

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAĞMUR SUYUNDA PAH VE PESTİSİT TAYİNİ VE ALICI ORTAM
MODELLEMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Burcu BİNİCİ

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU

KOCAELİ, 2008

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAĞMUR SUYUNDA PAH VE PESTİSİT TAYİNİ VE ALICI ORTAM
MODELLEMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Kimya Müh. Burcu BİNİCİ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 07 Ocak 2008

Tezin Savunulduğu Tarih: 11 Mart 2008

Tez Danışmanı

Yrd.Doç.Dr.Nilüfer DURMAZ

HİLMİOĞLU

(*Nilüfer Durmaz*)

Üye

Doç.Dr.Serpil YENİSOY

KARAKAŞ

(*Serpil Yenişoy*)

Üye

Yrd.Doç.Dr.Beyhan

PEKEY

(*Beyhan Pekey*)

KOCAELİ, 2008

ÖNSÖZ

“Yağmur Suyunda PAH ve Pestisit Tayini ve Alıcı Ortam Modellemesi” isimli yüksek lisans tez çalışması aynı zamanda TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü tarafından desteklenen bir iç projedir. Gerçekleştirilen bu çalışmayla Marmara Bölgesi’nde sanayinin ve nüfusun yoğunlaştığı Kocaeli ili Gebze ilçesinin kirletici yapısı ortaya koyulmaktadır.

Gebze’nin endüstriyel ve kırsal kesimlerinde PAH ve pestisit çökmesi: Kaynak tespiti isimli tez çalışmasında bana maddi ve manevi her konuda desteği olan sevgili hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Nilüfer DURMAZ HİLMİOĞLU’na, ve aynı zamanda tez çalışmasının konu olduğu projenin yürütücüsü olan sevgili hocam Sayın Doç.Dr. Serpil YENİSOY KARAKAŞ’a, ve yine tez çalışmasının konu olduğu projenin yürütülmesinde olanak sağlayan TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü yöneticilerine, kimya grubu çalışanları Doç.Dr. Duran KARAKAŞ, Gökhan BİLSEL, Mine BİLSEL ve Taner GÖKÇEN’e, yağmur örneklerinin toplanması aşamasında her konuda yardımcı olan Gebze Kadıllı köyü ziraat mühendisi Ramazan Yakar’a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
ÖZET	ix
İNGİLİZCE ÖZET	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)	5
2.1.1. Polisiklik aromatik hidrokarbonların kaynakları	8
2.1.2. Sağlık etkileri	9
2.1.3. PAH'ların çevrede bulunma durumları	10
2.2. PAH'ların Atmosferik Çökelmeleri	13
2.2.1. Yaş çökme	14
2.2.2. Kuru çökme	15
2.2.3. Hava-su gaz değişimi	16
2.2.4. Atmosferik prosesler	17
2.3 Pestisitler	18
2.4. Türkiye'de Pestisit Kullanımı	21
2.4.1. Pestisit tüketimi	21
2.5 Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri	23
2.5.1. Pestisitlere karşı dayanıklılık oluşumu	23
2.5.2. Hedef olmayan organizmalar üzerine etkisi	24
2.5.3. İnsanlar üzerine etkileri	24
2.5.4. Çevre üzerine etkileri	26
2.5.5. Gıdaların kirlenmesi	28
2.6. Pestisitlerin atmosferik çökelmeleri	28
2.7. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)	29
2.7.1. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) arasındaki farklar	30
2.7.1. SPE sorbentleri	30
2.7.1.1. SPE sorbent özellikleri	31
2.7.1.2. Sorbent özelliği	31
2.7.1.3. Silika bazlı sorbentler	31
2.7.1.4. Polimerik sorbentler	32
2.7.1.5. Yüzey alanı	32
2.7.1.6. Delik boyutu	33
2.8. Ekstraksiyon Mekanizmaları	33
2.8.1. Ters faz	33
2.8.2. Normal faz	33
2.8.3. İyon değiştirme	34

2.9. Örnek/ Matris Bileşiminin Ekstraksiyon Mekanizmasını Etkilemesi.....	34
2.10. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Aşamaları.....	35
2.10.1. Şartlandırma aşaması	36
2.10.2. Örnek Yükleme Aşaması	37
2.10.3. Yıkama aşaması	38
2.10.4. Elüsyon aşaması	39
2.11. Gaz Kromatografi-Tandem Kütle Spektrometre (GC-MS-MS)	40
2.11.1. Gaz kromatografi (GC)	40
2.11.2. Gaz kromatografi ilkeleri	40
2.11.3. Taşıyıcı gaz	41
2.11.4. Numune enjeksiyon sistemi	41
2.11.5. Kolon yerleşim biçimi ve kolon fırın	41
2.12. Kütle Spektrometre	42
2.13. Tandem Kütle Spektrometre (MS-MS).....	43
2.14. Verilerin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi	44
2.14.1. Aritmetik ortalama	45
2.14.2. Geometrik ortalama.....	45
2.14.3. Ortanca (medyan).....	46
2.14.4. Mod	46
2.14.5. Aralık	46
2.14.6. Standart sapma	46
2.14.7. Histogram.....	47
2.14.8. Korelasyonlar	47
2.15. Alıcı Ortam Modelleri.....	48
2.15.1. Faktör analizi.....	48
2.15.1.1. Gerekli veri seti ve varsayımlar	50
2.15.1.2. Faktör analizinin adımları	51
2.15.1.3. Faktör analizinin adımlarının matematiksel olarak incelenmesi.....	51
2.15.1.4. Statgraphics Plus programı kullanılarak faktör analizinin yapılması	57
2.16. Geri Taşınım Modellemesi (Back Trajectory)	57
2.16.1. Hysplit modeli kullanarak trajectory çizimlerinin yapılması.....	58
3. MATERYAL VE METOT	60
3.1. Örnekleme Bölgelerinin Tanımlanması	60
3.1.1. Tayini yapılacak olan PAH ve pestisit bileşikleri	60
3.1.2. Atmosferik çökme örnekleme bölgeleri.....	61
3.2. Örneklerin Toplanması ve Hazırlanması	63
3.2.1. Kullanılan malzemeler	63
3.2.2. Atmosferik çökme örnekleme yöntemleri.....	63
3.2.3. Çökme örneklerinin analize hazırlanması	65
3.2.4. Geriye dönük hava kütlelerinin taşınım yolları hesaplamaları (Back Trajectory)	68
3.3. Örneklerin Analizi.....	69
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	72
4.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Bileşikleri için Yaş, Kuru ve Toplam Çökme Verilerinin Genel Karakteristikleri	72
4.1.1. Çökme örneklerinde ölçülen PAH verilerinin istatistiksel dağılım şekilleri. 75	
4.1.2. Çökme örneklerindeki PAH bileşiklerinin kısa ve uzun vadeli değişimleri. 85	
4.1.3. Çökme örneklerinde ölçülen PAH bileşikleri arasındaki korelasyonlar	89
4.1.4. Çökme sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması.....	91

4.2. PAH Bileşikleri Çökme Örneklerinin Geri Taşınım Modellemesi Sonuçları..	96
4.2.1. TYÇ ve TKÇ verilerinin geri taşınım modellemesi sonuçları	96
4.2.2. KTÇ verilerinin geri taşınım modellemesi sonuçları	105
4.3. TYÇ, TKÇ ve KTÇ Örnekleri İçin Rüzgar Sektör Analizi.....	112
4.4. Pestisit Bileşikleri için Yaş, Kuru ve Toplam Çökme Verilerinin Genel Karakteristikleri.....	117
4.4.1.Çökme örneklerinde ölçülen pestisit verilerinin istatistiksel dağılım şekilleri	120
4.4.2. Çökme örneklerindeki pestisit bileşiklerinin kısa ve uzun vadeli değişimleri	131
4.4.3. Çökme örneklerinde ölçülen pestisit bileşikleri arasındaki korelasyonlar..	132
4.5. Pestisit Bileşikleri Çökme Örneklerinin Geri Taşınım Modellemesi Sonuçları	135
4.5.1. TYÇ, TKÇ ve KTÇ örnekleri verilerinin geri taşınım modellemesi sonuçları	135
4.6. Pestisit Bileşikleri TYÇ, TKÇ ve KTÇ Örnekleri Rüzgar Sektör Analizi.....	135
4.7. Alıcı Ortam Modelleri.....	138
4.7.1. Faktör analizi ve kaynak türlerinin belirlenmesi.....	139
4.7.2. PAH bileşikleri için TYÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri	140
4.7.3. PAH bileşikleri için TKÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri	142
4.7.4. PAH bileşikleri için KTÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri	144
4.7.5. PAH bileşiklerinin oranlarıyla kirletici kaynaklarının belirlenmesi	146
4.7.6. Pestisit bileşikleri için KTÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri.....	147
4.7.7. Pestisit bileşikleri için TYÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri.....	148
4.7.8. Pestisit bileşikleri için TKÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri.....	149
5. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER	152
5.1. Genel Sonuçlar	152
5.2. Öneriler	159
KAYNAKLAR	162
ÖZGEÇMİŞ	167

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

D_d	: Kuru Çökme Oranı
C	: Karbon
h	: Sınır Tabaka Yüksekliği
H	: Hidrojen
H_A	: Henry Sabiti
$K(OH)$: $(PAH_{(1-\phi)})$ için OH'e Göre Ayrışma Hızı
P_a	: Bileşimin Havadaki Kısmi Basıncı
PAH_ϕ	: PAH'ların Partikül Fazında Azalmaları
$PAH_{(1-\phi)}$: PAH'ların Gaz Fazında Azalmaları
V_d	: (PAH_ϕ) için Çökme Hızı
W	: Süpürülme Oranı
WD	: Yaş Çökme
W_g	: Çökme Hızı
X_w	: Bileşimin Sudaki Mol Fraksiyonu
X^2	: Ki Kare
R^2	: Çoklu Korelasyon Katsayısı
APS	: Acid Precipitation Sampler
ATSDR	: Toxic Substances and Disease Registry
FA	: Faktör Analizi
FAO	: Food and Agriculture Organization
GC-MS-MS	: Gaz Kromatografi-Tandem Kütle Spektrometre
HYSPLIT	: Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory
KKÇ	: Körfez Kuru Çökme
K-S	: Kolmogorov-Smirnov İstatistiği
KTÇ	: Kadıllı toplam çökme
LPG	: Likit Petrol Gazı
NIST	: National Institute of Standards & Technology
NOAA	: National Oceanic and Atmospheric Administration
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
READY	: Realtime Environmental Applications and Display System
RSS	: Relatif Standart Sapma
SPE	: Katı-faz Ekstraksiyonu
STD	: Standart Sapma
TBA	: Temel Bileşen Analizi
TEM	: Transit European Motorway
TKÇ	: TÜBİTAK Kuru Çökme
TÜBİTAK-UME	: Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu-Ulusal Metroloji Enstitüsü
TYÇ	: TÜBİTAK Yaş Çökme
US EPA	: United States Environmental Protection Agency
WHO	: World Health Organisation

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Histogram örneği.....	47
Şekil 2.2: Faktör analizinin temel matematiksel adımları	52
Şekil 2.3: Hysplit modeli kullanılarak elde edilen trajectory çizim örneği	59
Şekil 3.1: Kadıllı istasyonu ve TÜBİTAK-UME istasyonu	62
Şekil 3.2: Yaş ve kuru çökelme örnekleyicisi	64
Şekil 3.3: Süzme aparatı	66
Şekil 3.4: Katı faz ekstraksiyon sistemi	67
Şekil 3.5: PAH bileşiklerinin GC-MS-MS kromatogramı.....	70
Şekil 3.6: Fosforlu pestisit bileşiklerinin GC-MS-MS kromatogramı.....	70
Şekil 3.7: Klorlu pestisit bileşiklerinin GC-MS-MS kromatogramı	71
Şekil 4.1: TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri	76
Şekil 4.2: TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri	79
Şekil 4.3: KTÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri	82
Şekil 4.4: TYÇ örnekleri üç halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri.....	85
Şekil 4.5: TYÇ örnekleri dört halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri	86
Şekil 4.6: TYÇ örnekleri beş halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri	86
Şekil 4.7: TKÇ örnekleri üç halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri.....	87
Şekil 4.8: TKÇ örnekleri dört halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri....	87
Şekil 4.9: TKÇ örnekleri beş halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri	87
Şekil 4.10: KTÇ örnekleri üç halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri.....	88
Şekil 4.11: KTÇ örnekleri dört halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri ..	88
Şekil 4.12: KTÇ örnekleri beş halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri....	89
Şekil 4.13: TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri	97
Şekil 4.14: Kadıllı istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri	106
Şekil 4.15: TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri	121
Şekil 4.16: TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri	123
Şekil 4.17: KTÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri	127
Şekil 4.18: TYÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin mevsimsel dağılım şekilleri.....	131
Şekil 4.19: TKÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin mevsimsel dağılım şekilleri.....	132
Şekil 4.20: KTÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin mevsimsel dağılım şekilleri.....	132

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1: Seçilen 16 PAH bileşiminin yapısı.....	6
Tablo 2.2: Seçilen 16 PAH bileşiminin fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.3: Seçilen PAH bileşiklerinin yarılanma ömürleri.....	12
Tablo 2.4: Türkiye’de yıllara göre pestisit tüketimi.....	21
Tablo 2.5: AB ülkelerinde 1993-1995 yılı tüketimlerine göre hektar başına düşen ortalama pestisit miktarları.....	22
Tablo 2.6: Ege ve Akdeniz Bölgeleri’yle Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu Bölgeleri’nin Türkiye pestisit tüketimindeki preparat olarak payları.....	23
Tablo 2.7: SPE’ de örnek hazırlama için gerçekleştirilen dört aşama.....	35
Tablo 3.1: SPE için geliştirilen diğer metotlar.....	67
Tablo 4.1: PAH bileşikleri TÜBİTAK-UME istasyonu, yaş çökme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) istatistiksel verileri (N:Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum).....	73
Tablo 4.2: PAH bileşikleri TÜBİTAK-UME istasyonu, kuru çökme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$) istatistiksel verileri (N:Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum)....	74
Tablo 4.3: PAH bileşikleri Kadıllı istasyonu, toplam çökme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$) istatistiksel verileri (N:Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum).....	74
Tablo 4.4: TYÇ örnekleri PAH bileşiklerinin Pearson Korelasyon Matrisi.....	90
Tablo 4.5: TKÇ örnekleri PAH bileşiklerinin Pearson Korelasyon Matrisi.....	90
Tablo 4.6: KTÇ örnekleri PAH bileşiklerinin Pearson Korelasyon Matrisi.....	91
Tablo 4.7: Kadıllı ve TÜBİTAK-UME istasyonlarındaki çökme örnekleri sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması (kuru ve toplam çökme, μg PAH/ $\text{m}^2.\text{gün}$, yaş çökme, μg PAH/ m^2).....	92
Tablo 4.8: TYÇ örneklerinden yüksek konsantrasyona sahip olanlar ve bunların geri taşınım modellemesi sonuçları.....	104
Tablo 4.9: TKÇ örneklerinden yüksek konsantrasyona sahip olanlar ve bunların geri taşınım modellemesi sonuçları.....	104
Tablo 4.10: KTÇ örneklerinden yüksek konsantrasyona sahip olanlar ve bunların geri taşınım modellemesi sonuçları.....	105
Tablo 4.11: TYÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma).....	112
Tablo 4.12: TKÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma).....	113
Tablo 4.13: TÜBİTAK-UME istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri.....	113
Tablo 4.14: PAH bileşiklerinin farklı kaynaklara göre toplam kütledeki yüzde (%) dağılımları.....	114
Tablo 4.15: KTÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma).....	116
Tablo 4.16: Kadıllı istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri.....	117

Tablo 4.17: Pestisit bileşikleri TÜBİTAK-UME istasyonu, yağ çökme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) istatistiksel verileri (N:Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum).....	118
Tablo 4.18: Pestisit bileşikleri TÜBİTAK-UME istasyonu, kuru çökme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$) istatistiksel verileri (N:Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum).....	118
Tablo 4.19: Pestisit bileşikleri Kadıllı istasyonu, toplam çökme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$) istatistiksel verileri (N: Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum).....	119
Tablo 4.20: TYÇ örnekleri pestisit bileşikleri Pearson Korelasyon Matrisi.....	134
Tablo 4.21: TKÇ örnekleri pestisit bileşikleri Pearson Korelasyon Matrisi.....	134
Tablo 4.22: KTC örnekleri pestisit bileşikleri Pearson Korelasyon Matrisi.....	135
Tablo 4.23: TYÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma).....	136
Tablo 4.24: TKÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma).....	137
Tablo 4.25: Pestisit bileşiklerinin TÜBİTAK-UME istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri.....	137
Tablo 4.26: Pestisit bileşiklerinin Kadıllı istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri.....	138
Tablo 4.27: KTC örneklerindeki pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma).....	138
Tablo 4.28: TYÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri.....	140
Tablo 4.29: TKÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri.....	143
Tablo 4.30: KTC örneklerinde PAH bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri.....	145
Tablo 4.31: KTC örneklerinde pestisit bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri.....	148
Tablo 4.32: TYÇ örneklerinde pestisit bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri.....	148
Tablo 4.33: TKÇ örneklerinde pestisit bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri.....	150
Tablo 5.1: PAH bileşikleri faktör analizi genel sonuçları.....	159
Tablo 5.2: Pestisit bileşikleri faktör analizi genel sonuçları.....	159

YAĞMUR SUYUNDA PAH VE PESTİSİT TAYİNİ VE ALICI ORTAM MODELLEMESİ

Burcu BİNİCİ

Anahtar Kelimeler: PAH, Pestisit, Faktör Analizi, Geri Taşınım Modellemesi, Yağmur suyu, Atmosferik Çökme

Özet: Yağmur suyu örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve pestisitlerin (organoklorlu ve organofosforlu) tayini için bir adet yaş-kuru örnekleyici TÜBİTAK-UME binasında ve bir adet toplam çökme örnekleyicisi Gebze'nin Kadıllı köyünde kurulmuştur. Her iki istasyonda yağmur örnekleme Mart 2006'da başlatılmış olup Mart 2007'de sonlandırılmıştır. Katı faz ekstraksiyon (SPE) tekniği kullanılarak hazırlanan örneklerin analizi için GC-MS-MS cihazı kullanılmıştır.

PAH bileşiklerinde mevsimsel bir değişim gözlenirken pestisit bileşiklerinde böyle bir değişim gözlenmemiştir. Tüm PAH bileşiklerinin toplam ortalama değerleri yaş çökme örnekleri için, 10,06 $\mu\text{g.m}^{-2}$, kuru çökme örnekleri için 0,42 $\mu\text{g.m}^{-2}\text{gün}^{-1}$ ve toplam çökme örnekleri için 0,73 $\mu\text{g.m}^{-2}\text{gün}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Pestisit bileşiklerinde ise yaş çökme örnekleri için, 61,19 $\mu\text{g.m}^{-2}$, kuru çökme örnekleri için 4,5 $\mu\text{g.m}^{-2}\text{gün}^{-1}$ ve toplam çökme için 3,04 $\mu\text{g.m}^{-2}\text{gün}^{-1}$ olarak bulunmuştur. PAH bileşiklerinden en yüksek akı değerine Benzo(a)Antrasen (BaA) bileşiği sahiptir. Pestisit bileşiklerinden ise Fosfamidon ile Metilparaokson en yüksek akı değerlerine sahiptir.

Çökme örneklerinde PAH bileşiklerinden Benzo(ghi)perilen(BghiP), Dibenz(ah)antrasen(dBahA), Indeno(1,2,3-c,d)piren(IP), Benzo(a)piren(BaP) ve Asenaften(AcN) bileşiğine rastlanmamıştır. Pestisit bileşikleri için 18 klorlu pestisit bileşiğinden sadece beta-lindane, gama-lindane ve endrin aldehit bileşiklerine rastlanmıştır. Fosforlu pestisit bileşiklerinde ise 13 tane bileşiğin analizi yapılmış fakat çökme örneklerinde bu bileşiklerden 11 tanesi tespit edilmiştir.

Faktör analizi sonucu PAH bileşikleri için TÜBİTAK-UME istasyonunu etkileyen kirletici kaynakları, kömür ve doğal gaz yanması, petrol (fuel-oil) ve LPG yanması, trafik, Kadıllı istasyonu için ise, kömür, doğal gaz yanması ve trafik olarak tespit edilmiştir. Pestisit bileşikleri için TÜBİTAK-UME istasyonu üzerinde etkili olan kirletici bölgeler kuzeybatı, kuzey, batı ve kuzeydoğu, Kadıllı istasyonu için ise güney, batı ve kuzeybatı olarak tespit edilmiştir.

DETERMINATION OF PAH AND PESTICIDES IN RAIN WATER AND RECEPTOR MODELLING

Burcu BİNİCİ

Keywords: PAH, Pesticide, Factor Analysis, Back Trajectory Modelling, Rain Water, Atmospheric Deposition

Abstract: A wet-dry rain sampler was placed at the roof of TÜBİTAK-UME building and a bulk deposition rain sampler was placed at the Kadıllı village to determine presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and pesticides (organochlorine and organophosphorus) in rain water samples. All samples were collected from March 2006 to March 2007. Gas chromatography-tandem mass spectrometry was used to analyze the samples which were prepared by using solid phase extraction (SPE) method.

In this study, seasonal variations is observed for PAHs although there is no seasonal variations in the concentrations of pesticides. Average values are found as 10,06 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for wet deposition, 0,42 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for dry deposition and 0,73 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for bulk deposition samples for all PAH compounds and 61,19 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for wet deposition, 4,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for dry deposition and 3,04 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ for bulk deposition samples for pesticide compounds. Benz(a)Anthracene(BaA) has the highest deposition flux among PAH compounds. Phosphamidon and methylparaoxon have the highest deposition flux among pesticide compounds.

Benzo(ghi)perylene(BghiP), Dibenz(a,h)anthracene(dBahA), Indeno(1,2,3-cd)pyrene(IP), Benzo(a)pyrene(BaP) and Acenaphthene(AcN) PAH compounds were not found in rain water samples for each deposition. Among 18 organochlorine pesticide compounds, only beta-lindane, gama-lindane and endrin aldehyde were determined. However, 13 organophosphorus pesticide compounds were analyzed but only 11 of them are determined in deposition samples.

Depending on the results of factor analysis, pollutive sources are determined as coal and natural gas combustion, petroleum (fuel oil) and LPG combustion, and traffic for TUBITAK-UME station and coal and natural gas combustion, and traffic for Kadıllı station. Also, northwest, north, west and northeast directions for TUBITAK-UME station and south, west and northwest directions for Kadıllı station are determined as pollutive regions for pesticide compounds.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yoğunlaşmış popülasyon, enerji tüketimi, taşıma araçları ve endüstriyel kuruluşların bulunduğu büyük şehirler, bölgesel anlamda antropojenik hava kirleticilerinin oluşup atmosfere yayılmasında en etkili rolü oynarlar. Şehirlerde yaşayan insanlar bu kirliliğe kırsal alanlarda yaşayanlardan daha fazla maruz kalırlar. Bir bölgenin yerel enerji yapısı, ekonomik şekli, iklimi ve hatta insanların yaşayış biçimi büyük şehirlerdeki hava kirleticilerinin kaynaklarını belirlemektedir. Tüm bu durumlara bağlı olarak büyük kentlerde birçok kirlilik kaynağı mevcuttur (Zhang ve diğ. 2006).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) da kentsel alanda bulunan kanserojen ve mutajen özellik gösteren başlıca kirleticilerdir. Bu bileşikler eksik yanma ürünleridir. Hem benzin hem de dizel yakıt kullanan araçlardan gerçekleşen emisyonlar, fuil-oil ve kömür yanması, doğal gaz yanması, evsel ve endüstriyel atıkların bertarafı ve odun yanması gibi reaksiyonlar PAH'ların salınımını gerçekleştiren en önemli proseslerdir. PAH'ların oluşumu insan faaliyetleri sonucu olduğu gibi doğal yollardan da gerçekleşebilir. Orman yangınları, volkanik patlamalar PAH salınımının gerçekleştiği en önemli doğal kaynaklardır. Fakat bunların etkisi insan eliyle oluşanlara oranla daha düşüktür (Zhang ve diğ. 2006).

Pestisitler ise zararlı böceklerin ve bitkilerin önlenmesi, yok edilmesi, uzaklaştırılması veya azaltılması için kullanılan madde veya madde karışımıdır. Pestisitlerin çoğu zaman sadece insektisit olduğu zannedilir, fakat herbisitler, fungusitler ve zararlı böceklerin kontrolünde kullanılan diğer çeşitli maddelerde pestisitler grubuna girer (US EPA). Pestisitler uygulanırken veya uygulandıktan sonra parçacıkların toprak erozyonuna uğraması veya buharlaşmayla atmosfere karışırlar. Buharlaşma sürekli olan bir süreçtir ve birçok pestisit atmosferde yayıldığı başlıca yoldur. Pestisitler havada uçmaya başladığında rüzgarla taşınır ve uygulanması hedeflenmemiş bölgelere kuru (gaz ve parçacık) ve yağ (sis, yağmur ve

karla çökelme) olarak çökelirler (Majewski ve diğ. 2000). Bunlar da PAH'lar gibi atmosferik kirleticiler sınıfına girer.

Atmosfer, doğal ve antropojenik kaynaklı birçok zehirli, kanserojen ve mutajen (canlıların hücre çekirdeklerinde yeralan DNA'da depolanan kalıtsal bilgilerin değişmesine sebep olan madde ve etkenler) maddenin taşınması, dağılımı ve çökmesinde önemli bir yoldur. Bu kirleticilerin atmosferden uzaklaşmalarındaki en önemli yol ise yağ ve kuru olarak yeryüzüne çökelmeleridir. Yağ çökme, havada asılı bulunan partikül ve gaz fazlarındaki kirleticilerin yağmur veya kar gibi yağışlar ile süpürülerek atmosferden uzaklaştırılması işlemidir. Partikül veya gaz fazlarında bulunan kirleticilerin kara veya deniz, göl, akarsu gibi sucul yüzeylere çarparak bu yüzeylerde tutunmaları ve yerçekiminin etkisi ile çökelmeleri işlemine de kuru çökme denilmektedir. Atmosferden gelen bütün kirletici yüklerin gerçeğe uygun bir şekilde değerlendirilebilmesi için hem yağ hem de kuru çökme akılarının belirlenmesi gerekmektedir (Karakaş ve diğ. 2004).

Çevre kirliliği çalışmalarında, kirletici kaynakların emisyon envanterlerinin kullanıldığı dağılım (dispersion) modelleri sıklıkla uygulanmaktadır. Fakat bu modeller bugün pek çok alanda yetersiz kalmakta ve ihtiyaçları tam olarak karşılayamamaktadır. Dağılım modelleri güvenilir olsa bile, bu modellerin dayandığı kaynak emisyon envanterleri çoğunlukla güvenilir değildir. Çünkü kaynak emisyon envanterleri tüm emisyon noktalarında yapılamamakta ve genelde kaçak proses emisyonları ve toz katkılarını içermemektedir. Dağılım modellerinin, bu sınırlayıcı özelliklerinden dolayı alıcı ortam modellerine olan ilgi artmaktadır. Alıcı ortamlarda yapılan gözlemlere dayanan çeşitli kirletici kaynakların katkılarını değerlendiren alıcı ortam modelleri, dağılım modelleriyle birlikte kullanıldığında kaynak paylaşımı güvenilirliğini artırmaktadır (Karakaş ve diğ. 2004).

Örneklemin yapıldığı Gebze ilçesi, Marmara Bölgesi'nde endüstriyel kuruluşların en yoğun olduğu ilçedir. Endüstrileşmenin sonucu olarak nüfus artışı ve trafik yoğunluğu ortaya çıkmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi PAH bileşiklerinin

oluşumunu sağlayan, petrol türevli yakıtların eksik yanması işlemidir. Dolayısıyla petrol türevlerinin her yanmasında PAH bileşikleri açığa çıkmaktadır. Birçok endüstriyel kuruluş ve evsel ısıtma sistemleri enerji amaçlı olarak petrol türevi yakıtlar kullanmakta yine aynı şekilde motorlu taşıtlar da bu yakıtları tüketmektedirler. Bu nedenle bu gibi unsurlar kirletici ögeler kapsamına girer. Bu ögeler de Gebze ilçesinde bol miktarda bulunduğu için, bu bölge yoğun kirlilik etkisi altındadır. Bu nedenle böyle bir çalışmanın bu ilçede yapılması uygun görülmüştür. Bunun yanı sıra Gebze ilçesinde Kadıllı, Cuma ve Göçbeyli köylerinde pestisit kullanımının olduğu geniş alanda seracılık yapılmaktadır. Ayrıca Gebze ilçesi sınırları içerisinde üretim yapan iki büyük tarım ilacı fabrikası vardır. PAH bileşikleri gibi pestisit bileşikleri de kirletici özelliği taşımakta ve insan sağlığı açısından zehirli maddeler kategorisine girmektedir. Bu çalışmada da PAH bileşiklerinin yanında pestisit bileşiklerinin de atmosfere karışan miktarları tespit edilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmanın amacı Kocaeli ili Gebze ilçesi atmosferindeki PAH ve Pestisit kirletici maddelerini yaş, kuru ve toplam çökme yoluyla tespit etmek ve bu bileşiklerin kaynaklarını alıcı ortam modelleri yardımıyla belirlemektir. Bu amaçla TÜBİTAK-UME binasında ve Kadıllı köyünde birer örnekleme istasyonu kurulmuştur. TÜBİTAK-UME istasyonunda yaş ve kuru çökme, Kadıllı istasyonunda toplam çökme örnekleri toplanmış ve her bileşik türü için GC-MS-MS tekniği kullanılarak analiz edilmiştir.

Çalışmaya konu olan PAH ve pestisitlerin önemini ve kirletici olarak seçilmelerinin nedenini ortaya koymak için, bu kirleticilerin genel özellikleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri, kaynakları, kaynaktan çıktıktan sonra geçirdikleri evreler ve sağlık etkileri literatür araştırmasıyla açıklanmış ve ikinci bölümde sunulmuştur. Ayrıca bu bölümde kirletici kaynaklarını tespit etmek için kullanılan alıcı ortam modelleri ile ilgili tanımlayıcı bilgiler ve modelleme çalışmalarında kullanılan bilgisayar programlarının temeli açıklanmaya çalışılmıştır.

Üçüncü bölümde, çalışma kapsamındaki çökme örneklerinin toplanmaları, hazırlanmaları ve analiz yöntemleri anlatılmıştır.

