

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSU ARITMA TESİSİ KAYNAKLI ÇOK BROMLU DİFENİL ETER
(PBDEler) EMİSYONLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ŞANLI

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

MAYIS 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSU ARITMA TESİSİ KAYNAKLI ÇOK BROMLU DİFENİL ETER
(PBDEler) EMİSYONLARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Büşra ŞANLI
161082107**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Perihan Binnur KURT KARAKUŞ

MAYIS 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161082107 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Büşra ŞANLI, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ATIKSU ARITMA TESİSİ KAYNAKLI ÇOK BROMLU DİFENİL ETER (PBDEler) EMİSYONLARININ BELİRLENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Perihan Binnur KURT KARAKUŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç Dr. Kamil SALİHOĞLU**
Uludağ Üniversitesi

Dr. Öğr.Üyesi Aşkın BİRGÜL
Bursa Teknik Üniversitesi

Savunma Tarihi : 24 Mayıs 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Büşra ŞANLI

İmzası :

[Handwritten signature in light gray ink]

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında, tecrübelerini benden esirgemeyen tez danışmanım sevgili Doç. Dr. Perihan Binnur KURT-KARAKUŞ'a, örnekleme safhasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Aşkın BİRGÜL'e laboratuvar çalışmaları sırasında destek olan Arş. Gör. Hatice Kübra AKDOĞAN'a ve Merve ÖZKALELİ-AKÇETİN'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 172L10 no'lu (Atıksu Arıtma Tesisi Kaynaklı Çok Bromlu Difenil Eter (PBDEler) Emisyonlarının Belirlenmesi) Lisansüstü Tez Projesi kapsamında desteklenmiştir. Çalışma kapsamında Bursa Batı Atıksu Arıtma Tesisi'nden hava örnekleri toplanmasına izin veren BUSKİ-Arıtma Tesisleri Daire Başkanlığı'na ve örneklemede yardımcı olan personele teşekkür ederim.

Öğrenim hayatımın ilk gününden bugüne kadar maddi-manevi destekleri ve sevgileri ile hep yanımda olan çok değerli aileme teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2019

Büşra ŞANLI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
SEMBOLLER	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1 Çok Bromlu Difenil Eterler (PBDEler).....	4
2.2 PBDElerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.3 PBDElerin Çevresel Ortamlara Kaynakları.....	6
2.4 PBDElerin İnsan ve Çevre Sağlığı Üzerine Etkileri.....	8
2.5 PBDEler ile İlgili Yasal Mevzuat ve Kısıtlamalar.....	9
2.6 PBDElerin Atıksu Arıtma Tesisindeki Mevcudiyeti, Dünya ve Türkiyede Yapılan Çalışmalar.....	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1 Örnekleme Bölgesi ve Karakteristiği.....	15
3.2 Pasif Örnekleme (PHÖ) Tekniği.....	17
3.3 Kullanılan Kimyasallar.....	18
3.4 Tez Çalışması Kapsamında PHÖ Ekipmanlarının ve Püklerin Hazırlanması..	19
3.4.1 Temsilci Kimyasalların Eklenmesi ve PÜK Disklerle Örneklenen Hava Miktarının Belirlenmesi.....	21
3.5 Örnekleme Programı.....	24
3.6 Hava Örneklerinin Ekstraksiyonu, Kolon Kromatografi ile Temizlenmesi ve Analize Hazır Hale Getirilmesi.....	25
3.7 Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) işletim parametreleri.....	26
3.7.1 Kalibrasyon eğrisi hazırlanması.....	28
3.7.2 Arıtma tesisi kaynaklı PBDE emisyonlarının hesaplanması.....	30
3.8 Kalite Kontrol/Kalite Güvencesi (KK/KG).....	31
3.9 İstatistiksel Analizler.....	35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1 Hava Örneklerinde Belirlenen Konsantrasyonlar.....	37
4.2 PBDE Kongener, Homolog Grupları ve Σ 13-PBDE Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi.....	38
4.3 PBDE Kongener Profilleri ve Teknik Karışım Profilleri ile karşılaştırma.....	40
4.4 Benzer Çalışmalarda Bildirilen PBDE Seviyeleri.....	46
4.5 AAT'den Atmosfere Salınan PBDE Emisyon Değerleri.....	48
4.6 İstatistiksel Analiz Sonuçları.....	51

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	54
KAYNAKLAR	56
EKLER	69
ÖZGEÇMİŞ	77



KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ATT	: Atıksu Arıtma Tesisi
ATSDR	: Toksik Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
BDE	: Bromlu Difenil Eter
BFR	: Bromlu Alev Geciktirici
CAS	: Kimyasal Adlandırılma Sistemleri (Chemical Abstracts Systems)
CP	: Yasaklı Pestisit
ÇH	: Çöktürme Havuzu
EPA	: Avrupa Parlamento Birliği (European Parliamentary Association)
FR	: Alev Geciktirici
GAPS	: Küresel Atmosferik Pasif Örnekleme Ağı
GPA	: Geri Plan Alan
HFR	: Halojenli Alev Geciktirici
H	: Havalandırma
HÜ:	: Havalandırma Ünitesi
IAEA	: Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı (International Atomic Energy Agency)
KOK	: Kalıcı Organik Kirletici
K_{oa}	: Oktanol-Hava Dağılım Katsayısı
MDL	: Metot Tayin Limiti
IDL	: Cihaz Belirleme Limiti
PAH	: Poliaromatik Hidrokarbon
PBDE	: Çok Bromlu Difenil Eter
PCB	: Poliklorlu Bifenil
PÜK	: Poliüretan Köpük
SC	: Stockholm Sözleşmesi
UNEP	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı (United Nations Environment Programme)
USEPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (US Environmental Protection Agency)
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization)

SEMBOLLER

°C	: Santigrad Derece
Br	: Brom
g/cm³	: Gram /Santimetreküp
m/sn	: Metre/Saniye
ng/ µL	: Nanogram / Mikrolitre
ng/g	: Nanogram/Gram
ng/m³	: Nanogram /Metreküp
pg/m³	: Pikogram/Metreküp
µg/kg	: Mikrogram/Kilogram
R	: Günlük Ortalama Hava Miktarı
R²	: Regresyon Katsayısı
U	: Ortalama Rüzgar Hızı
C/C₀	: Temsilci kimyasal nihai ve başlangıç konsantrasyon oranı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ticari PBDE karışımlarının fiziko-kimyasal özellikleri (ATSDR,2015).	7
Çizelge 2.2 : Türkiyede PBDEler ile ilgili abiyotik çevresel ortamlarda yapılan çalışmalar (Çelik 2015; Demirtepe 2017).	14
Çizelge 3.1 : PÜK disklerin özellikleri.	17
Çizelge 3.2 : Depürasyon bileşikleri ve konsantrasyonları.	21
Çizelge 3.3 : Örnekleme detayları.	26
Çizelge 3.4 : Tez kapsamında izlenen PBDE kongenerleri, CAS numaraları, çalışmada kullanım amacı, hedef/doğrulamayı iyonlar ve kromatografik alıkonma süreleri.	29
Çizelge 3.5 : Arıtma tesisi kaynaklı PBDE emisyonlarının hesaplanması ve hesaplama kullanılan değerler.	31
Çizelge 3.6 : IDL ve MDL değerleri (pg/m^3).	33
Çizelge 3.7 : $\text{Hedef}_{\text{Rec-temsil}}$ değeri sonuçları (%).	34
Çizelge 3.8 : $\text{Hedef}_{\text{Rec-hedef}}$ değeri sonuçları (%).	34
Çizelge 3.9 : $\text{Rec}_{\text{DEPUR}}$ geri kazanılan miktar (ng) ve % değerleri.	35
Çizelge 4.1 : Eğrilik, diklik analizi ve dağılım durumu istatistik sonuçları.	52
Çizelge 4.2 : Kruskal-Wallis istatistiksel analiz sonuçları.	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: PBDElerin genel yapısal olarak gösterimi ($x + y = 1-10$; x, y; Brom sayısı)	5
Şekil 2.2 : İnsanların PBDElere muhtemel maruziyet yolları (Krol ve diğ., 2012 kaynağından alınarak revize edilmiştir).....	9
Şekil 2.3 : Hava-su arayüzeyinde hava baloncuklarının patlaması neticesinde aeorol oluşumunun (ara yüzey- ve jet damlalar) şematik gösterimi (Resch ve diğ., 1986)	11
Şekil 3.1 : Batı atıksu arıtma tesisi	15
Şekil 3.2 : Tipik bir ATT akış diyagramı (kırmızı noktalar aerosollere bağlı PBDE'lerin izlenebileceği noktaları göstermektedir), (Bitton, 2005 kaynağından alınarak revize edilmiştir)	16
Şekil 3.3 : Arıtma tesisinin genel yerleşim planı ve örnekleme noktaları (1: Havalandırma ünitesi; 2: Çöktürme havuzu; 3: Geri plan alanı göstermektedir) (BUSKİ, 2015)	16
Şekil 3.4 : PÜK disk (a), kubbe şeklinde pasif örnekleme aparatı (b), PÜK diskin pasif örnekleme aparatına yerleştirilmesi ve hava hareketleri (c).....	18
Şekil 3.5 : Su ve organik çözücülerle temizlenmiş PHÖ aparatları.....	20
Şekil 3.6 : PÜK discklerin soksalet ekstraksiyon sisteminde temizlenmesi.....	20
Şekil 3.7 : PÜK disklerin desikatör içerisinde kurutulması ve saklanması (a: desikatör içerisinde yerleştirilmiş temiz PÜK diskler; b: vakum altında desikatörde kurutulan PÜK diskler; c: alüminyum folyo ve kilitli poşet içerisine yerleştirilen temiz PÜK diskler; d: temiz Pük diskler)	21
Şekil 3.8 : PÜK disklere temsilci kimyasalların eklenmesi, etiketlenmesi ve örnekleme işlemi için hazır hale getirilmesi (a: PÜK disklerden çözücünün azot gazı ile uçurulması; b: depurasyon kimyasalları eklenmiş PÜK disklerin paketlenmesi; c: PÜK disklerin örnekleme bölgesine transfere hazır hale getirilmesi)	22
Şekil 3.9 : Atıksu arıtma tesisi çöktürme tankına pasif hava örnekleycilerin yerleştirilmesi.....	24
Şekil 3.10 : Atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesine pasif hava örnekleycilerin yerleştirilmesi.....	25
Şekil 3.11 : Atıksu arıtma tesisi geri planına pasif hava örnekleycilerin yerleştirilmesi.....	25
Şekil 3.12 : Soksalet ile ekstraksiyon işlemi	27
Şekil 3.13 : Döner buhalaştırma ile hacim azaltma	27
Şekil 3.14 : Kolon kromatografi işlemine tabi tutulmuş örnekler ve GC şişesi içerisinde toplanması.....	27
Şekil 3.15 : Kalibrasyon grafikleri ve lineer regreasyon katsayıları (R^2) değerleri..	30
Şekil 4.1 : Mayıs/2018-Şubat/2019 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde belirlenen PBDE kongener (A) ve homolog grup (B) konsantrasyonlarını gösteren kutu	

diyagram (kutuların üst ve alt sınırları sırasıyla 75. ve 25. yüzdelliklerini, ● medyan değer, mavi çizgi: veri setindeki maksimum ve minimum değerler, * İlgili kongener tüm örneklerde <IDL konsantrasyona sahiptir).....	37
Şekil 4.2 : Ölçüm yapılan aylarda, geri plan alan (GPA), havalandırma (H) ve çöktürme (Ç) tanklarında belirlenen Σ13-PBDE konsantrasyonları (pg/m ³).....	39
Şekil 4.3 : Geri plan alan için aylar bazında PBDE kongener, homolog grup ve toplam PBDE konsantrasyonlarının değişimi	41
Şekil 4.4 : Havalandırma tankı üzerinde toplanan örnekler için aylar bazında PBDE kongener, homolog grup ve toplam PBDE konsantrasyonlarının değişimi.....	42
Şekil 4.5 : Çöktürme tankı üzerinde toplanan örnekler için aylar bazında PBDE kongener, homolog grup ve toplam PBDE konsantrasyonlarının değişimi.....	43
Şekil 4.6 : Örneklem noktalarında belirlenen PBDE kongener profilleri (GPA: Geri Plan Alan, H: Havalandırma, Ç: Çöktürme	44
Şekil 4.7 : Ticari PBDE karışımları kongener profilleri ile örneklerde belirlenen kongener profillerinin karşılaştırılması (ticari karışım kongener profilleri La Guardia ve diğ. (2006) tarafından bildirilen kongener % değerleri baz alınarak hesaplanmıştır)	45
Şekil 4.8 : Havalandırma tankı üzerinde oluşan emisyon değerleri (µg/gün)	49
Şekil 4.9 : Çöktürme tankı üzerinde oluşan emisyon değerleri (µg/gün)	50
Şekil 4.10 : Geri plan alanda oluşan emisyon değerleri (µg/gün)	50
Şekil 4.11 : Mevcut çalışma kapsamında belirlenen emisyon değerlerinin Weinberg ve diğ. (2011) tarafından bildirilen konsantrasyonlar baz alınarak hesaplanan emisyon değerleri ile karşılaştırılması (H: havalandırma; GPA: Geri plan alan; AAT 1: Atıksu arıtma tesisi 1, AAT 2: Atıksu arıtma tesisi 2)	51
Şekil 4.12 : Mevcut çalışma kapsamında belirlenen emisyon değerlerinin Martellini ve diğ. (2012) tarafından bildirilen konsantrasyonlar baz alınarak hesaplanan emisyon değerleri ile karşılaştırılması (H: Havalandırma)	51

ATIKSU ARITMA TESİSİ KAYNAKLI ÇOK BROMLU DİFENİL ETER (PBDEler) EMİSYONLARININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Arıtma tesisi kaynaklı PBDE atmosferik konsantrasyon ve emisyonlarının belirlenmesi amacı ile Bursa Batı Atıksu Arıtma Tesisi havalandırma tankı, çöktürme tankı ve geri plan alan olarak seçilen bir noktadan pasif hava örnekleme tekniği ile Mayıs 2018-Şubat 2019 tarihleri arasında aylık olarak hava örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerde 13 adet PBDE kongenerinin atmosferik konsantrasyon seviyeleri ve bu seviyelere bağlı oluşan emisyon değerleri hesaplanmıştır. Genel olarak atıksu arıtma tesisi proses tankları üzerinde ölçülen PBDE kongenerlerinin konsantrasyonları, geri plan alan atmosferik konsantrasyonlarından daha yüksek olmakla birlikte, bazı durumlarda geri plan alan daha yüksek konsantrasyonlar sergilemiştir. Bu durum, atıksu arıtma tesisi yakınında bulunan Nilüfer Organize Sanayi Bölgesinde bulunan bazı tesislerden kaynaklanabileceği öngörülmüştür. Her ne kadar PBDElerin atıksu arıtma tesislerindeki birincil akıbetinin atıksu arıtma tesisi çamuruna tutunarak sistemden uzaklaşması olacağı öngörülse de, mevcut çalışma atıksu arıtma tesislerinin yerel atmosferik PBDE kirliliği için de önemli bir kaynak oluşturabileceğini göstermiştir. Mevcut çalışma, atıksu arıtma tesisi kaynaklı atmosferik PBDE seviyesi ve emisyon değerlerine anlık bir bakış sağlamakta olup, daha detaylı ve uzun soluklu çalışmaların yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: Bursa Batı Atıksu Arıtma Tesisi, havalandırma tankı, çöktürme tankı, geri plan alan, PBDE seviyesi, PBDE emisyonu

DETERMINATION OF PBDEs EMISSIONS FROM WASTEWATER TREATMENT PLANTS

SUMMARY

Air samples were collected on a monthly basis from May 2018 to February 2019 using passive air sampling technique from selected points on aeration tank, sedimentation tank and background area of Bursa Western Wastewater Treatment Plant in order to determine the atmospheric PBDEs levels and emissions from the treatment plant. Atmospheric concentration levels of 13PBDE congeners and emission levels due to these levels were calculated.

The concentrations of PBDE congeners measured on wastewater treatment plant process tanks were in general are higher than the background site atmospheric concentrations, but in some cases the background area showed higher concentrations. This situation is predicted to be due to some industrial facilities in Nilüfer Organized Industrial Zone (NOSAB) located near the wastewater treatment plant. Although it is anticipated that the primary fate of PBDEs in wastewater treatment plants will be adsorbance/absorbance to the wastewater treatment plant sludge, the present study has shown that wastewater treatment plants can be an important resource for local atmospheric PBDE pollution. However, the present study provides a snapshot of atmospheric PBDE levels and emissions from the wastewater treatment plant but there is no doubt on the need for more detailed and long-term studies.

Keywords: Bursa Western Wastewater Treatment Plant, aeration tank, sedimentation tank, background site, PBDEs levels, PBDEs emissions

1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOKlar) yaşadığımız çevrede yaygın olarak bulunmakta olup günümüzde küresel bir sorun haline gelmişlerdir. (Tanabe, 1991; Wania ve Mackay, 1996). KOKlar kalıcılık, biyolojik birikim, uzun süreli atmosferik taşınım ve toksite gibi belirli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip sentetik organik kimyasallardır (Liu ve diğ., 2016). Bu kirleticiler doğal ve antropojenik (insan faaliyetleri neticesinde ortaya çıkan) kaynaklardan çevresel ortamlara bırakılmakta olup, kimyasal, fotolitik ve biyolojik bozunmaya karşı dirençli olup ayrıca hava ve okyanus akıntıları ile doğada uzun mesafeli olarak taşınabilmektedirler (Buccini, 2001).

KOK grubu içerisinde yer alan kirleticilerden biri de alev geciktiricilerdir (FRlar) (de Boer ve diğ., 1998 ; Sellstrom ve diğ., 1993). 1970'li yıllardan bu yana alev geciktiriciler tekstil, köpük, elektronik ve elektrikli ekipmanların da içerisinde olduğu pek çok tüketici ürünlerinde ürünlerinde kullanılmaktadır (WHO, 1994).

Çok bromlu difenil eterler (PBDEler), yapı malzemeleri, tekstil elektronik, mobilya/yatak dolgu malzemeleri (süngerler)/kılıfları, araç, plastik ve poliüretan köpüklerin (PÜK) yapısında yaygın olarak kullanılmaktadır (Kodavanti ve diğ., 2005).

PBDEler üretim işlemleri sırasında polimerlere kolaylıkla entegre olabilirler fakat polimer üzerinde bağlanma durumlarının olmaması sebebiyle polimerlerin yüzeyine kimyasal açıdan bağlanamamaktadırlar ve bu nedenle katkı olarak eklenmiş halojenli alev geciktiriciler adı altında sınıflandırılmaktadırlar (Krol ve diğ., 2012; McDonald, 2002; Muenhor ve diğ., 2010). Dolayısı ile PBDEler bünyesine eklendikleri tüketici ürünlerinin bünyesinden gaz çıkışı (buharlaştırma), direkt ayrışma ve aşınma yoluyla ayrılabilir (English ve diğ., 2016; Liu ve Little, 2012; Wagner ve diğ., 2013).

PBDEler yapılarında bulunan Br iyonu nedeni ile halojenli alev geciktirici (HFR) olarak adlandırılmakta olup, sahip oldukları özellikleri nedeniyle özellikle bromlu

alev geciktiriciler arasında yaygın kullanıma sahiptirler. Geçmiş yıllarda yoğun şekilde kullanılmaları, yüksek miktarda üretilmiş olmaları, hidrofobik (lipofilik, suyu sevmeyen-yağlı dokuları tercih eden) ve kalıcılık özellikleri nedeniyle çevrede mevcut kirletici maddeler haline dönüşmüştür (Akortia ve diğ., 2016; Eljarrat ve diğ., 2008; Tang ve diğ., 2014; Wu ve diğ., 2015). PBDEler hava, biyolojik ortamlar, sediment alanları, deniz suyu, iç mekan tozları, yaban hayat, yağmur suyu, kar, buzullar, atık/sızıntı suları olmak üzere dünya çapında çevresel bir kirletici olarak birçok ortamda tespit edilmiştir (Batterman ve diğ., 2010; Bennett ve diğ., 2015; D'Hollander ve diğ., 2010; Kefeni ve Okonkwo, 2012; Kenefi ve diğ., 2014; Li ve diğ., 2010; Möller ve diğ., 2011; Odusanya ve diğ., 2009; Sonne ve diğ., 2009; Webster ve diğ., 2009).

Atıksu arıtma tesislerine KOKlar, kentsel ve tarımsal kaynaklı sularla, atmosferden ıslak ve kuru çökme ile, kanalizasyon sistemine drenaj ve endüstriyel deşarjlar vasıtasıyla ulaşabilmektedir (Blanchard ve diğ., 2001; Katsoyiannis ve Samara, 2004).

Atıksu arıtma tesisleri, besin maddeleri ve biyolojik olarak parçalanabilen kirleticilerin giderimini sağlamakta olup PBDEler gibi KOKlar için atıksu arıtma tesisleri (AATleri), atıksuların deşarjı, atık çamur bertarafı ve atmosferik emisyonlar gibi durumlarla çevre ortamına potansiyel bir kaynak oluşturabilmektedirler (Cincinelli ve diğ., 2012; Weinberg ve diğ., 2011).

AATleri mikrobiyal patojenlerin yanı sıra kimyasal kirleticilerin de (örneğin poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), poliklorlu bifeniller (PCBler), yasaklı pestisitler (OCPler) buharlaşma ve aerosol oluşturma yoluyla havaya karışmasında önemli rol oynamaktadır (Cincinelli ve diğ., 2007; IAEA, 2002; Katsoyiannis and Samara, 2004).

Atıksu arıtma tesislerinde PBDElerin konsantrasyon seviyelerinin incelendiği çalışmalar literatürde sınırlı olup (Ahrens ve diğ., 2011; Cheng ve diğ., 2011; Martellini ve diğ., 2012; Weinberg ve diğ., 2011) halihazırda ülkemizde konuyla ilgili herhangi bir çalışma olmadığı yapılan literatür araştırmasında tespit edilmiştir. PBDEler ile ilgili ulusal veriye ihtiyaç duyulduğu açıktır. Yapılan bu çalışma ile;

- Atmosferik PBDE seviyelerinin atıksu arıtma tesisi sınırları içerisinde (nokta kaynağa) ve tesis etkisinin gözlemlenebileceği ortalama bir uzaklıkta (nokta kaynağın etki ettiği mesafe) belirlenmesi,

- Pilot tesis olarak seçilen AAT'nin atmosferik PBDE seviyelerine etkisinin belirlenmesi,
- AAT kaynaklı PBDE emisyon oranlarının belirlenmesi,
- AAT kaynaklı PBDE emisyonların AAT'nin değişik proseslerinde (proje kapsamında havalandırma tankı ve çökeltme tankı incelenecek prosesler olarak seçilmiştir) mevsimsel değişiminin incelenmesini amaçlamaktadır.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Çok Bromlu Difenil Eterler (PBDEler)

KOKlar, kimyasal ve biyolojik olarak zor parçalanabilen, insan ve hayvan dokularında biyolojik olarak birikme eğilimine sahip, çevrede değişik ortamlarda bulunabilen, son derece düşük konsantrasyonlarda bile insan ve çevre sağlığı üzerinde önemli etkilere karşı belirgin bir kalıcılığa sahip çok sayıda kimyasal madde sınıfını oluşturur (Kim ve Smith, 2001).

PBDEler, KOK grubu kirleticilerden olup çevrede sıklıkla rastlanan kirletici türleridir (Jones ve de Voogt, 1999).

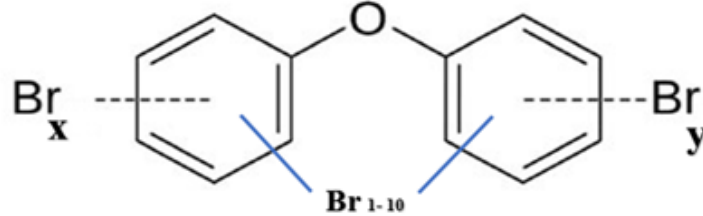
PBDEler, ticari ve endüstriyel ürünlerin yanıcılık potansiyellerini azaltmak/ateşe mukavemetini arttırmak amacıyla kullanılan alev geciktiricilerdir. PBDElerin kullanımları konusunda son zamanlarda duyulan kaygılar temel olarak çevresel akıbetleri ve insan maruziyeti ile ilgilidir ve bu sebeple bu bileşikler kalıcı, biyolojik olarak biyobirikimli organik kirleticiler olarak tanımlanmaktadır (D'Silva, 2004; Çetin ve Odabaşı 2011).

PBDEler 1970'lerden bu yana yanıcı gaz oluşumunu önlemek, alevlenmeyi ve alevin yayılmasını geciktirmek amacıyla plastik, tekstil, televizyon, sentetik yapı malzemeleri, otomobil, bilgisayar, poliüretan köpük gibi çeşitli tüketici ürünlerinde kullanılmaktadır (Darnerud ve diğ., 2001; de Wit, 2002; WHO, 1997; Mandalakis ve diğ., 2008a,b; Pijnenburg ve diğ., 1995; Sellström ve diğ., 1993).

PBDEler yüksek üretim hacimine sahip olmaları, yaygın kullanımları ve çevresede birikim eğilimi nedeniyle, çevresel ortamlarda, biyotada ve insanlarda yaygın olarak bulunmaktadır (Hites, 2004; Wang diğ., 2007a). PBDEler temel olarak, penta-BDE, octa-BDE ve deca-BDE'den oluşan üç teknik karışımdan elde edilmektedir (Hardy 2002).

PBDEler yapısal olarak çok klorlu bifenillere (PCBler) ve çok bromlu bifenillere (PBB) benzer özelliklere sahip olduklarından brom atomlarının sayısına ve konumuna bağlı olarak çok sayıda türdeş (kongener) PBDE molekülü bulunmaktadır.

PBDEler iki aromatik (benzen) halkanın bir araya gelerek karbon atomlarına farklı sayıda brom iyonunun (2-10 arasında) bağlanması sonucunda oluşmaktadır (Şekil 2.1) (Çelik 2015; WHO, 1994).



Şekil 2.1 : PBDElerin genel yapısal olarak gösterimi ($x + y = 1-10$; x, y ; Brom sayısı)

2.2 PBDElerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bromlu alev geciktiriciler (BFRlar) yangının yayılmasını önlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan sentetik organik alev geciktiricileridir (Qi ve diğ., 2014).

PBDEler, termoplastikler, elektronik cihazlar (örneğin bilgisayar ve televizyon setleri) ve tekstiller gibi çeşitli polimerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Peng ve diğ., 2009).

Kimyasal yapı itibarıyla teorik olarak 209 adet kongeneri bulunan PBDEler alev geciktirici özelliklerinden dolayı pek çok ürünün yapısına ilave edilmektedirler. 2001 yılı itibarıyla küresel bazda PBDE talebi 67000 ton olarak açıklanmıştır ve ticari amaçlı üretimi söz konusu olan başlıca PBDE teknik karışımları c-penta-, c-okta- ve c-deka-BDEler olmakla beraber bu kimyasallar küresel PBDE talebinin sırası ile %11, %6 ve %83'ünü kapsamaktadır. Bu ticari karışımlardan c-deca-BDE karışımı en yaygın kullanılanıdır (BSEF, 2003; 2009).

c-penta-BDE yoğunlukla DE-71 ve Bromkal 70-5DE ticari isimleri altında satılmış olup, söz konusu ticari karışım %38,2-%42,8 BDE-47, %48,6-%44,8 BDE-99, %2,16-%2,96 BDE-85, %2,68-%4,54 BDE-154, %5,32-%5,44 BDE-153 kongenerlerinden oluşmaktadır (La Guardia ve diğ., 2006). DE-79 ve Bromkal 79-8DE ise c-oktaBDE ticari karışımının piyasada rastlanan ticari isimleri olup, içerisinde ağırlıklı olarak bulunan kongenerler: %0,04-%1,07 BDE-154, %0,15-%8,66 BDE-153, %12,6-%42 BDE-183, %10,5-%22,2 BDE-197, %4,4-%8,14 BDE-

203, %3,12-%10,5 BDE-196, %11,2-%11,5 BDE-207, %1,38-%7,66 BDE-206, %1,31-%49,6 BDE-209 (La Guardia ve diğ., 2006). C-dekaBDE ise piyasada Saytex 102E ve Bromkal 82-0DE ticari isimleri ile pazarlanmış olup, %91,6-%96,8 BDE-209, %2,19-%5,13 BDE-206 ve %0,24-%4,1 BDE-207 kongenerlerinden oluşmaktadır (La Guardia ve diğ., 2006).

c-PentaBDE'nin büyük bir kısmı ulaşım sektöründe uygulanmış olup, özellikle esnek poliüretan köpüklerin (PÜK) yapısında (araba koltukları, baş dayama yerleri, araba tavanları, ses yönetim sistemleri, vb.), daha az bir kısmı ise araba koltuklarında kullanılan tekstil malzemelerin arka yüzlerinin kaplanmasında uygulanmıştır (ATSDR, 2015; UUP, 2014). c-OktaBDE ise belli bir oranda araçların direksiyon, ön panel ve kapı panelleri vb. gibi plastik aksamlarında kullanılmıştır. Verilere göre 100.000 ton c-pentaBDE kimyasalının %35'i ulaşım sektöründe kullanılmıştır (Alcock ve diğ., 2003; United Nations Environment Programme [UNEP], 2010a; 2010b). C-deka-BDE ticari ürünlerinin en yaygın kullanım alanı televizyon kasaları gibi elektronik aksamlardır.

