

ŞEHİR ATMOSFERİNDE ÇOK HALKALI AROMATİK BİLEŞİKLERİN YAŞ ÇÖKELMESİ

Eftade O.GAGA (*), Semra G. TUNCEL

ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 06531, Ankara

ÖZET

Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH) yağ ve kuru çökeltme ile yeryüzüne ulaşmaktadırlar. Bunun yanında yarı uçucu özellikte olduklarından dolayı kaynaklarından çıkıp uzun mesafe de taşınabilmektedirler. Bu çalışmada Ankara'da toplanan yağmur örneklerinde Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH) incelenmiştir. Örneklemede kullanılan Andersen yağmur örnekleyicisinde PAH'lar için bazı değişiklikler yapılmıştır. Örneklerin cam bir huni yardımıyla filtre sisteminden geçerek koyu renkli cam şişelere toplanması sağlanmıştır. Bu şekilde örnekler sahada cam fiber filtreden geçirilerek süzölmüştür. Cam fiber ve süzölmüş yağmur örnekleri ayrı ayrı özenleştirilmiş ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi ile analiz edilmiştir. Filtre örneklerinin özenleştirilmesinde ultrasonik ekstraksiyon kullanılırken, süzölmüş yağmur örnekleri Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile özenleştirilmiştir. Özenleştirme teknikleri ve GC-MS sistemi örneklerin analizinden önce optimize edilmiş ve kalite kontrol testleri yapılarak doğrulukları test edilmiştir.

Phenanthrene, fluoranthene ve pyrene konsantrasyonları diğer PAH'lardan daha yüksek gözlenmiştir. Yüksek moleköl kütleli PAH'lar çoğunlukla partiköl fazda bulunurlarken, düşük moleköl kütleli PAH'lar su fazında daha yüksek konsantrasyonlarda görölmüşlerdir. Yaz ayları boyunca hiç yağış olmadığından net bir mevsimsel ayırım yapmak mümkün olmamıştır. Bununla birlikte PAK konsantrasyonları Nisan sonundan itibaren azalmaya başlamıştır.

Anahtar sözcükler: PAH, yağ çökeltme, GC-MS

ABSTRACT

Wet and dry deposition is the major pathway for the removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from atmosphere. They can be detected even in remote areas due to their ability to transport over long distances and their semivolatility. In this study PAHs has been investigated in wet deposition samples collected at Ankara city. Andersen Rain sampler has been modified for the collection of samples for PAH analysis. Samples has been collected into the glass funnel and transferred to a filtration apparatus and collected in amber glass bottles so that samples were in situ filtrated through glass fiber filter. Filtered samples and particulate samples collected on glass fiber filters has been preconcentrated and analyzed separately. Filter samples has been preconcentrated using ultrasonic extraction whereas Solid Phase Extraction (SPE) has been used for the preconcentration of filtered rain samples. Preconcentration techniques and analysis methods has been optimized and accuracy of the methods has been tested before the analysis of samples.

* odaman@metu.edu.tr

Phenanthrene, fluoranthene and pyrene have been identified as major contributors. Higher molecular weight PAHs has been found mainly in the particulate phase whereas lower molecular weight compounds in the liquid phase. There is no clear seasonal trend observed since there was no rain in the summer. However, concentrations of PAHs have started to decline at the end of April.

Keywords: PAHs, wet deposition, GC-MS

GİRİŞ

Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAHs) organik maddelerin tam olarak yanmaması sonucu oluşan ve geniş alana yayılan bileşiklerdir. Orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi doğal aktiviteler sonucu atmosfere atılsalarda asıl kaynakları insansal aktivitelerdir (kömür, yağ, gaz yakımı, motorlu taşıtlar, atık yakımı ve endüstriyel aktiviteler). Kaynaklarından atıldıktan sonra, atmosfer bu bileşiklerin dağılımını ve kaderini belirleyen anahtar bölgedir (Papageorgopoulou ve arkadaşları., 1999).

