

KÜTAHYA KENTSEL VE KIRSAL BÖLGELERİNDE TOPLANAN PARTİKÜL MADDE ÖRNEKLERİNDE ÇOK HALKALI AROMATİK HİDROKARBON (PAH'LAR), N-ALKAN, KARBOKSİLİK ASİT VE LEVOGLUKOSAN DERİŞİMLERİNİN BELİRLENMESİ VE BOYUT DAĞILIMLARININ İNCELENMESİ

Pelin ERTÜRK ARI ^{1,2(*)}, Akif ARI ^{1,2}, Eftade O. GAGA²

¹Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, BOLU

²Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, ESKİŞEHİR

ÖZET

Atmosferik partikül madde (PM), ölçüm yapılan bölgenin özelliklerine bağlı olarak yüksek miktarda toksik ve karsinojenik organik bileşenler içerebilir. PM'in organik içeriğinin yanı sıra atmosferdeki boyut dağılımlarının belirlenmesi; aerosol yaşının anlaşılmasında, kaynağının izlenmesinde, atmosferdeki kalış süresinin tahmin edilmesinde ve olası sağlık etkilerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir.

Çalışma kapsamında, Kütahya'nın kentsel ve kırsal noktalarında kurulan istasyonlarda toplanan partikül maddenin boyut dağılımı ve kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir. Toplanan farklı boyutlardaki partikül madde örneklerinin içerdiği çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH'lar), n-alkan, karboksilik asitler ve levoglukosan derişimleri çeşitli analitik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir.

Örnekler, Kütahya kent merkezine ve Tavşanlı İlçesi Göbel Beldesi yakınında kurulmuş iki adet örnekleme istasyonunda yüksek hacimli kaskat örnekleme (TISCH TE-230) kullanılarak yaz ve kış mevsimlerinde 0,565 m³ dak⁻¹ debi ile 10'ar günlük süreyle toplanmıştır. İmpaktör sistemi ile atmosferik PM örnekleri >10,2; 10,2-4,2; 4,2-2,1; 2,1-1,3; 1,3- 0,69 ve < 0,69 olmak üzere 6 farklı boyut aralığında teflon filtreler üzerine (PTFE) toplanmıştır.

Organik bileşenlerden PAH ve n-alkan bileşiklerinin derişimleri, gerek bileşen bazında, gerekse toplamda her iki mevsimde de Kütahya istasyonunda Göbel'e göre daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Öncül uçucu organik bileşiklerin foto-katalitik tepkimeleri sonucu oluşan karboksilik asitlerin derişimleri, her iki istasyonda da yaz mevsiminde daha yüksek bulunmuştur. Biyokütle yakılması indikatörü olan levoglukosan bileşiği ise her iki istasyonda da odun-linyit yakılmasının daha yoğun olduğu kış mevsiminde daha yüksek derişimlerde ölçülmüştür.

Her iki istasyonda toplanan atmosferik PM örnekleri incelendiğinde yanma kaynaklı organik bileşiklerin en yüksek derişimleri beşinci. (1,3- 0,69) ve back up (< 0,69) kademelerinde ölçülmüştür.

(*) pelinn.erturkk@gmail.com

ANAHTAR SÖZCÜKLER

PM boyut dağılımı, PAH'lar, n-alkanlar, karboksilik asitler

ABSTRACT

Atmospheric particulate matter (PM) may contain relatively higher amounts of toxic and carcinogenic organic compounds depending on the characteristics of the sampling location. Size distribution of PM and its chemical composition is very important for determining the age of the aerosol, its sources and possible health effects.

The size distribution and chemical composition of the particulate matter collected in urban and rural areas of Kütahya were determined. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), n-alkanes, carboxylic acids and levoglucosane concentrations in size segregated particulate matter samples were determined using various analytical methods.

The samples were collected at two sampling stations located near the city center of Kütahya and the Göbel District of Tavşanlı District using a high-volume cascade impactor (TISCH TE-230) in summer and winter periods with a flow rate of $0,565 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ for 10 days. The cut sizes of PM samples on teflon (PTFE) filters are $> 10,2$; $10,2$ to $4,2$; $4,2$ to $2,1$; $2,1$ to $1,3$; $1,3$ to $0,69$ and $<0,69$ μm .