PBDEler yarı uçucu organik bileşik olduklarından atmosferde gaz ve partikül faz arasında ayrışabilirler ve bu davranış PBDElerin atmosferdeki hareketlerine etki eden önemli bir faktördür. Düşük bromlu kongenerlerin belirli bir sıcaklıkta gaz fazına geçmeleri beklenirken , parçacık fazındaki yüksek bromlu PBDElerin daha yüksek bir niceliğe sahip olduğu bilinmektedir. BDE-28 genellikle gaz fazında (% 96-98) bulunurken, BDE-209 çoğunlukla partikül fazda bulunmaktadır (Bennett ve diğ. 2001; Besis ve Samara, 2012; Chen ve diğ., 2006 ; ter Schure ve Larsson, 2002).

PBDEler saf bileşik halinde, beyaz toz veya açık sarı sıvı rengine sahip olup, kaynama noktaları 300 - 400°C aralığında, erime noktaları ise 85-306°C aralığında değişim göstermektedir (ATSDR 2001; Çelik, 2015).

2.3 PBDElerin Çevresel Ortamlara Kaynakları

PBDEler ticari ürünlerde alevin yayılmasını engellemek/geciktirmek amacı ile düşük maliyet, stabilite ve iyi uyumlulukları sebebiyle geniş bir malzeme ve ticari ürün yelpazesinde katkı maddeleri ve reaktif bileşenler olarak yaygın bir şekilde kullanılmışlardır (Liagkouridis ve diğ., 2014).

Ev eşyalarında ve endüstriyel ürünlerde PBDEler yaygın kullanım alanına sahiptir (Deng ve diğ., 2015). PBDElerin çevresel ortamlara salınımı ateşe mukavemeti

arttırıcı kimyasallar içeren ticari ürünlerin üretimi, kullanımı, geri-dönüşümü, bertarafı veya bu kimyasallarla muamele edilmiş malzemelerin yakılarak bertarafı esnasında olabilir. Bununla birlikte, endüstri tesisleri kaynaklı PBDE emisyonlarına dair çok az bilgi mevcuttur ve bu nedenle tesislerden çevreye PBDE salınımının miktarının belirlenmesi çok zordur (Alcock ve diğ., 2003; Sakai ve diğ., 2006). Yapısına eklendikleri ürünlerle kimyasal bağ oluşturmadıklarından, PBDEler buharlaşma veya ürün bünyesinden sızıntı/kopma yoluyla çevresel ortamlara karışmaya meyillidirler. İlâveten, atıksu arıtma tesislerine PBDElerin ulaşması ve alıcı ortamlara deşarj gibi işlemler de PBDElerin kaynakları arasında sayılabilir (Chen ve diğ.,2008; Cincinelli ve ark., 2012). Atıksu arıtma tesislerine kentsel ve endüstriyel atıksu ile birlikte önemli miktarlarda PBDE ulaşması ve ardından alıcı su kütlelerine de PBDE kaynağı oluşturmaktadır (Wang ve diğ., 2007b).

Çizelge 2.1 : Ticari PBDE karışımlarının fiziko-kimyasal özellikleri (ATSDR,2015).

Özellik	PBDEler		
	c-PentaBDE	c-oktaBDE	c-DekaBDE
CAS (Chemical Abstracts Systems) Numarası	32534-81-9	32536-52-0	1163-19-5
Oda Sıcaklığında Fiziksel Durum	Renksiz, koyu sarı-açık/solgun sarı sıvı	Kirli beyaz toz	Kirli beyaz toz
Moleküler Ağırlık (g/mol)	Karışım	Karışım	959,22
Suda Çözünürlük (25 °C) (µg/L)	13,3 (ticari karışım)	<1 (ticari karışım)	<1
Kaynama Noktası (°C)	>300	>330 (bozunur)	>320 (bozunur)
Erime Noktası (°C)	-7 ila -3 (ticari karışım)	85-89 (ticari karışım)	290-306 (ticari karışım)
Buhar Basıncı (25 °C) (mm Hg)	$2,2 \times 10^{-7}$ - $5,5 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-10}$ - $1,7 \times 10^{-9}$	$3,2 \times 10^{-8}$
Oktan-ol-Su dağılım katsayısı (logK _{ow})	6,64-6,97	6,29 (ticari karışım)	6,265
Toprak organik karbon-su dağılım katsayısı (logK _{oc})	4,89-5,10	5,92-6,22	6,80
Henry Sabiti (25 °C) (atm-m ³ /mol)	$1,2 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-8}$	$1,62 \times 10^{-6}$
En genel kullanım alanları*	Kullanım oranı: %11** Poliüretan köpük (sandalyeler, koltuklar, kanepeler ve araç koltuklarında kullanılan dolgu malzemeleri ve süngerler)	Kullanım Oranı: %6** Plastikler (küçük elektrikli aletler, elektronik devreler), tel ve kablo kaplamaları	Kullanım Oranı: %83** Sert plastikler (TV ve bilgisayar kasaları), tekstil arka yüzey kaplamaları (perdeler, halılar)

*McDonald, 2005; ** BSEF, 2009

Çevresel ortamlara salıverildikten sonra hava kütleleri veya okyanus akıntıları ile Arktik ve Antarktik gibi uzak bölgelere taşınabilirler (Corsolini ve diğ., 2006; Ikonomou ve diğ., 2002).

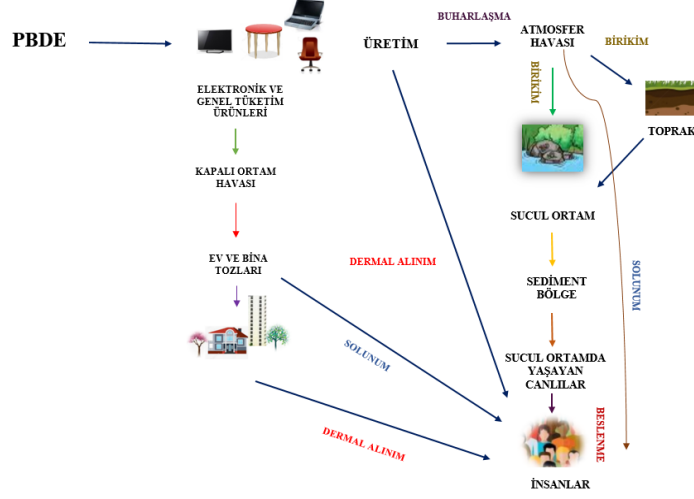
PBDElerin çevresel ortamlarda bulunmaları ve dağılımları fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır. Daha fazla sayıda Br içeren ve molekül ağırlığı fazla olan kongenelerler, örneğin PBDE-209, toprak, sediman ve AAT çamurlarında kalmayı tercih ederken, daha az sayıda Br içeren yani molekül ağırlığı düşük olan kongeneler (örneğin PBDE-47) yaşayan canlıların bünyesinde birikime uğrar, yeniden-buharlaşma ve biyolojik birikim yoluyla besin zincirinde birikebilir. Farklı çevresel ortamlarda bulunan kongener profilleri değişiklik göstermektedir. Biyolojik ortamlarda PBDE-47, -99, -100, -153 ve -154 toplam PBDElerin yaklaşık %75'ini oluştururken, iç ortam havası, sedimanlar gibi ortamlarda PBDE-209 baskın kongener olarak karşımıza çıkmaktadır (Kalantzi ve Siskos, 2011).

2.4 PBDElerin İnsan ve Çevre Sağlığı Üzerine Etkileri

PBDEler yoğun endüstriyel bir kullanımın sonucu olarak, hava, toprak, sediman ve atık çamur gibi çeşitli çevresel ortamlarda tespit edilmişlerdir ve bunun yanı sıra kuşlar, insan kanı serumunda ve anne sütü de dahil olmak üzere biyolojik ortamlarda da bulunabilmektedir. PBDEler çevresel ortamlarda kalıcı özellikte olup uzun mesafeli taşınma ve biyolojik birikime uğrama eğiliminde olan kirleticilerdir (Hites ve diğ., 2004; Leung ve diğ., 2007; Luo ve diğ., 2009; Miller ve diğ., 2009; Rotander ve diğ., 2012; Shi ve diğ., 2013; Song ve diğ., 2005).

İnsanların PBDElere muhtemel maruziyet yolları yutma, soluma veya deri yoluyla maruziyet şeklinde özetlenebilir (NTP, 2014) (Şekil.2.2). İnsan dokusu, kanı ve sütünde PBDElerin mevcudiyeti bildirilmektedir (Leonetti ve diğ., 2016). EPA'ya göre deka-BDE kanserojen etki göstermektedir (EPA IRIS, 2008). Fareler üzerinde yapılan çalışmalar nörotoksisite, gelişimsel nörotoksisite, tiroid üzerine toksik etkiler, bağışıklık üzerine toksik etkiler, karaciğer üzerine toksik etkiler, pankreas üzerine etkiler (diyabet) ve kanser (penta- ve dekabromodifenil eter) gibi olumsuz sağlık etkilerini bildirmektedir (ATSDR, 2015; Birnbaum ve Staskal, 2004). Hayvanlar ve insanlar üzerinde yapılan çalışmalar PBDElerin endokrin sistemini bozucu etki gösterdiği ve insan yağlı dokusunda birikme eğiliminde olduğunu

göstermiştir (ATSDR 2015; Birnbaum ve Staskal 2004; He ve diğ., 2006; NTP 2014). İlâveten, okta-BDE kimyasalı fetal büyümeyi bozucu etkiye sahip bir toksin olduğu bildirilmiştir (Darnerud ve diğ., 2001; He ve diğ., 2006).



Şekil 2.2 : İnsanların PBDElere muhtemel maruziyet yolları (Krol ve diğ., 2012 kaynağından alınarak revize edilmiştir)

2.5 PBDEler ile İlgili Yasal Mevzuat ve Kısıtlamalar

PBDE bileşikleri özellikle Amerika ve Kanada'da PBB kimyasallarının üretiminin durdurulmasından sonra 1970'lerin son dönemlerinden bu yana yoğun olarak kullanılmıştır. Bu kullanım özellikle ticari PBDE karışımları üzerine yoğunlaşmıştır.

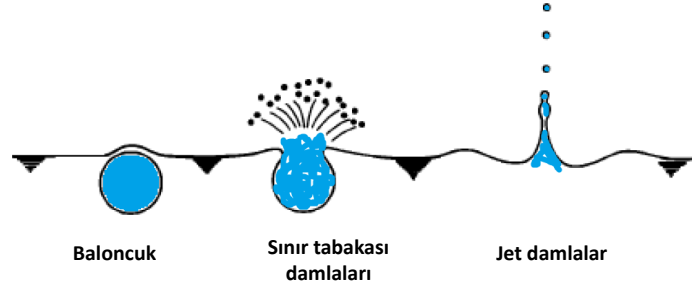
PBDElerin biyobirikim, toksisite ve uzak mesafeli taşınım potansiyellerinin keşfedilmesinden sonra bu kimyasallara karşı endişeler oldukça artmış, bilimsel çalışmaların sonuçlarının da söz konusu endişeleri desteklemesi neticesinde tüketici ürünleri bünyesine PBDElerin eklenmesinin yasaklanması durumu ortaya çıkmıştır. Bu bağlamda ülkeler bazında farklı tarihlerde kısıtlama ve yasaklamalar ortaya konurken, küresel ölçekte ticari PBDE karışımlarının üretilmesi ve kullanılması uluslararası Stockholm Sözleşmesi kapsamına alınmıştır. C-pentaBDE (SC, 2009a) ve c-oktaBDE (SC; 2009b) 2008 yılında, c-dekaBDE (SC, 2017) ise 2016 yılında, ülkemizin de taraf olduğu uluslararası Stockholm Sözleşmesine eklenerek kullanılması dünya genelinde yasaklanmıştır. Ancak, küresel ölçekli yasaklamaya rağmen, kalıcı organik kirletici (KOK) özelliği taşıyan PBDElerin çevresel ortamlarda uzun yıllar varlığını sürdürmesi ve insan ve çevre sağlığı açısından bir tehdit oluşturacağı öngörülmektedir (Toms ve diğ., 2009). 2008 yılında AB'de yürürlükte olan RoHS (2002/95/EC) (Zehirli Maddelerin Kullanımının

Kısıtlandırılması) yönetmeliği kapsamına c-dekaBDE de alınarak kısıtlama getirilmiş Atık Elektrikli ve Elektronik Cihazlar Direktifi (WEEE 2002/96/EC) ile benzer bir kısıtlama devreye sokularak RoHS yönetmeliği desteklenmiştir (ASTDR, 2015). Avrupa Birliği Atık Elektrikli ve Elektronik Cihazlar Direktifi Türkiye Cumhuriyeti Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından da yürürlüğe sokulmuş ve alınan kararlar 30 Mayıs 2008 tarihinde yayınlanan Resmi Gazetede EEE “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik” ile sunulmuştur (Binici, 2014; RoHS, 2003; Atık elektrikli ve elektronik cihazlar [WEEE], 2003; Elektrikli ve elektronik eşyalarda bazı zararlı maddelerin kullanımının sınırlandırılmasına dair yönetmelik [EEE], 2008).

2.6 PBDElerin Atıksu Arıtma Tesisindeki Mevcudiyeti, Dünya ve Türkiyede Yapılan Çalışmalar

Pek çok endüstriyel kirletici için AATler teknofer (insan teknolojisi) ve çevre arasındaki filtrelerdir. AATlerden endüstriyel kirleticilerin salınım mekanizmaları atıksudan buharlaşma, aerosol oluşumu, AAT’de oluşan çamur tarafından adsorplanma, arıtım prosesleri esnasında bozunma veya eksik giderim nedeni ile AAT çıkış suyu yoluyla deşarj şeklinde sızalanabilir. Atıksu, yağ gibi polar olmayan maddelerin yüksek konsantrasyonlarını içerir ki bu maddeler hava-su arayüzeyinde yüzey filmleri oluşturur. Yağlı maddelerde/dokularda bulunmayı tercih eden alifatik kirleticiler (örneğin PBDEler), bu mikro-tabakalarda yüksek oranlarda birikebilir (Hardy diğ., 1990; Sauer ve diğ., 1989).

AATlerde havalandırma tanklarında baloncukların patlaması esnasında aerosoller oluşmaktadır (Radke ve Herrmann 2003; Beck ve Radke, 2006). Suyun hareketi esnasında hava-su ara yüzeyinde veya hemen altında hava kabarcıkları oluşur. Daha sonra, hapsedilmiş baloncuklar patlar ve atmosfere aerosol damlacıkları salınır (McMurdo ve diğ., 2008; Oppo ve diğ., 1999) (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Hava-su arayüzünde hava baloncuklarının patlaması neticesinde aerol oluşumunun (ara yüzey- ve jet damlalar) şematik gösterimi (Resch ve diğ., 1986)

Bu şekilde salıverilen aerosoller poliaromatik hidrokarbonlar (PAHlar), PBDEler gibi atıksu ortamında bulunduğu bildirilen endüstriyel kirleticileri içerebilir (Lepri ve diğ., 2000; Radke ve Herrmann 2003). Bu tür kirleticiler, bu yolla atmosfere de salıverilirler. İlaveten, buharlaşma yoluyla da kirleticiler atmosfere karışabilmektedir. Bu bağlamda pek çok ölçüm ve modelleme çalışması, uçucu ve yarı uçucu organik kirleticilerin atıksu arıtımı esnasında atmosfere karıştığını bildirmektedir (Chern ve Yu 1999; Namkung ve Rittmann 1987; Roberts ve Daendliker 1983; Sree ve diğ. 2000; Zhu ve diğ. 1998). Fiziko-kimyasal özellikleri nedeni ile PBDElerin atıksudan temal giderim yolunun atıksu çamuruna tutunması olduğu bildirilmektedir (Arnold ve diğ. 2008; Knoth ve diğ. 2007; North 2004; Ricklund ve diğ. 2008). Bununla birlikte, özellikle düşük Br içeriğine sahip kongenerlerin atıksu arıtım prosesleri esnasında atmosfere karışıp karışmadığı detaylı olarak bilinmemektedir.

Dünyada atıksu arıtma tesislerindeki PBDElerin mevcudiyeti ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, ATT'lerin hava ortamı PBDE kirliliğine yaptığı çalışmalar sınırlı sayıda mevcut bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesislerinde PBDElerin mevcudiyetine dair çalışmalar daha çok atıksu ve atık çamur matrisi üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu nedenle PBDElerin ATTlerden kaynaklı hava emisyonlarına yönelik çalışmaların artırılması önem arz etmektedir.

Deng ve diğ. (2015) tarafından hem evsel hem de endüstriyel atık suları taşıyan iki atıksu arıtma giderim verimliliklerine bağlı olarak atık çamur bünyesindeki PBDEler incelenmiştir. Tüm atık su arıtma tesislerinde toplam Σ_8 PBDE derişimi konsantrasyonu 1- ila 254 ng/L arasında belirlenmiştir. Susuzlaştırılmış çamurda ise bu değer 9–307 ng/g-ka olarak tespit edilmiştir.

Dünyada konvansiyel atıksu arıtma tesislerinin PBDEler ile ilgili atmosferik katkısının incelendiği çalışmalar sınırlı sayıda olup Weinberg ve diğ. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada iki atıksu arıtma tesisinden örnekler alınmıştır ve PBDElerin atmosferik konsantrasyonunun 1-27 pg/m³ aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Martinelli ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada ise Avrupa tekstil bölgelerindeki iki İtalyan atıksu arıtma tesisi ve çevresindeki atmosferik PBDE konsantrasyonu incelenmiştir. Atmosferik (gaz + partikül fazı) toplam PBDE konsantrasyonları 34 - 190 pg/m³ arasında olduğu gözlemlenmiş ve atmosferik PBDE mevcudiyeti için atıksu arıtma tesislerinin kaynak oluşturabileceği öngörülmüştür.

Ülkemizde PBDEler konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde atıksuların tesis iç ortam havasıyla ilgili yapılan bir çalışma bulunmayıp incelenen matrisler arasında atmosfer, iç ortam tozu, klima tozu , toprak, atık çamur, aerosol, anne sütü, balık, deniz suyu ve tereyağ ile ilgili yapılan çalışmalar mevcuttur.

Demirtepe ve İmamoğlu (2019) tarafından yapılan bir çalışmada PBDElerin Türkiye'deki kullanımına yönelik ilk kez kentsel ve endüstriyel olmak üzere dört atıksu arıtma tesisindeki atık çamurdan örnekler alınmıştır. Alınan örneklerde toplanan 26 adet PBDE kongenerinin derişimleri 300 ve 655 ng/g-ka ve 67 – 2,5x10⁷ ng/g-ka olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada dünyanın diğer bölgelerinde bildirilen konsantrasyonlarla karşılaştırıldığında en yüksek PBDE konsantrasyonuna rastlanılmıştır. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinin PBDElerin atmosferik PBDE seviyelerinde katkı sağlayabilecek kaynaklardan biri olduğu ifade edilmiştir.

Çelik (2015) tarafından yapılan bir çalışmada Stockholm kapsamında yasaklanan PBDE bileşiklerin kentsel ve kırsal olmak üzere atmosferik koşullardaki seviyelerinin belirlenmesi için çalışma yapılmıştır ve kentsel alanda gaz ve partikül fazdaki Σ₁₄ PBDE bileşiğinin konsantrasyon değerleri tayin sınırı ile 59,8 pg/m³ aralığında iken bu değerler kırsal alan için 2,55-70,4 pg/m³ aralığında bulunmuştur. Yapılan çalışma sonuçlarına göre İstanbul'da PBDE seviyeleri dünyanın farklı metropollerinde yapılan çalışmalarda belirlenen kirletici seviyelerine göre daha düşük olduğu saptanmıştır.

Çetin ve diğ. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada sanayileşmiş bir bölge olan Dilova bölgesinin ortam havasının mekânsal ve zamansal değişimleri incelenerek hava/toprak değişim konsantrasyonları araştırılmış ve 23 farklı bölgeden elde edilen toplam 8 PBDE konjeneratörü (Σ_8 PBDE) konsantrasyonlarının 5.73 ve 520 pg/m^3 (94.7 ± 78.9 ; ortalama \pm SD) arasında olduğu ve BDE-209 türünün baskın olduğu saptanmıştır. Sonuçlar diğer araştırmalarla karşılaştırıldığında Dilovası hava kirliliğinin PBDEler açısından önemini gösteren yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu tespitine varılmıştır.

Uğranlı ve diğ. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada ise türkiye çapında 16 şehirden hava örnekleri toplanarak PBDE konsantrasyonları 6.86- 641 pg/m^3 aralığında bulunmuştur.

Arslanbaş ve Kocaaslan Narcı (2017) yapılan bir çalışmada ise Kocaeli şehrinin farklı bölgelerinden belirlenen ofislerden klima tozu örnekleri alınmış toplanan örneklerde toplam Σ PBDE konsantrasyonları 71,03 ng g^{-1} ile 9214,42 ng/g arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Kurt-Karakuş ve diğ. (2015) tarafından İstanbul'da yapılan bir çalışmada iç ortam tozunda PBDE konsantrasyonu 330 - 32000 ng/g olarak bulunmuştur ve yine Kurt-Karakuş (2017) ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada İstanbul İli'nde kentsel, yarıkırsal ve kırsal bölgelerde yer alan ofis ve evlerden iç ortam hava ve toz örnekleri toplanmıştır. Toplanan örneklerden Σ_{12} PBDE iç mekan seviyeleri sırasıyla 36 - 730 pg/m^3 ve 160 - 10100 pg/m^3 arasında değişirken, Σ_{12} PBDE dış ortam hava değerleri 110 - 620 pg/m^3 olarak bulunurken Σ_{12} PBDE iç mekan tozları ise 400 -12500 ng/g ve 330 - 32200 ng/g arasında değişim göstermiştir. Yapılan çalışmada evlerde ve ofislerde tespit edilen bu kimyasalların temel olarak iç mekanlardan kaynaklandığı saptanırken, bu kirleticilerin medyan konsantrasyonları incelendiğinde çocukların yetişkinlere göre 160 kat daha fazla bu kirleticilere maruz kalabileceği ihtimali öngörülmüştür.

PBDEler ile ilgili diğer çalışmalar incelendiğinde ülkemizde bu konu ile ilgili verilerin on yıl öncesinden başlamış olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 2.2'de Türkiye'de PBDEler ile ilgili yapılmış çalışmalar gösterilmektedir.

PBDEler için genel kapsamda tüm bu yapılan çalışmalar dikkate alındığında Türkiye'nin sanayileşmiş ve endüstriyel aktivitenin yoğun olduğu veya kırsal, yarı

kırsal alan olmak üzere farklı çevresel ortamlarda incelemeler yapıldığı özellikle hava kirliliği üzerine yapılan çalışmaların gün geçtikçe artış göstermesi ve atıksuların atmosfere PBDE gibi kimyasalların yayılması sonucu neden olduğu kirliliğin katkısı gibi yeni çalışma alanların araştırılması önem teşkil etmektedir.

Çizelge 2.2 : Türkiyede PBDEler ile ilgili abiyotik çevresel ortamlarda yapılan çalışmalar (Çelik, 2015; Demirtepe, 2017).

Örnekleme Bölgesi Karakteristiği	Örnekleme Yapılan Şehir	Örnekleme Matrisi	Örnekleme Yılı	ΣPBDE (ort.)	Referans
Yarı Kentsel/ Kentsel bölge 1/Kentsel bölge 2/Endüstriyel alan	İzmir	Hava	2004	- 24 ^a pg/m ³ (yaz)	Çetin ve Odabaşı (2008)
			2005	21 ^a pg/m ³ (kış)	
				32 ^b pg/ m ³ (yaz)	
				40 ^b pg/m ³ (kış)	
				82 ^c pg/m ³ (yaz)	
				43 ^c pg/m ³ (kış)	
				117 ^d pg/ m ³ (yaz) 53 ^d pg/m ³ (kış) (Σ7)	
Yarı Kentsel/ Kentsel bölge 1/Kentsel bölge 2/Endüstriyel alan	İzmir	Hava	2005	76 pg/m ³ (gaz)	Çetin ve Odabaşı (2007a)
				83 pg/m ³ (partikül)	
				68 pg/m ³ (partikül)	
Yarı kentsel/ Kentsel/Endüst riyel alan	İzmir	Pencere Toz Filmi	2011	43.5 ^a ng/m ² 45.5 ^e ng/m ² 206 ^d ng/m ² (Σ7)	Çetin ve Odabaşı (2011)
Kentsel/ Endüstriyel alan	İzmir	Toprak	2004	- 5.04.10 ² -	Çetin ve Odabaşı (2007b)
			2005	2.84.10 ⁶ ng/kg	
Endüstriyel ve Arka plan	İzmir	Toprak	2011	15.2±23.6 - 0.34±0.21 µg/kg	Odabaşı ve diğ. (2015)

a: Yarı kentsel, b:Kentsel bölge 1, c: Kentsel bölge 2, d: Endüstriyel alan e: Kentsel

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Örnekleme Bölgesi ve Karakteristiği

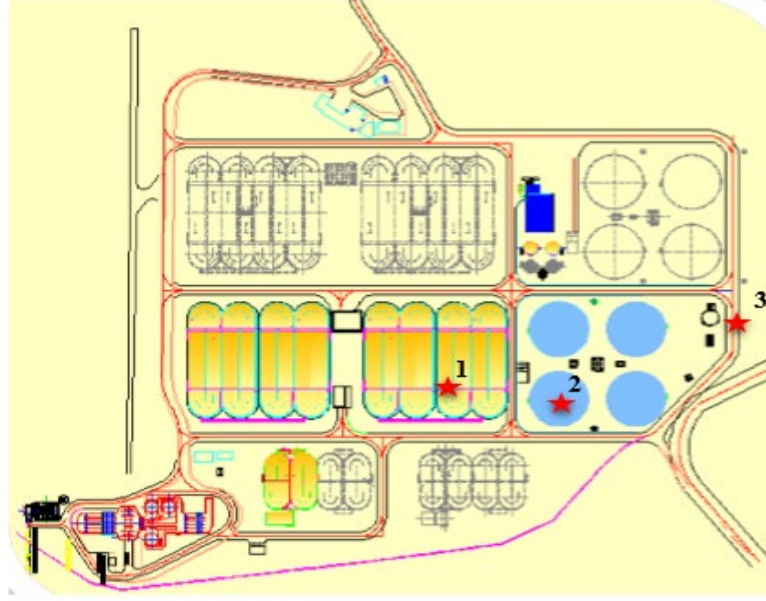
Tez çalışması; Bursa Büyükşehir Belediyesi'ne bağlı BUSKİ Batı Atıksu Arıtma Tesisinde gerçekleştirilmiştir.

Tesis konum itibari ile kentin batı havzasındaki evsel atıksuların arıtılması amacıyla Özlüce mevkiinde, 100.000 m²'lik bir alanda kurulmuştur (Şekil 3.1). Yaklaşık olarak 650.000 eşdeğer nüfusa hizmet edecek şekilde tasarlanmıştır. Tesisin ortalama proje debisi 2017 yılı için 87.500 m³/gün 2030 yılı için ise 175.000 m³/gün olarak iki aşamalı şekilde projelendirilmiştir (BUSKİ, 2014).

