

KÜTAHYA ATMOSFERİNDE POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBON VE POLİKLORLU BİFENİLLER’İN ZAMANSAL- YERSEL DEĞİŞİMLERİ VE TOPRAK-HAVA ARASINDAKİ TAŞINIMLARI

Yetkin DUMANOĞLU^{1(*)}, Mustafa ODABAŞI¹, Eftade O. GAGA²

¹Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Buca/İzmir

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

ÖZET

Çalışma, Kütahya ili atmosferindeki kalıcı organik kirletici (POP) konsantrasyonlarına bölgedeki iki termik santralin (Seyitömer ve Tunçbilek) ve kentsel kaynakların görece katkısını ortaya koymak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, atmosferdeki polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH’lar) ve poliklorlu bifeniller (PCB) pasif örnekleme kampanyaları ile dönemsel olarak (yaz ve kış mevsimlerinde) ve mekansal dağılımı temsil eden 40 farklı noktada ölçülmüştür.

Dış havadaki \sum_{16} PAH konsantrasyonları kış dönemi için 9,7 - 1165 ng/m³ (ortalama \pm standart sapma, 240 \pm 319 ng/m³) ve yaz dönemi için 3,0 - 132 ng/m³ (ortalama \pm standart sapma, 19 \pm 25 ng/m³) arasında değişmektedir. Toprak örneklerinde ise \sum_{16} PAH konsantrasyon değerleri kış dönemi için 56,6 – 3114 μ g/kg (ortalama \pm standart sapma, 626 \pm 992 μ g/kg), yaz dönemi için 36 – 1435 μ g/kg (ortalama \pm standart sapma, 266 \pm 360 μ g/kg) arasında değişmektedir. Hem toprak hem de dış hava örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının kış örneklerinde kirletici kaynakların yakınındaki bölgelerde yüksek olduğu ve kaynaklardan uzaklaştıkça azaldığı görülmüştür. Yaz örneklerinde de kış örneklerine benzer şekilde Tunçbilek Termik Santrali çevresinde ve yerleşim merkezlerindeki konsantrasyonların diğer bölgelerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

\sum_{41} PCB dış hava konsantrasyonlarının kış mevsimi için 19,6 – 675,1 pg/m³ aralığında (ortalama \pm standart sapma, 188 \pm 133 pg/m³), yaz mevsimi örnekleri için 32 – 230 pg/m³ aralığında (ortalama \pm standart sapma, 125 \pm 34 pg/m³); toprak konsantrasyonlarının kış mevsimi için 0,50 – 8,33 μ g/kg aralığında (ortalama \pm standart sapma, 5 \pm 3 μ g/kg), yaz mevsimi için 1,2 – 10 μ g/kg aralığında (ortalama \pm standart sapma, 3,2 \pm 1,6 μ g/kg) değiştiği belirlenmiştir. Kış dönemi dış hava PCB konsantrasyonları Tavşanlı ve Kütahya şehir merkezinde bulunan noktalarda daha yüksek ölçülmüştür. Yaz döneminde ise dış hava konsantrasyonları ölçüm bölgesinde genel olarak azalma eğilimi göstermiştir.

Çalışma kapsamında PAH’ların hava ve toprak ortamları arasındaki taşınımını da incelenmiştir. Sonuçlar, PAH bileşiklerinin çoğunun kışın toprağa çökme, yazın ise genel olarak atmosfere buharlaşma eğiliminde olduklarını göstermiştir.

* yetkin.dumanoglu@deu.edu.tr

ABSTRACT

This study was conducted to determine the relative contribution of two thermal power plants (Seyitömer and Tuncbilek) and urban sources in Kütahya region to atmospheric persistent organic pollutant (POP) concentrations. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) were measured by passive sampling during seasonal campaigns (summer and winter) at 40 different points representing their spatial distribution.

Ambient air \sum_{16} PAH concentration ranged between 9.7 and 1165 ng/m³ (mean \pm standard deviation, 240 \pm 319 ng/m³) for the winter and from 3.0 to 132 ng/m³ (mean \pm SD, 19 \pm 25 ng/m³) for summer. In soil samples, \sum_{16} PAH concentrations ranged between 56.6 and 3114 μ g/kg (mean \pm SD, 626 \pm 992 μ g/kg) in winter and 36 and 1435 μ g/kg (mean \pm SD, 266 \pm 360 μ g/kg) in summer. Ambient air and soil concentrations decreased with distance from the sources and the highest ones were measured around Tuncbilek thermal power plant and residential sites.

For the winter, \sum_{41} PCB ambient air concentrations ranged from 19.6 to 675.1 pg/m³ (mean \pm SD, 188 \pm 133 pg/m³) while for the summer samples the range was 32-230 pg/m³ (mean \pm standard deviation, 125 \pm 34 pg/m³). Soil concentrations in winter ranged between 0.50 and 8.33 μ g/kg range (mean \pm standard deviation, of 5 \pm 3 μ g/kg) while in summer the range was 1.2- 10 μ g/kg (mean \pm standard deviation, 3, 2 \pm 1.6 μ g/kg). Higher ambient air PCB concentrations were measured in Tavşanlı and in sites located in Kütahya city center. During the summer, the ambient air concentrations showed a decreasing trend.

Air-soil exchange of PAHs was also investigated. The results indicated that of most of the PAH compounds deposited to the soil in winter while they were evaporated into the atmosphere during summer.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Kütahya, PAH, PCB, pasif örnekleme, hava-toprak arakesitinde taşınım

1. GİRİŞ

Termik santrallerde kömürün yanması esnasında oluşan başlıca hava kirleticiler kükürt dioksit, azot oksitler, karbon dioksit, çeşitli elementler, uçucu, yarı uçucu ve kalıcı organik kirleticilerdir. Termik santrallerden havaya salınan kirletici miktarları kullanılan kontrol teknolojisine ve kömürün kimyasal içeriği gibi parametrelere bağlıdır (Agrawal, vd., 2010, Sueyoshi, vd., 2010). Yanma sonucunda açığa çıkan kirleticilerden kalıcı organik kirleticiler (POP'lar) kanserojenik ve toksik özellikleri nedeniyle önemlidir (Övrevik, vd., 2010, Perelló, vd., 2012, Xia, vd., 2010). Kaynaklarından atmosfere yayınlanan POP'lar dispersiyonla seyreltilirler, başka bileşiklere dönüşebilirler, uzak mesafelere taşınabilirler veya çeşitli mekanizmalarla toprak, su, bitki örtüsü gibi ortamlara aktarılabilirler. Atmosferden diğer çevresel ortamlara taşınım mekanizmaları, hava-toprak/su/bitki arakesitinde gaz fazda taşınım (gaz absorpsiyonu ve buharlaşma), kuru çökeltme ve yağ çökeltme (yağışlar) şeklinde sıralanabilir (Bozlaker, vd., 2008a, Bozlaker, vd., 2008b, Cetin, vd., 2007, Gaga ve Ari, 2011). POP'lar toprak yapısındaki organik ve elementel karbondaki absorplanmaktadırlar. Hava

ve topraktaki POP derişimlerine ve başta sıcaklık olmak üzere pekçok değişkene bağlı olarak, bazen toprak bazen de hava gaz fazdaki POP'lar için kaynak teşkil edebilmektedir. POP'lar hava, su, toprak ve bitki gibi çevresel ortamlarda bulunabildiklerinden, solunum, yeme, içme ve deriye temas gibi yollarla insan vücuduna alınmakta ve kanserojenik ve toksik olmaları sebebiyle insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedirler. Ülkemizde atmosferik POP'ların endüstriyel, kentsel ve kırsal bölgelerde ölçümüne ilişkin çalışmalar mevcuttur (Birgül, vd., 2011, Hanedar, vd., 2011, Salihoglu, vd., 2011). Toprak hava geçişlerinin incelendiği çalışmalar ise nisbeten sınırlıdır (Bozlaker, vd., 2008a, Bozlaker, vd., 2008b, Demircioğlu, vd., 2011). Ancak çalışma bölgesi olan Kütahya'da POP'ların hava ve toprakta belirlenmesine yönelik bir çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmanın amaçları (1) Kütahya, dış hava ve toprak örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve klorlu bifenil (PCB) konsantrasyonlarının mekansal ve mevsimsel değişimlerinin incelenmesi ve (2) PAH ve PCB'lerin toprak ile hava arasındaki taşınımalarının incelenmesidir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Dış hava örnekleme

