

KENTSEL BÖLGE ATMOSFERİNDE POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN YAĞMURSUYU KONSANTRASYONU VE ISLAK ÇÖKELME AKILARININ BELİRLENMESİ: BURSA İLİ ÖRNEĞİ

Aşkın BİRGÜL^{1(*)}, Perihan Binnur KURT KARAKUŞ¹, Yücel TAŞDEMİR²

¹Bursa Teknik Üniversitesi Doğa Bilimleri Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yıldırım/Bursa

²Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 16059 Nilüfer/Bursa

ÖZET

Poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri ve ıslak çökeltme akılarının belirlenmesi amacıyla dış ortam hava örnekleri Haziran 2008 ile Haziran 2009 tarihleri arasında Bursa İli'nde yer alan dört farklı örnekleme bölgesinden (Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK), Yavuzselim (YS), Mudanya, TÜBİTAK BUTAL (TB)) toplanmıştır. Yağmursuyu örneklerinin toplanmasında modifiye edilmiş ıslak kuru çökeltme örnekleme cihazı (İKÇÖ) kullanılmıştır. Toplanan örneklerde 12 adet poliaromatik hidrokarbon (PAH) türü analiz edilmiştir. 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.

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.

PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama toplam ıslak çökeltme akı değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 5700 ± 5990 , 41360 ± 34575 , 22439 ± 19598 , 44469 ± 54412 ng/m²-gün'dür.

PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları hesaplanmıştır. UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için hesaplanan ortalama toplam yıkanma oranları sırasıyla $1,26 \cdot 10^6\pm 1,31 \cdot 10^6$, $1,07 \cdot 10^6\pm 1,06 \cdot 10^6$, $9,71 \cdot 10^5\pm 1,28 \cdot 10^6$, $7,55 \cdot 10^5\pm 5,46 \cdot 10^5$ olarak tespit edilmiştir. Partikül faz yıkanma oranları sırasıyla $6,88 \cdot 10^6\pm 9,78 \cdot 10^6$, $9,49 \cdot 10^5\pm 1,10 \cdot 10^6$, $8,52 \cdot 10^6\pm 1,09 \cdot 10^6$, $3,29 \cdot 10^5\pm 3,45 \cdot 10^5$ iken, çözünmüş faz yıkanma oranları $8,88 \cdot 10^8\pm 1,06 \cdot 10^6$, $4,05 \cdot 10^5\pm 4,47 \cdot 10^5$, $8,97 \cdot 10^5\pm 1,13 \cdot 10^6$, $5,22 \cdot 10^5\pm 4,30 \cdot 10^5$ olarak hesaplanmıştır.

Örnekleme bölgesinin karakteristiği, yersel kaynaklar ve meteorolojik faktörler gibi değişik etkenlerin elde edilen sonuçlara etki ettiği düşünülmektedir.

(*) askin.birgul@btu.edu.tr

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Poliaromatik hidrokarbonlar, yağmursuyu konsantrasyonu, ıslak çökeltme akışı, kentsel

