



## Araştırma Makalesi

# Erzurum Kent Merkezinde Kar Yüzeyle Örnekleyici ile Benzo[a]Pyrene'nin Atmosferik Kuru Çökme Akısının Belirlenmesi

Cihan PALOLUOĞLU <sup>1✉</sup>, Hanefi BAYRAKTAR <sup>1</sup>, F. Sezer TURALIOĞLU <sup>1</sup>, Eftade O. GAGA <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 26470, Eskişehir, Türkiye

Sunuluş tarihi: 25 Aralık 2012, Kabul edilme tarihi: 20 Mart 2013

## ÖZET

Bu çalışmada, PAH bileşenlerinden kanserojenik etkisi diğerlerine göre daha fazla olan Benzo [a] pyrene'nin (BaP), Erzurum kent merkezinde atmosferik kuru çökmesini belirlemek için, 20 noktada kar yüzeyle örnekleyici ile örneklemeler yapılmış ve BaP'nin kuru çökme akısı belirlenmiştir. Bu amaçla kar yüzeyi, PAH'ların kuru çökmesi için alıcı yüzey olarak kullanılmıştır. Diğer çalışmalardan farklı olarak yeni yağmış kar örnekleri alüminyum tepsilere doldurularak örnekleme için araziye bırakılmıştır. Sekiz günlük kurak periyottan sonra örnekleme noktalarından geri toplanan tepsilerdeki kar örnekleri oda koşullarında eritildikten sonra süzülerek partikül ve çözünmüş faz ayrımı yapılmış ve her iki faz da analiz edilmiştir. Alıcı yüzey olarak kullanılan taze kar örneklerinde BaP'nin ortalama çözünmüş faz konsantrasyonu  $0,21 \pm 0,09 \mu\text{g L}^{-1}$  iken partikül faz konsantrasyonu  $0,18 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Aynı şekilde 8 günlük kuru periyottan sonra toplanan kar örneklerinde (kuru çökme gerçekleşmiş) BaP'nin ortalama konsantrasyonları ise çözünmüş faz için  $0,53 \pm 0,28 \mu\text{g L}^{-1}$  iken aynı örneklerin partikül faz konsantrasyonu  $1,08 \pm 0,52 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Diğer yandan örnekleme periyodu ve örnekleme yüzey alanı dikkate alınarak 20 örnekleme noktası için BaP'nin ortalama çözünmüş faz kuru çökme akısı  $148,21 \pm 134,20 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$  iken, ortalama partikül faz kuru çökme akısı  $380,13 \pm 244,63 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen bulgular, kuru çökmenin Erzurum kent merkezi için önemli bir atmosferik kaynaklı kirlilik girdisi olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Hava kirliliği, PAH, Benzo [a] pyrene, Erzurum

© Tüm yayın hakları Hava Kirlenmesi Araştırmaları ve Denetimi Türk Milli Komitesi'ne aittir.

## 1. Giriş

İki veya daha fazla benzen halkasının farklı şekillerde birbirlerine bağlanması sonucu oluşan Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), toksik, kanserojenik ve mutajenik etkilerinden dolayı çevre ve insan sağlığı açısından ciddi sorunlara sebep olmaktadır (Shannigrahi vd., 2005; Motelay-Massei vd., 2007; Taşdemir ve Esen, 2007). Genellikle fosil yakıtların eksik yanma ürünü olarak oluşan PAH'lar, düşük buhar basınçlarından dolayı toprak, su ve hava ortamlarında uzun süre kalabilen organik bileşiklerdendir (Taşdemir ve Esen, 2007; Taşdemir ve Esen, 2008; Li vd., 2009; Birgül vd., 2011; Demircioğlu vd., 2011; Wang vd., 2011). Orman yangınları ve volkanik aktiviteler PAH'ların önemli doğal kaynakları arasında iken motorlu taşıtlar, evsel ısınma, enerji üretim santralleri ve endüstriyel prosesler önemli antropojenik kaynaklardır (Terzi ve Samara, 2005; Moon vd., 2006; Bozlaker vd., 2008; Demircioğlu vd., 2011). Doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan PAH'lar yarı uçucu ve kalıcı özelliklerinden dolayı atmosferik süreçlerle uzun menzilli taşınımına kaynaklarından binlerce

kilometre uzaklarda da gözlenebilmektedir (Terzi ve Samara, 2005; Motelay-Massei vd., 2007).

Çevre ortamında onlarca PAH bileşiğine rastlansa da, bunlardan 16 tanesi ABD Çevre Koruma Ajansı (U.S. EPA)'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır (U.S. EPA, 2003). Öncelikli 16 PAH bileşiklerinden olan Benzo [a] pyrene (BaP)'de, Uluslararası kanser araştırma merkezine (IARC, 2006) göre, PAH bileşenleri içerisinde en fazla kanserojenik ve mutajenik olanıdır. Literatür incelendiğinde BaP'nin çevresel örneklerde belirlenmesine yönelik çalışmalar yapıldığı görülmektedir (Boström vd., 2002; Baloğlu, 2005; Milukaite, 2006; Kumar vd., 2013). Tüm bu olumsuz özelliklerinden dolayı geleneksel hava kirletici bileşenlerin yanında BaP de artık pek çok Avrupa ülkesinde ölçüm ağlarında ölçülen ve sınır değeri olan bir kirleticidir. Ülkemizde Hava Kalitesinin Değerlendirilmesi ve Yönetimi (2008) yönetmeliğinde yürürlükte olan bir sınır değeri olmasına karşın 2014 yılı itibarıyla  $1 \text{ ng m}^{-3}$  (yıllık ortalama) sınır değeri BaP için yürürlüğe girecektir.

Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen PAH'lar, çeşitli süreçler sonunda ıslak ve/veya kuru çökme yoluyla çeşitli yüzeylere (su, toprak, vb.) çökerek atmosferden uzaklaşabilmektedir (Jurado vd., 2004; Wang vd., 2011). Çökelen bu kirlenmelerin su kaynaklarına taşınması ise önemli bir kirlilik girdisi oluşturmaktadır. Diğer yandan bu tür bileşiklerin atmosferik taşınımında, bileşiğin fiziko kimyasal özellikleri ve meteorolojik faktörler önem arz etmektedir (Motelay–Massei vd., 2006; Motelay–Massei vd., 2007; Birgül vd., 2011; Wang vd., 2011). Literatürde PAH'larla ilgili yapılan çalışmalarda ıslak çökme için manuel veya otomatik kontrollü örnekleme cihazları kullanılırken (Al–Mamani vd., 2000; Balestrini vd., 2000; Luo, 2001; Birgül vd., 2011) kuru çökme tayininde ya alıcı ortam örneklerinin (toprak, kar, su, sediment, vb.) direk analiziyle ya da çeşitli ekipmanlar kullanarak çökme yüzeyinin su, gres, vb., ile oluşturulmasına dayanan çalışmalara rastlanmaktadır (Lin vd., 1993; Noll vd., 1998; Taşdemir ve Payan, 1999; Shannigrahi vd., 2005). Diğer yandan ülkemizde PAH'ların çökmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda (İzmir, Bursa, İzmit), en yüksek kuru ve ıslak çökme akıları endüstriyel alanlar ve kent civarlarında gözlenmektedir (Gaga, 2004; Taşdemir ve Kural, 2005; Pekey vd., 2007; Taşdemir ve Esen 2007; Bozlaker vd., 2008).

