



## Derleme Makalesi

# Bursa Atmosferi'ndeki Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Konsantrasyon Seviyelerinin Zamansal ve Bölgesel Değişimi

Aşkın BİRGÜL, S. Siddık CİNDORUK, Fatma ESEN, Yücel TAŞDEMİR✉

Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Görükle Yerleşkesi, Nilüfer 16059 Bursa

Sunuluş tarihi: 27 Mayıs 2013, Kabul edilme tarihi: 17 Kasım 2013

## ÖZET

Dış ortam konsantrasyon örnekleri Bursa ili'ndeki dört farklı örnekleme noktası olan TÜBİTAK Butal (TB-Trafik), Yavuzselim (YS-kentsel), Mudanya (kıyı) ve Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK-yarı kırsal) bölgelerinden Haziran 2008 ile Haziran 2009 tarihleri arasında toplanmıştır. Örneklerde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), poliklorlu bifeniller (PCB'ler) ve organoklorlu pestisitler (OCP'ler) analiz edilmiştir. TB, YS, Mudanya ve UÜK bölgeleri için tespit edilen ortalama gaz faz  $\Sigma_{12}$ PAH konsantrasyon değerleri sırasıyla  $113\pm 131$ ,  $142\pm 204$ ,  $53\pm 73$  ve  $19\pm 34$  ng/m<sup>3</sup> olup, ortalama partikül faz konsantrasyon değerleri ise sırasıyla  $28\pm 36$ ,  $56\pm 85$ ,  $24\pm 40$  ve  $11\pm 23$  ng/m<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Tüm örnekleme bölgelerinde ölçülen PAH türleri içinde Fenantren (Phe) ve Florenten (Flt) en çok rastlanan türler olmuştur. Isınma olan sezonda ısınma olmayan sezona göre konsantrasyon değerlerinin 5 ila 7 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Öte yandan, UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgelerinde tespit edilen  $\Sigma_{83}$ PCB konsantrasyon değerleri sırasıyla  $412\pm 406$ ,  $316\pm 198$ ,  $394\pm 189$  ve  $570\pm 174$  pg/m<sup>3</sup>'tür. PCB'lerin homolog tür dağılımları dikkate alındığında 3- ve 4-klorlu bifenillerin toplanan örneklerde baskın karakterde olduğu görülmüştür. Aynı örnekleme bölgelerinde ölçülen  $\Sigma_{10}$ OCP'lerin toplam (gaz+partikül) konsantrasyonları UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla  $520\pm 278$  pg/m<sup>3</sup>,  $723\pm 352$  pg/m<sup>3</sup>,  $1031\pm 454$  pg/m<sup>3</sup>,  $551\pm 278$  pg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. OCP türleri içinde en yüksek konsantrasyonlar Endosulfan beta ve Beta-Hekzaklorsikloheksan (Beta-HCH) bileşikleri için tespit edilmiştir. OCP konsantrasyonlarında örnekleme noktalarına göre farklı değerlerin gözlenmesi, bölgelerin karakteristik farklılıklarına bağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bursa, kentsel, yarı-kırsal, trafik, kıyı, atmosferik konsantrasyon, gaz/partikül faz

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

## 1. Giriş

Atmosfer, yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB'ler) taşınımı, dağılımı ve örneklenmesi için uygun bir ortamdır. YUOB'ler, standart oda sıcaklığında ve basıncında yavaş bir şekilde buharlaşan bileşiklerdir. YUOB'ler polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), çok klorlu bifeniller (PCB'ler) ve organoklorlu pestisitler (OCP'ler) gibi toksik ve kalıcı etkiye sahip farklı yapıdaki kirleticileri bünyesinde barındırmaktadır (Kawamura vd., 1994; Muir vd., 1996).

Geçmiş yıllarda tarımsal faaliyetlerde ve zararlı böcek/haşeratla mücadelede OCP'ler, kapasitör ve boyalarda PCB'ler, alev geciktiricilerde çok bromlu difenil eterler (PBDE'ler) vb. kompleks hidrofobik organik kimyasallar yüksek miktarda kullanılmış, ancak zararlı etkileri tespit edilen bileşiklerin kullanımı ve üretimleri yasaklanmıştır. PAH'lar ise fosil yakıt kullanımı ve yakma proseslerine bağlı olarak değişik ortamlarda bulunabilmektedirler. Organoklorlu pestisitler (OCP'ler), 2001'de imzalanan Stockholm sözleşmesi ile de canlılar ve ekosistem üzerindeki olumsuz

etkileri belirtilen önemli kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu kirleticiler de yarı uçucu organik bileşikler sınıfında yer almakta ve hem gaz hem de partikül fazda bulunabilmektedirler. Düşük buhar basınçları, sudaki düşük ve yağdaki yüksek çözünürlükleri dolayısıyla insan ve diğer canlıların bünyesinde kolayca birikebilmekte hava ve diğer ortamlarda yüksek yarılanma ömürlerinden dolayı da uzak mesafeler taşınarak temiz bölgelerin de kirlenmesine sebep olmaktadır (Cincinelli vd. 2009; Cindoruk, 2011).

Bunlara ilaveten, katı atık yakma tesisleri, kontrolsüz yakma (plastik ve bitki artıkları) ve atık azaltma faaliyetleri çok klorlu dibenzo-p-dioksin ve dibenzofuran (PCDD/F'ler) emisyonlarının açığa çıkmasına sebep olmaktadır. Farklı faaliyetler sonucunda meydana gelen bu YUOB'ler, toksik, bozunmaya karşı oldukça dirençli ve uzun mesafeler boyunca taşınarak su, toprak, biyota ve buzullar üzerinde birikebilme potansiyeline sahip kirleticilerdir (Muir vd., 1996; Katsoyiannis ve Samara, 2004).

Küresel ölçekli olarak meydana gelmeleri, insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etki oluşturmalarından dolayı son yıllarda bilim camiası, kamu ve sivil toplum kuruluşları bu kirlenmeler üzerinde çeşitli çalışmalar yürütmektedir (Wania ve Mackay, 1993; UNECE, 1998; UNEP, 2001). YUOB'lar olarak adlandırılan PCDD/F'ler, PCB'ler ve bazı OCP türleri uluslararası camiada kalıcı organik kirlenmeler (KOK'lar) olarak bilinmektedirler. 2001 yılında imzalanan Stockholm Sözleşmesi ile KOK'ların dünya çapında üretimi ve kullanımı yasaklanmıştır. KOK'lar çevrede kalıcı olarak bilinirler, biyota da birikebilmekte, ekolojik olarak zararlı olup insan sağlığını olumsuz olarak etkileyebilmektedirler (Cai vd., 2008; Lohmann vd., 2007). KOK'lar genel olarak kaynaklarına göre iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Birinci sınıfta üretimi yapılan kimyasallar (OCP'ler ve endüstriyel kimyasallar) yer alırken ikinci grupta ise yanma sonucunda ortaya çıkan istenmeyen ürünler (PAH'lar ve PCDD/F'ler) yer almaktadır (Vallack vd., 1998; Jones ve de Voogt, 1999). YUOB'lar içerisinde yer alan PAH'lar ve PBDE'ler karakteristikleri bakımından potansiyel KOK ya da KOK benzeri kirlenmeler olarak bilinmektedirler (Katsoyiannis ve Samara, 2007).

KOK'lar atmosfere kullanıldıkları alanlardan veya buharlaşma vasıtasıyla toprak ve su yüzeylerinden karışabilmektedirler. Atmosferdeki KOK'lar toprak ve yüzeysel sulara kuru ve ıslak çökeltme vasıtasıyla tekrar geri dönebilmektedirler. KOK'ların atmosferdeki taşınım ve dağılımlarını etkileyen en önemli faktör KOK'ların gaz ve partikül faz dağılımlarıdır (Simcik vd., 1998). Atmosfere salınan KOK'lar genel itibariyle iki faz arasında dağılmakta buhar basınçları ve sıcaklığa bağlı olarak bu iki faz arasında dengeye gelmeye çalışmaktadır (Pankow ve Bidleman, 1992; Cotham ve Bidleman, 1995). Literatürde farklı gaz/partikül dağılım modelleri kullanılarak kirlenmelerin dengeye gelme durumu açıklanmaya çalışılmaktadır (Lohmann ve Lammel, 2004; Roth vd., 2005).