ABSTRACT

Semi-volatile organic compounds (SVOCs) cause large-scale and long-term environmental contamination. Ambient air and wet deposition samples of PAHs were collected at four different sampling sites during one year sampling campaign in Bursa, Turkey. Modified wet and dry deposition sampler (WDDS) were used for the deposition sample collection. PAH concentration values were determined 28 ± 49 , 184 ± 276 , 131 ± 131 ve 73 ± 108 ng/m³ for UUC, YS, TB and Mudanya, respectively. PAH concentrations in rainwater were determined 552 ± 600 , 1347 ± 1308 , 859 ± 629 ve 693 ± 733 ng/L for UUC, YS, TB and Mudanya sampling site, respectively. Wet deposition fluxes PAHs were determined 5700 ± 5990 , 41360 ± 34575 , 22439 ± 19598 , 44469 ± 54412 ng/m²-day for UUC, YS, TB and Mudanya, respectively. Washout ratios of PAH compounds were calculated by using the rainwater concentration and atmospheric concentration data. Average washout ratios of Σ_{12} PAH compounds were determined for particle $6,88 \cdot 10^6\pm 9,78 \cdot 10^6$, $9,49 \cdot 10^5\pm 1,10 \cdot 10^6$, $8,52 \cdot 10^6\pm 1,09 \cdot 10^6$, $3,29 \cdot 10^5\pm 3,45 \cdot 10^5$ and dissolved phase $8,88 \cdot 10^8\pm 1,06 \cdot 10^6$, $4,05 \cdot 10^5\pm 4,47 \cdot 10^5$, $8,97 \cdot 10^5\pm 1,13 \cdot 10^6$, $5,22 \cdot 10^5\pm 4,30 \cdot 10^5$ for UUC, YS, TB and Mudanya, respectively. Obtained results can be function meteorological parameters, particle-size distributions and size distribution of the raindrops as well as local sources of PAHs.

KEYWORDS

Poliaromatic hydrocarbons, rainwater concentration, wet deposition flux, urban

1. GİRİŞ

PAH'lar yarı uçucu organik bileşikler (YUOB'lar) olup 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.

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).

Atmosferik çökeltme PAH'ların uzak bölgelere ulaşım o bölgelerin kirlenmelerine sebep olan en önemli kaynaklardan birisidir. Molekül ağırlığı fazla olan partikül fazdaki bileşikler veya partiküllere tutunmuş bileşikler kuru çökeltme ile atmosferden kolayca giderilirken, düşük moleküler ağırlıklı bileşikler veya gaz fazdaki bileşikler ancak ıslak çökeltme (yağmur, kar ve sis) veya hava su arakesitindeki geçişle yeryüzüne ulaşmaktadırlar (Odabaşı ve ark. 1999).

Islak çökeltme PAH'ların yağmur damlaları yada kar tanelerinin yüzeyine tutunarak çökeltmesi 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 çökeltme ile binlerce kilometre uzaktaki bölgeleri bile kirlitebilmektedirler. Kentsel/endüstriyel bölgelerde kuru çökeltme daha baskın karakterde iken, daha uzak bölgelerde ıslak çökeltme baskın karakterdedir (Golomb ve ark. 1997).

YUOB'ların ıslak çökeltme prosesi, gaz faz yıkanma oranı ve partikül faz yıkanma oranının bir fraksiyonu olup, toplam yıkanma oranı olarak ifade edilmekte ve denklem 1'deki gibi formülize edilmektedir:

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

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'de açıklanmaktadır.

$$W_P = \frac{C_{R,P}}{C_{A,P}} \quad (2)$$

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 3'te gösterilmektedir.

$$W_G = \frac{C_{R,D}}{C_{A,G}} \quad (3)$$

Bu denklemde; $C_{R,D}$: Yarı uçucu organik bileşiklerin yağmur içindeki çözünmüş 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).

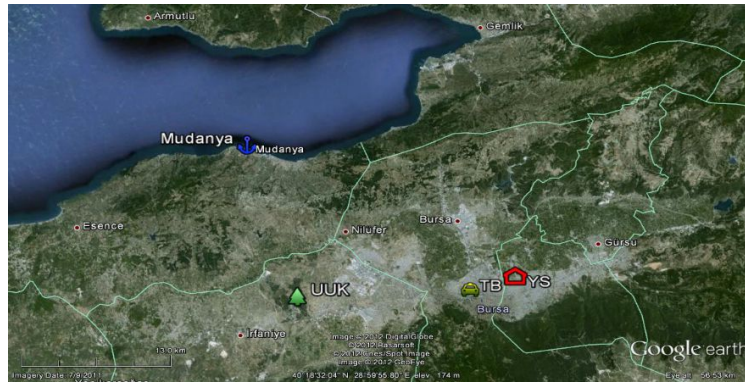
Bursa 2,5 milyon nüfusu ile Türkiye'nin 4. Büyük şehri konumundadır. Bursa otomotiv endüstrisinin yanı sıra, tekstil ve gıda endüstrileri gibi birçok endüstrinin merkezi konumundadır. Bursa verimli toprakları ve tarımsal faaliyetleri ile bilinmekte olup son yıllarda artan endüstrileşme ile bu faaliyetlerde azalma gözlemlenmektedir. PAH'lar dünyada birçok çevresel ortamda örneklenmekte olup bu kirleticilerin yağmur suyundaki konsantrasyonlarının tespitine yönelik ülkemizde yapılan çalışmalar oldukça azdır.