Kar yüzeyinin PAH'ların kuru çökmesi için alıcı ortam olarak kullanıldığı çalışmada, Ankara kent merkezinde 45 noktada örnekleme yapılmıştır. Yoğun kar yağışının ardından, geliştirilen kar örnekleme cihazı ile kar yüzeyinden kesit alınarak kar örnekleri toplanmıştır. Aynı noktalardan yağışsız geçen 13 günün ardından tekrar kar örnekleme cihazı kullanarak toplanan örneklerde PAH derişimleri belirlenerek, PAH'ların kuru çökme akıları hesaplanmıştır (Gaga, 2004). Bu çalışmada ise taze kar örnekleri yine aynı kar örnekleme cihazı kullanılarak 45x60 cm'lik alüminyum tepsilere transfer edilip arazide belli noktalara bırakılmış ve 8 günlük kuru periyot sonrasında araziden toplanarak analiz edilmiştir. İki çalışma arasındaki en bariz fark kar örneklerinin tepsilere içinde bekletilerek örnekleme yapılmasıdır.

Bu çalışmada, Erzurum kent merkezinde muhtemel kirlilik kaynaklarına (trafik, ısınma, küçük endüstriyel işletmeler vb.) bağlı olarak seçilen 20 noktada atmosferik PAH bileşenlerinden Benzo [a] pyrene'nin (BaP) kuru çökmesi araştırılmıştır.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Örnekleme alanı ve yöntemi

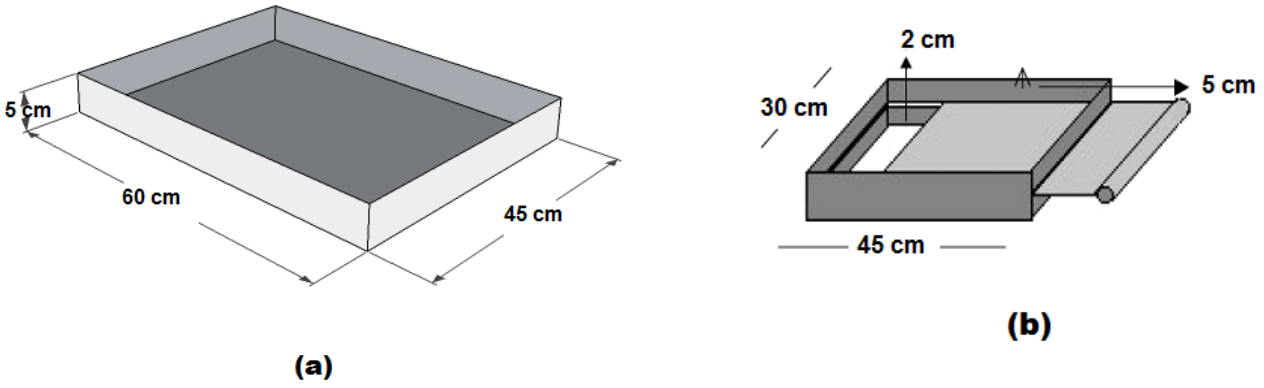
Erzurum, Doğu Anadolu bölgesinde 39–55 kuzey enlemi 41–16 doğu boyları üzerinde bulunmaktadır. İl, genel sınırları içinde 24768 km<sup>2</sup> olup merkez ilçesinin alanı 2892 km<sup>2</sup> dir. Erzurum, Palandöken dizisinin Eğri Dağ (2974 m) eteğinde ve deniz seviyesinden 1850–1980 m. yükseklikte eğimli bir yüzeyde bulunmaktadır. Doğu–batı yönünde ovalık "Pasinler–Erzurum ovaları" kuzey–güney yönünde dağlık görünüştedir. Ancak kentin kurulu olduğu topografik yapı (3 tarafı yüksek dağlarla çevrili) ve kış dönemlerinde hüküm

süren meteorolojik koşullar (düşük sıcaklıklar ve yüksek basınç sistemlerinin etkisi ile sıkça yaşanan inversiyon) yıllardır ciddi hava kirliliği probleminin yaşanmasına neden olmaktadır (Bayraktar, 2006).

Benzo[a]pyrene'nin atmosferik kuru çökme tayini 31 Ocak–7 Şubat 2008 tarihleri arasında, Erzurum kent merkezinde 20 noktada ortalama sıcaklığın –20 °C olduğu dönemde gerçekleştirilmiştir. Örnekleme başlamadan 1 ay önce örnekleme yapacak ekipler (ikişer kişiden oluşan 4 grup) örnekleme noktalarına götürülerek örnekleme prosedürü uygulamalı olarak anlatılmıştır. Kar örnekleme her noktada iki kez yapılmıştır. Birinci örnekleme kar içindeki zemin konsantrasyonunu belirlemek için yoğun kar yağışını müteakip 31 Ocak 2008'de yapılırken, 8 günlük ıslak yağışın olmadığı periyot sonucunda gerçekleştirilen ikinci örnekleme (7 Şubat 2008) kuru çökme miktarının belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir.

Örnekleme noktaları kentsel, yarı kentsel ve kırsal olmak üzere tüm Erzurum kent merkezi ve civarını temsil edecek şekilde belirlenmiştir. Tüm malzemeler örneklemeden önce uygun prosedürler ile temizlenerek örnekleme hazır hale getirilmiştir (Paloloğlu, 2008). Örnekleme prosedürü adım adım aşağıda sunulmaktadır;

- Erzurum kent merkezi ve kırsalında çeşitli kirlilik kaynakları (trafik, ısınma, küçük sanayi işletmeleri vb.) dikkate alınarak 20 örnekleme noktası belirlenmiştir. Her bir örnekleme noktasında en az iki kar örnekleme yapılabilmesine imkan sağlayacak, herhangi bir sebeple bozulmayacak (yürüme alanı olmayan ve örnekleme tepsililerinin merak uyandırmayacağı yerlerde) alanların seçilmesine ve güvenliğinin sağlanmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca her örnekleme noktasının koordinatları GPS ile belirlenmiştir.
- Örnekleme, yoğun kar yağışını müteakip (yaklaşık 40 cm) 8 günlük kurak periyodun olduğu 31 Ocak–7 Şubat 2008 tarihleri arasında yapılmıştır.
- Her noktada tek kullanımlık poşet eldivenler kullanılarak 2 taze kar örnekleme yapılmış ve bunun için Şekil 1b' de görüldüğü gibi 30x45 cm boyutlarında sürgülü çelik kar örnekleme cihazı kullanılmıştır. Bu örnekleme daha önce Ankara'da kar yüzeyinin PAH'ların kuru çökmesini belirlemek için alıcı ortam olarak kullanıldığı bir çalışmada tasarlanmıştır (Gaga, 2004). Sürgülü çelik kar örnekleme cihazı ile alınan örnekler 45x60 boyutlarındaki alüminyum tepsilere transfer edilerek kuru çökme için yüzey oluşturulmuştur (Şekil 1a). Öte yandan yine aynı noktadan, aynı şekilde alınan kar örnekleri 5 L'lik kavanozlara transfer edilerek analiz edilmek üzere laboratuvara götürülmüştür. Bu örneklerin içerdiği PAH miktarları ikinci örneklemede (8 yağışsız günden sonra) belirlenen PAH miktarlarından çıkarılarak yüzeye çökelen kuru çökme miktarları tespit edilmiştir. Örnekleme noktalarına bırakılan alüminyum tepsilere karlar 5 L'lik kavanozlara transfer edilen kar örnekleri ekstraksiyona kadar dışarıda bulunan yalıtımlı bir konteynir içinde saklanmıştır.