PAH, PCB ve OCP bileşikleri ile ilgili olarak farklı çevresel ortamlarda çalışmalar sürdürülmektedir. Fakat Bursa gibi büyük bir şehirde bu kirlenmelerin seviyelerinin belirlenmesi için yapılan çalışma sayısı oldukça azdır. PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin Bursa atmosferindeki konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi amacıyla 2008-2009 yılları arasında çalışmalar yapılmış olup bu çalışmada ise PAH, PCB ve OCP bileşiklerinin konsantrasyonları ile birlikte konsantrasyon seviyelerinin mevsimsel değişimi 4 farklı örnekleme bölgesinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçların 2004-2005 yılları arasında yapılan çalışma sonuçları ile mukayesesi yapılarak Bursa şehrindeki kirlenmenin yaklaşık 4 yıl sonunda nasıl değiştiği izah edilmeye çalışılmıştır.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Örnekleme Programı

Dış ortam hava örnekleri trafik, yerleşim, kıyı ve yarı kırsal örnekleme bölgelerinden toplanmıştır. Trafik emisyonlarının yoğun olduğu TÜBİTAK BUTAL (TB) örnekleme bölgesinde örnekleme noktaları TB (40°11'54.05"K-29°2'55.35"D)

bağçasında yer alan 2,5 m yüksekliğindeki platformun üzerinde yer almaktadır. TB örnekleme noktası etrafında yerleşim bölgeleri ve küçük çaplı işletmeler yer almaktadır. TB örnekleme noktası oldukça yoğun trafik yüküne sahip Bursa-İzmir karayolu üzerinde yer almaktadır.

Yerleşim bölgesi olan Yavuzselim örnekleme bölgesi ise (YS, 40°11'48.40"K-29°5'46.80"D) anayola yaklaşık olarak 500 m mesafededir. Örnekleme noktaları 3 katlı bir binanın üzerinde yer almaktadır. YS örnekleme bölgesi yerleşimin yoğun olduğu bunun yanı sıra orta ve küçük ölçekli imalathanelerin civarında yer alan bir örnekleme bölgesidir.

Yarı kırsal özellik taşıyan Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK, 40°13'40.66"K-28°52'35.11"D) örnekleme bölgesinde örnekleme noktaları Endüstri Mühendisliğine ait 4 katlı binanın çatısında yer alan 1 m yüksekliğindeki platform üzerine yerleştirilmiştir. UÜK örnekleme noktası şehir merkezinden 25 km uzaklıkta olup en yakın otoyola 1,5 km mesafededir. UÜK örnekleme bölgesi evsel yerleşim bölgelerinden ve sanayi bölgelerinden nispeten daha uzakta yer alan bir örnekleme bölgesidir.

Mudanya örnekleme bölgesi (40°22'24.76"K-28°52'42.85"-D) Marmara denizine 700 m mesafede yer alan kıyı bölgesidir. Örnekleme noktaları 4 katlı binanın çatısında yerleştirilmiştir.

Dış ortam hava örnekleri modifiye edilmiş yüksek hacimli hava örnekleme cihazı (YHHÖ) (GPS 11 model, Thermo-Andersen, ABD) kullanılarak toplanmıştır. YHHÖ, partikül faz ve gaz fazın ayrı ayrı olarak tutulduğu iki kısımdan meydana gelmektedir. Partikül faz gözenek çapı 1,6 µm olan 90 mm çaplı cam elyaf filtre üzerinde tutulurken, gaz fazdaki kirlenmeler ise yoğunluğu 0,0225 g cm<sup>-3</sup>, yüksekliği 55 mm ve uzunluğu 65 mm olan poliüretan köpük (poliurethane foam, PUF) kartuşlar içerisinde tutulmaktadır. YHHÖ kalibrasyonu üreticinin önerdiği şekilde standart orifis manometre kiti kullanılarak yapılmıştır. Örnekleme ortalaması hava hacmi TB, YS, Mudanya ve UÜK örnekleme bölgeleri için sırasıyla 261±30, 287±22, 191±60 ve 165±62 m<sup>3</sup>tür.

### 2.2. Örnek Hazırlama ve Analiz

KOK'ların analizi için çalışma grubumuz tarafından uygulanan örnek hazırlama ve temizleme prosedürlerine ilişkin detaylı bilgiler daha önceki yayınlarda mevcut olup burada özet halinde bilgi verilecektir (Cindoruk ve Tasdemir 2010, Birgül vd. 2011, Birgül ve Tasdemir 2011). Çalışma kapsamında kullanılan tüm cam malzemeler sırasıyla musluk suyu, deiyonize saf su, metanol (MeOH) ve asetonla temizlendikten sonra kullanılmıştır. Olası herhangi bir bulaşmayı önlemek amacıyla tüm malzemeler kullanılmadan önce diklorometandan (DCM) geçirilmiştir (Birgül ve Tasdemir 2011, Birgül vd. 2011).

Ekstraksiyondan önce toplanan tüm numunelere ve şahit numunelere PAH ve PCB verim izleme standardı (surrogate

standart) ilave edilmiştir. OCP'lerin verim izleme işlemi ise kalibrasyon standardı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklemeden sonra PUF kartuşları 1:4 oranında diklorometan/petrol eteri (DCM/PE) karışımı ile 24 saat süre boyunca ekstraksiyona tabi tutulmuştur (Esen vd. 2006). YHHÖ'de kullanılan filtreler ise ultrasonik banyoda (S80H model, Elmasonic, Almanya) 25 mL DCM/PE (1:4) karışımı kullanılarak 30 dakika süre ile ekstrakte edilmiştir. Bu işlem yeni bir 25 mL DCM/PE karışımı kullanılarak iki kez tekrarlanmıştır. Ekstraksiyondan sonra, örneğin ekstrakte edildiği şişe 5 mL DCM/PE (1:4) karışımı ile durulanmış ve örnek üzerine ilave edilmiştir.

Ekstrakte edilmiş örneklerin hacmi 20 dev/dak ve 22 °C'de çalışan döner buharlaştırıcı (Laborota 4001 model, Heidolph, Almanya) vasıtasıyla 5 mL'ye indirilmiştir. Hacmi 5 mL'ye indirilen örneğin üzerine 15 mL HEX ilave edilerek örnek hacmi tekrar 5 mL'ye indirilmiştir. 5 mL'ye indirilen örneğin hacmi saf azot gazı altında 2 mL'ye indirilmiştir. Bu şekilde solvent hezvana dönüştürülmüş olmaktadır. Fraksiyonlarına ayırma işlemine kadar örnekler derin dondurucuda saklanmıştır (Esen vd. 2008a).

Hacmi 2 mL'ye indirilen örnekler içerisindeki PAH'ların ve OCP'lerin ayrılması için içerisinde 3 gr silisik asit, 2 gr alümina ve 2 gr sodyum sülfat bulunan temizleme kolonundan geçirilmiştir (Odabaşı vd. 1999ab, Esen vd. 2006, Vardar vd. 2008). Temizleme kolonu olası kirlenmelere karşı 20 mL DCM ve 20 mL PE kullanılarak temizlenmiştir. Daha sonra PCB fraksiyonlarını toplamak için 2 mL örnek ve 25 ml PE kolona ilave edilmiştir (Tasdemir vd. 2004, Tasdemir vd. 2005). PE tamamen kolondan geçtikten sonra kolona 20 mL DCM ilave edilmiş ve kolonun altına PAH ve OCP fraksiyonlarının toplanacağı şişe yerleştirilmiştir. PAH ve OCP örneklerinin hacmi döner buharlaştırıcı vasıtasıyla 5 mL'ye indirilmiş olup azot gazı altında hacim 2 mL'ye kadar indirilmiştir. Hacmi 2 mL'ye indirilen örneklere 15 mL HEX ilave edilip hacim tekrar 2 mL'ye indirilmiş ve böylelikle solventin hezvana dönüşümü sağlanmıştır. En son aşamada saf azot gazı altında örnek hacmi 1 mL'ye indirilmiştir.

