



Önemli Kış Turizm Merkezi Olan Erzurumunda Pasif Kar Örnekleyicisi ile Farklı Yüzey ve Derinliklerdeki Poliklorlu Bifenillerin (PCB'lerin) Konsantrasyon ve Bulk Çökeltme Akılarının Belirlenmesi

Cihan Paloluoğlu^{1*}

^{1*} Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, BUMER Müdürü, Bayburt Üniversitesi, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-8635-8315), paloluoğlu@bayburt.edu.tr

(2nd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2022, March 10-13, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1083797)

ATIF/REFERENCE: Paloluoğlu, C. (2022). Determination of Concentration and Bulk Precipitation Fluxes of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) at Different Surfaces and Depths with Passive Snow Sampler in Erzurum, an Important Winter Tourism Center. *European Journal of Science and Technology*, (34), 628-638.

Öz

Yapılan çalışmada, 82 adet atmosferik çökelen PCB türünü belirlemek için, 4 haftalık Erzurumun Kent (Atatürk üniversitesi kampüsü: AÜK) ve Kırsal (Palandöken dağ bölgesi: PDB) alanlarında kar örnekleme gerçekleştirildi. Bu amaçla partikül faz PCB'lerin atmosferik çökeltme konsantrasyonları (pg/L), kademeli derinliklerdeki infiltrasyon konsantrasyonları (pg/L) ve toplam çökeltme akılarını (ng/m²-gün) belirlemek için pasif örnekleme yöntemi ile özel tasarlanmış kar toplama aparatı kullanılarak kar numuneleri toplandı. Elde edilen veriler meteorolojik faktörler ile de ilişkilendirildi. Çalışmada, 2 farklı noktada ve haftada bir olmak üzere toplam 24 adet pasif kar örnekleme yapıldı. Toplanan örnekler literatürde kabul görmüş uygun metotlar ile ekstraksiyon deneylerine tabi tutuldu. Örnekler GC-MS cihazında analiz edildi. Araştırılan 82 PCB türünden toplam 13'ü tespit edildi. Diğer taraftan PCB'lerin 4 haftalık partikül faz ortalamalarının toplam konsantrasyonları AÜK ve PDB için sırasıyla; 246,76 pg/L ve 70,16 pg/L olarak hesaplandı. Her iki örnekleme noktası için kademeli derinlikler (0-5 cm; 15-20 cm; 30-35 cm) kullanıldı. AÜK için PCB konsantrasyonları, 0,28 pg/L'den (PCB#8/5) 14,66 pg/L'e (PCB#28) kadar değişim gösterdiği tespit edildi. PDB için ise 0,10 pg/L'den (PCB#8/5) 4,82 (PCB#163/138) pg/L'e kadar değiştiği belirlendi. Ayrıca AÜK ve PDB' de ortalama toplam Bulk çökeltme akıları da sırasıyla; 0,96 ng/m²-gün ve 0,54 ng/m²-gün olarak tespit edildi. Diğer taraftan tespit edilen PCB türlerinin homolog grupları bakımından 6-, 3- ve 4-CB'lerin baskın olduğu görüldü. Sonuç olarak Erzurum' da belirlenen PCB türleri literatür ile karşılaştırıldığında hem sayısal hem de konsantrasyon olarak daha düşük tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Poliklorlu Bifeniller, Kar, Pasif Örnekleme, Ekstraksiyon, GC-MS, Erzurum.

Determination of Concentration and Bulk Precipitation Fluxes of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) at Different Surfaces and Depths with Passive Snow Sampler in Erzurum, an Important Winter Tourism Center

Abstract

In the study, snow sampling was carried out in the Urban (Atatürk University campus: AUC) and Rural (Palandöken mountain region: PMR) areas of Erzurum for 4 weeks to determine 82 atmospheric deposition PCB congeners. For this purpose, snow samples were collected using a specially designed snow collector with passive sampling method to determine atmospheric deposition concentrations (pg/L), infiltration concentrations at graded depths (pg/L) and total deposition fluxes (ng/m²-day) of particulate phase PCBs gathered. The data obtained were also associated with meteorological factors. In the study, a total of 24 passive snow sampling was done at 2 different points and once a week. The collected samples were applied to extraction experiments with appropriate methods accepted in the literature. . Samples were analyzed in the GC-MS instrument. A total of 13 of the 82 PCB types investigated were detected. On the other hand, the total concentrations of the 4-week particle phase averages of PCBs for AUC and PDB, respectively; It was calculated as 246.76 pg/L and 70.16 pg/L. Graded depths (0-35 cm) were used for both sampling points. PCB concentrations for AUC were found to vary from 0.28 pg/L (PCB#8/5) to 14.66 pg/L (PCB#28). For PMR, it was determined that it ranged from 0.10 pg/L (PCB#8/5) to 4.82 (PCB#163/138) pg/L. In addition, the average total bulk deposition fluxes in AUC and PDB are respectively; It was determined as 0.96 ng/m²-day and 0.54 ng/m²-day. On the other hand, it was seen that 6-, 3- and 4-CBs were dominant in terms of homologous groups of detected PCB congeners. As a result, PCB congeners determined in Erzurum were found to be lower both numerically and in concentration when compared with the literature.

Keywords: Polychlorinated Biphenyls, Snow, Passive Sampling, Extraction, GC-MS, Erzurum.

1. Giriş

Poliklorlu bifeniller, klor iyonlarının orto, meta ve para biçiminde farklı şekillerde bağlanması ve yapısındaki klorun hidrojen atomları ile yer değiştirmesinden meydana gelen yarı uçucu / uçucu bileşiklerdir. Sadece Antropojenik (insan yapımı sentetikler) kaynakları bulunan PCB'lerin doğal kaynaklarının hiç bulunmaması ile birlikte kanserojenik, mutajenik ve toksik etkiler ispatlanmış kimyasallardır (Bozlaker vd., 2008; Usman vd., 2015; Paloloğlu, 2016). PCB'ler normal şartlarda sıvı yağ görünümünde olup renksiz ve kokusuzdur. Suda çözünmezler organik çözücülerde çözünürler. Aynı zamanda elektriği iletme yetisi yüksek oranda iletkenliklerinden ve patlayıcı olmadıklarından dolayı birçok endüstri kuruluşlarında, elektriksel malzemelerde, hidrolik donanımlarda, ısı transferleri ve benzeri bir çok ticari alanlarda kullanılmaktadırlar. Ayrıca PCB'lerin türlerine göre değişen erime noktaları (71-305,9 °C), kaynama noktaları (259-456 °C), 25 °C'deki buhar basınçları ($6,3 \times 10^{-6}$ - 4,9 Pa), sudaki çözünürlükleri ($7,6 \times 10^{-4}$ - $9,3 \text{ g/m}^3$) ve buharlaşma ($8,5 \times 10^{-7}$ - $0,92 \text{ g/m}^2\text{sa}$) gibi özelliklerinden dolayı, buldukları ortamlardan farklı ortamlara taşınım ve dağılımlarında her bir tür için farklılık göstermektedir. Ve aynı zamanda PCB'lerin klor içeriği arttıkça çözücülerdeki çözünürlükleri de azalmaktadır (Gedik, 2010; Luo vd., 2015). Tüm bu özelliklerinden dolayı PCB'ler çökeltilen alıcı ortamlardan kolayca besin zincirine katılarak canlılarda biyolojik birikime sebep olmaktadır (Yeo vd., 2004; Bozlaker vd., 2015; Tang vd., 2015; Paloloğlu, 2016).

Diğer taraftan WHO tarafından 12 adet PCB kongenerin (PCB#77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189) diğer türlerden daha fazla toksisite özelliğine sahip olduğunu beyan edilmektedir. Bu toksik PCB'lerin ana kaynağı ise endüstrilerde yağlı boyalar, kapasitör ve transformatörlerdir (Liu vd., 2019). Aynı zamanda bilimsel çalışmalarda araştırılan ve en çok gözlenen 50 PCB kongeneride PCB#8, 18, 15, 16, 31, 28, 33, 22, 52, 49, 47/48, 44, 74, 66/95, 60, 101, 99, 97, 77/110, 149/123, 118, 105, 141, 137, 138/163, 187, 171, 156, 180, 200 olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca atmosferik ortamda hem gaz hemde partikül fazda miktarları en fazla tesbit edilen 7 indikatör PCB kongeneride (i-PCBs) PCB#28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 olarak sıralanmaktadır. Aynı zamanda PCB'lerin derecesine veya klor sayısına göre de sıralanan PCB'ler, homolog PCB'ler (1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-CB) olarak tanımlanmaktadır. (Cindoruk vd., 2007; Olenycz vd., 2015; Tang vd., 2015; Paloloğlu, 2016).

