak belirleme katsayıları.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Asude HANEDAR. hanedar@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 65 42.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "İstanbul'da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar'ın atmosferik birikiminin ve konsantrasyon dağılımının belirlenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 02.10.2009 tarihinde dergiye ulaşmış, 02.12.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Hanedar, A., Alp, K., (2010) 'İstanbul atmosferinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon konsantrasyonunun belirlenmesi', İTÜ Dergisi/D Mühendislik, 9: 6, 15-27" şeklinde atıf yapabilirsiniz.

Atmospheric concentration of Polycyclic aromatic hydrocarbons in Istanbul

Extended abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are semi-volatile organic compounds consisting of two or more fused aromatic rings. These compounds are produced in the atmosphere as by-products of the incomplete combustion of almost any fuel. After emitting the atmosphere, this pollutants fallout to the ground as dry or wet deposition depends on its form and many factors. The concentration of PAH in the atmosphere is in the order of ng/m^3 . Atmospheric PAHs are partitioned between the particulate and the gaseous phases. PAHs have received increased attention in recent years in air pollution studies because some of these compounds are highly carcinogenic or mutagenic. Some PAHs were classified as probable or possible carcinogens to humans. For this reason, especially after 1980's years, concentrations of these pollutants have been monitored continuously, especially in water mass and atmosphere. In many metropolitans, concentrations and potential toxicity of PAHs to city ecosystem have been determined in monitoring network or individual studies. In the base of these monitoring programs, sources of PAHs identified and quantified at receptor locations with different techniques. This study is the first about atmospheric concentration of PAHs in Istanbul. In this study, 16 EPA's PAHs and TSP (Total Suspended Solids) concentration were performed in three sampling stations for four seasons in the period of September 2006-December 2007 in Istanbul. Spatial and temporal profiles were determined and diagnostic ratios were applied for source apportionment of the pollutants.

Airborne samples were collected using PS-1 samplers with GFF filter to collect airborne particle-bound PAH and TSP. The filter was followed by a glass cartridge containing polyurethane foam plug and XAD-2 resin. All sampled filters and glass cartridges were extracted by soxhlet method with *n*-hexane:diethylether mixture for 20 h. The extract was then concentrated and cleaned up with silica gel column using procedures by EPA. Analysis of all extracts were performed by means of reversed-phase HPLC using UV-visible and fluorescence detectors in series. A total of 326 airborne samples were collected and analyzed for 16 PAHs and TSP in the pe-

riod at three monitoring stations; Yildiz (135 samples-urban site), DMO (129 samples-urban site) and Kilyos (62 samples-rural site). Total average PAH concentrations were 100.66 ± 61.26 , 84.63 ± 46.66 and $25.12 \pm 13.34 \text{ ng m}^{-3}$ and TSP concentrations were 101.16 ± 53.22 , 152.31 ± 99.12 , $49.84 \pm 18.58 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ for Yildiz, DMO and Kilyos stations respectively. When comparing average concentration, maximum PAH values were observed for Yildiz station but maximum TSP values were observed for DMO station. At all the sites, the lighter compounds ($\text{MW} < 200$) were the most abundant species. Nevertheless some reduction was observed in percentage of the low molecular weight PAHs during the warm season for all stations. Because PAHs with high molecular weight are found mainly adsorbed in particulate matter, a good correlation between TSP and heavier PAH concentration is expected. In general, correlation values between TSP and total heavier PAH values were good for Yildiz and DMO stations. Average correlation values were 0.60 and 0.56 for Yildiz and DMO stations respectively.

The pattern of PAH and TSP concentrations showed spatial and temporal variations. Strong seasonality was observed especially for urban stations. The highest level was observed in winter in urban areas while the lowest in summer in rural area. When comparing seasonal values, Winter 2006 had the highest PAH levels for all stations and the lowest levels were observed in Spring and Summer 2007. Comparing yearly variations, year 2006 had bigger PAH values than year 2007. PAH concentration values were compared literature studies. The comparison of the results with the examples given in the literature was in a good agreement.

The concentrations or ratios of specific PAH compounds have been used to indicate towards the corresponding emission sources, especially for vehicle emissions. In the study, PAH concentration values were analyzed with diagnostic ratios. The ratios of PAHs were compared with individual concentration values in order to determine sources of PAHs. Yildiz and DMO sites was affected by traffic-related sources, and diesel emission sources had higher contribution than gasoline ones. On the other hand, low level traffic emission was obtained for Kilyos station as expected.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons, total suspended solids, diagnostic ratios.

Giriş

PAH'lar iki ve daha fazla aromatik halkadan oluşan yarı uçucu organik bileşiklerdir. Atmosferde ng/m^3 mertebesinde bulunan PAH'lar, fosil yakıtların tam olmayan yanması ve pirolizi gibi reaksiyonlarla üretilerek atmosfere verilirler. Her türlü yakma prosesi sonucu üretilebilen bu organik kirleticilerin en belirgin kaynaklarının antropojenik kaynaklar olduğu ispatlanmıştır. Bu kaynaklar genel olarak başta araç emisyonları olmak üzere, ısınma ve pişirme aktiviteleri ve yakma prosesi içeren tüm endüstrilerdir (Harrison vd., 1996; Lim vd., 2005; Tavares vd., 2004; Ravindra vd., 2008).

PAH'lar potansiyel tehlikeli kimyasallar olarak sınıflandırılmışlardır. Bazı türlerinin karsinojenik ve mutajenik etkileri ispatlanmıştır. En fazla bilinen PAH türü olan Benzo(a)Piren (BaP) karsinojenik potansiyeli yüksek bir bileşiktir ve atmosferde bol miktarlarda bulunur. Bu özelliklerinden dolayı çoğu çalışmada insan sağlığına maruziyet tahminlerinde indikatör olarak kullanılmaktadır (Petry vd., 1996; Hohenblum vd., 2002).

PAH'lar şehir atmosferlerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunmalarından ve insan sağlığına ispatlanmış zararlı etkilerinden dolayı son yıllarda dünyada hava kirliliği çalışmalarında oldukça fazla yer almıştır. Buna rağmen PAH'larla ilgili Türkiye'de yapılmış sınırlı sayıda çalışma mevcuttur ve İstanbul'da bu konuyla ilgili daha önce yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Çalışmada, İstanbul'da ikisi şehir atmosferini (Yıldız ve Göztepe-DMO) ve biri kırsal alanı yansıtan (Kilyos) üç örnekleme noktasından, dört mevsimi kapsayacak şekilde, Eylül 2006-Aralık 2007 tarihleri arasında seçilmiş örnekleme periyodunda, alınan numunelerde EPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunan 16 tür PAH ve TSP analizi yapılmış ve bulunan sonuçlar mevsime ve lokasyona bağlı olarak değerlendirilmiş ve kaynak tanımlama katsayıları kullanılarak kaynak dağılımı belirlenmiştir.

Materyal ve yöntem

Çalışma alanı

İstanbul'da PAH'ların ve TSP'nin atmosferik konsantrasyonu şehir atmosferini karakterize etmek için üç ayrı noktada ölçülmüştür (Şekil 1).