Ekstraksiyon, hacim azaltma ve fraksiyonlarına ayırma işlemlerinin ardından kromatografik ölçüme hazır hale gelen örnekler 2 mL'lik vialler içerisine koyularak analiz edilmeye kadar -20°C'de derin dondurucuda saklanmıştır (Tasdemir ve Esen 2007, Esen vd. 2008b). Ayrıca gaz kromatografi enjeksiyonundan önce tüm örneklere hacim düzeltme standardı (internal standart) ilave edilmiştir. PAH'ların analizi Agilent 7890A model gaz kromatograf (GC) ve buna bağlı Agilent 5975C inert XL üç eksenli kütle detektörüne sahip kütle spektrofotometresi (MS) ile gerçekleştirilmiştir. Her bir örneğin enjeksiyon hacmi 1 µL olup enjeksiyonlar splitless modda gerçekleştirilmiştir. GC-MS'de kapiler kolon (HP 5-MS, 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm) kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı 50°C'de 1 dakika bekletme, 25°C/dak artış ile 200°C'ye yükselme, 8°C/dak artış ile 200°C'den 300°C'ye

yükselme ve 300°C'de 5,5 dak bekletme şeklindedir. Enjektör sıcaklığı 295°C'de sabit tutulmaktadır. İyon kaynağı ve quadropole sıcaklıkları 300 and 180°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak, 1,4 mL/dak sabit debide yüksek saflıkta Helyum (He) gazı kullanılmaktadır. Kütle spektrofotometresi yüksek hassasiyet için seçilmiş iyon izleme modunda (selected ion monitoring mode, SIM) çalıştırılmıştır. PAH türlerinin belirlenmesi alikonma zamanlarına (kalibrasyon standardının tutulma zamanının ±0.05 dak içerisinde) ve hedeflenen iyon piklerine bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. PAH türlerinin varlığı değerlendirilen iyonlar içinde hedeflenen iyonun miktarına bağlı olarak doğrulanmaktadır. Tespit edilen PAH bileşikleri verim düzeltme standardı kalibrasyon prosedürüne göre değerlendirilmektedir. PCB okumalarında kullanılan sıcaklık programı: fırın sıcaklık programı 70°C (2 dak), 25°C/dak ile 150°C'ye, 3°C/dak ile 200°C'ye, 8°C/dak ile 280°C'ye çıkış ve 8 dak 280°C'de bekletme, 10°C/dak ile 300°C'ye çıkış ve 2 dak bekletme şeklindedir. İnlet sıcaklığı 250°C'de dedektör sıcaklığı ise 320°C'de tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak Helyum (He), make-up gazı olarak azot gazı (N<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Capillary column olarak HP5-MS, 30m×0,32mm×0,25µm (Agilent 19091J-413) kullanılmıştır. OCP'lerin analizinde HP 7890A GC-µECD (Micro-Electron Capture Detector) (Hewlett-Packard, ABD) kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı ise; başlangıç fırın sıcaklığı 80°C'de 1 dakika bekletme, 20°C/dak artış ile 240°C'ye yükselip 5 dakika bekletme, 5°C/dak artış ile 270°C'ye, bu sıcaklıktan 300°C'ye 20°C/dak ile yükselip 300°C'de 3,5 dak bekletme şeklindedir.

### 2.3. Kalite Kontrol/Kalite Güvenirlilik

Geri kazanım verimleri %50 ila %120 arasında olan örnekler hesaplamalarda dikkate alınmıştır. Belirlenme limiti (The limit of detection, LOD) şahit ort + 3×standart sapma (SS) şeklinde hesaplanmıştır (Simcik vd. 1998, Odabaşı vd. 1999a, Tasdemir vd. 2004, Tasdemir ve Holsen 2005). Hesaplanan LOD değerleri PAH türleri için 0 ng (benzo(b)fluoranthene ve benzo(k)fluoranthene) ile 196 ng (phenanthrene), PCB türleri için 0 (PCB#16/32) ile 1.5 ng (PCB#4/10), OCP türleri için 0,7 ng (Alfa-HCH) ve 2,1 ng (Endosulfan beta) değerleri arasında değişim göstermiştir. LOD değerinden fazla olan bileşik değerleri hesaplamalarda kullanılmış ve örneklere şahit düzeltilmesi uygulanmıştır. Örneklerin taşınması, saklanması ve hazırlanması sırasında oluşabilecek olası kirlenmelerin belirlenmesi amacıyla PUF kartuşları ve cam elyaf filtrelerden şahit numuneler alınmıştır. Konsantrasyon değerlerinde olası kirlenmelerin oluşturacağı olumsuz etkiyi en aza indirmek amacıyla örnek değerlerinden şahit ortalaması çıkartılarak şahit düzeltilmesi uygulanmıştır (Simcik vd. 1998, Odabaşı vd. 1999b).

## 3. Konsantrasyon Seviyeleri

### 3.1. Atmosferik PAH'lar

PAH bileşiklerinin ortalama toplam (partikül+gaz) konsantrasyon değerleri UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla 28±49, 184±276, 131±131 ve 73±108

ng m<sup>-3</sup> olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyon değerlerinin UÜK örnekleme bölgesinde %68'i, YS örnekleme bölgesinde %78'i, TB örnekleme bölgesinde %86'sı ve Mudanya örnekleme bölgesinde %73'ü gaz formundadır. Örnekleme bölgelerinde, PAH türlerine göre tespit edilen gaz ve partikül faz konsantrasyon değerleri Tablo 1'de gösterilmektedir. 2004-2005 yıllarında yapılan çalışmada ise toplam PAH konsantrasyonunun UÜK, TB, POSB ve Gülbahçe örnekleme noktalarında sırasıyla %76, %90, %65 ve %79'unun gaz fazda olduğu tespit edilmiştir. Her iki örnekleme döneminde PAH bileşiklerinin gaz faz yüzde değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir.

En yüksek ortalama PAH konsantrasyon değeri YS örnekleme bölgesinde tespit edilmiş olup (184±276 ng m<sup>-3</sup>), bu değer UÜK örnekleme bölgesinde tespit edilen ortalama toplam PAH konsantrasyon değerinden (27±49 ng m<sup>-3</sup>) yaklaşık 7 kat daha fazladır. PAH'ların gaz ve partikül faz dağılımları incelendiğinde genellikle moleküler ağırlığı az olan PAH türlerinin (Phe, Ant, Flt ve Pyr) gaz fazda, moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin (Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA ve BghiP) ise partikül fazda daha baskın karakterde oldukları belirlenmiştir. 2004-2005 yılları arasında yapılan çalışmada da benzer şekilde moleküler ağırlığı az olan PAH türleri gaz fazda daha baskın iken, moleküler ağırlığı fazla olan PAH türlerinin partikül fazda daha yoğun olarak bulunduğu tespit edilmiştir (Esen vd., 2006; Tasdemir ve Esen, 2007; Esen vd., 2008b).

Grubumuz tarafından 2004-2005 yılları arasında yine Bursa'da UÜK, TB, pilot organize sanayi bölgesi (POSB) ve Gülbahçe (yerleşim) örnekleme noktalarında gerçekleştirilen çalışmada 15 PAH türü için elde edilen ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla 147±222 ng m<sup>-3</sup>, 456±524 ng m<sup>-3</sup>, 298±418 ng m<sup>-3</sup>, 540±752 ng m<sup>-3</sup> olarak tespit edilmiştir (Esen vd., 2006; Tasdemir ve Esen, 2007; Esen vd., 2008b; Vardar vd., 2008). Örnekleme noktalarının özellikleri göz önünde bulundurulduğunda elde edilen sonuçlar

literatür değerleri ile benzerlik göstermektedir. UÜK örnekleme bölgesi yarı kırsal nitelikte olup en düşük konsantrasyon değerleri bu örnekleme noktasında tespit edilmiştir. TB örnekleme noktası anayola oldukça yakın olup bu bölgede taşıt trafiği oldukça yoğundur. Ayrıca TB örnekleme bölgesi civarında yerleşim bölgeleri ile küçük çaplı işletmeler bulunmaktadır. POSB örnekleme noktasında bulunan sanayi bacalarının yerleşim bölgelerine nazaran denetim altında olmasından dolayı (kömür, üstübu vb. yakıtların kullanımının yasak olması) elde edilen sonuçlar yerleşim ve trafik bölgelerine nazaran daha düşüktür. Gülbahçe örnekleme bölgesi yerleşim bölgesi olup bu bölgede küçük işletmeler de bulunmaktadır. Ayrıca Gülbahçe örnekleme noktası topoğrafik olarak düşük kot seviyesine sahip bir gecekondu semtidir. Isınma amacı ile değişik yakıtların yakılmasından dolayı en yüksek konsantrasyon değerleri bu bölgede tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında 2008-2009 yılları arasında alınan örneklerden elde edilen sonuçlar, aynı örnekleme bölgelerinde 2004-2005 yıllarında yapılan çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında PAH bileşiklerinin konsantrasyon değerlerinin zaman içerisinde azaldığı gözlenmiştir. Her iki örnekleme döneminde de, UÜK ve TB örnekleme noktaları aynı kalmıştır. Bu bölgelerde her iki dönemde tüm örneklerde belirlenen aynı 12 PAH türü olmuştur. UÜK ve TB noktalarında 2004-2005 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmada 12 PAH türü için belirlenen toplam (gaz+partikül) konsantrasyon değerleri 112±165 ng m<sup>-3</sup> ve 202±276 ng m<sup>-3</sup> iken 2008-2009 yılları arasında yapılan bu çalışmada ise UÜK ve TB örnekleme noktalarında tespit edilen toplam (gaz+partikül) PAH konsantrasyon değerleri 28±49 ng m<sup>-3</sup> ve 131±131 ng m<sup>-3</sup>tür. Konsantrasyon değerlerinde UÜK örnekleme noktasında %75, TB örnekleme noktasında ise %35'lik bir azalma olduğu belirlenmiştir. Örnekleme bölgelerinde doğalgaz kullanımının yaygınlaşması ve özellikle TB örnekleme bölgesinde trafikte yapılan yeni düzenlemelerin elde edilen sonuçlara etki ettiği düşünülmektedir.

