

ŞEHİR ATMOSFERİNDEKİ ÇOK HALKALI AROMATİK BİLEŞİKLERİN KURU ÇÖKELME AKILARININ VE KİRLİLİK DAĞILIMININ KAR YÜZEYİ KULLANILARAK BELİRLENMESİ

Eftade O.GAGA ^{1(*)}, Gürdal TUNCEL ², Semra G. TUNCEL ¹

¹ ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 06531, Ankara

² ODTÜ Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara

ÖZET

Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH'lar) insansal ve doğal aktiviteler ile ortama atılan kirleticilerdir. Sahip oldukları kanserojenik ve mutajenik etkilerden dolayı Amerika Çevre Koruma Ajansı'nın (USEPA) öncelikli kirleticiler listesindedir.

Ankara şehir atmosferinde PAH'ların kuru çökeltme akıları hiç dokunulmamış kar yüzeyi alıcı ortam olarak kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla Ankara şehri gridlere bölünmüş ve yoğun kar yağışından hemen sonra belirlenen referans noktalardan kar örnekleri toplanmıştır. Yağışsız geçen 15 günden sonra bu kez tüm gridlerden örnekleme yapılmıştır. Toplanan kar örnekleri daha önce optimize edilmiş özenleştirme metodları kullanılarak Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. 15 günlük bir zaman periyodunda PAH'ların kar yüzeyinde ne ölçüde toplandıkları belirlenmiş ve kuru çökeltme akıları hesaplanmıştır. Elde edilen veriler MapInfo programı kullanılarak harita üzerine yerleştirilmiş ve 16 PAH için kirlilik haritaları oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar PAHların yanma kaynaklı kirliliği tesbiti için çok iyi iz bileşikleri olduğunu göstermiştir. Örneğin, düşük kalitede katı yakıt kullanılan bölgelerde PAH miktarlarının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ölçülen 16 PAH içinde Phenanthrene en yüksek miktarda (6.1 ng/L), acenaphylene ise en düşük miktarlarda (0.0017 ng/L) görülmüştür.

Anahtar sözcükler: PAH, kuru çökeltme, GC-MS

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are the pollutants emitted from both natural and anthropogenic sources. United States Environmental Protection Agency (USEPA) has been identified PAHs as priority pollutants in their list because of their carcinogenic and mutagenic properties.

Dry deposition fluxes of PAHs has been calculated by using fresh snow as a surrogate surface. The city has been divided into 2 × 2 km grids and just after the major snow fall surface snow samples has been collected from 6 reference points which are homogenously distributed. After 15 days samples has been collected from each grid. It is important to note that during the 15 days period there were not any wet deposition occurred. Collected samples has been preconcentrated by optimized Solid Phase Extraction and analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The collected PAHs in the form of dry

* odaman@metu.edu.tr

deposition over the snow surface during 15 days has been calculated and dry deposition fluxes has been determined. Pollution maps of PAHs have been created by using MapInfo program. It has been shown that PAHs are good tracers for combustion activities resulted from residential heating (coal burning). High concentrations of PAHs have been observed in some parts of the city where low quality coal was used for heating during the winter period. Among the 16 PAHs, Phenanthrene has the highest average concentration (6.1 ng/L) whereas acenaphthylene has the lowest (0.0017 ng/L).

Keywords: PAHs, dry deposition, GC-MS.

GİRİŞ

Her türlü organik maddenin tamamlanmamış yanması sonucu oluşan Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH'lar) orman yangınları ya da volkanik patlamalar gibi doğal aktiviteler sonucu oluşabildiği gibi, insan kaynaklı yanma aktiviteleri sonucu da ortama atılmaktadırlar. Kar yüzeyi kirleticiler için iyi bir toplayıcı yüzeydir. Kar örneklerinin toplanması diğer çevresel örneklerle karşılaştırıldığında nisbeten daha kolaydır ve çökeltme periyodu daha kesindir. Kar örnekleme bu nedenle küçük alanlardaki nokta kaynaklardan çıkan kirleticilerin belirlenmesinde kullanılan bir metottur (Hautula, 1995).

