

ARAŞTIRMA MAKALESİ

Öne Çıkan Sonuçlar:

- Yanma kaynaklı kirleticilerin artmasıyla PAH konsantrasyonu artmaktadır.
- Her iki örnekleme döneminde 4-Cl ve 5-Cl'lu PCB türleri baskındır.
- Sıcaklığın artması ile çamur lagünlerinden kirleticiler buharlaşarak atmosfere karışmaktadır.

Yazışma yazarı:

Berfu BÜKLER,
berfubukler@gmail.com

Referans:

Bükler, B., Taşdemir Y., Esen, F., (2018), PAH'lar Ve PCB'lerin Atmosferik Konsantrasyonları: Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisi Örneği, İklim Değişikliği ve Çevre, 3, (2) 19–28,

Makale Gönderimi : 26 TEMMUZ 2018
Online Kabul : 15 AĞUSTOS 2018
Online Basım : 10 EKİM 2018

PAH'lar Ve PCB'lerin Atmosferik Konsantrasyonları: Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisi Örneği

Berfu Bükler¹, Yücel Taşdemir¹, Fatma Esen¹

Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye.

Özet Bu çalışma Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisinde PAH ve PCB'lerin atmosferik seviyelerinin belirlenmesi amacıyla PÜK diskli pasif hava örnekleycisi kullanılarak Eylül ve Aralık 2016 tarihlerinde örnekler alınmıştır. Bu çevresel kirleticilerin zamansal değişimleri ve türleri tespit edilmiştir. Verilen örnek tarihleri bir önceki ay için biriken kirletici konsantrasyonlarını temsil etmektedir. Tesisten alınan örneklerde \sum_{16} PAH türünün konsantrasyonları Eylül ve Aralık 2016 için sırasıyla 23,35 ng/m³ ve 256,51 ng/m³ olarak belirlenmiştir. PAH türlerinde fenantren ve floranten her iki dönemde baskındır. \sum_{60} PCB konsantrasyonu Eylül ve Aralık 2016 için sırasıyla 0,421 ng/m³ ve 0,0969 ng/m³ olarak ölçülmüştür. PCB' de ise düşük molekül ağırlıklı türler baskındır. Kirletici seviyeleri ve türleri tesisin bulunduğu konum, yakıt kullanımı, mevsimler ve çamur lagünlerine yakınlığa bağlı olarak etkilenir.

Anahtar Kelimeler: Bursa, PAH, PCB, Pasif Hava Örnekleycisi

Atmospheric Concentrations Of PAHs And PCBs: Example Of Bursa East Wastewater Treatment Plant

Abstract In this study, in order to determine the atmospheric levels of PAH and PCB in the Bursa East Wastewater Treatment Plant, samples were taken in September and December 2016 using passive air sampler with PUF discs. The temporal changes and types of these environmental pollutants have been identified. The sample dates given represent the concentrations of contaminants that accumulated for the previous month. Concentrations of \sum_{16} PAH were found to be 23.35 ng/m³ and 256.51 ng/m³ for September and December 2016, respectively. Phenanthrene and flouranthene were the predominant PAHs. The \sum_{60} PCB concentration was measured as 0.421 ng/m³ and 0.0969 ng/m³ for September and December 2016, respectively. Low molecular weight congeners dominated the PCBs. The levels and types of pollutants were affected by the location of the plant, usage of fuel, season, and closeness to the sludge lagoons.

Keywords: Bursa, PAHs, PCBs, Passive air sampling

1. Giriş

Yarı Uçucu Organik Bileşikler (YUOB), fotolitik, biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşı direnç gösteren, insan ve hayvan dokusunda biriken, besin zincirleri boyunca biyolojik olarak büyüyen ve toksikolojik etkilerle ilişkili bileşiklerdir (UNEP, 2011). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) , organoklorlu pestisitler (OCP) , poliklorlu bifeniller (PCB), poliklorlu dibenzodioxinler (PCDD'ler), ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler) gibi bileşikleri içeren YUOB'lar atmosferde, suda, toprakta, biyolojik yapılarda bulunabilmektedirler. Atmosfere salınan hava kirleticiler, çeşitli meteorolojik koşulların etkisi ile atmosferde disperse haldedir. Ayrıca atmosferik fotokimyasal reaksiyonlar birçok yeni tür kirleticilerin oluşumuna neden olmaktadır. Hava kirleticilerin dispersiyonu, özellikle rüzgârın yönü ve hızına, atmosferik stabiliteye ve diğer meteorolojik koşullara göre etkilenmektedir (Mayer, 1999). PAH ve PCB' ler her ortamda bulunabilen çevresel kirleticilerdir. Bu kirleticiler bir kere çevreye bırakıldıklarında fizikokimyasal özelliklerinden dolayı biyoakümüle olabilirler. Kalıcılıkları, muhtemel toksisitesi, kanserojen ve mutajenik sağlık etkileri nedeniyle kalıcı organik kirleticilere (KOK) son yıllarda büyük ilgi gösterilmektedir (Cetin ve ark., 2017; Odabasi ve ark., 2009).