Çevre çalışmalarında, kirlenici kaynak türlerini ve bu kaynakların katkılarını belirleyebilmek için ölçülen kirlenicilerin istatistiksel parametreleri, dağılım şekilleri, aralarındaki korelasyonlar ve faktör analizi (FA) nitel bilgi olarak kullanılmaktadır. Bu amaca yönelik olarak, öncelikle verilerin genel karakteristiklerinin analizi yapılmış ve PAH ve pestisit bileşiklerinin istatistiksel dağılımları belirlenmiştir. Çökme örneklerinde PAH ve pestisit bileşikleri arasındaki ikili korelasyonlar, bu bileşiklerin alıcı ortama gelme mekanizmaları veya kaynakları hakkında ön bilgi edinilmesi açısından kullanılmıştır. Kirlenici kaynak bölgelerini tespit etmek amacıyla geriye dönük hava kütlelerinin taşınım yolları (back trajectory) analizleri yapılmıştır. Yaş çökme, kuru çökme ve toplam çökme örneklerinden elde edilen veriler kullanılarak alıcı ortam modellerinden faktör analizi (FA) uygulanmıştır. Bu istatistiksel modelle, kaynak türleri (faktör analizi) belirlenmiştir. Tüm bu işlemler bölüm dörtte sunulmuştur.

Son bölümde de, yapılan çalışmanın sonuçları tartışılmış ve bu konuyla ilgili olarak Gebze ilçesinde gelecekte yapılacak veya yapılması gereken çalışmalar hakkında öneriler sunulmuştur.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER


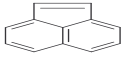
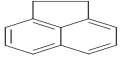
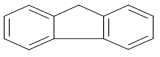
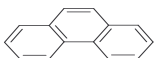
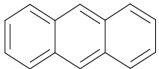
2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar)

Çevre atmosferinde bulunan ve başlıca zehirli kirleticiler olarak tanımlanan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) iki veya daha fazla aromatik halkanın birleşmesiyle oluşan organik bileşiklerdir (Zhang ve diğ. 2006). Kömür, fuil oil ve doğal gaz yanması, çöp ve tütün, gibi organik maddelerin tam yanmaması sonucu oluşan yüzün üzerinde farklı PAH bileşiği vardır. PAH bileşikleri genel olarak kömür katranı, fuil oil, kerosen ve asfaltta bulunur, fakat az da olsa PAH bileşikleri ilaç, boya, plastik ve pestisit yapımında da kullanılır (ATSDR, 1996). Orman yangınları ve volkanik patlamalar da atmosfere PAH salınmasına sebep olurlar. Kanserojen ve mutajen oldukları gayet iyi bilindiği için, bu bileşiklerin çevre ve insan sağlığı üzerine etkilerinin incelendiği birçok çalışma vardır (Zhang ve diğ. 2006). Bütün PAH bileşikleri kanserojen olmakla birlikte bunların sadece 16 tanesi US EPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır. Bunlar naftalen, asenaftilen, asenaften, floranten, fenantren, antrasen, floren, piren, benz(a)antrasen, krizen, benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, benzo(a)piren, dibenz(a,h)antrasen, benzo(g,h,i)perilen, indeno(1,2,3-c,d)pirendir (Liu ve diğ. 2007). Bu çalışmada US EPA tarafından öncelikli kirletici olarak verilen bu 16 PAH bileşiği seçilmiştir. Bu bileşiklerin fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de, molekül formülleri ve yapıları Tablo 2.1'de verilmiştir (Karakaş ve diğ. 2004).

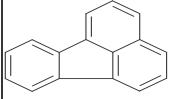
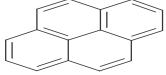
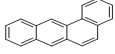

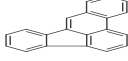
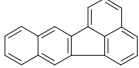
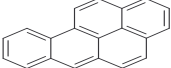
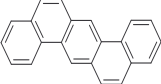

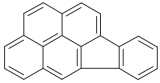
Sudaki çözünürlükleri kısmen düşüktür, fakat yüksek oranda lipofilik (yağı seven) özellik gösterirler. Buhar basıncı düşük olan PAH'lar havada bulunan parçacıklar tarafından adsorblanırlar. Suda çözünen veya havada bulunan parçacıklar tarafından adsorblanan PAH bileşikleri ultraviyole ışınlarla maruz kaldıklarında fotokimyasal bozunmaya uğrarlar. PAH bileşikleri atmosfere ulaştığında burada bulunan, ozon, nitrojenoksit ve sülfürdioksit molekülleriyle reaksiyona girerek, sırasıyla dionlara, nitro ve dinitro-PAH'lara ve sülfonik asitlere dönüşür. Ayrıca PAH bileşikleri bazı

mikroorganizmalar tarafından bozunmaya uğrayabilirler (WHO). PAH bileşiklerinin kendilerine özgü kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak, havada ya gaz fazında bulunurlar ya da havadaki partiküllerce adsorblanırlar. Bileşiklerin dağılımı ve buldukları fazlar sezonlara bağlı olarak değişmekle birlikte üçten daha az benzen halkasına sahip olan PAH bileşikleri gaz fazında bulunurken, ağır molekülü yani beş ve üzeri benzen halkasına sahip olan bileşikler partikül fazında bulunurlar. Özellikle, en çok kanserojen olan PAH bileşikleri dört ve daha fazla benzen halkasına sahip olan bileşiklerdir ve bunlar çapı 2.5 µm'den daha küçük olan partiküllerce adsorblanırlar. Bu kadar küçük olan parçacıkların akciğerlerin en uzak mesafelerine taşınmasıyla birlikte bu kanserojen bileşikler de bu bölgelere ulaşmış olurlar ve böylelikle kansere sebep olurlar (Ohura ve diğ. 2007). Atmosfere salınan PAH bileşikleri burada kimyasal reaksiyonlara maruz kalarak bozunmanın yanı sıra hava hareketleriyle uzun mesafelerce taşınır ve yeryüzüne ve su yüzeylerine yağ veya kuru olarak çökelirler (Hoff ve diğ. 1996). Bu çökelmede sıcaklık, yağmur miktarı, rüzgar hızı, güneş ışığının şiddeti ve nem gibi birçok meteorolojik koşullar etkilidir (Gevao ve diğ. 1998a, Motelay-Massei ve diğ. 2003).

Tablo 2.1: Seçilen 16 PAH bileşiğinin moleküler yapısı (Karakaş ve diğ. 2004)

PAH Bileşiği	Molekül Formülü	Halka Sayısı	Yapısı
Naftalen (NaP)	C ₁₀ H ₈	2	
Asenaftilen (AcNP)	C ₁₂ H ₈	3	
Asenaften (AcN)	C ₁₂ H ₁₀	3	
Floren (Fl)	C ₁₃ H ₁₀	3	
Fenantren (PhA)	C ₁₄ H ₁₀	3	
Antrasen (AN)	C ₁₄ H ₁₀	3	

Tablo 2.1: (Devam) Seçilen 16 PAH bileşiminin moleküler yapısı (Karakaş ve diğ. 2004)

Floranten (FIA)	$C_{16}H_{10}$	4	
Piren (Py)	$C_{16}H_{10}$	4	
Benz(a)antrasen (BaA)	$C_{18}H_{12}$	4	
Krizen (Chy)	$C_{18}H_{12}$	4	
Benzo(b)floranten (BbFIA)	$C_{20}H_{12}$	5	
Benzo(k)floranten (BkFIA)	$C_{20}H_{12}$	5	
Benzo(a)piren (BaP)	$C_{20}H_{12}$	5	
Dibenz (a,h)antrasen (dBahA)	$C_{22}H_{14}$	5	
Benzo (g,h,i)perilen (BghiP)	$C_{22}H_{14}$	6	
Indeno (1,2,3-c,d)piren (IP)	$C_{22}H_{14}$	6	

Tablo 2.2: Seçilen 16 PAH bileşiminin fiziksel özellikleri (Karakaş ve diğ. 2004)

PAH Bileşikleri	MA ^c	E.N ^a (°C)	K.N ^a (°C)	Çöz ^b (mg/L)	Buhar Basıncı, Pa (25°C)
Naftalen	128.18	81	218	32	10.4
Asenaftilen	152.20	92-93	280	3,93	$9 \cdot 10^{-1}$
Asenaften	154.20	95	279	3,4	$3 \cdot 10^{-1}$
Floren	166.20	115-116	295	1,9	$9 \cdot 10^{-2}$
Fenantren	178.20	100.5	340	1,1	$2 \cdot 10^{-2}$

Tablo 2.2: (Devam) Seçilen 16 PAH bileşiğinin fiziksel özellikleri
(Karakaş ve diğ. 2004)

Antrasen	178.20	216.4	342	0,05-0,07	$1*10^{-3}$
Floranten	202.30	108.8	375	0,26	$1,2*10^{-3}$
Piren	202.30	150.4	393	0,14	$6*10^{-4}$
Benz(a)antrasen	228.30	160.7	400	0,01	$2,8*10^{-5}$
Krizen	228.30	253.8	448	0,002	$5,7*10^{-7}$
Benzo(b)floranten	252.32	168.3	481	0,0015	$6,7*10^{-5}$
Benzo(k)flornaten	252.32	215.7	480	0,0008	$5,2*10^{-8}$
Benzo(a)piren	252.32	178.1	496	0,0038	$7,0*10^{-7}$
Dibenz(a,h)antrasen	278.35	266.6	524	0,0005	$3,7*10^{-8}$
Benzo(g,h,i)perilen	276.34	278.3	545	0,00026	$1,4*10^{-8}$
Indone(1,2,3-c,d)piren	276.34	163.6	536	0,062	$1,3*10^{-8}$

a: E.N.: Erime Noktası, K.N.: Kaynama Noktası

b: Çöz.: Sudaki Çözünürlük

c: MA: Molekül Ağırlığı (WHO 1998)

2.1.1. Polisiklik aromatik hidrokarbonların kaynakları

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) en temel ifadeyle organik maddelerin eksik yanması sonucu oluşan uçucu organik bileşiklerdir. PAH bileşikleri orman yangınları, volkanik patlamalar, doğal petrol sızıntıları ve biyojenik (aminler, bakteriler gibi mikroorganizmaların etkisiyle oluşan) emisyonlar şeklinde doğal yollarla oluşabildiği gibi, genel olarak kömür, yağ ve gaz yanmaları, motorlu araçlar, atık yakma tesisleri ve petrol rafinerisi, kok kömürü ve asfalt üretimi gibi antropojenik emisyonlar sonucu atmosfere karışmaktadırlar (Papageorgopoulou ve diğ. 1999).

İlk paragrafta bahsedildiği gibi PAH bileşikleri orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi doğal olarak gerçekleşen eksik yanma sonucu atmosfere

salınmaktadır fakat insan aktiviteleri sonucu gerçekleşen emisyonlar daha etkili kirletici kaynaklardır. Antropojenik PAH kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Hareketli grupta, en etkili kirleticiler benzin ve dizel yakıtı kullanan araçlardır (otomobiller, motorsikletler, gemiler, uçaklar, çim biçme makineleri vb.). Sabit kaynaklar ise çok geniş bir yelpazeye sahiptir. Bu kategoride, evsel ısıtma sistemleri, petrol rafinerileri, alüminyum üretimi, demir-çelik fabrikaları, asfalt, otomobil lastiği üretim tesisleri, ahşap koruyucu malzeme üretimi ve kok kömürü üretim tesisleri gibi endüstriyel aktiviteler, atık yakma tesisleri ve enerji üretimi tesisleri yer almaktadır (Perry ve diğ. 1991).

Hareketli kaynaklarda PAH'lar üç farklı mekanizmada oluşmaktadır: 1) Özellikle yakıttaki aromatik bileşikler gibi basit moleküllerin oluşumu, 2) motorda depolanan tortular ve yakıtta zaten var olan PAH' lardan kaynaklanan emisyonlar ve 3) yağlama maddelerinin pirolizi. Araç egzozlarından kaynaklanan PAH emisyonlarının bileşimi ve miktarları araçtan araca değişmektedir ve motor tipi, işletim şartları ve hem yakıt hem de yağlama maddesinin kompozisyonu gibi birçok sayıda faktöre bağlıdır (Karakaş ve diğ. 2004).

2.1.2. Sağlık etkileri

Atmosferde, gaz fazında bulunan PAH bileşiklerinin soluma yoluyla vücuda alınmasıyla ne gibi sağlık sorunlarının geliştiği yapılan araştırmalarla henüz bir netliğe kavuşturulamamıştır. Fakat atmosferde bulunan parçacıklar tarafından adsorbe edilen bileşiklerin soluma yoluyla vücuda alınmasıyla akciğerler kötü yönde etkilenir, tahriş olur. Bu bileşiklerin deri ile temas etmesi sonucu, deride kızarıklık, kabarıklık ve soyulma meydana gelir (Information on Toxic Chemicals). Bir başka kaynakta bununla ilgili olarak PAH bileşiklerinin yüksek oranda yağda çözülebildiği, bu nedenle memeli hayvanların akciğerleri, bağırsak ve mideleri ve derileri tarafından absorbe edildiği bilgisi verilmektedir (WHO, 2000).

PAH bileşiklerine uzun süre maruz kalınması sonucunda, kanser, gelişim bozuklukları ve diğer vücut organlarında sağlık problemleri ortaya çıkmaktadır. Benzo(a)antrasen, krizen, benzo(b,k)floranten ve benzo(a)piren gibi bazı yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların laboratuvar hayvanlarında akciğer ve deri kanserine sebep olduğu tespit edilmiştir. Bahsedildiği gibi bu duruma partiküllere tutunmuş halde bulunan PAH bileşiklerinin soluma yoluyla vücuda alınması sebep olabilir fakat bunların yanı sıra sigara dumanı da bu anlamda en önemli, PAH içeren, vücut için zarar teşkil eden bir unsurdur. Sigara dumanı akciğerlerde tümör oluşumuna sebep olur. Ayrıca PAH bileşiklerine uzun süre maruz kalma üreme bozukluklarına ve yeni doğan bebeklerde çeşitli sağlık sorunlarına yol açar. PAH bileşiklerinden benzo(a)piren (BaP)'nin bu gibi problemleri ortaya çıkardığı laboratuvar ortamında tespit edilmiştir. Uzun süre maruz kalma sonucunda ortaya çıkan diğer bir problem de karaciğer, böbrekler, deri ve akciğerlerde kanser dışında meydana gelen sağlık sorunlarıdır (Information on Toxic Chemicals).

Genelde, kimyasallar tüm insanları etkiler fakat, maruziyetin önemi insandan insana değişir. İnsanların bu kimyasallara karşı verdiği tepkiler, maruziyetten önceki sağlık durumlarına, kalıtsal özelliklerine, maruziyet öncesi kullanılan ilaçlara ve sigara içme ve alkol kullanma gibi alışkanlıklara bağlı olarak değişir (Information on Toxic Chemicals).

PAH bileşiklerine olan maruziyet, maruziyetten sonra kan ve idrar testi yapılarak tespit edilebilir. Bu testler özel cihazlarla yapılır. Bu bileşiklere uzun süre maruz olduğunu düşünen kişiler doktora başvurmalı, böbrek ve karaciğer faaliyetlerinin normal olduğunu gösterecek kan testi yaptırmalı ve akciğer filmi çektirmelidirler (Information on Toxic Chemicals).

2.1.3. PAH'ların çevrede bulunma durumları

Yüzün üzerinde PAH bileşiğinin şehir atmosferinde var olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşikler öncelikle atmosferde partikül fazında bulunmaktadırlar. Ayrıca gaz fazında da bulunabilmektedirler. Gaz fazında bulunmaları örneklemek daha zor olduğundan

genelde çalışmalar partikül fazda olanlar üzerine yoğunlaşmıştır ve ayrıca partikül fazda bulunanların insan sağlığına daha zararlı olduğu düşünülmektedir (Perry ve diğ. 1991).

PAH bileşiklerinin atmosferde partiküllere tutunması genel yoğunlaşma ve adsorbsiyon (yüzeyde tutunma) mekanizmaları tarafından açıklanabilir. PAH bileşikleri öncelikle gaz fazında üretilirler, ve atmosferde yükseldikçe soğuyarak yoğunlaşır ve burada bulunan partikülerin yüzeyinde tutunurlar. Bu nedenle az uçucu bileşikleri gaz fazında tespit etmek için oluştuktan hemen sonra örneklemek gerekmektedir, fakat yüksek uçuculuğa sahip bileşikler için buna gerek yoktur çünkü bunların atmosferde yoğunlaşarak partiküllerce tutunma olasılığı düşüktür (Perry ve diğ. 1991).

PAH bileşiklerinin atmosferde gaz ve partikül fazları arasındaki dağılımı PAH'ların buhar basıncı, atmosferde bulunan küçük çapa sahip partikül miktarı, ortam sıcaklığı, PAH konsantrasyonu ve PAH bileşiklerinin diğer organik yapılarla birleşme eğilimine bağlıdır. Partikül büyüklüğü ile PAH'ların dağılımı ile ilgili yapılan çalışmalarda, PAH'ların baskın olarak ince partiküllere (D_p , 0.125-2 μm) bağlandığı ortaya konmuştur. şehir aerosellerinde PAH'lar için maksimum konsantrasyon ile en sık görülen dağılım, 0.28-0.40 μm boyut aralığında bulunmuştur (Allen 1997).

PAH bileşikleri atmosfere salındığında, yayılma, uzaklaşma, taşınma ve bozulma gibi birçok olaya maruz kalırlar. Bu nedenle, PAH'ların atmosferde yayılma miktarı, PAH bileşiklerinin atmosfere salınan miktarlarına bağlı olduğu kadar, atmosferdeki sürekliliklerine de bağlıdır. Atmosferik davranışlar, bileşiklerin fiziksel olarak yaş veya kuru ökilmesi, atmosferik taşınım ve hava kütleleri arasındaki dağılma, türbülans ve konveksiyon, atmosferik bozunma ve kimyasal veya fotokimyasal olarak bileşiklerin dönüşüme uğraması ve faz dengesinin sağlanması için gaz ve sıvı faz arasında dağılımı tarafından belirlenir (Perry ve diğ. 1991).

PAH bileşiklerinin hava ve sucul ortamlarda maruz kaldıkları en önemli bozulma işlemi, hidroksil radikallerinin etkisinden kaynaklanan dolaylı fotoliz reaksiyonudur. Laboratuvar şartlarında, havadaki hidroksil radikalleri ile PAH bileşikleri arasındaki reaksiyonlara göre, 3 ile 11 saat arasında değişebilen, yarılanma ömürleri bulunmuştur. Özetlemek gerekirse, PAH bileşiklerinin çevresel ortamlardaki en önemli rezervuarlarını sediment ve toprak oluşturmaktadır. Dört ve daha fazla halkalı yapıya sahip olan PAH bileşikleri, çevrede kalıcı özellik gösterebilmektedirler (Pekey, 2004).

Tablo 2.3: Seçilen PAH bileşiklerinin yarılanma ömürleri (Pekey, 2004)

PAH Bileşikleri	Hava(saat)	Su (saat)
Naftalen	2.1-6.3	16
Asenaftilen	0.2-1.3	1200
Asenaften		
Floren	6.8-68.1	768-1440
Fenantren	2.0-20.1	8-1400
Antrasen	0.6-1.7	4-108
Floranten	2.0-20.2	21-3840
Piren	0.7-2.0	1-101
Benz(a)antrasen	1.0-3.0	1-3
Krizen	0.8-8.0	4-1632
Benzo(b)loranten	1.4-14.3	9-720
Benzo(k)loranten	101-11.0	4-499
Benzo(a)piren	0.4-1.1	1-77
Dibenz(a,h)antrasen	0.4-4.3	6-782
Benzo(g,h,i)perilen	0.3-3.2	14160-15600
Indone(1,2,3-c,d)piren		

2.2. PAH'ların Atmosferik Çökelmeleri

Atmosfer, doğal ve antropojenik organik kimyasalların taşınması ve çökmesinde başlıca yoldur ve yağ ve kuru çökme, birçok kirleticinin atmosferden uzaklaşmasında en önemli prosestir. Atmosferik çökme, havada asılı bulunan gaz ve parçacıkların kara ve sucul yüzeylere yağ (yağmur, kar vs.) ve kuru çökme (çoğunlukla yer çekiminin etkisi ile ve yüzeylerce absorplanarak tutunması) mekanizmaları ile çökmesidir. Atmosferik çökme, özellikle şehir ve endüstrileşmiş alanların, rüzgar yönündeki uzak okyanusların, haliçler ve göller gibi yüzey sularının önemli bir kirlilik kaynağıdır (Pekey, 2004).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar kaynaktan ilk çıktıklarında genellikle gaz fazındadırlar ve uçuculuğu az olan PAH' lar, emisyonun soğuyarak yoğunlaşması sırasında önceden mevcut olan partiküller üzerinde adsorplanmaktadır. Partiküller daha sonra rüzgarla kaynaktan taşınmaktadır. Partiküllerin atmosferde kalma süreleri genellikle boyutlarına ve meteorolojik şartlara bağlıdır. İri taneli partiküller (3-5 μ m'den daha büyük) yağ veya kuru çökme ile atmosferden ayrılma eğilimindedirler. Havadaki PAH' ların çoğunlukla bağlı oldukları boyutları 0.1-3 μ m arasında olan partiküller yağmur ile etkili bir şekilde atmosferden ayrılmaz ve atmosferik şartlara bağlı olarak uzun mesafelere taşınabilirler. Çok uçucu PAH' ların önemli fraksiyonları kaynaktan partiküllere birleşmeden çıkar ve atmosferde gaz fazında kalırlar (Pekey, 2004).

PAH' lar üzerine yapılan önceki çalışmaların bir çoğunda yüksek kanserojen potansiyelleri ve örneklemelerinin kolay olmasından dolayı sadece partikül fazdakiler filtreler kullanılarak toplanmıştır. Pratikte çok halkalı ağır PAH' lar hakkında pek çok bilgi sağlanmaktadır. Fakat hafif, buhar fazındaki PAH bileşikleri ihmal edilmiştir. Bu hafif bileşikler zayıf karsinojenik ve mutajenik özelliklere sahiptirler, ancak şehir atmosferinde daha fazla bulunurlar ve diğer kirleticilerle reaksiyona girerek daha toksik türevlerine dönüşmektedirler. Toplam PAH seviyelerini tahmin edebilmek için hem buhar hem de partikül fazda olanların toplanması ve analiz edilmesi gerekmektedir. Atmosferde gaz ve/veya partikül fazda

taşınan PAH' lar, yağmur ve kar ile yıkanma (süpürülme), yağışsız havada partikül çökmesi ve hava-su ara yüzeyindeki karşılıklı gaz değişimi gibi üç farklı prosesle atmosferden uzaklaşmaktadırlar. Partikül fazda olan PAH' ların çökmesi yağ veya kuru çökelmeye bağlı iken gaz fazda olanların çökmesi sadece yağ olarak gerçekleşmektedir (Pekey, 2004).

2.2.1. Yağ çökme

Atmosferik yağ çökme, havada asılı bulunan parçacık ve gaz fazlarındaki kirleticilerin yağışlar aracılığıyla süpürülerek atmosferden uzaklaştırılması işlemidir. Nemli bir atmosferde, partikül ve gaz fazlarında bulunan PAH bileşikleri, bulut damlacıklarına geçerek, damlacık içerisinde çözünürler veya asılı kalırlar. Damlacık yeterli bir aralığa ve büyüklüğe ulaştığında içinde asılı bulunan veya çözülmüş PAH bileşikleri ile birlikte yağış olarak yeryüzüne çöker. Bu işleme bulut içi süpürme (in-cloud scavenging veya rainout) denir. Ancak bulutların altında kalan atmosferde bulunan PAH bileşikleri de yağış damlacıkları aracılığıyla süpürülerek yer yüzeyine ulaştırılırlar. Bu işleme de bulut altı süpürme (below-cloud scavenging veya washout) denir. Yağ çökme verimliliği (efficiency) bu iki durumun etkisi olan süpürülme oranı (W) şeklinde tanımlanmaktadır ve aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Pekey, 2004).

$$W = \text{Yağmurdaki konsantrasyon (mg kg}^{-1}\text{)} / \text{Havadaki Konsantrasyon (mg kg}^{-1}\text{)} \quad (2.1)$$

Gaz halde ve partiküllere bağlı PAH' ların biriktiği bulut damlacıkları uzun mesafeler boyunca hareket edebilirler. Şehir bölgeleri ve/veya endüstriyel kaynaklardan gelen PAH' lar yüzlerce kilometreden binlerce kilometreye kadar uzaklıklarda yağ olarak çökebilirler. Şehir ve/veya endüstriyel alan yakınlarında kuru çökme; bu alanların nispeten uzağında ise yağ çökmenin baskın olduğu tespit edilmiştir (Pekey, 2004).

2.2.2. Kuru çökme

Atmosferde, gaz ve parçacık fazlarında bulunan kirleticilerin, kara veya sucul yüzeylere çarparak bu yüzeylerde tutunmaları ve yer çekiminin etkisi ile çökelmeleri işlemine kuru çökme denilmektedir. Parçacık fazındaki kirleticilerin kuru çökmesi, parçacıkların büyüklüğüne, yüzey özelliklerine, rüzgara ve türbülansa bağımlı bir mekanizmadır. Partikül büyüklükleri 0.2 µm den büyük olan parçacıklar genellikle yer çekiminin etkisiyle çöklerken, 0.2 µm den küçük partiküller brownian hareketleri sonucu çökmelemektedirler. Brownian hareketleri, belirli bir kalıbı, yönü veya modeli takip etmeyen davranışlar olarak tanımlanır. Örneğin suda asılı kalan polenlerin davranışları gibi. Kuru çökme etkisi (verimliliği, efficiency), çökme hız (Wg) ile tanımlanmaktadır ve aşağıdaki şekilde gösterilmektedir (Pekey, 2004).

$$Wg = \text{Yüzeeye olan akı } (\mu\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}) / \text{Atmosferik konsantrasyon } (\mu\text{gm}^{-3}) \quad (2.2)$$

PAH'lar, kurum partikülleri üzerinde çok tabakalı bir sistemde adsorbe olduğundan, tabakaların alt tarafı güneş ışığından ve fotokimyasal bozunmadan korunur. Bu nedenle, yağış olmadığında, bu kirleticilerin atmosferde kalma sürelerini kuru çökme belirler (Pekey, 2004).

Kuru çökme hızı, PAH'ların, üzerinde adsorplandığı aerosol partiküllerinin boyutuna bağlıdır. Kuru çökmenin, yerel emisyon kaynaklarından meydana geldiği görülmektedir. Gaz ve partikül fazdaki PAH'lar yüzey rüzgarları ile taşınırlar. Çünkü bunlar atmosferde nispeten kısa ömürlüdürler (birkaç saatten 24 saate kadar). Bunlar kuru şekilde, emisyon kaynaklarından birkaç kilometreden 10 kilometreye kadar bir mesafe içinde çöklerler (Pekey, 2004).

Kuru çökmenin ölçülmesinde doğrudan (direkt) ve dolaylı (indirekt) olmak üzere temel olarak iki metot vardır. Dolaylı metotta gaz ve partikül fazdaki PAH konsantrasyonlarından (C) airborne (havayla taşınan) konsantrasyon ölçülür. Konsantrasyon bir çökme hızı (V_d) ile çarpılarak kuru çökme oranı (D_d) bulunur.

$$D_d = C \times V_d \quad (2.3)$$

Seçilen uygun bir çökme hızı, kesin olmayan bir büyüklüktür. Bu hız, ölçülen türlerin kimyasal özellikleri, buldukları gaz molekülü ya da partiküllerin büyüklüğü, çökmenin oluşacağı yüzeyin doğası ve rüzgar, türbülans, sıcaklık ve nem gibi o anki atmosferik şartlara bağlıdır. Kuru çökme hızı yukarıda anlatılan faktörlere bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir. Bu nedenle havayla taşınan (airborne) konsantrasyonlardan kuru çökme hızının tahmininde büyük bir belirsizlik ortaya çıkar (Pekey, 2004).

Doğrudan uygulanan metotta, gaz ve partikül halindeki PAH'ların çökmesinde yapay bir yüzey kullanılır. Yapay yüzeylerin düşük seviyedeki gaz absorplama ve aerosol yakalama özellikleriyle karşılaştırıldığında su yüzeylerinin üstünlükleri şöyle özetlenebilir; gaz fazında bulunan PAH'ların kuru çökme mekanizmaları anlatılırken de bahsedildiği gibi, çoğu fazlar Henry kanunu uyarınca suya absorbe olurlar, su yüzeyine ulaşan uçucu olmayan kirleticilerin su tarafından tutularak tekrar atmosfere geçişi en aza iner, su, çoğu gaza göre düşük ve sabit direnç gösterir ve aerosollerin yüksek oranda tutulması sağlanır (Pekey, 2004).

Bunların yanı sıra su yüzeyli örnekleyicilerin birtakım dezavantajları da bulunmaktadır. Gaz ve partikül PAH'lar aynı ölçüde çökmeyebilir, özellikle bir su yüzeyinde gaz fazındaki PAH'ların geri buharlaşması olabilir, örnekleme periyodu boyunca çökelen PAH'ların degradasyonu olabilir, toplama tertibatının aerodinamik engelleri (kovanın duvarları veya huninin kenarları gibi) partiküllerin çökmesine engel olabilir (Pekey, 2004).

2.2.3. Hava-su gaz değişimi

Gaz veya buhar fazında bulunan PAH bileşikleri havadan suya veya sudan havaya geçiş yapabilmektedirler. Bu gaz geçişleri Henry Kanuna göre gerçekleşmektedir. Henry Kanununa göre sucul ortamlardaki bir PAH bileşiğinin konsantrasyonu, aynı

bileşimin atmosferde bulunan kısmi basıncı ile doğru orantılıdır ve aşağıdaki denklemle ifade edilir (Pekey, 2004).

$$P_a = H_A X_w \quad (2.4)$$

Burada P_a bileşimin havadaki kısmi basıncı, H_A Henry Sabiti ve X_w ise bileşimin sudaki mol fraksiyonudur. Henry sabiti ne kadar düşükse havadan suya transfer ihtimali o kadar artmaktadır (Pekey, 2004).

Önceki bölümlerde verilen PAH bileşiklerinin suda çözünmediği bilgisi, bu kısımdaki verilen bilgiyle karıştırılmaması gerekir. PAH bileşikleri suya eklenip homojen bir karışım elde edilemez. Fakat Henry sabitine, buhar basınçlarına bağlı olarak yağmur damlaları içinde çözünebilir veya damlalar tarafından süpürülebilir (Pekey, 2004).