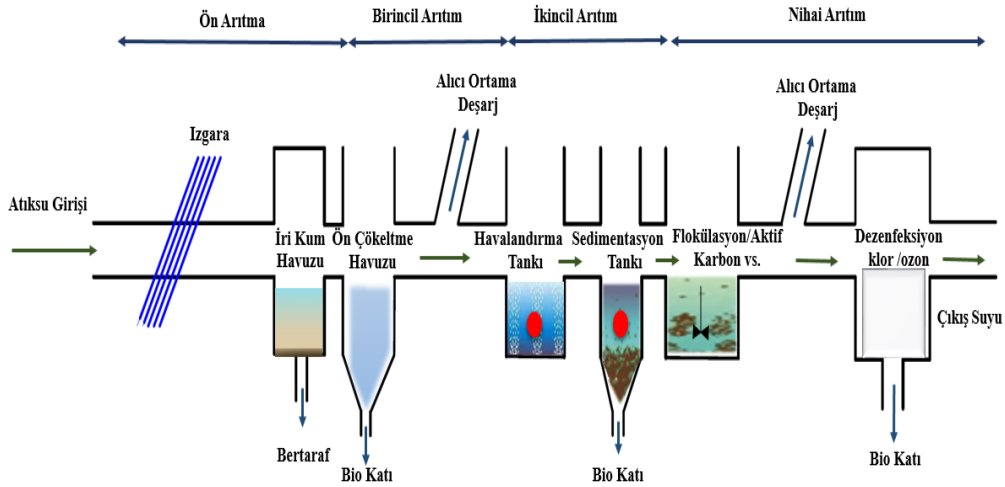
Tez çalışması kapsamında toplanan hava örnekleri, pasif hava örnekleme prensibine göre toplanmış olup, atık su arıtma tesisinde bulunan havalandırma ünitesi (HÜ), çöktürme havuzu (ÇH), HÜ ve ÇH noktalarına göre rüzgar yönünün tersi bir noktada seçilen geri plan alan (GPA) olmak üzere üç noktadan aylık olarak alınmıştır. Proje kapsamında örnekleme sürecinin sağlıklı yürütülebilmesi için konu ile ilgili kurum yetkilisi ile görüşülerek örnekleme için gerekli izinler alınmıştır.



Şekil 3.1 : Batı atıksu arıtma tesisi



Şekil 3.3 : Arıtma tesisinin genel yerleşim planı ve örnekleme noktaları (1: Havalandırma ünitesi; 2: Çöktürme havuzu; 3: Geri plan alanı göstermektedir) (BUSKİ, 2015)



Şekil 3.2 : Tipik bir ATT akış diyagramı (kırmızı noktalar aerosollere bağlı PBDE'lerin izlenebileceği noktaları göstermektedir), (Bitton, 2005 kaynağından alınarak revize edilmiştir)

PÜK disk örnekleme materyalini içeren kubbe şeklindeki örnekleyciler (Shoeib ve Harner, 2002) arıtma tesisinin genel yerleşim planında gösterilen kırmızı yıldız noktalara yerleştirilmiştir (Şekil 3.2).

Atıksu arıtma tesislerinden kimyasal maddeler atmosfere iki şekilde salınabilmektedirler; Birincisi atıksudan buharlaşma işlemi sırasında olmaktadır. Bu

işlem büyük ihtimalle düşük molekül ağırlığına sahip borumlu PBDE'ler için geçerli olmaktadır. İkinci işlem ise atıksu arıtma tesislerinin havalandırma tanklarında, hava ve su arayüzündeki bir çok kabarcığın patlaması sırasında aerosol oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. Mikro tabaka içeriğinde hava ve su tabakası içinde kimyasal maddelerin birikmesi nedeniyle atmosfere aerosol olarak salınabilmektedirler (Hardy ve diğ., 1990 Weinberg 2011).

3.2 Pasif Örneklem (PHÖ) Tekniği

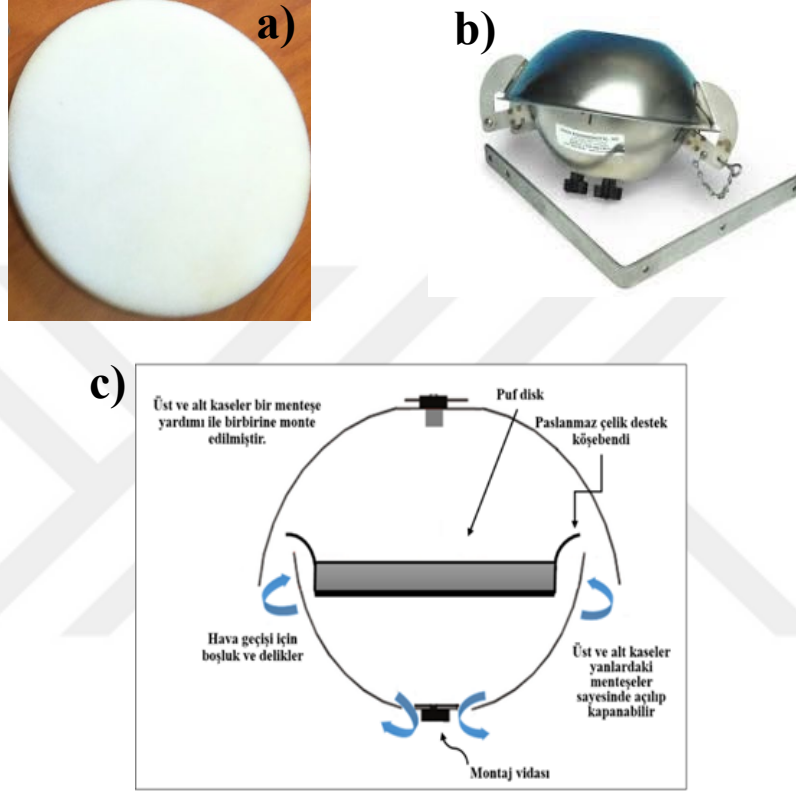
KOKların izlenebilmesi için uzun süre yüksek hacimli hava örnekleyicilerin kullanımı tercih edilmiştir. Fakat bu sistemler genel çalışmaları itibariyle büyük hacimlerde hava çekmek için bir pompanın (ve dolayısıyla elektriğin) kullanımını gerektirmektedirler. Yüksek hacimli örnekleyiciler aynı zamanda maliyetli olması eş zamanlı büyük ölçekli örneklerin toplandığı çalışmalarında uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. (Gorechi ve Namiesnik 2002, Tuduri ve diğ, 2005). Yüksek hacimli örnekleyicilerin söz konusu dezavantajları dikkate alındığında günümüzde pasif hava örneklem sistemlerinin kullanımını daha cazip hale getirmektedir.

Pasif örneklem tekniği, aktif örneklem tekniği ile kıyasladığı zaman çok daha ucuz (elektrik kullanımına gerek duymadığından), kolay uygulanabilen, uygulanan ortamda dikkat çekmeyerek ve birden fazla örneklem noktasına eş zamanlı uygulanması mümkün olan bir örneklem tekniğidir. (Gouin vd.,2005; Harner vd., 2006a; Harner vd., 2006b; Shoeib ve Harner, 2002). Pasif hava örnekleyicilerin (PHÖ) çalışma prensibi atmosferdeki kirleticilerin difüzyon/sorpsiyon mekanizmaları vasıtasıyla örneklem ortamına hapsedilmesi yöntemine dayanmaktadır (Chaemfa ve diğ, 2009). PHÖ'lerde kullanılan PÜK diskler, yüksek hacimli aktif hava örnekleyicilerde (YHHÖ) kullanılan PÜK disk örneklem materyali ile benzer özelliğe sahiptir (Tisch Env., 2011). PÜK disklerin üretici firma tarafından bildirilen özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir (Gevao vd., 2007).

Çizelge 3.1 : PÜK disklerin özellikleri.

Çap (cm)	Kalınlık (cm)	Yüzey alanı (Kalınlık- cm²)	Yüzey Alanı (m²)	Ağırlık (g)	Hacim (cm³)	Yoğunluk (g/cm³)
14	1,35	365	365	4,40	207	0,0213

PHÖ sisteminde PÜK disk, kubbe şeklinde dizayn edilmiş ve en basit hali ile birbirinin içerisine geçirilmiş iki adet metal kâseden oluşan koruyucu bir odacık içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 3.4). Bunun neticesinde büyük partiküllerin, direkt güneş ışığının, yağmur damlalarının veya böceklerin PÜK diske ulaşması engellenmiş olmaktadır.



Şekil 3.4 : PÜK disk (a), kubbe şeklinde pasif örnekleme aparatı (b), PÜK diskin pasif örnekleme aparatına yerleştirilmesi ve hava hareketleri (c)

Literatürde yapılan çalışmalarda pasif hava örnekleycileri ile günlük yaklaşık olarak 3.5 m^3 hava numunesi örneklenebildiği bildirilmiştir (Shoeib ve Harner, 2002; Wilford vd., 2004). $3,5 \text{ m}^3$ hava miktarıyla 1 aylık bir süreçte 105 m^3 hava numunesi toplanması hesabından hareketle hava miktarının pek çok bileşiğin analizi veya belirlenmesi için yeterli örnekleme süresi olarak baz alınmıştır. Öte yandan, örnekleme noktalarında spesifik örnekleme oranlarının belirlenmesi için temsilci (depürasyon) kimyasalları kullanılmaktadır.

3.3 Kullanılan Kimyasallar

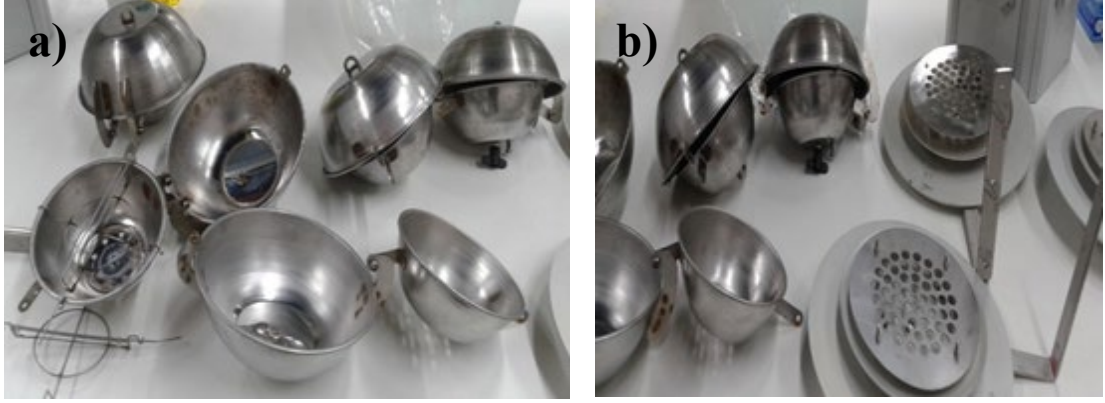
Analizlerde kullanılan tüm organik çözücüler GC veya HPLC analizlerine uygun saflıkta olacak şekilde seçilmiştir. Çözücüler ve anhidroz sodyum sülfat Sigma

Aldrich (St. Louis, Missouri, ABD) firmasının Türkiye temsilciliğinden temin edilmiştir. Çözücülerin katalog numaraları şu şekildedir; Diklorometan (DCM): 34856-2,5L; Hekzan: 34859-2,5L; Aseton: 34850-2,5L; izooktan: 32291-2,5L; anhidroz sodyum sülfat: 13464; alumina: Merck (90 aktif nötral, 0,063-0,2 mm partikül boyutlu) (Merck EMD Millipore, USA). Kullanılan analitik standartların marka ve katalog numaraları şu şekildedir: Hedef PBDE kongener standartları (BDE-17, -28, -71, -47, -66, -100, -99, -85, -154, -153, -138, -183, -209) Accustandard (50 ng/µL, izooktan çözücüsü içerisinde) (New Haven, CT, USA); BDE-77: Accustandard (50 ng/µL, izooktan çözücüsü içerisinde) (NewHaven, CT, USA), BDE-181: Wellington Laboratories (50 ng/µL, nonane çözücüsü içerisinde) (Guelph, Ontario); Hacim düzeltme standardı olarak $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB-105}$: Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada) (50 ng/µL, nonane çözücüsü içerisinde). Hava hacimi hesaplamak için temsilci bileşikler; PCB-30: Accustandard (100 ng/µL, izooktan çözücüsü içerisinde), PCB-107: Accustandard (100 ng/µL, izooktan çözücüsü içerisinde); PCB-198: Accustandard (100 ng/µL, izooktan çözücüsü içerisinde); $^{13}\text{C}_{12}\text{-PCB-9}$: Cambridge Isotope Laboratories (CIL) (Andover, MA, USA) (40 ng/µL nonane çözücüsü içerisinde); $^{13}\text{C}_{12}\text{-PCB-15}$: Cambridge Isotope Laboratories (CIL) (Andover, MA, USA) (40 ng/µL nonane çözücüsü içerisinde); $^{13}\text{C}_{12}\text{-PCB-32}$: Cambridge Isotope Laboratories (CIL) (Andover, MA, USA) (40 ng/µL nonane çözücüsü içerisinde); d6-γ-HCH (Hexadeuterated lindane): Dr Ehrenstorfer (Augsburg, Germany) (100 ng/µL, siklohekzan çözücüsü içerisinde).

3.4 Tez Çalışması Kapsamında PHÖ Ekipmanlarının ve Püklerin Hazırlanması

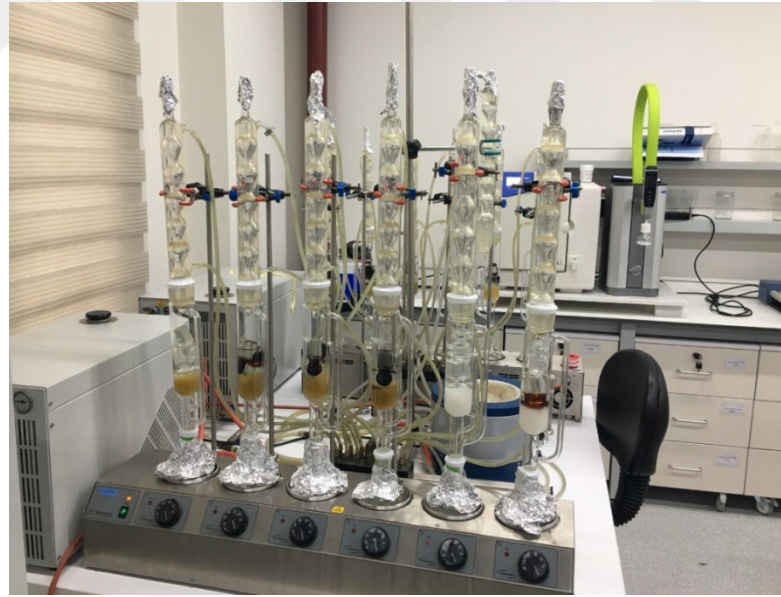
Tez çalışması kapsamında PHÖ ve PÜK disklerin hazırlanması Küresel Atmosferik Pasif Örneklem Ağ (Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Network) örnekleyici hazırlama protokolüne (Protocol for Preparing PUF Disks for Passive Air Sampling) (Dr. Tom Harner, Climate Change Canada, kişisel iletişim) göre yapılmıştır.

Şekil 3.5'te gösterilen PHÖ'lerin metal kısımları ilk olarak çeşme suyu daha sonra saf su ile yıkanmıştır. En son işlem olarak da aseton ile temizlenip kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerden sonra örnekleyicinin metal kısımları alüminyum folyo ile sarılarak örneklem noktalarına kilitli poşetler içerisinde taşınmıştır.



Şekil 3.5 : Su ve organik çözücülerle temizlenmiş PHÖ aparatları

Pasif hava örnekleyicilerin içerisine yerleştirilecek olan PÜK disklerin temizlenmesi için öncelikli olarak ılık musluk suyu içerisinde 4 saat ve sonrasında saf su içerisinde 2 saat süreyle bekletilmiştir. PÜK diskler soksalet ekstraksiyon sisteminde sırasıyla 12 saatlik periyotlarla aseton, hekzan:aseton (1:1) karışımıyla son olarak hekzan ile temizlenmiştir.

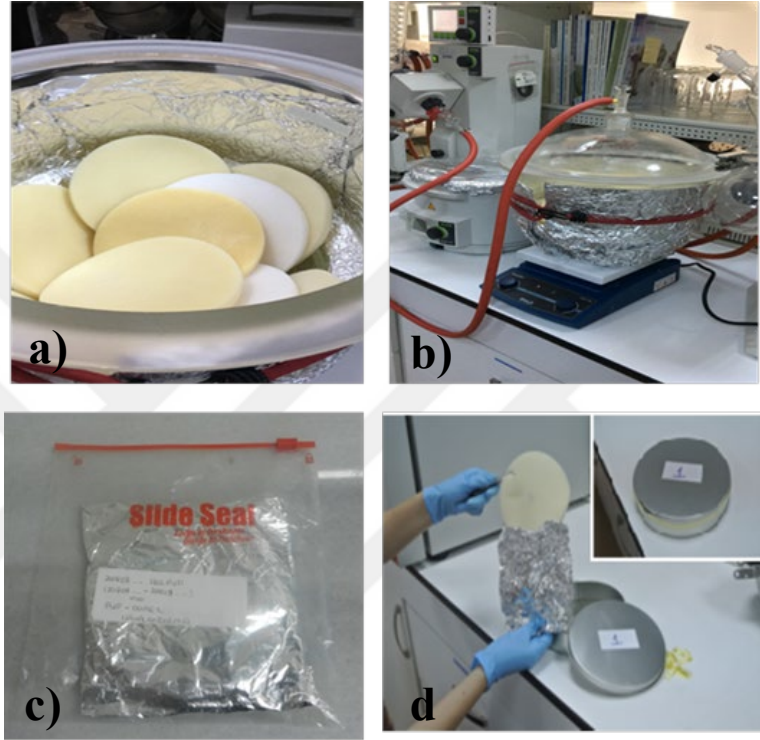


Şekil 3.6 : PÜK disklerin soksalet ekstraksiyon sisteminde temizlenmesi

PUFlar; soksalet ekstraksiyonundan temizlenmesi işleminden sonra, desikatörde en az 4 saat boyunca 70 °C’de kurutulmuştur. Şartlandırma işleminden sonra diskler, alüminyum folyo ile sarılmış halde metal kutulara yerleştirilerek örnekleme zamanına kadar buzdolabında saklanmıştır.

3.4.1 Temsilci Kimyasalların Eklenmesi ve PÜK Disklerle Örneklenen Hava Miktarının Belirlenmesi

Temsilci kimyasallar (depürasyon), çevresel ortamlarda doğada eser miktarda rastlanan veya hiç bulunmayan sentetik kimyasallar olabileceği izotopik (^{13}C) veya döteryumlu hidrojen iyonu kimyasallar arasından seçilebilmektedirler (Moeckel ve diğ., 2009).



Şekil 3.7 : PÜK disklerin desikatör içerisinde kurutulması ve saklanması (a: desikatör içerisinde yerleştirilmiş temiz PÜK diskler; b: vakum altında desikatörde kurutulan PÜK diskler; c: alüminyum folyo ve kilitli poşet içerisine yerleştirilen temiz PÜK diskler; d: temiz Pük diskler)

Çizelge 3.2’de listelenen temsilci kimyasallar, hedef kimyasalların oktanol-hava ayrılma katsayıları (KOA) aralığına göre seçilmiştir.

Çizelge 3.2 : Depürasyon bileşikleri ve konsantrasyonları.

Kimyasallar	PÜK üzerine eklenen toplam miktar (ng)
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 9	120
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 15	120
$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 32	120
PCB 30	120
PCB 107	120
PCB 198	120
d_6 - γ -HCH	200

Tez çalışması kapsamında temsilci kimyasal olarak $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 9, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 15, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 32, PCB 30, PCB 107, PCB 198 ve d_6 - γ -HCH kullanılmıştır. $^{13}\text{C}_{12}$ etiketli PCB kimyasalları ve etiketsiz PCB kimyasallarının her biri PÜK disk üzerine 120 ng, döteryum etiketli γ -HCH ise 200 ng olacak şekilde ilave edilmiştir.

Temsilci kimyasalların PÜK diskler üzerine ilave edilmesi işlemi arazi çalışmasından 3-4 gün önce gerçekleştirilmiş ve bileşiklerin disk içerisine tamamen işlemesi örnekleme zamanına dek derin dondurucu saklanmıştır. Disklerin örnekleme bölgesine yerleştirilmeye hazır hali Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : PÜK disklere temsilci kimyasalların eklenmesi, etiketlenmesi ve örnekleme işlemi için hazır hale getirilmesi (a: PÜK disklerden çözücünün azot gazı ile uçurulması; b: depurasyon kimyasalları eklenmiş PÜK disklerin paketlenmesi; c: PÜK disklerin örnekleme bölgesine transfere hazır hale getirilmesi)

Pasif örnekleycilerin çalışma prensibi ve PÜK disk kullanarak hava örnekleri toplanması prensipleri literatürde detaylı şekilde açıklanmıştır (Gouin ve diğ. 2005; Pozo ve diğ. 2004; Shoeib ve Harner, 2002). PÜK disk kullanılarak yarı-uçucu kimyasalların örneklenmesi birçok araştırmacı tarafından detaylı bir şekilde çalışılmış ve kinetik temelleri anlatılmıştır (Bartkow ve diğ. 2005; Hazrati ve Harrad, 2007).

Mevcut çalışmada dış ortam örnekleycilerine temsilci kimyasal enjeksiyonu yapılmış, ve detayları Harner ve diğ. (2004) ve Shoeib ve Harner (2002) çalışmalarında anlatıldığı üzere hesaplamalar yapılarak örnekleycilerden geçen hava miktarları tahmin edilmiştir. Örneklenmesi hedeflenen kirleticilerin PÜK disk üzerinde birikmesi, denge paylaşım şartlarında, PÜK-hava paylaşım katsayısına ($K_{\text{PÜK-hava}}$) bağlıdır.

Kirleticinin hava ile kıyaslandığında PÜK diske geçme eğilimini gösterir ki aşağıdaki şekilde hesaplanır

$$K_{PÜK-hava} = \frac{C_{PÜK,denge}}{C_{hava-denge}} \quad (3.1)$$

Hava ve PÜK disk ortamının dengede olması şartı ile;

$C_{PÜK-denge}$ = Kirleticinin PÜK diskteki konsantrasyonu (örneğin mol/hacim)

$C_{hava-denge}$ = Kirleticinin havadaki konsantrasyonu (örneğin mol/hacim)

Bir pasif örnekleme materyalindeki toplam “örnekleme” profili aşağıdaki formülle tanımlanabilir (Wilford ve diğ., 2004).

$$C_{PÜK,denge} = K_{PÜK-hava} \times C_{Hava-denge} \left\{ 1 - \exp - \left[\left(\frac{A_{PÜK}}{V_{PÜK}} \right) \times \left(\frac{k_A}{K'_{PÜK-hava}} \right) \right] \right\} \quad (3.2)$$

$K'_{PÜK-hava}$ PÜK disk örnekleme materyaline özgü birimsiz bir değer olup, dönüşüm aşağıdaki formülle gerçekleştirilir:

$$K'_{PÜK-hava} = K_{PÜK-hava} \times PÜK \text{ materyali yoğunluğu} \quad (3.3)$$

Kimyasalların, örnekleme noktasındaki hava kütesinden PÜK materyaline geçiş hızı ise (m/gün),

$$k_A = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \times D_{film} \times K'_{PÜK-hava}}{\text{zaman}} \quad (3.4)$$

Formülü ile bulunur. Günlük etkili hava örnekleme oranı (R , $m^3/gün$) ise k_A verisi kullanılarak:

$$R = k_A \times \text{Pasif örnekleme materyali yüzey alanı} \quad (3.5)$$

Tüm bu parametrelerin hesaplanmasının ardından, PÜK diskten geçen toplam hava miktarı hesabı:

$$V_{hava} = K'_{PÜK-hava} \times \left\{ 1 - e^{-\left[\frac{(t) \times (k_A)}{(K'_{PÜK-hava}) / (D_{film})} \right]} \right\} \quad (3.6)$$

formülü ile yapılabilir. Burada;

V_{hava} = Pasif örnekleme materyalinden geçen toplam hava (m^3),

$K'_{PÜK-a}$ = $K_{PÜK-a}$ x PÜK disk yoğunluğu (birimsiz)= PÜK diske özgü PÜK disk-hava geçiş katsayısı (octanol-hava ayrılma katsayısı kullanılarak hesaplanan spesifik bir katsayı),

k_A : Hava kütesinin günlük hareket hızı/m/gün), temsilci bileşik kalıntı miktarı, örnekleme malzemesi etkili film kalınlığı (D_{film}), $K'_{PÜK-a}$ değeri ve örnekleme materyalinin yüzey alanı kullanılarak hesaplanmaktadır.

BU tez çalışmasında PÜK disk bünyesinden geçen hava hacimi, temsilci kimyasalların PÜK disk üzerinden kayboluş oranı (Pozo ve diğ., 2004; Gouin ve

diğ., 2005) ve GAPS hava hacimi hesaplama şablonu (Harner, 2016, Parnis ve diğ. 2016) kullanılarak yapılmıştır.

3.5 Örnekleme Programı

Örnekleme Özlücede bulunan Batı atıksu arıtma tesisinde ve tesisin geri planında 9 Mayıs 2018-13 Mart 2019 tarihleri arasında olarak toplanmıştır. Hava örnekleri atıksu arıtma tesisinin yerleşim planına göre uygun görülen çöktürme (Şekil 3.9) ve havalandırma havuzları üzerine (Şekil 3.10) ve örnekleme yapıldığı havuzlara yaklaşık 200 m uzaklıkta bulunan bir geri plan noktaya (Şekil 3.11) yerleştirilmiştir. Saha çalışma koşullarının uygunluğuna bağlı olarak örnekleme süreleri 25 ile 36 gün arasında uygulanmıştır. PÜK'lerin yerleştirme ve toplanma tarihleri, ortalama örnekleme süresi, örnekleme dönemlerindeki ortalama sıcaklık, temsilci kimyasalların örnekleme sonrası konsantrasyonu (C) ve örnekleme başlangıcındaki konsantrasyonu (Co) arasındaki oran, GAPS ağı kapsamında oluşturulan hava hacimi hesaplama modülüne göre hesaplanan günlük ortamala hava örnekleme oranı ($m^3/gün$) (Harner, 2016) Ek Çizelge 4'te verilmiştir.



Şekil 3.9 : Atıksu arıtma tesisi çöktürme tankına pasif hava örnekleme yerleştirilmesi

3.6 Hava Örneklerinin Ekstraksiyonu, Kolon Kromatografi ile Temizlenmesi ve Analize Hazır Hale Getirilmesi

Tez çalışması kapsamında örnekleme noktalarından toplanan ve PÜK disk üzerinde absorbe edilmiş hava örnekleri analiz edilinceye kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Ekstraksiyon işleminden önce derin dondurucudan çıkartılmış ve oda sıcaklığına gelmesi için beklenmiş daha sonra 250 mL 1:1 aseton:hekzan kullanılarak 18 saat süre ile sokslet ekstraksiyonuna (Şekil 3.12) tabi tutulmuştur. Sokslet ekstraksiyonu aşamasında geri kazanım yüzdelerinin hesaplanabilmesi için örnekler üzerine geri kazanım verimi kimyasalı olarak 15 ng BDE77 ve 15 ng BDE181 eklenmiştir.



Şekil 3.10 : Atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesine pasif hava örnekleyicilerin yerleştirilmesi



Şekil 3.11 : Atıksu arıtma tesisi geri planına pasif hava örnekleyicilerin yerleştirilmesi

Çizelge 3.3 : Örnekleme detayları.