PAH'lar 2 ya da daha fazla benzen halkasının doğrusal ve açılı olarak oluşturdukları kümelerdir ve yapılarında tanımları gereği sadece karbon ve hidrojen bulunur. PAH'lar kanserojenik olarak tanımlanan ilk organik bileşiklerden bir tanesidir (Baek ve arkadaşları., 1991).

PAH'ların atmosferdeki kalış zamanları ve yazgıları, buhar, partikül ve damlacıktaki dağılımlarına bağlıdır. Fazlar arasındaki bölünmeleri ise buhar basınçları, Henry Yasası sabitleri ve sudaki çözünürlükleri ile kontrol edilir. Bunun yanında partikül madde miktarlarına ve partiküllerin büyüklüklerine de bağlıdır (Poster and Baker, 1996).

Düşük moleküler kütleli PAHlar genellikle gaz fazında daha fazla bulunurken, yüksek molekül kütleli PAH'lar daha çok partikül fazında bulunmaktadırlar. Gaz fazı konsantrasyonları yaz aylarında, PAHların buhar basınçlarının artmasıyla daha yüksek konsantrasyonlara ulaşırlar (Odabaşı, 1998, Kaupp ve MacLachlan, 1999).

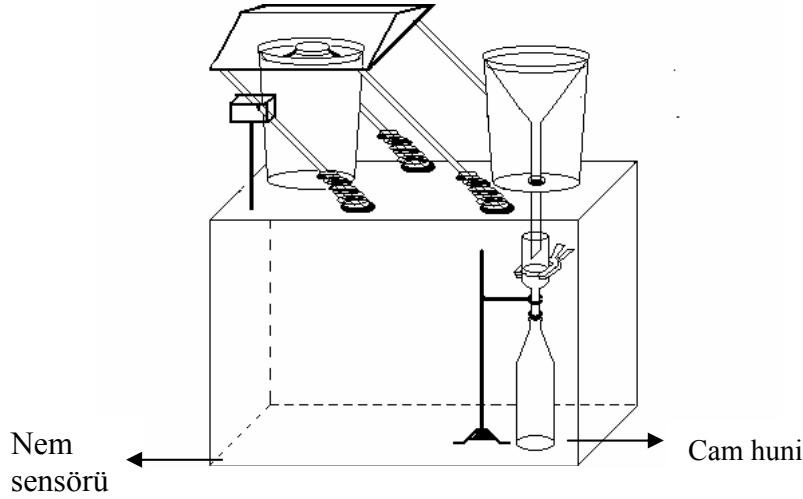
PAH'ların kentsel ve endüstriyel bölgelerde oldukça güçlü oldukça yaygın kaynakları olmasına rağmen, kırsal ve uzak bölgelerde de yüksek miktarlarda bulunabilmektedirler. Bunun sebebi, PAH'ların gaz ve aerosoller halinde uzun mesafe taşınabilmeleridir. Kimyasal dönüşümler ve atmosferik çökme gaz ve partikül faz PAHların atmosferden süpürülmesini sağlar. Atmosferik çökme gaz ve partiküllerin kuru ve yağ olarak çökmesini tanımlar. Atmosferik çökme sonucu göl, deniz gibi sulu ortamlara oldukça önemli miktarda PAH çökelmektedir (Manoli ve arkadaşları., 2000, Poster ve Baker, 1996, McVeety ve Hites., 1988). Literatürde son yıllarda yağmur suyundaki PAH'lar ile ilgili pek çok çalışmaya ratlamak mümkündür(Golomb ve arkadaşları., 2001, Brun ve arkadaşları., 1991, Polkowska et al 2000).

Bu çalışmanın amacı, kentsel bir alan olan Ankara'da PAH'ların yağmur örneklerindeki miktarlarını belirlemek ve kaynaklarını araştırmaktır.