Literatür araştırmaları incelendiğinde, PCB'lerin genellikle farklı alanlardaki konsantrasyon, akı ve çökme hızlarının belirlenmesinde, kullanılacak örnekleme cihazlarının etkinliği, faz dağılımları (gaz ve partikül faz), havadan alıcı yüzeylere geçişleri (hava-su, hava-toprak), homolog sayılarına göre baskınlıkları, kaynak ve kirlilik dağılımlarının belirlenmesi gibi konular çoğunlukla dikkate alınmaktadır (Du ve Rodenburg, 2007; Li vd., 2015; Wang vd., 2015). Bu çalışmalar yıllık datalar şeklinde alınabildiği gibi, aylık, haftalık veya günlükte alınabilmektedir (Dungen vd., 2015). Örneklemede kullanılacak cihazlar (aktif veya pasif örnekleme) çalışmanın amacı ve örnekleme alanı ile ilgili seçilmektedir. Aynı zamanda örneklemede PCB'lerin toplandığı malzemeye göre, laboratuvar ortamında ekstraksiyon deneyleri (gaz-sıvı, katı-sıvı, sıvı-sıvı faz) yapılmaktadır (Zhang vd., 2008; He ve Balasubramanian, 2009). Bazı çalışmalar sadece atmosferik PCB'leri kapsarken, bazı çalışmalarda ise farklı alıcı yüzeyler (kar, toprak, su vb.) kullanılmaktadır. Ayrıca literatürde PCB'ler ile ilgili yapılan çalışma sonuçları incelendiğinde, PCB'lerin konsantrasyon, çökme akıları ve homolog baskınlıkları ülkeden ülkeye,

bölgeden bölgeye, hatta aynı bölgenin farklı örnekleme noktalarındaki sonuçlar bile farklı değerlerde olduğu görülmüştür. (Baek vd., 2010). Bu farklılıklar ise örnekleme yapılan bölgenin, nüfusu, endüstrisi, atık bertaraf yöntemi, meteorolojik koşulları, coğrafik özellikleri gibi farklı faktörlerden etkilenebileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan PCB'ler, fiziksel ve kimyasal özellikleri, atmosferde uzun süre kalma özellikleri, toprak ve atmosfer arasında sürekli buharlaşma ile yükselme ve çökme ile tekrar yeryüzüne dönme özellikleri, rüzgarlar ile uzun ya da kısa menzilli taşınma özellikleri, çökelen PCB'lerin farklı alıcı ortamlardan farklı yollar ile cansız ve canlı yapısına girip biyolojik birikimler ile toksik, kanserojenik ve mutajenik etki göstermelerinden dolayı son yıllarda bilim insanları arasında en çok çalışılan konular arasına girmiştir (Ullah vd., 2010; Wu vd., 2011; Wu vd., 2014; Vecchiato vd., 2015).

Atmosfere salınan PCB'ler genellikle gaz ve partikül faz biçiminde olup, yarılanma ömürleri ile de ilişkili olarak bir takım hava olayları neticesinde tekrar yeryüzüne ıslak, kuru yada bulk çökme olarak çökeltmektedirler (He ve Balasubramanian, 2009; Tang vd., 2015;). Buldukları ortamlardaki PCB'lerin miktarlarını ve çökme akılarını belirlemek için aktif ve pasif örnekleyciler çoğunlukla kullanılmaktadır (Hu vd., 2010; Kim vd., 2011; Paloloğlu, 2016). PCB'lerin literatürde hem aktif hem de pasif örnekleyciler ile örneklenip, analizlerinin yapıldığı bir çok çalışma bulunmaktadır (Umlauf vd., 2011; Li vd., 2015). Aynı zamanda PCB'lerin ıslak, kuru ve bulk çökme örnekleme için de literatürde bir çok modifiye edilerek çalışılmış farklı örnekleme aparatları da bulunmaktadır (Fu vd., 2008; Zhang vd., 2008; Petrich vd., 2013). Ayrıca atmosferik çökme miktarlarının belirlenmesinde farklı metodlar ile çalışılmaktadır. Bunlardan atmosferik akı metodunda (F (Kuru çökme akısı ($\text{ng/m}^2\text{gün}$)) = C ((Kirletici konsantrasyon (ng/m^3)) $\times V_d$ (Partikül çökme hızı (m/gün)) atmosferik konsantrasyonlardan, çökme hızlarından veya kütle dengesi modelinden yararlanılarak ıslak, kuru ya da bulk çökme akıları tesbit edilebilmektedir (Lin vd., 1993; Caliskan vd., 2020).

Bu çalışmanın literatüre kattığı özgünlüğü; (1) Erzurum'da iki farklı kent ve kırsal bölgesinde atmosferik çökelen 82 adet partikül faz PCB türlerinin konsantrasyon ve bulk çökme akılarının tesbiti için hem yüzeysel kar örnekleri hemde yüzeyden dikey aşağıya doğru farklı kademeli derinliklerdeki kar örneklerinin eş zamanlı alınarak ilk defa numune olarak kullanılmış olması, (2) kar örnekleme yapılırken çelik malzemeden özel olarak ölçülü bir şekilde tasarlanmış kar toplama aparatının kullanılmış olması (3) 2013 yılının en soğuk geçtiği kış mevsiminde 4 haftalık bir çalışma ile PCB'lerin hem kar yüzeyindeki konsantrasyonlarını, hem kademeli derinliklerde infiltre olmuş PCB'lerin varlığının ve miktarlarının belirlenmesi hem de bulk çökme akılarının belirlenmesinde pasif örnekleme yönteminin kullanılmış olması (4) ve tesbit edilen PCB'lere sıcaklık, yağış, rüzgar hızı/yönü gibi meteorolojik faktörlerin etkilerinin araştırılmasıdır.

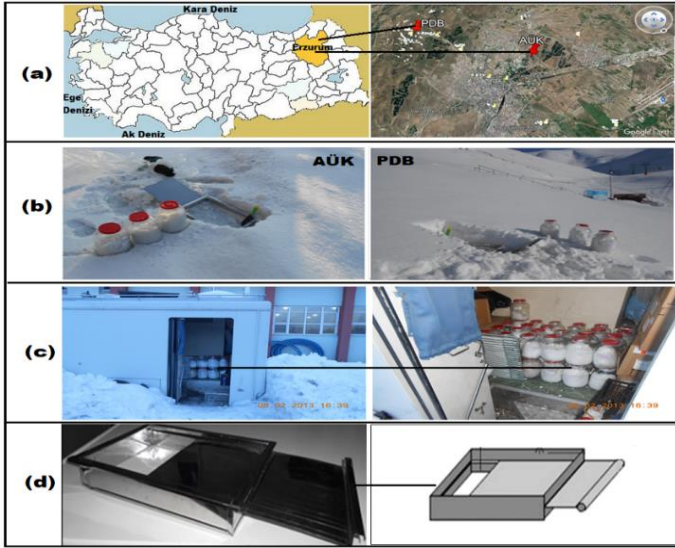
2. Materyal ve Metot

2.1. Örnekleme

Erzurum, Türkiye'nin kuzey doğu bölgesinde yer alan önemli bir kış turizm merkezi ve üniversite şehridir. Kentte ağır sanayi olmayıp çoğunluğu hafif sanayi, küçük esnaf işletmeleri ile birlikte, çoğunluğu memur ve öğrenci nüfusundan oluşmaktadır. Kış turizmi ve doğal termal suları ile tanınmaktadır. Kent yerleşim alanı oldukça yüksek rakımda (1900 m) bulunmaktadır.

Bu sebepten kış ayları çoğunlukla uzun ve soğuk geçmektedir. Evsel ısınmada fosil içerikli yakıtlar kullanıldığında özellikle kış ayları hava kirliliği kent merkezinde artmaktadır. Ayrıca trafikten kaynaklanan eksoz emisyonları da önemli miktarda hava kirliliğine sebep olmaktadır. Bu sebepten kent atmosferinde gözle görülebilir is tabakalarına (enversiyon) rastlanılmaktadır (Paloluoğlu, 2016).

Bu araştırmada, örnekleme noktalarından birincisi AÜK, kentsel örnekleme noktası olup şehir merkezi ile iç içe konumdadır (39° 55' 4.56" kuzey enlemi, 41° 14' 36.64" doğu boylamı). Bu sebepten AÜK örnekleme noktası her ne kadar kampüs içerisinde olsa da şehir atmosferinden PCB kaynağı açısından eşit miktarda etkilendiği düşünülmektedir (Şekil 1(a-b)). Ayrıca diğer ikinci örnekleme noktası olan PDB, kırsal alan örnekleme noktası olup (39° 50' 43.80" kuzey enlemi, 41° 17' 30.69" doğu boylamı), kent merkezine yakın mesafede bulunmaktadır (Şekil 1(a-b)). PDB örnekleme noktası kent merkezine yakın olmasından dolayı kentsel PCB kaynaklarından etkilendiği düşünülmektedir.



Şekil 1. Örnekleme noktaları, örnek saklama alanı ve kar örnekleme aparatı

16 Ocak - 06 Şubat 2013 tarihleri arasında atmosferik çökellemeyle kış döneminde kar yüzeyine çökelen PCB'lerin seviyelerini belirlemek için 2 noktada kar yüzeyi ve yüzeyden belirli derinliklere doğru (0-5 cm, 15-20 cm, 30-35 cm) kar toplama aparatı ile pasif yer örnekleme yapıldı (Şekil 1(b)). Kar örnekleme aparatı, 30 cm genişliğinde 45 cm uzunluğunda ve iç yüksekliği 5 cm olacak şekilde çelik malzemesinden tasarlandı. Özellikle kar numunesini tam ölçülü alınabilmesi için kar örnekleme aparatının iç kısmına ve üstten 3 cm derinlikte sürgüyle hareket edebilen bir kapak yerleştirildi (Şekil 1(d)). Örnekleme yapıldığında bu kapak tam çekilerek dördörtgen şeklindeki aparat üzerinde ortalama 2 cm kar kalacak şekilde kar yüzeyine yerleştirildi. Ardından sürgülü kapak içe doğru sürülerek kar numunesini ortadan kesip üst kısımda ölçülü kalan numune deney için alınan kısım olarak değerlendirildi (Şekil 1(b)). Böylece kar numunelerinin tam ölçülü alınması (30 x 3 x 45 cm³) neticesinde toplanan kar miktarı (ilk katı fazı: m³; eritildikten sonraki fazı: litre) net olarak hesaplandı. Aynı zamanda yüzeysel kar örnekleme yüzey alan ölçüsü (30 x 45 cm²) bilindiğinden akı hesaplamaları da net bir şekilde belirlendi. Ve yüzey alan olarak

