

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KENTSEL ATMOSFERDE PCB KONSANTRASYONLARININ GAZ İLE
PARTİKÜLLERDE FRAKSİYONEL DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

SADULLAH LEVENT KUZU

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ARSLAN SARAL**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENTSEL ATMOSFERDE PCB KONSANTRASYONLARININ GAZ İLE
PARTİKÜLLERDE FRAKSİYONEL DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Sadullah Levent KUZU tarafından hazırlanan tez çalışması 05/12/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ALP
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yaşar AVŞAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Göksel DEMİR
Bahçeşehir Üniversitesi

Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 111Y225 numaralı projesi ile ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü' nn 2012-05-02-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle, bu tez çalışmasının hazırlanmasında, tüm aşamalarındaki yardımlarından dolayı, gösterdiği yakın ilgi ve her alandaki desteği sebebiyle tez danışmanım, sayın Doç. Dr. Arslan SARAL'a; doktora tez izleme komitesinde bulunan, fikirleriyle teze yön verme hususunda katkıları bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Kadir ALP ve Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU'na; Tez çalışmasında kullandığım materyal ve metodu, daha önce bu konuyla ilgili yaptıkları araştırmalar sonucu elde ettikleri deneyimleri kendi üniversitelerinin laboratuvarında bize öğrenme ve uygulama imkanı sunan ve sorularımız için her zaman bize kapıları açık olan Uludağ Üniversitesi Öğretim Üyeleri Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR ve Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK'a; Bursa'daki uygulamalar sırasında bizlere eşlik eden, İstanbul'daki çalışmalarda da emeği geçen ve her türlü desteğini esirgemeyen nişanlım Çevre Yük. Müh. Didem YOLSAL'a; uygulamanın başında beraber çalıştığımız, Bursa'da ön işlemleri beraber öğrendiğimiz, fakat çalışmanın ilk safhalarında aramızdan ayrılıp şu anda Ardahan Üniversitesi'nde görev yapan arkadaşım Arş. Gör. Hakan ÇELİKTEN'e; her zaman sorularıma cevap veren, beraber uzun zamandır çalıştığım ve birçok proje ile hava kirliliği derslerinde beraber görev aldığımız mesai arkadaşım Yard. Doç. Dr. Selami DEMİR'e ve aramıza yeni katılıp, ekip çalışmasında yerini alan mesai arkadaşım Arş. Gör. Aykut KARADENİZ'e; en sıkıştığımız anlarda kendisinin tecrübe ve kaynaklarından istifade ettiğimiz, sorularımıza her zaman cevap veren arkadaşım Arş. Gör. Dr. Aşkın BİRGÜL'e; tezin en önemli ve yorucu kısımları olan ön işlemler kısmında her türlü destek ve yardımı gördüğüm, TÜBİTAK projesinde görev alan arkadaşlarım Çevre Yük. Müh. Gülsüm SUMMAK, Çevre Müh. Hatice ÇOLTU, Çevre Müh. Nevrin ALTINKUM ve Çevre Müh. Aigerim KİSTAUBAYEVA'ya; lisans öğretim hayatımdan bu yana bilgi, tecrübe ve vizyonuyla üzerimde çok emeği bulunan, bundan sonraki hayatımda da miras bıraktığı değerlerle yoluma devam edeceğim, saygıdeğer hocam merhum Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e; ismi burada yer almayan, dolaylı ya da dolaysız olarak üzerimde emeği bulunan hocalarım, büyüklerim ve arkadaşlarıma; tüm bunların yanında bugünlere gelmem konusunda yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anne ve babam Nur KUZU ve Oğuz KUZU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2013

Sadullah Levent KUZU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	6
BÖLÜM 2	
YARI UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER	7
2.1 Genel Bilgiler	7
2.2 Gaz/Partikül Dağılım Modelleri.....	8
2.2.1 Junge-Pankow Modeli	10
2.2.2 log K _p -log P _L ⁰ Modeli	11
2.2.3 log K _p -log K _{OA} Modeli	12
2.3 Toprak/Hava Arası Dağılım	14
BÖLÜM 3	
ÇOK KLORLU BİFENİLLER.....	18
3.1 Genel Bilgiler	18
3.2 Kimyasal Özellikleri	21
3.3 Fiziksel Özellikleri	23

3.4	PCB'lerin Doğaya ve Canlılara Etkileri	24
3.5	PCB'lerin Çevreden Uzaklaşmasını Sağlayan Süreçler	26
3.6	PCB'ler ile İlgili Yapılan Çalışmalar	27
3.7	PCB'ler İle İlgili Yasal Düzenlemeler	34
BÖLÜM 4		
MATERYAL VE METOT		39
4.1	Ön İşlemlerin Gerçekleştirilmesi	42
4.2	Gaz Kromatografi Cihazında PCB Tayini	48
4.2.1	PCB Türleri için GC Kalibrasyonu ve Miktar Belirleme İşlemleri	50
4.2.2	Kalite Güvence/Kalite Kontrol (QQ/QC)	50
BÖLÜM 5		
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA		54
5.1	Türkiye'de Endüstri Kaynaklı PCB Emisyonlarının Belirlenmesi	55
5.1.1	Metodoloji	56
5.1.1.1	Envanter ve Emisyon Faktörleri	56
5.1.1.1.1	Belirsizlik Hesabı	58
5.1.1.2	Emisyon Tahminleri	59
5.1.1.3	PCB Emisyonlarının Mekansal Dağılımı	61
5.1.1.4	Basit Kutu Modeli	62
5.2	Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının İncelenmesi	65
5.3	Hava Konsantrasyonların ile Meteorolojik Verilerle İlişkilendirilmesi	73
5.4	Gaz Partikül Dağılımları	81
5.4.1	Junge-Pankow Modeli	81
5.4.2	$\log K_p - \log P_L^0$ Modeli	82
5.4.3	$\log K_p - \log K_{OA}$ Modeli	84
5.4.4	Partikül Fazı PCB Tahmin Modeli	85
5.4.5	Junge-Pankow Tahmin Modeli	92
5.5	Partikül Boyut Dağılımı	93
5.6	Uzun mesafeli Taşınımın İncelenmesi	98
5.6.1	PCA Analizi	98
5.6.2	PSCF Modeli	102
5.6.3	Clausius-Clapeyron	106
5.7	Toprak Konsantrasyonları	111
5.8	Toprak-Hava Arası geçişler	114
BÖLÜM 6		
SONUÇ VE ÖNERİLER		119
KAYNAKLAR		121
EK-A		
$\log K_p - \log P_L^0$ GRAFİKLERİ		137

EK-B	
Log Kp-LogK _{OA} GRAFİKLERİ.....	141
EK-C	
JUNGE-PANKOW MODEL SONUÇLARI	145
EK-D	
PARTİKÜL BOYUT DAĞILIMI	149
EK-E	
AEROSOL PCB BOYUT DAĞILIMI	153
EK-F	
PCB HOMOLOG BOYUT DAĞILIMI.....	157
ÖZGEÇMİŞ	161

SİMGE LİSTESİ

ϕ	Partikül/gaz dağılım katsayısı
ρ	Yoğunluk
P_L^0	Aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı
K_p	Gaz/partikül dağılım katsayısı
κ	Karman sabiti
ν	Kinematik viskozite
σ_θ	Rüzgar yönünün standart sapması
u^*	Sürtünme hızı
ζ	Aktivite katsayısı
α_{PM}	Partikül madde yüzey alanı
ϕ	Fraksiyon
θ	Birim hacim hava başına partikül yüzey alanı

KISALTMA LİSTESİ

DDT	Dikloro difenil trikloroetan
ECD	Elektron yakalama dedektörü
EEA	Avrupa Çevre Ajansı
GC	Gaz kromatografisi
KOK	Kalıcı organik kirletici
KTK	Kütle transfer katsayısı
LOD	Belirleme limiti
MLR	Çoklu doğrusal regresyon
MS	Kütle spektrometresi
NOAA	Ulusal Okyanus ve Atmosfer İdaresi
NMHC	Metan içermeyen hidrokarbon
OCP	Organo klorlu pestisitler
PAH	Çok aromatik hidrokarbon
PCA	Asal bileşen analizi
PCB	Çok klorlu bifenil
PSCF	Muhtemel kaynak katılım fonksiyonu
PPB	Milyonda bir
PPT	Trilyonda bir
TSP	Toplam asılı partikül madde
UOB	Uçucu organik bileşik
US EPA	Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
YUOB	Yarı uçucu organik bileşik

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1	PCB'lerin genel kimyasal yapısı 18
Şekil 3.2	PCB 121'in isimlendirilmesi 19
Şekil 3.3	Orto pozisyonlu PCB..... 22
Şekil 3.4	Meta ve para pozisyonlu PCB 22
Şekil 3.5	Çevredeki PCB'lerin akıbetini etkileyen süreçlerin kavramsal gösterimi..... 27
Şekil 4.1	Örnekleme bölgesi 39
Şekil 4.2	İki farklı cihazdaki partikül madde örnekleme karşılaştırılması..... 41
Şekil 4.3	Örnekleme cihazları ve meteoroloji istasyonu 42
Şekil 4.4	PUF ekstraksiyonu 43
Şekil 4.5	Filtrelerin örnekleme hazırlanması 43
Şekil 4.6	Örneklemeden toplanan filtrelerin şartlandırılması 44
Şekil 4.7	Ultrasonik banyo düzeneği içinde filtrelerin ekstrakte edilmesi 45
Şekil 4.8	Döner buharlaştırıcı ve elde edilen ekstre 46
Şekil 4.9	Azot ile solvent uçurma düzeneği 46
Şekil 4.10	Cam temizleme kolonu 47
Şekil 4.11	Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografisi 48
Şekil 4.12	Kalibrasyon çözeltisi ile elde edilen 84 PCB türünden oluşan kromatogram 49
Şekil 4.13	PCB#200 için çizilen kalibrasyon grafiği 50
Şekil 4.14	PUF için geri kazanım verimleri..... 52
Şekil 4.15	TSP filtresi için geri kazanım verimleri 52
Şekil 4.16	Basamaklı ayrıştırıcı filtresi için geri kazanım verimleri 52
Şekil 4.17	Toprak örnekleri için geri kazanım verimleri 53
Şekil 5.1	Endüstri türlerine göre PCB emisyonları..... 60
Şekil 5.2	Atmosferik PCB emisyonları..... 61
Şekil 5.3	Basit kutu modeli şematik diyagramı..... 62
Şekil 5.4	Dilovası ve Aliağa için rüzgar yönleri..... 63
Şekil 5.5	Ölçüm süresindeki atmosferik konsantrasyonlar ve karışım yüksekliği değerleri 67
Şekil 5.6	Toplam asılı partikül ve bunlarda ölçülen PCB konsantrasyonları..... 68
Şekil 5.7	Türlere ait gaz faz konsantrasyonları 69
Şekil 5.8	Türlere ait partikül faz konsantrasyonları 70
Şekil 5.9	Gaz ve partikül için homolog grupların oransal dağılımı 71
Şekil 5.10	Türkiye'de yapılan benzer çalışmaların sonuçları 71
Şekil 5.11	Dioksin benzeri türlerin gaz fazdaki konsantrasyonları 72

Şekil 5.12	Dioksin benzeri türlerin partikül fazındaki konsantrasyonları.....	73
Şekil 5.13	Mayıs-Kasım 2012 dönemi PSCF sonuçları	80
Şekil 5.14	Mayıs 2012-Mayıs 2013 dönemi PSCF sonuçları	81
Şekil 5.15	Junge-Pankow model çıktıları	82
Şekil 5.16	İlk örnekleme dönemine ait gaz/partikül dağılım grafiği.....	83
Şekil 5.17	Bir örnekleme dönemi için gaz/partikül dağılım grafiği.....	85
Şekil 5.18	Model girdi ve çıktıları	87
Şekil 5.19	Model girdileri.....	88
Şekil 5.20	Model çıktıları	90
Şekil 5.21	Partikül faz tahmin edilen-ölçülen grafiği.....	91
Şekil 5.22	Ölçülen-modellenen sonuç karşılaştırılması	91
Şekil 5.23	Junge-pankow modeli düzeltimi için bulanık mantık model parametreleri	92
Şekil 5.24	Bulanık mantıkla modellenen sonuçlar.....	92
Şekil 5.25	Ortam havası mevsimsel boyut dağılım değişimi	94
Şekil 5.27	PCB boyut dağılımı	95
Şekil 5.28	PCB homolog boyut dağılımı.....	96
Şekil 5.29	Döndürülmüş asal bileşenler	99
Şekil 5.30	Ticari PCB bileşenlerinin klor içerikleri.....	101
Şekil 5.31	24 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli	102
Şekil 5.32	48 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli	103
Şekil 5.33	72 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli	104
Şekil 5.34	96 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli	105
Şekil 5.35	120 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli	105
Şekil 5.36	Clausius-Clapeyron uygulaması	107
Şekil 5.37	Homolog gruplar için hazırlanan Clausius-Clapeyron grafikleri.....	108
Şekil 5.38	Düzeltilmiş Clausius-Clapeyron grafiği.....	109
Şekil 5.39	Homolog gruplar için hazırlanan düzeltilmiş Clausius-Clapeyron grafikleri	110
Şekil 5.40	Her tür için ölçülen toprak konsantrasyonları	112
Şekil 5.41	Topraktaki PCB türlerinin homolog dağılımı	113
Şekil 5.42	Toprakta bulunan dioksin benzeri PCB'ler	113
Şekil 5.43	Mevsimlik akı grafikleri	117
Şekil A.1	Yaz mevsimi $\log K_p$ - $\log P_L^0$ grafikleri	137
Şekil A.2	Sonbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log P_L^0$ grafikleri	138
Şekil A.3	Kış mevsimi $\log K_p$ - $\log P_L^0$ grafikleri	139
Şekil A.4	İlkbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log P_L^0$ grafikleri.....	140
Şekil B.1	Yaz mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	141
Şekil B.2	Sonbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	142
Şekil B.3	Kış mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	143
Şekil B.4	İlkbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	144
Şekil C.1	di klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları	145
Şekil C.2	tri klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları.....	146
Şekil C.3	tetra klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları	146
Şekil C.4	penta klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları	146
Şekil C.3	hekza klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları	147
Şekil C.6	hepta klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları.....	147

Şekil C.7	okta klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları	147
Şekil C.8	nona klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları	148
Şekil D.1	İlkbahar mevsimi PM boyut dağılımı	149
Şekil D.2	Yaz mevsimi PM boyut dağılımı	150
Şekil D.3	Sonbahar mevsimi PM boyut dağılımı	151
Şekil D.4	Kış mevsimi PM boyut dağılımı	152
Şekil E.1	İlkbahar mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı.....	153
Şekil E.2	Yaz mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı	154
Şekil E.3	Sonbahar mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı	155
Şekil E.4	Kış mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı	156
Şekil F.1	İlkbahar mevsimi PCB homolog boyut dağılımı	157
Şekil F.2	Yaz mevsimi PCB homolog boyut dağılımı	158
Şekil F.3	Sonbahar mevsimi PCB homolog boyut dağılımı.....	159
Şekil F.4	Kış mevsimi PCB homolog boyut dağılımı.....	160

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Homolog türlerin kimyasal özellikleri ve kaynama noktası..... 23
Çizelge 3.2	Türkiye’de atmosferden örneklenen PCB’lerin konsantrasyon değerleri 33
Çizelge 3.3	Türkiye’de topraktan örneklenen PCB’lerin konsantrasyon değerleri... 34
Çizelge 3.4	PCB'ler ile ilgili uygulamaları içeren yönetmelikler 35
Çizelge 4.1	Yüksek hacimli basamaklı ayrıştırıcı kesme çapları 40
Çizelge 5.1	Değişik üretim türleri için emisyon faktörleri 57
Çizelge 5.2	Türkiye’de bulunan her endüstri sektörünün faaliyet seviyeleri 59
Çizelge 5.3	Kutu model parametre ve sonuçları..... 64
Çizelge 5.4	Örnekleme süresindeki meteorolojik parametreler 75
Çizelge 5.5	Mayıs-Kasım 2012 dönemi MLR sonuçları 76
Çizelge 5.6	Mayıs 2012-Mayıs 2013 MLR sonuçları..... 78
Çizelge 5.7	Değişik çalışmalarda tipik m_r ve b_r değerleri 84
Çizelge 5.8	Bulanık mantıkta kullanılan kural tabanları..... 89
Çizelge 5.9	Bileşen faktör yükleri..... 99
Çizelge 5.10	Bileşenlerin varyansa katılım yüzdeleri 100
Çizelge 5.11	Homolog grupların ısıya karşı bağımlılıkları..... 109
Çizelge 5.12	Homolog grupların düzeltilmiş değerlerle ısıya karşı bağımlılıkları... 111
Çizelge 5.13	Kütle transfer katsayıları ve akı değerleri..... 114

**KENTSEL ATMOSFERDE PCB KONSANTRASYONLARININ GAZ İLE
PARTİKÜLLERDE FRAKSİYONEL DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Sadullah Levent KUZU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arslan SARAL

PCB'ler 1970'lerden önce açık, yarı-açık ve kapalı sistemlerde yoğun kullanılmaları, toplamda 1,3 milyon ton kadar üretiminin gerçekleşmesi sebebiyle çevrede genel bir yayılım göstermişlerdir. Bu yayılıma ek olarak yarı uçucu özellikleri de göz önüne alındığında bu bileşiklerin uzun süre bozunmadan çevrede kaldığı tespit edilmiştir. Bu tespitin akabinde üretimleri durdurulmuş ve PCB içeren ekipman kullanımına sınırlama getirilmiştir.

Bu tez çalışmasında kalabalık bir il olan İstanbul'da PCB'lerin atmosferdeki konsantrasyonları araştırılmıştır. Bu araştırma gaz ve partikül fazında yürütülmüştür. Partikül ile ilgili daha detaylı bilgi edinmek adına basamaklı ayrıştırıcı ile partiküller boyutlarına ayrılarak örneklenmiştir. Toplam atmosferik konsantrasyonlar ortalama olarak 392 pg.m^{-3} olarak tespit edilmiştir. PCB'lerin partikül boyutunda ise $1 \text{ }\mu\text{m}$ civarında daha yoğun olarak bulunduğu belirlenmiştir. Hava örnekleri ile beraber topraktan da numune alınıp toprak hava arası geçişler incelenmiştir. Ortalama toprak konsantrasyonu $6 \text{ ng.g}^{-1} \text{ KM}$ olarak belirlenmiştir. Mevcut modellerde yapılan hesaplara göre bölgede çoğunlukla topraktan havaya geçişin olduğu belirlenmiştir.

Kaynak tespitinde etkin kirlilik bölgelerin belirlenmesi adına ülke genelini kapsayan emisyon envanteri hazırlanmıştır. Bu envantere PCB atmosfere salan endüstriler belirlenmiş ve kapasitelerinden faydalanılarak muhtemel emisyonları ortaya çıkarılmıştır. Ülke genelinde ortalama olarak yıllık 920 kg PCB'nin atmosfere salındığı

hesaplanmıştır. Kirliliğin en yoğun olarak bulunduğu bölge olarak Dilovası belirlenmiştir.

Gaz/partikül dağılımında kullanılan Junge-Pankow modeli bulanık mantık ile modellenip mevcut model daha gerçeğe yakın sonuçlar verecek şekilde düzenlenmiştir. Uzun mesafeli taşınımında kullanılan Clausius-Clapeyron denkleminin ise karışım yüksekliğine göre düzeltilerek kullanılması gerektiği öne sürülmüştür.

Yapılan modelleme çalışmaları sonucunda ise kısa mesafede Marmara Denizi'nin buharlaşma yoluyla önemli katkısının olduğu belirlenmiştir. Uzun mesafeli taşınımlar ise daha çok Karadeniz üzerinden gerçekleşip muhtemel kaynakların Rusya ve Doğu Balkan ülkeleri olabileceği tahmininde bulunulmuştur.

Sonuç olarak ise her ne kadar küresel dolanımına sahip olan bileşikler olsalar da, yerel kaynakların etkisinin önemli seviyede olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atmosferik PCB konsantrasyonu, partikül boyut dağılımı, toprak-hava arası PCB geçişleri, yerel kaynaklar, uzun mesafeli taşınım, bulanık mantık modellemesi

**INVESTIGATION OF GASEOUS PHASE AND FRACTIONAL PARTICLE PHASE
PCB CONCENTRATIONS IN URBAN ATMOSPHERE**

Sadullah Levent KUZU

Department of Environmental Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Arslan SARAL

PCBs are extensively used in industry until 1970s in open, semi-closed and closed systems. 1.3 million tons of PCB production is estimated worldwide. Due to this production, they showed huge distribution. When their semi-volatile characteristics are also considered, PCBs are detected to be persistent in the environment. After this finding, production of PCBs was halted and restrictions were applied on the use of PCB-containing equipment.

In this study, atmospheric concentrations of PCBs were investigated in Istanbul which is a crowded city. The study was conducted at both gaseous and particle phases. In order to obtain more detailed results, particles were size-segregated by a cascade impactor. Average total atmospheric concentration was determined to be 397 pg.m^{-3} . PCBs were determined to be more intense around $1 \text{ }\mu\text{m}$ particle size. Soil samples were also taken along with the air samples to determine air/soil fluxes. Average soil concentration was determined as $6 \text{ ng.g}^{-1} \text{ DM}$. According to calculations made by available models, most of the congeners volatilize from soil and contribute to air concentrations.

An emission inventory was prepared in order to determine the hot-spots covering the whole country. At first, PCB-releasing industry types are detected and then calculation was accomplished by utilizing plant capacities. Annual average PCB emission was estimated as 920 kg. The most polluted area was detected to be Dilovasi.

Junge-pankow model, which is used to estimate particle bond concentrations, was modeled by fuzzy-logic to give more realistic results. Clausius-clapeyron equation which is used in long-range transportation calculations are proposed to be used after correcting the concentration values by mixing height.

According to modeling studies, Marmara Sea is likely to contribute to ambient levels by volatilization. Long-range transportations mostly occurred over Black Sea and potential sources are estimated to be Russia and Eastern Balkan countries.

As a result, although PCBs are prone to global circulation, local sources are important contributors to Istanbul atmosphere.

Keywords: Ambient PCB concentrations, particle size distribution, Air-Soil PCB exchange fluxes, local sources, long range transportation, fuzzy-logic modelling

1.1 Literatür Özeti

Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak parçalanmaya dayanıklı organik kirleticilerdir. Genellikle halojenlerle bileşik oluşturmuşlardır ve yağ kütlelerinde birikimlerini sağlayan, düşük su çözünürlüğü ve yağda yüksek çözünürlükleriyle karakterize edilirler. Yarı uçucu özelliklerinden ötürü de birikim gerçekleşmeden önce atmosferde uzun mesafeler taşınabilmektedirler. Aynı zamanda bu fiziko-kimyasal özelliklerinden ötürü hem buhar fazında hem de partiküller üzerinde absorbe ya da adsorbe olmuş şekilde uzun taşınımına elverişlidirler [1].

KOK'lar dirençli yapıları nedeniyle çevreye verildiklerinde uzun süre bozunmadan kaldıklarından, besin zinciri yoluyla insan ve hayvanların yağ dokularında birikerek ciddi sağlık sorunları oluştururlar. Aynı zamanda bu bileşikler hava akımlarıyla çok uzun mesafelere taşındıklarından küresel düzeyde bir çevre ve sağlık sorunu oluşturmaktadırlar. Sorunun büyük ve küresel olması sebebiyle KOK'lara ilişkin uluslararası düzeyde önlem almak, insan sağlığını ve çevreyi bu kirleticilerden korumak amacıyla Stockholm Sözleşmesi imzalanmıştır. Bahsi geçen bu KOK'lar; çok klorlu bifeniller (PCB'ler), dioksin, furan, heksaklorbenzen ile aldrin, dieldrin, DDT, endrin, clordan, mireks, heptaklor ve toksafen'dan oluşan organoklorlu pestisitlerden meydana gelmektedir.

Ağustos 2010'da ise KOK'lar ile ilgili yapılan Stockholm Sözleşmesi'nde alev geciktirici, böcek öldürücü ve zirai ilaçlamada kullanılan çeşitli bileşiklerden 9 tanesi daha yasaklanarak yasaklanan bileşiklerin sayısı artırılmıştır[2].

Uluslararası eylem planları dahilinde ulusal ve bölgesel eylem planını hazırlamak, bu kimyasalların üretimini ve kullanımını yasaklamak, emisyonlarını sıfırlamak, yasaklama sonrası elde kalan stokları ile atıkları ve bu kimyasalları içeren cihazları ve atıkları, çevresel açıdan en uygun teknolojileri kullanarak 2025 yılı sonuna kadar bertaraf etmek tarafların yükümlülükleri arasındadır.

KOK'lar kapsamında bulunan kirleticiler; organoklorlu pestisitler, istenmeden oluşan ürünler ve endüstriyel ürünlerden oluşmaktadır. PCB'ler bu grup içinde endüstriyel kullanım için üretilen bileşik gruplarıdır.

Bozunmaya karşı dayanıklılıkları, termal özellikleri ve mükemmel denebilecek yalıtkanlıkları nedeniyle ilk olarak 1881 yılında sentezlenen PCB bileşiklerinin ticari olarak ilk kullanımı, 1929 yılında Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde Aroclor ticari ismi ile başlamıştır. Daha sonra pek çok devlet değişik ticari isimler ile PCB bileşiklerini üretmiş ve kullanıma sunmuştur. PCB'ler ülkemizde hiç üretilmemiş olup [3] bazı ülkelerin ürettiği Aroclor (ABD, BK), Phenoclor (Fransa), Kaneclor (Japonya) ve Clophen (Almanya) PCB ürünleri ülkemizde piyasaya sürülmüştür [4].

PCB'ler ticari olarak 1929 yılından itibaren kullanılmaktadırlar [5]. Amerika'da 1929 yılından yasaklandığı yıl olan 1979 yılına kadar ev eşyalarının üretiminde kullanılan bir malzemeydi. Yağda yüksek oranda çözünebilmelerinden dolayı besin zincirine biyoakümüle olmaktadır (İnsanların yağ dokularında birikmektedirler) [6]. İlk olarak 1966 yılında Jensen'in yaptığı araştırma sonucunda çevrede kalıcılıkları ortaya konmuş ve canlı organizmalarda rastlanılmıştır [7]. Lipofilik özellikleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle besin zincirinde biriken PCB'ler insan sağlığını tehdit etmektedirler [8]. Yapılan epidemiyolojik çalışmalarda bu bileşiklerin etkilerinin DDT'nin etkilerine benzediği görülmüştür [9]. Üretimleri ABD'de 1977 yılında ve son olarak da Rusya'da 1993 yılında durdurulmuştur [10]. Üretim ve kullanımlarının sınırlandırılmasından sonra, atmosfere verilen emisyonlar 1970 ve 1980'lerin sonuna doğru azalmış durumdadır [11]. Yüksek emisyonları ve yüksek konsantrasyonları nedeniyle PCB'lerin atmosferden topraklara çökeldikleri görülmüştür [12]. Bu zamana kadar topraktaki birikim o derece artmıştır ki, atmosferik konsantrasyonlar düştükçe topraktan atmosfere geçiş olmaya başlamıştır [11]. Bu sebepten ötürü ise 1970'li yıllarda

yasaklanmış olmalarına rağmen, atmosferdeki PCB konsantrasyonlarının ya azalmadığı ya da az bir mertebede düşüşün olduğu gözlemlenmiştir [13], [14], [15].

PCB'ler büyük ölçüde sınıai elektrik ekipmanı için dielektrik sıvısı talebini gidermeye yönelik olarak transformatör ve kapasitör gibi ekipmanların üretiminde, diğer elektriksel ekipmanlar, voltaj düzenleyiciler, elektrik düğmeleri, şalter, rakor ve elektromanyetlerde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra yalıtım malzemelerinde ve plastiklerde, mumlar, yapıştırıcılar, ısı değıştirici sıvılar, motorlarda ve hidrolik sistemlerde kullanılan yağlar, vakum pompası yağları, yağlama maddeleri, kesme işleminde kullanılan yağlar, kalafatlama maddeleri, boyalar, tozdan arındırma maddeleri, matbaa mürekkepleri, mühür mumları, plastize edici maddeler, yağlı boyalar, kablo izolasyonları, karbonsuz kopya kâğıtları gibi ürünlerde PCB bileşikleri kullanılmaktadır [16]. Bu maddeler, sanayi ve belediye atıklarının yakma işlemi sonucunda da oluşmaktadır. Ancak sınıai ve ticari kullanım açısından ideal hale getiren özelliklerin çoğu, aynı zamanda çevreyi kirletmelerine ve bu çevrede sürekli varlık göstermelerine neden olmaktadır. PCB'ler, yangına karşı dayanıklılıklarından ötürü, iç mekan transformatörlerinde yaygın olarak kullanılmıştır [17]. Dünyada üretilen toplam PCB miktarının yaklaşık 1.5 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir [18].

PCB'ler iki benzen halkasının birbirleri arasında kovalent bağ yaparak bifenili oluşturup boşta kalan elektronları da klor ve hidrojen atomları ile ortaklaşa kullanması sonucu oluşan bileşiktir. Genel kimyasal gösterimi $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ şeklindedir. Klorun değışik noktadaki dizilimine ve sayısına bağlı olarak 209 farklı tür PCB teorik olarak elde edilebilir ve bunların hepsi kanserojendir [19]. Buna karşılık ticari bir karışımlarda yaklaşık 80 ile 120 türü kullanılmaktadır [3]. PCB'ler yarı uçucu bileşikler olması vesilesi ile bu uçuculuk özelliklerinden ötürü ve havada kalma özelliklerinden dolayı uzun mesafeli atmosferik taşınımına maruz kalmaktadır[20], [21]. PCB'ler atmosferde 40-75 gün kadar süre boyunca kalabilmektedirler [14].

PCB'ler sentetik bileşikler olup olumsuz sağlık etkilerinden ötürü kullanımı birçok ülkede olduğu gibi bizim ülkemizde de yasaklanmıştır. Buna karşılık PCB'ler çevre bileşenlerinin değışik kesitlerinde birikebilmekte ve buralardan tekrar atmosfere geçebilmektedir. Aynı zamanda yapılarının da çevrede uzun süre kalmasına müsait

olması sebebiyle resmen kullanılmamalarına karşın hala atmosferde fazlar arası geçişler sebebiyle mevcuttur.

1.2 Tezin Amacı

Türkiye’de PCB’ler üretilmemiş olmasına rağmen bunların kullanıldığı cihazlar üretilmiş ve PCB’ler de çeşitli ülkelerden ithal edilmiştir. Ülkemizin de taraf olduğu Stockholm sözleşmesine göre PCB kullanılan cihazların kullanımını 2025 yılında tamamen sona erdirilmiş olacaktır. Çevrede kalıcı olmalarından ötürü çevredeki su, toprak, sediment gibi bileşenlerde birikebilmekte ve buralardan hava yoluyla uzun mesafeler taşınabilmektedir. Bu kapsamda dünyada olduğu gibi ülkemizde de çeşitli araştırma çalışmaları yapılmıştır ve uluslararası dergilerde yayınlanmıştır.

Hemen tümünde araştırmacılar hemfikir olarak PCB’lerin en önemli kaynaklarından birisini uzun mesafeli taşınım olarak belirtmişlerse de bunu irdeleyecek bir çalışma ülkemizde yapılmamış ve dolayısı ile dış kaynaklardan etkilenme durumu hakkında yeterli bilgi elde edilememiştir. Aynı zamanda yapılan çalışmalar ortamda bulunan PCB'lerin tayini ve değerlendirilmesi üzerine olduğundan yerel kaynakların katkısı da henüz irdelenmemiştir. Tezin geniş çerçeveden bakıldığında en belirgin katkısı bu iki durumun açıklığa kavuşturulması olacaktır.

Yukarıda bahsedilen iki önemli çıktının yanında birçok tali çıktılar da söz konusudur. Bunların ilki İstanbul gibi önemli bir şehirde atmosfer ve toprak ortamlarına ait PCB kirlilik verilerinin ortaya çıkarılması olacaktır. Türkiye nüfusunun yaklaşık olarak %20’sinin bu ilimizde yaşadığı düşünüldüğünde PCB kirliliğinin ne mertebede olduğunun bilinmesi önem kazanmaktadır.

Toprağın, atmosferik PCB konsantrasyonu yüksek olduğunda bir giderim mekanizması gibi davranan ortam olduğu, düşük olduğu durumda ise bir kaynak gibi davrandığı düşünüldüğünde bu iki ortamın dinamik davranışları söz konusudur. Bu iki faz arasındaki geçişler incelenecektir. Havada yapılacak örnekleme kısmında yüksek hacimli hava örnekleycisi ile birlikte yüksek hacimli basamaklı ayrıştırıcı kullanılacak olup bunun sonucunda partiküller ile örnekleme bölgesine taşınan kirleticilerin daha detaylı incelenmesi gerçekleştirilecektir. Partikül boyut dağılımının partikül oluşum

mekanizması ile ilgili olduğu göz önüne alındığında muhtemel kaynaklar ve taşınım açısından önemli bilgi sağlayacağı aşikardır.

Bunlara ek olarak basamaklı ayrıştırma sonucunda 1 µm'den küçük partiküller ile back-up filtresi arasında kalan partiküller bir kademede toplanacaktır. Bu kademede toplanan partiküller alveollerde doğrudan çarpma, atalet ve brownian mekanizmaları ile toplanamayan kısma karşılık gelmektedir. Dolayısı ile bu boyutta tespit edilen PCB tür ve miktarları direk olarak maruz kalınan miktarı göstermektedir.

Elde edilen veriler meteorolojik parametreler ile birlikte irdelenerek model sonuçlarının ortaya konması ve benzer çalışmalarla kıyaslanması amaçlanmaktadır. Bunların yanında bulanık mantık modeli kullanılarak PCB'lerin İstanbul atmosferinde gaz/partikül dağılımının modellenmesi ile mevcut gaz/partikül dağılım modeli olan Junge-Pankow modelinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Bahsedilenler kapsamında bu tez çalışmasının amacı özetle aşağıda sunulduğu gibidir:

- İstanbul için toprak ve hava ortamlarında PCB türlerinin ve konsantrasyonlarının belirlenmesi,
- Toprak ve hava arasında geçişlerin tespit edilmesi,
- Basamaklı ayrıştırma örnekleme tekniği ile muhtemel yerel kaynaklardan gelen PCB türleri ile uzun mesafeli taşınım ile gelen türlerin belirlenmesi,
- Yerel ve küresel kaynakların İstanbul'daki atmosferik PCB konsantrasyonlarına katkılarının araştırılması,
- Stockholm sözleşmesi kapsamında yerel kaynaklar ile ilgili ülkemizin yapabileceklerinin ortaya konulması,
- Hali hazırda kullanılan modeller üzerinde karışım yüksekliğinin önemini belirtmesi ve modeller için uygun modifikasyonların yapılması,
- Meteorolojik faktörler ele alınarak stokastik ya da yarı-stokastik modellerle atmosferik konsantrasyonların tahmin modellemesi

1.3 Hipotez

Bu tez çalışması kapsamında atmosfere katkı yapan tüm kaynaklar gerek ülkenin tamamını kapsayan envanter oluşturarak, gerekse örnekleme çeşitleri kullanılarak literatürde olan değerlendirme şekillerinin bir çoğu tek noktada uygulanarak, detaylı bir araştırma yapılmaya çalışılmıştır.

Çalışmanın asıl değer kazandığı ve diğer çalışmalardan ayrıldığı nokta ise atmosferden partikül fazındaki kirleticilerin basamaklı ayrıştırıcı ile toplanıp, boyutlarına ayrılarak değerlendirilmesidir. Partikül çapı, oluşumu ve taşınımı ile ilgili önemli bilgi sağlamaktadır. Bunların yanında gaz/partikül arası dağılım yarı-skokastik bir model olan bulanık mantık ile değerlendirilmiştir. Bu yöntem ile belirsizlikler ve geleneksel model uygulamalarındaki varsayımlar en aza indirilmiş, gözlemlere dayalı, sonuç odaklı bir model geliştirilip, uygulanmıştır. Aynı yaklaşım gaz fazı PCB konsantrasyonlarının ile toprak fazı PCB konsantrasyonları arasındaki akının değerlendirilmesi için uygulanmıştır.

Gaz fazın homojen dağıldığı varsayılarak sonuçların değerlendirilmesinde atmosferik karışım yükseklikleri kullanılmıştır. Sıcaklıkla gaz faz konsantrasyonlarını ilişkilendiren Clausius-Clapeyron modelinin mevcut hali ile kullanılmasının uygun olmadığı ifade edilerek, karışım yüksekliğine göre düzeltilip ondan sonra uygulanabilir olduğu ifade edilmiş ve mevcut çalışmanın sonuçları ile değerlendirilmiştir.

Uzun mesafeli taşınım modeli olarak “muhtemel kaynak katılım fonksiyonu” kullanılmış ve modellemeye kriter olarak seçilecek olan değer karışım yüksekliği göz önüne alınarak belirlenmiştir.

YARI UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER

2.1 Genel Bilgiler

Soluduğumuz havada on binlerce tür organik bileşik tespit edilmiştir ve burada odaklanılan milyarda bir seviyelerinden (ppb) trilyonda bir seviyelerine (ppt) kadar karışım oranlarındaki sayısız karbon içeren gazlardan oluşmaktadır [22]. Bunlar arasından en fazla bulunan fakat genel olarak daha az reaktif üç gaz hariçtir. Bu gazlar CO₂, CO ve CH₄'tür. Yaklaşık 10 ppb konsantrasyonun altındaki karbon içeren gazları çeşitli alt kümelere ayırmak için literatürde farklı sınıflandırmalar kullanılmıştır. İlklerden birisi metan içermeyen hidrokarbon (NMHC) ifadesidir. Esasen bu ayırım etan, bütan, propan gibi alkanları metandan ayırmak için kullanılmıştır. Fakat hidrokarbon ifadesi terminolojik olarak bunları hidrojen ve karbon içeren bileşikler olarak sınırlandırmaktadır. Böylece oksijen, azot ve kükürt içeren diğer türler bu ifadeyle dışarıda kalmaktadır. Atmosferik türlerin tümünü kapsamak için uçucu organik bileşik (UOB) ifadesi türetilmiştir. Fakat bu esnada UOB terimi için kantitatif bir ayırım bulunmamaktaydı. Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (US EPA) atmosferik fotokimyasal reaksiyona katılan herhangi bir bileşik olarak tanımlamıştı. Daha ileride daha farklı tanımlar da ortaya atılmıştır. Sonuç olarak UOB'ler 25⁰C'de 10 Pa'dan yüksek buhar basıncına, 1 atm basınç altında 260⁰C'ye kadar kaynama noktasına sahip, 15 veya daha az karbon atomu içeren bileşikler olarak tanımlanmıştır. Geriye kalan bileşikler ise "yarı uçucu organik bileşikler" (YUOB) olarak adlandırılmıştır. US EPA Terminoloji Referans Sisteminde ise YUOB'lar standart sıcaklıkta (20⁰C) izafi olarak yavaş buharlaşan bileşikler olarak tanımlanmıştır [23]. Yeo vd. [24] ise YUOB'ları orta seviyeli buhar basınçları, düşük çözünürlükleri ve düşük reaktivlikleri ile çevrede

dağılmış bulunan kalıcı organik kirleticiler olarak tanımlamıştır. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) , organoklorlu pestisitler (OCP) , poliklorlu bifeniller (PCB) gibi öncelikli bileşikler geniş bir aralık içinde içeren YUOB'lar atmosferde, suda, toprakta, biyolojik yapılarda ve hatta Kutup bölgeleri gibi el değmemiş yerlerde dahi bulunabilmektedir [25], [26], [27], [28]. Yarı uçucu organik bileşiklerin birçoğu kanser yapıcı, mutajenik ve besin zincirinin tepesinde bulunan memeliler için hormonal sistemi bozucu etkileri bulunmaktadır [29], [30]. Bu bileşikler çevreye atmosfer yoluyla karışmaktadır.

Atmosfere verildikten sonra YUOB'lar gaz ve partikül fazları arasında sıcaklığa, buhar basınçlarına ve partikül boyutlarına bağlı olarak dağılırlar[31], [32], [33]. Partiküller ortam havasından kuru çökme (kaba partiküllerin doğal yollar ile çökmesi) ve ıslak çökme (partikül üzerine tutulan kimyasalların yağmur ya da kar ile giderilmeleri) mekanizmaları ile giderilirler. Gaz fazdaki YUOB'lar yağmur suyunda çözünme yoluyla giderilebilir [23]. İlave olarak, hava ve su arasında dağılım veya hava ve toprak arasında dağılım, tekrar buharlaşma ve atmosferik dönüşüm (UV ışınları ile bozunum gibi), bu bileşiklerin akıbetini ve taşınımını değişik çevre ortamları arasında kontrol eden önemli mekanizmalardır [34], [35]. Dolayısı ile YUOB'ların atmosferdeki dağılımları sadece uzun mesafeli taşınımları üzerinde değil aynı zamanda giderimleri üzerinde de etkilidir [36].

2.2 Gaz/Partikül Dağılım Modelleri

Partikül ve gaz dağılımı atmosferdeki kimyasalların akıbetini belirlemede çok önemlidir [37], [38]. YUOB'ların dağılım özelliklerini açıklayabilmek amacıyla kırsal ve kentsel alanda olmak üzere hem arazi[39], [40], [41] hem de çeşitli laboratuvar çalışmaları[42], [43] gerçekleştirilmiştir. Atmosferde gaz ve partikül fazları arasında YUOB türlerinin dağılımını belirlemek için adsorbsiyon ve absorbsiyon mekanizmaları göz önüne alınarak çeşitli modeller ortaya atılmıştır. Önce geliştirilen modeller fiziksel adsorbsiyonu temel alan Langmuir'in gaz/partikül denge teorisine dayandırılmıştır[41], [44], [45]. Havada asılı bulunan partiküllerin mineral kaynaklı olduğu göz önüne alındığında asıl baskın sorbsiyon türünün fiziksel olacağı aşikârdır. Fakat absorbsiyonunda bir miktar etkin olacağı da göz ardı edilmemelidir [42]. Kentsel

atmosferdeki partikül maddeler her zaman birincil kaynaklardan ötürü [46] ve ikincil kaynaklardan ötürü [47] karbon içeriğine sahiptirler.

İster partikül yüzeyine gerçekleşen adsorbsiyonda olsun ister organik madde içine gerçekleşen absorpsiyonda olsun, toplam asılı partikül madde ile normalize edilmiş dağılım katsayısını (K_p) soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) ile ilişkilendirir. Bu amaçla denklem 1'de ifade başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} \quad (2.1)$$

2.1 numaralı denklemde;

K_p : Gaz/partikül dağılım katsayısı ($m^3/\mu g$)

TSP : Toplam asılı partikül madde konsantrasyonu ($\mu g/m^3$)

F : Partikül faza ait YUOB konsantrasyonu (ng/m^3)

A: Gaz faza ait YUOB konsantrasyonu (ng/m^3)

Fakat bu denklem 1'deki ifade dağılım işleminde adsorsiyonun mu baskın ya da absorpsiyonun mu baskın olduğu hakkında herhangi bir fikir verememektedir.

Eğer dağılım fiziksel adsorbsiyon yaklaşımı ile gerçekleşiyorsa, dağılımın teorisi denklem 2'deki şekilde ifade edilmiştir [48], [49], [50]

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} = \frac{N_s \alpha_{PM} T_e^{(Q_1 - Q_V)/RT}}{1600 P_L^0} \quad (2.2)$$

2.2 denkleminde;

N_s : Adsorbsiyon bölgesinin yüzey alanı konsantrasyonu (mol/cm^2)

α_{PM} : Partikül maddenin yüzey alanı ($cm^2/\mu g$)

T : Sıcaklık (0K)

R: Molar gaz sabiti ($8,314.10^{-3} kJ/^0K.mol$)

Q_1 : Desorbsiyon entalpisi (kJ/mol)

Q_V : Buharlaştırma entalpisi (kJ/mol)

P_L^0 : Aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (Pa)

Eğer dağılım absorpsiyon yaklaşımı ile gerçekleşiyorsa, dağılımın teorisi denklem 3'deki şekilde ifade edilmiştir [49], [50], [51].

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} = \frac{f_{om}RT}{MW_{om}\zeta P_L^0 10^6} \quad (2.3)$$

2.3 denkleminde;

f_{om} : Partikül madde üzerindeki organik madde fraksiyonu

MW_{om} : Organik maddenin molekül ağırlığı (g/mol)

ζ : Organik madde içinde absorblanan YUOB'un aktivite katsayısı

Gaz/partikül dağılımı ile ilgili üç önemli model geliştirilmiş olup, aşağıdaki alt başlıklarda bu modellere değinilmiştir.

2.2.1 Junge-Pankow Modeli

Lineer Langmuir izotermine dayanmaktadır [52]. Modelde, yarı uçucu organik bileşiklerin partikül yüzeyi üzerindeki aktif bölgelere adsorbe olduğu varsayılır [53]. Adsorpsiyonun fiziksel olduğu ve denge durumunda partikül üzerindeki YUOB'lerin tamamının gaz fazına geçebileceği kabulü yapılmıştır [54].

Junge-Pankow modeli denklem (4)'de gösterilmektedir.

$$\phi = \frac{c\theta}{(p_L^0 + c\theta)} \quad (2.4)$$

Burada, ϕ aerosollere adsorbe olan toplam atmosferik konsantrasyonun fraksiyonudur, θ birim hava hacmi başına partikül yüzey alanıdır [55], c , adsorpsiyon prosesinin termodinamiğine, moleküler ağırlıklara ve aerosolün yüzey özelliklerine bağlı bir sabittir [45]. c ve θ değerlerinin kentsel atmosfer için sırasıyla 17,2 Pa-cm ve $1,1 \times 10^{-5}$ cm²/cm³ olduğu kabul edilmiştir [9], [56]. Dağılım katsayıları ayrıca YUOB konsantrasyonları kullanılarak denklem (5)'e göre ifade edilebilmektedir [57].

$$\phi = \frac{C_p}{C_p + C_g} \quad (2.5)$$

Burada, C_p ve C_g sırasıyla, partikül ve gaz fazdaki YUOB kirletici konsantrasyonlarına karşılık gelmektedir.

2.2.2 log Kp-log P_L⁰ Modeli

YUOB'ların gaz ve partikül arasındaki dağılımının partikül boyut dağılımı ve organik karbon içeriği gibi partikül özelliklerinden etkilendiği bilinmektedir [38]. Bununla beraber, dağılım TSP konsantrasyonundan ve ortam sıcaklığından da etkilenmektedir. TSP'ye bağlı gaz/partikül dağılımı daha önce denklem (2.1)'den hesap edildiği belirtilmişti. Yamasaki ve ark. [38] sıcaklık ile gaz/partikül dağılımı arasındaki ilişkiyi 3 ile 5 halka arasında değişen PAH türleri için Langmuir izotermini kullanarak açıklamıştır. Bu ifade denklem (6)'da verilmiştir.

$$\log \frac{A(TSP)}{F} = \frac{m}{T} + b \quad (2.6)$$

log Kp, soğutulmuş sıvı buhar basıncının logaritması ile doğru orantılıdır ve denklem (7)'deki gibi gösterilmektedir[58], [59].

$$\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r \quad (2.7)$$

Denklem (7)'de m_r ve b_r değerlerinin bulunabilmesi için incelenen YUOB türlerinin soğutulmuş sıvı buhar basıncının bilinmesi gerekmektedir. Odabaşı ve ark. [60] PAH türleri için P_L⁰ değerini sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplamış ve sunmuştur. Falconer ve Bidleman [55] ise 180 PCB türü için P_L⁰ değerlerini hesaplamada kullanılacak m_L ve b_L değerlerini hesaplayıp sunmuştur. Sıcaklığa ve PCB türüne bağlı P_L⁰ değeri denklem (8) ile hesaplanabilmektedir.

$$\log P_L^0 = \frac{m_L}{T} + b_L \quad (2.8)$$

Eğrinin kesim noktası olan b değerinin izahı, gaz/partikül dağılımında kabul edilen varsayıma bağlıdır. Eğer YUOB'ler partikül yüzeyindeki aktif yüzeylere adsorbe olmuşlarsa, bu değer partikülün spesifik yüzey alanıyla ve partikül yüzeyindeki YUOB'ların desorbsiyon ısı ile ilişkilidir. Eğer absorpsiyon varsayımı yapılmış ise b değeri partiküldeki organik madde fraksiyonu ve organik film içindeki YUOB aktivite sabiti ile ilişkilidir [61]. Denge durumu için logaritmik ekseninde çizilen logKp-log P_L⁰ grafiğindeki doğrunun -1 eğimine sahip olması gerekmektedir [42]. Fakat birçok arazi çalışmasında -1'den sapmalar olduğu Chen ve ark. [62] tarafından belirtilmiştir. Taşdemir ve ark. [52] göre bu sapmalar:

- Sorbsiyon dengesinin her zaman atmosferde gerçekleşemeyeceği ve sorbsiyonun her zaman tersinir olmayacağından
- Örnekleme süresinde PCB türlerinin konsantrasyonunun sürekli değişim içinde olmasından
- Atmosferdeki TSP miktar ve özelliğinin sürekli değiştiğinden
- Filtrasyon esnasında kalan kirletici türlerden
- PCB türleri arasında termodinamik miktarların (Q_1-Q_v) değişiklik gösterdiğinden
- Atmosfer şartlarının değişiminden ve bilhassa da sıcaklık değişimlerinden
- Moleküler ölçekte yüzey düzensizliklerinin, büyük moleküllerin, küçük yüzeylere adsorbe olmasının engellemesinden ötürü olduğunu bildirmiştir.

Diğer bazı araştırmacılar [51], [53], [63], [64], [65] aktivite sabitlerindeki tutarlılık eksikliğini de -1'den olan sapmalara katkısı olduğunu belirtmiştir. Aktivite sabiti partikül üzerindeki sıvı tabakada çözünen YUOB'un idealsizliğidir ve partiküler madde üzerinde bulunan organik maddenin bileşimine göre değişiklik göstermektedir [66].

2.2.3 log K_p -log K_{OA} Modeli

Finizio ve ark. [36] oktanol/hava dağılım sabitinin (K_{OA}) gaz/partikül dağılımında başarılı bir şekilde kullanıldığını belirtmiştir. Bu absorpsiyon modelinde atmosferdeki partikül maddelerin organik film tabaka ile kaplı olduğu varsayımı yapılmaktadır. Böylece YUOB'lar bu organik faz içine emilerek gaz/partikül dağılımı gerçekleşmektedir [53]. İki farklı aerosol tipi olan kentsel kaynaklı aerosol ve sigara dumanı Liang ve Pankow [39] tarafından incelenmiştir. Yaklaşık olarak %10-20 civarında organik karbon içeren kentsel aerosol ile %97 oranında organik karbon içeren sigara dumanı, organik karbon içeriğine göre normalize edildiğinde benzer YUOB dağılımı gösterdiğini belirtmişlerdir. Odum vd. [67] yanma aerosolleri üzerine ve üzerinden transfer olan YUOB'ları modellemişlerdir. Bu modelde katı madde yüzeyinin viskoz ve organik bir film tarafından kaplı olduğu kabulünü yapmışlardır.

K_{OA} ifadesi 90'ların ortasına gelinceye kadar bitki/hava arasındaki dağılımı belirlemek için kullanılmışken [68], [69], [70], daha sonraları gaz/partikül dağılımında da kullanılabileceği belirtilmiştir [36].

Gaz/partikül dağılımında absorpsiyonun baskın olma durumu daha önce denklem (3) ile ifade edilmişti. Bu ifadede aktivite katsayısı çoğunlukla bilinmemektedir ve yapılan bazı çalışmalara göre [39], [71] değişik bileşik sınıfları arasında farklı değerler alabilmektedir. Denklem 3'ün logaritmasının alınması ile denklem 9 elde edilir:

$$\log K_P = \log f_{om} + \log \frac{10^{-6}RT}{MW_{om}\zeta P_L^0} \quad (2.9)$$

Denklemin $\frac{10^{-6}RT}{MW_{om}\zeta P_L^0}$ kısmı organik madde ve hava arasındaki dağılım katsayısı ile ilişkilidir. Bu ifade, aerosollere gerçekleşen absorpsiyonu açıklamada buhar basıncı yerine oktanol-hava dağılım katsayısını (K_{OA}) kullanmayı önermektedir [11], [36], [72]. K_P ve K_{OA} arasındaki ilişkinin denklem (10) ile açıklanabileceği de ifade edilmiştir [36], [53].

$$K_P = 10^{-9}K_{OA} \frac{f_{om}}{\rho_{oct}} \left(\frac{\zeta_{oct}}{\zeta_{om}} \right) \left(\frac{MW_{oct}}{MW_{om}} \right) \quad (2.10)$$

Bu denklemde oktanol ve organik maddenin aktivite katsayıları ile oktanol ve organik maddenin molekül ağırlıklarının birbirine eşit olduğu kabulleri yapılarak, ayrıca oktanolün yoğunluğu 820 kg.m^{-3} alınarak denklem nihai haline getirilir:

$$\log K_P = \log K_{OA} + \log f_{om} - 11,91 \quad (2.11)$$

Aerosol üzerindeki tüm organik maddenin YUOB'ları absorbladığı varsayımı yapılarak, K_P değeri K_{OA} ve aerosolün organik fraksiyonunun bilinmesi ile hesaplanabilmektedir. K_{OA} 'nın hesabı Harner ve Bidleman [72]'in yaptığı öneri ile denklem (12) yardımı ile hesaplanabilmektedir.

$$\log K_{OA} = -1,015 \log P_L + 6,490 \quad (2.12)$$

Dağılımın nihai hesabı denklem (13) ile gerçekleştirilir.

$$\emptyset = \frac{K_P(TSP)}{1+K_P(TSP)} \quad (2.13)$$

K_P ve K_{OA} arasında denklem (14) kullanılarak da YUOB'ların gaz/partikül dağılımı hakkında bilgi edinilebilmektedir.

$$\log K_P = m \log K_{OA} + b \quad (2.14)$$

Burada m doğrunun eğimi ve b ise doğrunun eksen kesim noktasıdır.

2.3 Toprak/Hava Arası Dağılım

Karasal ortamda toprak, YUOB'lar için birinci derecede rezervuar görevi görmektedir [73]. Harrard vd. [74] çevrede bulunan PCB bileşiklerinin, Wild ve Jones [75] PAH bileşiklerinin, Duarte-Davidson vd. [76] çok klorlu dibenzo -p- dioksin ve furan (PCDD/F) bileşiklerinin yaklaşık olarak %90'dan daha büyük miktarının toprakta birikmiş olduğunu belirtmişlerdir. Toprakta birikimlerinin gerçekleşmesi ile beraber YUOB'lar uzun yıllar orada kalabilirler fakat toprak bu bileşikler için kalıcı olarak bulunma ortamı sunmaz. Bazı bileşikler için yeraltı suyuna sızma ve biyolojik parçalanma önemli topraktaki giderim mekanizmaları olarak göze çarpmaktadır. İyonik yapıda olmayan YUOB'lar için bu giderim mekanizması buharlaşma şeklinde olmaya daha yatkındır [73]. Toprak böylece hava ortamı için kaynak niteliğinde olabilmektedir [77].

Hava/toprak arası geçişler oldukça önemlidir çünkü toprak YUOB'ların en önemli giderim yeri olmasıyla beraber hava ortamı da bunların esas taşıyıcısıdır [78]. Bununla beraber hava/toprak arası geçişler bölgesel ve küresel taşınım ile YUOB'ların yeniden dağılmasını kontrol eden önemli role sahiptir [79].

YUOB'ların hava/toprak arası geçişlere etki eden asıl prosesler:

- Kuru birikim
- Islak birikim
- Difüzyon geçiş

olarak sıralanabilir. YUOB'ların atmosferik birikimi direk toprak yüzeyine ya da toprak üzerinde bulunan bitki örtüsü üzerine gerçekleşebilmektedir [80]. Yaprak üzerindeki madde birikimi çıplak toprak ile kıyaslandığında daha fazla olduğu tespit edilecektir. Bitkiler üzerindeki YUOB'lar bitkinin kuruyup toprağa düşmesi ya da yağış ile toprağa geçebilmektedir. Bunların da yanında:

- Çıplak toprağın pürüzlülük seviyesinin daha az olması
- Bitkilerdeki etkin yüzey alanının daha fazla olmasından ötürü toprakta daha fazla birikim akısının gerçekleşmesi
- İki ortam arasında YUOB'ların akıbetinin farklı olması
- İki ortamdan gerçekleşen geri emisyonların farklı olması

gibi sebeplerle toprak yüzeyi bitki örtüsü ile kaplı bir yerde, daha farklı birikim gerçekleşmesi beklenmektedir.

Bunun dışında atmosfere ait bazı özellikler de topraktaki birikim ve buharlaşma üzerinde etkili olmaktadır. Rüzgâr hızının artması ile beraber hareketsiz sınır tabakasının kalınlığı azalmaktadır [73]. Böylece gazın difüzyon geçişleri hızlanmaktadır. Havadaki bağıl nemin ise toprak nem seviyesini etkilemesi ile indirek etkisi söz konusudur [81]. Toprak açısından bakılacak olursa, dağılımı etkileyen parametreler; toprağın nem içeriği, organik madde içeriği, yapı ve porozitedir[73].

Spencer ve ark. [82] toprağın tek-moleküler tabaka su ile kaplanması için toprak nem içeriğinin yaklaşık olarak %2,8 olması gerektiğini bulmuşlardır. Hippelein [78] geniş nem aralığında YUOB'ların toprak/hava dağılım katsayılarını (K_{SA}) incelemiştir. Araştırmanın sonucunda K_{SA} oranının düşük nem içeriğinde (%0,3-0,8) ciddi oranda etkilendiğini fakat %1,9 ile %12 arasında etkisi olmadığı sonucuna ulaşmıştır. Hava boşluğu olarak ifade edilebilecek olan porozite Fine ve Yaron'un [83] yaptığı çalışmada kerosenin buharlaşmasında en önemli etken olarak görülmüştür. Sayılan özelliklerin içinde ise en önemli olan organik madde içeriğidir. PCB ve PAH gibi hidrofobik YUOB'ların toprakta tutulması ve biyovarlıklarının sürdürülebilmesinde başı çekmektedir [84]. K_{SA} toprak organik karbon içeriği ile genellikle doğru orantılıdır [85], [86]. Buharlaşma oranları ise toprak ve hava sıcaklıklarının değişmesi ile YUOB'ların buhar basınçları değiştiği için farklılaşma özelliği göstermektedir [87].

Yukarıda sayılan özelliklerin bir kısmı belirli bölge için sabit olsa da, özellikle bölgeye çeşitli yollarla taşınım ve meteorolojik şartların değişmesiyle her an yeni denge şartları oluşmaktadır. Denge dağılım prosesini açıklamanın bir yolu fûgasite hesabıdır. Fûgasite, bir bileşiğin bir ortamdan ayrılıp, diğerine geçme eğilimidir. Fûgasite, bileşiğin

ortamlardaki konsantrasyonu ve ayrılma eğilimleri ile hesaplanabilmektedir [88]. YUOB'ların denge dağılımı denklem 15'teki boyutsuz K_{SA} ile belirlenebilmektedir:

$$K_{SA} = \frac{C_S \rho_S}{C_A} \quad (2.15)$$

Burada C_S topraktaki YUOB konsantrasyonu (pg/g, kuru ağırlık), C_A havadaki YUOB konsantrasyonu (ng/m³), ρ_S ile toprak yoğunluğudur (kg/m³).

Çevre bileşenlerinin dengede olmadığı durumda K_{SA} terimini kullanmak uygun değildir. Bunun yerine denklem 15'teki terimler hava/toprak oranı (Q_{SA}) olarak tanımlanır [89].

YUOB'ların toprak fazına geçişi organik karbon fazına absorpsiyon ile gerçekleştiğinden ötürü oktanol/hava dağılım katsayısı (K_{OA}) atmosfer ile organik faz arasındaki dağılımı açıklamada kilit rol oynamaktadır [90]. K_{SA} , K_{OA} ve organik karbon fraksiyonunu doğrusal bir şekilde açıklayan ilişki Hippelein ve McLahlan tarafından geliştirilmiş ve denklem 16'te verilmiştir.

$$K_{SA} = 0,411 \rho_S \phi_{OC} K_{OA} \quad (2.16)$$

Bu ifadede ρ_S toprak yoğunluğunu ifade etmekteyken, ϕ_{OC} kuru bazda organik karbon fraksiyonunu göstermektedir.

Oktanol/hava dağılım katsayısı, oktanol/su ve hava/su dağılım katsayılarının oranından bulunabilmektedir.

$$K_{OA} = \frac{K_{OW}}{K_{AW}} \quad (2.17)$$

Oktanol/su dağılım katsayısı ise denklem 18 ile hesaplanmaktadır:

$$K_{AW} = \exp \left[\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R} \right] \quad (2.18)$$

Burada, ΔH_H ölçülmüş entalpi, ΔS_H entropi, T ise toprak sıcaklığıdır.

Net toprak-hava gaz değişim akısı fügenite hesabı ile gerçekleştirilir [91]. Anlık net akı, (ng.m⁻² gün⁻¹) K_{SA} 'nın, konsantrasyon gradyanının ve toplam kütle transfer katsayısının (KTK) bir fonksiyonudur.

$$F_g = KTK \left[C_A - \frac{C_S \rho_S}{K_{SA}} \right] \quad (2.19)$$

Denklem 19'da $C_A > \frac{C_S \rho_S}{K_{SA}}$ olması durumunda atmosferden toprağa KTK oranında geçiş gerçekleşeceğini, $C_A < \frac{C_S \rho_S}{K_{SA}}$ olması durumunda ise (-) değer olarak topraktan havaya geçiş olacağını ifade etmektedir.