Şekil 1. Örneklem aparatları: (a) Alüminyum tepsi (b) Sürgülü çelik kar örnekleyicisi (Gaga, 2004).

Tablo 1. Örneklem noktaları

1. GRUB ÖRNEKLEME NOKTALARI	2. GRUB ÖRNEKLEME NOKTALARI
ŞM1 Eysel ısınma ve trafiğin yoğun olduğu: AVM ile Polis Karakol binasının orta kısmı	DK1 Trafiğin yoğun olduğu: Dadaşkent Belediye bahçesi
ŞM2 Eysel ısınmanın yoğun olduğu: Orman Bölge Müdürlüğü'nün bahçesi	DK2 Etrafı doğal gaz ile ısınmanın yoğun olduğu: Dadaşkent mezarlığı
ŞM3 Eysel ısınma ve trafiğin yoğun olduğu: Verem Dispanseri bahçesi	DK3 Doğal gaz ile ısınmanın yoğun olduğu: Hacı Hüsrev Cami önü
ŞM4 Trafiğin yoğun olduğu: Çevre İl Müdürlüğü'nün ön kısmı	DK4 Etrafı evsel doğal gaz ile ısınmanın yoğun olduğu: Dadaşkent aile fidanlığı
ŞM5 Trafiğin yoğun olduğu: Cumhuriyet caddesine bağlı Havuzbaşı'nın ön kısmı	DK5 Doğal gaz ile ısınmanın yoğun olduğu: Müstakil bir ev bahçesi
S1 Eysel ısınmanın yoğun olduğu: Güzel sanatlar lisesi	KY1 Etrafı evsel ısınmanın yoğun olduğu: Sivil savunmanın ön kısmı
S2 Eysel ısınmanın yoğun olduğu: Sağlık meslek lisesi	KY2 Eysel ısınmanın yoğun olduğu: Karayolları Bölge Müdürlüğü'nün üst kısmı
S3 Trafik ve evsel ısınmanın yoğun olduğu: Sanayi Cami bahçesi	KY3 Trafik ve evsel ısınmanın yoğun olduğu: 23 Temmuz lisesi
S4 Trafik ve evsel ısınmanın yoğun olduğu: Sanayi Polis Karakolu	KY4 Eysel doğal gaz ile ısınmanın yoğun olduğu: Deprem araştırma binasının ön kısmı
S5 Trafiğin yoğun olduğu: Renault servisinin ön kısmı	KY5 Trafik ve evsel doğal gaz ile ısınmanın yoğun olduğu: Karayolları 5 bölgesindeki Yimpaş binasının üst kısmı

ŞM: Şehir merkezi, S: Sanayi, DK: Dadaşkent, KY: Karayolları

• Her örneklem grubu tarafından alınan saha kör örnekleri ise boş cam kavanozun kapağının örneklem süresince açık tutulmasıyla toplanmıştır. Laboratuvara getirilen kör örnekleri örnekler gibi analiz edilmiştir.

## 2.2. Örneklem noktaları

Erzurum kent merkezinde örneklem noktaları kentin muhtemel kirlilik profili dikkate alınarak seçilmiş ve bu noktalar 2 kategoride değerlendirilmiştir. Tablo 1'de görüleceği üzere 1. grupta sınıflandırılan 10 nokta; yoğun trafik ve evsel ısınmanın gözlemlendiği bölgeden seçilirken 2. gruptaki diğer 10 örneklem noktası ise şehirleşmenin ve trafiğin az olduğu ve doğal gaz kullanımının yüksek oranda olduğu bölgeden seçilmiştir.

## 2.3. Ekstraksiyon

Örneklem sonunda toplanan kar numuneleri, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesinin arka bahçesinde güneş almayan bir bölgeye yerleştirilmiş olan yalıtımlı konteynir içinde ekstraksiyona kadar saklanmıştır. Daha sonra ekstraksiyon çalışmaları için toplanan kar örnekleri laboratuvara

getirilerek oda şartlarında erimeleri sağlanmıştır. Örneklem, ekstraksiyon ve analiz süreçlerinde kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta olup ekstraksiyon öncesi Cam fiber filtre (GFF), C-18 Envi disk, florosil ve sodyum sülfat, vb.) gibi çeşitli malzemelerin hazırlanmasında literatürde verilen metodlar doğrultusunda kullanılmışlardır. (Gaga, 2004; Paluloğlu, 2008; Taşdemir ve Esen, 2008; Gaga ve Ari, 2011). Örneklem ve ekstraksiyon aşamasında en çok kullanılan malzemelerden bir tanesi olan cam fiber filtreler (GFF), alüminyum folyoya sarılmış, istenmeyen organik bileşiklerden arındırılması amacıyla folyonun uç kısmı açık bırakılarak, 450 °C'de kül fırınında 3-4 saat yakılmıştır. Yakma işleminden sonra GFF'ler alüminyum folyo sargısı ile birlikte neme maruz kalmaması için desikatörde çalışma esnasına kadar muhafaza edilmişlerdir. Ekstraksiyonun clean-up basamağında kullanılan Florosil' in (Magnezyum silikat karışımı olup atmosferik PAH analizlerinde girişime neden olacak polar bileşikleri ayırmak için kullanılan polar bir maddedir) hazırlanmasında, süzme kolonunun ucu bir tutam cam yünü ile kapatılarak 1 gr florosil tartılıp kolon içine dökülmüş, 5 mL n-Hekzan ile florosil şartlandırılmıştır. Ayrıca susuzlaştırma (örneklerin mevcut olabilecek su mole-

küllerinden arındırma) işleminde kullanılacak olan sodyum sülfatın ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) kullanıma hazır hale getirilmesinde, genelde 10–15 mL lik numune için 1 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yeterli görülmüş ve 250 mL'lik bir beher içine 1 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dökülmüş önce hekzan ile iyice ıslatılmış ve süzölmüş daha sonra da DCM ile iyice yıkanmış ve süzölmüş, daha sonra beher içindeki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ü yarım saat kadar etüvde  $105^\circ\text{C}$  de bekletilmiştir. Ardından etüvden alınıp  $225^\circ\text{C}$  sıcaklıkta fırında bekletilmiştir. Fırındaki işlemleri tamamlandıktan sonra alüminyum folyoyla birlikte desikatöre konulmuştur. Diğer taraftan çalışma esnasında kullanılan bütün cam malzemeler önce sıcak deterjanlı suyla, ardından çeşme suyu ve saf su ile yıkanmış ve  $105^\circ\text{C}$  etüvde kurutulmuş, soğutulduktan sonra herhangi bir organik kirletici kalmaması için de önce asetonla ardından hekzanla yıkanmış ve kapalı ortamda kullanıma kadar bekletilmiştir.