Bu çalışmanın amacı PAH'ların kentsel bölge atmosferinde dört farklı örnekleme bölgesinde ıslak çökme akıllarını tespit etmek ve yağmur ile birlikte yıkanma oranlarını belirlemektir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnekleme programı ve örnekleme bölgeleri

Poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri ve ıslak çökme akıllarının belirlenmesi amacıyla dış ortam hava örnekleri Haziran 2008 ile Haziran 2009 tarihleri arasında Bursa İli'nde yer alan dört farklı örnekleme bölgesinden (Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK), Yavuzselim (YS), Mudanya, TÜBİTAK BUTAL (TB)) toplanmıştır. Yağmursuyu örneklerinin toplanmasında modifiye edilmiş ıslak kuru çökme örnekleycisi (İKÇÖ) kullanılmıştır. İKÇÖ örnekleri 15 günde bir toplanmıştır. Atmosferik örneklerin toplandığı örnekleme noktaları şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Atmosferik örneklerin toplandığı örnekleme noktaları

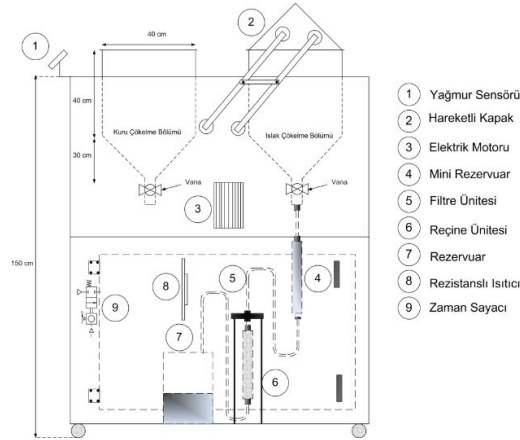
2.2. Islak kuru çökeltme örnekleyicisi (İKÇÖ)

Literatürde ıslak çökeltme örneklerinin toplaması amacıyla kullanılan farklı tiplerde çökeltme örnekleyicileri bulunmaktadır (Cindoruk ve ark. 2008). Islak çökeltme örnekleyicilerini genel olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Birinci gruptaki örnekleyiciler 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 çökeltme örnekleyicileri ise yağmur sensörüne sahip olup yağışın başlaması ile otomatik olarak örnekleyicinin kapağını açmaktadır (Simcik ve ark. 2000, Park ve ark. 2001, Van Ry ve ark. 2001, Blanchard ve ark. 2006, Sun ve ark. 2006). Bu örnekleyiciler ile sadece ıslak çökeltme akıları ölçülebilmekte olup kuru çökeltme akılarının tespiti için diğer örnekleyicilerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

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

İKÇÖ 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 çökeltme bölümünün üzerini kapatarak içeriye yağmur suyunun girişini engellemektedir. Dolayısı ile yağışın olduğu süre boyunca İKÇÖ ile ıslak çökeltme örnekleri toplanmaktadır. Yağışın sona ermesi ile hareketli kapak kuru çökeltme bölümünün üzerini açıp ıslak çökeltme bölümünün üzerini kapatmaktadır.

