

## BURSA'DA EVSEL YERLEŞİME SAHİP BİR BÖLGE ATMOSFERİNDE ÖLÇÜLEN POLİKLORLU BİFENİLLER'İN (PCB'LERİN) KONSANTRASYON DAĞILIMLARI

S.Sıddık CİNDORUK, Fatma ESEN, Yücel TAŞDEMİR(\*)

Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 16059  
Görükle/ Bursa

### ÖZET

Poliklorlu bifenillerin (PCB'ler) atmosferik konsantrasyon seviyelerini belirlemek amacıyla evsel yerleşime sahip bir bölgeden (Gülbağçe/Bursa) hava örnekleri yüksek hacimli hava örnekleyici (YHHÖ) kullanılarak Ağustos 2004 ile Nisan 2005 ayları arasında toplanmıştır. Örneklemede PCB'lerin ortalama gaz faz ve partikül faz konsantrasyonları sırasıyla  $467,8 \pm 11,4 \text{ pg m}^{-3}$  ve  $42,7 \pm 1,0 \text{ pg m}^{-3}$  olarak belirlenmiştir. Tespit edilen PCB türleri içinde en baskın homolog gruplar 3-CBs (3-klorobifeniller), 4-CBs ve 5-CBs olarak belirlenmiştir. Bu ölçülen değerler temiz olarak kabul edilen bölgelerden yüksek olarak kaydedilmiştir. Bölgede ölçülen PCB'lerin gaz/partikül dağılım davranışlarının incelenmesi amacıyla literatürde verilen  $\log K_P$ - $\log P_L^0$  ve  $\log K_P$ - $\log K_{OA}$  modelleri ile karşılaştırılmıştır. Gaz/partikül dağılım katsayısı olarak bilinen ve çalışmadan elde edilen  $K_P$  değeri  $\log P_L^0$  ve  $\log K_{OA}$  model sonuçlarından elde edilen  $K_P$  değeri ile %95 oranında uyumlu çıkmıştır. Ayrıca, ölçülen poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) ile PCB homolog grupları arasında korelasyon matrisi oluşturulmuş ve 5- ile 6-CBs (klorlubifeniller) arasında kayda değer bir ilişki tespit edilmiştir.

### ABSTRACT

In order to investigate the atmospheric concentration levels of polychlorinated biphenyls (PCBs), air samples were collected at a residential site (Gulbahce, Bursa) between August 2004 and April 2005 using a modified high volume air sampler (HVAS). The average of gas and particle phase concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) were  $467.8 \pm 11.4 \text{ pg m}^{-3}$  and  $42.7 \pm 1.0 \text{ pg m}^{-3}$  (average  $\pm$  standard deviation, SD), respectively. The dominated PCB homologues were 3-CBs, 4-CBs and 5-CBs. The measured PCB concentrations were higher than the values of pristine sites. In order to assess the gas/particle partitioning fate,  $\log K_P$ - $\log P_L^0$  and  $\log K_P$ - $\log K_{OA}$  models were applied to the data. Experimental  $K_P$  was well correlated with  $\log P_L^0$  and  $\log K_{OA}$  at 95%. A correlation matrix was formed for PCB homologues with concurrently measured polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and meteorological parameters. Most of PAH compounds were significantly correlated with 5-CBs and 6-CBs.

### ANAHTAR SÖZCÜKLER

PCB'ler, Gaz/Partikül Dağılımı, Atmosferik Konsantrasyon

\* tasdemir@uludag.edu.tr

## GİRİŞ

Poliklorlu bifeniller (PCB'ler) üretimlerinin 1970'lerde yasaklanmasına rağmen hala çevresel ortamlarda yapılan ölçümlerde tespit edilmektedir (Manodori vd., 2006; Erickson, 1997). PCB'ler yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB) olup 209 türe sahiptirler ve düşük buhar basınçları, düşük çözünürlükleri ve düşük reaktivitelerinden dolayı atmosferde uzun süreler kalıcı olabilirler (Yeo vd., 2004; Mandalakis ve Stephanou, 2002). PCB'ler çöp deponi sahalarından buharlaşma, PCB içerikli atıkların yakılması, su ve topraktan doğrudan buharlaşma, çamur kurutma yatakları ve PCB içeren elektronik cihazlar gibi yüzeylerden meydana gelen buharlaşma ile atmosfere karışırlar (Biterna ve Voutsas 2005). Dolayısıyla kentsel ortam atmosferindeki PCB seviyeleri temiz ve kırsal alanlardakine göre daha yüksek ölçülmektedir (Sun vd., 2006; Gambaro vd., 2004). YUOB'lerin atmosferik konsantrasyonları, gaz/partikül dağılımları ve meteorolojik parametrelerle olan ilişkileri genel çalışma konuları arasında yer almaktadır (Carlson ve Hites, 2005; Yeo vd., 2004; Simcik vd., 1998; Pankow vd., 1993). PCB'lerin atmosferdeki partiküllere tutunma oranları bu bileşiklerin atmosferden giderilme mekanizmalarını, taşınmalarını, dönüşümlerini ve atmosferde kalış sürelerini etkiler (Taşdemir vd., 2004; Simcik vd., 1998). Bu çalışmada, (i) Bursa'nın evsel yerleşim bölgesindeki PCB'lerin gaz ve partikül faz konsantrasyonlarını belirlemek, (ii) örnekleme noktası civarındaki muhtemel kaynakları belirlemek, (iii) gaz partikül dağılımlarını literatürdeki mevcut modellerle karşılaştırmak, (iv) aynı zamanda ölçülmüş olan PAH'larla ilişkilerini araştırmak ve (v) kuru çökeltme ve hava-su geçiş akımlarını tahmin etmek amaçlanmıştır.