The concentrations of PAH and n-alkane compounds were measured at higher levels in Kütahya urban station than Göbel station in both seasons. Concentrations of carboxylic acids were found to be higher in summer than winter samples in both stations because of photochemical reactions of the precursor volatile organic compounds. The levoglucosan compound, a biomass burning indicator, was measured at higher concentrations during the winter, when wood-lignite burning was more intense in both stations.

When the atmospheric PM samples collected at both stations were examined, the highest concentrations of combustion-derived organic compounds were measured at the 5th ($1,3$ - $0,69$) and back up ($<0,69$) stages.

KEYWORDS

PM size distribution, PAHs, n-alkanes, carboxylic acids

1. GİRİŞ

Atmosferik partikül madde (PM), doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan, farklı boyut ve kimyasal karakterdeki zerreciklerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000). PM bileşimi, kaynağına, meteorolojik koşullara ve zamana bağlı değişkenlik gösteren çeşitli organik ve inorganik bileşenlerin oluşturduğu kompleks bir karışımdır (Hetland vd., 2004; Costa ve Dreher 1997; Becker vd. 2005).

Atmosferik PM, yüksek miktarda toksik ve karsinojenik organik bileşenler içerebilir. Organik madde yüzdesinin ölçüm gerçekleştirilen bölgeye bağlı olarak toplam ince mod PM kütlelerinin %20-50'sini oluşturduğu bilinmektedir (Saxena ve Hildemann, 1996; Venkataraman vd., 2002). Kentsel atmosferdeki partikül maddeler; endüstriyel süreçler, trafik, enerji üretimi, evsel ısınma ve doğal kaynaklardan gelen partiküller ile gaz-partikül dönüşümleri sonucu oluşan ikincil partiküllerden oluşmaktadır. Özellikle yanma süreçlerinden kaynaklı ve gaz-partikül dönüşümleri sonucu oluşan partiküller ince mod (2.5 µm ve altı) partiküllerdir (Finlayson-Pitts ve Pitts, 2000).

Bu bileşenlerden PAH'lar, küçük partiküllere adsorplanıp/absorplanıp bronşlarda ve akciğerlerdeki alveollerde daha kolay birikerek karsinojenik etkiyi artırır (McClellan 1987; McClellan vd., 2012; Olvera vd., 2013; Saffiotti vd. 1965).

Kentsel atmosferde ölçülen ince mod partiküllerdeki bir diğer baskın organik bileşik grubu n-alkanlardır. Bu bileşenlerin önemli kaynakları; fosil yakıt yakılması, bitki polenleri ve mikro organizmalar şeklinde sıralanabilir. Atmosferik n-alkan bileşiklerinin ölçümleri PM kaynaklarının belirlenmesinde oldukça önemlidir (Rogge vd., 1993 a, b, c).

Bir diğer önemli PM organik kompozisyon bileşenlerinden karboksilik asitler, kentsel atmosferde fosil yakıtların ve biyokütle yakılmasından eksik yanma ürünleri olarak oluşabildikleri gibi biyojenik kaynaklardan da oluşabilmektedirler (Kawamura ve Usukura 1993). Karboksilik asitler, aerosolün hidroskopik özelliklerini etkilemeleri ve solar radyasyonu absorplayıp saçma özellikleriyle yerküre ısı dengesine etki etmeleri sebebiyle PM kompozisyonu belirleme çalışmalarında önemli yere sahiptirler (Hoque vd., 2015).

Çalışma kapsamında, Kütahya kent merkezi (kentsel) ve Tavşanlı ilçesi Göbel beldesi (kırsal) olmak üzere iki farklı bölgede yaz ve kış mevsimlerinde PM örnekleri toplanmıştır. PM örnekleri kurulan istasyonlarda, yüksek hacimli kademeli kaskat impaktör aracılığı ile altı farklı boyut aralığında (>10.2, 10.2-4.2, 4.2-2.1, 2.1-1.3, 1.3- 0.69 ve 0.69µ) toplanmıştır. Toplanan günlük örneklerin PM ve organik bileşenlerinin derişimleri boyut dağılımlarıyla birlikte incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Farklı boyutlarda PM örneklerinin toplanması