İKÇÖ'nin ıslak ve kuru çökeltme 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 çökeltme 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. İKÇÖ üzerinde yer alan ısıtıcı rezistans, soğuk kış aylarında toplanan örneklerin donmasını engellemektedir. Örnekleme üzerinde yer alan zaman sayaçları vasıtası ile yağışın olduğu ve yağışın olmadığı süreler net bir şekilde tespit edilebilmektedir. İKÇÖ şematik olarak Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Islak Kuru Çökeltme Örnekleyicisi (İKÇÖ)

2.3. Örneklerin ekstraksiyonu ve analizi

Çalışma kapsamında kullanılan tüm cam malzemeler sırasıyla musluk suyu, deiyonize saf su, metanol (MeOH) ve asetonla geçirildikten sonra kullanılmıştır. Olası herhangi bir bulaşmayı önlemek amacıyla tüm malzemeler kullanılmadan önce diklorometandan (DCM) geçirilmiştir (Birgül ve Taşdemir 2011, Birgül ve ark. 2011). İKÇÖ'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, kullanılabildiği kadar saklama poşetleri içerisinde derin dondurucuda ağzı kapalı bir şekilde bekletilmiştir. 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. Soğuduktan sonra, reçine teflon kapaklı şişe içerisine koyularak kullanılabildiği kadar derin dondurucuda saklanmıştır (Esen ve ark. 2006, Cindoruk ve ark. 2007, Cindoruk ve Taşdemir 2007). 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, Germany)'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 kromatograf enjeksiyonundan önce tüm örnekler hacim düzeltme standardı (internal standart) pyrene-d₁₀ ilave edilmiştir. 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. 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 (Na₂SO₄) bulunan kolondan süzülmüştür. 4 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×0,32 mm×0,25 µm) kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı

50 °C'de 1 dakika bekletme, 25 °C/dak artış ile 200°C'ye yükselme, 8 °C/dak artış ile 200 °C'den 300°C'ye yükselme ve 300 °C'de 5,5 dak bekleme şeklindedir. Enjektör sıcaklığı 295 °C'de sabit tutulmaktadır. İyon kaynağı ve quadropole sıcaklıkları 300 and 180 °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 okutulularak 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.

2.4. 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).

3. BULGULAR

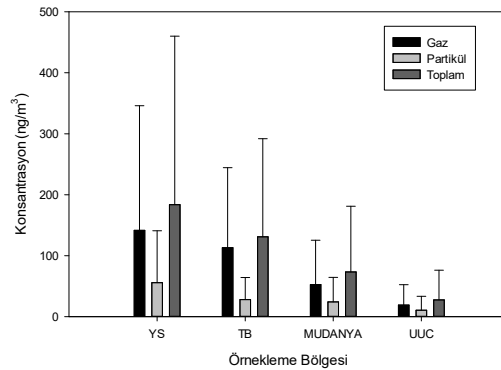
3.1. Dış ortam PAH konsantrasyon seviyeleri

PAH bileşiklerinin ortalama toplam konsantrasyonu UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 28 ± 49 , 184 ± 276 , 131 ± 131 ve 73 ± 108 ng/m^3 olarak hesaplanmıştır. En yüksek konsantrasyon değerleri YS örnekleme bölgesinde elde edilirken, en düşük konsantrasyon

değerleri ise UÜK örnekleme bölgesinde tespit edilmiştir. 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. Örnekleme bölgelerinde gaz faz konsantrasyon değerleri partikül faz konsantrasyon değerlerine göre 2 ile 4 kat arasında değişen oranlarda daha fazladır.

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 karakterde 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.