YUOB'ların KTK'larını belirlemek amacıyla elektrik direncine benzeşim yapılarak bir model geliştirilmiştir [91]. Bu model denklem 20'de gösterilmiştir.

$$KTK = \frac{1}{(R_a + R_b + R_c)} \quad (2.20)$$

Bu denklemde R_a aerodinamik dirence, R_b sınır tabaka direncine, R_c ise bitki örtüsüne karşılık gelmektedir. Aerodinamik direnç, rüzgâr hızı, atmosferik kararlılık ve yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır. Atmosfer genellikle uzun örnekleme sürelerinde kararsız olarak alınır. Kararsız atmosferdeki aerodinamik direnci hesaplamak için denklem 21'den istifade edilir [92].

$$R_a = \frac{9}{u_{10} \sigma_\theta^2} \quad (2.21)$$

u_{10} yer seviyesinden 10 m yükseklikteki rüzgâr hızına karşılık gelmekteyken, σ_θ rüzgâr yönünün radyan cinsinden standart sapmasına karşılık gelmektedir.

Sınır tabaka direnci laminer alt tabakadaki direnç olup moleküler difüzyona bağlıdır [93]. Wesely ve Hicks [94] tarafından geliştirilen denklem ile hesaplanabilmektedir:

$$R_b = \left(\frac{2}{\kappa u^*} \right) \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad (2.22)$$

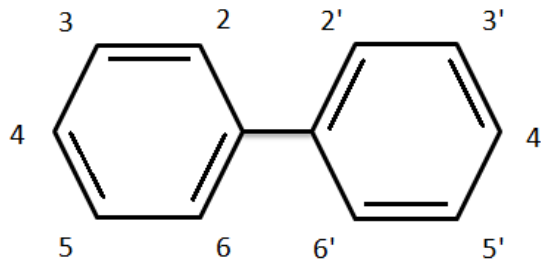
Pr , havanın Prandtl sayısı ($\sim 0,72$); Sc , Schmidt sayısı (ν/D_A), ν kinematik viskozite (cm^2/s), D_A havadaki kirleticilerin moleküler difüzyon sabiti (cm^2/s), κ Karman sabiti ($\sim 0,4$), u^* sürtünme hızı (cm/s).

Bitki örtüsü direnci (R_c) bitki örtüsüne birikim ile ilişkili olduğundan çıplak topraklar için kullanılmamaktadır.

ÇOK KLORLU BİFENİLLER**3.1 Genel Bilgiler**

PCB'ler klorlu hidrokarbonlar olarak bilinen organik kimyasallardandır. Toksiktirler ve klor sayısına göre ince açık renkli sıvılardan sarı veya siyah balmumumsu katılara dönüşebilmektedirler [95]. PCB çok uzun ömürlü bir kimyasal maddedir. Stabildirler ve yağ dokularına kolayca alınırlar, biyolojik parçalanabilirlikleri çok düşüktür. PCB'ler sudaki çözünürlükleri, buhar basınçları, tutuşabilirlikleri ve elektrik iletkenlikleri çok düşük olan son derece kararlı bileşiklerdir. Tutuşmayan özelliği, kimyasal olarak stabilitesi, yüksek kaynama noktası ve elektriksel izolasyon özelliklerinden dolayı, PCBler elektrik, ısı transferi ve hidrolik ekipman üretimi gibi birçok ticaret alanında ve sanayide kullanılmaktadır (boyalardaki plastikleştirici maddelerde, plastiklerde ve kauçuk ürünlerinde, pigment ve boyalarda, karbonsuz kopya kağıtlarında vb.) [95].

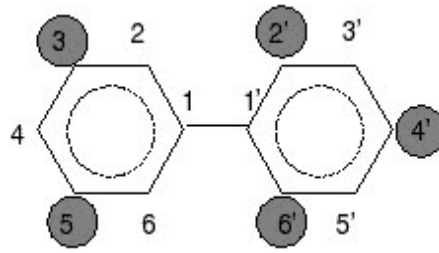
PCB'ler iki benzen halkasının birbirleri arasında kovalent bağ yaparak bifenili oluşturup boşta kalan elektronları da klor ve hidrojen atomları ile ortaklaşa kullanması sonucu oluşan bileşiktir. Genel kimyasal gösterimi $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ şeklindedir [96]. Genel kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 PCB'lerin genel kimyasal yapısı

Şekil 3.1'den görüldüğü üzere klor atomları halka üzerinde 2-6 ve 2'-6' ile numaralandırılmış yerlerde 10 farklı noktada bulunabilirler. Toplamda 209 farklı PCB türü elde edilebilmektedir. Bu farklı kombinasyonlara konjenerler olarak isim verilmiştir ve klor atomlarının bulunduğu özel konumlarla özel numaralandırılmışlardır [97], [98]. Ballschmiter ve Zell [99] tarafından geliştirilmiş olan sistemde ise klor bileşenlerinin sayısına göre 1'den 209'a kadar farklı rakamlar vererek (PCB#121, PCB#30 gibi) isimlendirmektedirler.

Şekil 3.2'de UIPAC numarası 121 olan PCB türünün isimlendirilmesi gösterilmiştir. Klor atomunun bağlı olduğu bölgeler koyu renkli daire içine alınmıştır. Sayısal olarak düşük değerden başlanarak bölge isimlendirilmesi gerçekleştirilmiş ve en sonda kaç klorlu ise Latince o değer kullanılarak sonuna klorobifenil kelimesi ilave edilmiştir. Bu bileşiğin ismi "2',3,4',5,6'-pentaklorobifenil" şeklinde yazılmaktadır.



Şekil 3.2 PCB 121'in isimlendirilmesi

PCB'ler Amerika'da 1929 yılından yasaklandığı yıl olan 1979 yılına kadar ev eşyalarının üretiminde kullanılan bir malzemedir.. Yağda yüksek oranda çözünebilmelerinden dolayı besin zincirinde biyobirikim olmaktadırlar (İnsanların yağ dokularında birikmektedirler)[6]. İlk olarak 1966 yılında Jensen'in yaptığı araştırma sonucunda çevrede kalıcılıkları ortaya konmuş ve canlı organizmalarda rastlanılmıştır[100]. PCB'ler lipofilik özellikleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle besin zincirinde birikerek insan sağlığını tehdit etmektedirler [8]. Aynı zamanda hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalara göre PCB'ler üretkenlik sistemine, deri lejyonlarında vb. üzerinde kronik etkileri olduğu bulunmuştur. PCB'lerin hayvanlarda kansere yol açtığı belirlenmiştir. İnsan dokularında ise, maruziyetinin daha çok olduğu eski PCB üretim fabrikalarına yakın yerlerde, normale oranla daha fazla birikim olduğu gözlemlenmiştir. Buradaki

kanser vakaları ile ilişki kurulduğunda PCB maruziyetinin kanser ihtimalini artırdığı çıkarımı yapılmıştır[101].

Atmosfere verildiği andan başlayarak yarı uçucu organik bileşikler sıcaklık, kimyasalların buhar basıncı ve partikül boyutu gibi faktörlere bağlı olarak gaz faz ile partikül faz arasında dağılma eğiliminde bulunurlar [31], [32]. Partikül boyut dağılımının bilinmesi, organik bileşiklerin solunum sistemine girişimin belirlenmesinde yüksek öneme sahiptir [102]. Daha da önemlisi ufak boyutlu partiküller solunum sistemine girişim yaparak direk sağlık etkisinde bulunabilirler [103]. Organik aerosollerin sağlık etkilerinin ise partikül boyutuna bağlı olduğu Hien ve ark. [104] tarafından belirtilmiştir. Yapılan epidemiyolojik çalışmalarda bu bileşiklerin etkilerinin DDT'nin etkilerine benzediği görülmüştür [9]. Üretimleri ABD'de 1977 yılında ve son olarak da Rusya'da 1993 yılında durdurulmuştur [10]. Üretim ve kullanımlarının sınırlandırılmasından sonra, atmosfere verilen emisyonlar 1970 ve 1980'lerin sonuna doğru azalmış durumdadır [11]. Yüksek emisyonları ve yüksek konsantrasyonları nedeniyle PCB'lerin atmosferden topraklara çökdikleri görülmüştür [12]. Bu zamana kadar topraktaki birikim o derece artmıştır ki, atmosferik konsantrasyonlar düştükçe topraktan atmosfere geçiş olmaya başlamıştır [11]. Bu sebepten ötürü ise 1970'li yıllarda yasaklanmış olmalarına rağmen, atmosferdeki PCB konsantrasyonlarının ya azalmadığı ya da az bir mertebede düşüşün olduğu gözlemlenmiştir [13], [14], [15].

PCB'ler büyük ölçüde endüstriyel elektrik ekipmanı için dielektrik sıvısı talebini gidermeye yönelik olarak transformatör ve kapasitör gibi ekipmanların üretiminde, diğer elektriksel ekipmanlar, voltaj düzenleyiciler, elektrik düğmeleri, şalter, rakor ve elektromanyetlerde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra yalıtım malzemelerinde ve plastiklerde, mumlar, yapıştırıcılar, ısı değiştirici sıvılar, motorlarda ve hidrolik sistemlerde kullanılan yağlar, vakum pompası yağları, yağlama maddeleri, kesme işleminde kullanılan yağlar, kalafatlama maddeleri, boyalar, tozdan arındırma maddeleri, matbaa mürekkepleri, mühür mumları, plastize edici maddeler, yağlı boyalar, kablo izolasyonları, karbonsuz kopya kâğıtları gibi ürünlerde PCB bileşikleri kullanılmaktadır[95], [101]. Bu maddeler, sanayi ve belediye atıklarının yakma işlemi sonucunda da oluşmaktadır. Ancak endüstriyel ve ticari kullanım açısından ideal hale getiren özelliklerin çoğu, aynı zamanda çevreyi kirletmelerine ve bu çevrede sürekli

varlık göstermelerine neden olmaktadır. PCB'ler, yangına karşı dayanıklılıklarından ötürü, iç mekân transformatörlerinde yaygın olarak kullanılmıştır [17]. Dünyada üretilen toplam PCB miktarının yaklaşık 1,5 milyon ton olduğu Lang [18] tarafından bildirilmiştir. Brevivik ve ark. [10] ise bu değeri 1,3 milyon ton olarak rapor etmiştir.

3.2 Kimyasal Özellikleri

PCB'ler bifenillerin direk olarak klorlanmasıyla meydana gelmiş kompleks bileşiklerdir. 1900'lerden önce bu bileşikler doğada bulunmamaktadır. Ticari PCB karışımlarının üretimi yapılırken 209 adet farklı tür arasından yaklaşık olarak 80-120 farklı tür içerecek şekilde üretimleri gerçekleştirilmiştir ve değişen klorlanma düzeyleriyle beraber klor içerikleri arttıkça, klor ağırlığının toplam bileşik ağırlığına oranı %20 ile %70 arasında değişmektedir [3]. Konsantre hallerinde PCB'ler viskoz sıvı ya da katı halde bulunabilirler. Birbirinden ayırt edilebilir koku ve tatları bulunmamaktadır. Bileşikteki klor sayısı arttıkça parlama noktaları yükselmektedir, beraberinde tutuşabilirlik özelliği de azalmaktadır. Aynı zamanda yüksek klorlu PCB'ler daha stabildir ve bunun sonucu olarak biyolojik parçalanmaya daha dirençlidirler. Bu sebeple sanayide daha çok yüksek klorlu olan türler tercih edilen bileşikler olmuşlardır.

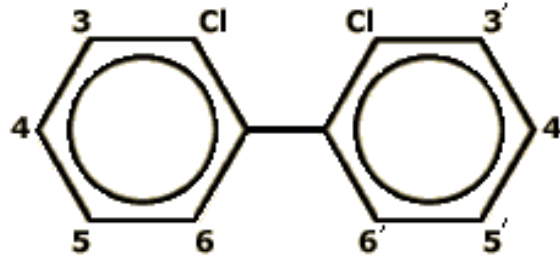
Benzen halkası üzerinde hidrojenin klorla yer değiştirdiği yere göre çeşitli terimlendirme sistemleri vardır. Klor atomlarının yerini tanımlayan bu isimlendirme aşağıdaki gibidir:

- 2 veya 2' ile 6 veya 6' noktalarındaki karbon atomlarına bağlı olan klorlar orto pozisyonundadır (bağlı bulunduğu karbon 1 veya 1' pozisyonunun hemen yanındadır).
- 3 veya 3' ile 5 veya 5' noktalarındaki karbon atomlarına bağlı olan klorlar meta pozisyonundadır (bağlı bulunduğu karbon ile 1 veya 1' pozisyonundaki karbon arasında bir karbon bulunur).
- 4 veya 4' noktalarındaki karbon atomlarına bağlı olan klorlar para pozisyonundadır (1 veya 1' karbon pozisyonunun hemen karşısındadır).

Benzen halkaları birbirini bağlayan bağ etrafında dönebilirler. Benzen halkalarının düz olduğu yapı düzlemsel (planar) olarak isimlendirilirken, benzen halkalarının birbiriyle

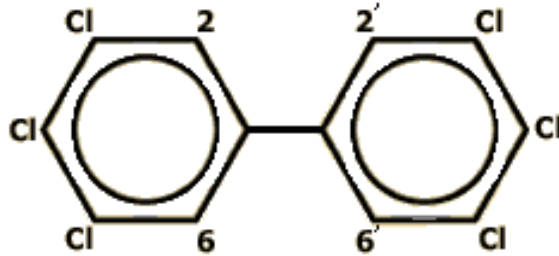
90⁰lik açı yaptığı yapı düzlemsel olmayan (non-planar) olarak isimlendirilmektedir. Düzlemselliğin derecesi daha çok orto pozisyonundaki klor sayısına bağlıdır. Orto pozisyonundaki hidrojen atomunun yerini daha büyük olan klor atomu aldıkça benzen halkasını düzlemsel olmaktan çıkararak yönünde kuvvet oluşturur. Orto olmayan dizilime sahip ya da tek orto dizilimli türler düzlemsel olarak nitelendirilmektedirler.

Şekil 3.3'de 2 ve 2' karbonlarının üzerindeki hidrojenler klor atomuyla yer değiştirip orto pozisyonunda dikloro bifenil oluşmuştur.



Şekil 3.3 Orto pozisyonlu PCB

Şekil 3.4'te ise 6 klorla PCB oluşmuştur. Bu bileşikte 4 orto pozisyonu da boştur.



Şekil 3.4 Meta ve para pozisyonlu PCB

Hem yalnızca 2 klor atomu içermesinden ötürü hem de orto pozisyonunda olmasından ötürü Şekil 3.3'teki bileşik daha az toksiktir. Şekil 3.4'teki tür para ve meta dağılım gösterdiğinden ötürü "dioksin benzeri" olarak nitelendirilmektedir.

Çizelge 3.1'de çeşitli homolog türlere ait kimyasal özellikler ve kaynama noktası listelenmiştir.

Çizelge 3.1 Homolog türlerin kimyasal özellikleri ve kaynama noktası

Bileşik	Formül	Molekül Ağırlığı	Klor sayısı	Çeşit sayısı	Kaynama Noktası (°C)
Monoklorobifenil	C ₁₂ H ₉ Cl	188.7	1	3	285
Diklorobifenil	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	223.1	2	12	312
Triklorobifenil	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257.6	3	24	337
Tetraklorobifenil	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	292.0	4	42	360
Pentaklorobifenil	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326.4	5	46	381
Hekzaklorobifenil	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360.9	6	42	400
Heptaklorobifenil	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395.3	7	24	417
Oktaklorobifenil	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	329.7	8	12	432
Nonaklorobifenil	C ₁₂ HCl ₉	369.1	9	3	445
Dekaklorobifenil	C ₁₂ Cl ₁₀	398.5	10	1	456

PCB bileşiklerinin en önemli kimyasal özelliği, inert bir yapıya sahip olmalarıdır. Bileşiğin ihtiva ettiği klor atomu sayısı arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Buna karşılık, PCB bileşiklerinin apolar çözücüler içinde çözünürlüğü ve biyolojik dokularda birikme özelliği oldukça yüksektir.

3.3 Fiziksel Özellikleri

PCB'ler organik maddelere, sedimentlere ve topraklara adsorbe olurlar, adsorpsiyon eğilimi PCB'lerin klor içeriğine ve maddenin organik içeriğine göre artmaktadır [105]. Tek klor içeren bifenil halkası 4,7 log K_{OA} değerine sahipken, 10 klor içeren bifenil halkasının oktanol-hava dağılım katsayısı 8,3'tür [106]. PCB'ler buharlaşabilirler ve aerosol gibi saçılabilirler [105]. En düşük klor sayısından en fazla klor içeren PCB türüne doğru sabit bir sıcaklıktaki buhar basınçları azalmaktadır. 25⁰C için bu değer 1,1 Pa'dan 1,4x10⁻⁶ Pa değerine kadar düşmektedir [106]. Bu sebeple düşük klor içeriğine sahip

türler yüksek içeriklere göre daha uçucudur, aynı zamanda suda daha çok çözünmektedirler [105].

PCB'lerin parçalanması kolay değildir. Diğer malzemelerle temas halinde inert tavır sergilemektedirler. Yüksek basınç, 300°C-400°C gibi yüksek sıcaklık ve NaOH'un bulunduğu şartlar altında oksibifenillere hidrolize olurlar [107]. Bu nedenle çevreye bırakıldıkları zaman hava, su ve toprak döngüsü içerisinde uzun yıllar boyunca kalmaktadır. Pansin ve Hites [14] PCB'lerin atmosferde 40-75 gün arasında kaldığını belirlemiştir. PCB'ler uzun mesafelere taşınabilirler ve çevreye bırakıldıkları alandan çok uzaklarda bile karada ve deniz suyunda bulunabilirler.

Sedimentteki seçici anaerobik bakteriler meta ve para konumundaki klorlu türleri gidermekte ve PCB'lerin toksisitesi ile biyolojik birikim potansiyelini azaltmaktadır. Aerobik bakteriler ise düşük klor içerikli (1-4 klorlu) PCB'lerin klorlarını gidermektedir ve oksidasyon ile karbon halkalarını parçalamaktadır [108]. Yüksek klor içerikli PCB'ler ise oksidasyon ve hidrolize karşı oldukça dayanıklıdır, buna rağmen bunlar fotoliz ile yavaşça kırılabilirler. Deklorinasyon prosesi oldukça yavaştır ve yalnızca biyolojik parçalanma göz önüne alındığında uzun yıllar boyunca doğada kalabilmektedirler [105].

3.4 PCB'lerin Doğaya ve Canlılara Etkileri

Ticari PCB karışımları hayvanlarda kansere sebebiyet verebilmektedir [101]. Farelerde karaciğer tümörleri PCB maruziyetinin en önemli çıktısı olarak bir çok çalışmada raporlanmıştır [109], [110], [111], [112]. Ayrıca bu bileşiklerin, tiroit tümörü, bağırsak doku dönüşümü ve mide beze urunu tetiklediği rapor edilmiştir [112], [113], [114]. Ticari PCB çeşitlerinin ve tekli türlerin farelerin karaciğer ve akciğerlerinde preneoplastic lezyon ve tümörlere yol açtığı, takiben diğer kanser türlerini tetiklediği tespit edilmiştir [115], [116], [117]. Bu sayılan sebeplerden ötürü PCB'lerin insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin olduğu kaçınılmazdır.

PCB'ler başta sindirim sistemi olmak üzere deri yoluyla da organizmaya girebilmektedirler. PCB'lerin %90'ına oral yolla maruz kalınırken, %10'una ise diğer yollarla maruz kalınmaktadır [118]. Daha yeni çalışmalarda ise solunum yoluyla da

kontaminasyonun gerçekleşebildiği ileri sürülmüştür [118]. Sindirim yoluyla olan etkileri, kontamine olmuş olan balıkların ve kümes hayvanlarının tüketimiyle gerçekleşmektedir [119]. Klor sayısı yüksek PCB bileşiklerine mesleki aktiviteler sırasında sürekli maruz kalınması dermal absorpsiyon riskini artırabilmektedir [119]. Uzun süre kontamine olmuş suda yüzülmesiyle sudaki PCB'lerin absorbe edilebileceği bildirilmiştir [120]. PCB'lerin plasenta yoluyla fetüse ve süt yoluyla yeni doğana transfer olduğu tespit edilmiştir [8]. Anne sütündeki PCB konsantrasyonları ile aynı annelerin 42 aylık çocuklarındaki plazma ve beyin omurilik sıvısı değerlerinin önemli derecede benzerlik gösterdiği belirlenmiştir [8].

İnsanlarda ortaya çıkan kanserlerde PCB'lerin ne şekilde etkide bulunduğu henüz tam olarak yerleşmemiştir. Organoklorlu bileşikler ile göğüs kanseri ilişkisini inceleyen sağlık çalışmalarında tutarsızlıklar olduğu gözlemlenmiştir ve çoğu vaka çalışmasında da ilişkinin tam olarak olmadığı gözlemlenmiştir [121]. Fakat kadınlarda bazı alt grupların diğerlerine nazaran daha fazla risk içerdiği ortaya çıkarılmıştır. Menopoz döneminden önceki kadınlarda PCB 105 ve 118, menopoz döneminden sonraki kadınlarda ise PCB 170 ve 180 türlerinin normalden fazla risk taşıdığı Kanada'da yapılan, kanserli hücre yağ dokusu ile temiz huylu ur arasındaki kıyas sonucundaki bir çalışmada ortaya çıkarılmıştır [122]. Buna ilaveten Kanada'nın Quebec bölgesinde yapılan başka bir çalışmada tek-orto değişimli, 2,3,7,8-tetraklorludibenzo-p-dioksin toksik eşdeğeri, PCB 105, 118 ve 156 tür konsantrasyonları ile göğüs kanseri arasında istatistiksel anlamda ciddi bir ilişkinin varlığından bahsedilmiştir [123]. Kanser hadisesinin görüldüğü non-hodgkin lenfoması, pankreas ve rahim gibi birçok organla da PCB ilişkisinin olduğu belirlenmiştir [124], [125], [126], [127], [128]. Fakat gerçek anlamda sonuç çıkarımı yapılabilecek çok az çalışma vardır. Bunun nedeni ise maruziyetlerin düşük seviyeler düzeyinde olmasıdır [101].

Mesleki olarak muhtemelen yüksek oranda PCB'ye maruz kalan kapasitör üretim işçilerinde yapılan ölüm oranı çalışmalarında beklenenden daha fazla oranda karaciğer, safrayolu ve safrakesesi kanseri [129], [130], [131], mide-bağırsak yolu kanseri [132], rektum kanseri [130], hematopoetik sistem kanseri [132] ve kara ur [133], [134] gözlemlenmiştir. Bunların yanında, bugüne kadar konu ile ilgili yapılmış en kapsamlı çalışmada [135] kanser türü ve gerçekleşme bölgesi olarak ölüm oranında artış

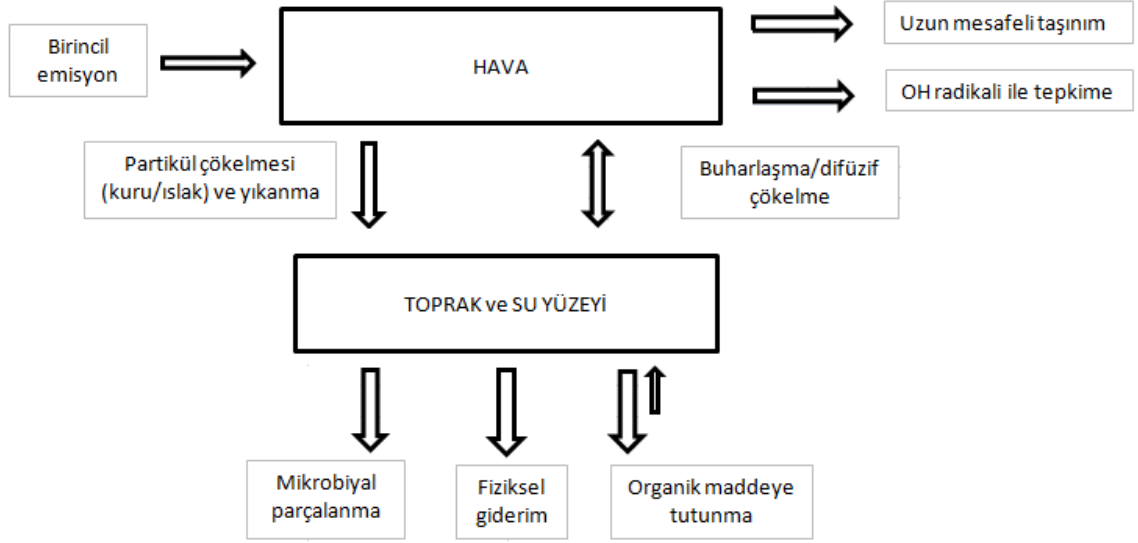
gözlemlenmemiştir. Fakat saatlik çalışan kadınlarda bağırsak kanseri görülme oranının yüksek olduğu ve istatistiksel anlamlılık içerdiği gözlemlenmiştir.

3.5 PCB'lerin Çevreden Uzaklaşmasını Sağlayan Süreçler

Yaygın üretimleri ve yarı uçucu doğaları sebebiyle PCB'ler çevrede geniş bir alana yayılmış vaziyettedir. Atmosfer bu bileşikler için etkin bir taşıma ortamı sağlarken topraklar ise en büyük birikim alanını sağlamaktadır. 1950'lerden 1970'lere kadar atmosferden topraklara gerçekleşen net birikim yüksek birincil emisyon sonucundaki yüksek hava konsantrasyonları yoluyla gerçekleşmiştir [29]. Üretim ve kullanımlarındaki yasaklamalar sonucunda atmosfere gerçekleşen doğrudan emisyonlar 1970'lerin sonu ile 1980'lerde azalmıştır. Fakat bu zamana kadar toprakta biriken miktar öyle bir seviyeye varmıştır ki, atmosferdeki konsantrasyonlar azalmasına rağmen toprak PCB'leri atmosfere salan ikincil bir kaynak gibi davranmaya başlamıştır [11]. Bunun sonucunda; atmosfere emisyon gerçekleştiren birincil ve ikincil kaynakların dengesi, küresel dağılımının oluşması, değişik fiziksel, kimyasal ve biyolojik kaynaklı giderim mekanizmasıyla uzun vadeli dinamiklerinin incelenmesi hususu önem kazanmıştır. Tüm bu bahsedilen süreçler Sweetman ve Jones [136] tarafından Şekil 3.5'te gösterildiği üzere özetlenmiştir.

PCB'lerin çevreden uzaklaşması esasen onların kaynakları, kaynaktan salındıktan sonra çevredeki çeşitli ortamlarda dağılım özelliği gösterip farklı ortamlarla bulunma eğilimi göstermesi kadar karışık bir süreçtir. Bu süreçler;

- Atmosferdeki OH radikalleriyle reaksiyona girmek
- Toprakta mikrobiyal yollarla parçalanmak, toprağa ve sedimentlere bağlı kalıntılar oluşturmak,
- Toprağa sedimente, buza bataklıklara gömülme,
- Derin okyanuslara karışmak sayılabilir



Şekil 3.5 Çevredeki PCB'lerin akıbetini etkileyen süreçlerin kavramsal gösterimi

3.6 PCB'ler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Klorun değişik noktalardaki dizilimine ve sayısına bağlı olarak 209 farklı tür PCB teorik olarak elde edilebilir ve bunların hepsi kanserojendir [19]. Buna karşılık ticari bir karışımlarda yaklaşık 80 ile 120 türü kullanılmaktadır [3]. Bu husus TSP olarak örneklenen PCB türlerinin kaynak ayırımı gerçekleştirilmeyi pek mümkün kılmamaktadır. Kaynak tahminleri için partiküllerde boyut ayırımı ile beraber hava kütlelerinin taşınımının izlenmesi en uygun metot olarak görülmektedir. Chrysikou vd. [137] çeşitli toksik maddeler içerebilen partikül maddenin kaynak tespitinde kullanabileceğini ifade etmişlerdir.

PCB'ler yarı uçucu bileşikler olup bu uçuculuk özelliklerinden ötürü ve havada kalma özelliklerinden dolayı uzun mesafeli atmosferik taşınımına maruz kalmaktadır [20], [21]. PCB'ler atmosferde 40-75 gün kadar süre boyunca kalabilmektedirler [14].

2006 yılında Chrysikou vd. [137] Yunanistan'ın Selanik kentinde yaptığı örnekleme çalışmasında kentsel atmosferde yüksek hacimli basamaklı ayrıştırıcı ile partikül numuneleri toplanmıştır. Bunlar hem yol seviyesi hem de yer seviyesinden 15 m yükseklikte eş zamanlı olarak örneklendirilmiştir. 0,95-1,5 µm ile 3-7,5µm olmak üzere iki farklı mod gözlemlenmiştir. Yükseklikle beraber her iki mod da azalmasına rağmen 0,95

ile 1,5 µm arasında kalan modun hemen hemen aynı konsantrasyonda olduğu gözlemlenmiştir. Bunun ise muhtemel bölgesel ya da uzun mesafeli taşınımı gösterdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca bu hipotez Terzi vd. [138] 2007 yılında yaptığı çalışma ile desteklenmiştir. Bu çalışmada sülfat, amonyum ve nitratlar gibi ana iyonların ince partikül boyutunda, yer seviyesinden yukarıdaki yükseklikte daha fazla çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak ise organik kirleticilerin 0,65-1,5 µm arasında kalan miktarının hemen hemen sabit kalırken diğer boyutlarda artış gösterdiği belirtilerek bunun muhtemel sebebi ise uzun mesafeli taşınım veya yerden yüksekliği fazla olan kaynaklar olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada HYSPLIT modelinin kullanımı ile taşınımın nerelerden geldiği tespit edilmiş fakat bunun ötesinde herhangi bir bilgi verilmemiştir. Ayrıca 0,95 µm'den küçük partiküllerin sağlık açısından etkili olduğu belirtilmiştir.

Yine Chryssikou ve Samara [139] 2007 ve 2008 yıllarında örnekleme çalışmalarına devam edip çalışmalarını kış ve yaz mevsimleri arasındaki değişimleri gözlemlemek üzerine yapmışlardır. Her iki mevsim için de en fazla partikül kütlesinin en alt kademe olan <0,95 µm boyutuna ait filtre üzerinde toplandığı görülmüştür. Bu değer kış aylarında %62 iken yaz aylarında %36 olarak gözlemlenmiştir. Her iki mevsim için de bi-modal partikül dağılımı gözlemlenmiştir. Hedeflenen PCB ve OCP türlerinin bir kısmı analizler sonucunda bulunamamıştır. Bundan da farklı olarak bazı türler sadece bazı boyutlarda belirlenebilmiştir. Partikül fazında yaz aylarında daha fazla PCB biriktiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin ise yaz aylarında toprak, su ve bitki yüzeylerinden gerçekleşen buharlaşmadan kaynaklandığı Simcik vd. [140] ile Scheyer vd. [141] tarafından belirtilmiştir.

He ve Balasubramanian [23] tarafından yapılan çalışmada Singapur'da toz, gaz ve yağmur suyundan yarı uçucu organik bileşikler örneklenmiştir. 1 yıllık çalışmanın sonucunda 22 PCB türünün ortalama olarak gaz fazında dağılımı %75 iken, partikül fazında %25 olarak gözlemlenmiştir. Toplamda ise ortalama değer yaklaşık olarak 25 pg/m³ değerindedir. Asya'nın yakın çevrelerinde yapılan çalışmalarda ölçüm değerlerinin 10 ile 100 pg/m³ arasında değiştiği görülmüştür. Bölgedeki veriler incelendiğinde ilerleyen yıl ile beraber PCB konsantrasyonlarında azalmanın olmadığı

görülmüştür. Partikül fazında en yüksek konsantrasyona sahip PCB türlerinin 6-7 klor içeren türler olduğu görülmüştür. Daha düşük klorlu PCB türleri daha yüksek K_{OA} değerine sahipken, 5 klordan yüksek değerli PCB türleri düşük buhar basınçlarından dolayı partikül üzerine yoğunlaşabilmektedirler. Yağmur suyundaki PCB değerleri ise limitlerin altında olduğundan okunamamıştır.

Meteorolojik faktörler ile olan korelasyonlar incelendiğinde sıcaklık ile solar radyasyon ve PCB arasında pozitif korelasyon olduğu görülmüştür. Bu ise ilgili ülkede PCB kullanımının kaldırıldığını ve sıcaklıkla beraber tekrar toprak ve sedimentten havaya geçişin olduğunu doğrulamaktadır. Bağıl nem ve rüzgar hızı ile negatif korelasyon ortaya konmuştur.

Asal bileşen analizi kullanılarak baskın Aroklor PCB türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Primer 5 programı kullanılarak her numunenin PBC bileşimi toplam PCB konsantrasyonuna göre normalize edilmiştir. Tüm numunelerin Aroklor 1248 ve 1254'e benzedikleri görülmüş fakat tamamen aynı olmadığı belirlenmiştir. Az sayıda numunenin ise Aroklor 1260 ve 1262'ye benzediği görülmüştür. 1248 4-klorlu bifenilden meydana gelmişken 1254 5/6-klorlu bifenilden meydana gelmektedir. 1248 hidrolik ve ısı iletimi için kullanılmışken 1254 bunların yanında transformatör ve kapasitörlerde kullanılmıştır. Aynı zamanda Singapurdaki ev ürünlerinde kullanıldıkları da rapor edilmiştir.

Subhash vd. [142] yürüttüğü çalışmada Michigan Gölü çevresinde uzun mesafeli taşınım ile PCB konsantrasyonlarının değişimleri incelenmiştir. Araştırmacılar PCB konsantrasyonlarını değiştiren faktörlerin uzun mesafeli taşınım ile gelen türler ve hava yüzey arasındaki geçişler olduğunu belirtmiştir. Örnekleme süresince meteorolojik parametreler de kayıt altında tutulmuştur. Özellikle sıcaklık farkından dolayı yerel ölçekte kesitler arasında değişimlerin olabileceği belirtilmiş ve bu belirsizliği giderip sadece uzun mesafeli taşınımı inceleyebilmek adına modelleme yoluyla sıcaklık parametresinin yarattığı gradyan elimine edilmiştir. Böylece tek değişken uzun mesafeli taşınımlara indirgenmiştir.

PCB konsantrasyonlarının maksimum %20'si ile minimum %20'si üzerinden değerlendirme yapılarak ilgili tarihler için HYSPLIT modelinde geri yörüngeleme sistemi kullanılmıştır. Yüksek konsantrasyonların gözlemlendiği dönemlerde hızı hava akımlarının olduğu ve güneyden taşındığı görülmektedir. Düşük konsantrasyonların görüldüğü dönemlerde ise ya bölgesel hava hareketleri ya da kuzey-kuzey batılı rüzgarların hakim olduğu görülmüştür. Diğer bir sonuç olarak ise depolama alanları ve yakma tesislerinin olduğu yerlerden gerçekleşen hava hareketlerinde daha yüksek PCB konsantrasyonları gözlemlenmiştir.

Hsu vd. [143] 2003 yılında Michigan eyaletinde ölçülen gaz fazındaki PCB konsantrasyonlarından istifade ederek çeşitli modeller kullanıp kaynak tespiti yapmaya çalışmıştır ve bu modellerin performanslarını kıyaslamışlardır. Modelleme için 3 farklı algoritmadan istifade edilmiştir. Bunlar muhtemel kaynak katılım fonksiyonu (PSCF), konsantrasyon ağırlıklı yörünge (CWT) ve kayma süresi ağırlıklı konsantrasyon (RTWC)'den oluşmaktadır. Model çalışmaları sonucunda her birinin kendi içinde sabit sonuçlar verdiği görülse de tek tek modellerin tam bir sonuç vermediği görülmüştür. CWT ve PSCF'nin büyük ve orta kaynakları iyi şekilde ayırdığı gözlemlenmişken, RTCW'nin yüksek potensiyeli olan bölgeleri iyi ayırdığı görülmüştür. Kısa mesafeli atmosferik taşınımlar için PSCF'nin daha stabil sonuçlar ortaya koyduğu görülmüştür. Tam bir değerlendirme yapabilmek için ise tüm modellerin bir arada kullanılması gerektiği yazarlar tarafından aktarılmıştır.

Du ve Rodenburg [144] 2007 yılında yaptıkları çalışmada Delaware eyaletinde yüksek PCB konsantrasyonlarının kaynak türlerinin belirlenmesi ve yer tespiti yapılması amacıyla modelleme yapılmıştır. Kaynak türlerinin belirlenmesi amacıyla pozitif matriks faktörizasyonu (PMF) kullanılmıştır. Bu model ile 4 faktör tanımlanmıştır. Bunların uçucu Aroklor ve partikül fazındaki PCB'yi temsil ettiği araştırmacılar tarafından düşünülmektedir. 1. faktör düşük molekül ağırlıklı PCB'lerden oluşmakta ve toplamın %27'sini oluşturmaktadır. 2. ve 3. 4-5 klor içeren PCB türlerini içermektedir ve toplamın sırasıyla %41 ile %25'ini oluşturmaktadır. 4. faktör ise yüksek molekül ağırlıklı PCB türlerinden oluşmaktadır, toplamın ise % 6,5'una karşılık gelmektedir. Coğrafi kaynak bölgelerinin belirlenmesi amacıyla muhtemel kaynak katılım fonksiyon (PSCF) modeli

kullanılmıştır. PMF çözümleri için PSCF çizimleri kullanıldığında 1 ve 4 faktörlerinin yakın bölgelerden geldiği ve kaynaklarının muhtemelen aynı olduğu görülmüştür. Faktör 2'nin Philadelphia'dan kaynaklandığı, faktör 3'ün ise New Jersey ve Philadelphia'nın güneyinden kaynaklandığı ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışma sayesinde PMF/PSCF'nin PCB kaynak ve bölge belirlenmesinde kullanılabilirliği gösterilmiştir.

Yeo vd. [38] Güney Kore'nin kırsal bir bölgesinde gaz/partikül dağılımını belirlemek üzere hava numunesi örneklemiştir. Bunun için 48 saat boyunca yüksek hacimli örnekleme ile hava numunesi toplanmıştır. Ortalama gaz/partikül oranı 9/1 olarak tespit edilmiş olup gaz faz konsantrasyonlarının baskın olduğu ifade edilmiştir. Atmosfer sıcaklığı ile gaz faz PCB konsantrasyonları arasında pozitif korelasyon tespit edilmişken, bu değer partikül fazı için negatif olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda PCB türlerinin klor sayısı azaldıkça, o nispete gaz fazdaki katkılarının arttığı görülmüştür. Partikül fazında daha az uçucuların PCB türlerinin, diğer homolog gruplara nazaran daha çok bulunduğu gözlemlenmiştir. $\log(C_{\text{partikül}}/C_{\text{gaz}})$ ve $\log K_{\text{OA}}$ arasındaki determinasyon katsayısı 0,86 olarak bulunmuştur. Bu sonuç ağır PCB türlerinin hafif olanlara nazaran daha çok partikül fazında bulunduğunu kanıtlamıştır. Tüm numuneler için aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) ve oktanol/hava dağılım katsayısı (K_{OA}) ile gaz/partikül dağılımı iyi bir korelasyona sahip olduğu bulunmuştur. Fakat mevsimler arasında determinasyon katsayısının değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir.

Mandalakis ve Stephanou [145] Doğu Almanya'nın kırsal bir bölgesinde atmosferik PCB konsantrasyonlarını belirlemek üzere 14 ardışık gece ve gündüz örnekleme gerçekleştirilmiştir. Ortalama konsantrasyonun $110 \pm 80 \text{ pg/m}^3$ olduğu belirlenmiş olup, %95'inin gaz fazda olduğu rapor edilmiştir. Bireysel PCB türlerinin Klofen A30 ve Aroklor 1232'ye benzediği bu çalışmada belirtilmiştir. PCB'lerin kısmi buhar basınçlarının sıcaklıkla yüksek korelasyona sahip olduğu bildirilmiştir. Eğimi yüksek (-4500; -8000) Clausius-Clapeyron doğruları elde edilmiş olup, atmosferik konsantrasyonların topraktan gerçekleşen buharlaşmalar ile kontrol edildiği öne sürülmüştür. Partikül/gaz dağılım katsayısı (K_p)'nin aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) ile yüksek korelasyona sahip olduğu fakat $\log K_p$ 'ye karşılık $\log P_L^0$ doğrularının

beklenen değer olan -1'den farklı değerler aldığı (-0,16; -0,59) görülmüştür. Gaz/partikül dağılımının Junge-Pankow modeli ile oktanol/hava dağılımına göre daha iyi modellendiği bu örnekleme çalışması için tespit edilmiştir.

Ülkemizde PCB'lerle ilgili daha önce biyolojik ortamda, sedimentte, su ortamında, toprakta ve havada çeşitli araştırma çalışmaları yapılmıştır. Burada kısa olarak hava konusunda yapılan bazı çalışmalar verilecektir.

Türkiye'de PCBler üretilmemiştir, fakat PCB içeren ekipmanların kullanıldığı bilinmektedir. 2004 yılında yapılan bir araştırmaya göre endüstride PCB içeren 1972 kondensatör ve 290 transformatör kullanıldığı ve bu miktarında kütleli olarak 5000 ton PCB yüküne karşılık geldiği belirtilmiştir [146].

Bursa ilinde yapılan Cindoruk'un [7] yaptığı çalışmada gaz ve partikül madde fazında örnekleme gerçekleştirilmiş ve muhtemel taşınımların da belirlenmesi için HYSPLIT modeli kullanılmıştır. Bu çalışmada basamaklı ayrıştırıcı kullanılmamış olup yüksek hacimli hava örnekleyicisi kullanılmıştır. Elde edilen verilerin sonucunda ise bölgeye doğru gerçekleşen hava akımı sonuçları PCB'lerin muhtemel kaynakları hakkında kesin olmamakla birlikte fikir verdiği bildirilmiştir.

Bursa ilinde Cindoruk vd. 2007 ve 2008 yıllarında yaptığı çalışmalarda gaz ve partikül fazında şehirselle/endiştriyel bölgelerdeki ölçümlerde yerel kaynakların ve uzun mesafeli taşınımların etkili olduğu belirtilmiştir. En yaygın olarak bulunan türler ise düşük klorlu konjenerler olarak belirtilmiştir [147].

2007 yılında Çetin vd. [148] Aliğa'da yaptığı çalışmada atmosferden PCB örnekleme ve PM₁₀ üzerinde metal analizi eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekleme hem endüstriyel hem de yerleşim bölgesinde yürütülmüştür. Endüstriyel bölgede 36 PCB türünün ortalama konsantrasyonu yaz ayları için 3.136±824 pg/m³, kış ayları için 1.371±642 pg/m³ olarak belirlenmiş olup, yerleşim bölgesinde yaz ayları için 314±129 pg/m³, kış ayları için 847±610 pg/m³ olarak belirlenmiştir. PM₁₀ üzerinde gerçekleştirilen element analizinin ise karasal elementler ile demir çelikten kaynaklanan Fe, Zn ve Pb elementlerinin baskın olduğu görülmüştür.

Partikül fazında PCB ve elementlerin kaynaklarının belirlenmesi amacıyla faktör analizi uygulanmıştır, ayrılması ise kimyasal kütle dengesi ile gerçekleştirilmiştir. Faktör analizi sonucunda çelik endüstrisi, fuel-oil yakılması, petrol endüstrisi ve toprak asıl PCB kaynakları olarak belirlenmiştir. Endüstriyel bölgede PCB katkısının %71'i çelik endüstrisinden, %22'si topraktan gerçekleşmiştir yerleşim bölgesinde ise bu değerler sırasıyla %33 ve %49 olarak bulunmuştur. Çelik endüstrisi iz elementler için de baskın kaynak olarak belirlenmiştir.

Toprak, hava arasında yapılan hesaplara göre ise toprağın düşük moleküler ağırlıklı PCB'ler için ikincil kaynak olarak davrandığı görülmüştür.

2010 yılında Gedik ve İmamoğlu [3] yaptığı çalışmada Türkiye'de PCB'ler ile ilgili hava ve toprak ortamında yapılan çalışmaları özetlemişlerdir. Çizelge 3.2'de hava çalışmalarının sonucu verilmiştir.

Çizelge 3.2 Türkiye'de atmosferden örneklenen PCB'lerin konsantrasyon değerleri

Şehir	Bölge tipi	Tür sayısı	Konsantrasyon (ng/m ³)
Aliğa, İzmir	Yerleşim, Endüstri	36	0,31-3,14
Güzelyalı, İzmir	Yerleşim, Endüstri	29	1,72-2,1
Bursa	Yerleşim, Endüstri	41	0,02-1,6
Aliğa, İzmir	Yerleşim, Endüstri	41	1,16-3,37
Meram, Konya	Yerleşim	6	0,11
Aliğa, İzmir	Yerleşim, Endüstri	41	62±35

Çizelge 3.3'te ise toprak çalışmalarının değerleri verilmiştir [3].

Çizelge 3.3 Türkiye’de topraktan örneklenen PCB’lerin konsantrasyon değerleri

Şehir	Bölge tipi	Tür sayısı	Konsantrasyon (ng/g)
Gölbaşı, Ankara	Kırsal, Endüstriyel	Ar1260	0,53-464
Antalya	Boş arazi	29	0,344
Aliağa, İzmir	Endüstriyel	7	640
Aliağa, İzmir	Yerleşim, Endüstriyel	40	4,9-66
Aliağa, İzmir	Kırsal, Endüstriyel	41	0,23-805
Gölbaşı, Ankara	Kırsal, Endüstriyel	Ar1016+Ar1260	ND-10
Gölbaşı, Ankara	Kırsal, Endüstriyel	Ar1016+Ar1260	ND-84
İskendurun, Hatay	Endüstriyel	41	17±17
Bursa	Kırsal, Endüstriyel, Yerleşim	41	25-690

3.7 PCB’ler İle İlgili Yasal Düzenlemeler

Yapılan bilimsel araştırmaların ardından zararlı etkileri ortaya çıkan PCB’lerin ticari üretimleri 1979 yılında ABD’de durdurulmuş, 1988 yılından itibaren ise insanların bulunduğu yerlerde PCB içeren cihazlar bulundurulması yasaklanmıştır. Kapalı sistemlerdeki PCB’lerin ise cihazların ekonomik ömrünün sonuna kadar kullanımda kalması kararlaştırılmıştır [149]. Baltık ülkelerinden İsveç’te 1972 yılından itibaren kapalı sistemler hariç PCB kullanımı yasaklanmıştır. PCB içeren yeni cihazların ülkeye girişi İsveç’te 1978, Norveç’te 1980, Finlandiya’da 1985, Danimarka’da 1986, İzlanda’da ise 1988 yılında yasaklanmıştır [17]. Bu ülkelerde 50 ppm’den fazla PCB içeren maddeler tehlikeli kabul edilip ve yok edilmektedir [150]. Ülkemizde ise, PCB’ler 1973 yılında sanayide kullanımı kısıtlanmış ve 1 Ocak 1996 tarihinde ise açık sistemlerde kullanımı tamamen yasaklanmıştır.

Avrupa Birliği’nde PCB’ler ile ilgili çeşitli düzenlemeler ve kısıtlamalar getirilmiştir [151]. 22 Mayıs 2001 tarihinde Stockholm’de gerçekleştirilen KOK Sözleşmesine ilişkin Tam

Yetkililer Konferansında imzaya açılan sözleşme 17 Mayıs 2004'de Fransa'nın ellinci ülke olarak onaylanmasıyla birlikte yasal olarak yürürlüğe girmiştir. Sözleşme 151 ülke tarafından imzalanmış ve 126 ülke tarafından onaylanmıştır. Ülkemiz adına Çevre ve Orman Bakanlığı aynı konferansta sözleşmeyi ulusal odak noktası olarak imzalamıştır. 2005 yılı kasım ayı itibariyle resmi olarak, taraf olma süreci başlatılmış, 12 Ocak 2010 tarihinde ise Türkiye Stockholm Sözleşmesi'ne resmi taraf olmuştur [3].

Uluslararası eylem planları dahilinde ulusal ve bölgesel eylem planını hazırlamak, bu kimyasalların üretimini ve kullanımını yasaklamak, emisyonlarını sınırlamak, yasaklama sonrası elde kalan stokları ile atıkları ve bu kimyasalları içeren cihazları ve atıkları, çevresel açıdan en uygun teknolojileri kullanarak 2025 yılı sonuna kadar bertaraf etmek tarafların yükümlülükleri arasındadır.

Türkiye'nin uluslar arası antlaşmalara bağlı olarak sahip olduğu sorumluluklardan ötürü Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından PCB'lerin seviye, kullanım ve bertarafına yönelik çeşitli yönetmelikler yürürlüğe girmiştir. Açık bir şekilde PCB'ler hakkında limit değerler ortaya koyan mevcut yönetmelikler Çizelge 3.4'de sunulmuştur.

Çizelge 3.4 PCB'ler ile ilgili uygulamaları içeren yönetmelikler [3]

Yıl / Resmi gazete numarası	Yönetmelik	Ortam/Alıcı	Yönetmelik sınırı
2005/25755	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	Sıvı, atık yağ, ekipman	< 1 mg/kg
2005/25831	Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği	Toprak, çamur, kompost	< 0,5 mg/kg
2007/26739	PCB ve PCT'lerin Kontrolü Yönetmeliği	Ekipman ve malzeme	Ekipman için: < 5L
2008/26952	Atık Yağ Kontrol Yönetmeliği	Atık yağ	Malzeme için: < 50 ppm
2008/27092	Tehlikeli Maddelerin ve Müstahzarların Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmelik	Her çeşit ürün	Üretim ve ticareti yasaklanmıştır
2009/27277	Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği	Baca gazı	<0,1 ng/m ³

İlk sınırlandırma 1993 yılında yürürlüğe giren 21634 sayılı Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği'dir. Bu yönetmeliğe göre PCB'lerin kullanımı 1996 yılına kadar transformatör, kondansatör, büyük/küçük kapasitör ve hidrolik yağlar gibi spesifik kullanım alanları ile sınırlandırılmıştır.

27 Ağustos 1995 tarihinde Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği yürürlüğe girmiştir ve AB Yönetmeliğine uyum da dikkate alınarak 14 Mart 2005 tarih ve 25755 nolu Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği çıkartılmıştır. Bu yönetmelik, PCB'ler ile PCB'ler tarafından kirletilmiş tüm sıvıları ve teçhizatı "*Tehlikeli Atık*" olarak tanımlamakta ve bu gibi maddelerin üretimini, toplanmasını, geçici olarak depolanmasını, nakliyesini, geri dönüşümünü ve uzaklaştırılmasını; ithalat ve ihracatlarına yönelik yasaklama, sınırlama ve yükümlülükleri; gerekli gözden geçirme işlemlerini; cezai hükümleri ve yasal yükümlülükleri düzenlemektedir.

Yönetmeliğin, PCB'leri ya da bunlar tarafından kirletilmiş her türlü sıvıyı veya teçhizatı tehlikeli atık olarak nitelenmesi nedeniyle, bu maddelerin uzaklaştırılması öncesinde geçici olarak depolanmaları gerekmektedir. Azami geçici depolama süresi 1 yıldır.

Aynı yönetmelik, bu gibi maddelerin kullanıldığı teçhizatın ve sistemlerin etiketlenmesi ve bu teçhizat ve sistemlerin kullanıldığı işyerlerinde bilgilendirici uyarı levhalarının bulundurulması gerektiğini de belirtmektedir.

Yönetmelik uyarınca, PCB veya PCB atıkları bulunan alanlarda "TEHLİKELİ ATIK" levhasının asılması gerekmektedir. PCB kullanılan teçhizatıta uyarı levhalarının ve şu ifadeyi içeren bir levhanın bulunması gereklidir; "Bu teçhizat, PCB içermektedir. Bu madde zehirli olup, temas öncesinde gerekli tedbirler alınmalıdır."

Yönetmelik, PCB'lerin yakılacağı tesislere bazı koşullar getirmektedir;

- Diğer yakma hücrelerinin yanı sıra bir nihai yakma hücresi bulunmalıdır,
- Yakma fırınının ilk hücresindeki asgari sıcaklık 900°C olmalıdır,
- Sıcaklık verileri düzenli olarak toplanmalıdır,

- Nihai yakma hücresinde ilave bir yakıcı bulunmalıdır,
- Asgari sıcaklık eşiği aşıldığında, yakıcı otomatik olarak işlemelidir,
- Bu hücredeki asgari yakma sıcaklığı 850°C, % 1 den fazla halojenli organik madde içeren maddelerde ise sıcaklık 1100°C olmalıdır,
- Yakma bölümünde alıkoyma süresi 2 saniye olmalıdır.

Bu yönetmelikte tehlikeli atıkların düzenli depolama işlemi için üç kategori sunulmuştur. Bunlar tehlikesiz atık olarak muamele edilecek atıklar, tehlikeli atık olarak muamele edilecek atıklar ve inert atık olarak sınıflandırılmıştır. Bu üç kategori arasından PCB'ler inert atıklar arasında değerlendirmeye tabi tutulmaktadır. Bir atığın inert olarak sınıflandırılması için limit PCB değeri 1 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde PCB türleri toprakta kirlilik oluşturan kirleticiler arasında sınıflandırılmıştır. Bu kirletici için sınır değer 0,5 mg/kg olarak verilmiştir. Bunun ötesinde kontamine olmuş olan toprakların bertaraf ya da ıslahı ile ilgili herhangi bir bilgiye yer verilmemiştir.

Poliklorlu Bifenil ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik PCB ve PCT içeren ekipman ve malzemelerin çevreye duyarlı şekilde bertarafını amaçlamaktadır. Buna göre, 5 L'den fazla PCB içeren kurum ve kuruluşlar ilgili teçhizatı Çevre ve Orman Bakanlığı'nın envanterine kaydettirmekle yükümlüdür. Bu teçhizatlara olası muamele, taşıma, ara depolama gereksinimleri Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre gerçekleştirilmektedir. Bunun ötesinde dekontaminasyon ve bertaraf ile ilgili koşullar mevcuttur ve 50 ppm'den fazla PCB içeren teçhizat için ayırım yapılmaktadır. 2025 yılı PCB içeren ekipmanların kullanım ve düzenli bertarafının sağlanması için son yıl olarak belirlenmiştir.

Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, PCB içeriğine göre yağları 3 farklı sınıfa ayırmaktadır. Bu yönetmelik PCB içermeyen yağların, PCB içerenlerle karıştırılmasını önlemeye dayanmaktadır. Bahis mevzuu olan üç sınıf aşağıda sunulmuştur.

- *I. KATEGORİ ATIK YAĞ:* Atık yağlardaki PCB konsantrasyonu 10 ppm'in altında olan atık yağlardır. Bu kategorideki atık yağlar rafinasyon ve rejenerasyon yolu ile geri kazanıma veya Bakanlıktan lisans almış tesislerde ilave yakıt olarak kullanıma uygun atık yağlardır.
- *II. KATEGORİ ATIK YAĞ:* Atık yağlardaki PCB konsantrasyonu 10-50 ppm arasındadır. Bu kategorideki atık yağlar Bakanlıktan lisans almış tesislerde ilave yakıt olarak kullanıma uygun atık yağlardır.
- *III. KATEGORİ ATIK YAĞ:* Atık yağlardaki PCB konsantrasyonu 50 ppm'in üzerindedir. Rafinasyona uygun olmayan, yakıt olarak kullanılması insan ve çevre sağlığı açısından risk yaratan ve lisanslı tehlikeli atık yakma tesislerinde yakılarak zararsız hale getirilmesi gereken atık yağlardır.

2008 yılında yayınlanan 27092 sayılı Tehlikeli Maddelerin ve Müstahzarların Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmeliğe göre PCB içeren ürünlerin üretilmesi ve ticaretinin yapılması yasaklanmıştır.

2009 yılında yayınlanan 27277 sayılı Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'ne göre bacadan salınan PCB konsantrasyonu 0,1 mg/m³ değerini aşmamalıdır.

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

Havadan gerçekleştirilen örnekleme Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa Kampüsü'nde İnşaat Fakültesinin çatısında 10 metre yükseklikten ve topraktan örnek toplanması da yine kampüs alanı içinde Fen-edebiyat fakültesi önünde bulunan "eğlence bahçeleri"nin ilerisinde bulunan topraklık bir alandan alınmaktadır. Örnekleme bölgesinin konumu Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Örnekleme bölgesi

Toprak numunesi, yüzeyden 5 cm derinliğe kadar olan kısımdan 10 m²'lik bir alandan [152], yaklaşık 100 g olacak şekilde alınıp alüminyum folyoya sarılıp hemen ön işlemlerin başlaması için laboratuara getirilmektedir. Numune alma esnasında

termometre ile toprağın sıcaklığı ölçülmektedir. Laboratuara getirilen numune 2 mm çaplı çelik elekten geçirilerek 10 g olarak elde edilen numunenin ön işlemine başlanmaktadır.

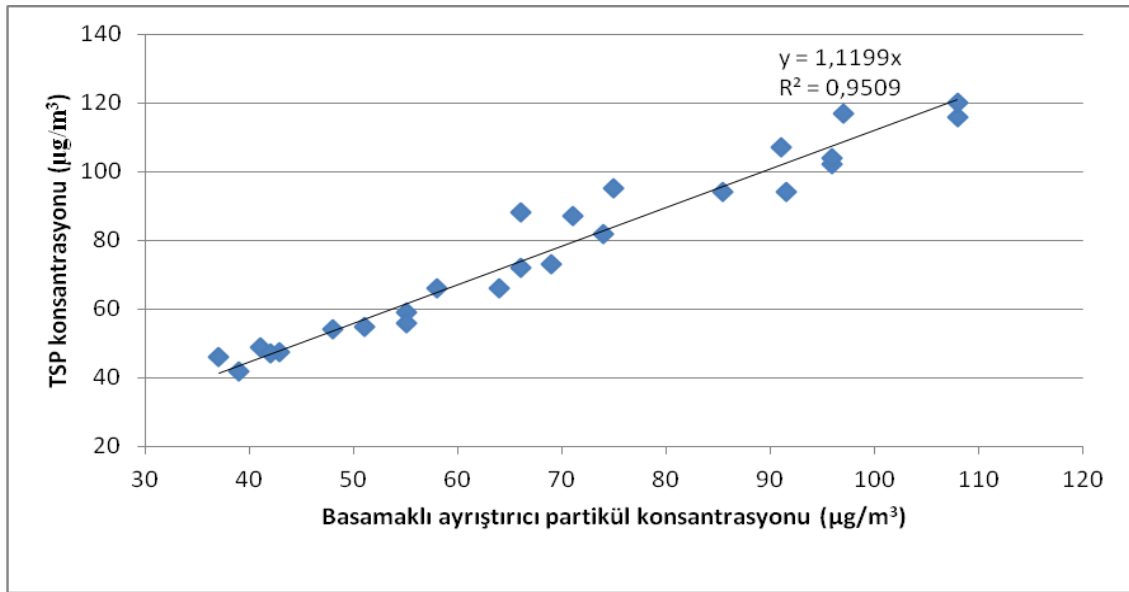
Havadan yapılan örneklemeler cam yünü filtre ve PUF üzerinde kirleticilerin tutulması sağlanarak gerçekleştirilmektedir. Bu örneklemeler için iki farklı cihaz kullanılmaktadır. Gaz fazındaki numuneler için “yüksek hacimli örnekleyici” kullanılmaktadır. Örnekleme modülüne toplam asılı maddeyi toplamak üzere cam yünü TSP filtresi yerleştirilmiştir, bunun ardından cam kartuş içine PUF yerleştirilerek cihaz çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Cihaz her örnekleme başlamadan önce kalibratör ile ortam şartlarına göre kalibre edilmiştir. Debisi 300 L/dakika’ya ayarlanarak toplam 540 m³ hava çekecek şekilde cihaz 30 saat çalıştırılmaktadır. Eş zamanlı olarak partikülleri boyutlarına ayırmak için “yüksek hacimli basamaklı ayırıştırıcı” kullanılmaktadır. Bu cihaz 1,1 m³/dakika debide çalıştırılmaktadır. 30 saatlik örnekleme süresinde atmosferden yaklaşık 2000 m³ hava çekilmektedir. Partiküller ayırıştırıcı ile 6 farklı boyutta toplanmaktadır. Bunlardan 5 kademe atalet mekanizmasıyla partiküllerin ayrılmasını sağlarken, geriye kalan bir filtre de filtrasyon mekanizmasıyla arta kalan partiküllerin toplanmasını sağlamaktadır. Partiküllerin kesme çapları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Yüksek hacimli basamaklı ayırıştırıcı kesme çapları

Kademe	Kesme çapı (µm)
1	>7,2
2	3
3	1,5
4	0,95
5	0,49
Geri toplama filtresi	<0,49

İki farklı yüksek hava örnekleyici cihaz partiküllerin tutulmasında değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bu sebeple iki cihazdan elde edilen partikül madde konsantrasyonları

arasında fark olmaktadır. TSP örneklemede ortam havasının doğrudan filtrasyonu söz konusu olduğundan tüm boyuttaki partiküller örneklenebilmektedir. Basamaklı ayrıştırıcıda ise ilk boyutun medyan çap değeri 7,2 µm olmasından ve kademeler arası geçişler sırasında metal yüzeylere tutunmadan dolayı bir miktar kayıp gerçekleşmektedir. İki cihaz arasındaki veri karşılaştırmak üzere örneklenen TSP partikül madde konsantrasyonlarına karşılık basamaklı ayrıştırıcı partikül konsantrasyonları grafiği çizilip Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 İki farklı cihazdaki partikül madde örnekleme karşılaştırılması

Özellikle atmosferik partiküllerin kaba partiküllerden teşekkül ettiği durumlarda iki cihaz tarafından elde edilen fark arasındaki makas açılmaktadır. Çünkü hem kademeler arası kayıplar hem de ilk kademede ayrılan kaba partiküller etkili olmaktadır. İnce partiküllerin ortam havasında baskın olduğu durumlarda ise sadece kademeler arası kayıplar söz konusu olduğundan iki cihaz tarafından elde edilen veriler arasındaki fark diğerine nazaran azalmaktadır. Örnekleme çalışmalarının sonucunda 0,95 oranında determinasyon katsayısı belirlenmiştir. Cihazlar arasında yaklaşık olarak %12 oranında konsantrasyon sonucu farkı ortaya çıkmaktadır.