MATERYAL VE METOD

Örnekleme

Yağmur örnekleri tarafımızca PAH'lar için bazı değişiklikler yapılmış Andersen Yağmur örnekleyicisi ile toplanmıştır. Yağmur örnekleyicisi ODTÜ Kampüsündeki Gözlem Evinin çatısına yerleştirilmiştir. Örnekleyici her türlü insan müdahalesinden uzakta tutulmuştur. Yağmur örnekleyicisinin Şekil 1' deki resminde gösterilen sensör ile kapak yağışlı havalarda kuru çökeltmenin toplandığı bölümün üstüne doğru hareket etmekte, yağış olmadığı zamanlar (sensör kurduğunda) ise kapak yağ çökeltme bölümünün üstünü kapamaktadır. Yağmur örnekleri çelik kovanın içine yerleştirilmiş 32 cm çapındaki cam bir huniden cam şişelere transfer edilmiştir. Cam huninin altına bir süzme aleti yerleştirilerek örneklerin cam fiber filtreden (Cole Palmer, 90mm) süzülerek koyu renkli şişeye toplanması sağlanmıştır. Filtreler cam petri kaplarına transfer edilmiştir. Filtre ve yağmur örnekleri laboratuvara getirilerek analize kadar +4 derecede saklanmıştır.



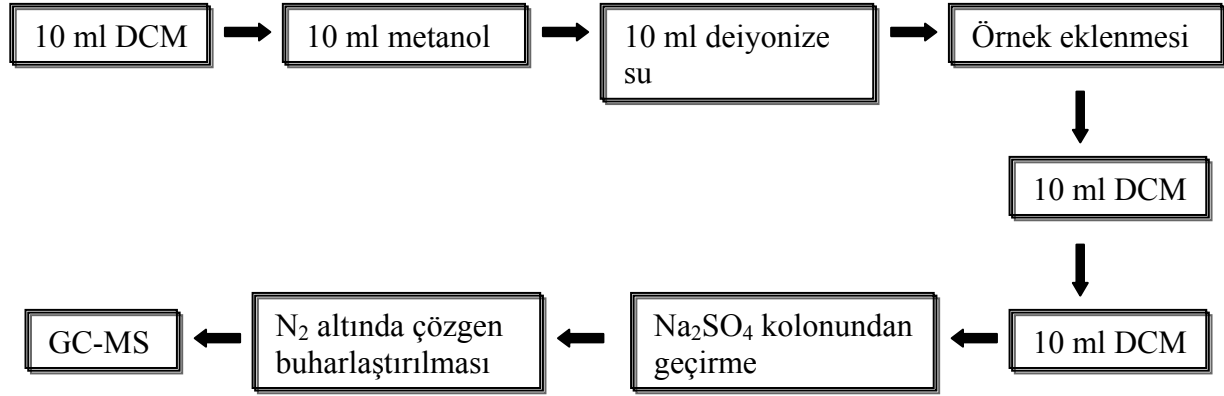
Şekil 1. Yağmur örnekleyicisi

Kimyasal maddeler ve malzeme

Örneklemede, ekstraksiyonda ve analizde kullanılan tüm cam malzemeler kullanılmadan önce yüksek saflıkta aseton ve hekzan ile çalkalanmış, ardından sıcak deterjanlı (Alconox) su ile yıkanmış, çeşme suyu ile birkaç defa durulandıktan sonra ve deiyonize su ile çalkalanmıştır. Etüvde kurutularak kullanıma kadar temiz bir bölgede muhafaza edilmiştir. Ekstraksiyonda ve analizlerde kullanılan tüm organik çözümler ultrasaflıkta olup Merck firmasından satın alınmıştır. Katı Faz Ekstraksiyonlarında kullanılan süzme sistemleri Millipore ve Sartorius firmalarından alınmıştır.

Örneklerin Ekstraksiyonu ve Analizi

Süzülmüş yağmur örneklerinin GC-MS ile analizden önce özenginleştirilmesi için Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) kullanılmıştır. Örnekler içindeki PAH'ların en yüksek oranlarda geri kazanımını sağlayabilmek için farklı ekstraksiyon prosedürleri denenmiştir. Kullanılan SPE prosedürü Şekil 2' de özetlenmiştir.