Çalışma kapsamında kış ve yaz mevsimlerinde pasif örnekleme yöntemiyle PAH ve PCB bileşiklerinin atmosferdeki ve topraktaki konsantrasyonlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla 40 noktada örnekleme yapılmıştır (Şekil 1). Seçilen her bir örnekleme noktasında dış hava POP (PAH, PCB) konsantrasyonları, poliüretan köpük (polyurethane foam, PUF) içeren pasif örnekleme cihazları yardımıyla ölçülmüştür. Yaz ve kış dönemi saha çalışmalarından 15 gün önce, POP dış hava örnekleme için kullanılacak olan PUF pasif örnekleme cihazlarına şartlandırma işlemi uygulanmıştır. Örnekleme cihazları soxhlet aparatı kullanılarak 24 saat süreyle aseton:hekzan:diklorometan (2:2:1) karışımı ile temizlenmiş daha sonra etüvde 70°C'de 1 gece boyunca kurutulmuştur. Araziye çıkmadan 10 gün öncesinde örnekleme cihazları üzerine örnekleme hacmini (hava) belirlemek amacıyla (doğada bulunmayan, bir kısmı karbon-13 ile işaretlenmiş organik bileşikler, ¹³C-PCB-3, ¹³C-PCB-9, ¹³C-PCB-15, PCB-30, PCB-107, PCB-198) enjekte edilip, temiz cam kavanozlara konulmuş ve araziye çıkıncaya kadar bütün örnekleme cihazları +4°C'de saklanmıştır.

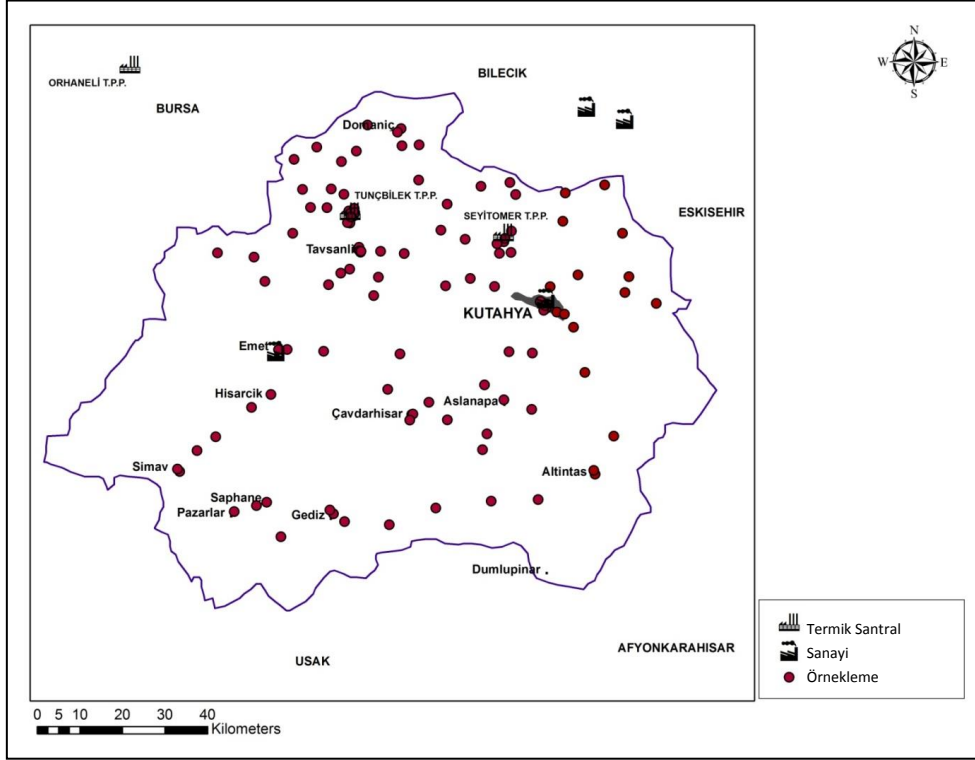
2.2. Toprak örnekleme

Toprak örnekleri dış havada kalıcı organik kirletici örnekleme cihazlarının yapıldığı noktalardan toprak örnekleme seti kullanılarak alınmıştır. Bu set içinde bulunan çelik hacim silindirlere toprağa bir çekici yardımı ile çakılarak (~üst 5 cm) örnekler alınmıştır. Örnekler her bölge için toprak örnekleri 1x1 m²'lik bir karenin 4 köşesinden alınarak homojenize edilip cam örnekleme kaplarının içine konulmuştur. Laboratuvara getirilerek derin dondurucuda saklanmıştır.

2.3. Analize hazırlama

Örneklemeden sonra cam kavanozlar içerisinde +4°C'de tutulan PUF örnekleme cihazlarına analitik metodun geri kazanım verimini izlemek için ekstraksiyon işlemi öncesinde PAH (naphthalene-d8, acenaphthene-d10, phenanthrene-d10, chrysene-d12, perylene-d12) ve PCB (PCB-14, PCB-65, PCB-166) surrogate standartları, 600 ml aseton:hekzan (1:1) karışımı eklenmiş ve soxhlet aparatı kullanılarak 12 saat süreyle aseton:hekzan karışımı ile ekstrakte

edilmiştir. Daha sonra örnekler döner buharlaştırıcıda yoğunlaştırma ve solvent değiştirme işlemine tabi tutulmuştur (nihai solvent hekzan ve numune hacmi 2 ml olacak şekilde).



Şekil 1. Dış hava ve toprak örneklerini alındığı noktalar

Toprak örneğinden yaklaşık 5 gr numune 40 ml'lik cam viallere alınmıştır. Analitik metodun geri kazanım verimini izlemek için ekstraksiyon işlemi öncesinde tüm örnekler PAH ve PCB surrogate standartları ile 20 ml aseton:hekzan (1:1) karışımı eklenmiştir. Örnekler bir gece bekletildikten sonra, 30 dakika süreyle ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonrasında örnekler yüksek saflıkta azot gazı ile yoğunlaştırma ve solvent değiştirme işlemine tabi tutulmuştur. Örnekler son olarak 2 ml hekzan içerisine alınmıştır.

Bu işlemlerden sonra temizleme kolonundan (sodyum sülfat + 3 g silisik asit, %4.5 su ile deaktive edilmiş + 2 g alümina, %6 su ile deaktive edilmiş) geçirilen dış hava ve toprak örnekleri 35 mL petrol eteri (PE) ve 25 mL dikloro metan (DCM) kullanılarak iki fraksiyona ayrılmıştır (Fraksiyon 1 PCB'ler, Fraksiyon 2-PAH'ları içermektedir). Örnekler daha sonra yoğunlaştırma (1 mL) ve solvent değiştirme (son faz hekzan olmak üzere) işlemlerine tabi tutularak analize hazır hale getirilmiştir.