2.2.4. Atmosferik prosesler

Farklı kaynaklardan atmosfere bırakılan PAH bileşikleri, uzaklaştırma, taşınım ve degradasyon (ayrışma) olarak adlandırılan çeşitli proseslere maruz kalırlar. PAH'ların atmosferik proseslerinden biri fotokimyasal reaksiyonlardır. Gaz fazındaki PAH'lar atmosferde OH, NO₃ gibi radikallerle ve O₃ gibi fotooksidanlarla fotokimyasal reaksiyonlara girerek bozulmaya uğrarlar veya nitro-PAH'lar gibi PAH türevlerini oluştururlar. NO₃ ve O₃ gibi fotooksidanlarla meydana gelen reaksiyonlar sırasında, reaksiyon hızı OH radikali ile meydana gelen reaksiyon hızından daha az olduğundan PAH'ların yalnızca OH radikalleriyle reaksiyona girdiği kabul edilerek atmosferdeki her bir PAH'ın, hem partikül (PAH_φ) hem de gaz (PAH_{1-φ}) fazlarında azalmaları aşağıdaki denklemlere göre hesaplanmıştır (Pekey, 2004).

$$d(\text{PAH}_\phi)/dt = (-V_d (\text{PAH}_\phi)/h) - WD \quad (2.5)$$

$$d(\text{PAH}_{1-\phi})/dt = (-K(\text{OH}) (\text{PAH}_{1-\phi})/h) - WD \quad (2.6)$$

Burada

V_d : (PAH_ϕ) için çökelme hızı

h: Sınır tabaka yüksekliği

WD: Yaş çökelme

$K(OH)$: ($PAH_{1-\phi}$) için OH'e göre ayrışma hızı

Partiküle bağlı PAH'ların fotokimyasal reaksiyonları, ışık şiddeti, sıcaklık ve nem gibi atmosferik şartlara bağlıdır. Ayrıca, partiküle bağlı PAH'ların reaksiyona girme kabiliyetinin (reaktivitelerinin) belirlenmesinde substratın fiziksel (renk) ve kimyasal (karbon içeriği) özellikleri önemlidir. Bununla birlikte, PAH'ların kendi reaktiviteleri substratların reaktivitesine göre daha önemlidir. Aynı zamanda, substrat yüzeylerinde önceden var olan PAH'lar da reaktivite için önemli bir değişkendir (Pekey, 2004).

Işınlama, havayla taşınan PAH'ların bozunmasında önemli bir rol oynamasına rağmen, PAH'ların atmosferik bozunması için ışık mutlaka gerekli değildir. Bazı PAH'lar, gaz kirleticiler ile oksidatif reaksiyonlar veya buharlaşma gibi fotokimyasal olmayan yollar yardımıyla da ayrışabilmektedirler (Pekey, 2004).

2.3 Pestisitler

Yoğun ve bilinçsiz bir şekilde kullanılan ve çevre kirliliğine neden olan etkenlerden biri olan pestisitler, ekonomik bir şekilde üretilmeleri ve kullanım kolaylığı nedeniyle; ürünü hastalıkların, böceklerin, yabancı otların ve diğer zararlıların olumsuz etkilerinden koruyarak verim ve kaliteyi güvence altına almayı amaçlayan tarımsal savaşta, çok önemli bir yer tutmaktadır.

Pestisit deyimi, böcek öldürücü (insektisit), yabancı ot öldürücü (herbisit), küf öldürücü (fungusit), kemirgen öldürücü (rodentisit) vb. şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadır. Pestisitler, etkili maddelerinin kökenlerine göre de gruplara ayrılabilir: İnorganik maddeler, doğal organik

maddeler, bitkisel maddeler, petrol yağları vb., sentetik organik maddeler, klorlu hidrokarbonlar, organik fosforular ve diğer sentetik organik maddeler (azotlu bileşikler, piretroidler).

Pestisitlerin kullanımı çok eski tarihlere dayanmaktadır. M.Ö. 1500'lere ait bir papirüs üzerinde bit, pire ve eşek arılarına karşı insektisitlerin hazırlanışına dair kayıtlar bulunmuştur. 19.yy'da zararlılara karşı inorganik pestisitler kullanılmış, 1940'lardan sonra pestisit üretiminde organik kimyadan faydalanılmış, DDT ve diğer iyi bilinen insektisit ve herbisitler keşfedilmiştir. Bugüne kadar 6000 kadar sentetik bileşik patent almasına karşın, bunlardan 600 kadarı ticari kullanım olanağı bulmuştur. Ülkemizde tarımı yapılan kültür bitkileri, sayıları 200'ü aşan hastalık ve zararlıların tehdidi altında olup yeterli savaşım yapılmadığı için toplam ürünün yaklaşık 1/3'i kayba uğramaktadır. Bu kayıpların önlenmesi bakımından pestisitlerin daha uzun yıllar büyük bir kullanım potansiyeline sahip olacağı kuşkusuzdur. Formülasyon olarak 30 000 ton civarında olan pestisit kullanımımızda en yoğun kullanılan gruplar sırasıyla herbisitler, insektisitler, fungusitler ve yağlardır.

Bununla beraber, yoğun ve bilinçsiz pestisit kullanımının sonucunda gıdalarda, toprak, su ve havada kullanılan pestisitlerin kendisi ya da dönüşüm ürünleri kalabilmektedir. Hedef olmayan diğer organizmalar ve insanlar üzerinde olumsuz etkileri görülmektedir. Pestisit kalıntılarının önemi ilk kez 1948 ve 1951 yıllarında insan vücudunda organik klorlu pestisitlerin kalıntılarının bulunmasıyla anlaşılmıştır. Pestisitlerin bazıları zehirlilik açısından bir zarar oluşturmazken, bazılarının kanserojen, sinir sistemini etkileyici ve hatta mutasyon oluşturuvcu etkiler saptanmıştır. Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağı gıdalardır. Bu nedenle 1960 yılında Gıda ve Tarım Organizasyonu (Food and Agriculture Organization FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization WHO) "Pestisit Kalıntıları Kodeks Komitesi"ni kurmuşlar ve bu komitenin çalışmaları sonucu konu ile ilgili tanımlamalar yapılmış, bilimsel araştırma verilerine dayanılarak gıdalarda bulunmasına izin verilen maksimum kalıntı değerleri saptanmıştır. Ülkemizde de tarımsal ürünlerde kullanılan pestisitlerin gıdalarda bulunması müsaade edilebilir

maksimum miktarları ürün ve ilaç bazında belirlenmiştir. Bu bilgilere Tarım Bakanlığının internet sayfasından kolaylıkla ulaşmak mümkündür (Dr. Ülkü Yücel).

Söz konusu riskler nedeniyle, özellikle gelişmiş ülkelerde pestisitler daha bilinçli ve kontrollü kullanımı sağlanmıştır. Bunu için, örneğin Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde ve Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'nde bir çok yasa çıkarılmış, resmi örgütler kadar, sivil toplum örgütleri de bu yönde söz sahibi duruma gelmişlerdir (Gullino ve Kuijpers, 1994; Ragsdale ve Sisler, 1994). Modern tarımsal savaşımında, pestisitlerin çevreye zarar vermeyecek düzeyde ve gerçekten gerekli olduğunda kullanılması benimsenmiştir. Bunun bir sonucu olarak, başta ABD olmak üzere, gelişmiş ülkelerde “düşük risk” yada “doğa dostu” pestisitler adı altında toplanmışlardır. Örneğin ABD Çevre Koruma Örgütü (EPA), böyle pestisitlerin hem ruhsatlandırılmasını kolaylaştırmış ve hem de kullanılmalarını teşvik etmeye başlamıştır (EPA, 1999 a, b).

Diğer yandan, pestisit kullanılmadan modern anlamda bitkisel ürün yetiştirmenin olanaksızlığı gelişmiş ülkelere bilinmesi yanında, pestisit kullanımının sürekli arttırarak verimin de sürekli artmayacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle, maliyetleri yükseltmemek açısından gereksiz ilaçlamalardan kaçınılmaya başlanmıştır. Yukarıda da değinildiği gibi, bu uygulamalarda sivil toplum örgütlerinin ve tüketicilerin de baskıları olmuştur. Örneğin, Avrupa ülkelerinde fungusit kullanımı patatesten %30 ve elmada %20 azaltılmasına karşın verimde bir düşüş gözlenmemiştir (Gullino ve Kuijpers, 1994).

Pestisitlerin gerek çevre, gerek sağlık ve gerekse ekonomik açıdan getirebilecekleri olumsuzluklar gelişmiş ülkelerde gayet iyi bilinmektedir. Bunun için, başta AB olmak üzere, tüm gelişmiş ülkelerde tüketilecek tarım ürünleri çevre ve sağlık açısından sürekli denetlenmektedir. Bu denetimlerde sivil toplum örgütlerinin de payının ve baskısının olması konuyu daha da ciddi hale sokmuştur. Bunun için de, örneğin AB Ülkeleri Perakendecileri Tarım Ürünleri Çalışma Grubu, İyi Tarım Uygulamaları Protokolü (EUREPGAP)'nü 1 Ocak 2004'te yürürlüğe koymuşlardır.

Bu protokol ile AB perakendecileri, raflarına koydukları ürünlerin müşterilerine zararlı olmayacağına dair garanti ve güvence vermektedirler. EUREPGAP Sertifikası, yabancı perakendecilerin üreticinin ürünü satın alması açısından bir garantidir (Durmuşoğlu ve diğ.).

2.4. Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Türkiye’deki pestisit tüketimi son istatistiklere göre değerlendirilmek istenmesine karşın, 2003 yılı verileri Ağustos 2004 sonuna kadar Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından hazırlanamadığından, 2002 yılı verileri bir çok karşılaştırmada temel alınmıştır. Türkiye’nin pestisit tüketim değerleri, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı verilerinden derlenmiştir. Tüketim miktarları genelde etkili madde (e.m.) olarak verilmiştir.

2.4.1. Pestisit tüketimi

1979’dan 2002’ye kadar, etki ettikleri canlı gruplarına göre pestisitlerin tüketimleri Tablo 2.4’de özetlenmiştir.

Tablo 2.4. Türkiye’de yıllara göre pestisit tüketimi (kg veya L) (Durmuşoğlu ve diğ.)

Pestisit Grupları	1979	1987	1994	1996	2002
İnsektisitler	2.287.658	3.303.446	2.064.991	3.027.380	2.250.898
Akarisitler	203.107	240.360	192.279	223.857	296.809
Yağlar	1.594.526	2.147.106	2.147.106	2.871.160	2.428.238
Fumigant ve Nematisitler	315.665	322.227	530.738	1.076.661	1.559.489
Rodentisit ve Mollusisitler	5.600	2.124	2.509	3.268	1.794
Fungisitler	1.537.315	2.611.960	2.201.406	2.951.191	1.964.292
Herbisitler	2.451.977	3.495.044	3.902.588	3.643.971	3.697.397
TOPLAM	8.395.848	12.112.267	10.871.792	13.797.488	12.198.917

Tablo 2.4’de görüldüğü gibi, 1979’da 8.395.84 kg veya L olan tüketim, 2002’de 12.198.917 kg veya L’ye ulaşmıştır. 22 yıllık sürede, ekonomik duruma, hastalık ve zararlıların epidemiyasını yapmasına göre, tüketim bazı inişler ve çıkışlar göstermekle birlikte, tüketimde %45,29’luk bir artış olmuştur. Bu da, ortalama %2,05’lik yıllık artışı göstermektedir. Durum parasal olarak düşünüldüğünde tüketimde değer olarak

insektisitlerin %31, herbisitlerin %26 ve fungusitlerin de %20'lik payı ortaya çıkmaktadır.

Dünya pestisit tüketimindeki artış her ne kadar son yıllarda bir duraklama dönemine girdiyse de, 1983-1993 döneminde %3,4, 1993-1994'de ise %18,5'lik yıllık artış hızına ulaşmıştır. Bu değerlere göre, Türkiye'nin 22 yıldaki pestisit tüketimindeki ortalama yıllık artış, özellikle 1983-1995 yıllarındaki dünya pestisit tüketimindeki yıllık artışın altında kalmaktadır. Eğer ülkemizin 1983-1995 yılları pestisit tüketimi temel alınır, 1983 yılında 12.145.611 kg veya L pestisit tüketilmesine karşın, 1995 yılında tüketim 11.516.007 kg veya L'ye düşmüştür. Diğer bir deyişle 1983'e oranla 1995'de, yani 12 yıllık bir sürede Türkiye'de pestisit tüketimi yaklaşık %5 kadar azalmıştır.

Türkiye'nin pestisit tüketimi AB ülkeleriyle karşılaştırılacak olursa, AB ülkelerinin 1993-1995 ortalamalarına göre hektar başına pestisit tüketimleri Tablo 2.5'de görülmektedir (Durmuşoğlu ve diğ.).

Tablo 2.5. AB ülkelerinde 1993-1995 yılı tüketimlerine göre hektar başına düşen ortalama pestisit miktarları (Durmuşoğlu ve diğ.)

Ülkeler	Pestisit tüketimi (kg/ha)
Almanya	2,6
Avusturya	4
Belçika	1,2
Danimarka	1,7
Finlandiya	1,2
Fransa	5,6
Hollanda	13,8
İngiltere	6,4
İrlanda	8
İspanya	2,3
İsveç	4,4
İtalya	9,3
Lüksembourg	4,4
Portekiz	6
Yunanistan	13,5

Tablo 2.5’de görüldüğü gibi, Hollanda ve Yunanistan AB’nin en yoğun, Belçika ve Finlandiya ise en az pestisit tüketen ülkeleridir. Türkiye’nin tüketimi ise, yıllara göre hektara 400-700g düzeyindedir. Hektar başına düşen etkili madde miktarı 1993-1999 döneminde en düşük değere 490g ile 1994’de ve en yüksek değere de 706g ile 1997’de ulaşmıştır. Bu değerler, Türkiye’nin AB ülkelerine göre oldukça az pestisit tükettiğini göstermektedir. Ancak bilindiği gibi, Türkiye’de oldukça heterojen (eşit dağılım gösterilmemesi) bir pestisit tüketimi vardır. Örneğin, ülkemizin entansif (özellikle tarım ile ilgili olarak yüksek randıman elde etmeye yönelik tüm metotların kullanıldığı bir üretim şeklidir.) tarım yapılan bölgelerinden olan Ege ve Akdeniz Bölgeleri ile ekstansif (ekilen ürünün yetişmesini kendi haline bırakarak yapılan tarım çeşidi) tarım yapılan Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu Bölgelerinin 1993-1998 yıllarında ülke pestisit tüketimindeki preparat (hazır ilaç) olarak payları Tablo 2.6’da verilmiştir (Durmuşoğlu ve diğ.).

Tablo 2.6. Ege ve Akdeniz bölgeleriyle Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinin Türkiye pestisit tüketimindeki preparat olarak payları (Durmuşoğlu ve diğ.)

Bölgeler	Yıllar ve bölgelerin payları (%)					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Ege	19,37	19,04	15,51	18,56	17,1	17,1
Akdeniz	21,3	25,47	26,36	15,77	22,32	24,92
Ege ve Akdeniz’in toplam payı	40,67	44,51	41,87	34,33	39,42	42,02
Doğu Anadolu	2,92	2,61	3,71	3,9	3,72	4,86
Güney Doğu Anadolu	8,70	6,93	7,58	6,64	7,20	7,10
Doğu ve Güney Doğu Anadolu’nun top. payı	11,62	9,54	11,29	10,54	10,92	11,96

2.5 Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri

2.5.1. Pestisitlere karşı dayanıklılık oluşumu

Savaşımında kullanılan pestisitlere karşı zararlı ve hastalıkların dayanıklılık kazandıkları bilinmektedir. Dayanıklılığın pratikteki anlamı hastalık ve zararlıların daha önce kendilerine karşı başarıyla uygulanan zehirli maddelerden artık etkilenmedikleridir. 1970’de dayanıklı olarak saptanan tür sayısı 244 iken, 1980’de bu sayı 428’e yükselmiştir. Tarımsal ürün zararlılarında meydana gelen çeşitli tipteki

dayanıklılıklar sonucunda pestisitlerin etkinliğindeki azalmayı aşmak için daha yüksek dozlarda uygulama gerekmekte, bu da hem maliyetin artmasına ve ürün veriminde azalmalara yol açmakta, hem de üründe ve çevrede kalıntı miktarının ve kirliliğin artmasına neden olmaktadır (Dr. Ülkü Yücel).

2.5.2. Hedef olmayan organizmalar üzerine etkisi

Hemen bütün insektisitler yapıya özgü olmadıkları için sadece hedef organizmaları öldürmez, omurgalı ve omurgasız diğer organizmaları da etkilerler. Zararlı etkilerin şiddeti, insektisitlerin ve formülasyonun tipine, uygulama şekline ve tarımsal arazinin tipine bağlı olarak değişmektedir. En genel yan etkiler şunlardır: Arılar, kuşlar ve balıklar, mikroorganizmalar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümler, kuş, balık ve diğer organizmalarda üreme potansiyelinin azalması, hedef olmayan organizmalarda dayanıklılık oluşması sonucu insanlara hastalık taşıyan böcek ve parazitlerin kontrolden çıkması, ekosistemin yapısının ve türlerinin sayılarının değişmesi gibi uzun dönemli etkiler (Dr. Ülkü Yücel).

2.5.3. İnsanlar üzerine etkileri

Pestisitlerin insanlarda belirli miktarlarda zehirli olmaları nedeniyle savaşta çalışan herkesin bunların kullanımı sırasında meydana gelebilecek potansiyel zarardan sakınmaları gerekir. İnsanların pestisitlere maruz kalması mesleki zehirlenmeler veya kaza ile meydana gelebilmektedir. Her iki tür zehirlenmenin ana nedenleri: Halkın bu konuda yetersiz eğitime sahip olması ve pestisitlerin zehirlilik potansiyellerinin bilinmemesi, uygun olmayan koşullarda depolama, kaza ile saçılma sonucu gıdaların kontamine olması, dikkatsiz yükleme ve taşıma, yıkanmamış pestisit kaplarının kullanımı, genel bakım ve atık değerlendirme işlemleridir (Dr. Ülkü Yücel).

Mesleki zehirlenmeler, üretim, formülasyon hazırlama, taşıma, yükleme ve uygulama sırasında deri ve solunum yoluyla maruz kalma (akut zehirlenme) olarak

tanımlanabilir. Daha çok organik fosforlu ve karbamat pestisitler bu tip zehirlenmeye neden olurlar. Fosforlu pestisitler deri, mukoza tabakası, boşaltım ve solunum sistemi organları tarafından tutunan zehirli bileşiklerdir. Pestisitlerin zehirli etkisi kandaki kolinesteraz enziminin yok edilmesiyle olur. Bu enzim sinir sistemindeki sinyal iletici asetilkolinin aktifliğini azaltır. Sinir hücrelerinin birleştiği yerde (Asetilkolin kolinerjik sinap) birikir ve çevresel ve merkezi sinir sistemi etkiler. Kırmızı kan hücreleri ve plazmadaki kolinesteraz enzim seviyesine bakılarak fosforlu pestisitlere ne oranda maruz kalındığını belirleyebiliriz. Kaza ile meydana gelen zehirlenmelerde pestisitlerin yaprak ve topraktaki kalıntıları veya onların zehirli dönüşüm ürünleriyle temas sonucu hastalıklar meydana gelebilmektedir. Aşırı dozlarda alınmadıkça organik klorlu pestisitlerin insanlara akut zehirlilikleri enderdir. Bu bileşikler daha çok kronik zehirlenmeler meydana getirmektedir. Sinir sistemini etkiler ve karaciğere zarar verirler. Son yıllarda ilaçların besin maddelerindeki kalıntılarının insanlar için kronik zehirliliği iki şekilde ele alınmaktadır: Kabul edilebilir günlük alım (Acceptable Daily Intake-ADI): Bir kişinin bir günde alabileceği kabul edilebilir günlük ilaç miktarını mg/kg olarak ifade eden değerdir. Maksimum kalıntı limitleri (Maximum Residue Limits-MRL): Gıda maddelerinde bulunmasına izin verilen en fazla ilaç miktarını (ppm) ifade eden değerdir.

“Codex Alimentarius”, US EPA (United States Environmental Protection Agency) gibi kuruluşların bu değerleri içeren listeleri mevcuttur. Bu miktarlar tarımsal ürünlerin dış pazarlaması bakımından da önemlidir. Zira tolerans miktarını aşan değerlerde pestisit kalıntısı tespit edilen tarımsal ürünler alıcı ülkeler tarafından geri çevrilmektedir.

Pestisitlerin kalıntı yoluyla kronik toksisiteleri yanında bazılarının insanlarda mutajenik teratojenik (ana rahmindeki ceninin, organlarının ve diğer genel gelişiminin ‘anormal olmasına neden olan kimyasal maddeler ve/veya diğer etkenler) ve kanserojen etkilerinin de olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarla saptanmıştır (Dr. Ülkü Yücel).

Literatürdeki bilgilere bakıldığında tayini yapılacak olan tüm klorlu ve fosforlu pestisit bileşiklerinin insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli olduğu görülmekle birlikte, bu pestisitlerden özellikle methamidofos, parathion-metil, diklorvos, endosülfan ve azinfos-metil çok zehirli, klorpirifos-etil ve carbil ise zehirli pestisitler grubuna girdiği görülmektedir. Methamidofos, klorpyrifos-etil, parathion-metil, DDVP, endosülfan yer altı sularına bulaşma riski olan pestisitlerdendir. Parathion-metil, DDVP ve carbil ise soluduğumuz havayı kirletme potansiyelindedir. Ayrıca, parathion-metil ve DDVP'nin insanlarda kanser yapıcılık riski vardır. Klorpirifos-etil, parathion-metil, endosülfan insanlarda endokrin (iç salgı bezleri) sistemini etkileyebilen bileşiklerdir. Methamidofosun kromozomlar üzerinde etkisinin olabileceği de belirtilmektedir (Karabay, 2000).

2.5.4. Çevre üzerine etkileri

Tarımsal alanlara, orman veya bahçelere uygulanan pestisitler havaya, su ve toprağa, oradan da bu ortamlarda yaşayan diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Havaya, suya ve toprağa karışan organik bileşikler, hidroliz, biyolojik bozunma, fotoliz gibi birçok reaksiyona maruz kalırlar. Doğada kendiliğinden oluşan organik bileşikler, özellikle sulu ortamlarda, kolayca bozunabilirler, fakat insan eliyle oluşan organik bileşikler doğada uzun süre bozunmadan kalabilmektedirler (Namiesnik ve diğ. 2000).

Bir pestisitinin çevredeki hareketlerini onun kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulama şekli, iklim ve tarımsal koşullar gibi faktörler etkilemektedir. Pestisitlerin tutunduğu toprak parçacıklarının rüzgar erozyonu, buharlaşma, pestisitlerin uygulanışı sırasında bileşiklerin direkt havaya püskürtülmesi gibi organik bileşiklerin atmosfere salındığı birçok mekanizma vardır. Parçacıklar atmosfere salındığında, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, suda çözünürlük ve buhar basıncı gibi, sıcaklık, nem miktarı gibi atmosferik özelliklere, partiküllerin tipi ve konsantrasyonlarına bağlı olarak, sulu, gaz ve partikül fazlar arasında dağılırlar. Bileşiklerin fazlar arasındaki dağılımı, bunların atmosferdeki davranışlarını, taşınmalarını ve alacakları son hali büyük oranda etkiler (Coupe ve

diğ. 2000). Havaya karışan pestisitler rüzgarlarla taşınabilir; yağmur, sis veya kar yağışıyla yaş çökelmeye veya havadaki partiküllere tutunmuş bir şekilde kuru çökelmeye maruz kalıp tekrar yeryüzüne dönebilir. Bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşan pestisit, bunlarda kalıntı ve zehirliliğe neden olabilir. Pestisitlerin uygulanışı sırasında havaya püskürtülmesi, pestisitlerin atmosferde bulunmasında hatta uçucu olmayan bileşiklerin aerosol olarak bulunmasında en etkili yoldur. Havaya püskürtülen, çapı 100-150 μm 'den daha küçük olan pestisit tanecikleri çökelmeye uğramadan önce kilometrelerce taşınabilmektedirler. Pestisitlerin atmosfere yayılmasında etkili yollardan bir diğeri de buharlaşmadır. Buharlaşmayı etkileyen faktörlerden birisi, buhar basıncı (P_v) dir. Bu değer pestisitlerin üç sınıfa ayrılmasını sağlar (Seiber ve Woodrow, 1983). Birincisi, uçucu bileşikler ($P_v > 10^{-3} \text{hPa}$ olan fosforlular pestisitler ve karbamatlar), ikincisi orta seviyede uçucular ($10^{-3} \text{hPa} < P_v < 10^{-7} \text{hPa}$ olan birçok aktif madde), üçüncüsü ise az uçucu veya uçucu olmayanlar ($P_v < 10^{-7} \text{hPa}$ olan triazinler, DDT, aldrin ve pretroidler).

Buhar basıncı saf pestisitlerin buharlaşma eğilimini tespit etmek için olanak sağlar (Haque ve Freed, 1974). Fakat yoğun pestisit uygulanışı durumunda kullanışlı bir belirteçtir. Pestisitlerin buharlaşma eğilimlerini birçok durumda daha iyi gösteren bir diğeri işaretçi unsur ise Henry Yasası Sabitidir (Jury ve diğ. 1983). Henry yasası sabiti pestisitlerin seyreltik sulu çözeltilerden buharlaşma eğilimini belirler. Su, toprakta ve bitki yüzeylerinde her zaman mevcut olduğu için, uçuculuk için en iyi belirlemeyi sağlar, çünkü düşük buhar basıncı ve çözünürlüğe sahip olan pestisitler yüksek Henry yasası sabitine sahip olacaklardır ve buharlaşarak kaybolmaya meyilli olacaklardır (IUPAC, 1999).

Toprak ve bitki uygulamalarından sonra toprak yüzeyinde kalan pestisitler, yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle taban suyu ve diğeri su kaynaklarına ulaşabilirler. Eğim, bitki örtüsü, formülasyon, toprak tipi ve yağış miktarına bağlı olarak taşınan pestisitler, bu sularda balık ve diğeri omurgasız su organizmalarının ölmesine; bu organizmalardaki pestisit

kalıntısının insanların gıda zincirine girmesi ve kirlenmiş suların içilmesiyle kronik zehirlenmenin oluşmasına neden olurlar.

Atmosfere salınan pestisitler güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal bozulmaya, toprağa geçen bileşikler ise bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer organizmaların etkisiyle biyolojik bozulmaya uğramakta; toprak katı maddeleri (kil ve organik madde) tarafından adsorlanıp desorplanmakta veya kimyasal bozulmaya uğramaktadırlar. Toprak içine geçmiş pestisitler kılcal su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınmakta ve buradan havaya karışabilmektedir. Toprağın yapısı, kil tipi ve miktarı, organik madde içeriği, demir ve alüminyum oksit içeriği, pH'sı ve toprakta var olan baskın mikroorganizma türleri tüm bu olayları etkileyen faktörlerdir. Toprakta pestisitlerin tutulmasıyla hareketi ve biyolojik alımı engellenmekte ve çeşitli şekillerde bozulması ile ya zehirli özelliğini kaybetmekte ya da daha zehirli metabolitlerine dönüşebilmektedir. Pestisitlerin kendisinin ya da zehirli dönüşüm ürünlerinin hedef olmayan yerleri veya organizmaları kirlenmesi istenmediğinden tüm bu olayların bilinmesi ve incelenmesi önem taşımaktadır (Dr. Ülkü Yücel).

2.5.5. Gıdaların kirlenmesi

Bitkinin direkt yolla veya toprakta kalan pestisiti kendi bünyesine alması ve bu bitkilerin insan gıdası veya hayvan yemi olarak kullanılması sonucunda pestisitler insanların gıda zincirine girmektedirler.

Kimyasal savaşım, belirtilen riskler nedeniyle titizlikle yapılması gereken bir işittir. Bu riskleri minimuma indirmek için uygulama sırasında gerekli her türlü önlem alınmalıdır (Dr. Ülkü Yücel).

2.6. Pestisitlerin atmosferik çökelmeleri

Atmosfer, doğal ve antropojenik organik kimyasalların taşınması ve çökmesinde başlıca yoldur ve yağ ve kuru çökme, birçok kirleticinin atmosferden

uzaklaşmasında en önemli prosestir. PAH bileşikleri gibi pestisit bileşikleri de yaş, kuru ve toplam çökeltme gerçekleştirirler. Bu çalışmada pestisit bileşikleri için bu üç çökeltme tipine de yer verilmiştir.

2.7. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Yapılan bu tez çalışmasında ekstraksiyon metodu olarak katı faz ekstraksiyonu (SPE) kullanılmıştır. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) bir şırınganın içine doldurulmuş katı durgun faz üzerinden gerçekleşen hızlı bir örnek hazırlama metodudur. Gaz kromatografisi (GC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) analizleri öncesinde analiz edilecek maddeyi saflaştırır ve hassas bir biçimde ekstrakte eder. Son yirmi yıldır SPE analitik çalışmalarda oldukça büyük yer almakta ve geleneksel ekstraksiyon yöntemi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonunun yerini almaktadır.

Örnek hazırlama tekniklerinin başlıca amacı analizi kolaylaştırmak ve hedef analiti (ekstraksiyon edilmek istenilen madde) konsantre ederek (yoğunlaştırmak) ve safsızlıkları uzaklaştırıp elde edilen örnek miktarını arttırmaktır (Phenomenex SPE Kullanım Klavuzu).

SPE istenilen bu işleri yerine getirir, çünkü; safsızlıkları ve/veya cihazı kirleten parçacıkları etkin bir biçimde uzaklaştırır. Analiz edilecek maddeyi konsantre eder ve hassasiyeti artırır. Hızlı ve etkili bir biçimde, gerek elle gerekse otomatik olarak birçok örneğin aynı anda ekstrakte edilmesini sağlar. Analizden önce çözücü veya tampon (buffer) çözeltisi değişimine olanak sağlar. Analiz edilecek maddenin yüksek oranda geri kazanımı ve düşük kirlilik ile yüksek etkinlikte ekstraksiyonunu sağlar. Tutarlı ve tekrarlanabilir özelliğe sahip sonuçlar sağlar (Phenomenex SPE Kullanım Klavuzu).

2.7.1. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) arasındaki farklar

1970'li yılların ortalarından beri SPE aletleri ticarileştirildiği ilk zamanlarda, analizle uğraşanlar SPE yi LLE ye tercih etmeye başladılar çünkü SPE daha basit yoldan daha iyi sonuç vermekteydi. Ayrıca SPE US EPA'nın 22 metodunda LLE 'ye alternatif olarak gösterilmektedir.

SPE, gelişmiş seçicilik ve belirlilik, daha yüksek geri kazanım, istenmeyen parçacıkların büyük oranda uzaklaştırılması, yüksek tekrarlanabilirlik, iş yükünü azaltma, kullanım kolaylığı ve birçok örneğin aynı anda ekstraksiyon edilmesine olanak sağladığı için zamandan tasarruf, çözücülerin karışabilme durumlarında büyük esneklik gösterilmesi ve emülsiyonların yok edilmesi, çözücü kullanımının yüksek oranda azaltılarak zararlı atıkların çıkmasının azaltılması, çözücü kullanımının azaltılarak laboratuvar personelinin yanıcı ve zehirli olan bu çözücülere maruziyetinin azaltılması, analiz edilecek örneğin konsantre edilmesi, analitik hassasiyet, LOD (dedeksiyon limiti, örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en düşük miktar) ve LOQ (ölçüm limiti, kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişim) değerlerinin düşürülmesi, geliştirilmiş uzun ömürlü analitik kolon ve çözünürlük ve azaltılmış cihaz bozulma süresi, kromatografik teorisinin prensiplerine ve genel HPLC metot oluşturma tekniklerine uyarak ayırmanın en uygun hale getirilmesi gibi birçok konuda LLE den daha üstündür (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

Kısacası SPE, LLE de olmayan birçok ana teknik, beceri ve ekonomik yararlarla sahiptir. SPE LLE'ye göre daha temiz ekstraksiyon ve geri kazanım sağlar. LLE ile anfoterik (her iki yönden etkili) ve yüksek oranda polar (suda çözünen) analitler kolayca ayrılamaz (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.7.1. SPE sorbentleri

SPE için en önemli malzeme sorbenttir (katı faz, durgun faz). Sorbentin fizikokimyasal özelliği ekstraksiyon etkinliğini ve ayırma kalitesini belirler.