Eriyen kar örnekleri (ortalama 1,2 L) GFF'den süzülerek çözünmüş faz ve partikül fazlara ayrılmıştır. Partikül faz örnekler ultrasonik banyo kullanılarak ekstrakte edilmiştir. GFF üzerinde toplanan partikül madde örnekleri üzerine ultrasonik ekstraksiyondan önce vekil standart (Chr–d12) eklenmiştir. Daha sonra 70 mL 1:1 oranında diklorometan: petrol eteri (DCM:PE) karışımı ilave edilerek ultrasonik olarak ekstrakte edilmiştir. Döner buharlaştırıcı kullanılarak örnek hacimleri azaltılmış ve sodyum sülfatdan geçirilerek susuzlaştırılmıştır. Yapılan ön denemelerde 15 mL'lik örnek için yaklaşık 1 gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ın yeterli olduğu görülmüştür. Daha önce şartlandırılmış cam fiber filtre (GFF) huni şekline dönüştürülerek 2,5 cm çaplı huni içerisine yerleştirildikten sonra içerisine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dökülmüştür. Örnekler pastör pipetlerle çekilip  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'dan geçirilerek cam huninin altındaki 40 mL'lik diğer cam viallere aktarılmıştır. Örnekler analiz öncesinde temizleme işlemine tabii tutulmuştur. Bu amaçla florasil kolonları kullanılmıştır. Hekzan ile şartlandırılmış kolondan geçirilen örnekteki bileşenleri kolondan sıyırmak için kullanılarak 20 ml 1:1 oranında DCM hekzan karışımı kullanılmıştır. Daha sonra sırasıyla döner buharlaştırıcı ve azot gazı altında son hacim 1 mL'ye indirilerek GC–MS'de analiz için hazır hale getirilmiştir.

Diğer taraftan çözünmüş faz örnekleri C–18 Envi diskleri kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. Cam vakum filtrasyon aparatına yerleştirilen C–18 Envi diskin örnek eklenmeden önce şartlandırılmasında, C18 diski ilk olarak 10 ml DCM ile yıkanmış, daha sonra 10 mL Metanol eklenmiş ve hiç kurumadan nihai olarak 10 mL saf su ile ortalama 4 dakika süre ve düşük basınçta süzölmüştür. Daha önce süzölmüş olan kar suyu numunesi homojen karışması için iyice çalkalanmış ve 200 mL'si SPE ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Ekstraksiyon öncesi partikül örneklerinde olduğu gibi vekil standart (surrogate standard) da eklenmiştir. SPE sonrasında elde edilen ekstratlar partikül fazın ekstraksiyonu sonrasındaki işlemlere tabii tutulmuştur.

#### 2.4. Analiz ve kalite kontrol

Ekstraksiyon sonrası analize hazır hale getirilen örneklerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde Agilent marka 7890A

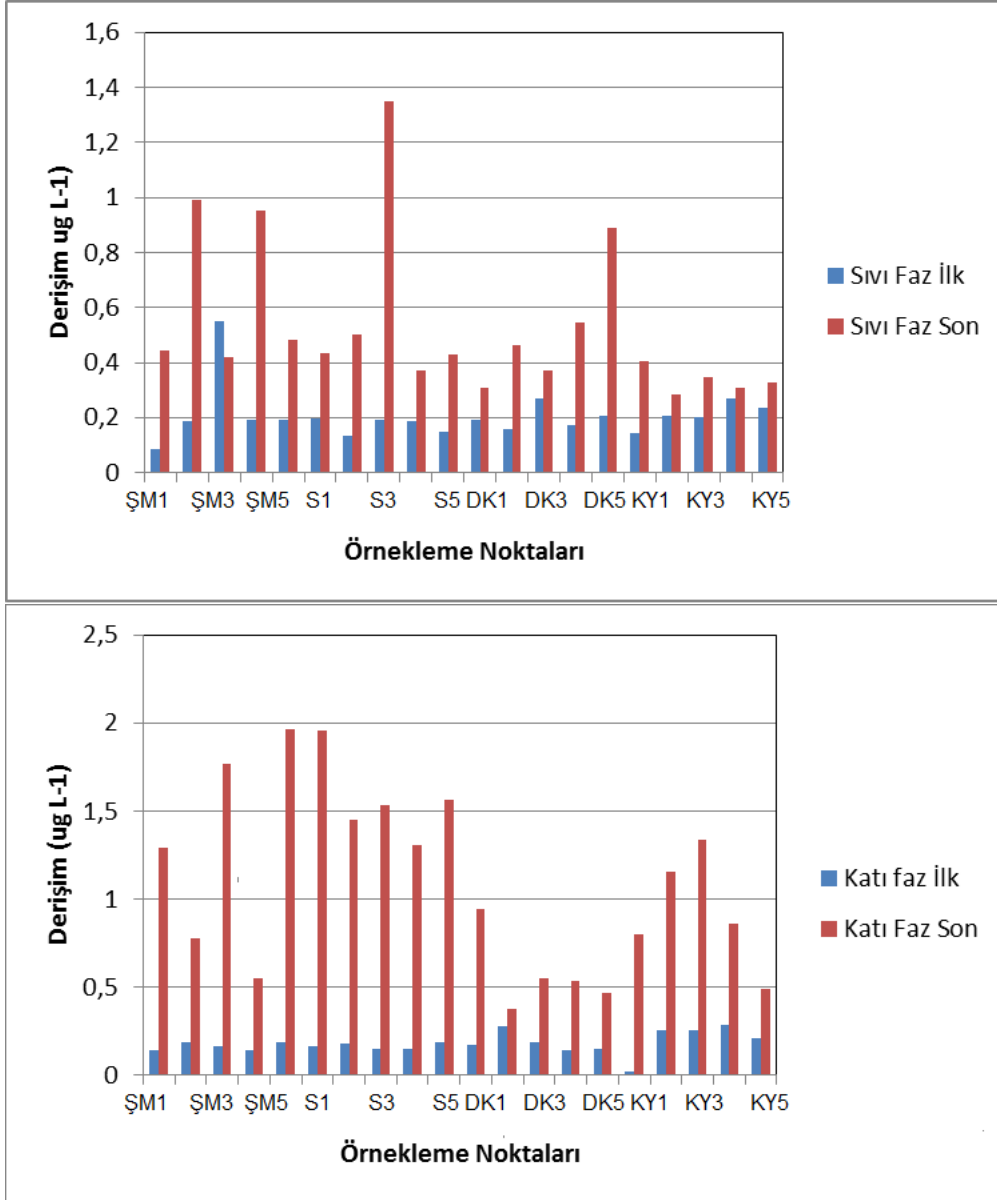
GC ve 5975 MS cihazı kullanılmıştır. Örneklere ekstraksiyondan önce dötöryumlu vekil standart eklenerek BaP bileşenlerinin geri kazanımları belirlenmiştir. Geri kazanım hesaplarında kullanılan vekil standartlar doğada bulunmayıp, laboratuvar ortamında belirli konsantrasyonlarda hazırlanıp ticari olarak satılmaktadır. Bu çalışmada Chr–d12 vekil standart olarak kullanılmış ve örneklere ekstraksiyondan önce bilinen derişimde ilave edilmiştir. Bu sayede ekstraksiyon sırasındaki kayıpları sayısallaştırmak ve derişimleri bu şekilde düzeltmek mümkündür. Bu çalışmada Chr–d12 ortalama geri kazanım değeri %78'dir. Ayrıca örnekleme noktalarından alınan saha kör değerleri toplam konsantrasyonun %4'ünden az çıktığı için, konsantrasyon değerlerinden saha kör değerleri çıkarılmamıştır.