2.4. Örneklerin analizi

Saha çalışmaları sırasında alınan ve ekstraksiyon işlemleri tamamlanan dış hava ve toprak örneklerinde PAH ve PCB bileşiklerinin analizi gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (Agilent 6890N GC/Agilent 5973 inert MSD) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler sırasında 41 adet PCB bileşiği (PCB-18, 17, 31, 28, 33, 52, 49, 44, 74, 70, 95, 101, 99, 87, 110, 82, 151, 149, 118, 153, 132, 105, 138, 158, 187, 183, 128, 177, 171, 156, 180, 191, 169, 170, 199, 208, 195, 194, 205, 206, 209); 16 adet PAH bileşiği (acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, carbazole, fluoranthene, pyrene, benz(a)anthracene,

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene) incelenmiştir. Cihazda analiz aşamasında kullanılan analiz parametreleri her bir bileşik grubu için Tablo 1’de verilmiştir.

Kalıcı toksik organik madde analizlerinde şahit numune olarak dış hava numunelerinde kullanılmamış poliüretan disk, toprak için ise çözücü analizleri yapılmıştır. Tüm analize hazırlama ve analiz işlemleri şahit numuneler için tekrarlanmıştır. POP analizlerinde her örnek grubu için 4’er adet şahit numune oluşturulmuştur. Şahit değerlerinin, genelde numunelerden elde edilen değerlerin %5’inden daha küçük olduğu gözlenmiştir. Örneklerde bulunan miktarlar şahit numunelerin ortalama değerlerinin çıkarılmasıyla düzeltilmiştir.

Tablo 1. GC/MS cihazı analiz parametreleri

Bileşik Grubu	Kolon Türü	Operasyon Parametreleri	Analiz modu
PCB	HP5-MS (30 m, 0,25 mm, 0.25 µm)	Fırın başlangıç sıcaklığı 50 °C, bekleme süresi 1 dak. 25 °C/dak hızla 200°C’ye ve 200-300°C’ye 8°C/dak hızla yükseltilmiştir, bekleme süresi 3 dak’dır. Enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları 250, 230, 150°C’dir. 1,5 mL/dak sabit akışta taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır.	Elektron etkisiyle iyonlaştırma, seçilmiş iyon izleme modu (SIM)
PAH	HP5-MS (30 m, 0,25 mm, 0.25 µm)	Fırın başlangıç sıcaklığı 50°C, bekleme süresi 1 dak. 25°C/dk hızla 200°C’ye ve 200-300°C’ye 8°C/dak hızla yükseltilmiştir, bekleme süresi 5,5 dk’dır. Enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları 295, 300, 180°C’dir. 1,5 mL/dak sabit akışta taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılmıştır.	Elektron etkisiyle iyonlaştırma, seçilmiş iyon izleme modu (SIM)

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. Kış ve yaz dönemi dış hava ve toprak örneklerinde ölçülen PAH konsantrasyonları ve mekansal dağılımları

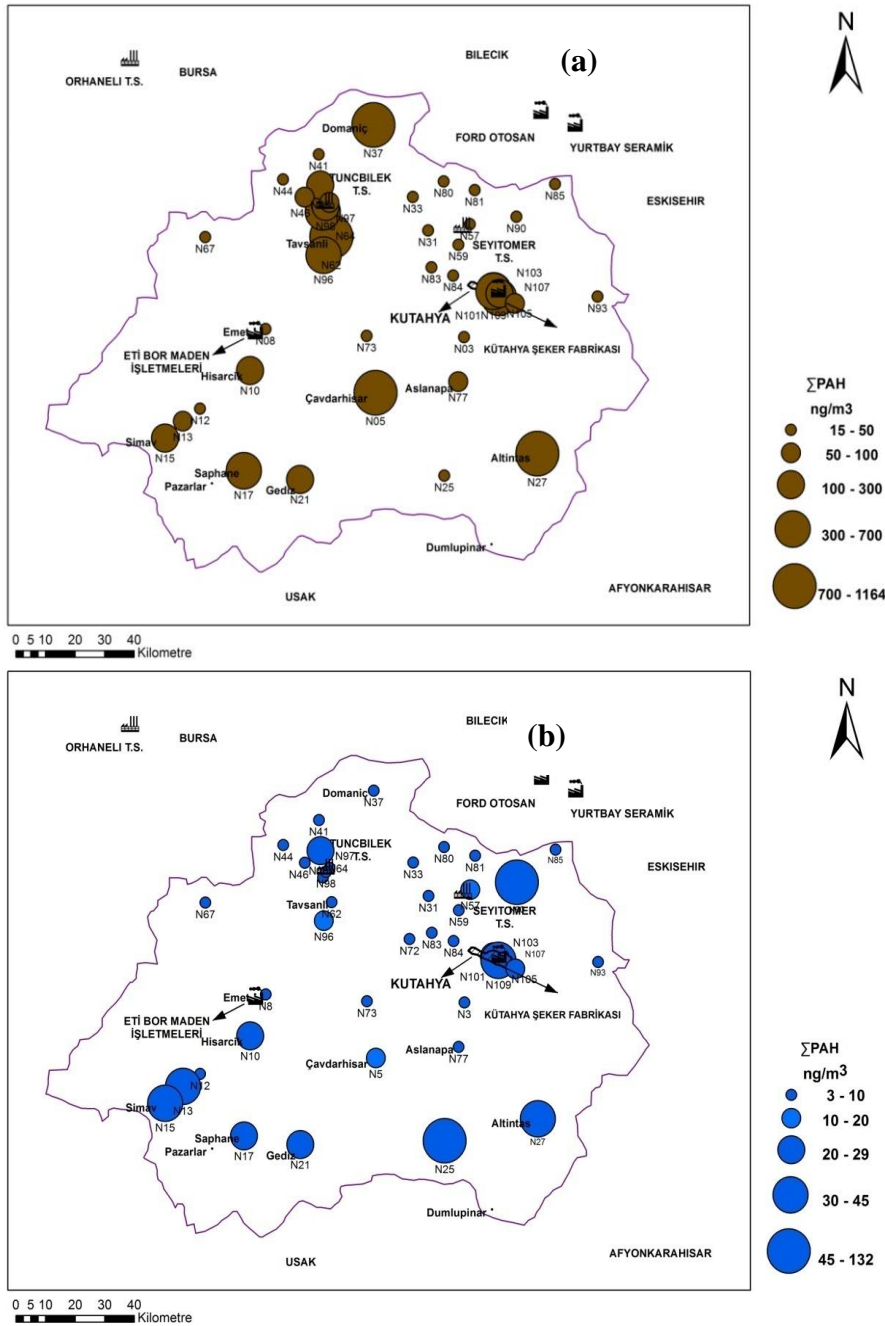
Kış ve yaz dönemi dış hava ve toprak örnekleri için \sum_{16} PAH, konsantrasyon değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Kütahya il sınırları içinde belirlenen çalışma bölgesinde toplanan dış hava örneklerinin \sum_{16} PAH konsantrasyonları kış dönemi için 9,7 - 1 165 ng/m³ (ortalama \pm standart sapma, 240 \pm 319 ng/m³) ve yaz dönemi için 3,0 - 132 ng/m³ (ortalama \pm standart sapma, 19 \pm 25 ng/m³) arasında değişmektedir. Toprak örneklerinde de \sum_{16} PAH konsantrasyonları kış dönemi için 56,6 – 3 114,2 µg/kg (ortalama \pm standart sapma, 626 \pm 992 µg/kg), yaz dönemi için 36 – 1 435 µg/kg (ortalama \pm standart sapma, 266 \pm 360 µg/kg) arasında değişmektedir.