kullanılan kar örnekleme aparatının yüzeyi 30 x 45 cm² kullanılarak bulk çökelleme akısı; kütle / alan x zaman formülünden tesbit edildi. Ayrıca yapılan bu çalışma, örnekleme prosedürü açısından literatürde yapılmış ilk çalışma olup, aynı zamanda Erzurum ili açısından da ilktir. Böylece kar yüzey örnekleme ile atmosferik çökelen PCB'lerin bulk çökelleme akısı, yüzey PCB konsantrasyonu ve yüzeyden kademeli derinliklerden kar numunesi alınarak infiltre PCB'lerin miktarlarının hesaplanmasını sağlandı. Kar örnekleme aparatı daha önceki yıllarda Erzurum kent merkezinde farklı 49 noktadaki PAH'ların kuru çökelleme akılarının ve konsantrasyonlarının tesbitinde Bayraktar ve arkadaşları (2016) tarafından bir ilk çalışma olarak başarıyla kullanıldı. Ayrıca yine Gaga (2004) tarafından Ankara'da doktora tezinde kar örnekleme noktası için ölçü ve modeldeki kar örnekleme aparatı kış mevsiminde PAH konsantrasyonlarının tesbitinde kullanıldı (Şekil 1(d)). Diğer taraftan kış mevsiminde yapılan pasif kar örnekleme çalışmasında, 4 hafta boyunca 2 örnekleme noktası için 3'er kademeli derinliklerden alınan örneklerle toplam 24 adet kar örneği toplandı. Örnekleme için çalışmada kullanılacak tüm ekipmanları çalışmaya hazır hale getirildikten sonra örnekleme noktalarından ilk numuneler alınırken, örnekleme alanı içerisinde öncelikle ayak basılmamış uygun bir kar yüzey alanı seçildi. Ardından bu yüzeyin yaklaşık 1 m² alanlık kısmı kare şeklinde işaretlendi. Bu işaretli alan kendi içinde 4 eşit parçaya bölünerek her bir parçadan haftalık sırasıyla kar yüzeyinden ve derinliğinden kar örnekleme aparatı ile örnekleme tamamlandı (Şekil 1(b)). Böylece ilk haftanın örnekleme noktası diğer haftaların background olarak değerlendirilip haftalık PCB konsantrasyonu ve akı dağılımında bu sayede belirlendi. Kar örnekleme noktasında 1 m² alan içerisinde her bir köşesinden numune alınırken, köşelere yerleştirilen kar örnekleme aparatının boyutları içerisinde kalan (30 cm x 45 cm x 5 cm) alandan sırasıyla 0-5 cm, 15-20 cm ve 30-35 cm derinliklerden 30 x 45 x 5 cm³ hacimde (yaklaşık 1'er litre) olacak şekilde kar numuneleri çelik kürek yardımı ile kar alma aparatının içerisinde dikkatlice alındı. Örneklemede toplanan kar numuneleri 5 L'lik cam kavanozlar içerisinde konularak kavanozların ağzı alüminyum folyo ile sarılıp sıkıca kapatıldı. Kar örnekleme noktasında toplanan kar numuneleri AÜK'de mühendislik fakültesinin arka tarafında ve laboratuvarlara yakın kısmında bulunan ısı yalıtımlı bir konteynir içerisinde (iç sıcaklığı ortalama -10 ila -20 °C arasında) ekstraksiyon deneyleri yapılmaya kadar muhafaza edildi (Şekil 1(c)). Ayrıca tesbit edilen atmosferik çökelen PCB'lere günlük sıcaklık, basınç, nem, rüzgar yönü, yağış gibi parametrelerin ne kadar etki edip etmeyeceğini belirleyebilmek için, Erzurum meteoroloji bölge müdürlüğünden Erzurum kent merkezine ait meteorolojik parametreler alındı (Tablo 1).

Tablo 1. Kış örnekleme dönemine ait meteorolojik verileri

Tarih	a	b	c	d	e
16.01.2013	G	3,00	0,1	-11,0	0
17.01.2013	GB	13,8	1,3	-14,3	0
18.01.2013	BGB	7,20	0,7	-19,0	0
19.01.2013	B	13,3	0,9	-9,00	0
20.01.2013	B	14,4	2,3	-2,20	0
21.01.2013	B	7,70	1,1	-7,10	0
22.01.2013	BKB	10,2	0,6	-18,8	0
23.01.2013	BGB	6,60	0,7	-13,1	0
24.01.2013	B	8,20	1,0	-6,40	1,4
25.01.2013	GB	11,8	1,7	-19,5	0
26.01.2013	GB	13,8	0,6	-12,2	0,2

27.01.2013	DKD	12,8	1,9	-3,30	0
28.01.2013	D	10,2	1,3	-4,40	0
29.01.2013	BGB	5,60	0,5	-6,80	5,6
30.01.2013	DKD	7,20	2,7	-8,40	0
31.01.2013	D	14,4	0,5	-5,00	0,4
01.02.2013	B	7,20	0,5	-0,70	0,2
02.02.2013	B	11,8	1,7	-2,90	4,4
03.02.2013	KKD	3,60	3,1	-9,30	0
04.02.2013	K	3,00	0,2	-8,90	0
05.02.2013	GB	5,10	0,5	-4,20	0
06.02.2013	D	11,8	0,1	-1,20	0

K: Kuzey; G: Güney; B: Batı; D: Doğu

- a: Hakim rüzgar yönü,
b: Günlük maksimum rüzgar hızı (10 metrede; m/s),
c: Günlük ortalama rüzgar hızı (m/s),
d: Sıcaklık (°C),
e: Günlük toplam yağış (mm)

2.2. Ekstraksiyon ve Analiz

Veri Örnekleme çalışmalarına başlanmadan önce, örnekleme sahasında kullanılacak cam kavanozlar, kar örnekleme aparatı ve çelik kürek gibi tüm malzemeler önce sıcak deterjanlı su ile yıkanıp temizlendi ardından soğuk su ile durulandı. Ayrıca üzerlerinde herhangi bir organik kirletici kalmaması için de son kez hekzan ve aseton gibi organik çözücüler ile yıkanıp, kurutulup, saklama poşetlerinde örnekleme çalışmasına kadar kapalı ortamda muhafaza edildi. Aynı zamanda laboratuarda kullanılacak filtreler, temizleme kolonundaki sodyum sülfat, florosil, alümina gibi kimyasal ve ekipmanlar da ekstraksiyon deneylerinden önce her bir malzeme kendi özelliklerine göre organik kirleticilerden arındırılıp çalışmaya hazırlandı ve daha sonra deney basamaklarında kullanılmaya kadar cam desikatörlerde muhafaza edildi (Kim vd., 2011; Umlauf vd., 2011).

Kar örneklemeinde toplanan 5 L'lik cam kavanozlardaki numuneler deney aşamasına geçildiğinde ısı yalıtımlı konteynirden alınarak laboratuvar ortamına getirildi. Önce oda sıcaklığında eriyene kadar bekletildi. Ardından cam şişeler içerisinde homojen karışım sağlanması için iyice çalkalanarak karıştırıldı. Daha sonra cam fiber filtre (GFF) nin kullanıldığı vakum filtrasyonundan tüm karışım geçirildi. Böylece GFF üzerinde kalan katı kısmın içerisinde bulunan partikül faz PCB konsantrasyonlarının tespiti için katı-sıvı faz ekstraksiyon basamakları uygulandı. Ardından da elde edilen numuneler temizleme kolonundan (clean-up) geçirilerek fraksiyon ayırımı işlemleri yapıldı. Hacim azaltma basamaklarından sonrada 2 mL'lik cam vialler içerisinde 1mL'lik hekzan çözeltisine alınan numuneler, GC-MS cihazında analiz işlemleri için hazır hale getirildi.

Katı-sıvı faz ekstraksiyon basamaklarında; ilk önce toplanan numunelerin deneysel işlemlerine başlamadan önce geri kazanımların (recover) belirlenebilmesi için 5 ppb'lik PCB#14, PCB#65, PCB#166 vekil standartları (surrogate) eklendi. Daha sonra erimiş kar örnekleri vakum filtrasyonundan geçirilen ve GFF'de tutulan partikül fazdaki atmosferik PCB'lerin de ekstrakte edilmesi için katı-sıvı faz ekstraksiyon işlemleri uygulandı. Bu aşamada süzüntü suyunun geçtiği GFF, cam beher içerisine yerleştirilerek üzerine 70 mL'lik DCM:PE (dikloro metan : petrol eteri) 1:1 oranında eklendi. Ardından titreşim ile filtreden çözücü sıvı ortama geçişlerin sağlanması için de