PAH'lar, kömür, yağ ve diğer organik materyal formlarının eksik yanması veya yüksek sıcaklık pirolizi sırasında oluşur. Herhangi bir pirolitik sürecin serbest bıraktığı PAH oranı yakıt türüne ve yanma koşullarına bağlıdır. Havadaki PAH'ların konsantrasyonları ve davranışları; kaynakların ve meteorolojik koşulların etkisi ile ilgilidir. Yüksek konsantrasyonlu PAH'lar, özellikle kış aylarında ahşap veya kömürle çalışan sobaların yakıt emisyonlarında ölçülmüştür. Diğer bir PAH kaynağı trafiktir. Harrison ve arkadaşları (1996) tarafından yapılan çalışmada İngiltere'de PAH'ların trafikle ilişkili olduğunu ve ortalama konsantrasyonunun 5,77 ng/m³ olduğunu belirlemiştir. Zhang ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmada ise, Pekin'deki trafik polislerinin PAH'lara maruz kalma durumu incelenmiş ve maruz kalınan konsantrasyonların çalışma alanındaki ölçümlerde önemli derecede yüksek olduğu belirlenmiştir. İki ila sekiz benzen halkalı organik bileşiklerden oluşan PAH'lar hem kentsel hem de kırsal alanlardaki en büyük çevresel hava kirleticilerden biridir (Niu ve ark., 2017; Guo ve ark., 2003). Atmosferde düşük molekül ağırlıklı PAH'lar (2- veya 3- halkalı) ağırlıklı olarak gaz fazında bulunurken, ağır bileşikler (5- ve 6- halkalı) partiküle bağlı fazda bulunurlar. 4- halkalı PAH'lar her iki faz arasında eşit bölünme gösterir (Amigo ve ark., 2011). PAH'ların sudaki çözünürlüğü çok düşük, yağdaki çözünürlüğü fazladır. Havada düşük buhar basıncına sahip birçok PAH, partiküller üzerinde tutunmaktadır. PAH'lar güneşin ultraviyole ışınlarına maruz kaldığı zaman bozulmaya uğrayabilir. Atmosferde PAH'lar ozon, nitrojen oksitler, sülfür dioksit ve sülfürik asitler gibi kirleticilerle reaksiyona girebilir; toprakta ise bazı mikroorganizmalar tarafından bozulabilir (ATSDR, 1995). Yapılan çalışmalarda PAH' ların bağışıklık sistemi, sinir sistemi, üreme sistemi, solunum sistemi ve ciltte kanserojenik etkileri olduğu belirlenmiştir (ATSDR, 1995). PAH ilk defa 1775'te Percival Pott tarafından baca temizlikçilerinde tanımlanmıştır. Bu kişilerde, çok küçük yaşta çalışmaya başladıklarından, işte bulunan benzo-(a)-pyren'in neden olduğu cilt kanserine rastlanmıştır. 1875'te Almanya'da katran endüstrisinde çalışan işçilerde deri kanseri gözlenmiştir. Daha sonra 1947 ve 1872'de gaz endüstrisi ve katran işçilerinde kanser araştırması yapılmıştır (Alloway and Ayres, 1997; Demirel, 2010). PAH'ların bazı türleri hücre bölünmesini doğrudan etkileyerek genetik değişimlere sebep olur. Özellikle bazı yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların (benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene) balık, memeli ve insanlarda yağ dokularında birikerek mutajenik ve kanserojenik etkileri olduğu tespit edilmiştir. Yağ dokularında birikmesi bu bileşiklerin besin zincirine dahil olmalarını sağlar (Gaga, 2004).

PCB'ler klorlu hidrokarbonlar olarak bilinen organik kimyasallardandır. Toksiktirler ve klor sayısına göre ince açık renkli sıvılardan sarı veya siyah balmumumsu katılara dönüşebilmektedirler. PCB çok uzun ömürlü bir kimyasal maddedir. Stabildirler ve yağ dokularına kolayca alınırlar, biyolojik parçalanabilirlikleri çok düşüktür. PCB'ler sudaki çözünürlükleri, buhar basınçları, tutuşabilirlikleri ve elektrik iletkenlikleri çok düşük olan son derece kararlı bileşiklerdir. Tutuşmayan özelliği, kimyasal olarak stabilitesi, yüksek kaynama noktası ve elektriksel izolasyon özelliklerinden dolayı; elektrik, ısı transferi ve hidrolik ekipman üretimi gibi birçok ticaret alanında ve sanayide kullanılmaktadır (USEPA,2013). Teorik olarak toplamda 209 adet PCB türü vardır. Ballschmiter ve Zell (1980) tarafından geliştirilmiş olan sistemde ise klor bileşenlerinin sayısına göre 1'den 209'a kadar farklı rakamlar vererek (PCB#121, PCB#30 gibi) isimlendirmektedirler. PCB'lerin kullanımı sonucu olan etkiler belirlenince üretimleri ABD'de 1977 yılında ve son olarak da Rusya'da 1993 yılında durdurulmuştur (Breivik, 2007). Kullanımlarının durdurulması ve sınırlandırılması sonucunda atmosferdeki miktarları 1970 ve 1980'lerin sonuna doğru azalmıştır (Harner ve ark., 1995). Ancak o zamana kadar verilen PCB bileşikleri toprakta birikme yapmış ve toprağın ikincil kirlenici kaynağı gibi hareket etmesine neden olmuştur. Stockholm Sözleşmesi uyarınca yasaklanmış olsalar da fırın atıkları, endüstriyel tesislerden sızıntılar, yüzey suları ve topraktan buharlaşmayla atmosfere önemli miktarda PCB verilmektedir (Cetin ve ark., 2017; Berrojalbiz ve ark., 2014; Lammel ve ark., 2016; Min ve ark, 2013).

Pasif örnekleme, havanın aktif hareketi olmadan difüzyon ve desorpsiyon mekanizmaları ile örnekleme ortamlarında bulunan gazların fiziksel etkenler yardımıyla tutulması prensibine dayanmaktadır (Chaemfa ve ark., 2009; DiNardi, 1997). Pasif hava örnekleme, havadan toplama aracına maliyetsiz bir kirlenici akışını temel alır. Konsantrasyon gradyanı çevre ile toplama ortamı arasındadır. Hava örnekleme ortamına bir pompa tarafından çekilmez. Denge sağlanıncaya veya örnekleme durduruluncaya kadar, örnekler toplama ortamına doğru birikmeye devam eder (Kaya

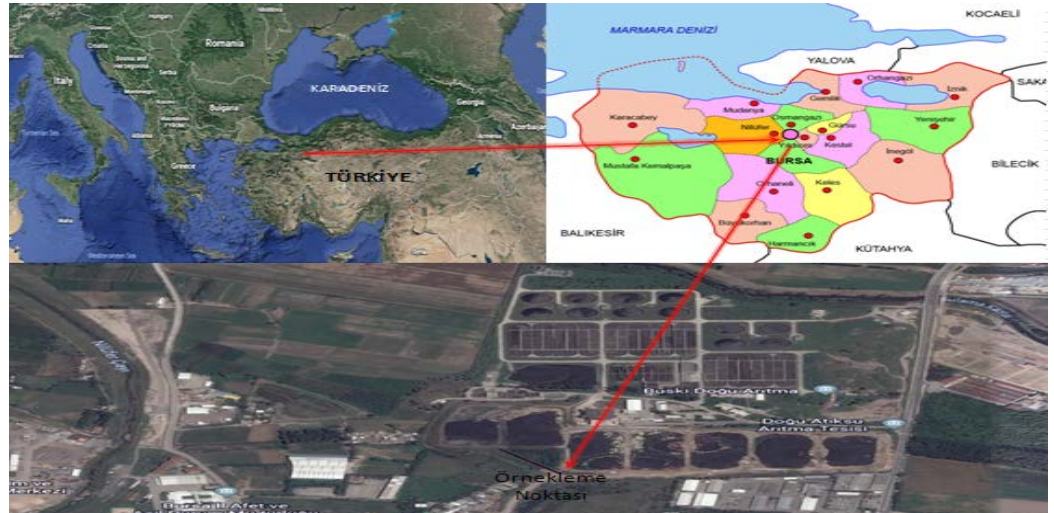
ve ark., 2012). Bir çok çalışmada zaman ve verilen hava hacminin bilinmesi nedeniyle, hava kirleticilerin izlenmesinde aktif örnekleme kullanılmaktadır. Ancak aktif örnekleme özellikle mevsimsel değişiklikler olduğunda, uzun vadeli izleme için uygun değildir. Kaynakların ve meteorolojik koşulların kısa sürede değişmesi nedeniyle, yüksek hacimli örneklemenin sonuçları gerçek kirlilik düzeyleri ve kaynakları yansıtmayabilir. Bu nedenlerle; düşük maliyetli, elektrik ve pompa ihtiyacı olmayan, kolay kullanımı gibi avantajlarından dolayı Pasif Hava Örneklemesi (PHÖ) artık uzun vadeli KOK'ları izlemek için en uygun teknoloji olarak düşünülmektedir. Zamansal ve mekansal dağılımlar ve potansiyel kirletici kaynakları ile ilgili önceki çalışmaların birçoğu PHÖ yöntemine dayanmaktadır (Niu ve ark., 2017).