PAH konsantrasyonlarının mekansal dağılımı dış hava örnekleri için Şekil 2’de; toprak örnekleri için Şekil 3’de verilmiştir. Hem toprak hem de dış hava örneklerinde PAH konsantrasyonları kış örneklerinde kirletici kaynakların yakınındaki bölgelerde yüksek iken kaynaklardan uzaklaştıkça azalmaktadır.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Tablo 2. Dış hava ve toprakta ölçülen toplam PAH konsantrasyonları

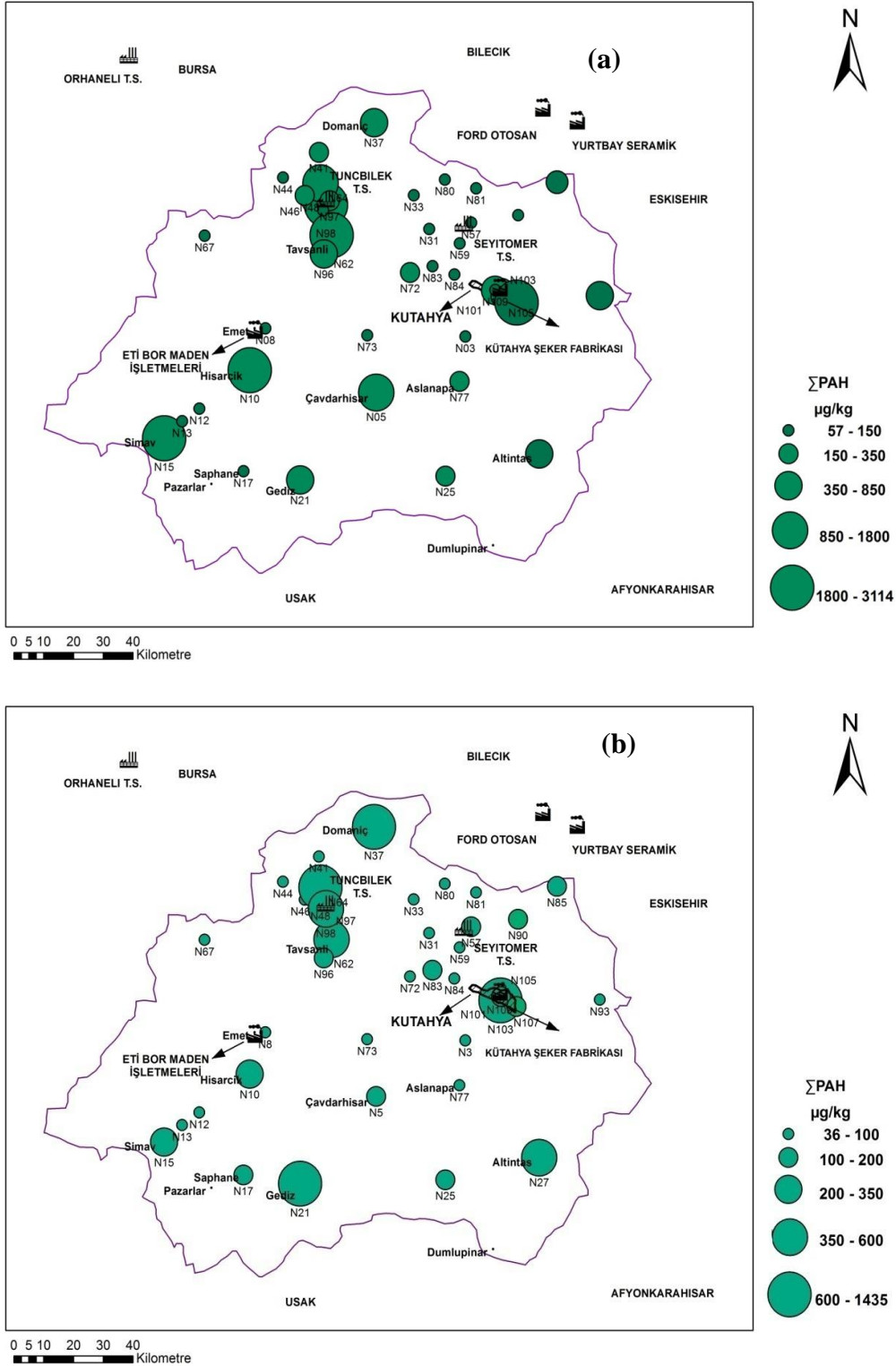
	Minimum		Maksimum		Medyan		Ortalama		Standart Sapma	
	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz
Σ_{16} PAH (ng/m ³)- Dış hava	9,7	3,0	1 165	132	58	8,2	240	19	313	25
Σ_{16} PAH (µg/kg)- Toprak	57	36	3 114	1 435	211	119	626	266	887	360



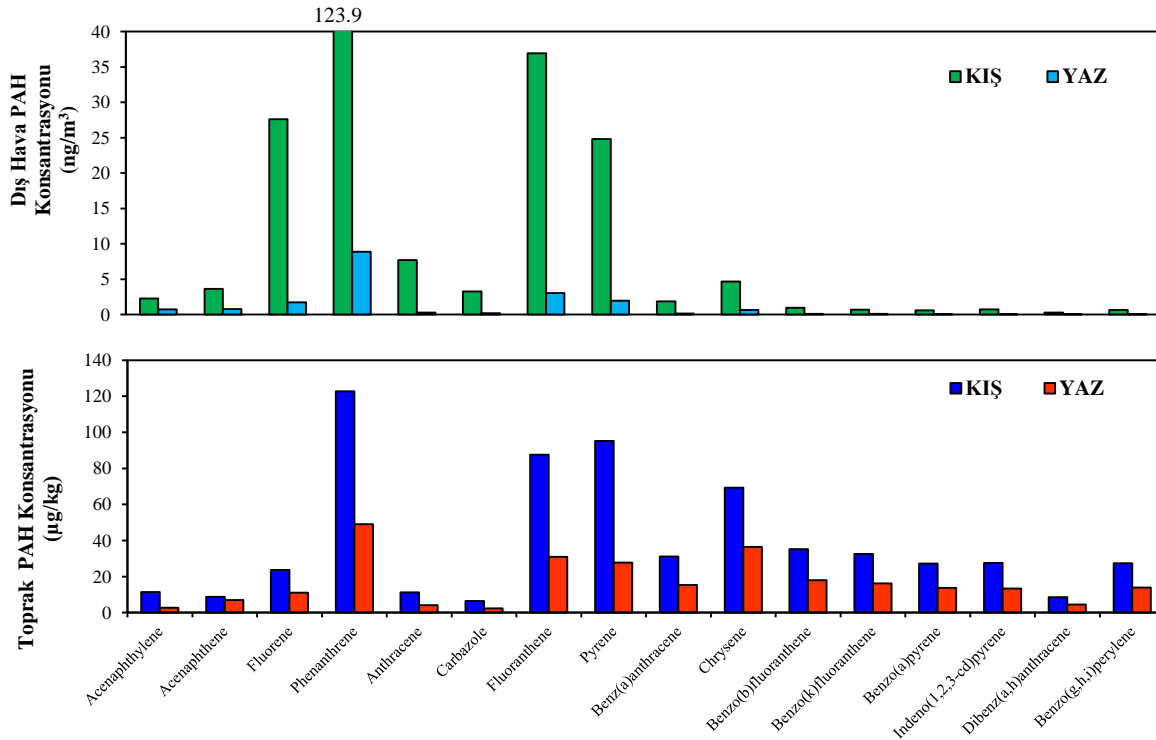
Şekil 2. Dış havadaki Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının kış (a) ve yaz (b) mevsimlerinde mekansal değişimleri.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

