

DİLOVASI'NDAKİ PAH KONSANTRASYONLARININ MEKANSAL VE MEVSİMSEL DEĞİŞİMLERİ VE HAVA-TOPRAK ARAKESİTİNDE DAĞILIM EĞİLİMLERİ

Banu ÇETİN^{1(*)}, Sema YURDAKUL², Cevdet DOĞAN¹, Melek KELEŞ³, Işıl ÇELİK¹, Fatma ÖZTÜRK³,

¹ Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Gebze/Kocaeli

² Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çünür/Isparta

³ Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Merkez/Bolu

ÖZET

Dilovası Türkiye'deki yoğun endüstriyel bölgelerden birisidir ve sanayi kuruluşları ile yerleşim alanlarının iç içe olması ciddi çevresel sorunlara sebebiyet vermektedir. Bu çalışmada Şubat 2015-Şubat 2016 tarihleri arasında PAH'ların atmosferik konsantrasyonları PUF disk pasif örnekleyiciler kullanılarak 23 noktada ölçülmüştür. Ayrıca bu ölçümlere paralel olarak toprak numuneleri toplanmıştır. Böylece PAH'ların mevsimsel ve mekânsal değişimleri incelenmiş ve hava-toprak arakesitinde dağılım eğilimleri değerlendirilmiştir. Ortalama hava ve toprak konsantrasyonları sırasıyla $285\pm 431 \text{ ng m}^{-3}$ ve $992\pm 1.323 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Fenantren, flüoranten ve piren en çok bulunan tür olarak tespit edilmiştir. Bu maddelerin toplam PAH konsantrasyonlarına etkileri sırasıyla 42 ± 6 , 18 ± 3 ve $15\pm 3\%$ olduğu bulunmuştur. Özellikle kentsel alanlarda PAH konsantrasyonlarının sıcaklığın azalmasıyla artması; endüstriyel faaliyetlerin yanında evsel ısınmanın da PAH konsantrasyonları üzerine önemli etkilerinin olduğunu göstermektedir. Dilovası'nda bulunan organize sanayi bölgelerinin ve yoğun yerleşimin çanak şeklindeki topografik yapının ortasında olması; özellikle kışın kirleticilerin dağılmasını engelleyip tutan enverziyon tabakaları üretmesine sebebiyet vermektedir. Bu alanlardaki konsantrasyonların diğer bölgelere göre ciddi olarak daha yüksek olması bu tür fabrikaların veya organize sanayi bölgelerinin inşasından önce yer seçiminde coğrafik şekillerin önemini göstermektedir. Endüstriyel ve kentsel alanlardaki kaçma eğilimi (fugacity ratio) sonuçlarında yüksek moleküler ağırlığa sahip PAH'lar haricinde, orta ve düşük moleküler ağırlığa sahip PAHlar'ın buharlaşma eğilimlerinin topraktan havaya doğru olduğu görülmüştür. Bu durum atmosferdeki PAHlar için trafik ve endüstriyel faaliyetler gibi sürekli kaynakların dışında toprağın da ikincil bir kaynak olarak davrandığını göstermektedir. Buna ek olarak Dilovası'ndaki endüstrilerde çalışan binlerce işçi yüksek PAH konsantrasyonlarına maruz kalmaktadır. Bundan dolayı bu kirleticilerin sağlık etkilerinin araştırılması ve kaynakların paylaşılması gelecek çalışmalar için elzemdir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Hava-toprak arakesitinde dağılım, Dilovası, PAHlar, Pasif örnekleme

(*) bctin@gtu.edu.tr

ABSTRACT

Dilovasi is one of the heavily industrialized areas in Turkey with serious environmental problems. In this study, the atmospheric concentration of PAHs were measured between February 2015 to February 2016 at 23 sites by using passive PUF disks. Furthermore soil samples were also taken for same sites. Thus spatial and temporal variations of PAHs concentrations and air-soil exchange tendencies were investigated. The average ambient air Σ_{15} PAH concentrations were found as $285 \pm 431 \text{ ng m}^{-3}$. Phenanthrene, fluoranthene and pyrene were found to be dominant PAH species in ambient air. Their contributions to the total PAH concentrations were between $42 \pm 6\%$, $18 \pm 3\%$, and $15 \pm 3\%$, respectively. PAH concentrations increased with decreasing temperature especially in urban areas, indicating the impact of residential heating. The average Σ_{15} PAH soil concentrations were found as $992 \pm 1323 \text{ mg kg}^{-1}$. PAH concentrations were variable especially for urban areas. It is observed that the bowl-like topography of the region contribute to the enhanced PAHs emissions in colder months with additional sequent influences of atmospheric conditions characterized by lower mixing height and the reduction of dispersion with thermal inversions. After high concentrations were measured in bowl like sites, it was demonstrated that topography is very important for selection of establishing place for organized industrial regions. The volatilization tendencies of low and medium molecular weight PAHs from soil to air were higher in industrial-urban areas than rural sites, showing that soil was a secondary source for PAHs. Additionally, workers employed by industries in Dilovasi, are also exposed to high PAH concentrations. Thus, it is crucial that the health impacts of these pollutants be further investigated.