Farklı boyut PM örnekleri (>10,2; 10,2-4,2; 4,2-2,1; 2,1-1,3; 1,3- 0,69 ve < 0,69), Kütahya kent merkezine ve Tavşanlı İlçesi Göbel Beldesi yakınında kurulmuş iki adet örnekleme istasyonunda yaz ve kış mevsimlerinde 10'ar günlük süreyle toplanmıştır. PM örnekleri yüksek hacimli kaskat örnekleme (TISCH TE-230) kullanılarak 0,565 m³ dak⁻¹ debi ile teflon filtreler (PTFE) üzerine toplanmıştır. PM kütleli derişimleri, alınan filtre örneklerinin sabit nem ve sıcaklık koşullarında hassas mikro terazi ile gerçekleştirilen tartımları sonucunda hesaplanmıştır.

2.2. Çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH) ve n-alkan analizleri

Toplanan PM örnekleri içerisindeki PAH ve n-alkan bileşiklerinin derişimlerinin belirlenmesi için örnekler diklorometan ve petrol eteri karışımında ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar, dönel buharlaştırıcıda yaklaşık 5 mL hacme kadar konsantre edilerek çözücü n-hegzan'a

çevrilmiştir. Yüksek saflıkta azot gazı altında 1 mL'ye kadar hacmi azaltılan örnekler 1 g Na₂SO₄ ve 1 g Florisil içeren kolondan süzülerek safsızlıklardan arındırılmıştır. Tekrar azot altında 1 mL'ye kadar konsantre edilen örnekler içeriklerindeki PAH ve n-alkan bileşiklerinin tayini için GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Ekstraksiyon ve saflaştırma aşamalarında meydana gelebilecek kayıpların belirlenmesi amacıyla örnekler ekstraksiyondan önce döteryumlu vekil bileşikler bilinen derişimlerde eklenmiştir. Saha ve laboratuvar kör numuneleri de örneklerle birlikte düzenli olarak analiz edilmiştir.

Amerikan Çevre Koruma Ajansı (USEPA) öncelikli kirleticiler listesindeki 16 PAH bileşiği ile C10-C35 arasındaki 26 n-alkan bileşiğin örneklerdeki derişimini belirlenmiştir.

2.3. Karboksilik asit ve levoglukosan örneklerinin analizi

Toplanan örneklerdeki uçucu organik bileşik oksidasyonu göstergesi olan karboksilik asitler ve biyokütle yanma göstergesi olan levoglukosan bileşiklerinin analizi için PM örnekleri 1/1 (hacmen) diklorometan ve metanol karışımı içerisinde ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. PAH ve n-alkan analizlerindeki benzer şekilde numuneler dönel buharlaştırıcıda konsantre edilerek çözücü n-hegzana dönüştürülmüştür. Sonrasında hacmi azaltılan numuneler piridin ve BSTFA%1TMCS ((N,O-bis(trimetilsilil) trifloro asetamid trimetilklorosilan) eklenerek, trimetil silil ester formlarına türevlenmiştir. Türevleme işleminin ardından örnekler GC-MS cihazında analiz edilmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1. PM derişimleri

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde toplanan PM örneklerinin kütesel derişimleri hesaplanmıştır.

İmpaktör sistemi ile farklı boyutlarda (>10,2; 10,2-4,2; 4,2-2,1; 2,1-1,3; 1,3- 0,69 ve < 0,69) toplanan atmosferik PM örneklerinin PM derişimleri ve boyut dağılımları her iki istasyon için yaz ve kış mevsimleri özelinde aşağıda Çizelge 1'de özetlenmiştir.