PAH ve PCB bileşikleriyle ilgili çeşitli çevresel ortamlarda çalışmalar sürdürülmektedir. Bursa şehrinde de bu doğrultuda 2004-2005 yıllarından bu yana bir çok çalışma yapılmıştır. Örnekleme noktamız olan Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisinde de önceki yıllarda arıtma sırasında oluşan çamur üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ancak dış ortam havası incelenmemiştir. Bu çalışmada dış ortam havasında PAH'lar ve PCB'lerin konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda PAH ve PCB türleriyle seviyeleri rapor edilerek literatürdeki verilerle mukayese yapılacaktır.

2. Materyal ve Metod

2.1 Örnek alma

Bursa şehri doğu havzası evsel atıksularının arıtılması amacıyla yapılmış olan Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisi Küçük Balıklı mevkiinde (K: 40°13'40.22" ve D: 29°04'51.53") bulunmaktadır (Şekil 1). Bursa Doğalgaz Çevrim Santrali, Demirtaş Organize Sanayi Bölgesi (DOSAB) ve İstanbul- Ankara bağlantı yollarına olan yakınlığı nedeniyle Doğu Atıksu Arıtma Tesisi önemli bir konuma sahiptir. Dış ortam havasında PAH ve PCB'lerin incelenmesi için örnek alma noktası tesiste oluşan arıtma çamurlarının depolanması amacıyla yapılan çamur lagünleri yakını olarak seçilmiştir. Örnekler 01.09.2016 ve 01.12.2016 tarihlerinde Pasif Hava Örnekleme Yardımıyla poliüretan köpük (PÜK) diskler kullanılarak alınmıştır. Alınan örnekler bir önceki ayı temsil etmektedir. Bu kapsamda 16 PAH ve 60 PCB türü hedeflenmiştir.



Şekil 1. Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisi Örnekleme Noktası Konumu.

Pasif Hava Örnekleme Yardımıyla (PHÖ), içinde konumlandırılmış 14 cm çapında; 1.35 cm kalınlığında; yüzey alanı, 365 cm²; kütle, 4.40 g; hacim, 207 cm³; yoğunluk, 0.0213 g/cm³ bir köpük diskten ve iki kubbeli paslanmaz çelik örnekleme odasından oluşur. Bu "uçan tabla" şeklindeki tasarımıyla köpük disklerin doğrudan yağış, güneş ışığı ve büyük ölçüdeki partiküllerin birikiminden korunması sağlanır. Havanın, iki kubbe arasındaki 2,5 cm'lik boşluk vasıtasıyla numune alma yüzeyi boyunca akmasına izin verilir (Harner ve ark.,2006). PHÖ'lerde kullanılan PÜK disk örnekleme ile gaz fazda bulunan PAH ve PCB'lerin toplanması amaçlanmıştır. Bu nedenle PHÖ içerisinde geçecek hava miktarı kimyasallarla ilişkili çok ince parçacıklarında toplanabilmesi için 3-5 m³/gün aralığında olması gerekmektedir (Shoeb and Harner, 2002). Bu çalışmada PHÖ içerisinde geçen hava miktarı 3,5 m³/gün olarak belirlenmiştir.

2.2 Numune hazırlama ve analiz

Yapılan çalışmada, örnekleme amacıyla kullanılacak olan PÜK diskleri sırasıyla saf su, metanol (MeOH), aseton(ACE)/hegzan (HEX) (1:1) karışımı ve diklorometan (DCM) kullanılarak sokslet ekstraksiyon yardımıyla 24 saat boyunca temizleme işlemi uygulanmıştır (Odabasi ve ark., 1999). Temizleme işlemi uygulanan PÜK diskler örnekleme süresine kadar buzdolabında bekletilmiş ve örnekleme noktasına gidilirken herhangi bir kirliliğe maruz kalmaması için kilitli poşetlerde taşınabilir dolapta götürülmüştür.

Örnekleme süresi sonunda toplanan PÜK diskler 24 saat boyunca ACE/HEX (1:1) karışımında sokslet

soğutucu 14°C, ısıtıcı 60-100°C sıcaklıklarında 45-60 dakikada bir sifonlama yapacak şekilde ekstrakte edilir. Ayrıca her ekstraksiyon işleminde verimin belirlenmesi amacıyla örneklerle surrogate standart çözeltisi karışıma eklenir. Ekstraksiyon işleminden sonra örneğin içerisinde bulunduğu ACE/HEX karışımın hacmi 30 dev/dk ve 22°C sıcaklıkta çalışan döner buharlaştırıcıda ilk olarak 5 ml'ye indirilir. Daha sonra 15 ml HEX ilave edilip 2 ml'ye indirilir. Bu şekilde çözücünün HEX olması sağlanır. 2 ml'ye indirilmiş örnek çözeltileri %3 su içeren 3 g silisik asit, % 6 su içeren 2 g alümina ve 2 g sodyum sülfat (Na₂SO₄) içeren kolonlarda fraksiyonlarına ayrılır (Vardar ve ark., 2008, Tasdemir ve Esen, 2007, Odabasi ve ark. 1999). Temizleme kolunu kirlenmelere karşı ilk olarak 20 ml DCM ve 20 ml PE çözeltilerinden geçirilir. Temizleme tamamlanınca 2 ml örnek kolona eklenir. Örnek üzerine 25 ml PE ilave edilerek PCB'ler, 20 ml DCM ilave ederek PAH'lar kolon altına konulan şişelerde toplanır (Tasdemir ve Esen 2007, Cindoruk ve ark., 2007).

PAH ve PCB örneklerini barındıran çözeltilere döner buharlaştırıcıda 10 mL HEX ilave edilerek hacim azaltma işlemi uygulanır. Bu işlemden sonra hacmi 2 mL olan PAH çözeltileri azot gazı (N₂) yardımıyla 1 mL'ye indirilir ve viallere alınır. Analiz işlemine kadar örnek vialleri -21°C dolapta bekletilir (Tasdemir ve Esen,2007). PCB örneklerini içeren çözeltiler ise 2 mL hacme indirildikten sonra herhangi bir organik kirleticinin girişim yapmasının engellenmesi için sülfirik asit (H₂SO₄) ile asit yıkama işlemine tabii tutulur. Temizlenen çözeltilerin hacmi azot gazı ile azaltılarak 1 mL'ye indirilir ve viallere alınarak dolapta analiz işlemine kadar bekletilir (Cindoruk ve ark., 2007).