Şekil 1. Örnekleme noktalarının gösterimi

Örnekleme noktalarından “Yıldız” istasyonu Yıldız Teknik Üniversitesi, Beşiktaş Kampüsü’nde, Boğaziçi Köprüsü yolu-Avrupa yakasında bulunmaktadır. Seçilen noktada kampüs yerleşimi ve ticarethane, büro vb. yerleşimler bulunmaktadır. Bölgede özellikle gündüz saatlerinde popülasyon artmaktadır. Nokta >50000 araç/gün araç akışına sahip olan köprü yolundan yaklaşık 4 m içeride 1.5 m yüksekteki platformun üzerinde yol seviyesinde nefes alma zonu ile aynı mesafede konuşlandırılmıştır.

İkinci istasyon olan “DMO” istasyonu Anadolu yakasında, Boğaziçi Köprüsü yolunda, yoğun bir araç trafiğine sahip ana yolun kenarında bulunan Devlet Malzeme Ofisi Binası Kampüsü’nde bulunmaktadır. Kampüsün bir cephesi köprü yolu diğer cephesi ise yoğun bir yerleşim alanıdır. Örnekleme noktası, şehrin Anadolu yakasında trafik ve yerleşim kaynaklı kirliliği belirlemek amacıyla seçilmiştir. Örnekleme noktası >50000 araç/gün araç akışına sahip olan ana yoldan yaklaşık 10 m uzakta ve yer seviyesinde konuşlandırılmıştır.

Diğer istasyon ise şehrin kuzeyinde, merkezden uzakta, Karadeniz kıyısında bulunan Boğaziçi Üniversitesi’ne ait Sarıtepe kampüsündedir.

Kampüs deniz kıyısında olup arkaplan örnekleme noktası olarak düşünülmüştür. Örnekleme cihazları ön cephesi denize bakacak şekilde deniz kıyısından yaklaşık 200 m uzakta ve deniz seviyesinden yaklaşık 15 m yüksekte yerleştirilmiştir.

Örnekleme ve analiz metodu

Hava örnekleri PS-1 (GPS-1 PUF örnekleme, General Metal Work) örnekleme cihazı kullanılarak toplanmıştır. Cihazda, pompa vasıtasıyla çekilen hava, önce partikül fazlı PAH'ı ve TSP'yi tutabilmek için cam yünü filtreden geçer. Filtrenin hemen ardında, [5 cm PUF (poliüretan köpük) +25 g XAD-2 reçine+2 cm uzunluğunda PUF] bulunan düzenekten geçer ve bu aşamada gaz fazlı PAH'lar tutulmuştur. Örnekleme, 24 saatte 300 m³ havayı filtre ve sorbent kartuş takımından geçirir. Filtre kullanılmadan önce 500°C 4 saat bekletilmiş sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmıştır. PUF ve XAD-2 reçineler ise yapılarına uygun solventlerle ekstrakte edilmiş, kurutulmuş ve güneş ışığından korumak için alüminyum folyoda saklanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Örneklenen tüm filtre ve kartuşlar boyutlarına uygun bir sokslet ekstraktörde dietiler/n-hekzan karışımı (%10, v/v) ile 20 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar, daha sonra döner buharlaştırıcı altında konsantre edilmiş, silika jel temizleme kolonundan geçirilmiş ve ultra saf azot gazı altında tekrar konsantre edilip 1 ml asetonitrilde çözülerek son hacmi verilmiştir. Tüm işlemler, EPA Metod TO13A ve 3630C'ye uygun olarak yapılmıştır. Kullanılan tüm organik solventler Merck kromatografik kalitede satın alınmıştır.

Ön işlemlerden geçirilmiş tüm numunelerde PAH'ların analizi ters fazlı HPLC cihazında (Dionex 4500i Chromatograph) seri bağlı UV ve floresan dedektörlerle yapılmıştır. Ayırma işlemi Vydac 201TP5415 kolonu ile yapılmıştır. UV dedektör, 254 nm dalga boyunda, seri bağlı floresan dedektör ise dalga boyu elüsyon süresine bağlı olarak gradyan programlı çalıştırılmıştır. Hareketli faz olarak seçilen, Asetonitril ve distile deiyonize su fazları için pompada da gradyan program kullanılmıştır. Elüsyon 20°C'de

akış hızı 1 ml/dk'da yürütülmüş ve 50 dk sürmüştür. Elüsyon profili şu adımlardan oluşmuştur: 0-10 dk 50:50 % (asetonitril/DDW); 10-20 dk 50:75 %; 20-45 dk 75:100%; 45-50 dk 50:50 lineer gradyan.

Kalite kontrol

PAH'ların tanımlanma ve kantitatif belirleme işlemleri kalibrasyon standartların pik alanlarına ve bekleme sürelerine göre yapılmıştır. Enstrüman beş ayrı standart konsantrasyon (PAH-Mix M-610_QC in asetonitrile, EPA), kullanılarak kalibre edilmiştir. Kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı her bir bileşik için $r > 0.99$ olmuştur. Her bir PAH bileşiğine ait Asetonitril içinde çözülmüş halde bulunan, tekil standartlar da bileşiklerin, ilgili metoda göre bekleme sürelerinin ve ayırımın belirlenmesi için kullanılmıştır.

Tüm örnekleme ve analiz çalışmasının verimini belirlemek amacıyla NIST (National Institute of Standards and Technology) tarafından sertifikalanan, Standard Reference Material 1649a, Urban Dust materyali kullanılmıştır. Bu anlamada 0.40-0.45 g alınan SRM altı farklı Filtre+PUF takımına spike edilmiş ve ekstrakte edilip ön işlemlerden geçirilerek geri dönüşüm verimleri hesaplanmıştır. SRM'de bulunan 12 tür PAH için geri dönüşüm verimi %69.5 ile %138.4 olarak hesaplanmıştır.

Metod Belirleme Limiti (MBL), tahmin edilen MBL konsantrasyonuna sahip konsantrasyonda ve 10 kat fazlası aralığında hazırlanan 7 farklı standardın, analizi ile hesaplanmıştır. Bu işlem örnekleme periyodu (1 yıl) süresince, farklı zamanlarda 3 kez tekrarlanmıştır. Hesaplama student's t değeri 3.142 (serbestlik derecesi: $n-1 = 6$ ve %99 güven aralığına göre seçilmiştir) ile MBL'in standart sapma değeri ile çarpılarak elde edilen değer kullanılmıştır.

Filtre ve PUF saha örnekleri her bir aylık örnekleme seti için yapılmıştır. Şahitlerin hazırlanması, saklanması vb. işlemler örneklerle aynı prosedürde gerçekleştirilmiştir. Bulunan sonuçlar MBL değerinden düşük olmuş ve hesaplara dahil edilmemiştir. Saha şahidinin dışında örneklerin %10'u PAH'larla spike edilerek geri dönü-

şüm verimi testi yapılmıştır. Bu şahit deneyler de örneklerle aynı işlemlerden geçirilmiş ve ortalama geri dönüşüm verimleri her bir bileşik için hesaplanmıştır.