Örnek Lab. Kodu	Örnekleme Yeri	Örnekleme Başlangıç (gün/ay/yıl)	Örnekleme Bitiş (gün/ay/yıl)	Temsil Edilen Ay	Toplam Süre (Gün)	Ortalama Sıcaklık (°C)	U (m/sn)
BS7	GPA	09/05/2018	11/06/2018		33		
BS8	H	09/05/2018	11/06/2018	Mayıs	33	19.9	2,46
BS9	Ç	09/05/2018	11/06/2018		33		
BS10	Ç	11/06/2018	06/07/2018		25		
BS11	GPA	11/06/2018	06/07/2018	Haziran	25	23.3	2,76
BS12	H	11/06/2018	06/07/2018		25		
BS1	Ç	06/07/2018	06/08/2018		31		
BS2	H	06/07/2018	06/08/2018	Temmuz	31	24.4	3,13
BS3	GPA	06/07/2018	06/08/2018		31		
BS4	GPA	06/08/2018	07/09/2018		32		
BS5	Ç	06/08/2018	07/09/2018	Ağustos	32	22.2	3,42
BS6	H	06/08/2018	07/09/2018		32		
BS16	H	07/09/2018	05/10/2018		28		
BS17	Ç	07/09/2018	05/10/2018	Eylül	28	17.75	3,14
BS18	GPA	07/09/2018	05/10/2018		28		
BS13	H	05/10/2018	05/11/2018		31		
BS14	Ç	05/10/2018	05/11/2018	Ekim	31	13.15	3,20
BS15	GPA	05/10/2018	05/11/2018		31		
BS19	Ç	05/11/2018	07/12/2018		32		
BS20	GPA	05/11/2018	07/12/2018	Kasım	32	9.1	3,38
BS21	H	05/11/2018	07/12/2018		32		
BS22	GPA	07/12/2018	09/01/2019		33		
BS23	Ç	07/12/2018	09/01/2019	Aralık	33	6.3	3,62
BS24	H	07/12/2018	09/01/2019		33		
BS25	GPA	09/01/2019	05/02/2019		27		
BS26	Ç	09/01/2019	05/02/2019	Ocak	27	5.75	3,74
BS27	H	09/01/2019	05/02/2019		27		
BS28	H	05/02/2019	13/03/2019		36		
BS29	Ç	05/02/2019	13/03/2019	Şubat	36	7.25	3,65
BS30	GPA	05/02/2019	13/03/2019		36		

R: Günlük ortalama hava miktarı; U: Ortalama rüzgar hızı; C/C₀: Temsilci kimyasal nihai ve başlangıç konsantrasyon oranı Havalandırma (H), Çöktürme (Ç), Geri Plan Alan (GPA)

Kolondan çıkan hacim, döner buharlaştırıcıda 2 mL'ye azaltılmış çözücü değişikliği yapılarak numune izooktan içerisine alınıp, yüksek saflıkta düşük akışlı azot gazı altında nihai hacim 1 mL'ye indirilip amber renkli GC şişesi (2 mL hacimli) alınarak enstrümental analize hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.14.). Hacim düzeltme kimyasalı olarak her bir numuneye 12 ng ¹³C₁₂-PCB105 eklenmiştir.

3.7 Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) işletim parametreleri

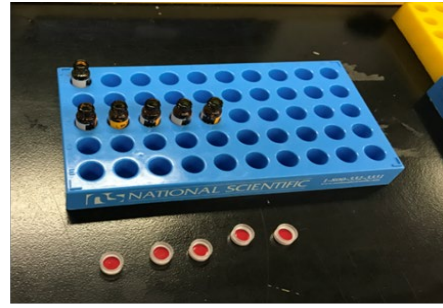
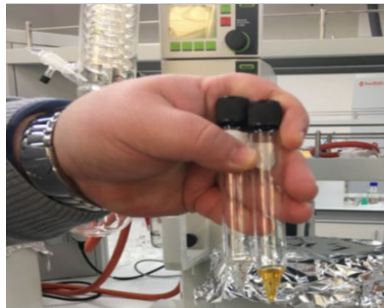
Örneklerin GC-MS cihazında analizi Bursa Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan Agilent 7890B GC-5977A MS kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.12 : Sokslet ile ekstraksiyon işlemi



Şekil 3.13 : Döner buhalaştırma ile hacim azaltma



Şekil 3.14 : Kolon kromatografi işlemine tabi tutulmuş örnekler ve GC şişesi içerisinde toplanması

İşletim modu elektron yakalama negatif iyonlaşma (EC-NI) olarak seçilmiş, reaksiyon gazı olarak metan (1,1 mL/dk), taşıyıcı gaz olarak ise helyum (1,1 mL/dk)

kullanılmıştır. Enjektör bloğu, transfer hattı, quadropole ve iyon kaynağı sıcaklığı sırasıyla 280 °C, 250 °C, 150 °C ve 150 °C olarak ayarlanmıştır. 2 µL örnek splitless olarak enjekte edilerek kongener ayrıştırması DB-5 (J&W, 15 m, 0.25 mm iç çap, 0.1 µm film kalınlığı) kapiler kolonda yapılmıştır.. Fırın sıcaklık programı: 80°C’de 2 dk bekleme, 10 °C/dk ile 285°C ve sonrasında 5 dk bekleme, 25°C/dk ile 315 °C ve sonrasında 5 dakika bekleme (toplam program süresi 33,7 dk). Pik entegrasyon işlemi MSD ChemStation (Versiyon F.01.00.1903) programı kullanılarak yapılmıştır. Hedef PBDE kongenerleri, geri kazanım verimi kimyasalları ve hacim düzeltme standartının kromatografik alıkonma süresi, hedef ve doğrulayıcı iyonlar Çizelge 3.4’te verilmiştir.

3.7.1 Kalibrasyon eğrisi hazırlanması

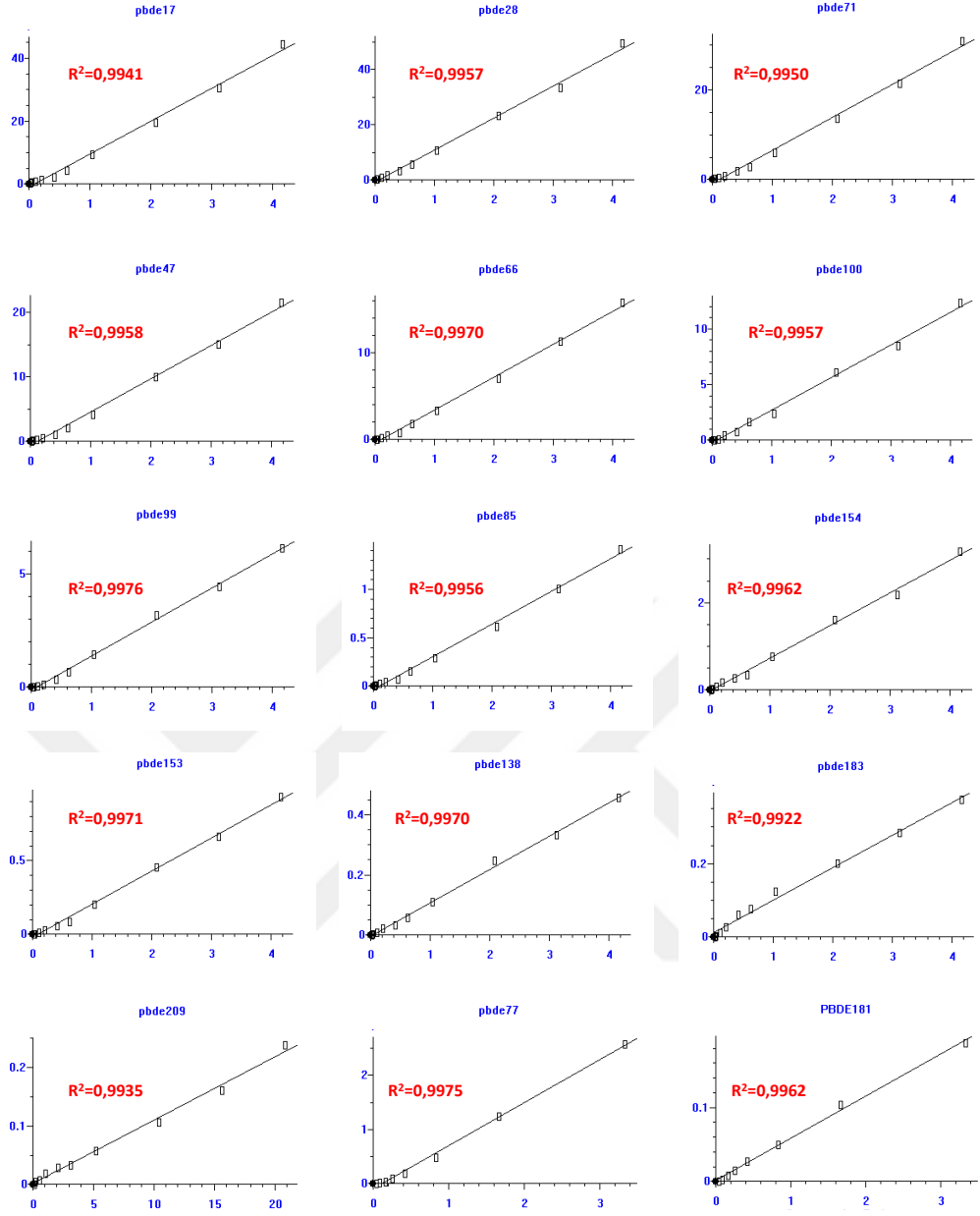
Tüm kalibrasyon standartları izo-oktan (puriss. p.a., % ≥ 99.5 (GC)) içerisinde hazırlanmıştır. PBDE kongenerleri için 10 seviyeli kalibrasyon standart serisi hazırlanmıştır. BDE-17, -28, -71, -47, -66, -100, -99, -85, -154, -153, -138 ve -183 için kalibrasyon aralıkları 0,5; 1,0; 2,5; 5; 10; 15; 25; 50; 75 ve 100 pg/µL konsantrasyonlarda, BDE-209 için ise 2,5; 5; 12,5; 25; 50; 75; 125; 250 ve 375 pg/µL konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. BDE-77 ve BDE-181 geri kazanım verimi kimyasalları için ise kalibrasyon seti konsantrasyon aralığı 1; 2; 4; 6; 10; 20; 40; 80 pg/µL olarak seçilmiştir. Tüm standartlara ve örneklere 12 ng ¹³C₁₂-PCB-105 hacim düzeltme kimyasalı eklenmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafikleri ve lineer regreasyon katsayıları (R²) değerleri Şekil 3.15’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Tez kapsamında izlenen PBDE kongenerleri, CAS numaraları, çalışmada kullanım amacı, hedef/doğrulatoryıcı iyonlar ve kromatografik alıkonma süreleri.

Kongener (Kısaltma)	Kongener (Tam İsim)	CAS Numarası	Analit Türü	T/Q	Alıkonma süresi (dk)
BDE-17	2,2',4'-Tribromodiphenyl ether	147217-75-2	H	79/81	13,517
BDE-28	2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	41318-75-6	H	79/81	13,823
BDE-71	2,3',4',6-Tetrabromodiphenyl ether	189084-62-6	H	79/81	15,599
BDE-47	2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	5436-43-1	H	79/81	15,862
BDE-66	2,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	189084-61-5	H	79/81	16,132
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	189084-64-8	H	79/81	17,325
BDE-99	2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	60348-60-9	H	79/81	17,752
BDE-85	2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenyl ether	182346-21-0	H	79/81	18,476
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	207122-15-4	H	79/81	18,903
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	68631-49-2	H	79/81	19,464
BDE-138	2,2',3,4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	182677-30-1	H	79/81	20,181
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether	207122-16-5	H	79/81	21,055
BDE-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decabromobiphenyl ether	1163-19-5	H	486,5/488,5	29,480
BDE-77	3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	93703-48-1	Rec _{temsil}	79/81	16,565
BDE-181	2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether	189084-67-1	Rec _{temsil}	79/81	21,383
¹³ C ¹² PCB-105	2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl	56558-18-0	Int	324/326	12,389

H: Hedef kirletici, Rec_{temsil}: Geri kazanım verimi kimyasalı, Int: Hacim düzeltme kimyasalı;
T: Hedef iyon, Q: Doğrulatoryıcı iyon

Sinyal Oranı



Konsantrasyon Oranı

Şekil 3.15 : Kalibrasyon grafikleri ve lineer regreasyon katsayıları (R²) değerleri

3.7.2 Arıtma tesisi kaynaklı PBDE emisyonlarının hesaplanması

AAT kaynaklı PBDE emisyonlarının belirlenmesi için Gaus dağılım modeli uygulanmıştır (Wei-Mei ve Xiao-Ming, 1990). Sürekli emisyon yapan noktasal bir kaynak için söz konusu modelin dayandığı formül aşağıdaki şekilde verilmektedir

$$E = C \times U \times \Delta y \times \Delta z \quad (3.7)$$

Formülde verilen parametreler ve hesaplamalarda kullanılan değerleri Çizelge 3.5'te özetlenmektedir

Çizelge 3.5 : Arıtma tesisi kaynaklı PBDE emisyonlarının hesaplanması ve hesaplamada kullanılan değerler.

Sembol	Açıklama	Birim	Ortalama Değer	Referans
E	Emisyon oranı	g/gün	Mevcut çalışmada hesaplanacaktır	
C	kirleticinin atmosferik konsantrasyonu	ng/m ³	Hava Örnekleme çalışması sonucunda hesaplanan konsantrasyonlar (Ek Çizelge 1)	
U			Ortalama rüzgar hızı (Bkz. Çizelge 3.3.)	
			(Literatürde bildirilen konsantrasyonlara dair emisyonların hesaplanmasında hesaplamaların basitleştirilmesi açısından yaz ve kış ortalaması olarak 2,6 m/s olarak kabul edilmiştir)	Shoeib ve diğ. (2016)
Δy	nötral atmosferik sınır tabakası baz alınarak belirlenen örnekleme noktasından uzaklık	metre	200	Cheng ve diğ. (2011)
Δz	örnekleyicinin örnekleme yapılan havuzdaki atıksu yüzeyinden yüksekliği	metre	2	Shoeib ve diğ., (2016)
U	Rüzgar hızı	m/saniye	2,6	Shoeib ve diğ. (2016)
			Çalışma kapsamında örnekleme yapılan aylarda ortalama rüzgar hızı hesaplanmış ve Çizelge 3.3'te verilmiştir	METEOBLUE (2019)

3.8 Kalite Kontrol/Kalite Güvencesi (KK/KG)

Analitik yöntemlerin çeşitli aşamalarında yer alan numune, ekipman ve kimyasal gibi her türlü malzeme, deneylerin yapılması esnasında sıkı kalite kontrolü önlemleriyle denetlenmiştir. PBDElerin analizinde kullanılan malzemeler mümkün olan her aşamada cam, metal, alüminyum veya teflon olarak tercih edilmiştir. Tüm cam malzemeler (hassas hacim ölçümlerinde kullanılan balon joje ve cam şırınga hariç) ticari bir temizleme kimyasalı olan Alconox (Sigma Aldrich) deterjan içerisinde 1 gece bekletilmiş, sonrasında musluk suyu ve saf su ile durulandıktan sonra 450 °C'de

en az 4 saat fırınlanmıştır. Malzemeler kullanılmadan önce aseton veya hekzan ile çalkalanarak temizlenmiştir.

Analizler esnasında takip edilen KK/KG uygulamalarının detayları ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir

a) Örnek toplama esnasında çalışma alanından şahit numune hazırlanması (BLK_{AAT}): Örnekleme esnasında PÜK süngerlerin herhangi bir kirliliğe maruz kalıp kalmadığını değerlendirme üzere temiz PÜK süngerler ($n=10$) AAT'ye götürülmüş, yaklaşık 5 dakika hava ortamına maruz bırakıldıktan sonra alüminyum folyo içerisine sarılarak laboratuvara getirilmiştir. BLK_{AAT} numuneleri diğer numunelerle aynı işlemlere tabi tutularak analiz edilmiştir. Arazi şahit numunelerinde hiç bir hedef kimyasalın belirlenebilir bir konsantrasyon düzeyinde olmadığı gözlemlenmiştir.

b) Laboratuvar ortamında örneklerin analize hazırlanması esnasında PÜK sünger şahit numune hazırlanması ($BLK_{LAB-PÜK}$): Bu amaçla her 5 adet örnek ile birlikte 1 adet temiz PÜK sünger ($n=6$) Sokslet ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve hava örneklerinin toplandığı PÜK süngerlerle aynı işlemlere tabi tutulup analiz edilmiştir. $BLK_{LAB-PÜK}$ şahit numunelerinde hedef kirleticilerin belirlenebilir bir konsantrasyon düzeyine rastlanmamıştır.

c) Laboratuvar ortamında örneklerin analize hazırlanması esnasında çözücü şahit numune ($BLK_{LAB-ÇÖZ}$) hazırlanması: Kullanılan çözücülerden herhangi bir kirlilik girişiminin olup olmadığının değerlendirilmesi için yaklaşık 250 mL 1:1 aseton:hekzan karışımı ($n=3$) yuvarlak dipli balonlara koyularak Sokslet ekstraksiyonu aşamasından itibaren hava örneklerinin toplandığı PÜK süngerlerle aynı işlemlere tabi tutulup analiz edilmiştir. $BLK_{LAB-ÇÖZ}$ şahit numunelerinde hedef kirleticilerin belirlenebilir bir konsantrasyon düzeyine rastlanmamıştır.

d) Şahit numune kromatogramı ile karşılaştırıldığında 3:1 sinyal:gürültü (S:N) oranında pik oluşturan en düşük konsantrasyona tekabül eden kalibrasyon eğrisi seviyesi cihaz belirleme limiti (IDL) olarak tanımlanmaktadır. Mevcut çalışmada en düşük konsantrasyona tekabül eden kalibrasyon eğrisi seviyesi, ortalama numune hacmi (1 mL), örneklenen ortalama hava miktarı (ortalama 31 günlük örnekleme süresi ve ortalama günlük $4,41 \text{ m}^3$ hava örnekleme oranı baz alındığında toplam hava örneği miktarı 139 m^3 olarak hesaplanmıştır) kullanılarak hesaplanan IDL değerleri (pg/m^3) Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Analizlerin gerçekleştirildiği laboratuvar ortamındaki kimyasallar, ekipmanlar ve analizleri gerçekleştiren araştırmacıları baz alan tek tayin sınırı ifadesi Metod tayin limitidir (MDL). Bu bağlamda, mevcut çalışmada MDL değeri şu şekilde hesaplanmıştır: MDL=hedef PBDE kongenerinin şahit numunelerdeki ortalama konsantrasyonu ± 3 x şahit numunelerde hesaplanan standart sapma. Eğer hedef PBDE şahit numune içerisinde mevcut değilse, MDL=IDL olarak kabul edilebilir (Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory [WDNRL], 1996). MDL (pg/m^3) değerleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 : IDL ve MDL değerleri (pg/m^3).

Kongener	IDL (pg/m^3)	MDL (pg/m^3)
BDE-17	0,93	0,93
BDE-28	0,93	0,93
BDE-71	0,93	0,93
BDE-47	0,93	0,93
BDE-66	0,93	0,93
BDE-100	0,93	0,93
BDE-99	0,93	0,93
BDE-85	0,93	0,93
BDE-154	0,93	0,93
BDE-153	1,80	1,80
BDE-138	1,80	1,80
BDE-183	1,80	1,80
BDE-209	3,59	3,59

e) Analizlerin güvenilirliği açısından hedef kirleticilerin analizler esnasında geri kazanılabilirlik oranının ($\text{Hedef}_{\text{Rec}}$) tespit edilmesi gerekmektedir. Geri kazanım veriminin kabul edilebilir aralığı ile ilgili olarak literatürde herhangi bir sabit aralık bulunmamaktadır. Bununla birlikte EPA Metod 8270-D'de (EPA (1998)) geri kazanım veriminin beklenen konsantrasyonun (test konsantrasyonu, geri kazanım verimi bileşiklerinin örneklere eklenen miktarları) %30 aralığında olması (%70-%130) analiz güvenilirliğini sağladığı belirtilmektedir.

$\text{Hedef}_{\text{Rec}}$ değerinin belirlenmesinde uygulanan yöntemler şu şekildedir

1) Hedef kirleticileri temsil niteliği olan geri kazanım verimi test kimyasallarının gerçek numunelere eklenerek $\text{Hedef}_{\text{Rec}}$ oranının tespiti ($\text{Hedef}_{\text{Rec-temsil}}$), 2) bilinen miktarda hedef kirleticinin temiz PÜK disk üzerine enjeksiyonu ile hazırlanan temsili

örnek üzerinde geri kazanım verimi ($Hedef_{Rec-hedef}$) belirlenmesi, 3) sertifikalı referans maddelerin (CRM) analizi ($Hedef_{Rec-CRM}$).

Hava örnekleri için CRM mevcut olmadığından yalnızca $Hedef_{Rec-temsil}$ ve $Hedef_{Rec-hedef}$ analizleri yapılmıştır. Öte yandan, laboratuvarımızda mevcut çalışma ile eş zamanlı gerçekleştirilmiş olan bir diğer tez çalışması kapsamında NIST SRM 2583 (National Institute of Standards Technology, MD, USA) toz örneği tekrarlı analizi yapılarak (n=4) hedef PBDE kongenerleri için $Hedef_{Rec-CRM}$ belirlenmiş olup bu değerlerin kabul edilebilir aralıkta (sertifikada belirtilen konsantrasyon değerleri ile laboratuvar analizinde belirlenen konsantrasyon değerleri arasındaki göreceli standart sapma değeri %3,56 (PBDE-66) ile %21,25 (PBDE-99) olduğu görülmüştür.

1) $Hedef_{Rec-temsil}$ analizi: Bu bağlamda geri kazanım verimi bileşikleri olarak numunelere (n=30) BDE-77 (15 ng) ve BDE-181 (15 ng) eklenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

Çizelge 3.7 : $Hedef_{Rec-temsil}$ değeri sonuçları (%).

$Hedef_{Rec-temsil}$ bileşiği	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum
BDE-77	89,3	12,9	69,7	120,1
BDE-181	92,9	17,9	73,5	126,5

2) $Hedef_{Rec-hedef}$ analizi: Bu amaçla her bir PBDE kongeneri temiz PÜK köpük üzerine 50 ng eklenmiştir (PBDE-209=250 ng) (n=3). Bu numuneler analize tabi tutularak $Hedef_{Rec-temsil}$ (%) değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 3.8 : $Hedef_{Rec-hedef}$ değeri sonuçları (%).

$Hedef_{Rec-hedef}$ Kongener	Ortalama	Std. Sapma	Minimum	Maksimum
PBDE-17	95,0	15,2	76,0	110,0
PBDE-28	89,0	12,3	78,0	104,0
PBDE-71	89,0	12,1	75,1	103,9
PBDE-47	85,0	12,1	71,1	99,9
PBDE-66	91,0	12,1	77,1	105,9
PBDE-100	91,4	15,2	72,4	106,4
PBDE-99	97,9	15,2	78,9	112,9
PBDE-85	82,5	12,3	71,5	97,5
PBDE-154	90,3	15,2	71,3	105,3
PBDE-153	88,7	12,1	74,9	103,7
PBDE-138	86,7	12,1	72,8	101,6
PBDE-183	87,2	12,1	73,3	102,1
PBDE-209	96,3	3,9	92,2	100,5

f) Kolon kromatografi işlemi geri kazanım verimlerinin test edilmesi (Rec_{KOLON}) (n=3):

Alumina kullanarak kolon kromatografi temizleme uygulaması tez çalışmasının yürütüldüğü laboratuvarında uygulanan rutin bir analiz tekniği olduğundan, özellikle mevcut tez çalışmasına yönelik bir Rec_{KOLON} oranı belirleme çalışması yapılmamıştır. Tez danışmanı Doç. Dr. Perihan Kurt-Karakuş tarafından yürütülen TÜBİTAK 1001 araştırma projesi (Kurt-Karakuş, 2016) kapsamında bu çalışma yapılmış olup, elde edilen geri kazanım verimleri %70±8,0 (PBDE-153) ve %89±4,0 (PBDE-99) arasında değişmekte olup, hedef kimyasalların tümü için genel ortalamanın %81,9±2,7 olduğu görülmüştür.

g) Temsilci kimyasal ekleme işlemi verimlilik testi (Rec_{DEPUR})

Örnekleme materyali olarak kullanılan PÜK süngerlerin üzerine temsilci kimyasalların eklenmesi işleminin verimliliğinin (Rec_{DEPUR}) belirlenmesi için 4 adet temiz sünger üzerine temsilci kimyasallar eklenerek, dondurucuda 3 gün bekletildikten sonra ekstraksiyon ve hacim azaltma/çözücü değişimi işlemlerine tabi tutulup GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Elde edilen Rec_{DEPUR} oranları %92,9±4,4 (¹³C₁₂-PCB-9) ile %99±5,9 (PCB-30) arasında gözlemlenmiştir. Detaylı bilgi Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9 : Rec_{DEPUR} geri kazanılan miktar (ng) ve % değerleri.

	¹³ C ₁₂ PCB-9	¹³ C ₁₂ PCB-15	¹³ C ₁₂ PCB-32	PCB-30	PCB-107	PCB-198	d ₆ -γ-HCH
PÜK üzerine eklenen Miktar (ng)	120	120	120	120	120	120	200
Geri kazanılan miktar, (ng)	112±5.3 (106-117)	116±10.7 (105-127)	114±10.2 (102-125)	119±7.1 (109-126)	113±9.7 (102-125)	118±6.5 (109-124)	192±16.9 (175-215)
Ort±std (Min-Maks)							
			% Rec _{DEPUR}				
Ortalama	92.9	96.3	94.8	99.0	94.0	98.5	95.8
Std. Sapma	4.4	8.9	8.5	5.9	8.1	5.4	8.5
Minimum	88.3	87.5	85.0	90.8	85.0	90.8	87.5
Maksimum	97.5	105.8	104.2	105.0	104.2	103.3	107.5

3.9 İstatiksel Analizler

İstatistiksel analizler için numunelerde belirlenmeyen kongenerlerin konsantrasyonu, ilgili kongenerin MDL değerinin yarısı olarak kabul edilmiştir. PBDE kongener konsantrasyonlarında şahit numune konsantrasyonuna göre düzeltme işlemi yapılmamış, sadece konsantrasyon değerlerinin MDL ve IDL değerlerinden düşük

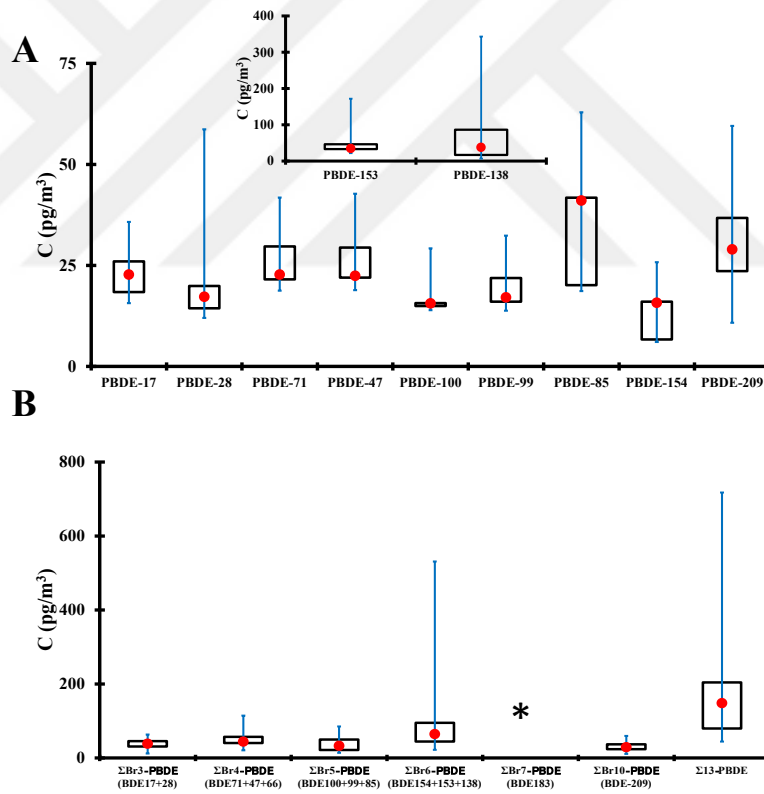
olup olmadığı kontrol edilmiştir. İstatiksel analizler Microsoft Excel yazılımı, Systat yazılımı (Systat Software, Inc, USA) (Versiyon 12) kullanılarak yapılmıştır.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Hava Örneklerinde Belirlenen Konsantrasyonlar

Şekil 4.1, Mayıs 2018-Şubat 2019 tarihleri arasında çöktürme, havalandırma ve geri plan alanlardan toplanan hava örneklerinde belirlenen PBDE-17, -28, -71, -47, -100, -99, -85, -154, -153, -138 ve -209 kongenerlerinin medyan konsantrasyonlarını (pg/m^3) göstermektedir. İlaveten, şekil üzerinde veri setine ait 25. ve 75. yüzdelik değerleri ile veri setinde belirlenen en yüksek ve en düşük konsantrasyonlar da gösterilmiştir. Ölçülen en düşük konsantrasyon $6,1 \text{ pg}/\text{m}^3$ olup, PBDE-154 kongeneri için 2018 yılı Ağustos ayında gözlemlenmiştir. En yüksek konsantrasyon ise $343 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak gözlemlenmiş olup PBDE-138 kongeneri için Eylül 2018 tarihinde belirlenmiştir.