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 gerçekleştirilir. GC-MS'de kapiler kolon (HP 5-MS, 30 m x 250 µm x 0,25 µm) kullanılır. GC'de uygulanan PAH ayırma metodu: Başlangıç sıcaklığı 50 °C (1dk), 200 °C'ye 25 °C/dk olmak üzere yükseliş, 300 °C'ye 8 °C/dk olmak üzere yükseliş 5,5 dk bekleme, 310 °C'ye 5 °C/dk olmak üzere yükseliş 3 dk bekleme ve bitiş şeklindedir. PAH türlerinin belirlenmesi için; alıkonma süresi ve amaçlanan iyon pik değerleri dikkate alınır. Analiz edilen PAH türleri; fenantren (Phe), antrasen (Ant), floranthen (Flt), piren (Pyr), benz (a) antrasen (BaA), krizen (Chr), benzo (b) floranten (BbF), benzo (k) floranten (BkF), benzo (a) piren (BaP), indeno (1,2,3-c, d) (Icd), dibenz (a, h) antrasen (DahA) ve benzo (g, h, i) perilen (BghiP).

PCB örneklerinin analizi için ECD içeren Agilent 7890A gaz kromatografisi kullanılmıştır. Örnekler ECD içeren Agilent 7890A gaz kromatografisi ile okunmuşlardır ve 87 PCB türünün belirlenmesi hedeflenmiştir (PCB #4/10, #9/7, #6, #8/5, #18, #15/17, #16/32, #26, #31, #28, #21/53, #22, #45, #52, #47, #49/48, #44, #37/42, #71/41/64, #100, #74, #70/61, #66/95, #91, #56/60, #92, #84, #89/101, #119, #56/60, #92, #84, #89/101, #119, #83, #81/87, #86, #85, #77/110, #135/144, #114/149, #118, #123, #131, #153, #132/105, #163/138, #126, #128, #167, #174, #202/171/156, #172, #180, #200, #170/190, #169, #199, #207, #194, #205, #206). Okuma esnasında kullanılan program şu şekildedir: 70 °C'de 2 dakika, 25°C /dk artış ile 150 °C'ye, 3 °C /dk. ile 200 °C'ye, 8 °C/dk ile 280 °C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 8 dk bekletilmiş, daha sonra 10 °C/dk ile 300 dereceye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklenmiştir. Enjektör giriş sıcaklığı 250 °C ve dedektör sıcaklığı 320 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak 1,9 mL/dk debi ile helyum gazı kullanılmıştır ve helyum gazı ile beraber make-up gazı olarak yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Kolon olarak DB5-MS kılcal kolon (30 m. x 0,250 mm. x 0,25 µm) kullanılmıştır.

2.3 Kalite kontrol

Örnek alma işlemleri, taşıma ve uygulanan deney süreci boyunca herhangi bir kirleticinin örnekteki kirletici değerlerini etkilemesini engellemek amacıyla örnek miktarının %10'u kadar şahit numune ile çalışılır. Şahit numunelere örnek numunelere uygulanan aynı işlemler uygulanır. Hesaplama işlemine şahit numunelerin ortalamaları ve standart sapma değerlerinin üç katı toplanarak LOD değeri elde edilir. Çalışmada LOD değeri altında kalan örnek sonuçları değerlendirmeye alınmamıştır (Odabasi ve ark., 1999).

Deney çalışma verimini takip edebilmek için her örneğe ve şahit numunelere 1 mL surrogate verim izleme standardı ekstraksiyon işlemine eklenir. Geri kazanım verimleri %30-%120 arasında olması istenir. Bu verim yüzdesi arasında olmayan örnekler işleme dahil edilmez. Kullanılan surrogate standart konsantrasyonları PAH örnekleri için: Acenaphthene-D10 4 ng/mL, Chrysene-D12 4 ng/mL, Naphthalene-D8 4 ng/mL, Perylene-D12 4 ng/mL, Phenanthrene-D10 4 ng/mL şeklindedir. PCB örnekleri için: PCB#14 4 ng/mL, PCB#65 4 ng/mL ve PCB#166 4 ng/mL şeklindedir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1 Literatürdeki bazı PAH ve PCB çalışmaları

Atmosfere salınarak her ortama taşınabilen çevresel kirleticilerden PAH ve PCB'ler için uzun yıllardır bir çok çalışma yapılmaktadır. Dış ortam havası incelenerek belirlenmiş literatürde bulunan bazı çalışmalar Tablo 1'de verilmiştir.

Önceki araştırmalara dayanarak dünyada ve Bursa atmosferinde kırsal, kentsel ve endüstriyel birçok alanda PAH ve PCB konsantrasyonları incelenmiştir. Cetin ve ark. (2017a) tarafından Kocaeli' nde yapılan çalışmada tespit edilen PCB konsantrasyonu dışında diğer çalışmalarda birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu noktada yüksek konsantrasyonların oluşma nedeni ise içerisinde bir çok ağır sanayiye barındıran Dilovası' nın örnekleme noktası olmasıdır.

Tablo 1. Yapılan Bazı Çalışmalardaki Toplam PAH ve PCB Konsantrasyonları.