Kuru çökeltme yöresel kirliliğin izlenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Çökelen partiküller uzun mesafe taşınamayacak kadar büyük olduklarından ancak yöresel kaynaklıdırlar. Literatüre bakıldığında kar konusunda yapılan çalışmaların diğer çevresel örneklerle (yağmur, sediman, kuru çökeltme) yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında daha sınırlı olduğu görülmektedir. Özellikle organik kirleticilerin atmosferden kar ile süpürülmesine ilişkin çok az sayıda araştırma mevcuttur (Carrera ve arkadaşları, 2001, Franz ve Eisenreich, 1998, Czuczwa ve arkadaşları, 1988). Buna rağmen kar, çevresel çalışmalar için oldukça ilginç bir matristir. Örneğin yapılan kısıtlı sayıda çalışmalar sonucunda çok Halkalı Aromatik Bileşiklerin (PAH'lar) atmosferden süpürülmesinde karın yağmurdan daha etkin olduğu ortaya çıkmıştır. Kar kristallerinin gözenekli yapısı sayesinde kirleticiler yağmura kıyasla daha iyi bir şekilde atmosferden süpürülmektedir. Ayrıca buz kristallerinin geniş yüzey alanı ve kristalin yapısı kirleticilerin atmosferden süpürülmesini hızlandırmaktadır (Carrera ve arkadaşları, 2001, Franz ve Eisenreich, 1998).

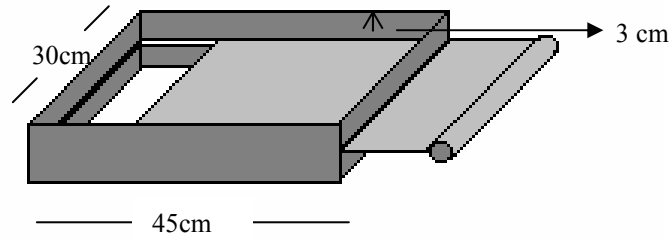
Bu çalışmanın amacı kar yüzeyinin PAH'ların kuru çökeltmesi için uygun bir alıcı ortam olup olmadığının araştırılması, PAH'lar için kuru çökeltme akıllarının belirlenmesi ve kentsel bir ortamı temsil eden Ankara'da PAH kirlilik haritalarının oluşturulmasıdır.

MATERYAL VE METOD

Örnekleme

Ankara şehri İstanbul-Eskişehir çevre yolunun sınırladığı alan içinde 2 × 2 km'lik gridlere bölünmüştür. Yüzey kar örnekleri 5 litrelik cam kavanozlar içine, tarafımızca tasarlanmış çelikten yapılmış bir aletle toplanmıştır. Örnekler ana yollardan en az 100 m uzaktan toplanmıştır. Kar örneklemesinde kullanılan alet Şekil 1'de gösterilmiştir. Örneklemede kullanılan şişeler sahaya götürülmeden önce hekzan ve acetone ile çalkalandıktan sonra sıcak deterjenli su ile yıkanmış musluk suyu ve deiyonize su ile

çalkalanmıştır. Karın örnekleme aletinden şişelere transferinde kullanılan alüminyum kürekler de aynı işleme tabi tutulmuştur. Böylece akı hesaplamaları için kullanılan alan keskinleştirilmiş ve her noktadan aynı şekilde ve aynı miktarda örnek toplanmıştır. Ankara'daki yoğun bir kar yağışından hemen sonra belirlenen bölge içerisinde homojen olarak dağılmış 6 noktadan yeni yağmış kar örnekleri toplanmıştır. Yağışsız geçen 15 günün sonunda toplam 51 gridden tekrar kar örnekleri alınmıştır. Bu sayede 15 gün içinde gerçekleşen kuru çökeltme kar yüzeyinde birikmiştir. Toplanan kar örnekleri laboratuvara getirilerek soğuk ortamda analize kadar saklanmıştır.