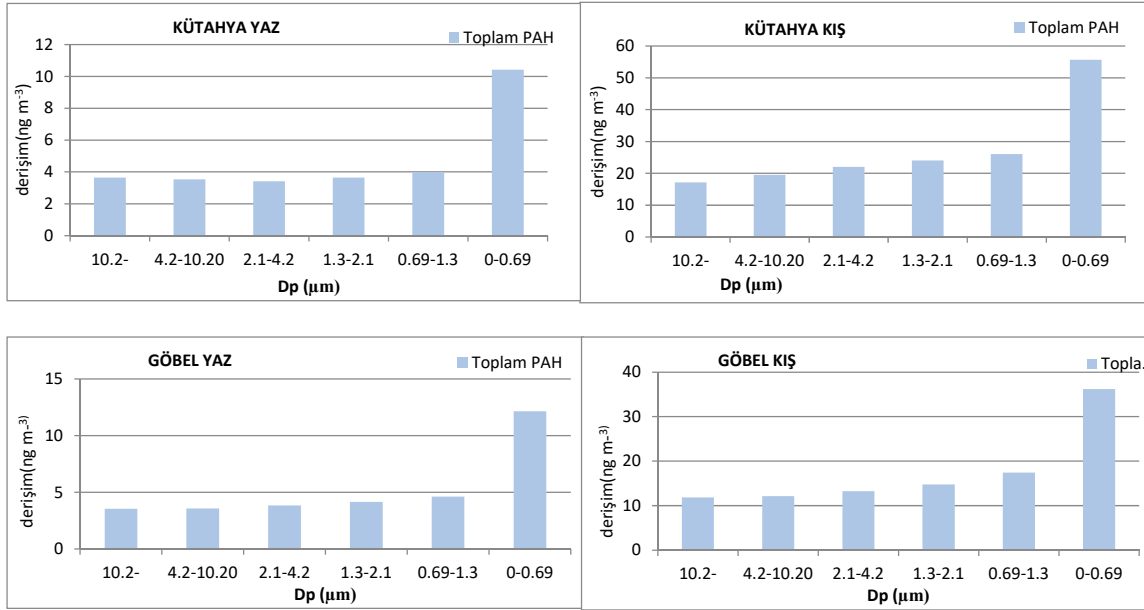
Tablo 1. Kütahya ve Göbel yaz-kış farklı boyutlardaki PM derişimleri

İstasyon / Zaman	> 10,2		4,2 – 10,2		2,1 – 4,2		1,3 – 2,1		0,69 – 1,3		< 0,69	
	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max	Ort ± Std.Sap	Min-Max
Kütahya Yaz	4,7 ± 0,9	3,1 – 6,1	9,1 ± 1,7	6,2 – 11,2	5,2 ± 1,0	3,5 – 6,3	3,7 ± 0,7	2,9 – 5,1	4,2 ± 0,9	2,7 – 6,0	33,2 ± 8,6	25,3 – 49,1
Kütahya Kış	7,7 ± 3,0	1,8 – 11,8	15,2 ± 6,7	2,9 – 26,6	9,3 ± 3,8	2,1 – 15,3	9,5 ± 3,8	2,4 – 15,8	14,3 ± 5,7	5,0 – 26,8	58,3 ± 20,2	27,4 – 87,8
Göbel Yaz	2,7 ± 1,3	0,7 – 4,8	5,0 ± 2,8	0,6 – 9,7	3,2 ± 1,3	0,8 – 4,7	2,4 ± 0,8	0,8 – 3,4	3,7 ± 1,6	1,6 – 7,1	28,9 ± 11,0	8,5 – 42,0
Göbel Kış	1,0 ± 0,6	0,3 – 2,2	2,7 ± 1,2	1,7 – 5,2	3,0 ± 1,1	1,7 – 5,2	5,9 ± 1,5	3,7 – 7,5	7,6 ± 2,7	3,5 – 11,6	26,2 ± 8,3	18,9 – 43,4

3.2. Farklı boyut PM organik madde (PAH, n-alkan, karboksilik asit, levoglukosan) içerikleri

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde PM örneğinin PAH, n-alkan, karboksilik asit ve levoglukosan içeriği belirlenmiştir.