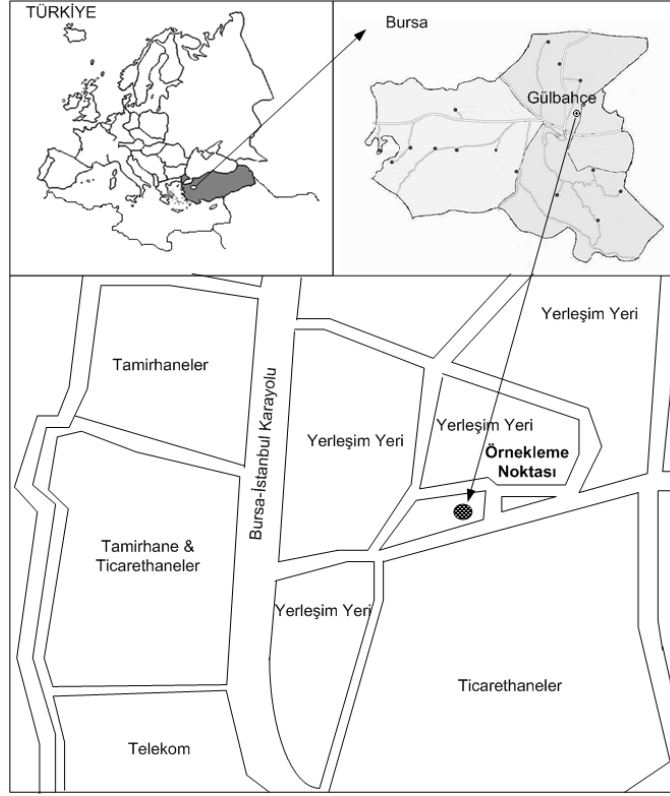
## MATERYAL VE METOD

### Örnekleme

Örnekleme Bursa'nın evsel yerleşimin yoğun olarak bulunduğu Gülbahçe (N 40° 12' 15.4", E 29° 03' 52.0") semtinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Örnekler Ağustos 2004 ile Nisan 2005 tarihleri arasında 2 katlı bir binanın çatısından toplanmıştır. Bu örnekleme noktası daha önce sülfat çökeltmesi ile ilgili bir çalışmada da kullanılmıştır. Atmosferden gaz ve partikül fazdaki PCB örneklerini toplamak üzere filtre ve kartuş düzeneği bulunan yüksek hacimli hava örnekleme cihazı (YHHÖ) (GPS11 Thermo Andersen, ABD) kullanıldı. Hava örnekleri YHHÖ'den önce 10,2 cm çapa sahip cam elyaf filtreden (CEF) geçirilmiş buradan çıkan örnekler için poliüretan köpük (PUF) ve XAD-2 reçine bulunan kartuşa iletilmiştir. (Esen vd., 2006; Taşdemir vd., 2004). Hava çekim debisi ~165 L dak<sup>-1</sup> iken örneklenen hava miktarı ortalama 264±145 m<sup>3</sup> (ort.±SS) olarak gerçekleşmiştir.

### Analitik Prosedür

Örnek ekstraksiyonu ve analiz prosedürü hakkında ayrıntılı bilgi Taşdemir ve arkadaşları (2004)'de mevcuttur. Çalışmada kullanılan tüm cam malzeme ve ekipmanlar sırasıyla sıcak su, saf su, metanol (MeOH) ve aseton (ACE) ile temizlenmiştir. CEF'ler muhtelif organik kalıntıları gidermek için gevşek bir şekilde alüminyum folyoya sarılmış ve 1 gece 450 °C'lik fırında bekletilmiştir. PUF ve XAD-2 reçineler Soxhlet'te sırasıyla saf su, MeOH, dichloromethane (DCM), ACE/HEX (Hexane) (1:1) karışımı ile 24 saat temizlenmiştir. Temizlenen PUF ve reçineler 60 °C'de kurutulmuştur. Oda sıcaklığına gelmesi beklendikten sonra teflon kapaklı cam şişelerde saklanmıştır. PUF kartuşları ve CEF'ler taşıyıcı kaplar içinde örnekleme noktalarına taşınmıştır.



**Şekil 1.** Gülbahçe örnekleme noktası

Gaz ve partikül faz örnekleri geri kazanım (surrogate) standartları (PCB IUPAC congener 14, 65, 166) ilave edildikten sonra DCM:PE (petroleum ether) (1:4) karışımı ile 24 saat ekstraksiyon yapılmıştır. Ekstraksiyon sonunda hacimler döner buharlaştırıcı ile 5 mL'ye indirilerek çözgen HEX'a çevrilmiştir. Daha sonra saf azot gazı ile 2 mL'ye indirilen örnekler 3 g silisik asit (%3 su), 2 g alümina (%6 su) ve 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile temizlenmiştir (Harner, 1995; Falconer vd., 1995; Taşdemir vd., 2004). PCB'ler PE ile tutulmuş ve bu çözgen tekrar HEX'a çevrilerek hacim saf azot gazı ile 2 mL'ye indirilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanan örnekler saf azot gazı ile 1 mL'ye indirilerek gaz kromatograf (GC) şişelerine alınmıştır. İnternal standart (PCB IUPAC congener 30, 204) ilavesi yapıldıktan sonra GC-kütle spektrometresi (MS) ile okumalar yapılmıştır.