Örnekleme işlemiyle beraber aynı yerde bulunan Davis Vantage Pro-2 meteoroloji istasyonundan veriler alınarak gerekli değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Bu üç cihaz Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



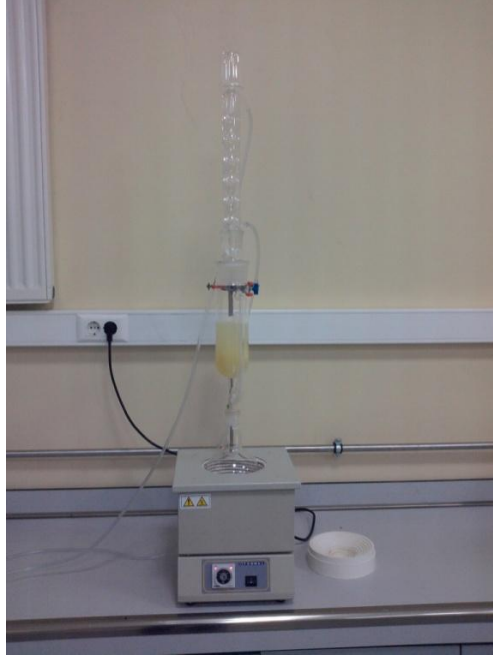
Şekil 4.3 Örnekleme cihazları ve meteoroloji istasyonu

4.1 Ön İşlemlerin Gerçekleştirilmesi

Ön işlemler için literatürdeki çalışmalarda sıkça uygulanan, Minnesota Üniversitesi ve Kanada Atmosferik Çevre Servisi'nin kombine bir metodu tercih edilip tüm analizlerde kullanılmıştır [7], [17], [19].

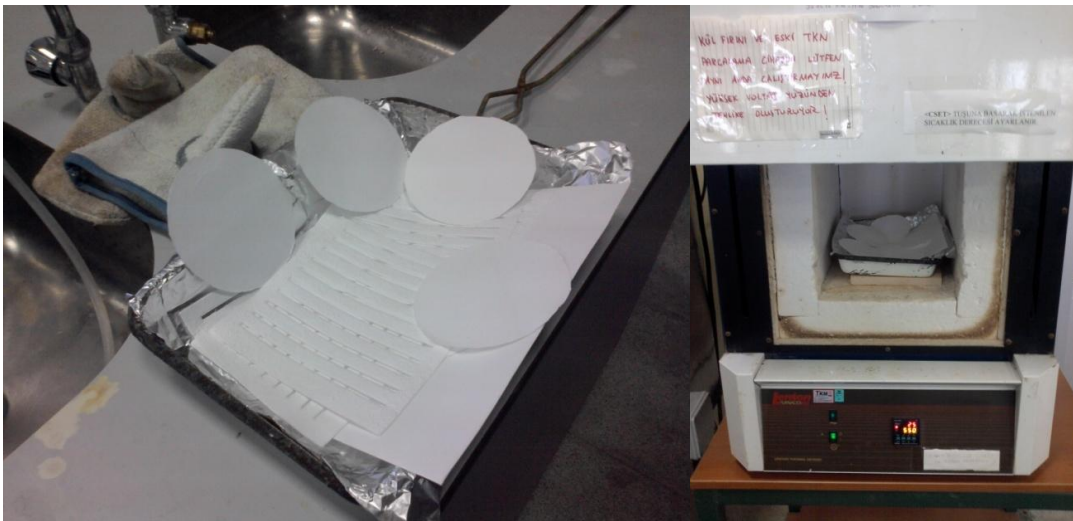
Laboratuara getirilen örneklerin ön işlemi için örneklemenin gerçekleştiği ortama göre uygulama seçilmiştir. Her numunede geri kazanım oranlarını belirlemek amacıyla ön işlemlere başlanırken PCB #14, #65, #166 ile 5 ng/ml olacak şekilde örnekler enjekte edilmiştir.

Önceden 2 saat toluen, 2 saat aseton ve 2 saat hekzan ile temizlenen PUF kartuş, örnekleme işleminden sonra bekletilmeden sokshlet ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiştir. Geri kazanım standartları ilave edildikten sonra 300 ml'lik 1:1 oranında asaeton (ACE), hekzan (HEX) ile 24 saat boyunca 65⁰C'de ekstrakte edilmiştir. Solvent karışımı saatte 3 sifon yapacak şekilde döngü oluşturulmuştur. Düzenek Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4 PUF ekstraksiyonu

Diğer bir hava örneği olan cam elyaf filtreler ise kullanılmadan 2 gün önce alüminyum folyo ile sarılıp kül fırınında 450°C 'de 6 saat bekletilmiştir. Bu işlem Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Daha sonra bu filtreler desikatöre alınıp $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $\%50\pm 5$ nem şartları altında şartlandırılmıştır. Örneklemenin yapılacağı zaman AND GR-202 marka ve model hassas terazide filtrelerin ilk tartımı gerçekleştirilmiştir. Bu işlemleri takiben filtreler örnekleme cihazına yerleştirilmiş ve cihazlar çalıştırılmıştır.



Şekil 4.5 Filtrelerin örneklemeye hazırlanması

Örnekleme işlemi tamamlanan filtreler alüminyum folyo ile sarılıp desikatörde tekrar $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ve $\%50\pm 5$ nem oranında 1 gün bekletilmiştir. Bu sayede örneklemeden önce ve sonra filtrelerin aynı şartlar altında değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bu işlem Şekil 4.6’te gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Örnekleyciden toplanan filtrelerin şartlandırılması

Şartlandırma işleminin beklenmesinden sonra filtrelerin son tartımları alınarak ön işlemlerine başlanmıştır. Filtrelerin ön işlemi yine PUF’ların ekstraksiyonunda olduğu gibi geri kazanım standartlarının ilavesi ile başlamıştır. Çözücü olarak 1:4 oranında diklorometan (DCM)/petrolüm eter (PE) karışımı kullanılmıştır. Bunun için önceden bu solventler ile temizlenen cam kavanozlara yerleştirilen filtrelerin üzerine 50 ml solvent ilave edilerek 30 dakika ultrasonik banyoda işleme tabi tutulmuştur. Şekil 4.7’te filtrelerin ekstraksiyon sistemi gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Ultrasonik banyo düzeneği içinde filtrelerin ekstrakte edilmesi

30 dakika sonunda aynı solventlerden 50'şer ml her bir kavanoza tekrar ilave edilmiş ve işleme 30 dakika daha devam edilmiştir.

Toprak örnekleri de ultrasonik banyoda işleme tabi tutulmuştur. Aynı prosedür toprak örneklerine uygulanmış olup farklı olarak DCM/PE solvent karışımı 1/1 oranında uygulanmıştır.

Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen çözeltiler huni yardımı ile filtreden süzülerek NS 29/32 boyunlu 250 ml'lik balonlara alınmıştır. Toprak numuneleri süzülürken filtre kâğıdının dibine bir miktar sodyum sülfat ilave edilerek, varsa örnek içindeki nemin tutulması sağlanmıştır. Bu balonlar sırasıyla döner buharlaştırıcıda yoğunlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bundan sonraki işlemler hem PUF hem toprak hem de filtre örnekleri için aynıdır.

Şekil 4.8'de döner buharlaştırma işlemi gösterilmiştir. Solvent 5 ml'ye ininceye kadar buharlaştırma işlemine devam edilmiştir.



Şekil 4.8 Döner buharlaştırıcı ve elde edilen ekstrat

Bu örneklerin üzerine 15 ml hekzan ilave edilip buharlaştırma işlemine devam edilmiş ve bu işlem 2 kere tekrarlanmıştır. En son 20 ml olarak alınan numune azot altında uçurma işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.9'de azotla uçurma düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Azot ile solvent uçurma düzeneği

Bu sistem 6 adet paralel cam musluktan ve tüpten bu musluklara bağlanan 8 mm çaplı teflon hortumdan oluşmaktadır. Musluklar vasıtası ile azot gazı istenen seviyede ayarlanabilmektedir.

Şişelerdeki örnek hacmi 2 ml'ye indirilerek cam temizleme kolonuna alınmıştır. Kolon düzeneği Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Cam temizleme kolonu

Bu kolon 15 mm çapında 35 cm uzunluğunda cam kolondan oluşturulmuştur. Kolonun en altına cam yünü yerleştirilip üzerine yerleştirilecek olan kimyasallar için destek olması sağlanmıştır. Bunun üzerine önceden II. dereceye getirilmiş olan 3 g ağırlığında silisik asit (<100 mesh) ve 2 g alümina ilave edilmiştir. Bunun için toz halindeki silisik asit ve alümina 450⁰C'de 6 saat küllendikten sonra 103⁰C'deki etüve alınmıştır. Bu şekilde inaktivasyonu sağlanan bu bileşikler aktive edileceğinde desikatörde soğutulmuş ve aktivasyon işlemi için silisik asite ağırlıkça %3, alüminaya ağırlıkça %6 olacak şekilde deiyonize su ilave edilmiş ve homojen dağılım sağlanıncaya kadar cam şişe içinde çalkalanmıştır. Bu şekilde hazırlanan silisik asit ve alüminanın üzerine ise 1 cm yükseklik oluşturacak şekilde sodyum sülfat eklenmiştir. Kolonda herhangi bir kirlilik olmasına karşın 20 ml DCM ve 20 ml PE ilk başta kolondan geçirilmiştir. Solventler süzöldükten sonra 2 ml numune kolona eklenmiş ve 20 ml PE ile yıkanarak altta bulunan cam şişeye PCB örneklerini içeren solvent alınmıştır.

PCB konjenerleri yine PE çözeltisi içinde bulunduğundan azotla uçurma işlemi tekrar uygulanmıştır ve 2'şer defa 15 ml hekzan ilave edilerek solvent nihai olarak hekzana dönüştürülmüştür.

Bunun akabinde her örneğe 5 ml H₂SO₄ ilave edilip örnek şişesi çalkalanmış ve üstte kalan solvent fazı pastör pipeti ile alınarak 1 ml'lik örnek vialine aktarılmıştır. Hacim

düzeltilmesi için PCB #30 ve PCB#198 vialle enjekte edilip, GC-ECD sisteminde okumaya hazır hale getirilmiştir.

4.2 Gaz Kromatografi Cihazında PCB Tayini

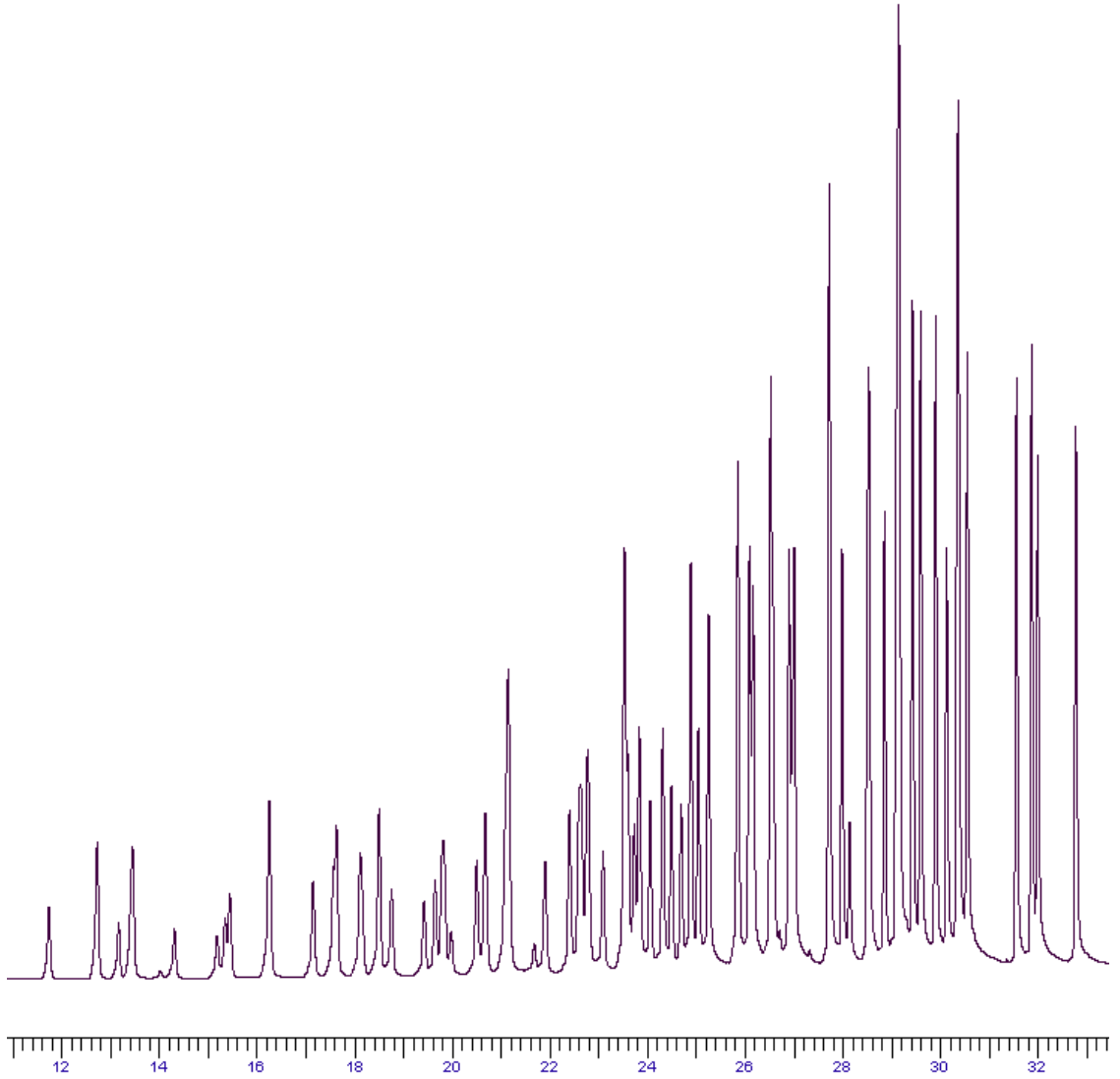
PCB'lerin tayinini gerçekleştirmek üzere Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografi sistemi kullanılmıştır. Bu sistem kütle spektrometresine (MS) ve elektron yakalama dedektörüne (ECD) sahip olup, verilerin sıralı analizi için ECD dedektör kullanılmıştır. Şekil 4.11'de gaz kromatografi sistemi görülmektedir.



Şekil 4.11 Perkin Elmer Clarus 500 gaz kromatografisi

PCB türlerinin ayrımı 30 m uzunluğunda 0,25 mm iç çapa ve 250 µm dolgu kalınlığına sahip HP-5MS kolonda gerçekleştirilmiştir. Örnekler ayrımsız modda GC'ye enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum kullanılmış olup debisi 1,2 ml/dakika'dır. ECD'nin hazırlama gazı olarak 25 ml/dakika debide yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Ayrımı gerçekleştiren fırın programı 70⁰C'de 2 dakika beklemeyle başlatılmış, 25⁰C/dakika ile 150⁰C'ye çıkartılmış, ardından 8⁰C/dakika ile 280⁰C'ye çıkartılmış ve orada 10 dakika bekletilmiştir. Bu program sonunda kimileri aynı zamanda çıkma beraber 2 klor içeren türden 9 klor içeren türe kadar 84 farklı PCB türünün tayini gerçekleştirilmiştir. Tayini gerçekleştirilen türler şunlardır; PCB#4/10, PCB#7/9, PCB#6, PCB#8/5, PCB#19, PCB#12/13, PCB#18, PCB# 17/15, PCB#16/32, PCB#26, PCB#31, PCB#28, PCB#33/53, PCB#22, PCB#45, PCB#52, PCB#47, PCB#49/48,

PCB#44, PCB#42/37, PCB#71/64/41, PCB#100, PCB#74, PCB#70/76, PCB#66/95, PCB#91, PCB#56/60, PCB#92, PCB#84, PCB#101/89, PCB#99, PCB#119, PCB#83, PCB#97, PCB#87/81, PCB#85, PCB#77/110, PCB#144/135, PCB#114/149, PCB#118, PCB#123/131, PCB#153, PCB#132/105, PCB#163/138, PCB#126, PCB#167/128, PCB#174, PCB#202/171/156, PCB#172, PCB#180, PCB#200, PCB#169, PCB#170/190, PCB#199, PCB#207, PCB#194, PCB#205, PCB#206. Bu türler için örnek kromatogram Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

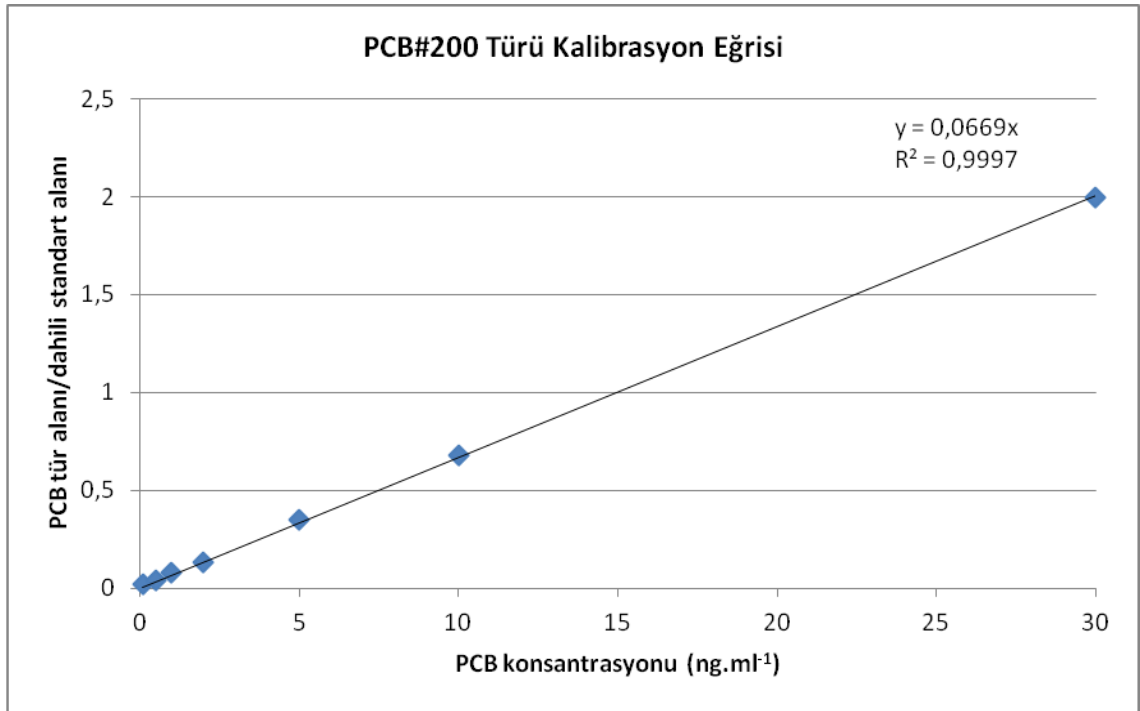


Şekil 4.12 Kalibrasyon çözeltisi ile elde edilen 84 PCB türünden oluşan kromatogram

Cihazın belirleme sınırı 1 µl ayırsız enjeksiyon için 1pg olarak tespit edilmiştir.

4.2.1 PCB Türleri için GC Kalibrasyonu ve Miktar Belirleme İşlemleri

Tespiti yapılacak PCB seviyelerinin belirlenmesi amacıyla AccuStandard tarafından üretilen C-IADN mix standardı kullanılmıştır. Bu standart daha önce bahsedilen 84 türü üç farklı karışım halinde içermektedir. Her türün solvent içindeki konsantrasyonu 100 µg/ml'dir. Bu ana stoktan 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 30 ng/ml içerek şekilde 7 farklı kalibrasyon standardı oluşturulmuştur. Tüm türler için ortalama determinasyon katsayısı 0,995 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.13 için hazırlanan kalibrasyon eğrisi örnek olarak sunulmuştur.



Şekil 4.13 PCB#200 için çizilen kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon grafiği çizilirken cihazın türler için ürettiği sinyaller bağlı olduğu dahili standart türlerinin sinyal değerlerine bölünerek grafiğin ordinat eksenini oluşturulmuştur. Numune okuma işleminde de bu işlem kullanılarak dahili standartlara göre düzeltilmiş değerler elde edilmiştir.

4.2.2 Kalite Güvence/Kalite Kontrol (QQ/QC)

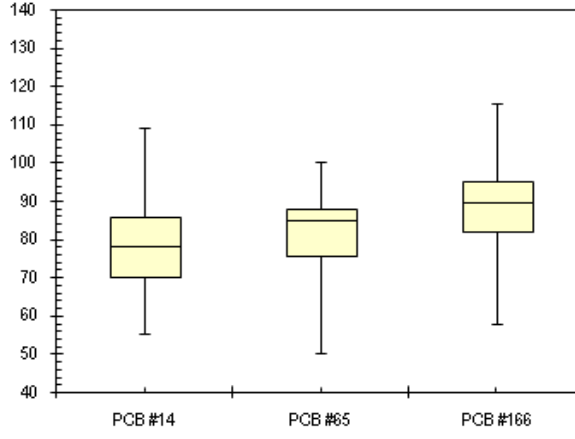
Bu çalışmanın laboratuvar ayağını oluşturan tüm işlemler için sıkı bir kalite güvence ve kalite kontrol programı uygulanmıştır. Laboratuvarında kullanılan tüm malzemeler solvent ile reaksiyon vermeyecek malzemeler olan cam veya teflondan oluşmuştur. Temizlik

aşamasında kullanılan gereçler ilk başta normal kalitedeki solvent ile temizlenip daha sonraki aşamada en son kullanılan solventle uyumlu olacak şekilde yüksek kalitede solvent ile temizlenmiştir. Malzemeler yıkama işleminin ardından önceden 450⁰C'de fırınlanıp solvent ile yıkanmış alüminyum folyo ile sarılıp bir sonraki işleme kadar o şekilde saklanmıştır. Bu şekilde ortamdaki gelebilecek bulaşma riskleri asgari seviyeye çekilmeye çalışılmıştır.

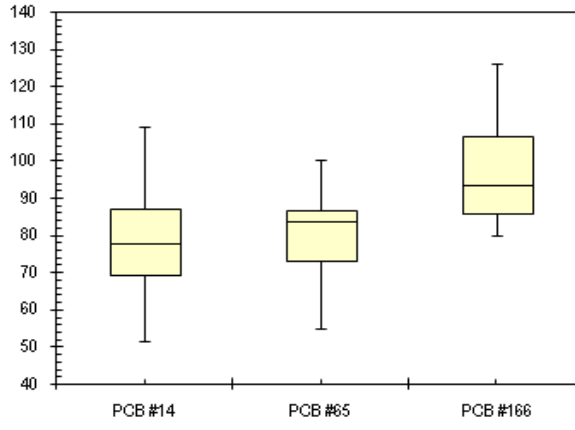
Dış ortamdaki alınan örnekler hiç vakit kaybetmeden laboratuara getirilmiş ve tartım işlemi gerekmeyen örnekleme ortamları için ekstraksiyon işlemi hemen başlatılmıştır. Tartım gereken örneklerde ise desikatörde bekleme süresini takiben hemen ağırlık tartımları gerçekleştirilmiş ve ekstraksiyona başlanmıştır.

Ekstraksiyona başlarken, tüm işlem sonucunda gerçekleşen kayıp ya da bulaşma sonucu zenginleşme oranlarını belirlemek amacıyla geri kazanım standartları tüm örneklerle ilave edilmiştir. Geri kazanım standartları PCB#14, PCB#65, PCB#166 türlerinden oluşmaktadır. Bu standarttaki türler 5 ng/ml olacak şekilde karışım hazırlanıp tüm numunelere 1 ml olarak enjekte edilmiştir.

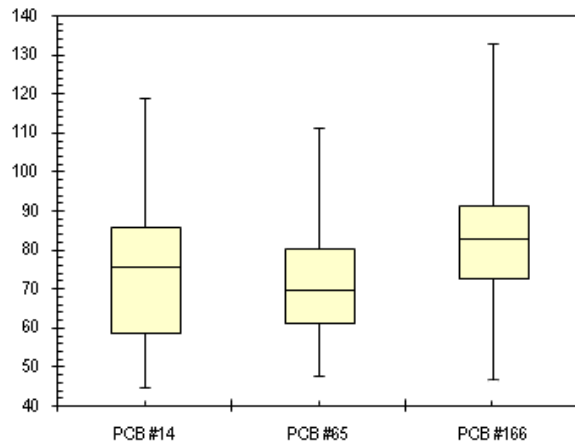
Ön işlemler tamamlanıp son elde edilen ekstrat vial alınıp kapak kapatılmadan önce eklenen hacmin tam olarak ne kadar olduğunu belirlemek amacıyla PCB#30 ve PCB#198 standartları solvent içinde 5 ng/ml olarak şekilde enjekte edilmiştir. Bu sayede vial içindeki solventin hacmi tespit edilmiştir. Tüm bu işlemlerin sonunda olması gereken değer ve bulunan değere bağlı olarak örneklerin geri kazanımları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu geri kazanım değerleri Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de sırasıyla PUF, TSP filtresi, basamaklı ayrıştırıcı filtresi ve toprak örnekleri için gösterilmiştir. Bu gösterimlerde kutu-çubuk gösterimi tercih edilmiştir. Şekillerde absis ekseni PCB türlerini gösterirken ordinat ekseni % olarak geri kazanımı göstermektedir. Kutuların içinde bulunan çizgi geri kazanımların medyan değerini ifade etmektedir. Kutunun alt ve üst kısmında bulunan çizgiler sırasıyla %25'lik ve %75'lik oranlara karşılık gelmektedir. Kutunun dışında bulunan alttaki ve üstteki çubuklar ise sırasıyla geri kazanımlar için elde edilen en düşük ve en yüksek değerleri göstermektedir.



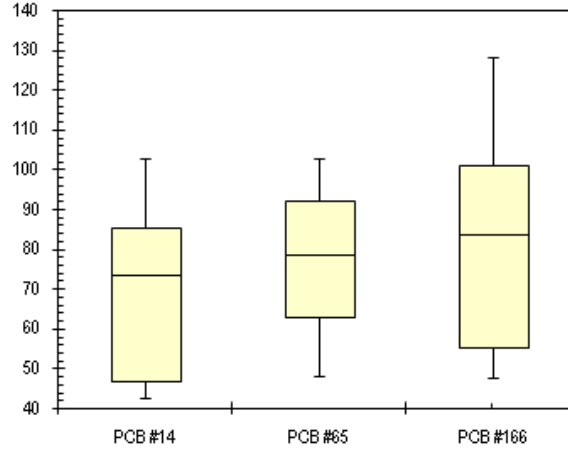
Şekil 4.14 PUF için geri kazanım verimleri



Şekil 4.15 TSP filtresi için geri kazanım verimleri



Şekil 4.16 Basamaklı ayrıştırıcı filtresi için geri kazanım verimleri



Şekil 4.17 Toprak örnekleri için geri kazanım verimleri

Her örnek seti ile beraber şahit örnekler alınıp bunlar da aynı ön işlemlerden geçirilmiştir. Şahitlerin sonuçları kullanılarak belirleme limitleri (LOD) tespit edilmiştir. Bu işlemin hesabında ortalama ve standart sapma değerlerinden istifade edilerek denklem 4.1'e göre yapılmıştır.

$$LOD = ortalama + 3 \times standart\ sapma \quad (4.1)$$

Bu belirleme limiti tüm PCB türleri için ayrı ayrı yapılmıştır. 1 µl enjeksiyon için 0 ile 1,6 ng arasında değişen değerler tespit edilmiştir. Her tür kendi LOD değeri ile karşılaştırılmıştır. Bu değerinin altında kalanlar hesaba katılmamıştır. LOD'nin üzerinde kalan değerler için ise şahit ve geri kazanım düzeltmesi gerçekleştirilip sonuçlar değerlendirme işlemleri için raporlanmıştır.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Ortamda bulunan PCB'lerin çok farklı değişkenlere bağlı olarak konsantrasyonları salınım göstermektedir. Bu bileşiklerin tam anlamıyla değerlendirilebilmesi için farklı ortamların ve değişik şartların göz önüne alınması davranışları itibariyle şarttır. Yarı uçucu olmaları itibariyle değişik ortamlar arasında dağılım özelliği göstermektedirler. Bu dağılım hava, su, toprak arasında olmakla beraber havayı da kendi içinde gaz ve partikül faz olarak ayırmak gerekmektedir. Bunların da ötesinde partikülleri farklı boyutlarına göre incelemek de bir diğer yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Dolayısı ile PCB'lerin çevredeki davranışlarını çok farklı ortam üzerinde incelemek ve birbirleri arasında ilişki kurmaya çalışmak mümkündür.

Literatürde sık olarak PCB'lerin kalıcılık etkilerinin görülmesinin ardından kimi ülkelerde üretiminin yasaklandığı belirtilmiştir. PCB üretimi yapan ülkeler sınırlı sayıda olduğu için birçok ülke bu bileşikleri ithal etme yoluyla elde etmiştir. Tüm bu kullanımda olan miktar Stockholm Sözleşmesi'nin şartları gereği belirli bir zamana kadar kapalı sistemde kullanmaya devam edilecektir. Kaza ve sızıntı durumları haricinde normal şartlar altında çevreye herhangi bir PCB bileşiğinin salınmış olmaması gerekir. Bu durumda çevreye önceden verilmiş olarak bulunan PCB'lerin dağılımları sonucunda dengeye ulaşma eğilimlerine bağlı olarak farklı konsantrasyonlarının gözlemlenmesi beklenmektedir. Bununla beraber zaman ilerledikçe çeşitli bakteri, radikaller ve UV ışınlarının etkisi ile beraber dağılım etkisinin oluşturmuş olduğu salınımla beraber azalan bir trend beklenmektedir. Fakat tüm örnekleme yapılan bölgelerinde bunu görmek çok mümkün olmamaktadır. Bunun da arkasında yatan iki muhtemel sebep bulunmaktadır. Birisi aşırı kirlenmiş bölgelerdeki toprakta bulunan bileşiklerin

atmosfere geçip hava akımları ile uzak bölgelere taşınması, diğeri ise yerel ölçekte çeşitli endüstriyel üretim faaliyetleri sonucunda bu bileşikler yan ürün olarak ortaya çıkması ve tesis bacasından atmosfere salınmasıdır.

Bu tez kapsamında ölçüm sonuçlarını detaylı olarak irdelemek amacıyla her iki durum da göz önüne alınmıştır. İlk adım olarak Türkiye'deki endüstriyel aktiviteler sonucu atmosfere salınan PCB miktarlarının tahmini yapılmış ve nerelerde yoğunlukta olduğu haritalanmıştır. Bu aynı zamanda hangi bölgelerde yapılacak izleme çalışmalarının da faydalı olabileceği hakkında bilgi sağlamaktadır.

5.1 Türkiye'de Endüstri Kaynaklı PCB Emisyonlarının Belirlenmesi

Geçtiğimiz yıllar süresince PCB emisyonlarının hemen tümü 30^o ile 60^o kuzey ılıman enlemleri arasında kalan bölgede gerçekleşmiştir [153]. Bu bölgelerde kullanılan PCB miktarı toplam üretimin %86'sını oluşturmaktadır [154]. Bu sebeple en fazla katkının bu bölgeden gerçekleşmiş olması olağandır. Diğer bir taraftan üretim ve kullanımını kısıtlayan tedbirler yine ilk olarak bu bölgeleri kapsayan Batı Avrupa, Japonya ve ABD'de gerçekleşmiştir [154].

Stockholm Sözleşmesi taraf olan ülkelere kimi sorumluluklar getirmiştir. Bu sorumluluklar arasında KOK'lar ile ilgili envanterlerin hazırlanması, önceden kirletilmiş bölgelerin belirlenmesi ve KOK içeren atıkların çevreye duyarlı bir şekilde yönetimi yer almaktadır. Gedik ve İmamoğlu [3] kirletilmiş arazilerin iyileştirilmesi için tehlikeli bölgelerin belirlenmesinin gerekliliğini belirtmiştir. Türkiye'de Ulusal Uygulama Planı kapsamında KOK envanteri oluşturulmuşsa da burada elde edilen veriler yeterli ve güncel değildir. Aynı zamanda, Hsu vd. [155] emisyon kaynaklarının tam olarak bilinemediğini ve mevcut envanterlere dayalı emisyon tahminlerinin ciddi anlamda olduğundan daha az hesaplandığını belirtmiştir.

Diğer bir açıdan Gedik ve İmamoğlu [3] Türkiye'nin farklı bölgelerindeki PCB lüm sonuçlarının elde yeterli veri olmadığı için, herhangi bir arka plan konsantrasyonuna dayandırılmadığını belirtmiştir. Bu tür izleme çalışmalarının sağlıklı bir şekilde yorumlanabilmesi için en azından sürekli gerçekleşen emisyonlar hakkında bilgi sahibi

olmak gereklidir. Bundan dolayı atmosferik PCB kaynaklarının kapsamlı tanımlanması “toplam azami günlük yük”ün belirlenmesi için kritik öneme sahiptir [144].

Bu bahsedilenlerden ötürü i) sabit kaynaklı emisyonların belirlenmesi, ii) üretim kaynaklı emisyon envanterinin çıkarılması, iii) PCB emisyonlarının görselleştirilerek muhtemel kirlenici bölgelerin ortaya çıkarılması ve izleme çalışmalarında yorumlamaya yardımcı bulunması iv) tehlikeli bölgelerin muhtemel etkilerinin modellenmesi amacıyla bir envanter çalışması yapılmıştır.

5.1.1 Metodoloji

5.1.1.1 Envanter ve Emisyon Faktörleri

PCB’ler Türkiye’de hiç üretilmemiş olmakla birlikte baca gazında PCB oluşturan endüstrilerin var olduğu bilinmektedir. Bu endüstrilerin hangilerinin olduğunu belirlemek amacıyla emisyon faktörleri için Avrupa Çevre Ajansı [156] ve ABD Çevre Koruma Ajansı [157] tarafından hazırlanan envanter verileri incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda PCB oluşumuna sebep olan sanayi türleri ve emisyon faktörleri Çizelge 5.1 gösterilmiştir.

2007 yılında yayınlanan EMEP/Corinair Emisyon Envanteri Rehber Kitabı’nda [158] çimento için PCB emisyon faktörü üretimin içinde verilmişken 2009 yılında yenilenen versiyonunda bu faktör üretimin içinden kaldırılıp “üretim tesisleri için yanma” kısmının altına yerleştirilmiştir. Bunun gerekçesi olarak ise çimentonun kendisinden kaynaklanan bir kirlenici olarak salınımın gerçekleşmediği, kirliliği oluşturan elemanın yanmanın etkisi olduğu belirtilmiştir. Envanter hazırlanırken, bazı çimento tesislerinin atık lastik, arıtma çamuru gibi ürünleri de yakıtla beraber yaktığı bilinmekle beraber bu yakılan miktarın tam olarak ne kadar olduğunun bilinmemesi ve emisyon faktörünün bulunmaması sebebiyle bunların yanması sonucu oluşabilecek PCB miktarı göz ardı edilmiştir.

Çizelge 5.1 Değişik üretim türleri için emisyon faktörleri

Tesis	Üretim tipi	Emisyon faktörü	%95 güven aralığı		Kaynak
			Düşük	Yüksek	
Çimento üretimi	-	1 µg ton ⁻¹	0.5 µg ton ⁻¹	10 µg ton ⁻¹	[159]
Çelik üretimi	Elektrik ark fırını	5.4 mg ton ⁻¹	2.7 mg ton ⁻¹	10.8 mg ton ⁻¹	[160]
Çelik üretimi	Ön ısıtmalı elektrik ark fırını	171 mg ton ⁻¹	85.5 mg ton ⁻¹	342 mg ton ⁻¹	[160]
Çelik üretimi	Sinter üretimi	3.6 mg ton ⁻¹	1 mg ton ⁻¹	13 mg ton ⁻¹	[159]
Pik demir üretimi	Eritme	2 mg ton ⁻¹	1.6 mg ton ⁻¹	2.7 mg ton ⁻¹	[159]
Bakır üretimi	Eritme	0.9 g ton ⁻¹	0.6 g ton ⁻¹	1.5 g ton ⁻¹	[159]
Çinko üretimi	Eritme	0.9 g ton ⁻¹	0.3 g ton ⁻¹	2.8 g ton ⁻¹	[159]
Tıbbi atık yakma	Yanma	0.02 g ton ⁻¹	0.002 g ton ⁻¹	0.2 g ton ⁻¹	[159]
Taş kömürü	Yanma	170 µg GJ ⁻¹	85 µg GJ ⁻¹	260 µg GJ ⁻¹	[159]
Linyit	Yanma	170 µg GJ ⁻¹	85 µg GJ ⁻¹	260 µg GJ ⁻¹	[159]

Çelik üretim tesislerinde oluşan PCB emisyonları üretimin direk olarak kendisinden kaynaklanmaktadır. Çelik üretiminde kullanılan teknoloji türünün her biri için farklı emisyon faktörleri mevcuttur. Elektrik ark fırınları ve ön ısıtmalı elektrik ark fırınları için Odabaşı vd. [160] Aliğa bölgesindeki tesislerin emisyonlarından geliştirdikleri emisyon faktörleri kullanılmıştır. Bu faktörlerin kullanım sebebi hem literatür verileri ile uyumlu olması hem de ülkedeki tesisleri temsil ediyor olmasıdır. Diğer döküm türleri için (sinter

üretimi, pik demir, bakır ve çinko eritme) EMEP/Corinair Emisyon Envanteri Rehber Kitabı'nda bulunan veriler kullanılmıştır.

Enerji üretimi için kullanılan termik santrallere ait faktörlerden taş kömürü kaynaklı PCB emisyon faktörü EMEP/Corinair Emisyon Envanteri Rehber Kitabı'nda "Enerji tesislerinde yanma" kısmılı bölümde elde edilmiştir. Fakat bu bölümde linyit için emisyon faktörü bulunmamıştır. Buna karşılık "Üretim tesislerinde yanma" kısmında her ikisi içinde faktör bulunmakta olup taş kömürü için "Enerji tesislerinde yanma" emisyon faktörü ile aynı değer olduğundan bu kısımda bulunan linyit PCB emisyon faktörü termik santraller için kullanılmıştır.

Tehlikeli atık yakma tesisi bulunmakla beraber, bu tesiste KOK'ların giderimi için adsorbsiyon ünitesi kullanıldığından yönetmelik değerinin altında emisyon sahibidir ve diğer üretimlerin yanında çok önemsiz bir emisyon değeri oluşturmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada ihmal edilmiştir.

5.1.1.1 Belirsizlik Hesabı

Belirsizlik ifadesi, esasen sabit bir değer olan fakat kesin olarak bilinmeyen bu değer için belirli bir güven aralığı dahilinde sunulmasından ibarettir. Envanter hesaplarının gerçekleştirilmesinde % 95 güven aralığı ifadesinin kullanılması tavsiye edilmektedir. Bir deney setinde elde edilen sonuçların standart sapmaları %30'un altında ise bu dağılım, normal dağılım olarak kabul edilmektedir. Normal dağılım için %95 güven aralığı ifadesi $\pm 2\sigma$ arasında kalan sonuçlara karşılık gelmektedir (EEA, 2009). EMEP/Corinair Emisyon Envanteri Rehber Kitabı'nda bulunan emisyon faktörleri %95 güven aralığında alt ve üst değerleri ile beraber verilmiştir. Sadece ortalama değeri haricinde herhangi bir değer içermeyen faktörler için EMEP/Corinair tarafından belirsizlik hesapları kısmında önerilen hata hesapları kullanılmıştır. Burada az sayıda gerçekleştirilen deney setleri için tipik olarak %50 ile %100 arasında hata miktarı seçilmesi önerilmiştir. Aktivite seviyeleri de belirsizlik hesabına katılmalıdır. Fakat tesislerden alınan veriler resmi istatistikî veriler olduğundan dolayı, yine aynı rehberde göre aktivite düzeylerinden kaynaklanan belirsizlikler ihmal edilmiştir.

5.1.1.2 Emisyon Tahminleri

İlk etap olarak Türkiye haritası 50 km X 50 km'lik ızgaralara bölünmüştür. Bu ızgaralar arasında kalan emisyon denklem 5.1'e uygun olarak hesaplanmıştır.

$$Emisyon \left(\frac{kg}{yıl} \right) = kapasite \left(\frac{ton}{yıl} \right) \times Emisyon \text{ faktörü} \left(\frac{kg}{ton} \right) \quad (5.1)$$

Emisyon hesabında kullanılan kapasite değerleri, her bir tesisin belirttiği istatistikî verilerden alınmıştır. Bunları özetlemek amacıyla faaliyet seviyeleri ise Çizelge 5.2'de sunulmuştur.

Çizelge 5.2 Türkiye'de bulunan her endüstri sektörünün faaliyet seviyeleri [161]

Üretim Türü	Kapasite Sınıflandırması		
	>20 000 ton yıl ⁻¹	1 000 - 20 000 ton yıl ⁻¹	< 1 000 ton yıl ⁻¹
Pik demir	18	212	356
Çelik	27	35	17
Çinko	4	23	149
Bakır	2	7	11
	> 2 M ton	1-2 M ton	< 1 M ton
Çimento	11	22	19
	>1 000 MW	1000 -500 MW	< 500 MW
Linyit kömürlü termik santral	3	3	5
Taş kömürlü termik santral	-	-	1

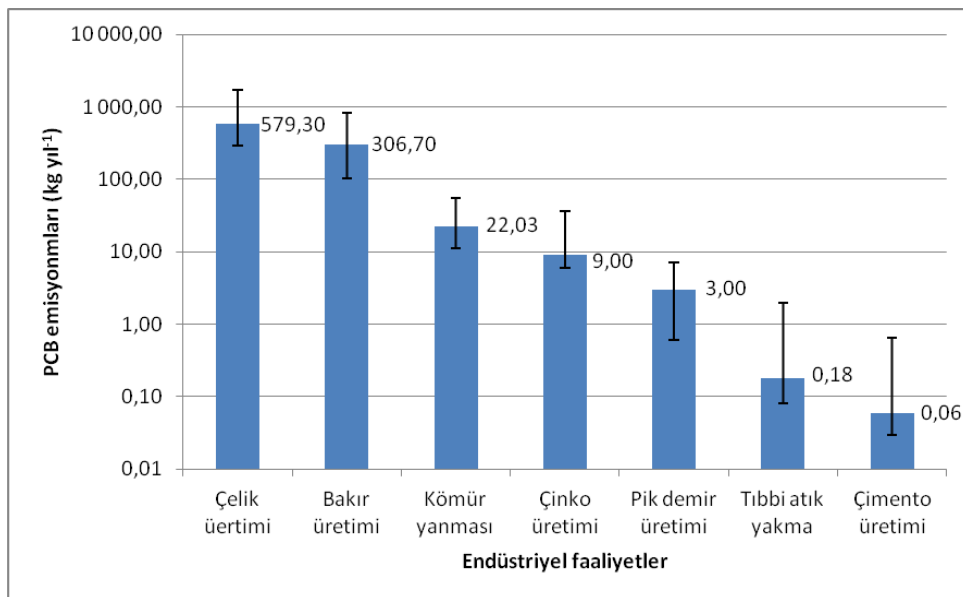
Yıllık emisyonların hesaplanması her bir ızgara için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Her bir aralıkta bulunan tesisin kapasitesi ile ona karşılık gelen emisyon faktörü çarpılıp, o ızgara içinde kalan tüm emisyonlar toplanıp yıllık miktarlar belirlenmiştir. 52 adet çimento tesisi [162] için ortalama 0,06 kg.yıl⁻¹ emisyon miktarı hesaplanmıştır. Belirsizlikler hesaba katıldığında alt ve üst emisyon limitleri 0,03 kg.yıl⁻¹ ve 0,6 kg.yıl⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Eritme prosesleri için gerekli olan kapasite bilgileri Türkiye Döküm Sanayicileri Derneği'nden elde edilmiştir [161]. İlgili sektör raporunda kayıt dışı

üretimin %5'in altında olduğu ifade edilmiştir. Yüksek kapasiteli elektrik ark ocağı ile ya da sinter üretimi gerçekleştiren demir-çelik fabrikalarının kapasitelerine Demir-Çelik Üreticiler Birliği'nden [163] ulaşılmıştır. 31 adet demir-çelik üretim fabrikasından ortalama olarak $579,3 \text{ kg.yıl}^{-1}$ miktarda PCB'nin atmosfere salındığı tahmin edilmiştir. Bu tesislerden iki tanesi, biri Dilovası, diğeri Aliğa'da olmak üzere ön ısıtmalı elektrik ark fırını sistemine sahiptir. Bu sistemin emisyon faktörü çok yüksek olduğundan ötürü, bu bölgelerde ciddi miktarda PCB salınımı hesaplanmaktadır. Belirsizlikler hesaba katıldığında salınımın 290 kg.yıl^{-1} ile 1160 kg.yıl^{-1} arasında değiştiği görülmektedir.

Linyit ve taş kömürü ile çalışan toplam 12 termik santral mevcuttur [164]. Bunlardan sadece bir tanesi taş kömürü kullanmaktadır. Termik santrallerden kaynaklanan yıllık ortalama PCB emisyon miktarı $22,03 \text{ kg}$ olarak hesaplanmıştır. Belirsizliklere göre bu değer 11 kg.yıl^{-1} ile $33,7 \text{ kg.yıl}^{-1}$ arasında olması beklenmektedir.

Ülke genelinde yalnızca bir adet tıbbi atık yakma tesisi mevcuttur. Bu tesis İstanbul'da olup, kapasitesi 24 ton.gün^{-1} 'dür. Bu ise yıllık $0,18 \text{ kg}$ PCB emisyonuna karşılık gelmektedir. %95 güven aralığında alt ve üst değerler sırasıyla $0,1 \text{ kg.yıl}^{-1}$ ile $1,8 \text{ kg.yıl}^{-1}$ arasında değişmektedir.

Hesaplanan emisyon miktarları Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Çubukların alt ve üst sınırları, %95 güven aralığında belirsizlik değerlerinin alt ve üst limitlerini ifade etmektedir.

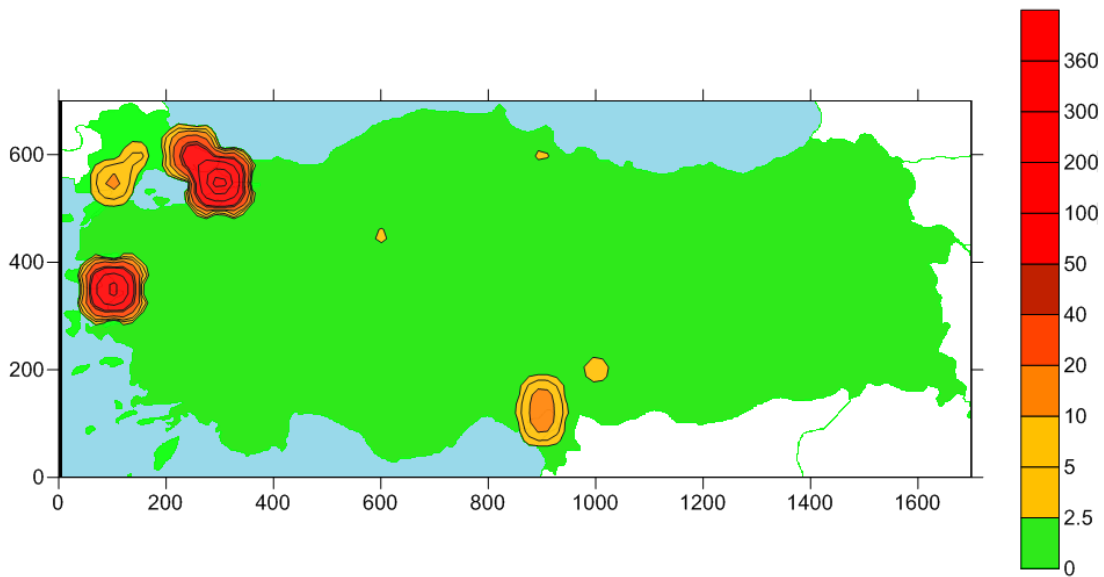


Şekil 5.1 Endüstri türlerine göre PCB emisyonları

PCB'lerin yıllık ortalama emisyon miktarı 920 kg olarak hesaplanmıştır. Belirsizlikler hesaba katıldığında bu değerin 511 kg.yil^{-1} ile 1738 kg.yil^{-1} arasında olması gerektiği hesaplanmıştır. En fazla emisyon salınımı %47 ile Kocaeli'nde gerçekleşmektedir. Sanayi çeşitleri içinde ise demir-çelik üretimi %63'lük katkı yapı ile ilk sırada yer almaktadır. İkinci büyük katkıyı yapan sektör ise %33 ile bakır eritmedir. Diğer endüstriyel faaliyetler ile kıyaslandığında çimento üretimi ve tıbbi atık yakılmasının katkısı hemen hemen ihmal edilebilecek düzeyde kalmaktadır.

5.1.1.3 PCB Emisyonlarının Mekansal Dağılımı

Dijital kirlilik haritalarının oluşturulmasında çeşitli metotlar kullanılabilir. Dağılmış verilerin enterpolasyonunun gerçekleştirilmesi amacıyla krigging metodu en sık tercih edilen yöntemler arasındadır [165], [166], [167]. Türkiye haritası 50 km'lik kenara sahip kare ızgaralara bölünerek toplam 476 ızgara elde edilmiştir. Krigging metodu ile oluşturulan PCB kirlilik haritası Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Renk ölçeğindeki değerler kg.yil^{-1} olarak PCB emisyonlarını göstermektedir [168].



Şekil 5.2 Atmosferik PCB emisyonları (kg.yil^{-1})

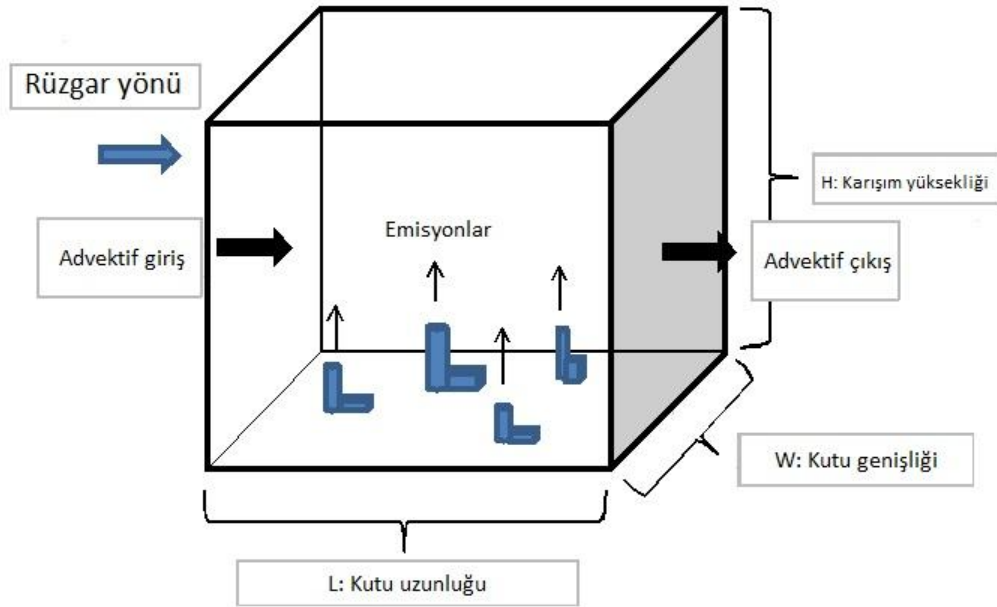
Haritada iki adet tehlikeli bölge göze çarpmaktadır. Bunlardan birisi Türkiye'nin batısında bulunan İzmir ilindeki Aliğa bölgesi iken diğer bölge kuzey batıda Kocaeli

iline bağılı bulunan Dilovası'dır. Bu iki bölge de yoğun endüstriyel kuruluşlar ile tanınmaktadır.

Bundan sonraki adımda basit kutu modeli kullanarak söz konusu iki tehlikeli bölgenin emisyon verileri değerlendirilmiştir.

5.1.1.4 Basit Kutu Modeli

Basit kutu modelleri, içinde bulunan varsayımlardan dolayı oldukça kaba, fakat bir o kadar da basit olarak atmosferik konsantrasyon tahmin hesaplarının gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Kaynakları, emisyonları, rüzgar yönüne göre advectif giriş ve çıkışları, yatay ve dikey (karışım yüksekliği) olarak boyutları gösteren bir kutu modelinin şematik diyagramı Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Basit kutu modeli şematik diyagramı

Modelin çıkarımında yapılan varsayımlar şunlardır:

- Kutu içinde üniform dağılımı sağlayacak karışım mevcuttur.
- Difüzyon ile dağılım ihmal edilmektedir.

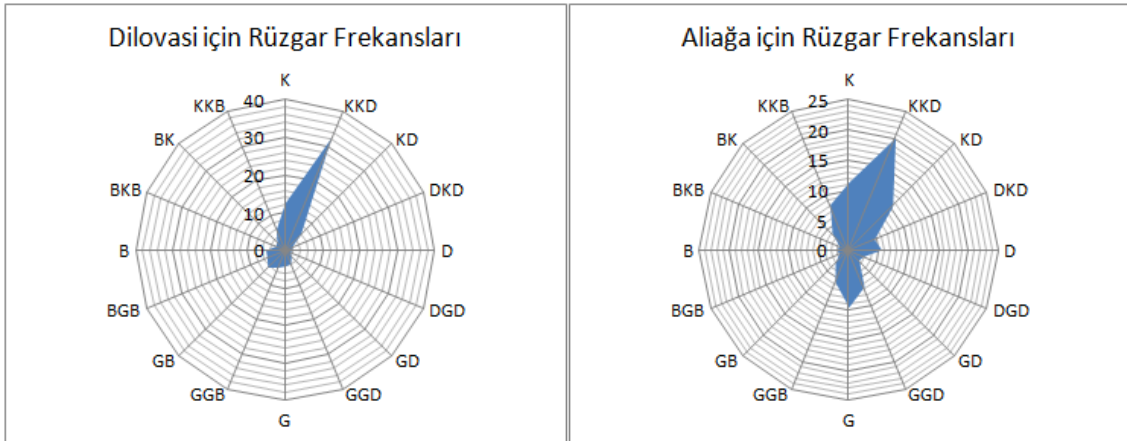
- Rüzgar hızı ve yönü sabittir, yüksekliğe bağlı olarak da rüzgar hızı değişmemektedir.
- Arka plan konsantrasyonu ve kutu içinden gerçekleşen emisyonlar sabittir.
- Kimyasal dönüşüm gerçekleşmemektedir.

Yukarıda bahsedilen varsayımlar göz önüne alındığında, kütle korunumu ile konsantrasyon hesabı gerçekleştirilebilmektedir. Kutuda iki adet temel girdi ve bir adet temel çıktı parametresi bulunmaktadır. Girdileri rüzgar ile taşınım ve kutu içindeki emisyonlar oluşturmaktadır. Advektif çıkış ise kutu çıktı parametresidir. Bunlar göz önüne alındığında basit kutu modelde konsantrasyon hesaplamaya yarayan denklem 5.2 elde edilmektedir.

$$C = b + \frac{q \cdot L}{u \cdot H} \quad (5.2)$$

Bu denklemde: b, arka plan konsantrasyonu (pg.m^{-3}); q, birim alandan gerçekleşen emisyonu ($\text{pg.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); L, uzunluğu (m); u, rüzgar hızını (m.s^{-1}); H, karışım yüksekliğini (m) göstermektedir.

Hesaplamalar için gerekli olan meteorolojik veriler Devlet Meteoroloji İşleri'nden temin edilmiştir. Ortalama rüzgar hızları Dilovası için $2,75 \text{ m.s}^{-1}$ olup Aliğa için $3,00 \text{ m.s}^{-1}$ 'dir. Rüzgar esme yönleri ise Şekil 5.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4 Dilovası ve Aliğa için rüzgar yönleri

Karışım yüksekliği verileri NOAA dahilinde bulunan Hava Kaynakları Laboratuvarı verilerinden elde edilmiştir [169]. Karışım yüksekliği Dilovası için 410 m iken Aliğa için 480 m olarak bulunmuştur.

Model girdi değişkenleri ile model çıktı sonuçları Çizelge 5.3'de listelenmiştir.

Çizelge 5.3 Kutu model parametre ve sonuçları

	<i>Model Girdileri</i>						<i>Model Sonuçları</i>		
	q (kg yıl ⁻¹)						C (pg m ⁻³)		
	Min	Ort	Max	u(m s ⁻¹)	H (m)	L (m)	Min	Ort	Max
Dilovası	250	434	800	2.75	410	50 000	140	244	450
Aliğa	150	286	560	3.00	480	50 000	66	126	246

Her bir bölge için minimum, ortalama, maksimum olmak üzere üç farklı sonuç elde edilmiştir. Minimum ve maksimum değerleri belirsizliklerin alt ve üst limitlerine göre hesaplanmıştır. Rüzgarla bölgeye taşınan havadaki arka plan konsantrasyonu ihmal edilmiştir.

Aliğa bölgesinde endüstriyel faaliyetler 126 pg.m⁻³ PCB konsantrasyonu oluşturacak şekilde atmosfere salınım gerçekleştirmektedir. Belirsizlikler değerlendirildiğinde, bu değer 66 pg.m⁻³ ile 246 pg.m⁻³ arasında bir değer olabileceği görülmektedir. Bu bölgede PCB'lerin ortam havası konsantrasyonları çeşitli çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır. Çetin ve ark [148], yaz dönemi için 3136±824 pg.m⁻³ ortalama konsantrasyon değeri belirlemişken, bu değer kış mevsimi için 1371±642 pg.m⁻³ olarak tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada, ilgili hava konsantrasyonu değerleri kış ve yaz ayları için sırasıyla 1164±618 pg.m⁻³ ve 3370±1617 pg.m⁻³ olarak tespit edilmiştir [93]. Her iki çalışmada da yaz döneminde topraktan gerçekleşen buharlaşma sonucunda bu mevsimdeki ölçüm sonuçlarının daha yüksek bulunduğu belirtilmiştir. Model tahminlerine bakıldığında modelin sonuçları olduğundan daha düşük tahmin ettiği düşünülecek olsa da her bir ızgara kenarının 50 km uzunluğa sahip olduğu ve hücre içinde gerçekleşen emisyonların hücrenin her tarafında homojen dağıldığı düşünüldüğünde bunun esasen normal bir sonuç olduğu görülecektir. Eğer sadece

tesislerin bulunduğu bölgeyi içine alacak şekilde ızgaranın kenar boyları 5 km olacak şekilde yeniden tasarım yapılırsa, 5 km X 5km'lik ızgara içinde 1260 pg.m^{-3} olarak gerçek değere çok yakın şekilde konsantrasyon tahminin gerçekleştirildiği görülecektir. Bu değer ise ölçüm sonuçlarının arasında kalmaktadır. Sadece tesis katkılarının dikkate alınması açısından kış dönemi sonuçları karşılaştırmada kullanılmıştır. Aliğa bölgesindeki PCB konsantrasyonunun sebebi, bölgedeki tesisler olduğu rahatlıkla söylenebilmektedir.

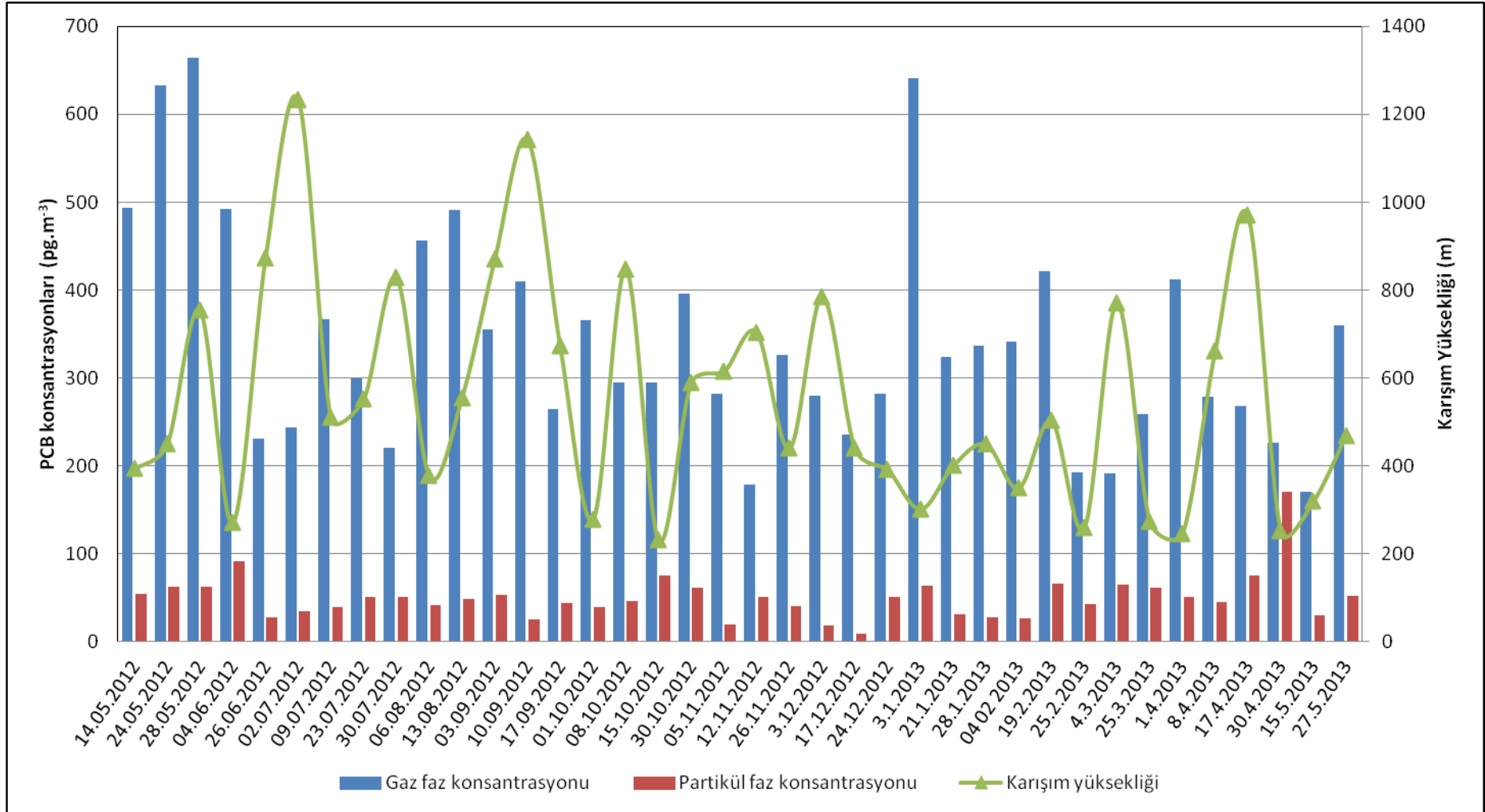
Model sonuçlarına göre Dilovası bölgesi için modelden ortalama 244 pg.m^{-3} konsantrasyon tahmini gerçekleştirilmektedir. Belirsizlikler göz önüne alındığında, bu değer 140 pg.m^{-3} ile 450 pg.m^{-3} arasında değişebileceği görülmektedir. Dilovası'nda henüz PCB konsantrasyonunu izlemek için herhangi bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Bu sebeple Aliğa'da olduğu gibi doğrudan mukayese bu bölgede yapılamamıştır. Cindoruk ve Taşdemir [170] Dilovası'nın 60 km güneybatısında bulunan Bursa ilinde 4 farklı noktada izleme çalışması gerçekleştirmiştir. En yüksek konsantrasyon 570 pg.m^{-3} ile Marmara Denizi kıyısında bulunan Mudanya bölgesinde gözlemlenmiştir. Burada önemli herhangi bir kaynak olmamasına karşın başka bölgelerdeki endüstriyel kaynakların katkı yaptığı düşünülebilir. Rüzgar yönü de göz önüne alındığında Dilovası'ndan gerçekleşen emisyonlar doğrudan Mudanya tarafına doğru taşınmaktadır. Gauss dispersiyon ile hesap gerçekleştirildiğinde Mudanya'da endüstrilerin katkısı sonucu havada $3,6 \text{ pg.m}^{-3}$ değerinde konsantrasyon görüleceği hesaplanmıştır. Fakat daha yüksek değer görülmesinin muhtemel sebebi, asıl katkının doğrudan taşınım ile olmak yerine PCB'lerin kuru ve yağ birikim ile Marmara Denizi'nde birikmeleri, ardından buharlaşma ve su-hava arası dağılım ile hava ortamına karışmaları olarak açıklanabilmektedir.