KEYWORDS

Air-soil exchange, Dilovasi, PAHs, Passive sampling

1. GİRİŞ

Dilovası Türkiye'nin kuzey batısında bulunan ve Marmara Denizi kıyısında bulunan yoğun sanayileşmiş bir bölgedir. Bu bölgede sanayi bölgeleri, yoğun trafik ve yerleşim yerleri iç içe geçmiş durumdadır. Bu durumun bir sonucu olarak bölgedeki ölümlerin büyük kısmının sebebi kanserdir (Arslan et al., 2013). Demir-çelik, cam, boya, ahşap, kimya gibi çok farklı sektörlerde şirketlerin Dilovası'nda faaliyet göstermesinin yanında; bölgede 2 otoban, 1 tren yolu ve birden çok liman da bulunmaktadır. Bu sebeple hava kirliliği problemi bölgedeki insanların sağlığını tehdit etmektedir. Bölgedeki güncel çalışmalarda PM, SO₂, NO_x ve O₃ gibi kirleticilerin izlenmektedir (Doğruparmak and Ozbay, 2011; Pekey and Ozaslan, 2013). Buna karşın kanserojen ve mutajenik olduğu bilinen PAH'lar bu bölgede incelenmemiştir.

Son yıllarda kalıcı, toksik, kanserojen ve mutajen olma gibi özelliklerinden dolayı PAH'lara yüksek önem gösterilmektedir. Bu bileşikler buldukları ortamda katıya, sedimente ve toprağa geçme eğilimindedirler. Çevreye yayıldıktan sonra biyobirikime sebebiyet verebilirler veya kendi özelliklerinden dolayı farklı bölümlere ayrılma (partitioning), bozulma ve taşınım gibi yollar izleyebilirler. Son çalışmalarda farklı kaynaklardan çıkan kalıcı organik bileşiklerin (KOK) konsantrasyonlarının toprakta temsil edilebildiği gösterilmiştir (Çetin vd., 2007; Çetin ve Odabaşı, 2007; Bozlaker vd., 2008a,b; Odabaşı vd., 2009; Çetin 2014, 2016). Atmosferdeki birikim toprakta

bulunan KOK'lar için ana kaynaktır ve hava-toprak dağılımları bu kirleticilerin akıbetini ve taşınımını belirlemektedir. Bu sebeple bu tip kirleticilerin mekânsal ve mevsimsel değişimlerinin tanımlanması, kaynak ve alıcı ortam davranışlarının anlaşılması ağır sanayileşmenin olduğu bölgelerde sağlık kalitesinin değerlendirilmesi ve hava kirliliğinin iyileştirilebilmesi için önem arz etmektedir. Aynı zamanda bu kirleticiler için istikrarlı bir şekilde veri toplanması çevre ile ilgili karar verici merciler için gereklidir. Bu sebeple bu çalışmanın ana amacı Dilovası'ndaki ortam havasında bulunan PAH'ların mekansal ve mevsimsel değişimin pasif örnekleyiciler ile belirlenmesidir. Toprakta yapılan PAH ölçümlerinin amacı ise hava-toprak arakesit dağılımlarının belirlenip bu kirleticiler için kaynak/alıcı ortam eğilimlerinin değerlendirilmesidir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Numune alma ve toplama

Hava numunelerinin toplanması için poliüretan köpük diskler (Polyurethane foam, PUF) kullanılmıştır. PUF diskler direk çökmeyi engellenmesi, büyük partiküllerin birikmesinin önlenmesi ve güneş ışığının elemine edilmesi amacıyla amacıyla paslanmaz çelikten kutulara yerleştirilmiştir. Bütün PUF diskler numune toplama işleminden önce temsili bileşikler (DC) (¹³C-PCB 3, ¹³C-PCB 9, ¹³C-PCB 15, PCB 30, PCB 107 ve PCB 198) ile işaretlenmiştir. Her PUF için 17,5-20 ng DC 15 mL hekzanda çözülmüştür ve hekzan N₂ varlığında nazikçe uçurulmuştur. Bütün PUF'lar dondurucuda yaklaşık 1 hafta boyunca bekletilmiştir.

PAH'ların atmosferdeki miktarları Dilovası'nda yıl boyunca 12 farklı numune periyodunda Şubat 2015'ten Şubat 2016'ya kadar 23 farklı noktada ölçülmüştür. Numuneler her ay toplanmıştır ve numunelerin sahada kalma süresi ortalama 30,5 gün olmakla birlikte ortalama hava sıcaklıkları 5,1-26,7 °C arasında değişmektedir. Numune toplama süresi boyunca kuzeyli ve güney batılı rüzgarlar hakim olmuştur.

Hava numuneleriyle eş zamanlı olarak toprak numuneleri de toplanmıştır. Her numune alma noktasının etrafındaki en az 10 noktada toprağın 10 cm'lik üst kısmından yaklaşık 1 kg'lık toprak numuneleri alınmıştır. Karıştırılarak homojenize edildikten sonra organik döküntülerin ve kaba parçaların elenmesi için 0,5 mm çapında elekler kullanılarak elenmiştir. Eleme işleminden sonra toprak numuneleri -4 °C'de hava geçirmez torbalarda saklanmıştır. Topraktaki nem içerikleri 103 °C'de 24 saat bekletilerek gerçekleştirilen kurutma işleminin öncesinde ve sonrasında yapılan tartım işlemi sonucunda hesaplanmıştır. Aynı şekilde organik madde içeriği de 600 °C'de 4 saat yanması sonucunda kalan kısmın tartılması sonucunda hesaplanmıştır. Toprak numuneleri için yapılan bütün konsantrasyon hesaplamaları kuru ağırlık bazında ifade edilmiştir.