Çalışmada belirlenen PAH'lar elüsyon sırası, geri dönüşüm verimi (r) ve MBL (mg/l) değerlerine göre şu şekildedir: Naftalin (Nap, r=123%, 1.19 mg/l), Asenaftilen (AcPy, r= 121.5%, 1.07 mg/l), Asenaften (AcP, r=91.7%, 0.75 mg/l), Floren (Flu, r= 116.1%, 0.85 mg/l), Fenantren (PA, r= 98.3%, 0.55 mg/l), Antrasen (Ant, r=103.9%, 0.29 mg/l), Floranten (FL, r= 105.8%, 0.16 mg/l), Piren (Pyr, r=97.7%, 0.19 mg/l), Benzo(a)antrasen (BaA, r=120.4%, 0.09 mg/l), Krisen (CHR, r= 93.9%, 0.1 mg/l), Benzo(b)floranten (BbF, r= 99.5%, 0.09 mg/l), Benzo(k)floranthen (BkF, r= 78%, 0.05 mg/l), Benzo(a)piren (BaP, r= 103.8%, 0.1 mg/l), İndeno(1,2,3,-cd)piren (IND, r= 107.1%, 0.08 mg/l), Dibenzo(a,h)antrasen (DBA, r= 111.6%, 0.12 mg/l) and Benzo(ghi)perilen (BghiP, r= 111.4%, 0.06 mg/l).

Sonuçlar

Konsantrasyon sonuçları

Örnekleme çalışmasında EPA Öncelikli kirleticiler listesinde bulunan 16 tür PAH ve TSP konsantrasyonu toplam 326 örnekte analiz edilerek belirlenmiştir. Tüm örneklerde PAH'lara rastlanmıştır. Örnekleme noktaları bazında TSP ve PAH türlerinin ortalama konsantrasyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablodan görüldüğü üzere toplam PAH konsantrasyonu Yıldız, DMO ve Kilyos istasyonları için sırasıyla 100.66±61.26, 84.63±46.66 ve 25.12±13.20 ng/m³ ve TSP konsantrasyonu 101.16±53.22, 152.31±99.12, 49.84±18.47 µg/m³ olarak ölçülmüştür. Tüm istasyonlar için maksimum PAH değerleri Yıldız için ve maksimum TSP değerleri DMO için belirlenmiştir. Kilyos istasyonunda konsantrasyonlar beklendiği üzere düşük miktarlarda ölçülmüştür.

Genellikle molekül ağırlığı düşük olan hafif PAH'lar (2-3 halkalı) buhar fazındadırlar ve daha düşük karsinojenik-mutajenik aktiviteye sahiptirler. Hafif PAH'lar çevre havasında yoğun olarak

bulunurlar ve atmosferde bulunan diğer kirleticilerle reaksiyon vererek nitro-PAH'lar gibi daha toksik türevlerine dönüşürler. (Chen, 2007; Park vd., 2002). Bunun yanında daha yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar (4 ve daha fazla halkalı) esas olarak partiküler maddelere adsorbe olmuş şekilde bulunurlar ve bu grup tüm muhtemel ve olası (probable and possible) karsinojenik türleri içerir (IARC, 1983; Dallarosa vd., 2005).

Tablo 1. Ortalama PAH ve TSP konsantrasyonları (ortalama ± std. sapma, ng/m³)

| | Yıldız (n=135) | DMO (n=129) | Kilyos (n=62) |
|---------------------------|-------------------|----------------|------------------|
| TSP (µg m ⁻³) | 101.16±53.22 | 152.31±99.12 | 49.84±18.47 |
| Nap | 34.72±26.89 | 22.88±16.45 | 6.08±4.85 |
| AcPy | 13.67±12.76 | 8.30±7.54 | 2.07±2.56 |
| AcP | 2.08±2.3 | 1.69±2.21 | 0.65±0.79 |
| Flu | 4.21±4.12 | 2.64±2.44 | 0.95±0.88 |
| PA | 20.22±14.97 | 16.83±16.21 | 2.94±3.32 |
| Ant | 5.24±4.56 | 7.95±5.74 | 2.51±1.73 |
| FL | 7.04±5.90 | 7.92±5.23 | 2.98±3.19 |
| Pyr | 4.67±4.11 | 5.10±4.00 | 2.32±1.70 |
| BaA | 1.35±1.26 | 1.73±1.69 | 0.73±0.90 |
| CHR | 1.74±1.54 | 2.51±2.44 | 1.08±1.19 |
| BbF | 1.21±1.05 | 1.44±1.25 | 0.73±0.79 |
| BkF | 0.41±0.39 | 0.45±0.41 | 0.28±0.31 |
| BaP | 1.11±1.14 | 1.29±1.18 | 0.56±0.69 |
| IND | 0.84±0.92 | 1.26±1.24 | 0.33±0.67 |
| DBA | 0.50±0.54 | 0.68±0.77 | 0.40±0.6 |
| BghiP | 1.67±1.56 | 1.97±1.66 | 0.51±0.49 |
| Tot. PAH | 100.66±61.26 | 84.63±46.66 | 25.12±13.20 |

Örnekleme noktalarının tümünde hafif PAH türleri (MA <200) ve özellikle NaP, AcPy ve PA en sık bulunan türler olmuştur. Bulunan bu sonuç şehir atmosferi ile ilgili yapılmış literatür çalışmalarıyla da uyumludur. (Halshall vd., 1994; Park vd., 2001). Baskın olarak bulunan hafif PAH türlerinin (Nap, AcPy, AcP, Flu, PA, Ant) toplam konsantrasyondaki yüzdesi Yıldız, DMO ve Kilyos istasyonları için sırasıyla %79.35±8.04, %69.50±11.52, %61.15±15.93 olarak bulunmuştur.

Tablo 2'de aylık toplam PAH ve TSP konsantrasyonları, TSP ile toplam ağır PAH'lar (MA>200, FL-BghiP) arasındaki korelasyon değerleri ile birlikte verilmiştir. Maksimum PAH ve TSP konsantrasyonları Aralık 06 ve Ağustos 07'de Yıldız istasyonu için 164.75±64.19 ng/m³ ve 149.89±86.65 µg/m³ değerleri ile gözlenmiştir. DMO istasyonu için maksimum PAH