Genel olarak kış döneminde yüksek konsantrasyonlar Tunçbilek Termik Santrali çevresinde ve yerleşim merkezlerinde ölçülmüştür. Domaniç, Çavdarhisar ve Tavşanlı gibi yerleşim bölgelerinde bulunan örnekleme noktalarında ölçülen PAH'ların kaynağının ısınma amaçlı olarak kullanılan fosil yakıtlar olduğu düşünülmektedir. Bu sonuçlar literatürden alınan bulgular ile paralellik göstermektedir (TÜBİTAK-110Y096, 2013). Yaz örneklerinde kış örneklerine benzer olarak Tunçbilek Termik Santrali çevresinde ve yerleşim merkezlerindeki konsantrasyonlar diğer bölgelerdeki konsantrasyonlara göre yüksek ölçülmüştür. Ancak yaz döneminde örnekleme noktalarındaki konsantrasyonlar kış döneminde göre dış hava örneklerinde yaklaşık 10 kat, toprak örneklerinde ise yaklaşık 3 kat azalma göstermiştir. Yerleşim merkezlerinde yaz döneminde ısınma amaçlı fosil yakıt kullanılmaması sonucunda bu bölgelerdeki dış hava konsantrasyonları azalmıştır. Yaz dönemi toprak örnekleri bölgedeki ortalama yaz mevsimi sıcaklığının (21,1°C) üzerinde sıcaklıkların görüldüğü Ağustos ayında toplanmıştır. PAH bileşiklerinin buharlaşması nedeniyle toprak konsantrasyonlarında ortalama olarak 3 katlık bir azalma görülmüştür.



Şekil 3. Topraktaki Σ_{16} PAH konsantrasyonlarının kış mevsimi (a) ve yaz (b) mevsimindeki mekansal değişimleri.



Şekil 4. Kış ve yaz dönemlerinde dış hava ve toprakta ölçülen ortalama PAH konsantrasyonları.

3.1. Kış dönemi ve yaz dönemi dış hava ve toprak örneklerinde ölçülen PCB konsantrasyonları ve mekansal dağılımları

Dış hava ve toprak örneklerinin analizi sonucunda elde edilen 41 PCB bileşiğinin toplamından oluşan Σ_{41} PCB değerleri kış ve yaz dönemleri için Tablo 3’de verilmiştir. Dış hava Σ_{41} PCB konsantrasyonlarının kış mevsimi için $19,6 - 675,1 \text{ pg/m}^3$ aralığında (ortalama \pm standart sapma, $188 \pm 133 \text{ pg/m}^3$), yaz mevsimi için $32 - 230 \text{ pg/m}^3$ aralığında (ortalama \pm standart sapma, $125 \pm 34 \text{ pg/m}^3$); toprak konsantrasyonlarının ise kış mevsimi için $0,50 - 8,33 \text{ µg/kg}$ aralığında (ortalama \pm standart sapma, $5 \pm 3 \text{ µg/kg}$), yaz mevsimi için $1,2 - 10 \text{ µg/kg}$ aralığında (ortalama \pm standart sapma, $3,2 \pm 1,6 \text{ µg/kg}$) değiştiği belirlenmiştir.

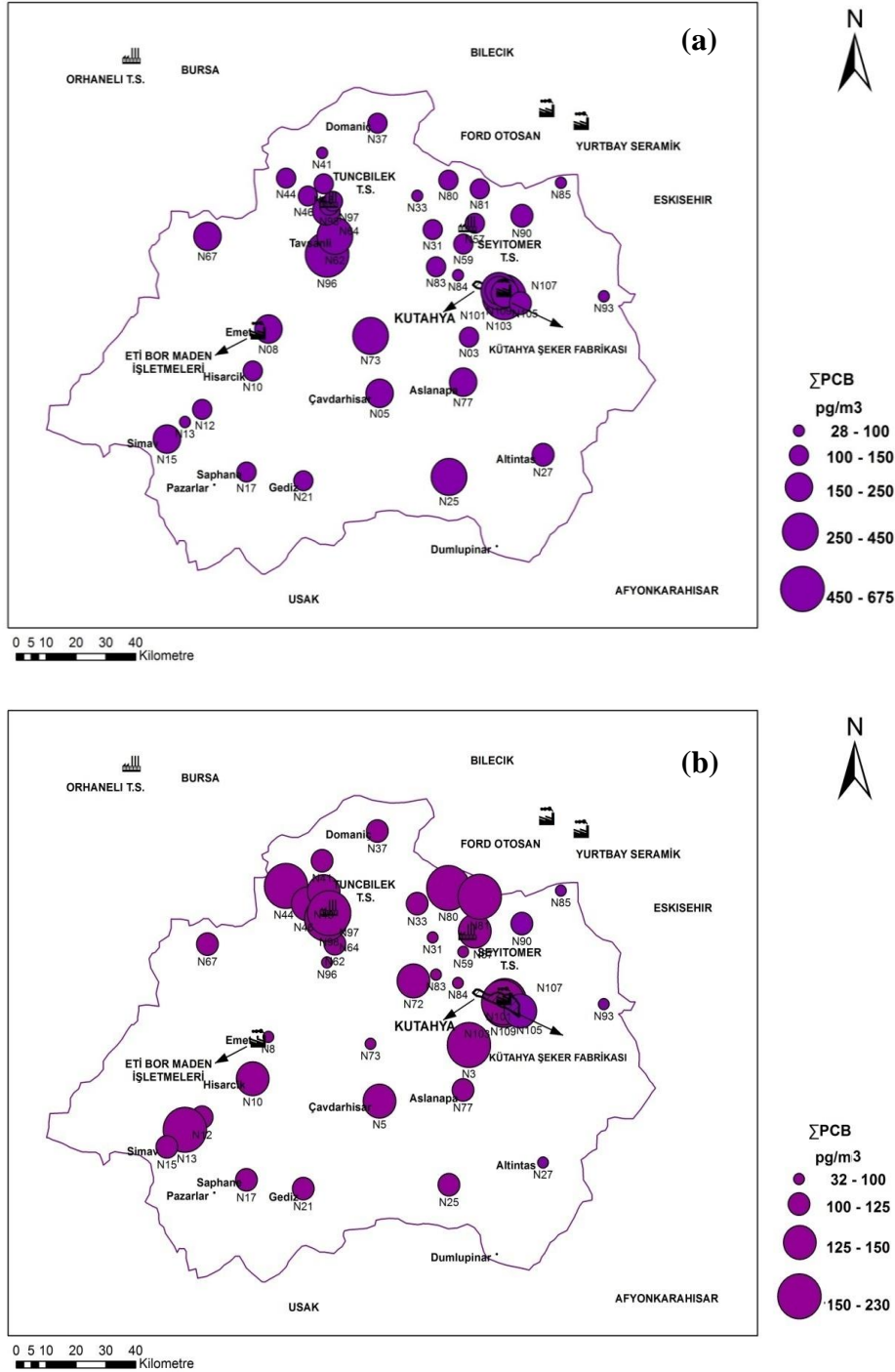
Tablo 3. Dış hava ve toprak örneklerinde ölçülen toplam PCB konsantrasyonları