Numune hazırlama hakkında bilgi vermek gerekirse, vekil standartlar (surrogate standard) ile işaretleme işlemi, ekstraksiyon, solvent değişimi ve konsantre hale getirme, temizleme (clean up) ve ayırimsama (fractionation) ve son konsantre etme adımları gerçekleştirilmiştir. Vekil standartlarla işaretleme yapıldıktan sonra PUF'lar eşit hacimli hekzan ve aseton karışımı ile 24 saat Soxhlet ekstraksiyonu işlemine tabi tutulmuştur. 5 gram toprak numunesi solvent karışımında gece boyunca ısıtılarak 1 saat ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Daha sonrasında ekstraktlar konsantre hale getirilmiştir. Solventin hekzanla yer değiştirmesi döner buharlaştırıcı ve saf N₂ yardımı ile sağlanmıştır. Takip eden konsantre etme adımından sonra alümina silisik asit kolonunda temizleme ve ayırimsama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hedef PAH'ların yıkanması için DCM

kullanılmıştır. Son olarak ekstraktlar hegzana geçirildikten sonra N₂ kullanılarak numune hacimleri analiz için 1 ml'ye düşürülmüştür. Ekstratların ölçülmesi için kütle seçici dedektörü (Agilent 5975 inert MSD) bulunan Agilent 6890 N gaz kromatografı elektron etkileşimli iyonlaşma (electron impact ionization) modunda çalıştırılmıştır. Organiklerin ayrılması için kapiler kolon kullanılmıştır (HP-5 ms, 30 m, 0,25 mm, 0,25µm). Seçilmiş iyon gözlemlenme modu (Selected ion monitoring (SIM)) tarama modunda çalıştırılmıştır ve organik maddeler kalış sürelerine, hedef ve tanımlayıcı iyonlarına göre tanımlanmıştır. İç kalibrasyon standart yöntemi kullanılarak hedef bileşiklerin miktarları tayin edilmiştir. Analiz süresi boyunca sistemin performansının izlenmesi amacıyla her 12 saatte 1 orta nokta kalibrasyonu yapılmıştır. Daha detaylı bilgiye daha önce yapılmış çalışmalardan ulaşılabilir (Çetin vd., 2007, 2016, 2017; Odabasi vd., 2009). USEPA tarafından belirlenen 16 adet öncelikli PAH (naftelin, asenaftilen, asenaftelin, flüoren, fenantren, antrasen, flüorenten, piren, benzo(a)antrasen, krizen, benzo(b)flüorenten, benzo(k) flüorenten, benzo(a)piren indeno(123-cd)piren, dibenz(a,h)antresen, ve benzo(g,h,i)perilen toprakta ve havada analiz edilmiştir. Naftelin için geri kazanım (recovery) oranları düşük olduğundan bu bileşiğin konsantrasyonları bu çalışmada belirtilmemiştir.

Vekil bileşikler için geri kazanım oranları 69 ± 10% (asenaftilen-d10), 74 ± 12% (fenantren-d10), 77 ± 16% (krizen-d12), 69 ± 13% (perilen-d12) olarak bulunmuştur. Ölçüm cihazının algılama seviyesi kalibrasyon eğrisindeki en düşük standart ve sinyal/gürültü oranı 3 olan pikin alanı kullanılarak lineer ekstrapolasyon işlemi yapılarak tanımlanmıştır. Tanımlanabilen PAH miktarı 1 µl'lik püskürtme için 0,15 pg olarak bulunmuştur. Şahit düzeltmesi yapılması için toplanmış numunelere ek olarak PUF şahitleri ve toprak için solvent şahitleri analiz edilmiştir ve sonuçlar için şahit düzeltmesi yapılmıştır.

2.2. Veri analizi

Ortam havasındaki konsantrasyonların hesaplanması. Havadaki konsantrasyon, C_{i,air} (ng m⁻³), hedef bileşiğin PUF diskindeki miktarının (ng numune⁻¹) etkin hava numune hacmine, V_{air} (m³), bölünmesi ile hesaplanmıştır. V_{air} Shoeib ve Harner (2002)'ın geliştirdiği Denklem 1 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$V_{air} = K'_{PUF-A} \times V_{PUF} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{k_A}{K'_{PUF-A}} \times \frac{t}{D_{film}}\right) \right] \quad (1)$$

Burada; V_{PUF} disk hacmi (207 cm³), t maruziyet süresi (gün), k_A hava çevre kütle transfer katsayısı (air-side mass transfer coefficient) (cm gün⁻¹), D_{film} etkin film kalınlığı (m) ve K'_{PUF-A} boyutsuz PUF disk-hava ayırma katsayısı olarak tanımlanmıştır (Pozo vd., 2004).

Temsili bileşiklerin (DC) geri kazanımları kullanılarak numune oranı R (m³ gün⁻¹) hesaplanmıştır (Shoeib ve Harner, 2002). Bu çalışmada ortalama numune oranı 1,75 ile 4,07 m³ gün⁻¹ (ORT ± SS; 2,76 ± 0,47 m³ gün⁻¹) olarak bulunmuştur.