**Tablo 1.** PAH bileşiklerinin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyon değerleri (ng m<sup>-3</sup>)

PAH Türleri	Trafik		Yerleşim		Kıyı		Yarı Kırsal	
	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül
Phe	75,63±73,00	1,04±0,95	84,06±97,01	2,12±2,51	36,61±43,04	3,96±4,71	13,53±21,67	2,04±1,93
Ant	7,26±8,47	0,13±0,14	13,30±30,87	0,28±0,36	3,82±5,52	0,66±0,93	0,50±1,51	0,24±0,24
Flt	26,41±33,55	2,24±3,15	39,51±63,12	3,77±7,42	15,41±19,47	3,65±6,62	4,06±7,25	1,65±2,59
Pyr	20,85±19,75	2,55±3,47	27,89±35,89	3,97±7,60	10,17±11,22	4,42±7,11	2,65±4,60	1,92±2,71
BaA	1,22±1,47	4,06±5,67	2,51±2,83	7,83±13,72	0,88±0,92	2,61±4,29	0,21±0,55	1,94±3,68
Chr	1,10±0,99	3,92±5,13	2,95±2,50	7,91±12,77	1,31±0,91	2,37±4,02	0,39±0,49	1,44±3,24
BbF	0,03±0,04	4,11±5,13	0,11±0,11	8,70±12,90	0,10±0,09	2,75±4,26	0,03±0,07	1,65±3,28
BkF	0,03±0,03	3,23±4,09	0,10±0,08	6,50±9,06	0,07±0,08	1,90±3,03	0,03±0,07	1,35±2,85
BaP	0,04±0,04	3,39±4,40	0,03±0,02	6,51±10,16	0,07±0,07	2,06±3,23	0,03±0,06	1,16±2,53
IcdP	0,03±0,03	2,33±2,71	0,02±0,01	4,67±6,30	0,06±0,07	1,56±2,28	0,02±0,10	0,88±1,67
DahA	0,02±0,01	0,35±0,46	0,01±0,01	0,80±1,14	0,02±0,01	0,28±0,43	0,002±0,01	0,15±0,31
BghiP	0,03±0,03	2,52±2,65	0,03±0,02	4,29±5,67	0,14±0,23	1,58±2,33	0,03±0,08	0,81±1,60
Σ <sub>12</sub> PAH	132,6±137,4	29,86±37,94	170,5±232,5	57,39±89,63	68,66±81,62	27,80±43,22	21,47±36,45	15,23±26,63

PAH'lar yanma kökenli olduklarından dolayı PAH konsantrasyon seviyeleri ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlara göre de incelenmiştir. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve gaz fazda tespit edilen konsantrasyon seviyeleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Isınma periyodunda tespit edilen toplam PAH konsantrasyon değerleri ısınma olmayan sezonda elde edilen konsantrasyon değerlerinden 5 ila 7 kat daha fazladır. Literatürde yapılan farklı çalışmalarda da benzer mevsimsel trendler elde edilmiştir (Vardar vd. 2008; Cincinelli vd., 2007; Terzi ve Samara, 2004; Fernandez vd., 2002).

Grubumuz tarafından 2004 ile 2005 yılları arasında UÜK ve TB örnekleme noktalarında yapılan çalışmada PAH konsantrasyon seviyeleri ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlara göre incelenmiştir. Isınma olan sezonda UÜK örnekleme noktasında toplam partikül ve gaz faz PAH konsantrasyon değerleri  $230 \pm 144$  ve  $455 \pm 210$  ng m<sup>-3</sup> olarak tespit edilirken, ısınma olmayan sezonda ise gaz ve partikül faz PAH konsantrasyon değerleri  $46 \pm 18$  ve  $20 \pm 11$  ng m<sup>-3</sup> olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise ısınma olmayan ve ısınma olan sezonlarda toplam PAH konsantrasyon seviyeleri  $12 \pm 6$  ve  $92 \pm 58$  ng m<sup>-3</sup> olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde PAH konsantrasyon seviyelerinin zaman içerisinde azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.

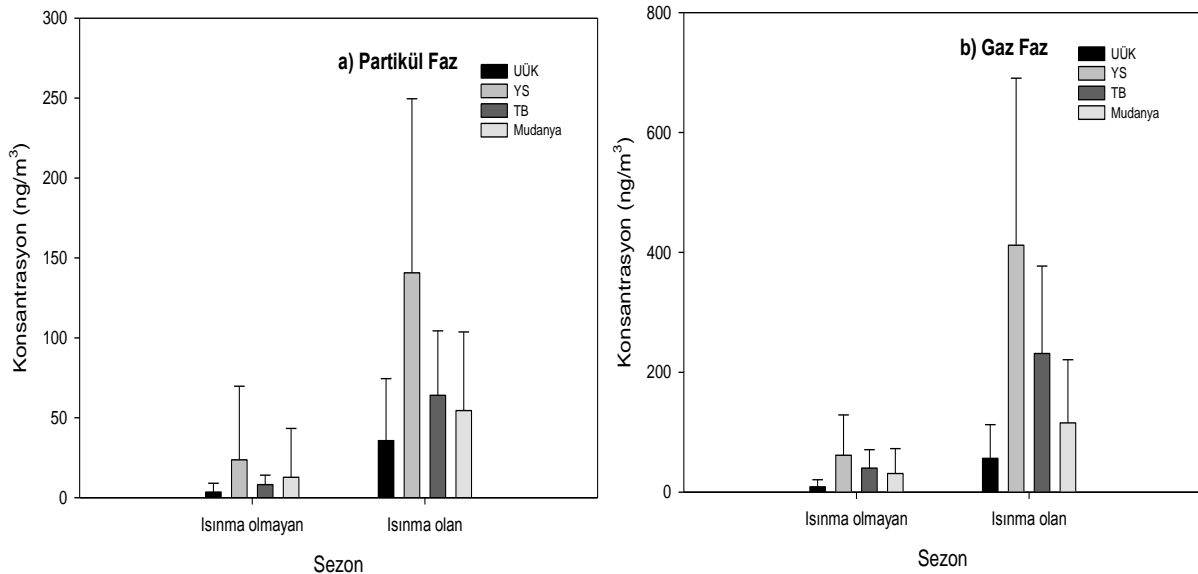
Çalışma kapsamında dış ortam PAH konsantrasyon değerlerinin mevsimsel değişimi de incelenmiştir. Hava sıcaklığının düşük olduğu dönemlerde nispeten daha yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Bunun başlıca sebebi ise evsel ısınma faaliyetlerinde kullanılan fosil yakıtlardan kaynaklanan PAH emisyonlarıdır (Park vd., 2002; Wu vd., 2005). En düşük PAH konsantrasyon değerleri tüm örnekleme noktalarında yaz mevsiminde tespit edilmiştir. Bu durumun olası sebepleri olarak evsel

ısınma faaliyetlerinin az olması, azalan trafik yükü ve inversiyon tabakasının oluşmamasıdır. Ayrıca, PAH bileşikleri yaz aylarında fotokimyasal olarak bozunmaya uğramaktadırlar.