5.2 Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının İncelenmesi

Bu kısımda elde edilen gaz ve toplam askıda partikül madde üzerinde bulunan PCB miktarları sunulmuştur. Şekil 5.5'de örnekleme sürecinde tarihlere karşılık olarak elde edilen PCB gaz ve toplam asılı partikül konsantrasyon değerleri sütun olarak gösterilmiştir. Aynı tarihlerde gözlemlenen karışım yüksekliği verileri çizgi grafik olarak aynı şeklin içinde sunulmuştur.

Bilhassa gaz fazdaki kirleticiler homojen dağılmaya partiküllerden daha elverişli olduklarından dolayı gaz fazdaki PCB'ler ile karışım yüksekliği arasında korelasyon kurulmaya çalışılmıştır. Karışım yüksekliği ile gaz faz PCB konsantrasyonlarının ilişkilendirilmesi amacıyla regresyon analizi yapılmıştır. Tüm veriler ele alınarak gerçekleştirilen regresyon analizi sonucunda karışım yüksekliği ile PCB gaz fazı arasında ilişki bulunamamıştır ($p>0,1$). Bu işlemin ardından elde edilen sonuçlar her bir mevsim için ayrı ayrı irdelenmiştir. Yaz mevsiminde karışım yüksekliği ile gaz faz konsantrasyonları arasında ilişki tespit edilmiştir ($p<0,05$). Buna karşılık geriye kalan sonbahar, kış ve ilkbahar için ilişki görülmemiştir ($p>0,1$). Bu sonuçlara göre, yaz mevsiminde farklı olarak sürekli bir kaynaktan atmosfere katılım olduğu ve karışım yüksekliğinin farklılık göstermesi ile gaz faz konsantrasyonları ilişkili bir biçimde değişiklik göstermektedir. Bu durumun ise yaz döneminde topraktan muhtemel buharlaşmayı bize işaret ettiği düşünülmektedir.

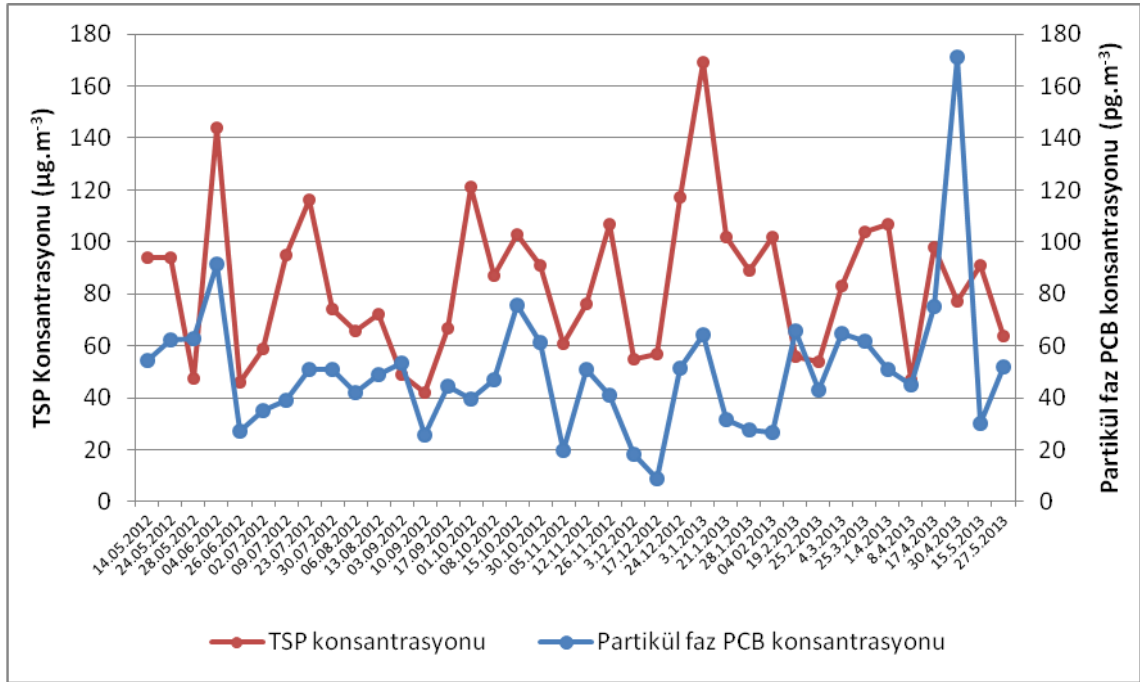
Gaz fazın ortalama konsantrasyon değeri 342 pg.m^{-3} olup, en alt ve üst değerler sırasıyla 171 ve 664 pg.m^{-3} olarak tespit edilmiştir. Partikül faz için ortalama değer 50 pg.m^{-3} 'tür. Alt ve üst değerler 9 pg.m^{-3} ve 171 pg.m^{-3} 'tür.



Şekil 5.5 Ölçüm süresindeki atmosferik konsantrasyonlar ve karışım yüksekliği değerleri

Mevsimsel ortalama göz önüne alındığında ilkbahar mevsiminde ortalama PCB konsantrasyonu $426 \pm 170 \text{ pg.m}^{-3}$, yaz mevsiminde $398 \pm 129 \text{ pg.m}^{-3}$, sonbahar mevsiminde $363 \pm 69 \text{ pg.m}^{-3}$, kış mevsiminde ise $377 \pm 144 \text{ pg.m}^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Ortam havasında asılı bulunan toplam partikül madde ile bu partiküller üzerinde tespit edilen PCB konsantrasyonları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. İlgili TSP ve PCB konsantrasyonları Şekil 5.6'da gösterilmiştir



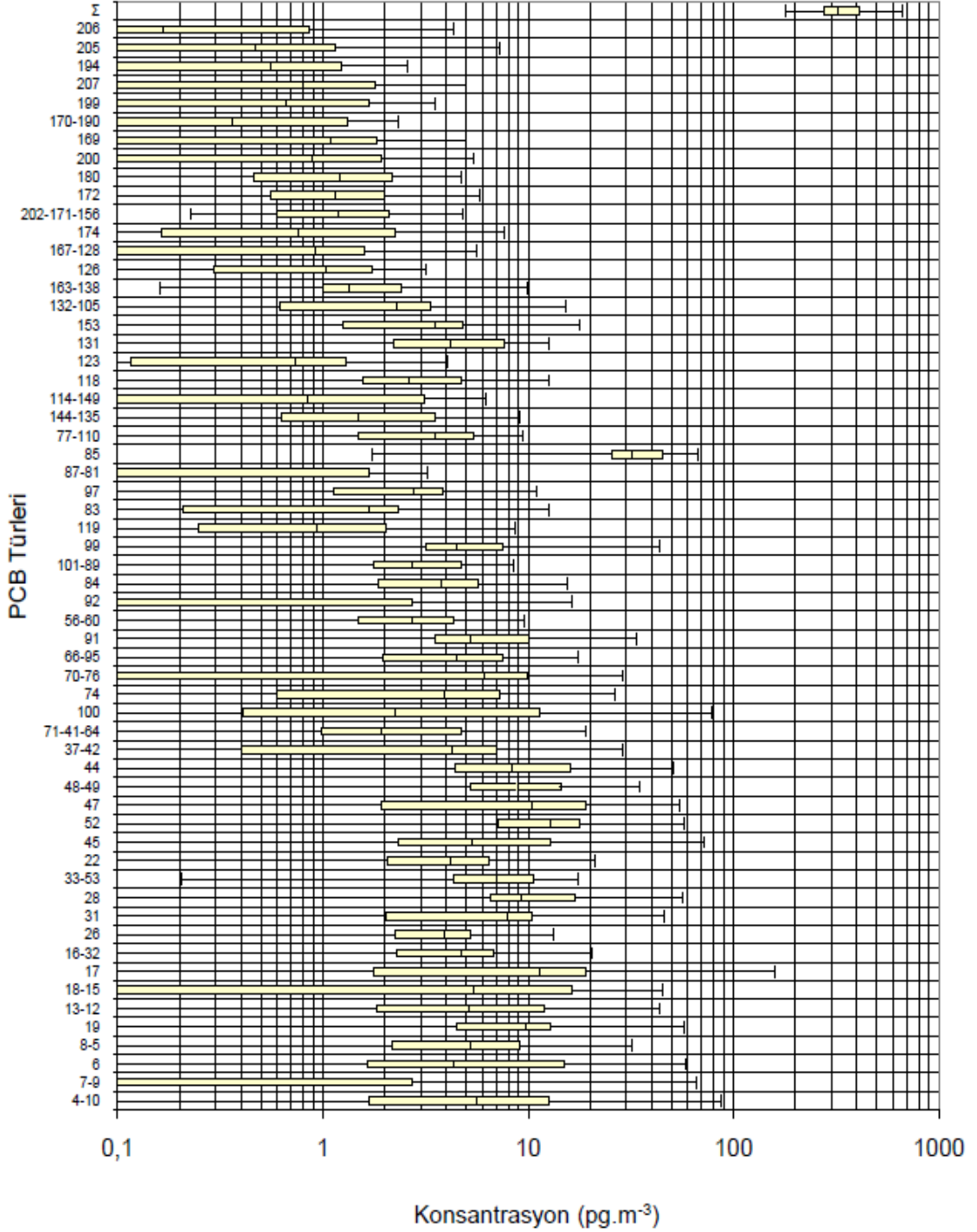
Şekil 5.6 Toplam asılı partikül ve bunlarda ölçülen PCB konsantrasyonları

Konsantrasyonlar görsel olarak benzer bir eğilimi takip ediyormuş gibi görünse de istatistiksel olarak bir ilişkinin varlığı ortaya konamamıştır ($p > 0,1$).

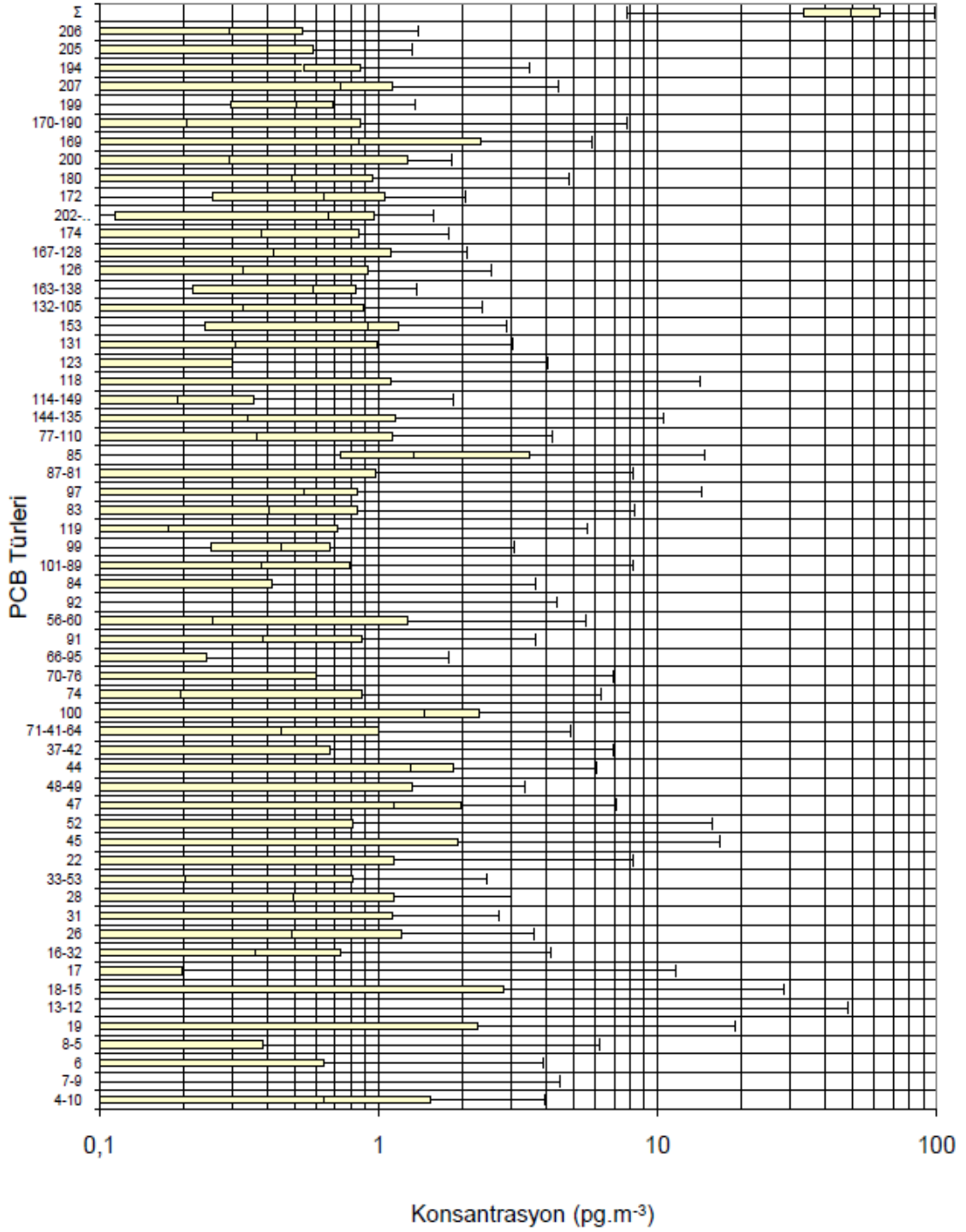
Gaz ve partikül fazları için her bir türe ait kutu-çizgi grafikleri hazırlanmıştır. Bu grafikler gaz ve partikül için sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Her bir kutunun içinde bulunan dikey çizgi medyan konsantrasyon değerini göstermektedir. Kutunun sağ dış dikey çizgisi %75'e (üçüncü dörtte birlik) karşılık gelmekteken, sol dış dikey çizgi %25'e (birinci dörtte birlik) karşılık gelmektedir. Kutudan dışarı uzanan çizgilerin bitiş noktaları ölçülen maksimum ve minimum konsantrasyonları göstermektedir.

Örnekleme süresinde ister partikül olsun ister gaz olsun tüm türlere en az bir kere rastlanmıştır. Fakat gaz örneklerinde tür dağılımının neredeyse tamamı mevcutken partikülde aynı anda çıkan tür miktarı daha azdır. Her iki ortam içinde en fazla

karşılaşılan tür PCB#85 iken ortalama değeri gaz ortamı için $34,4 \pm 16,7 \text{ pg.m}^{-3}$, partikül için ise $2,4 \pm 3,3 \text{ pg.m}^{-3}$ olarak tespit edilmiştir. Genel olarak ise düşük klorlular türlerden yüksek klorlu türlere doğru geçildikçe azalan bir konsantrasyon eğiliminin olduğu görülmektedir.



Şekil 5.7 Türlerine ait gaz faz konsantrasyonları

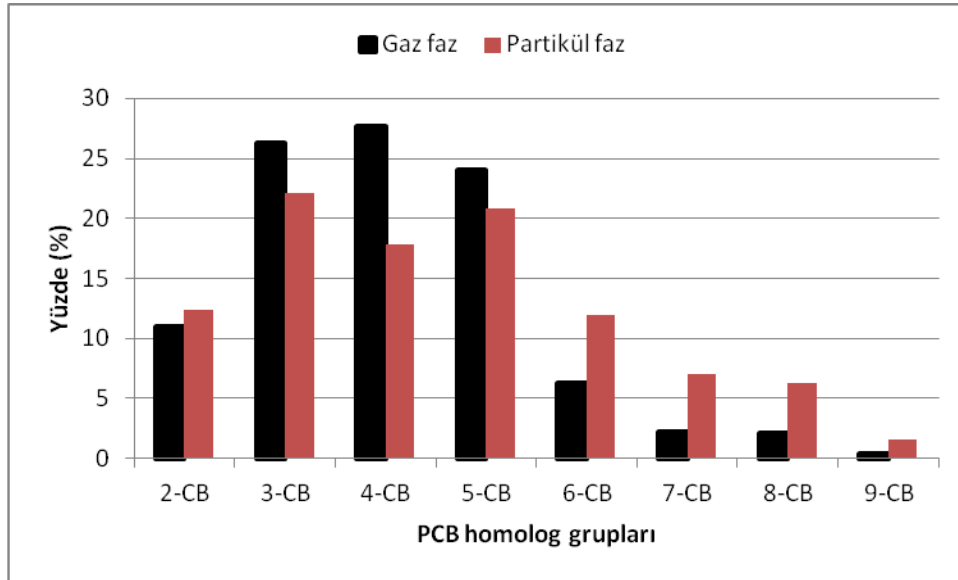


Şekil 5.8 Türlerine ait partikül faz konsantrasyonları

Klor sayılarına göre homolog dağılımın daha açık görülebilmesi için Şekil 5.9 hazırlanmıştır. Bu şekilde partikül ve gaz fazın kendi içlerinde oransal homolog dağılımı gösterilmiştir. Toplam konsantrasyonun %12'si partikül üzerinde bulunurken, geri kalan

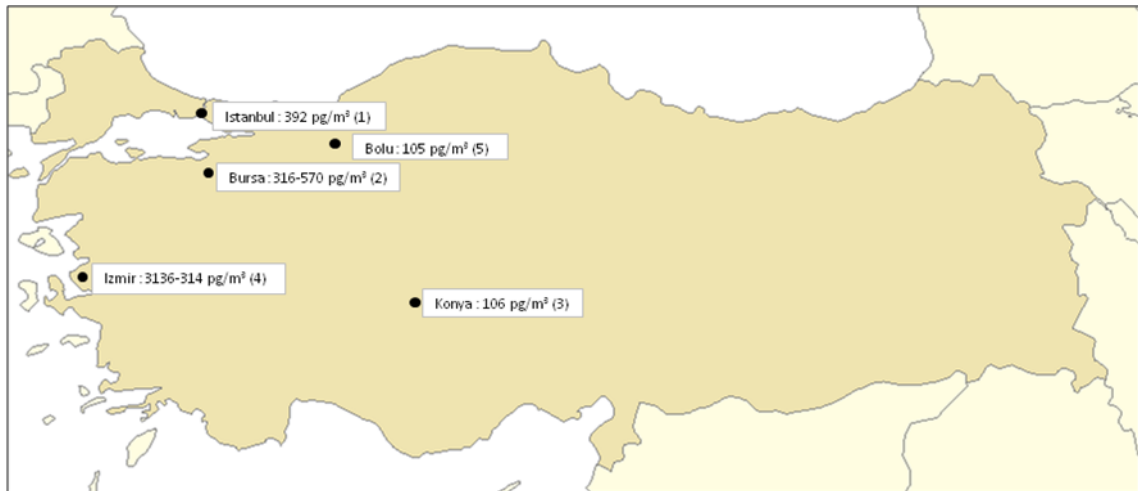
miktar gaz fazda tespit edilmiştir. Bu değer İstanbul'a yakın olan Bursa ilindeki ve Kore'nin Ansong şehrinde yapılan çalışmayla uyumluluk göstermektedir [38], [170].

2-, 3-, 4-, 5- CB'ler toplam dağılımın %87'sini oluşturmaktadır. Gaz fazda bu dört homolog grubun oranı %89 iken partikül için %73 olarak tespit edilmiştir. Yüksek klorlu bifenillerin partiküllerde daha yüksek oranlara ulaştığı görülmüştür.



Şekil 5.9 Gaz ve partikül için homolog grupların oransal dağılımı

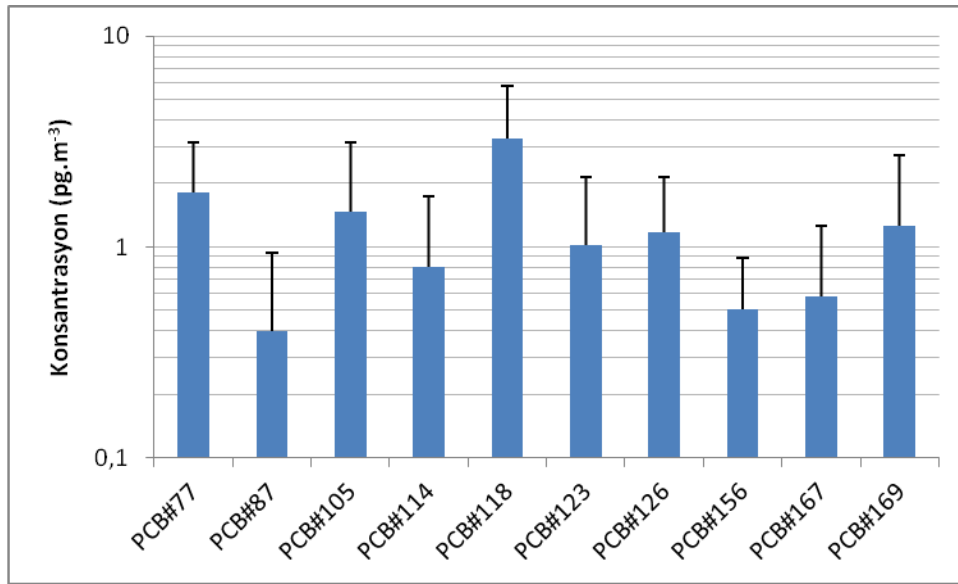
Bu çalışmayla beraber Türkiye'de 5 farklı ilde havadan PCB örnekleme ve tayini gerçekleştirilmiş ve İstanbul gibi önemli bir ildeki değerler belirlenerek literatüre faydalı bir katkı yapılmıştır. Yapılan diğer çalışmalar Şekil 5.10'da harita üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 5.10 Türkiye'de yapılan benzer çalışmaların sonuçları

Bu 5 ilden üçü gelişmiş endüstriye sahiptir. Nitekim bunlarda konsantrasyonlar diğerlerine nazaran en az 3 kat fazla bulunmuştur. Yenisoay-Karakaş ve ark. yaptığı çalışmada [171] Türkiye'nin Kuzey Doğusunda bulunan Bolu ilinde 14 PCB türü araştırılmıştır. Ortalama 105 pg.m^{-3} konsantrasyon tespit edilmiştir. İzmir'in Aliğa ilçesinde sanayinin yoğun olarak bulunduğu bir bölgede Çetin vd. [148] 314 ile 3136 pg.m^{-3} arasında değişen konsantrasyon değerleri tespit etmiştir. Yazın topraktan gerçekleşen buharlaşmadan dolayı daha yüksek konsantrasyon değerlerinin gözlemlendiği belirtilmiştir. Bu çalışmada 41 PCB türü araştırılmıştır. İstanbul'un Güneyinde bulunan Bursa ilinde Cindoruk ve Taşdemir [170] 83 PCB türü için dört farklı noktada 316 ile 570 pg.m^{-3} arasında değişen değerler rapor etmiştir. Ozcan ve Aydın [172] ise Türkiye'nin ortasında bulunan Konya ilinde 106 pg.m^{-3} konsantrasyon değeri tespit etmiştir.

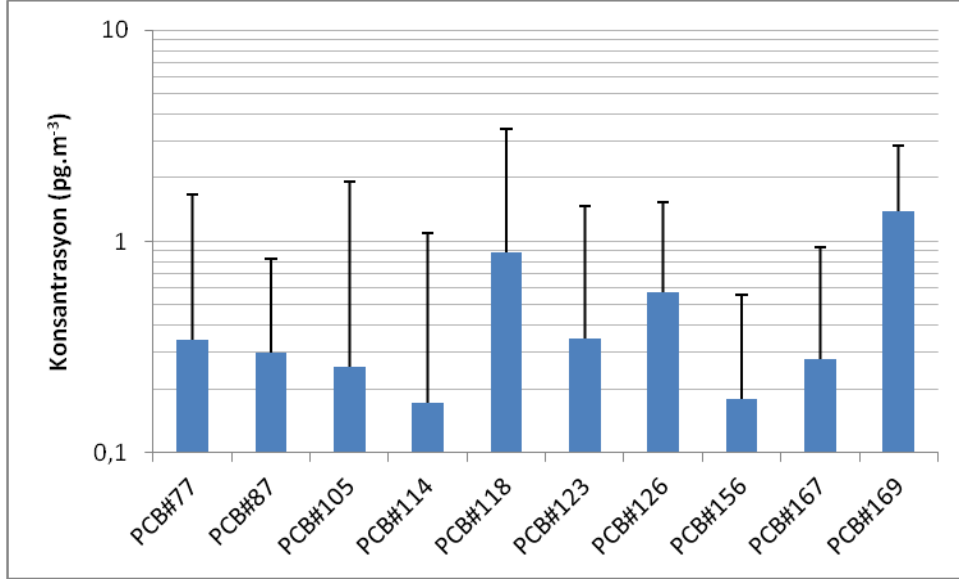
Çalışmada tespiti gerçekleştirilen 84 PCB türünün 10 tanesi dioksin benzeri türlerdir. Gaz fazdaki dioksin benzeri türler Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 Dioksin benzeri türlerin gaz fazdaki konsantrasyonları

Bu türlerin ortalama değerlerinin toplamı $12,3 \text{ pg.m}^{-3}$ olarak bulunmuştur. Gaz fazdaki türlerin %3,5'ünü dioksin benzeri türler oluşturmaktadır. Şekil 5.12'de partiküller için dioksin benzeri türlerin konsantrasyonları gösterilmiştir. Ortalamalarının toplamı $4,7 \text{ pg.m}^{-3}$ etmektedir. Partikül üzerindeki konsantrasyonun %10,4'ünü dioksin benzeri türler oluşturmaktadır. Dioksinler PCB'lere nazaran daha fazla partikül fazında bulunma

eğilimindedirler. Benzer şekilde dioksin benzeri PCB'ler de partikül fazında oransal olarak daha fazla tespit edilmiştir.



Şekil 5.12 Dioksin benzeri türlerin partikül fazındaki konsantrasyonları

5.3 Hava Konsantrasyonlarının ile Meteorolojik Verilerle İlişkilendirilmesi

Elde edilen konsantrasyon miktarlarının değerlendirilmesinde meteorolojik parametreler çok büyük öneme sahiptir. Konsantrasyon ve meteoroloji verilerinin ilişkilendirilmesi ile kaynaklar hakkında daha net cevaplar bulabilmek mümkün olmaktadır. Burada verilerin matematiksel olarak ne şekilde sayısallaştırılacağı önem kazanmaktadır. Çoklu doğrusal regresyon (MLR) bu ilişkiyi oluşturmada sıklıkla kullanılan bir metot olarak karşımıza çıkmaktadır [148], [170], [173], [174], [175]. Meteorolojik parametreler sıcaklık, rüzgar hızı ve yönü, nem, basınç gibi çeşitli parametreleri içermesine karşılık belirsizliğin azalması için sıcaklık ile rüzgar hızı ve yönü kullanılarak MLR uygulanmıştır. Bu ilişkinin ortaya çıkarılması için denklem 5.3 kullanılmıştır.

$$\ln P = m_1\left(\frac{1}{T}\right) + m_2(u) + m_3(\cos WD) + \text{sabit} \quad (5.3)$$

Yukarıdaki denklemde;

P: gaz fazındaki kirleticinin atmosfer biriminden kısmi basıncı

T: Kelvin biriminden sıcaklık değeri

u: m.s⁻¹ biriminden hız birimi

cosWD: Derece olarak rüzgar yönünün kosinüsü

m değerleri ise regresyon parametreleridir. Kısmi basınç değerleri her bir homolog PCB grubu için ideal gaz denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Negatif m_1 ve m_2 değerleri gaz fazdaki PCB konsantrasyonlarının artan sıcaklık ve azalan rüzgar hızı ile arttığını göstermektedir. Rüzgar yönleri 0^0 ile 360^0 arasında ki değerlerin kosinüsü alınarak gösterilmesindeki maksat bu bölgede değerlerin 1 ile -1 arasında değişmesidir. Böylece pozitif m_3 değeri kuzey yönden rüzgar estiğinde PCB konsantrasyonunun arttığını göstermekteyken, negatif değeri ise güney yönden rüzgar estiğinde konsantrasyonun arttığını göstermektedir.

Diğer bir değerlendirme yöntemi ise muhtemel kaynak katılım fonksiyonudur (PSCF). Bu metotta bölgeye taşınan yörüngeler ve konsantrasyon verileri beraber değerlendirilerek sonuca varılır. PSCF, kısaca şu şekilde tanımlanabilir; örnekleme bölgesine taşınan yörüngeler kullanılarak yapılan muhtemel jeofiziksel kaynak bölgelerinin mekansal dağılımının koşullu olasılığının karakterizasyonudur [176]. Bu metot ile, alıcı noktada, onların muhtemel kaynak bölgeleri ile belirlenen bir limit değerini aşan konsantrasyon değerlerine eşit olan muhtemel alan geliştirilir [177]. Modelin teorisinde, bir grid hücreindeki yörüngenin son noktasının ilgili kirleticiyi topladığı varsayılmaktadır. Bundan sonra, kirleticinin hava parseli ile birleşerek, yörünge yolu boyunca örnekleme noktasına taşındığı varsayılır [178].

MLR çalışması ilk 6 ay ve 1 yıllık olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır. İlk 6 aylık çalışma daha çok sıcak dönemlerin durumunu ortaya koymaktadır. Aynı şekilde PSCF çalışması da ilk 6 ay ve 1 yıllık olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır.

Meteorolojik parametreler Davutpaşa örnekleme noktasında bulunan meteoroloji istasyonundan alınmıştır. Bu veriler içinde bir tek karışım yüksekliği verisi hariç kaynaklardan sağlanmıştır. Örnekleme sürecindeki meteorolojik veriler Çizelge 5.4'te sunulmuştur.

Çizelge 5.4 Örnekleme süresindeki meteorolojik parametreler

No	Örnekleme Tarihi	Rüzgar Hızı (m/s)	Hakim Rüzgar Yönü	Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)	Karışım Yüksekliği (m)
1	14 Mayıs 2012	2,4 ± 0,9	KKD	15,7 ± 4,1	80,0 ± 13,8	394 ± 415
2	24 Mayıs 2012	3,1 ± 0,9	GB	18,0 ± 1,6	76,9 ± 9,8	450 ± 226
3	28 Mayıs 2012	2,8 ± 0,9	BGB	17,3 ± 1,2	81,5 ± 4,7	755 ± 216
4	4 Haziran 2012	1,8 ± 1,0	G	25,1 ± 2,4	58,3 ± 14,8	271 ± 190
5	11 Haziran 2012	1,3 ± 0,7	G	25,8 ± 2,2	67,9 ± 8,3	181 ± 103
6	26 Haziran 2012	3,5 ± 1,4	KD	23,5 ± 1,9	70,5 ± 10,8	872 ± 315
7	2 Temmuz 2012	4,0 ± 1,9	KKD	24,1 ± 1,8	64,7 ± 12,2	1234 ± 395
8	9 Temmuz 2012	1,8 ± 1,1	KD	27,2 ± 2,3	71,5 ± 12,9	510 ± 377
9	23 Temmuz 2012	3,6 ± 1,0	KD	25,5 ± 2,2	76,3 ± 11,8	552 ± 272
10	30 Temmuz 2012	3,0 ± 1,6	KD	27,7 ± 1,8	71,6 ± 13,2	828 ± 368
11	6 Ağustos 2012	2,4 ± 1,0	K	28,5 ± 2,8	70,2 ± 19,7	378 ± 253
12	13 Ağustos 2012	1,3 ± 0,9	DKD	24,9 ± 2,2	53,7 ± 12,8	555 ± 280
13	3 Eylül 2012	4,1 ± 1,2	KD	22,7 ± 1,5	71,3 ± 5,9	870 ± 111
14	10 Eylül 2012	4,8 ± 1,1	KD	21,9 ± 1,3	66,9 ± 7,8	1143 ± 215
15	17 Eylül 2012	3,3 ± 0,9	KKD	22,5 ± 1,3	85,7 ± 6,6	673 ± 139
16	1 Ekim 2012	1,7 ± 1,2	KD	22,1 ± 1,6	82,1 ± 6,9	278 ± 158
17	8 Ekim 2012	2,7 ± 1,2	KD	17,5 ± 2,3	67,3 ± 8,5	848 ± 278
18	15 Ekim 2012	1,8 ± 1,2	DGD	23,7 ± 2,2	64,4 ± 12,1	232 ± 190
19	30 Ekim 2012	1,6 ± 1,2	KKD	15,9 ± 2,6	77,2 ± 12,5	589 ± 556
20	5 Kasım 2012	4,3 ± 1,5	GB	19,9 ± 1,0	72,1 ± 5,7	615 ± 238
21	12 Kasım 2012	2,2 ± 0,9	KD	14,2 ± 1,6	76,0 ± 6,3	704 ± 193
22	26 Kasım 2012	2,7 ± 1,1	KKD	10,4 ± 1,1	80,3 ± 6,7	441 ± 185
23	3 Aralık 2012	8,4 ± 5,4	BKB	14,8 ± 1,3	80,4 ± 8,1	786 ± 309

Çizelge 5.4 (devamı)

24	17 Aralık 2012	2,7 ± 1,4	KD	9,1 ± 0,7	90,1 ± 4,5	440 ± 197
25	24 Aralık 2012	1,6 ± 1,1	G	7,1 ± 0,9	78,6 ± 6,8	392 ± 260
26	3 Ocak 2013	1,2 ± 1,1	KB	7,3 ± 2,0	87,9 ± 7,5	302 ± 188
27	21 Ocak 2013	8,4 ± 0,9	GB	13,7 ± 1,3	70,5 ± 8,0	401 ± 270
28	28 Ocak 2013	2,3 ± 1,0	KKB	3,5 ± 0,5	90,3 ± 1,3	450 ± 58
29	4 Şubat 2013	2,8 ± 0,8	GB-KD	10,9 ± 3,6	73,1 ± 17,4	319 ± 87
30	19 Şubat 2013	3,2 ± 1,0	KD	5,9 ± 1,8	76,8 ± 15,7	504 ± 178
31	25 Şubat 2013	2,8 ± 1,0	KD	7,3 ± 0,7	93,9 ± 2,7	259 ± 62
32	4 Mart 2013	2,9 ± 1,2	KD	6,5 ± 1,1	71,1 ± 12,3	772 ± 244
33	25 Mart 2013	3,1 ± 1,4	KKD	9,7 ± 3,0	84,2 ± 11,7	275 ± 151
34	1 Nisan 2013	2,5 ± 0,9	GB	16,2 ± 2,3	65,2 ± 11,5	246 ± 124
35	8 Nisan 2013	3,1 ± 1,3	K	7,6 ± 0,9	88,3 ± 5,0	622 ± 56
36	17 Nisan 2013	3,5 ± 1,5	K	9,3 ± 1,3	78,5 ± 10,7	970 ± 347
37	30 Nisan 2013	2,8 ± 0,9	KKD	16,3 ± 2,7	83,0 ± 10,8	252 ± 83
38	15 Mayıs 2013	3,3 ± 1,8	G	19,1 ± 2,7	69,6 ± 13,5	320 ± 200
39	27 Mayıs 2013	1,5 ± 0,7	GD	22,2 ± 2,3	60,8 ± 16,5	470 ± 272

İlk 6 aylık dönemin MLR sonuçları Çizelge 5.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.5 Mayıs-Kasım 2012 dönemi MLR sonuçları

Homologlar	m_1	m_2	m_3	r^2	p_1	p_2	p_3
2-CB'ler	303	-0.06	0.06	0.01	0.95	0.78	0.84
3-CB'ler	-2259	-0.34	-0.43	0.38	0.54	0.03	0.06
4-CB'ler	-8528	-0.26	-0.90	0.55	0.04	0.11	<0.01
5-CB'ler	-6505	-0.29	-0.28	0.41	0.03	0.02	0.11
6-CB'ler	-9522	-0.35	-0.19	0.30	0.04	0.05	0.45

Çizelge 5.5 (devamı)

7-CB'ler	-8628	-0.35	-0.24	0.30	0.05	0.05	0.34
8-CB'ler	-11202	-0.32	0.11	0.19	0.08	0.20	0.76
9-CB'ler	-7143	-0.10	-0.35	0.23	0.12	0.55	0.19
ΣCB'ler	-4465	-0.25	-0.48	0.42	0.16	0.06	0.02

2-CB'ler dışında kalan PCB konsantrasyonları sıcaklığın artması ile artmıştır. Bu durum, karasal bölgelerde daha önce çöken (biriken) PCB'lerin buharlaşmasına bağlanabilir. Negatif m_2 değerleri, daha yüksek rüzgar hızlarında PCB'lerin adveksiyon ile taşındığını göstermektedir, dolayısıyla daha düşük konsantrasyonlar gözlemlenmiştir. 2-CB'ler ve 3-CB'lerin istatistiksel anlamsızlığı bölgesel kaynaklar ile açıklanabilir. Örneklem bölgesinin 20 km kuzeyinde bir tıbbi atık yakma tesisi bulunmaktadır. Jansson ve diğerleri [179], atık yakma tesislerinden çıkan atık gazında düşük klorlu PCB'lerin daha baskın olduğunu ifade etmiştir. Bundan başka, m_3 değerine göre, rüzgar kuzeyden estiği zaman daha yüksek konsantrasyonlar gözlemlenmiştir. Fakat, istatistiksel sonuçlara göre, 2-CB'ler meteorolojik parametreler ile olan ilgisi dikkate alınmamıştır.

m_3 değerine göre, rüzgar yönü açısından en büyük katkı güney yönünden gelmektedir. Marmara denizi, örneklem bölgesinin güneyindedir ve burasının, Marmara kıyı şeridi boyunca çevresinde en sanayileşmiş şehirler bulunan bir kirli iç deniz olduğu düşünülmektedir [180]. Bazı araştırmacılar, ayrıca deniz trafiğinin de, çevredeki şehirlerden taşınan endüstriyel yarı uçucu organik kirliliğine eşlik ettiğini belirtmiştir [36], [181]. Bursa, Marmara Denizinin güney bölgesindedir. Bu şehirde, Cindoruk ve Tasdemir [170], MLR sonuçlarına göre, kirliliğin muhtemelen Marmara Denizi'nden taşındığını belirtmişlerdir. Onlar, deniz yüzeyinden buharlaşma ve hava-su değişiminin aktif bir mekanizma olduğu sonucuna varmışlardır. Bizim sonuçlarımız göz önüne alındığında, bu model sonuçları doğrulanabilir ve Marmara denizinin bir PCB kaynağı gibi davrandığı gözlemlenmektedir.

Tüm örneklem süresindeki verilerin değerlendirilmesi ise Çizelge 5.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 Mayıs 2012-Mayıs 2013 MLR sonuçları

Homologlar	m_1	m_2	m_3	r^2	p_1	p_2	p_3
2-CB'ler	1758	0,20	0,50	0,20	0,41	0,08	0,04
3-CB'ler	-3253	0,04	0,10	0,13	0,05	0,65	0,57
4-CB'ler	-2599	0,04	0,03	0,12	0,07	0,54	0,87
5-CB'ler	-281	0,10	0,28	0,16	0,82	0,13	0,05
6-CB'ler	-6765	-0,03	0,28	0,33	0,00	0,77	0,15
7-CB'ler	-11909	-0,14	0,54	0,24	0,00	0,47	0,20
8-CB'ler	-14191	-0,14	0,46	0,40	0,00	0,37	0,18
9-CB'ler	-22069	-0,12	1,45	0,35	0,00	0,68	0,03
Σ CB'ler	-1306	0,08	0,19	0,15	0,23	0,17	0,13

Sıcaklık ile PCB konsantrasyonlarının açıklanması hususunda istatistiksel anlamlılık yeni durum için önemli bir artış göstermiştir. Fakat 5 klorlu türler için anlamlılık kendisini yitirmiş gözükmemektedir. 2 klorlu türler için istatistiksel anlamlılık düzeyi yükselse de yeterince artış gözlemlenmemiştir. Yine bu türler için sıcaklıkla ters orantısal bir durum söz konusudur. Rüzgar hızı bakımından da istatistiki anlamlılık düzeyi düşmüştür ve 5 klorlu ve daha düşük klor içeren türler için artan rüzgar hızı ile beraber artan konsantrasyon gözlemlendiğini model sonucu ortaya koymuştur. Geriye kalan yüksek klorlular da ise artan rüzgar hızı ile konsantrasyon düşmektedir. m_3 değerlerine göre etkin rüzgar yönü kuzeyli yönler olarak gözükmemektedir. Li vd. [182] düşük klorlu PCB türlerinin küresel ölçekte dolaşıma daha açık olduğunu belirtmiştir. m_2 değerlerine göre ise düşük klorlu türler rüzgar hızı ile artmaktadır. Aynı zamanda muhtemel etkin bir yerel kaynak olan Marmara Denizi'nin de meteorolojik şartlar sebebiyle etkisinin azaldığı görülmektedir. Buradan yerel kaynakların etkisinin yitirdiği sonucuna varılabilir. Örneklemenin ikinci altı aylık dönemi için uzun mesafeli taşınımların etkin olduğunu iddia edilebilmektedir. Bu mevzuu daha detaylı olarak uzun mesafeli taşınım bölümünde değerlendirilecektir.

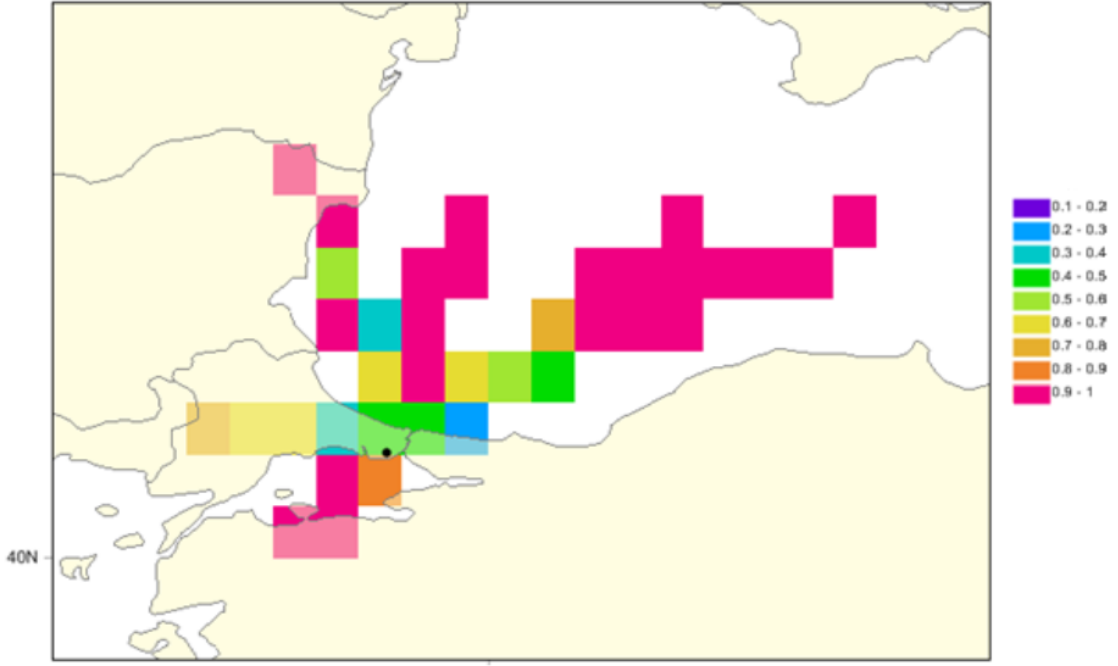
MLR çalışması yürütülen değerler için PSCF çalışması da gerçekleştirilmiştir. PSCF denklem 5.4 kullanılarak hesaplanabilir:

$$PSCF_{i,j} = \frac{\sum M_{i,j}}{\sum N_{i,j}} \quad (5.4)$$

Burada $\sum N_{i,j}$, tüm örnekleme periyodu boyunca ij inci grid hücresindeki bitiş noktaları bölümü yörüngesinin toplam sayısıdır ve $\sum M_{i,j}$, sınır değeri aşan numunelere karşılık gelen aynı grid hücresindeki bitiş noktaları bölümü yörüngesinin toplam sayısıdır. Küçük $n_{i,j}$ değerleri, yüksek belirsizlikler ile aşırı fazla PSCF sonuçlarına neden olur. Küçük $n_{i,j}$ değerlerinin etkisini azaltmak için PSCF sonucu isteğe bağlı bir ağırlık fonksiyonu $W_{i,j}$ ile çarpılmıştır [183]. Atanan $W_{i,j}$ değerleri denklem 5.5'de listelenmiştir.

$$W_{i,j} = \begin{cases} 1.00 & 80 < n_{i,j} \\ 0.70 & 20 < n_{i,j} \leq 80 \\ 0.42 & 10 < n_{i,j} \leq 20 \\ 0.05 & n_{i,j} \leq 10 \end{cases} \quad (5.5)$$

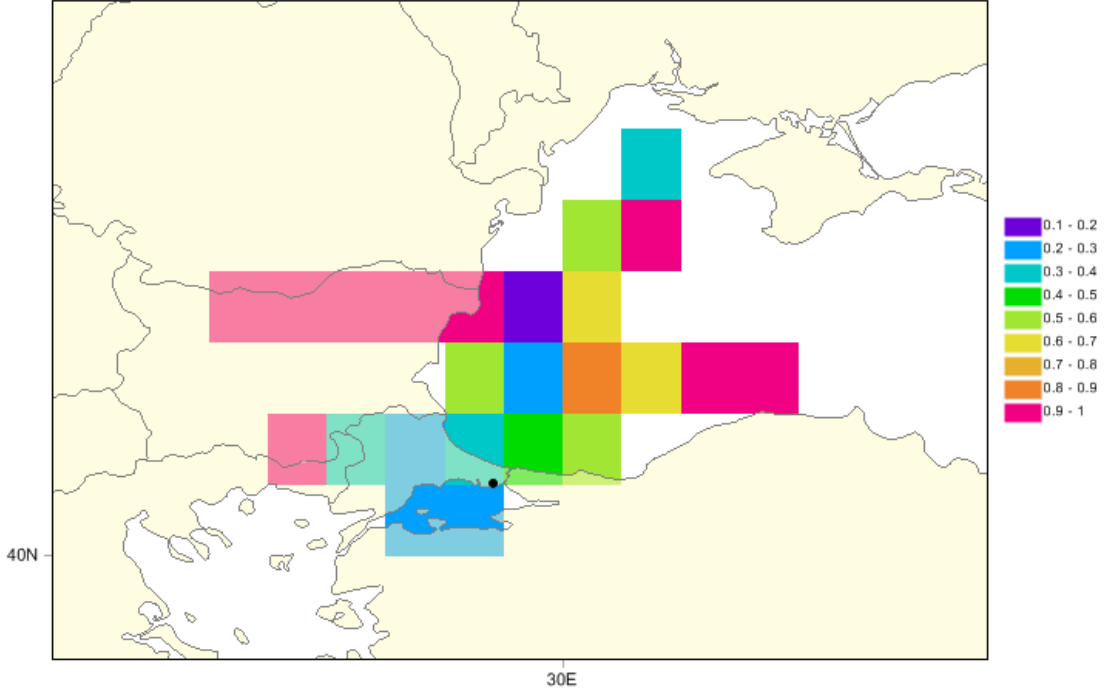
Var olan çalışmadaki PSCF analizinin, MLR sonuçlarını desteklemek için yapıldığından daha önce bahsedilmişti. MLR sonuçlarına göre Mayıs-Kasım 2012 dönemlerinde, i) güneyde Marmara Denizi, ii) kuzeyde tıbbi atık yakma tesisi, olarak iki kaynağın büyük ihtimalle ortam PCB konsantrasyonlarına katkı sağladığı belirtilmişti. Bu nedenle, geri yörüngeler 12 saatlik olarak çalıştırılmıştır. Bu seçim, kısa mesafe kaynakları çözümlmek için tercih edilmiştir. Grid hücreleri, $0.5^0 \times 0.5^0$ çözünürlükte, 25 Doğu ve 35 Doğu boylamı ve 40 Kuzey ve 44 Kuzey enlemi arasında oluşturulmuştur. Sınır değeri, atmosferik sınır tabakası değerlerine göre, ortam PCB konsantrasyonlarının normalize edilmiş hali olarak seçilmiştir. PCB konsantrasyonlarının hesaplanması için, uygun örnek verileri için belirtilen karışım yükseklikleri ile çarpılır. Birim alan başına PCB yükleri, bu normalizasyon prosesinin bir sonucu olarak belirlenmiştir. Yörüngeler ortalama değer göz önüne alınarak seçilmiştir ve kriter değer 75. yüzdeliğe ayarlanmıştır. Sonuçlar Şekil 5.13'de resmedilmiştir.



Şekil 5.13 Mayıs-Kasım 2012 dönemi PSCF sonuçları

Faktörler dikkate alınır, İstanbul'da iki geçerli bölge büyük ihtimalle PCB konsantrasyonlarını etkilemektedir. Daha önce bahsedildiği gibi, bunlardan biri Marmara Denizi ve diğeri kuzeyde Karadeniz'dir. Yüksek sıcaklıkların gözlemlendiği zamanlarda, su yüzeyinden buharlaşma önemli bir PCB kaynağı olarak kabul edilebilir [184]. Hatta, deniz ortamında PCB'lerin oluşumu üzerine bir alaka vardır [185]. Ayrıca, kuzeyli yörüngelerin tıbbi atık yakma tesisini geçerek örnekleme noktasına ulaştığına dikkat çekilmelidir. Sonuç olarak, MLR sonuçlarının, PSCF sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Mayıs 2012-Mayıs 2013 dönemi için yine 12 saatlik geri yörüngeler ile tekrar PSCF değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu sefer ızgara genişliği olarak $1^0 \times 1^0$ çözünürlük kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.14'te gösterilmiştir.



Şekil 5.14 Mayıs 2012-Mayıs 2013 dönemi PSCF sonuçları

Bu bir yıllık periyodun da PSCF sonuçları ve MLR sonuçları aynı sonucu ortaya koymuştur. Güneyli rüzgarla gelen etkilerin azaldığı görülmektedir. Kuzey yönden gelen yörüngeler yüksek konsantrasyonların görülmesinde etkili olmaktadır.

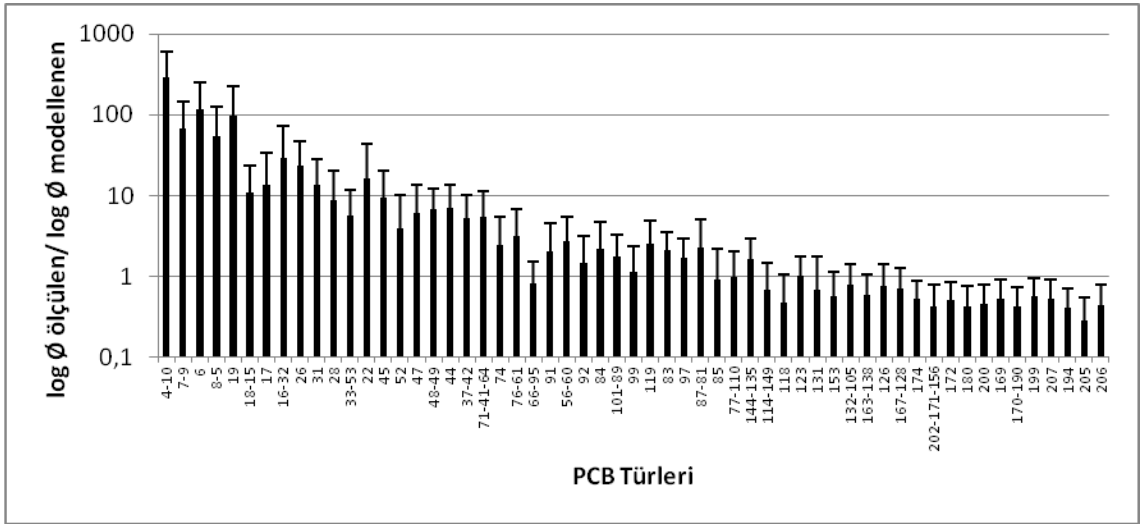
5.4 Gaz Partikül Dağılımları

Gaz partikül dağılımları için daha önce bahsi geçen üç farklı model kullanılarak örnekleme bölgemiz için durum mevcut modellerle değerlendirilmiştir. Bu modellerden biri olan Junge-Pankow modelinin, bulanık mantık kullanılarak hataları düzeltilmeye çalışılmıştır. Bunların haricinde bulanık mantık modeli kurularak gaz faz konsantrasyonu, sıcaklık ve TSP konsantrasyonu kullanılarak partikül fazı PCB konsantrasyon tahmini yapılmıştır. Geliştirilen bu yeni model özellikle modelin geliştirildiği bölge için pasif örnekleme yapılması durumunda partikül fazı PCB konsantrasyonlarını tahmin etmede oldukça faydalı olacaktır.

5.4.1 Junge-Pankow Modeli

Doğrusal Langmuir izotermine dayanan bu model için denklem 2.4 ve denklem 2.5 kullanılarak hesaplar yapılmıştır. Gerçekleştirilen işlemler sonucu elde edilen çıktılar

Şekil 5.15'te gösterilmiştir. Ordinat eksenini ölçüm sonuçları modellenen sonuçlara bölünerek elde edilen değerlerden oluşmaktadır. Dolayısıyla hesaplanan değerlerden görüleceği üzere model düşük klorlu türler için olması gereken değerden düşük tahmin gerçekleştirirken yüksek klorlu türler için ise olması gerekenden daha yüksek tahmin gerçekleştirmektedir. Bu bilgi daha önce Chicago ve Bursa [147] atmosferlerinde yapılan çalışmalar ile uyum sağlamaktadır. Lee ve Jones [173] c ve θ değerlerinde yapılan kabulün az ve yüksek tahmin sonuçları ortaya çıkarmada etkili olduğunu vurgulamıştır. Bunların haricinde Lohmann ve Lammel [186] ise siyah karbon partiküllerinin gaz/partikül dağılımını etkilediğini belirtmiştir.



Şekil 5.15 Junge-Pankow model çıktıları

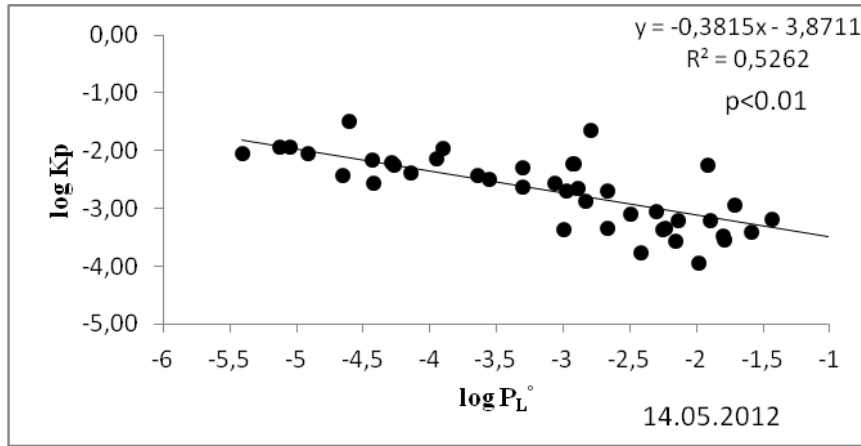
5.4.2 log K_p-log P_L⁰ Modeli

Bu modelde gaz/partikül dağılım katsayısı (K_p , $m^{-3} \cdot \mu g$), aşırı soğutulmuş buhar basıncı (P_L^0 , Pa) değerine karşılık çizilerek oluşturulmaktadır. Her iki eksen de logaritmandır. Denklem 5.6'da gösterilen bu modelde hem adsorbsiyon hem de absorpsiyon mekanizması etkindir.

$$\log K_p = \log \left[\frac{C_{P/TSP}}{C_g} \right] = m_r \log P_L^0 + b_r \quad (5.6)$$

Yukarıdaki denklemde C_p , TSP, C_g değerleri ölçüm sonuçlarında biliniyor olup, bilinmeyen tek değer aşırı soğutulmuş buhar basıncıdır. Bu değer de denklem 2.8 eşitliği kullanılarak hesaplanabilmektedir.

Her bir örnekleme periyodu için bu grafiklerden hazırlanmış ve örnek bir tanesi Şekil 5.16'de verilmiştir. Diğer örnekleme grafikleri Ek-A'de mevcuttur.



Şekil 5.16 İlk örnekleme dönemine ait gaz/partikül dağılım grafiği

Denklemdaki eğim değeri m_r ve kesim noktası b_r dağılım hakkında faydalı bilgi sağlamaktadır. Eğim değeri -0,83 ile -0,07 arasında değişim göstermekle beraber ortalama değeri $-0,25 \pm 0,14$ olarak tespit edilmiştir. Kesim noktası değeri ise -4,66 ile -2,27 arasında değiştiği görülmüştür. Ortalama değeri $-3,33 \pm 0,51$ olarak bulunmuştur. İstatistiksel olarak anlamlılık seviyesi yüksek mertebededir ($p < 0,01$). Bu çalışmada ve benzer diğer çalışmalarda elde edilen değerler Çizelge 5.7'de sunulmuştur.

Mevcut çalışmada elde edilen değerler Bursa ilinin Mudanya örnekleme bölgesi ve Uludağ Üniversitesi örnekleme bölgeleri ile benzerlik göstermektedir. Bunların haricinde Atina'nın şehirselleşmiş bölgesinde elde edilen eğim değeri ile İstanbul'da elde edilen eğim değeri birbirine çok yakın çıkmıştır. Aynı bölgede deniz/göl ve karasal etkilerin ayrı değerlendirilmesinin yapıldığı çalışmalarda deniz yüzeyi üzerinden gelen hava akımlarında eğim değerinin -1'e daha yakın olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise gaz ile partikülün denge durumuna gelmede daha uzun süre temas sağlayabilmeleridir. İstanbul konum olarak hava akımları güneyden de olsa kuzeyden de olsa muhakkak bir denizel havanın etkisi altında kalmaktadır. Bu sebeple en benzer sonuç Mudanya'da

görülmektedir. Bu çıktı aynı zamanda daha önce geçen PSCF sonuçlarını da doğrulamaktadır.

Çizelge 5.7 Değişik çalışmalarda tipik m_r ve b_r değerleri

Örnekleme yeri	Eğim (m_r)	Kesim noktası (b_r)	R^2	Kaynak
İstanbul	-0,25	-3,33	0,27	Bu çalışma
Bursa, Mudanya	-0,28	3,04	0,17	[170]
Bursa, Butal	0,04	-3,12	0,001	[170]
Bursa, Yavuz Selim	-0,06	-2,83	0,008	[170]
Bursa, Uludağ Üni.	-0,21	-2,56	0,07	[170]
Chicago, Karasal	-0,34	-4,08	0,43	[52]
Chicago, Göl	-0,47	-4,06	0,53	[52]
Atina, şehirselsel	-0,24	-4,16	0,50	[187]
Atina, denizelsel	-0,32	-4,01	0,43	[187]

5.4.3 log K_p -log K_{OA} Modeli

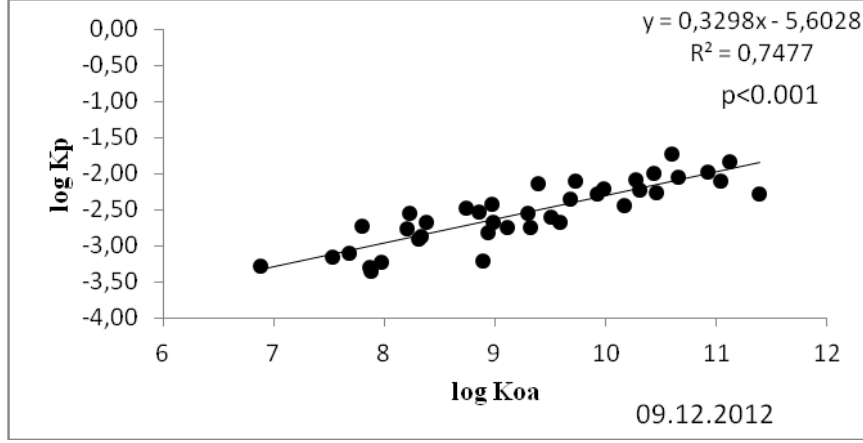
Atmosferik aerosolün organik film tabakası ile kaplı varsayımı yapılan bu modeli uygulamak üzere denklem 5.7 kullanılmıştır [72].

$$K_{oa} = -1.015 \log P_L^0 + 6.490 \quad (5.7)$$

Aşırı soğutulmuş buhar basıncı verisi kullanılarak K_{OA} değeri hesaplanmıştır. Bu değer hesaplandıktan sonra denklem 5.8'deki ilişkiye uygun olarak log K_p - log K_{OA} grafikleri her bir ölçüm süreci için hazırlanmıştır.

$$\log K_p = m \log K_{oa} + b \quad (5.8)$$

Örnek bir çizim Şekil 5.17'da verilmiştir. Diğer örnekleme grafikleri Ek-B'de mevcuttur.