Şekil 1. Kar örneklemesinde kullanılan aygıt

Örneklerin Katı Faz Ekstraksiyonu ile Önzenginleştirilmesi ve Analizi

Toplanan örnekler Hewlett Packard 6890 Gaz Kromatografisi- 5973 Kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Tesbit edilen PAHlar; Naphthalene (Nap), Acenaphtylene (Acy), Fluorene (Flu), Anthracene (Ant), Phenanthrene (Phe), Fluoranthene(Flr), Pyrene(Pyr), Benzo(a)anthracene(BaA), Chysene(Chr), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(a) pyrene (BaP), Perylene (Per), Dibenz(a,h) anthracene (DahA), Indeno (1,2,3-cd) pyrene (Ind), Benzo(g,h,I)perylene (BgP) dir. Kar örneklerindeki PAH konsantrasyonları (ng/L) çok düşük olduğundan örneklerin, analizden önce önzenginleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla Katı Faz Ekstraksiyon kullanılmıştır (SPE). Katı Faz Ekstraksiyon son yıllarda çevre örneklerinin önzenginleştirilmesinde sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Ekstraksiyonda kullanılan toksik organik çözücü miktarı sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında oldukça azdır (15-30 ml) (Marcè ve Borrull., 2000, Fritz ve Masso., 2001). Ortaya çıkan atık toksik çözücü miktarının az olması nedeniyle de çevresel analizlerde tercih edilen bir metod haline gelmiştir. Katı Faz ekstraksiyonu için Envi 18 (C-18) ekstraksiyon diskleri kullanılmıştır. Diskler üzerinde adsorp olan PAHlar sikloheksan ve diklorometan ile yıkanarak organik faza alınmış ve sodyum sülfat kolonundan geçirilerek sudan arındırılmıştır. Elde edilen organik çözeltinin hacmi azot altında 50 µl ye indirilmiştir. Örneklerdeki PAH'ların ne oranda geri kazanıldığının bilinmesi için örneklere ekstraksiyonundan önce döteryumlu bileşikler eklenmiştir. Örneklerdeki PAH miktarları, geri kazanım yüzdeleri göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Sahaya götürülen ve örnek alıyormuş gibi işlem gören boş şişelerin içine deiyonize su konulup SPE ile ekstrakt edilerek saha kör örnekleri elde edilmiştir. Kör örneklerde görülebilir miktarda (cihazın görme sınırının üstünde) PAH olmadığından örneklerden kör değer çıkarması yapılmamıştır. Örneklerin analizinden önce GC-MS parametreleri optimize edilmiştir. GC-MS parametreleri Tablo 1 de gösterilmektedir.