2.7.1.1. SPE sorbent özellikleri

SPE sorbentleri geniş aralıkta yüzey kimyası, delik boyutu (60, 120, 300 Å), partikül boyutu (10, 40, 100 µm) ve farklı bazlara (silika, alumina, polimer) sahiptir. Kullanılacak olan sorbentin özellikleri, ayrılacak olan analitin özelliklerine, örnek/matriks (ayrılmak istenen maddenin bulunduğu ortam) kompozisyonuna ve aşağıda tartışılan özelliklere bağlıdır (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.7.1.2. Sorbent özelliği

Normalde SPE sorbentlerinin ayrılması istenilen analiti tutup diğer kirlilikleri (kontaminasyonları) tutmaması istenir. Ama bir çok durumda tipik SPE sorbentleri bu derece seçici değildir. Hareketli faz ve diğer ekstraksiyon şartları uygun hale getirilmediği veya ayrılacak madde konsantrasyonu oldukça yüksek olmadığı sürece, sorbentte yüksek oranda kontaminasyon olur ve bu da analizi olumsuz yönde etkiler.

Sonuç olarak, iyi bir ekstraksiyon işlemi için seçilen sorbent kimyası ve örnek yükleme, yıkama ve elüsyon (ayrılmak istenen maddenin sorbentten alınması) gibi ekstraksiyon şartlarının uygun bir biçimde uygun hale getirilmesi oldukça önemlidir (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.7.1.3. Silika bazlı sorbentler

Silika bazlı sorbentler sert, ucuz, kararlı, üretimi kolay, sulu ve organik çözücüyü içine çekmeye ve bırakmaya yatkın olduğu için yaygın olarak kullanılan sorbentlerdir. En popüler olan SPE sorbentleri, fonksiyonel grupla kimyasal olarak kullanımı uygun hale getirilmiş silika parçacıklarının kovalent bağlarla yüzeye tutunmasından oluşur. Örneğin Sade (bare) silika, aşırı derecede polardır, analiti normal faz ve katyon alışverişi mekanizmasına göre ayırır. C₁₈ gibi doymuş hidrokarbonların bağlanmasıyla, yüzey hidrofobik (nonpolar, suda çözünmeyen) hale gelir. Diğer çeşitli fonksiyonel grupların kovalent bağlarla bağlanmasıyla SPE sorbentleri geniş kromatografik seçiciliğe sahip hale getirilir.

Başlangıçta gerçekleşen bağlanma reaksiyonunu tamamlamak için silika bazlı sorbentler az da olsa reaksiyona girmemiş veya 'serbest' silanoller içerebilirler. Bu açıktaki bulunan silanoller polar, kromatografik yüzeyde hidrojen bağlanma ve katyon değiştirme mekanizmaları üzerinden aminlerin bağlanmasını sağlayan asidik kısımlar oluştururlar. Bazı önemli analitler tipik ekstraksiyon şartlarında iyonlaştığı için, bu iyonların bu artık silanollerle etkileşmesi istenmeyen tutunmalara ve düşük geri kazanımlara sebep olur. Bu ikincil etkileşimi azaltmak için bağlanmış fazı, silanollere metil bağlandığı reaksiyonlara yöneltmek gerekir, bunu yapmak için tipik olarak trimetilsili (TMS) grubu kullanılır. Bununla birlikte şu da bilinmelidir ki, serbest silanoller C18, C8 ve fenil gibi geri faz üzerinden ekstraksiyonun yapıldığı polar analitlerin tutulmasında yarar sağlar (Phenomonex SPE Kullanım Klavuzu).

2.7.1.4. Polimerik sorbentler

Polimer bazlı SPE sorbentleri veya reçineler tipik olarak yüksek oranda çapraz bağlanmış poli stiren-divinilbenzen (PSDVB veya SDB) dir. Sade silikanın aksine, doğal SDB apolardır ve güçlü hidrofobik ve π - π etkileşmesine girmeye yatkındır. Silika gibi SDB yüzeyi de farklı fonksiyonel gruplar takılarak modifiye edilebilir. SDB reçinelerinin yeni versiyonlarında çapraz bağlanma durumu oldukça yüksektir, ihmal edilebilir şişme ve büzülme dışında partikül boyutu oldukça iyi kontrol edilir ve sonradan oluşacak kirlenmeyi azaltmak için polimerler çok iyi bir biçimde temizlenmelidir (Phenomonex SPE Kullanım Klavuzu).

2.7.1.5. Yüzey alanı

SPE sorbentlerinin yüzey alanı 250 den 600 m²/gram a kadar değer alır. 6cc'lik SPE kartujunda bulunan 1g sorbentin yüzey alanı bir basketbol sahasının yüzeyi ile aynıdır.

2.7.1.6. Delik boyutu

SPE de, bağlanmış fazın yüzey alanının % 98'i deliklerin içinde bulunur. SPE sorbentlerinin ortalama delik boyutu 60-70 Å arasındadır. Bu özelliği sayesinde 15 kiloDalton (kD) dan büyük moleküller deliklere giremez, böylelikle onların sorbentle etkileşimi kısıtlanmış olur (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.8. Ekstraksiyon Mekanizmaları

SPE sorbentleri genellikle, analiti tutma mekanizmaları ve etkileşim durumlarına göre sınıflandırılırlar. SPE deki üç önemli ekstraksiyon mekanizması, ters faz, normal faz ve iyon değişimidir (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.8.1. Ters faz

Ters faz ekstraksiyon mekanizması, sulu örnek/matriks karışımından hidrofobik veya hatta polar organik analitlerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Hem analitte hem de sorbentte bulunan hidrokarbon zincirleri düşük enerjili van der Waals kuvvetleriyle birbirine bağlanır. Yaygın olarak kullanılan ters faz sorbentleri, C₁₈ ve C₈ gibi doymuş hidrokarbon zincirleri veya fenil (PH) veya SDB gibi aromatik halkalar içerir. Ters faz ekstraksiyonu genelde özel olmadığı için birçok organik bileşik için kullanılabilir. Sonuç olarak ekstraksiyon şartlarını uygun hale getirmek önemlidir, özellikle de yıkamada kullanılan çözücü kompozisyonunu. Ayrılacak maddeler genellikle metanol veya asetonitril gibi organik çözücülerle veya bunların su, asit, baz veya diğer çözücüler ve organik modifiye edicilerle birleşmesiyle elde edilen karışımlarla ayrılırlar (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.8.2. Normal faz

Normal faz ekstraksiyon mekanizması genellikle polar analitleri nonpolar organik çözücülerden ayırmak için kullanılır. Alıkoyma mekanizması polar analitler ile silika, alumina ve florosil gibi polar durgun faz arasındaki hidrojen bağlanması,

dipol-dipol ve π - π etkileşmesine dayalıdır. Örnek veya matriksin yüklenmesinde veya seyreltilmesinde kullanılan çözücü veya çözücülerin polarite uyumunu iyi bir şekilde yaparak yüksek verimlilikte normal faz ekstraksiyonu yapılabilir. Analitler metanol veya isopropanol gibi polar çözücülerin düşük konsantrasyonları ve apolar çözücülerle hazırlanan karışımlarla da ayrılabilir (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.8.3. İyon değiştirme

İyon değiştirme mekanizması, yüklü analitleri sulu veya organik örneklerdeki düşük iyonik kuvvetinden kopararak ekstrakte eder. Yüklü sorbentler zıt yükteki analitleri tutar. Örneğin amin içeren pozitif yüklü analitler, sülfonik veya karboksilik asit gibi negatif yüklü katyon değiştiriciler tarafından tutulurlar. Buna karşılık sülfonik asit veya karboksilik asit gibi negatif yüklü gruplar çeşitli pozitif yüklü amino grupları içeren anyon iyon değiştiriciler tarafından tutulurlar. İyon değiştirme mekanizması sorbentle analit arasındaki özel, yüksek enerjili kolombik etkileşmesine dayalıdır. Sadece uygun yüke sahip olan türler kolon tarafından tutulur, böylece birçok kirletici bileşen basitçe uzaklaştırılmış olur. Bu nedenle, katyon değiştirmeli SPE, ilaç veya diğer amin gibi basit bileşenleri karmaşık biyolojik örneklerden ekstrakte etmekte kullanılır. Analitler genellikle yüksek iyonik güçteki tuzlar ve tampon çözeltilerle ve/veya güçlü asit veya bazlarla ayrılırlar (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.9. Örnek/ Matriks Bileşiminin Ekstraksiyon Mekanizmasını Etkilemesi

Verilen analite karşı herhangi bir tutucunun özgünlüğü örnek/matriks kompozisyonuna ve tutunan analiti almak için kullanılan çözücüye yüksek oranda bağlıdır. Polaritenin değişmesi, sulu faz:organik fazın kompozisyonu, pH ve yükleme sırasında oluşacak iyonik bağın gücü, kromatografik tutunma mekanizmasını ve hangi çözücüyle hangi analitin ayrılacağı konusundaki seçiciliği belirler. Nonpolar organik çözücü-zengin örnek/matriks varlığında, normal faz üzerinden, polar analitler tutunması hidrojen bağlanması ve dipol-dipol etkileşmesi üzerinden olur. Ayrıca nötr pH değerindeki örnek/matriks çözeltisi, yüklü olan analit iyon değişimi

mekanizmasıyla tutunur. Son olarak, pH değerinin <4 veya >10 olması durumunda veya iyon çiftine sahip maddelerin olması durumunda veya yüksek tuz konsantrasyonlarında, nötrler gibi yüklü analitler de ters faz mekanizması üzerinden alkil kollar üzerinde tutunurlar.

Sonuç olarak, aynı tutucu geniş aralıktaki farklı hedef analitlerin ekstraksiyonunda kullanılabilir, bu durum şartlandırmada kullanılan çözücüye ve örnek/matriks kompozisyonuna bağlıdır ve farklı seçicilik, geri kazanım ve saflılık elde edilebilir (Phenomonex SPE Kullanım Klavuzu).

2.10. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Aşamaları

SPE de örnek hazırlama dört aşamada olur: şartlandırma, örnek yükleme, yıkama ve elüsyon (Tablo 2.7).

Tablo 2.7: SPE de örnek hazırlama için gerçekleştirilen dört aşama (Phenomonex SPE Kullanım Klavuzu).

Adımlar	Amaç
Şartlandırma	Sorbentin analitle daha iyi bir biçimde etkileşmesini sağlamak için sorbenti çözücüyle yıkamak ve sonrasında örnek/matriks e benzer çözücüyle dengeye getirilmektir.
Örnek/Matriksin Ön İşlemden geçirilmesi ve Yükleme	Seyreltme yaparak ayrılmak istenen analitlerin sorbent üzerinde tutunmasını ve kirliliklerin ise azaltılmasını sağlamak için örnek/matriks kompozisyonunu ayarlamak.
Yıkama	Sorbent üzerinde analitten daha az tutunan kirlilikleri almak.
Elüsyon	Sorbent üzerinden analitin alınması.

SPE, klasik sıvı kromatografisi ve HPLC cihazındakine benzer bir fizikokimyasal etkileşmeye sahip olduğu için, hedef analitin geri kazanımı veya saflaştırılması her bir adımda kullanılan çözücünün kompozisyonu ayarlanarak uygun hale getirilebilir. Bu açıdan kromatografik analiz yapan kişiler HPLC deki deneyimlerini, SPE den daha fazla verim almak ve ekstraksiyon etkinliğini uygun hale getirmek için kullanabilirler (Phenomenex SPE Kullanım Klavuzu).

2.10.1. Şartlandırma aşaması

Bu aşamada kolon, metanol, asetonitril ve izopropanol gibi çözücülerle yıkanır. Böylelikle hidrokarbon zincirleri açılır ve analitin etkileşeceği yüzey alanı artar. Buna ilaveten, dolgu malzemesi üzerindeki ayırmayı ve analizi kötü yönde etkileyecek kalıntılar uzaklaştırılır. Bu aşamanın iyi bir şekilde yapılmaması, kolonda tam anlamıyla tutunma gerçekleşmemesine ve analiz sırasında kromatogramda örnekle alakası olmayan piklerin çıkmasına sebep olur.

Sorbent yatağının HPLC ölçüsünde su, tampon çözelti gibi uygun çözücülerle yıkanmasıyla, önceden yapılan yıkamadan kalan metanol uzaklaştırılıp, sorbent yüzeyi örnek için hazırlanmış olur. Bu şartlandırma aşaması mümkün olduğunca ekstrakte edilecek örneğin pH değeri, iyonik gücü ve polaritesiyle aynı olmalıdır. Çok fazla miktarda çözücü kullanmak gerekli değildir; kartuju üç veya dört defa doldurmak yeterlidir (Handley, 1999).

Genelde metanol ters faz ve iyon değişimi mekanizmalarının geçerli olduğu ekstarksiyonlarda kullanılır, bununla birlikte kendisine özgü daha uzun alkil zincirine sahip olduğu için izopropanol bu açıdan daha etkili çözücüdür ve sorbent üzerindeki hidrokarbon zincirleriyle daha güçlü etkileşime girer. Normal faz veya adsorpsiyon (yüzeyde tutunma) kromatografide ise genellikle hegzan, toluen, metilenklorid veya kloroform gibi nonpolar organik çözücüler ile az miktarda bunlar içinde çözünebilir alkol gibi polar çözücüler kullanılır. Bazı durumlarda methanolle veya izopropanolle yıkama aşaması atlatılır, çünkü bu çözücüler sorbentte absoplanan suyu alır, fakat bu

durum sonucunda seçicilik kötü yönde etkilenir (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.10.2. Örnek Yükleme Aşaması

Örnek yükleme aşamasında, örnek/matriks karışımı ön işleme tabi tutulur ve/veya seyreltilir ve SPE kolonuna doldurulur. Eğer büyük hacimde örnek kullanılacaksa, kolon uzunluğu iyi bir şekilde ıslanacak kadar yeterli olmayabilir. Böyle bir durumda, kolona yükleme yapmadan önce örneğe %1-3 oranında metanol eklenir. Bu işlemle durgun fazla hareketli faz arasında denge sağlanır. Partikül boyut dağılımı veya kolon dolgu malzemesinin karakteristiğine bağlı olarak akış hızı kartuştan kartuşa değişebilir. Bazı uygulamalarda sorbentin kurummasını önlemek için vanayla kartuştaki akışı durdurmak gerekebilir. Örneğin ön işleme tabi tutulması, örnek/matriks karışımının, örneğin tutulmasını sağlayacak çözücüyle seyreltilmesi işlemidir (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

Örnek yükleme aşamasının başlıca amacı hedef analitin sorbent üzerinde tutulmasını sağlamaktır. Sonuç olarak, örnek/matriks kompozisyonunun analitin bağlanmasını kolaylaştıracak yönde ayarlanması gerekir. Bu da örneğin daha zayıf bir çözücüyle, ters faz için yüksek polariteye sahip çözücü, su, normal faz için hegzan gibi non-polar veya iyon değişimi için düşük iyon gücüne sahip, pH ayarlayıcı tampon çözelti, seyreltilmesini zorunlu kılar (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

Örnek yükleme aşamasının, genellikle gözden kaçırılan ikinci amacı kolonda tutunan kirlilikleri azaltmak için çözücü şartlarının ayarlanmasıdır. Bu işlemle sorbentin analiti tutma kapasitesi artırılır ve safsızlıklar büyük oranda giderilmiş olur.

Örnek yükleme aşaması süresince elde edilen ayırma miktarı ve kromatografik seçicilik örnek/matriks karışımının çözücü kompozisyonuna bağlıdır. Polaritede, sulu:organik faz kompozisyonunda, örnek/matriks karışımının iyonik gücü ve/veya

pH daki değişme ekstraksiyon üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.10.3. Yıkama aşaması

Yıkama aşaması, sorbent üzerinde hedef analitten daha az kuvvetle tutunmuş olan kirlilikleri almak veya örnek yükleme aşamasından kalan, istenmeyen örnek/matriks bileşenlerini yıkamak için yapılır. İdeal yıkama çözücüsü, hedef analitin kazanımını ve tutunmasını etkilemeden kirlilikleri alan çözücüdür. Yani, yıkama aşamasında kullanılan çözücü ne yükleme aşamasında kullanılan çözücü kadar zayıf ne de elüsyon aşamasında kullanılan çözücü kadar kuvvetli olmalıdır. Yıkama aşamasında kullanılan çözücüyle ilgili diğer bir kısıtlama da, çözücünün örnek/matriks karışımın seyreltilmesinde kullanılan çözücü ve elüsyonda kullanılan çözücüyle de karışabilir olmasıdır. Aksi takdirde aşamalar arasında kolonun iyice kurutulması gerekir.

Yıkama aşaması en önemli aşamadır çünkü, safsızlığın büyük oranda giderildiği ve çözücü kompozisyonunun çok etkili olduğu bir aşamadır. SPE de kullanılan kolon ile HPLC de kullanılan analitik kolon yüzey kimyası benzer olduğu durumlarda, HPLC hareketli faz kompozisyonu, en uygun SPE çözücüsüne benzer olur.

Ters faz ekstraksiyonu için yıkama çözücüsü ya asetonitril ya da metanolün %5 ile %50 arasında olduğu sulu karışımdan oluşur. Normal faz için, yıkama çözücüsü az miktar polar organik çözücünün yükleme aşamasında kullanılan aynı non-polar organik çözücüye eklenmesiyle elde edilir. İyon değişimi mekanizması için ise, yıkama aşamasında düşük veya orta iyonik güçteki tampon çözelti kullanılır.

En uygun yıkama çözücüsü miktarı her 100 mg sorbent için 1mL civarındadır veya 7 sorbent yatak hacmi kadardır. Bu miktar artıkların, istenmeyen safsızlıkların ve bazı tutunmuş kirliliklerin etkin bir biçimde atılması için yeterlidir (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.10.4. Elüsyon aşaması

Sorbent üzerinde az miktarda kalan kirlilikler giderildikten sonra, sorbent güçlü bir çözücüyle yıkanarak analit-sorbent etkileşimi bozulur ve sorbentte tutunan analit alınır. Birçok durumda, elüsyon çözücüsü birincil etkileşimi kırmanın yanında analitin bağlanması üzerinde etkili olabilecek ikincil etkileşimleri de kırabilecek birçok farklı çözücünün ve/veya asit, baz gibi organik kimyasalların karışımını içermelidir. Örneğin, ters faz için metanol, asetonitril ve güçlü bir asitin birleşimi polar analitlerin alınmasında gereklidir. Normal fazda, asit polar organik çözücüye eklenebilir. İyon değişimi için ise polar organik çözücü güçlü asit veya baz ve/veya tuz ile birleştirilerek kullanılabilir.

Genelde, elüsyonda kullanılan çözücünün finalde kullanılan analitik metotla veya gerçek analizden önce yapılan yoğunlaşma, buharlaşma gibi işlemlerle uygun olması istenir. GC de analiz edilecek analitler için, elüsyonda aşamasında genellikle uçucu çözücüler seçilir. HPLC analizleri için ise SPE de kullanılan elüsyon çözücüsü başlangıçtaki hareketli fazla karışabilir olmalı ve enjeksiyondan önce kullanılan daha zayıf çözücüyle seyreltilmelidir.

Elüsyonda kullanılan çözücü miktarı, daha iyi belirleme sınırı ve analitik duyarlılık elde etmek için en düşük seviyede tutulur. Genelde, en azından 100 mg sorbent yatak kütlesi için 0.3 mL elüsyon çözücüsü gereklidir. Genelde 0.5 mL gibi büyük miktarlar geri kazanımı arttırmak için kullanılır. Elüsyon aşamasında azar azar iki defada çözücü kullanılması bir defada çok miktarda çözücü kullanılmasından daha iyidir, özellikle de birinci gönderimde çözücünün sorbent tarafından emilmesine izin verilirse. Elüsyon aşamasında çözücünün akış hızı da iyi bir geri kazanım elde etmek için önemli bir parametredir. Yukarıda bahsedildiği gibi sorbentin çözücüyü emmesine izin verilirse daha etkin bir geri kazanım elde edilir.

Bilindiği gibi çözünürlükle ilgili kullanılan 'benzer benzeri çözer' diye bir ifade vardır. Bu ifadeden yola çıkarak örneğin seyreltilmesinde ve elüsyon aşamasında hangi çözücünün kullanılacağını veya hangi tutunma mekanizmasını ve sorbenti

sececeğimizi belirleyebiliriz. Örneğin polar çözücü polar analiti polar normal faz kolonundan, hidrofobik organik çözücüler hidrofobik analitleri hidrofobik ters faz kolonundan ve yüksek iyonik güce veya yüke sahip olan hareketli faz da iyon değişimi mekanizmasıyla tutunmuş olan iyonik analiti ayırır (Phenomex SPE Kullanım Klavuzu).

2.11. Gaz Kromatografi-Tandem Kütle Spektrometre (GC-MS-MS)

2.11.1. Gaz kromatografi (GC)

Gaz kromatografide (GC), numune buharlaştırılır ve kromatografik kolonun girişine enjekte edilir. İnert (ortamdaki diğer bileşiklerle etkileşime girmeyen) bir hareketli gaz faz ile elüsyon yapılır. Diğer kromatografik yöntemlerin aksine gaz faz, analitin molekülleri ile etkileşmez; gazın tek işlevi analiti kolon boyunca taşımaktır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.11.2. Gaz kromatografi ilkeleri

Kromatografi karmaşık karışımlarda bulunan birbirine yakın özellikteki maddeleri ayırmak için kullanılan birçok farklı yöntemi içerir; bu ayırmaların çoğu başka yöntemlerle yapılmamaktadır. Bütün kromatografik ayırmalarda numune gaz, sıvı veya bir süper kritik akışkan olan hareketli faz ile taşınır. Bu hareketli faz bir kolonda veya bir katı yüzeyde sabitleştirilmiş kendisiyle karışmayan bir durgun faz içinden geçmeye zorlanır. Bu iki faz numune bileşenlerinin hareketli ve durgun fazlarda farklı oranlarda dağılacağı şekilde seçilir. Durgun faz tarafından kuvvetli tutulan numune bileşenleri, hareketli fazın akışıyla çok yavaş hareket ederler. Buna karşılık durgun faz tarafından zayıfça tutulan bileşenler hızlı hareket ederler. Bu hareket hızlarının farklılığı sonucu, numune bileşenleri birbirinden nitel ve/veya nicel olarak analiz edilebilen farklı bantlar veya bölgeler şeklinde ayrılırlar (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.11.3. Taşıyıcı gaz

Kimyaca inert olması gereken taşıyıcı gaz, genelde helyum, hidrojen, azottur. Gaz seçimi kullanılan dedektör tipine göre yapılır. Taşıyıcı gaz tüpüne bağlı halde, basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış sayaçları bulunur. Bunlara ek olarak su veya diğer safsızlıkları gidermek için gaz sisteminde çoğu zaman moleküler elek bulunur (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.11.4. Numune enjeksiyon sistemi

Kolon verimi, numunenin uygun miktarda ve buhar halinde 'bir defada' verilmesini gerektirir. Yavaş enjeksiyon veya daha fazla miktarda numune verilmesi, pik genişlemesine ve düşük ayırma gücüne neden olur. Sıvı veya gaz numune enjeksiyonunda, en yaygın yöntem sızdırmaz enjektörler kullanımındır. Enjeksiyon, bir silikon lastik diyaframdan veya bir septumdan yapılır. Septumun hemen arkasında, kolonun giriş ucunda hızlı buharlaştırıcı bölme bulunur. Enjeksiyonun yapıldığı bu kısım numune içinde kaynama noktası en büyük maddenin kaynama noktasından 50°C kadar yüksek sıcaklığa kadar ısıtılır. Normal analitik amaçlar için enjeksiyon hacmi, 0.1-20 µL arasında olabilir. Kılcal kolonlarda daha küçük miktarlar (10⁻³ µL) enjekte edilir. Bunun için kolon girişine bir bölücü yerleştirilir. Bölücü enjekte edilen numunenin bir kısmının kolona gitmesini sağlarken, diğer kısım dışarı atılır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.11.5. Kolon yerleşim biçimi ve kolon fırın

Dolgulu ve kılcal (açık boru) olmak üzere gaz kromatografide iki tip kolon kullanılır. Bugüne kadar çalışmaların büyük çoğunluğu dolgulu kolonlarla gerçekleştirilmiştir. Ancak son zamanlarda durum hızla değişmektedir ve görüldüğü kadarıyla dolgulu kolonlar, bazı özel uygulamalar hariç, yerlerini daha verimli ve hızlı kılcal kolonlara terk edeceklerdir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Kromatografik kolonların boyları 2-50m veya daha büyük olabilir. Paslanmaz çelikten, camdan erimiş silisten veya teflondan kolonlar yapılabilir. Bu kolonları ısı kontrolü yapılan bir fırına yerleştirebilmek için 10-30cm çapında spiraller haline getirilirler (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

En az hata ile çalışabilmek için, 0.1°C duyarlılıkla kontrol edilmesi gereken bir başka önemli parametre kolon sıcaklığıdır. Bu nedenle kolon, sıcaklığı kontrol edilebilen bir bölme yerleştirilir. Optimum kolon sıcaklığı numunenin kaynama sıcaklığına ve istenen ayırma verimine bağlıdır. Kabaca, numunenin ortalama kaynama sıcaklığının biraz üstünde bir sıcaklıktaki kolonda maddelerin elüsyon zamanı 2-30 dk arasında değişebilir. Çok geniş bir kaynama noktası aralığındaki numuneler için sıcaklık programlaması yapmak gerekir. Sıcaklık programlamasında kromatografik ayırım devam ederken kolon sıcaklığı sürekli veya basamaklar halinde artırılır. Bu çalışmada üç farklı bileşik grubu için üç farklı sıcaklık programı oluşturulmuştur (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.12. Kütle Spektrometre

Kütle spektrometri kuşkusuz halen kullanımda bulunan tüm analitik yöntemlerin en geniş uygulama alanı olanıdır ve maddelerin, elemental bileşimlerinin belirlenmesinde, inorganik, organik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında, karmaşık karışımların nitel ve nicel analizlerinde, katı yüzeylerinin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında, bir numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında oldukça yararlı bir yöntemdir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Kütle spektrometrelerde, molekül üzerine genellikle 70 eV olmak üzere yüksek enerji uygulanır. Yüksek enerjili elektronlar ile analit molekülleri arasındaki çarpışmalar moleküle genel olarak onu uyaracak kadar yüksek enerji verir. Uyarılmış molekülün durulması, sık sık parçalanma şeklinde olur ve daha düşük kütleli iyonlar

ortaya çıkar. Diğer yüklü parçalanma ürünleri daha az miktarda oluşur (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Elektron çarpması sonucu elde edilen pozitif iyonlar, kütle spektrometrenin slit aralığından geçirilir ve kütle/yük oranına ayarlanmış bir ekranda kütle spektrumu halini alır. Her spektrumda en büyük olan pik temel pik olarak adlandırılır ve bu pik 100 değerine karşılık olarak kabul edilir. Geri kalan piklerin yükseklikleri bu temel pike oranlanarak, temel pikin yüzdesi cinsinden uygun yükseklikte verilir. Modern kütle spektrometreleri temel kabul edilecek piki seçecek ve diğer pikleri bu temel pike göre belirleyecek şekilde programlanırlar (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.13. Tandem Kütle Spektrometre (MS-MS)

Bir başka önemli ikili yöntem de bir kütle spektrometrenin bir başka kütle spektrometre ile birleştirilmesidir. Bu birleşmede ilk spektrometre, bir karışımdaki farklı bileşiklerin moleküler iyonlarını izole etmede kullanılır. Bu iyonlar daha sonra ikinci kütle spektrometreye gönderilebilirler ve burada, ilk spektrometrede oluşan her bir iyon için ayrı ayrı bir dizi kütle spektrumu vermek üzere parçalanırlar. Bu tekniğe tandem kütle spektrometre, kısaca MS-MS adı verilir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Bir tandem cihazında ilk spektrometrede yumuşak bir iyonlaştırma kaynağı (genellikle kimyasal iyonlaştırma) kullanılır, böylelikle birinci cihazdan çıkan iyonlar büyük ölçüde moleküler iyonlar veya protonlanmış molekül iyonlardır. Bu iyonlar, ikinci spektrometreye girdikten sonra ikinci bir iyon kaynağından geçerler. Genellikle bu ikinci iyon kaynağı, içinden helyum pompalanan alansız bir çarpışma haznesi içerir. Hızlı hareket eden ana iyonlarla helyum atomlarının çarpışması sonucu daha küçük iyonik parçalar oluşur. Bu küçük iyonların spektrumu ikinci spektrometre tarafından ortaya çıkarılır. Bu gibi uygulamalarda ilk spektrometre GC/MS ve LC/MS cihazlarında olduğu gibi kromatografi kolonunun yaptığı işi

yapar, yani ikinci spektrometre, tek tek tanımak üzere, birinciden gelen bu iyonlardan daha küçük saf iyonik türler üretir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Kütle spektrometrenin ilk olarak gaz kromatografi daha sonra da sıvı kromatografi ile birleştirilmesi sonucu kompleks organik ve biyolojik karışımların analizinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Tandem kütle spektrometre de GC/MS ve LC/MS ile aynı avantajları sağlamaktadır, ancak bunlardan çok daha hızlıdır. Kromatografik bir kolonda ayırma birkaç dakikadan birkaç saate kadar değişen bir zaman aralığında yapılırken, tandem kütle spektrometre ile yapılan ayırmalar birkaç milisaniyede yapılabilmektedir. Buna ilaveten, kromatografik teknikler numunenin bol miktarda hareketli faz ile seyreltilmesini ve daha sonra hareketli fazın uzaklaştırılmasını gerektirir. Bu durum, bozucu etkileri artırabilir. Oysa tandem kütle spektrometre kullanımına bağlı olarak ortaya çıkan kimyasal gürültünün daha az olması nedeniyle, diğer iki ikili kromatografik tekniğe oranla daha duyarlıdır. Tandem kütle spektrometrelerinin başlıca sakıncası, diğer iki kromatografik tekniğe göre, daha pahalı cihazlar gerektirmesidir ve bu fiyat farkı da, tandemlerin kullanımını arttıkça azalmaktadır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Bugüne kadar tandem kütle spektrometri doğada ve sanayide karşılaşılan çok çeşitli karmaşık maddelerin bileşenlerinin nicel ve nitel tayini için kullanılmıştır. Bu kullanımlara örnek olarak; bitki alkaloidlerinin, havada kirlilik yapan eser maddelerin, polimer sıralarının, petrokimyasal ürünlerin, poliklorobifenillerin, prostoglandinlerin, dizel egzozlarının ve havadaki koku veren maddelerinin teşhisi ve tayini verilebilir. Bu çalışmada da analizlerde GC-MS-MS cihazı kullanılmıştır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.14. Verilerin İstatistiksel Olarak Değerlendirilmesi

Çevre kirliliği çalışmalarında, kirleticiler ve bu kaynakların katkılarına belirleyebilmek için, ölçülen kirleticilerin; istatistiksel parametreleri, dağılım şekilleri, aralarındaki korelasyonlar ve faktör analizi kullanılmıştır.