### 3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Erzurum şehir merkezi ve civarında bulunan 20 noktadan kar yüzeyli örnekleyici kullanılarak toplanan kar örneklerinin çözünmüş ve partikül faz BaP konsantrasyonları Tablo 2' de verilmiştir. Kuru çökme öncesinde toplanan taze kar örneklerinin analizinden elde edilen BaP konsantrasyonlarının noktasal bazda derişim sergilediği görülmüştür. Bu derişimde, çeşitli atmosferik süreçlerin ve lokal kaynakların etkin olduğu tahmin edilmektedir. Yaş çökme esnasında yaş çökmenin kimyasal içeriği iki farklı mekanizma yoluyla kontrol edilmektedir. İlki, yerden belirli yükseklikteki bulutlarda meydana gelen yeteri kadar büyümüş partiküllerin ( $0,1-1\ \mu\text{m}$ ), su buharının etrafında yoğunlaşım çoğunlukla uzun mesafe taşınımı da gösteren rain out (bulutlardaki damlacıklar tarafından yakalanma) olayı, ikincisi ise oluşan kar ya da yağmur formundaki yağışın yere düşerken atmosferdeki askıda parçacıkları ile gaz fazındaki PAH'ların (veya diğer bileşiklerin) yağmur suyu içerisinde Henry yasası gereğince çözünmesi ve yağışla yeryüzüne taşınması (çoğunlukla lokal kirliliği yansıtan) olayıdır ki buda wash out (yere düşen yağmur damlaları tarafından yakalanma) olarak açıklanmaktadır (Ligocki vd., 1985). Dolayısıyla henüz yeni yağmış kar bu iki mekanizma yoluyla hem uzun mesafedeki kaynakların hem de lokal kaynakların etkisinin bir göstergesidir. Yere düşen kar yüzeyi herhangi bir yaş çökme olmadığı sürece kuru çökme için bir yüzey teşkil etmektedir. Henüz yağmış taze karın ve 8 günlük yaş çökmenin olmadığı süre sonunda toplanan karın kompozisyonundaki farklılık bu süreçte kar yüzeyine kuru çökme vasıtasıyla çökelen kirletici miktarını göstermektedir. Tablo 2'den görüldüğü üzere çözünmüş fazda gözlenen PAH konsantrasyon artışı ( $0,21\ \mu\text{g L}^{-1}$  (ilk ölçüm);  $0,53\ \mu\text{g L}^{-1}$  (son ölçüm) partikül fazda gözlenen artışa göre daha düşük ( $0,18\ \mu\text{g L}^{-1}$  (ilk ölçüm);  $1,08\ \mu\text{g L}^{-1}$  (son ölçüm) görülmektedir. Ayrıca Şekil 2' de 20 örnekleme noktasına ait partikül ve sıvı (çözünmüş) fazda birinci ve ikinci örnekleme sonucu ölçülen BaP konsantrasyonları görülmektedir. Örnekleme döneminin meteorolojik koşulları ( $-20^\circ\text{C}$ ), Benzo [a] pyrene' nin sudaki düşük çözünürlüğü ve örnekleme döneminde atmosferde gözlenen bu bileşenin (BaP) mevcut faz koşulları (gaz veya partikül faz) bu konsantrasyon farklılaşmasında etken olarak düşünülmektedir.

**Tablo 2.** 20 noktadan alınan kar örneklerinde gözlenen Benzo [a] pyrene (BaP) konsantrasyonları ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Örnekleme	Veri Sayısı	Ortalama	Geri kazanım (%)
Çözünmüş Faz İlk	20	0,21±0,09	68,90
Partikül Faz İlk	20	0,18±0,06	78,00
Çözünmüş Faz Son	20	0,53±0,28	77,64
Partikül Faz Son	20	1,08±0,52	86,00

**Şekil 2.** BaP'nin sıvı faz (çözünmüş) ve katı faz (partikül) kuru çökmesinin noktasal bazda değişimi

Konsantrasyonu belirlenen BaP bileşeninin çökme akısı, örnekleme periyodu ve örnekleme aparatının boyutları dikkate alınarak hesaplanmıştır. 20 noktada konsantrasyonu tayin edilmiş Benzo [a] pyrene (BaP)'nin hem çözünmüş faz hem de partikül fazda hesaplanmış kuru çökme akıları ve bu akılara ait istatistiki bulgular Tablo 3'te sunulmuştur. Diğer yandan her bir örnekleme noktası için hesaplanan kuru çökme akılarının alansal dağılımı hem partikül faz hem de çözünmüş faz için Surfer 32 programı ile ayrı ayrı çizilerek Şekil 3'te verilmiştir.

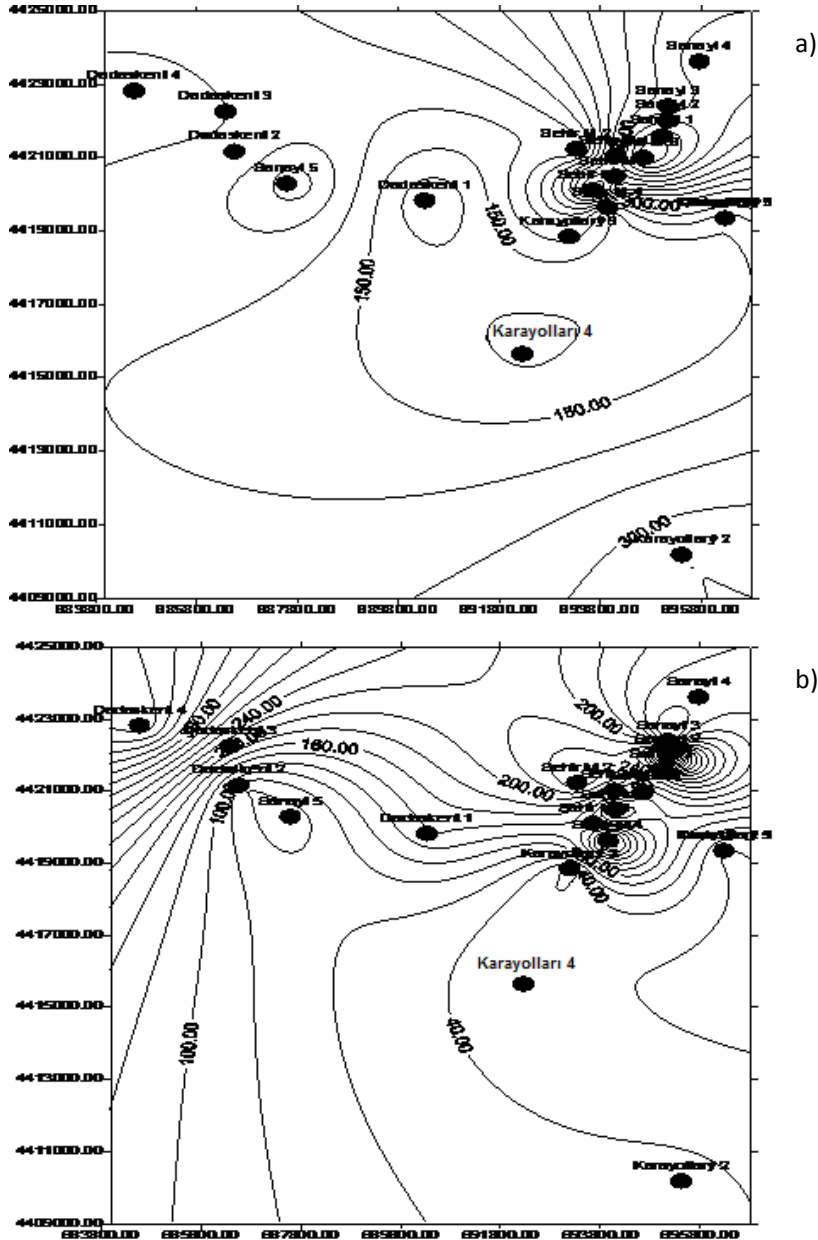
**Tablo 3.** Benzo [a] pyrene (BaP)'nin çözünmüş ve partikül fazda hesaplanmış kuru çökme akılarının istatistiki özellikleri ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ )

	Çözünmüş Faz	Partikül Faz
<b>Ortalama</b>	0,15	0,38
<b>Stand. Sapma</b>	0,13	0,24
<b>Max</b>	0,53	0,59
<b>Geo. Ort.</b>	0,09	0,29
<b>Min</b>	0,01	0,05
<b>Medyan</b>	0,11	0,29
<b>Çarpıklık</b>	1,57	0,42



Şekil 2'den görüldüğü üzere Benzo [a] pyrene, hem partikül fazı hem de çözülmüş fazı dikkate alındığında yoğun trafik ve evsel ısınmanın gözlemlendiği (daha çok kömür, odun vb.) şehir merkezi ve kuzeyinde (Sanayi, Hilalkent, Şehir merkezi) oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Diğer yandan trafik ve şehirleşmenin daha az olduğu ve evsel ısınmada yaygın olarak doğal gazın kullanıldığı Karayolları 4, Karayolları 5 ve Dadaşkent bölgelerinde ise Benzo [a] pyrene daha düşük konsantrasyonlar da görülmektedir. Bu dağılımda hem meteorolojik faktörlerin (rüzgar yönü, rüzgar hızı) hem de topografik koşulların etkin olduğu düşünülmektedir. Zira Erzurum kent merkezi için hakim rüzgar yönü WNW-ESE olup bu rüzgarlarla kirleticilerin kuzeyden (Karayolları 4, Karayolları 5) şehrin güneyine taşınımını akla getirmektedir. Ayrıca kent merkezinde gözlenen kot farkının (Güney: 1900 m; Kuzey: 1830 m) rüzgarlarla olan taşınımın daha da artmasına sebebiyet verdiğini düşündürmektedir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen partikül fazı kuru çökeltme akı bulguları literatür değerleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Çözülmüş faz ile ilgili karşılaştırma ise literatür verileri olmadığından yapılamamıştır. Tablo 4'ten görüleceği üzere Erzurum kent merkezi için hesaplanan BaP'nin kuru çökeltme akısı, Amerika'nın Tampa bölgesi ile Kore, Japonya, Çin ve Fransa'nın çeşitli kentsel bölgelerinde yapılan çalışmalara göre yüksek bulunurken, önemli ticaret merkezlerinin, yoğun sanayi tesislerinin ve trafiğin görüldüğü ve örnekleme noktalarının yakınında çöp yakma tesislerinin bulunduğu Amerika (Chicago) ve Taiwan'daki çalışmalara göre oldukça düşüktür. Çalışma sonuçları yine Türkiye'nin önemli endüstriyel şehirlerinden olan Bursa ve İzmir bölgelerinden elde edilen sonuçlara göre de oldukça düşüktür.



Şekil 3. BaP kuru çökeltme akılarının alansal dağılımı (a: partikül faz, b: çözülmüş faz)

**Tablo 4.** Partikül faz kuru çökeltme akılarının karşılaştırılması ( $\mu\text{g m}^{-2}\text{gün}^{-1}$ )

Yer	Örnekleme Yöntemi	BaP'nin kuru çökeltme akısı	Referans
Erzurum	Kar yüzeyli, alüminyum tepsi	0,38	Bu çalışma
Busan, Kore	Yüzey tutucusuz, paslanmaz çelik	0,06	Moon vd., 2006
Tsukuba, Japonya	Silikon gres yağlı, alüminyum tepsi	0,02	Shannigrahi vd., 2005
La Hawre, Fransa	Yüzey tutucusuz, cam şişelerle	0,01	Motelay–Massei vd., 2006
Guangzhou, Çin	Cam fiber filtreye, paslanmaz çelik örnekleyci	0,22	Li vd., 2009
İzmir	Yüzey tutucusuz, paslanmaz çelik	0,66	Demircioğlu vd., 2011
Chicaco, ABD	Su yüzeyli	7,7	Odabasi vd., 1999
Tampa, ABD	Yüzey tutucusuz, paslanmaz çelik	0,01	Poor vd., 2004
Tayvan	Slikon gres yağlı, alüminyum tepsi	1,5	Sheu vd., 1996
Bursa	Yüzey tutucusuz, paslanmaz çelik	3,1	Birgül vd., 2011
Ankara	Kar yüzeyli, yerden örnekleme	0,014	Gaga vd., 2004

Literatürde (Tablo 4) bu çalışmada kullanılan alüminyum (45x60 cm ölçüde) tepsilerle benzerlikleri olan örnekleme aparatları kullanılmıştır. İzmir'de gerçekleştirilen çalışma Erzurumdaki çalışma ile benzerlik göstermektedir (Demircioğlu vd., 2011). Bu çalışmada 22x7,5 cm ebatında 5 adet (paslanmaz çelikten yapılmış) biriktirme kabı yüzeyde herhangi başka bir tutucu ortam (kar, gres yağı, su, toprak, vb.) olmadan kullanılarak kuru çökeltme örnekleme yapılmıştır. Benzer şekilde Motelay–Massei vd. (2006) Fransanın Le Hawre bölgesinde yaptıkları çalışmada 400 mL'lik cam şişeler ile kuru çökeltme örnekleme yapmışlardır. Japonyada gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise yerden farklı yüksekliklere konulan (0,5 cm, 1,5 m ve 2 m) 30x20 cm ebatında ve içerisine 15 mg slikon gres yağı sürülerek kullanılan alüminyum tepsilerle kuru çökeltme örnekleri toplanmıştır (Shannigrahi vd., 2005).