PCB tür ve miktarlarının tayini gaz kromatografisi (Agilent 6890N)/ kütle spektrometresi (Agilent 5973 inert MSD) ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan kapiler kromatografi kolonu HP5-ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm)'dir. Uygulanan sıcaklık programı şu şekildedir: 70 °C (2 dak), 25 °C dak<sup>-1</sup> ile 150 °C'ye, 3 °C dak<sup>-1</sup> ile 200 °C'ye, 8 °C dak<sup>-1</sup> ile 280 °C'ye ve 280 °C'de 10 dak bekleme. Taşıyıcı gaz (Helyum) debisi, 1,2 mL dak<sup>-1</sup>; splitless, purge akışı 25 mL dak<sup>-1</sup> (Odabaşı, 2005).

### **Kalite Kontrol ve Kalite Güvenirlik**

Gaz ve partikül faz PCB örneklerinin alındığı YHHÖ her örnekleme periyodundan önce kalibre edilmiştir. Toplanan hava hacmi hava koşullarından dolayı 73 – 581 m<sup>3</sup> arasında değişmiştir. Geri kazanım standartları PCB 14, 65, 166'nın ortalama verimleri sırasıyla filtre için %78,7±14,6 , %97,7±21,2 ve %91,9±19,0; PUF için %60,9±19,7, %72,6±15,7 ve %96,8±24,0 olarak belirlenmiştir. PUF kartuşu iki PUF tabakası arasına XAD-2 reçine yerleştirilerek sandviç şeklinde tasarlanmıştır. Bu tasarım adsorpsiyon kapasitesini artırırken

buharlaşma kaçaklarını da engellemektedir (Odabaşı vd., 1999; Taşdemir vd., 2004). Örnek hazırlama, taşıma, yerleştirme ve analiz sırasında meydana gelebilecek muhtemel kirlenmeyi belirlemek için PUF ve CEF için 5'er adet şahit örnek alınmıştır. Şahitte tespit edilen PCB miktarının örnekte tespit edilen PCB miktarına oranının ortalaması %6,1±3,9 (filtre) ve %0,21±0,14 (PUF) olarak belirlenmiştir. Belirleme limiti (LOD=şahit ort.+3x standart sapma) her PCB türü için belirlenmiş olup LOD değeri en yüksek 0,91 pg olarak gerçekleşmiştir. Tüm sonuçlar şahit değerlerine göre düzeltilmiştir.

## SONUÇLAR

### Atmosferik PCB Konsantrasyonları

Atmosferik PCB tür konsantrasyonları partikül faz için 0,1-6,2 pg m<sup>-3</sup> (Ort=1,0±0,9 pg m<sup>-3</sup>) arasında değişim gösterirken gaz faz için 0,3-93,4 pg m<sup>-3</sup> (11,4±7,2 pg m<sup>-3</sup>) değerlerini almıştır (Tablo 1). Kalibrasyon standardı içinde bulunan 41 PCB türünden 27 tane tespit edilebilmiştir. Örneklerde genel olarak yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri tespit edilememiştir. En yüksek orana sahip PCB homolog grubu %63,9 ile 3-CBs (klorobifeniller) olup 4-CBs %22,4, 5-CBs %7,1, 6-CBs %5,4 ve 7-CBs %1,1 şeklinde tespit edilmiştir. PCB türlerinin toplamının ortalama değerleri partikül faz için 42,7±36,7 pg m<sup>-3</sup> ve gaz faz için 467,8±296,8 pg m<sup>-3</sup> olarak belirlenmiştir. Ortalama faz dağılımı partikül için %9 iken gaz için %91'dir. Bu değerler literatürde daha önce rapor edilen değerlerle uygunluk göstermektedir (Taşdemir vd., 2004; Simcik vd., 1997). Ölçülen PCB türleri genellikle düşük molekül ağırlıklı türler olup gaz fazda bulunmuştur. Gaz ve partikül faz PCB'lerin zamana bağlı değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

PCB'lerin gaz ve partikül fazlarının toplam konsantrasyonları 125,7-1064,3 pg m<sup>-3</sup> arasında değişim göstermiştir. Örneklerdeki konsantrasyon salınımları atmosferik şartlara ve diğer kaynaklardan muhtemel atmosferik taşınmaya bağlanmıştır (Harrad ve Mao, 2004; Buehler vd., 2001). Toplam (gaz+partikül) PCB konsantrasyonları literatürdeki rapor edilen verilerle birlikte Tablo 2'de özetlenmiştir. Görüldüğü gibi kentsel atmosferlerde ölçülen değerlere benzerlik gösterirken temiz bölgelerde ölçülenlerden daha yüksek değerler elde edilmiştir. PCB'lerin atmosferde kalıcı özellikleri (yarı ömürleri 2-6 yıl arasında değişmektedir) bu kirleticilerin bozunmadan uzak bölgelere taşınmasına sebep olur, dolayısıyla bölgeler arası konsantrasyon farklılıkları makul bir durumdur (Sweetman ve Jones 2000).