İstatistiksel parametre olarak aritmetik ortalama, geometrik ortalama, ortanca(medyan), mod, standart sapma ve aralık değerleri incelenmiştir. Veriler üzerinde histogram türü grafikler çizilerek verilerin dağılımı hakkında bilgi edinilmiştir. Bunlara ilaveten bileşikler arasındaki korelasyonlar belirlenmiştir.

2.14.1. Aritmetik ortalama

Merkezi eğilim ölçüsüdür. Deneklerin aldığı değerlerin toplanıp, denek sayısına bölünmesiyle elde edilen değerdir.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j = \frac{1}{n} (x_1 + \dots + x_n) \quad (2.7)$$

x_i : Değişken

n : Ölçüm sayısı

2.14.2. Geometrik ortalama

Birim değerlerinin (gözlem sonuçlarının) birbirleriyle çarpımının, n birim sayısı olmak üzere, n inci dereceden köküne denir. Birim değerleri x_1, x_2, \dots, x_n gibi gösterilirse geometrik ortalama aşağıdaki gibi yazılır.

$$G = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n} \quad (2.8)$$

İstatistiksel araştırmalarda, gözlem sonuçları arasındaki oransal farkların mutlak farklardan daha önemli olduğu durumlarda geometrik ortalamaya başvurulur. Diğer bir ifadeyle gözlem sonuçlarının her biri bir önceki gözlem sonucuna bağlı olarak değişiyorsa ve bu değişmenin hızı saptanmak istenirse geometrik ortalama sağlıklı sonuç verir.

2.14.3. Ortanca (medyan)

Veri grubundaki gözlem değerleri küçükten büyüğe doğru sıralandığında ortadaki sayı veri grubunun ortancasıdır. Eğer gözlem sayısı tek ise, ortanca ortadaki gözlem değerine eşittir. Eğer gözlem sayısı çift ise, ortanca ortadaki iki gözlem değerinin ortalamasıdır. Bazı durumlarda aritmetik ortalama'dan daha güvenilir sonuçlar verir.

2.14.4. Mod

Veri grubunun modu en sık gözlemlenen değeridir.

2.14.5. Aralık

Bir veri grubunda en büyük değerle en küçük değer arasındaki farktır. Değişkenliğin en basit ölçüsüdür, genelde büyük aralık büyük değişkenlik olarak yorumlanır. Uç değerler arasındaki fark olarak tanımlanan bu değişkenlik ölçüsü ara değerleri dikkate almadığı için verinin bütünündeki değişkenliği tam olarak yansıtamaz.

2.14.6. Standart sapma

Standart Sapma istatistiksel analizde büyük önemi olan bir dağılım ölçüsüdür. "Kareli Ortalama Sapma" adı da verilen bu ölçü "değişkenlerin aritmetik ortalamadan sapmalarının kareli ortalaması"dır. Standart Sapma en iyi şekilde varyans'tan yola çıkılarak anlatılabilir. Bir dağılımda varyans; birim değerlerin aritmetik ortalamadan farklarının karelerinin toplamının birim sayısından bir eksiğine bölümüdür. Standart sapma da, varyansın pozitif kareköküdür. Standart sapmanın temelinde sapma kavramı yatmaktadır. Sapma, bir serinin herhangi bir "X" değişkeni ile ortalaması arasındaki farktır. Sonuç olarak standart sapma; bir serideki değerlerin aritmetik ortalamadan sapmalarının kareli ortalaması, varyansın kareköküdür. Standart sapma, s ile gösterilir.

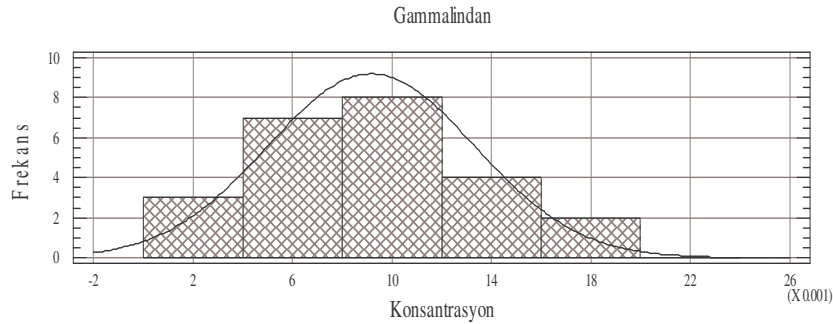
$$s_{x_i} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.9)$$

x_i : Değişken

n : Ölçüm sayısı

2.14.7. Histogram

Bir parçadan veya proseten alınan bireysel ölçümün dağılımını gösteren çubuk grafiklerdir. Aynı zamanda frekans dağılımı olarak da adlandırılır çünkü herhangi verilen değer görülen sıklığı çubuğun uzunluğu ile gösterilir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi.



Şekil 2.1. Histogram örneği

2.14.8. Korelasyonlar

Bileşikler arasındaki ikili korelasyonlar, bileşiklerin alıcı ortama (istasyon) gelme mekanizmaları veya kaynakları hakkında ön bilgi edinilmesi açısından, çevre çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. İki bileşik arasında yüksek bir korelasyon olması, bu iki bileşiğin aynı kaynak bölgesinden veya benzer mekanizmalarla üretilip, aynı yoldan alıcı ortama gelebileceğini gösterebilir.

2.15. Alıcı Ortam Modelleri

Kaynak emisyonları ve çevre izleme verilerini kullanarak kaynak katkılarını değerlendirmek için iki yaklaşım kullanılabilir: 1) kaynağa yönelik modeller, 2) alıcı ortama yönelik modeller. Kaynağa yönelik modeller, özel alıcı ortam hava izleme bölgelerinde kirletici konsantrasyonlarını tahmin etmek için taşınım hesaplamalarını ve emisyon verilerini kullanmaktadır. Bu tip modeller, kirletici konsantrasyonlarının tahmin edilen yere ve zamana göre dağılımının, ölçülen konsantrasyonlar ile karşılaştırılmasıyla doğrulanmaktadır. Alıcı ortam model yaklaşımları ise geleneksel kaynak modellerinden büyük ölçüde ayrıdır. Alıcı ortam modelleme teknikleriyle bir veya daha fazla alıcı ortamda yapılan ölçümler sonucunda kimyasal kompozisyonların incelenerek, emisyon kaynakları kimyasal kompozisyonlarının uygun lineer kombinasyonları belirlenmektedir. Bu şekilde farklı kaynak türlerinin kimyasal kompozisyonlarındaki farklılıkların ayırt edilmesi ve karakterize edilebilmesi ile kirliliğe katkıda bulunan kaynak türleri açıklanabilmektedir (Pekey, 2004).

2.15.1. Faktör analizi

Faktör analizi, çevresel çalışmalarda kirlilik kaynaklarını tespit etmek ve her bir kaynağın toplam kirlilik seviyesi üzerindeki etkisini belirlemek için yaygın olarak kullanılan çok değişkenli istatistiksel metottur.

Çok sayıda değişkenle çalışmak sıkıcı olabilir. Eğer değişkenler, gerçekten daha genel bir değişkenin sadece farklı ölçüm değerleri ise, çalışmayı kolaylaştırmak ve basitleştirmek için genel bir değişken değerleri oluşturulabilir. Faktör analizi, altında değişkenler seti olan ve faktör olarak adlandırılan genel değişkenin oluşturulması biçimidir. Söz konusu teknik, aynı zamanda çoklu bağlantı probleminin çözülmesine de katkıda bulunur. Faktör analizi, verilerin küçültülmesi işlemi görür. Faktör analizinin ana amacı, veri setini küçülterek daha kolay açıklanabilir hale getirmektir. Bazen, araştırmacının elinde birbirleri ile ilişkili birçok değişken olabilir. Söz konusu değişkenler, faktör veya genel bir değişkenin değişik biçimlerdeki ölçümleri olan bir

değişkenler seti olabilir. Faktör analizi, birçok değişkenin birkaç başlık altında toplanması tekniğidir. Mesela, bir ankette 100 madde olsun. Söz konusu anket sonucunda deneklerin; özel, matematiksel ve analitik kabiliyetleri değerlendirilmek istenmiştir. Faktör analizinin uygulanması suretiyle, söz konusu kabiliyetlerin her birisi için bir “faktör skoru” elde edilebilir. Analiz, üçten daha az veya daha fazla birbirinden farklı faktörün olup olmadığını ortaya çıkarır. Faktör analizi sadece şu durumlarda gerekli değildir: Hangi değişkenlerin hangi faktörü ölçtüğü biliniyorsa, bütün değişkenlerin eşit şekilde ağırlıklandırıldığı durum gibi, değişkenlerin nispi önemi biliniyorsa uygulanması gerekmez (Akgül ve Çevik, 2005).

Faktör analizi uygulanmadan önce, değişkenlerin korelasyon matrisi incelenmelidir. Faktörlerin, bütün değişkenlerin varyansına (bir dağılımın kendi ortalamasından sapmasının karesinin beklenen değeri, standart sapmanın karesi) dayandığı varsayıldığından, herhangi bir değişkenin diğer değişkenler ile mutlak değer olarak 0,4'ten daha az korelasyonu olması durumunda, söz konusu değişkenin analiz edilmesi uygun olmayabilir. Faktör analizi, büyük bir değişkenler seti olduğunda bunların daha uygun ve birkaç faktör altında özetlenmek istendiğinde uygulanabilir (Akgül ve Çevik, 2005).

Faktör analizinin metotlarından biri temel bileşenler metodudur. Faktör analizi uygulamalarında daha çok bu metot kullanılır. Temel Bileşenler (Principal Components) metodu, bütün değişkenlerdeki maksimum varyansı açıklayacak faktörü hesaplar. Kalan maksimum miktardaki varyansı açıklamak için, ikinci faktör hesaplanır. Ancak, birinci faktörün ikinci faktör ile korelasyona girmemesi için sınırlama vardır. İki faktörün birbirleri arasında korelasyon olmaması durumunun bir diğer şekildeki ifadesi ise, bunların **orthogonal** olmasıdır. Söz konusu süreç, değişkenlerdeki bütün varyansın açıklanmasına kadar devam eder. Normal olarak bu noktaya faktör sayısı değişken sayısına eşit olunca ulaşılır. Ancak, basitlik için uğraşırken, böyle bir sonuç faydalı değildir. Değişken sayısı kadar faktör olması hiçbirşeyi basitleştirmez. Araştırmacıların çoğunluğu, özdeğer (eigenvalue) istatistiğini kullanarak analizlerinde kaç faktör kullanacaklarına karar verirler (Akgül ve Çevik, 2005).

Faktör analizinin amacı, doğrudan gözlenen değişkenlere dayanarak, doğrudan gözlenmeyen faktörleri belirlemektir. Mesela “sevgi”nin varlığını tespit etmek amacıyla bir anket düzenlendiğinde; bana çiçek gönderir, problemlerimi dinler, çalışmalarımı okur, şakalarımın güler sorularına “çok katılıyorum” diye cevaplar verilmesi, sevginin varlığının göstergesi olur (Akgül ve Çevik, 2005).

Faktör analizinin matematiksel yapısı, çoklu regresyona benzer. Her değişken, gerçekte gözlenemeyen faktörlerin bir doğrusal kombinasyonu olarak ifade edilir (Akgül ve Çevik, 2005).

2.15.1.1. Gerekli veri seti ve varsayımlar

Başarılı bir faktör analizinin unsurları, ilk önce, değişkenler arasındaki korelasyon araştırılmasıdır. Bir diğer ifadeyle, gözlenen korelasyonları mümkün olduğu kadar az faktör ile açıklanmak istenir. Böyle bir matriste, iki kısım birbirinin aynısıdır. Bir diğer ifadeyle, X'in Y ile veya Y'nin X ile korelasyonu aynıdır. Böyle matrise **simetrik** denir.

Faktör analizi, simetrik korelasyon matrisi ile yapılmalıdır. Bu maksatla, korelasyon için geçerli varsayımlar haricinde farklı varsayımlar gerekli değildir. Ancak, 10x10'dan daha küçük korelasyon matrislerine dikkat edilmelidir. Diğer taraftan, Pearson korelasyon katsayısının, iki değişken arasındaki doğrusal olmayan ilişkiyi ortaya çıkaramadığını hatırlayınız.

Örneklem (bir evrenin tüm özelliklerini yansıtan bir kısmı veya alt setidir) büyüklüğü, faktör analizi için önemlidir. Vaka sayısı, değişken sayısından fazla olmalıdır. Her değişkende en az 10 vakanın olması arzu edilir. Genel olarak 100 ile 200 denek arası analiz için yeterlidir. Ayrıca, bu faktörlerin anlamlı olması arzu edilir. İyi bir faktör çözümü, basit ve yorumlanabilmelidir (Akgül ve Çevik, 2005).

Çok sayıda ilişkili orijinal değişkenlerden az sayıda ilişkisiz hipotetik değişken bulmayı amaçlayan faktör analizinde n bireyin k tane özelliğini gösteren X ham veri matrisinden elde edilen standartlaştırılmış Z veri matrisi kullanılır. Bu durum, faktör analizi modelinin z_j ($j= 1,2,\dots,k$) değişkenleri ile f_1, f_2, \dots, f_m ortak faktörleri arasındaki doğrusal ilişki modeli,

$$z_j = a_{j1}f_1 + a_{j2}f_2 + \dots + a_{jm}f_m + b_ju_j \quad (2.10)$$

olup, modeldeki a_{jm} , j inci değişkenin m inci faktör üzerindeki yükü veya ağırlığı; u_j , özel veya artık faktörü, b_j , artık faktörüne ilişkin katsayıdır (Şengörür ve İsa, 2001).

2.15.1.2. Faktör analizinin adımları

İlk önce, bütün değişkenler için korelasyon matrisi hesaplanır. Söz konusu matristen, diğer değişkenler ile ilişkili olmayan değişkenler belirlenir. Ayrıca, faktör modelinin uygunluğu da bu safhada değerlendirilebilir. İkinci adım faktör sayısının belirlenmesidir. Bu adımda, seçilen modelin veriye ne kadar uyumlu olduğu tespit edilir. Üçüncü adım rotasyon olup, faktörleri dönüştürerek daha iyi yorumlanabilir hale getirir. Dördüncü adımda ise her vaka için her faktörün skoru hesaplanır. Söz konusu skorlar değişik analizler için kullanılabilir (Akgül ve Çevik, 2005).

2.15.1.3. Faktör analizinin adımlarının matematiksel olarak incelenmesi

d_{ik} şeklinde sembolize edilen deneysel verilerden oluşan bir matris olduğu düşünülün, i satır sayısı, k ise kolon sayısıdır. Ölçümün aşağıdaki gibi ifade edilebildiği durumda faktör analizi uygulanabilir.

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^n r_{ij} c_{jk} \quad (2.11)$$

r_{ij} : i inci satırla ilişkili olan j inci faktör

c_{ij} : k inci kolonla ilişkili olan j inci faktör

n : faktör sayısı

Bu eşitlik aşağıdaki gibi ifade edebilir.

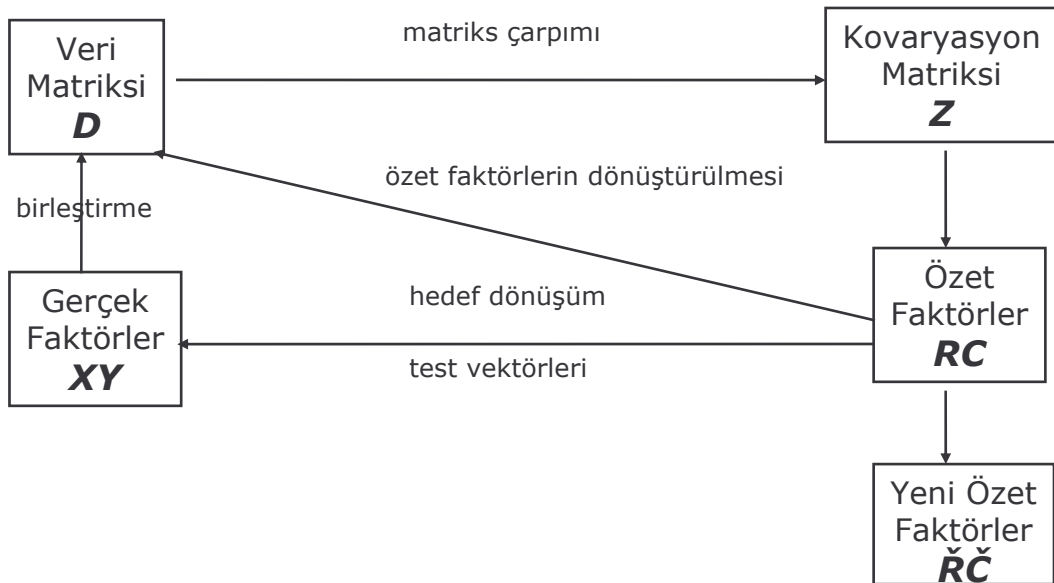
$$D = R C \quad (2.12)$$

D: Deneysel veri matrisi

R: Satır matrisi

C: Kolon matrisi

Faktör analizinin temel matematiksel adımları Şekil 2.2.'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.2: Faktör analizinin temel matematiksel adımları

Faktör analizinin ilk adımı veri matrisinin özdeğer (eigenvalue) ve özvektörlere (eigenvector) ayrıştırılmasıdır. Bununla birlikte, kovaryasyon veya korelasyon matrisinin oluşturulması gerekir. Standart matematiksel tekniklerle kovaryasyon veya korelasyon matrisi, özet (abstract) faktörlerin olduğu bir hale dönüştürülür ki bu faktörler çarpıldığında orijinal veri matrisi oluşur. Bunlar özet diye adlandırılır çünkü bunların matematiksel anlamı olmasına rağmen gerçek fiziksel veya kimyasal bir anlam içermemektedirler. Bu özet faktörlere fiziksel veya kimyasal anlam kazandırmak için bir çok yöntem vardır. Bunlardan bir tanesi hedef dönüşüm yöntemidir. Bu yöntemler sayesinde bu faktörleri fiziksel anlamı olan parametrelere dönüştürebilir ki bu parametreler de deneysel veriyi tekrar oluşturabilir.

İşleme kovaryasyon matrisi oluşturarak başlamak istenilirse, kovaryasyon matrisi Eşitlik 2.13’de görüldüğü gibi veri matrisiyle bunun tersini çarparak elde edilir.

$$Z = D' D \quad (2.13)$$

Daha sonra Q matrisi bulunarak Z matrisi diagonal hale getirilir.

$$Q^{-1} Z Q = [\lambda_j \delta_{jk}] = \Lambda \quad (2.14)$$

Burada δ_{jk} çok iyi bilinen Kronecker deltasıdır.

$$\delta_{jk} = \{0 \text{ eğer } j \neq k, 1 \text{ eğer } j = k\}$$

λ_j ise özdeğer değeridir.

$$Zq_j = \lambda_j q_j \quad (2.15)$$

q_j , Q matrisinin j inci kolonudur. Bu kolonlar özvektör olarak adlandırılır ve ortonormal bir set oluşturur. Bu nedenle;

$$Q^{-1} = Q' \quad (2.16)$$

Aşağıdaki çıkarım Q' 'nin C ile benzer olduğunu gösterir.

$$Q^{-1}ZQ' = Q^{-1}D'DQ$$

$$Q^{-1}ZQ' = Q'D'DQ$$

$$Q^{-1}ZQ' = P'P \quad (2.17)$$

olur

Burada

$$P = DQ \quad (2.18)$$

dur.

D'yi bulmak için bu son denklemi çözümlerse

$$D = PQ' \quad (2.19)$$

olarak bulunur.

Şimdi bu eşitliği, yani $D = PQ'$ eşitliğini $D = RC$ eşitliğiyle karşılaştırılırsa $Q' = C$ ve $P = R$ olduğunu görülür.

Burada şu sonuca varılır, matrisin tersi yani kovaryasyon matrisinin diagonalize edilmiş hali kolon matrisini sunar. Bu matrisin her bir satırı özvektör olduğu için, bu matris genelde özvektör matrisi olarak adlandırılır. Ayrıca özvektörler ortanormal olduğu için;

$$C^{-1} = C' \quad (2.20)$$

dir.

Satır matrisi $P = DQ$ eşitliğinden ve $P = R$ eşitliğinden hesaplanabilir. Sonuç olarak, veri matrisi R ve C' 'den tekrar elde edilebilir. Böylece özet faktörlerin dönüştürülmesi elde edilmiş olur.

Şimdi çözülmesi gereken problem, minimum özvektörle içinde hatanın da olduğu deneysel veriyi elde etmektir. Genelde, Q matrisinin tüm özvektör kolonları önemli değildir. Özdeğer büyüklüğü özvektörün öneminin bir göstergesidir. Daha büyük özdeğerlerle ilişkili olan özvektörler daha önemlidir, bununla doğru orantılı olarak düşük özdeğerlerle ilişkili olan özvektörler daha az öneme sahiptir. Pratikte düşük öneme sahip özvektörler ihmal edilir ve analizden çıkarılır. Gerçekte bunların hesaba katılması deneysel hatayı artırır. Birçok özvektörün hesaba katılmasıyla deneysel hatanın artması faktör analizinin fikrine aykırıdır (Malinowski, 1991).

İlk denemede, sadece en önemli özvektör, q_1 , ve bununla ilişkili olan en büyük özdeğer, λ_1 kullanılarak veri matrisi tekrar hesaplanır. Yukarıda türetilen eşitliklerle $c_1=q_1$ olduğu bulunmuştu bununla birlikte c_1, r_1 ile çarpılarak orijinal veri matrisiyle karşılaştırılan, yeniden oluşturulmuş veri matrisi elde edilir. Eğer düzenleme deneysel hata içinde ise, sadece bir faktör önemlidir, fakat değilse ikinci deneme yapılır. Bu denemede iki en önemli özvektör (bunlar en büyük özdeğer olan λ_1 ve λ_2 ile ilgilidir) kullanılır ve $R=[r_1 \ r_2]$ ve $C=[c_1 \ c_2]'$ dir. Yapılan bu işlemle tekrar türetilen veri orijinal veriyle uyumlu değilse, yeni özvektörler ve bunlara bağlı özdeğerler bularak hesaplamalara devam edilir, ta ki yeniden türetilen veri istenileni karşılayıncaya kadar. Sonuçta aşağıdaki gibi bir sonuç elde edilir (Malinowski, 1991).

$$[r_1 \ r_2 \ \dots \ r_n] \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ : \\ : \\ c'_n \end{pmatrix} = R \bar{C} = \bar{D} \approx D \quad (2.21)$$

burada R, C ve D üzerindeki çizgi sadece n tane önemli özvektörün, satır ve kolon faktör matrislerinin oluşturulmasında kullanıldığını gösterir. \bar{D} , n tane özvektör temelinde yeniden oluşturulan veri matrisidir. Deneysel hata ile birlikte, verinin tekrar oluşturulması için gerekli olan en küçük özvektör sayısı, n, gerekli olan faktör sayısını gösterir. Bu sayı ayrıca faktör alanının boyutunu ifade eder. Buraya kadar anlatılanlarla Şekil 2.2'deki şemada bulunan özet faktörlerin dönüştürülmesi kısmı uygun bir biçimde tamamlanmış olmaktadır (Malinowski, 1991).

Genellikle kimyacılar özet faktörlerin bulunmasını yeterli bulmamaktadırlar. Bu faktörlerin gerçeği yansıtmasını isterler. Bunun için de özet özvektörler hedef dönüşüm metoduyla fiziksel anlamı olan vektörlere dönüştürülür (Malinowski, 1991). Bu dönüşüm burada adı geçtiği gibi hedef dönüşüm metodu kullanılarak yapılabileceği gibi, oblimaks, varimaks dönüşümleri gibi yöntemlerde kullanılabilir.

Ayrıca çevre çalışmalarında, minimum sayıda faktörle varyansın çoğunu açıklayabilme hedefi ulaşılabilir ve FA çok sayıda faktörle sonuçlanabilir. Faktör sayısını bulmak için yukarıda da bahsedildiği gibi özdeğer (eigenvalue) sınırı kullanılır. Genellikle 1'den büyük özdeğerlerden oluşan özvektörler parazitten daha çok sinyal niteliğine sahip olduğundan modelde kullanılmalıdır. Özdeğerleri 0.5'den küçük olan özvektörler modelden çıkarılmalıdır. Özdeğeri 0.5 ile 1 arasındaki özvektörler toplam varyansda faktör sayısının azaltılmasında önemlidir. Toplam varyansın en azından % 70'i faktörlerce açıklanmaya çalışılmalıdır (Karakas ve diğ. 2004).

2.15.1.4. Statgraphics Plus programı kullanılarak faktör analizinin yapılması

Faktör analizinin yapılmasında Windows ortamında çalışan, Statgraphics Plus, Versiyon 3.1 programı kullanılmıştır. İlk olarak Microsoft Excel programında, bileşik isimleri en üst satıra, örnek numaraları da en sol sütuna ve konsantrasyon değerleri bu örnek ve bileşiğe karşılık gelecek şekilde tablo yapılıır. Bu şekilde veri matrisi oluşturulmuş olur. Daha sonra bu Excel dosyası “wk1,(1-2-3)”, şeklinde kaydedilir. Her bir Excel dosyası sadece bir sayfa içermelidir. Birden fazla sayfa içeren Excel dosyaları Statgraphics Plus Versiyon 3.1 programı tarafından açılmaz. Excel dosyası oluşturulduktan sonra Statgraphics Plus programına geçilir. Burada İngilizce dilini kullanan programlar için araç çubundaki “File” kısmından “Open Data File” sekmesi seçilerek oluşturulmuş Excel dosyası açılır. Veri dosyası bu şekilde çağırıldıktan sonra araç çubuğundaki “Special” kısmından, “Multivariate Methods” kısmına gelinip burada “Factor Analysis” kısmı seçilir. Açılan pencerede tüm bileşikler seçilip “Data” düğmesine basılır ve “OK” sekmesi seçilir. Açılan pencerede elde edilen değerler faktör sayısı, özdeğerler (eigenvalue), varyans yüzdesi ve kümülatif yüzdedir. Daha sonra alt araç çubunda bulunan sarı renkli kutucuk olan “Tabular Options” kısmı açılır ve burada “Rotation Statistics” sekmesi seçilir. Açılan sayfayla birlikte bileşiklerin elde edilen faktörler altındaki yükleri belirlenmiş olur. Bu aşamadan sonra bileşik yüklerinin faktörler altındaki dağılımlarına göre yorumlar yapılarak bileşiklerin kaynakları tespit edilmeye çalışılır.

2.16. Geri Taşınım Modellemesi (Back Trajectory)

Hava kütlelerinin taşınım yolu, hem ileriye dönük olarak (hava tahmin raporlarında kullanılan (forward trajectory) hem de geçmiş zaman için (back trajectory) geriye dönük olarak modelleme yardımı ile hesaplanabilmektedir. Hava kütlelerinin örnekleme yapılan istasyona gelmeden (örneğin 3 gün) önce hangi kaynak bölgesinden başlayarak taşındığını anlamaya yönelik olarak hesaplanan trajectory çizimleri olası kaynak bölgelerini ve örnek kompozisyonundaki değişimden dolayı da ne tür kaynaklardan etkilenerek geldiği hakkında önemli bilgiler verebilmektedir.

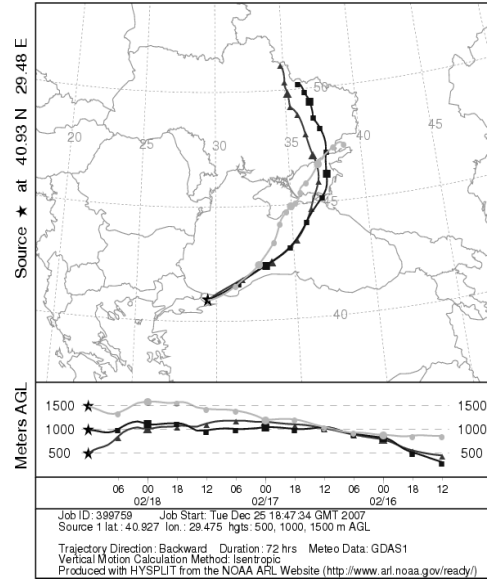
Trajectory; havada bulunan çok küçük parçacıkların havanın hareketiyle katettiği yoldur.

Bu tez çalışmasında geri taşınım modellemesi için ABD NOAA'ya ait HYSPLIT modeli ve FNL meteorolojik veri arşivi kullanılmıştır. Geriye dönük olarak, 500, 1000 ve 1500m yüksekliklerinde ve 3 günlük zaman için hesaplanan 3-boyutlu trajectory verileri muhtemel kaynak bölgelerini tanımlamak için geldikleri yönlere göre gruplandırılmış ve karşı geldikleri örneklerin kompozisyonları incelenerek kaynak türleri hakkında bilgiler sağlanmıştır. Bu hesaplamalar üç örnekleme türü için de yapılmıştır. 500 m, yakın mesafeli taşınımı, 1000m ve üzeri yükseklikteki taşınım ise uzak mesafeli taşınımı temsil etmektedir.

2.16.1. Hysplit modeli kullanarak trajectory çizimlerinin yapılması

Hysplit modeli kullanarak trajectory çizimlerinin yapılmasında ilk aşamada <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html> internet sayfası açılır. Açılan sayfada "Run Hysplit with archived data" seçeneği seçilir. Daha sonra bir sonraki sayfada "Compute trajectory" seçeneği seçilir. İlerle tuşuna basıldıktan sonra açılan sayfada "FNL" seçeneği seçilir. Burada birçok seçenekle karşılaşılır. Örneğin "fnl nh dec06 002", bunun anlamı 2006 yılı aralık ayının 2. yarısı (15.-30. günleri arası) dır. Bir sonraki aşamada kaynak noktası sayısı belirlenir. Yapılan bu tez çalışmasında iki tanedir (iki örnekleme istasyonu). Kaynak nokta sayısını seçip ilerle sekmesine bastıktan sonra karşımıza bu örnekleme noktalarının koordinatlarını gireceğimiz ekran gelir. Bu aşamada bu değerler gerekli yerlere girilir ve tekrar ilerle sekmesine basılır. Burada Latitude: Kuzey (North (N)), Longitude: Doğu (East (E))'dur. Bundan sonra açılan sayfada seçilmesi gereken şıklar; Backward, Isoentropic, gün (3 gün ideal), saat (10 saat), Start height: 500, 1000, 1500., Bu değerler rüzgarın estiği yükseklik değerleridir. Tercihe bağlı olarak değiştirilebilir. Sonuç olarak Şekil 2.3'de görüldüğü gibi bir çizim elde edilir.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 18 Feb 07
GDAS Meteorological Data



Şekil 2.3: Hysplit modeli kullanılarak elde edilen trajectory çizim örneği.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Örnekleme Bölgelerinin Tanımlanması

Kocaeli ilinin Gebze ilçesi Marmara Bölgesi'nde nüfusun, sanayi kuruluşlarının ve tüm bunlara bağlı olarak trafiğin en yoğun olduğu ilçedir. Bu nedenle bu ilçede Amerika Birleşik Devletleri-Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından öncelikli kirleticiler olarak kabul edilen 16 adet Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) bileşiğinin kaynak türlerini ve kaynak bölgelerini belirlemek amacıyla atmosferik çökeltme örnekleri incelenmiştir. Bununla birlikte yine Gebze ilçesinin Kadıllı, Göçbeyli, Cuma ve Mudarlı Köylerinde yoğun miktarda sera tarımı yapılmaktadır ve bu seralarda düzenli bir biçimde pestisit kullanılmaktadır. Pestisitlerin de yapılan birçok araştırmaya göre insan sağlığı açısından zararlı olduğu tespit edildiğinden, bu çalışmada atmosferik çökeltme örneklerinde varlığı tespit edilmeye ve PAH bileşiklerinde olduğu gibi kaynak türleri ve kaynak bölgeleri belirlenmeye çalışılmıştır.