Diğer taraftan tek noktada belli bir yükseklikte ve belli bir platform üzerinde örnekleme aparatı konularak ve bu çalışmada kullanılan yöntemden farklı bir yöntemle yapılan literatür çalışmaları da mevcuttur. Birgül vd. (2011), Bursa'da Butal bölgesinde yaptıkları çalışmada 2.5 m yükseklikteki bir platform üzerine kurulan paslanmaz çelikten yapılmış iki bölmeli (yaş ve kuru çökeltme bölmeleri) 40x40x70 cm ebatında ve yüzey tutucusuz bir örnekleme aparatı kullanmışlardır. Benzer bir şekilde Moon vd. (2006), Kore'nin Busan kentinde yaptıkları çalışmada 1,2 m yükseklikteki bir platform üzerine paslanmaz çelikten yapılmış 50x50 cm ebatında yaş ve kuru çökeltme örnekleme yapabilen yüzey tutucusuz bir örnekleme aparatı kullanmışlardır. Diğer bir benzer çalışma olan Lin vd. (1993) Çin'in Guangzhou kentinde yaptıkları çalışmada da 1,2 m yükseklikteki bir platform üzerine kurulan ve yüzey alanı 0,049 m<sup>2</sup> olan alıcı ortam olarak da GFF kullanılan bir örnekleme aparatı ile kuru çökeltme örnekleri toplamışlardır. Sonuç olarak literatür incelendiğinde kullanılan örnekleycilerin benzer ve farklı özellikleri olduğu görülmektedir. Kuru çökeltmenin belirlenmesinde standart bir yöntemin halen olmaması çalışmanın mevcut bilgi birikimine bir katkı sağlayabileceğinin göstergesidir. Kar yüzeyinin infiltrasyonu engelleyecek şekilde alıcı ortam olarak kullanılması ise bu çalışmadaki özgün yaklaşımdır. Öte yandan kar yağışının

olmadığı ortamlarda bu yöntemin kullanılamaması ise çalışmanın dezavantajıdır.

BaP'nin kuru çökeltme akılarında gözlenen önemli bölgesel değişimlerde, bölge ve civarında bulunan muhtemel BaP kirlilik kaynaklarının varlığı ciddi etken olarak gözlenmektedir. Daha önce Ankara'da kar yüzeyi kullanılarak yapılan çalışmada kar yüzeyine çökelen PAH miktarlarının bölgesel olarak değişiklik gösterdiği ve mevcut PAH kaynaklarının alansal dağılımının bu yolla gözlenebileceği belirtilmiştir. Kömür kullanımının yüksek olduğu bölgelerde yüksek PAH derişimleri ölçülmüştür (Gaga, 2004). Kuru çökeltmenin farklı yöntemlerle belirlendiği Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde yapılan çalışmalarda da benzer eğilimler görülmektedir. Endüstrileşmenin ve trafiğin fazla olduğu İzmir ve Bursa illerindeki yapılan çalışmada elde edilen BaP kuru çökeltme akı değerleri, bu iki ile göre nüfusun ve endüstrinin daha az olduğu Erzurum kent merkezi sonuçlarından yaklaşık sırasıyla iki ve dokuz kat daha yüksek bulunmuştur.

Diğer yandan literatürde rapor edilen yüksek akı değerleri, sınırlı sayıda noktada yapılmış örnekleme sonuçlarını içermekte iken bu çalışma bulguları Erzurum şehrinin hem kırsal, hem yarı kentsel, hem de kentsel bölgelerindeki 20 noktadan alınan sonuçların ortalamasını yansıtmaktadır. Ayrıca son yıllarda Erzurum kent merkezinde doğal gaz kullanımının artması da düşük akıların gözlenmesinde önemli etken olarak düşünülmektedir. Erzurum'da gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen kuru çökeltme akılarının kış mevsimini yansıttığı ve yaz aylarında daha düşük akı değerleri ölçülebileceği de gözden kaçırılmaması gereken bir diğer husustur.

#### 4. Sonuç

Atmosferik kuru ve yaş çökeltme, çeşitli kaynaklardan salınan (endüstri, evsel ısınma, trafik vb.) çeşitli hava kirliticilerinin nihai olarak yeryüzüne ulaşmasında etkin mekanizmalardandır. Çökelen türlerin yanında (organik bileşikler, metal ve ağır metal bileşikleri, sülfatlar, nitratlar vb.) çökeldiği ortamında (tatlı su kaynakları, tarihi yapılar, tarım arazileri, metalik yüzeyler vb.) çevresel problemler açısından önemli olduğu bu süreçte en etkin mekanizma, Erzurum gibi

ortalama yağış miktarının ve yağışlı gün sayısının az olduğu yerlerde kuru çökeltmedir.

Bu çalışmada kullanılan örnekleme metodu ile PAH'ların kuru çökeltme akıları başarılı şekilde belirlenmiş ve yüksek alansal çözünürlükte veri sağlanmıştır. Literatürdeki mevcut yöntemlerle bu kadar fazla noktada kuru çökeltmenin belirlenmesi pratik açıdan çok mümkün görünmemektedir. Öte yandan doğal bir yüzeyin alıcı ortam olarak kullanılması da bu çalışmanın öne çıkan bir diğer önemli özelliğidir.

Bu çalışmada kar yüzeyli örnekleyici kullanılarak Erzurum kent merkezinde 20 noktada atmosferik Benzo [a] pyrene (BaP) bileşiğinin kuru çökeltme akısı araştırılmıştır. Ortalama  $0,380 \mu\text{g m}^{-2} \text{gün}^{-1}$  akı değeri ile Erzurum kent merkezinde gözlenen BaP, pozitif çarpıklık göstermiş ve büyük standart sapma değeri sergilemiştir. Diğer yandan Erzurum şehir merkezinin kuzey bölgeleri (Sanayi, Şehir merkezi, Dadaşkent vb.) BaP açısından oldukça kirli gözlenirken, şehrin güney bölgeleri (Karayolları 4, Karayolları 5, vb.) kuzey bölgelerine nazaran daha temiz olarak bulunmuştur. Şehrin güney kısmında kalan, Karayolları 5 ve Dadaşkent gibi semtler, şehirleşme açısından kentin diğer bölgelerine göre oldukça planlı olup doğal gaz kullanımının yaygınlığı açısından da oldukça avantajlıdır. Bu nedenle de diğer bölgelerden daha az kirlilik gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak Erzurum şehir merkezinin kuzeyinde doğal gaz kullanımının yaygınlaştırılmasına ağırlık verilmesinin yanında sanayi bölgesinde çeşitli katı ve sıvı atıkların yakılmasının önüne geçilmesinin de çevresel açıdan önemli olacağı görülmektedir. Ayrıca atmosferik PAH'larda önemli bir kaynak olarak gözlenen motorlu araçların da oluşacak çevresel riskte önemli payı olacağından toplu taşımacılığın teşvik edilmesinin gerekliliği de çeşitli çalışmalarla vurgulanması, kentin hava kalitesinin iyileştirilmesine katkıda bulunacaktır.

## Teşekkür

Bu çalışma 107Y021 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür eder.

## Kaynaklar

- Al-Momani, F., Momani, K. A., Jaradat, Q. M., 2000. Chemical composition precipitation in Irbid, Jordan. *Journal of Atmospheric Chemistry* 35, 47–57.
- Balestrini, R., Gali, L., Tartari, G., 2000. Wet and dry atmospheric deposition at Prealpine and Alpine Sites in Northern Italy. *Atmospheric Environment* 34, 1455–1470.
- Bayraktar, H., 2006. *Erzurum Kent Atmosferinde Partikül Madde Kompozisyonu*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 149 sayfa.
- Baloğlu, Z., 2005. *Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH)' lardan Benzo (a) Pirenin Sızma, Riviera ve Prina Zeytinyağlarında Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 43 sayfa.