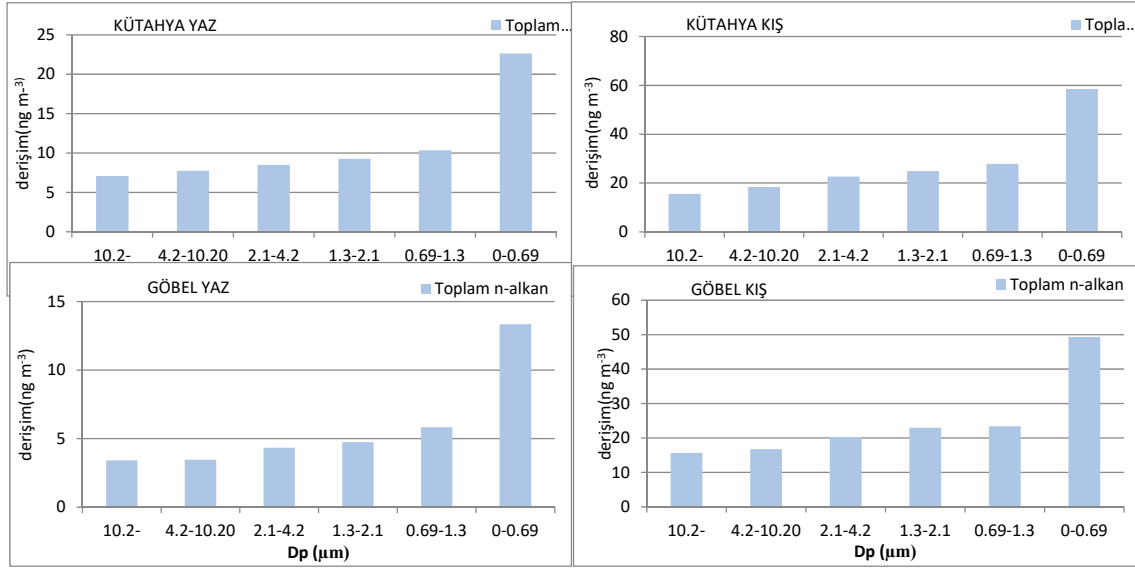
Yaz ve kış mevsiminde her iki istasyondan toplanan farklı boyut toplam PAH derişimleri Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Toplam PAH boyut dağılımları

Her iki noktada da atmosferik partikül fazı PAH derişimlerinde önemli bir mevsimsellik gözlenmiştir. Kentsel istasyon olan Kütahya örneklerinde kış/yaz derişim oranı yaklaşık 3,6 kat iken, kırsal istasyon olan Göbel örneklerindeki oran yaklaşık 2 kat olarak hesaplanmıştır. Yanma kaynaklı kirleticiler olan PAH bileşiklerinin özellikle 0,69 µm'nin altındaki partiküllerde diğer boyutlara göre daha yüksek derişimlerde olduğu gözlenmiştir.