3.1.1. Tayini yapılacak olan PAH ve pestisit bileşikleri

Tayini yapılacak olan PAH bileşikleri naftalen(NaP), asenaftilen(AcNP), asenaften(AcN), floren(Fl), fenantren(PhA), antrasen(AN), floranten(FIA), piren(Py), benz(a)antrasen(BaA), krizen(Chy), benzo(b)floranten(BbFIA), benzo(k)floranten(BkFIA), benzo(a)piren(BaP), dibenz(a,h)antrasen(dBahA), benzo(g,h,i)perilen(BghiP) ve indeno(1,2,3-c,d)piren(IP) dir. Bu bileşikler (US EPA) tarafından verilen öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır.

Klorlu pestisit bileşikleri alfa-lindan, beta-lindan, gamma-lindan, delta-lindan, heptaklor, aldrin, heptaklorepoksit, endosülfan-II, dieldrin, p,p-DDE, endrin, endosülfan-I, o,p-DDD, endrinaldehit, endosülfansülfat, o,p- DDT, endrington,

metoksiklor, fosforlu pestisitler ise, diklorvos (DDVP), diazinon, metilparaokson, fosfamidon, pirimifosmetil, malathion, klorpirifos(azinifosmetil), fenthion, bromofosmetil, bromofos-etil, fenamifos ve guthiondur.

Kadıllı, Göçbeyli ve Cumaköy’de kullanımı yasal olan ve kullanılan pestisit bileşikleri, bromofosmetil, klorpirifos(azinifosmetil), diazinon, diklorvos, fenthion, malathion, fenamifos, pirimifosmetildir. Kadıllı istasyonu TÜBİTAK-UME istasyonuna yaklaşık 16 km uzaklıktadır.

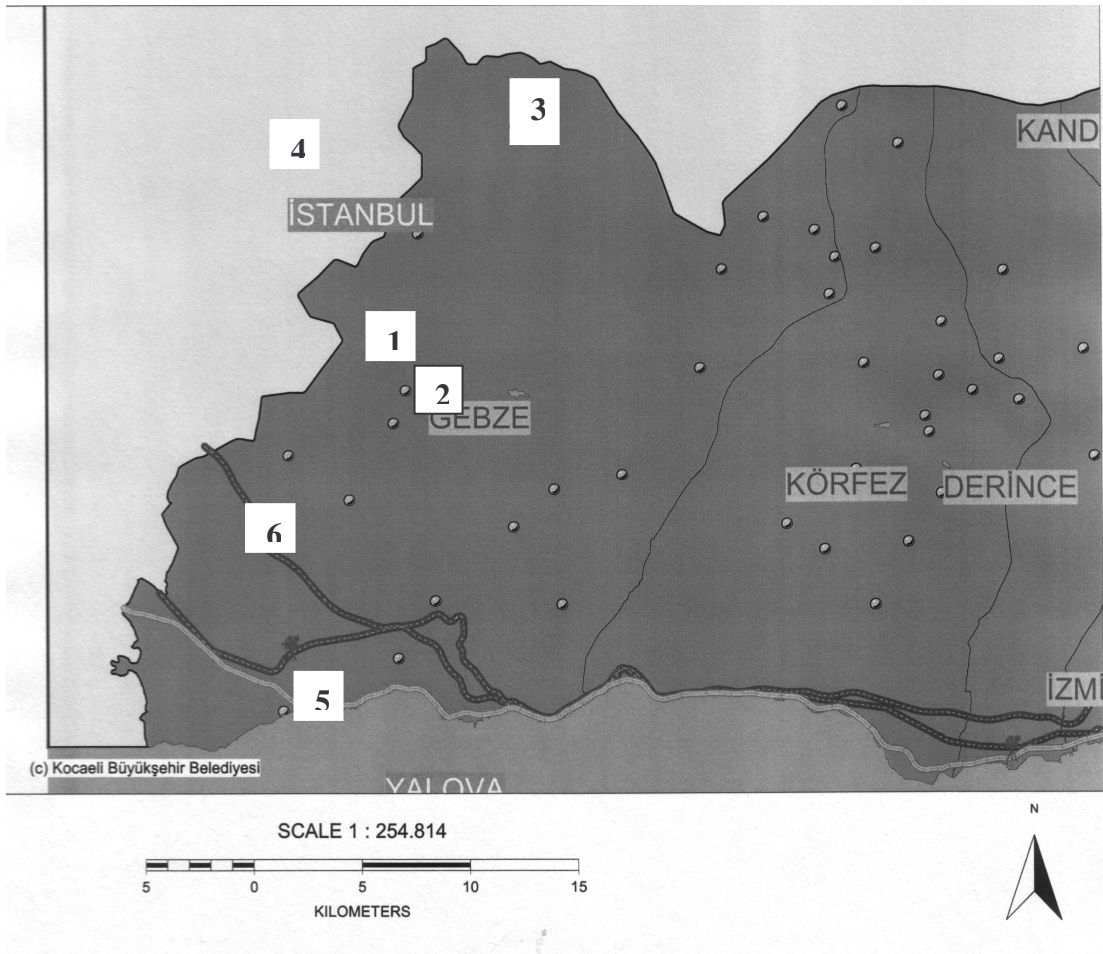
Seralarda kullanılan pestisitlerin yanı sıra, Gebze ilçesi sınırları içerisinde iki tane tarım ilacı üreten fabrika vardır. Bunlardan bir tanesi TÜBİTAK-UME istasyonuna 300 m mesafede bulunurken, diğeri 10 km uzaklıktadır. Kadıllı istasyona ise birincisi 15,5 km uzaklıkta iken diğeri 10 km uzaklıktadır. Genel olarak değeriendirilecek olursa ikinci fabrika her iki istasyona da yaklaşık aynı mesafe uzaklıktadır. TÜBİTAK-UME istasyonuna yakın olan fabrikada azinfosmetil (guthion), fenthion, fenamifos bileşikleri tarım ilacı üretiminde aktif madde olarak kullanılırken, uzak olan fabrikada ise bromofosmetil, diklorvos (DDVP), malathion, diazinon, fenthion, chlorpyrifos, fenamifos bileşiklerinin aktif madde olarak kullanıldığı birçok tarım ilacı üretilmektedir.

3.1.2. Atmosferik çökeltme örnekleme bölgeleri

Marmara Bölgesi Kocaeli ili Gebze ilçesini etkileyen atmosferik kirleticiler olan PAH ve Pestisit bileşiklerinin belirlenmesi amacıyla Gebze ilçesinde iki örnekleme istasyonu kurulmuştur. Bu istasyonlarda yağ ve kuru çökeltme yoluyla örnekler alınmıştır.

İstasyonlardan birincisi Kocaeli Gebze ilçesinin Kadıllı köyünde kurulmuştur. Tarımsal alan olarak ele alınan bu bölgede yüksek oranda seracılık yapılmaktadır. Çevresinde yine seracılığın yapıldığı Göçbeyli, Cuma ve Mudarlı köyleri vardır. Bu örnekleme yeri 40°93’N (kuzey) enlemi ve 29°48’ E (doğu) boylamında

kurulmuştur. Bir diğer istasyon ise yine Gebze'de bulunan TÜBİTAK-UME binasının çatısıdır. Bu bölge de Gebze organize sanayi bölgesi, Dilovası' ndaki sanayi bölgesi, D-100 karayolu ve şehir merkezine yakın olmasından dolayı endüstriyel ve kentsel alan olarak ele alınmıştır. Bu istasyon da 40°79' N (kuzey) enlemi 29°45' E (doğu) boylamında kurulmuştur. Tarım bölgesinde toplam çökeltme (yaş çökeltme+kuru çökeltme), TÜBİTAK-UME istasyonunda ise yaş ve kuru çökeltme olarak örnekleme yapılmaktadır. Her iki istasyonda da 1 yıl boyunca Mart 2006- Mart 2007 tarihleri arasında haftalık olarak örnekleme yapılmıştır. Her bir çökeltmeden 25 olmak üzere toplam 75 adet örnek toplanmıştır. Ayda bir defa üç tip çökeltme için şahit numuneler alınmıştır. Çökeltmenin yapıldığı istasyonlar (İstasyon-1: Kadıllı istasyonu ve İstasyon-2: TÜBİTAK-UME istasyonu) örnekleme noktaları Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Kadıllı istasyonu ve TÜBİTAK-UME istasyonu örnekleme noktaları

Haritada 1 numarası ile gösterilen Kadıllı Köyü istasyonu, 5 numarası ile gösterilen TÜBİTAK-UME istasyonu, 2 numarası ile gösterilen Cumaköy, 3 numarası ile gösterilen Mudarlı köyü, 6 numarası ile gösterilen Gebze Organize Sanayi Bölgesi ve 4 numarası ile gösterilen yer de Göçbeyli köyüdür.

3.2. Örneklerin Toplanması ve Hazırlanması

Örnekleme yaş, kuru ve toplam çökme şeklinde yapılmıştır. Örneklerin analize hazırlanması aşamasında ekstraksiyon yöntemi olarak katı-faz ekstraksiyonu kullanılmıştır.

3.2.1. Kullanılan malzemeler

Örnek hazırlama aşamasında kullanılan asetonitril, HPLC derecesinde, Labkim firmasından, ve GC derecesinde Merck firmasından temin edilmiştir. Toluen ve aseton, GC derecesinde, Merck firmasından, etilasetat, GC derecesinde, Labkim firmasından, diklorometan Riedel-de Haen firmasından ve hegzan da GC derecesinde, J.T. Baker firmasından alınmıştır. Süzme işleminde kullanılan 47 mm çapa sahip GF6 cam fiber filtre Whatman firmasından alınmıştır. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan Strata C18-E 500 mg/6 mL kartuşlar ve diğer aparatları Phenomenex firmasından alınmıştır. Örnek hazırlama aşamasında kullanılan şırıngalar Hamilton firmasından temin edilmiştir. PAH ve klorlu pestisit bileşikleri için referans madde karışımları Dr. Ehrenstorfer firmasından, fosforlu bileşikler için ise Chem Service, Inc. firmasından alınmıştır. Analiz cihazı olan GC-MS-MS, Thermo Finnigan PolarisQ Ion Trap model olup Thermo Electron Corporation firmasından alınmıştır.

3.2.2. Atmosferik çökme örnekleme yöntemleri

Atmosferik çökme doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde örneklenmektedir. Doğrudan yapılan örneklemelemlerde, PAH ve pestisit organik bileşikleri bir kap içerisinde (yaş çökme) veya bir yüzeye (kuru çökme) toplanırlar. Ancak dolaylı

örneklemelerde, havadaki organik bileşiklerin konsantrasyonları ölçülür ve modellemeler yardımı ile çökme hızları hesaplanır. Tüm atmosferik yüklemelerin gerçeğe uygun bir şekilde değerlendirilebilmeleri için hem yağ hem de kuru çökme akılarının belirlenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, aşağıda anlatılacağı şekilde, doğrudan örnekleme yöntemi kullanılmıştır. Doğrudan örnekleme yöntemlerinde yağ çökme örneklerinin toplanmasında tayini yapılacak parametre için girişimlere neden olmayacak herhangi bir toplama kabı kullanılırken, kuru çökme örnekleme daha fazla problemlidir. Kuru örneklerinin toplanacağı yüzey, mümkün olduğunca çalışılan alıcı ortam yüzeyinin benzer özelliklerine sahip olmalıdır. Bahsedilen problemten dolayı, literatürde, çok sayıda kuru çökme toplama amacına yönelik olarak farklı örnekleme yüzeyleri kullanılmıştır (Gardner ve Hewitt 1993, Taşdemir ve diğ. 1997, Odabaşı ve diğ. 1999, Golomb ve diğ. 1999).

Bu çalışmada yağ ve kuru örneklemelerin yapılmasında, ESM Anderson Marka, G78-1001 Model Asit Çökme Örnekleycisi (APS, Acid Precipitation Sampler) kullanılmıştır. Kullanılan örnekleyci, biri yağ, diğeri kuru çökelmelerin toplanması için hazırlanmış iki plastik haznedden oluşmaktadır. Bu hazneler bir nem algılayıcısı ile harekete geçen ve bir haznedden diğerin üzerine gidebilen hareketli bir kapakla kapatılmaktadır (Şekil 3.2). Yağmur veya kar yağdığında yağ çökme haznesi, yağış olmadığı sürece de kuru çökme haznesi açık kalmaktadır. Yapılan çalışmada örnekler, plastik haznelerin üzerine yerleştirilen cam hunilerle ve bunlara bağlı cam şişelerle toplanmıştır.



Şekil 3.2: Yağ ve kuru çökme örnekleycisi

Yaş Toplayıcı: Üst çapı 28 cm olan cam bir hunidir. Haftalık süre dolduktan sonra huni yüzeyi saf su ile yıkanarak cam yüzeyinde kalan bileşikler toplanmaya çalışılır. Daha sonra saf asetonla yıkanarak bir sonraki örnekleme için hazırlanır. Aseton cam yüzeyinde kalan su ile temizlenmemiş kirletici bileşiklerini temizleme işlevini görür. Huni üzerinden yıkanan sular, bu huniye plastik boruyla bağlı yine 2,5 L'lik cam şişe içinde toplanır. Her örneklemeden önce bu şişe içerisine örneklerin beklemesi süresince bozulmalarını engellemek için 2 mL % 2.5'luk NaN_3 eklenir.

Kuru Toplayıcı: Yaş çökeltme örneklerinin toplanmasında olduğu gibi burada da üst çapı 28cm olan cam bir hunidir. Huni üzerinde biriken partikül tanecikleri saf su ile yıkanarak, huniye plastik boruyla bağlı 2,5 L'lik cam şişe içinde toplanır. Daha sonra huni saf asetonla yıkanarak bir sonraki örnekleme için hazırlanır. Yaş çökeltme örneklerinde olduğu gibi kuru çökeltme örneklerinde de her örneklemeden önce 2.5 L'lik cam şişe içerisine örneklerin beklemesi süresince bozulmalarını engellemek için 2 mL % 2.5'luk NaN_3 eklenir.

Toplam çökeltme örneklerinin toplanmasında ise yağ ve kuru çökeltmede olduğu gibi algılayıcısı olan bir sistem kullanılmamıştır. Bu örneklerin toplanması için yine 28 cm üst çapına sahip bir huni 5 L'lik bir cam şişe üzerine yerleştirilecek biçimde bir düzenek kurulmuştur. Rüzgarlı havalarda şişenin ve huninin devrilmesini engellemek için şişe ve huni bir plastik kap içine yerleştirilmiş ve huni de metal kısıkaçlarla bu plastik kaba sıkıca tutturulmuştur. Yağmur yağmadığı zamanlarda ya da yeterli miktarda toplanmadığı durumlarda 2 haftalık örnekler alınmıştır.

3.2.3. Çökeltme örneklerinin analize hazırlanması

Örneklerin hazırlanmasında kullanılan tüm cam malzemeler önce deterjanlı su ile yıkanıp iyice durulanarak, saf su ile çalkalanmış en son olarak da asetonla geçirilmiştir.

Yağmur suyu numuneleri askıda kalan parçacıkları tutmak için 47mm çapa sahip cam fiber filtre kullanılarak süzülmüştür (Azevedo ve diğ. 2004). Süzülme işlemi Şekil 3.3’de görülen aparatla yapılmıştır. Süzülen örneklerden 500 mL örnek katı faz ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Kullanılan SPE sistemi ise Şekil 3.4’de görüldüğü gibidir. Katı faz ekstraksiyonunda kartuş olarak C-18 Silika bazlı katı faz (500 mg/6 mL) içeren kartuş kullanılmıştır. Kartuşlar önce 10 mL (1:1) Asetonitril:Diklorometan, 5’er mL olarak iki defada verilerek, daha sonra 5 mL metanol ve son olarak da 5 mL saf su ile şartlandırılmıştır. Daha sonra 500 mL yağmur suyu örneği 2-5 mL/dk akış hızında kartuşa yüklenmiştir. Yüklemeden sonra kartuş 5’er mL olarak verilmek üzere 10 mL saf su ile yıkanıp, kolondaki suyun kuruması için 30 dk vakum altında tutulmuştur. Son olarak, elüsyon aşamasında kartuş 9 mL (1:1) Asetonitril:Diklorometan, 3,5-3,5-1-1 mL olmak üzere dört aşamada, 3 mL n-hegzan,1’er mL olarak üç aşamada, çözücülerıyla yıkanarak, katı faz üzerinde tutunan maddeler ayrıştırılmıştır. Ortaya çıkan 12 mL’lik çözeltilerdeki çözücüler azot gazı altında 500 µL kalana kadar uçurulmuştur. Elde edilen bu metot çalışmamız tarafından geliştirilen bir metottur. Bu metodun elde edilme aşamasına gelene kadar literatürde kullanılmış 4 farklı metot denenmiştir. Tüm bu denemelerin sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda bu çalışmada kullanılan yeni ekstraksiyon metodu geliştirilmiştir. Örneklere, süzildükten sonra, ekstraksiyondan hemen önce, ekstraksiyondan hemen sonra ve analizden hemen önce olmak üzere dört safhada surrogate çözeltileri eklenmiştir. Her örneğe sadece bir defa surrogate çözeltileri eklenmiştir. Surrogate çözeltileri örnek toplama, hazırlama, analiz etme aşamalarında ne kadar bileşiğin kaybolduğunu göstermek için kullanılan maddelerdir.



Şekil 3.3: Süzme aparatı



Şekil 3.4: Katı faz ekstraksiyon sistemi

Yukarıda belirtilen metodu elde edinceye kadar altı tane metot geliştirilmiştir. Fakat bu metotlar arasında en iyi sonucu yukarıda anlatılan metot verdiği için bu metodun kullanılmasına karar verilmiştir. Geliştirilen metotlarla ilgili bilgi aşağıda Tablo 3.1.'de verilmektedir.

Tablo 3.1: SPE için geliştirilen diğer metotlar

	<u>Metot 1</u>	<u>Metot 2</u>	<u>Metot 3</u>	<u>Metot 4</u>	<u>Metot 5</u>	<u>Metot 6</u>
Kartuş	C-18 Silika bazlı sorbent (500 mg/ 6 ml)	C-18 Silika bazlı sorbent (500 mg/ 6 ml)	C-18 Silika bazlı sorbent (500 mg/ 6 ml)	C-18 Silika bazlı sorbent (500 mg / 6 ml)	Polimerik sorbent (200 mg / 3 ml)	Polimerik sorbent (200 mg / 3 ml)
Şartlandırma	5 ml Methanol 5 ml Saf su	5 ml Methanol 5 ml Saf su	5 ml Methanol 5 ml Saf su	5 ml Methanol 5 ml Saf su	5 ml Methanol 5 ml Saf su	10 ml (1:1 asetonitril : Diklorometan) 5 ml Methanol 5 ml Saf su
Yükleme	250 ml örnek 5 ml/dk akış hızı	250 ml örnek 5 ml/dk akış hızı	250 ml örnek 5 ml/dk akış hızı	250 ml örnek 5 ml/dk akış hızı	250 ml örnek 5 ml/dk akış hızı	250 ml örnek 5 ml/dk akış hızı
Yıkama	10 ml Saf su (5'er ml olarak)	10 ml Saf su (5'er ml olarak)	10 ml Saf su (5'er ml olarak)	10 ml Saf su (5'er ml olarak)	10 ml Saf su (5'er ml olarak)	10 ml Saf su (5'er ml olarak)
Kurutma	30 dk vakum	30 dk vakum	30 dk vakum	30 dk vakum	30 dk vakum	30 dk vakum

Tablo 3.1: (Devam) SPE için geliştirilen diğer metotlar

	<u>Metot 1</u>	<u>Metot 2</u>	<u>Metot 3</u>	<u>Metot 4</u>	<u>Metot 5</u>	<u>Metot 6</u>
Elüsyon	15 ml Metanol (5'er ml olarak)	15 ml Metanol 10 ml etil asetat	10 ml Metanol 10 ml Etil asetat 5 ml n-Hegzan	25 ml Dikloro metan (5'er ml olarak)	15 ml Dikloro metan (5'er ml olarak)	5 ml (1:1 asetonitril :Diklorometan) 2 ml n-hegzan
Uçurma	Azot gazı altında 1 ml olana kadar	Azot gazı altında 500 µl olana kadar	Azot gazı altında 500 µl olana kadar	Azot gazı altında 500 µl olana kadar	Azot gazı altında 500 µl olana kadar	Azot gazı altında 500 µl olana kadar

3.2.4. Geriye dönük hava kütleinin taşınım yolları hesaplamaları (Back Trajectory)

Hava kütleinin taşınım yolu, hem ileriye dönük olarak (hava tahmin raporlarında kullanılan (forward trajectory) hem de geçmiş zaman için (back trajectory) geriye dönük olarak modelleme yardımı ile hesaplanabilmektedir. Hava kütleinin örnekleme yapılan istasyona gelmeden (örneğin 3 gün) önce hangi kaynak bölgesinden başlayarak taşındığını anlamaya yönelik olarak hesaplanan geri taşınım modellemesi çizimleri olası kaynak bölgelerini ve örnek kompozisyonundaki değişimden dolayı da ne tür kaynaklardan etkilenecek geldiği hakkında önemli bilgiler verebilmektedir (Karakas 1999). Trajectory; havada bulunana çok küçük parçacıkların havanın hareketiyle katettiği yoldur.

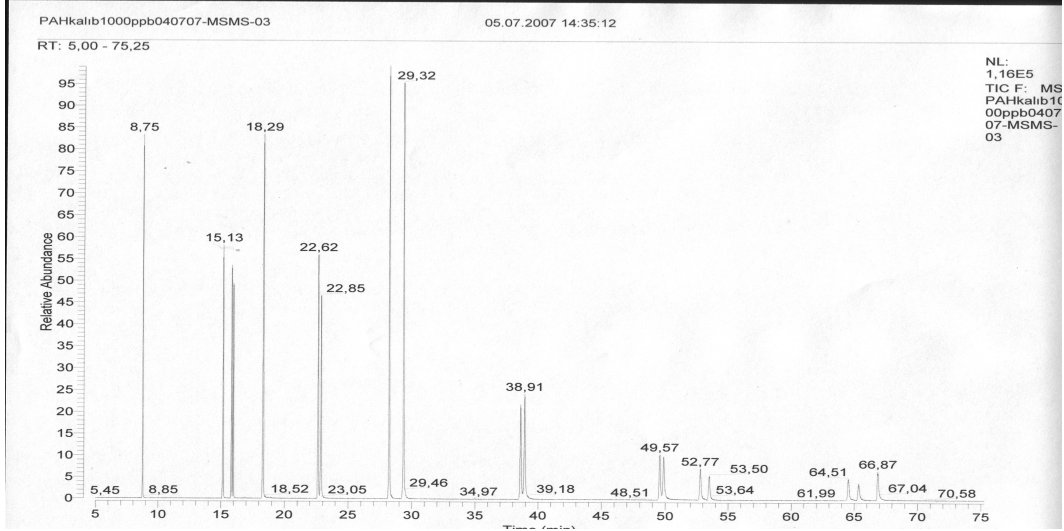
ABD, NOAA'ya ait HYSPLIT modeli ve FNL meteorolojik veri arşivi kullanılmıştır. Geriye dönük olarak, 500, 1000 ve 1500m yüksekliklerinde ve 3 günlük zaman için hesaplanan 3-boyutlu trajectory verileri muhtemel kaynak bölgelerini tanımlamak için geldikleri yönere göre gruplandırılmış ve karşı geldikleri örneklerin kompozisyonları incelenerek kaynak türleri hakkında bilgiler sağlanmıştır. Bu hesaplamalar üç örnekleme türü için de yapılmıştır.

3.3. Örneklerin Analizi

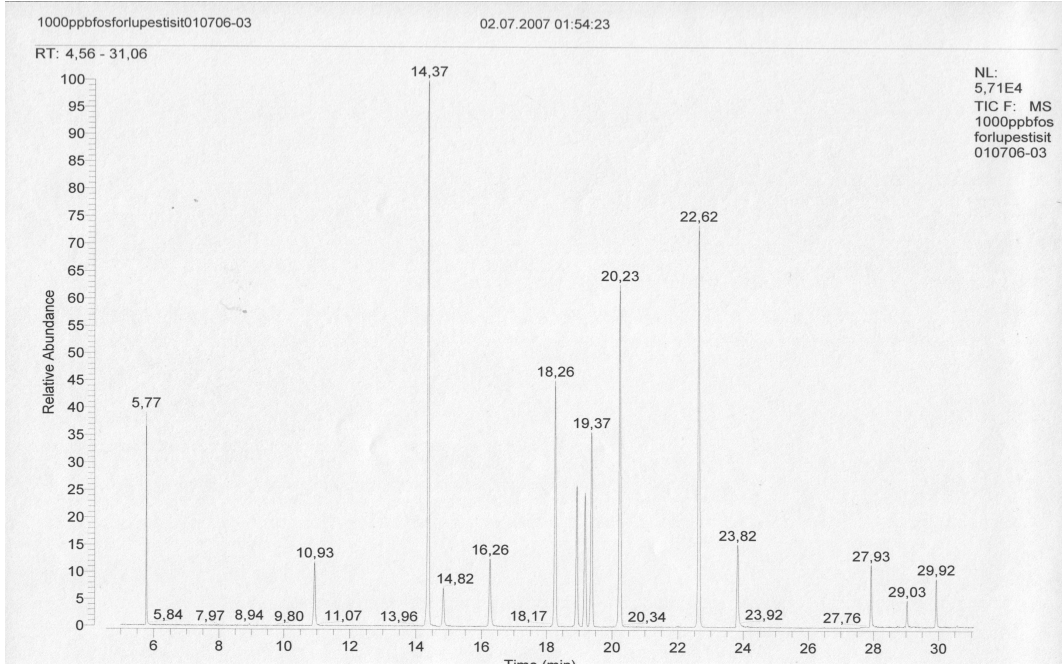
Bu çalışmada tüm örnekler hazırlandıktan sonra 16 PAH (naftalen, asenaftilen, asenaften, floranten, fenantren, antrasen, floren, piren, benz(a)antrasen, krizen, benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, benzo(a)piren, dibenz(a,h)antrasen, benzo(g,h,i)perilen, indeno(1,2,3-c,d)piren) 12 fosforlu pestisit bileşiği (diklorvos, diazinon, metilparaokson, fosfamidon, pirimifosmetil, malathion, chlorpyrifos, fenthion, bromofosmetil, bromofosetil, fenamifos, guthion) ve 18 klorlu pestisit bileşiği (alfa-lindan, beta-lindan, gammalindan, deltalindan, heptaklor, aldrin, heptaklorepoksit, endosulfan-II, dieldrin, p,p-DDE, endrin, endosulfan-I, o,p-DDD, endrinaldehit, endosulfansulfat, o,p-DDT, endrinketon, metoksiklor) nin belirlenmesi için, gaz kromatografisi-tandem kütle spektrometre (GC-MS-MS) kullanılmıştır. Her bir bileşik türü için farklı metot oluşturulmuştur. GC-MS-MS olarak Thermo Finnigan Polaris Q marka cihaz kullanılmıştır.

PAH metodu: Kolon olarak DB-5 30m x 0,25mm x 0,1 µm kılcal kolon kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı ve ara bağlantı sıcaklığı sırasıyla 280 °C ve 250 °C'dir. Enjekte edilen madde miktarı 2 µL dir. Taşıyıcı gaz olarak helyum, sabit akış hızında (1,5 mL/dk) kullanılmıştır. GC sıcaklık programında ise başlangıç kolon sıcaklığı 70 °C bekleme süresi 1 dk, birinci kademe sıcaklığı 200 °C, bu sıcaklığa çıkış hızı 5 °C/dk dir, son kademenin sıcaklığı ise 275 °C, çıkış hızı 1,5 °C/dk ve bekleme süresi 1dk'dır.

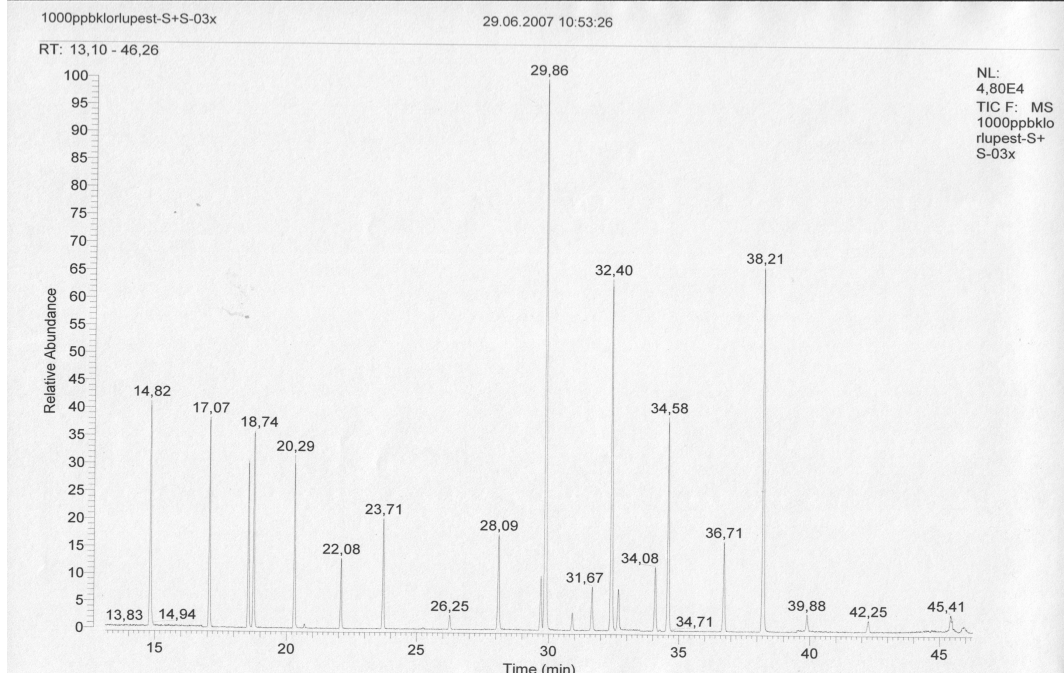
Fosforlu Pestisit Metodu: Yine kolon olarak DB-5 30mx0,25mmx0,1 µm ölçülerinde kılcal kolon kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı ve ara bağlantı sıcaklığı sırasıyla 250 °C ve 250 °C dir. Enjekte edilen madde miktarı 2 µL dir. Taşıyıcı gaz olarak helyum, sabit basınçta (18,20 psi) kullanılmıştır. GC sıcaklık programında ise başlangıç kolon sıcaklığı 70 °C bekleme süresi 2 dk, birinci kademe sıcaklığı 150 °C, bu sıcaklığa çıkış hızı 25 °C/dk, ikinci kademenin sıcaklığı 200 °C, çıkış hızı 3 °C/dk ve son kademenin sıcaklığı ise 280 °C ve çıkış hızı 8 °C/dk, bekleme süresi 1 dk' dır.