Şekil 5.17 Bir örnekleme dönemi için gaz/partikül dağılım grafiği

Doğrunun eğimi olan ortalama m değeri $0,23 \pm 0,08$ olarak, doğrunun kesim noktası olan b değeri ise $-4,73 \pm 0,83$ olarak bulunmuştur. m değeri 0,07 ile 0,82 arasında değişiklik göstermekteyken b değeri -3,1 ile -9,9 arasında değişiklik göstermiştir. İstatistiksel anlamlılık düzeyi oldukça yüksektir ($p < 0,001$). Cindoruk ve Taşdemir [170] kentsel bölgeler için P_L^0 ve K_{OA} değerlerinin çok açıklayıcı olmadığını belirtse de bu çalışmadaki atmosferik ortam deniz etkisinde olduğundan genel kaniya uymadığı görülmüştür. Yine TSP konsantrasyonu, partikül madde boyut dağılımı ve partikül organik madde içeriği ilgili dağılım modelini etkilemekte ve 1'den farklı değer almasına yol açmaktadır.

5.4.4 Partikül Fazı PCB Tahmin Modeli

Gaz fazında bulunan PCB'lerin partikül gibi çeşitli ortamlarla dengede olduğu daha önce bahsedilmişti. Denge durumu partikül özelliklerine ve meteorolojik parametrelere bağlı bir durumdur. Bu dengenin her yer için geçerli ampirik bir ifadesi olmadığı, her farklı mekan için değişik özellikte olduğu gaz/partikül dağılım sonuçlarında görülmektedir.

Bilimsel ve izleme maksatlı yapılan araştırmaların birçoğunda aktif örnekleme metotları kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda, çalışma araştırmacıların çalışma ölçeklerini de büyütmesi sonucunda pasif örnekleme metotlarında önemli artış gözlemlenmektedir. Pasif örnekleme metodunda vakum uygulanmaması sebebiyle PUF kartuşta sadece gaz fazdaki kirleticiler tutulmaktadır. Dolayısı ile partikül fazdaki kirleticileri izlemek mümkün olamamaktadır.

Bu noktada, önceden yapılmış ölçümlere dayandırılarak geliştirilen modeller büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasındaki sonuçlardan istifade edilerek bulanık mantık ile partikül fazı PCB konsantrasyonu tahmin modeli geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu geliştirilen model ile İstanbul'da yapılacak bir pasif örnekleme çalışmasında, toplam PCB konsantrasyonunu belirleme imkanı oluşmuş olacaktır.

Söz konusu model 3 girdi parametresi ve 1 adet çıktıdan oluşmaktadır. Model girdileri olarak hava sıcaklığı, TSP konsantrasyonu ve gaz fazındaki PCB konsantrasyonu kullanılmıştır. Bu değerler sırasıyla meteorolojik parametreleri, partikül özellikleri ve pasif örnekleme sonucunu temsil etmektedir. TSP konsantrasyonu, partikül özelliklerini ifade etmenin en kaba ifadesi olduğundan ve bunun haricinde kalan diğer özelliklerin (partikül boyut dağılımı, organik madde içeriği vb.) bölgeden bölgeye değişiklik göstermesi söz konusu olduğundan model sonucu elde edilen partikül fazı değerinin İstanbul için geçerli olması muhtemeldir. Çıktı kısmında ise partikül üzerindeki PCB konsantrasyonu tahmin edilmiştir.

Genel olarak bulanık bir sistem dört ana bileşenden oluşmaktadır: i) bulanıklaştırma, ii) bulanık kural tabanı, iii) bulanık çıkış motoru, iv) veri durulaştırma [188]. Bulanıklaştırma adımında sayısal girdi ve çıktı verileri, sözel ifadelere dönüştürülmektedir (düşük, orta, yüksek gibi) ve karşılık gelen üyelik fonksiyonları belirlenir [189]. Bulanıklaştırma süreci tüm değişkenlerin iyi bir şekilde anlaşılmasını gerektirir [190]. Bulanık sonuç çıkarma motoru tüm kural tabanlarını göz önüne alır ve girdi verilerini ne şekilde çıktıya dönüştürüleceğini öğrenir [188]. İki tür sonuç çıkarma operatörü mevcuttur. Bunlar minimizasyon işleminin esas alındığı (min operatörü) ve çarpım işleminin esas alındığı (prod operatörü)'dür [188]. Mevcut çalışmada "min" operatörü ile işlemler gerçekleştirilmiştir.

En son işlem olarak, sonuç çıkarım işleminden elde edilen sözel ifadeler kural tabanlarına uygun şekilde sayısal verilere dönüştürülmektedir [191]. Bu maksadı yerine getirmek üzere değişik metotlar vardır. Ağırlık merkezi, alan açığı, maksimumların ortalamaları, en sol maksimum, en sağ maksimum bu metotlara örnek olarak gösterilebilir [192].

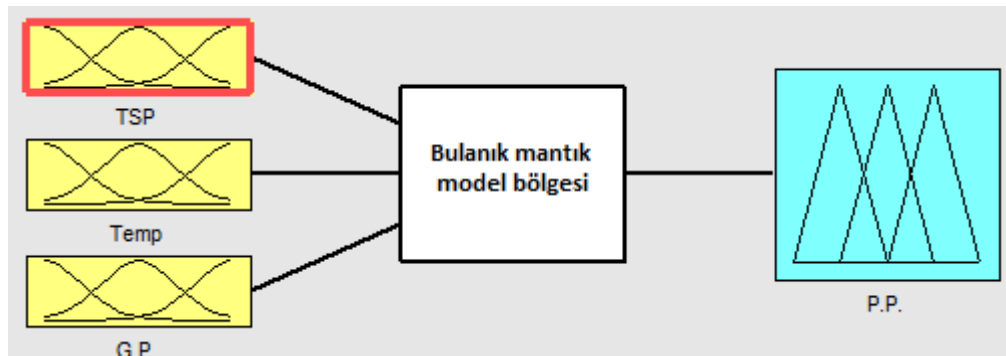
Bu çalışmada en sık metot olan ağırlık merkezi hesaplama metodu kullanılmıştır. Bu metot denklem 5.9'da gösterilmiştir.

$$(y_i)_d = \frac{\sum_{i=1}^n \mu(y_i) y_i}{\sum_{i=1}^n \mu(y_i)} \quad (5.9)$$

Denklem 5.9'da ifade edilen $(y_i)_d$, sayısallaştırılmış çıktı değeri; y_i , orjine olan ağırlık merkezi uzaklığı; $\mu(y_i)$, i'nci altkümedeki çıktı değerinin üyelik değeridir.

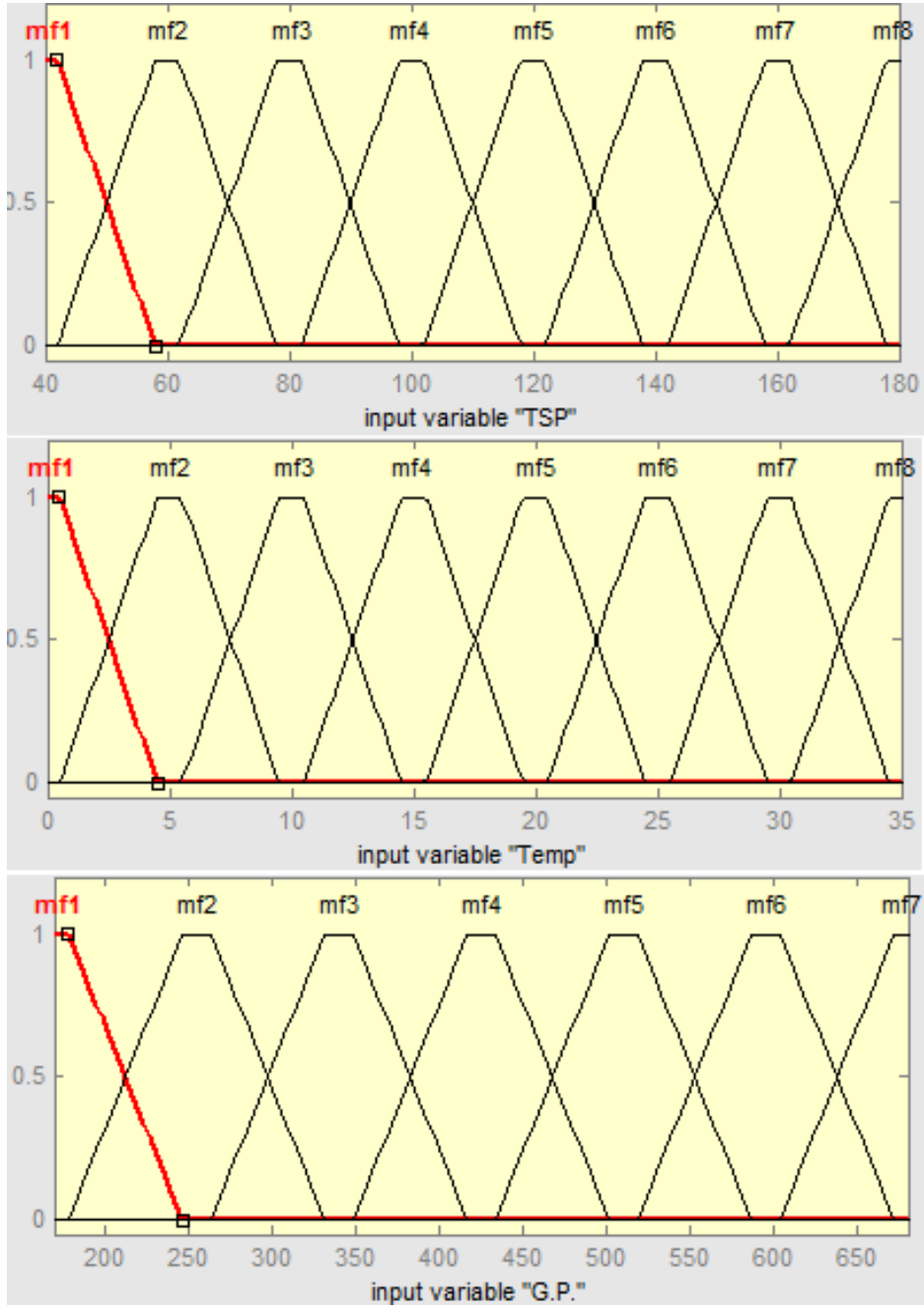
Bulanık modellerde üyelik fonksiyonlarının şekilleri çalışılan sistemin doğasına bağlı olarak üçgen, trapez, çan eğrisi ya da uygun diğer şekilde olabilmektedir [193]. Bunlar arasında üçgen ve trapez şekilli üyelik fonksiyonları en çok kullanılan fonksiyonlardır [192]. Çalışmalarda optimum çıktı elde edilinceye kadar üyelik fonksiyonlarının şekilleri ayarlanıp en verimli sonuç elde edilmeye çalışılır [194].

Bulanık mantık hesaplamasında paket program olarak Matlab 2009 kullanılmıştır. Girdi ve çıktılar arasındaki ilişki Şekil 5.18'de gösterilmiştir.



Şekil 5.18 Model girdi ve çıktıları

Model girdilerinden TSP konsantrasyonu ve sıcaklık için 8 kademe, gaz faz PCB konsantrasyonu için ise 7 kademe oluşturulmuştur. Bulanıklaştırma modülünde "ve" operatörü kullanılmıştır. Girdiyi oluşturan parametreler Şekil 5.19'de gösterilmiştir.



Şekil 5.19 Model girdileri

Girdiler ile çıktılar arasındaki köprüyü oluşturmak üzere 33 kural tabanı kullanılmıştır. Hazırlanan kural tabanları Çizelge 5.8'de gösterilmiştir.

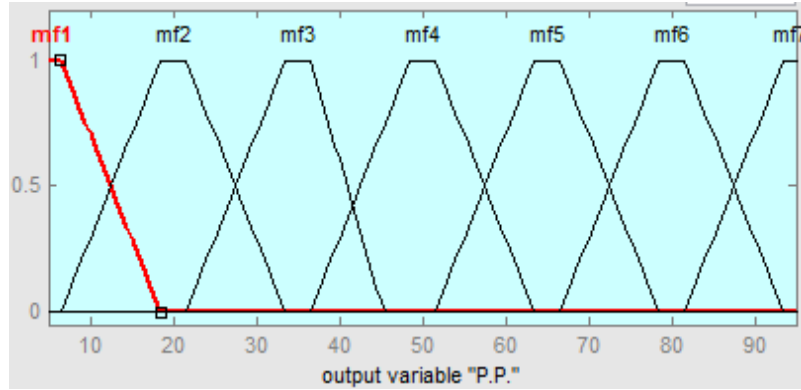
Çizelge 5.8 Bulanık mantıkta kullanılan kural tabanları

Kural tabanı		TSP		Sıcaklık		Gaz faz PCB kons.		Partkül faz PCB kons.
1	Eğer	Mf4	Ve	Mf4	Ve	Mf5	İse	Mf4
2	Eğer	Mf4	Ve	Mf5	Ve	Mf7	İse	Mf5
3	Eğer	Mf1	Ve	Mf4	Ve	Mf7	İse	Mf5
4	Eğer	Mf6	Ve	Mf7	Ve	Mf5	İse	Mf7
5	Eğer	Mf1	Ve	Mf6	Ve	Mf2	İse	Mf2
6	Eğer	Mf2	Ve	Mf6	Ve	Mf2	İse	Mf3
7	Eğer	Mf4	Ve	Mf7	Ve	Mf2	İse	Mf3
8	Eğer	Mf5	Ve	Mf7	Ve	Mf3	İse	Mf4
9	Eğer	Mf3	Ve	Mf7	Ve	Mf2	İse	Mf4
10	Eğer	Mf2	Ve	Mf7	Ve	Mf4	İse	Mf4
11	Eğer	Mf3	Ve	Mf7	Ve	Mf5	İse	Mf4
12	Eğer	Mf1	Ve	Mf6	Ve	Mf3	İse	Mf4
13	Eğer	Mf1	Ve	Mf6	Ve	Mf4	İse	Mf2
14	Eğer	Mf2	Ve	Mf6	Ve	Mf2	İse	Mf4
15	Eğer	Mf5	Ve	Mf6	Ve	Mf3	İse	Mf3
16	Eğer	Mf3	Ve	Mf5	Ve	Mf2	İse	Mf4
17	Eğer	Mf4	Ve	Mf6	Ve	Mf2	İse	Mf5
18	Eğer	Mf4	Ve	Mf5	Ve	Mf4	İse	Mf5
19	Eğer	Mf2	Ve	Mf5	Ve	Mf2	İse	Mf2
20	Eğer	Mf3	Ve	Mf5	Ve	Mf1	İse	Mf4
21	Eğer	Mf4	Ve	Mf4	Ve	Mf3	İse	Mf3
22	Eğer	Mf2	Ve	Mf2	Ve	Mf2	İse	Mf2

Çizelge 5.8 (devamı)

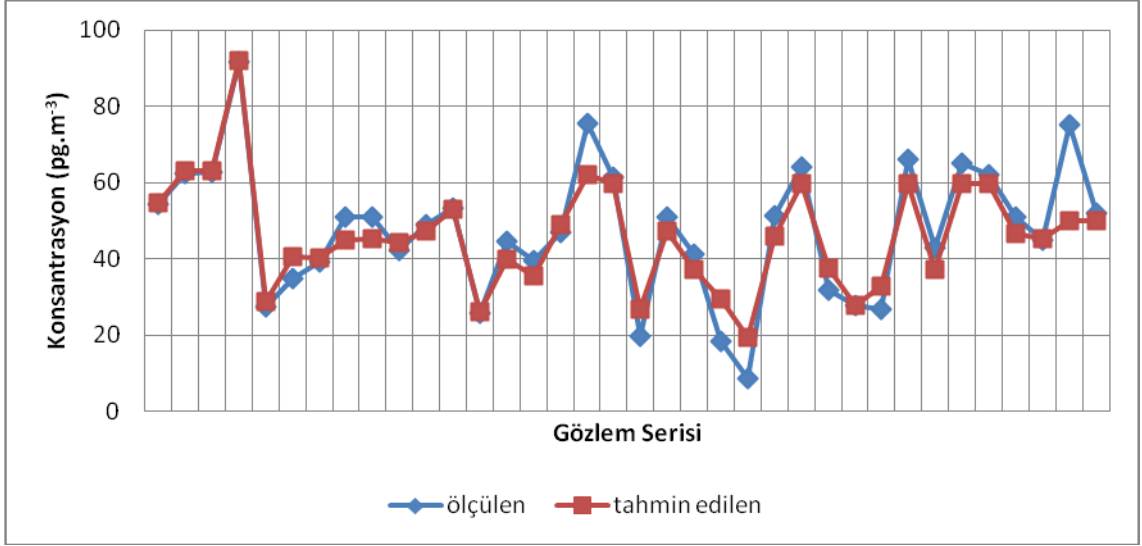
23	Eğer	Mf2	Ve	Mf3	Ve	Mf2	İse	Mf1
24	Eğer	Mf5	Ve	Mf3	Ve	Mf2	İse	Mf4
25	Eğer	Mf8	Ve	Mf3	Ve	Mf6	İse	Mf5
26	Eğer	Mf4	Ve	Mf3	Ve	Mf3	İse	Mf3
27	Eğer	Mf3	Ve	Mf1	Ve	Mf3	İse	Mf2
28	Eğer	Mf4	Ve	Mf3	Ve	Mf3	İse	Mf3
29	Eğer	Mf2	Ve	Mf2	Ve	Mf4	İse	Mf5
30	Eğer	Mf2	Ve	Mf2	Ve	Mf1	İse	Mf3
31	Eğer	Mf3	Ve	Mf2	Ve	Mf1	İse	Mf5
32	Eğer	Mf4	Ve	Mf4	Ve	Mf2	İse	Mf5
33	Eğer	Mf1	Ve	Mf3	Ve	Mf2	İse	Mf4

33 adet kural tabanı ile oluşturulan çıktılar Şekil 5.20'de gösterilmiştir.



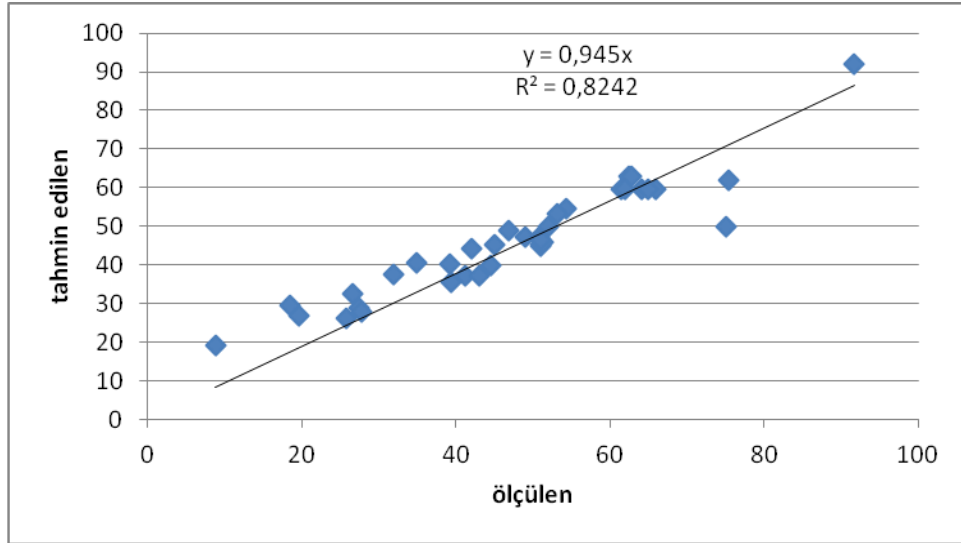
Şekil 5.20 Model çıktıları

Toplama işlemi maksimuma göre yapılmakta olup bulanıksızlaştırma işlemi için "centroid" operatörü kullanılmıştır. Ölçülen sonucu elde edilen veriler ve model çıktıları Şekil 5.21'de sunulmuştur.



Şekil 5.21 Partikül faz tahmin edilen-ölçülen grafiği

Aradaki korelasyonu belirlemek amacıyla absis ve ordinat eksenlerine aynı haftanın sonuçları eklenerek dağılım grafiği oluşturulmuş ve Şekil 5.22'te korelasyonuna bakılmıştır.

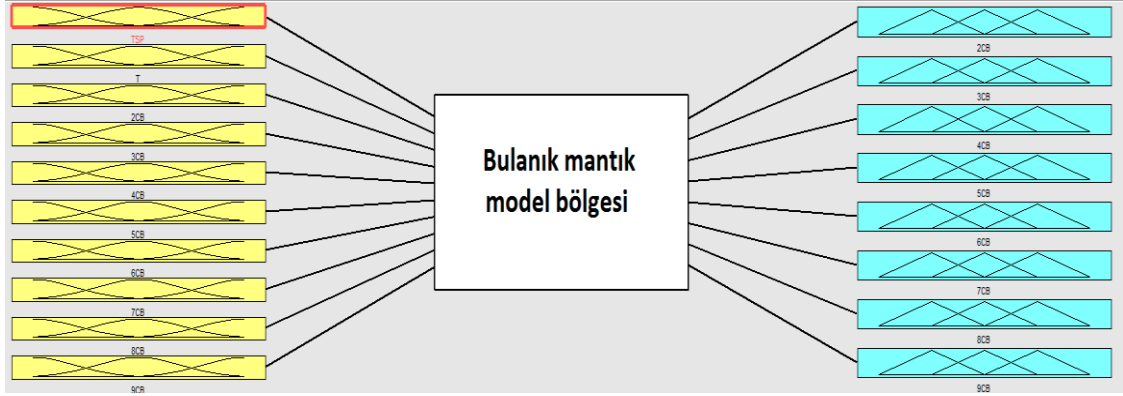


Şekil 5.22 Ölçülen-modellenen sonuç karşılaştırılması

R^2 değeri 0,82 olarak bulunmuştur. Bu tahmin değeri iyi sayılmakla birlikte daha da geliştirilmesi gerekmektedir. Bu modeli geliştirmekteki amaç, pasif örnekleme yapma durumunda partikül faz PCB'lerinin belirlenmesinde kullanmaktır. O çalışmalara, atmosferik toplam konsantrasyonların belirlenmesi amacıyla önemli katkı yapacağı düşünülmektedir.

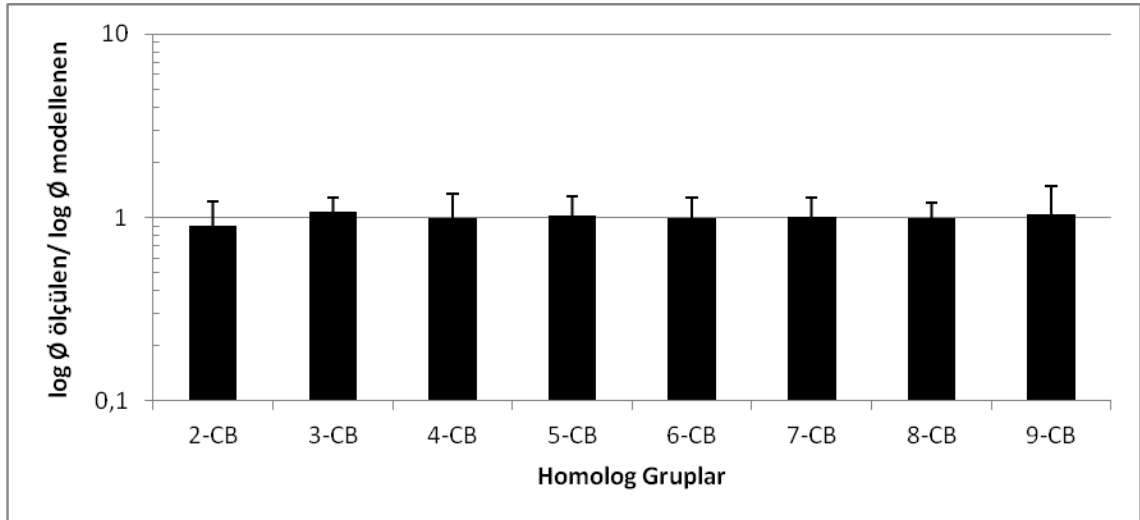
5.4.5 Junge-Pankow Tahmin Modeli

Junge-pankow modelinin sonuçları yeterli tahmin sonuçlarını veremediğinden ötürü bu çalışmada elde edilen veriler modellenerek tahmin gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Modelin girdi ve çıktı verilerinin hangi bileşenler olduğu Şekil 5.23'te gösterilmiştir.



Şekil 5.23 Junge-pankow modeli düzeltimi için bulanık mantık model parametreleri

Giriş ve çıkış konsantrasyonları her bir tür için ayrı olarak yapılmamış olup bu değerler işlemlerin kolaylığı açısından homolog gruplara göre gerçekleştirilmiştir. Bu model için ölçüm sonuçlarına göre 34 kural tabanı oluşturulmuştur. Buna göre ölçülen ve modellenen sonuçların oranları Şekil 5.24'te gösterilmiştir.



Şekil 5.24 Bulanık mantıkla modellenen sonuçlar

Yukarıdaki şekil incelendiğinde geliştirilen modelin çok daha gerçeğe yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. 2 klorlu bi fenillerde ortalama değerde %10 kadar sapma olduğu

görülmektedir. Bu ise modelin oluşturulmasında daha fazla örnek sayısı dahil edilerek düzeltilebilecek bir durumdur. Her bir homolog grup için ölçülen ve modellenen değerlere göre grafik hazırlanmış olup bu grafikler Ek-C'da sunulmuştur.

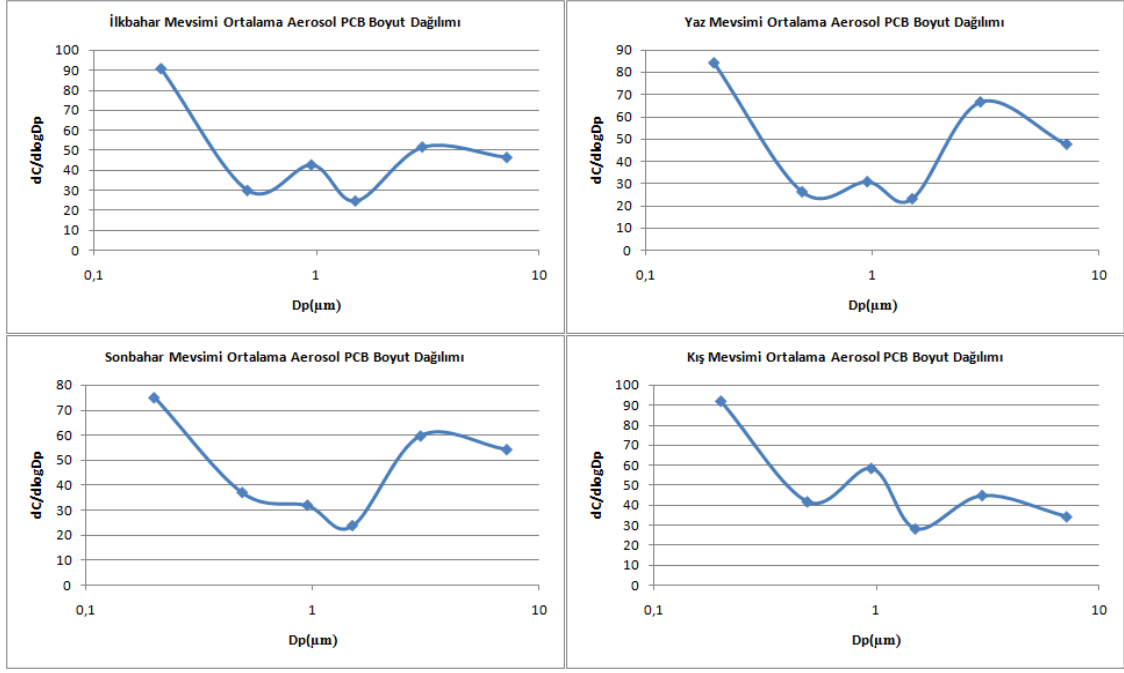
5.5 Partikül Boyut Dağılımı

Partikül boyut dağılımı atmosferde partiküllerin taşınması, doğal yüzeylere kuru ve birikimlerini, ayrıca zamanda insan akciğerinde birikimini etkilemektedir [139]. Solunumla oluşan sağlık tehlikesi, solunan organik aerosolün boyutuyla ilişkilidir [104]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, partiküler maddeye uzun süreli maruziyet ve bilhassa da ince partiküllere maruz kalma durumunda kronik solunum yolu hastalıkları ve kanser gibi sağlık problemleri ile karşılaşmaktadır [195]. Bu sebeple organik bileşiklerin partikül dağılım verisi ekolojik ortamlara ve insan solunum sistemine girdilerin belirlenmesinde ciddi öneme sahiptir [102].

En genel anlamda atmosferik partikülleri, çok ince partiküller ($D_p < 0,1 \mu\text{m}$), birikim modu partiküller ($0,1 < D_p < 2,5 \mu\text{m}$) ve kaba partiküller ($D_p > 2,5 \mu\text{m}$) olarak üç sınıfta değerlendirmek mümkündür [137]. Çok ince partiküller yanma sonucu kaynaklanmakta ya da atmosferde homojen çekirdekleşme sonucunda oluşmaktadır. Birikim modundaki partiküller de yanma kaynaklı olmakla beraber daha çok ince partiküllerin büyümesi sonucu meydana gelmektedir. Kaba partiküller ise rüzgarla tozuma, erozyon gibi mekanik işlemler sonucunda oluşmaktadır.

PCB'lerin insan ve birçok canlıya zararlı olduğu bilinmektedir ve kimyasal kararlılık, lipofilite ve biyobirikim özelliklerinden ötürü bu bileşiklerin yaygın çevresel kirleticiler olarak değerlendirilmektedir [196]. Bu kirleticiler çevresel bileşenlerin bütünde bulunmakla birlikte büyük kentsel/endüstriyel alanlardan kırsal alanlar ve su yüzeylerine uzun mesafe taşındıklarından kuşulanılmaktadır [197].

Ortam havası aerosolü ile ilgili detaylı bir çalışma gerçekleştirilmiş olup ortalama değerleri içeren partikül madde boyut dağılımına, PCB boyut ve homolog dağılımına ait grafikler hazırlanmıştır. İlk olarak partiküler maddenin kendisinin değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut dağılımının mevsimsel olarak değişimleri Şekil 5.25'te sunulmuştur.

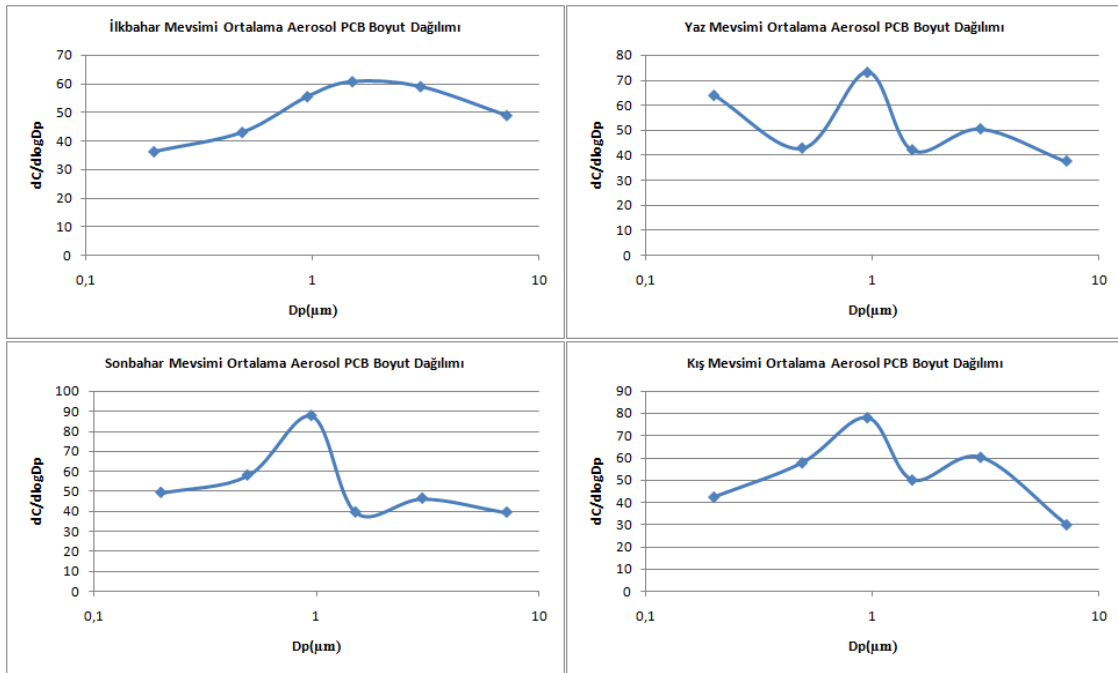


Şekil 5.25 Ortam havası mevsimsel boyut dağılım değişimi

Genel olarak partiküllerin üç farklı moddan oluştuğu görülmektedir. Fakat bunların birbirine göre baskınlık durumları mevsime göre değişiklik göstermektedir. 3 μm boyutundaki partiküller mekanik oluşumlar tozlar olup bilhassa yaz ve sonbahar mevsimlerinde baskın mod olduğu gözlemlenmektedir. Yağış miktarının diğer mevsimlere göre daha fazla olduğu kış ve ilkbahar mevsimlerinde toplam partikül üzerindeki katkıları azalmaktadır. İkinci pik 1 μm civarında gözlemlenmektedir. Bu kısımdaki partiküller birikim moduna karşılık gelmektedir. Kaba partiküllere göre ıslak ve kuru birikim özelliklerinin düşük olması sebebiyle kaba partiküllerin etkisini yitirdiği dönemlerde oransal miktarı daha fazla olarak göze çarpmaktadır. Aynı zamanda pikin etkili olarak gözlemlendiği dönemler ısınma mevsimleri olduğu için homojen ya da heterojen kümelenme ile oluşumları söz konusu olabilir. Sonuncu pik ise ince partikül modunda olup cihazın örnekleme aralığından ötürü tam pik şeklini almış olarak görememekteyiz. Aynı zamanda geri toplama filtresi için kesme çapından bahsedemediğimiz için pikin tam üst noktasını belirleme hususunda belirsizlik mevcuttur. Bu boyuttaki partiküller sabit ve hareketli yanma kaynaklarından atmosfere verilmektedir. İstanbul'da daha önce Yıldız Teknik Üniversitesi Beşiktaş Kampüsü'nde yapılan çalışmada iki baskın mod bulunmuştur. Biri 3 ile 4 μm arasında kaba partiküllerden oluşurken diğeri ise 0,5 μm çaplı ince partiküllerden oluşmaktadır [198].

Kaba partiküldeki pik benzer görünmekle birlikte örnekleme cihazlarının kademelerinin farklı olmasından ötürü ufak bir miktar fark görülmektedir. İnce partiküllerin nispeten daha kaba çapta görülmesi ise hareketli yanma kaynaklarına yakınlık ve partiküllerin kümeleşme için emisyonlarından sonra yeterli süreye sahip olmadan örneklenmesinden kaynaklanıyor olabildiği düşünülmektedir.

Örneklenen boyutlarına ayrılmış partikül maddeler üzerinde PCB tayini yapılmış olup PCB'lerin boyut dağılımı ile ilgili daha detaylı bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar her bir mevsim için ayrı ayrı hazırlanmış olup Şekil 5.26'da gösterilmiştir.

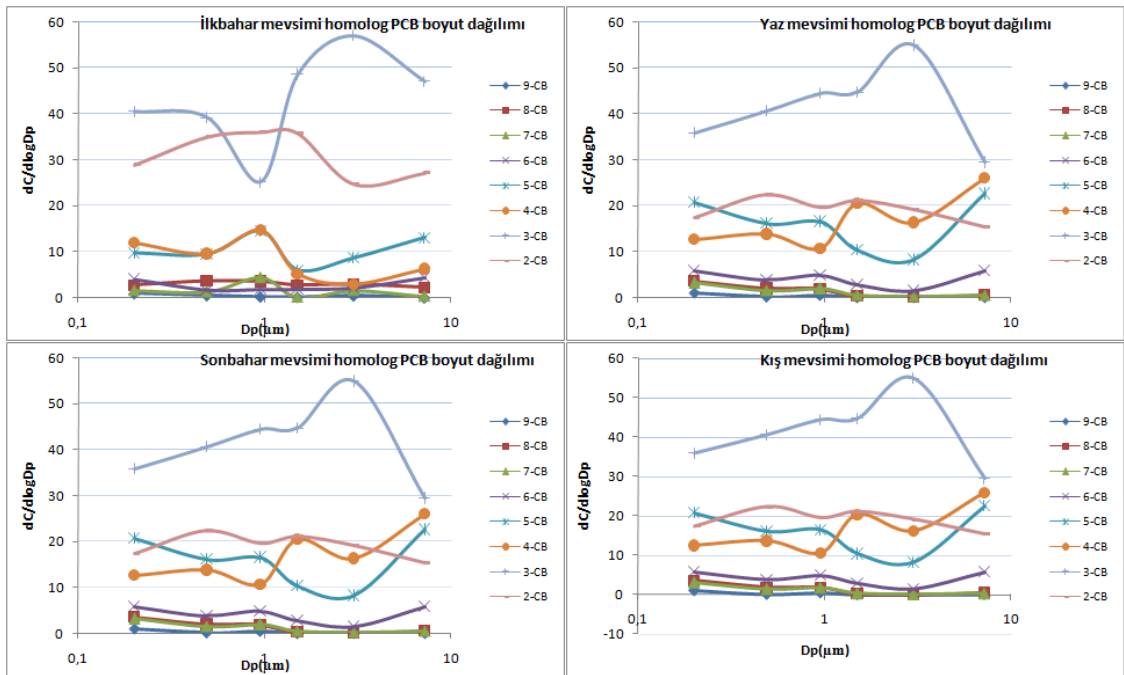


Şekil 5.26 PCB boyut dağılımı

Genel anlamda baskın pik tüm mevsimler göz önüne alındığında 1 µm boyutunda görülmektedir. İlkbahar mevsiminde 1,5 µm'de bir mod bulunmasına karşın çok belirgin bir pik değildir. Neredeyse tüm boyutlar için üniforma yakın bir dağılım gerçekleşmiştir. Yaz mevsiminde ise üç farklı modda da PCB varlığından söz edilebilmektedir. Bununla birlikte en baskın olarak 1 µm boyutunda bulunmaktadır. Bu boyutu takiben ince modda PCB varlığı görülmektedir. Sonbaharda ise tek modlu dağılım görülmekte olup 1 µm boyutundadır. Kışın ise 1 µm boyutunda PCB varlığı baskın konumunu korumakla birlikte 3 µm civarında diğer mevsimlere göre artan bir PCB içeriğinden bahsetmek mümkündür. Chen ve ark. [199] Tayvan'da kentsel ve

endüstriyel ortamları temsil eden iki farklı bölgede çalışma gerçekleştirmiştir. Her iki bölgede de partiküllerdeki PCB'lerin ince ($D_p < 2,5 \mu m$) ve kaba ($D_p > 2,5 \mu m$) olmak üzere iki moddan oluştuğu gözlemlenmiştir. Endüstriyel kaynaklı partiküllerin ince modda daha baskın bulunmuşken kentsel ortamda kaba modda daha baskın bulunmuştur. Selanikte bir binanın çatı ve yer seviyelerinde yapılan çalışmada PCB, OCP ve PAH bileşikleri yüksek hacimli basamaklı ayırıştırıcı ile incelenmiştir [137]. 0,95-1,5 μm ve 3-7,2 μm olmak üzere bileşikler iki modlu dağılım sergilemiştir. Türlerin çoğunun ise 0,95-1,5 μm arasında tek modlu dağılım gösterdiği belirtilmiştir. PCB'lerden 5 tür bakılmış olup 0,95-1,5 μm arasında dağılım sergiledikleri görülmüştür. PCB'lerin yer ve çatı seviyelerinde 0,24 ile 1,62 μm arasında ve 0,13 ile 2 μm arasında kütlelesel medyan çap değerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Bir sonraki adımda daha detaylı inceleme gerçekleştirmek üzere homolog grupların boyut dağılımları incelenmiştir. Farklı mevsimler için oluşturulan grafikler Şekil 5.27'de gösterilmiştir.



Şekil 5.27 PCB homolog boyut dağılımı

En düşük klor içeriğine sahip olan 2 klorlu homolog grup kış ve ilkbahar mevsimlerinde 1,5 μm 'de, yaz ve sonbahar mevsimlerinde ise 0,5 μm boyutlarında baskın olarak bulunmaktadır.

3 klorlu homolog grup en baskın tür olarak görünmektedir. Nitekim TSP olarak örneklenip analiz edilen sonuçlarda da 3 klorlu türün en fazla orana sahip olduğu görülmüştü. Bu homolog gruptaki türler tüm mevsimlerde 3 µm civarında baskın bulunmaktadır. İlk bakışta bu boyuttaki PCB'lerin mekanik oluşumlu oldukları düşünülmektedir.

4 ve 5 klorlu homolog gruplar tüm mevsimlerde benzer trendi takip etmiştir. Bu iki grup yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde 7,2 µm üzerinde baskın dağılım göstermektedir. İlkbaharda baskın dağılım ise 1 µm'de görülmektedir. Toprakta yapılan analizler sonucunda 4 ve 5 klorlu homolog grupların en baskın türler olduğu görülmektedir. Bu sebeple bunların kaynağının mekanik oluşumlu olduğunu düşünmek doğru bir yaklaşım olacaktır. 3 klorlu homolog grubun da mekanik oluşumlu olduğu düşünülmeyle beraber topraktaki oransal miktarının az olması bu grubun toprak kaynaklı olmama durumunu ortaya çıkarır. Şu da var ki, genel anlamda uzun mesafeli taşınım sonucu bir bölgeye gelen partiküllerin kütleli medyan çap değeri 2-3 µm civarındadır [200]. Aynı zamanda düşük klorlu türler uzun mesafeli taşınımına elverişlidirler [182]. Bu sebeple ölçümlerimizde 3 µm boyutunda baskın türü oluşturan 3 klorlu homolog grubun uzun mesafeli taşınım ile geldiği düşünülmektedir.

6 klorlu homolog grubun katkısı daha önce zikredilen homolog gruplara nazaran daha az olmakla birlikte 0,5 µm'nin altı ile 7,2 µm'nin üzerinde diğer çaplardakine oranla nispeten daha fazla bulunmaktadır.

7 klorlu homolog grup ilkbahar mevsiminde 1 µm'de baskınken diğer mevsimlerin tamamında 0,5 µm boyutundan ufak partiküllerde baskın bulunmaktadır. 8 klorlu homolog grup da 7 klorlulara benzer bir eğilim izlemektedir. 9 klorlu homolog grup örneklerin birçoğunda tespit limitinin altında kaldığı için sağlıklı bir değerlendirme yapılamamaktadır. Bununla beraber $D_p < 0,5$ µm en sık karşılaştığı partikül boyutudur.

Solumayla maruziyet açısından en riskli partikül boyutu, doğrudan çarpma, atalet ile tutulma, brownian hareketi gibi çeşitli partikül tutulma mekanizmalarının etkin olmadığı, 1 µm'den ufak olan çap değerleridir. Genel olarak ise PCB'ler partikül boyutunda 1 µm ya da daha büyük boyutlarda kendini göstermektedir. Bir tek yaz aylarında ince partikülde dikkati çeken bir artışı söz konusu olmuştur.

5.6 Uzun mesafeli Taşınımın İncelenmesi

Genel olarak uzun mesafeli taşınım için geri yörüngeler kullanılarak taşınımın kaynağı bulunmaya çalışılır. Fakat bu, değerlendirme için çok kaba bir metottur. Buradan kesin kaniya varmak çok mümkün değildir. Her bir yörüngeyi teker teker ele almak yerine elde edilen ölçüm sonuçlarına göre istatistiksel olarak göreceli muhtemel kaynak alanları oluşturmak daha kesin sonuçlar vermeye yakındır. Daha önce kısa mesafede taşınımları incelemek için kullanılan PSCF modeli bu amaçla kullanılacaktır. Elde edilecek sonuçları kuvvetlendirmek adına PSCF modelinden önce asal bileşen analizi (PCA) uygulanarak örneklenen bileşen türlerinin hangi muhtemel kimyasal formülasyondan oluştuğunu belirlemek hedeflenmiştir. Böylece bölge hakkında daha kesin bilgiye ulaşılmış olup kaç saatlik geri yörüngenin optimum muhtemel kirlilik bölgelerini verdiği belirlenebilir.

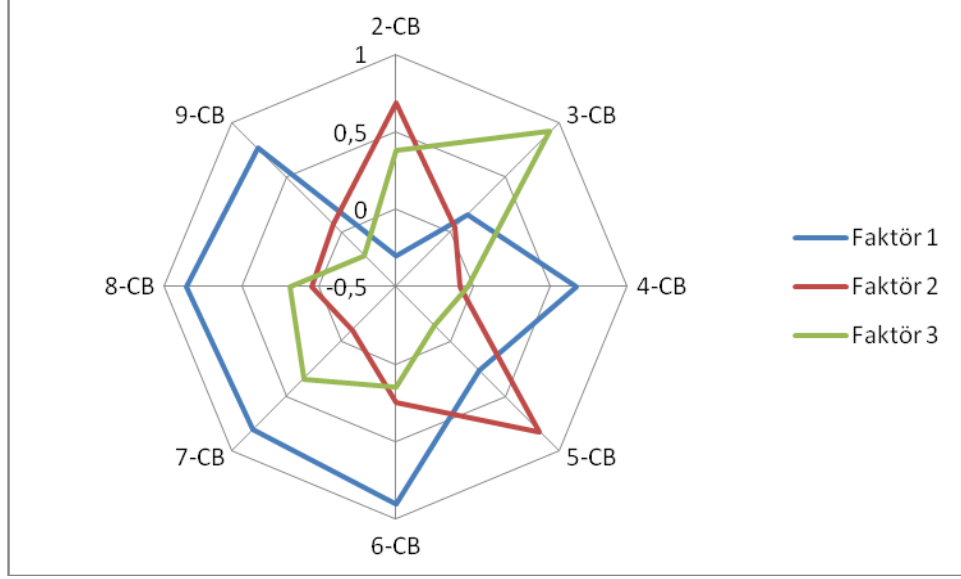
Bir diğer yöntem ise Clausius-Clapeyron denklemini kullanmaktır. YUOB'ların sıcaklık arttıkça karasal alanlardan gerçekleşen ya da su yüzeylerinden gerçekleşen buharlaşma neticesinde atmosferik konsantrasyonlarının da artması beklenmektedir. Denklem eğim ifadesinden sıcaklığa bağlı konsantrasyon değişiminin yerel ölçekli ya da uzun mesafeli taşınım sonucu kaynaklandığının yorumu yapılmaktadır.

5.6.1 PCA Analizi

Çok değişkenli faktör analizi (PCA) hava kirliliği çalışmalarında çokça kullanılan ve olası temel kirlenici kaynak türlerini belirlemeye yardımcı olan bir istatistiksel analiz tekniğidir. Bu çalışmada PCA, gaz fazı örnek sonuçlarına SPSS 16 programı ile uygulanmıştır.

Gaz fazı örnek sonuçları klor sayılarına bağlı olarak ayrılmış ve bu değerler PCA analizinin girdi değişkenleri olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada Mayıs 2012 ile Mayıs 2013 tarihleri arasında örneklenen 2,3,4,5,6,7,8 ve 9 klorlu PCB türleri için toplam 39 gaz fazı örneği kullanılmıştır. PCA analizi ile hedeflenen, gaz fazı örneklerindeki PCB türlerinin hangi tür ortak faktörlerden etkileneceğini belirlemeye çalışmaktır. Bununla birlikte Klor sayısına bağlı olarak PCB türlerine etki eden kaynak türleri hakkında bilgi sahibi olunacaktır.

Mevcut verilerle Asal Bileşen Analizi kullanılarak yapılan model çalışmasında, korelasyon matrisi kullanılmış olup, elde edilen asal bileşenler varimax metodu ile döndürülmüş ve Şekil 5.28’de gösterilen döndürülmüş asal bileşenler elde edilmiştir.



Şekil 5.28 Döndürülmüş asal bileşenler

Bu bileşenlerin faktör yükleri ise Çizelge 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.9 Bileşen faktör yükleri

	Bileşenler		
	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
2-CB	-0,3	0,686	0,376
3-CB	0,155	0,04	0,913
4-CB	0,668	-0,087	-0,03
5-CB	0,261	0,821	-0,148
6-CB	0,9	0,244	0,143
7-CB	0,804	-0,107	0,342
8-CB	0,858	0,042	0,185
9-CB	0,766	0,072	-0,213

Bu asal bileşenlerden ilkinde 4, 6, 7, 8, 9 klorlu bileşenler için asal bileşen yüklerinin mutlak değerleri 0.5'ten daha büyük olurken, diğer iz bileşenler için yüklerin mutlak değerleri 0.5'in altında kalmaktadır. Buna göre, ilk asal bileşene bakarak, 4, 6, 7, 8, 9 Klorlu bileşenlerin ortak bir kaynaktan atmosfere atıldığını düşünmek doğru olur.

Diğer asal bileşende ise asal bileşen yüklerinin mutlak değerleri 0.5'ten daha büyük olarak göze çarpan türler ise 2 ve 5 Klorlu PCB türleridir. Son asal bileşen ise 3 klorlu PCB türlerini temsil etmektedir.

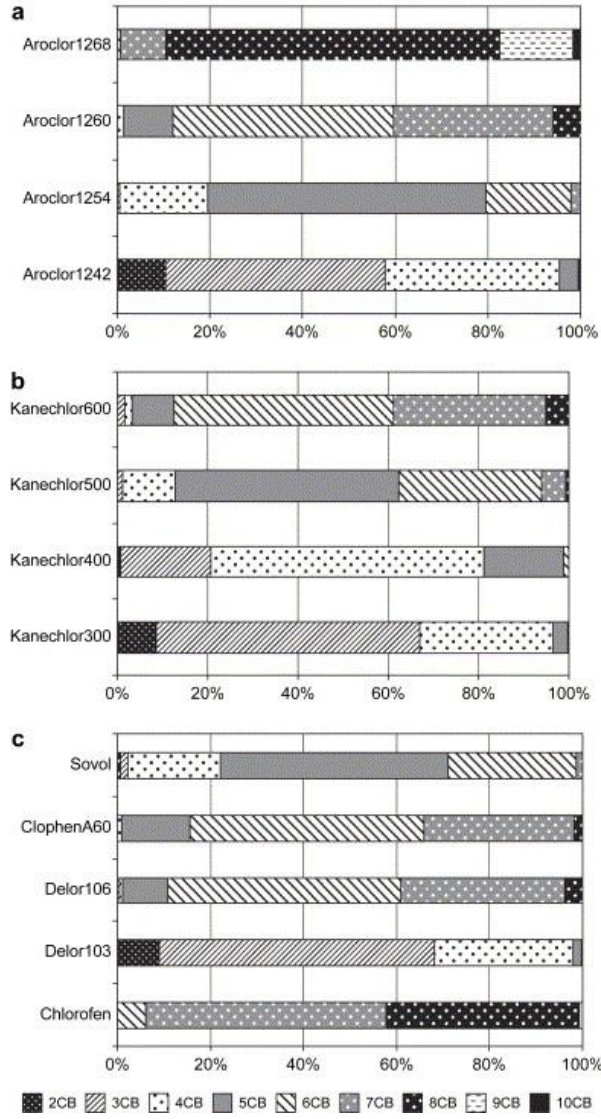
Asal bileşenlerin belirlenmesi sırasında toplamda 8 adet bileşen elde edilmiş olup, bunlardan 5 adedi, karşılık gelen öz değerleri 1'den daha küçük oldukları sebebiyle ön elemeye analizden çıkarılmıştır. Öz değeri 1'den daha küçük olan bileşenlerde kirlenici kaynakları ile ilgili bilgi olmadığı düşünülmektedir.

Elde edilen üç asal bileşenin toplam varyansa katkı yüzdeleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu üç asal bileşen veri setindeki toplam varyansın sırasıyla % 43,6 ve % 16,513 ve % 13,07 olmak üzere toplamda % 73,183'ini açıklamış olup, bu değerlerin kabul edilebilir seviyede olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.10 Bileşenlerin varyansa katılım yüzdeleri

Bileşenler	Varyansa katkı (%)	Kümülatif katkı (%)
1.Bileşen	43,6	43,6
2.Bileşen	16,513	60,11
3.Bileşen	13,07	73,18

Her bir faktör için Şekil 5.29'da verilen ticari türlerin klor sayısına göre hangisi olabileceğinin tahmini yapılmıştır.



Şekil 5.29 Ticari PCB bileşenlerinin klor içerikleri [154]

Buna göre 1. faktör Aroclor 1254 ya da Sovol ticari bileşimi olarak görünmektedir. 2. faktör net olarak bir ürüne karşılık gelmemekle birlikte, 3. faktör ise Chlorofen ya da Aroclor 1268 olarak temsil edilebilmektedir. Bu bileşiklerin üretildiği ve kullanıldığı ülkelere bakılacak olursa Chlorofen Polonya'da üretilmiş, civar ülkelerde sıklıkla kullanılmıştır. Sovol, Rusya'da üretilmiştir. Yine bu ülkede ve Sovyet Rusya'dan ayrılan ülkelere kullanılmıştır. Aroclor ise ABD'de üretilmiş olup dünyanın çeşitli ülkelerinde kullanılmıştır.

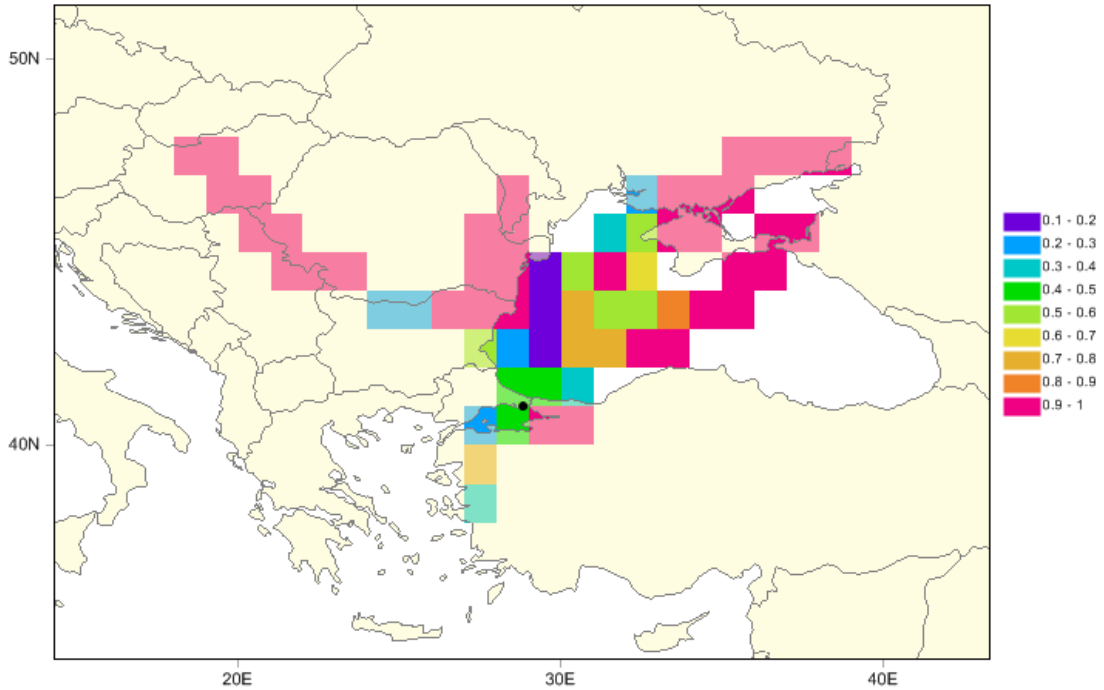
Bu bilgilerden hareketle uzun mesafeli taşıma modeli çalıştırıldığında Polonya ya da Rusya gibi ülkelere taşınımın olabileceği ön bilgisi ile hareket edilecektir.

Bu verilerin ardından PSCF çizimlerine geçilmiştir.

5.6.2 PSCF Modeli

Modelin prensibi ile ilgili bilgiler daha önce verildiği için hesaplama metodolojisi tekrar anlatılmayacaktır. Bir önce yapılan kısa mesafeli taşınımın incelenmesinden farklı olarak geri yörüngelerin çalıştırılma saatleri burada değişiklik göstermiştir. 24, 48, 72, 96 ve 120 saatlik geri yörüngeler hesaba katılarak farklı PSCF haritaları elde edilmiştir.

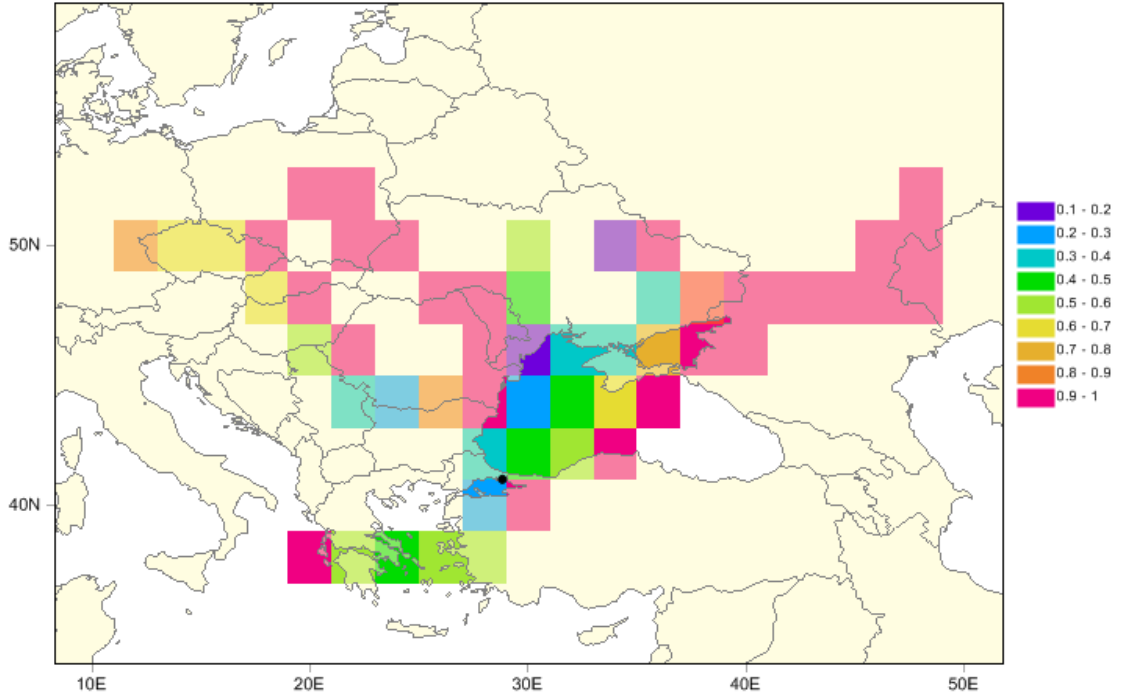
Şekil 5.30'da 24 saatlik geri yörüngeler kullanılarak hazırlanan PSCF model çıktısı verilmiştir. Şekildeki her bir kare 1^0 lik hücrelerden oluşmaktadır.



Şekil 5.30 24 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli

Bu gösterimde uzak mesafeli olarak Ukrayna, Romanya, Sırbistan ve Karadeniz'den katılımın yüksek olduğu görülmektedir. Yakın mesafede ise Dilovası bölgesinin katkısının yüksek olduğu görülmektedir. İzmir, Balıkesir üzerinden gelen yörüngenin ise orta derecede etkisi bulunmaktadır.

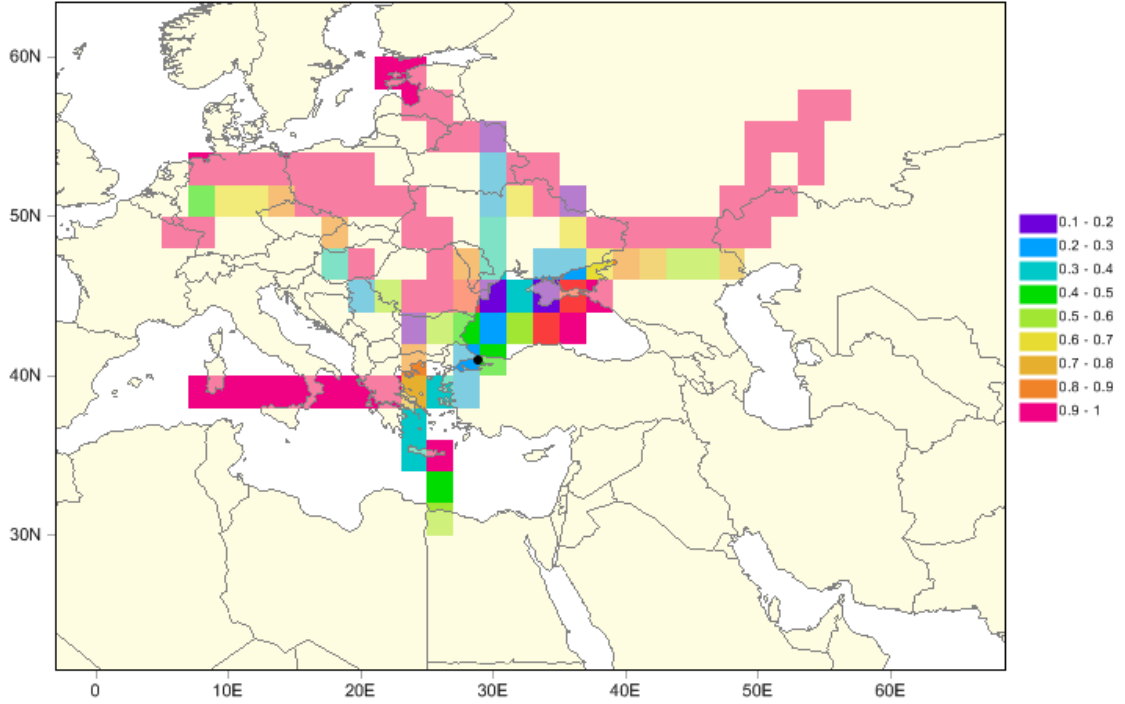
48 saatlik geri yörüngeler ile elde edilen PSCF modeli Şekil 5.31'de gösterilmiştir. 24 saate göre daha uzun geri yörüngelerden oluştuğu için 48 saatlik modelde seçilen hücre 2^0 den teşekkül etmektedir



Şekil 5.31 48 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli

48 saatlik taşınımında kuzey doğuda Rusya tarafından katılımin etkisinin yüksek olduğu görülmektedir. Kuzey batıda ise Romanya, Çek Cumhuriyeti ve Slovakya dolaylarından önemli katkıların olduğu görülmektedir. Bilhassa Slovakya daha önce PCB üretiminin gerçekleştirildiği bir bölge olması sebebiyle ayrıca önem kazanmaktadır. Burada 1959-1984 arasında 21500 ton PCB üretimi gerçekleştirilmiş, 1600 ton atık PCB ortaya çıkmıştır [201]. 2001 yılında rapor edilen değerlere göre PCB üreten tesisin çıkış kanalındaki sedimentte 3000 pmm PCB konsantrasyonu belirlenmiştir [201]. Yakın mesafede yine Dilovası bölgesi ciddi anlamda yüksek kirletici potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Karadeniz'den taşınan kirlilik seviyesi orta seviyede olarak göze çarpmaktadır. Bunların haricinde Akdeniz'de bir hücrelik yerde önemli bir kaynak varmış gibi durmakla beraber bunun anlamlılık düzeyi sorgulanabilir.