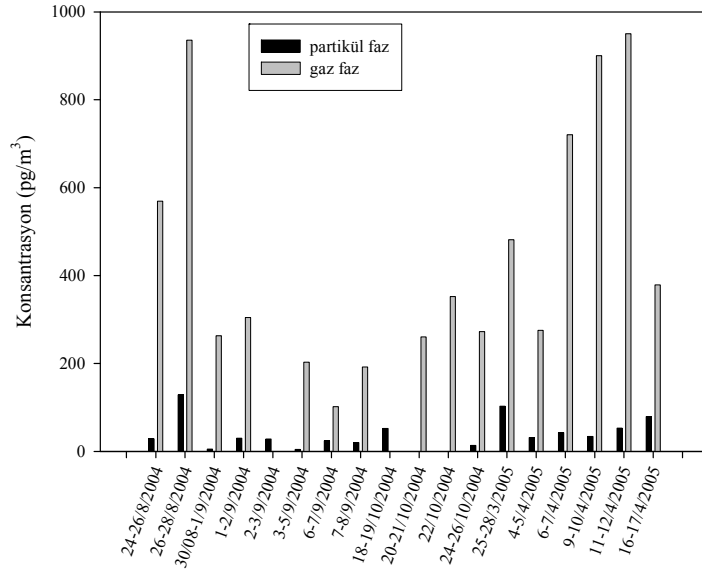
PCB'lerin muhtemel kaynaklarını belirlemek için örnekleme periyodundaki hava hareketleri belirlenmiş ve ortalama konsantrasyonlarla ilişkilendirilip rüzgar yönlerine göre dağılım tespit edilmiştir (Şekil 3). Toplam (gaz+partikül) ΣPCB konsantrasyonlarının en yüksek değerleri rüzgar GB-KKB yönünden eserken ölçülmüştür. KKB yönünde organize sanayi bölgeleri bulunurken KKB yönünde yine organize sanayi bölgesi ve çamur yakma tesisi bulunmaktadır. Ayrıca birçok evsel ve endüstriyel atıksuların deşarj edildiği Nilüfer Çayı da örnekleme bölgesinin etrafından bir yay şeklinde geçmektedir. Nilüfer Çayı'ndan meydana gelen muhtemel buharlaşma ile de atmosfere PCB karıştığı düşünülmektedir (Cindoruk ve Taşdemir 2007a).

**Tablo 1.** PCB türlerine ait gaz ve partikül faz konsantrasyonlar

PCB türü	Partikül (pg m <sup>-3</sup> )		Gaz (pg m <sup>-3</sup> )	
	Ortalama	ss	Ortalama	ss
PCB-18	5,3	5,3	57,6	32,3
PCB-17	4,3	3,9	42,8	24,8
PCB-31	4,2	3,9	36,8	24,6
PCB-28	6,2	5,6	73,9	57,3
PCB-33	4,1	8,0	93,4	64,4
PCB-52	5,3	4,6	35,1	27,6
PCB-49	5,9	5,5	41,5	26,4
PCB-44	TE	TE	9,5	15,3
PCB-70	TE	TE	12,1	11,1
PCB-95	0,2	0,6	7,5	4,7
PCB-101	0,5	0,9	8,0	5,6
PCB-99	TE	TE	3,6	2,9
PCB-110	0,8	1,3	9,2	6,8
PCB-82	0,5	2,0	TE	TE
PCB-151	0,1	0,3	2,1	2,4
PCB-149	0,8	1,2	4,9	4,4
PCB-118	0,5	1,1	6,3	7,0
PCB-153	1,4	1,6	9,6	9,5
PCB-132	0,4	1,2	2,6	3,4
PCB-138	0,9	1,9	5,4	7,8
PCB-158	TE	TE	0,4	1,3
PCB-187	0,4	0,9	1,7	2,1
PCB-183	0,2	0,6	1,0	1,6
PCB-128	TE	TE	0,3	1,1
PCB-177	TE	TE	0,7	1,5
PCB-156	TE	TE	0,7	2,6
PCB-180	0,6	2,2	1,4	1,9
Toplam	42,7		467,8	

ss: standart sapma, TE: tespit edilemedi

Henüz Nilüfer Çayı'nda PCB üzerine yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır, ancak Konya'da yapılan bir çalışmada kanalizasyon atıksuyunda 1 µg L<sup>-1</sup> PCB tespit edildiği bildirilmiştir (Aydın vd., 2004). Bursa'nın Konya'ya göre çok daha endüstrileşmiş bir kent olduğu ve Nilüfer Çayı'nın birçok atıksuyun alıcı ortamı olduğu düşünüldüğünde bu akarsuyun potansiyel bir PCB kaynağı olabileceği kanaatine varılmıştır. Bu sonuç Bursa Pilot Organize Sanayi Bölgesi'nde (POSB) yapılan ölçümlerle desteklenmiştir (Cindoruk vd., 2007). Gülbahçe semtinde ölçülen gaz faz PCB konsantrasyonu POSB'de ölçülen değerden yaklaşık 1,7 kat fazla çıkarken partikül faz konsantrasyonlar 42,7 pg m<sup>-3</sup> (Gülbahçe) ve 48,5 pg m<sup>-3</sup> (POSB) olarak birbirine yakın değerler çıkmıştır. Gülbahçe'nin doğu ve güneydoğusunda genellikle evsel yerleşim bulunduğu için bu yönlerden gelen hava akımı nispeten temiz olarak kabul edilmiştir.

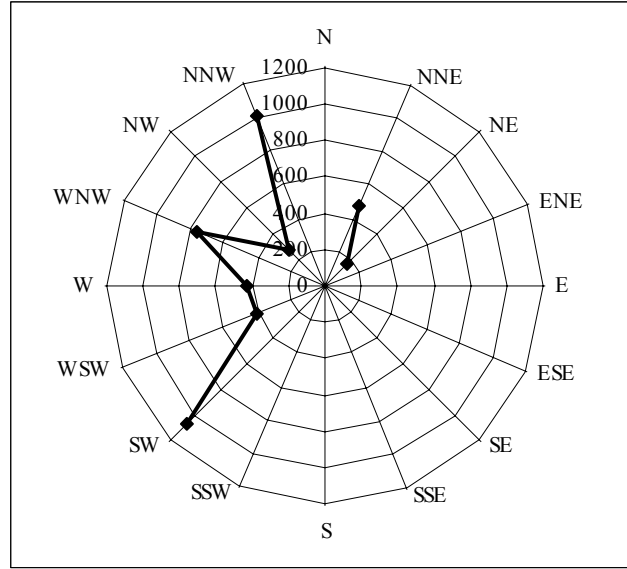


Şekil 2. Σ<sub>27</sub>PCBs'in örnekleme tarihlerine göre gaz ve partikül faz konsantrasyonları