Şekil 3.5: PAH bileşiklerinin GC-MS-MS kromatogramı



Şekil 3.6: Fosforlu pestisit bileşiklerinin GC-MS-MS kromatogramı



Şekil 3.7: Klorlu pestisit bileşiklerinin GC-MS-MS kromatogramı

Klorlu Pestisit Metodu: Burada da kolon olarak DB-5 30mx0,25mmx0,1 µm kılcal kolon kullanılmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı ve ara bağlantı sıcaklığı sırasıyla 250 °C ve 250 °C dir. Enjekte edilen madde miktarı 2 µL dir. Taşıyıcı gaz olarak helyum, sabit akış hızında (1,5 mL/dk) kullanılmıştır. GC sıcaklık programında ise başlangıç kolon sıcaklığı 100 °C bekleme süresi 1 dk, birinci kademe sıcaklığı 190 °C, bu sıcaklığa çıkış hızı 4 °C/dk ve bekleme süresi 2 dk'dır, son kademenin sıcaklığı ise 250 °C, çıkış hızı 3 °C/dk ve bekleme süresi 1 dk dır.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

TÜBİTAK UME binasında kurulan istasyonda 10 Nisan 2006-24 Nisan 2007 tarihleri arasında toplam 24 adet kuru çökeltme (TKÇ: TÜBİTAK Kuru Çökeltme) ve 24 adet yaş çökeltme (TYÇ: TÜBİTAK Yaş Çökeltme) örnekleri toplanmıştır. Gebze Kadıllı köyünde kurulan istasyonda 02 Nisan 2006-22 Nisan 2007 tarihleri arasında ise 25 adet toplam çökeltme (KTC: Kadıllı Toplam Çökeltme) örnekleri toplanmıştır. GC-MS-MS sistemi kullanılarak analiz edilen bu örneklere ait veriler, toplam çökeltme ve kuru çökeltme örnekleri için $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{gün})$ olarak, yaş çökeltme örnekleri için de $\mu\text{g}/\text{m}^2$ olarak düzenlenmiştir. Çökeltme sonuçlarının yüzey alanına oranları şeklinde verilmesi hem literatür değerleri ile karşılaştırmayı kolaylaştırmakta, hem de çökeltme miktarına (yağış hacmi) bağımlılığı ortadan kaldırmaktadır. Kuru çökeltme ve toplam çökeltme sonuçları bir günde metre kareye olan çökeltme akısını verirken, yaş çökeltme verileri de birim yüzeye (m^2) olan akı miktarlarını vermektedir.

Toplanan örneklerde PAH ve pestisit bileşiklerinin varlığı tespit edilmeye çalışılmış ve sonrasında elde edilen değerler üzerinde çeşitli hesaplamalar, modellemeler uygulayarak kirletici kaynak tespiti yapılmıştır. Çevre kirliliği çalışmalarında, kirletici kaynak türlerini ve bu kaynakların katkılarını belirleyebilmek için, ölçülen kirleticilerin; istatistiksel parametreleri, dağılım şekilleri, aralarındaki korelasyonlar ve faktör analizi kullanılmaktadır. Bu amaca uygun olarak, çalışma için uygulanan bu nitel (kalitatif) değerlendirmeler aşağıda her bir bileşik için sırasıyla verilmiştir.

4.1. Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Bileşikleri için Yaş, Kuru ve Toplam Çökeltme Verilerinin Genel Karakteristikleri

Yaş çökeltme, kuru çökeltme ve toplam çökeltme örneklerine ait akı değerlerinin istatistiksel parametreleri, sırası ile Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir. Tüm bu

değerlerin hesaplanmasında Windows ortamında çalışan, Statgraphics Plus, Versiyon 3.1 programı kullanılmıştır.

Tablo 4.1: PAH bileşikleri, TÜBİTAK-UME istasyonu, yağ çökeltme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) istatistiksel verileri (N: Veri sayısı, Aralık=Maksimum-Minimum)

PAH Bileşikleri	N	Aritmetik Ortalama	Medyan	Geometrik Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Aralık
AcNP	19	0,72	0,63	0,63	0,38	0,17	1,52	1,35
AN	23	0,55	0,49	0,48	0,32	0,15	1,38	1,23
BaA	18	4,24	3,49	3,56	2,72	1,10	10,62	9,52
BbFIA	11	0,56	0,39	0,45	0,42	0,12	1,62	1,50
BkFIA	17	0,43	0,36	0,36	0,25	0,11	1,06	0,96
Chy	23	0,41	0,34	0,34	0,32	0,09	1,44	1,35
FIA	22	0,80	0,62	0,66	0,53	0,18	2,23	2,05
Fl	26	0,69	0,58	0,59	0,43	0,18	1,82	1,65
PhA	26	0,54	0,38	0,42	0,43	0,11	1,93	1,82
Py	19	1,12	0,75	0,87	0,99	0,20	4,57	4,37

16 adet PAH bileşiği ölçülmüştür fakat sadece 10 adet PAH bileşiğine rastlandığı için onlara ait değerler verilmiştir. Tablo 4.1’de özetlenen yağ çökeltme sonuçları incelendiğinde görülmektedir ki standart sapma değerleri aritmetik ortalama değerlerinden küçüktür bu da örnekleme süresince örnek kompozisyonunda rüzgar yönünün farklılaşması veya bileşikler üzerinde kimyasal ve fiziksel dönüşüm gibi sebeplerden dolayı bir değişimin olmadığını göstermektedir. Bunun yanı sıra yine Tablo 4.1’de görüleceği gibi, aritmetik ortalama değerleri her bir bileşik için geometrik ortalama değerlerinden yüksektir. Bu da örnekler arasında kompozisyon farklılıkları olduğunu göstermektedir. Ortalama değerler arasındaki bu değişim, daha sonraki bölümlerde de tartışılacağı gibi çok önemli bilgiler sağlamaktadır. Öncelikle, PAH bileşiklerinin çökeltme örneklerindeki istatistiksel dağılımları ve geri taşınım modeli çizimleri kaynak türleri ve bölgeleri hakkında bilgi edinmemize yardımcı olacak yöntemlerdir. Naftalen (NaP) sonuçları, metot doğrulama ve veri kalitesi çalışmalarında güvenilir sonuçlar vermediği için hesaba katılmamıştır.

Tablo 4.2: PAH bileşikleri, TÜBİTAK-UME istasyonu, kuru çökeltme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{gün}$) istatistiksel verileri (N: Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum)

PAH Bileşikleri	N	Aritmetik Ortalama	Medyan	Geometrik Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Aralık
AcNP	16	0,031	0,026	0,026	0,020	0,007	0,084	0,077
AN	24	0,025	0,021	0,021	0,016	0,006	0,079	0,073
BaA	12	0,188	0,151	0,154	0,146	0,056	0,600	0,545
BbFIA	8	0,021	0,017	0,017	0,017	0,007	0,061	0,054
BkFIA	13	0,017	0,014	0,014	0,014	0,005	0,062	0,057
Chy	20	0,017	0,015	0,014	0,011	0,004	0,057	0,053
FIA	16	0,033	0,029	0,028	0,020	0,010	0,088	0,078
Fl	24	0,031	0,028	0,027	0,018	0,008	0,087	0,079
PhA	24	0,021	0,021	0,019	0,011	0,005	0,055	0,051
Py	14	0,035	0,029	0,029	0,022	0,011	0,098	0,087

Kuru çökeltme aritmetik ortalama ve geometrik ortalama değerleri arasında da yaş çökeltmede olduğu gibi bir ilişki görülmektedir (Tablo 4.2). Yukarıda da anlatıldığı gibi, aritmetik ortalama örnek kompozisyonundaki değişimlere daha duyarlı bir ölçüm parametresi iken geometrik ortalama, tanımı gereği örnek sayısı ile normalleştirildiğinden örnek kompozisyonundaki ani değişimlerden çok fazla etkilenmemektedir. Kuru çökeltme örneklerinde de yine yaş çökeltme örneklerinde olduğu gibi aritmetik ortalama değerleri geometrik ortalama değerlerinden daha büyüktür.

Tablo 4.3: PAH bileşikleri, Kadıllı istasyonu, toplam çökeltme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{gün}$) istatistiksel verileri (N: Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum)

PAH Bileşikleri	N	Aritmetik Ortalama	Medyan	Geometrik Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Aralık
AcNP	22	0,048	0,047	0,044	0,020	0,017	0,093	0,076
AN	24	0,040	0,042	0,036	0,018	0,015	0,080	0,065
BaA	12	0,318	0,309	0,297	0,122	0,167	0,562	0,395
BbFIA	9	0,038	0,034	0,035	0,018	0,017	0,068	0,051
BkFIA	13	0,036	0,034	0,033	0,014	0,016	0,058	0,041
Chy	18	0,033	0,028	0,028	0,019	0,010	0,077	0,066
FIA	20	0,057	0,053	0,052	0,024	0,020	0,102	0,082
Fl	26	0,053	0,052	0,046	0,025	0,018	0,106	0,088
PhA	19	0,039	0,034	0,033	0,022	0,011	0,079	0,069
Py	17	0,064	0,059	0,058	0,028	0,023	0,113	0,090

Her bir çökeltmede elde edilen örneklerde benzo(ghi)perilen(BghiP), dibenz(ah)antrasen(dBahA), indeno(1,2,3-c,d)piren(IP), benzo(a)piren(BaP) ve

asenaften(AcN) bileşiğine rastlanmamıştır. Tablo 4.3’de, Kadıllı toplam çökeltme istasyonundan toplanan örneklere ait istatistiksel sonuçlar verilmektedir. Burada da aritmetik ortalama, geometrik ortalama, medyan ve standart sapma değerleri arasında yaş ve kuru çökeltme sonucu elde edilen veriler arasındaki ilişkiye benzer bir ilişki mevcuttur.

4.1.1. Çökeltme örneklerinde ölçülen PAH verilerinin istatistiksel dağılım şekilleri

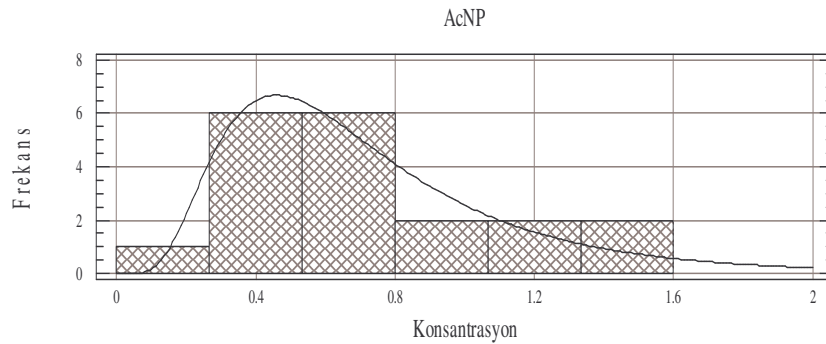
Çökeltme örneklerinden elde edilen akı verilerinin ne tür bir istatistiksel dağılım şekli gösterdiklerini belirleyebilmek için Statgraphics 3.1 paket programı kullanılmıştır. Verilerin dağılım şekilleri, ölçülen bileşik için özellikle kaynakları açısından çok önemli bilgiler sağlayabilmektedir. Ölçülen bileşiğe ait veri seti birden fazla kirlenici kaynağının etkisinde kalıyorsa, dağılım olarak log-normal özellik gösterir. Ancak yerel bir kaynak tarafından etkileniyorsa ve diğer kaynakların etkisi çok zayıf kalıyorsa, veri seti genellikle normal dağılım göstermektedir (Karakaş ve diğ 2002). Bu çalışmada PAH bileşiklerinin çökeltme örneklerindeki dağılım şekillerini belirleyebilmek için Kolmogorov-Smirnov (K-S) testleri kullanılmıştır (Statgraphics for Windows 3.1 Manual 1997). K-S testinde, incelenen PAH bileşiğine ait merkezi tek bir değer yerine veri setinin tamamı kullanılır ve deneysel kümülatif dağılım fonksiyonu ile hipotez edilen dağılım karşılaştırılır. K-S istatistiği, log-normal dağılım için, ölçülen verilere ait ve hipotezde verilen dağılım arasındaki maksimum mutlak uzaklığı hesaplar ve her iki kümülatif dağılım fonksiyonlarını karşılaştırarak uyumlarına bakar.

Ölçülen bireysel PAH bileşiklerinin çökeltme örneklerindeki dağılım şeklini gösteren histogramlar Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.1’de TÜBİTAK Yaş Çökeltme (TYÇ) örneklerindeki bireysel PAH bileşiklerinin dağılım şekilleri görülmektedir. Bu çökeltme tipinde tüm bileşikler log-normal dağılım göstermektedirler. Bu sonuçlar da bize bu örnekleme yerinde alınan örneklerin, farklı kaynaklardan etkilendiğini göstermektedir.

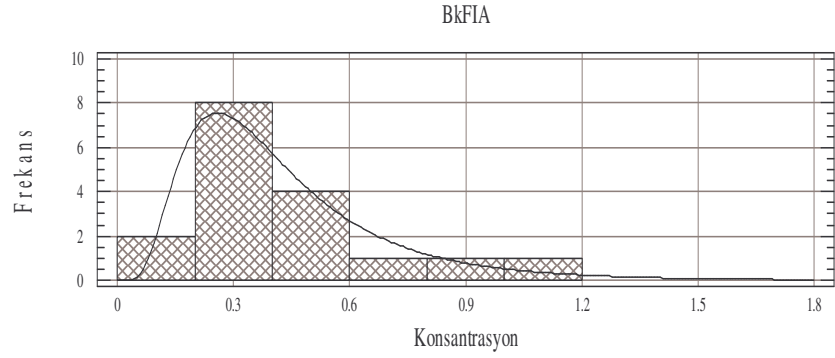
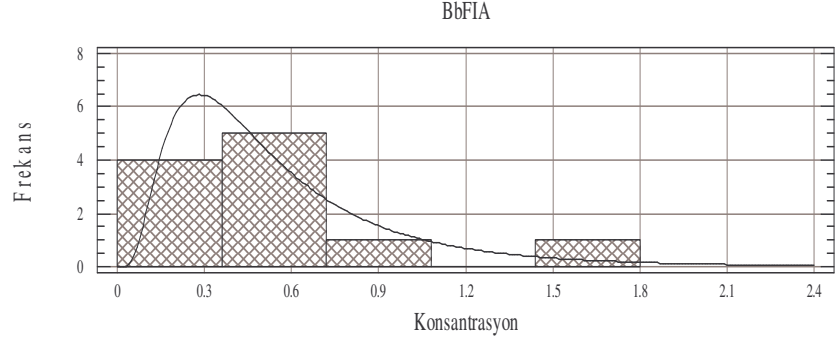
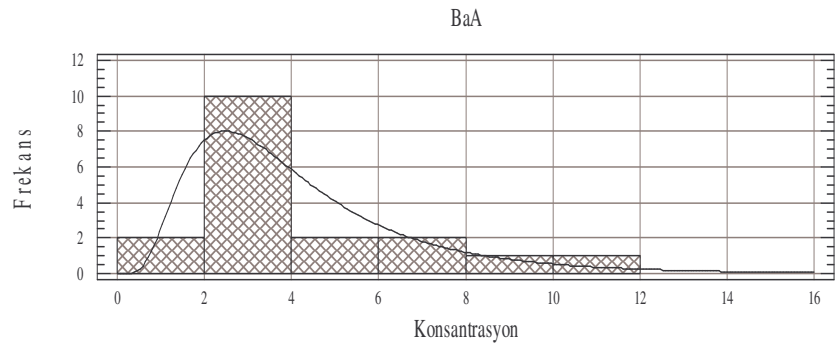
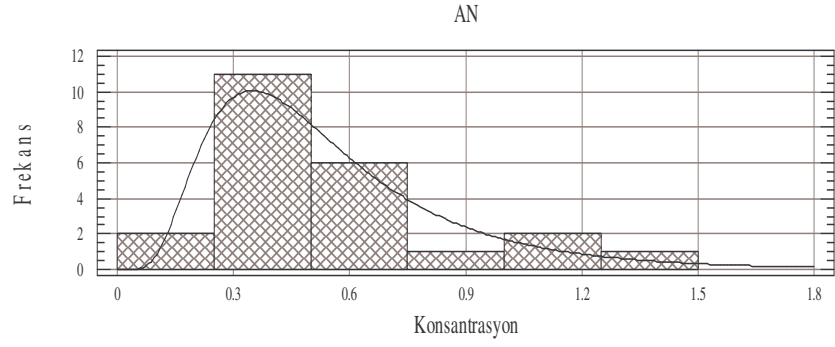
Şekil 4.2’de verilen dağılımlar da, TÜBİTAK Kuru Çökeltme (TKÇ) örneklerindeki PAH bileşiklerinin dağılım şekillerini göstermektedir. PAH bileşiklerinden sadece

PhA (Fenantiren) normal dağılım gösterirken diğer bileşikler log-normal dağılım göstermektedirler. Yine burada da alınan örnekler farklı kaynaklardan etkileniyor denilebilir.

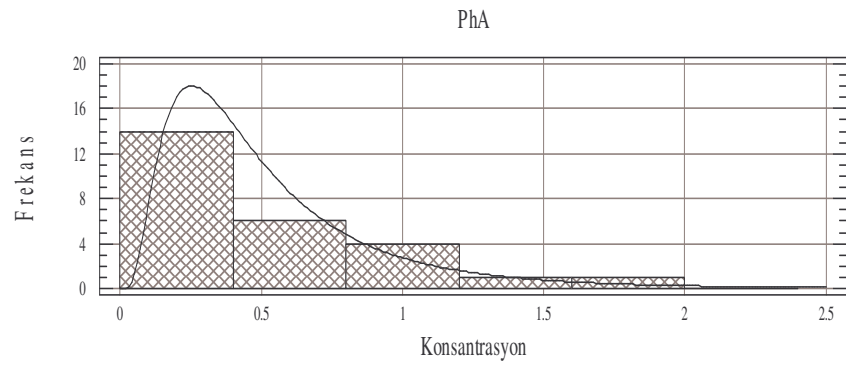
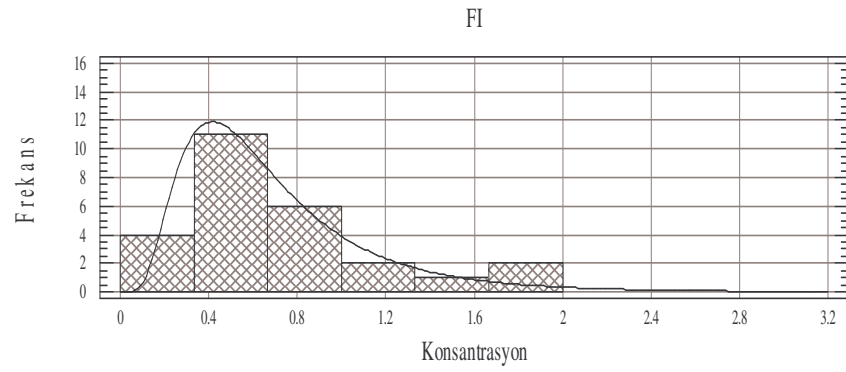
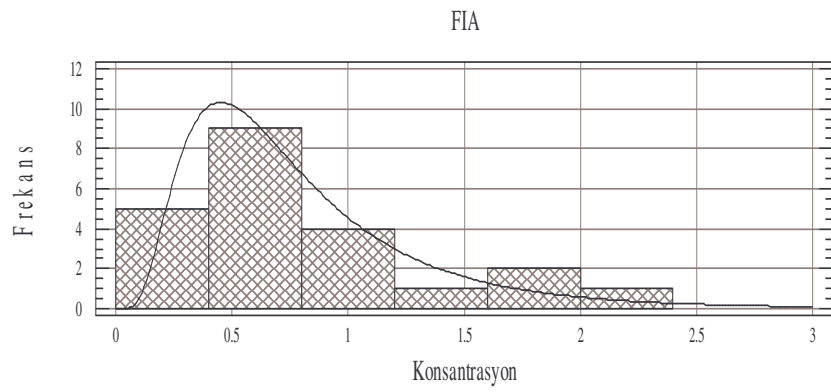
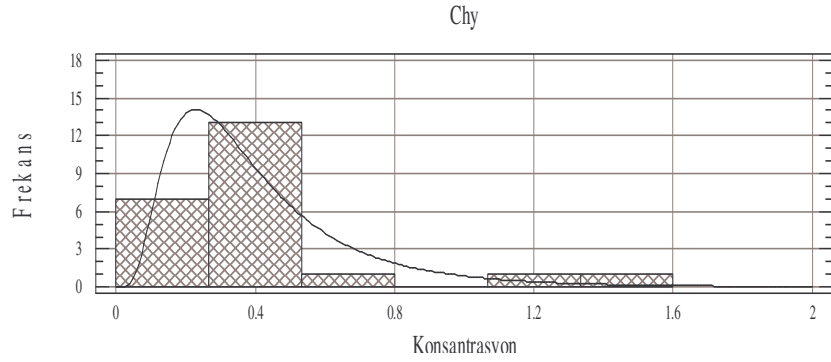
Şekil 4.3'de ise Kadıllı Toplam Çökeltme (KTÇ) örneklerindeki PAH bileşiklerinin dağılım şekilleri görülmektedir. PAH bileşiklerinden AN, BkFlA, FlA, Fl ve PhA normal dağılım gösterirken kalan beş bileşik log-normal dağılım göstermektedir. TYÇ ve TKÇ örneklerinde elde edilen dağılımlara kıyasla, KTÇ örneklerinde yüksek oranda normal dağılım gösteren bileşik elde edilmiştir. Yağmur olayı (yaş çökeltme) anlık bir olaydır ve yağmur, kendi damlacıkları içerisinde var olan PAH bileşiklerini ve bulutların altında yer alan, atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunan PAH bileşiklerini süpürerek örnekleme alanına getirir. Dolayısıyla yağmurun kendi damlacıkları içerisinde yüksek düzeylerde PAH bileşiği varsa ve bulut altındaki atmosferde de farklı miktarlarda, farklı PAH bileşikleri varsa bu yağmur örneğinde ölçülen PAH bileşiklerinin dağılımları log-normal olacaktır. Ancak tam tersi bir durumda, yağmur damlacıkları temizse ve sadece alttaki havada asılı PAH bileşikleri süpürülüyorsa, veya alttaki hava temizse ve sadece damlacıklar önceden PAH bileşikleri içeriyorlarsa, hepsi tek kaynaktan gelmiş gibi davranacak ve beklendiği gibi normal dağılım göstereceklerdir.



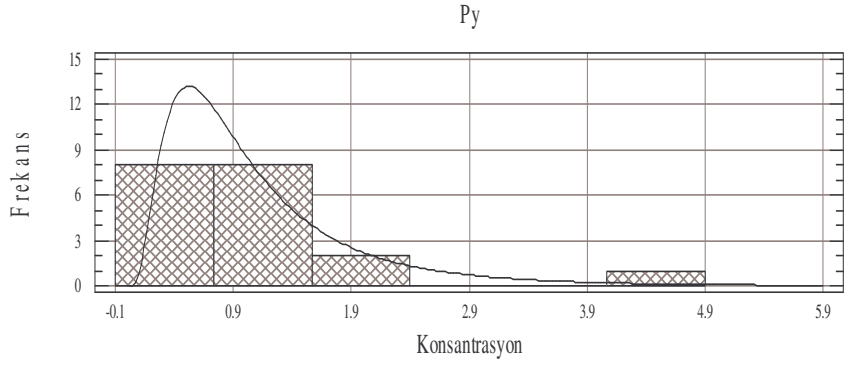
Şekil 4.1: TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



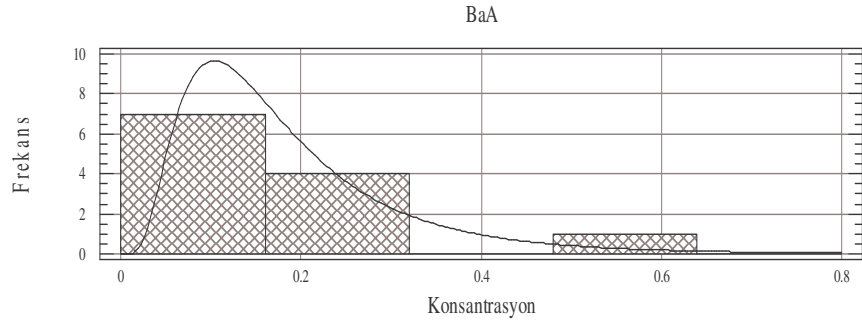
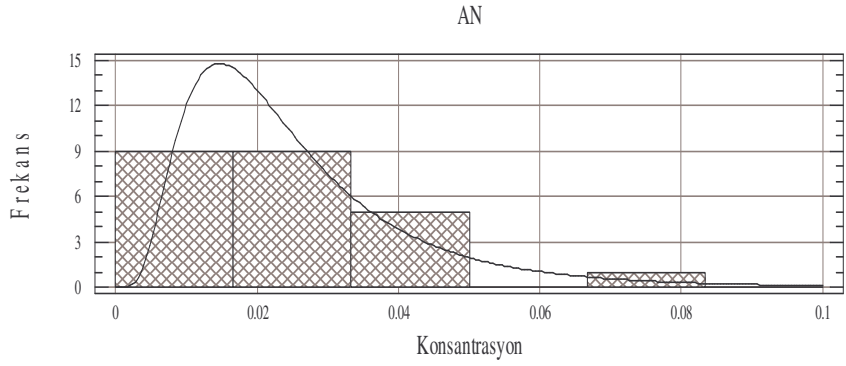
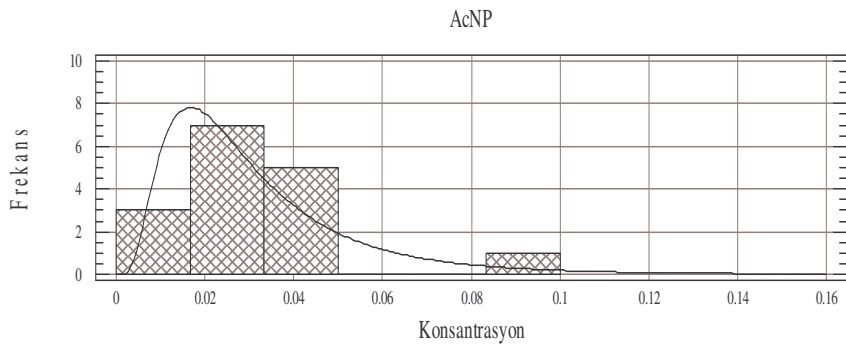
Şekil 4.1: (Devam) TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



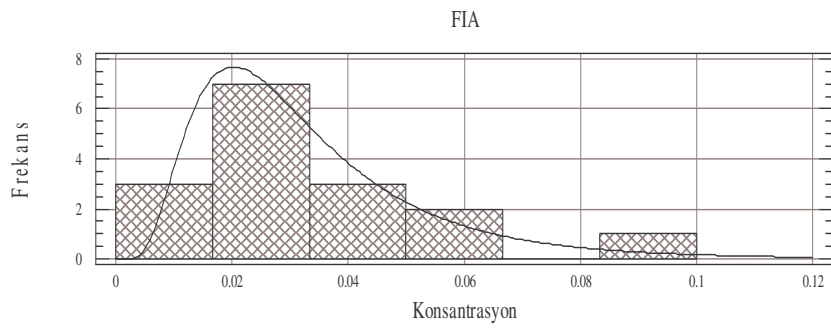
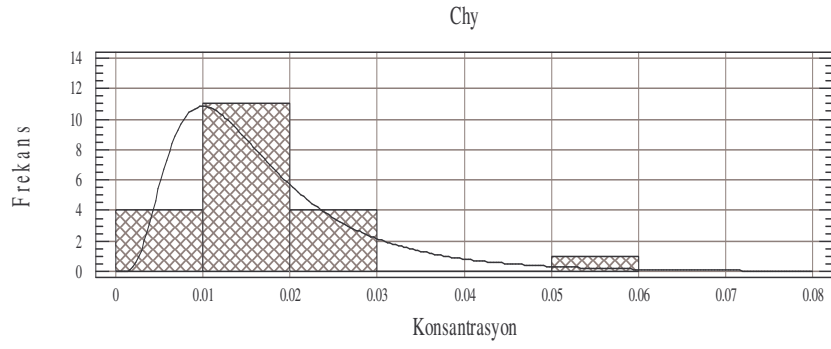
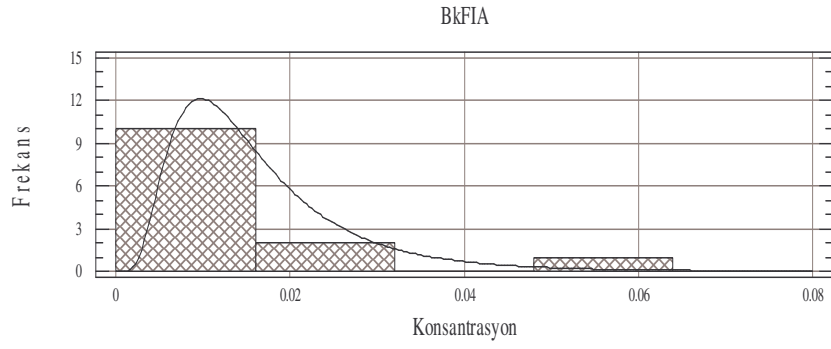
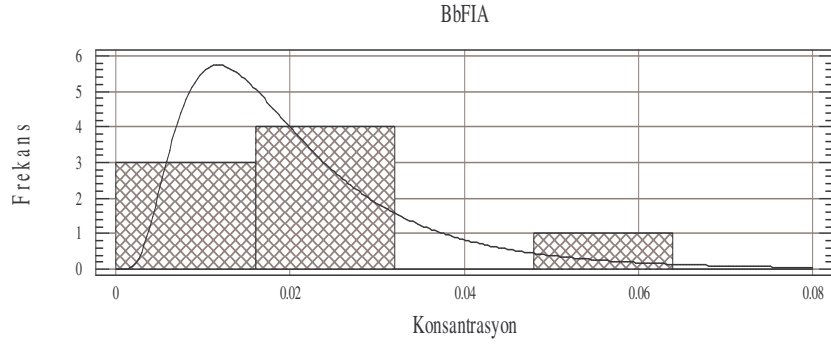
Şekil 4.1: (Devam) TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