### 3.2. Atmosferik PCB'ler

Bu çalışma kapsamında tespit edilen PCB konsantrasyon seviyeleri ile ilgili detaylı bilgiler daha önceki yayımda mevcuttur (Cindoruk ve Tasdemir, 2010). Çalışma kapsamında toplanan örneklerde 83 adet PCB türünün analizi gerçekleştirilmiştir. Toplam PCB konsantrasyonu UÜK, YS, TB ve Mudanya örnekleme bölgeleri için sırasıyla  $412 \pm 406$ ,  $316 \pm 198$ ,  $394 \pm 189$  ve  $570 \pm 174$  pg m<sup>-3</sup> olarak hesaplanmıştır. Örnekleme bölgelerinde ölçülen PCB türlerine ait gaz ve partikül faz ortalama konsantrasyon değerleri Tablo 2'de gösterilmektedir. PCB'lerin gaz ve partikül faz dağılımları incelendiğinde toplam PCB konsantrasyonunun UÜK örnekleme noktasında %84'ü, TB örnekleme noktasında %95'i, YS örnekleme noktasında %91'i ve Mudanya örnekleme noktasında %85'i gaz formundadır.

3- ve 4-klorlu bifeniller örneklerde baskın karakterde olup, toplam PCB konsantrasyonunun UÜK'de %57'sini, YS'de %59'unu, TB'de %60'ını ve Mudanya örnekleme bölgesinde %62'lik kısmını teşkil etmektedirler. 2004-2005 yılları arasında yapılan çalışmada bu değerler UÜK ve TB için %75 ve %88 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar arasında tespit edilen bu farkın sebebi, daha önce yapılan çalışmada 2-klorlu bifenillere ilişkin verilerin bulunmamasından kaynaklanmaktadır. Homolog grup dağılımlarına bakıldığında örnekleme noktalarında PCB'lerin toplam (partikül+gaz) konsantrasyon seviyelerini temelde 2-, 3-, 4- ve 5-klorlu bifeniller teşkil etmektedir. Toplam konsantrasyon değerlerinin PCB homolog gruplarına göre dağılımı Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Isınma olan ve ısınma olmayan sezonlarda partikül ve gaz fazda tespit edilen PAH konsantrasyon seviyeleri

**Tablo 2.** PCB türlerinin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyon değerleri ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

PCB'ler	Mudanya		TB		ÜÜK		YS	
	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS
PCB#4/10	5,16±10,23	41,11±27,00	2,32±3,04	23,46±14,94	3,31±6,66	20,60±10,85	0,95±2,16	12,50±11,25
PCB#9/7	0,38±2,06	4,84±6,08	0,44±0,73	3,57±3,76	0,89±2,55	3,69±4,98	0,11±0,30	3,00±2,85
PCB#6	6,93±13,01	10,71±12,20	B	7,23±8,61	3,93±10,74	10,62±21,87	1,16±2,75	7,62±8,80
PCB#8/5	0,22±0,84	21,02±18,65	0,18±0,53	11,64±10,24	0,43±1,31	14,23±15,45	0,10±0,46	5,62±7,50
PCB#19	7,17±15,87	24,76±16,92	1,51±3,23	19,28±15,53	4,05±9,68	18,38±16,43	1,89±3,61	11,61±12,69
PCB#12/13	3,24±11,27	14,43±14,03	0,33±1,16	26,55±21,68	0,75±3,59	18,20±36,22	0,84±1,78	17,56±13,34
PCB#15/17	3,04±16,36	23,50±21,22	0,15±0,53	15,23±9,84	0,52±2,20	11,68±12,73	0,28±0,90	12,50±7,16
PCB#16/32	0,05±0,28	23,27±22,79	0,09±0,34	17,71±11,41	0,32±1,35	12,70±12,26	0,08±0,28	13,33±7,49
PCB#26	0,16±0,61	9,89±9,55	0,09±0,35	6,96±8,81	1,02±3,20	5,16±6,06	0,20±0,81	5,58±3,31
PCB#31	11,59±23,54	30,64±25,38	0,84±1,89	27,55±21,58	1,73±4,18	27,70±24,47	0,73±1,77	18,96±13,85
PCB#28	0,16±0,53	37,71±29,77	0,53±0,98	28,62±17,62	1,82±5,61	26,18±24,42	0,67±1,11	21,08±9,17
PCB#21	0,57±1,59	35,07±27,10	0,44±1,04	28,72±18,05	2,58±11,10	24,50±22,61	0,79±1,35	20,45±11,20
PCB#53	0,09±0,51	0,59±1,82	B	0,59±3,42	0,78±4,78	0,21±0,95	0,18±1,05	0,34±1,97
PCB#22	0,13±0,58	18,47±17,20	0,24±0,45	13,36±16,96	0,60±1,89	9,22±17,40	0,20±0,65	9,65±6,83
PCB#45	1,78±4,89	10,68±16,01	0,73±1,43	5,98±6,02	3,02±5,83	9,10±18,13	0,81±1,72	12,00±7,95
PCB#52	1,45±5,91	31,66±26,12	0,64±1,20	21,54±14,79	2,06±4,12	20,78±21,12	1,44±1,56	20,57±10,57
PCB#47	0,24±0,66	20,70±23,13	0,45±0,95	11,22±10,69	2,04±5,75	14,33±15,63	0,31±0,82	13,70±10,26
PCB#49/48	14,14±27,09	36,75±26,02	B	20,03±11,54	3,35±7,25	29,04±19,19	1,62±3,27	21,36±9,79
PCB#44	0,77±3,43	33,27±28,50	0,10±0,52	16,57±14,18	0,06±0,45	9,26±16,05	0,81±1,62	21,07±9,37
PCB#37/42	0,12±0,63	5,16±5,82	0,05±0,19	1,35±1,79	0,05±0,36	0,54±3,01	0,13±0,60	7,19±6,82
PCB#71/41/64	0,06±0,31	3,02±4,75	2,25±2,76	10,54±14,91	4,32±7,56	18,37±25,16	0,17±0,79	2,76±3,25
PCB#100	B	0,06±0,23	0,02±0,08	0,63±3,32	0,16±0,87	0,81±3,20	0,23±1,22	1,01±1,90
PCB#74	5,84±19,52	18,19±21,24	0,00±0,00	6,28±8,23	1,99±6,66	5,50±10,46	0,48±1,72	11,34±8,29
PCB#70/61	B	6,83±7,30	0,02±0,13	2,84±6,81	B	1,94±5,32	0,08±0,41	7,46±5,05
PCB#66/95	B	8,14±8,69	0,02±0,07	2,00±2,71	0,45±2,06	0,95±1,69	0,37±1,02	7,80±5,73
PCB#91	0,21±0,79	1,23±1,85	0,06±0,20	1,24±1,99	0,34±1,70	0,35±1,77	0,17±0,44	4,92±4,82
PCB#56/60	8,36±3,83	25,53±30,82	2,77±1,48	17,84±18,81	5,80±5,08	19,26±19,71	1,20±1,53	8,77±3,88
PCB#92	0,05±0,28	1,14±2,43	0,06±0,22	1,68±3,04	0,04±0,28	0,54±1,54	B	2,23±3,35
PCB#84	B	6,25±7,71	0,13±0,41	4,62±6,89	0,19±0,88	1,12±4,40	0,15±0,70	2,65±2,60
PCB#89/101	B	4,98±7,65	0,06±0,30	2,56±3,28	0,49±1,87	2,12±4,28	0,15±0,62	3,81±2,79
PCB#99	0,27	7,73±7,11	B	2,94±4,88	0,75±1,98	3,57±8,27	0,85±2,04	6,07±4,24
PCB#119	0,03±0,19	1,86±5,10	0,02±0,08	1,74±6,83	0,08±0,61	2,37±7,44	0,14±0,51	1,66±2,13
PCB#83	3,71±13,98	6,63±14,77	0,63±1,29	2,97±4,96	1,20±3,51	6,81±17,90	1,35±2,34	1,97±2,39
PCB#81/87	0,00±0,00	0,36±0,89	0,02±0,09	0,13±0,77	0,29±1,10	B	0,27±0,67	1,65±2,43
PCB#86	1,70±3,83	3,57±9,71	0,09±0,23	4,08±8,81	0,93±2,86	4,53±15,33	0,26±0,63	3,38±2,95
PCB#85	3,35±6,58	34,46±22,09	2,70±2,22	23,59±12,27	2,43±5,40	27,26±14,48	1,62±2,08	19,09±12,54
PCB#77/110	0,10±0,56	2,78±2,79	0,10±0,38	3,24±3,27	2,31±10,09	1,77±2,64	0,73±1,82	6,50±5,79
PCB#135/144	B	0,55±2,29	B	0,03±0,11	B	0,03±0,25	0,10±0,31	0,49±1,08
PCB#114/149	0,27±1,02	1,22±1,98	0,21±0,56	1,62±2,63	0,68±3,06	0,21±0,99	0,21±0,88	0,96±1,41
PCB#118	0,19±1,02	10,30±15,07	0,21±0,45	6,89±5,71	0,63±2,04	3,52±6,65	0,67±1,35	7,10±6,70
PCB#123	0,01±0,03	5,58±10,08	0,86±1,73	2,87±3,54	0,61±2,65	0,85±1,91	0,64±1,02	1,87±3,90
PCB#131	3,52±6,07	14,65±17,62	0,59±1,01	5,74±8,85	1,15±2,41	5,52±10,00	0,73±1,41	5,61±6,14
PCB#153	2,13±8,85	6,01±6,63	1,20±1,72	9,53±5,58	2,44±4,88	5,77±9,27	2,11±2,84	11,50±7,28
PCB#132/105	2,76±6,41	0,81±2,07	1,00±2,11	0,79±2,79	4,43±9,02	2,12±5,70	1,58±2,35	1,41±3,64
PCB#163/138	0,55±2,41	1,24±1,42	0,39±0,97	1,40±1,45	0,68±2,09	1,21±4,68	0,18±0,40	1,25±1,21
PCB#126	0,01±0,07	1,52±6,91	0,04±0,13	0,90±2,59	0,96±3,54	0,39±1,55	0,30±0,76	0,81±2,11