Tablo 2. Aylık ortalama toplam PAH ve TSP değerler

| Tarih | Aylık numune sayısı | | | Aylık ortalama Toplam PAH Konsantrasyonu (ng m ⁻³) | | | Aylık ortalama TSP Konsantrasyonu (µg m ⁻³) | | | Ağır PAH'lar ile TSP Korelasyonu | | |
|-----------|---------------------|-----|------|--|------------|-----------|---|-------------|-----------|----------------------------------|-------|--------|
| | Yıl | DMO | Kil. | Yıldız | DMO | Kilyos | Yıldız | DMO | Kilyos | Yıldız | DMO | Kilyos |
| Eylül 06 | 2 | 5 | 1 | 51.1±16.1 | 16.9±6.5 | 10.3±0 | 86.6±32.7 | 42.2±4.3 | 26.1±0 | - | -0.21 | - |
| Ekim 06 | 10 | 3 | - | 100.1±48.8 | 71.5±51.6 | - | 58.5±22.4 | 197.0±117.4 | - | -0.45 | 0.89 | - |
| Kasım 06 | 4 | 7 | 7 | 156.4±88.9 | 87.7±37.1 | 37.0±15.8 | 96.4±37.1 | 270.5±89.0 | 60.9±6.9 | 0.69 | 0.61 | -0.33 |
| Aralık 06 | 9 | 7 | 4 | 164.8±64.2 | 97.2±37.2 | 27.3±5.7 | 122.1±53.0 | 233.2±160.3 | 58.7±20.6 | -0.14 | 0.93 | 0.21 |
| Ocak 07 | 7 | 9 | - | 144.7±41.9 | 137.2±23.9 | - | 121.3±41.7 | 215.8±97.1 | - | 0.66 | 0.48 | - |
| Şubat 07 | 14 | 9 | 7 | 145.2±62.1 | 138.9±41.7 | 39.1±14.8 | 111.9±26.5 | 237.3±94.0 | 44.8±10.7 | 0.36 | 0.40 | 0.42 |
| Mart 07 | 12 | 15 | 5 | 146.7±70.2 | 155.6±20.4 | 33.4±15.2 | 102.3±50.2 | 163.9±92.1 | 57.5±32.2 | 0.67 | 0.16 | 0.66 |
| Nisan 07 | 11 | 13 | - | 90.9±45.0 | 81.8±24.4 | - | 76.9±23.9 | 173.1±90.7 | - | 0.70 | 0.80 | - |
| Mayıs 07 | 9 | 13 | 1 | 52.7±41.9 | 75.4±16.7 | 13.2±0 | 82.6±25.2 | 175.6±58.3 | 41.2±0 | 0.66 | 0.40 | - |
| Haz 07 | 6 | 8 | 7 | 69.0±25.6 | 63.7±7.7 | 22.6±11.6 | 103.0±39.2 | 98.3±57.3 | 48.2±25.2 | 0.70 | -0.79 | -0.09 |
| Tem 07 | 12 | 3 | 12 | 51.8±18.4 | 56.0±13.8 | 17.1±4.3 | 84.7±40.1 | 70.3±39.0 | 46.5±14.8 | 0.13 | 0.86 | 0.40 |
| Ağus 07 | 8 | 15 | 2 | 83.3±35.3 | 53.3±18.3 | 12.9±1.4 | 149.9±86.7 | 102.9±48.9 | 28.7±3.9 | 0.79 | 0.28 | - |
| Eylül 07 | 14 | 14 | - | 65.3±46.5 | 45.0±19.5 | - | 135.3±99.4 | 89.1±47.9 | - | 0.88 | 0.41 | - |
| Ekim 07 | 7 | 8 | 2 | 63.8±25.7 | 44.5±20.8 | 8.8±2.3 | 87.1±9.9 | 57.7±10.0 | 50.9±11.0 | 0.57 | 0.55 | - |
| Kasım 07 | 10 | - | 5 | 103.5±47.9 | - | 21.1±9.8 | 84.4±17.6 | - | 39.9±3.1 | 0.44 | - | 0.16 |
| Aralık 07 | - | - | 9 | - | - | 23.7±9.8 | - | - | 56.3±22.6 | - | - | 0.21 |

konsantrasyonu Mart 07'de 155.63±20.4 ng/m³ ve maksimum TSP konsantrasyonu Kasım 06'da 270.53 ±89.02 µg/m³ olarak bulunmuştur. Kilyos istasyonu için ise maksimum PAH ve TSP konsantrasyonları sırasıyla Şubat 2007'de 39.13±14.84 ng/m³ değerinde ve Kasım 2006'da 60.91 ±6.91 µg/m³ değerinde elde edilmiştir.

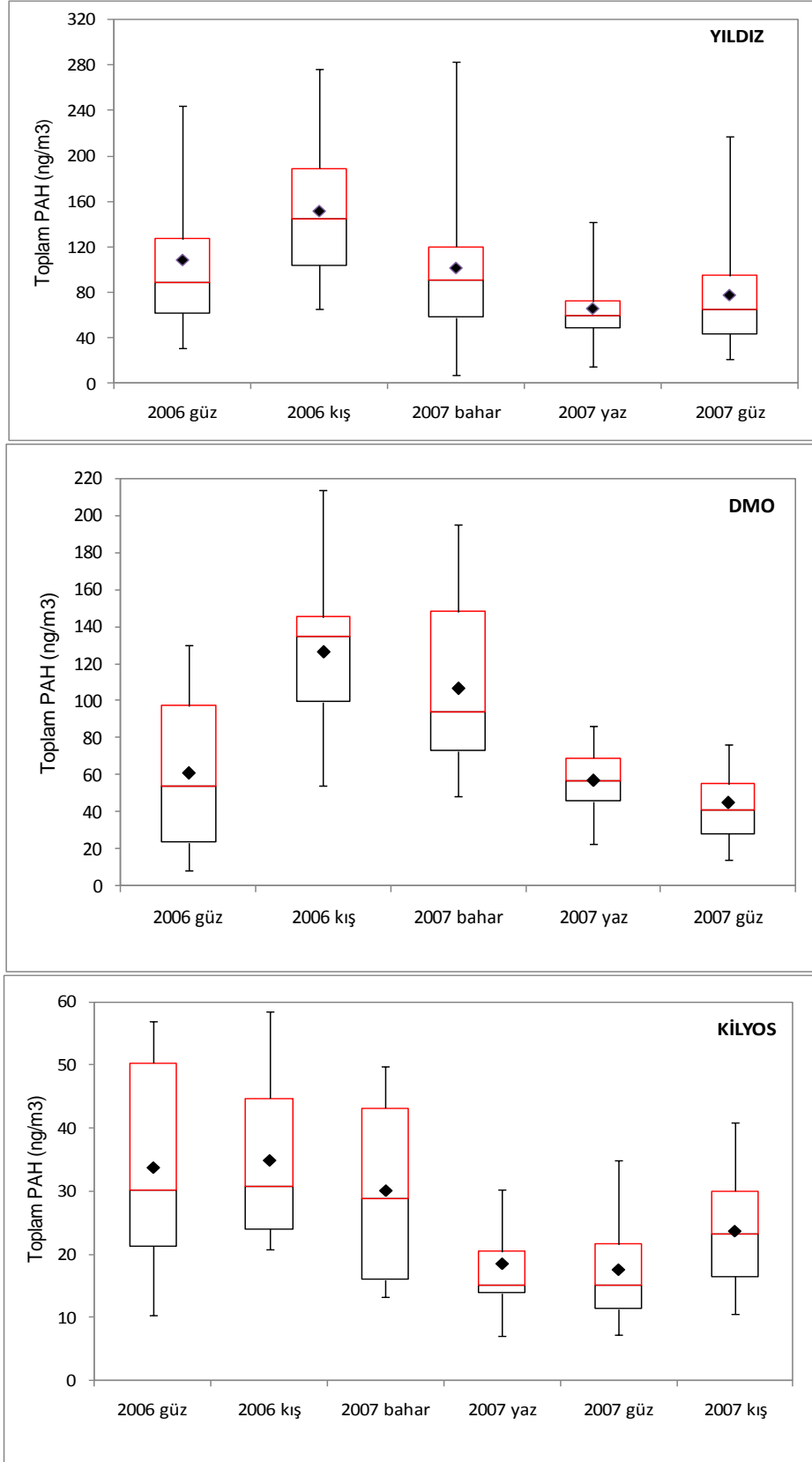
Yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar esas olarak partiküler maddelere adsorbe halde bulduklarından dolayı TSP ile ağır PAH'lar arasında iyi bir korelasyon beklenmiştir. Ortalamalar bazında TSP ve ağır PAH'lar arasındaki korelasyon değerleri (R²) Yıldız ve DMO istasyonları için oldukça yüksek bulunmuştur. Yıldız istasyonu için korelasyon değeri 0.13-0.88 arasında ve DMO istasyonu için bu değer 0.16-0.93 arasında bulunmuş ve ortalama korelasyon değerleri bu iki istasyon için sırasıyla 0.60 ve 0.56 olarak tespit edilmiştir (bu istasyonlarda iki ay için belirlenen negatif korelasyonlar hariç). Kilyos istasyonu için ise korelasyon değeri daha düşük olmuş ve maksimum değer Şubat 07 için 0.42 olarak tespit edilmiştir.