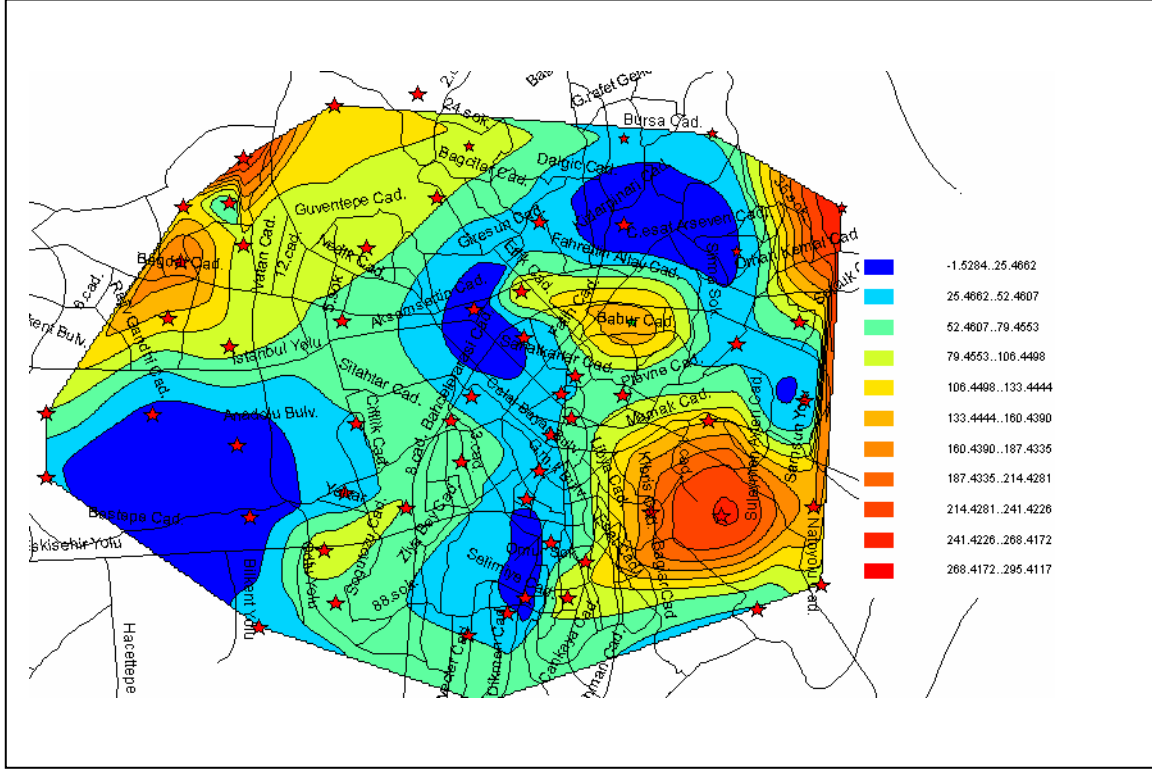
Tablo 1. PAH analizinde kullanılan GC-MS parametreleri

Kolon	HP 5MS (5% phenyl methyl siloxane, 30 m×0.25 mm ID× 0.25 µm film kalınlığı)
Kolon sıcaklığı	Sıcaklık programlandı (70 °C' de 4 dak., 70 °C/dak. ile 300°C de 10 dak.)
Enjektör	250 °C
İyon kaynağı	250 °C
Enjeksiyon metodu	Splitless
Taşıyıcı gaz	He
İyonlaştırma metodu	EI