	Minimum		Maksimum		Medyan		Ortalama		Standart Sapma	
	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz
Σ_{41} PCB (pg/m^3)- Dış hava	20	32	675	230	156	122	188	125	133	34
Σ_{41} PCB (µg/kg)- Toprak	0,5	1,2	8,3	10	3,2	3	3,7	3,2	2,1	1,6

Termik santrallerin bulunduğu bölgelerde, yerleşim bölgelerinde ve kırsal bölgelerde seçilen örnekleme noktalarında dış havada ölçülen Σ_{41} PCB konsantrasyonlarının mekansal dağılımı Şekil 5’de, topraktaki dağılım ise Şekil 6’da verilmiştir. Kış dönemi dış hava PCB konsantrasyonları Tavşanlı ve Kütahya şehir merkezinde bulunan noktalarda daha yüksek ölçülmüştür. Toprak örneklerinde ise dış hava örneklerine benzer şekilde Çavdarhisar, Gediz, Hisarcık, Tavşanlı ve Kütahya merkez gibi yerleşim merkezlerinde nispeten yüksek

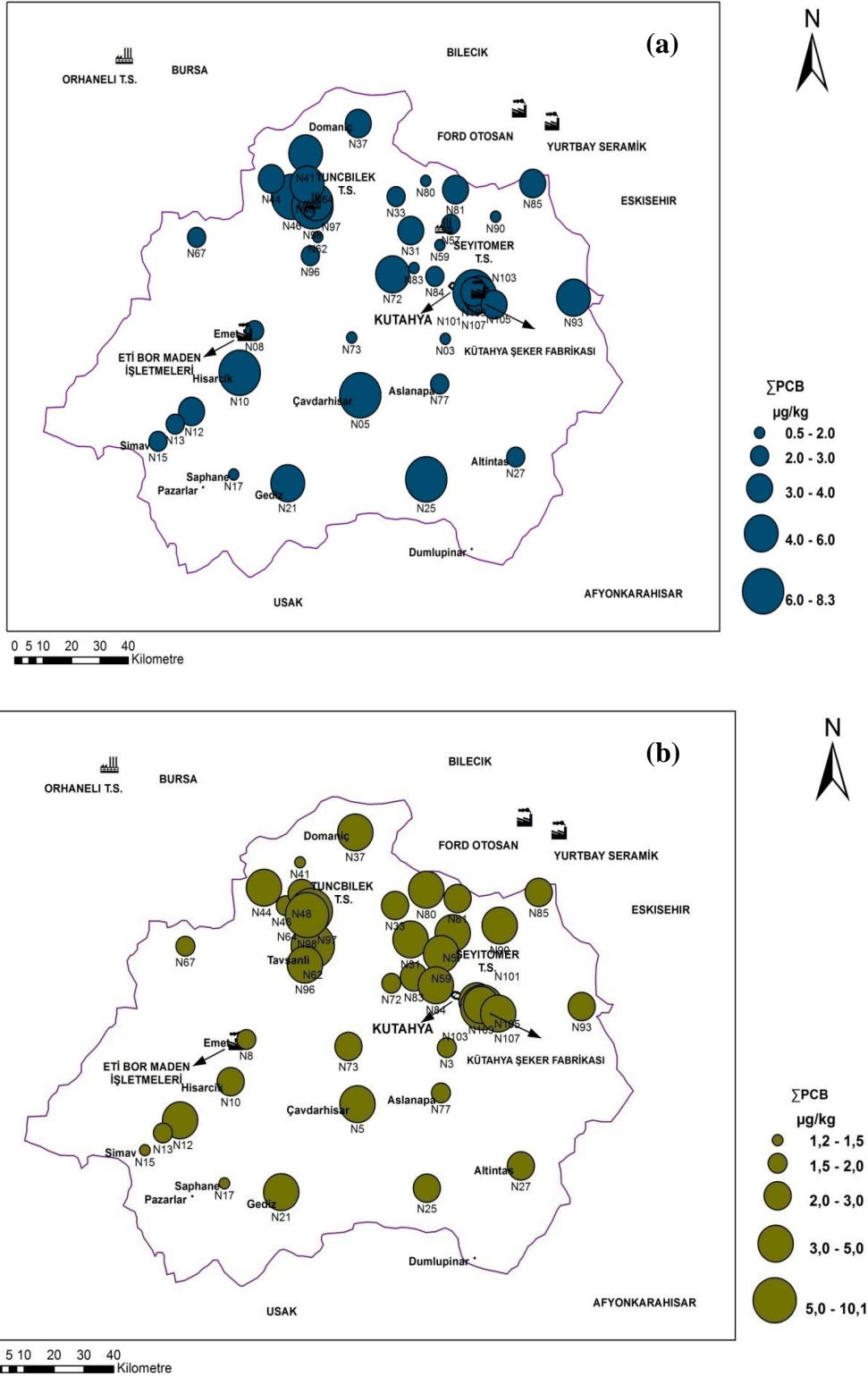
6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

konsantrasyonlar ölçülmüştür. Yerleşim bölgelerinden uzaklaştıkça PCB konsantrasyonları azalma eğilimi göstermiştir. Yaz döneminde dış hava konsantrasyonları tüm ölçüm bölgesinde azalma eğilimi göstermiştir. Ancak Tunçbilek Termik Santrali ve Kütahya merkezinde ölçülen konsantrasyonlar tüm bölgedeki en yüksek değerler olmuştur. Toprak örneklerinde ise kış dönemindeki ile benzer değerler görülmüştür. Kent merkezlerinde ölçülen değerler ise tüm örnekleme bölgesindeki en yüksek değerler olmuştur.



Şekil 5. Dış havadaki Σ_{41} PCB konsantrasyonlarının kış (a) ve yaz (b) mevsimlerindeki mekansal değişimleri.

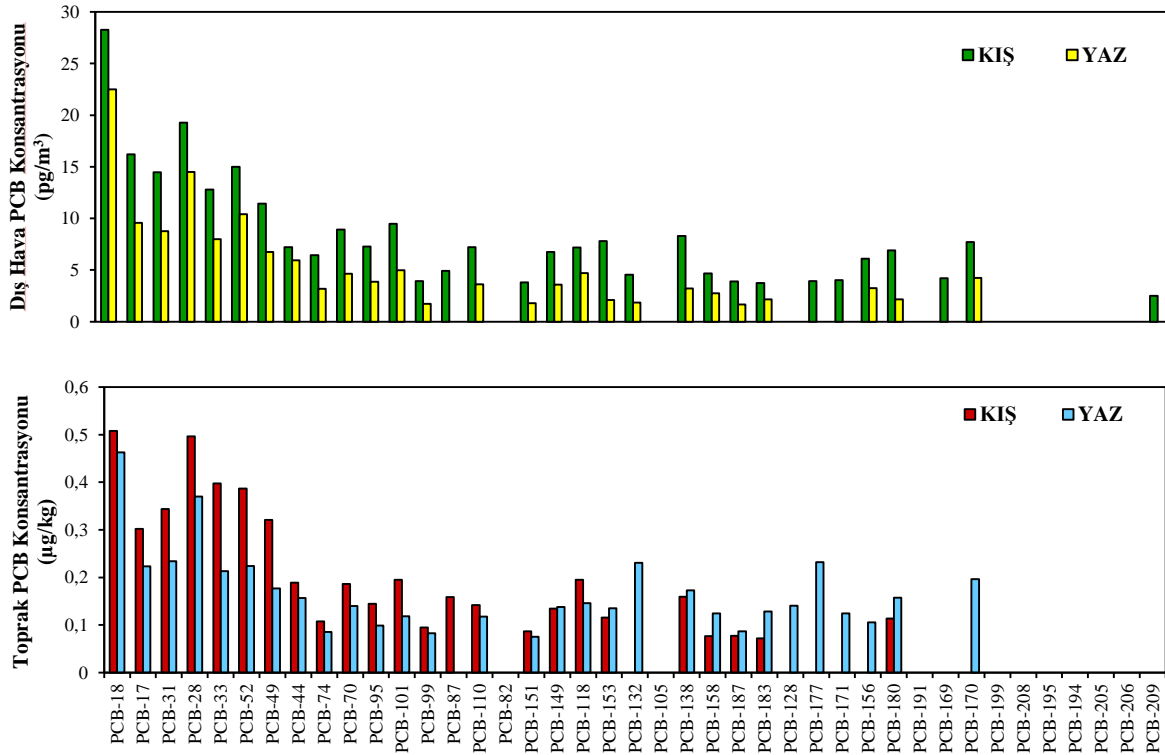
6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR



Şekil 6. Topraktaki $\Sigma_{41}\text{PCB}$ konsantrasyonlarının kış (a) ve yaz (b) mevsimlerindeki mekansal değişimleri.

Dış hava ve toprak örneklerinde ölçülen $\Sigma_{41}\text{PCB}$ konsantrasyonları Şekil 7’de verilmiştir. Dış hava örneklerinde hem kış mevsimi hem de yaz mevsiminde molekül ağırlığı düşük olan

bileşikler (PCB-17, PCB-18, PCB-28, PCB-52) yüksek konsantrasyonlarda iken molekül ağırlığı orta ve yüksek olanlar (PCB-118, PCB-138, PCB-170) düşük molekül ağırlıklı PCB'lere göre daha düşük konsantrasyonlardadır. Toprak örneklerinde ise özellikle düşük molekül ağırlıklı PCB'ler toplam PCB konsantrasyonunu oluşturmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler toprak örneklerinde gözlenmemiştir.



Şekil 7. Kış ve yaz döneminde dış hava ve toprakta ölçülen ortalama PCB konsantrasyonları.

Kütahya'daki toprak ve dış hava örneklerinde ölçülen konsantrasyonlar literatürdeki veriler ile karşılaştırıldığında (Tablo 4); toprak örnekleri PCB ve PAH konsantrasyonlarının endüstri alanlarında ölçülen değerlerin altında olduğu görülmüştür. Dış hava örnekleri PCB konsantrasyonları Türkiye de bir yoğun sanayi bölgesinde ölçülen değerlerden oldukça düşük bulunmuştur. PAH konsantrasyonları ise, bu yoğun sanayi bölgesinde bulunan konsantrasyonlara yakın değerler olmuştur.

Tablo 4. Sonuçların literatürdeki değerler ile karşılaştırılması

ΣPCB, toprak (µg/kg)			ΣPAH, toprak (µg/kg)		
Endüstri	Kentsel-yarıkentsel	Kaynak	Endüstri	Kentsel-yarıkentsel	Kaynak
1,7-61	4,8±2,7	Odabaşı vd., 2009	137-19 012	1 078±1 366	Odabaşı vd., 2009
0,17-461		Kaya vd., 2012	1,0- 1 381		Kaya vd., 2012.
	26-76	Wilcke vd., 2006	152-983		Nadal vd., 2004
	1,8-20,1	Ruzickova vd., 2008	3 394-5 642		Moltelay-Massei vd., 2004
	2,6-4,3	Backe vd., 2004	34-6 056		Nadal vd., 2007
0,7-68,4		Ruzickova vd., 2008		366-27 825	Tang vd., 2005
2,3-70,2		Krauss ve Wilcke, 2003		1 646-2 990	Moltelay-Massei vd., 2004
0,5-8,3	Kütahya		57-3 114	Kütahya	
ΣPCB, dış hava (pg/m ³)			ΣPAH, dış hava (ng/m ³)		
134-230 958		Kaya vd., 2012	1,6-838		Kaya vd., 2012
20-675	Kütahya		10-1 165	Kütahya	

3.2. PAH bileşiklerinin hava ve toprak arasındaki taşınımı

Bileşiklerinin hava ve toprak arasındaki taşınımının belirlenmesi için gaz fazındaki PAH bileşiklerini önemlidir. Gaz fazdaki bir bileşiğin toprak-hava arakesitindeki net taşınım akısı (F_{net} , ng/m² gün), dış hava ve toprak ortamları arasındaki eşdeğer konsantrasyonların farkı (C_g ve $C_S \rho_S / K_{SA}$) ile orantılıdır. Net taşınım akısı Eşitlik (1) ile hesaplanmaktadır:

$$F_{net} = MTC [C_g - (C_S \rho_S / K_{SA})] \quad (1)$$

MTC: Bileşiğe ait kütle transfer katsayısı (cm/s)

C_S : Kirleticinin topraktaki konsantrasyonu (ng/kg, kuru ağırlık)

C_g : Gaz fazdaki bileşiğin dış hava konsantrasyonu (ng/m³)

ρ_S : Toprak katı maddesinin yoğunluğu (kg/m³)

K_{SA} : toprak-hava faz dağılım katsayısı

$$K_{SA} = 0,411 \rho_S f_{OC} K_{OA} \quad (2)$$

ρ_S : Toprak katı maddesinin yoğunluğu (kg/L)

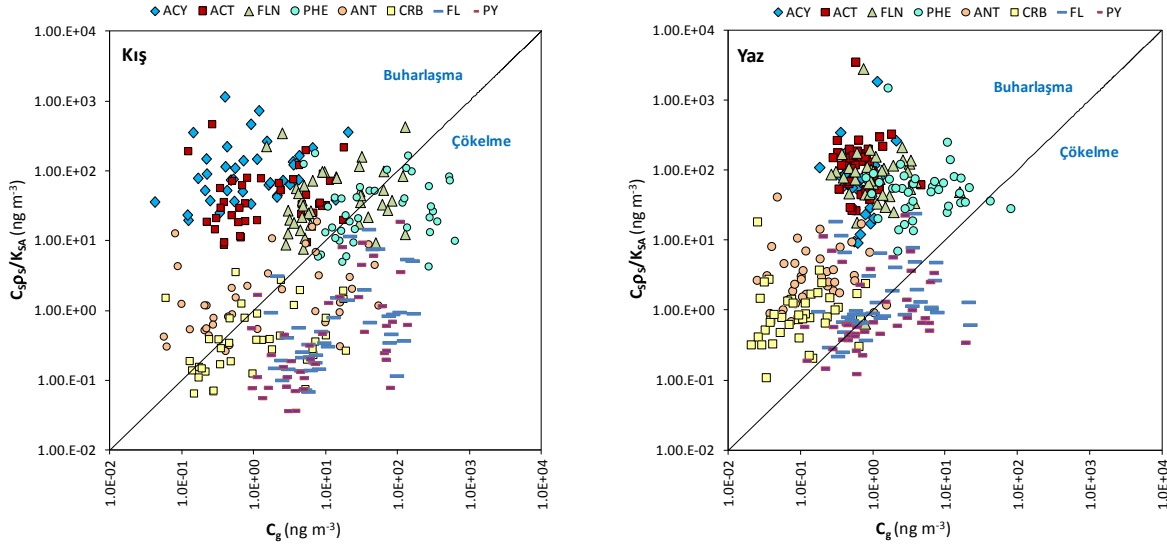
f_{OC} : Toprağın (kuru bazda) organik karbon fraksiyonu (TOC)

K_{OA} : Oktanol-hava faz dağılım katsayısı

Eşitlik (1) ve (2)'ye göre belirlenen “MTC C_g ” terimi toprağa gaz absorpsiyonu akısını-çökeltme, “MTC [$C_S \rho_S / K_{SA}$]” terimi ise atmosfere doğru olan gaz akısını-buharlaştırma ifade etmektedir. Bu çalışma kapsamında net taşınım akısı hesaplanmamış sadece taşınımın yönü değerlendirilmiştir.