Şekil 2. SPE prosedürü

Cam Fiber Filtre örnekleri ise ultrasonik olarak ekstrakt edilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyonda kullanılmak üzere farklı çözümler denenmiş ve en iyi geri kazanımlar diklorometan ile elde edilmiştir. Örnekler 2 saat boyunca Diklorometan ile ultrasonik banyoda işlem gördükten sonra sodyum sülfat kolonundan geçirilerek sudan arındırılmış ve azot altında çözümler miktarı bir miktar daha (< 2ml) azaltıldıktan sonra 2 mililitrelik amber viallere transfer edilmiş ve hacmi yine azot altında 50 mikrolitreye indirilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon prosedürlerinin optimizasyonunda Kentsel Toz Organikleri (SRM 1649a) standart referans maddesi kullanılmıştır. Örnekler Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. GC-MS sistem parametreleri optimize edilerek PAH'ların en iyi şekilde ayrımı sağlanmıştır. Kalibrasyon için Restek ve Supelco firmalarından satın alınan sertifikalı standartlar kullanılmıştır. 5 noktalı kalibrasyon hazırlanmış ve kalibrasyonun doğruluğu hergün SRM 1597 (Kömür isinden ekstrakt edilmiş PAH karışımı) ile kontrol edilmiştir. Örneklerin kantitatif analizi için dahili standardizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla 2 tane dahili standard kullanılmıştır (pyrene d10, benzo(a) anthracene d12). Örneklerdeki PAH'ların geri kazanımlarının kontrol edilmesi için her örneğe ekstraksiyondan önce döteryumlu PAH'lar eklenmiştir. Kullanılan döteryumlu PAH standartları ; Napthalene d8, Acenaphthene d10, Phenanthrene d10, Chrysene d12, Perylene d12'dir.

Filtre örnekleri için ortalama geri kazanma yüzdeleri döteryumlu PAH standartları için sırasıyla % 41, %60, % 70, % 68, %78 iken süzülmuş yağmur örnekleri için bu değerler % 34, 65 %, 90 %, 50 %, 50 % dir.

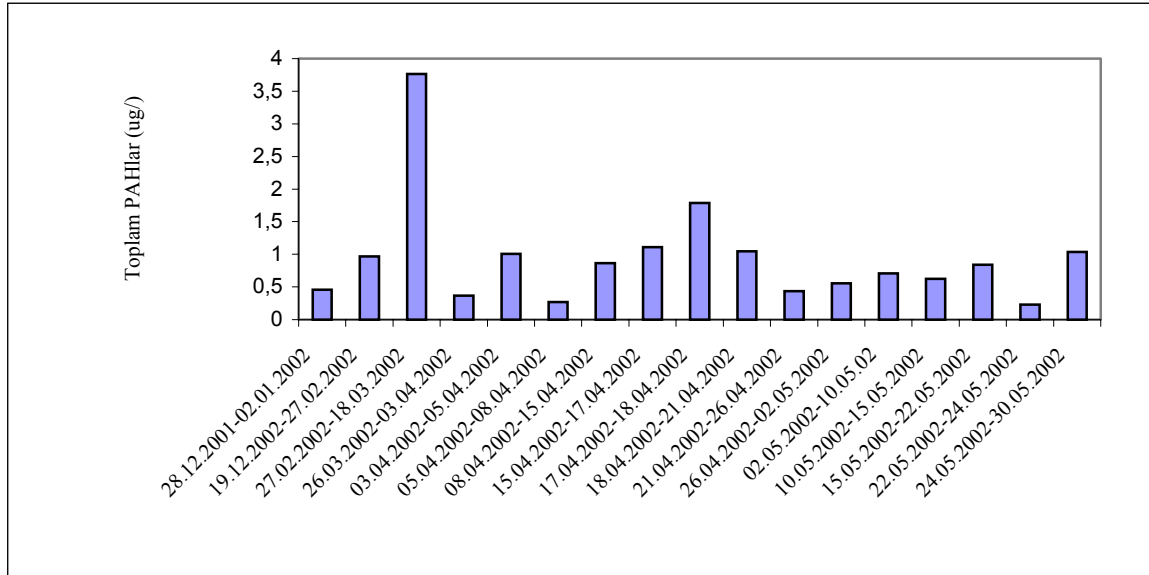
Herbir örnek için PAH geri kazanımı hesaplanarak GC-MS analizi sonucu elde edilen konsantrasyonlar bu oranda düzeltilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 15 tane PAH ölçülmüştür. Toplanan örnek miktarları genellikle 1 lt'den az olduğundan dolayı bazı PAHlar cihazın görülebilirlik sınırının altında çıkmıştır. Örneğin bazı örneklerde çok uçucu olan acenaphthene ve acenaphthylene miktarları cihaz görülebilirlik limitinin altındadır. Bu durumlarda hesaplamalarda cihazın görülebilirlik değeri kullanılmıştır.