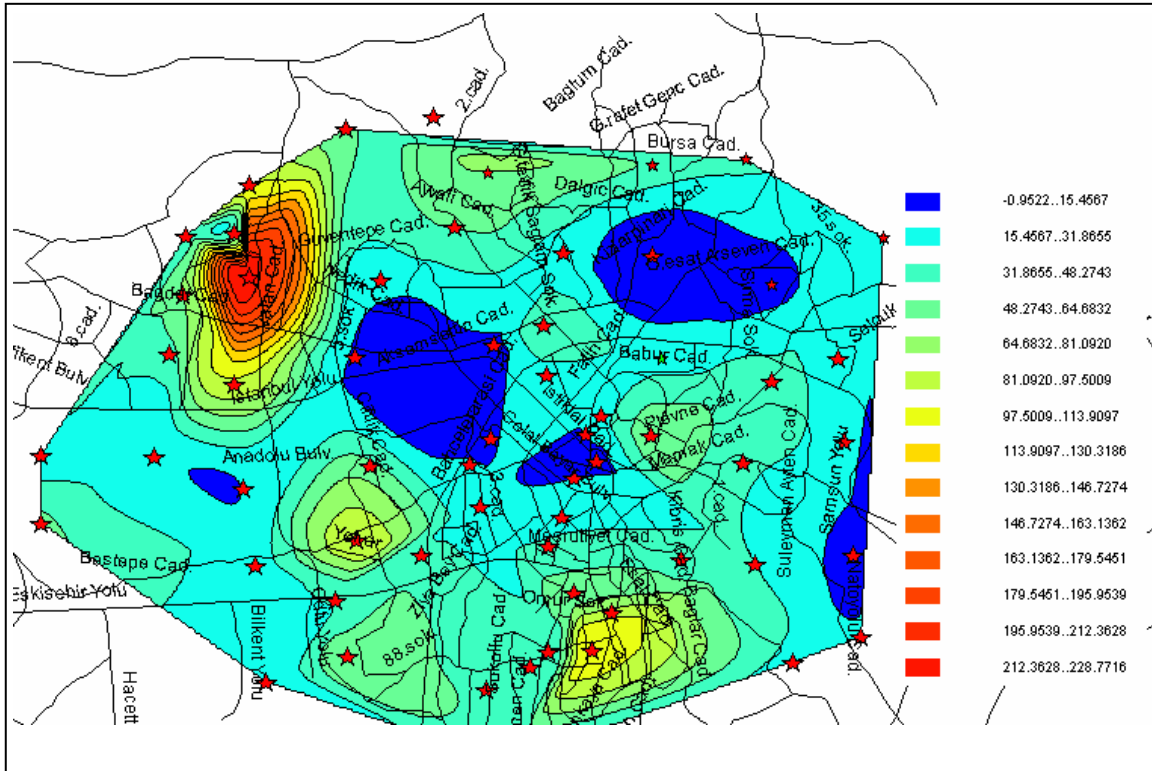
GC-MS kalibrasyonu 15 PAH içeren standard (Restek Şirketi) çözeltisinin seyreltilmesiyle oluşturulan standartlar ile yapılmıştır. 5 standarttan oluşan kalibrasyon grafiği kullanılarak örnekler içindeki PAH miktarları bulunmuştur. Herbir PAH için oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin regresyon katsayıları (r^2) 0,999 ve daha üstüdür. Örnekler Seçilmiş İyon Modunda (SIM) analiz edilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Analiz sonucu elde edilen veriler MapInfo programı kullanarak harita üzerine yerleştirilmiştir. Bu şekilde Ankara için kuru çökme sonucu oluşan kirlilik haritaları oluşturulmuştur. Ankara tipik bir kent atmosferini temsil etmektedir. Bölgede Ostim'deki küçük sanayi dışında önemli bir sanayi bulunmamaktadır. Dolayısıyla kışın ısınma amacıyla kullanılan yakıt tüketimi dışında PAH'lar için önemli bir başka kaynak göze çarpmamaktadır. Ankara'da kışın ısınma amacıyla belirli semtlerde doğal gaz kullanılmaktadır. Fakat bilindiği gibi gecekondulaşma Ankara için önemli problemlerden birisidir. İstanbul dışındaki illerle karşılaştırıldığında Ankara'da ciddi bir gecekondulaşma göze çarpmaktadır. Bu çalışma kapsamında merkezi ve gecekondulu semtlerini içine alan bir örnekleme yapılmıştır. Şekil 2 ve Şekil 3'te pyrene ve benzo(a)pyrene için kirlilik haritaları görünmektedir. Her iki haritada da (kırmızı renge boyanmış) belirli sıcak bölgeler dikkate çarpmaktadır. Bu bölgelerde çoğunlukla ısınma amacıyla kömür kullanılmaktadır ve gecekondulaşma özellikle Mamak bölgesinde oldukça yaygındır. Doğalgazın yağın olarak kullanıldığı bölgeler ise genellikle daha az kirli olarak görünmektedir.