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, değişen iklim koşulları ve meteorolojik parametrelere bağlı olarak konsantrasyon seviyelerinde azalma meydana geldiği düşünülmektedir. Örnekleme bölgelerinde tespit edilen dış ortam PAH konsantrasyon seviyeleri Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. Örnekleme bölgelerinde ölçülen dış ortam PAH konsantrasyon seviyeleri

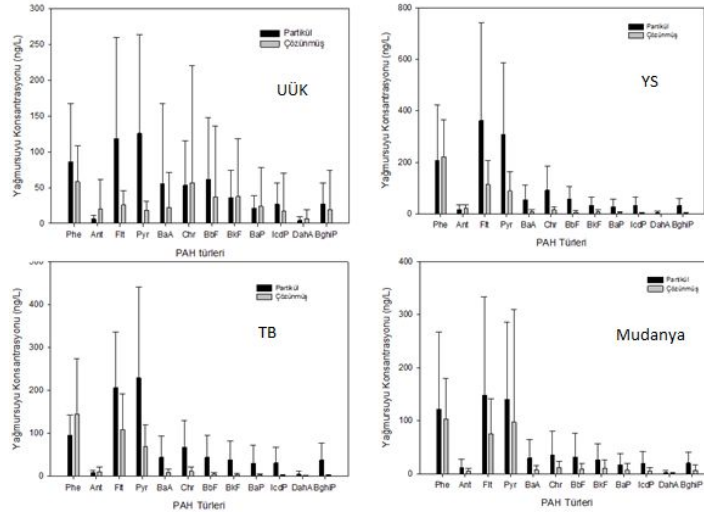
3.2. PAH'ların yağmursuyu konsantrasyonları, ıslak çökeltme akıları ve yıkanma oranları

Örnekleme periyodu boyunca UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme noktalarından toplanan yağmursuyu örneklerindeki ortalama toplam PAH konsantrasyon değerleri sırasıyla 985 ± 160 , 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 743 ± 1362 , 1068 ± 1140 , 664 ± 534 ve 475 ± 629 ng/L, çözünmüş faz PAH konsantrasyon değerleri ise 427 ± 1374 , 359 ± 305 , 291 ± 291 ve 248 ± 288 ng/L olarak hesaplanmıştır. Çözünmüş faz PAH konsantrasyon değerlerinin, partikül faza oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.

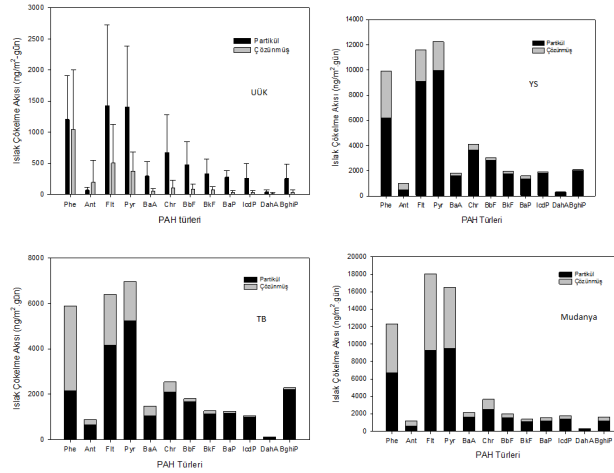
PAH bileşiklerinin yağmursuyu konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimi incelendiğinde tüm örnekleme bölgelerinde partikül fazda en yüksek yağmursuyu konsantrasyon değerleri kış mevsiminde elde edilirken, çözünmüş fazda en yüksek değerler TB ve YS örnekleme bölgelerinde kış mevsiminde, UÜK örnekleme 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. Örnekleme bölgelerinde tespit edilen yağmur uyu konsantrasyon seviyeleri ise Şekil 4'te gösterilmektedir.

Örneklerde belirlenen PAH kütlelerinin IKÇÖ'nün yüzey alanı ve örnekleme süresine bölünmesi ile PAH bileşiklerinin ıslak çökeltme akıları hesaplanmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta örnekleme süresi olarak gerçek yağış zamanlarının kullanılmış olmasıdır. Literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda gerçek yağış süresinin yerine örnekleme gerçekleştirildiği periyot örnekleme süresi olarak alınmakta ve hesaplamalar bu şekilde yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında modifiye edilen IKÇÖ üzerinde yer alan sayaç vasıtası ile gerçek yağış zamanını ölçmekte olup dolayısı ile hesaplamalarda gerçek yağış süreleri kullanılmaktadır.

PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama toplam ıslak çökeltme akı değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 5700 ± 5990 , 41360 ± 34575 , 22439 ± 19598 , 44469 ± 54412 ng/m²-gün'dür. Islak çökeltme akı değerlerinin partikül ve çözünmüş faz dağılımları incelendiğinde UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için partikül faz akı değerleri 5240 ± 4850 , 36062 ± 35566 , 17551 ± 18910 ve 28852 ± 44390 ng/L, çözünmüş faz PAH konsantrasyon değerleri ise 1530 ± 2085 , 7735 ± 5738 , 7362 ± 7306 ve 18835 ± 22422 ng/L olarak hesaplanmıştır. Islak çökeltme 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. Şekil 5'te örnekleme bölgelerinde tespit edilen ıslak çökeltme akı seviyeleri gösterilmektedir.



Şekil 4. Örneklem bölgelerinde tespit edilen yağmursuyu konsantrasyon seviyeleri



Şekil 5. Örneklem bölgelerinde tespit edilen ıslak çökeltme akı seviyeleri

İKÇÖ kullanılarak belirlenen partikül ve çözünmüş yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin, YHHÖ kullanılarak belirlenen gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları hesaplanmıştır. UÜK, YS, TB ve Mudanya örneklem bölgeleri için hesaplanan ortalama toplam yıkanma oranları sırasıyla $1,26 \cdot 10^6 \pm 1,31 \cdot 10^6$, $1,07 \cdot 10^6 \pm 1,06 \cdot 10^6$, $9,71 \cdot 10^5 \pm 1,28 \cdot 10^6$, $7,55 \cdot 10^5 \pm 5,46 \cdot 10^5$ olarak tespit edilmiştir. Partikül faz yıkanma oranları sırasıyla $6,88 \cdot 10^6 \pm 9,78 \cdot 10^6$, $9,49 \cdot 10^5 \pm 1,10 \cdot 10^6$, $8,52 \cdot 10^6 \pm 1,09 \cdot 10^6$, $3,29 \cdot 10^5 \pm 3,45 \cdot 10^5$ iken, çözünmüş faz yıkanma oranları $8,88 \cdot 10^8 \pm 1,06 \cdot 10^6$, $4,05 \cdot 10^5 \pm 4,47 \cdot 10^5$, $8,97 \cdot 10^5 \pm 1,13 \cdot 10^6$, $5,22 \cdot 10^5 \pm 4,30 \cdot 10^5$ olarak hesaplanmıştır.

Yıkanma oranlarının mevsimsel değişimi incelendiğinde partikül fazda en yüksek yıkanma oranları UÜK ve Mudanya örneklem bölgelerinde ilkbahar mevsiminde, TB örneklem bölgesinde sonbahar mevsiminde, YS örneklem bölgesinde ise yaz mevsiminde elde edilmiştir. Çözünmüş

fazda en yüksek yıkanma oranları YS ve Mudanya örnekleme bölgelerinde kış mevsiminde, TB örnekleme bölgesinde sonbaharda, UÜK örnekleme bölgesinde ise ilkbahar mevsiminde elde edilmiştir.

4. SONUÇLAR

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. En yüksek konsantrasyon değerleri YS örnekleme bölgesinde elde edilirken, en düşük konsantrasyon değerleri ise UÜK örnekleme bölgesinde tespit edilmiştir.

Örnekleme periyodu boyunca UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme noktalarından toplanan yağmursuyu örneklerindeki ortalama toplam PAH konsantrasyon değerleri sırasıyla 985 ± 160 , 1347 ± 1308 , 859 ± 629 ve 693 ± 733 ng/L olarak belirlenmiştir.