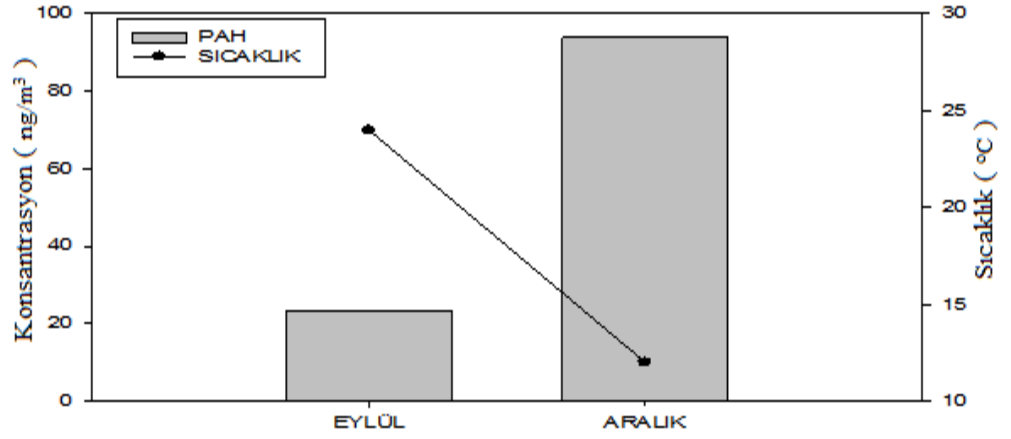
YER	TARİH	PAH veya PCB TÜR SAYISI	KONSANTRASYON	REFERANS
Kanada	Temmuz-Ekim 2000	17 PAH Türü	61.4 ng/m ³ (kentsel) 11.5 ng/m ³ (kırsal)	Harner ve ark., 2005
Filipinler	24 Mayıs-6 Aralık 2005	13 PAH Türü	41-135 ng/m ³	Santiago C., 2007
Meksika	2006	13 PAH Türü	6.1-180 ng/m ³	Bohlin ve ark., 2008
Alaska	Aralık 2008-Nisan 2009	20 PAH Türü	55 ng/m ³ (iç ortam) 26 ng/m ³ (dış ortam)	Gouin ve ark., 2010
Toskano Bölgesi, İtalya	Nisan-Temmuz 2008	15 PAH Türü	290-4700 pg/m ³	Estellano ve ark., 2012
Şili	2007	21 PCB Türü	300 pg/m ³	Pozo ve ark., 2012
		15 PAH Türü	26-230 ng/m ³	
İzmir, Türkiye	2009-2010	48 PCB Türü	30-350 pg/m ³	Kaya ve ark., 2012
		16 PAH Türü	1.6-838 ng/m ³	
Buenos Aires, Arjantin	2006-2007	48 PCB Türü	200±130 pg/m ³ (kentsel) 20±20 pg/m ³ (kırsal)	Tombesi ve ark., 2014
Yangtze Nehri Deltası, Çin	Temmuz 2011-Haziran 2012	15 PAH Türü	56.8±14.8 ng/m ³	Niu ve ark., 2017
Kocaeli, Türkiye	Şubat 2015-Şubat 2016	15 PAH Türü	285±431 ng/m ³	Cetin ve ark., 2017a
		41 PCB Türü	4152±6072 pg/m ³	
Butal, Bursa	Ağustos 2004-Mayıs 2005	16 PAH Türü	456 ± 524 ng/m ³	Tasdemir ve Esen, 2007
Butal, Bursa	Ağustos 2004-Mayıs 2005	41 PCB Türü	491.8 ± 189.4 pg/m ³	Cindoruk ve Tasdemir, 2007
Uludağ Üniversitesi Kampüsü, Bursa	2004-2005 2008-2009	12 PAH Türü	112±165 ng/m ³ 28±49 ng/m ³	Birgül ve ark., 2013
Uludağ Üniveristesi Kampüsü, Bursa	2014-2015	87 PCB Türü	130±112 ng/m ³	Sakın, 2013

Örnek aldığımız Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisinde atmosferik konsantrasyonların belirlenmesine yönelik herhangi bir çalışma yapılmamasına karşın Salihoglu ve arkadaşları (2010) tarafından geçici depolama alanında bulunan susuzlaştırılmış çamur örneklerinden kompozit numuneler olarak incelemiştir. İncelenen çamur örneklerinde toplam PAH içeriği 10,502 µg/kg dm olarak belirlenmiştir. İncelenen PAH türlerinde IcdP, DahA ve BghiP türleri en yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Bu türlerin ana kaynakları olarak kent trafiğinden kaynaklanan yakıt temelli pirolitik süreçler olduğu ve karayolları ve sokaklardan yağmur sularının kanalizasyona girmesiyle çamurda tespit edildiği belirlenmiştir. Ayrıca Doğu Atıksu Arıtma Tesisi çamurunda evsel atıksu miktarının fazla olmasından kaynaklı olarak Ant ve Fl türlerinin miktarları diğer atıksu arıtma tesislerine göre yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak tesisten alınan arıtma çamuru örneklerinde 5- ve 6- halkalı türler baskın olarak belirlenmiştir.

3.2 Atmosferik PAH konsantrasyonları

Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisinden alınan örneklerde Σ_{16} PAH türünün konsantrasyonları Eylül ve Aralık 2016 için belirlenmiştir. Verilen örnek tarihleri bir önceki ay için biriken kirlenici konsantrasyonlarını temsil etmektedir. Örneğin; Eylül ayı için verilen PAH konsantrasyonu Ağustos ayında biriken konsantrasyonu temsil etmektedir.

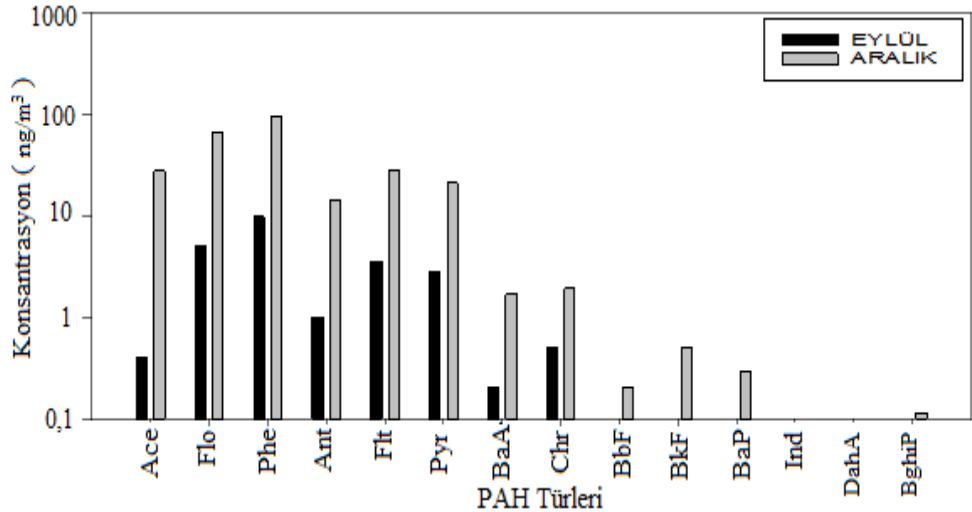
Eylül 2016' da alınan örneklerde PAH konsantrasyonu 9.78 ng/m³ ile 0.0081 ng/m³ arasında değişmektedir ve Σ_{16} PAH konsantrasyonu 23.349 ng/m³ olarak ölçülmüştür. Aralık 2016'da alınan örneklerde ise PAH konsantrasyonu 93.95 ng/m³ ile 0.026 ng/m³ arasında değişmektedir ve Σ_{16} PAH konsantrasyonu 256.51 ng/m³ olarak belirlenmiştir. İki ay arasındaki toplam konsantrasyon değişimi Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Bölgedeki PAH Konsantrasyonunun Zamana ve Sıcaklığa Göre Değişimi.