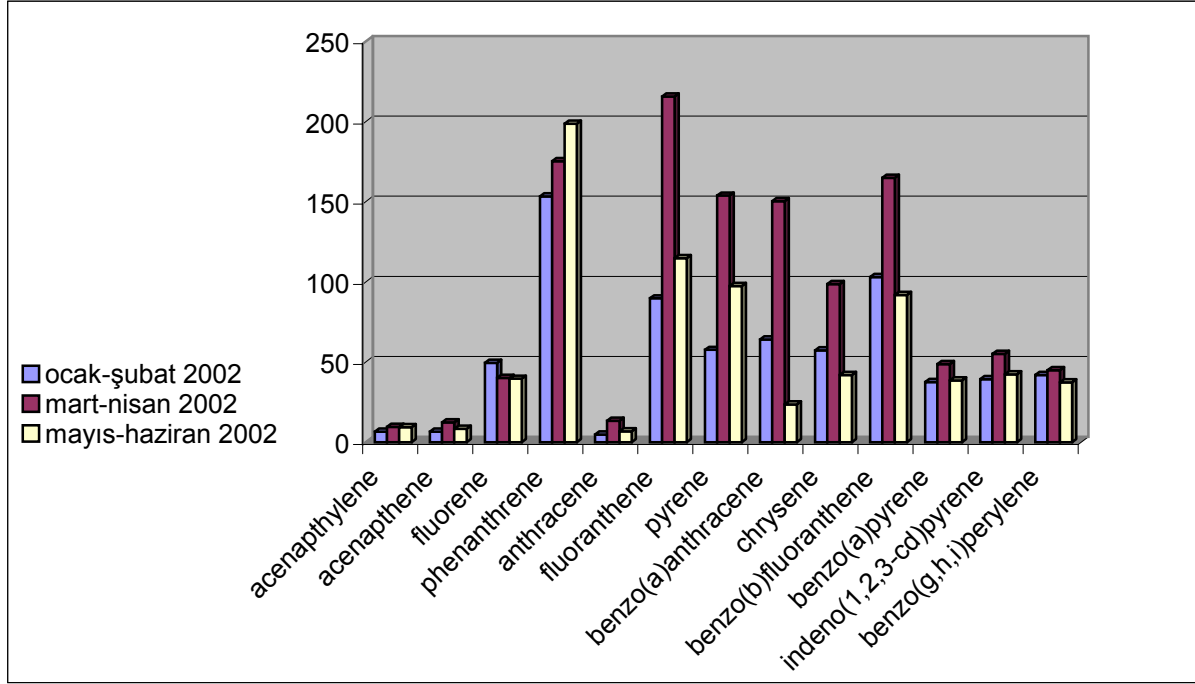
Çözünmüş ve çözünmemiş PAH konsantrasyonları toplanıp ortalamaları alındığında Phenanthrene, Fluoranthene ve Pyrene konsantrasyonlarının diğer PAH'lardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Ollivon ve arkadaşlarının (2002) Paris'te yaptıkları çalışmada da kuru ve yağ toplam çökeltme örneklerinde ana bileşenlerin fluoranthene ve pyrene olduğu görülmüştür. Bu bileşiklerin diğerlerine oranla daha fazla olmalarının sebebi kent ortamlarındaki kaynaklarının fazlalığı, sudaki çözünürlüklerinin daha fazla olması ve atmosferde daha az reaktif olmalarıdır (Motelay ve arkadaşları, 2003). PAH'ların kentsel ortamdaki kaynaklarının saptanmasında kullanılan ölçülerden biri phenanthrene konsantrasyonunun anthracene konsantrasyonuna oranıdır. Yüksek phenanthrene/anthracene değeri ortamdaki PAH'ların daha çok petrol buharlaşması ve yanma sonucu ortaya çıkan yan ürünlerden olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada da phenanthrene'nin anthracene'e oranı 21 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3' de toplam PAH konsantrasyonlarının değişimi görülmektedir. Örnekleme ocak 2002 ile mayıs 2002'yi kapsamaktadır. PAH'ların zamana karşı değişimine bakıldığında dikkate değer bir eğilim görünmemektedir. Ankara Türkiye'deki diğer illerle karşılaştırıldığında çok fazla yağış alan bir bölge değildir. Genellikle sıcaklığın 30 dereceyi geçtiği yaz aylarında hiç yağış olmamaktadır. Bu nedenle 2002 yılı için mevsimsel bir karşılaştırma yapmak mümkün olmamıştır. Bununla birlikte nisan sonlarından itibaren genel olarak PAH miktarlarında bir düşüş görülmektedir.