Tablo 2. Toplam PCB (gaz+partikül) konsantrasyonları

Konsantrasyon (pg m <sup>-3</sup> )	Bölge	Tür	Yöntem	Periyot	Kaynak
349	Atina, Yunanistan	Kent	YHHÖ (CEF+PUF)	Temmuz 2000	Mandalakis vd., 2002
432	Venice Lagoon, İtalya	Kent	YHHÖ (KEF+PUF)	Ağustos-Eylül 2002	Gambaro vd., 2004
1950	Milwakuee, ABD	Kent	YHHÖ (CEF+XAD2)	Haziran 2001	Wethington ve Hornbuckle, 2005
340	Venice Lagoon, İtalya	Kent	YHHÖ (KEF+PUF)	Mart 2002-Haziran 2003	Manodori vd., 2006
1910	Chicago, ABD	Kent	YHHÖ (CEF+PUF)	Haziran 1995-Ekim 1995	Taşdemir vd., 2004
252	Birmingham, İngiltere	Kent	YHHÖ (CEF+PUF)	Nisan 1999-Temmuz 2000	Harrad ve Mao, 2004
510	Gulbahce, Bursa, Türkiye	Kent	YHHÖ (CEF+PUF)	Ağustos 2004-Mayıs 2005	Bu Çalışma

KEF: Kuartz elyaf filtre



Şekil 3. Ortalama PCB konsantrasyonlarının ( $\text{pg m}^{-3}$ ) rüzgar yönlerine göre dağılımı

### PCB'lerin Poliaromatik Hidrokarbonlarla (PAH'lar) İlişkisi

PCB konsantrasyonlarının sıcaklıkla herhangi bir ilişkisi tespit edilmediği için PCB'lerle paralel olarak ölçülen PAH'lar arasında herhangi bir ilişki olup olmadığı araştırıldı. PAH'lar da YUOB'lerden olup aynı kaynağa sahip olmamalarına rağmen PCB'lere benzer özellik ve davranışlara sahiptirler. Ayrıca Bursa'da çok çeşitli endüstrilerin de bulunmasından dolayı PCB'ler ve PAH'lar arasında muhtemel bir korelasyon ortaya çıkabileceği düşünülmüştür. Toplam (gaz+partikül) konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler kullanılarak korelasyon matrisi oluşturulmuştur (Tablo 3). Her iki faz arasındaki dağılımın ilişkiye olan etkisini minimize etmek için hesaplamalarda toplam (gaz+partikül) konsantrasyonlar kullanılmıştır. PAH bileşiklerinden ACE, ACT, BaA ve BaP, PCB'lerin 5-CBs ve 6-CBs homolog grupları ile kayda değer bir ilişki ortaya koymuşlardır.

Tablo 3. PCB homolog grupları, PAH'lar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyon matrisi

	4CBs	5CBs	6CBs	7CBs	FLN	PHE	ANT	FL	PY	CHR	BbF	BkF	Ind	DahA	BgP	RH	T	BN	P
3CBs	<b>0.84</b>	<b>0.86</b>	<b>0.83</b>	<b>0.67</b>	0.43	0.44	0.43	0.46	0.41	0.32	0.38	0.38	0.40	0.38	0.41	0.28	0.21	-0.28	<b>0.52</b>
4CBs		<b>0.61</b>	<b>0.50</b>	0.39	0.23	0.23	0.24	0.23	0.20	0.10	0.12	0.12	0.14	0.12	0.15	0.07	0.32	-0.07	0.20
5CBs			<b>0.95</b>	<b>0.81</b>	<b>0.63</b>	<b>0.63</b>	<b>0.66</b>	<b>0.64</b>	<b>0.61</b>	<b>0.47</b>	<b>0.53</b>	<b>0.52</b>	<b>0.56</b>	<b>0.52</b>	<b>0.56</b>	<b>0.61</b>	0.07	<b>-0.54</b>	<b>0.68</b>
6CBs				<b>0.91</b>	<b>0.53</b>	<b>0.54</b>	<b>0.56</b>	<b>0.56</b>	<b>0.51</b>	0.42	<b>0.55</b>	<b>0.54</b>	<b>0.58</b>	<b>0.55</b>	<b>0.59</b>	<b>0.58</b>	0.05	<b>-0.58</b>	<b>0.74</b>
7CBs					0.37	0.36	0.40	0.28	0.28	0.18	0.36	0.34	0.39	0.37	0.40	<b>0.50</b>	0.09	<b>-0.60</b>	<b>0.63</b>

RH: Rüzgar Hızı, BN:Bağıl nem, T: Sıcaklık, P: Basınç. Koyu yazılan ilişkiler %95 oranında kayda değer çıkmıştır. FLN: Fluorene, PHE: Phenanthrene, ANT: Anthracene, FL: Fluoranthene, PY: Pyrene, CHR: chrysene, BbF: benzo(b)fluoranthene, BkF: benzo(k)fluoranthene, Ind: indeno(1,2,3-cd)pyrene, DahA: dibenzo(ah)anthracene, BgP: benzo(g,h,i)perylene