Eylül 2016' da alınan örneklerin temsil ettiği Ağustos ayı ortalama sıcaklık değeri 24°C'dir. Aralık 2016'da alınan örneklerin temsil ettiği Kasım ayı ortalama sıcaklık değeri ise 12°C olarak belirlenmiştir. Bu doğrultuda PAH konsantrasyonlarının sıcaklıktaki azalmayla arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum ısınmaya olan ihtiyacın artması, artan atmosferik kararlılık ve PAH bileşiklerinin atmosferik reaktivliğinin azalması ile açıklanabilir. Isınmaya olan ihtiyacın artması ile yakıt tüketim miktarı artmaktadır. Tesis yakınında bulunan DOSAB yanma kaynaklı kirleticiler için önemli bir kaynak durumundadır. Ayrıca örnekleme noktası kent trafiğinin yoğun olarak gözlemlendiği bir konumdur. Bu durum egzoz emisyonundan kaynaklı kirletici konsantrasyonunu açıklamaktadır.

Alınan örneklerde tür bazında 16 PAH türü incelenmiş ve zamana göre değişimleri Şekil 3'de verilmiştir. İlk iki tür olan Naftalin (Nap) ve Asenaftilen (Ace) verimleri düşük olduğu için değerlendirmeye alınmamıştır.



Şekil 3. Belirlenen PAH Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

Tür bazında incelendiğinde; Eylül ayında toplam PAH konsantrasyonunda % 41,89 fenantren (Phe), % 21,52 ile floranten (Flo) gibi düşük moleküler ağırlıklı türler baskındır. Yüksek moleküler ağırlıklı türler bu örnekleme döneminde tespit edilememiştir. Aralık ayında ise % 36,62 fenantren (Phe) ile % 26,09 floranten (Flo) türleri toplam PAH konsantrasyonunda baskın olarak belirlenmiştir. Her iki örnekleme döneminde aynı türler baskındır ve Aralık ayı PAH konsantrasyonları Eylül ayı konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar odun, kömür yakılmasına işaretçi konumundadır (Larsen ve Baker, 2003). Bursa genelinde ısınma amacıyla doğalgaz kullanımı yaygın olmasına karşın sanayide ve evsel ısınmada sınırlı miktarda kömür yakılmasına devam edilmektedir. Arıtma tesisi yakınında bulunan DOSAB yanma kaynaklı kirleticiler için önemli bir kaynak durumundadır. Bu nedenle düşük moleküler ağırlıklı türlerin sıcaklıktaki azalma ile artması ısınma kaynaklı yakıt tüketimindeki artış ile açıklanabilir. Ayrıca düşük moleküler ağırlıklı türler gaz fazda bulunma eğilimi göstermektedirler. Her iki dönemde de bu türlerin baskın olması ise Salihoglu ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada belirtildiği gibi evsel kaynaklı çamurda tespit edilen düşük moleküler ağırlıklı türlerin buharlaşmayla çamur lagünleri yakınına konumlandırılan PHÖ tarafından tutulması ile açıklanabilir.

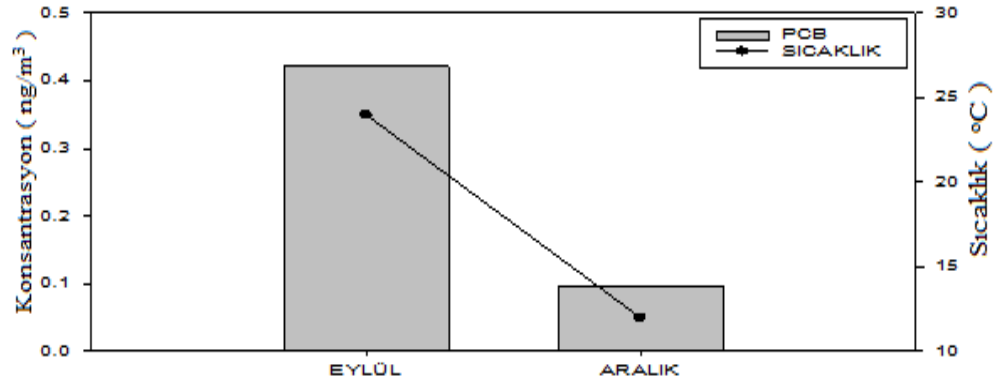
Eylül ayında elde edilen PAH ölçüm sonuçlarından farklı olarak Aralık ayı verilerinde yüksek moleküler ağırlıklı indeno[1,2,3]piren, dibenzo[a,h]antrasen ve benzo[g,h,i]piren türleri tespit edilmiştir. Bu

türlerin ana kaynakları dizel ve benzin egzozuna bağlı emisyonlardır. Arıtma tesisi İstanbul-Ankara bağlantı yoluna yakınlığı nedeniyle trafik kaynaklı kirleticilerin etkisi altındadır. Ayrıca çamurda bu türlerin yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu önceki yapılan çalışmada belirlenmiştir (Salihoglu ve ark.,2010). Çamurda bu türlerin yüksek olması ise karayolu ve sokaklardan yağmur suları ile kanalizasyona girmesi ile açıklanmıştır (Villar ve ark., 2006). Aralık ayında sıcaklığın azalmasıyla atmosferde karışma yüksekliği azalmaktadır. Bunun sonucunda çamurdaki buharlaşmadan kaynaklı kirlenici konsantrasyonlarının tespiti sağlanmaktadır.

3.3 Atmosferik PCB konsantrasyonları

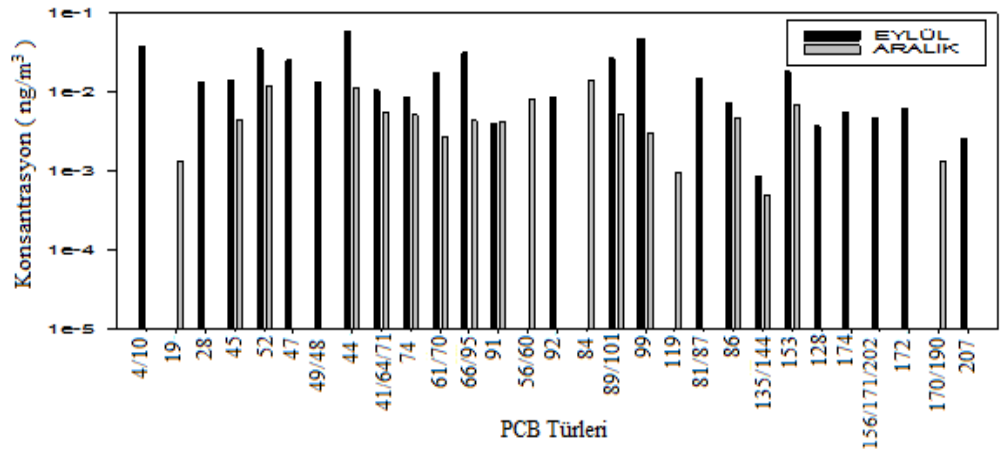
Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisinden alınan örneklerde Σ_{60} PCB türünün konsantrasyonları Eylül ve Aralık 2016 için belirlenmiştir.