Toplam PAH değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Özellikle şehir atmosferini yansıtan örnekleme noktaları için mevsime bağlı olarak güçlü bir değişim gözlenmiştir. En

yüksek konsantrasyon değerleri, şehir atmosferini yansıtan istasyonlarda (Yıldız ve DMO) kış mevsiminde ve minimum konsantrasyon değerleri ise kırsal alanı yansıtan istasyonlarda (Kilyos) yaz mevsiminde elde edilmiştir. Bu sonuçlar literatür çalışmalarıyla da uyumludur. (Müller vd., 1998; Halshall vd., 1994; Park vd., 2001).

Yıldız istasyonunda en yüksek PAH seviyeleri Kış 06 için elde edilmiştir (ortalama 150.94 ng/m³). En düşük seviyeler ise 65.47 ng/m³ ortalama değer ile Yaz 07 için gözlenmiştir. Yıllık eğilimi tespit etmek amacıyla bu istasyon için Güz 06 ve Güz 07 periyotları karşılaştırıldığında konsantrasyon değer aralığının dağılımının benzer olduğu ancak Güz 06 mevsiminde elde edilen sonuçların (ortalama 108.7 ng/m³) Güz 07 için elde edilen sonuçlardan (77.26 ng/m³) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

DMO istasyonu için maksimum PAH konsantrasyonu ortalama 126.59 ng/m³ değer ile Kış 06 için gözlenmiştir. Minimum PAH değerleri ise Şubat 07'de ortalama 44.78 ng/m³ değeri ile tespit edilmiştir. Yaz 07 ikinci minimum değerinde elde edildiği mevsim olmuştur ve bu mevsimde konsantrasyon değerlerinin dağılım aralığı oldukça düşük kalmıştır. Yıldız istasyonuna benzer



Şekil 2. Toplam PAH konsantrasyonunun mevsimsel dağılımı*

(♦ : ortalama değer; alt çizgi %25. değer, üst çizgi medyan, üst çizgi %75. değer; hata barı üst sınır max değer, alt sınır mindeğer)***Güz 06:** Eylül 06-Kasım 06; **Kış 06:** Aralık 06-Şubat 07; **Bahar 07:** Mart 07-Mayıs 07; **Yaz 07:** Haziran 07-Ağustos 07; **Güz 07:** Eylül 07- Ekim 07)

olarak ortak ölçüm alınan mevsimler olan güz mevsimlerinde 2006 yılı için elde edilen değerler 2007 değerlerinden daha yüksek olmuştur.

Mevsime bağlı minimum değişim Kilyos istasyonu için elde edilmiştir. Maksimum PAH değeri ortalama 34.81 ng/m³ ile Kış 06 için gözlenmiş ve minimum değerler Güz 07 (ortalama 17.57 ng/m³) ile elde edilmiştir. Diğer istasyonlar gibi ortak ölçüm alınan güz mevsimleri karşılaştırıldığında 2006 yılında elde edilen sonuçların daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Bireysel PAH türlerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde genel olarak tüm istasyonlarda, sıcak periyotlarda hafif PAH türlerinin (NaP dışında) konsantrasyonlarında azalma gözlenmiştir. Bu durum birkaç faktöre bağlı olabilir. Bunlar sıcak periyotlarda daha az evsel ısınma gerekliliği ve daha yüksek fotolitik ve termal dekompozisyon gerçekleşmesi sayılabilir (Halshall vd., 1994; Motelay-Massei vd., 2003). Yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların toplam değerdeki yüzdesi ise Yıldız ve DMO istasyonları için sırasıyla şu aralıkta değişmiştir: %15.71 (Güz 2006)-%22.63 (Bahar 2007) ve %22.27 (Güz 2006)-%33.44 (Bahar 2007). Sonuçlar göstermiştir ki yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar sıcak periyotlarda daha yüksek konsantrasyonda bulunmakta

ve en yüksek değerlerini bahar aylarında şehir atmosferinde almaktadır. Bu trend Kilyos istasyonu için farklıdır. Bu istasyonda yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların toplam PAH değerleri içinde yüzdelik oranı diğer istasyonlardan daha yüksek olmuştur (%28.14 (Güz 2007)-%46.02 (Güz 2006)).

Konsantrasyon sonuçlarının literatür değerleri ile karşılaştırması

Literatürde PAH'larla ilgili yapılmış çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar, farklı özelliklere sahip örnekleme noktalarından farklı zamanlarda, farklı mevsimleri içerecek şekilde yapılmış örnekleme çalışmalarıdır. Literatür çalışmaları ile doğru bir karşılaştırma yapabilmek için, karşılaştırma yapmak üzere seçilen çalışmaların gerek örnekleme noktasının yeri ve özellikleri, gerekse örnekleme alınan periyodun özelliklerinin benzer olduğu çalışmalardan seçilmesi gerekmektedir.

Tablo 3'te şehir atmosferinden seçilmiş bazı literatür çalışmalarına yer verilmiştir. Bu çalışmalardan ikisi Türkiye'de, Bursa ve İzmir illerinde yapılmış çalışmalardır. Tablodan görüldüğü üzere literatürde bulunan konsantrasyon değerleri birbirinden oldukça farklılık göstermektedir. Çalışmada elde edilen konsantrasyon değerleri,