Şekil 2. Pyrene kirlilik haritası



Şekil 3. Benzo(a)pyrene kirlilik haritası

Elde edilen PAH verileri örnekleme alanı ve zaman periyodu kullanılarak herbir PAH için tüm noktaların ortalaması alınarak kuru çökelme PAH akı hesabı yapılmıştır. Tablo 2' de farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda hesaplanan PAH akıları ile bu çalışmada hesaplanan PAH akıları görülmektedir. Bu çalışmanın verileri tüm örneklerin ortalamasıdır. Tabloya bakıldığında özellikle naphthalene için hesaplanan PAH akısının diğer çalışmalardaki değerlerden dikkate değer şekilde fazla olduğu göze çarpmaktadır. Phenanthrene, anthracene ve chrysene akılarında diğer değerlerden bir miktar yüksektir. Tüm çalışmalarda phenanthrene akısı anthracenden 10 kat daha fazladır. Bu oran PAHların insan kaynaklı yanma aktiviteleri sonucu ortaya çıktığını gösteren iyi bir indikatördür. Karşılaştırma yapılırken bu çalışmada hesaplanan akı değerlerinin örneklerin ortalaması alınarak yapıldığı göz önünde bulundurulmalıdır. Detaylı karşılaştırma Ankara'daki farklı bölgeler bazında yapılmalıdır.

Tablo 2. Literatür PAH akı karşılaştırması.(ng/m²/yıl)

PAH	Golomb ve arkadaşları, Nahant	Halsall ve arkadaşları, Manchester	Bae ve arkadaşları, Korea	Franz ve arkadaşları, USA	Bu çalışma
Napthalene	2.2E+04				3.9E+07
Acenaphtylene	3.3E+03				1.4E+05
Acenephtene	3.4E+03	6.9E+04			1.4E+05
Fluorene	5E+03	9.2E+04			1.5E+04
Phenanthrene	7.8E+04	3.1E+05			3.0E+07
Anthracene	7.9E+03	2.4E+04			1.4E+06
Fluoranthene	1.05E+05				2.2E+04
Pyrene	7.8E+04	2.3E+05			1.4E+04
Benzo(a)anthracene	2.6E+04	7.4E+04			1.3E+04
Chrysene	4.3E+04	1.2E+05			1.3E+06
Benzo(b)fluoranthene	3.8E+04	9.7E+04			1.4E+04
Benzo(a)pyrene	2.6E+04	1.1E+05			0.7E+04
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	2.8E+04				0.9E+04
Dibenzo(a,h)anthracene	5.3E+03				0.3E+04
Benzo(g,h,I)perylene	2.5E+04	9.9E+04			0.7E+04
Toplam 16 PAH			43.8E+05	65.7E+05	2.3E+04*

* Toplam PAH akı hesabına napthalene dahil edilmemiştir.

KAYNAKLAR

Bae S.Y., Yi S.M., Kim Y.P. Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 5491-5500, 2002.

Carrera G., Fernandez P., Vilanova R.M., Grimalt J.O. Persistent organic micropollutants in snow from European high mountain areas, *Atmospheric Environment*, 35, 245-254, 2001.

Czuczwa J., Leuenberger C., Giger W. Seasonal and temporal changes of organic compounds in rain and snow, *Atmospheric Environment*, 22, 907-916, 1988.

Franz T.P., Eisenreich S.J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota, *Environmental Science and Technology*, 32, 3716-3722, 1998.

Fritz J.S and Masso J.J. Miniaturized solid-phase extraction with resin disks, *Journal of Chromatography A*, 909, 79-85, 2001.

Golomb D., Ryan D., Underhill J., Wades T., Zemba J. Atmospheric deposition of toxics on to Massachusetts Bay: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 31, 1361-1368, 1997.

Halsall C.J., Coleman P.J., Jones K.C. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons in two UK cities, *Chemosphere*, 35, 1919-1931, 1997.

Hautala E.L., Rekila R., Tarhanen J., Ruuskanen. Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses, *Journal of Environmental Pollution*, 87, 45-49, 1995.

Marcè R.M and F. Borrull. Solid Phase extraction of polycyclic aromatic compounds, *Journal of Chromatography A*, 885, 273-290, 2000.