Eylül 2016'da alınan örneklerde PCB konsantrasyonu 0,059 ng/m³ ile 0,0085 ng/m³ arasında değişmektedir ve Σ_{60} PCB konsantrasyonu 0.421 ng/m³ olarak ölçülmüştür. Aralık 2016'da alınan örneklerde ise PCB konsantrasyonu 0,014 ng/m³ ile 0,0051 ng/m³ arasında değişmekte ve Σ_{60} PCB konsantrasyonu 0.0969 ng/m³ olarak belirlenmiştir. İki ay arasından ki toplam konsantrasyon değişimi ve sıcaklıkla olan ilişkisi Şekil 4' de verilmiştir.



Şekil 4. Bölgedeki PCB Konsantrasyonunun Zamana ve Sıcaklığa Göre Değişimi.

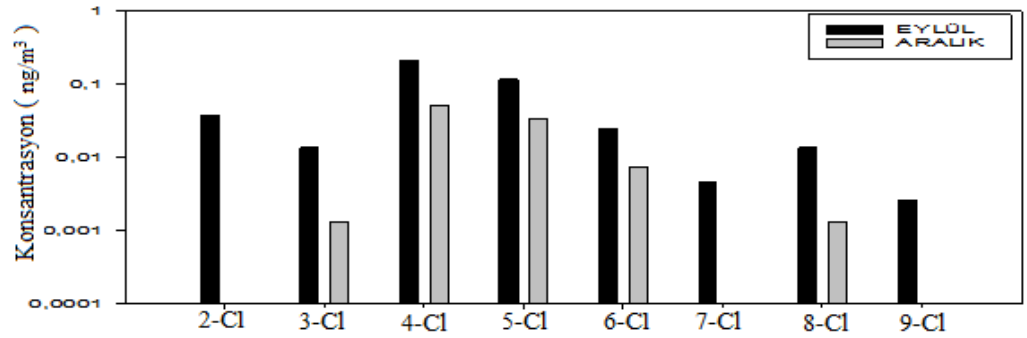
Sıcaklık değerleri ile PCB değişimi incelendiğinde; aylık ortalama sıcaklık değeri 24°C olan Ağustos ayında toplam PCB konsantrasyonu, aylık ortalama sıcaklık değeri 12°C olan Kasım ayında ki toplam PCB konsantrasyonundan yüksektir. PCB konsantrasyonu literatürdeki çalışmalarla tutarlı olarak sıcaklık artışı ile artmıştır (Cetin ve ark., 2017b; Kaya ve ark., 2012; Min ve ark., 2013). Yaz dönemini yansıtan Ağustos ayında sıcaklığın yüksek olması nedeniyle kirlenici kaynaklardan buharlaşma ile yüksek konsantrasyonlarda PCB atmosfere verilmektedir. Daha önce KOK' lara ilişkin Stockholm Sözleşmesi uyarınca yasaklanmış olsalar da yakma tesisi atıkları, endüstriyel tesislerden sızıntılar, yüzey suları ve topraktan buharlaşma ile atmosfere önemli miktarda PCB gönderildiği belirlenmiştir (Cetin ve ark., 2017b; Lammel ve ark., 2016; ; Berrojalbiz ve ark., 2014; Min ve ark., 2013). Alınan örneklerde tür bazında 60 PCB türü incelenmiş her iki örnekleme dönemi için 29 tür tespit edilmiştir. PCB türlerinin zamanla değişimi Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Belirlenen PCB Türlerinin Zamana Göre Değişimi.

Her iki örnekleme döneminde de PCB türleri incelendiğinde PCB-44, PCB-52, PCB-47, PCB-66, PCB-95 gibi düşük moleküler ağırlıklı PCB'ler yüksek oranlarda bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı PCB'lere genellikle yakma tesisleri emisyonlarında baskın şekilde rastlanılır (Jansson ve ark., 2011). DOSAB'a olan yakınlığı ve rüzgarlarla taşınımı sonucu düşük molekül ağırlıklı PCB'ler arıtma tesisi atmosferinde görülmüştür. Homolog grupları incelendiğinde ise Eylül ayında %53.8 ile 4-Cl ve %35.8

ile 5-Cl türler baskın iken Aralık ayında %49.1 ile 4-Cl ve %27.9 ile 5-Cl türlerinin baskın olduğu görülmüştür (Şekil 6).



Şekil 6. Belirlenen PCB Türlerinin Homolog Gruplara Göre Dağılımı.

Her iki örnekleme döneminde de düşük Cl' lu grupların gözlenmesinin ana sebebi çamur lagünlerinden meydana gelen buharlaşmadır. Çamurun içerisinde bulunan PCB türleri sıcaklık artışıyla buharlaşır ve atmosfere karışır. Eylül ayında sıcaklığın yüksek olması ile konsantrasyonlar yüksekken Aralık ayında sıcaklığın azalmasıyla PCB konsantrasyonları azalmıştır. KOK bileşiklerinin sıcaklık bağımlılıklarını genellemek için yılın tüm verileri dikkate alınmalıdır.

4. Genel Sonuçlar

Bursa Doğu Atıksu Arıtma Tesisinden alınan dış ortam hava örneklerinde yaz ve sonbahar mevsimlerini yansıtacak şekilde seçilen Ağustos ve Kasım ayı verilerinde atmosferik PAH ve PCB konsantrasyonları incelenmiştir. Eylül 2016'da alınarak Ağustos ayını temsil eden örnekte Σ_{16} PAH konsantrasyonu 23.349 ng/m^3 ve Σ_{60} PCB konsantrasyonu 0.421 ng/m^3 olarak ölçülmüştür. Aralık 2016'da alınarak Kasım ayını temsil eden örnekte ise Σ_{16} PAH konsantrasyonu 256.51 ng/m^3 ve Σ_{60} PCB konsantrasyonu 0.0969 ng/m^3 olarak belirlenmiştir. PAH bileşiklerinde düşük molekül ağırlıklı türler baskındır ve sıcaklıkta meydana gelen azalma ile PAH konsantrasyonu artmaktadır. Kışın bu artış eyleminin sebebi; yanma kaynaklı kirleticilerin artması, daha düşük karışma yüksekliği ve termal inversiyonun azalması şeklinde sıralanabilir. PCB bileşiklerinde ise 4-Cl ve 5-Cl' lu türler her iki örnekleme döneminde de baskın olarak görülmektedir. Bu durum yakınında bulunan DOSAB'dan kaynaklanan kirleticilerin rüzgarla taşınımı ile açıklanabilir. Ayrıca örnekleme noktasının arıtma çamurlarının depolanması amacıyla oluşturulan lagünlerin yanında bulunması çamurdan kaynaklı PAH ve PCB bileşiklerinin önemli oranda göstergesi olmuştur. Sıcaklıktaki artış ile bu noktalarda buharlaşma artmış ve kirleticilerin atmosfere geçiş gösterdiği sonucuna varılmıştır.