### Gaz/Partikül Dağılımı

YUOB'lerin atmosferdeki taşınım, giderim ve fiziko-kimyasal dönüşümleri gaz/partikül dağılım mekanizmalarından doğrudan etkilenirler (Finizio vd., 1997). Gaz/partikül dağılımları, denge şartları ve dağılım tahminlerine yönelik oldukça fazla yayın mevcuttur (Falconer ve Harner, 2000; Simcik vd., 1998; Goss ve Schwarzenbach, 1998; Finizio vd., 1997; Chen vd., 1996; Pankow ve Bidleman 1992). Çalışmamızda uygulanan modeller aşağıda verilmiştir:

**LogK<sub>P</sub>'nin logP<sub>L</sub><sup>o</sup> ve logK<sub>OA</sub> ile ilişkisi.** YUOB'lerin gaz/partikül dağılımlarının açıklanmasında kullanılan en yaygın metot, gaz/partikül dağılım katsayısının ( $K_P$ , m<sup>3</sup> µg<sup>-1</sup>) aşırı soğutulmuş sıvı-faz buhar basıncı ( $P_L^o$ , Pa) ile olan ilişkisine dayanır ve (1) No'lu denklemlerle açıklanır (Simcik vd., 1998; Pankow ve Bidleman 1992):

$$\log K_p = \log \left[ \frac{C_p/TSP}{C_g} \right] = m_r \log P_L^o + b_r \quad (1)$$

$C_p$  : Partikül faz konsantrasyonu (pg m<sup>-3</sup>)

$C_g$  : Gaz faz konsantrasyonu (pg m<sup>-3</sup>)

TSP : Toplam askıda katı madde (µg m<sup>-3</sup>)

$m_r, b_r$  : log  $K_P$  vs. log  $P_L^o$  regresyonundan elde edilen eğim ve kesme noktası değerleri

$P_L^o$  değerleri ise  $\log P_L^o = m_L/T + b_L$  denkleminde göre Falconer ve Bidleman (1994) tarafından 180 PCB türü için verilen  $m_L$  ve  $b_L$  değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. log  $K_P$  vs. log  $P_L^o$  eğrisinden elde edilen  $r^2$  değerleri 0,47-0,94 arasında değişmiş olup kayda değer bir ilişki tespit edilmiştir.  $m_r$  değerleri -0,16 ile -0,64 arasında değişmiş olup ortalama -0,35±0,18 değeri elde edilmiştir. Kesme noktası,  $b_r$ , değerleri ise -3,58 ile -5,21 arasında değişmiş olup ortalama -4,19±0,52 değerini almıştır. Benzer eğim değerleri bazı kentsel bölgeler için de rapor edilmiştir (Taşdemir vd., 2004; Mandalakis ve Stephanou, 2002; Simcik vd., 1998; Cotham ve Bidleman, 1995). Pankow (1994) teorik olarak eğim değerinin ( $m_r$ ) hem adsorpsiyon hem absorpsiyon için dengede -1'e eşit olması gerektiğini belirtmişse de daha sonraki çalışmalar eğimin -1'den farklı olduğu durumlarda da dengeye ulaşılabilirliğini savunmuştur. Gaz/partikül dağılım kinetiğinin birkaç saatte gerçekleşebilecek bir proses olduğu ve denge için yeterli zamana sahip oldukları belirtilmiştir (Rounds ve Pankow 1990). Dolayısıyla denge şartının eğimin -1 değerine bağlanması her durumda geçerli sayılmamış olup -1'den meydana gelen sapmalar şu faktörlere bağlanmıştır (Taşdemir vd., 2004; Mandalakis ve Stephanou, 2002; Simcik vd., 1998; Goss ve Schwarzenbach, 1998; Pankow ve Bidleman 1992): (i) PCB ve TSP konsantrasyonlarındaki değişimler, (ii) örneklemedeki hatalar, (iii) atmosferik şartlardaki salınımlar, (iv) sorpsiyon dengesinin her zaman başarılamayacağı veya sorpsiyonun her zaman tersinir olmaması, (v) partikülün adsorpsiyon bölgesi özellikleri ve su içeriği, (vi) termodinamik özelliklerdeki (sorpsiyon entalpileri) değişim.

Oktan-ol-hava dağılım katsayısının ( $K_{OA}$ ) YUOB'lerin gaz/partikül dağılım davranışını tahmin etmede  $P_L^o$  modeline alternatif olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir (Falconer ve Harner, 2000; Harner ve Bidleman, 1998). Falconer ve Harner (2000)  $P_L^o$  değerinin bileşiklerin sınıflarına göre farklı ilişkiler ortaya çıkarabileceğini belirtmişler, dolayısıyla  $K_{OA}$ 'nın  $K_P$ 'yi tahmininde daha güvenilir olduğunu savunmuşlardır. Bu ilişki (2) No'lu denklemlerle verilmiştir:

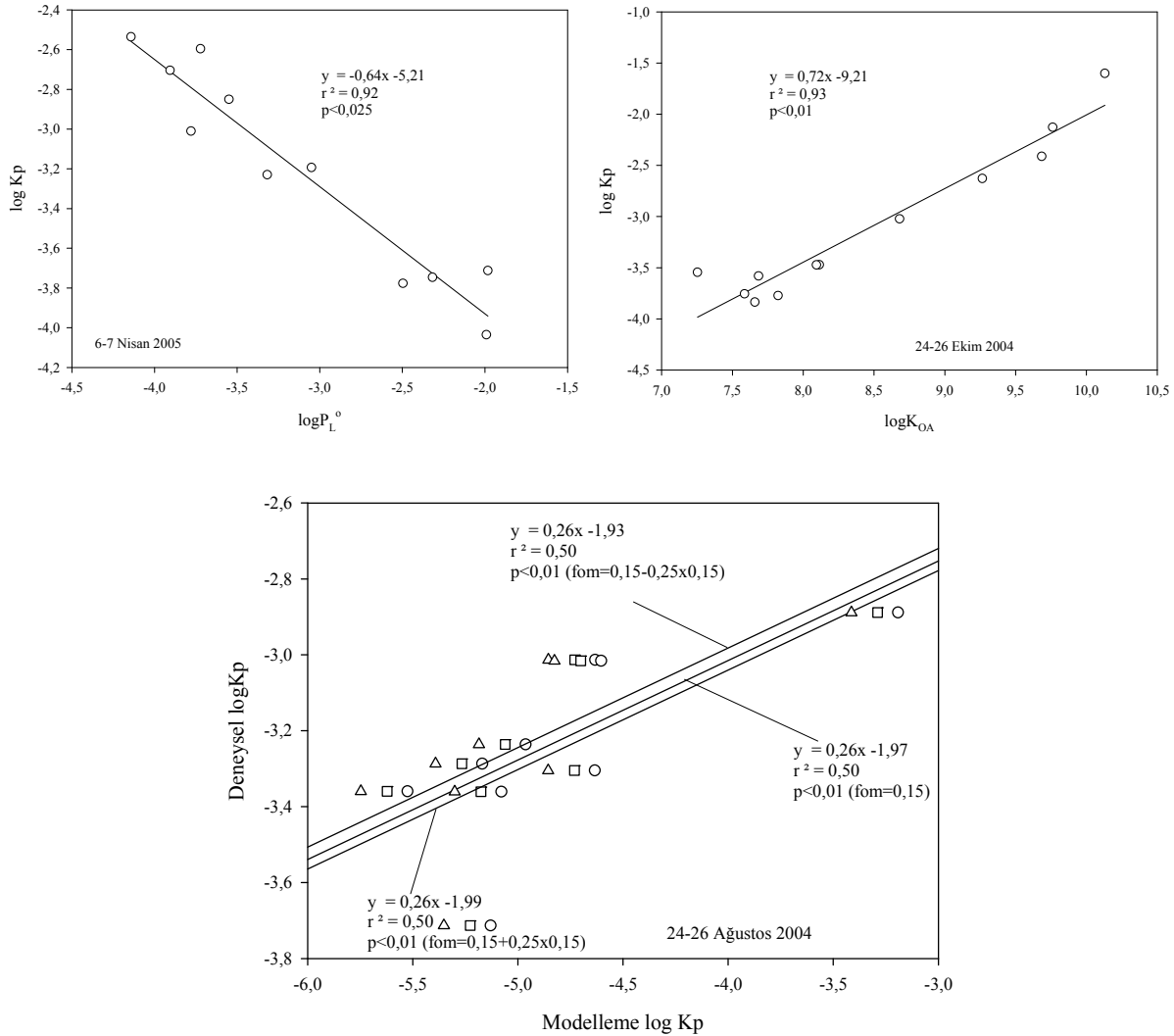
$$\log K_p = m \log K_{OA} + b \quad (2)$$

$K_{OA}$  değerleri (3) No'lu denklem kullanılarak hesaplanmış olup H, Henry katsayısını, T ise sıcaklığı temsil etmektedir.  $K_{OW}$  değerleri ise Mackay vd. (1992)'den alınmıştır.

$$K_{OA} = \frac{K_{OW}RT}{H} \quad (3)$$



Kayda değer ilişki tespit edilen eğrilerin  $r^2$  değerleri 0,5-0,93 arasında değişmiş olup ortalama 0,7 ( $p<0,1$ ) değeri elde edilmiştir (Şekil 5). Eğim değerleri ise 0,16-0,72 arasında değişmiş ve ortalama  $0,39\pm 0,23$  değerini almıştır. Bu eğim değeri kentsel atmosferler için rapor edilen değerlerden daha düşüktür (Helm ve Bidleman, 2005; Cotham ve Bidleman, 1995). Bu durum bazı PCB türlerinin bulunmamasına ve denge dışı şartlara bağlanmıştır (Lohman vd., 2000).



Şekil 5.  $\log K_p$ 'nin  $\log P_{L^0}$ ,  $\log K_{OA}$  ve  $f_{OM}$  ile ilişkileri

Diğer bir yaklaşımda  $K_p$ ,  $K_{OA}$  ve partikülün organik madde fraksiyonu  $f_{OM}$ 'nin kullanılması ile (4) No'lu denklemdeki gibi hesaplanabilmektedir. Bu denklem PCB'ler, PCN'ler ve PAH'lar için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Falconer ve Harner, 2000; Harner ve Bidleman, 1998):

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11,91 \quad (4)$$

“ $f_{OM}$ ” değeri bölgesel faktörlere ve partikül karakteristiklerine bağlıdır. Bu çalışmanın gerçekleştirildiği bölge özelliklerine bağlı olarak  $f_{OM}$  0,15 olarak kabul edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen  $K_p$  değeri ile modelleme (4 no'lu denklem) sonucu elde edilen  $K_p$  arasındaki ilişkiyi tespit etmek için Şekil 5'teki regresyon oluşturulmuştur. 3 farklı  $f_{OM}$

değerine göre  $K_p$ 'nin bu denklem ile kayda değer ( $p < 0,01$ ) bir şekilde tahmin edilebildiği görülmüştür.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Uludağ Üniversitesi tarafından 2002/90 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir. Bu çalışma boyunca tecrübeleriyle katkıda bulunan Dr. Nedim VARDAR'a ve örneklerin GC-MS analizlerini gerçekleştiren Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Doç.Dr. Mustafa ODABAŞI'na teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

Aydin, M.E., Sari, S., Ozcan, S., Wichmann, H. ve Bahadir, M. Polychlorinated biphenyls in wastewater of Konya-Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(11a), 1090-1093, 2004.