Şekil 5.32'de 72 saatlik geri yörüngelerle hazırlanan PSCF model çıktısı sunulmuştur.



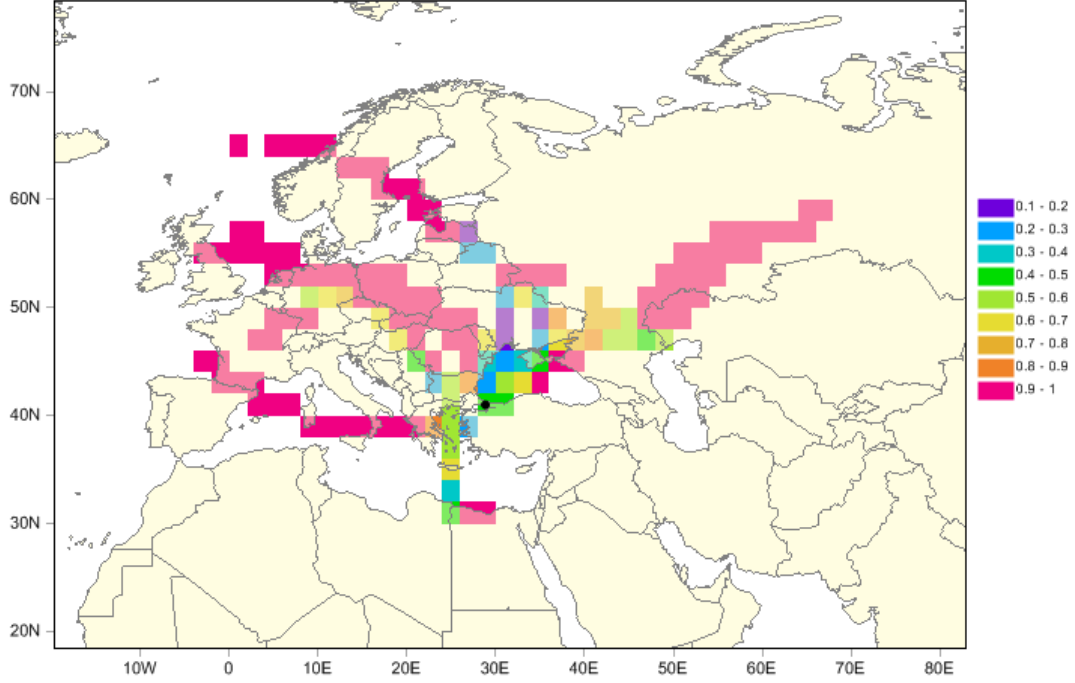
Şekil 5.32 72 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli

Yukarıdaki şekilde en önemli katkıya sahip bölgeler kuzey doğuda Rusya; kuzeyde Beyaz Rusya, Letonya, Baltık Denizi; kuzeybatıda Romanya, Polonya, Slovakya ve Almanya'nın kuzey bölgeleri olarak model sonuçlarına yansımıştır. Batıda ise Akdeniz üzerinden kirlilik etkisi yüksek bir yörünge olduğu görülmektedir. Bu sayılan kaynak bölgelerin yanında Marmara Denizi etrafı kaynak etkisini kaybetmiştir.

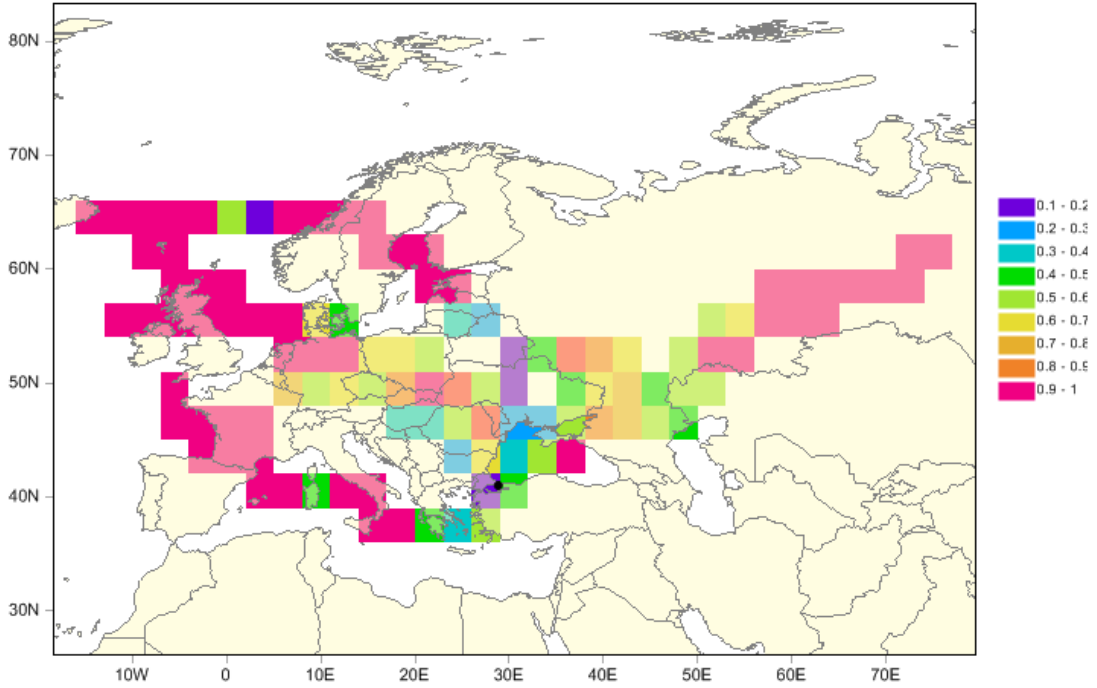
Bir sonraki değerlendirme adımında 4 günlük (96 saat) geri yörünge verisiyle oluşan Şekil 5.33 hazırlanmıştır. Kaynak özellikleri itibarıyla 72 saatlik geri yörüngeyle benzer bir profil sunmaktadır. Yörüngelerin ilk hareket noktaları uzamış olup batıdaki yörünge Fransa civarından gelmektedir. Kuzey batı ve kuzeydeki yörüngeler ise Manş Denizi ve İsveç üzerinden gelmektedir.

Şekil 5.34'te 120 saatlik geri yörüngeler kullanılmıştır. Haritanın kapsadığı alan büyüdüğü için 3⁰lük kare kutular göz önüne alınmıştır. Yakın ve orta uzaklıktaki bölgelerin izafi etkileri azalmıştır. Buna karşılık uzak mesafede bulunanlar daha etkin olarak gözükmemektedir.

İncelenen 5 farklı yörüngeden 48 saatlik olanın hem PCA sonuçlarında ortaya çıkan sonuçlarla uyum içerisinde olmasından hem de yakın mesafedeki kaynakları tanımlayabildiği için optimum olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.33 96 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli



Şekil 5.34 120 saat geri yörüngeli uzun mesafeli taşınım PSCF modeli

5.6.3 Clausius-Clapeyron

Bir sıvının buhar basıncı ile sıcaklık arasında üstel ilişki söz konusudur. Bu ilişkiyi doğrusallaştırmak amacıyla doğal logaritmasını alıp sıcaklığın tersi olarak ifade edebiliriz. Bu durumda matematiksel ifade denklem 5.10'daki duruma döner.

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{buh}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + sbt \quad (5.10)$$

Burada;

P: buhar basıncının doğal logaritması

ΔH_{buh} : buharlaşma ısı (J.mol⁻¹)

R: evrensel gaz sabiti (8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹)

T: mutlak sıcaklık

Denklem 5.10 Clausius-Clapeyron denklemi olup bir maddenin sıvı halden buharlaşması için gerekli olan buharlaşma ısısını bulmanın yoludur. Elde edilen verilerle lnP'ye karşılık 1/T grafiği çizildiğinde elde edilen doğru denklem 5.11 ile benzerlik göstermektedir.

$$y = m \cdot x + b \quad (5.11)$$

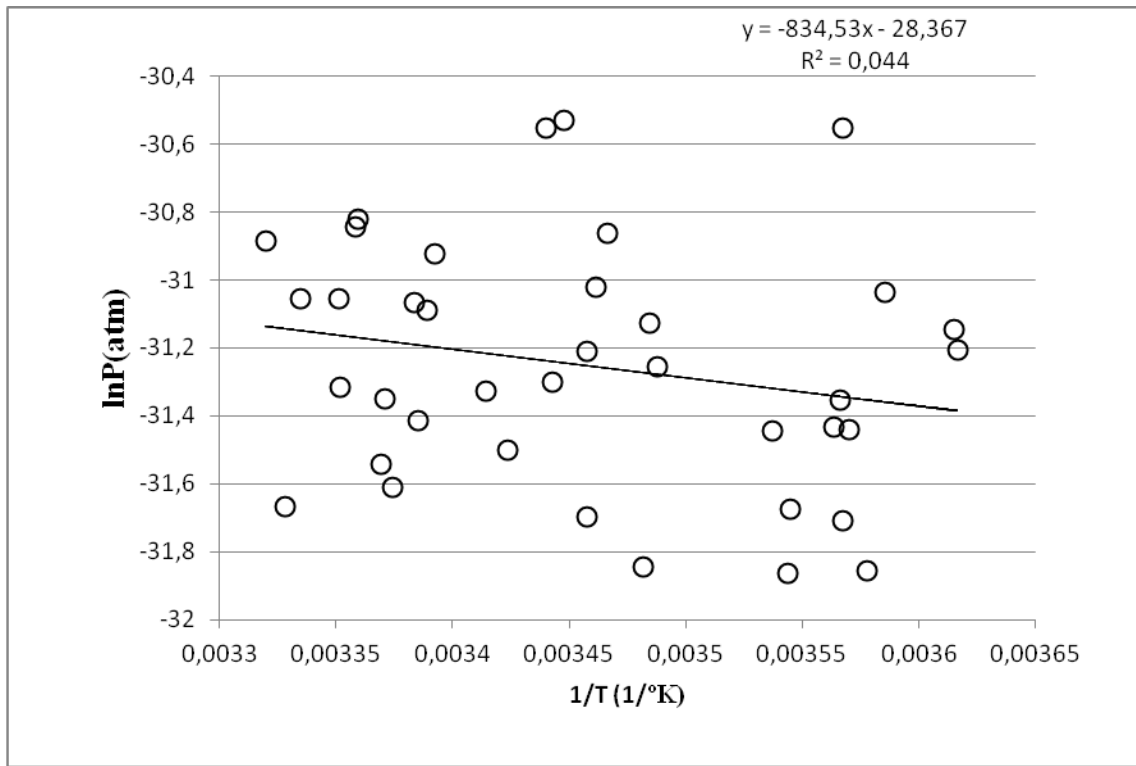
Burada;

lnP, y'ye; 1/T, x'e; $\Delta H_{buh}/R$ ise m'ye karşılık gelmektedir.

Artan sıcaklık değerlerinde YUOB atmosferik konsantrasyonlarının da arttığı bilinmektedir [202]. Bu bize toprak ya da su yüzeylerinden buharlaşmanın bu kimyasalların hareketinde önemli olduğunu göstermektedir. Wania ve ark. [203] Clausius-Clapeyron eğimleri ve bunlarla beraber yüzeyden buharlaşma ısılarının kısa mesafeli ya da uzun mesafeli taşınım hakkında bize bir bilgi sunduğunu önermiştir. Bu düşünceye göre ΔH_{buh} değeri düşük olduğu zaman uzun mesafeli taşınımın atmosferik konsantrasyonları kontrol ettiği düşünülmektedir. Aksi durumda ΔH_{buh} değerinin yüksek olduğu durumda yerel yüzeylerden buharlaşmanın atmosferik konsantrasyonları kontrol ettiği düşünülmektedir.

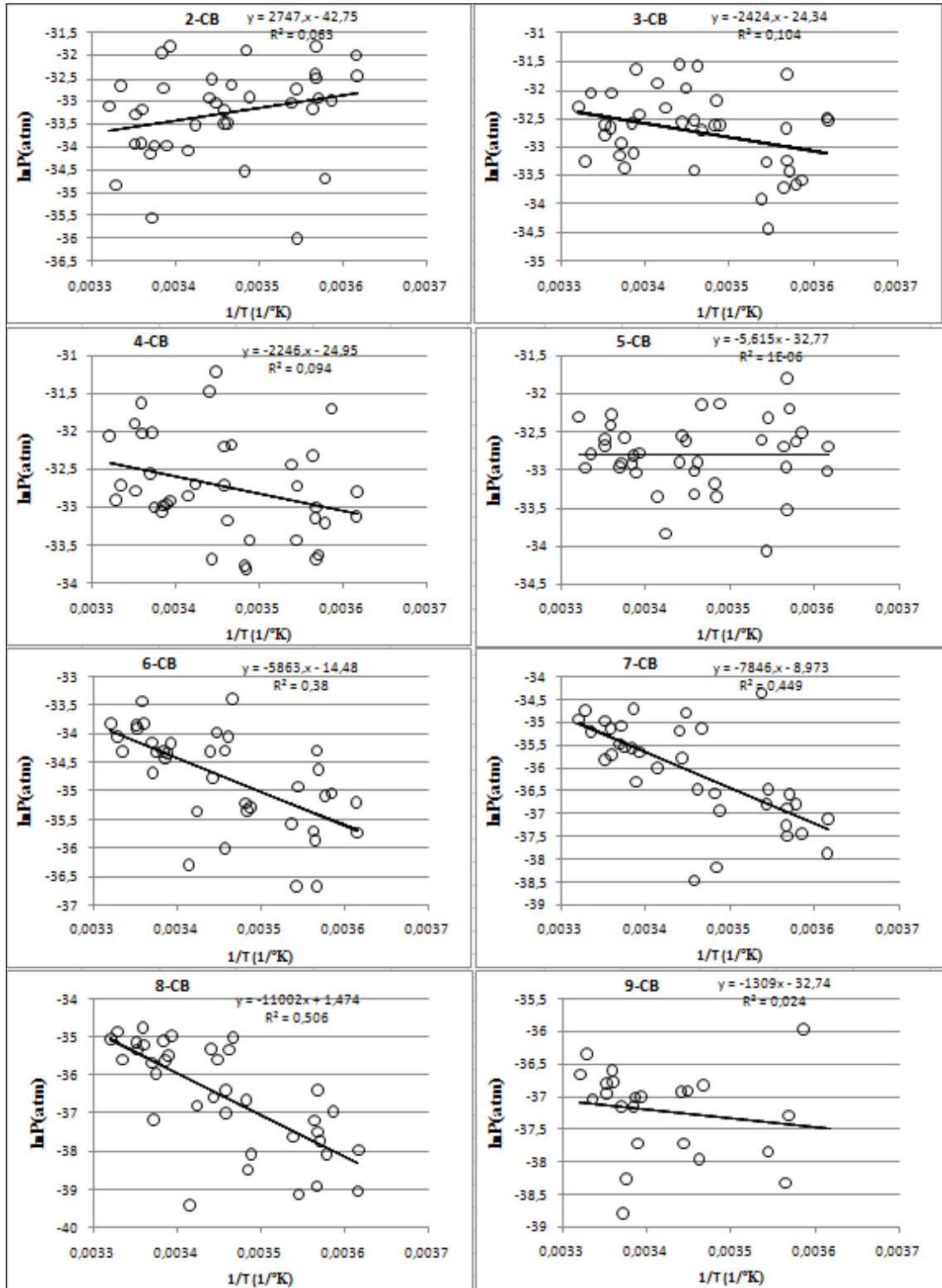
Denklem 5.10'un kullanılabilmesi için atmosferik konsantrasyonlar buhar basıncına dönüştürülmektedir. Ne var ki bu ifade bizce yetersiz olduğu düşünülmektedir. Çünkü atmosferin dinamik yapısından ötürü karışım yüksekliği gün içinde ve farklı günler arasında sürekli değişim göstermektedir. Dolayısı ile kısmi basınç ifadesinin sadece sıcaklıkla orantılı olduğunu buradan çıkarmak çok doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Bunun yerine alınan kontrol hacmin ölçüm yapılan dönemde gözlemlenen karışım yüksekliği ile çarpılarak yükseklik etkisinin elimine edilmesi tavsiye edilmektedir.

İlk etapta denklem 5.10 kullanılarak Clausius-Clapeyron denklemi uygulanmıştır. Şekil 5.35'te grafik gösterilmiştir.



Şekil 5.35 Clausius-Clapeyron uygulaması

Elde edilen eğim değeri düşük olup yerel kaynakların etkisinin maskelendiği düşünülmektedir. Bir sonraki adımda homolog grupların sığağa bağımlılığı ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Bunlar için hazırlanan Clausius-Clapeyron grafikleri Şekil 5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.36 Homolog gruplar için hazırlanan Clausius-Clapeyron grafikleri

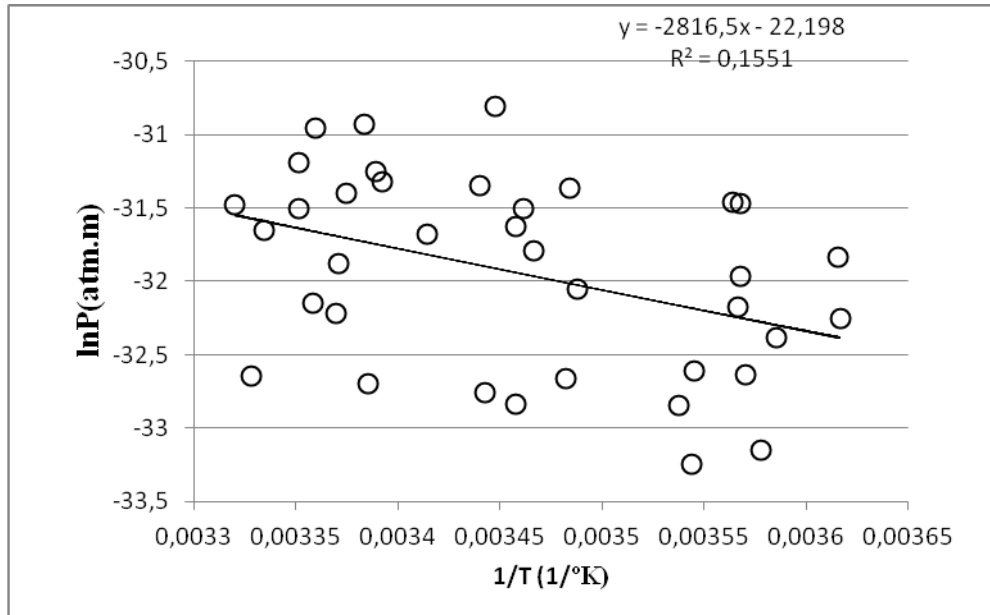
Elde edilen grafiklerin eğimleri incelendiğinde 2 klorlu homolog grubun sıcaklıktan bağımsız hareket ettiği görülmektedir. Bu durum daha önce elde edilen MLR sonuçlarında da aynı şekilde karşımıza çıkmıştı. Bu duruma göre 6, 7, 8 klorlu homolog

gruplar için yerel kaynaklar baskınken 4 klorlu homolog grup yerel kaynaklarla uzun mesafeli taşınım arasında kalmaktadır. Her bir homolog grup için grafiklerden elde edilen eğim değerleri ve buharlaşma ısıları Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11 Homolog grupların sıcağa karşı bağımlılıkları

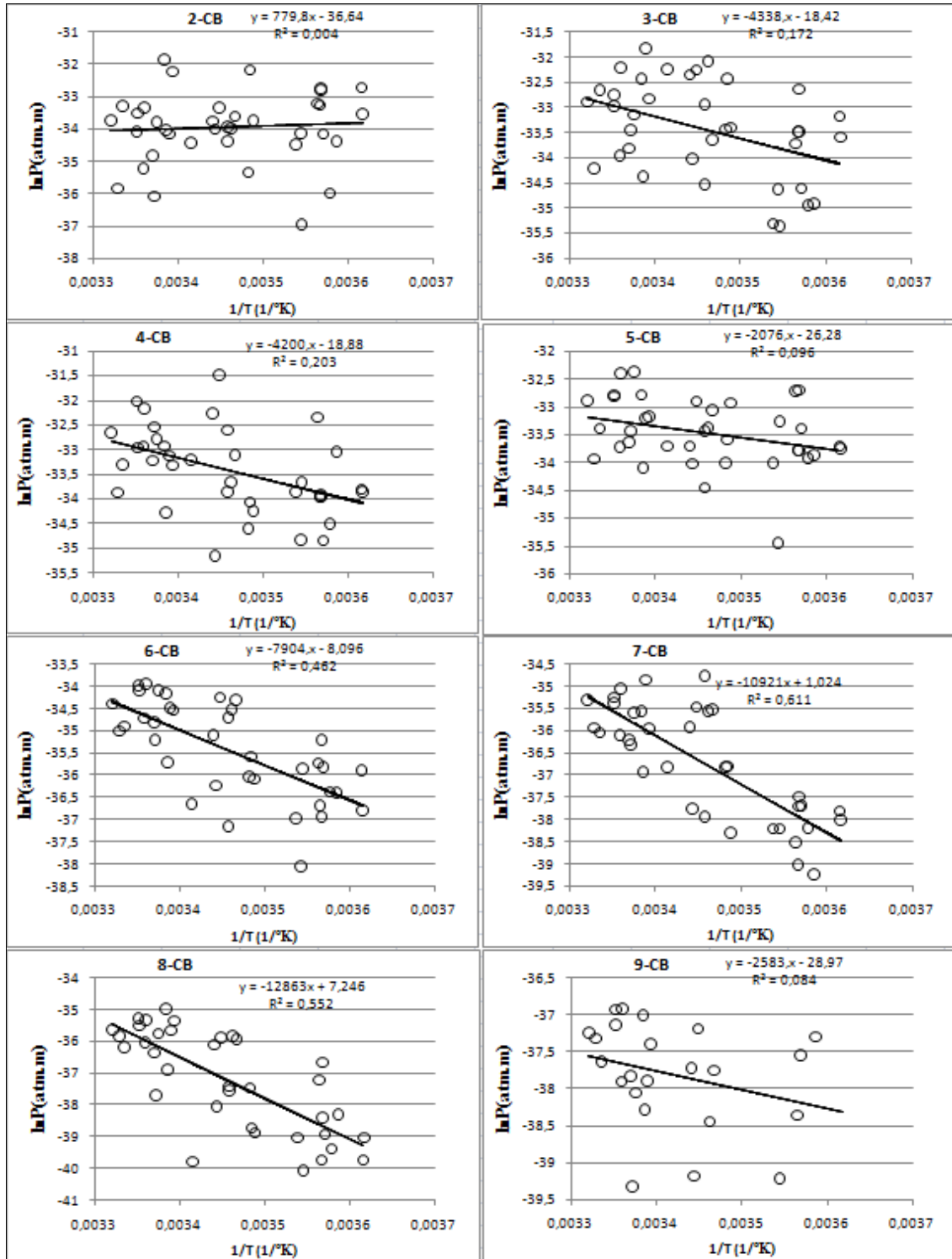
PCB homolog grubu	Eğim	R ²	ΔH _b (kJ.mol ⁻¹)
3-CB	-2424	0,10	20,1
4-CB	-2246	0,09	18,7
5-CB	-6	<0,01	0,1
6-CB	-5863	0,38	48,7
7-CB	-7846	0,45	65,2
8-CB	-11002	0,51	91,5
9-CB	-1309	0,02	10,9
ΣCB	-835	0,04	6,9

Son adım olarak ham konsantrasyon verileri Clausius-Clapeyron denkleminde entegre edilmeden önce karışım yüksekliği ile çarpılmıştır. Bu çarpılan değerler ile elde edilen grafik Şekil 5.37'de gösterilmiştir.



Şekil 5.37 Düzeltilmiş Clausius-Clapeyron grafiği

Düzeltilmiş grafikte okunan eğim değeri -2816 olarak bulunmuştur. Bu değere göre yerel kaynakların etkisinin uzun mesafeli taşınımına göre arttığı görülmüştür. Bu da bizim daha önce yaptığımız incelemeler ile daha uyum içindedir. Yine her homolog grup için ayrı olarak Clausius-Clapeyron grafiği hazırlanıp Şekil 5.38'de verilmiştir.



Şekil 5.38 Homolog gruplar için hazırlanan düzeltilmiş Clausius-Clapeyron grafikleri

Yeni oluşturulan grafiklerde sadece 2 klorlu homolog grup sıcaklıktan bağımsızdır. Geriye kalanlarda ise 5 klorlu homolog grup sınırda kalmak üzeri tamamı yerel kaynakların etkisi altındadır.

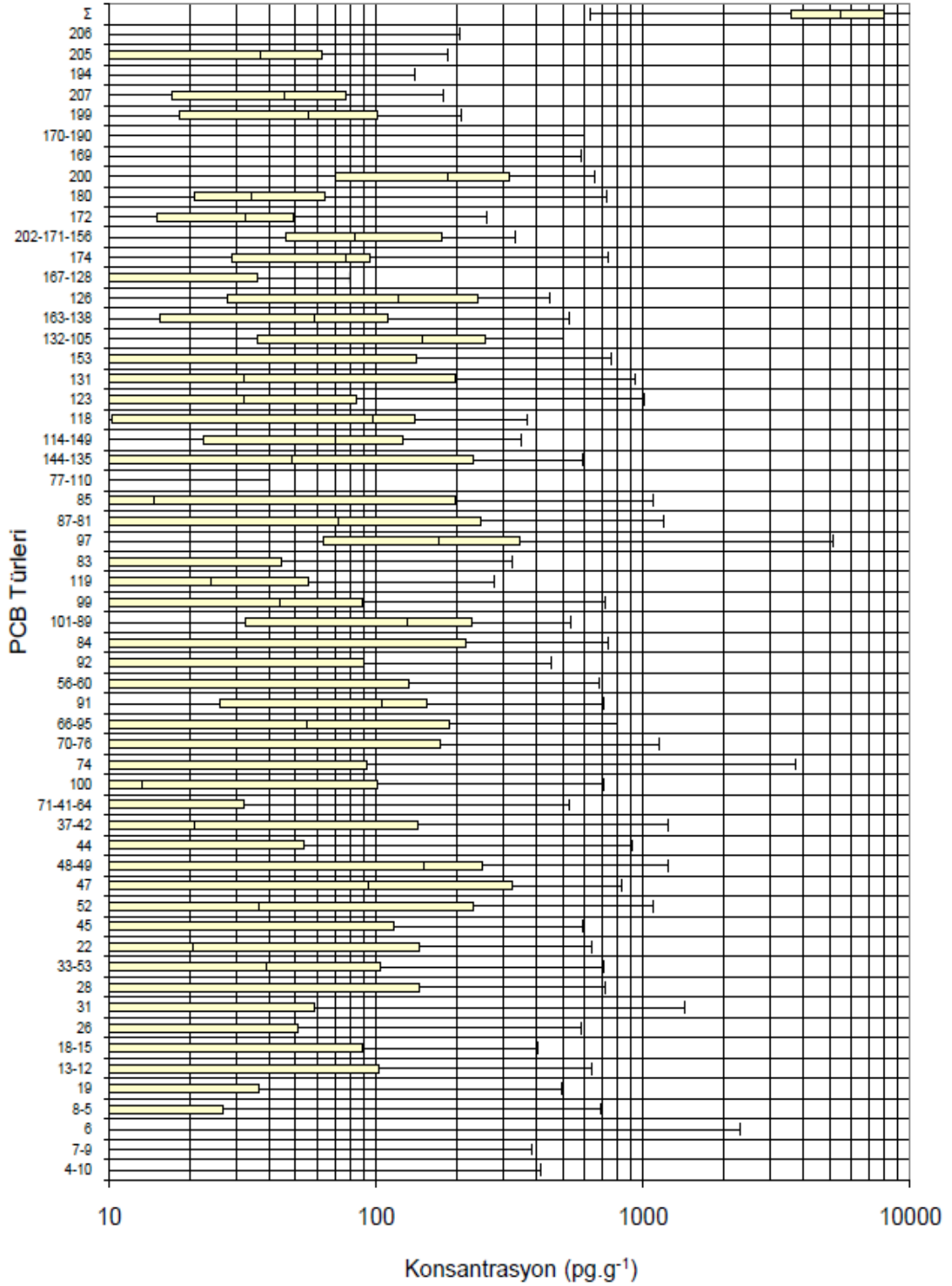
Çizelge 5.12 Homolog grupların düzeltilmiş değerlerle sıcağa karşı bağımlılıkları

PCB homolog grubu	Eğim	R ²	ΔH_b (kJ.mol ⁻¹)
3-CB	-4338	0,17	36,2
4-CB	-4200	0,20	35,0
5-CB	-2076	0,10	17,3
6-CB	-7904	0,46	65,9
7-CB	-10921	0,61	91,1
8-CB	-12863	0,55	107,3
9-CB	-258	0,08	21,5
Σ CB	-2816	0,16	23,49

Mandalakis ve Stephanou [145] tarafından Almanya'nın kırsal bir bölgesinde yapılan değerler ile karşılaştırıldığında buharlaşma ısıları 6 klorlu ve daha yüksek gruplar için İstanbul'da daha yüksek çıkmışken diğer gruplar ilgili çalışmanın örnekleme bölgesinde daha yüksek olarak karşılaşılmıştır.

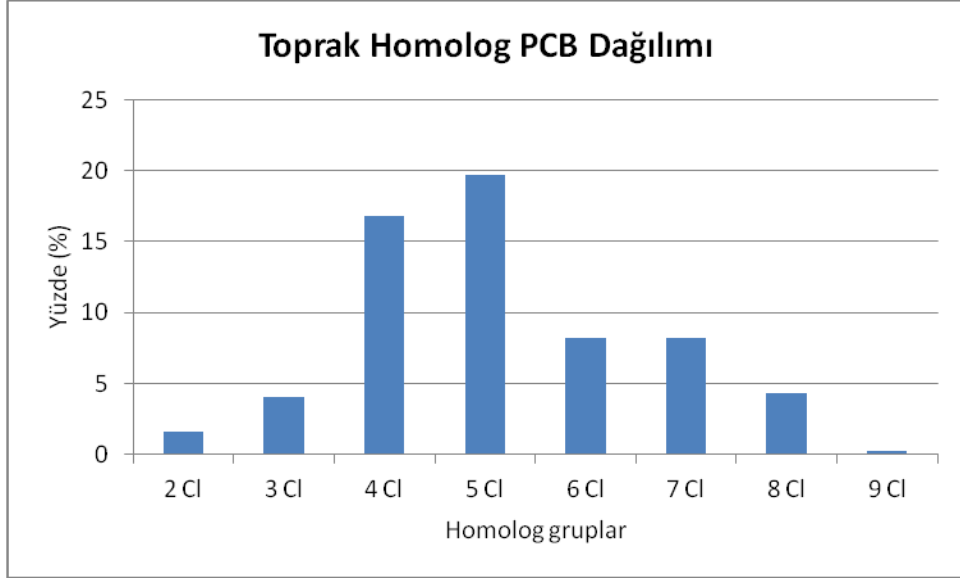
5.7 Toprak Konsantrasyonları

Ölçüm sonuçlarına göre toprak örnekleme bölgesinde $6,2 \pm 3,2$ ng.g⁻¹ KM PCB konsantrasyonu bulunmaktadır. Mevsimlik olarak incelenecek olursa değerler yazın $3,0 \pm 1,1$; sonbaharda $5,3 \pm 1,6$; kışın $9,6 \pm 2,5$; ilkbaharda ise $7,2 \pm 2,7$ ng.g⁻¹ KM olarak bulunmuştur. En yüksek konsantrasyon değeri kışın görülmüşken en az konsantrasyon yazın elde edilmiştir. Bu da topraktan sıcaklık arttıkça buharlaşmanın da arttığını gösteren önemli bir sonuçtur. Topraktaki ortalama organik madde içeriği %4 olarak tespit edilmiştir. Bu tespit yapılırken topraklar 600⁰C'de kül fırınında 4 saat bekletilmek suretiyle kaybedilen organik maddeden hareketle hesap gerçekleştirilmiştir [93], [148]. Her türe ait konsantrasyon değerlerinin istatistiki gösterimi Şekil 5.39'da sunulmuştur.



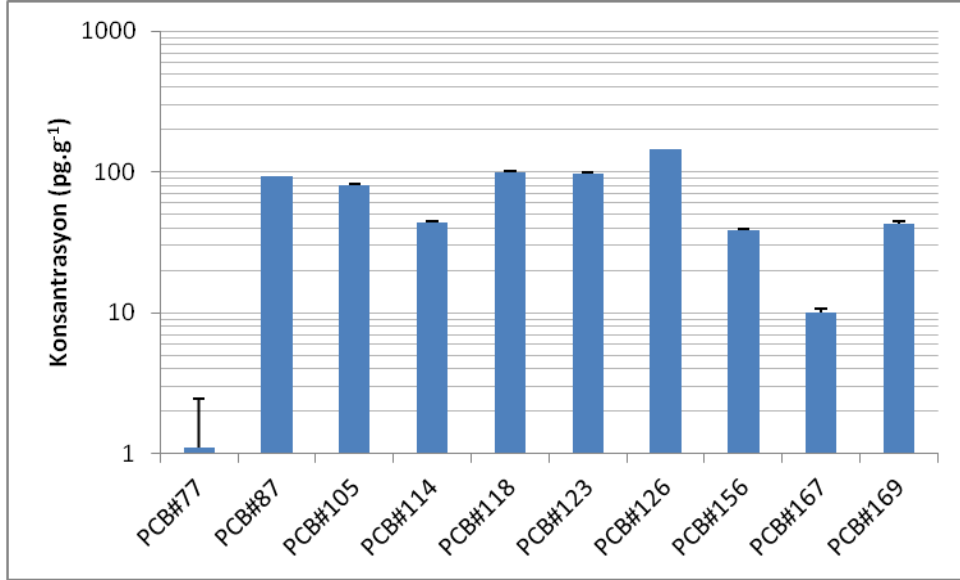
Şekil 5.39 Her tür için ölçülen toprak konsantrasyonları

Genel olarak arkaplan bölgelerinde toprak PCB konsantrasyon aralığı $1-10 \text{ ng.g}^{-1}$ KM olarak kabul edilmektedir. Örnekleme bölgemizden elde edilen sonuçlar bu aralığa düşmektedir. Topraktaki türlerin homolog dağılımı Şekil 5.40'de gösterilmiştir.



Şekil 5.40 Topraktaki PCB türlerinin homolog dağılımı

Bu dağılım Bursa'da daha önce yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir [204]. İzmir'de yapılan çalışmada ise 5 ve 6 klorlu homolog grupların çoğunlukta olduğu bulunmuştur [93]. 10 adet dioksin benzeri tür, incelenen PCB'ler arasında yer almaktadır. Katı madde üzerindeki konsantrasyon değerleri Şekil 5.41'de gösterilmiştir.



Şekil 5.41 Toprakta bulunan dioksin benzeri PCB'ler

Havada karşılaşılan örneklere göre toprakta bulunan dioksin benzeri türlerin değişiminin daha az olduğu gözlemlenmiştir. Toplam konsantrasyonları 0,65 ng.g⁻¹'dir. Toplam konsantrasyonun yaklaşık %10'u dioksin benzeri türlerden oluşmaktadır.

5.8 Toprak-Hava Arası geçişler

Toprak hava arası geçişler yerel kaynakların en önemli kısımlarından birini oluşturmaktadır. Toprak ve hava konsantrasyonlarını ayrı ayrı belirlemenin ve kirlilik seviyelerinin tespitinin yanında akı yön ve miktarlarını belirlemek de farklı bir öneme sahiptir. Denklem 2.15 ile denklem 2.22 arasında toprak-hava arası akıları belirlemek için gerekli formüller verilmiştir. Hesaplamaların temeli uçarıllık (fügasite) durumuna dayanmaktadır. Uçarıllık durumuna göre akının yönleri tespit olunmaktadır. Bunların kütle transfer katsayıları ile çarpılması ile geçişlerin toplam miktarı tespit edilmektedir. Her bir tür için bireysel olarak elde edilen kütle transfer katsayıları ve akı değerleri Çizelge 5.13'te verilmiştir.

Çizelge 5.13 Kütle transfer katsayıları ve akı değerleri

PCB Türleri	KTK (cm.s-1)		Fg (ng.m ⁻² .sn ⁻¹)	
	ort	ss	ort	ss
4-10	0,94	0,56	-0,00017	0,00065
7-9	0,94	0,56	-9E-05	0,000221
6	0,94	0,56	-0,00044	0,002278
8-5	0,94	0,56	-0,00011	0,000267
19	0,92	0,54	-0,00035	0,000752
13-12	0,94	0,56	-0,00012	0,000273
18-15	0,94	0,56	-0,00017	0,000339
17	0,92	0,54	-3,6E-05	0,00017
16-32	0,92	0,54	4,74E-06	5,55E-06
26	0,92	0,54	-6,6E-05	0,000164
31	0,92	0,54	-9,2E-05	0,000283
28	0,92	0,54	-8,7E-05	0,000184
33-53	0,92	0,54	-0,00023	0,000467

Çizelge 5.13 (devamı)

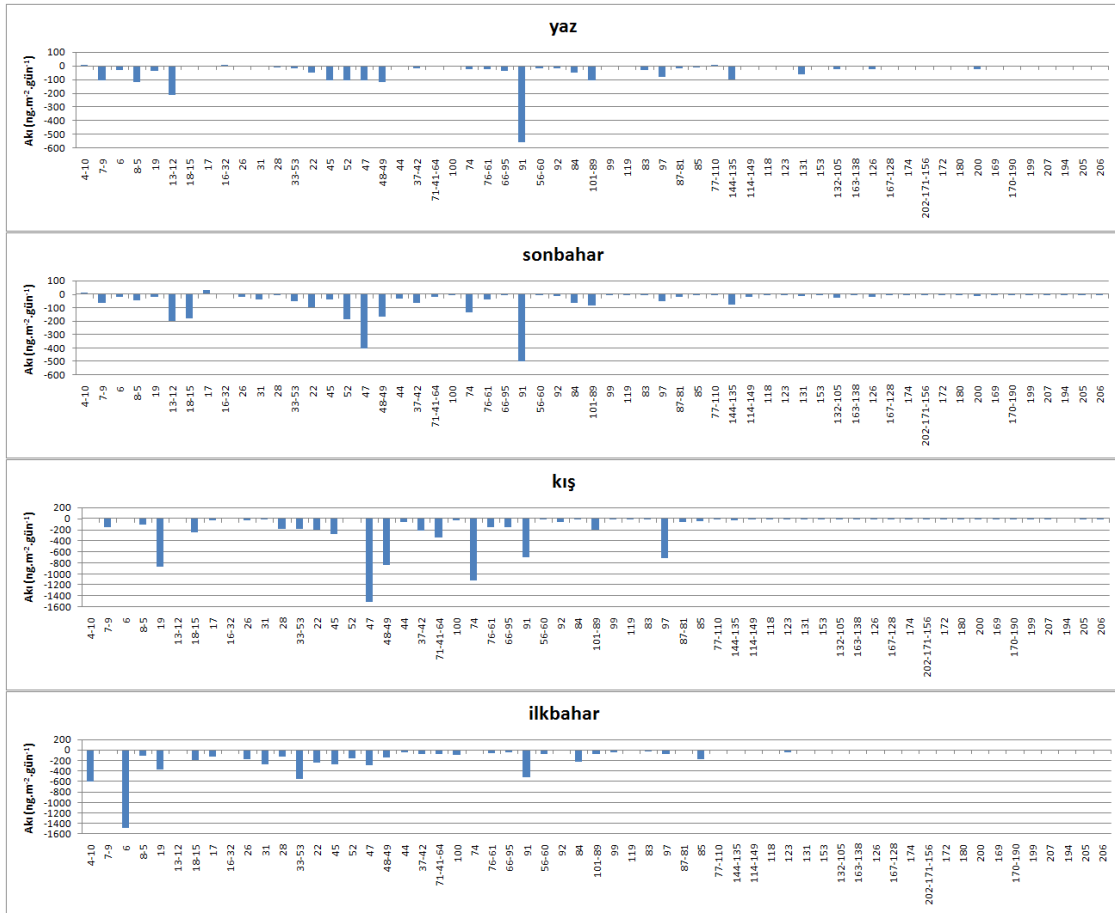
22	0,92	0,54	-0,00017	0,000251
45	0,89	0,53	-0,0002	0,000321
52	0,89	0,53	-0,00013	0,000225
47	0,89	0,53	-0,00062	0,001114
48-49	0,89	0,53	-0,00034	0,000713
44	0,89	0,53	-4E-05	0,000103
37-42	0,89	0,53	-0,0001	0,000203
71-41-64	0,89	0,53	-0,00012	0,000305
100	0,87	0,51	-3,8E-05	9,04E-05
74	0,89	0,53	-0,00034	0,001061
76-61	0,89	0,53	-8,1E-05	0,000237
66-95	0,87	0,51	-6,6E-05	0,000139
91	0,87	0,51	-0,00066	0,000702
56-60	0,89	0,53	-3,2E-05	5,71E-05
92	0,87	0,51	-2,7E-05	4,36E-05
84	0,87	0,51	-9,8E-05	0,000195
101-89	0,87	0,51	-0,00013	0,000157
99	0,87	0,51	-1,8E-05	4,16E-05
119	0,87	0,51	-5,2E-06	7,91E-06
83	0,87	0,51	-1,7E-05	3,43E-05
97	0,87	0,51	-0,00025	0,000402
87-81	0,87	0,51	-2,9E-05	4,06E-05
85	0,87	0,51	-7E-05	0,000177

Çizelge 5.13 (devamı)

77-110	0,87	0,51	2,32E-06	2,15E-06
144-135	0,85	0,50	-6,4E-05	9,68E-05
114-149	0,85	0,50	-1,5E-05	1,73E-05
118	0,87	0,51	-9E-06	1,53E-05
123	0,87	0,51	-1,9E-05	4,25E-05
131	0,87	0,51	-2,7E-05	6,37E-05
153	0,85	0,50	-5,6E-06	1,35E-05
132-105	0,85	0,50	-2,3E-05	2,32E-05
163-138	0,85	0,50	-5,9E-06	7,52E-06
126	0,87	0,51	-1,6E-05	2,06E-05
167-128	0,85	0,50	-9E-07	2,32E-06
174	0,83	0,49	-4E-06	7,55E-06
202-171-156	0,82	0,48	-2,5E-06	3,75E-06
172	0,83	0,49	2,98E-08	8,76E-07
180	0,83	0,49	-3E-07	1,98E-06
200	0,82	0,48	-1,4E-05	2,12E-05
169	0,85	0,50	-7,4E-07	5,11E-06
170-190	0,83	0,49	3,78E-07	1,05E-06
199	0,82	0,48	-5,4E-07	1,35E-06
207	0,80	0,47	-7,1E-07	1,86E-06
194	0,82	0,48	4,1E-07	6,03E-07
205	0,82	0,48	3,87E-07	5,67E-07
206	0,80	0,47	2,77E-07	3,93E-07

Kütle transfer katsayılarındaki genel eğilim düşük klorlu türlerden yüksek klorlu türlere doğru gidildikçe azalma yönündedir. Türlerin tamamına yakını ise topraktan atmosfere geçme eğiliminde olduğu görülmektedir. PCB#16-32, PCB#77-110, PCB#172, PCB#170-190, PCB#194, PCB#205 ve PCB#206 türleri topraktan atmosfere geçme yönündedir. Yani toplam türlerin yaklaşık %12'si topraktan atmosfere geçiş eğilimindedir.

Her mevsim için akı grafikleri hazırlanmış olup Şekil 5.42'de gösterilmiştir.



Şekil 5.42 Mevsimlik akı grafikleri

Toprak konsantrasyonlarının az olduğu yaz ve sonbahar mevsimlerinde değerleri kış ve ilkbahara göre daha az olarak bulunmuştur. PCB#4-10 yazın ve sonbaharda havadan toprağa geçmekteyken, kışın dengede bulunmuştur, ilkbaharda ise topraktan havaya geçtiği tespit edilmiştir. PCB#17 türü sonbaharda topraktan havaya, kışın ise havadan toprağa geçmektedir, diğer mevsimlerde dengede olduğu görüşmüştür. PCB#77-110 türü yazın topraktan havaya geçerken ilkbaharda dengededir, diğer mevsimlerde ise topraktan havaya geçmektedir.

Toprakta çok bulunan 4 ve 5 klorlu bifeniller diğer homolog gruplara nazaran daha çok toprak ortamından hava ortamına geçme eğilimindedir. Yerel kaynaklardan toprağın da aynı deniz gibi etkisi ortaya konmuş olmaktadır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda İstanbul'daki PCB türleri hakkında bilgi edinilmiştir. Ortalama PCB konsantrasyonu 392 pg.m^{-3} olup bu miktarın %12'si partikül üzerinde bulunmaktadır. Her ne kadar bu bileşikler ticari maksatla üretilmese de yan ürün olarak çeşitli sanayi tesislerinden atmosfere salınabilmektedirler. Özellikle demir-çelik tesisleri gibi büyük tesislerden kaynaklandıkları bilinmektedir. Yapılan emisyon envanteri sonucunda Türkiye'de bu anlamda iki tehlikeli bölge olduğu sonucuna varılmıştır. Bunlardan birisi Aliğa iken diğeri örnekleme bölgemize çok uzak olmayan Dilovası bölgesidir. Uzun yıllar boyunca süren emisyonların bölgenin güneyinde bulunan Marmara Denizini kirlettiği ve burada biriken PCB'lerin sıcak dönemlerde su bünyesinden buharlaşarak atmosfere katılım yaptıkları sonucuna varılmıştır. Toprak örneklerinden elde edilen sonuçlarda ise PCB türlerinin birçoğu için kaynak şeklinde davrandığı görülmüştür.

Uzun mesafeli taşınımalar ise daha çok Karadeniz'in kuzeyindeki ve batısındaki ülkelerden gerçekleşmektedir. Asal bileşen analizine göre de Sovol ve Klofen ticari türleri homolog grup dağılımına en benzeşim gösteren türlerdir. Bu da taşınımaları doğrular niteliktedir. Her ne kadar uzun mesafeli taşınımın olduğu görülse de yerel kaynakların daha önemli katkıları olduğu düşünülmektedir.

MLR, PSCF ya da Clausius-Clapeyron denklemlerinde sadece konsantrasyon verisinin girdi olarak kullanılmasının yeterli olmadığı, bu verilerin karışım yüksekliğine göre düzeltmenin daha yerinde olacağı böylece gerçek kirlilik taşıyan yörüngeler ortaya çıkarılmış olmaktadır.

Bulanık mantık modeli kullanılarak gaz/partikül dağılımında kullanılan modeller güncellenmiş ve kesin sonuç verecek şekilde düzenlenmiştir.

Çalışmanın sonucu olarak hem yerel kaynakların hem de uzun mesafeli kaynakların etkili olduğu sonucuna varılmışsa da yerel kaynaklar uzun mesafeli kaynaklara göre bir adım önde durmaktadır.

PCB atmosfere veren tesislerde ileri arıtım olarak adsorbsiyon ünitesi kullanılması durumunda kirlilik seviyesinin zamanla daha aşağı çekilebileceği belirtilmektedir.

Bu çalışmada çeşitli değerlendirmelerin sonucu ile literatürde diğer bazı çalışmaların ortak çıktıları Marmara Denizi'nden buharlaşma yoluyla atmosfere PCB katılımı olduğu yönündedir. Halbuki, Marmara'da deniz suyunda yapılmış PCB ölçüm çalışması bulunmamaktadır. Bu ortamda yapılacak bilimsel çalışmalar bu noktadaki eksik noktaları kapatacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Ritter, L., Forget, K.R.S., Stemeroff, M. ve O'Leary, C., (1997). Persistent Organic Pollutants, United Nations Environment Programme. Canada, 7.
- [2] UNEP, (2010). The 9 new POPs "An introduction to the nine chemicals added to the Stocholm Convention by the Conference of the Parties at its forth meeting" , İsviçre, 1-15.
- [3] Gedik, K. ve Imamoglu, I., (2010). "An Assessment of the Spatial Distribution of Polychlorinated Biphenyl Contamination in Turkey", Clean-Soil Air Water, 38: 117-128.
- [4] Parlar, H. Coelhan, M. ve Ekici, P., (2004). "Recent findings on polychlorinated biphenyl residues in Eastern European ecosystems", Fresenius Environmental Bulletin, 13: 1079-1089.
- [5] Jones, K.C. Sanders, G. Wild, S.R. Burnett, V. ve Johnston, A.E., (1992). "Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United-Kingdom ", Nature, 356: 137-140.
- [6] Cok, I. ve Satiroglu, M.H., (2004). "Polychlorinated biphenyl levels in adipose tissue of primiparous women in Turkey", Environment International, 30: 7-10.
- [7] Cindoruk, S.S., (2007). Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Konsantrasyonlarının, Kuru Çökeltme ve Havu-Su Arakesit Akıllarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [8] Lilienthal, H. Fastabend, A. Hany, J. Kaya, H. Roth-Harer, A. Dunemann, L. ve Winneke, G., (2000). "Reduced levels of 1,25-dihydroxyvitamin D-3 in rat dams and offspring after exposure to a reconstituted PCB mixture", Toxicological Sciences, 57: 292-301.
- [9] Falconer, R.L. ve Harner, T., (2000). "Comparison of the octanol-air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs", Atmospheric Environment, 34: 4043-4046.
- [10] Breivik, K. Sweetman, A. Pacyna, J.M. ve Jones, K.C., (2007). "Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - A mass balance approach-3. An update", Science of the Total Environment, 377: 296-307.

- [11] Harner, T. Mackay, D. ve Jones, K.C., (1995). "Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK ", *Environmental Science and Technology*, 29: 1200-1209.
- [12] Lead, W.A. Steinnes, E. Bacon, J.R. ve Jones, K.C., (1997). "Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: Spatial and temporal trends", *Science of the Total Environment*, 193: 229-236.
- [13] Baker, J.E. ve Eisenreich, S.J., (1990). "Concentrations and fluxes of polycyclic aromatic-hydrocarbons and polychlorinated-biphenyls across the air-water interface of Lake-Superior", *Environmental Science and Technology*, 24: 342-352.
- [14] Panshin, S.Y. ve Hites, R.A., (1994). "Atmospheric concentrations of polychlorinated-biphenyls at Bermuda ", *Environmental Science and Technology*, 28: 2001-2007.
- [15] Van Drooge, B.L. Grimalt, J.O. Torres-Garcia, C.J. ve Cuevas, E., (2001). "Deposition of semi-volatile organochlorine compounds in the free troposphere of the eastern north Atlantic ocean", *Marine Pollution Bulletin*, 42: 628-634.
- [16] USEPA, (2013). "Basic Information on PCBs", <http://www.epa.gov/wastes/hazard/tsd/pcbs/about.htm>, 31.08.2013.
- [17] Yolsal, D., (2011). Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Hava-Toprak Arakesitindeki Dağılımları, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [18] Lang, V., (1992). " Polychlorinated-biphenyls in the environment", *Journal of Chromatography*, 595: 1-43.
- [19] Taşdemir, Y., (1997). Modification and Evaluation of Water Surface Sampler to Investigate the Dry Deposition and Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Doktora Tezi, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, ABD.
- [20] Hung, H. Blanchard, P. Halsall, C.J. Bidleman, T.F. Stern, G.A. Fellin, P. Muir, D.C.G. Barrie, L.A. Jantunen, L.M. Helm, P.A. Ma, J. ve Konoplev, A., (2005). "Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring", *Science of the Total Environment*, 342: 119-144.
- [21] Li, Y.F. ve Macdonald, R.W., (2005). "Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review", *Science of the Total Environment*, 342: 87-106.
- [22] Williams, J. ve Koppmann, R., (2007). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, R. Koppmann, Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.
- [23] He, J. ve Balasubramanian, R., (2010). "Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in ambient air and rainwater in a tropical environment: Concentrations and temporal and seasonal trends", *Chemosphere*, 78: 742-751.

- [24] Yeo, H.-G. Choi, M. Chun, M.-Y. Kim, T.-W. Cho, K.-C. ve Sunwoo, Y., (2004). "Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea", *Science of the Total Environment*, 324: 261-270.
- [25] Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. ve Perry, R., (1991). "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior", *Water Air Soil Pollution*: 60, 279-300.
- [26] Stern, G.A., Halsall, C.J. ve Barrie, L.A., (1997). "Polychlorinated biphenyls in Arctic air. 1. Temporal and spatial trends: 1992-1994", *Environmental Science and Technology*: 31, 3619-3628.
- [27] Yao, Z.W., Jiang, G.B. ve Xu, H.Z., (2002). "Distribution of organochlorine pesticides in seawater of the Bering and Chukchi Sea", *Environmental Pollution*: 116, 49-56.
- [28] Riget, F., Dietz, R., Vorkamp, K., Johansen, P. ve Muir, D., (2004). "Levels and spatial and temporal trends of contaminants in Greenland biota: an updated review", *Science of the Total Environment*: 331, 29-52.
- [29] Jones, K.C. ve De Voogt, P., (1999). "Persistent organic pollutants (SVOCs): state of science", *Environmental Pollution*: 100, 209-221.
- [30] Oskam, I.C., Ropstad, E., Lie, E., Derocher, A.E., Wiig, O., Dahl, E., Larsen, S. ve Skaare, J., U., (2004). "Organochlorines affect the steroid hormone cortisol in free-ranging polar bears (*Ursus maritimus*) at Svalbard, Norway", *Journal of Toxicology of Environment and Health*: 67, 959-977.
- [31] Atkinson, R., (1991). "Atmospheric lifetimes of dibenzodioxins and dibenzofurans", *Science of the Total Environment*: 104, 17-33.
- [32] Pankow, J.F. ve Bidleman T. F., (1992). "Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. The theory and analysis of available data", *Atmospheric Environment*: 26, 1071-1080
- [33] Cotham, W.E. ve Bidleman, T.F., (1995). "Polycyclic aromatic-hydrocarbons and polychlorinated-biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake-Michigan ", *Environmental Science and Technology*, 29: 2782-2789.
- [34] Cousins, I.T. ve Jones, K.C., (1998). "Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK", *Environmental Pollution*, 102: 105-118.
- [35] Harrad, S. ve Mao, H., (2004). "Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends", *Atmospheric Environment*, 38: 1437-1445.
- [36] Finizio, A. Mackay, D. Bidleman, T. ve Harner, T., (1997). "Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols", *Atmospheric Environment*, 31: 2289-2296.
- [37] Hoff., R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., Chan, C.H., Shackleton, M., Bidleman, T.F., Brice, K.A., Burniston, D.A., Cussion, S., Gatz, D.F., Harlin, K. ve Schroder, W.H., (1996). "Atmospheric deposition of toxic chemicals to the

- Great Lakes: a review of data through 1994", *Atmospheric Environment*: 30, 3505-3527.
- [38] Yeo, H.G., Choi, M.C., Chun, M.Y. ve Sunwoo, Y., (2003). "Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea", *Atmospheric Environment*: 37, 3561-3570.
- [39] Liang, C. ve Pankow, J.F., (1996). "Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds to Environmental Tobacco Smoke: Partition Coefficient Measurements by Desorption and Comparison to Urban Particulate Material", *Environmental Science and Technology*, 30: 2800-2805.
- [40] Ligocki, M.P. ve Pankow, J.F., (1989). "Measurements of the gas/particle distributions of atmospheric organic compounds", *Environmental Science and Technology*, 23: 75-83.
- [41] Yamasaki, H. Kuwata, K. ve Miyamoto, H., (1982). "Effects of Ambient Temperature on Aspects of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, 16: 189-194.
- [42] Pankow, J.F., (1994). "An absorption-model of gas-particle partitioning of organic-compounds in the atmosphere ", *Atmospheric Environment*, 28: 185-188.
- [43] Cotham, W.E., (2000). *Chemical and Physical Processes Affecting the Transport and Fate of Semivolatile Organic Contaminants in the Environment*, Department of Chemistry. University of South Carolina.
- [44] Junge, C.E., (1977). *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*, New York: Wiley.
- [45] Pankow, J.F., (1987). "Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere", *Atmospheric Environment*: 21, 2275-2283.
- [46] Turpin, B.J. ve Huntzicker, J.J., (1991). "Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations", *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25: 207-215.
- [47] Pandis, S.N. Harley, R.A. Cass, G.R. ve Seinfeld, J.H., (1992). "Secondary organic aerosol formation and transport", *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26: 2269-2282.
- [48] Lazaridis, M., (1999). "Gas-particle partitioning of organic compounds in the atmosphere", *Journal of Aerosol Science*, 30: 1165-1170.
- [49] Pankow, J.F., (1998). "Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients", *Atmospheric Environment*, 32: 1493-1497.
- [50] Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H. ve Eisenreich, S.J., (1998). "Gas-Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal

- Atmosphere: States of Equilibrium", *Environmental Science and Technology*: 32, 251-257.
- [51] Vardar, N. Tasdemir, Y. Odabasi, M. ve Noll, K.E., (2004). "Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere", *Science of the Total Environment*, 327: 163-174.
- [52] Tasdemir, Y. Vardar, N. Odabasi, M. ve Holsen, T.M., (2004). "Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago", *Environmental Pollution*, 131: 35-44.
- [53] Harner, T. ve Bidleman, T.F., (1998). "Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air", *Environmental Science and Technology*, 32: 1494-1502.
- [54] Vardar, N., (2001). "Yarı-uçucu organik bileşiklerin atmosferde gaz-partikül arasındaki dağılımları", *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*: 3, 34-40.
- [55] Falconer, R.L. ve Bidleman, T.F., (1994). "Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of polychlorinated biphenyl congeners as a function of temperature and ortho-chlorine substitutions", *Atmospheric Environment*: 28, 547-554.
- [56] Cotham, W.E. ve Bidleman, T.F., (1992). "Laboratory investigations of the partitioning of organochlorine compounds between the gas phase and atmospheric aerosols on glass fiber filters", *Environmental Science and Technology*, 3: 469-477.
- [57] Falconer, R.L. Bidleman, T.F. ve Cotham, W.E., (1995). "Preferential Sorption of Non- and Mono-ortho-polychlorinated Biphenyls to Urban Aerosols", *Environmental Science and Technology*, 29: 1666-1673.
- [58] Gustafson, K.E. ve Dickhut, R.M., (1996). "Particle/Gas Concentrations and Distributions of PAHs in the Atmosphere of Southern Chesapeake Bay", *Environmental Science and Technology*, 31: 140-147.
- [59] Halsall, C.J. Barrie, L.A. Fellin, P. Muir, D.C.G. Billeck, B.N. Lockhart, L. Rovinsky, F.Y. Kononov, E.Y. ve Pastukhov, B., (1997). "Spatial and Temporal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic Atmosphere", *Environmental Science and Technology*, 31: 3593-3599.
- [60] Odabasi, M. Cetin, E. ve Sofuoglu, A., (2006). "Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere", *Atmospheric Environment*, 40: 6615-6625.
- [61] Bozlaker, A., (2008). A Study of Semi-Volatile Toxic Organic Air Pollutants in Aliğa Heavy Industrial Region, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [62] Chen, Y. Feng, Y. Xiong, S. Liu, D. Wang, G. Sheng, G. ve Fu, J., (2011). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Shanghai, China", *Environmental Monitoring and Assessment*, 172: 235-247.