Tablo 3. Konsantrasyon sonuçlarının (ng/m³) literatür değerleri ile karşılaştırılması

| Bileşik | Taichung, Tayvan Fang vd., 2004 | Texas, USA Park vd., 2001 | Naples, İtalya Caricchia vd., 1999 | Santiago Şili Sienra vd., 2005 | Bursa, Türkiye Taşdemir ve Esen, 2007 | İzmir, Türkiye Bozlaker vd., 2008 | Bu çalışma | | |
|---------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|------------------|
| | | | | | | | Yıldız | DMO | Kilyos |
| Nap | 184.0±168.1 | 1.586 | - | 0.19 | 160.3 | - | 34.72 | 22.88 | 6.08 |
| AcPy | 78.0±101.0 | 0.436 | - | 0.004 | 8.4 | - | 13.67 | 8.30 | 2.07 |
| Acp | 42.0±29.1 | 0.527 | - | 0.061 | 9.6 | 1.3 | 2.08 | 1.69 | 0.65 |
| Flu | 71.5±71.9 | 1.593 | - | 0.04 | 3.5 | 5.2 | 4.21 | 2.64 | 0.95 |
| PA | 61.2±102.1 | 11.936 | 0.51 | 1.07 | 4.5 | 17.6 | 20.22 | 16.83 | 2.94 |
| Ant | 62.5±107.4 | 0.543 | 0.1 | 0.18 | 0.4 | 1.5 | 5.24 | 7.95 | 2.51 |
| FL | 45.3±53.4 | 5.74 | 1.03 | 1.65 | 1.7 | 5.3 | 7.04 | 7.92 | 2.98 |
| Pyr | 37.4±38.3 | 3.164 | 1.54 | 1.91 | 0.9 | 4.3 | 4.67 | 5.10 | 2.32 |
| BaA | 16.4±35.1 | 0.048 | 0.91 | 2.77 | 1.4 | 0.9 | 1.35 | 1.73 | 0.73 |
| CHR | 15.9±27.6 | 0.281 | 1.58 | 2.88 | 0.5 | 3.0 | 1.74 | 2.52 | 1.08 |
| BbF | 5.4±8.0 | 0.109 | | 2.97 | 0.9 | 1.3 | 1.21 | 1.44 | 0.73 |
| BkF | 7.1±9.7 | 0.028 | 3.11 | 1.77 | 0.7 | 1.0 | 0.41 | 0.45 | 0.28 |
| BaP | 6.1±16.5 | 0.047 | 1.08 | 5.28 | 10.3 | 0.7 | 1.11 | 1.29 | 0.56 |
| IND | 5.8±10.7 | 0.053 | 2.12 | 2.48 | 3.7 | 1.1 | 0.84 | 1.26 | 0.33 |
| DBA | 6.3±15.1 | 0.013 | 0.16 | 0.27 | 0.3 | 0.9 | 0.50 | 0.68 | 0.40 |
| BghiP | 4.8±8.9 | 0.058 | 4.66 | 3.82 | 2.4 | 0.3 | 1.67 | 1.97 | 0.51 |
| Toplam | 734.1±541.0 | 51.779 | - | 33.73 | 210 | 44.6 | 100.7±61.3 | 84.6±46.7 | 25.1±13.2 |

Fang ve diğerleri (2004), ile düşük molekül ağırlıklı PAH oranının yüksek olması açısından ve Park ve diğerleri (2001), çalışmasıyla yüksek PA seviyeleri açılarından benzerlik göstermiştir. Türkiye’de yapılmış iki çalışma ile kıyaslama yapıldığında ise Taşdemir ve Esen (2007), çalışması ile gerek bireysel PAH’ların gerekse toplam PAH miktarının seviyeleri açılarından benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik Bozlaker ve diğerleri (2008), ile daha azdır ancak bu çalışmada da PA için yüksek konsantrasyon değerleri ve IND ve CHR için bulunan değerler benzerdir. Özet olarak bu çalışmada elde edilen verilerin literatür çalışmalarıyla ve Marmara Bölgesi’nde yapılmış diğer çalışma ile karşılaştırılabilir olduğu söylenebilir.

Kaynak Tanımlama Katsayıları (KTK)

PAH’ların kaynaklarını belirlemek için atmosferde ölçülen konsantrasyon değerlerine “Kaynak Tanımlama Katsayıları (KTK)”nı uygulamak literatürde kullanılan metotlardan biridir. Spesifik PAH bileşiklerinin birbirine ya da toplam değerlere oranı emisyon kaynakları ve özellikle araç kaynaklı emisyonlar için gösterge olarak birçok çalışmada kullanılmıştır. PAH profilini elde etmek için kullanılan bu oranların, kaynak türünü belirlemede bazı çalışmalarda inorganik bileşikler kadar güvenilir sonuçlar verdiği belirtilmiştir (Harrison vd., 1996). Kullanımı ve değerlendirmesi için gereken hesapların, modelleme hesaplamaları ile karşılaştırıldığında oldukça basit oluşu bu değerlerin bir avantajı olarak sayılabilir.

Çalışmada her üç örnekleme istasyonu için de kullanım için belirlenen KTK oranları, örnekleme periyodu boyunca bulunan günlük konsantrasyon değerlerine uygulanmış ve daha sonra bulunan oran değerlerinin ortalaması alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Tablo 4’te kullanılan KTK değerleri ile birlikte bu çalışmada tüm istasyonlar için elde edilen oranların ortalama değerleri de verilmiştir. Bu sonuçlara göre BaP/BghiP oranının 0.6’dan yüksek olması trafik emisyonunun göstergesi olarak belirlenmiştir (Park vd., 2002; Pandey vd., 1999). Yıldız istasyonu için bu değer 1.04 olarak bulunmuş ve örnekleme noktasının trafikten etkilendiğinin göstergesi olarak kabul edilmiştir. Caricchia ve diğerleri (1999) çalışmalarında IND/BghiP oranının benzin emisyonu için yaklaşık 0.4 değerinde olduğu, dizel emisyonu için ise 1.0’e yaklaştığını belirtmişlerdir. Yıldız istasyonu için bu değer 1.28 olarak bulunmuş ve örnekleme noktasında dizel emisyonlarının baskın olduğunun göstergesi olarak kabul edilmiştir. Khalili ve diğerleri (1995) ve Guo ve diğerleri (2003)’nin BaP/(BaP+CHR) oranı için verdiği değerler sonucu da Yıldız için bu değer 0.37 olarak bulunmuş ve yine dizel emisyonuna daha yakın bir değer elde edilmiştir. Flu/(Flu+Pyr) Yıldız istasyonu için 0.5’ten büyük olan 0.6 değerini almış ve yine dizel emisyonların baskınlığının göstergesi olmuştur.

DMO istasyonu için de aynı belirleme yapılmış ve BaP/BghiP oranı 1.34 değerini almış bu değer de örnekleme noktasında trafik kaynaklı kir

Tablo 4. PAH için kaynak tanımlama oranları

| Oran | Değer | Gösterge | Referans | Bu Çalışma | | Yorum |
|-------------------|-----------------|-----------------------------------|---|------------|-------|-----------------------|
| | | | | İstasyon | Değer | |
| BaP/BghiP | >0.6 | Trafik emisyonu | Pandey vd., 1999 Park vd., 2002 | Yıldız | 1.04 | Trafik emisyonu |
| | | | | DMO | 1.34 | Trafik emisyonu |
| | | | | Kilyos | 0.59 | Düşük trafik emisyonu |
| Ind/BghiP | ≈0.4 ≈ 1 | Benzin emisyonu Dizel emisyonu | Caricchia vd., 1999 Ravindra vd., 2006 | Yıldız | 1.28 | Dizel emisyonu |
| | | | | DMO | 1.61 | Dizel emisyonu |
| | | | | Kilyos | 0.77 | Düşük dizel emisyonu |
| BaP/ (BaP+CHR) | ≈ 0.73 ≈0.49 | Benzin emisyonu Dizel emisyonu | Khalili vd., 1995 Guo vd., 2003 | Yıldız | 0.37 | Dizel emisyonu |
| | | | | DMO | 0.43 | Dizel emisyonu |
| | | | | Kilyos | 0.51 | Dizel emisyonu |
| FL/(FL+Pyr) | <0.5 >0.5 | Benzin emisyonu Dizel emisyonu | Rogge vd., 1993 Fang vd., 2004 | Yıldız | 0.60 | Dizel emisyonu |
| | | | | DMO | 0.65 | Dizel emisyonu |
| | | | | Kilyos | 0.46 | Benzin emisyonu |

lenmenin bulunduğunun göstergesi olarak kabul edilmiştir. IND/BghiP oranı 1.61 değerini almış ve dizel emisyonu için belirlenen orana daha yakın bir sonuç elde edilmiştir. BaP/(BaP+CHR) oranının DMO istasyonu için aldığı değer 0.43 olmuştur ve yine dizel emisyonu için belirlenen değere oldukça yakın olmuştur. Flu/(Flu+Pyr) oranı 0.65 değerini almış ve yine dizel emisyonlarının baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