Ultrasonik banyo kullanıldı. Titreşimli ekstrakte süresi 15 dakikada bir ısınan banyo suyu ile soğuk su yer değiştirilerek 1 saat boyunca ekstrakte işlemi yapıldı. Ardından hacim azaltma işlemleri için Ultrasonik banyodan alınan örnekler Rotaride (döner buharlaştırıcı) son hacim ortalama 5 mL'ye kadar azaltıldı. 5 mL hacimdeki örnek hekzan ile ön zenginleştirme adımları için, üzerine 15 mL hekzan ilave edilerek tekrar ortalama 5 mL'ye ininceye kadar hacim azaltma işlemi uygulandı. Böylece örnek katı fazdan sıvı faz ortamına alındı. Ardından partikül fazı PCB örnekleri 40 mL'lik cam vialerde derin dondurucuda (-18 °C) clean-up işlemine kadar saklandı. Sırası geldikçe cam viallerdeki örneklerin Rotari cihazında hacimleri ortalama 5 mL'ye azaltılmaya kadar hekzan ilavesi yapıldı. Örneklerin hacmi ortalama 5 mL'ye azaltıldıktan sonra yüksek saflıktaki azot gazı (%99,999) altında tekrardan örneklerin hacimleri düşültülerek nihai olarak 2 mL'ye indirildi. Daha sonra 2 mL'lik örnekler en alttan yukarıya doğru clean-up kolonuna yerleştirilen cam yünü ve 3g silisik asit (%3 su), 2g alümina (%6 su), 1g florosil ve 1g Na₂SO₄ kimyasallarının bulunduğu clean-up kolonundan itina ile akıtılarak geçirildi. Örnekler kolondan süzülmeden önce clean-up kolonunun altına 40 mL'lik cam vial yerleştirildi. Örnekler daha sonra temizleme kolonuna akıtılarak tüm örneğin temizleme kolonundan geçirip süzülme işlemi gerçekleştirildi. Ardından 30 mL PE ilave edilerek PCB örnekleri tamamen 40 mL'lik cam vial içerisine aktarıldı. Cam vial aktarılan ortalama 30 mL'lik PCB örnekleri tekrardan Rotari cihazı ile hacimleri ortalama 5 mL'ye kadar azaltıldı. Daha sonra hekzan ile zenginleştirmek için kalan hacmin üzerine 15 mL hekzan ilave edilerek yeniden örnek hacmi 5 mL'ye kadar düşürüldü. Bu uygulama 2 kere daha yapılarak örnekler hekzan içerisine toplandı. Ortalama 15 mL'lik örnekler nihai olarak yüksek saflıktaki azot gazı ile örnek hacmi 0,5 mL'ye kadar düşürüldü. 0,5 mL ye düşürülen örnekler 2 mL'lik teflon kapaklı cam viallere aktarıldı. Ve tekrardan azot gazı altında 3 tekrarlı olacak şekilde hekzanla zenginleştirilip son hacim 1 mL olacak şekilde tamamlandı. Böylece 2 mL'lik cam viallere alınan PCB örneklerinin analiz işlemleri için GC-MS cihazına hazır hale getirildi.

Ekstraksiyon işlemleri tamamlanan PCB numunelerinin konsantrasyonlarının belirlenmesi için GC-MS cihazında analiz işlemleri yapıldı (Agilent marka; HP 7890 A model gaz kromatografi - 5975 kütle spektrometre dedektörü) Bu cihaz taşıyıcı gaz (%99,999 saflıkta Helyum gazı) ve kolondan (Agilent marka; 30 m × 250 µm × 0,25 µm; HP 5MS capillary kolon) oluşan kromatografi cihazıdır. Ayrıca GC-MS cihazı sayesinde tüm ortamlarda eser miktarda bulunabilecek kirleticilerin konsantrasyonlarını belirlemede aktif olarak literatürde kullanılmaktadır (Cindoru vd., 2007; Birgül vd., 2010; Arinaitwe vd., 2018). Diğer taraftan analiz işlemlerinde kullanılan fırın sıcaklık programı Cindoruk ve Tasdemir (2010), Odabaşı vd., (1999) ve Paluoğlu'nun (2016) kullanmış olduğu yöntemlerden faydalanılarak düzenlendi (2 dak 70 °C'ye yükseltme, dakikada 25 °C artışla 150 °C'ye yükseltme, dakikada 3 °C artışla 250 °C'ye yükseltme, dakikada 8 °C artış ile 280 °C'ye varış ve 280 °C'de 6 dakika bekletme ile toplam da 50,283 dakika okutma zamanı). Ayrıca GC-MS cihazına PCB türlerinin tanıtılmasında uygulanan kalibrasyon işlemi için hekzan çözücüsü içinde 6 farklı standart kullanıldı. Diğer taraftan kar numunelerinin analizlenmesinde oluşabilecek kayıpları hesaplayabilmek için de 5'er ng/mL'lik PCB#14 (3,5-diklorobifenil), PCB#65 (2,3,5,6-tetraklorobifenil) ve PCB#166 (2,3,4,4',5,6-hekzaklorobifenil) Surrogate standartları kullanıldı. Ayrıca 1'er ng/mL'lik PCB#30 (2,4,6 triklorobifenil) ve PCB#204 (2,2',3,4,4',5,6,6') hacim düzeltme standartlarında, GC-MS enjeksiyonundan hemen önce

her örnek vialine eklenerek örneklerdeki hacim ayarlanması için kullanıldı. Böylece hem geri kazanım hesapları hem de hacim düzeltme işlemleri literatürde uygulanan kabul görmüş metotlar ile güvenilir bir şekilde tamamlandı. Ayrıca analiz çalışmalarında kalibrasyon piklerinde görülen bozulma durumlarında tekrardan yeni kalibrasyon işlemleri uygulandı.

2.3. Kalite Kontrol / Kalite Güvenilirliği

Bu çalışmanın analiz işlemlerinde ve öncesinde uygulanan tüm yöntemlerin güvenilir olması bakımından literatürde kabul görmüş metodlardan yararlanıldı (Cindoruk ve Tasdemir, 2010; Arinaitwe vd., 2018). Literatürde benzer diğer çalışmalar ile bu çalışma metodları birbirine çok yakın olmasından dolayı PCB'lerin konsantrasyon hesaplamaları için şahitler (blanks), bulunma sınır değerleri, analitik standartlar ve diğer bütün analiz işlemleri ile ilgili kalite güvenilirliği ve kalite kontrolü açısından oldukça uygun bir çalışma yöntemi seçildi. Aynı zamanda bu çalışmada PCB#4/10, PCB#9/7, PCB#6, PCB#8/5, PCB#19, PCB#12/13, PCB#18, PCB#15/17, PCB#16/32, PCB#26, PCB#31, PCB#28, PCB#21, PCB#53, PCB#22, PCB#45, PCB#52, PCB#47, PCB#49/48, PCB#44, PCB#37/42, PCB#71/41/64, PCB#100, PCB#74, PCB#70/61, PCB#91, PCB#56/60, PCB#92, PCB#84, PCB#89/101, PCB#99, PCB#119, PCB#83, PCB#81/87, PCB#86, PCB#85, PCB#77/110, PCB#135/144, PCB#114/149, PCB#118, PCB#123, PCB#131, PCB#153, PCB#132/105, PCB#163/138, PCB#126, PCB#128, PCB#167, PCB#174, PCB#202/171/156, PCB#172, PCB#180, PCB#200, PCB#170/190, PCB#169, PCB#199, PCB#207, PCB#194, PCB#205, PCB#206 olmak üzere toplamda 82 PCB türünün varlığı, miktarı ve bulk çökeltme akı değerleri araştırıldı. Ayrıca örnekleme çalışmaları sırasında 2 adet laboratuvar ve 4 adette arazi blank (şahit) örnekleme yapıldı ve analiz işlemlerinden sonra GC'de analizi tamamlanan 24 adet numunedeki PCB'lerin herbiri için tek tek kromatogram eğrisinde araştırma yapıldı. Böylece sinyal / gürültü oranları tesbit edildi. Bu oranda 3'ün altında kalan hiçbir PCB verisi hesablara katılmadı. Böylece 24 adet pasif kar örnekleme numunesinin kalibrasyon eğrisindeki görünme oranları (sinyal / gürültü > 3) ile belirleme sınır değerleri de (LOD) tesbit edildi. Ayrıca kent ve kırsal örnekleme noktalarında kar örnekleme aparatı ile toplanmış kar örneklerinin eritilerek süzülükleri filtrelerin ortalama geri kazanım oranları ise %81 PCB#14, %89 PCB#65 ve %101 PCB#166 olarak belirlendi.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. PCB Konsantrasyonları

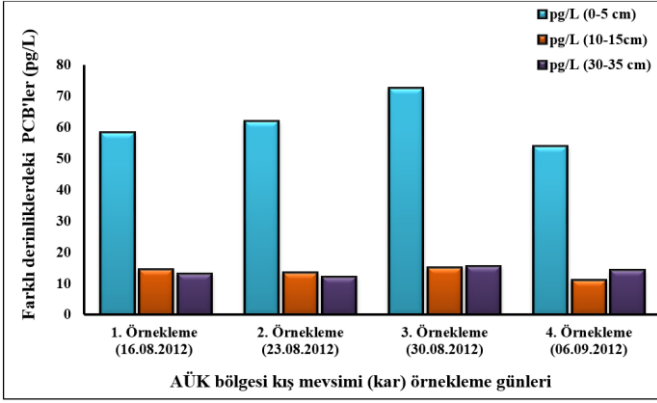
Geniş AÜK ve PDB örnekleme bölgelerinde, 4 haftalık periyotlarla kademeli derinliklerde tesbit edilen kış mevsimine ait atmosferik çökelen PCB'lerin konsantrasyon değerleri Tablo 2' de verildi. AÜK bölgesi için kademeli bir şekilde (0 - 35 cm arasında) alınan kar örneklerindeki atmosferik partikül faz ortalama PCB konsantrasyonları 0,28 pg/L'den (PCB#8/5) 14,66 pg/L'e (PCB#28) kadar değişim sergiledi. Diğer taraftan PDB'ye ait atmosferik partikül faz ortalama PCB konsantrasyonları ise 0,10 pg/L'den (PCB#8/5) 4,82 (PCB#163/138) pg/L'e kadar değişim sergilediği belirlendi. Bu verilere göre kış mevsiminde AÜK bölgesinde ölçülen ortalama toplam PCB konsantrasyon değeri PDB'de ölçülenden yaklaşık 4 kat daha fazla olduğu görüldü. Böylece kent ve kırsal alan arasındaki kirlilik girdisinin ne kadar fark ettiği elde edilen veriler ile de ispatlanmış oldu. Bu durum diğer birçok literatür çalışmalarıyla da benzerlik göstermektedir

(Swackhamer vd., 1998; Garcia-Alonso ve Perez-Pastor, 2003; Wang vd., 2008; Syed Hussain vd., 2013). Ayrıca kış mevsiminde yapılan atmosferik çökelen PCB örnekleme kent ve kırsal alan atmosferinde partikül fazda araştırılan 82 PCB türünden sadece 13 PCB türüne (PCB#8/5, 18, 31, 28, 52, 89/101, 118, 153, 163/138, 180) rastlanıldı.