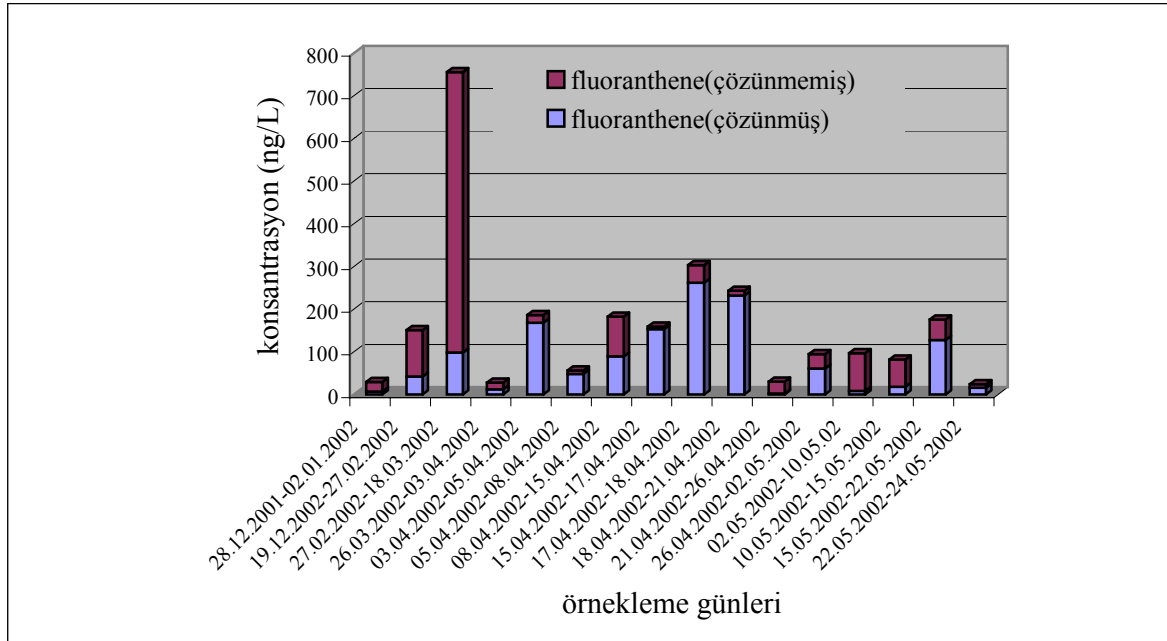
Şekil 3. Toplam PAH konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Örnekler aylara göre gruplanıp ortalamaları alındığında (Şekil 4) ise tüm aylarda phenanthrene konsantrasyonunun maksimuma ulaştığı görülmektedir. Diğer yandan phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene ve benzo(b)fluoranthene mart nisan aylarında daha yüksek miktarlarda saptanmıştır.