PAH bileşikleri için hesaplanan ortalama toplam ıslak çökeltme akı değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 5700 ± 5990 , 41360 ± 34575 , 22439 ± 19598 , 44469 ± 54412 ng/m²-gün'dür.

İKÇÖ kullanılarak belirlenen partikül ve çözünmüş yağmursuyu konsantrasyon değerlerinin, YHHÖ kullanılarak belirlenen gaz ve partikül faz konsantrasyon değerlerine bölünmesi ile PAH bileşiklerinin partikül ve çözünmüş faz yıkanma oranları hesaplanmıştır. UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için hesaplanan ortalama toplam yıkanma oranları sırasıyla $1,26 \cdot 10^6\pm 1,31 \cdot 10^6$, $1,07 \cdot 10^6\pm 1,06 \cdot 10^6$, $9,71 \cdot 10^5\pm 1,28 \cdot 10^6$, $7,55 \cdot 10^5\pm 5,46 \cdot 10^5$ olarak tespit edilmiştir. Partikül faz yıkanma oranları sırasıyla $6,88 \cdot 10^6\pm 9,78 \cdot 10^6$, $9,49 \cdot 10^5\pm 1,10 \cdot 10^6$, $8,52 \cdot 10^6\pm 1,09 \cdot 10^6$, $3,29 \cdot 10^5\pm 3,45 \cdot 10^5$ iken, çözünmüş faz yıkanma oranları $8,88 \cdot 10^8\pm 1,06 \cdot 10^6$, $4,05 \cdot 10^5\pm 4,47 \cdot 10^5$, $8,97 \cdot 10^5\pm 1,13 \cdot 10^6$, $5,22 \cdot 10^5\pm 4,30 \cdot 10^5$ olarak hesaplanmıştır.

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, örnekleme türü, örnekleme süresi, trafik yükü ve meteorolojik faktörler gibi birçok değişik faktörün sonuçlara etki ettiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- Birgül, 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.
- Birgul, A., Taşdemir , Y. 2011. Seasonal Atmospheric Deposition Variations of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Comparison of Some Deposition Techniques. *Environ. Sci. Pollut.*, 18: 396-406.
- 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.
- Cindoruk, S.S., Birgül, A., Taşdemir , Y. 2008. Islak Çökeltmenin Büyük Su Kütleleri Üzerine Olan Etkisi ve Bir Islak Çökeltme Örnekleyicisinin Geliştirilmesi, Van Gölü Hidrolojisi ve Kirliliği Konferansı, 21–22 Ağustos 2008, DSİ XVII. Van: Bölge Müdürlüğü.
- 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., Taşdemir , Y. 2007. Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmos. Res.*, 85: 300-309.
- 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.
- Eilberg, 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.
- 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.
- 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.

- Günindi, M., Taşdemir , Y. 2011. Wet and Dry Deposition Fluxes of Polychlorinated Bipheyls (PCBs) in an Urban Area. *Water, Air and Soil Pollution*, 215: 427-439.
- 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.
- 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, M.L., Novotny, M., Bartle, K.D. 1981. Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. Academic Press, New York, USA. 462 pp.
- 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.
- 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.
- Mandalakis, M., Stephanou, E.G. 2004. Wet deposition of polychlorinated biphenyls in the Eastern Mediterranean. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3011-3018.
- 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.
- Mircea, M., Stefan, S., Fuzzi, S. 2000. Precipitation scavenging coefficient: influence of measured aerosol and raindrop size distributions. *Atmos. Environ.*, 34: 5169-5174.
- 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., 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- Rogge, W.F., Hildeman, 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.
- 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., 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.
- 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.
- 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., Odabaşı, M., Holsen, T.M. 2005. Measurement
- 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.
- 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.
- Williams, P.T. 1990. Sampling and analysis of polycyclic aromatic compounds from combustion systems-a review. *Journal of International Energy*, 63(454): 22-30.
- 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.