Biterna, M., ve Voutsas, D. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and particulate emissions. *Environment International.*, 31, 671-677, 2005.

Buehler, S.S., Basu, I. ve Hites, R.A. A Comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 35, 2417-2422, 2001.

Carlson, D.L. ve Hites, R.A. Temperature dependence of atmospheric PCB concentrations. *Environmental Science and Technology*, 39, 740-747, 2005.

Chen, S.J., Hsieh L.T. ve Hwang, P.S. Concentrations, phase distribution and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in Southern Taiwan. *Environment International.*, 22, 41-423, 1996.

Cindoruk, S.S., Esen, F. ve Taşdemir, Y. Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 85, 338-350, 2007.

Cindoruk, S.S. ve Taşdemir, Y. Gas/particle concentration characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in the urban site atmosphere of Bursa, Turkey. *Environmental Pollution*, 148, 325-333, 2007a.

Cindoruk, S.S. ve Taşdemir, Y. Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, 85, 300-309, 2007b.

Cotham, W.E. ve Bidleman, T.F. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 29, 2782-2789, 1995.

Erickson, M.D. Analytical Chemistry of PCBs. CRC Press LLC. Boca Raton, FL, 1997.

Esen, F., Cindoruk, S.S. ve Taşdemir, Y. Ambient concentrations and gas/particle partitioning of PAHs in an urban site in Turkey, *Environmental Forensics*, 7, 303-312, 2006.

Falconer, R.L., ve Bidleman, T.F. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of PCB congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution, *Atmospheric Environment*, 28(3), 547-554, 1994.

Falconer, R.L., Bidleman, T.F. ve Cotham, W.E. Preferential sorption of non- and mono-ortho-polychlorinated biphenyls to urban aerosols, *Environmental Science and Technology*, 29, 1666-1673, 1995.

Falconer, R.L. ve Harner, T. Comparison of the octanol-air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs, *Atmospheric Environment*, 34, 4043-4046, 2000.

Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T.F. ve Harner, T. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi volatile chemical to aerosols, *Atmospheric Environment*, 31(15), 2289-2296, 1997.

Gambaro, A., Manodori, L., Moret, I., Capodaglio, G. ve Cescon, P. Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 378, 1806-1814, 2004.

Goss, K.U. ve Schwarzenbach, R. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science and Technology*, 32, 2025-2032, 1998.

Harner, T. Personal communication. Environment Canada, 1995.

Harner, T., ve Bidleman, T.F. Octanol-air coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air, *Environmental Science and Technology*, 32, 1494-1502, 1998.

Harrad, S. ve Mao, H. Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends, *Atmospheric Environment*, 38, 1437-1445, 2004.

Helm, P.A. ve Bidleman, T.F. Gas-particle partitioning of polychlorinated naphthalens and non- and mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air, *Science of the Total Environment*, 342, 161-173, 2005.

Mackay, D., Shiu, W.Y. ve Ma, K.C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Lewis Publishers, Inc., Michigan, 1992.

Mandalakis, M. ve Staphanou, G.E. Study of atmospheric PCB concentrations over the eastern Mediterranean Sea, *Journal of Geophysical Research*, 107(23), 4716-4729, 2002.

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A. ve Staphanou, E.G. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs, and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmospheric Environment*, 36, 4023-4035, 2002.

Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W.R.L. ve Cescon, P. Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area, *Chemosphere* 62, 449-458, 2006.

Odabaşı, M. Personal Communication, Dokuz Eylül University, Izmir, Turkey, 2005.

Odabaşı, M., Sofuoğlu, A., Vardar, N., Taşdemir, Y. ve Holsen, T.M. Measurement of PAH dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler, *Environmental Science and Technology*, 33, 426-434, 1999.

Pankow, J.F. Absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 28, 185-188, 1994.

Pankow, J.F. ve Bidleman, T.F. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure: 1. Theory and analysis of available data, *Atmospheric Environment*, 26(A), 1071-1080, 1992.

Pankow, J.F., Storey, J.E. ve Yamasaki, H. Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter, *Environmental Science and Technology*, 27(10), 2220-2226, 1993.

Rounds, S.A. ve Pankow, J.F. Application of a radial diffusion model to describe gas/particle sorption kinetics. *Environmental Science and Technology*, 24, 1378-1386, 1990.

Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H. ve Eisenreich, S.J. Gas/particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium, *Environmental Science and Technology*, 32, 251-257, 1998.

Simcik, M.F., Zhang, H., Eisenreich, S.J. ve Franz, T.P. Urban contamination of the Chicago/Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS, *Environmental Science and Technology*, 31, 2141-2147, 1997.

Sun, P., Basu, I. ve Hites, R.A. Temporal trends of polychlorinated biphenyls in precipitation and air at Chicago, *Environmental Science and Technology*, 40, 1178-1183, 2006.

Sweetman, A.J. ve Jones, K.C. Declining PCB concentrations in the U.K. atmosphere: Evidence and possible causes, *Environmental Science and Technology*, 34, 863-869, 2000.

Taşdemir, Y. ve Holsen, T.M. Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler, *Atmospheric Environment*, 39, 1845-1854, 2005.

Taşdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M. ve Holsen, T.M. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago, *Environmental Pollution*, 131, 35-44, 2004.

Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Kim, T.W., Cho, K.C. ve Sunwoo, Y. Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea, *Science of the Total Environment*, 324, 261-270, 2004.