Kilyos istasyonu için bulunan değerler diğer istasyonlar için belirlenen değerlerden daha farklı olmuştur. BaP/BghiP oranı 0.59 değeri almıştır. Bu değerden yola çıkılarak 0.6 değerine olan yakınlığı açısından trafik emisyonu gibi görülse de diğer istasyonlar için elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında trafik emisyonunun ağırlığının daha düşük olduğu düşünülmüştür. Bu sonuç Kilyosun kırsal alanı ifade ettiği düşünüldüğünde beklenen bir sonuçtur. IND/BghiP oranı bu istasyon için 0.77 değerini almış ve bu değer, diğer istasyonlardan yine daha küçük bir değer olmuştur. Ancak yine 1.0 değerine olan yakınlığı nedeniyle dizel emisyonlarının varlığı söz konusudur. BaP/(BaP+CHR) oranı 0.51 değerini almıştır. Bu değer dizel için belirlenen DR değerine oldukça yakındır. Ancak örnekleme noktası için tespit edilen Flu/(Flu+Pyr) değeri 0.46 değerini almıştır. Bu değer 0.5 değerinde küçüktür ve tek başına kullanıldığında benzinli emisyonların varlığından şüphe edilebilmektedir.

Genel olarak, elde edilen sonuçlara bakıldığında Yıldız ve DMO istasyonları için elde edilen kaynak belirleme değerleri oranları ve yorumları birbirine yakındır. Her iki istasyon için de trafik emisyonunun baskın olduğu belirlenmiştir. Bu örnekleme noktalarının özelliği gereği beklenen bir sonuçtur. Dizel ve benzinli ayrımına bakıldığında her üç belirleme oranı için de dizel emisyonlarının baskın olduğu belirlenmiştir.

Kilyos örnekleme noktası için ise bulunan değerler daha farklıdır. Kırsal alanı ifade eden ve arkaplan belirlenmesi için seçilen bu istasyon için bulunan sonuç beklenen bir sonuçtur. Bu istasyonda düşük trafik emisyonu göstergesi elde edilmiş ve oranların ikisi için dizel diğeri için ise benzinli emisyonunun baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuçlar

Çalışmada, İstanbul'da üç örnekleme noktasından, dört mevsimi kapsayacak şekilde seçilmiş örnekleme periyodunda, alınan numunelerde PAH ve TSP analizi yapılmış ve bulunan sonuçlar ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

Örnekleme periyodu boyunca Yıldız örnekleme noktasından 135, DMO örnekleme noktasından 129 ve Kilyos örnekleme noktasından 62 adet olmak üzere toplam 326 adet numunede EPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunan 16 tür PAH ve TSP konsantrasyonu belirlenmiştir. Toplam PAH konsantrasyonu Yıldız, DMO and Kilyos istasyonları için sırasıyla 100.66 ± 61.26 (135 numune), 84.63 ± 46.66 ve 25.12 ± 13.20 ng/m³ ve TSP konsantrasyonu 101.16 ± 53.22 , 152.31 ± 99.12 , 49.84 ± 18.47 µg/m³ olarak ölçülmüştür.

Tüm istasyonlardan alınan sonuçların ortalaması karşılaştırıldığında, toplam PAH değerleri için neredeyse tüm aylarda en yüksek konsantrasyonlar Yıldız örnekleme noktası için ve en yüksek TSP değerleri DMO istasyonu için belirlenmiştir. Bu örnekleme noktaları şehir atmosferini yansıtan ve trafik kaynaklı kirliliğin yoğun olduğu bölgelerde konuşlandırıldığından, bu sonuçlar beklenen sonuçlar olmuştur. Gözlenen en düşük konsantrasyon değerleri ise Kilyos örnekleme noktasında belirlenen değerler olmuştur. Bu nokta, arkaplan konsantrasyonunu temsil etmek üzere kırsal alanda seçilmiş bir örnekleme noktası olup bu noktadan en düşük konsantrasyonlar beklenmiştir.

Tüm istasyonlar için PAH türleri arasında konsantrasyonu en yüksek değerlerde gözlenenler molekül ağırlığı düşük PAH türleri olmuştur. Genellikle hafif PAH'ların (2-3 halkalı) baskın olarak buhar fazında bulunduğu ve daha düşük karsinojenik/mutajenik aktivite gösterdiği, bu türlerin şehir atmosferinde yüksek miktarlarda bulunduğu ve diğer kirleticilerle reaksiyon verecek daha toksik türevlerine dönüştükleri (nitro-PAH'lar gibi) bilinmektedir (Chen, 2007; Park vd., 2002). Dolayısıyla, çalışmada ölçülen hafif PAH türlerine ait bu yüksek oran, özellikle şehir atmosferinde yapılan benzer çalışmalarla kıyas-

landığında, kabul edilebilir ve literatürle karşılaştırılabilir bir değer olmuştur.

Çalışmada PAH konsantrasyon sonuçlarının zamana ve mevsime bağlı olarak ayrıntılı değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu değerlendirmede en dikkat çekici nokta, Kilyos istasyonu hariç diğer iki istasyonda soğuk periyotlarda düşük molekül ağırlıklı PAH'ların oranında gözlenen azalmadır (Nap hariç). Bu durum, sıcak periyotlarda daha az evsel ısınma gerekliliği dolayısıyla daha az emisyon oluşması ve daha yüksek fotolitik ve termal dekompozisyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi (Halshall vd., 1994) gibi nedenlerle açıklanmıştır.

Çalışmada TSP ve ağır PAH'lar arasındaki ilişki belirlenmeye çalışılmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı, ağır PAH'lar esas olarak partiküler fazda bulduklarından dolayı, TSP ile iyi korelasyon vermesi beklenmektedir. TSP ve ağır PAH'lar arasında aranan bu korelasyon değeri Yıldız ve DMO istasyonları için sırasıyla 0.60 ve 0.56 olmak üzere yüksek bulunmuştur. Bu durum beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmiştir.