Fugasite oranlarının tahmin edilmesi. PAH'ların çevresel taşınımı ve akıbeti toprak-hava arakesit eğilimleri tarafından etkilenmektedir. Fakat pasif örnekleyicilerin partikül benzeri bileşikler için davranışı tam olarak kestirilememektedir. Literatürde, pasif örnekleyiciler bulk (partikül ve gaz faz) örnekleyiciler olarak değerlendirilmektedir (Melymuk vd., 2011; Harner vd., 2013; Pozo vd., 2015) ayrıca gaz ve partikül fazın aynı numune birikme hızıyla biriktiği rapor

edilmiştir (Bohlin vd., 2010; Harner vd., 2013). Daha önceki çalışmalar göz önünde bulundurularak bu çalışmada da gaz ve partikül fazı için eşit özellikte olduğu kabul edilmiştir. Hippelein ve McLachlan (1998) tarafından geliştirilen formül yardımı ile topraktaki organik karbon fraksiyonu kullanılarak toprak-hava arakesit katsayısı, K_{SA} , hesaplanmıştır. K_{SA} hesaplanırken toprağın fugasite (fugacity) kapasitesinin tamamı ile topraktaki organik karbon fraksiyonuna bağlı olduğu kabul edilmiştir (Meijer vd., 2001; Bidleman ve Leone, 2004). Toprak-hava fugasite oranları (f_S/f_A) kesişen toprak ve hava konsantrasyonları kullanılarak denklem 2'deki gibi hesaplanmıştır;

$$\frac{f_S}{f_A} = \frac{C_S}{K_{SA} C_A} \quad (2)$$

Fugasite oranlarının (f_S/f_A) 1'den büyük olması toprağın bileşiklerin buharlaştığı bir kaynak olarak davrandığını gösterirken, 1'den düşük olduğu durum söz konusu bileşikler için toprağın bir alıcı ortam olarak davrandığını göstermektedir.

3. SONUÇLAR

3.1. Ortam havasındaki PAH konsantrasyonları

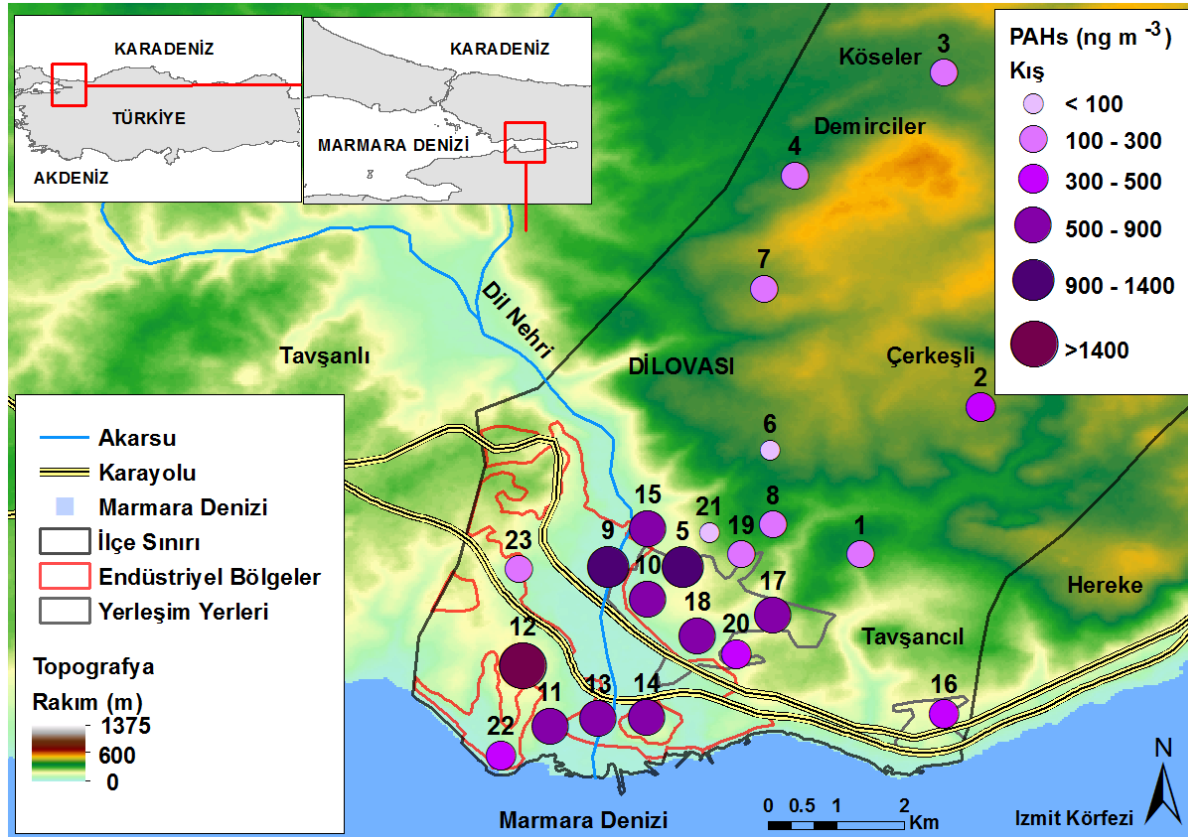
Ortam havasında ölçülen PAH bileşikleri Tablo 1'de gösterilmiştir. Bütün noktalarda toplam PAH ($\Sigma_{15}PAH$) konsantrasyonları 4,2-3842 ng m⁻³ arasında değişmektedir ve ortalama değer 285 ng m⁻³'dir. Görüldüğü üzere konsantrasyonlar arasında yüksek farklılık bulunmaktadır; en yüksek değer en düşük değerinkine yaklaşık olarak 915 katıdır. Bu değişkenlik bölgede devamlı salınım yapan kaynakların varlığını göstermektedir. Trafik ve evsel ısınma kaynaklarının dışında Dilovası bölgesindeki bulunan sanayi tesislerinin bu konsantrasyon farklılıklarına sebebiyet verdiği düşünülmektedir. Fenantren, piren, asenaftilen, antrasen, flüoren ve benz(a)antresen gibi bileşiklerin konsantrasyonu yüksek çıkmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin demir-çelik tesisleri için iz bileşikler olduğu rapor edilmiştir (Aydın vd., 2014; Odabasi vd., 2009).