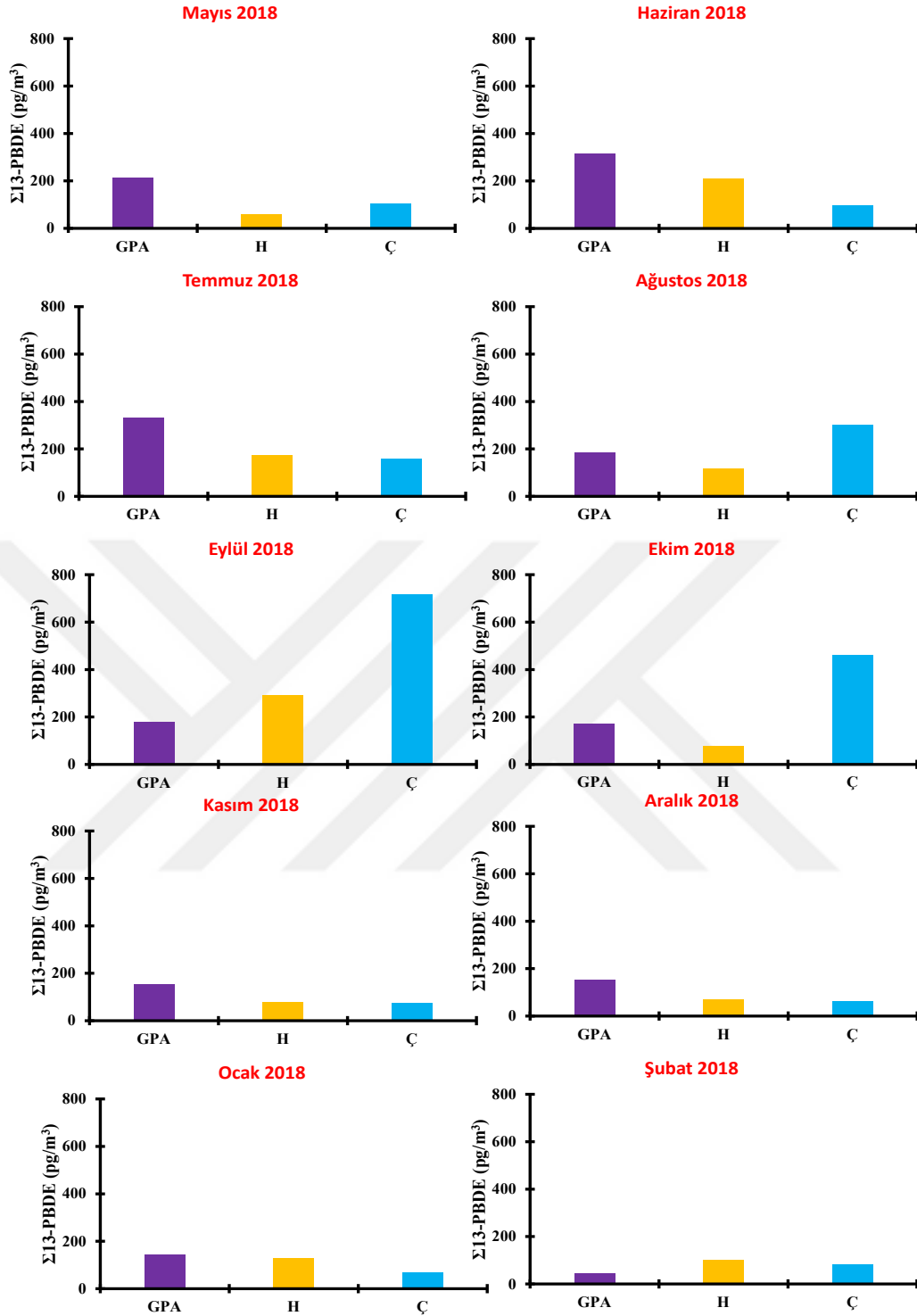


Şekil 4.1 : Mayıs/2018-Şubat/2019 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde belirlenen PBDE kongener (A) ve homolog grup (B) konsantrasyonlarını gösteren kutu diyagram (kutuların üst ve alt sınırları sırasıyla 75. ve 25. yüzdeliklerini, ●medyan değer, mavi çizgi: veri setindeki maksimum ve minimum değerler, * İlgili kongener tüm örneklerde <IDL konsantrasyona sahiptir)

$\Sigma 13$ -PBDE konsantrasyonunun örnekleme noktası ve aylar bazında değişimi Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Tüm kongenerlerin toplamları ($\Sigma 13$ -PBDE) için en düşük konsantrasyon Şubat 2019 tarihinde ($44,3 \text{ pg/m}^3$), en yüksek konsantrasyon ise Eylül 2018 (718 pg/m^3) olarak ölçülmüştür. Mayıs, Haziran ve Temmuz-2018 tarihlerinde $\Sigma 13$ -PBDE konsantrasyonu geri plan alanda, çöktürme ve havalandırma tankları bölgesine göre daha yüksek konsantrasyon değeri sergilemiştir. Bu durum, belirtilen aylarda GPA bölgesi üzerinde, arıtma tesisi havalandırma ve çöktürme havuzu jaynak noktalarına göre daha baskın diğer kaynakların mevcut olduğunu işaret etmektedir. Bursa ili Batı Atıksu Arıtma Tesisi Nilüfer Organize Sanayi Bölgesi (NOSAB) yakınında bulunmaktadır. NOSAB sınırları içerisinde faaliyet gösteren elektrik-elektronik (5 adet), kauçuk (4 adet), koltuk (5 adet), mobilya (6 adet), otomotiv (101 adet), plastik (14 adet), tekstil (32 adet) firmaları bulunmaktadır. Halihazırda her türlü tüketici ürün bünyesinde c-deka-PBDE kullanımı yasaklanmış olmakla birlikte, bu kimyasalın eklendiği ürünler ve malzemeler tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de halen kullanımda olup, diğer bir deyişle bu kimyasal ürün/madde döngüsü içerisinde aktif olarak dolaşmaktadır (Martellini ve diğ., 2012). Özellikle polyester iplik ve kumaş kaplamada geniş uygulama alanına sahip olmuştur. NOSAB içerisindeki faaliyette olan firmalar gözönünde bulundurulduğunda deka-PBDE kimyasalının atık döngüsü içine girmesi mümkündür. İlaveten, PBDEler ülkemizde üretilmemiş olmasına rağmen (ÇSB, 2014), Gümrük İdaresinden elde edilen verilere göre, 1996-2013 yılları arasındaki 547 ton difenil eter ve 177 ton penta/tetra difenil eter ülkemize ithal edilmiştir (ÇSB, 2014). Dolayısı ile ithal edilen bu kimyasalların bir kısmı halen ülkemizdeki sanayi tesislerinde bazı uygulamalarda kullanılması muhtemeldir.

4.2 PBDE Kongener, Homolog Grupları ve $\Sigma 13$ PBDE Konsantrasyonlarının Aylara Göre Değişimi

Aylar bazında PBDE kongenerleri, homolog grup dağılımları ve $\Sigma 13$ PBDE konsantrasyon değişimi, geri plan alan, havalandırma ve çöktürme tankı hava örnekleri için sırasıyla Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.2 : Ölçüm yapılan aylarda, geri plan alan (GPA), havalandırma (H) ve çöktürme (Ç) tanklarında belirlenen $\Sigma 13$ -PBDE konsantrasyonları (pg/m^3)

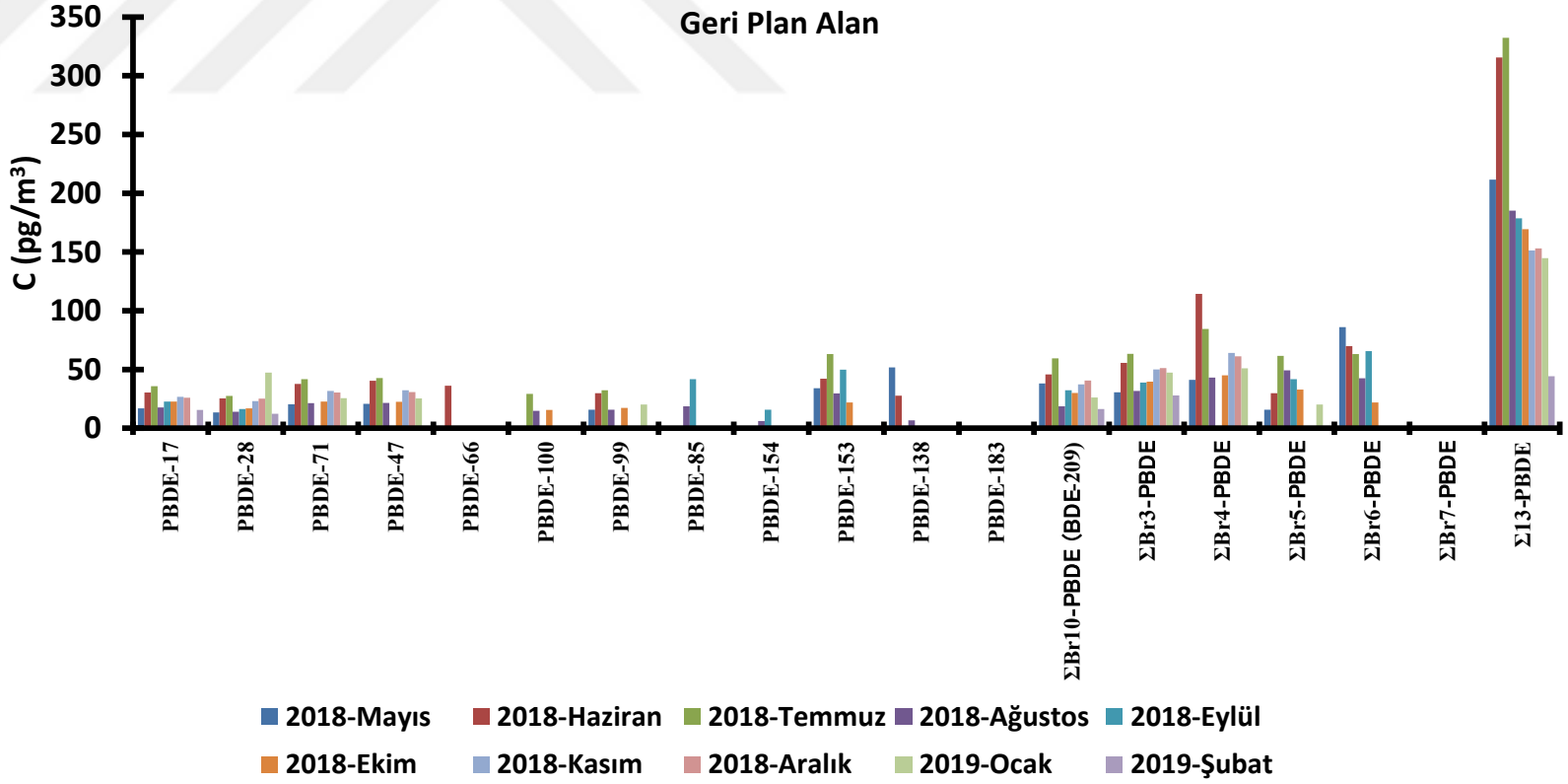
GPA örnekleme bölgesi için kongener bazında Haziran ve Temmuz aylarında yüksek konsantrasyonlar gözlemlenirken, kış aylarında özellikle molekül ağırlığı yüksek (diğer bir deyişle uçuculuğu daha düşük) kongenerler örneklerde ya hiç gözlemlenmemiş ya da daha düşük konsantrasyonlarda gözlemlenmiştir. Homolog grup bazında yüksek konsantrasyonlar Mayıs, Haziran, Temmuz ve Ağustos

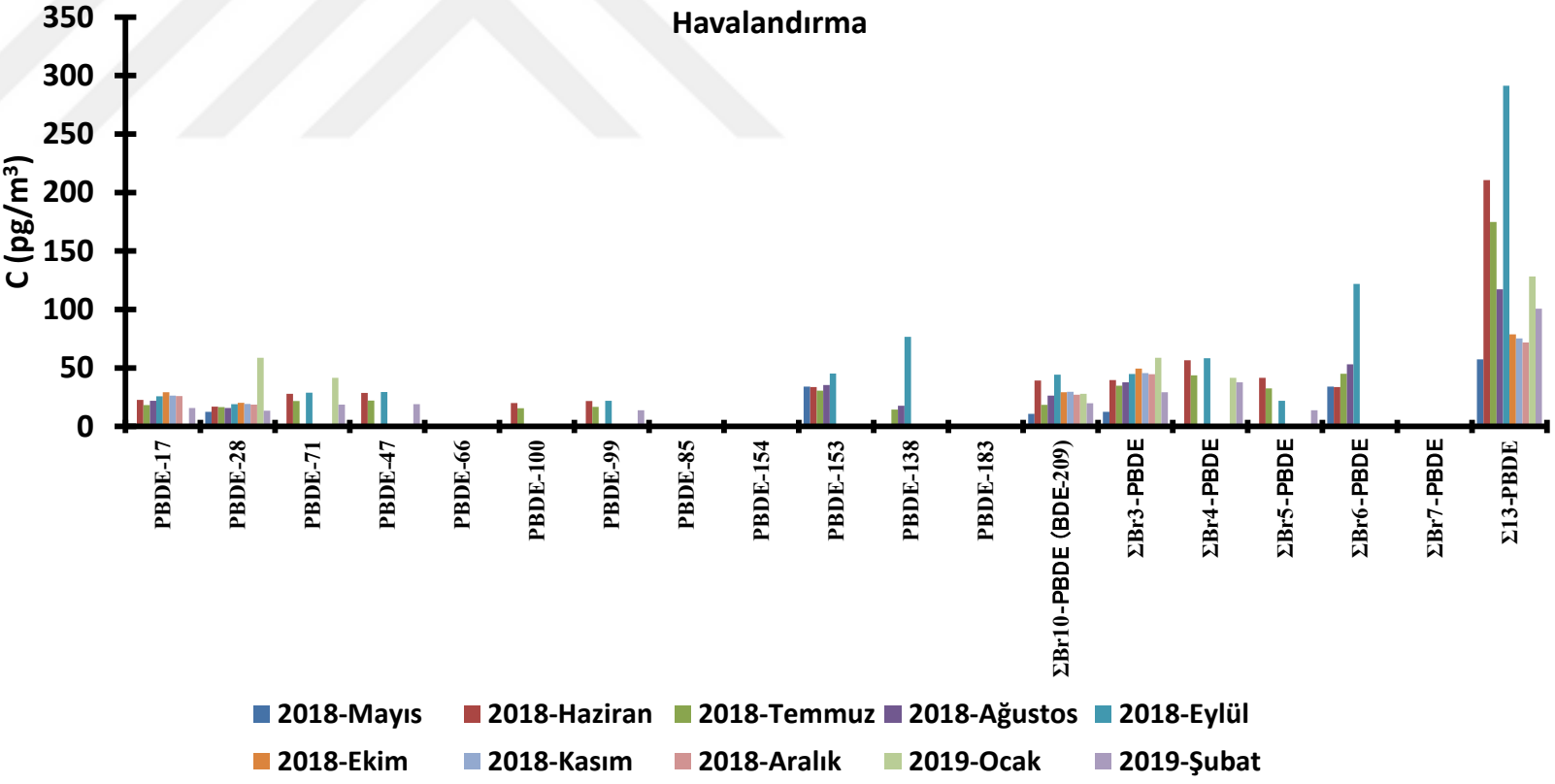
aylarında gözlemlenmiştir. $\Sigma 13$ PBDE kongener konsantrasyonu en yüksek Temmuz ayında gözlenirken, bunu Haziran, Mayıs ve Ağustos ayı konsantrasyond değerleri takip etmektedir. Havalandırma tankı örnekleme noktasında sıklıkla belirlenen kongenerler PBDE-17, -28, -47 ve -153 olup, Temmuz ayı konsantrasyon değerleri diğer aylara göre daha yüksektir. $\Sigma 13$ PBDE kongener konsantrasyonu en yüksek Eylül ayında gözlemlenmiştir. Bunun sebebi tam olarak bilinmemektedir ancak konsantrasyon yüksekliğini etkileyen temel kongenerin PBDE-138 olduğu görülmektedir. Çöktürme tankında ise konsantrasyon yüksekliği temel olarak PBDE-153 ve PBDE-183 kongenerlerinde kaynaklanmaktadır. Weinberg (2010) tarafından Almanya'da bulunan AAT'de yapılan çalışmada partiküllere bağlı yüksek Br içerikli PBDElerin partikül fazda mevcudiyeti bildirilmiş olup, çöktürme tankı üzerindeki hava konsantrasyonunun bu tür kongenerlerden etkilenmesi muhtemeldir.

4.3 PBDE Kongener Profilleri ve Teknik Karışım Profilleri ile karşılaştırma

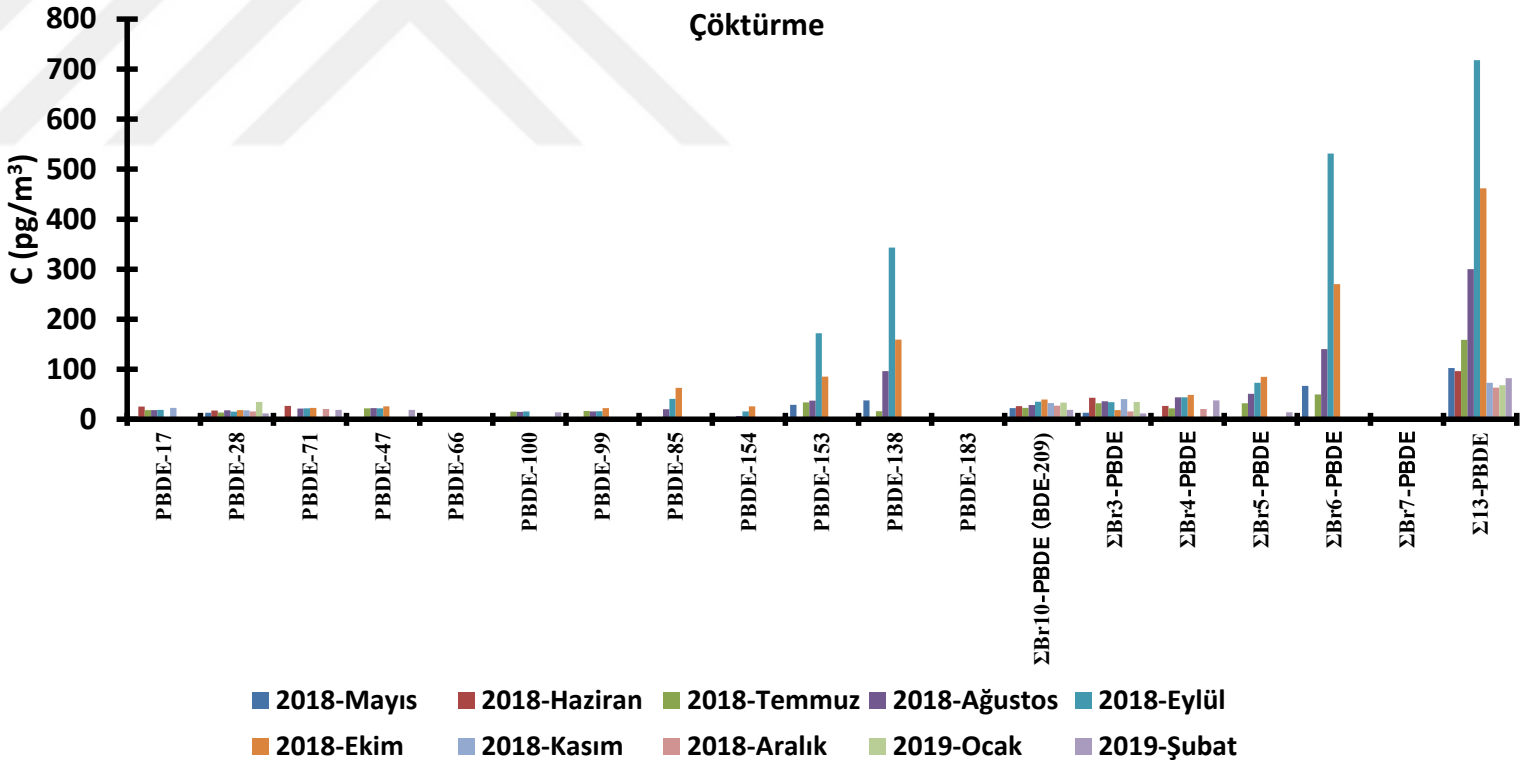
Şekil 4.6, çalışma kapsamında her bir örnekleme noktasında ve örnekleme olayında belirlenen PBDE kongener yüzdelik değerlerini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, genel olarak geri plan alanda belirlenen kongener sayısı havalandırma ve çöktürme tankı üzerinde toplanan hava örneklerinde belirlenen kongener sayısından daha fazla ve çeşitlidir. PBDE-209 kongeneri her noktada mevcut ve çoğunlukla baskın kongener olarak karşımıza çıkmaktadır. PBDE-17, -28 gibi diğer kongenerlere göre daha uçucu kongenerler havalandırma ve çöktürme tankları üzerindeki hava örneklerinde mevcuttur. Hava sıcaklığının yüksek olduğu bahar ve yaz aylarında havalandırma ve çöktürme tankları üzerinden alınan hava örneklerinde belirlenen kongener sayısı çeşitliliği fazla, düşük molekül ağırlıklı kongenerlerin yanısıra yüksek molekül ağırlıklı kongenerler de mevcut iken (muhtemelen sıcaklığın etkisi ile uçuculuğun artması), kış aylarında çeşitlilik azalmakta, özellikle düşük molekül ağırlıklı (daha uçucu) PBDE-17, -28, -71 gibi kongenerlerin varlığı gözlemlenmektedir.

Şekil 4.3 : Geri plan alan için aylar bazında PBDE kongener, homolog grup ve

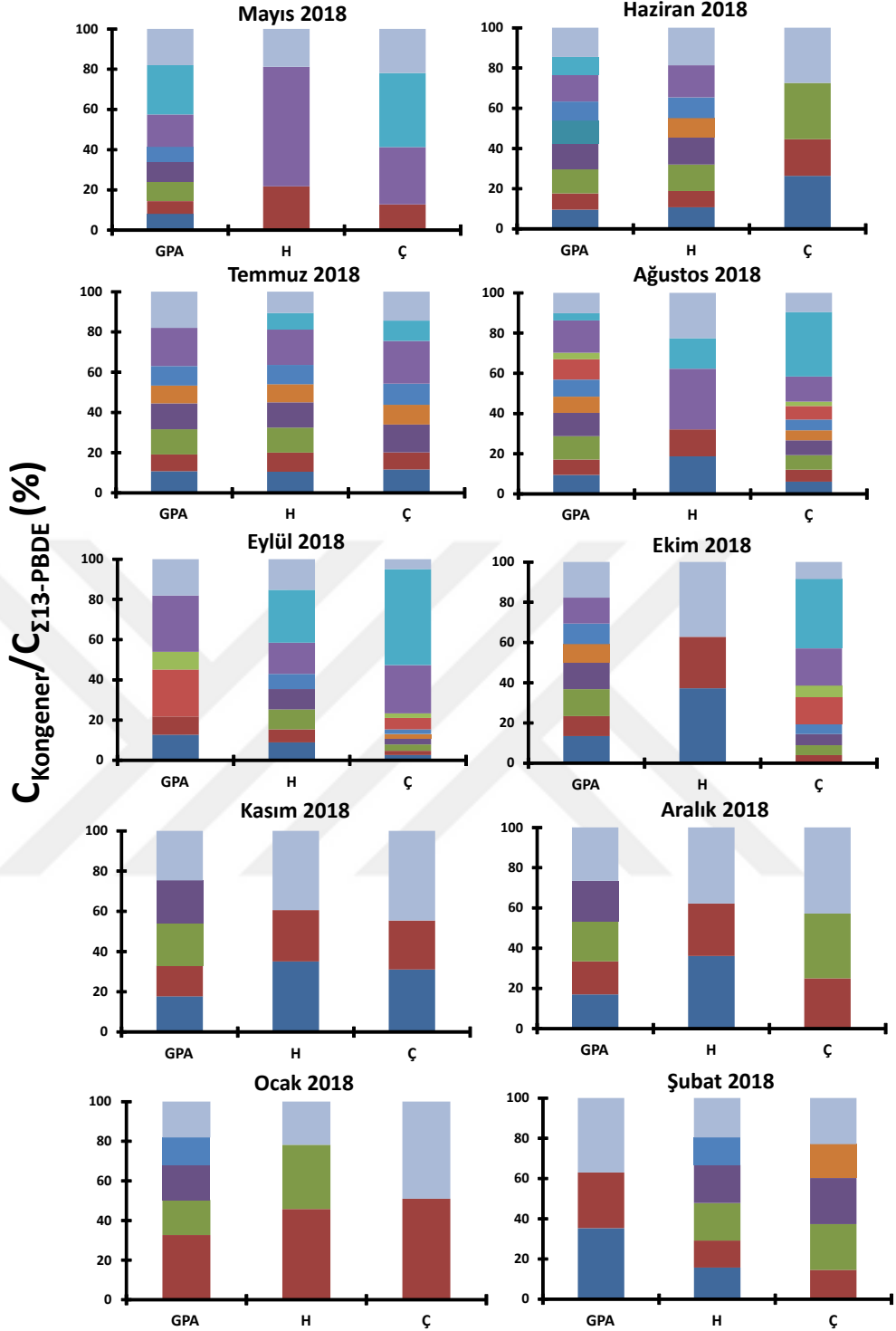




Şekil 4.4 : Havalandırma tankı üzerinde toplanan örnekler için aylar bazında PBDE kongener, homolog grup ve toplam PBDE konsantrasyonlarının değişimi