- [63] Terzi, E. ve Samara, C., (2004). "Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban, Adjacent Coastal, and Continental Background Sites of Western Greece", *Environmental Science and Technology*, 38: 4973-4978.
- [64] Dachs, J. ve Eisenreich, S.J., (2000). "Adsorption onto Aerosol Soot Carbon Dominates Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, 34: 3690-3697.
- [65] Goss, K.-U. ve Schwarzenbach, R.P., (1998). "Gas/Solid and Gas/Liquid Partitioning of Organic Compounds: Critical Evaluation of the Interpretation of Equilibrium Constants", *Environmental Science and Technology*, 32: 2025-2032.
- [66] Vardar, N. Esen, F. ve Tasdemir, Y., (2008). "Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey", *Environmental Pollution*, 155: 298-307.
- [67] Odum, J.R. Yu, J. ve Kamens, R.M., (1994). "Modeling the Mass Transfer of Semivolatile Organics in Combustion Aerosols", *Environmental Science and Technology*, 28: 2278-2285.
- [68] Paterson, S. Mackay, D. Bacci, E. ve Calamari, D., (1991). "Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic organic chemicals", *Environmental Science and Technology*, 25: 866-871.
- [69] Tolls, J. ve McLachlan, M.S., (1994). "Partitioning of semivolatile organic compounds between air and *Lolium multiflorum* (Welsh ray grass)", *Environmental Science and Technology*, 28: 159-166.
- [70] Simonich, S.L. ve Hites, R.A., (1995). "Organic Pollutant Accumulation in Vegetation", *Environmental Science and Technology*, 29: 2905-2914.
- [71] Jang, M. Kamens, R.M. Leach, K.B. ve Strommen, M.R., (1997). "A Thermodynamic Approach Using Group Contribution Methods to Model the Partitioning of Semivolatile Organic Compounds on Atmospheric Particulate Matter", *Environmental Science and Technology*, 31: 2805-2811.
- [72] Harner, T. ve Bidleman, T.F., (1996). "Measurements of Octanol-Air Partition Coefficients for Polychlorinated Biphenyls", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41: 895-899.
- [73] Cousins, I.T. Beck, A.J. ve Jones, K.C., (1999). "A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface", *Science of the Total Environment*, 228: 5-24.
- [74] Harrad, S.J. Sewart, A.P. Alcock, R. Boumphrey, R. Burnett, V. Duarte-Davidson, R. Halsall, C. Sanders, G. Waterhouse, K. Wild, S.R. ve Jones, K.C., (1994). "Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends", *Environmental Pollution*, 85: 131-146.
- [75] Wild, S.R. ve Jones, K.C., (1995). "Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget", *Environmental Pollution*, 88: 91-108.

- [76] Duarte-Davidson, R. Sewart, A. Alcock, R.E. Cousins, I.T. ve Jones, K.C., (1996). "Exploring the Balance between Sources, Deposition, and the Environmental Burden of PCDD/Fs in the U.K. Terrestrial Environment: An Aid To Identifying Uncertainties and Research Needs", *Environmental Science and Technology*, 31: 1-11.
- [77] Jones, K., (1994). "Observations on long-term air-soil exchange of organic contaminants", *Environmental Science and Pollution Research*, 1: 172-177.
- [78] Hippelein, M. ve McLachlan, M.S., (1998). "Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties", *Environmental Science and Technology*, 32: 310-316.
- [79] Wania, F. ve Mackay, D., (1993). "Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions", *Ambio*, 22: 10-18.
- [80] Thomas, G.O. Smith, K.E.C. Sweetman, A.J. ve Jones, K.C., (1998). "Further studies of the air-pasture transfer of polychlorinated biphenyls", *Environmental Pollution*, 102: 119-128.
- [81] Shonnard, D.R. ve Bell, R.L., (1993). "Benzene emissions from a contaminated air-dry soil with fluctuations of soil temperature or relative humidity", *Environmental Science and Technology*, 27: 2909-2913.
- [82] Spencer, W.F. ve Cliath, M.M., (1973). "Pesticide Volatilization as Related to Water Loss From Soil", *J. Environ. Qual.*, 2: 284-289.
- [83] Fine, P. ve Yaron, B., (1993). "Outdoor experiments on enhanced volatilization by venting of kerosene component from soil", *Journal of Contaminant Hydrology*, 12: 355-374.
- [84] Alexander, M., (2000). "Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants", *Environmental Science and Technology*, 34: 4259-4265.
- [85] Krauss, M. Wilcke, W. ve Zech, W., (2000). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate", *Environmental Pollution*, 110: 79-88.
- [86] Tam, N.F.Y. ve Yao, M.W.Y., (2002). "Concentrations of PCBs in coastal mangrove sediments of Hong Kong", *Marine Pollution Bulletin*, 44: 642-651.
- [87] Jury, W. Winer, A. Spencer, W. ve Focht, D., (1987). *Transport and transformations of organic chemicals in the soil-air-water ecosystem*, G. Ware, , *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, 119-164.
- [88] Backe, C. Cousins, I.T. ve Larsson, P., (2004). "PCB in soils and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden", *Environmental Pollution*, 128: 59-72.

- [89] Meijer, S.N. Shoeib, M. Jantunen, L.M.M. Jones, K.C. ve Harner, T., (2003). "Air–Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 1. Field Measurements Using a Novel in Situ Sampling Device", *Environmental Science and Technology*, 37: 1292-1299.
- [90] Harner, T. Green, N.J.L. ve Jones, K.C., (2000). "Measurements of Octanol–Air Partition Coefficients for PCDD/Fs: A Tool in Assessing Air–Soil Equilibrium Status", *Environmental Science and Technology*, 34: 3109-3114.
- [91] Van Jaarsveld, J.A. Van Pul, W.A.J. ve De Leeuw, F.A.A.M., (1997). "Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region", *Atmospheric Environment*, 31: 1011-1024.
- [92] Hicks, B.B. Baldocchi, D.D. Meyers, T.P. Hosker, R.P., Jr. ve Matt, D.R., (1987). "A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities", *Water, Air, and Soil Pollution*, 36: 311-330.
- [93] Bozlaker, A. Odabasi, M. ve Muezzinoglu, A., (2008). "Dry deposition and soil–air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area", *Environmental Pollution*, 156: 784-793.
- [94] Wesely, M.L. ve Hicks, B.B., (1977). "Some Factors that Affect the Deposition Rates of Sulfur Dioxide and Similar Gases on Vegetation", *Journal of the Air Pollution Control Association*, 27: 1110-1116.
- [95] USEPA, <http://www.epa.gov/wastes/hazard/tsd/pcb/about.htm>, 28 Temmuz, 2013.
- [96] Wiegel, J. ve Wu, Q., (2000). "Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls", *FEMS Microbiology Ecology*, 32: 1-15.
- [97] De Voogt, P. ve Brinkman, U.A., (1989). *Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls*, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers.
- [98] Hess, P. de Boer, J. Cofino, W.P. Leonards, P.E.G. ve Wells, D.E., (1995). "Critical review of the analysis of non- and mono-ortho-chlorobiphenyls", *Journal of Chromatography A*, 703: 417-465.
- [99] Ballschmiter, K. ve Zell, M., (1980). "Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography", *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 302: 20-31.
- [100] Jensen, S., (1966). "Report of a new chemical hazard", *New Scientist*, 32: 612.
- [101] Pavuk, M. Cerhan, J.R. Lynch, C.F. Schecter, A. Petrik, J. Chovancova, J. ve Kocan, A., (2004). "Environmental exposure to PCBs and cancer incidence in eastern Slovakia", *Chemosphere*, 54: 1509-1520.
- [102] Wu, S.-P. Tao, S. Zhang, Z.-H. Lan, T. ve Zuo, Q., (2005). "Distribution of particle-phase hydrocarbons, PAHs and OCPs in Tianjin, China", *Atmospheric Environment*, 39: 7420-7432.

- [103] Pagano, P. De Zaiacomo, T. Scarcella, E. Bruni, S. ve Calamosca, M., (1996). "Mutagenic Activity of Total and Particle-Sized Fractions of Urban Particulate Matter", *Environmental Science and Technology*, 30: 3512-3516.
- [104] Hien, T.T. Thanh, L.T. Kameda, T. Takenaka, N. ve Bandow, H., (2007). "Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons with particle size in urban aerosols at the roadside in Ho Chi Minh City, Vietnam", *Atmospheric Environment*, 41: 1575-1586.
- [105] USEPA, (1996). PCBs: Cancer Dose-Response Assessment and Application to Environmental Mixtures, Washington, DC: National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, 3.
- [106] Erickson, M., (1997). *Analytical Chemistry of PCBs*, USA: Lewis Publishers, CRC press.
- [107] Liu, S., (1991). *Atmospheric Particle-Bound PCB Concentration and Dry Deposition in Urban Areas*, Illinois Institute of Technology, IL, USA.
- [108] Abramowicz, D.A., (1990). "Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review", *Biotechnology*, 10: 241-251.
- [109] Kimbrough, R.D. Squire, R.A. Linder, R.E. Strandberg, J.D. Montali, R.J. ve Burse, V.W., (1975). "Induction of Liver Tumors in Sherman Strain Female Rats by Polychlorinated Biphenyl Aroclor 1260", *Journal of the National Cancer Institute*, 55: 1453-1459.
- [110] Schaeffer, E. Greim, H. ve Goessner, W., (1984). "Pathology of chronic polychlorinated biphenyl (PCB) feeding in rats", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 75: 278-288.
- [111] Norback, D. ve Weltman, R., (1985). "Polychlorinated biphenyl induction of hepatocellular carcinoma in the Sprague-Dawley rat", *Environmental Health Perspectives*, 60: 97-105.
- [112] Mayes, B.A. McConnell, E.E. Neal, B.H. Brunner, M.J. Hamilton, S.B. Sullivan, T.M. Peters, A.C. Ryan, M.J. Toft, J.D. Singer, A.W. Brown Jr, J.F. Menton, R.G. ve Moore, J.A., (1998). "Comparative Carcinogenicity in Sprague-Dawley Rats of the Polychlorinated Biphenyl Mixtures Aroclors 1016, 1242, 1254, and 1260", *Toxicological Sciences*, 41: 62-76.
- [113] Morgan, R.W. Ward, J.M. ve Hartman, P.E., (1981). "Aroclor 1254-induced Intestinal Metaplasia and Adenocarcinoma in the Glandular Stomach of F344 Rats", *Cancer Research*, 41: 5052-5059.
- [114] Ward, J., (1985). "Proliferative lesions of the glandular stomach and liver in F344 rats fed diets containing Aroclor 1254", *Environmental Health Perspectives*, 60.
- [115] Preston, B. Miller, E. ve Miller, J., (1985). "The activities of 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl, its 3,4-oxide metabolite, and 2,2',4,4'-tetrachlorobiphenyl in tumor induction and promotion assays", *Carcinogenesis*, 6: 451-453.

- [116] Anderson, L.M. Logsdon, D. Ruskie, S. Fox, S.D. Issaq, H.J. Kovatch, R.M. ve Riggs, C.M., (1994). "Promotion by polychlorinated biphenyls of lung and liver tumors in mice", *Carcinogenesis*, 15: 2245-2248.
- [117] Beebe, L.E. Fornwald, L.W. Diwan, B.A. Anver, M.R. ve Anderson, L.M., (1995). "Promotion of N-Nitrosodiethylamine-initiated Hepatocellular Tumors and Hepatoblastomas by 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin or Aroclor 1254 in C57BL/6, DBA/2, and B6D2F1 Mice", *Cancer Research*, 55: 4875-4880.
- [118] Theelen, R.M.C. Liem, A.K.D. Slob, W. ve Van Wijnen, J.H., (1993). "Intake of 2,3,7,8 chlorine substituted dioxins, furans, and planar PCBs from food in the Netherlands: Median and distribution", *Chemosphere*, 27: 1625-1635.
- [119] Carpenter, D.O., (1998). "Polychlorinated biphenyls and human health", *Int J Occup Med Environ Health*, 11: 291-303.
- [120] Gladen, B. Rogan, W. Harday, P. Thullen, J. ve Thully, M., (1988). "Development after exposure to polychlorinated biphenyls and dichlorobiphenyl dichlorethene transplacentally and through human milk", *Journal Pediatrics*, 113: 991-995.
- [121] Pavuk, M. Cerhan, J.R. Lynch, C.F. Kocan, A. Petrik, J. ve Chovancova, J., (2003). "Case-control study of PCBs, other organochlorines and breast cancer in Eastern Slovakia", *J Expo Anal Environ Epidemiol*, 13: 267-275.
- [122] Aronson, K.J. Miller, A.B. Woolcott, C.G. Sterns, E.E. McCready, D.R. Lickley, L.A. Fish, E.B. Hiraki, G.Y. Holloway, C. Ross, T. Hanna, W.M. SenGupta, S.K. ve Weber, J.-P., (2000). "Breast Adipose Tissue Concentrations of Polychlorinated Biphenyls and Other Organochlorines and Breast Cancer Risk", *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 9: 55-63.
- [123] Demers, A. Ayotte, P. Brisson, J. Dodin, S. Robert, J. ve Dewailly, É., (2002). "Plasma Concentrations of Polychlorinated Biphenyls and the Risk of Breast Cancer: A Congener-specific Analysis", *American Journal of Epidemiology*, 155: 629-635.
- [124] Rothman, N. Cantor, K.P. Blair, A. Bush, D. Brock, J.W. Helzlsouer, K. Zahm, S.H. Needham, L.L. Pearson, G.R. Hoover, R.N. Comstock, G.W. ve Strickland, P.T., (1997). "A nested case-control study of non-Hodgkin lymphoma and serum organochlorine residues", *Lancet*, 350: 240-244.
- [125] Sturgeon, S. Potischman, N. Rothman, N. Brinton, L. Hoover, R. Brock, J. ve Needham, L., (1998). "Serum concentrations of organochlorine compounds and endometrial cancer risk (United States)", *Cancer Causes & Control*, 9: 417-424.
- [126] Porta, M. Malats, N. Jarrod, M. Grimalt, J.O. Rifà, J. Carrato, A. Guarner, L. Salas, A. Santiago-Silva, M. Corominas, J.M. Andreu, M. ve X-Real, F., (1999). "Serum concentrations of organochlorine compounds and K-ras mutations in exocrine pancreatic cancer", *The Lancet*, 354: 2125-2130.
- [127] Hoppin, J.A. Tolbert, P.E. Holly, E.A. Brock, J.W. Korrnick, S.A. Altshul, L.M. Zhang, R.H. Bracci, P.M. Burse, V.W. ve Needham, L.L., (2000). "Pancreatic

Cancer and Serum Organochlorine Levels", *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 9: 199-205.

- [128] Weiderpass, E. Adami, H.-O. Baron, J.A. Wicklund-Glynn, A. Aune, M. Atuma, S. ve Persson, I., (2000). "Organochlorines and Endometrial Cancer Risk", *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 9: 487-493.
- [129] Brown, D.P., (1987). "Mortality of workers exposed to polychlorinated biphenyls--an update", *Arch Environ Health*, 42: 333-339.
- [130] Brown, D.P. ve Jones, M., (1981). "Mortality and industrial hygiene study of workers exposed to polychlorinated biphenyls", *Arch Environ Health*, 36: 120-129.
- [131] Gustavsson, P. ve Hogstedt, C., (1997). "A cohort study of swedish capacitor manufacturing workers exposed to polychlorinated biphenyls (PCBs)", *American Journal of Industrial Medicine*, 32: 234-239.
- [132] Bertazzi, P.A. Riboldi, L. Pesatori, A. Radice, L. ve Zocchetti, C., (1987). "Cancer mortality of capacitor manufacturing workers", *American Journal of Industrial Medicine*, 11: 165-176.
- [133] Sinks, T. Steele, G. Smith, A.B. Watkins, K. ve Shults, R.A., (1992). "Mortality among Workers Exposed to Polychlorinated Biphenyls", *American Journal of Epidemiology*, 136: 389-398.
- [134] Loomis, D. Browning, S.R. Schenck, A.P. Gregory, E. ve Savitz, D.A., (1997). "Cancer mortality among electric utility workers exposed to polychlorinated biphenyls", *Occup Environ Med*, 54: 720-728.
- [135] Kimbrough, R.D. Doemland, M.L. ve LeVois, M.E., (1999). "Mortality in Male and Female Capacitor Workers Exposed to Polychlorinated Biphenyls", *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 41: 161-171.
- [136] Sweetman, A.J. ve Jones, K.C., (2000). "Declining PCB Concentrations in the U.K. Atmosphere: Evidence and Possible Causes", *Environmental Science and Technology*, 34: 863-869.
- [137] Chrysikou, L.P. Gemenetzi, P.G. ve Samara, C.A., (2009). "Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: Street- vs rooftop-level measurements", *Atmospheric Environment*, 43: 290-300.
- [138] Terzi, E. Gemenetzi, P. Petrakakis, M. ve Samara, C., (2007). "Size distribution of ionic components in the urban atmosphere", *Proceedings of 10th International Conference on Environmental Science and Technology*. Kos, 5-7 Eylül 2007, 1415-1422.
- [139] Chrysikou, L.P. ve Samara, C.A., (2009). "Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air", *Atmospheric Environment*, 43: 4557-4569.

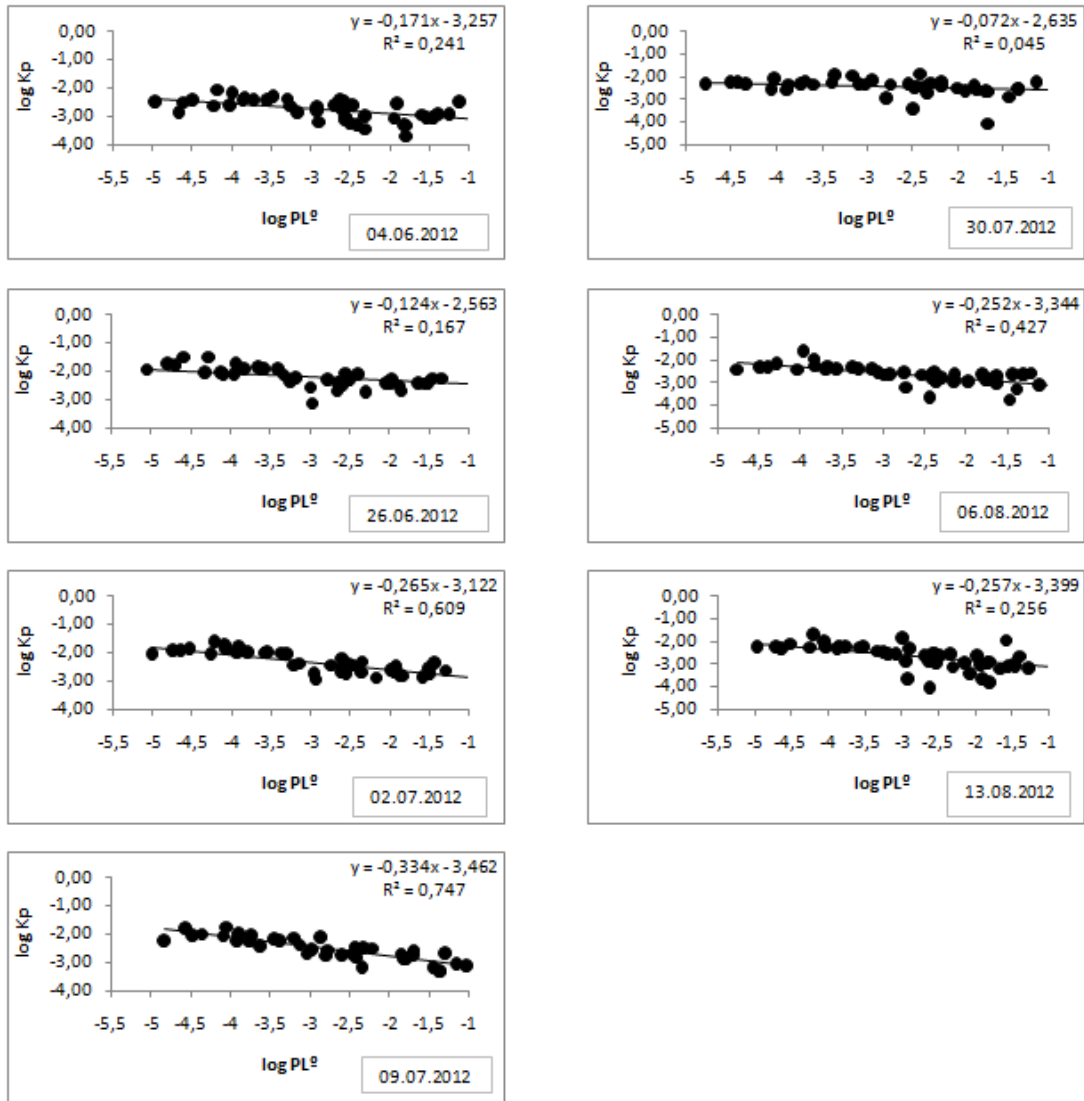
- [140] Simcik, M.F. Basu, I. Sweet, C.W. ve Hites, R.A., (1999). "Temperature Dependence and Temporal Trends of Polychlorinated Biphenyl Congeners in the Great Lakes Atmosphere", *Environmental Science and Technology*, 33: 1991-1995.
- [141] Scheyer, A. Graeff, C. Morville, S. Mirabel, P. ve Millet, M., (2005). "Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France)", *Chemosphere*, 58: 1517-1524.
- [142] Subash, S. Honrath, R.E. ve Kahl, J.D.W., (1999). "Back-trajectory analysis of atmospheric polychlorinated biphenyl concentrations over Lake Superior", *Environmental Science and Technology*, 33: 1509-1515.
- [143] Hsu, Y.-K. Holsen, T.M. ve Hopke, P.K., (2003). "Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago", *Atmospheric Environment*, 37: 545-562.
- [144] Du, S. ve Rodenburg, L.A., (2007). "Source identification of atmospheric PCBs in Philadelphia/Camden using positive matrix factorization followed by the potential source contribution function", *Atmospheric Environment*, 41: 8596-8608.
- [145] Mandalakis, M. ve Stephanou, E.G., (2007). "Atmospheric concentration characteristics and gas-particle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany", *Environmental Pollution*, 147: 211-221.
- [146] Salihoglu, G. ve Tasdemir, Y., (2009). "Prediction of the PCB pollution in the soils of Bursa, an industrial city in Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 164: 1523-1531.
- [147] Siddik Cindoruk, S. ve Tasdemir, Y., (2007). "Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey", *Environmental Pollution*, 148: 325-333.
- [148] Cetin, B. Yatkin, S. Bayram, A. ve Odabasi, M., (2007). "Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey", *Chemosphere*, 69: 1267-1277.
- [149] Ross, G., (2004). "The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59: 275-291.
- [150] Ahlborg, U.G. Hanberg, A. ve Kenne, K., (1992). *Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs)* Nord, Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet, Stockholm, Sweden.
- [151] Güvenç, D. ve Aksoy, A., (2007). "Poliklorlu Bifenillerin Toksikolojisi", *Veteriner Hekimler Dergisi*, 78: 17-25.
- [152] Tasdemir, Y. Salihoglu, G. Salihoglu, N.K. ve Birgül, A., (2012). "Air-soil exchange of PCBs: Seasonal variations in levels and fluxes with influence of equilibrium conditions", *Environmental Pollution*, 169: 90-97.

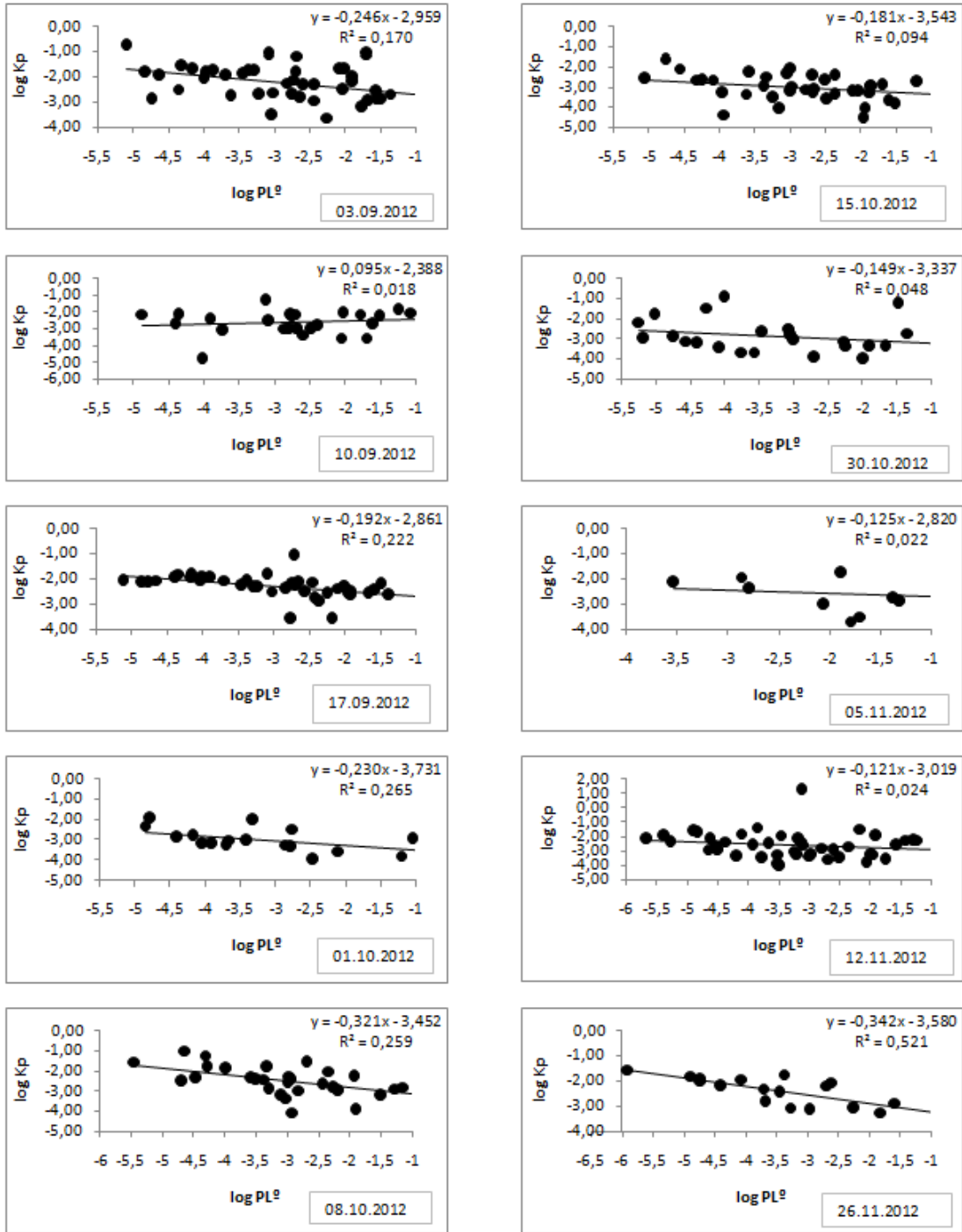
- [153] Meijer, S.N. Ockenden, W.A. Steinnes, E. Corrigan, B.P. ve Jones, K.C., (2003). "Spatial and Temporal Trends of POPs in Norwegian and UK Background Air: Implications for Global Cycling", *Environmental Science and Technology*, 37: 454-461.
- [154] Wyrzykowska, B. Bochentyn, I. Hanari, N. Orlikowska, A. Falandysz, J. Yuichi, H. ve Yamashita, N., (2006). "Source determination of highly chlorinated biphenyl isomers in pine needles – Comparison to several PCB preparations", *Environmental Pollution*, 143: 46-59.
- [155] Hsu, Y.-K. Holsen, T.M. ve Hopke, P.K., (2003). "Locating and Quantifying PCB Sources in Chicago: Receptor Modeling and Field Sampling", *Environmental Science and Technology*, 37: 681-690.
- [156] EEA, (2009). EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook – Technical Guidance to Prepare National Inventories, EEA Technical Report. Copenhagen.
- [157] USEPA, (1995). *Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume I Stationary Sources and Area Sources*, NC, USA.
- [158] EEA, (2007). EMEP/EEA Atmospheric Emission Inventory Guidebook, EEA Technical Report, eds. Copenhagen.
- [159] EEA, (2009). EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook 2009 - Technical Guidance to Prepare National Emission Inventories, Kopenhag.
- [160] Odabasi, M. Bayram, A. Elbir, T. Seyfioglu, R. Dumanoglu, Y. Bozlaker, A. Demircioglu, H. Altioek, H. Yatkin, S. ve Cetin, B., (2009). "Electric Arc Furnaces for Steel-Making: Hot Spots for Persistent Organic Pollutants", *Environmental Science and Technology*, 43: 5205-5211.
- [161] TÜDOKSAD, (2012). *Türkiye Döküm Sanayi "2012 Yılına Girerken Mevcut Durum"*, İstanbul.
- [162] TÇMA, (2013). <http://www.tcma.org.tr/ENG/index.php?page=icerikgoster&cntID=157>, 20 Temmuz 2013.
- [163] Demir-Çelik Üreticiler Derneği (DÇÜD), <http://www.d cud.org.tr/en/page.asp?id=12>, 20 Temmuz 2013.
- [164] EUAŞ, (2011). *Yıllık Rapor*, Ankara.
- [165] Holland, D.M. De, O.V. Cox, L.H. ve Smith, R.L., (2000). "Estimation of regional trends in sulfur dioxide over the eastern United States", *Environmetrics*, 11: 373-393.
- [166] Casado, L.S. Rouhani, S. Cardelino, C.A. ve Ferrier, A.J., (1994). "Geostatistical analysis and visualization of hourly ozone data", *Atmospheric Environment*, 28: 2105-2118.
- [167] Kuzu, S.L. Demir, S. Saral, A. Alp, K. ve Ertürk, F., (2009). "Assessment of Adverse Effects on Ambient Air Quality of a Cement Manufacturing Facility that is Planned to be Installed in Adapazari, Turkey", *International Symposium on Environment-2009*, 20-23 Mayıs 2009, Bişkek.

- [168] Kuzu, S. Saral, A. Demir, S. Coltu, H. Can, M. ve Beyaz, T., (2013). "Estimation of atmospheric PCB releases from industrial facilities in Turkey", *Atmospheric Pollution Research*, 4: 260-266.
- [169] NOAA Air Resources Laboratory, <http://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php/>, 6 Kasım 2013.
- [170] Cindoruk, S.S. ve Tasdemir, Y., (2010). "Ambient Air Levels and Trends of Polychlorinated Biphenyls at Four Different Sites", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59: 542-554.
- [171] Yenisoy-Karakas, S. Oz, M. ve Gaga, E.O., (2012). "Seasonal variation, sources, and gas/particle concentrations of PCBs and OCPs at high altitude suburban site in Western Black Sea Region of Turkey", *Journal of Environmental Monitoring*, 14: 1365-1374.
- [172] Ozcan, S. ve Aydin, M.E., (2009). "Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey", *Atmospheric Research*, 93: 715-722.
- [173] Lee, R.G.M. ve Jones, K.C., (1999). "The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location", *Environmental Science and Technology*, 33: 705-712.
- [174] Sofuoglu, A. Cetin, E. Bozacioglu, S.S. Sener, G.D. ve Odabasi, M., (2004). "Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey", *Atmospheric Environment*, 38: 4483-4493.
- [175] Hafner, W.D. ve Hites, R.A., (2005). "Effects of Wind and Air Trajectory Directions on Atmospheric Concentrations of Persistent Organic Pollutants near the Great Lakes", *Environmental Science and Technology*, 39: 7817-7825.
- [176] Wimolwattanapun, W. Hopke, P.K. ve Pongkiatkul, P., "Source apportionment and potential source locations of PM_{2.5} and PM_{2.5-10} at residential sites in metropolitan Bangkok", *Atmospheric Pollution Research*, 2: 172-181.
- [177] Uygur, N. Karaca, F. ve Alagha, O., (2010). "Prediction of sources of metal pollution in rainwater in Istanbul, Turkey using factor analysis and long-range transport models", *Atmospheric Research*, 95: 55-64.
- [178] Heo, J.B. Hopke, P.K. ve Yi, S.M., (2009). "Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea", *Atmos. Chem. Phys.*, 9: 4957-4971.
- [179] Jansson, S. Lundin, L. ve Grabic, R., (2011). "Characterisation and fingerprinting of PCBs in flue gas and ash from waste incineration and in technical mixtures", *Chemosphere*, 85: 509-515.
- [180] Gunindi, M. ve Tasdemir, Y., (2010). "Atmospheric polychlorinated biphenyl (pcb) inputs to a coastal city near the marmara sea", *Marine Pollution Bulletin*, 60: 2242-2250.

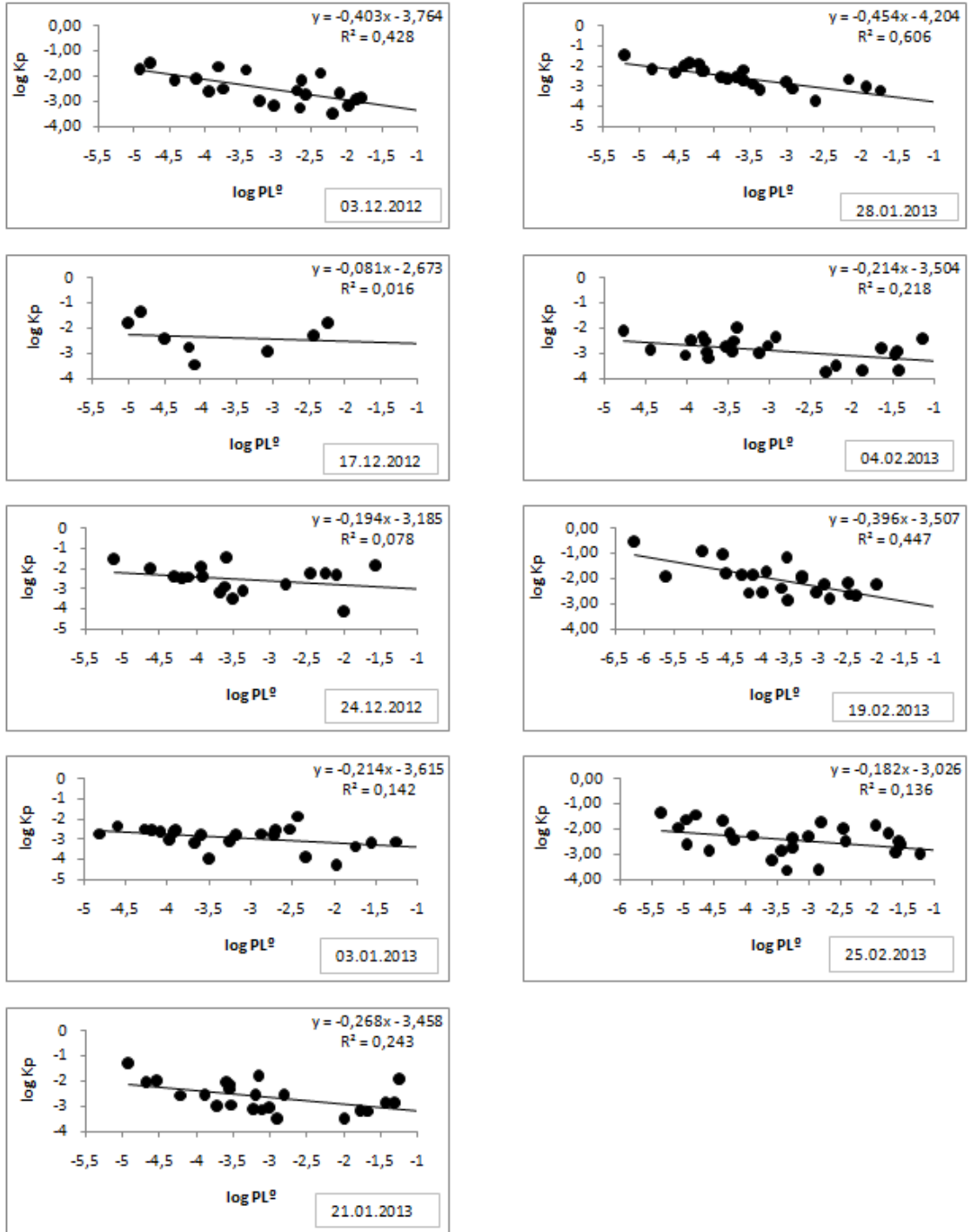
- [181] Okay, O.S. Karacık, B. Başak, S. Henkelmann, B. Bernhöft, S. ve Schramm, K.W., (2009). "PCB and PCDD/F in sediments and mussels of the Istanbul strait (Turkey)", *Chemosphere*, 76: 159-166.
- [182] Li, Y.-F. Harner, T. Liu, L. Zhang, Z. Ren, N.-Q. Jia, H. Ma, J. ve Sverko, E., (2009). "Polychlorinated Biphenyls in Global Air and Surface Soil: Distributions, Air-Soil Exchange, and Fractionation Effect, *Environmental Science and Technology*, 44: 2784-2790.
- [183] Polissar, A.V. Hopke, P.K. Paatero, P. Kaufmann, Y.J. Hall, D.K. Bodhaine, B.A. Dutton, E.G. ve Harris, J.M., (1999). "The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations", *Atmospheric Environment*, 33: 2441-2458.
- [184] Agrell, C. Okla, L. Larsson, P. Backe, C. ve Wania, F., (1999). "Evidence of Latitudinal Fractionation of Polychlorinated Biphenyl Congeners along the Baltic Sea Region", *Environmental Science and Technology*, 33: 1149-1156.
- [185] Li, Q. Xu, Y. Li, J. Pan, X. Liu, X. ve Zhang, G., (2012). "Levels and spatial distribution of gaseous polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in the air over the northern South China Sea", *Atmospheric Environment*, 56: 228-235.
- [186] Lohmann, R. ve Lammel, G., (2004). "Adsorptive and Absorptive Contributions to the Gas-Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: State of Knowledge and Recommended Parametrization for Modeling", *Environmental Science and Technology*, 36: 3793-3803.
- [187] Mandalakis, M. Tsapakis, M. Tsoga, A. ve Stephanou, E.G., (2002). "Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece)", *Atmospheric Environment*, 36: 4023-4035.
- [188] Akkurt, S. Tayfur, G. ve Can, S., (2004). "Fuzzy logic model for the prediction of cement compressive strength", *Cement and Concrete Research*, 34: 1429-1433.
- [189] Altunkaynak, A. Özger, M. ve Çakmakçı, M., (2005). "Fuzzy logic modeling of the dissolved oxygen fluctuations in Golden Horn", *Ecological Modelling*, 189: 436-446.
- [190] Sözen, A. Kurt, M. Akçayol, M.A. ve Özalp, M., (2004). "Performance prediction of a solar driven ejector-absorption cycle using fuzzy logic", *Renewable Energy*, 29: 53-71.
- [191] Bıyıkoğlu, A. Akçayol, M.A. Özdemir, V. ve Sivrioğlu, M., (2005). "Temperature prediction in a coal fired boiler with a fixed bed by fuzzy logic based on numerical solution", *Energy Conversion and Management*, 46: 151-166.
- [192] Turkdogan-Aydinol, F.I. ve Yetilmezsoy, K., (2010). "A fuzzy-logic-based model to predict biogas and methane production rates in a pilot-scale mesophilic UASB reactor treating molasses wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 182: 460-471.

- [193] Sadiq, R. Al-Zahrani, M.A. Sheikh, A.K. Husain, T. ve Farooq, S., (2004). "Performance evaluation of slow sand filters using fuzzy rule-based modelling", *Environmental Modelling & Software*, 19: 507-515.
- [194] Mitra, B. Scott, H.D. Dixon, J.C. ve McKimmey, J.M., (1998). "Applications of fuzzy logic to the prediction of soil erosion in a large watershed", *Geoderma*, 86: 183-209.
- [195] Pope, C.A., Burnett, R.T. Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K. ve Thurston, G.D., (2002). "Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution", *JAMA*, 287: 1132-1141.
- [196] García-Alonso, S. Pérez-Pastor, R.M. ve Quejido-Cabezas, A.J., (2002). "Chemometric study of selected polychlorinated biphenyls in ambient air of Madrid (Spain)", *Talanta*, 57: 773-783.
- [197] Hung, H. Blanchard, P. Halsall, C.J. Bidleman, T.F. Stern, G.A. Fellin, P. Muir, D.C.G. Barrie, L.A. Jantunen, L.M. Helm, P.A. Ma, J. ve Konoplev, A., (2005). "Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring", *Science of the Total Environment*, 342: 119-144.
- [198] Kuzu, S.L. Saral, A. Demir, S. Summak, G. ve Demir, G., (2013). "A detailed investigation of ambient aerosol composition and size distribution in an urban atmosphere", *Environmental Science and Pollution Research*, 20: 2556-2568.
- [199] Chen, S.J. Hsieh, L.T. ve Hwang, P.S., (1996). "Concentration, phase distribution, and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in southern Taiwan", *Environment International*, 22: 411-423.
- [200] Prospero, J., (1999). " Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the southeastern United States", *Proc Natl Acad Sci USA*, 96: 3396-3403.
- [201] Kocan, A. Petrik, J. Jursa, S. Chovancova, J. ve Drobna, B., (2001). "Environmental contamination with polychlorinated biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia", *Chemosphere*, 43: 595-600.
- [202] Hoff, R.M. Brice, K.A. ve Halsall, C.J., (1998). "Nonlinearity in the Slopes of Clausius–Clapeyron Plots for SVOCs", *Environmental Science and Technology*, 32: 1793-1798.
- [203] Wania, F. Haugen, J.-E. Lei, Y.D. ve Mackay, D., (1998). "Temperature Dependence of Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds", *Environmental Science and Technology*, 32: 1013-1021.
- [204] Salihoglu, G. Tasdemir, Y. Salihoglu, N. Baskaya, H. ve Aksoy, E., (2013). "Seasonal Variations of Polychlorinated Biphenyls in Surface Soils and Air–Soil Exchange in Bursa, Turkey", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65: 619-634.

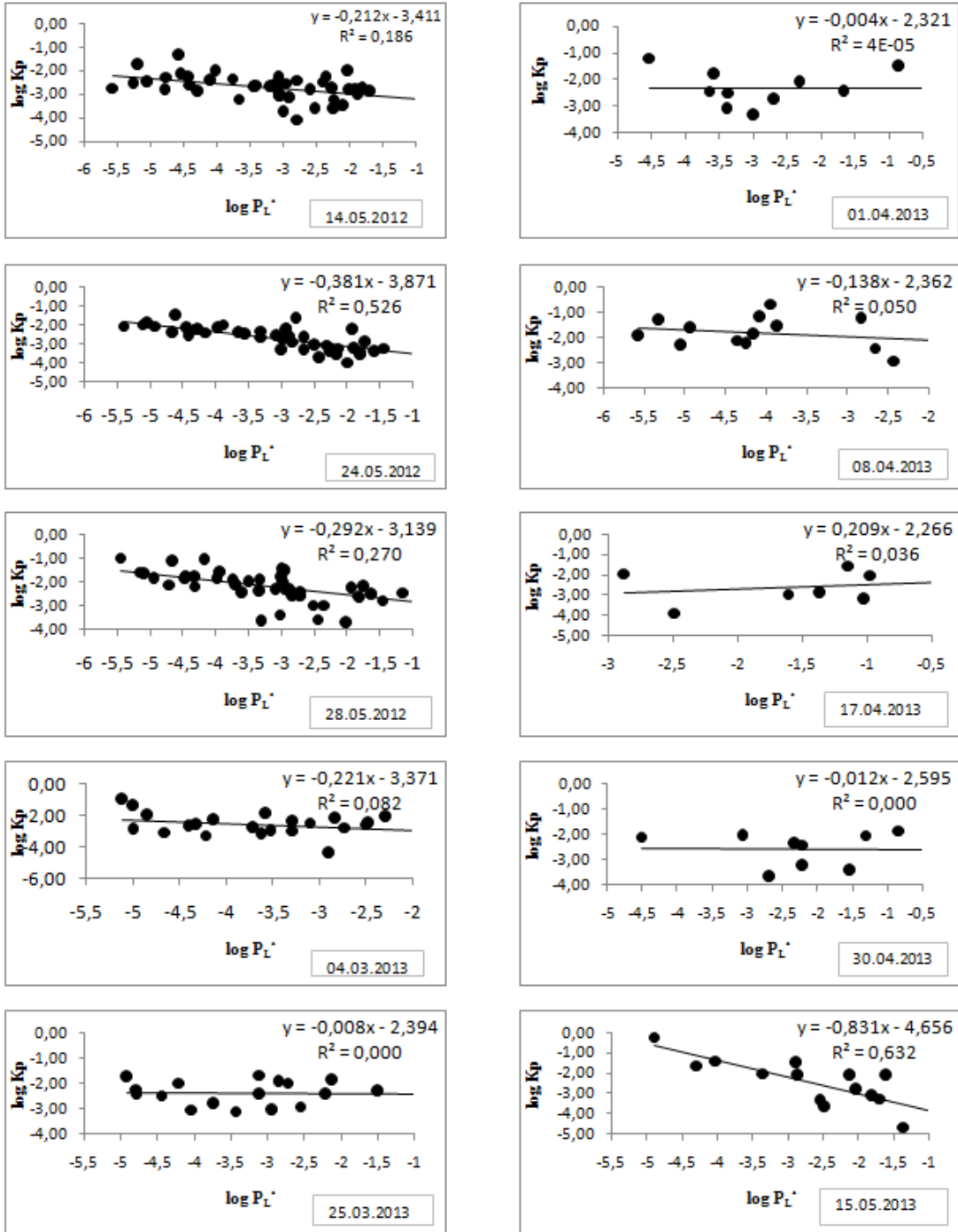
log K_p-log P_L⁰ GRAFİKLERİŞekil A.1 Yaz mevsimi logK_p-log P_L⁰ grafikleri



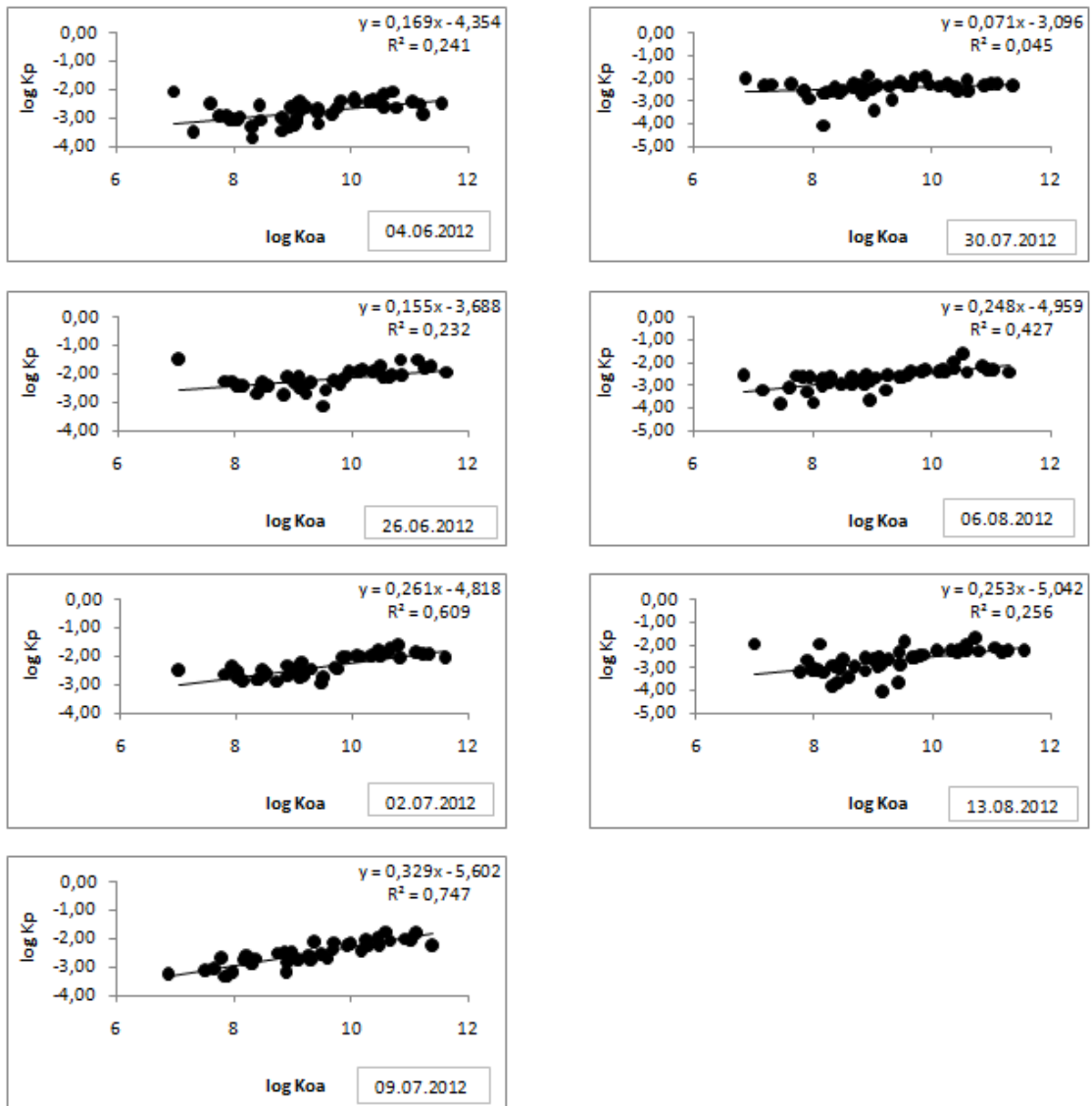
Şekil A.2 Sonbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log PL^0$ grafikleri

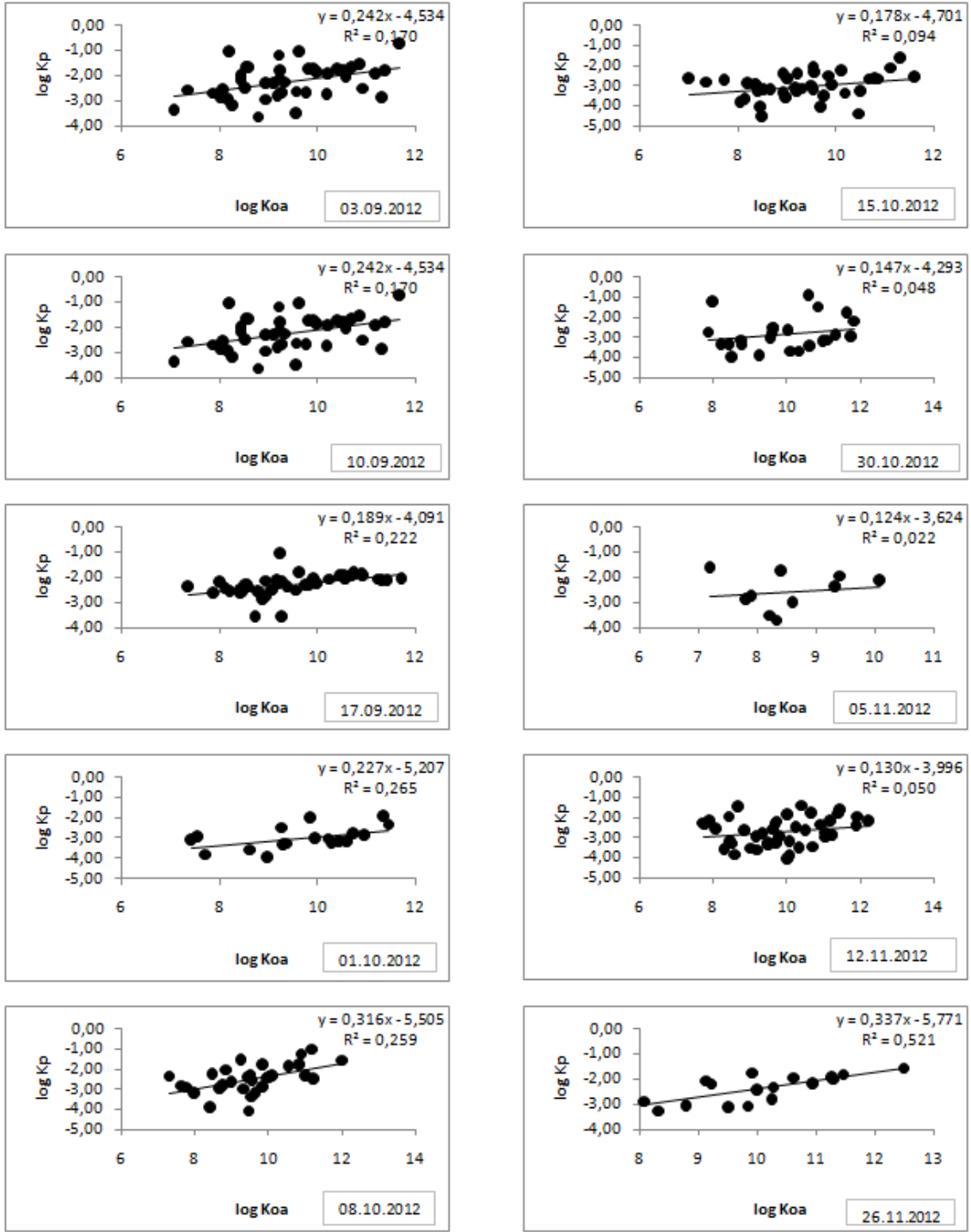


Şekil A.3 Kış mevsimi $\log K_p$ - $\log PL^0$ grafikleri

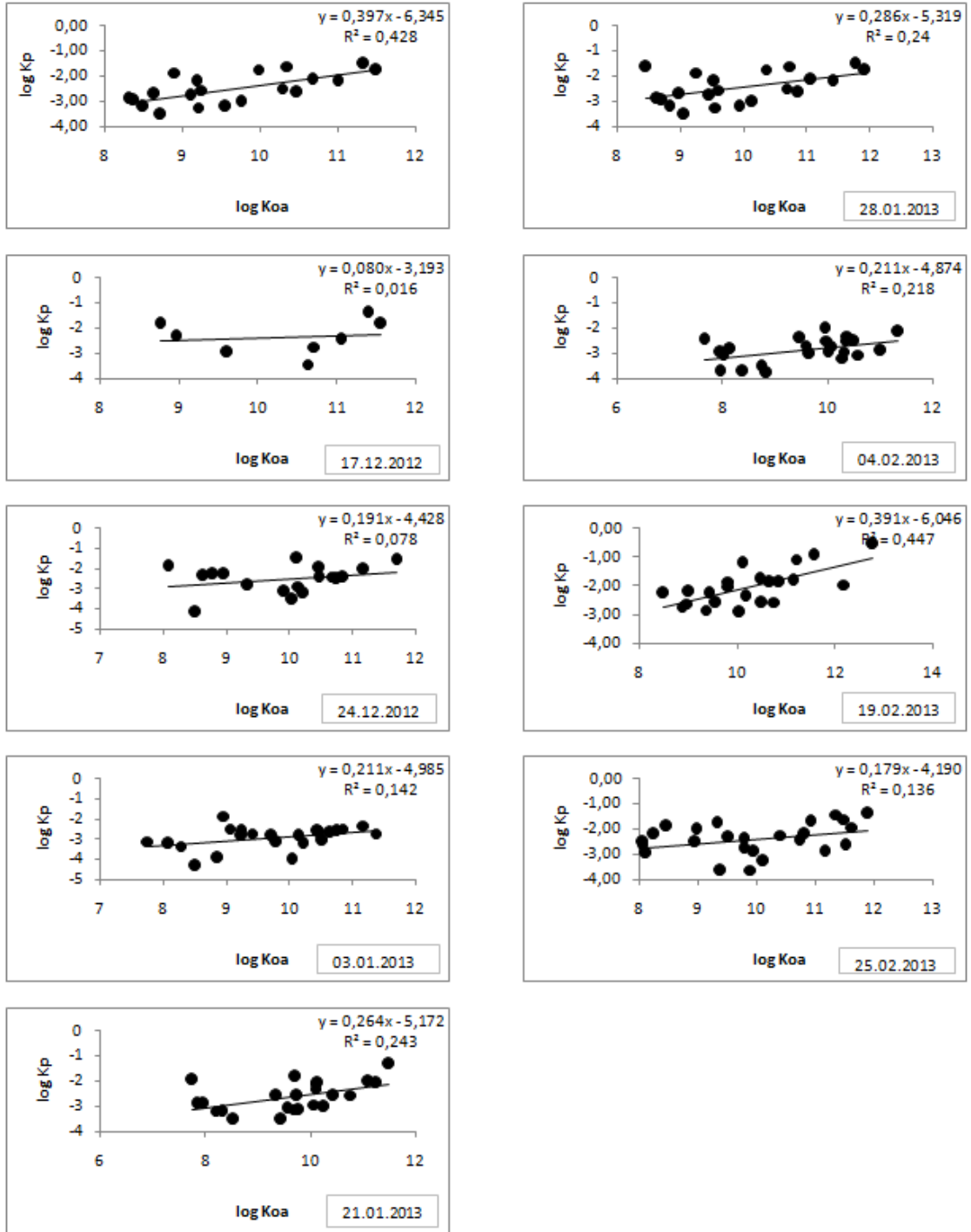


Şekil A.4 İlkbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log P_L^0$ grafikleri

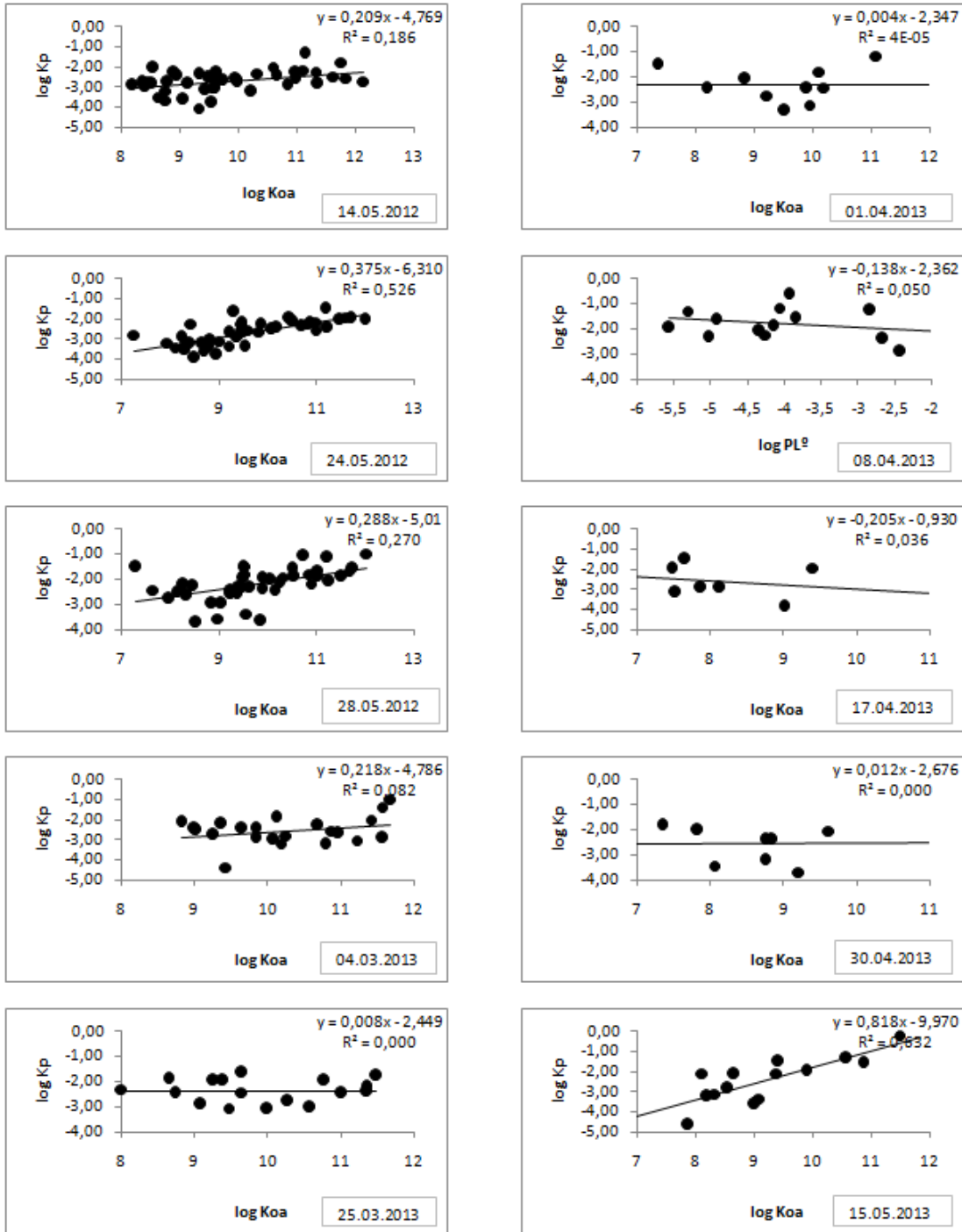
Log Kp-LogK_{OA} GRAFİKLERİŞekil B.1 Yaz mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{OA}$ grafikleri



Şekil B.2 Sonbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{oa}$ grafikleri



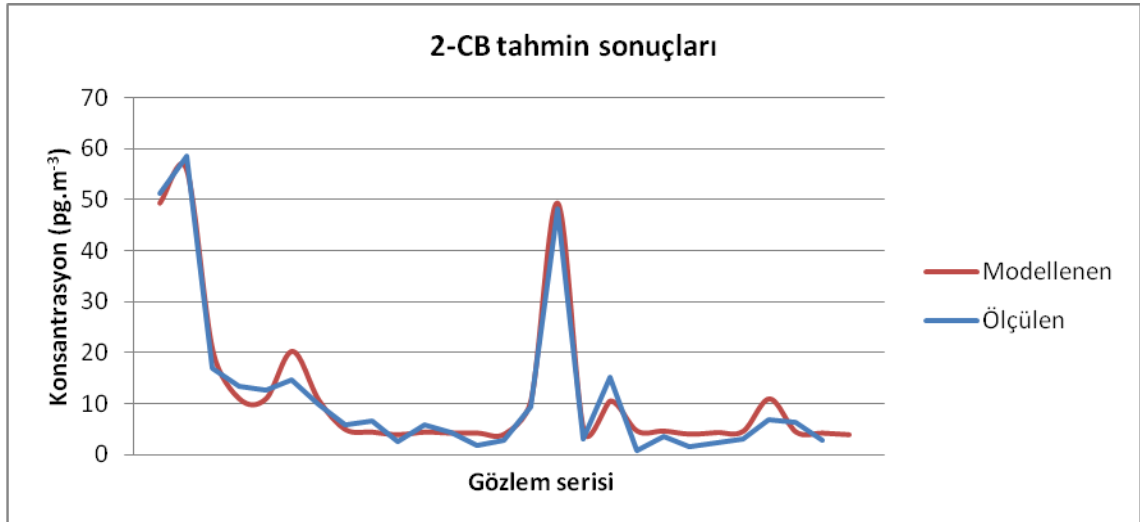
Şekil B.3 Kış mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{oa}$ grafikleri



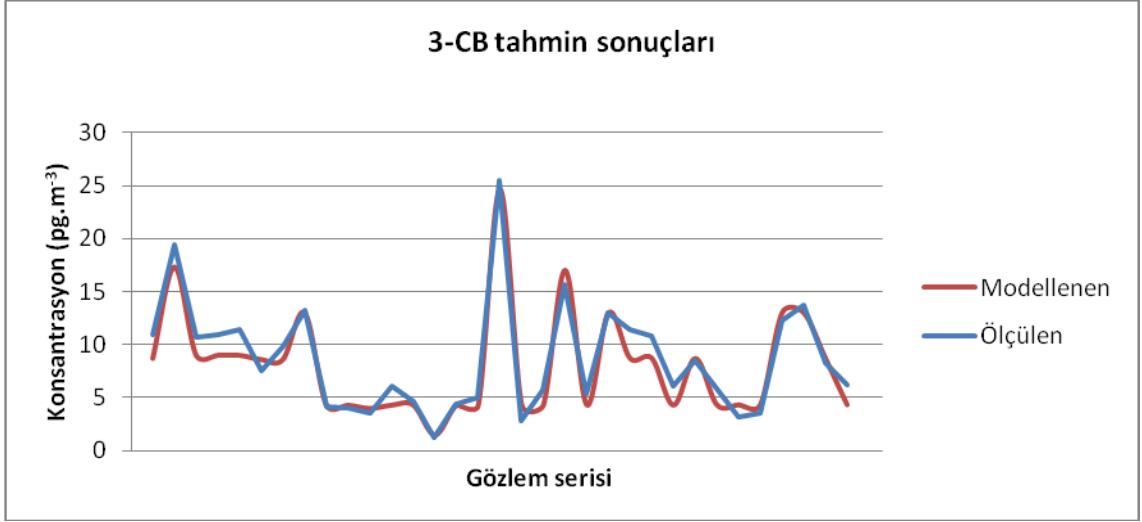
Şekil B.4 İlkbahar mevsimi $\log K_p$ - $\log K_{oa}$ grafikleri

JUNGE-PANKOW MODEL SONUÇLARI

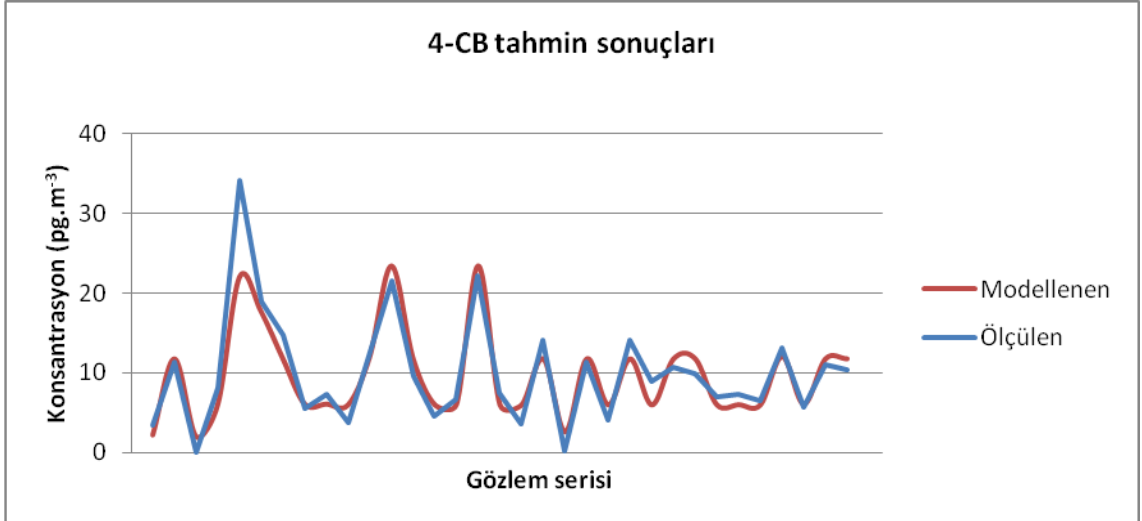
Her bir homolog gruba göre oluşturulmuş modellenen ve ölçülen grafikleri aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.