Tablo 1. Havadaki PAH konsantrasyonları (ng m⁻³)

PAH ^a	MIN	MAKS	ORT	SS	S
ACY	0.03	223	15.81	31.6	259
ACT	0.04	35.5	3.24	4.5	261
FLN	0.11	324	23.2	36.7	261
PHE	0.43	1717	127	194	261
ANT	0.15	331	18.3	35.3	261
FL	0.53	607	48.1	68.2	261
PY	0.51	468	36.7	51.8	261
BaA	0.12	32.2	3.0	3.7	261
CHR	0.13	38.3	4.1	4.4	260
BbF	0.10	15.6	1.8	1.9	248
BkF	0.07	15.1	1.3	1.7	245
BaP	0.04	10.9	1.0	1.4	258
IcdP	0.02	10.1	0.8	1.1	261
DahA	0.01	4.4	0.5	0.7	257
BghiP	0.03	10.0	0.9	1.4	261
Σ ₁₅ PAH	4.2	3842	285	431	261

^a asenaftilen (ACY), asenaften (ACT), flüoren (FLN), fenantren (PHE), antesen (ANT), flüorenten (FL), piren (PY), benz[a]antrasen (BaA), krizen (CHR), benzo[b]flüorenten (BbF), benzo[k]flüorenten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP), dibenzo[a,h]antrasen (DahA), benzo[g,h,i]perilin (BghiP). MIN: Minimum, MAKS: Maksimum, ORT: ortalama, SS: Standart Sapma, S: Numune sayısı.

PAH'ların mekânsal değişimleri ArcGIS (v. 10.3.1) kullanılarak çizilmiştir ve Şekil 1'de gösterilmiştir. PAH konsantrasyonları sıcaklık düştükçe artmıştır. Yazın bütün noktalarda görece olarak daha düşük PAH konsantrasyonları elde edilirken, en yüksek PAH konsantrasyonları özellikle kentsel ve endüstriyel-kentsel noktalarda kışın ölçülmüştür. İlkbahar ve sonbahar mevsimleri geçiş mevsimleri olduğundan birbirine benzer eğilimler görülmüştür. Kışın kırsal bölgede artan PAH konsantrasyonlarının kaynağının evsel ısınma olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kışın ortaya çıkan atmosferik şartlardan dolayı oluşan düşük karışım yüksekliği ve ısıl enverziyondan kaynaklanan dağılım azalması gibi etkiler soğuk aylarda PAH emisyonlarını arttırmaktadır (Manoli vd., 2016). Dilovası'ndaki endüstriyel bölge ve yerleşimin fazla olduğu bölge kase şeklindeki topografik şeklin ortasında bulunmaktadır. Kışın meteorolojik şartlardan dolayı enverziyon oluşması durumunda kirleticiler bu alanda hapsolmektedir. Örneğin; yaz aylarında, 23. ve 12. numune alma noktası için PAH konsantrasyonları birbirine yakın ölçülmüştür. Fakat kış aylarında 12. numune alma noktasındaki konsantrasyon daha yüksek ölçülmüştür. 12.numune alma noktası endüstriyel tesisler ve otoyollarla çevrilmiş kentsel bölgenin içindeyken 23. numune alma noktasında az sayıda yerleşim bulunmaktadır. 12. numune alma noktasındaki evsel ısınma amacıyla yakılan kömür, kase tipi vadi ve daha önceden belirtilen atmosferik etkilerden dolayı kışın yüksek konsantrasyon farklarına sebep olmaktadır. Bunun yanında 6.ve 7. numune alma noktaları kase tipi topografik yapının üst tarafında bulunmaktadır ve aslında diğer endüstriyel bölgelere de çok uzak değildir. Buna rağmen konum yüksekliğinden kaynaklanan yüksek rüzgarlardan dolayı kirleticiler süpürülmektedir bu sebeple kirleticilerin konsantrasyonları düşük çıkmıştır.