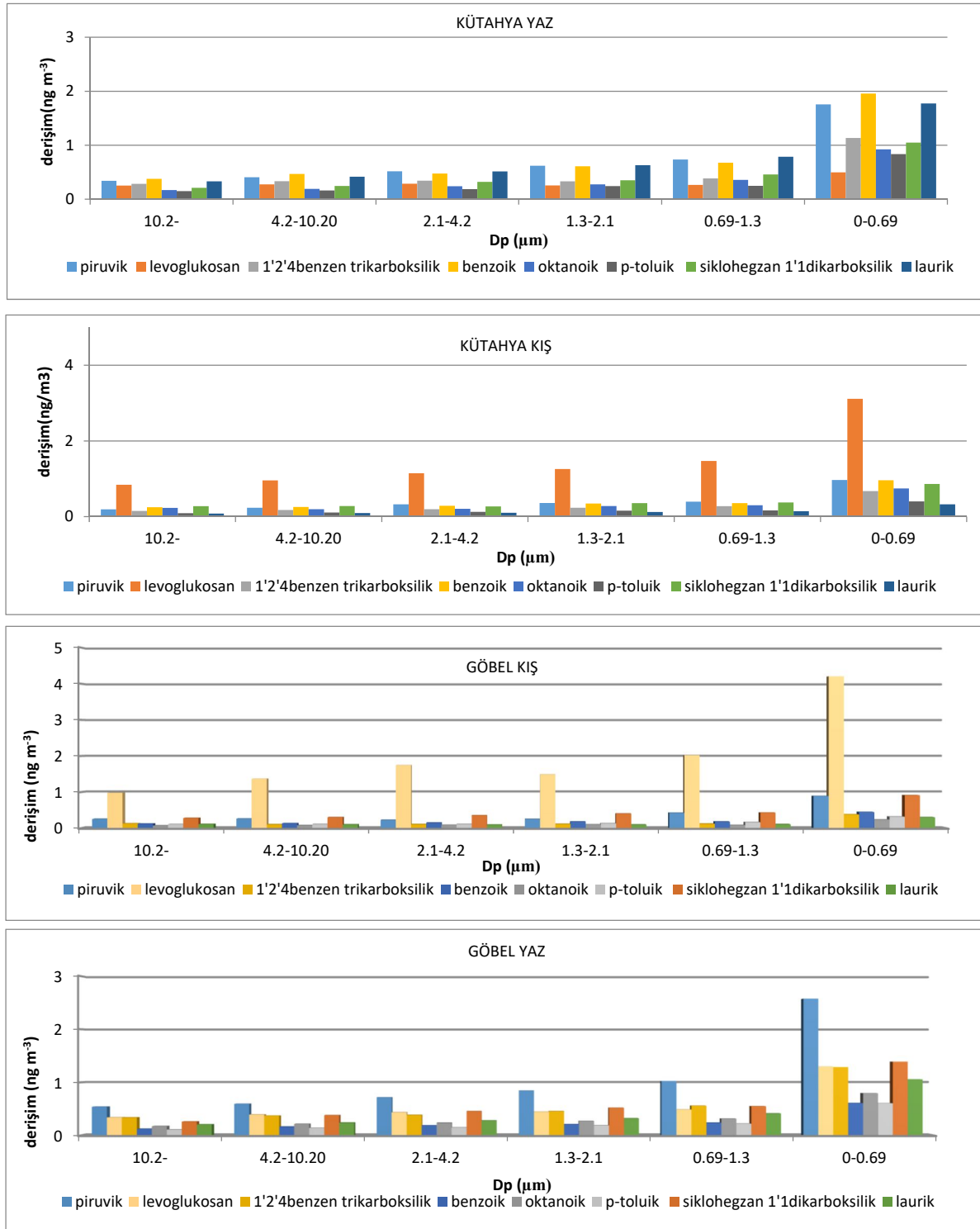
Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde PM örneklerinin 15 karbona sahip C15 (n-pentadekan) bileşiğinden 35 karbona sahip C35 (n-pentatriakontan) bileşiğine kadar olan n-alkan bileşiklerinin toplam derişimleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Toplam n-alkan boyut dağılımları

Özellikle trafikten kaynaklanan n-alkan bileşikleri de PAH bileşiklerine benzer şekilde kış mevsiminde 2 – 4 kat arası değişen oranlarda daha yüksek ölçülmüştür. Antropojenik yanma olaylarının büyük ölçüde etkilediği n-alkan bileşikleri kentsel istasyonda kırsal noktaya göre daha yüksek derişimlerde bulunmuştur.

Çalışma kapsamında Kütahya ve Göbel istasyonlarında yaz ve kış mevsimlerinde ölçülen karboksilik asit bileşikleri ve levoglukosanın derişimleri Şekil 3'te verilmiştir. Biyokütle yakılmasını gösteren levoglukosan derişimleri her iki noktada da kış mevsiminde yazı göre daha yüksek derişimlerde ölçülürken, uçucu organik bileşiklerin oksidasyon ara ve son ürünleri, bir diğer anlamda ikincil organik aerosol oluşumunun bir göstergesi olan karboksilik asit derişimleri yaz mevsiminde artmıştır. Karboksilik asit derişimleri de diğer organik bileşiklere benzer şekilde ince mod partiküllerde yoğunlaşmıştır.



Şekil 3. Karboksilik asitler ve levoglukosan boyut dağılımları

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Yaz-kış Göbel ve Kütahya örnekleri birlikte değerlendirildiğinde Kütahya kış PM ortalamalarının diğer PM örneklerinin ortalamalarından (Göbel kış-yaz, Kütahya yaz) tüm boyut aralıklarında daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

PAH ve n-alkan bileşiklerinin gerek bileşen bazında, gerekse toplamda her iki mevsimde de Kütahya istasyonunda Göbel'e göre daha yüksek seviyelerde oldukları görülmüştür. Kent merkezinde daha yüksek olan derişimler, nüfus yoğunluğu, araç sayısı ve organize sanayi bölgelerindeki faal firma sayıları gibi parametrelerle ilişkilendirilmiştir.