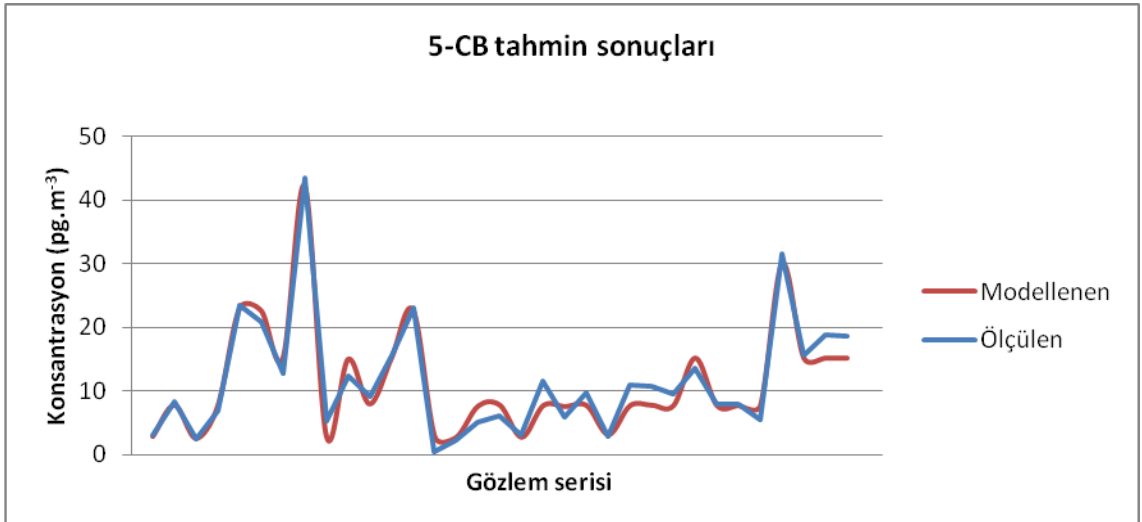
Şekil C.1 di klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları



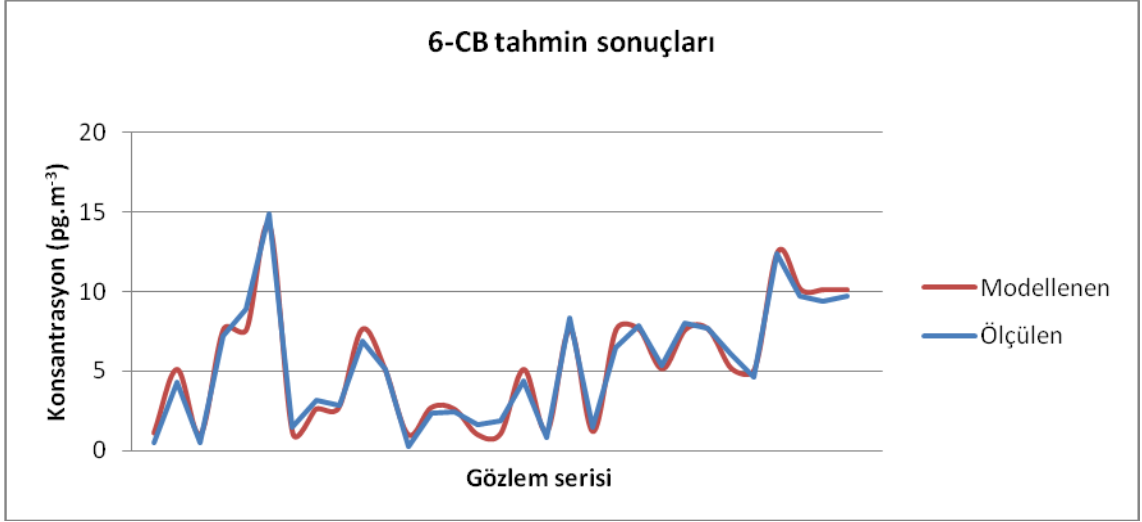
Şekil C.2 tri klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları



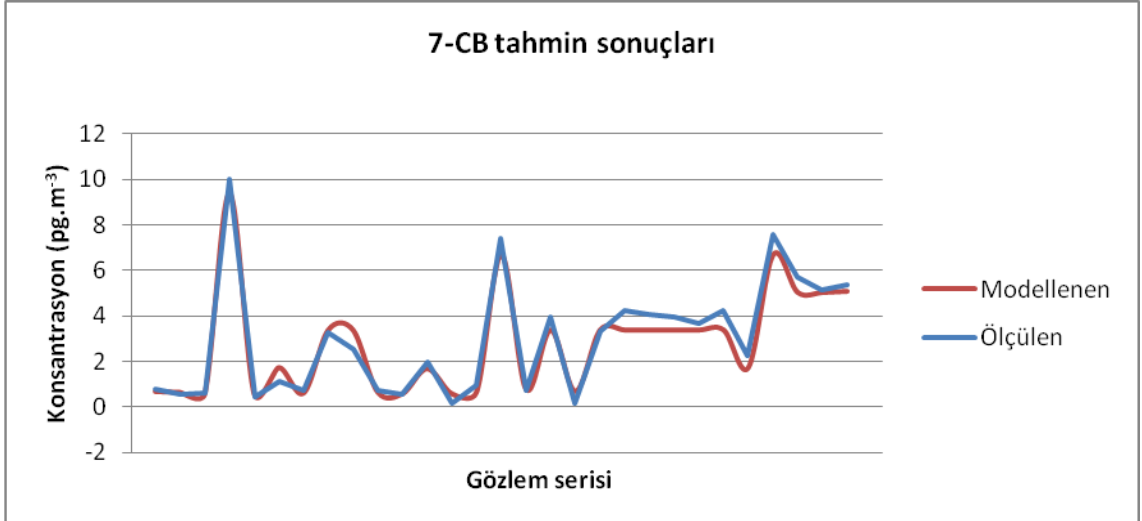
Şekil C.3 tetra klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları



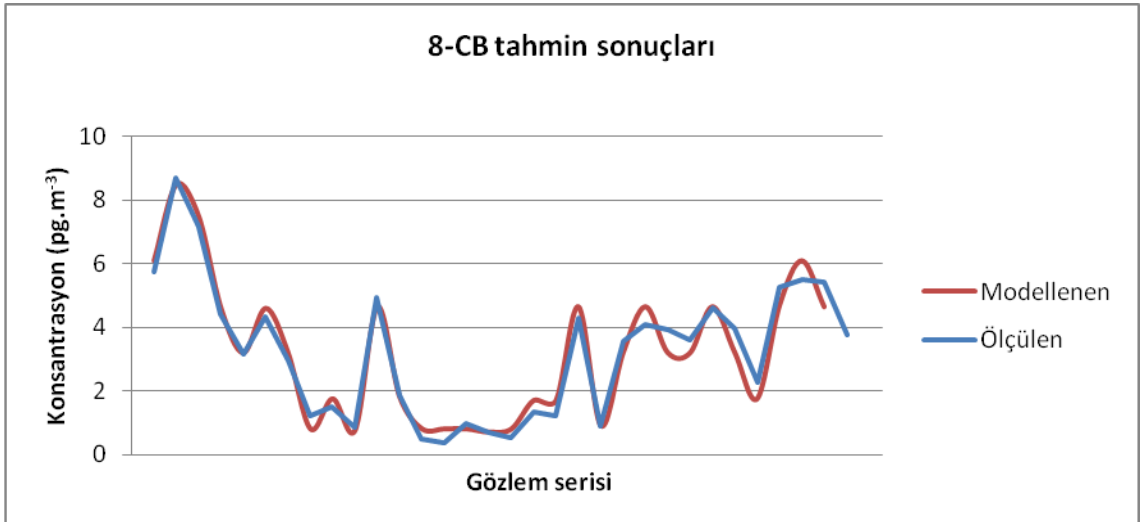
Şekil C.4 penta klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları



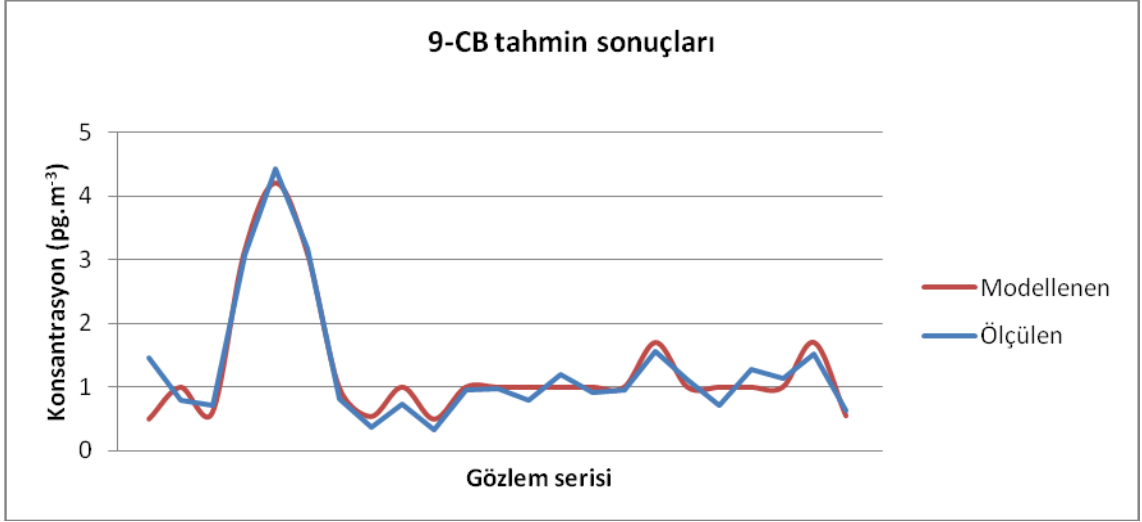
Şekil C.5 hekza klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları



Şekil C.6 hepta klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları

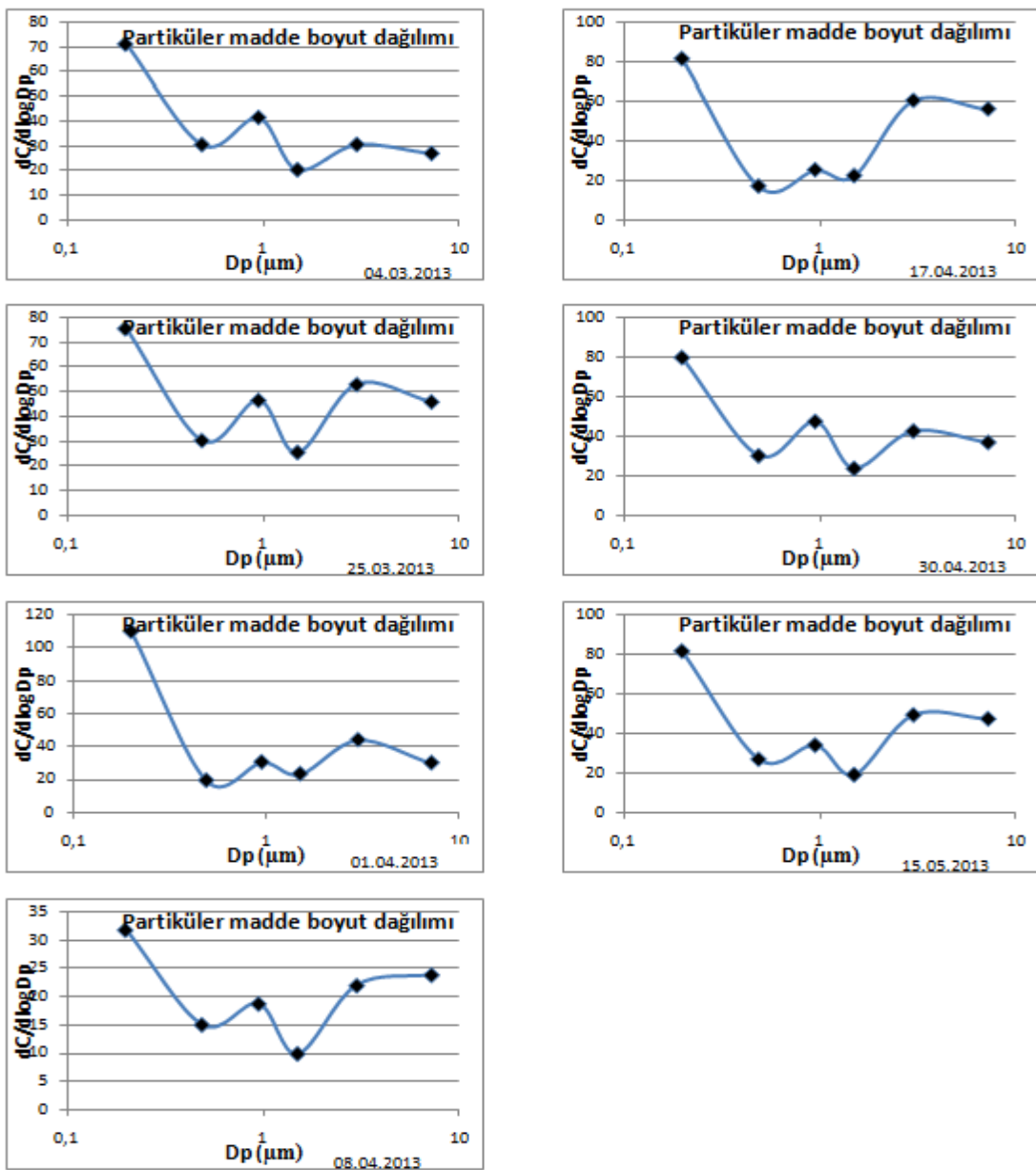


Şekil C.7 okta klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları

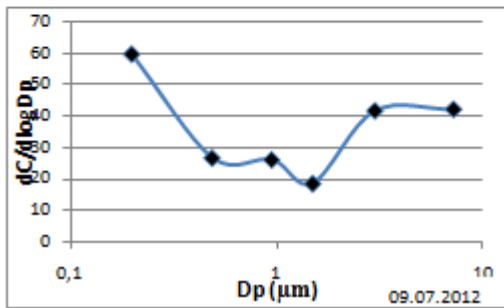
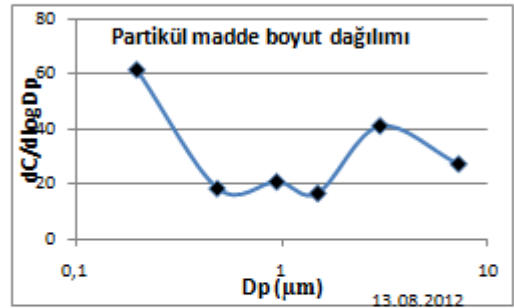
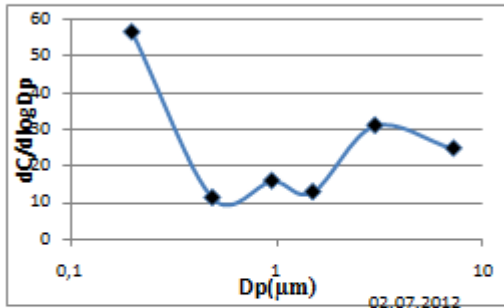
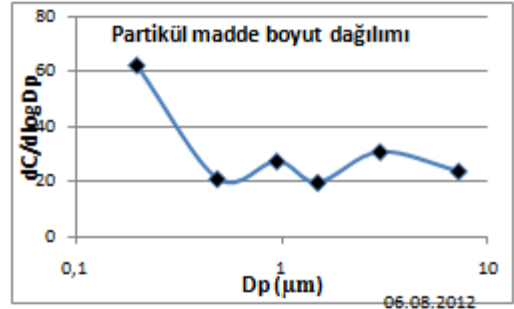
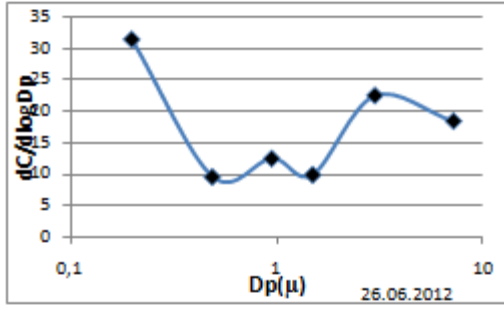
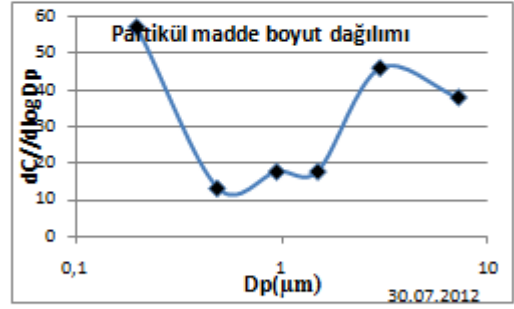
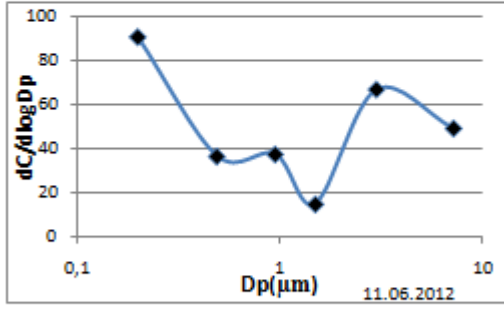
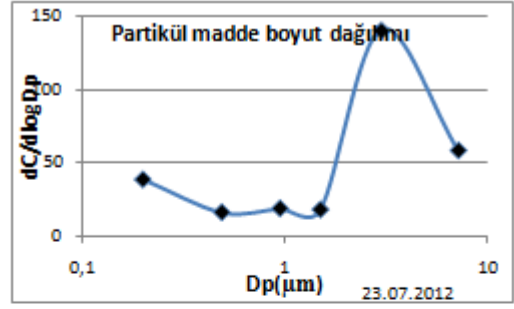
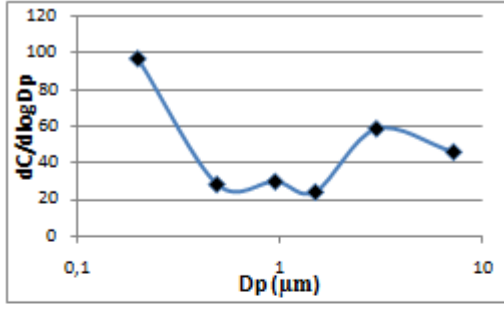


Şekil C.8 nona klorlu homolog grup için ölçüm ve tahmin sonuçları

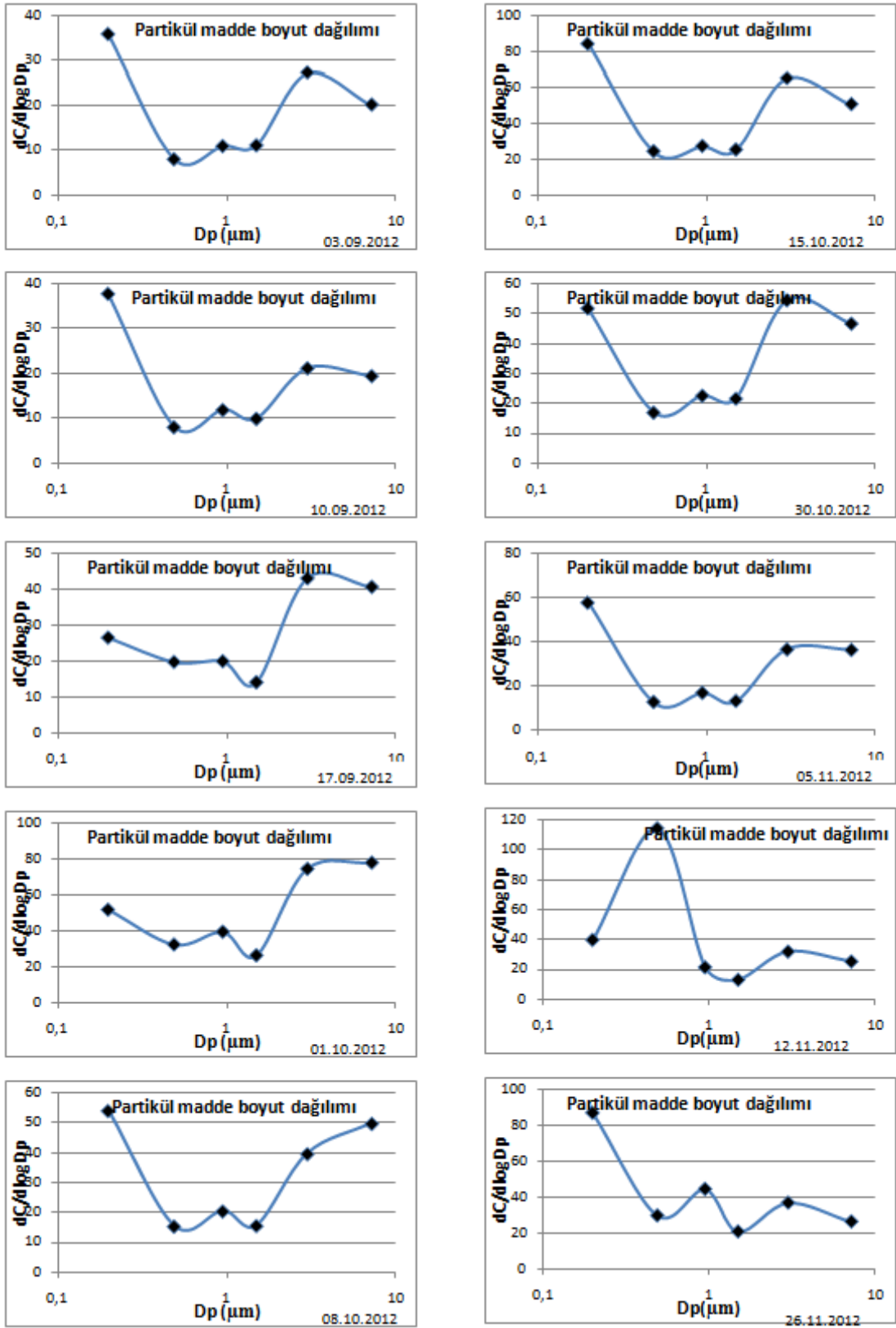
PARTİKÜL BOYUT DAĞILIMI



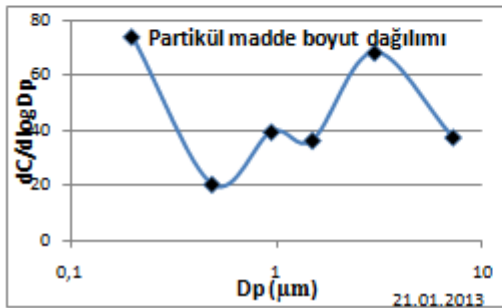
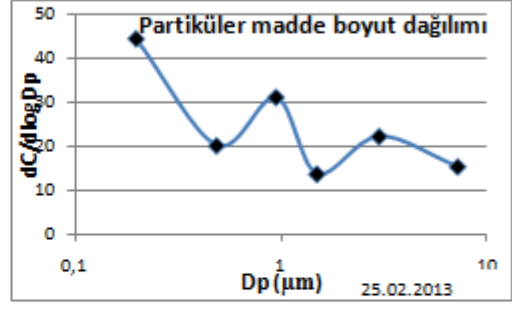
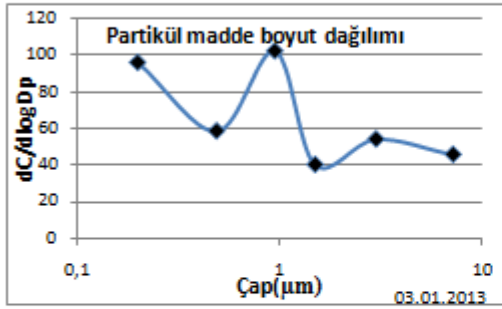
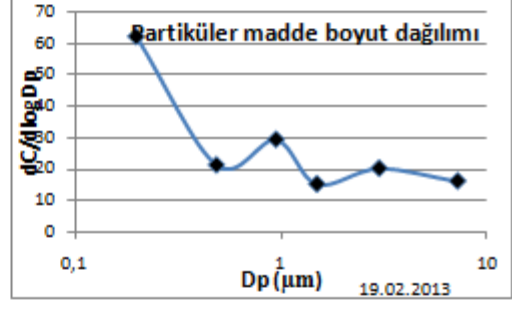
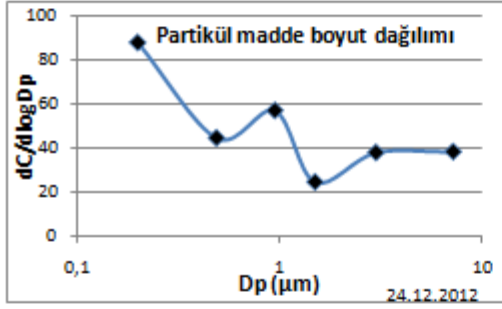
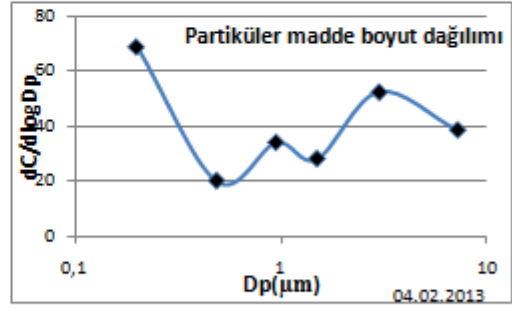
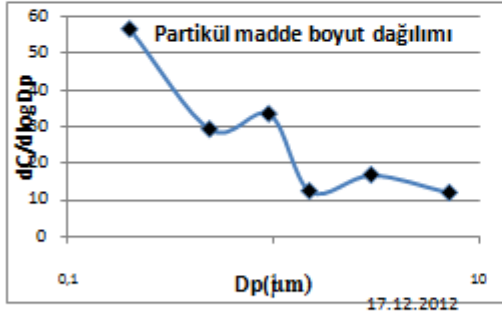
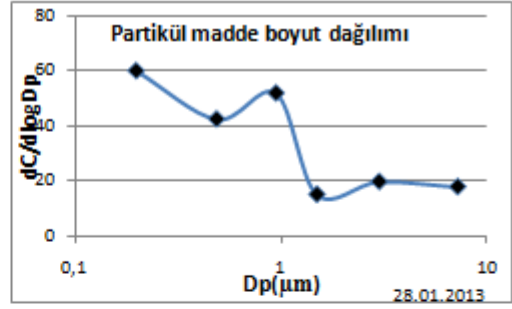
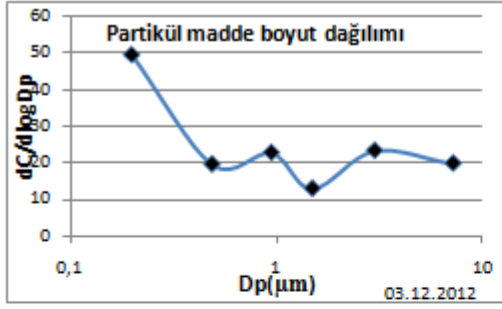
Şekil D.1 İlkbahar mevsimi PM boyut dağılımı



Şekil D.2 Yaz mevsimi PM boyut dağılımı

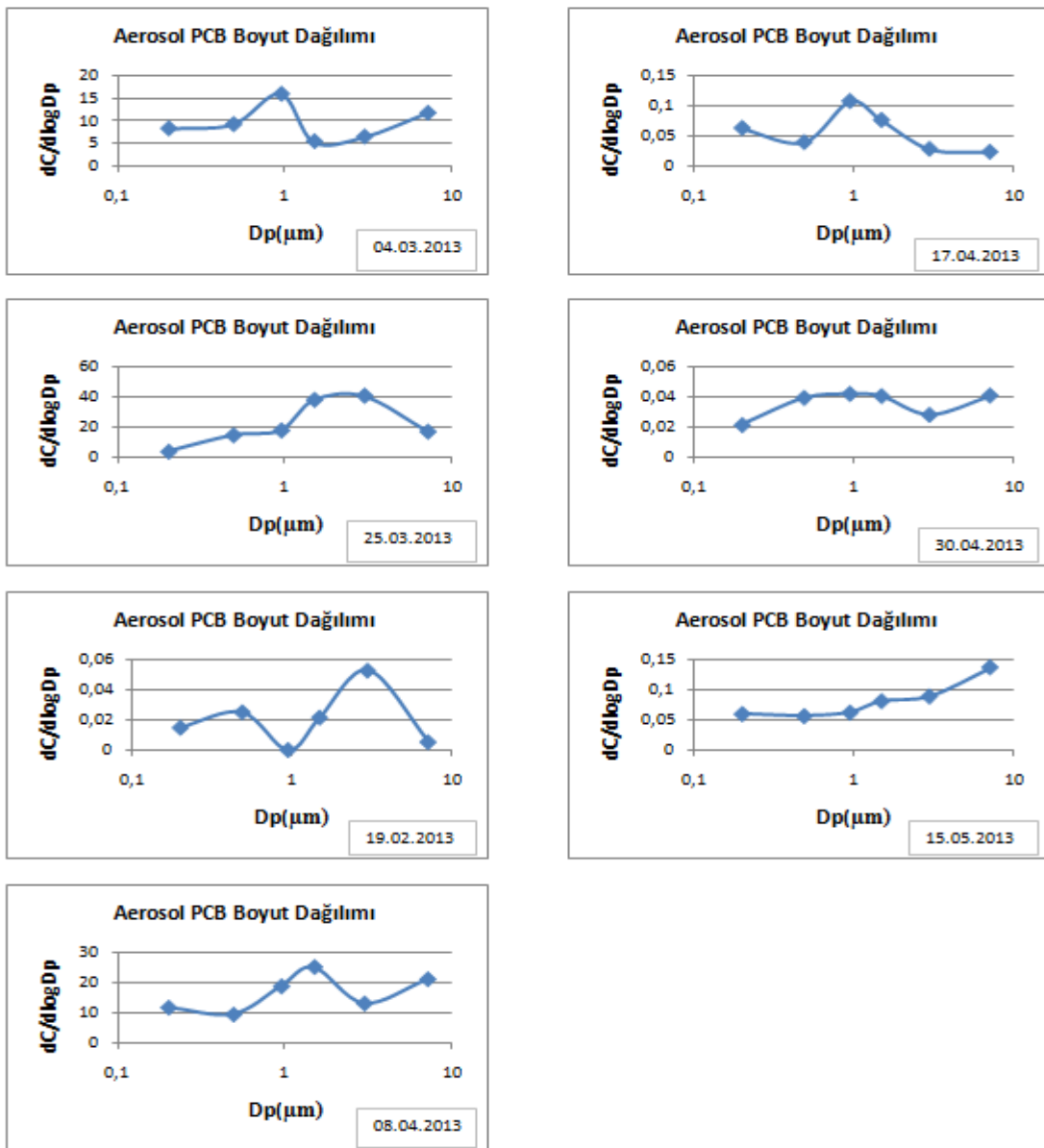


Şekil D.3 Sonbahar mevsimi PM boyut dağılımı

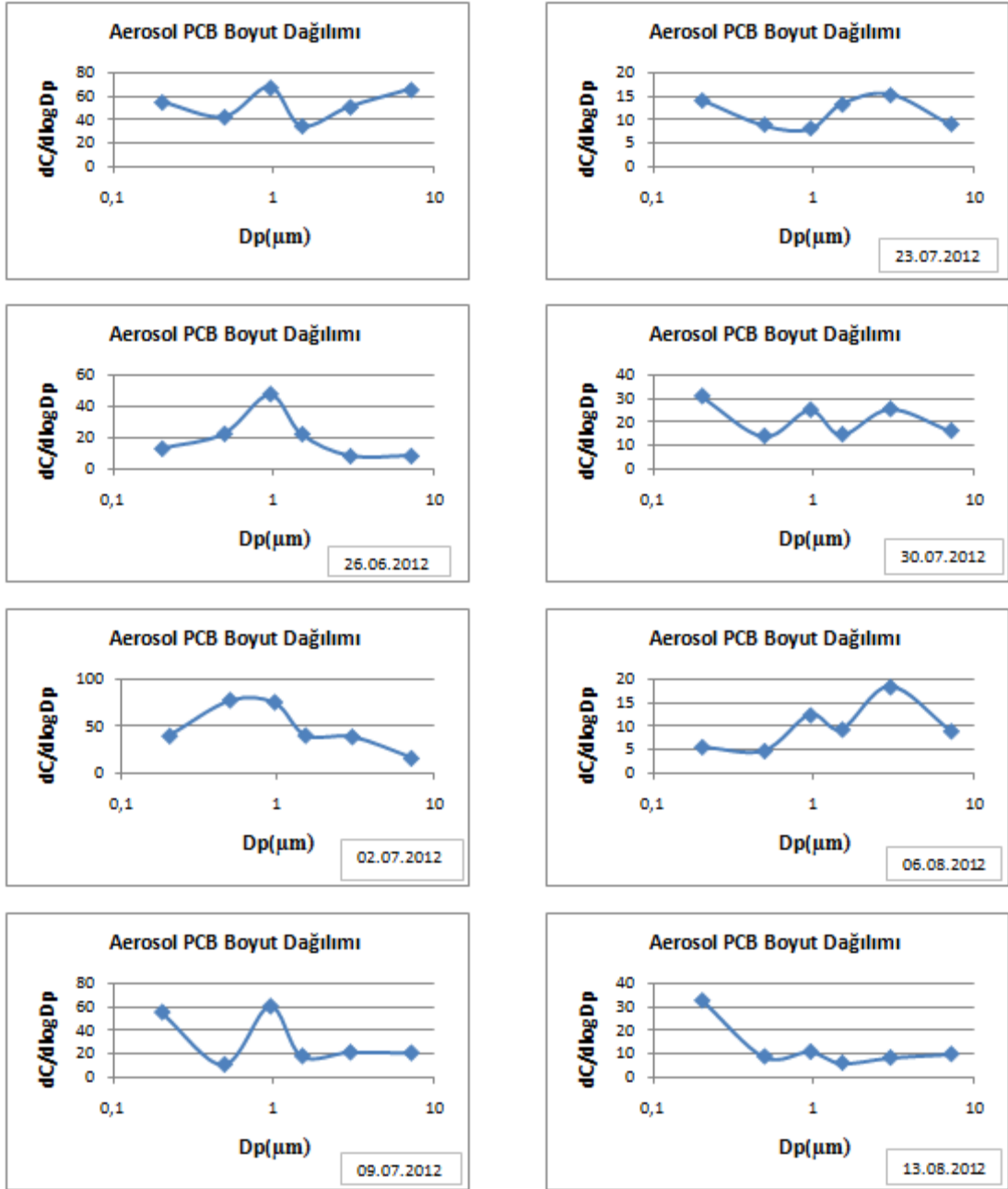


Şekil D.4 Kış mevsimi PM boyut dağılımı

AEROSOL PCB BOYUT DAĞILIMI



Şekil E.1 İlkbahar mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı



Şekil E.2 Yaz mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı

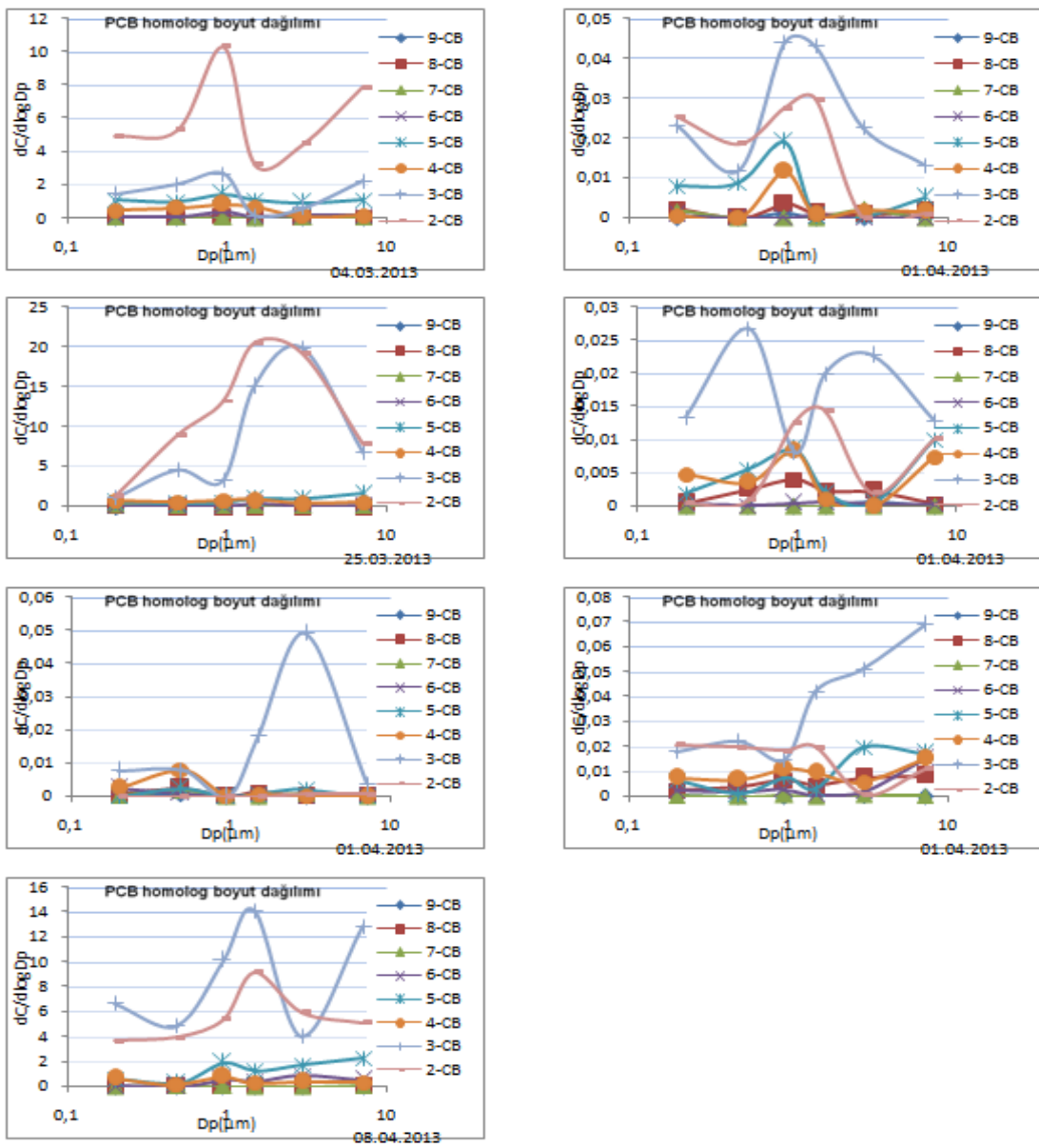


Şekil E.3 Sonbahar mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı

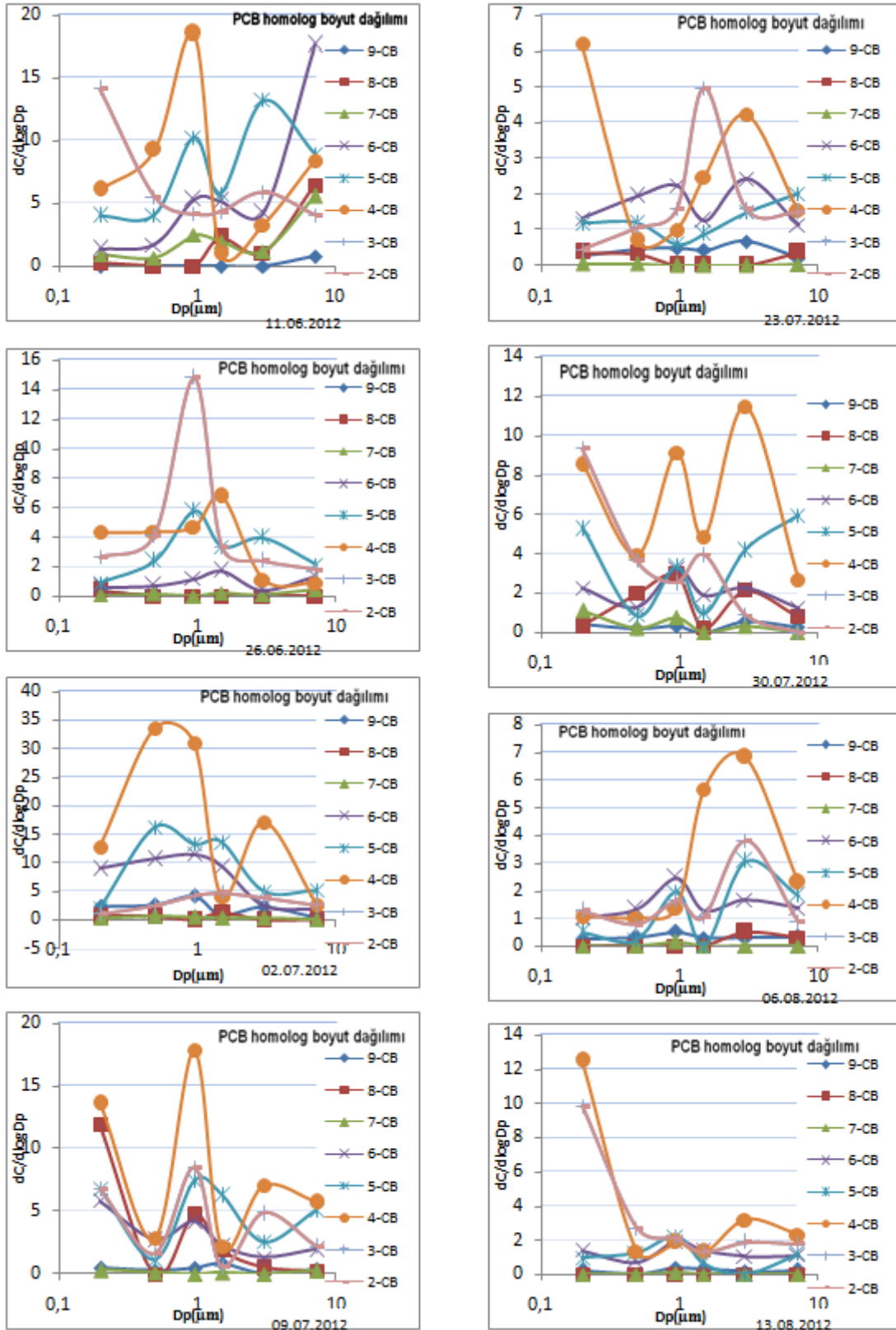


Şekil E.4 Kış mevsimi aerosol PCB boyut dağılımı

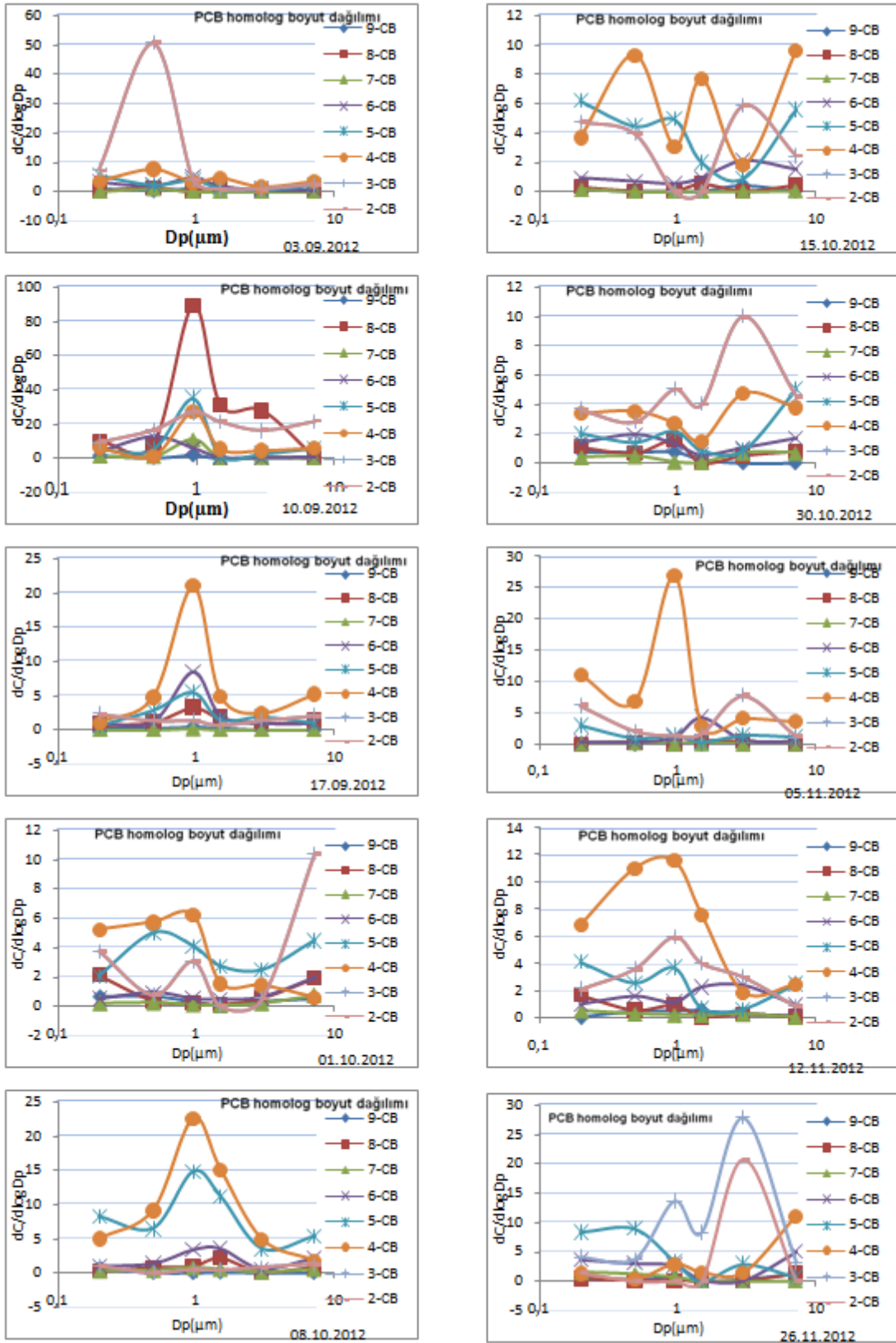
PCB HOMOLOG BOYUT DAĞILIMI



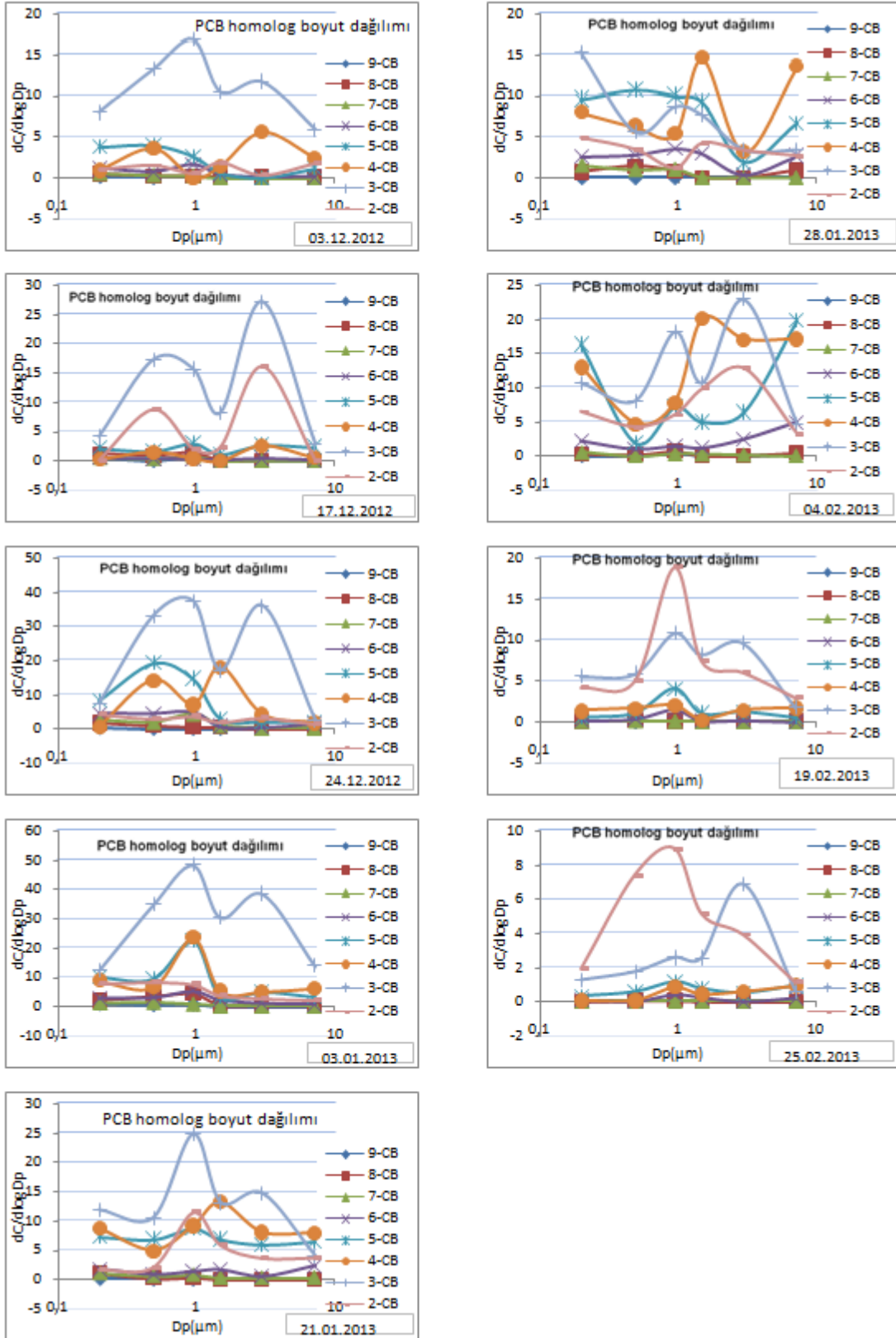
Şekil F.1 İlkbahar mevsimi PCB homolog boyut dağılımı



Şekil F.2 Yaz mevsimi PCB homolog boyut dağılımı



Şekil F.3 Sonbahar mevsimi PCB homolog boyut dağılımı



Şekil F.4 Kış mevsimi PCB homolog boyut dağılımı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sadullah Levent KUZU
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.06.1984 / İzmir
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta : skuzu@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lise	Fen/Matematik	Şişli Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2007-	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Kuzu, S.L., Saral, A., Summak G., Coltu, H., Demir, S., (2014). "Ambient polychlorinated biphenyl levels and their evaluation in a metropolitan city", Science of the Total Environment, 472, 13-19.

2. Kuzu, S.L., Saral, A., Demir, S., Coltu, H., Can, M., Beyaz, T., (2013). "Estimation of atmospheric PCB releases from industrial facilities in Turkey", Atmospheric Pollution Research, 4, 4, 420-426
3. Kuzu, S.L., Saral, A., Demir, S., Summak, G., Demir, G., (2013). "A detailed investigation of ambient aerosol composition and size distribution in an urban atmosphere", Environmental Science and Pollution Research, 20, (4), 2556-2568
4. Demir, S., Saral, A., Kuzu, S.L., (2012). "Assessment of Levels and Associated Risks of Exposure to VOCs Released from MSW Landfill Sites", Fresenius Environmental Bulletin, 21, (3a), 781-788
5. Demir, S., Saral, A., Ertürk, F., Kuzu, S.L., Goncaloğlu, B.İ., Demir, G., (2012). "Effect of diurnal changes in VOC source strenghts on performances of receptor models", Environmental Science and Pollution Research, 19, 1503-1514
6. Demir, S., Saral, A., Işık, D., Akyildiz, A., Kuzu, S.L., Mert, S., Demir, G., Goncaloğlu, B.İ., (2012). "Characterization of ambient volatile organic compounds and their diurnal variations in İstanbul, Turkey", Fresenius Environmental Bulletin, 20, (11), 2541-2548
7. Demir, S., Saral, A., Ertürk, F., Kuzu, L., (2010). "Combined use of principal component analysis (PCA) and chemical mass balance (CMB) for source identification and source apportionment in air pollution modelling studies", Water Air Soil Pollution, 212, 249-439

Bildiri

1. Güneş, G., Saral, A., Göktaş, M., Kuzu, S., L., Uygur, N., Demir, S., (2012). "Poliklorlu dibenzo-p-dioksin/furan (PCDD/F) ve dioksin benzeri poliklorlubifenil (DB-PCB) bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonlarının kentsel ve yarı kentsel alanlarda araştırılması", XIII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 17-19 Ekim 2012, İstanbul
2. Uygur, N., Saral, A., Demir, S., Kuzu, S., L., Güneş, G., (2012). "Antropojenik Emisyonların Deniz Aerosolü İçeriği Üzerine olan Etkilerinin Dönemsel ve Bölgesel Olarak İncelenmesi: İstanbul Marmara Deniz Kıyısı Örneği", XIII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 17-19 Ekim 2012, İstanbul
3. Uygur, N., Saral, A., Demir, S., Kuzu, S., L., Güneş, G., (2012). "Variations in chemical compositions of the aerosols in İstanbul", 4th Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, 10-13 September 2012, İstanbul
4. Kuzu, L. Saral, A., Demir, S., Summak, G., Güneş, G., Uygur, N., (2012). "Particle Number Estimationin Ambient Aerosols Using a Cascade Impactor", 4th Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, 10-13 September 2012, İstanbul
5. Güneş, G., Saral, A., Çelikten, H., Kuzu, L., Demir, S., Uygur, N., (2012). "Investigation of temporal and spatial variation of atmospheric concentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzo furans in İstanbul", 4th Air Quality

Management at Urban, Regional and Global Scales, 10-13 September 2012, Istanbul

6. Saral, A., Demir, S., Işık, D., Akyıldız, A., Kuzu, L., Güneş, G., Çelikten, H., Uygur, N., (2012). "Identification and apportionment of ozone forming potential in an urban atmosphere by PCA-MLR", 4th Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, 10-13 September 2012, Istanbul

7. Saral, A., Uygur, N., Demir, S., Kuzu, L., Güneş, G. (2012). "Determining the impact of traffic on aerosol composition in Istanbul", 4th Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, 10-13 September 2012, Istanbul

8. Güneş, G., Saral, A., Çelikten, H., Demir, S., Kuzu, L., Uygur, N., (2012). "Determination of gas/particle partitioning of PCDD/Fs in Istanbul atmosphere", 4th Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, 10-13 September 2012, Istanbul

9. Kocabıyık, E., O., Oktorcacı, G., Demir, S., Kuzu, L., Saral, A., (2011). "Metal Döküm Sektörünün Çevresel Açısından İncelenmesi ve Sektörel Bazda Yaşanılan Çevre Sorunları, Çevre Sorunları Hakkında Üretilen Çözümler", 4. Döküm ve Çevre Sempozyumu, 17-18 Kasım 2011, İstanbul, 33-37

10. Kuzu, L., Saral, A., Demir, S., (2011). "Hurda Alüminyum Ergitme Tesisleri Emisyonlarının ve Baca Gazı Arıtım Sistemlerinin Değerlendirilmesi", 4. Döküm ve Çevre Sempozyumu, 17-18 Kasım 2011, İstanbul, 113-117

11. Güneş, G., Ertürk, F., Saral, A., Kuzu, S., L., (2010). "Dioksin/Furan Kontrolünde Uygulanan Sorbent Enjeksiyon Sistemi ile Katalitik Filtre Sisteminin Karşılaştırılması", IV. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 25-27 Ekim 2010, Ankara, 269-279

12. Ertürk, F., Güneş, G., Kuzu, L., (2010). "Dioksin-Furan Formation in Incinerators and Their Control Technologies: Case Study for İzaydaş and İstaç Incinerators", 11th International Combustion Symposium, 24-27 June 2010, Sarajevo

13. Kuzu, L., Saral, A., (2010). "Determination of the Size Distribution of Traffic Originated Particulate Matter in a Highly Crowded Urban Area", 11th International Combustion Symposium, 24-27 June 2010, Sarajevo

14. Kuzu, L., Ertürk, F., (2010). "Air Pollution Control Systems for Metal Casting Industry", 3rd International Foundry and Environment Symposium (IFES2009), 27-28 January 2010, Istanbul

15. Kuzu, L., Demir, S., Saral, A., Alp, K., Ertürk, F., (2009). "Assessment of Adverse Effects on Ambient Air Quality of a Cement Manufacturing Facility that is Planned to be Installed in Adapazari, Turkey", International Symposium on Environment, 20-23 May 2009, Bishkek

16. Anıl, İ., Karaca, F., Alagha, O., Kuzu, L., Ertürk, F., (2008). "PM_{BİLİR}: Trafik Kaynaklı Saatlik PM_{2,5} ve PM₁₀ Tahmin Modeli", Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları

Sempozyumu'08, 2-6 Kasım 2008, İstanbul

17. Anıl, İ., Uygur, N., Karaca, F., Alagha, O., Kuzu, L., Ertürk, F., (2008). "İstanbul'da Bahar Mevsimindeki Trafik Kaynaklı PM_{2,5} ve PM₁₀ Değerlendirmesi", Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu, 30-31 Mayıs, 2008, Konya, 273-282

Proje

1. Siklon Geometrisi ve Giriş-Çıkış Gaz Hızlarının Siklondaki Partikül Madde Toplama Verimi ve Basınç KAYBı Üzerindeki Etkilerinin Deneysel ve Nümerik Olarak İncelenmesi, YTÜ-BAPK

2. Kentsel Atmosferde Poli Klorlu Bifenil (PCB) Konsantrasyonlarının Gaz ve Partiküllerde Fraksiyonel Değişiminin Belirlenmesi ile Beraber Uzun Mesafeli Taşınımının İncelenmesi, TÜBİTAK-111Y225

3. Kentsel Atmosferde PCB Konsantrasyonlarının Gaz ile Partiküllerde Fraksiyonel Değişiminin İncelenmesi, YTÜ-BAPK

4. Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa Kampüsünün Hava Kalitesinin Çevredeki Sanayi Tesislerinden Etkilenme Potansiyelinin PM ve PM ile Taşınabilen Ağır Metaller Bazında Araştırılması ve Potansiyel Radyoaktif Kirliliğin İncelenmesi, YTÜ-BAPK

5. Kentsel Bölgelerde Atmosferdeki Solunabilir Partikül Maddelerin Boyut Dağılımının İncelenmesi ve bu Partiküllerde Ağır Metal Analizi, YTÜ-BAPK

ÖDÜLLERİ

1. 2010-2011 dönemi Yıldız Teknik Üniversitesi bilimsel yayını teşvik ödülü

2. 2011-2012 dönemi Yıldız Teknik Üniversitesi bilimsel yayını teşvik ödülü