Şekil 8’de PAH bileşiklerinin toprak ve hava arasındaki taşınımı yaz ve kış mevsimleri için gösterilmektedir. Sonuçlar kışın PAH bileşiklerinin önemli sayıda noktada toprağa çökeltme,

yazın ise noktaların tamamına yakın kısmında atmosfere buharlaşma eğiliminde olduklarını göstermektedir.



Şekil 8. PAH bileşiklerinin toprak ve hava arasındaki taşınımı.

4. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, Kütahya’da 40 örnekleme noktasında ölçülen 41 PCB ve 16 PAH bileşiğinin mevsimsel ve alansal dağılımlarını pasif örnekleme yöntemi ile belirlenmiştir.

Mevsimsel dağılımlar değerlendirildiğinde, dış hava örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının kış örneklerinde kirlenici kaynakların yakınındaki bölgelerde yüksek olduğu ve kaynaklardan uzaklaştıkça azaldığı görülmüştür. Yaz örneklerinde de kış örneklerine benzer şekilde Tunçbilek Termik Santrali çevresinde ve yerleşim merkezlerindeki konsantrasyonların diğer bölgelerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Kış dönemi dış hava PCB konsantrasyonları Tavşanlı ve Kütahya şehir merkezinde bulunan noktalarda daha yüksek ölçülmüştür. Yaz döneminde ise dış hava konsantrasyonları ölçüm bölgesinde genel olarak azalma eğilimi göstermiştir.

Dış hava örneklerinin alındığı noktalarda toprak örnekleri de alınmıştır. Toprak örneklerinde de dış hava örneklerine benzer olarak PAH konsantrasyonlarının kış örneklerinde kirlenici kaynakların yakınındaki bölgelerde yüksek olduğu ve kaynaklardan uzaklaştıkça azaldığı görülmüştür. Yaz örneklerinde de kış örneklerine benzer şekilde Tunçbilek Termik Santrali çevresinde ve yerleşim merkezlerindeki konsantrasyonların diğer bölgelerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Çalışma kapsamında PAH’ların hava ve toprak ortamları arasındaki taşınımını da incelenmiştir. Sonuçlar, PAH bileşiklerinin çoğunun kışın toprağa çökme, yazın ise genel olarak atmosfere buharlaşma eğiliminde olduklarını göstermiştir.

Çalışmada elde edilen ölçüm sonuçları bölge halkının kirletici bileşenlere maruz kalma düzeyini sayısal olarak ortaya koymaktadır. Ayrıca, çalışma verilerinin ilin hava kalitesi yönetimi için önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 112Y305 no'lu "Kütahya'da Hava Kalitesi Belirleme Çalışmaları: Kaynakların Tespiti, Ölçümler ve Sağlık Riski Analizi" başlıklı TÜBİTAK Projesi ve 1306F272 no'lu "Kütahya Hava Kalitesinin ve Partikül Madde Genotoksitesinin Araştırılması" başlıklı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Agrawal P., Mittal A., Prakash R., Kumar M., Singh T. B., Tripathi S. K., 2010. Assessment of contamination of soil due to heavy metals around coal fired thermal power plants at singrauli region of india. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 85, 219-223.

Backe, C., Cousins, I.T., Larsson, P., 2004. PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution* 128, 59-72.

Birgül, A., Taşdemir, 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.

Bozlaker, A., Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M., 2008a. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 153, 1093-1102.

Bozlaker, A., Odabaşı, M., Müezzinoğlu, A., 2008b. Dry deposition and soil-air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area. *Environmental Pollution* 156, 784-793.

Çetin, B., Yatkın, S., Bayram, A., Odabaşı, M., 2007. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey, *Chemosphere* 69, 2007.

Demircioğlu, E., Sofuoglu, 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, 2011.

Gaga, E. O., Arı, A., 2011. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey. *Atmospheric Research* 99, 207-216.

Hanedar, A., Alp, K., Kaynak, B., Baek, J. I., Avsar, E., Odman, M. T., 2011. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmospheric Research* 99, 391-399.

Kaya, E., Dumanoğlu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabaşı, M., 2012. Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmospheric Pollution Research* 3, 435-449.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2004. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere* 55, 555-65.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2007. Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend. *Chemosphere* 66, 267-276.
- Odabaşı, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioğlu, R., Dumanoglu, Y., Bozlaker, A., Demircioğlu, H., Altok, H., Yatkın, S., Çetin, B., 2009. Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science and Technology* 43, 5205-5211.
- Øvrevik, J., Arlt, V. M., Øya, E., Nagy, E., Mollerup, S., Phillips, D. H., Lag, M., Holme J. A., 2010. Differential effects of nitro-PAHs and amino-PAHs on cytokine and chemokine responses in human bronchial epithelial BEAS-2B cells. *Toxicology and Applied Pharmacology* 242, 270-280.
- Ruzickova, P., Jana, K., Cupri P., 2008. An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe. *Environmental Science and Technology* 42, 179-185.
- Perell, G., Mez-Catalán, J., Castell, V., Llobet, J. M., Domingo, J. L., 2012. Assessment of the temporal trend of the dietary exposure to PCDD/Fs and PCBs in Catalonia, over Spain: Health risks. *Food and Chemical Toxicology* 50, 399-408.
- Salihoğlu, G., Salihoğlu, N. K., Aksoy, E., Taşdemir, Y., 2011. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. *Journal of Environmental Management* 92, 724-732.
- Sueyoshi, T., Goto, M., Ueno, T., 2010. Performance analysis of US coal-fired power plants by measuring three DEA efficiencies. *Energy Policy* 38, 1675-1688.
- Tang, L., Tang, X.-Y., Zhu, Y.-G., Zheng, M.H., Miao, Q.L., 2005. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. *Environment International* 31, 822-828.
- TÜBİTAK-110Y096, 2013. Ağaç Bileşenlerindeki Kalıcı Toksik Organik Kirleticiler (POP'lar) ve İz Elementler Yardımıyla Endüstriyel Bölgelerdeki Hava Kirliliğinin Mekansal ve Tarihsel Değişiminin İncelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, sf. 258.
- Wilcke, W., Krauss, M., safronov, G., Fokin, A.D., Kaupenjohann, M., 2006. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils of the Moscow region: Concentrations and small-scale distribution along an urban-rural transect. *Environmental Pollution* 141, 327-335.
- Xia, Z., Duan, X., Qiu, W., Liu, D., Wang, B., Tao, S., Jiang, Q., Lu, B., Song, Y., Hu, X., 2010. Health risk assessment on dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Taiyuan, China. *Science of the Total Environment* 408, 5331-5337.