- Birgül, A., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research* 101, 341–353.
- Boström, C., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., 2002. Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the ambient air. *Environ Health Perspect* 110, 451–88.
- Bozlaker, A., Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M., 2008. Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Material* 153, 1093–1102.
- Demircioğlu, E., Sofuoğlu, A., Odabaşı, M., 2011. Particle–phase dry deposition and air–soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 186, 328–335.
- Gaga, E.O., 2004. *Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 233 pp.
- Gaga, E.O., Ari, A., 2011. Gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey. *Atmospheric Research* 99, 207–216.
- IARC (International Agency for Research on Cancer), 2006. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, IARC Monographs 92. Lyon, France, Available at <http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/92-pahs.pdf>.
- Jurado, E., Jaward, F. M., Lohmann, R., Jones, K. C., Simo, R., Dachs, J., 2004. Atmospheric dry deposition of persistent organic pollutants to the Atlantic and inferences for the global oceans. *Environmental Science and Technology* 38, 5505–5513.
- Kumar, B., Gaur, R., Kumar, S., Sharma, C. S., 2013. Environmental and human health risk assessment of Benzo(a)pyrene levels in agricultural soils from the National Capital Region, Delhi, India. *Human and Ecological Risk Assessment* 19, 118–125.
- Li, J., Cheng, H., Zhang, G., Qi, S., Li, X., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air–water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China. *Environmental Pollution* 157, 273–279.
- Ligocki Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F., 1985. Trace organic compounds in rain–III. Particle scavenging of neutral organic compounds. *Atmospheric Environment*, 19, 1619–1626.
- Lin, J. M., Fang, G. C., Holsen, T. M. and Noll, K. E., 1993. A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead, and calcium in Chicago. *Atmospheric Environment* 27A, 1131–1138.
- Luo, W., 2001. Wet–deposition fluxes of soluble chemical species and the elements in insoluble materials. *Atmospheric Environment* 35, 2963–2967.
- Milukaite, A. R., 2006. Long–term trends of Benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea. *Atmospheric Environment* 40, 2046–2057.
- Motelay–Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne–Larcher, K., Chevreuil, M., 2007. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Seine estuary, France: mass balance and role of atmospheric deposition. *Hydrobiologia* 588, 145–157.
- Motelay–Massei, A., Garban, B., Tiphagne–larcher, K., Chevreuil, M., Ollivon, D., 2006. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France):



- transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. *Water Research* 40, 1995–2006.
- Moon, H.B., Kannan, K., Lee, S.J., Ok, G., 2006. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban and a suburban area of Korea from 2002 to 2004. *Environmental Contamination and Toxicology* 51, 494–502.
- Noll, K. E., Fong, K. Y., Watkins, L. A., 1988. Characterization of the deposition of particles from the atmosphere to a flat plate. *Atmospheric Environment*, 1461–1468.
- Odabaşı, M., Sofuoğlu, A., Vardar, N., Taşdemir, Y., Holsen, T. M., 1999. Measurement of dry deposition and air–water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with the water surface sampler. *Environmental Science & Technology* 33, 426–434.
- Paloluoğlu, C., 2008. *Erzurum Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Derişimlerinin ve kaynaklarının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 72 sayfa.
- Pekey, T. B., Karakas, D., Ayberk, S., 2007. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay. *Chemosphere* 67, 537–547.
- Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campell, S., 2004. Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tempa Bay, Florida, USA. *Atmospheric Environment* 38, 6005–6015.
- Shannigrahi, A.S., Fukushima, T., Ozaki, N., 2005. Comparison of different methods for measuring dry deposition fluxes of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the ambient air. *Atmospheric Environment* 39, 653–662.
- Sheu, H.L., Lee, W.J., Su, C.-C., Chao, H.-R., Fan, Y.-C., 1996. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Journal of Environmental Engineering* 122, 1101–1109.
- Taşdemir, Y., Esen, F., 2008. Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55, 191–198.
- Taşdemir, Y., Esen, F., 2007. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment* 41, 1288–1301.
- Taşdemir, Y., Kural, C., 2005. Atmospheric dry deposition fluxes of trace elements measured in Bursa, Turkey. *Environmental Pollution* 138, 463–473.
- Taşdemir, Y., Payan, F., 1999. Atmosferik çökeltme örneklerinin toplanması. *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III*, 18–19 Kasım, 1999, Gebze–Kocaeli, Türkiye, 552–560.
- Terzi E., Samara C., 2005. Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece. *Atmospheric Environment* 39, 6261–6270.
- U.S. EPA (United State Environmental Protection Agency), 2003. Introduction to Hazardous Waste Identification, Code of Federal Regulations, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Wang, W., Massey Simonich, S.L., Giri, B., Xue, M., Zhao, J., Chen S., Shen, H., Shen G., Wang, R., Cao, J., Tao, S., 2011. Spatial distribution and seasonal variation of atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing Tianjin region, North China. *Environmental Pollution* 159, 287–293.



Research Article

## Determination of Atmospheric Dry Deposition Fluxes of Benzo[a] Pyrene by a Snow Surface Sampler in Erzurum City Center

Cihan PALOLUOGLU <sup>1✉</sup>, Hanefi BAYRAKTAR <sup>1</sup>, F. Sezer TURALIOGLU <sup>1</sup>, Eftade O. GAGA <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 25240, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup>Anadolu University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering 26470, Eskisehir, Türkiye

Received: December 25, 2012; Accepted: March 20, 2013

### ABSTRACT

In this study, a sampling campaign was carried out at 20 points in the city center of Erzurum to determine dry deposition of Benzo [a] pyrene (BaP) having higher carcinogenic potential than other PAHs. In order to determine dry deposition flux, aluminum trays (45x60 cm) were filled with fresh snow and left in the field to create a natural surface for dry deposition of PAHs. Fresh snow samples were transferred into aluminum trays for sampling of dry deposition and left to the field. This approach is different than the previous studies carried out using snow as a surrogate surface. Snow samples collected after 8-day dry periods were melted at room temperature and filtered through glass fiber filter to separate particulate and dissolved phases and two phases were extracted and analyzed separately. The average BaP concentration in dissolved phase of the fresh snow was found as  $0.21 \pm 0.09 \mu\text{g L}^{-1}$  and it was  $0.18 \pm 0.06 \mu\text{g L}^{-1}$  for the particulate phase. Average concentration of the BaP in the dissolved and particulate phases were found as  $0.53 \pm 0.28 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $1.08 \pm 0.52 \mu\text{g L}^{-1}$  respectively after 8 days. Dry deposition fluxes were calculated at each point using the surface area and sampling period and an average flux was calculated as  $148.21 \pm 134.20 \text{ ng m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  (dissolved phase) and  $380.13 \pm 244.63 \text{ ng m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  (particulate phase) for the 20 points. Results indicate that dry deposition contributes the total pollution of the city observed in Erzurum.

**Keywords:** Air pollution, PAH, Benzo [a] pyrene, Erzurum

© Turkish National Committee of Air Pollution Research and Control.