Tablo 2. Devam

PCB'ler	Mudanya		TB		UÜK		YS	
	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS	Partikül Ort.±SS	Gaz Ort.±SS
PCB#128	0,02±0,13	0,52±2,58	0,21±1,11	0,40±1,85	0,62±2,31	1,00±7,41	0,16±0,67	2,20±4,97
PCB#167	1,76±4,65	1,04±2,05	0,47±1,75	0,39±0,69	0,55±2,81	1,87±7,71	0,51±1,39	0,58±1,15
PCB#174	0,10±0,37	0,22±0,61	0,16±0,44	0,51±1,59	0,84±2,51	0,43±1,48	0,51±0,98	1,06±1,96
PCB#202/171/156	B	0,18±0,49	0,03±0,10	0,56±1,61	0,10±0,51	0,09±0,33	0,19±0,65	0,89±2,40
PCB#172	B	0,17±0,54	B	0,60±1,22	B	0,15±0,52	1,26±3,02	2,54±4,07
PCB#180	0,95±4,39	1,19±5,93	0,71±0,83	0,89±2,67	0,90±2,22	2,53±17,44	1,32±2,03	0,73±1,38
PCB#200	B	0,02±0,11	0,01±0,05	0,24±0,44	0,13±0,95	0,06±0,25	0,23±0,55	0,58±1,02
PCB#170/190	10,23±13,5	6,55±10,56	0,59±1,60	10,07±19,14	5,04±4,92	5,15±8,93	1,60±2,74	0,63±1,62
PCB#169	0,12±0,55	0,10±0,30	0,09±0,22	0,15±0,66	0,35±1,72	0,05±0,31	0,81±1,63	0,82±2,03
PCB#199	0,11±0,58	0,22±0,78	0,07±0,19	0,76±3,81	2,38±11,45	0,37±1,25	0,41±1,46	0,25±0,77
PCB#207	B	1,13±2,50	0,18±0,53	0,21±0,78	0,12±0,55	0,21±1,07	0,45±1,60	0,17±0,75
PCB#194	0,95±4,82	0,19±0,82	0,05±0,16	0,06±0,34	0,20±0,78	0,67±3,50	0,69±1,70	0,61±1,63
PCB#205	0,22±0,89	0,13±0,38	0,12±0,37	0,20±1,14	2,07±8,77	0,40±1,61	1,11±1,98	0,19±1,13
PCB#206	0,26±1,19	0,14±0,34	0,05±0,16	B	0,30±1,19	B	1,08±1,95	0,39±1,29

\*: Toplam 26 tür, \*\*: Toplam 22 tür, B: Bulunamadı.

Benzer şekilde grubumuz tarafından 2004-2005 yılları arasında UÜK ve TB örnekleme noktalarında yapılan çalışmada 41 PCB türü incelenmiş olup toplam (partikül+gaz) PCB konsantrasyonunun ortalama değerleri sırasıyla 414 ve 492  $\text{pg m}^{-3}$  olarak tespit edilmiştir. TB örnekleme noktasında 37 adet PCB türü belirlenirken UÜK örnekleme noktasında ise 29 adet PCB türü tespit edilebilmiştir.

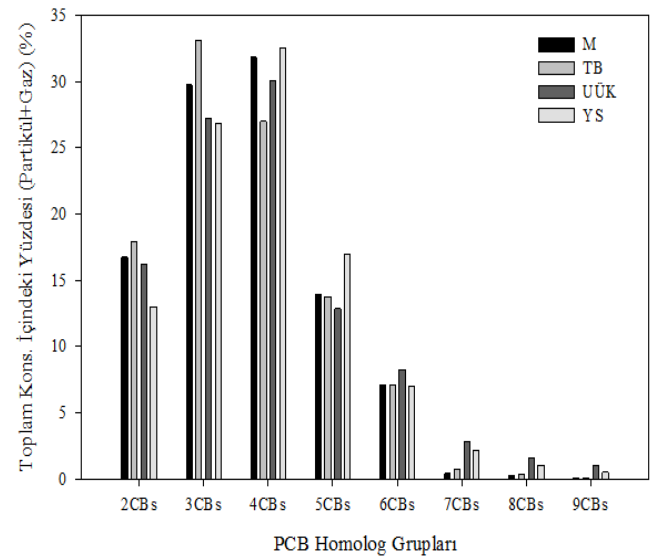
Bir önceki çalışma (2004-2005 periyodu) kapsamında incelenen PCB türleri ile bu çalışma (2008-2009) kapsamında incelenen aynı PCB türlerinin konsantrasyon değerleri gözönüne alındığında 2004-2005 yılları arasında yapılan çalışmada UÜK ve TB örnekleme noktalarında toplam PCB konsantrasyon değerleri 336 ve 335  $\text{pg m}^{-3}$  olup 2008-2009 yılları arasında yapılan çalışmada ise UÜK ve TB örnekleme bölgelerinde toplam PCB konsantrasyon değerleri 143 ve 138  $\text{pg m}^{-3}$  olarak tespit edilmiştir. Benzer PCB türleri için tespit edilen konsantrasyon değerleri incelendiğinde her iki örnekleme bölgesinde PCB konsantrasyon seviyelerinin zamanla azaldığı görülmüştür. Bu düşüşün başlıca olası sebepleri, meteorolojik faktörlere bağlı olarak taşınım ve dağılım, atmosferik giderim, toprak ve su gibi ortamlardan buharlaşma oranlarındaki salınımlar olarak düşünülmektedir. Bunlara ilave olarak PCB içeren atıkların kontrolü yönetmeliğinin çıkarılması, PCB deşarjına sebep olabilecek depolama ve yakma faaliyetlerinin kontrol altına alınması sonucu konsantrasyon değerlerinde azalmalar gözlenmiştir.

### 3.3. Atmosferik OCP'ler

Bursa'nın 4 farklı karakterdeki örnekleme bölgelerinden 2008-Haziran ile 2009-Haziran tarihleri arasında OCP konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bu çalışma ile ilgili detaylı bilgi ve değerlendirmelere ilgili yayından ulaşılabileceğinden burada özet bilgi verilmiştir (Cindoruk, 2011). Örnek-

leme bölgelerinin tümünde alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH, delta-HCH, heptaklor epoksit, endrin, endosulfan beta, endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor türleri tespit edilmiştir. Bu OCP türlerinin hem partikül faz hem de gaz faz konsantrasyonları belirlenmiştir. OCP bileşiklerinin her iki fazdaki atmosferik konsantrasyonları Tablo 3'te verilmiştir.