Her iki istasyonda da karboksilik asit derişimleri yaz mevsiminde daha yüksek bulunmuştur. Atmosferdeki foto-katalitik tepkimeler sonucu oluşan ikincil bileşiklerden karboksilik asit bileşiklerinin derişimlerinin yaz mevsiminde artması, yaz mevsiminde ikincil organik aerosol oluşumunun da kış mevsimindekine göre daha yüksek mertebelerde olduğunu göstermektedir. Önemli bir biyokütle yakılması indikatörü olan levoglukosan bileşiği ise her iki istasyonda da odun-linyit yakılmasının daha yoğun olduğu kış mevsiminde daha yüksek derişimlerde bulunmuştur.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında Kütahya şehir merkezi ve Tavşanlı ilçesi Göbel beldesindeki iki istasyonda yaz ve kış mevsimlerinde 10'ar gün yüksek hacimli 5 kademe impaktör sistemi ile PM örnekleri toplanmıştır. Toplanan farklı boyutlu partiküllerde Amerikan Çevre Koruma Ajansının (EPA) "kentsel atmosferde öncelikli kirleticiler" listesindeki 16 PAH bileşiğinin, C10-C35 aralığındaki 25 n-alkan bileşiğinin, 8 karboksilik asit ve biyokütle yakılması indikatörü levoglukosan bileşiğinin derişimleri belirlenmiştir.

PM organik kompozisyonunun belirli bir kısmı boyut dağılımı, mekan ve mevsim özellikleriyle birlikte çalışma dahilinde açıklanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK 112Y305 No'lu ve Anadolu Üniversitesi BAP 1306F272 ve 1508F606 No'lu projeler tarafından desteklenmiştir. Yazarlar TÜBİTAK ve Anadolu Üniversitesi'ne desteklerinden dolayı teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 24, 57–109.
- Venkataraman, C., Reddy, C.K., Josson, S., Reddy, M.S., 2002. Aerosol size and chemical characteristics at Mumbai, India, during the INDOEX-IFP (1999). *Atmospheric Environment* 36, 1979–1991.
- Hetland, R.B., Cassee, F.R., Refsnes, M., Schwarze, P.E., Lag, M., Boere, A.J.F., Dybing, E. (2004). Release of inflammatory cytokines, cell toxicity and apoptosis in epithelial lung cells after exposure to ambient air particles of different size fractions. *Toxicology in Vitro*, 18, 203-212.
- Costa, D.L. ve Dreher, K.L. (1997). Bioavailable transition metals in particulate matter mediate cardiopulmonary injury in healthy and compromised animal models. *Environmental Health Perspectives*, 105,1053-60.
- Becker, S., Mundandhara, S., Devlin, R.B., Madden, M. (2005b). Regulation of cytokine production in human alveolar macrophages and airway epithelial cells in response to ambient air pollution particles: further mechanistic studies. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207, 269-75.
- McClellan, R.O. (1987). Health-effects of exposure to diesel exhaust particles. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 27:279-300.,
- McClellan, R.O., Hesterberg, T.W., Wall, J.C. (2012). Evaluation of carcinogenic hazard of diesel engine exhaust needs to consider revolutionary changes in diesel technology. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 63, 225-258.
- Olvera, H.A., Lopez, M., Guerrero, V., Garcia, H., Li, W.W. (2013). Ultrafine particle levels at an international port of entry between the US and Mexico: Exposure implications for users, workers, and neighbors. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 23, 289-298.
- Saffiotti, U., Kolb, L.H., Shubik, P. (1965). Experimental studies of the conditions of exposure to carcinogens for lung cancer induction. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 15, 23-25.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993a). Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 27, 636–651.

- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993b). Sources of fine organic aerosols 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology*, 27, 2700–2711.
- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. (1993c). Quantification of urban organic aerosols at molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 27, 1309–1330.
- Kawamura, K. ve Usukara, K. (1993). Distributions of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids in the North Pacific Aerosol Samples. *Journal of Oceanography*, 49, 271-283.
- Hoque, M., Kawamura, K., Seki, O., Hoshi, N., Spatial distributions of dicarboxylic acids, w-oxoacids, pyruvic acid and a-dicarbonyls in the remote marine aerosols over the North Pacific. *Marine Chemistry*, 172, 1-11, (2015).