Şekil 1. Toplam PAH konsantrasyonlarının kış mevsimi için mekânsal dağılımları

3.2. Topraktaki PAH konsantrasyonları

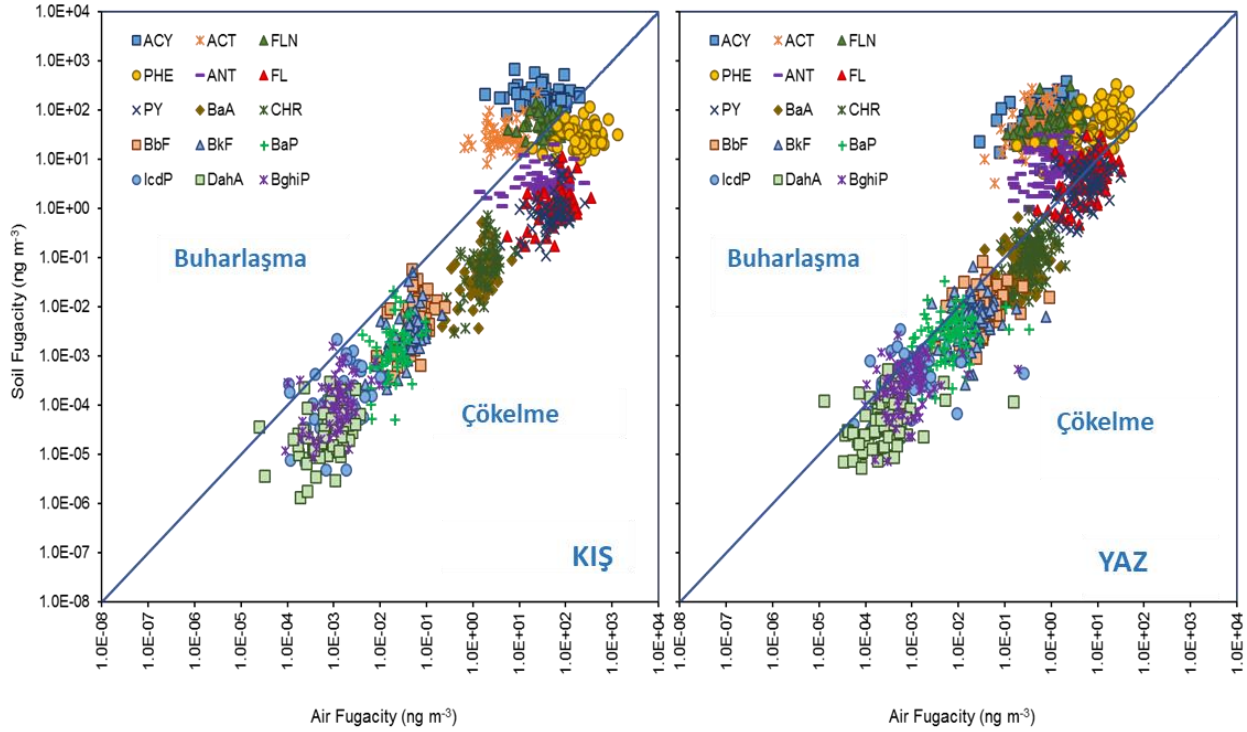
Toprakta ölçülen Σ_{15} PAH konsantrasyonları $49-10.512 \mu\text{g kg}^{-1}$ ($992 \pm 1323 \mu\text{g kg}^{-1}$, ORT \pm SS, kuru ağırlık) olarak ölçülmüştür. Topraktaki Σ_{15} PAH'lar ağırlıklı olarak fenantren, flüorenten, piren, krizen, benzo (b)flüorenten gibi orta ve büyük moleküler ağırlığa sahip bileşiklerden oluşmaktadır. Bu bileşiklerin toplam PAH konsantrasyonlarına katkıları $\%16,6 \pm 6,5$ (fenantren) ve $\%10 \pm 2,6$ benzo (b) flüorenten şeklindedir. PAH konsantrasyonları özellikle kentsel alanlarda yıl boyunca değişiklik göstermektedir. Kışın kentsel alanlarda topraktaki PAH konsantrasyonları genellikle daha yüksektir.

Toprak içindeki ortalama organik madde $\%1,2-24,8$ arasında bulunmuştur. Kimyasalların birikme/absorpsiyon eğilimlerini değerlendirmek için toprak ve organik madde içeriği incelenmiştir. PAH'lar için toprak ve % organik madde içeriği arasında yüksek korelasyon bulunduğu görülmüştür ($p < 0,01$).

3.3. Hava-toprak dağılımı

Havadan toprağa geçiş eğiliminin değerlendirilmesi ve kaynak/alıcı ortam eğilimleri daha iyi anlaşılması için her bir bileşiğe ait fugasite oranları belirlenmiştir (Şekil 2). Sahaya özgü organik madde içerikleri fugasite değerlerinin hesaplanması için kullanılmıştır. Organik madde fraksiyonu organik karbon içeriğinin 1,5 katı ve ortalama toprak yoğunluğu $2,0 \pm 0,1 \text{ g cm}^{-3}$ olarak kabul edilmiştir (Cetin ve Odabasi, 2007; Cetin, 2014). PAH'lara ait K_{OA} değerleri verilen regresyon

parametreleri kullanılarak hesaplanmıştır (Odabasi vd., 2006; Chen vd., 2002; Zhang vd., 1999 ve Harner ve Bidleman, 1996) ($\log K_{OA} = A + B/T$).