Partikül fazdaki OCP'lerin Mudanya'daki konsantrasyonları 3,7  $\text{pg m}^{-3}$  ile 874,9  $\text{pg m}^{-3}$  arasında değişim göstermiş olup ortalama 221±213  $\text{pg m}^{-3}$  değerini almıştır. TB için toplam partikül faz konsantrasyonları 26,5  $\text{pg m}^{-3}$  ile 828,8  $\text{pg m}^{-3}$  arasında tespit edilirken ortalama değer 263±209  $\text{pg m}^{-3}$  olarak ölçülmüştür. Bu değerler YS bölgesi için 19,9  $\text{pg m}^{-3}$



Şekil 2. PCB'lerin örnekleme bölgelerindeki toplam konsantrasyonlarının homolog gruplarına göre dağılımı

**Tablo 3.** OCP bileşiklerinin ortalama partikül ve gaz faz konsantrasyonları ( $\text{pg m}^{-3}$ )

OCP türleri	Mudanya		Butal		UÜK		YS	
	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz	Partikül	Gaz
Alfa-HCH	4,4	69,8	1,9	74,4	3,4	43,8	2,1	37,3
Beta-HCH	34,7	253,0	36,6	670,8	27,9	212,8	40,9	488,2
Gama-HCH	7,8	78,4	12,1	119,2	8,2	34,0	11,7	126,5
Delta-HCH	6,4	8,6	6,6	14,1	6,6	50,1	8,3	30,3
Heptaklor epoksit	6,1	7,2	29,9	40,9	9,2	13,5	11,4	15,2
Endrin	12,0	16,3	19,7	18,6	9,0	6,0	27,04	15,8
Endosulfan beta	70,1	28,4	54,3	87,1	58,1	31,4	73,0	102,1
Endrin aldehit	15,9	5,8	32,2	10,6	14,5	1,9	34,3	12,7
p,p'-DDT	10,2	13,4	28,0	15,1	6,5	5,9	22,9	24,5
Metoksiklor	47,6	36,1	68,5	58,6	34,7	21,9	47,6	89,3

ve  $786,7 \text{ pg m}^{-3}$  (ortalama  $272 \pm 232 \text{ pg m}^{-3}$ ) olarak belirlenirken, UÜK için de  $1,9 \text{ pg m}^{-3}$  ve  $852,2 \text{ pg m}^{-3}$  (ortalama  $175 \pm 189 \text{ pg m}^{-3}$ ) olarak tespit edilmiştir. Gaz faz konsantrasyonlarda OCP türlerinin toplamı için elde edilen değer aralıkları Mudanya için  $79,6-910,3 \text{ pg m}^{-3}$  (ortalama  $411 \pm 266 \text{ pg m}^{-3}$ ), TB için  $75,6-1614,4 \text{ pg m}^{-3}$  (ortalama  $857 \pm 437 \text{ pg m}^{-3}$ ), YS için  $84,3-1463,3 \text{ pg m}^{-3}$  (ortalama  $564 \pm 335 \text{ pg m}^{-3}$ ) ve UÜK için  $28,8-1091,4 \text{ pg m}^{-3}$  (ortalama  $376 \pm 251 \text{ pg m}^{-3}$ ) olarak belirlenmiştir. OCP türleri içindeki partikül ve gaz faz yüzdeleri Mudanya bölgesi için sırasıyla %35 ve %65 olarak gerçekleşmiştir. Bu değerler aynı sıra ile TB için %24 ve %76, YS için %33 ve %63, UÜK için ise %32 ve %68 şeklindedir. Bu oranlar literatürdeki değerlerle de örtüşmektedir (Sanusi vd., 1999; Batterman vd., 2008). Şekil 3'te  $\Sigma_{10}$ OCP'lerin partikül faz, gaz faz ve toplam (partikül+gaz) değerlerinin örnekleme bölgelerine göre değişimi görülmektedir. Toplam (partikül+gaz) OCP konsantrasyonunun en yüksek görüldüğü bölge TB olup bunu sırasıyla YS, Mudanya ve UÜK izlemiştir. TB bölgesinde yeni boşaltılmış deri sanayi bölgesi ve çok sayıda tamir bakım atölyeleri bulunduğu ve YS bölgesinde ise çok sayıda küçük ölçekli işletmeler bulunduğundan, bu bölgelerdeki haşaratların öldürülmesi amacıyla fazla miktarda pestisit kullanıldığı düşünülmektedir. Ayrıca, 2013 yılı itibarıyla, bu çalışmada ölçülen pestisit türlerinin tamamı yasaklanmış olmasına rağmen, özellikle Endosulfan beta, Metoksiklor, HCH ve DDT gibi bileşiklerin halen yasadışı kullanım ve satışının devam ettiği sonuçlarla da teyit edilmiştir. Bu bölgeleri zirai faaliyetlerin yoğun olduğu Mudanya ve UÜK noktaları takip etmiştir. Mudanya'daki zeytin ağaçlarının korunmasında ve UÜK içinde yapılan yetiştiricilikte bu tür kimyasalların kullanılmış olabileceği görülmektedir. Bu düşünceyi partikül faz yüzdelerinin yüksek olması da doğrulamakta olup bölgelerde ölçülen OCP konsantrasyonlarında uzaktan taşınmadan çok yerel kaynakların etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde çokça kullanılan alfa-HCH/gama-HCH oranı, 1 değerinin üzerinde olduğu durumlarda uzaktan taşınmanın etkili olduğu, 1'in altına düştüğü durumlarda ise yakın kaynakların etkili olduğu şeklinde ifade edilmektedir (Sofuoğlu vd., 2004; Jaward vd., 2004; Murayama vd.,

2003). Bu çalışmada özellikle TB ve YS bölgeleri için bu oran 1'in altında belirlenmiş olup Lindan (gama-HCH) kullanımını göstermektedir.

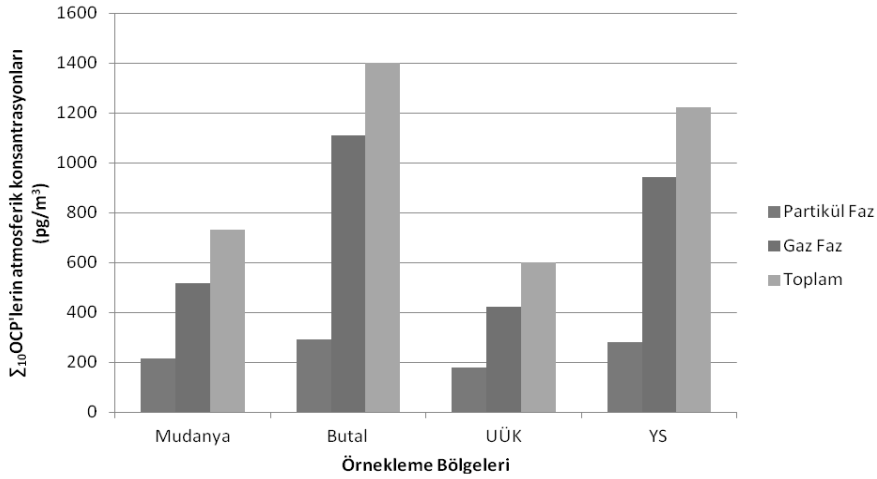
#### 4. Sonuçlar

Dış ortam PAH, PCB ve OCP örnekleri Bursa ilinde yer alan 4 farklı örnekleme noktasından toplanmıştır. PAH bileşikleri için en yüksek konsantrasyon seviyeleri gaz fazda tespit edilirken, toplanan örneklerde moleküler ağırlığı az olan PAH türleri baskın karakterdedir. PAH konsantrasyon değerleri ısınma olan ve ısınma olmayan sezonlara göre incelenmiştir. Isınma olan sezonda ısınma olmayan sezona göre konsantrasyon değerlerinin 5 ila 7 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

PCB'ler için en yüksek konsantrasyon değerleri gaz fazda tespit edilirken, 3 ve 4 klorlu bifenilleri içeren homolog grupları toplanan örneklerde baskın karakterdedir. PCB konsantrasyonlarının zaman içerisinde azaldığı tespit edilmiştir. PCB konsantrasyon değerlerinin meteorolojik parametreler ile olan ilişkileri incelenmiş olup, UÜK ve Mudanya örnekleme bölgelerinde istatistiksel açıdan önemli sonuçlar elde edilmiştir. TB ve YS örnekleme bölgelerinde hiçbir meteorolojik parametre ile önemli bir ilişki tespit edilememiştir. Atmosferdeki PCB'lerin bir kaynağını teşkil eden ve PCB'leri içeren deniz ve toprak kütlelerinden meydana gelen buharlaşmanın atmosferik uzak taşınımının yanında Mudanya ve UÜK örnekleme noktaları için önemli kaynaklar arasında olduğu düşünülmektedir.