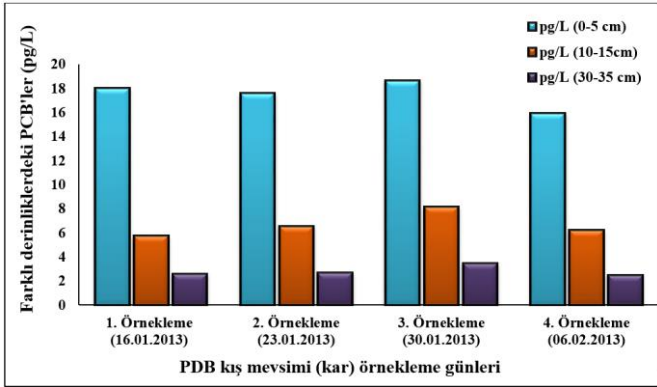
Diğer taraftan AÜK ve PDB'de, haftalık olarak yapılan kar örnekleme kademeli her bir derinlikte 0-5 cm, 10-15 cm, 30-35 cm'de tesbit edilen atmosferik çökelen PCB'lerin konsantrasyon değerlerinin karşılaştırıldığı sütun grafikleri Şekil 2 ve Şekil 3'de sunuldu. Kar yüzeyinden aşağıya doğru kademeli bir şekilde alınan örnekler incelendiğinde, genellikle yere çökelen PCB'ler yüzeyden aşağıya doğru inildikçe belirli derinliklerde (>30 cm) çok az miktarda da olsa tesbit edildi (Quiroz vd., 2009). Ancak ölçülen PCB konsantrasyonları çoğunlukla kar yüzeyinde (5-10 cm arasındaki derinliklerde) yoğun olarak belirlendi. (Syed Hussain vd., 2013; Hussain vd., 2019). Bu durum ilk olarak karın gevşek ve daha çok geçirimli bir yapıya sahip olduğunu akla getirmektedir. Ayrıca kış aylarında karın her kademe derinliğinde PCB türlerine azda olsa rastlanması, kar yağışı sayesinde askıda kalan PCB türlerinin yere ıslak çökeltme ile indirilmesi ve zamanla zeminde kar yüksekliğinin artmasıyla beraber her kademe derinlikte de PCB türlerinin bulunmalarına sebep olduğu düşünülmektedir (Swackhamer vd., 1998).

Tablo 2. AÜK ve PDB'de kış dönemine ait atmosferik çökelen PCB'lerin yüzey ve kademeli derinliklerden elde edilmiş ortalama konsantrasyonları (pg/L)

AÜK Bölgesi Pasif Kar Örneklemesi												
PCB'ler	16.01.2013			23.01.2013			30.01.2013			06.02.2013		
	Kar derinliği (cm)			Kar derinliği (cm)			Kar derinliği (cm)			Kar derinliği (cm)		
	0-5	10-15	30-35	0-5	10-15	30-35	0-5	10-15	30-35	0-5	10-15	30-35
PCB#8/5	1,011	0,392	0,278	1,063	0,357	0,286	1,534	0,373	0,384	0,838	0,285	0,338
PCB#18	1,890	0,407	0,464	2,044	0,470	0,437	2,737	0,428	0,520	1,957	0,440	0,453
PCB#31	1,752	0,621	0,558	2,188	0,520	0,306	2,775	0,493	0,553	1,978	0,410	0,417
PCB#28	11,910	2,478	1,829	12,683	2,078	2,015	14,662	2,432	2,321	11,684	2,243	2,321
PCB#52	9,215	1,597	1,654	9,576	1,620	1,641	10,700	1,746	1,915	8,672	1,169	1,736
PCB#89/101	5,075	1,388	1,165	5,517	1,189	0,934	7,000	1,700	1,437	5,351	0,092	1,238
PCB#118	6,045	1,472	1,670	6,380	1,654	1,606	7,335	1,582	1,865	5,431	1,263	1,760
PCB#153	7,600	2,197	2,166	8,524	2,144	1,999	10,134	2,487	2,731	7,247	2,051	2,336
PCB#163/138	10,639	3,983	3,270	10,730	3,420	2,879	11,507	3,702	3,702	8,316	3,049	3,554
PCB#180	3,140	B	B	3,180	B	B	4,237	B	B	2,507	B	B
Toplam	58,277	14,535	13,053	61,885	13,451	12,103	72,620	14,943	15,427	53,980	11,001	14,152
B: Bulunamadı												
PDB Pasif Kar Örneklemesi												
PCB'ler	16.01.2013			23.01.2013			30.01.2013			06.02.2013		
	Kar derinliği (cm)			Kar derinliği (cm)			Kar derinliği (cm)			Kar derinliği (cm)		
	0-5	10-15	30-35	0-5	10-15	30-35	0-5	10-15	30-35	0-5	10-15	30-35
PCB#8/5	0,340	0,157	0,128	0,329	0,163	0,111	0,329	0,176	0,166	0,313	0,152	0,100
PCB#18	0,625	0,149	0,128	0,557	0,197	0,115	0,573	0,206	0,233	0,543	0,181	0,104
PCB#31	0,428	0,127	0,128	0,416	0,146	0,139	0,599	0,258	0,142	0,347	0,125	0,116
PCB#28	2,693	0,649	0,303	2,944	0,694	0,303	3,026	0,771	0,467	2,345	0,668	0,285
PCB#52	2,670	0,599	0,188	2,605	0,624	0,204	2,741	0,679	0,278	2,339	0,570	0,190
PCB#89/101	0,711	0,287	0,114	0,846	0,311	0,116	0,932	0,468	0,135	0,742	0,277	0,100
PCB#118	1,650	0,192	0,109	1,549	0,207	0,118	1,637	0,239	0,121	1,355	0,191	0,109
PCB#153	3,614	0,794	0,596	3,369	1,035	0,621	3,521	1,408	0,763	3,471	1,073	0,593
PCB#163/138	4,801	1,542	0,781	4,461	1,644	0,840	4,818	2,020	1,018	4,104	1,513	0,770
PCB#180	0,473	1,232	0,107	0,481	1,522	0,114	0,480	1,932	0,131	0,380	1,444	0,102
Toplam	18,005	5,729	2,582	61,885	13,451	12,103	18,657	8,157	3,455	15,940	6,195	2,466
B: Bulunamadı												



Şekil 2. AÜK bölgesinde kış mevsimine ait atmosferik çökelen toplam PCB'lerin kademeli derinliklerdeki (0-5 cm, 10-15 cm, 30-35 cm) miktarlarının karşılaştırılması



Şekil 3. PDB'de kış mevsimine ait atmosferik çökelen toplam PCB'lerin kademeli derinliklerdeki (0-5 cm, 10-15 cm, 30-35 cm) miktarlarının karşılaştırılması

Şekil 2 ve 3' den de görüleceği üzere kar-da bulunan PCB'lerin partikül faz konsantrasyon değerleri kendi aralarında karşılaştırıldığı zaman, ilk haftaların örneklem sonuçları birbirine yakın iken, son haftanın kar örneklerinde PCB'lerin partikül faz konsantrasyon değerlerinde düşüş gözlemlendi. Bu durumun meteorolojik faktörlerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir ve özellikle günlük ortalama yağış miktarlarına (mm) bakıldığında (Tablo 1) son haftalar diğer ilk haftalara göre yağış miktarlarının haftalık toplamda daha fazla olduğu görüldü. Böylece son haftanın örneklerinde yere çökelen partikül faz PCB miktarını kar yüzeyinden aşağıya doğru infiltrasyona uğrayabileceğinden PCB'lerin partikül faz konsantrasyon değerlerini düşürebileceğini aklı getirmektedir. Diğer bir etken faktöründe özellikle yaz aylarında yüksek oranlarda tespit edilen rüzgar hızının olduğu düşünülmektedir. Yine aynı şekilde Tablo 1' den de görüleceği üzere son haftaya ait hakim rüzgar hızının ilk haftalardan fazla olması kar yüzeyinden rüzgar hızıyla doğru orantılı olacak şekilde süpürme mekanizması ile yere çökelen partikül faz PCB miktarlarını azaltabileceği düşünülmektedir.

Diğer taraftan literatür çalışmalarına bakıldığında kar örneklemesi atmosferik ve toprak örneklemesinden oldukça az araştırıldığı görülmektedir (Mamontova vd., 2007; Luo vd., 2015; Wang vd., 2017). Literatürde tespit edilen değerler, yapılan bu çalışmadaki pasif kar örneklemesi PCB konsantrasyon değerlerinden oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin Arellona ve arkadaşlarının (2014) Avusturya'nın Tyroken

Alplerin'de kışın 6 farklı noktada kar örneklemesi yapmışlar ve kar yüzeyinin altından (62-135 cm arasındaki derinlikten) kar örnekleri olarak araştırdıkları 7 PCB türüne ait toplam konsantrasyon değerini 460-900 pg/L aralığında bulmuşlardır. Aynı ekibin 2011 kış ayında Tatra dağında 6 farklı noktada yaptıkları çalışmada ise, 7 PCB türünün toplam konsantrasyonlarını 550-1600 pg/L arasında tespit etmişlerdir. Benzer diğer bir çalışma olan, Baek vd., (2011) aldıkları yüzeysel kar örneklerinin toplam konsantrasyonlarını 110-580 pg/L arasında belirlemişlerdir. Erzurum kent ve kırsalında belirlenen kar yüzeyi ve derinliklerindeki PCB türleri diğer çalışmalara oranla yaklaşık 5 kat daha küçük olduğu görüldü. Literatürde her ne kadar kar ile ilgili az çalışma olsa da mevcut çalışmalardan anlaşılmaktadır ki, kar yüzeyi ve derinliklerinde PCB türlerine ciddi oranlarda rastlanılmaktadır.