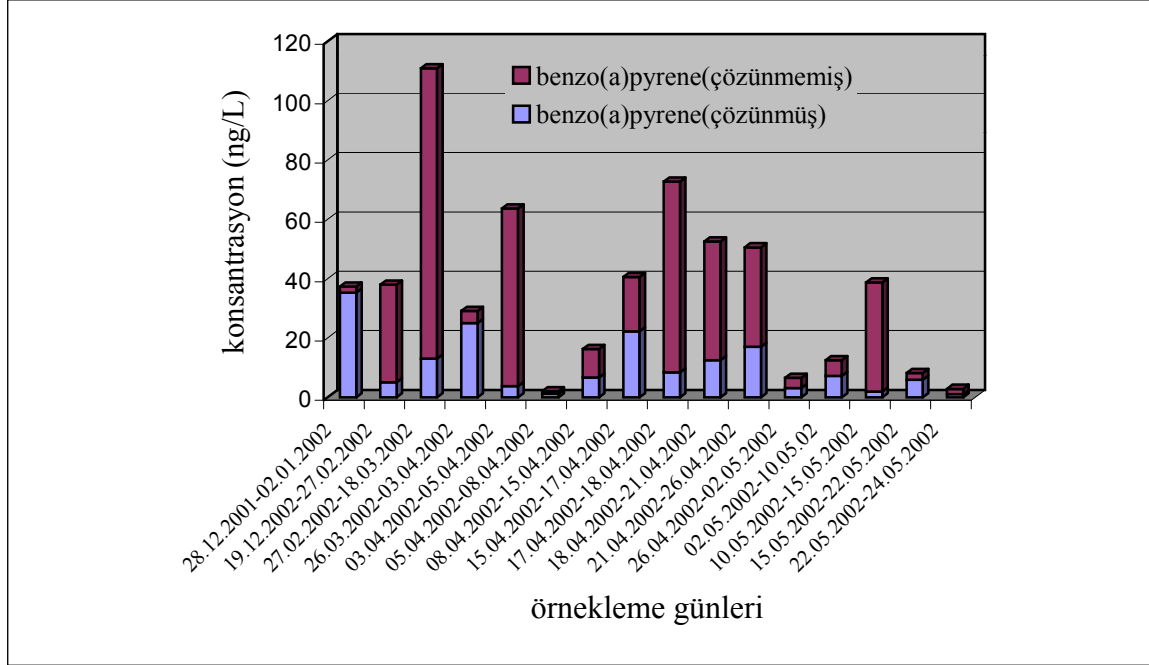
Şekil 4. Aylara göre gruplanmış PAH konsantrasyonları

Toplanan örnekler yerinde süzölmüş ve filtre örnekleri ile süzölmüş yağmur suyu örnekleri ayrı ayrı analiz edilerek PAH'ların partikül ve su dağılımları araştırılmıştır. Genel olarak bakıldığında molekül kütlesi hafif PAH bileşiklerinin sudaki çözünürlükleri daha fazla olduğundan su fazındaki miktarları partikül fazdan daha fazla görölmüştür. Şekil 5'de de göröldüğü gibi molekül kütlesi 202 olan fluoranthene daha çok su fazında bulunmaktadır.



Şekil 5. Fluoranthene'in su ve partikül fazdaki dağılımı.

Molekül kütlesi 252 olan benzo(a)pyren'e (Şekil 6) bakıldığında ise partikül fazdaki miktarların su fazından daha fazla olduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 6. Benzo(a)pyrene'in su ve partikül fazdaki dağılımı.