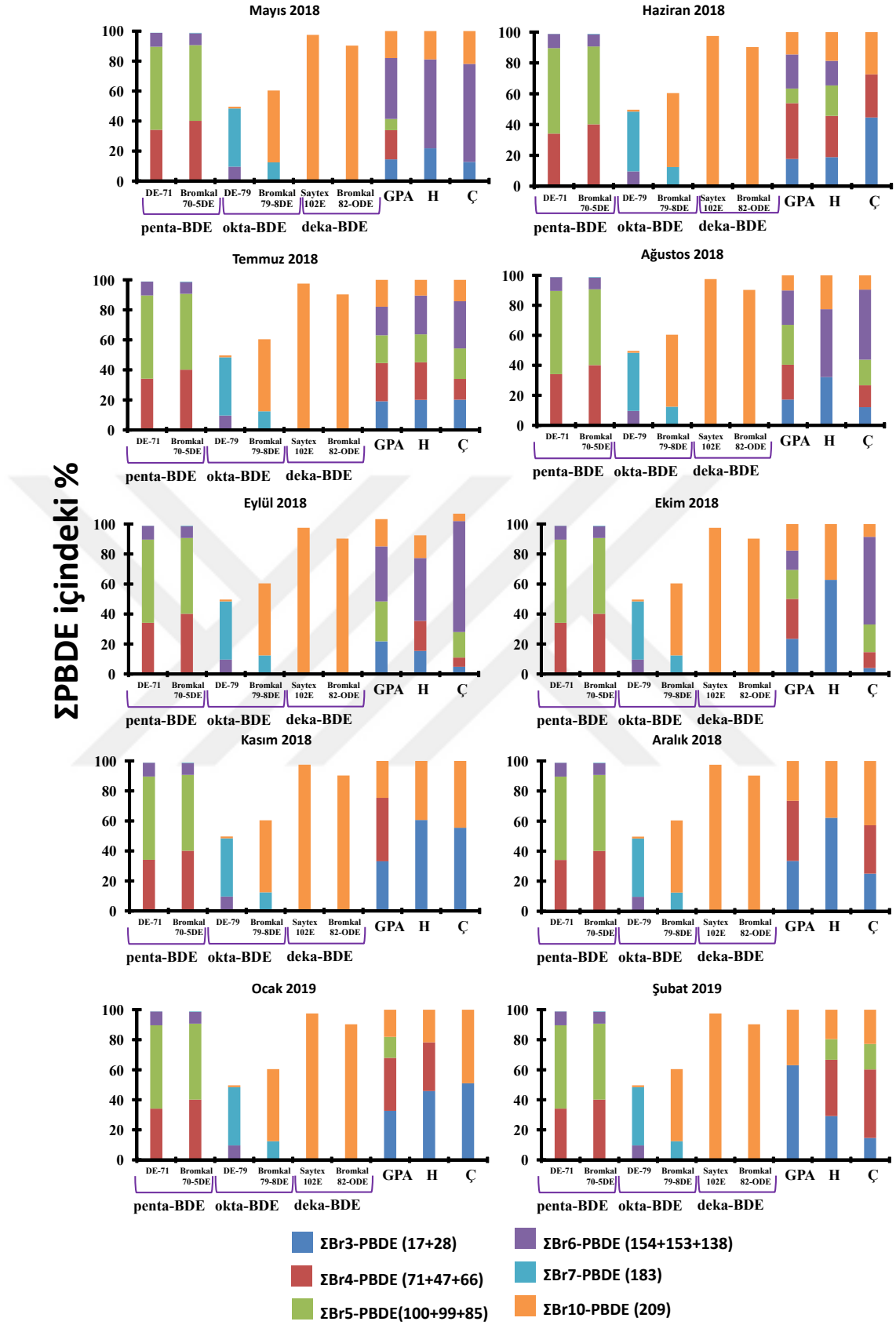
Şekil 4.5 : Çöktürme tankı üzerinde toplanan örnekler için aylar bazında PBDE kongener, homolog grup ve toplam PBDE konsantrasyonlarının değişimi



Örnekleme Noktaları

- | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|
| ■ PBDE-17 | ■ PBDE-71 | ■ PBDE-138 | ■ PBDE-209 |
| ■ PBDE-28 | ■ PBDE-85 | ■ PBDE-153 | |
| ■ PBDE-47 | ■ PBDE-99 | ■ PBDE-154 | |
| ■ PBDE-66 | ■ PBDE-100 | ■ PBDE-183 | |

Şekil 4.6 : Örnekleme noktalarında belirlenen PBDE kongener profilleri (GPA: Geri Plan Alan, H: Havalandırma, Ç: Çökürme)



Şekil 4.7 : Ticari PBDE karışımları kongener profilleri ile örneklerde belirlenen kongener profillerinin karşılaştırılması (ticari karışım kongener profilleri La Guardia ve diğ. (2006) tarafından bildirilen kongener % değerleri baz alınarak hesaplanmıştır)

Şekil 4.7 piyasada ticari olarak pazarlanmış olan penta-PBDE (ticari isim: DE-71 ve Bromkal 70-5DE), okta-PBDE (ticari isim: DE-79 ve Bromkal 79-8DE) ve deka-PBDE (Saytex 102E ve Bromkal 82-0DE) karışımlarında bulunan baskın kongerlerin toplam PBDE kongenerleri içerisindeki % değeri ile örnekleme noktalarında aylık bazda belirlenen kongener profillerinin karşılaştırmasını vermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, geri plan alan, havalandırma ve çöktürme örnekleme alanlarında belirlenen kongener profilleri spesifik olarak herhangi bir ticari karışımı işaret etmemektedir. Sıcaklığı düşük olduğu aylarda moleküler ağırlığı orta ve yüksek ağırlıkta olan kongenerler hava ortamında gözlemlenmezken veya daha düşük oranlarda gözlemlenirken, sıcaklığı daha yüksek olduğu bahar ve yaz aylarında moleküler ağırlığı düşük uçucu kongenerlerin yanısıra moleküler ağırlığı orta ve yüksek değerlerde olan kongenerler de hava ortamı kongener profilinde gözlemlenmektedir. PBDE-209 ise örnekleme yapılan tüm aylarda değişen oranlarda da olsa hava ortamında gözlemlenmiştir. Yapılan bazı çalışmalar yapısında yüksek sayıda Br bulunan PBDE kongenerlerinin atmosferik ortamda öncelikli (tercihli) fotoliz (Eriksson ve diğ., 2004) ve hidroksil radikalleri tarafından bozunma (Raff ve Hites, 2006) yoluyla daha düşük Br içerikli kongenerlere dönüştüğünü, dolayısı ile gözlemlenen Br5-PBDE (PBDE-99 ve PBDE-100) ve Br4-PBDE (PBDE-47) kongenerlerin toplam PBDE konsantrasyonuna katkıda bulunmasının açıklamasının bu durum olabileceğini bildirmişlerdir (Martellini ve diğ. 2012)

4.4 Benzer Çalışmalarda Bildirilen PBDE Seviyeleri

Literatürde atıksu arıtma tesisi kaynaklı PBDElerin atmosfere salınımı ve emisyon değerlerinin incelenmesi ile ilgili yalnızca iki araştırma yer almaktadır.

İlk çalışma, Weinberg ve diğ. (2011) tarafından gerçekleştirilmiş olup, yüksek hacimli hava örnekleme (YHHÖ) kullanılarak Kuzey Almanya'nın Lüchow ve Lüneburg şehirlerinde bulunan iki adet atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesinde örnekleme gerçekleştirilmiştir. Arıtma tesisleri eşdeğer nüfusları sırasıyla 86500 ve 210000 kişi olup, evsel ve endüstriyel kaynaklı atıksuları arıtmaktadır. Her iki tesiste de YHHÖ eş zamanlı olarak çalıştırılmış, gaz ve partikül faz hava örnekleri ayrı ayrı toplanmıştır. Ayrıca referans bir alanda da ölçümler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen PBDE konsantrasyonlarının oldukça düşük olduğu bildirilmiş olup, hatta konsantrasyonların Jaward ve diğ. (2004), Law ve diğ. (2008) ve Lee ve diğ. (2004)

tarafından bildirilen Avrupa kırsal veya geri plan alanlarındaki PBDE konsantrasyonları (genellikle 5 pg/m³) ile benzer olduğu bildirilmiştir.

Diğer çalışma Martellini ve diğ. (2012) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında hava örnekleri yine YHHÖ ile toplanmış olup, çalışma alanı olarak İtalya'nın orta bölgelerinde yer alan, 130000 ve 600000 eşdeğer nüfusa hizmet eden, evsel atıksuların yanısıra ağırlıklı olarak tekstil endüstrisi ağırlıklı atıksuları arıtan tesislerin havalandırma tankı, hizmet binası, havalandırma tankına 100, 200 ve 400 m mesafelerden toplanmıştır. Toplam 7 adet PBDE kongeneri (PBDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 ve -209) analiz edilmiş, 2004 ve 2008 yıllarında gerçekleştirilen ölçümlerde gaz+partikül faz hava konsantrasyonları sırasıyla 34,0 to 95,9 pg/m³ ve 48,2 to 350 pg/m³ aralığında bulunmuştur. Mevcut çalışmada havalandırma tankı üzerinde belirlenen Σ13PBDE konsantrasyon aralığı ise 57,3 pg/m³-291,4 pg/m³ aralığında bulunmuş olup, Almanya'da yapılan çalışmanın sonuçlarına göre daha yüksek konsantrasyonlar sergilemekle birlikte, İtalya'da yapılan çalışmada bildirilen konsantrasyon aralıklarında olduğu görülmektedir. Çöktürme tankı üzerindeki konsantrasyon ise 63,5-717,7 pg/m³ aralığında belirlenmiştir. Çöktürme tankı üzerindeki konsantrasyonlar üzerinde partikül üzerinde tutunan PBDE kongenerlerinin de etkili olduğu düşünülmektedir zira literatürde her ne kadar pasif örnekleyicilerin ağırlıklı olarak gaz faz kirleticileri örnekledikleri bildirilse de, Markovic ve diğ. (2015) yapılan çalışmada, farklı şekildeki pasif örnekleyiciler içerisine yerleştirilen PÜK disk materyaller üzerinde partikül birikimi ve büyüklükleri incelenmiş, mevcut tez çalışmasında kullanılan küre şeklindeki (Harner tipi) örnekleyicilerin de PÜK üzerinde partiküllerin birikmesine elverişli olduğu bildirilmiştir.

Weinberg ve diğ. (2011), PBDE-209 kongenerinin toplanan örneklerde mevcut olmadığını/dedeksiyon limiti altında olduğunu bildirmişlerdir. Ancak, Martellini ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmada PBDE-209 kongenerinin tüm hava örneklerinde baskın kongener olduğu, havalandırma tankı üzerindeki konsantrasyonun 150 pg/m³'e dek çıkabildiği, çalışma kapsamında ölçülen ortalama PBDE-209 konsantrasyonunun ise 108 pg/m³ olduğu bildirilmiştir. Bu değer, mevcut çalışma kapsamında havalandırma (27,31±9,72 pg/m³) ve çöktürme (28,69±6,43 pg/m³) havuzları üzerinde belirlenen ortalama konsantrasyonlardan yaklaşık 4 kat daha yüksektir. Mevcut çalışmada geri plan alanda ölçülen ortalama PBDE-209

konsantrasyonu ($34,51 \pm 12,85 \text{ pg/m}^3$) ise Martellini ve diğ. (2012) tarafından bildirilen PBDE-209 konsantrasyonundan 3 kat daha düşüktür.

Her ne kadar arıtma tesisleri örnekleme noktası olarak seçilmemiş olsa da, elde edilen sonuçların karşılaştırılması açısından, yine pasif örnekleme tekniği ile ülkemizde gerçekleştirilmiş diğer çalışmalardan bahsetmek uygun olacaktır. Türkiye genelinde farklı illerde kentsel ve geri plan alanlarda pasif örnekleycilerle yapılan çalışmada (Kurt-Karakus ve diğ. 2018), Σ_{14} PBDE konsantrasyonu, kentsel ve kırsal alanlarda sırasıyla $183 \pm 260 \text{ pg/m}^3$ and $200 \pm 387 \text{ pg/m}^3$ olarak bildirilmiştir. Mevcut çalışmada GPA olarak seçilen ve havalandırma tankından yaklaşık 200 m mesafede olan noktada çalışma süresince belirlenen konsantrasyon $44,3 \text{ pg/m}^3$ - $332,3 \text{ pg/m}^3$ olarak belirlenmiş olup, Türkiye genelinde bildirilen konsantrasyon aralığındadır. Öte yandan, Türkiye genelinde yapılan çalışmada PBDE-209 baskın kongener olarak belirlenmemiştir. Öte yandan, endüstriyel bir bölge olan Dilovası'nda, Σ_8 PBDE kongener konsantrasyonu $5,73 \text{ pg/m}^3$ - 520 pg/m^3 aralığında bildirilmiş olup, PBDE-209 baskın kongener iken, bunu PBDE-47 ve PBDE-99'un izlediği belirtilmiştir (Cetin ve diğ., 2019).

4.5 AAT'den Atmosfere Salınan PBDE Emisyon Değerleri

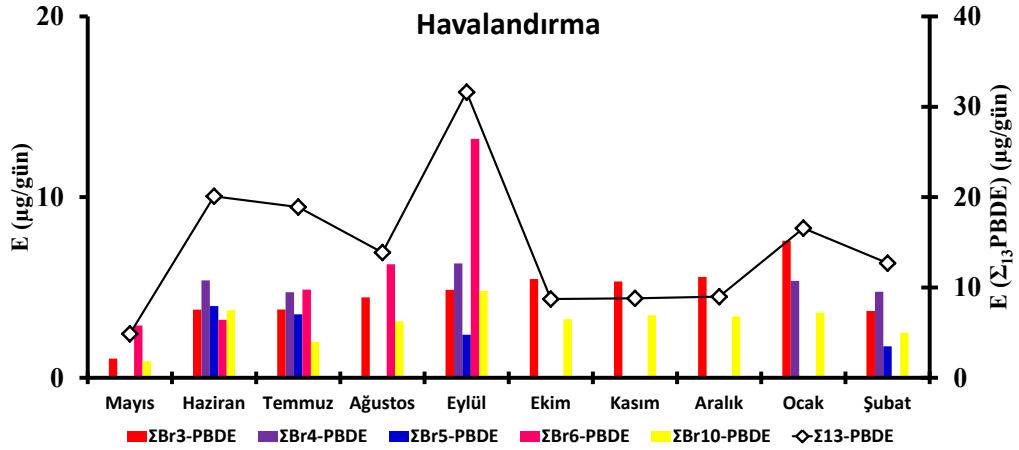
Bölüm 3.7.2.'de detayları verilen Gaus dağılım modeli AAT kaynaklı PBDE emisyonlarının (E) belirlenmesinde uygulanmıştır (Wei-Mei ve Xiao-Ming, 1990).

(3.7) numaralı formül kullanılarak hesaplanan kongener bazlı, homolog bazlı ve Σ_{13} PBDE için E değerleri Ek Çizelge 2'de verilmiştir. AAT kaynaklı PBDE emisyonları hesaplaması, Weinberg ve diğ. (2011) ve Martellini ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışmalarda yapılmamıştır. Bu sebeple, söz konusu çalışmalarda bildirilen Σ PBDE konsantrasyonları baz alınarak yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar ve mevcut çalışma ile karşılaştırılması Şekil 4.1'de verilmiştir. Hesaplamalar esnasında yapılan varsayımlar aşağıdaki şekildedir (Shoeib ve diğ. 2016)

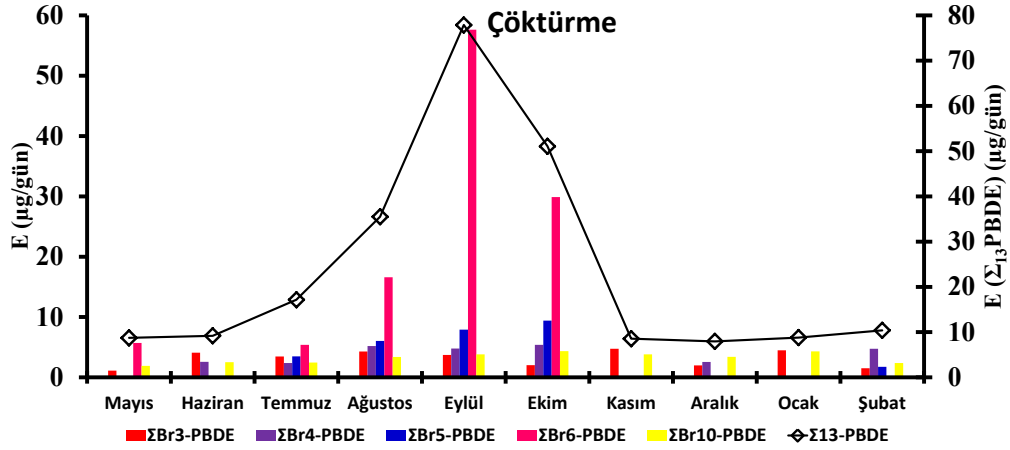
- Yağmur ve kar gibi yağış olaylarının etkisi göz ardı edilmiştir (zira yağış bazlı örnekleme yapılmamış, toplanan örnekler 1 aylık kümülatif süreyi kapsamaktadır)
- Hesaplanan emisyon değerleri sadece örnekleme yapıldığı tanklar bazındadır. AAT'de bulunan toplam tank sayısı dikkate alınmamıştır, dolayısı

ile sonuçlar AAT tipi bazında karşılaştırılabilir olup, AAT büyüklüğü bazında bir karşılaştırma yapılmamıştır.

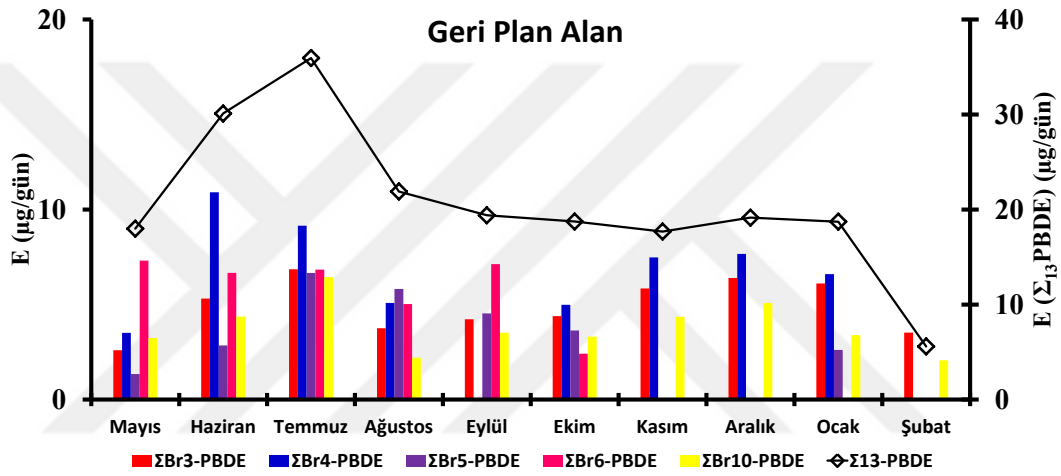
Örnekleme yapılan aylarda, her bir örnekleme noktasında kongener bazında, homolog grup bazında ve $\Sigma 13$ PBDE bazında ortaya çıkan emisyon değerleri ($\mu\text{g/gün}$) detaylı olarak Ek Çizelge 2’de verilmiş olup, homolog gruplar ve $\Sigma 13$ PBDE verilerinin grafiksel sunumu Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da yapılmıştır. Havalandırma havuzu üzerinde $\Sigma 13$ PBDE emisyon değerleri açısından en yüksek değer Eylül ayında görülürken bunu Haziran ve Temmuz ayları izlemiştir. En düşük değerler ise Mayıs, Ekim, Kasım ve Aralık aylarında gözlemlenmiştir. Çöktürme tankı üzerindeki hava kaynaklı emisyon değerleri açısından en yüksek miktar yine Eylül ayında gözlemlenirken, bunu Ağustos, Ekim ve Temmuz takip etmiş, en düşük değerler Mayıs, Kasım-Şubat ayları arasında gözlemlenmiştir. Geri plan alan emisyonları ise havalandırma ve çöktürme tankları emisyon değerlerinden daha farklı bir eğilim izlemiş, en yüksek değer Temmuz ayında gözlemlenirken, bunu Haziran ve Ağustos ayları takip etmiş, en düşük emisyon değeri ise Şubat ayında gözlemlenmiştir. BU durum, geri plan alan PBDE profilleri ve emisyon değerleri üzerinde başka kaynakların (NOSAB tesisleri, uzun mesafeli taşınım vs. gibi) etkili olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 4.8 : Havalandırma tankı üzerinde oluşan emisyon değerleri ($\mu\text{g/gün}$)

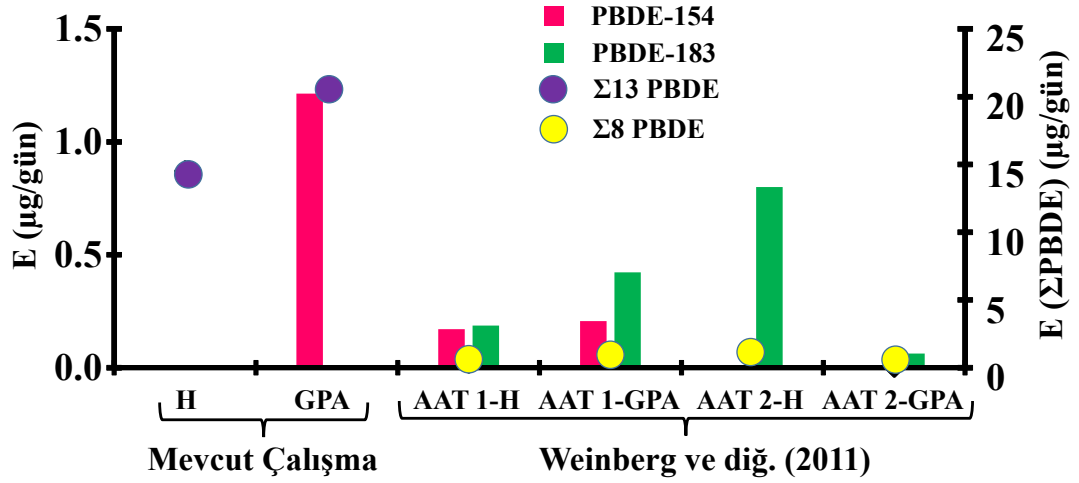


Şekil 4.9 Çöktürme tankı üzerinde oluşan emisyon değerleri (µg/gün)

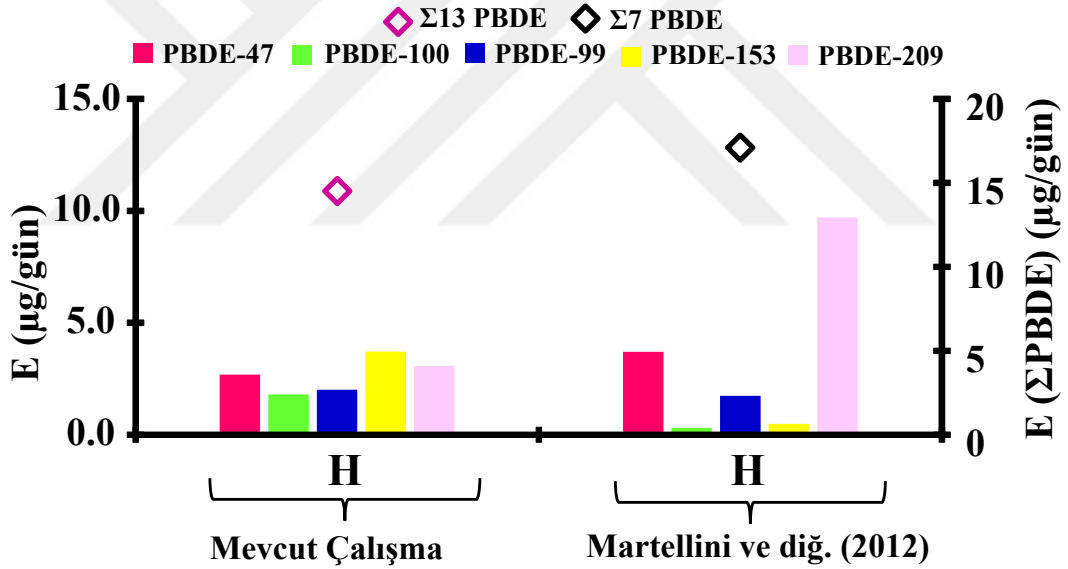


Şekil 4.10 : Geri plan alanda oluşan emisyon değerleri (µg/gün)

Şekil 4.11 ve 4.12, mevcut çalışma kapsamında belirlenen emisyon değerlerinin, literatürde bildirilen AAT havalandırma ünitesi kaynaklı hava konsantrasyonları baz alınarak hesaplanan emisyon değerleri ile karşılaştırılmasını vermektedir. Weinberg ve diğ. (2011) ve Martellini ve diğ. (2012) çalışmalarının Destekleyici Bilgi kısmında verilen konsantrasyon değerleri ve ortalama 2.6 m/sn'lik rüzgar hızı (Shoeib ve diğ. 2016) değeri kullanılarak emisyon değerleri (E) µg/gün olarak hesaplanmıştır. Mevcut çalışmada belirlenen emisyon değerleri Weinberg ve diğ. (2011) tarafından bildirilen konsantrasyonlar bazında oluşan emisyon değerlerine göre daha yüksek iken (Şekil 4.11), Martellini ve diğ. (2012) tarafından bildirilen konsantrasyonlar bazında oluşan emisyon değerleri ile benzerlik göstermektedir (Şekil 4.12).



Şekil 4.11 : Mevcut çalışma kapsamında belirlenen emisyon değerlerinin Weinberg ve diğ. (2011) tarafından bildirilen konsantrasyonlar baz alınarak hesaplanan emisyon değerleri ile karşılaştırılması (H: havalandırma; GPA: Geri plan alan; AAT 1: Atıksu arıtma tesisi 1, AAT 2: Atıksu arıtma tesisi 2)



Şekil 4.12 : Mevcut çalışma kapsamında belirlenen emisyon değerlerinin Martellini ve diğ. (2012) tarafından bildirilen konsantrasyonlar baz alınarak hesaplanan emisyon değerleri ile karşılaştırılması (H: Havalandırma)

4.6 İstatistiksel Analiz Sonuçları

Daha önce de belirtildiği üzere İstatistiksel analizler için Systat (versiyon 12) yazılımı kullanılmıştır. Öncelikle elde edilen verilerin normal veya normal-olmayan dağılım türlerinden hangisine uyduğu incelenmiştir. Normal dağılım gösteren

verilere parametrik testler uygulanırken, normal olmayan dağılım gösteren veri setlerine parametrik olmayan testler uygulanır. Systat yazılımında dağılım türü Kolmogorov-Smirnov, Andersen-Darling, Shapiro-Wilk gibi testlerle yapılabilir. Bunlar arasında en çok tercih edileni Shapiro-Wilk normalite testi olup, test sonucuna göre p değerinin 0,001'den büyük olması durumunda “%99 güven aralığında veriler normal dağılım göstermektedir” denilebilir. Veri seti analizinde incelenen diğer parametreler ise eğrilik (SE, skewness) ve basıklık (K, Kurtosis) ile onların standart hataları olan SES (standart error of skewness) ve SEK (standard error of kurtosis) parametreleridir. Eğrilik ortalamasının etrafındaki dağılımın asimetrik olup olmadığını, basıklık ise normal dağılımla karşılaştırıldığında belirlenen doğrunun düz veya diklik durumunu ifade eder. S/SES ve K/KES oranlarının mutlak değerinin >2 olması durumunda istatistiksel olarak önemli derecede pozitif eğrilik ve basıklık olduğunu gösterir. Geri plan alan, havalandırma ve çöktürme havuzu örnekleme noktalarında istatistiksel analiz için yeterli veri setine sahip PBDE kongenerleri ve toplam PBDEler için S, K, S/SES ve K/SEK analizleri yapılmıştır. Shapiro-Wilk normalite testi p değerleri ile S, K, S/SES ve K/SEK değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Eğrilik, diklik analizi ve dağılım durumu istatistik sonuçları.

	PBDE- 17	PBDE- 28	PBDE- 71	PBDE- 47	PBDE- 100	PBDE- 99	PBDE- 153	PBDE- 138	PBDE- 209	Σ13PBDE -
S	-0,535	2.564	0,017	0,211	1.333	0,592	2.571	3.702	0,672	2.302
SES	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427	0,427
K	-0,993	7.045	-1.251	-1.298	0,708	-1.011	9.070	15.274	1.144	6.656
SEK	0,833	0,833	0,833	0,833	0,833	0,833	0,833	0,833	0,833	0,833
S/SES	1,25	600	0,04	0,49	3121	1,39	6021	8669	1,57	5391
K/SEK	0,43	<0.001	<0.001	<0.001	0,60311	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
p	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,484	0,000

p: Shapiro-Wilk normalite testi p değeri, S: eğrilik, K: diklik, SES: eğriliğin standart sapması, K: diklik, SEK: dikliğin standart sapması, S/SES: eğrilik/eğriliğin standart sapması, K/SEK: diklik/dikliğin standart sapması, kırmızı renkli sayılar 2’den büyük S/SES değerlerini göstermektedir

Çizelge 4.1’den de görüldüğü üzere veri setinin çoğunluğunda S/SES ve K/SEK oranları <2 durumunu sergilemektedir. Ayrıca p değerleri de 0,001 veya daha küçüktür. Bu durum, veri setinin normal olmayan dağılım gösterdiğine işaret etmektedir. Bu nedenle veri setinin karşılaştırılmasında, tek yönlü varyans analizinin

(ANOVA) parametrik olmayan karşılığı olan Kruskal-Wallis tek yönlü analiz yöntemi uygulanmıştır. Bu test iki ya da daha çok örnekleme ortalamasının birbirinden manidar bir farklılık gösterip göstermediğinin test edilmesinde kullanılır. Sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Kruskal-Wallis istatistiksel analiz sonuçları.