Şekil 2. Yaz ve kış için hava-toprak dağılım grafiği

Fugasite oranının 1 olması sistemin dengede olduğu anlamına gelmektedir (Harner vd., 2000). Hataların yayılımına bakıldığında dengenin 0,74-1,26 arasında değiştiği görülmektedir. Bu hesaplamalarda analitik belirsizlik %30 olarak kabul edilmiştir. Gaz-partikül ayrılmasında organik maddeye tutulma ve siyah karbona (black carbon) adsorbe olması önemli rol oynamaktadır. Bu çalışmada siyah karbon içerikleri incelenmediğinden bu etkinin büyüklüğü araştırılamamıştır. PUF numune toplayıcının öngörülemez belirsiz performansı da hesaba katıldığında denge sınırının daha geniş olması gerekmektedir. Organik maddelerinin birçoğu denge sınırının dışında olduğu görülmüştür. Bu durum da bileşiklerin ortam havası ve toprak arasında dengede olmadıklarını göstermektedir. Asenaften, asenaften, ve floren için hesaplanan fugasite oranları bütün numune alma periyodu boyunca 1'den büyük olarak bulunmuştur. Bu durum bu bileşiklerin yüksek uçuculuklarından dolayı net buharlaşma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Fenantren ve antrasen için buharlaşma/birikim eğilimleri sıcaklığa göre değişmektedir. Yaz aylarında genellikle 1'den büyük olmakla birlikte kışın ise 1'den küçüktür. İlkbahar ve sonbahar mevsimlerinde ise mekana bağlı olarak değişmektedir. Sıcaklık hassasiyetinin yanında florenten ve piren gibi orta büyüklükteki moleküler ağırlıklı PAH'ların fugasite oranları bütün mevsimlerde mekânsal değişiklik göstermektedir. Genellikle endüstriyel bölgelerde PAH'ların topraktan havaya geçiş eğilimleri kırsal alanlara göre daha fazladır. Bu durumda toprak PAH'ları atmosfere salınan ikincil bir kaynak gibi davranmaktadır. Büyük moleküler ağırlığa sahip PAH'ların fugasite oranları genellikle 1'den küçük olmaktadır fakat endüstriyel ve kentsel alanlar için dengeye çok uzak

olmadığı görülmüştür. Bu oranlar söz konusu bölgelerdeki toprak ve hava kirlenmesinin önemli boyutlarda olduğunu göstermektedir.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Dilovası'nda PAH'ların zamansal ve mekânsal değişimi araştırılmıştır. Bütün bölgede ortam havasındaki ortalama Σ_{15} PAH konsantrasyonu 285 ng m^{-3} olarak bulunmuştur. Fenantrenin toplam PAH konsantrasyonuna en fazla etki eden bileşik olduğu bulunmuştur. Topraktaki ortalama PAH konsantrasyonu $992 \pm 1323 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Topraktaki PAH'lar ağırlıklı olarak orta ve büyük moleküler ağırlığa sahip bileşiklerden oluşmaktadır. Daha soğuk aylarda kentsel ve yoğun trafiğe sahip endüstriyel-kentsel bölgelerde PAH konsantrasyonları daha yüksek olduğunu görülmüştür. Evsel ısınmadan kaynaklanan yanmanın kış aylarındaki artışa sebebiyet verdiği düşünülmektedir. Ayrıca kase şeklindeki topografyanın kış aylarında değişen atmosferik özellikler (düşük karışım yüksekliği, ısıl enverziyon vb.) ile birleştiğinde PAH konsantrasyonlarını arttırdığı görülmüştür. Kentsel alanlarda genellikle topraktaki PAH konsantrasyonlarının özellikle kış aylarında daha yüksek olduğu bulunmuştur. Hesaplanan fugasite oranlarına göre bölgedeki toprağın asenaften, asenaften, ve flören için ikincil bir kaynak gibi davrandığı bulunmuştur. Bunun yanında fenantren ve antresenin buharlaşma/birikme eğilimi ortam havasının sıcaklığına göre değiştiği görülmüştür. Yüksek moleküler ağırlığa sahip PAH'lar genellikle birikme eğiliminde olmakla birlikte endüstriyel ve kentsel alanlarda denge noktasından da çok uzakta olmadıklarından toprak ve hava kirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Genellikle PAH'ların topraktan havaya buharlaşma eğilimlerinin endüstriyel ve kentsel alanlarda kırsal alanlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Dilovası'ndaki endüstriyel bölgeler; yerleşim yerleri ve yoğun trafik ile çevrilmiştir. Bu yerleşim yerlerinde yaşayan insanlar da endüstriyel kaynaklı PAH konsantrasyonlarına da maruz kalmaktadırlar. Bu sebeple bu kirleticilerin halk sağlığına etkilerinin daha geniş çapta incelenmesi gerekmektedir. Ana kanserojenik ve mutajenik kirlilik oluşturucuların tespit edilmesi için daha detaylı kaynak belirleme çalışmalarının yapılması faydalı olabilir.