OCP'lerin aynı örnekleme bölgelerinde hem tür bazında hem de partikül ve gaz fazlarda tespit edilen konsantrasyon değerleri, OCP satışı ve kullanımının yasaklanmış olmasına rağmen halen yasa dışı yollarla kullanımının olduğunu göstermiştir. Partikül/faz dağılımı, türlerin dağılımı, türler arasındaki oranlar dikkate alındığında zirai faaliyetlerin ve ticarethanelerin olduğu alanlarda OCP'lerin insektisit (böcek öldürücü) ve herbisit (bitki öldürücü) olarak kullanılmış olabileceği sonucuna varılmıştır.





Şekil 3. OCP'lerin örnekleme bölgelerindeki partikül faz, gaz faz ve toplam konsantrasyonları

## Kaynaklar

- Batterman, S.A., Chernyak, S.M., Gounden, Y., Matoane, M., Naidoo, R.N., 2008. Organochlorine pesticides in ambient air in Durban, South Africa. *Science of the Total Environment* 397, 119-130.
- Birgul, A., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research* 101, 341-353.
- Birgul, A., Tasdemir, Y., 2011. Seasonal atmospheric deposition variations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and comparison of some deposition techniques. *Environmental Science Pollution Research* 18, 396-406.
- Cincinelli, A., Del Bubba, M., Martellini, T., Gambaro, A., Lepri, L., 2007. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere* 68, 472-478.
- Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y., 2010. Ambient air levels and trends of polychlorinated biphenyls at four different sites. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 59, 542-554.
- Cindoruk, S.S. 2011. Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey. *Chemosphere* 82, 78-87.
- Cotham, W., Bidleman T.F., 1995. 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.
- Esen, F., Cindor S.S., Tasdemir, Y., 2006. Ambient concentrations and gas/particle partitioning of PAHs in an urban site in Turkey. *Environmental Forensics* 7, 303-312.
- Esen, F., Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y., 2008a. Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environmental Pollution* 152, 461-467.
- Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N., 2008b. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research* 88, 243-255.
- Fernandez, P., Grimalt, J.O., Vilanova, R.M., 2002. Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environmental Science and Technology* 36, 1162-1168.
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2004. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticide across Europe. *Environmental Science and Technology* 38, 34-41.
- Jones, K.C., de Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environmental Pollution* 100, 209-221.
- Katsoyiannis, A., Samara, C., 2004. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. *Water Research* 38, 2685-2698.
- Katsoyiannis, A., Samara, C., 2007. Comparison of active and passive sampling for the determination of persistent organic pollutants (POPs) in sewage treatment plants. *Chemosphere* 67, 1375-1382.
- Kawamura, K., Suzuki, I., Fujii, Y., Watanabe, O., 1994. Ice core record of polycyclic aromatic hydrocarbons over the past 400 years. *Naturwissenschaften* 81, 502-505.
- Lohmann, R., Lammel, G., 2004. Adsorptive and absorptive contributions to the gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons: State of knowledge and recommended parametrization for modelling. *Environmental Science and Technology* 38, 3793-3803.
- Muir, D.C.G., Ford, C.A., Rosenberg, B., Norstrom, R.J., Simon, M., Beland, P., 1996. Persistent organochlorines in beluga whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence River estuary. 1. Concentrations and patterns of specific PCBs, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Environmental Pollution* 93, 219-234.
- Murayama, H., Takase, Y., Mitobe, H., Mukai, H., Ohzeki, T., Shimizu, K., Kitayama, Y., 2003. Seasonal change or persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata area, Japan. *Chemosphere* 52, 683-694.
- Pankow, J.F. and Bidleman, T.F., 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. Theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A, 1071-1080.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36, 2917-2924.

- Roth, C.M., Goss, K.U., Schwarzenbach, R.P., 2005. Sorption of a diverse set of organic vapors to urban aerosols. *Environmental Science and Technology* 39, 6638-6643.
- Sanusi, A., Millet, M., Mirabel, P., Wortham, H., 1999. Gas-particle partitioning of pesticides in atmospheric samples. *Atmospheric Environment* 33, 4941-4951.
- Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., Eisenreich, S.J., 1998. 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.
- Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T.M., 2004. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution* 131, 35-44.
- Tasdemir, Y., Holsen, T.M., 2005. Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler. *Atmospheric Environment* 39, 1845-1854.
- Tasdemir, Y., Esen, F., 2007. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a trafficked site in Turkey. *Atmospheric Research* 84, 1-12.
- Terzi, E., Samara, C., 2004. Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban, Adjacent Coastal and Continental Background Sites of Western Greece. *Environmental Science and Technology* 38, 4973-4978.
- Wania, F. and Mackay, D. 1993 Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22, 10-18.
- Wu, S.P., Tao, S., Xu, F.L., Dawson, R., Lan, T., Li, B.G., Cao, J., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China. *Science of the Total Environment* 345, 115-126.
- Pollution Protocol on Persistent Organic Pollutants, United Nations Economic Commission for Europe, Geneva, Switzerland, [http://www.unece.org/env/lrtap/pops\\_h1.htm](http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.htm)
- UNEP, 2001. United Nations Environment Programme. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). <http://www.pops.int/>
- Vallack, H.W., Bakker, D.J., Brandt, I., Brostrom-Lunden, E., Brouwer, A., Bull, K.R., Gough, C., Guardans, R., Holoubek, I., Jansson, B., Koch, R., Kuylenstierna, J., Lecloux, A., Mackay, D., McCutcheon, P., Mocarelli, P., Taalman, R.D.F., 1998. Controlling persistent organic pollutants-what next? *Environmental Toxicology and Pharmacology* 6, 143-175.
- Vardar, N., Esen, F., Tasdemir, Y., 2008. Seasonal Concentrations and Partitioning of PAHs in a Suburban Site of Turkey. *Environmental Pollution* 155, 298-307, 2008.



## Review Article

# Temporal and Spatial Variation of Semi-Volatile Organic Compound Concentration Levels in the Bursa Atmosphere

Aşkın BİRGÜL, S. Sıddık CİNDORUK, Fatma ESEN, Yücel TAŞDEMİR✉

Uludağ University, Department of Environmental Engineering, Görükle Campus, Nilüfer 16059 Bursa, Turkey

Received: May 27, 2013; Accepted: November 17, 2013

## ABSTRACT

Ambient air samples were collected at four different sites as TUBİTAK-Butal (TB-Traffic), Yavuzselim (YS-Urban), Mudanya (Coastal) and Uludag University Campus (UUC-Sub-urban), between June 2008 and June 2009 in Bursa. Samples were analyzed for polyaromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorinated pesticides (OCPs). For the TB, YS, Mudanya and UUC sites, the average gas phase concentrations of  $\Sigma_{12}$ PAH were  $113\pm 131$ ,  $142\pm 204$ ,  $53\pm 73$ , and  $19\pm 34$  ng/m<sup>3</sup>, respectively, while the average particle phase concentrations were  $28\pm 36$ ,  $56\pm 85$ ,  $24\pm 40$ , and  $11\pm 23$  ng/m<sup>3</sup>, respectively. Phenanthrene (Phe) and Fluoranthene (Flt) had the highest concentrations of all of the sampling sites in the gas phase. The PAH concentrations in the heating period were found to be 5 to 7 times higher than the non-heating period concentrations. On the other hand, the total (particle+gas) concentrations of  $\Sigma_{83}$ PCBs for UUC, YS, TB and Mudanya were determined as  $412\pm 406$ ,  $316\pm 198$ ,  $394\pm 189$  ve  $570\pm 174$  pg/m<sup>3</sup>, respectively. In terms of homolog groups, 3-chlorinated biphenyls (3-CBs) and 4-CBs were found to be dominant character in collected samples. Moreover, the total (particle+gas) concentrations of  $\Sigma_{10}$ OCP were determined as  $520\pm 278$  pg/m<sup>3</sup>,  $723\pm 352$  pg/m<sup>3</sup>,  $1031\pm 454$  pg/m<sup>3</sup> and  $551\pm 278$  pg/m<sup>3</sup> for UÜK, YS, TB and Mudanya sampling sites, respectively. The maximum concentrations were obtained for Endosulfan beta and beta-HCH compounds. The differences among the sampling sites were attributed to the different characteristics of the sites.

**Keywords:** Bursa, urban, semi-rural, traffic, coastal, atmospheric concentration, gas/particle phase