Diğer taraftan pasif kar örneklemesinde araştırılan 82 adet PCB türlerinin çoğusuna bu çalışmada rastlanılmadı. Bu çalışmada sadece PCB#8/5, 18, 31, 28, 52, 89/101, 118, 153, 163/138 ve 180 olmak üzere toplam 13 PCB türü tespit edildi. Tablo 1' de görüldüğü gibi bazı PCB türleri hem kentsel hemde kırsal alanda yüksek konsantrasyonlarda bulundu (PCB#163/138, 153, 28, 52). Ayrıca AÜK pasif kar örneklemesi bölgesi için en yüksek konsantrasyona sahip 5 PCB türü (PCB# 28, 52, 163/138 ve 153), belirlenen diğer PCB türlerine göre daha yüksek miktarlarda bulunurken, PDB'de pasif kar örneklemesi noktası için de en yüksek konsantrasyona sahip 5 PCB türü de (PCB# 28, 52, 163/138 ve 153) diğer PCB türlerine göre oldukça yüksek konsantrasyonlarda olduğu tespit edildi.

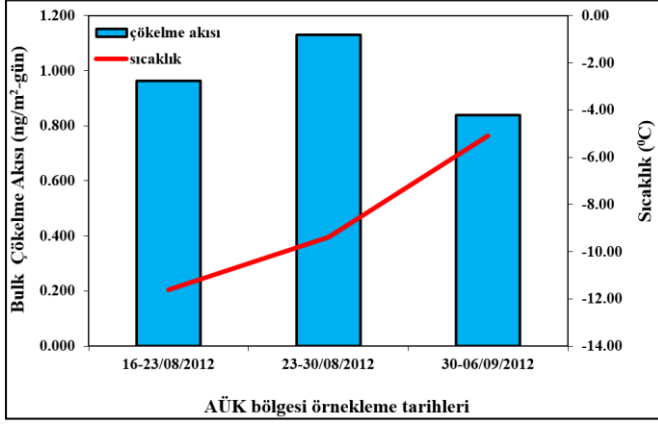
Analizlenen örneklerdeki PCB konsantrasyon sınımları; örneklem bölgesinin topografik ve coğrafik yapısına, meteorolojik şartların değişkenliğine, diğer kaynaklardan (pasif yer örneklemelerine yaklaşık 23-30 km uzaklıktaki Erzurum düzenli katı atık depolama sahasından) meydana gelen atmosferik taşınımlara ve ayrıca PCB türlerinin kuru yada yağ çökeltmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca PCB'lerin atmosferde uzun süre kalıcı özelliklerinden dolayı, bozulmadan uzak bölgelere taşındığı bilinmektedir (Wu vd., 2011; Baek vd., 2011). Bu sebeple bu çalışmada da PCB konsantrasyonlarını artıran en temel faktöründe yakın ve uzak kaynaklardan hakim rüzgarlarla taşınım olduğu düşünülmektedir (Polkowska vd., 2000; Klanova vd., 2008; Wang vd., 2012; Olenycz vd., 2015).

Diğer taraftan pasif kar örneklemesinde düşük molekül ağırlığa sahip 3-, 5- ve 6-CB homolog grupları daha baskın olduğu belirlendi. 6-CB'ler diğer düşük -CB'lere göre buharlaşma eğilimi daha az olması sebebiyle, pasif kar örneklemesi noktalarında ölçülen PCB konsantrasyonlarının daha fazla çıkmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Elde edilen PCB türleri içinde çökeltme örnekleri olması açısından genellikle 6-CB'ler (%36) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde oldukları tespit edildi. Ardından da 3-CB'ler (25,9), 5-CB'ler (%17,7), 4-CB'ler (%13,8) ve 7-CB'ler (%3,6) olarak takip etmektedir.

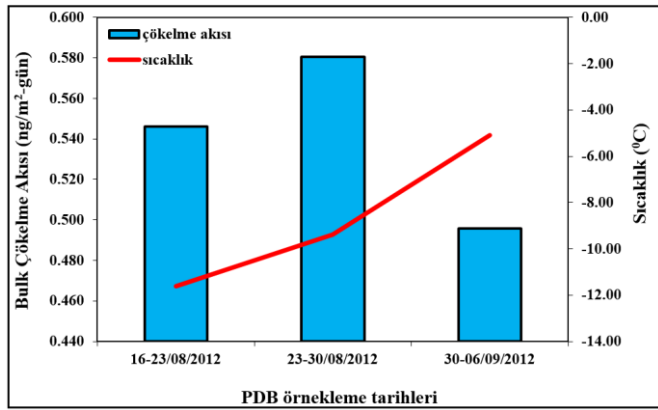
3.2. Bulk Çökeltme Akıları

Pasif kar örneklemesi ile AÜK kış mevsimi için ölçülen ΣPCB bulk çökeltme akılarının değişimi Şekil 4' de verildi. AÜK bölgesi ortalama akı değerleri 0,02 ile 0,20 ng/m²-gün arasında değişmektedir. Ayrıca ortalama bulk çökeltme akısı 0,96 ng/m²-gün olarak belirlendi. Elde edilen verilere göre partikül faz

PCB'ler üzerinde meteorolojik faktörlerin etkisi oldukça önemli olduğu belirlendi. Diğer taraftan PDB'de ölçülen toplam PCB bulk çökeltme akıları ise Şekil 5'de sunuldu. Bu bölgedeki bulk çökeltme ortalama akı değerleri kış mevsiminde 0,01 ng/m²-gün ile 0,14 ng/m²-gün arasında tesbit edildi. Ayrıca ortalama bulk çökeltme akısı 0,54 ng/m²-gün olarak tesbit edildi. Bu değerler AÜK bölgesinde ölçülen, akı değerleri PDB bölgesinde ölçülen değerden yaklaşık 2 kat daha fazla olduğu görüldü.



Şekil 4. AÜK bölgesi kış mevsiminde ölçülen partikül fazdaki ΣPCB'lerin bulk çökeltme akıları sıcaklık ilişkisi



Şekil 5. PDB'de kış mevsimi ölçülen partikül fazdaki ΣPCB'lerin bulk çökeltme akıları sıcaklık ilişkisi

Bu sonuçlar örnekleme kış mevsiminde yapılması ve PCB'lerin tutunduğu partiküllerin (iri ve ince mod) farklı boyutlarda olmasından kaynaklandığını akla getirmektedir. Ayrıca yapılan literatür çalışmalarında iri partiküllerin kentsel alanlarda yüksek oranlarda bulunabileceğini göstermektedir (Finlayson ve Pitts, 1986; Franz vd., 1998). AÜK ve PDB'de ölçülen PCB türlerine ait ortalama bulk çökeltme akı değerleri Tablo 3'de verildi. AÜK bölgesinde kış mevsiminde araştırılan 82 PCB türünden çoğusuna rastlanılmadı. Ve en yüksek ortalama akı değerleri PCB#28 (0,20 ng/m²-gün) ve PCB#163/138 (0,16 ng/m²-gün) türlerinde olduğu görüldü. Toplam bulk çökeltme akı değeri ise 0,96 ng/m²-gün olarak belirlendi. Diğer taraftan PDB'de de kış mevsiminde araştırılan 82 PCB türünden çoğusuna AÜK bölgesindeki gibi rastlanılmadı. PDB'de tesbit edilen en yüksek ortalama akı değeri AÜK bölgesinde olduğu gibi PCB#28 (0,09 ng/m²-gün) ve PCB#163/138 (0,14 ng/m²-gün) bileşenlerinde olduğu tesbit edildi. PDB'de toplam çökeltme bulk akı değeri ise 0,54 ng/m²-gün olarak tesbit edildi. PCB'lerin

konsantrasyon değerlerinde olduğu gibi bulk çökeltme akı değerlerinde de, AÜK bölgesindeki bulk çökeltme akı değeri PDB bölgesinden yaklaşık 2 kat daha fazla olduğu tesbit edildi.

Tablo 3. AÜK ve PDB'de ölçülen PCB'lerin bulk çökeltme akı değerleri

Kongener	Bulk Çökeltme Akı Değerleri (ng/m ² -gün)							
	AÜK (partikül faz)				PDB (partikül faz)			
PCB'ler	Ort	SS	Mak	Min	Ort	SS	Mak	Min
PCB#8/5	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
PCB#18	0,03	0,01	0,04	0,03	0,02	0,00	0,02	0,02
PCB#31	0,03	0,01	0,04	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01
PCB#28	0,20	0,02	0,23	0,18	0,09	0,01	0,09	0,07
PCB#52	0,15	0,01	0,17	0,13	0,08	0,01	0,09	0,07
PCB#89/101	0,09	0,01	0,11	0,08	0,03	0,00	0,03	0,02
PCB#118	0,10	0,01	0,11	0,08	0,05	0,00	0,05	0,04
PCB#153	0,13	0,02	0,16	0,11	0,11	0,00	0,11	0,10
PCB#163/138	0,16	0,02	0,18	0,13	0,14	0,01	0,15	0,13
PCB#180	0,05	0,01	0,07	0,04	0,01	0,00	0,01	0,01
Toplam	0,96				0,54			

B: Bulunamadı; **Ort:** Ortalama; **SS:** Standart Sapma; **Mak:** Maksimum; **Min:** Minimum

AÜK bölgesinde ölçülen en yüksek bulk çökeltme akı değeri, 3-CB'ye aittir. Diğerleri ise sırasıyla; 2-CB, 5-CB, 4-CB, 7-CB ve 6-CB'ler olarak takip etmektedir. Ayrıca PDB'de de en yüksek bulk çökeltme akı değeri, yine 3-CB'ye aittir. Diğerleri ise sırasıyla 6-CB, 5-CB, 4-CB, 7-CB ve 2-CB'ler olarak takip etmektedir. Homolog grupların bulk çökeltme akıları ile partikül faz PCB konsantrasyonları arasında yapılan korelasyondan önemli bir ilişki tesbit edildi. Ayrıca Cindoruk ve Taşdemir (2007) yaptıkları çalışmada bulk çökeltme akı değerlerinden en yüksek homolog dağılımı ile (3-CB'ler, 4CB'ler ve 5CB'ler) bu çalışmada belirlenen homolog dağılımı benzerlik göstermektedir. Bulk çökeltme akısının bazı örneklerde düşük olması homolog sayısının (molekül ağırlıkları) partikül fazdaki bu PCB türlerinin konsantrasyonunun azalmasından kaynaklandığı fikri akla gelmektedir (Franz vd., 1998; Bozlaker vd., 2008).