Alınan numunelerde yıllık trendler karşılaştırılmış ve tüm örnekleme noktaları için, 2006 yılının PAH kirliliği açısından 2007 yılı ve daha sonrası ile karşılaştırıldığında daha yüksek konsantrasyon değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Mevsimlik eğilimler karşılaştırıldığında ise tüm istasyonlar için en yüksek konsantrasyon değerleri 2006 kışı için, en düşük değerler ise 2007 bahar ve 2007 yaz ayları için elde edilmiştir.

Elde edilen PAH konsantrasyon verilerinin literatür çalışmalarıyla karşılaştırılması yapılmış, literatürde bulunan konsantrasyon değerlerinin birbirinden oldukça farklılık gösterdiği, benzer çalışmalarla kıyaslandığında bu çalışmadan elde edilen verilerin anlamlı ve karşılaştırılabilir olduğu belirlenmiştir. Türkiye'de bu konuda yapılmış sınırlı sayıdaki çalışmalarla kıyaslandığında, özellikle Marmara Bölgesi'nde yapılmış bir diğer çalışma ile karşılaştırılabilir ve uyumlu sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir.

Atmosferde ölçülen PAH konsantrasyon değerleri kullanılarak PAH'ların kaynaklarını belirle-

mek için "kaynak tanımlama katsayıları (KTK)" uygulanmıştır. Literatürde PAH için belirlenen KTK değerleri, PAH konsantrasyon sonuçlarına uygulanarak örnekleme noktalarının özellikle araç emisyonlarını karakterize edip etmediği belirlenmeye çalışılmıştır. Genel olarak, elde edilen sonuçlara bakıldığında Yıldız ve DMO istasyonları için elde edilen kaynak belirleme değerleri ve yorumları birbirine yakın olmuştur. Her iki istasyon için de trafik emisyonunun baskın olduğu belirlenmiştir. Bu durum, örnekleme noktalarının özelliği gereği beklenen bir sonuçtur. Dizel ve benzinli ayırımına bakıldığında, tüm belirleme oranları için Yıldız ve DMO istasyonları için dizel emisyonlarının baskın olduğu gözlenmiştir. Kilyos örnekleme noktası için ise bulunan değerler daha farklı olmuştur. Bu istasyonda düşük trafik emisyonu göstergesi elde edilmiştir. Kırsal alanı ifade eden ve arkaplan belirlenmesi için seçilen bu istasyon için bulunan sonuç beklenen bir sonuçtur.

Türkiye İstatistik Kurumu'nun verilerine göre, İstanbul'da dizel yakıtlı araçların sayısında yıllar bazında önemli bir artış söz konusudur (TUİK, 2008). Bu veri ile birlikte değerlendirildiğinde, İstanbul atmosferinde dizel araç kaynaklı kirlenmenin önemli bir paya sahip olduğu çalışma sonucu elde edilen en önemli bulgular arasındadır.

Teşekkür

İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Projem İstanbul oluşumuna, sağladıkları maddi destek dolayısıyla şükranlarımızı sunarız.

Kaynaklar

- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A. ve Odabasi, M., (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 1093-1102.
- Caricchia, A.M., Chiavarini, S. ve Pezza, M., (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy), *Atmospheric Environment*, **33**, 3731-3738.
- Chen, H., (2007). Polycyclic and Nitro-polycyclic Aromatic Hydrocarbons in air particulates from a

- semiconductor manufacturing area of Taiwan, *Fresenius Environment Bulletin*, **16**, 1288-1294.
- Dallarosa, J.B., Mouego, J.G., Teixeira, E.C., Stefens, J.L. ve Wiegand, F., (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil, *Atmospheric Environment*, **39**, 1609-1625.
- Fang, G., Wu, Y., Chen, M., Ho, T., Huang, S. ve Rau, J., (2004). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003, *Atmospheric Environment*, **38**, 3385-3391.
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M. ve Zou, S.C., (2003). Particle-associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in urban air of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, **37**, 5307-5317.
- Halshall, C.J., Coleman, P.J., Davis, B.J., Burnett, V., Waterhouse, K.S., Harding-Jones, P. ve Jones, K.C., (1994). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in U.K. Urban Air, *Environmental Science and Technology*, **28**, 2380-2386.
- Harrison, R., Smith, D.J. ve Luhana, L., (1996). Source apportionment of atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons collected from an Urban Location in Birmingham, U.K., *Environmental Science and Technology*, **30**, 825-832.
- Hohenblum, P., Remesch, T., Gans, O. ve Scharf, S., (2002). Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Austrian Cities of Graz and Linz in Order to Establish PAH Profiles for 2000/2001, *Fresenius Environmental Bulletin*, **11**, 1078-1083.
- IARC, (1983). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol:32: Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemicals, *Environmental and Experimental Data*, International Agency for Research on Cancer Monographs, Lyon.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A. ve Holsen, T.M., (1995). PAH Source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels and wood combustion emissions, *Atmospheric Environment*, **29**, 533-542.
- Lim, M.C.H., Ayoko, G. ve Morawska, L., (2005). Characterization of elemental and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane, *Atmospheric Environment*, **39**, 463-476.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B. ve Chevreuil, M., (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: Assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters, *Atmospheric Environment*, **37**, 3135-3146.
- Muller, J.F., Hawker, D.W. ve Connell, D.W., (1998). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia, *Chemosphere*, **37**, 1369-1383.
- Pandey, P.K., Patel, K.S. ve Lenicek, J., (1999). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Need for assessment of health risks in India?- Study of an urban-industrial location in India, *Environmental Monitoring and Assessment*, **59**, 287-319.
- Park, J., Wade, T. ve Sweet, S., (2001). Atmospheric distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA, *Atmospheric Environment*, **35**, 3241-3249.
- Park, S.S., Kim, Y.J. ve Kang, C.H., (2002). Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, **36**, 2917-2924.
- Petry, T., Schmid, P. ve Schlatter, C., (1996). The use of Toxic Equivalency Factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of PAHs, *Chemosphere*, **32**, 639-648.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., Hooga, J., Deutsch, F., Roekense, D., Bleux, N., Berghmans, P. ve Griekena, R.V., (2006). Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities, *Atmospheric Environment*, **40**, 771-785.
- Ravindra, K., Sokhia, R. ve Grieken, R.V., (2008). Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, **42**, 2895-2921.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. ve Simoneit, B.R.T., (1993). Sources of fine organic aerosol: 2. Ncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks, *Environmental Science and Technology*, **27**, 636-651.
- Sienra, M.R., Rosazza, N.G. ve Prendez, M., (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter, *Atmospheric Research*, **75**, 267-281.
- Taşdemir, Y. ve Esen, F., (2007). Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, *Atmospheric Research*, **84**, 1-12.
- Tavares, M., Pinto, J.P., Souza, A.L., Scarminio, I.S. ve Solci, M.C., (2004). Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil, *Atmospheric Environment*, **38**, 5039-5044.

TUİK, (2008). Motorlu Kara Taşıtları İstatistikleri 2007, Türkiye İstatistik Kurumu Matbaası, No:3149, Haziran 2008, Ankara.

USEPA-3630c, (1999). Silika gel cleanup, *EPA Method 3630c*, US Environmental Protection Agency.

USEPA-TO13A, (1999). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in ambient air using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) in *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Compendium Method TO-13A*, 2nd Ed., US Environmental Protection Agency.