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma TÜBİTAK 113Y500 ve 115Y366 No'lu projeleri ile desteklenmiştir. Ayrıca çok değerli yardımlarından dolayı Prof. Dr. Mustafa Odabaşı'ya teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Ali, U., Syed, J.H., mahmood, A., Li, J., Zhang, G., Jones, K.C., Malik, R.N. 2015. Influential role of black carbon in the soil–air partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Indus River Basin, Pakistan. *Chemosphere*, 134, 172-180.
- Arslan, O. Cepni, M.S., Etiler, N., 2013. Spatial analysis of perinatal mortality rates with geographic information systems in Kocaeli, Turkey. *Public Health* 127, 369–379.
- Bidleman, T.F., Leone, A.D., 2004. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States. *Environ Pollut* 128, 49-57.
- Bohlin, P., Jones, K. C., Levin, J.-O., Lindahl, R., Strandberg, B., 2010. Field evaluation of a passive personal air sampler for screening of PAH exposure in workplaces. *J. Environ. Monit.* 12, 1437–1444.
- Bozlaker, A., Odabasi, M., Muezzinoglu, A., 2008a. Dry deposition and soil–air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area. *Environ. Pollut.* 156, 784–793.
- Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., Odabasi, M., 2008b. Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *J. Hazard. Mater.* 153, 1093–1102.
- Cetin, B. Ozturk, F., Keles, M. Yurdakul, S. 2017. PAHs and PCBs in an Eastern Mediterranean Megacity, Istanbul: Their Spatial and Temporal Distributions, Air-Soil Exchange and Toxicological Effects. *Environ. Pollut.* 220, 1322-1332.
- Cetin, B., 2016. Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and potential health risks. *Sci. Total Environ.* 560-561, 160-169.
- Cetin, B., 2014. Soil concentrations and source apportionment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and trace elements around a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey. *Environ Sci Pollut Res.* 21, 8284–8293.
- Cetin, B., Odabasi, M., 2007. Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey. *Environ. Sci. Technol.* 41 4986-4992.
- Cetin, B., Yatkin, S., Bayram, A., Odabasi, M., 2007. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 69 1267-1277.

- Chen, J., Xue, X., Schramm, K.W., Quan, X., Yang, F., Kettrup, A., 2002. Quantitative structure-property relationships for octanol-air partition coefficients of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 48, 535-544.
- Dachs, J. and Eisenreich, S.J. (2000). Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3690-3697.
- Dogruparmak, S.C., Ozbay, B., 2011. Investigating Correlations and Variations of Air Pollutant Concentrations under Conditions of Rapid Industrialization – Kocaeli (1987-2009). *Clean-Soil, Air, Water*, 39, 597-604.
- Harner, T., Bidleman, T.F., 1996. Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *J. Chem. Eng. Data* 41, 895-899.
- Harner, T., Bidleman, T.F., 1998. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1494–1502.
- Harner, T., Green, N.J.L., Jones, K.C., 2000. Measurements of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs: A tool in assessing air-soil equilibrium status. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3109-3114.
- Harner, T., Su, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., Schuster, J. K., Charland, J.-P., Narayan, J., 2013. Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmos. Environ.* 75, 123–128.
- Hippelein, M., McLachlan, M.S., 1998. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environ. Sci. Technol.* 32, 310-316.
- Kaya, E., Dumanoglu, 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, *Atmos. Pollut. Res.* 3, 435-449.
- Lohmann, R. and Lammel, G. (2004). Adsorptive and Absorptive Contributions to the Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: State of Knowledge and Recommended Parametrization for Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3793-3803.

- Manoli, E., Kouras, A., Karagkiozidou, O., Argyropoulos, G., Voutsas, D., Samara, C., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk. *Environ. Sci. Poll. Res.* 23, 3556-3568.
- Meijer, S.N., Harner, T., Helm, P.A., Halsall, C.J., Johnston, A.E., Jones, K.C., 2001. Polychlorinated naphthalenes in UK soils: time trends, markers of source, and equilibrium status. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4205-4213.
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A., Diamond, M. L., 2011. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmos. Environ.* 45, 1867–1875.
- Odabasi, M., Cetin, E., Sofuoglu, A., 2006. Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.* 40, 6615-6625.
- Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Bozlaker, A., Demircioglu, H., Altıok, H., Yatkin, S., Cetin, B., 2009. Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5205-5211.
- Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Ornektekin, S., 2010. Investigation of Soil Concentrations of Persistent Organic Pollutants, Trace Elements, and Anions Due to Iron–Steel Plant Emissions in an Industrial Region in Turkey. *Water Air Soil Poll.* 213, 375-388.
- Pekey, B., Ozaslan, U., 2013. Spatial Distribution of SO₂, NO₂, and O₃ Concentrations in an Industrial City of Turkey Using a Passive Sampling Method. *Clean-Soil Air Water* 41, 423-428.
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S., 2004. Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6529-6537.
- Pozo K., Estellano V.H., Harner T., Diaz-Robles, L., Cereceda-Balic, F., Etcharren, P., Pozo K., Vidal, V., Vergara-Fernandez, A., 2015. Assessing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using passive air sampling in the atmosphere of one of the most wood-smoke-polluted cities in Chile: The case study of Temuco. *Chemosphere* 134, 475-481.
- Shoeib, M., Harner, T., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4142-4151.

- Wang DG, Yang M, Jia HL, Zhou L, Li YF., 2008. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air of Dalian areas, China: an assessment of soil–air exchange. *J Environ. Monit.* 10, 1076-83.
- Wang, W., Simonich, S., Giri, B., Chang, Y., Zhang, Y., Jia, Y., Tao, S., Wang, R., Wang, B., Li, W., Cao, J., Lu, X., 2011. Atmospheric concentrations and air–soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in remote, rural village and urban areas of Beijing–Tianjin region, North China. *Sci. Total Environ.* 409, 2942-2950.
- Zhang, XM., Schramm, KW., Henkelmann, B., Klimm, C., Kaune, A., Kettrup, A., Lu, PC., 1999. A method to estimate the octanol-air partition coefficient of semivolatile organic compounds. *Anal. Chem.* 71, 3834-3838.