Dünyanın çeşitli bölgelerinde yapılan PCB'lerin çökeltme akı çalışmaları incelendiğinde; çok farklı sonuçlar elde edildiği görüldü. Akı değerlerindeki bu farklılıklar toplama tekniğinin çeşitliliğine, atmosferik PCB konsantrasyonlarının farklılığına, bölgenin coğrafik ve topografik farklılığına ve örnekleme zamanıyla alakalı olabileceği dayandırılmaktadır. Akı ölçümün zor olması ve genel olarak kabul görmüş standart bir ölçüm metodu bulunmaması, araştırmacıları farklı yöntemler denemeye yöneltmiştir. Ayrıca çoğu araştırmacı yarı uçucu organik kirleticilerin çökeltmelerini belirlemek için çeşitli örnekleme yöntemleri kullanmışlardır. Bunlardan bazıları aynı ekipmanda kuru ve yaş çökeltmeyi iki ayrı kapta toplayan sensörlü toplayıcılar yaygın bir şekilde kullanılırken, bazı çalışmalarda da bu sistemde kuru çökeltme boş kaplarda toplanmış, bazılarında ise su ilave edilmiştir. Ayrıca birçok çalışmada da toplam çökeltmeyi yapmada atmosfere açık su yüzeyli kaplar kullanılmış, burada hem yaş çökeltme hem de kuru çökeltme olduğundan bulk çökeltme yaş ve kuru çökeltmenin toplamı olarak kabul edildi. Bu çalışmada ise özel dizayn edilmiş 30 cm x 45 cm x 5 cm ebatında kar toplama aparatı kullanılması neticesinde elde edilen bulk çökeltme akı değerleri, kentsel ortamlar (Amerika, Japonya, İzmir, Tayvan,

vb.) için verilen sonuçlardan oldukça düşük olup kırsal kesimlere (Atlantik, Bursa, vb.) nisbeten daha yakın bulundu (Lee vd., 1996; Ogura vd., 2001; Syed Hussain vd., 2013).

4. SONUÇ

Erzurum kent ve kırsal alanının iki farklı örnekleme noktasında ve kış mevsiminde yapılan bu çalışmada, 82 adet PCB türünün kar yüzeyindeki konsantrasyonları, kar yüzeyinden dikey aşağıya doğru kademeli derinliklerdeki infiltrate olmuş konsantrasyonları ve bulk çökeltme akıların belirlenmesine yönelik örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemlerini kapsayan çalışmalar gerçekleştirildi. Çalışmanın tüm basamakları kalite kontrol ve kalite güvenilirliği açısından bilim dünyasında kabul görmüş yöntemler uygulandı. Örnekleme yapıldığı farklı noktalarda eş zamanlı olarak özel tasarlanmış kar örnekleme aparatı kullanıldı. Kent ve kırsal örnekleme noktalarından elde edilen sonuçlar hem konsantrasyon hem de bulk çökeltme akı değerleri açısından oldukça birbirinden farklı değerler olduğu görüldü. Bu verilerin farklılığı, nüfus yoğunluğuna, örnekleme noktalarının coğrafik ve topografik özelliklerine, meteorolojik etkenlere, alansal kirlilik kaynaklarının yoğunluğuna ve uzun menzilli taşımardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Araştırmada PCB'lerin daha az klor sayısına sahip homolog gurubları daha yüksek miktarlarda olduğu bulundu. Özellikle 2-, 3-, 5- ve 6-CB homolog gurubları daha baskın olarak hesaplandı. Ayrıca meteorolojik faktörlerden özellikle sıcaklığın PCB konsantrasyon ve bulk çökeltme akı değerleri arasında anlamlı bir ilişki olduğu grafikler ile de tesbit edildi. PCB'lerin konsantrasyon ve akı değerleri açısından AÜK bölgesinden elde edilen sonuçlar PDB'ye göre oldukça yüksek değerlerde olduğu da görüldü. Bunun sebebi ise başta bölgesel farklılıkların olması, meteorolojik faktörlerin topografik ve coğrafik örnekleme noktalarını etkilemesi ve yoğunlukla kent ortamı kırsala göre PCB kaynaklarına daha yakın olması bakımından önemli ölçüde etkilediği düşünülmektedir. Diğer taraftan bu çalışmada kar yüzeyden kademeli derinliklere doğru inildikçe özellikle 30 cm'den sonra bile PCB bileşenleri tesbit edildi. Aynı zamanda derinliklere inildikçe kar örneklerinin her kademesinde düşük miktarlarda da olsa PCB'lerin konsantrasyonları belirlendi. Ayrıca bu ve benzer diğer kar örnekleme çalışmalarında, en çok PCB kirliliğinin 0-5 cm aralığındaki yüzeyde tesbit edildiği belirtilmektedir. Böylece PCB tür ve miktarları kar yüzeyinden aşağıya doğru inildikçe belirlenebilse de, PCB türlerinin hem çok az sayıda olduğu hem de az miktarlarda buldukları tesbit edildi. Sonuç olarak bu çalışma diğer benzer kent bölgelerinde yapılan literatür çalışmalarına göre daha yakın sonuçlar alınırken, kırsal alanlarınkine göre de oldukça düşük değerler aldığı tesbit edildi.

5. Teşekkür

Erzurum Atatürk Üniversitesi, Mühendislik fakültesi, Çevre mühendisliği bölümünde bulunan sayın hocam Prof Dr. Hanefi BAYRAKTAR' a ve Çevre mühendisliği laboratuvarlarında çalışma imkanı sağlayan idari ve akademik hocalarıma teşekkür ederim.

Kaynakça

Arinaitwe, K., Muir, D. C. G., Kiremire, B. T., Fellin, P., Li, H., Teixeira, C., & Mubiru, D. N. (2018). Prevalence and sources of polychlorinated biphenyls in the atmospheric environment

of Lake Victoria, East Africa. *Chemosphere*, 193, 343–350. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.041

- Aslam, S. N., Huber, C., Asimakopoulos, A. G., Steinnes, E., & Mikkelsen, Ø. (2019). Trace elements and polychlorinated biphenyls (PCBs) in terrestrial compartments of Svalbard, Norwegian Arctic. *The Science of the Total Environment*, 685, 1127–1138. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.060
- Baek, S.-Y., Choi, S.-D., & Chang, Y.-S. (2011). Three-year atmospheric monitoring of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in polar regions and the South Pacific. *Environmental Science & Technology*, 45(10), 4475–4482. doi:10.1021/es1042996
- Baek, S.-Y., Choi, S.-D., Park, H., Kang, J.-H., & Chang, Y.-S. (2010). Spatial and seasonal distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the vicinity of an iron and steel making plant. *Environmental Science & Technology*, 44(8), 3035–3040. doi:10.1021/es903251h
- Bayraktar, H., Paloluoğlu, C., Turalioğlu, F. S., & Gaga, E. O. (2016). A multipoint (49 points) study of dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Erzurum, Turkey by using surrogated snow surface samplers. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(12), 12400–12413. doi:10.1007/s11356-016-6427-5
- Birgül, A., Cindoruk, S. S., Günindi, M., & Taşdemir, Y. (2010). Poliklorlu bifenillerin (PCB'lerin) toplam çökeltme akılarının seviyeleri ve mevsimsel değişimleri. *IV. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, 95–105.
- Bozlaker, A., Müezzinoğlu, A., & Odabaşı, M. (2008). Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey". *Journal of Hazardous Material*, 153, 1093–1102.
- Caliskan, B., Küçük, A., Tasdemir, Y., & Cindoruk, S. S. (2020). PAH levels in a furniture-manufacturing city atmosphere. *Chemosphere*, 240(124757), 124757. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124757
- Chen, S.-J., Tian, M., Zheng, J., Zhu, Z.-C., Luo, Y., Luo, X.-J., & Mai, B.-X. (2014). Elevated levels of polychlorinated biphenyls in plants, air, and soils at an E-waste site in Southern China and enantioselective biotransformation of chiral PCBs in plants. *Environmental Science & Technology*, 48(7), 3847–3855. doi:10.1021/es405632v
- 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. (2010). Dynamics of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs): concentrations, patterns, partitioning, and dry deposition level estimations in a residential site of Turkey". *Environ Monit Assess*, 162, 67–80.
- Cindoruk, S. S., Siddik, & Tasdemir, Y. (2007). Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, 85(3–4), 300–309. doi:10.1016/j.atmosres.2007.02.002
- Du, S., & Rodenburg, L. A. (2007). Source identification of atmospheric PCBs in Philadelphia/Camden using positive matrix factorization followed by the potential source contribution function. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, 41(38), 8596–8608. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.042
- Dungen, M. W., Rijk, J., Kampman, E., Steegenga, W. T., & Murk, A. J. (2015). Steroid hormone related effects of marine