5. Teşekkür

Bu çalışma finansal olarak Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (Proje numarası: 114Y577) tarafından desteklenmiştir. Örnek alma aşamasına izin ve katkılarından dolayı Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi'ne (BUSKİ) teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1995), Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Alloway, B. J. And Ayres, D. C. (1997). Chemical Principles of Environmental Pollution, 2. baskı, Chapman & Hall, 381s.
- Amigo, J.M., Ratola, N., Alves, A. (2011), Study of geographical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons using pine needles, Atmospheric Environment, 45, 5988-5996.
- Ballschmiter, K. ve Zell, M. (1980), Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 302: 20-31.
- Berrojebiz, N., Castro-Jimenez, J., Mariani, G., Wollgast, J., Hanke, G., Dachs, J. (2014), Atmospheric occurrence, transport and deposition of polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in the Mediterranean and Black seas, Atmos. Chem. Phys., 14, 8947-8959.
- Birgöl, A., Cindoruk, S.S., Esen, F., Taşdemir, Y. (2013), Bursa Atmosferindeki Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Konsantrasyon Seviyelerinin Zamansal ve Bölgesel Değişimi, Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi, 2, 123-132.
- Bohlin, P., Jones, K. C., Tovalin, H., Strandberg, B. (2008), Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers, Atmospheric Environment, 31, 7234-7241.
- Breivik, K. Sweetman, A. Pacyna, J.M. ve Jones, K.C. (2007), Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach-3. An update, Science of the Total Environment, 377: 296-307.

- Cetin, B., Yurdakul, S., Keles, M., Celik, I., Ozturk, S., Doğan, C. (2017a), Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey, *Chemosphere*, 183, 69-79.
- Cetin, B., Ozturk, F., Keles, M., Yurdakul, S. (2017b), PAHs and PCBs in an Eastern Mediterranean megacity, Istanbul: Their spatial and temporal distributions, air-soil exchange and toxicological effects, *Environmental Pollution*, 220, 1322-1332.
- Chaemfa, C., Barber, J. L., Kim, K. S., Harner, T. & Jones, K. C. (2009), Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers, *Atmospheric Environment*, 43, 3843-3849.
- Cindoruk, S.S., Esen, F., Tasdemir, Y. (2007), Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey, *Atmospheric Research*, 85, 338-350.
- Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. (2007), Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey, *Environmental Pollution*, 148, 325-333.
- Demirel, E. (2010), Erzurum Kent Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Örnekleme ve Analizi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- DiNardi, Salvatore R. (Ed). (1997), Its Evaluation and Control, American Industrial Hygiene Association, Fairfax, The Occupational Environment, p. 1320.
- Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N. (2008), Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey, *Atmospheric Research*, 88, 243-255.
- Estellano V. H., Pozo, K., Harner, T., Corsolini, S., Focardi, S. (2012), Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy, *Atmospheric Pollution Research*, 3, 88-94.
- Gaga, E.O. (2004), Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, PhD thesis, Ankara.
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C. (2003), Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong, *Atmos. Environ.*, 37, 5307-5317.
- Harner, T. Mackay, D. ve Jones, K.C. (1995), Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK, *Environmental Science and Technology*, 29: 1200-1209.
- Harner, T., Motelay-Massei A., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., & Rosenberg, B. (2005), Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. seasonal trends for pahs, pcbs and organochlorine pesticides, *Environmental Science and Technology*, 39, 5763-5773.
- Harner, T., Pozo, K., Gouin, T., Macdonald, A.M., Hung, H., Caine, J., Peters, A. (2006), Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers, *Environmental Pollution*, 144, 445-452.
- Harrison, R.M., Smith, D., Luhana, L. (1996), Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 825-832.
- Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, 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.
- Lammel, G., Meixner, F.X., Vrana, B., Efstathiou, C.I., Kohoutek, J., Kukucka, P., Mulder, M.D., Pribylova, P., Prokes, R., Rusina, T.P., Song, G.Z., Tsapakis, M. (2016), Bidirectional air-sea exchange and accumulation of POPs (PAHs, PCBs, OCPs and PBDEs) in the nocturnal marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 6381-6393.
- Larsen, R.K., Baker, J.E., (2003), Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1873-1881.
- Mayer H. (1999), Air pollution in cities, *Atmospheric Environment*, 33, 4029-4037.
- Min, Y., Lee, M., Kim, D., Heo, J. (2013), Annual and seasonal variations in atmospheric PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs levels in satellite cities of Seoul, Korea during 2003-2009, *Atmos. Environ.*, 77, 222-230.
- Niu, S., Dong, L., Zhang, L., Zhu, C., Hai, R., Huang, Y. (2017), Temporal and spatial distribution, sources, and potential health risks of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Delta (YRD) of eastern China, *Chemosphere*, 172, 72-79.
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Tasdemir, Y., Holsen, T.M. (1999), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air, *Science of the Total Environment*, 227, 57-67.
- 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.
- Santiago, E.C., & Cayetano, M.G. (2007), Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk, *Atmospheric Environment*, 41, 4138-4147.
- Sakin, A.E. (2015), Bursa'da Yarıkırsal Bir Bölgede Poliklorlu Bifenillerin (Pcb'ler) Farklı Örnekleyciler Kullanılarak Örnekleme, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa.

- Salihoğlu, N.K., Salihoğlu, G., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., Yolsal, D., Ogulmus, R., Karaca, G. (2010), Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sludges from municipal and industrial wastewater treatment plants, *Environ. Contam. Toxicol.*, 58, 532-534.
- Shoeib, M., Harner, T. (2002), Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 4142-4151.
- Tasdemir, Y., Esen, F. (2007), Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, *Atmospheric Research*, 84, 1-12.
- UNEP (United Nations Environment Programme), (2011). The New POPs under the Stockholm Convention.
- URL1, USEPA (2013), <http://www.epa.gov/wastes/hazard/tsd/pCBS/about.htm>, 28.07.2013.
- Vardar, N., Esen, F., Tasdemir, Y. (2008), Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey, *Environmental Pollution*, 155,298-307.
- Villar, P., Callejon, M., Alonso, E., Jimenez, J.C., Guiraum, A. (2006), Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants: comparison between PAHs and heavy metals, *Chemosphere*, 64,535-541.
- Zhang, W.T., Dou, H., Liu, Y.N., Zhang, X.L., Tao, S. (2006), Exposure of traffic police in haidian district to PAHs, *Environ. Sci.*, 27, 224-227.