	GPA x H	GPA x Ç	H x Ç
	p değeri		
PBDE-17	0,837	0,134	0,220
PBDE-28	0,893	0,611	0,540
PBDE-71	0,346	0,211	0,997
PBDE-47	0,105	0,130	0,992
PBDE-100	0,917	0,933	0,791
PBDE-99	0,596	0,596	0,966
PBDE-153	0,844	0,986	0,968
PBDE-138	0,999	0,431	0,431
PBDE-209	0,404	0,588	0,938
Σ13PBDE	0,191	0,636	0,951

Çizelge 4.2’den de görüldüğü üzere ortalama konsantrasyonlar istatistiksel olarak önemli bir farklılık göstermemektedir.

- Gelecekte yapılacak çalışmalarda tüm AAT ve proses aşamaları için bir kütle denkliği yapılmalıdır,
- Atıksu işletim şartlarının emisyonlar üzerinde etkisi belirlenmelidir,
- Gece-gündüz döngülerinde PBDE salınımlarının değişip değişmediği belirlenmelidir,
- Atıksu arıtma tesisi idari binalarının PBDE kaynağı oluşturup oluşturmadığı belirlenmelidir,
- Sadece tek bir geri plan alan değil, değişik yönlerde geri plan alanlar seçilmeli hatta atıksu arıtma tesisine farklı mesafelerdeki emisyon ölçümleri gerçekleştirilmelidir,
- YHHÖ kullanılarak partikül faz PBDE konsantrasyonları belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

- Ahrens, L., Shoeib, M., Harner, T., Lee, S. C., Guo, R., & Reiner, E. J.** (2011). Wastewater Treatment Plant And Landfills As Sources Of Polyfluoroalkyl Compounds To The Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 45 (19), 8098-8105.
- Akortia, E., Okonkwo, J. O., Lupankwa, M., Osae, S. D., Daso, A. P., Olukunle, O. I., & Chaudhary, A.** (2016). A Review Of Sources, Levels, And Toxicity Of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)) And Their Transformation And Transport In Various Environmental Compartments. *Environmental Reviews*, 24 (3), 253-273.
- Alcock, R. E., Sweetman, A. J., Prevedouros, K., & Jones, K. C.** (2003). Understanding Levels And Trends Of BDE-47 In The UK And North America: An Assessment Of Principal Reservoirs And Source Inputs. *Environment International*, 29 (6), 691-698.
- Arnold, R. G., Teske, S., Tomanek, M., Engstrom, J., Leung, C., Zhang, J., ... & Sáez, A. E.** (2008). Fate Of Polybrominated Diphenyl Ethers During Wastewater Treatment/Polishing And Sludge Stabilization/Disposal. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1140 (1), 394-411.
- Arslanbaş D., Kocaaslan Narıcı E.** (2017) "Ofis Klimaları Toz Örneklerinde Polibromlu Difenil Eter (PBDE) Seviyelerinin Belirlenmesi", 13. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, İZMİR , E/MMO/667, 1653-1662.
- ATSDR.** (2001). Toxicological Profile For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atlanta,GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR.** (2015). "Draft Toxicological Profile for Polybrominated Diphenyl Ethers". Erişim adresi: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp207.pdf
- Bartkow, M. E., Booij, K., Kennedy, K. E., Müller, J. F., & Hawker, D. W.** (2005). Passive Air Sampling Theory For Semivolatile Organic Compounds. *Chemosphere*, 60(2), 170-176.
- Batterman, S., Godwin, C., Chernyak, S., Jia, C., & Charles, S.** (2010). Brominated Flame Retardants In Offices In Michigan, USA. *Environment international*, 36 (6), 548-556.
- Beck, M., & Radke, M.** (2006). Determination Of Sterols, Estrogens And İnorganic İons In Waste Water And Size-Segregated Aerosol Particles Emitted From Waste Water Treatment. *Chemosphere*, 64 (7), 1134-1140.
- Bennett, D. H., Moran, R. E., Wu, X., Tulve, N. S., Clifton, M. S., Colón, M., ... & Hertz-Picciotto, I.** (2015). Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Concentrations And Resulting Exposure İn Homes İn C Alifornia: Relationships Among Passive Air, Surface Wipe And Dust Concentrations, And Temporal Variability. *Indoor Air*, 25 (2), 220-229.
- Bennett, D. H., Scheringer, M., McKone, T. E., & Hungerbühler, K.** (2001). Predicting Long-Range Transport: A Systematic Evaluation Of Two Multimedia Transport Models. *Environmental Science & Technology*, 35 (6), 1181-1189.

Besis, A., & Samara, C. (2012). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in The Indoor And Outdoor Environments–A Review On Occurrence And Human Exposure. *Environmental Pollution*, 169, 217-229.

Binici, B. (2014). *Plastik Maddeler İçerisinde PBDE ve PBB Bileşiklerinin GC-IDMS Yöntemiyle Tayini*, (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Birnbaum, L. S., & Staskal, D. F. (2004). Brominated Flame Retardants: Cause For Concern?. *Environmental Health Perspectives*, 112 (1), 9-17.

Bitton, G. (2005). Wastewater microbiology. John Wiley & Sons, New Jersey.

Blanchard, M., Teil, M. J., Ollivon, D., Garban, B., Chestérikoff, C., & Chevreuil, M. (2001). Origin And Distribution Of Polyaromatic Hydrocarbons And Polychlorobiphenyls In Urban Effluents To Wastewater Treatment Plants Of The Paris Area (France). *Water Research*, 35 (15), 3679-3687.

BSEF, (2009). Bromine science environmental forum. <http://www.bsef.com> Erişim tarihi: 5 Mart 2019

BSEF. (2003). Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates: Total Market Demand By Region In 2001. Bromine Science and Environmental Forum, Brussels,Belgium. Available at: http://www.bsef.com/docs/BFR_vols_2001.doc

Buccini, J. (2001). Implementing Global Action on KOK Under the Stockholm Convention: Issues and Opportunities. *Abstract Eco Information*, 14-18.

Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi (BUSKİ, 2014). Erişim adresi; http://www.buski.gov.tr/tr/icerik/bati_atik_su_aritma_tesisi_576

Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi (BUSKİ, 2015) Buski Atıksu Yönetimi Ve Deşarjları. İsmail Hakkı Çetinavcı, Sunum Buski Genel Müdürlüğü, Marmara Belediyeler Birliği Aralık.

Cetin, B., & Odabasi, M. (2007a). Air– Water Exchange And Dry Deposition Of Polybrominated Diphenyl Ethers At A Coastal Site In Izmir Bay, Turkey. *Environmental Science & Technology*, 41 (3), 785-791.

Cetin, B., & Odabasi, M. (2007b). Particle-Phase Dry Deposition And Air– Soil Gas-Exchange Of Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbdes) In Izmir, Turkey. *Environmental Science & Technology*, 41 (14), 4986-4992.

Cetin, B., & Odabasi, M. (2008). Atmospheric Concentrations And Phase Partitioning Of Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbdes) In Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 71 (6), 1067-1078.

Cetin, B., & Odabasi, M. (2011). Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbdes) In Indoor And Outdoor Window Organic Films In Izmir, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2-3), 784-791.

Cetin, B., Yurdakul, S., & Odabasi, M. (2019). Spatio-Temporal Variations Of Atmospheric And Soil Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Highly Industrialized Region Of Dilovasi. *Science of The Total Environment*, 646, 1164-1171.

Chen, L. G., Mai, B. X., Bi, X. H., Chen, S. J., Wang, X. M., Ran, Y., ... & Zeng, E. Y. (2006). Concentration Levels, Compositional Profiles, And Gas-Particle

Partitioning Of Polybrominated Diphenyl Ethers In The Atmosphere Of An Urban City In South China. *Environmental Science & Technology*, 40 (4), 1190-1196.

Chen, L., Mai, B., Xu, Z., Peng, X., Han, J., Ran, Y., ... & Fu, J. (2008). In-and Outdoor Sources Of Polybrominated Diphenyl Ethers and Their Human Inhalation Exposure In Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 42 (1), 78-86.

Cheng, Y., Shoeib, M., Ahrens, L., Harner, T., & Ma, J. (2011). Wastewater Treatment Plants And Landfills Emit Volatile Methyl Siloxanes (Vmss) To The Atmosphere: Investigations Using A New Passive Air Sampler. *Environmental pollution*, 159(10), 2380-2386.

Chern, J. M., & Yu, C. F. (1999). Volatile Organic Compound Emission From Diffused Aeration Systems: Experiment And Modeling. *Industrial & engineering chemistry research*, 38 (5), 2156-2159.

Cincinelli, A., Del Bubba, M., Martellini, T., Gambaro, A., & Lepri, L. (2007). Gas-Particle Concentration And Distribution Of N-Alkanes And Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In The Atmosphere Of Prato (Italy). *Chemosphere*, 68 (3), 472-478.

Cincinelli, A., Martellini, T., Misuri, L., Lanciotti, E., Sweetman, A., Laschi, S., & Palchetti, I. (2012). PBDEs In Italian Sewage Sludge And Environmental Risk Of Using Sewage Sludge For Land Application. *Environmental Pollution*, 161, 229-234.

Corsolini, S., Covaci, A., Ademollo, N., Focardi, S., & Schepens, P. (2006). Occurrence Of Organochlorine Pesticides (OCPs) And Their Enantiomeric Signatures, And Concentrations Of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in The Adélie Penguin Food Web, Antarctica. *Environmental Pollution*, 140 (2), 371-382.

Çelik H. (2015). *İstanbul Metropolündeki Atmosferik Polibromlu Difenil Eter (PBDE) Düzeylerinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans tezi). Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.

ÇSB. (2014). Türkiye’de Kalıcı Organik Kirleticilerin (KOK’lar) Yönetimi Ulusal Uygulama Planı, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Erişim tarihi: https://webdosya.csb.gov.tr/db/kok/editedosya/2_%20UUP%20Metni_Taslak_Tr.pdf.

Darnerud, P. O., Eriksen, G. S., Jóhannesson, T., Larsen, P. B., & Viluksela, M. (2001). Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, And Toxicology. *Environmental Health Perspectives*, 109 (suppl 1), 49-68.

de Boer, J., Wester, P. G., Klamer, H. J., Lewis, W. E., and Boon, J. P. (1998). Do Flame Retardants Threaten Ocean Life? [Letter]. *Nature*, 394, 28–29.

De Wit, C. A. (2002). An Overview Of Brominated Flame Retardants In The Environment. *Chemosphere*, 46 (5), 583-624.

Demirtepe H. (2017). *Polibromlu Difenil Eterler Ve Hekzabromosiklododekan ile Kirlenmiş Sucul Sedimanların Sürdürülebilir Remediasyonu*. (Doktora tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi . Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.

Demirtepe, H., & Imamoglu, I. (2019). Levels Of Polybrominated Diphenyl Ethers And Hexabromocyclododecane In Treatment Plant Sludge: Implications On Sludge Management. *Chemosphere*, 221, 606-615.

- Deng, D., Chen, H., & Tam, N. F.** (2015). Temporal And Spatial Contamination Of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Wastewater Treatment Plants in Hong Kong. *Science of the Total Environment*, 502, 133-142.
- D'Hollander W, Roosens L, Covaci A, Cornelis C, Reynders H.** (2010) Campenhout KV, Et Al. Brominated Flame Retardants And Perfluorinated Compounds In Indoor Dust From Homes And Offices In Flanders, Belgium. *Chemosphere*; 81, 478-87.
- D'silva, K., Fernandes, A., & Rose, M.** (2004). Brominated Organic Micropollutants—Igniting The Flame Retardant Issue. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34 (2), 141-207.
- EEE.** (2008). “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik”. Erişim adresi: <http://www.mevzuat.gov.tr/Metin.Aspx?MevzuatKod=7.5.16159&MevzuatIliski=0&sourceXmlSearch=at%C4%B1k>. Erişim tarihi: 20 Nisan 2019.
- Eljarrat, E., Marsh, G., Labandeira, A., & Barceló, D.** (2008). Effect Of Sewage Sludges Contaminated With Polybrominated Diphenylethers On Agricultural Soils. *Chemosphere*, 71 (6), 1079-1086.
- English, K., Toms, L. M. L., Gallen, C., & Mueller, J. F.** (2016). BDE-209 In The Australian Environment: Desktop Review. *Journal Of Hazardous Materials*, 320, 194-203.
- EPA (Environmental Protection Agency).** (1998). “Method 8270D: Semivolatile organic compounds by gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS)”
- EPA Integrated Risk Information System (IRIS).** (2008). “2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' - Decabromodiphenyl Ether (BDE-209) (CASRN 1163-19-5).” Erişim adresi :www.epa.gov/iris.
- Eriksson, J., Nicholas, G., Goran, M., Bergman, A.,** (2004). Photochemical Decomposition Of 15 Polybrominated Diphenyl Ether Congeners In Methanol/Water. *Environmental Science And Technology* 38, 3119-3125.
- Gevao, B., Al-Bahloul, M., Zafar, J., Al-Matrouk, K., & Helaleh, M.** (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor air and dust in Kuwait: implications for sources and nondietary human exposure. *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology*, 53 (4), 503-512.
- Gorecki, T., Namiesnik, J.,** (2002). Passive sampling. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 276-291.
- Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., & Mackay, D.** (2005). Passive And Active Air Samplers As Complementary Methods For Investigating Persistent Organic Pollutants In The Great Lakes Basin. *Environmental Science & Technology*, 39 (23), 9115-9122.
- Hardy, J. T., Crecelius, E. A., Antrim, L. D., Kiesser, S. L., Broadhurst, V. L., Boehm, P. D., ... & Coogan, T. H.** (1990). Aquatic Surface Microlayer Contamination In Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*, 28 (4), 333-351.
- Hardy, M. L.** (2002). The Toxicology Of The Three Commercial Polybrominated Diphenyl Oxide (Ether) Flame Retardants. *Chemosphere*, 46 (5), 757-777.

Harner, T., & Shoeib, M. (2002). Measurements Of Octanol– Air Partition Coefficients (KOA) For Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): Predicting Partitioning in The Environment. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47 (2), 228-232.

Harner, T. (2016). v1 3 Template for Calculating PUF and SIP Disk Sample Air Volumes.

Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A.J., Jones, K.C. (2006a). Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution* 144, 361-364.

Harner, T., Pozo, K., Guoin, T., Macdonald, A.M., Hung, H., Caine, J., Peters, A. (2006b). Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution* 144, 445-452, (2006b).

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., & Rosenberg, B. (2004). Using Passive Air Samplers To Assess Urban– Rural Trends For Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls And Organochlorine Pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38 (17), 4474-4483.

Hazrati, S., & Harrad, S. (2007). Calibration Of Polyurethane Foam (PUF) Disk Passive Air Samplers For Quantitative Measurement Of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) And Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs): Factors Influencing Sampling Rates. *Chemosphere*, 67 (3), 448-455.

He, J., Robrock, K. R., & Alvarez-Cohen, L. (2006). Microbial Reductive Debromination Of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). *Environmental Science & Technology*, 40 (14), 4429-4434.

Hites, R. A. (2004). Polybrominated Diphenyl Ethers In The Environment And In People: A Meta-Analysis Of Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 38 (4), 945-956.

Hites, R. A., Foran, J. A., Schwager, S. J., Knuth, B. A., Hamilton, M. C., & Carpenter, D. O. (2004). Global Assessment Of Polybrominated Diphenyl Ethers In Farmed And Wild Salmon. *Environmental Science & Technology*, 38 (19), 4945-4949. Erişim adresi: <http://www.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP.8-SC-8-10.English.pdf> Erişim tarihi: 6 Şubat, 2019

IAEA. (2002). Irradiated Sewage Sludge for Application to Cropland. IAEA-TECDOC-1317.

Ikonomou, M. G., Rayne, S., & Addison, R. F. (2002). Exponential Increases Of The Brominated Flame Retardants, Polybrominated Diphenyl Ethers, In The Canadian Arctic From 1981 To 2000. *Environmental Science & Technology*, 36 (9), 1886-1892.

Jaward, F. M. Farrar, N. J. Harner, T. Sweetman, A. J. and Jones, K. C. (2004). Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environmental Science & Technology*, 38, 34-41.

Jones, K. C., & De Voigt, P. (1999). Persistent Organic Pollutants (POPs): State Of The Science. *Environmental pollution*, 100 (1-3), 209-221.

Kalantzi, O. I., & Siskos, P. A. (2011). Sources And Human Exposure To Polybrominated Diphenyl Ethers. *Global NEST Journal*, 13 (2), 99-108

- Katsoyiannis, A., & Samara, C.** (2004). Persistent Organic Pollutants (POPs) In The Sewage Treatment Plant Of Thessaloniki, Northern Greece: Occurrence And Removal. *Water Research*, 38 (11), 2685-2698.
- Kefeni, K. K., & Okonkwo, J. O.** (2012). Analysis Of Major Congeners Of Polybromobiphenyls And Polybromodiphenyl Ethers In Office Dust Using High Resolution Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Chemosphere*, 87 (9), 1070-1075.
- Kefeni, K. K., Okonkwo, J. O., & Botha, B. M.** (2014). Concentrations Of Polybromobiphenyls And Polybromodiphenyl Ethers In Home Dust: Relevance To Socio-Economic Status And Human Exposure Rate. *Science of the Total Environment*, 470, 1250-1256.
- Kim, J. H., & Smith, A.** (2001). Distribution Of Organochlorine Pesticides In Soils From South Korea. *Chemosphere*, 43 (2), 137-140.
- Knoth, W., Mann, W., Meyer, R., & Nebhuth, J.** (2007). Polybrominated Diphenyl Ether in Sewage Sludge in Germany. *Chemosphere*, 67 (9), 1831-1837.
- Kodavanti, P. R. S., Ward, T. R., Ludewig, G., Robertson, L. W., & Birnbaum, L. S.** (2005). Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Effects In Rat Neuronal Cultures: 14C-PBDE Accumulation, Biological Effects, And Structure-Activity Relationships. *Toxicological Sciences*, 88 (1), 181-192.
- Król, S., Zabiegała, B., & Namieśnik, J.** (2012). PBDEs in Environmental Samples: Sampling And Analysis. *Talanta*, 93, 1-17.
- Kurt-Karakuş, PB.** (2016). Türkiye'de Seçilmiş Kentsel ve Kırsal Alanlar Toprak ve Hava Örneklerinde Kalıcı Organik Kirleticilerin (KOK'lar) Belirlenmesi, TÜBİTAK 1001 Projesi (#112Y315) Final Raporu (Kabul tarihi 15 Mart 2016)
- Kurt-Karakus, P. B., Alegria, H., Jantunen, L., Birgul, A., Topcu, A., Jones, K. C., & Turgut, C.** (2017). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) And Alternative Flame Retardants (NFRs) in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust From Istanbul-Turkey: Levels And An Assessment Of Human Exposure. *Atmospheric Pollution Research*, 8 (5), 801-815.
- Kurt-Karakus, P. B., Ugranli-Cicek, T., Sofuoglu, S. C., Celik, H., Gungormus, E., Gedik, K., ... & Jones, K. C.** (2018). The First Countrywide Monitoring Of Selected POPs: Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) And Selected Organochlorine Pesticides (OCPs) in The Atmosphere Of Turkey. *Atmospheric environment*, 177, 154-165.
- Kurt-Karakus, P., Jantunen, L. M., Topçu, A., Yalçın, M., Alegria, H., Turgut, C., Jones, K. C.** (2015) “Brominated And Phosphated Flame Retardants In Indoor Dust From Istanbul: Occurrence And Human Exposure Assessment.” 35th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants; Brazil: Sao Paulo.
- La Guardia, M. J., Hale, R. C., & Harvey, E.** (2006). Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition Of The Widely Used Penta-, Octa-, And Deca-PBDE Technical Flame-Retardant Mixtures. *Environmental Science & Technology*, 40 (20), 6247-6254.

- Law, R. J., Herzke, D., Harrad, S., Morris, S., Bersuder, P. and Allchin, C. R.** (2008). Levels and Trends of HBCD and BDEs in The European And Asian Environments, With Some Information For Other BFRs. *Chemosphere*, 73, 223-41.
- Lee, R. G. M., Thomas, G. O. and Jones, K. C.** (2004). PBDEs in The Atmosphere Of Three Locations In Western Europe. *Environmental Science & Technology*, 38, 699-706.
- Leonetti, C., Butt, C. M., Hoffman, K., Miranda, M. L., & Stapleton, H. M.** (2016). Concentrations Of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and 2, 4, 6-tribromophenol in Human Placental Tissues. *Environment International*, 88, 23-29.
- Lepri, L., Del Bubba, M., Masi, F., Udisti, R., & Cini, R.** (2000). Particle Size Distribution Of Organic Compounds In Aqueous Aerosols Collected From Above Sewage Aeration Tanks. *Aerosol Science & Technology*, 32 (5), 404-420.
- Leung, A. O., Luksemburg, W. J., Wong, A. S., & Wong, M. H.** (2007). Spatial Distribution Of Polybrominated Diphenyl Ethers And Polychlorinated Dibenzop-Dioxins And Dibenzofurans In Soil And Combusted Residue At Guiyu, An Electronic Waste Recycling Site In Southeast China. *Environmental science & technology*, 41 (8), 2730-2737.
- Li, Q., Yan, C., Luo, Z., & Zhang, X.** (2010). Occurrence And Levels Of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) In Recent Sediments And Marine Organisms From Xiamen Offshore Areas, China. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (3), 464-469.
- Liagkouridis, I., Cousins, I. T., & Cousins, A. P.** (2014). Emissions And Fate Of Brominated Flame Retardants In The Indoor Environment: A Critical Review Of Modelling Approaches. *Science of the Total Environment*, 491, 87-99.
- Liu, L. Y., Ma, W. L., Jia, H. L., Zhang, Z. F., Song, W. W., & Li, Y. F.** (2016). Research On Persistent Organic Pollutants in China on A National Scale: 10 Years After The Enforcement Of The Stockholm Convention, *Environmental Pollution*, 217, 70-81.
- Liu, Z., & Little, J. C.** (2012). Semivolatile Organic Compounds (SVOCs): Phthalates And Flame Retardants. In *Toxicity Of Building Materials* (pp. 122-137). Woodhead Publishing.
- Luo, X. J., Zhang, X. L., Liu, J., Wu, J. P., Luo, Y., Chen, S. J., ... & Yang, Z. Y.** (2009). Persistent Halogenated Compounds In Waterbirds From An E-Waste Recycling Region In South China. *Environmental Science & Technology*, 43 (2), 306-311.
- Mandalakis, M., Atsarou, V., & Stephanou, E. G.** (2008a). Airborne Pbdes In Specialized Occupational Settings, Houses And Outdoor Urban Areas In Greece. *Environmental Pollution*, 155(2), 375-382.
- Mandalakis, M., Stephanou, E. G., Horii, Y., & Kannan, K.** (2008b). Emerging Contaminants In Car Interiors: Evaluating The Impact Of Airborne PBDEs and PBDD/Fs. *Environmental Science & Technology*, 42 (17), 6431-6436
- Markovic, M. Z., Prokop, S., Staebler, R. M., Liggio, J., & Harner, T.** (2015). Evaluation of the particle infiltration efficiency of three passive samplers and the PS-1 active air sampler. *Atmospheric Environment*, 112, 289-293.

- Martellini, T., Jones, K. C., Sweetman, A., Giannoni, M., Pieri, F., & Cincinelli, A.** (2012). The Contribution Of Waste Water Treatment Plants To PBDEs in Ambient Air. *Environmental Pollution*, 169, 242-247.
- McDonald, T. A.** (2002). A Perspective On The Potential Health Risks Of PBDEs. *Chemosphere*, 46 (5), 745-755.
- McDonald, T. A.** (2005). Polybrominated Diphenylether Levels Among United States Residents: Daily Intake And Risk Of Harm To The Developing Brain And Reproductive Organs. *Integrated Environmental Assessment And Management*, 1 (4), 343-354
- McMurdo, C. J., Ellis, D. A., Webster, E., Butler, J., Christensen, R. D., & Reid, L. K.** (2008). Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water–air transport of gaseous PFOA. *Environmental Science & Technology*, 42 (11), 3969-3974.
- METEORBLUE**, (2019). Meteorolojik Arşiv, Erişim adresi: https://www.meteoblue.com/tr/hava/tahmin/archive/bursa_t%C3%BCrkiye_750269, erişim tarihi: 15 Nisan 2019. Method Detection Limits, Report No: PUBL-TS-056–96. pp. 24.
- Miller, M. F., Chernyak, S. M., Batterman, S., & Loch-Caruso, R.** (2009). Polybrominated Diphenyl Ethers In Human Gestational Membranes From Women In Southeast Michigan. *Environmental Science & Technology*, 43 (9), 3042-3046.
- Moeckel, C., Harner, T., Nizzetto, L., Strandberg, B., Lindroth, A., & Jones, K. C.** (2009). Use Of Depuration Compounds In Passive Air Samplers: Results From Active Sampling-Supported Field Deployment, Potential Uses, And Recommendations. *Environmental Science & Technology*, 43 (9), 3227-3232.
- Möller, A., Xie, Z., Sturm, R., & Ebinghaus, R.** (2011). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) And Alternative Brominated Flame Retardants In Air And Seawater Of The European Arctic. *Environmental Pollution*, 159 (6), 1577-1583.
- Muenhor, D., Harrad, S., Ali, N., & Covaci, A.** (2010). Brominated Flame Retardants (BFRs) In Air And Dust From Electronic Waste Storage Facilities In Thailand. *Environment International*, 36 (7), 690-698.
- Namkung, E. ve Rittmann, BE** (1987). Kamuya ait arıtma işlerinden kaynaklanan uçucu organik bileşik emisyonlarını tahmin etmek. *Journal (Su Kirliliği Kontrol Federasyonu)* , 670-678.
- North, K. D.** (2004). Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases In A Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California. *Environmental Science & Technology*, 38 (17), 4484-4488.
- NOSAB.** Erişim adresi: <http://www.nosab.org.tr/firmalar/tr>, Erişim tarihi: 30 Nisan 2019.
- NTP.** (2014). National Toxicology Program, “Report on Carcinogens, Fourteenth Edition.” Research Triangle Park, NC: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Odabasi, M., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., ... Elbir, T.** (2015). Biomonitoring The Spatial And Historical Variations Of Persistent Organic Pollutants (POPs) in An Industrial Region. *Environmental Science & Technology*, 49 (4), 2105-2114.

- Odusanya, D. O., Okonkwo, J. O., & Botha, B.** (2009). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) In Leachates From Selected Landfill Sites In South Africa. *Waste management*, 29 (1), 96-102.
- Oppo, C., Bellandi, S., Degli Innocenti, N., Stortini, A. M., Loglio, G., Schiavuta, E., & Cini, R.** (1999). Surfactant Components Of Marine Organic Matter As Agents For Biogeochemical Fractionation And Pollutant Transport Via Marine Aerosols. *Marine Chemistry*, 63 (3-4), 235-253.
- Parnis, J. M., Eng, A., Mackay, D., & Harner, T.** (2016). Characterizing PUF Disk Passive Air Samplers For Alkyl-Substituted Pahas: Measured And Modelled PUF-AIR Partition Coefficients With COSMO-RS. *Chemosphere*, 145, 360-364.
- Peng, X., Tang, C., Yu, Y., Tan, J., Huang, Q., Wu, J., ... & Mai, B.** (2009). Concentrations, Transport, Fate, And Releases Of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sewage Treatment Plants in The Pearl River Delta, South China. *Environment International*, 35 (2), 303-309.
- Pijnenburg, A. M. C. M., Everts, J. W., De Boer, J., & Boon, J. P.** (1995). Polybrominated Biphenyl And Diphenylether Flame Retardants: Analysis, Toxicity, and Environmental Occurrence. In *Reviews Of Environmental Contamination And Toxicology* (pp. 1-26). Springer, New York, NY.
- Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., & Focardi, S.** (2004). Passive-Sampler Derived Air Concentrations Of Persistent Organic Pollutants On A North– South Transect In Chile. *Environmental Science & Technology*, 38 (24), 6529-6537.
- Qi, H., Li, W. L., Liu, L. Y., Song, W. W., Ma, W. L., & Li, Y. F.** (2014). Brominated Flame Retardants In The Urban Atmosphere Of Northeast China: Concentrations, Temperature Dependence And Gas–Particle Partitioning. *Science of the Total Environment*, 491, 60-66.
- Radke, M., & Herrmann, R.** (2003). Aerosol-Bound Emissions Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons And Sterols From Aeration Tanks Of A Municipal Waste Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 37 (10), 2109-2113.
- Raff, J.D., Hites, R.A.,** (2006). Gas-phase reactions of brominated diphenyl ethers with OH radicals. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 10783e10792.
- Resch, F. J., Darrozes, J. S., & Afeti, G. M.** (1986). Marine liquid aerosol production from bursting of air bubbles. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 91 (C1), 1019-1029.
- Ricklund, N., Kierkegaard, A., & McLachlan, M. S.** (2008). An International Survey Of Decabromodiphenyl Ethane (deBDethane) and Decabromodiphenyl Ether (decaBDE) in Sewage Sludge Samples. *Chemosphere*, 73 (11), 1799-1804.
- Roberts, P. V., & Daendliker, P. G.** (1983). Mass Transfer Of Volatile Organic Contaminants From Aqueous Solution To The Atmosphere During Surface Aeration. *Environmental Science & Technology*, 17 (8), 484-489.
- RoHS**, (2003). “Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical electronic equipment) Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003”. Erişim adresi: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32002L0095>. Erişim tarihi: 25 Nisan 2019.