- persistent organic pollutants in human H295R adrenocortical carcinoma cells. *Toxicology in Vitro*, 29, 769–778.
- Finlayson, B. J., & Pitts, J. N. (1986). *Atmospheric Chemistry Fundamentals and Experimental Techniques*. Wiley.
- Franz, T. P., Eisenreich, S. J., & Holsen, T. M. (1998). Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to lake Michigan. *Environmental Science & Technology*, 32(23), 3681–3688. doi:10.1021/es980107a
- Fu, S., Yang, Z.-Z., Li, K., & Xu, X.-B. (2008). Polychlorinated biphenyl residues in sandstorm depositions in Beijing, China. *Chemosphere*, 73(6), 962–966. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.049
- Garcia-Alonso, S., & Perez-Pastor, R. M. (2003). Occurrence of PCBs in ambient air and surface soil in an urban site of Madrid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 146, 283–295.
- Gaga, E.O. (2004). Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara. Doktora Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.
- Gedik, K. (2010). Occurrence, Distribution and Sources of Polychlorinated Biphenyls at Selected Industrial Sites in Turkey. Ms Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Türkiye.
- He, J., & Balasubramanian, R. (2009). A study of gas/particle partitioning of SVOCs in the tropical atmosphere of Southeast Asia". *Atmospheric Environment*, 43, 4375–4383.
- Hu, D., Lehmler, H.-J., Martinez, A., Wang, K., & Hornbuckle, K. C. (2010). Atmospheric PCB congeners across Chicago. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, 44(12), 1550–1557. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.01.006
- Hussain, B. A., Westgate, J. N., Hayward, S. J., Shunthirasingham, C., Brown, T. N., Hung, H., ... Wania, F. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in soils and atmosphere of Western Canadian mountains: The role of source proximity, precipitation, forest cover and mountain cold-trapping. *Atmospheric Environment: X*, 1.
- Kim, D.-G., Choi, K.-I., & Lee, D.-H. (2011). Gas-particle partitioning and behavior of dioxin-like PCBs in the urban atmosphere of Gyeonggi-do, South Korea. *Atmospheric Research*, 101(1–2), 386–395. doi:10.1016/j.atmosres.2011.03.010
- Klanova, J., Matykiewiczova, N., Macka, Z., Prosek, P., Laska, K., & Klan, P. (2008). Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Antarctica. Environmental Pollution*, 152, 416–423.
- Lee, W.-J., Su, C.-C., Sheu, H.-L., Fan, Y.-C., Chao, H.-R., & Fang, G.-C. (1996). Monitoring and modeling of PCB dry deposition in urban area. *Journal of Hazardous Materials*, 49(1), 57–88. doi:10.1016/0304-3894(95)00159-x
- Li, B., Zhang, Z. Y., & Chen, Y. L. (2015). Seasonal Variation and Gas/Particle Partitioning of PCB in Air from Central Urban Area of an Industrial Base and Coastal City -Tianjin. *China . Aerosol and Air Quality Research* 15.
- Lin, J. M., Fang, G. C., Holsen, T. M., & Noll, K. E. (1993). A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead, and calcium in Chicago. *Atmospheric Environment*, 27, 1131–1138.
- Liu, R., Ma, S., Li, G., Yu, Y., & An, T. (2019). Comparing pollution patterns and human exposure to atmospheric PBDEs and PCBs emitted from different e-waste dismantling processes. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 142–149. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.02.029
- Luo, C., Wang, S., Wang, Y., Yang, R., Zhang, G., & Shen, Z. (2015). Effects of EDDS and plant-growth-promoting bacteria on plant uptake of trace metals and PCBs from e-waste-contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 379–385. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.01.010
- Mamontova, E. A., Tarasova, E. N., Mamontov, A. A., Kuzmin, M. I., McLachlan, M. S., & Khomutova, M. I. (2007). The influence of soil contamination on the concentrations of PCBs in milk in Siberia. *Chemosphere*, 67(9), S71-8. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.092.
- Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., & Tasdemir, Y. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs in Chicago air. *The Science of the Total Environment*, 227: 57-67.
- Ogura, I., Masunaga, S., & Nakanishi, J. (2001). Atmospheric deposition of polychlorinated-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like of polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan. *Japan. Chemosphere*, 44, 1473–1487.
- Olenycz, M., Sokołowski, A., Niewińska, A., Wołowicz, M., Namieśnik, J., Hummel, H., & Jansen, J. (2015). Comparison of PCBs and PAHs levels in European coastal waters using mussels from the *Mytilus edulis* complex as biomonitors. *Oceanologia*, 57(2), 196–211. doi:10.1016/j.oceano.2014.12.001.
- Paloluoglu C. (2016). Determination of Concentrations of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Different Environments Using Various Sampling Methods in Erzurum. PhD Thesis, Ataturk University Institute of Science, Erzurum, Turkey.
- Petrich, N. T., Spak, S. N., Carmichael, G. R., Hu, D., Martinez, A., & Hornbuckle, K. C. (2013). Simulating and explaining passive air sampling rates for semivolatile compounds on polyurethane foam passive samplers. *Environmental Science & Technology*, 47(15), 8591–8598. doi:10.1021/es401532q
- Polkowska, Z., Kot, A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wołowska, K., & Namieśnik, J. (2000). Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdańsk, Poland. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, 34(8), 1233–1245. doi:10.1016/s1352-2310(99)00180-6
- Quiroz, R., Popp, P., & Barra, R. (2009). Analysis of PCB levels in snow from the Aconcagua Mountain (Southern Andes) using the stir bar sorptive extraction. *Environmental Chemistry Letters*, 7(3), 283–288. doi:10.1007/s10311-008-0164-z
- Swackhamer, D. L., McVeety, B. D., & Hites, R. A. (1988). Deposition and evaporation of polychlorobiphenyl congeners to and from Siskiwit Lake, Isle Royale, Lake Superior. *Environmental Science & Technology*, 22(6), 664–672. doi:10.1021/es00171a008
- Syed Hussain, J., Malik, R. N., Li, J., Zhang, G., & Jones, G. C. (2013). Levels, distribution and air-soil Exchange fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environmental Punjab Province, Pakistan. *Pakistan. Ecotoxicology and Environmental Safety*, 97, 189–195.
- Tang, X., Hashmi, M. Z., Zeng, B., Yang, J., & Shen, C. (2015). Application of iron-activated persulfate oxidation for the degradation of PCBs in soil. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996)*, 279, 673–680. doi:10.1016/j.ccej.2015.05.059
- Ullah, R., Asghar, R., Baqar, M., Mahmood, A., Alamdar, A., Qadir, A., ... Eqani, S. (2020). Assessment of polychlorinated

- biphenyls (PCBs) in the Himalayan Riverine Network of Azad Jammu and Kashmir. *Chemosphere*, 240.
- Umlauf, G., Christoph, E. H., Lanzini, L., Savolainen, R., Skejo, H., Bidoglio, G., ... Scherer, H. (2011). PCDD/F and dioxin-like PCB profiles in soils amended with sewage sludge, compost, farmyard manure, and mineral fertilizer since 1962. *Environmental Science and Pollution Research International*, 18(3), 461–470. doi:10.1007/s11356-010-0389-9
- Usman, A., Jabir, H. S., Adeel, M., Jun, L., Gan, Z., Kevin, C. J., & Riffat, N. M. (2015). Influential role of black carbon in the soil-air partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Indus River Basin. *Chemosphere*, 134, 172–180.
- Vecchiato, M., Zambon, S., Argiriadis, E., Barbante, C., Gambaro, A., & Piazza, R. (2015). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Antarctic ice-free areas: Influence of local sources on lakes and soils". *Microchemical Journal*, 120, 26–33.
- Wang, P., Zhang, Q.-H., Wang, T., Chen, W.-H., Ren, D.-W., Li, Y.-M., & Jiang, G.-B. (2012). PCBs and PBDEs in environmental samples from King George Island and Ardley Island, Antarctica. *RSC Advances*, 2(4), 1350–1355. doi:10.1039/c1ra00462j
- Wang, X.-P., Yao, T.-D., Wang, P.-L., Wei-Yang, & Tian, L. (2008). The recent deposition of persistent organic pollutants and mercury to the Dasuopu glacier, Mt. Xixiabangma, central Himalayas. *The Science of the Total Environment*, 394(1), 134–143. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.01.016
- Wang, Y., Wu, X., Hou, M., Zhao, H., Chen, R., Luo, C., & Zhang, G. (2017). Factors influencing the atmospheric concentrations of PCBs at an abandoned e-waste recycling site in South China". *Science of the Total Environment*, 578, 34–39.
- Wang, Z., Xie, Z., Möller, A., Mi, W., Wolschke, H., & Ebinghaus, R. (2015). Estimating dry deposition and gas/particle partition coefficients of neutral poly-/perfluoroalkyl substances in northern German coast. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 202, 120–125. doi:10.1016/j.envpol.2015.03.029
- Wu, J., Teng, M., Gao, L., & Zheng, M. (2011). Background air levels of polychlorinated biphenyls in China. *The Science of the Total Environment*, 409(10), 1818–1823. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.01.027
- Wu, Q., Wang, X., & Zhou, Q. (2014). Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: performance and application. *Environment International*, 66, 28–37. doi:10.1016/j.envint.2013.12.021
- Yeo, H. (2003). Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, 37(25), 3561–3570. doi:10.1016/s1352-2310(03)00361-3
- Yeo, H. G., Choi, M., Chun, M. Y., Kim, T. W., Cho, K. C., & Sunwoo, Y. (2004). Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea". *Science of the Total Environment*, 324, 261–270.
- Zhang, G., Chakraborty, P., Li, J., Sampathkumar, P., Balasubramanian, T., Kathiresan, K., ... Jones, K. C. (2008). Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8218–8223. doi:10.1021/es8016667