Literatürde yağmur suyunda ki PAH'lar ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Tablo 1' de bazı ülkelerde yapılan çalışmalarda ölçülen PAH konsantrasyonları görülmektedir. Yağmur suyundaki PAHların örnekleme ve analizinde standart metodlar olmadığından direk karşılaştırma yapmak pek olası değildir. Ayrıca bazı çalışmalarda toplam çökeltme ölçülürken bazılarında kuru ve yaş çökeltme ayrı ayrı ölçülmüştür. Bu çalışmada elde edilen veriler Yunanistan'da yapılan çalışmanın verilerinden yüksek olmakla birlikte Almanya verileriyle benzerlik göstermektedir.

Tablo 1. Literatür karşılaştırması (Konsantrasyonlar ng/L olarak verilmiştir).

| PAH | Ligoeki ve arkadaşları., 1985 (Portekiz) | Levsen ve arkadaşları., 1991 (Almanya) | Manoli ve arkadaşları 2000 (Yunanistan) | Bu çalışma |
|------------------------|--|--|---|------------|
| Naphthalene | | | 317 | 4026 |
| Acenaphthylene | | | | 8.5 |
| Acenaphthene | | | | 9 |
| Fluorene | | | | 43 |
| Anthracene | 5.1 | | 6.4 | 8.3 |
| Phenathrene | | | 74.7 | 175 |
| Fluoranthene | 48 | 149 | 18.4 | 140 |
| Pyrene | 39 | 84 | 12.42 | 103 |
| Benzo(a)anthracene | 3.3 | 20 | 4.4 | 79 |
| Chrysene | 7.9 | 49 | 8.9 | 65 |
| Benzo(b)fluoranthene | 1.6 | 25 | | |
| Benzo(k)fluoranthene | | | | |
| Perylene | | | | |
| Benzo(a)pyrene | | 29 | | 41 |
| Benzo(g,h,i)perylene | | 33 | 5.07 | 41 |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | | 33 | 4.04 | 45 |
| Dibenz(a,h)anthracene | | 4 | | |

KAYNAKLAR

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M. E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior, *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 279-300, 1991.

Brun G.L., Howell G.D., O'Neill H.J. Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada, *Environ. Sci. Technol*, 25, 1249-1261, 1991.

Golomb D., Barry E., Fisher G., Varanusupakul P., Koleda M., Rooney T. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters, *Atmospheric Environment*, 35, 6245-6258, 2001.

Kaupp H., McLachlan M.S. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmospheric Environment*, 33, 85-95, 1999.

Levsen, K., Behnert, S., Winkeler, H.D. Organic compounds in precipitation, *Fresenius J.Anal. Chem.*,340, 665-671 1991.

Ligoeki, M.P, Leuenberger, C., Pankow, J.B. Trace organic compounds in rain-II. Gas scavenging of neutral organic compounds, *Atmospheric Environment*, 19,1069-1617, 1985.

Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece, *Chemosphere*,41, 1845-1855, 2000.

McVetty B.D., Hites R.A. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach, *Atmospheric Environment*, 22, 511-536, 1988.

Motelay-Massei A., Ollivon D., Garban B., Chevreuril M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters, *Atmospheric Environment*, 37,135-3146,2003.

Odabaşı M. The Measurement of PAH Dry Deposition and Air-Water Exchange with Water Surface Sampler. Ph.D Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate College of the Illinois Institute Technology, USA, 1998

Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France, *Atmospheric Environment*, 36 2891-2900, 2002.

Papageorgopoulou, A., Manoli, E., Touloumi, E., Samara C., 'Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants, *Chemosphere* 39, 2183-2199, 1999.

Polkowska Z., Kot A., Wiergowski M., Wolska L., Wolowska K., Namièsnik J. Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdańsk, Poland, *Atmospheric Environment*, 34, 1233-1245, 2000.

Poster D.L., Baker J.E. Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 2. Scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons by rain, *Environmental Science and Technology*, 30, 349-354,2000.

Poster D.L., Baker J.E. Influence of submicron particles on hydrophobic organic contaminants in precipitation. 2. Scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons by rain, *Environmental Science and Technology*, 30, 349-354, 1996.