Rotander, A., van Bavel, B., Polder, A., Rigét, F., Auðunsson, G. A., Gabrielsen, G. W., & Dam, M. (2012). Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbdes) In Marine Mammals From Arctic And North Atlantic Regions, 1986–2009. *Environment International*, 40, 102-109.

Sakai, S. I., Hirai, Y., Aizawa, H., Ota, S., & Muroishi, Y. (2006). Emission Inventory Of Deca-Brominated Diphenyl Ether (DBDE) In Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 8 (1), 56-62.

Sauer Jr, T. C., Durell, G. S., Brown, J. S., Redford, D., & Boehm, P. D. (1989). Concentrations Of Chlorinated Pesticides and PCBs in Microlayer And Seawater Samples Collected In Open-Ocean Waters Off The US East Coast and in the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, 27 (3-4), 235-257.

SC. (2009a). Stockholm Convention Decision SC-4/14: Listing of hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether, Fourth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention, 4-8 May, Geneva, Switzerland. Erişim adresi: <http://www.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP.4-SC-4-14.English.pdf> . Erişim tarihi:6 Şubat, 2019.

SC. (2009b). Stockholm Convention Decision SC-4/18: Listing of tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether , Fourth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention, 4-8 May, Geneva, Switzerland. Erişim adresi: <http://www.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP.4-SC-4-18.English.pdf> Erişim tarihi:6 Şubat, 2019.

SC. (2017). Stockholm Convention Decision SC-8/10: Listing of decabromodiphenyl ether, Eighth Meeting of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention, 14 April-5 May, Geneva, Switzerland, Erişim adresi: <http://www.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-COP.8-SC-8-10.English.pdf> Erişim tarihi:6 Şubat, 2019.

Sellström, U., Jansson, B., Kierkegaard, A., de Wit, C., Odsjö, T., & Olsson, M. (1993). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) In Biological Samples From The Swedish Environment. *Chemosphere*, 26 (9), 1703-1718.

Shi, G., Yin, H., Ye, J., Peng, H., Li, J., & Luo, C. (2013). Aerobic Biotransformation Of Decabromodiphenyl Ether (PBDE-209) By *Pseudomonas Aeruginosa*. *Chemosphere*, 93 (8), 1487-149.

Shoeib, M., & Harner, T. (2002). Characterization And Comparison Of Three Passive Air Samplers For Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36 (19), 4142-4151.

Shoeib, M., Schuster, J., Rauert, C., Su, K., Smyth, S. A., & Harner, T. (2016). Emission Of Poly And Perfluoroalkyl Substances, UV-Filters And Siloxanes To Air From Wastewater Treatment Plants. *Environmental Pollution*, 218, 595-604.

Song, W., Ford, J.C., Li, A., Sturchio, N.C., Rockne, K.J., Buckley, D.R., Mills, W.J., (2005). Polybrominated Diphenyl Ethers In The Sediments Of The Great Lakes. 3. Lakes Ontario And Erie. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5600–5605.

Sonne, C., Gustavson, K., Rigét, F. F., Dietz, R., Birkved, M., Letcher, R. J., ... & Petersen, G. (2009). Reproductive Performance In East Greenland Polar Bears (*Ursus Maritimus*) May Be Affected By Organohalogen Contaminants As Shown By

Physiologically-Based Pharmacokinetic (PBPK) Modelling. *Chemosphere*, 77 (11), 1558-1568.

Sree, U., Bauer, H., Fuerhacker, M., Ellinger, R., Schmidt, H., & Puxbaum, H. (2000). Hydrocarbons Emissions From A Municipal Wastewater Treatment Pilot Plant In Vienna. *Water, Air, And Soil Pollution*, 124 (1-2), 177-186.

Tanabe, S. (1991). Fate Of Toxic Chemicals in The Tropics, *Marine Pollution Bulletin* 22, 259-260.

Tang, X., Zeng, B., Hashmi, M.Z., Long, D., Yu, B., Ullah, N., Shen, C., and Chen, Y. (2014.) Pbdes And PCDD/Fs İn Surface Soil Taken From The Taizhou E-Waste Recycling Area, China. *Chem. Ecol.* 30 (3): 245–251. doi:10.1080/02757540.2013.844798.

ter Schure, A. F., & Larsson, P. (2002). Polybrominated Diphenyl Ethers in Precipitation in Southern Sweden (Skåne, Lund). *Atmospheric Environment*, 36 (25), 4015-4022.

Tish-Env. (2011). Tisch Environmental Technologies Manufacturer. Cleves, OH, USA.

Toms, L. M. L., Hearn, L., Kennedy, K., Harden, F., Bartkow, M., Temme, C., & Mueller, J. F. (2009). Concentrations Of Polybrominated Diphenyl Ethers (Pbdes) İn Matched Samples Of Human Milk, Dust And İndoor Air. *Environment International*, 35 (6), 864-869.

Tuduri L., Hanner T., Hung., (2005). Polyurethane Foam (PUF) Disks Passive Air Samplers: Wind Effect On Sampling Rates. *Environmental Pollution* 144, 377-383

Uğranlı, T., Çelik, H., Güngörmüş, E., Can-Güven, E., Birgül, A., Gedik, K., vd. (2016) "Passive Sampling of PCBs and PBDEs in Turkey's atmosphere" 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Italy: Florence.

UNEP. (2010a). Technical Review Of The İmplications Of Recycling Commercial Penta And Octabromodiphenyl Ethers. Stockholm Convention Document For 6th POP Reviewing Committee Meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/2) Geneva 11-15. October 2010.

UNEP. (2010b). Technical Review Of The İmplications Of Recycling Commercial Penta And Octabromodiphenyl Ethers. Ekler Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee Meeting (UNEP/POPS/POPRC.6/INF/6) Geneva 11-15. October 2010.

USEPA. (2007). "Chapter Four: Organic Analytes" Erişim adresi: <http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/chap4.pdf>. Accessed on October 2015.

UUP. (2014). Türkiye'de Kalıcı Organik Kirleticilerin (KOK'lar) Yönetimi Ulusal Uygulama Planı, T.C. ÇEVRE VE ŞEHİRCİLİK BAKANLIĞI, Erişim adresi: https://webdosya.csb.gov.tr/db/kok/editordosya/2_%20UUP%20Metni_Taslak_Tr.pdf f Erişim tarihi: 29 Mart 2019.

Wagner, J., Ghosal, S., Whitehead, T., & Metayer, C. (2013). Morphology, Spatial Distribution, And Concentration Of Flame Retardants İn Consumer Products And Environmental Dusts Using Scanning Electron Microscopy And Raman Micro-Spectroscopy. *Environment international*, 59, 16-26.

Wang, Y., Jiang, G., Lam, P. K., & Li, A. (2007a). Polybrominated Diphenyl Ether In The East Asian Environment: A Critical Review. *Environment International*, 33 (7), 963-973.

Wang, Y., Zhang, Q., Lv, J., Li, A., Liu, H., Li, G., & Jiang, G. (2007b). Polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. *Chemosphere*, 68 (9), 1683-1691.

Wania, F., & Mackay, D. (1996). Peer Reviewed: Tracking The Distribution Of Persistent Organic Pollutants, *Environmental Science & Technology*, 30 (9), 390A-396A.

WDNRL (Wisconsin Department of Natural Resources Laboratory Certification Program).(1996). Analytical Detection Limit Guidance and Laboratory Guide for Determining

Webster, T. F., Harrad, S., Millette, J. R., Holbrook, R. D., Davis, J. M., Stapleton, H. M., ... & Covaci, A. (2009). Identifying Transfer Mechanisms And Sources Of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209) In Indoor Environments Using Environmental Forensic Microscopy. *Environmental Science & Technology*, 43(9), 3067-3072.

WEEE. (2003). "Waste Electrical and Electronic Equipment), Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003". Erişim adresi: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32003L0108&from=EN>. Erişim tarihi: 25 Nisan 2019.

Wei-Mei, J., & Xiao-Ming, W. (1990). A linked three-dimensional PBL and dispersion model in coastal regions. *Boundary-Layer Meteorology*, 53 (1-2), 43-62.

Weinberg, I. (2010). Landfills And Waste Water Treatment Plants As Sources Of Polyfluorinated Compounds, Polybrominated Diphenyl Ethers And Synthetic Musk Fragrances To Ambient Air, GKSS 2010/8, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH • Geesthacht, ISSN 0344-9629.

Weinberg, I., Dreyer, A., & Ebinghaus, R. (2011). Waste Water Treatment Plants As Sources Of Polyfluorinated Compounds, Polybrominated Diphenyl Ethers And Musk Fragrances To Ambient Air. *Environmental Pollution*, 159 (1), 125-132.

Wilford, B. H., Harner, T., Zhu, J., Shoeib, M., & Jones, K. C. (2004). Passive Sampling Survey Of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants In Indoor And Outdoor Air In Ottawa, Canada: Implications For Sources And Exposure. *Environmental Science & Technology*, 38 (20), 5312-5318.

World Health Organization (WHO). (1994). Brominated Diphenyl Ethers, *Environmental Health Criteria* 162, World Health Organization Geneva.

World Health Organization (WHO). (1997). Flame-Retardants: A General Introduction. *Environmental Health Criteria*, 192.

Wu, M. H., Pei, J. C., Zheng, M., Tang, L., Bao, Y. Y., Xu, B. T., ... Lei, J. Q. (2015). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) In Soil And Outdoor Dust From A Multi-Functional Area Of Shanghai: Levels, Compositional Profiles And Interrelationships. *Chemosphere*, 118, 87-95.

Zhu, H., Keener, T. C., Bishop, P. L., Orton, T. L., Wang, M., & Siddiqui, K. F. (1998). Emissions of hazardous air pollutants from aeration tanks. *Environmental progress*, 17 (3), 148-153.



EKLER



Lab Kodu	BS7	BS8	BS9	BS11	BS12	BS10	BS3	BS2	BS1	BS4	BS6	BS5	BS18	BS16	BS17
Örnekleme Noktası	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç
Yıl	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018
ay	May.	May.	May.	Haz.	Haz.	Haz.	Tem.	Tem.	Tem.	Ağus.	Ağus.	Ağus.	Eyl.	Eyl.	Eyl.
Hava hacmi (m³)	148	148	148	112	112	112	139	139	139	144	144	144	126	126	126
PBDE-17	17,0	nd	nd	30,3	22,7	25,4	35,8	18,3	18,4	17,6	21,9	18,5	22,7	25,9	19,1
PBDE-28	13,5	12,5	13,1	25,4	16,8	17,6	27,6	16,6	13,5	14,1	15,8	17,8	16,3	19,0	15,2
ΣBr3-PBDE	30,5	12,5	13,1	55,7	39,6	43,0	63,4	34,9	31,9	31,8	37,7	36,3	39,0	44,9	34,3
PBDE-71	20,4	nd	nd	37,8	27,9	27,0	41,8	21,7	nd	21,4	nd	21,7	nd	28,9	22,0
PBDE-47	20,9	nd	nd	40,4	28,6	nd	42,8	22,1	22,0	21,6	nd	22,3	nd	29,4	22,1
PBDE-66	nd	nd	nd	36,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr4-PBDE	41,3	nd	nd	114,3	56,5	27,0	84,5	43,8	22,0	43,0	nd	43,9	nd	58,4	44,1
PBDE-100	nd	nd	nd	nd	20,0	nd	29,2	15,7	15,6	14,8	nd	15,0	nd	nd	15,7
PBDE-99	15,8	nd	nd	29,8	21,7	nd	32,4	16,8	16,6	15,7	nd	15,9	nd	22,0	16,3
PBDE-85	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18,7	nd	20,1	41,8	nd	41,0
ΣBr5-PBDE	15,8	nd	nd	29,8	41,6	nd	61,6	32,5	32,2	49,2	nd	51,0	41,8	22,0	73,0
PBDE-154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,1	nd	6,7	15,8	nd	16,0
PBDE-153	34,2	34,0	29,2	42,1	33,7	nd	63,2	30,6	33,7	29,7	35,4	37,3	49,9	45,3	171,9
PBDE-138	51,8	nd	37,8	27,8	nd	nd	nd	14,5	16,1	6,8	17,8	96,5	nd	76,6	343,2
ΣBr6-PBDE	86,0	34,0	67,1	69,9	33,7	nd	63,2	45,1	49,8	42,6	53,2	140,4	65,7	121,9	531,1
PBDE-183	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr7-PBDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr10-PBDE (BDE-209)	38,1	10,8	22,5	45,8	39,2	26,4	59,6	18,4	22,7	18,7	26,5	28,6	32,4	44,3	35,2
Σ₁₃-PBDE	211,6	57,3	102,6	315,6	210,6	96,4	332,3	174,8	158,7	185,2	117,3	300,3	178,8	291,4	717,7

GPA: Geri plan alan; H: Havalandırma; Ç: Çöktürme; nd: Numunelerde mevcut değil

Ek Çizelge 1: Çalışma kapsamında belirlenen konsantrasyonlar (pg/m³)

Ek Çizelge 1: Çalışma kapsamında belirlenen konsantrasyonlar (pg/m³)
(devam)

Lab Kodu	BS15	BS13	BS14	BS20	BS21	BS19	BS22	BS24	BS23	BS25	BS27	BS26	BS30	BS28	BS29
Örnekleme Noktası	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç
Yıl	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2019	2019	2019	2019	2019	2019
ay	Ekim	Ekim	Ekim	Kasım	Kasım	Kasım	Aralık	Aralık	Aralık	Ocak	Ocak	Ocak	Şubat	Şubat	Şubat
Hava hacmi (m ³)	139	139	139	144	144	144	148	148	148	121	121	121	162	162	162
PBDE-17	22,8	29,3	nd	26,8	26,4	22,7	26,0	25,9	nd	nd	nd	nd	15,7	15,8	nd
PBDE-28	16,9	20,2	18,3	23,2	19,2	17,8	25,1	18,7	15,9	47,3	58,7	34,7	12,3	13,6	12,0
ΣBr3-PBDE	39,7	49,5	18,3	50,0	45,6	40,6	51,2	44,7	15,9	47,3	58,7	34,7	27,9	29,3	12,0
PBDE-71	22,6	nd	22,7	31,8	nd	nd	30,5	nd	20,5	25,7	41,5	nd	nd	18,8	18,8
PBDE-47	22,4	nd	26,1	32,3	nd	nd	30,8	nd	nd	25,4	nd	nd	nd	19,0	18,9
PBDE-66	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr4-PBDE	45,1	nd	48,8	64,0	nd	nd	61,3	nd	20,5	51,1	41,5	nd	nd	37,8	37,6
PBDE-100	15,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13,9
PBDE-99	17,3	nd	22,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20,2	nd	nd	nd	13,8	nd
PBDE-85	nd	nd	62,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr5-PBDE	32,9	nd	85,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20,2	nd	nd	nd	13,8	13,9
PBDE-154	nd	nd	25,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PBDE-153	21,9	nd	85,3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PBDE-138	nd	nd	159,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr6-PBDE	21,9	nd	270,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PBDE-183	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr7-PBDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr10-PBDE (BDE-209)	30,0	29,3	39,4	37,3	29,7	32,6	40,6	27,2	27,2	26,2	27,9	33,4	16,4	19,7	18,9
Σ ₁₃ -PBDE	169,4	78,8	461,9	151,4	75,3	73,2	153,1	71,8	63,5	144,9	128,2	68,1	44,3	100,7	82,5

GPA: Geri plan alan; H: Havalandırma; Ç: Çöktürme; nd: Numunelerde mevcut değil

Ek Çizelge 2: Çalışma kapsamında belirlenen emisyon (E) değerleri (µg/gün)

Lab Kodu	BS7	BS8	BS9	BS11	BS12	BS10	BS3	BS2	BS1	BS4	BS6	BS5	BS18	BS16	BS17
Örnekleme Noktası	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç
Yıl	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018
ay	May.	May.	May.	Haz.	Haz.	Haz.	Tem.	Tem.	Tem.	Ağus.	Ağus.	Ağus.	Eyl.	Eyl.	Eyl.
Hava hacmi (m³)	148	148	148	112	112	112	139	139	139	144	144	144	126	126	126
U (m/sn)	2,46	2,46	2,46	2,76	2,76	2,76	3,13	3,13	3,13	3,42	3,42	3,42	3,14	3,14	3,14
PBDE-17	1,45	nd	nd	2,89	2,17	2,42	3,87	1,98	1,99	2,08	2,59	2,18	2,46	2,81	2,08
PBDE-28	1,15	1,06	1,11	2,42	1,61	1,68	2,98	1,80	1,46	1,67	1,86	2,11	1,77	2,06	1,65
ΣBr3-PBDE	2,60	1,06	1,11	5,31	3,78	4,10	6,86	3,78	3,45	3,75	4,46	4,29	4,23	4,87	3,72
PBDE-71	1,73	nd	nd	3,60	2,66	2,58	4,52	2,35	nd	2,54	nd	2,56	nd	3,14	2,39
PBDE-47	1,77	nd	nd	3,86	2,73	nd	4,62	2,39	2,38	2,55	nd	2,63	nd	3,19	2,40
PBDE-66	nd	nd	nd	3,44	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr4-PBDE	3,51	nd	nd	10,90	5,39	2,58	9,15	4,74	2,38	5,09	nd	5,19	nd	6,33	4,79
PBDE-100	nd	nd	nd	nd	1,90	nd	3,16	1,70	1,69	1,75	nd	1,77	nd	nd	1,70
PBDE-99	1,34	nd	nd	2,85	2,07	nd	3,50	1,82	1,80	1,86	nd	1,88	nd	2,38	1,76
PBDE-85	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,21	nd	2,38	4,53	nd	4,45
ΣBr5-PBDE	1,34	nd	nd	2,85	3,97	nd	6,66	3,51	3,48	5,82	nd	6,03	4,53	2,38	7,92
PBDE-154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,72	nd	0,79	1,71	nd	1,74
PBDE-153	2,91	2,89	2,49	4,02	3,21	nd	6,84	3,31	3,65	3,51	4,19	4,40	5,42	4,91	18,66
PBDE-138	4,40	nd	3,22	2,65	nd	nd	nd	1,57	1,74	0,81	2,10	11,40	nd	8,31	37,24
ΣBr6-PBDE	7,31	2,89	5,70	6,67	3,21	nd	6,84	4,88	5,39	5,03	6,29	16,59	7,13	13,22	57,64
PBDE-183	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr7-PBDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr10-PBDE (BDE-209)	3,24	0,92	1,91	4,37	3,74	2,52	6,44	1,99	2,46	2,21	3,13	3,38	3,52	4,81	3,82
ΣI₁₃-PBDE	17,99	4,87	8,73	30,11	20,09	9,19	35,95	18,90	17,16	21,89	13,87	35,49	19,40	31,62	77,89

GPA: Geri plan alan; H: Havalandırma; Ç: Çöktürme; nd: Numunelerde mevcut değil; U= Ortalama rüzgar hızı

Lab Kodu	BS15	BS13	BS14	BS20	BS21	BS19	BS22	BS24	BS23	BS25	BS27	BS26	BS30	BS28	BS29
Örnekleme Noktası	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç	GPA	H	Ç
Yıl	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2018	2019	2019	2019	2019	2019	2019
ay	Ekim	Ekim	Ekim	Kasım	Kasım	Kasım	Aralık	Aralık	Aralık	Ocak	Ocak	Ocak	Şubat	Şubat	Şubat
Hava hacmi (m³)	139	139	139	144	144	144	148	148	148	121	121	121	162	162	162
U (m/sn)	3,2	3,2	3,2	3,38	3,38	3,38	3,62	3,62	3,62	3,74	3,74	3,74	3,65	3,65	3,65
PBDE-17	2,52	3,24	nd	3,14	3,09	2,65	3,26	3,24	nd	nd	nd	nd	1,98	1,99	nd
PBDE-28	1,87	2,23	2,03	2,71	2,25	2,08	3,14	2,34	1,99	6,11	7,59	4,48	1,55	1,71	1,51
ΣBr3-PBDE	4,39	5,47	2,03	5,84	5,33	4,74	6,40	5,59	1,99	6,11	7,59	4,48	3,52	3,70	1,51
PBDE-71	2,50	nd	2,51	3,71	nd	nd	3,81	nd	2,56	3,32	5,37	nd	nd	2,37	2,37
PBDE-47	2,48	nd	2,89	3,77	nd	nd	3,85	nd	nd	3,29	nd	nd	nd	2,40	2,38
PBDE-66	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr4-PBDE	4,98	nd	5,40	7,48	nd	nd	7,67	nd	2,56	6,60	5,37	nd	nd	4,76	4,75
PBDE-100	1,72	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,76
PBDE-99	1,92	nd	2,46	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,61	nd	nd	nd	1,74	nd
PBDE-85	nd	nd	6,96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr5-PBDE	3,63	nd	9,41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,61	nd	nd	nd	1,74	1,76
PBDE-154	nd	nd	2,85	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PBDE-153	2,42	nd	9,43	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PBDE-138	nd	nd	17,60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr6-PBDE	2,42	nd	29,88	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PBDE-183	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr7-PBDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣBr10-PBDE (BDE-209)	3,32	3,24	4,36	4,36	3,47	3,81	5,08	3,40	3,40	3,39	3,61	4,32	2,07	2,49	2,38
Σ13-PBDE	18,74	8,72	51,08	17,68	8,80	8,54	19,15	8,99	7,95	18,72	16,56	8,80	5,59	12,70	10,40

GPA: Geri plan alan; H: Havalandırma; Ç: Çöktürme; nd: Numunelerde mevcut değil; U= Ortalama rüzgar hızı

Ek Çizelge 2: Çalışma kapsamında belirlenen emisyon (E) değerleri (µg/gün) (devam)

Ek Çizelge 3: PBDE grubundaki bazı izomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

PBDE	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Kimyasal Yapıları	Yapısal Formülleri	Kapalı Formülleri	LOG KOA ^a (25°C)	CAS No
BDE-17	406,90		2,2,4'- tribromo difenil ether	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	9,5	147217- 75-2
BDE-28	406,90		2,4,4'- tribromo difenil ether	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	9,5	41318- 75-6
BDE-47	485,79		2,2',4,4'- tetrabromo difenil ether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	10,5	5436-43- 1
BDE-66	485,79		2,3',4,4'- tetrabromo difenil ether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	10,8	189084- 61-5
BDE-71	485,79		2,3',4',6- tetrabromo difenil ether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	10,9	189084- 62-6
BDE-85	564,69		2,2',3,4',4- pentabromo difenil ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	11,1	182346- 21-0
BDE-99	564,69		3,3',4,4',5- pentabromo difenil ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	11,3	60348- 60-9
BDE - 100	564,69		3,3',4,4',6- pentabromo difenil ether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	11,7	189084- 64-8

Ek Çizelge 3: PBDE grubundaki bazı izomerin fiziksel ve kimyasal özellikleri
(devam)

PBDE	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Kimyasal Yapıları	Yapısal Formülleri	Kapalı Formülleri	LOG KOA ^a (25°C)	CAS No
BDE-138	643,58		2,2',3,4,4',5'- heksabromo difenil ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	11,9	182677- 30-1
BDE-153	643,58		2,2',4,4',5,5'- heksabromo difenil ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	11,9	68631-49- 2
BDE-154	643,58		2,2',4,4',5,6'- heksabromo difenil ether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	11,8	207122- 15-4
BDE-183	722,48		2,2',3,4,4',5',6'- heptabromo difenil ether	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	11,9	207122- 16-5
BDE-209	959,17		2,2',3,3',4,4',5, 5',6,6'- decabromo difenil ether	C ₁₂ Br ₁₀ O	15,3	1163-19- 5

a;(Harner ve Shoeb 2002)

Ek Çizelge 4: Örneklem noktalarında günlük ve toplam hava örnekleme miktarı

Örnek Lab. Kodu	(C/C ₀)							R m ³ /gün	Örneklem süresince toplam hava miktarı (m ³)
	d6- γ-HCH	¹³ C ₁₂ - PCB- 9	¹³ C ₁₂ - PCB- 15	¹³ C ₁₂ - PCB- 32	PCB - 30	PCB - 107	PCB - 198		
BS7	0.83	0.33	0.48	0.55	0.59	0.97	1.00	4.41	146
BS8	0.85	0.28	0.44	0.53	0.57	0.98	1.00	4.70	155
BS9	0.85	0.39	0.49	0.62	0.49	1.00	0.99	4.10	135
BS10	0.86	0.35	0.47	0.63	0.49	0.98	0.99	4.21	105
BS11	0.76	0.40	0.51	0.60	0.46	0.99	1.00	4.50	113
BS12	0.77	0.41	0.50	0.43	0.57	1.00	1.00	4.85	121
BS1	0.75	0.29	0.55	0.63	0.47	0.99	0.99	4.47	139
BS2	0.78	0.30	0.42	0.54	0.53	1.00	1.00	4.99	155
BS3	0.81	0.38	0.46	0.64	0.56	0.96	0.98	4.05	126
BS4	0.74	0.40	0.44	0.47	0.52	0.94	0.98	4.94	158
BS5	0.78	0.42	0.51	0.65	0.52	0.99	0.98	3.98	127
BS6	0.77	0.29	0.36	0.38	0.36	0.96	1.00	6.50	208
BS16	0.81	0.32	0.42	0.54	0.45	0.96	0.99	5.00	140
BS17	0.74	0.34	0.48	0.66	0.54	0.95	0.99	4.31	121
BS18	0.78	0.38	0.54	0.62	0.56	0.99	1.00	4.06	114
BS13	0.78	0.38	0.45	0.64	0.46	1.00	1.00	4.60	143
BS14	0.75	0.35	0.55	0.60	0.58	1.00	0.99	4.10	127
BS15	0.78	0.30	0.35	0.53	0.43	0.98	0.98	5.51	171
BS19	0.77	0.38	0.46	0.53	0.46	1.00	1.00	4.95	158
BS20	0.83	0.44	0.38	0.59	0.50	1.00	1.00	4.68	150
BS21	0.85	0.49	0.40	0.67	0.55	0.95	1.00	4.06	130
BS22	0.85	0.41	0.48	0.59	0.54	0.92	0.99	4.05	134
BS23	0.86	0.41	0.49	0.64	0.52	0.98	0.99	3.93	130
BS24	0.76	0.35	0.50	0.62	0.51	0.98	1.00	4.42	146
BS25	0.77	0.38	0.58	0.60	0.56	0.99	1.00	4.03	109
BS26	0.78	0.40	0.46	0.55	0.57	0.97	0.99	4.46	120
BS27	0.89	0.34	0.48	0.64	0.52	0.98	0.98	3.94	106
BS28	0.87	0.38	0.45	0.63	0.58	0.98	0.99	3.98	143
BS29	0.78	0.41	0.42	0.60	0.53	1.00	1.00	4.56	164
BS30	0.79	0.38	0.48	0.65	0.50	0.99	1.00	4.28	154

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Büşra ŞANLI
Doğum Tarihi ve Yeri : 30. 06 .1993 / Nilüfer
E-posta : sanli.busra.16@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Lisans** : 2016, Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi , Çalışma Ekonomisi Endüstriyel İlişkiler