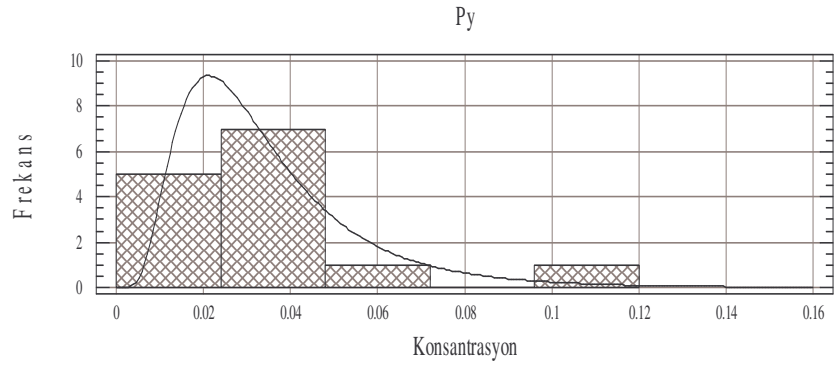
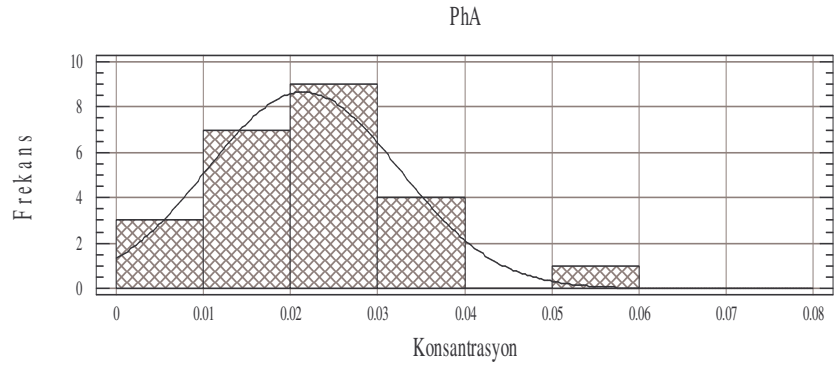
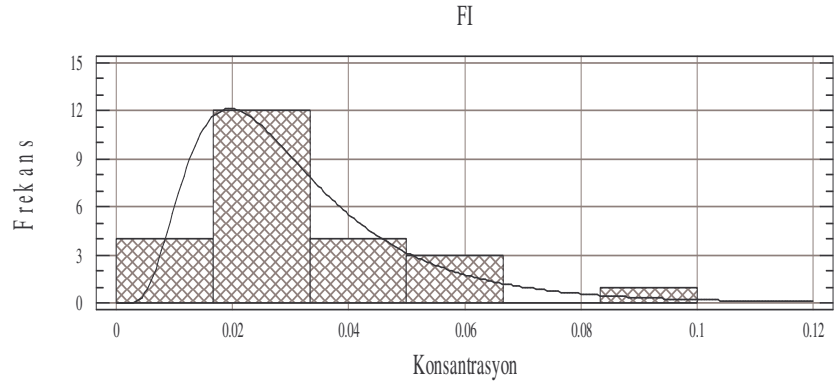
Şekil 4.1: (Devam) TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



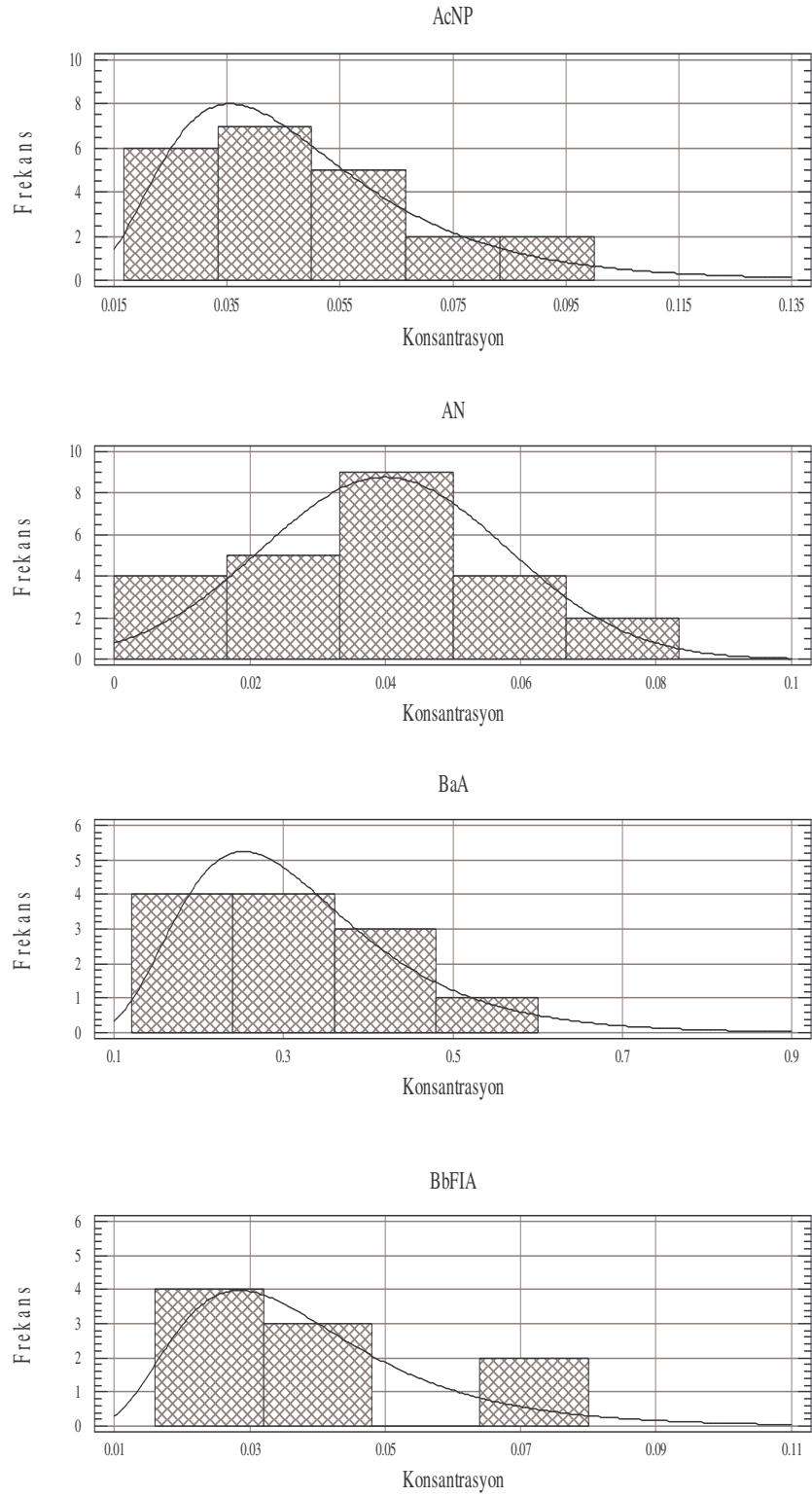
Şekil 4.2: TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



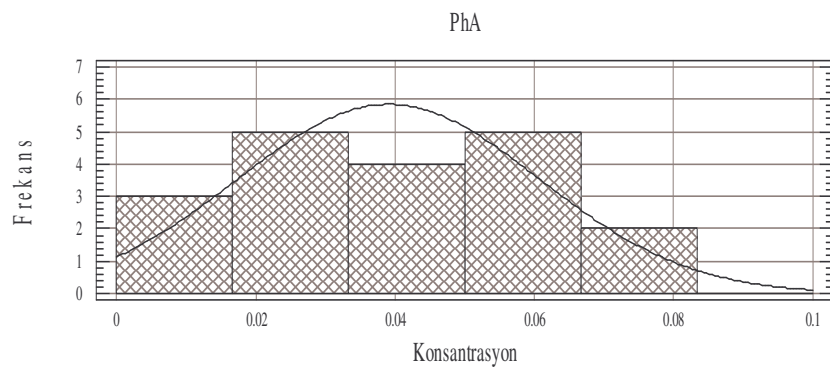
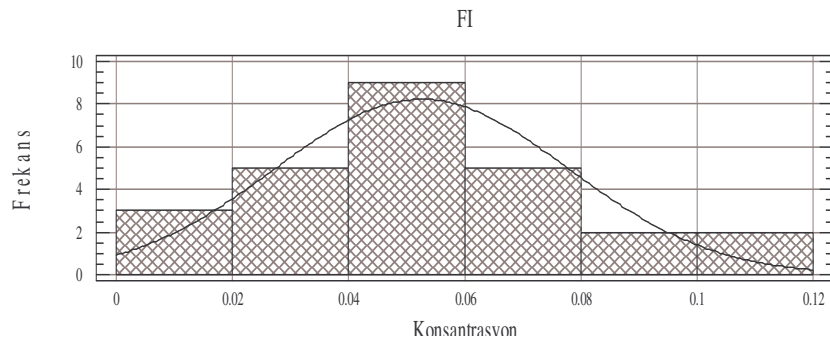
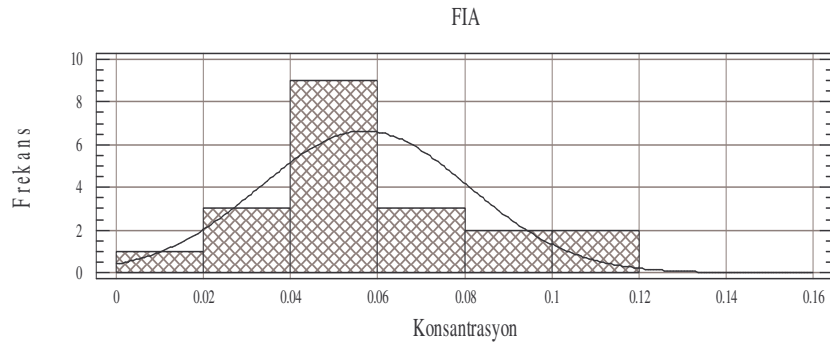
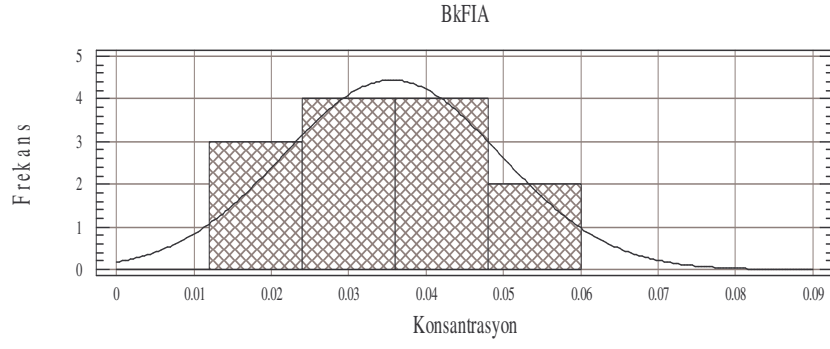
Şekil 4.2: (Devam) TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



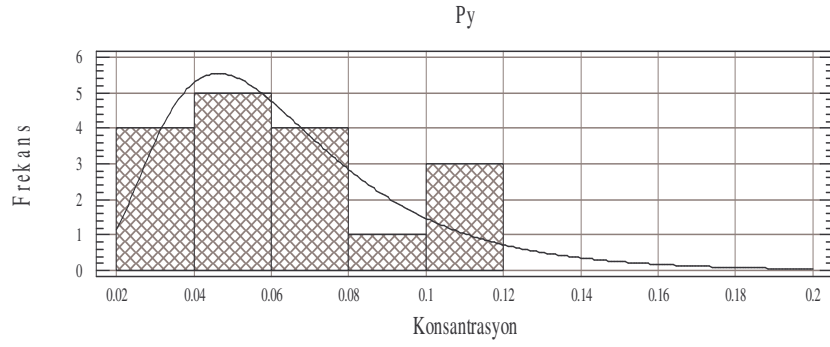
Şekil 4.2: (Devam) TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



Şekil 4.3: KTÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



Şekil 4.3: (Devam) KTÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



Şekil 4.3: (Devam) KTC örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri

Bu açıklamaların ışığı altında bakıldığında, TYÇ ve TKÇ örneklerinde bütün PAH bileşiklerinin log-normal dağılım göstermesi doğal bir durumdur. Çünkü bu örnekler, yoğun trafik, endüstri ve şehir atmosferi gibi çok fazla sayıda ve değişken kaynaklara maruz kalmaktadır. Bu istasyonda belirtilmesi gerekli en önemli husus ise, tüm bu farklı kaynaklardan gelen PAH bileşiklerinin benzer mekanizma ile yani yanma olayları sonucu açığa çıkıyor olmasıdır.

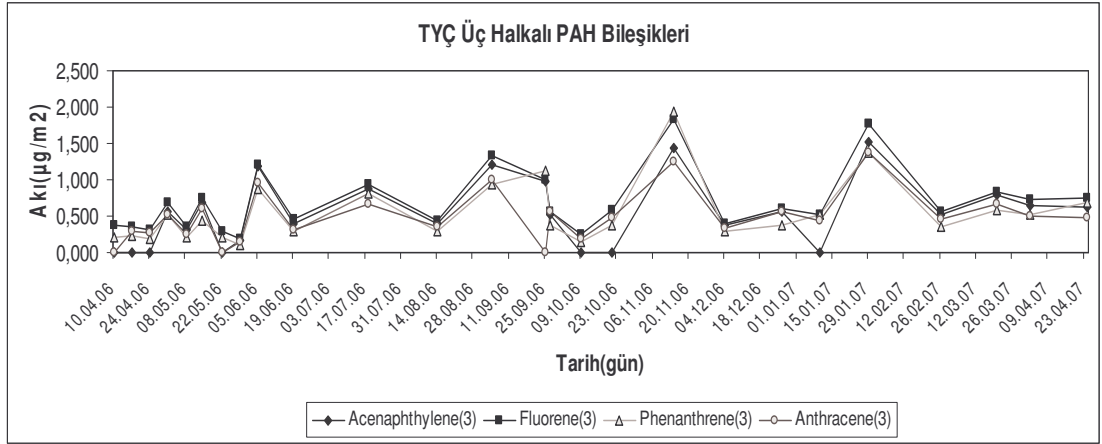
Trafikten, endüstriyel aktivitelerden ve şehir atmosferinden gelen PAH bileşiklerinin hemen hemen tamamı odun, kömür, fuel oil, dizel, benzin ve diğer yakıtların yanmasından kaynaklanmaktadır (Benlahcen ve diğ. 1997, Yunker ve diğ. 2002, Yang ve diğ. 2002, Okuda ve diğ. 2002, Tsapakis ve diğ. 2003, Wu ve diğ. 2003). TYÇ ve TKÇ örneklerindeki PAH bileşikleri üretilme mekanizmaları açısından benzer olmalarına karşılık, kompozisyonları açısından tamamen farklıdır.

Kadıllı köyünde bulunan Kadıllı istasyonu ise tarımsal alan olarak ele alınabilecek bir bölgede yer almaktadır. PAH kaynağı olarak köyde bulunan evsel ısıtma sistemleri ve şehir merkezine oranla yoğunluğu az olan bir trafik mevcuttur. Endüstriyel alanlar ise TÜBİTAK-UME istasyonuna oranla daha uzak mesafede bulunmaktadır. Bu nedenle bu istasyon üzerindeki etkin olan kaynak çeşitliliği TÜBİTAK-UME istasyonu üzerinde etkin olan kaynak çeşitliliğinden daha azdır. Buna bağlı olarak, bu bölgede tespit edilen PAH bileşiklerinin çoğunun normal dağılım göstermesi beklenen bir durumdur.

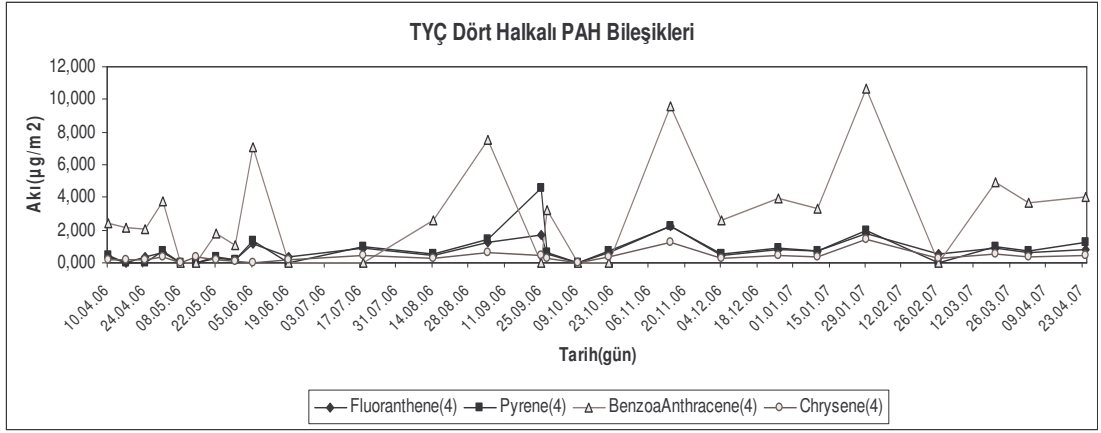
Sonuç olarak, her üç örnek türünde de log-normal dağılım gösteren PAH bileşiklerinin birden fazla kaynaktan taşındığı ve normal dağılım gösteren bileşiklerin ise örnekleme süresince sabit bir katkıya sahip olan bir veya birkaç kaynağının olduğu söylenebilir. Kaynak türlerinin belirlenmesi ilerleyen bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

4.1.2. Çökeltme örneklerindeki PAH bileşiklerinin kısa ve uzun vadeli değişimleri

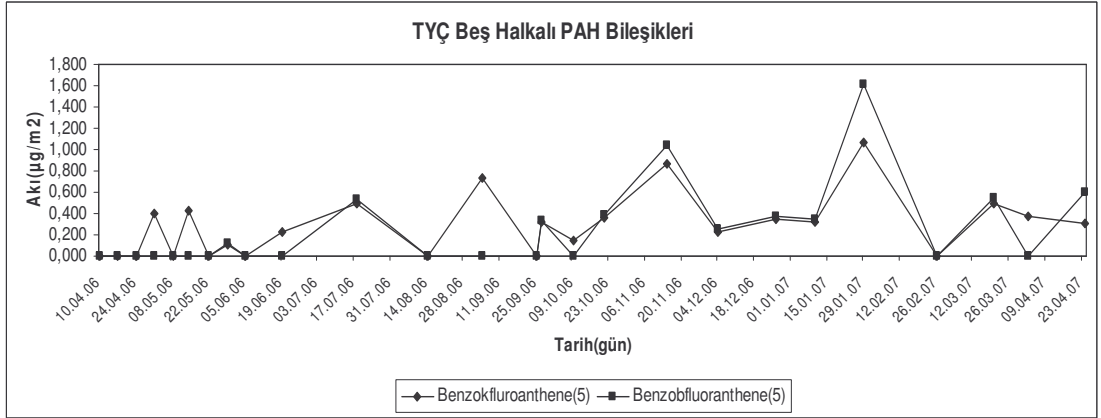
TÜBİTAK-UME yaş ve kuru çökeltme örnekleri ile Kadıllı istasyonuna ait toplam çökeltme örneklerinin, örnekleme süresince gösterdikleri çökeltme akılarının zamana bağlı değişimleri, bileşiklerin halka sayılarına göre Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir. TÜBİTAK yaş çökeltme örneklerinde, tüm PAH bileşikleri soğuk aylarda belirgin bir biçimde yüksek çökeltme akılarına sahiptir. Bu grafikler Microsoft Excel programı kullanılarak çizilmiştir.



Şekil 4.4: TYÇ örneklerindeki üç halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

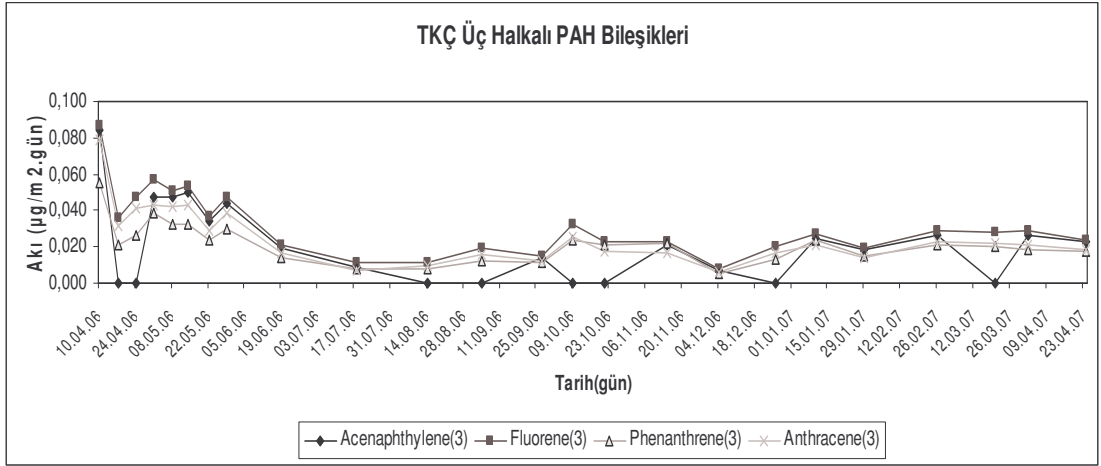


Şekil 4.5: TYÇ örneklerindeki dört halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

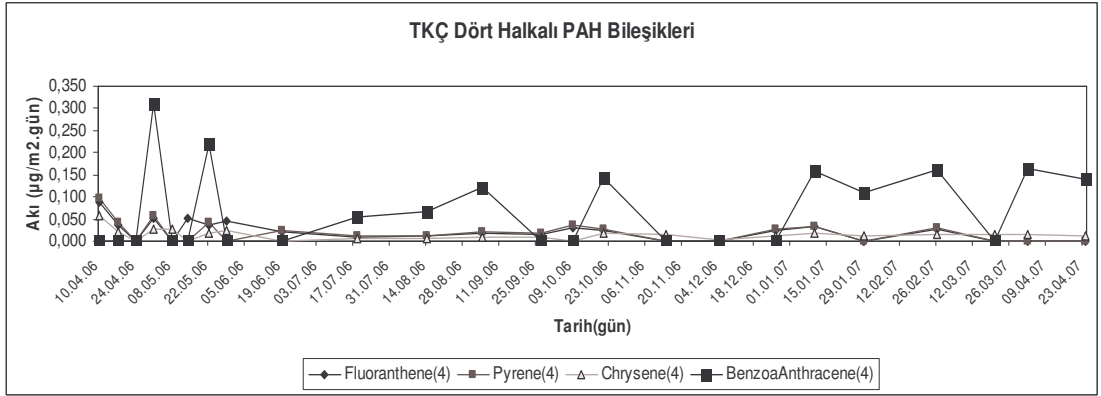


Şekil 4.6: TYÇ örneklerindeki beş halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

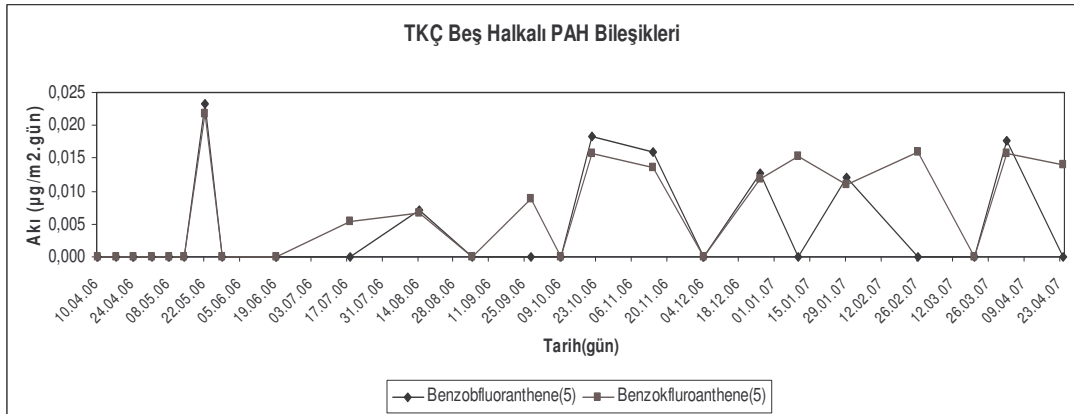
Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’da verilen TÜBİTAK kuru çökeltme örneklerinde ise kış aylarında en çok artış dört halkalı bileşiklerden BaA ve beş halkalı bileşiklerden BbFIA ve BkFIA ‘da olmuştur. Diğer bileşiklerde mevsimlere göre bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.7: TKÇ örneklerindeki üç halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

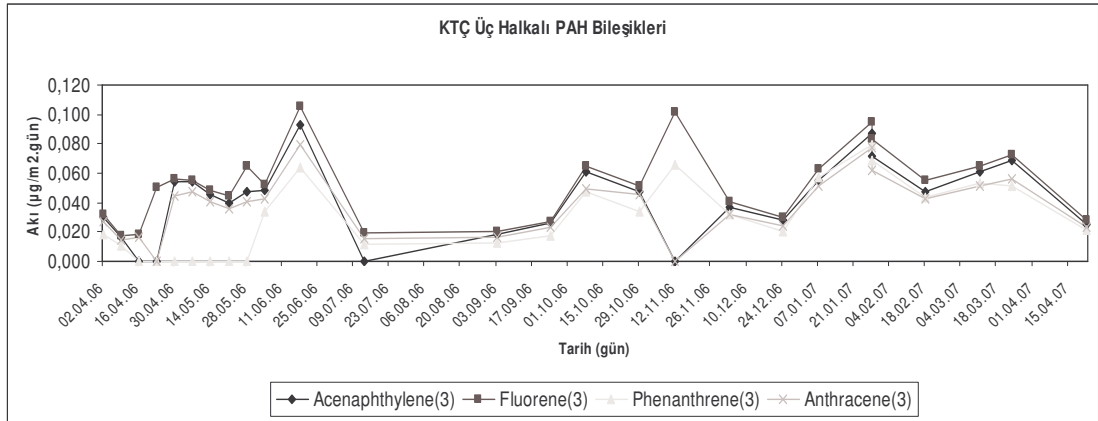


Şekil 4.8: TKÇ örneklerindeki dört halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

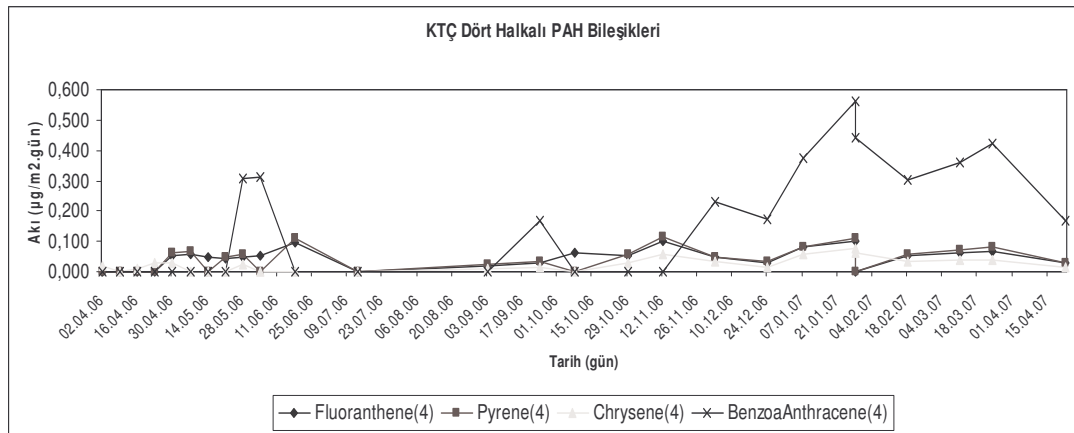


Şekil 4.9: TKÇ örneklerindeki beş halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

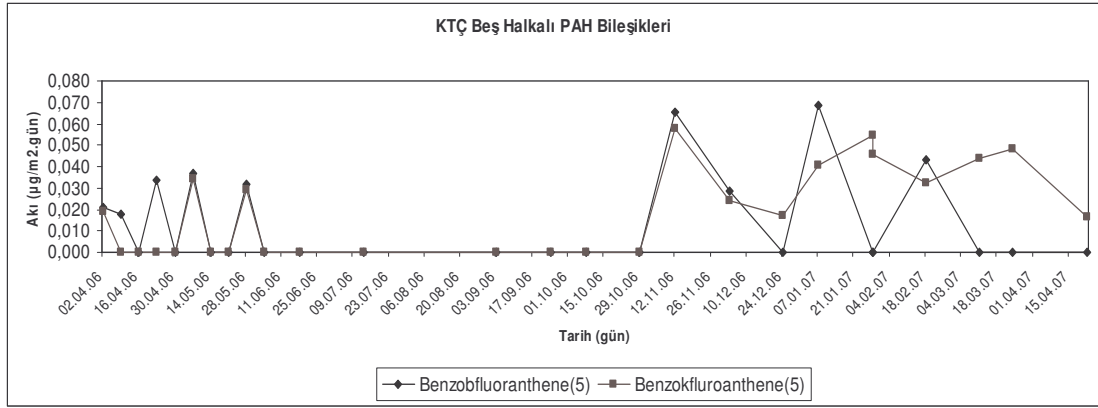
Her iki istasyonda da alınan tüm farklı çökeltme örneklerinden hesaplanan akı değerleri soğuk aylarda (kış ayları) sonbahar ve yaz aylarına göre oldukça yüksek seviyededirler. Bunun en önemli nedenleri; evsel ısıtma amaçlı olarak kömür ve odun yakılması ve kış aylarında güneş ışığı şiddeti, karışım tabakası yüksekliği ve hava sıcaklığının azalmasıdır (Park ve diğ. 2002). Havaların soğuması ve PAH bileşiklerinin fotolizine neden olacak güneş ışığının az olması bu bileşiklerin alıcı ortamlardaki kalış sürelerini artırmaktadır. Dolayısıyla örnekler bir haftalık toplandıktan, toplama kabında beklerken, kış aylarındaki bozulma reaksiyonları yaz aylarına göre oldukça az olmaktadır. Bu sonuçlar Şekil 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'dan da rahatça görülebilmektedir.



Şekil 4.10: KTÇ örneklerindeki üç halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri



Şekil 4.11: KTÇ örneklerindeki dört halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri



Şekil 4.12: KTÇ örneklerindeki beş halkalı PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de görüldüğü gibi TÜBİTAK kuru çökeltme örneklerinde olduğu gibi Kadıllı toplam çökeltme örneklerinde de kış aylarında en çok artış dört halkalı bileşiklerden BaA ve beş halkalı bileşiklerden BbFIA ve BkFIA’da olmuştur. Diğer bileşiklerde mevsimlere göre bir değişim gözlenmemiştir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi PAH bileşiklerinin mevsimsel değişim göstermesi evsel ısıtma amaçlı olarak kömür ve odun yakılması ve kış aylarında güneş ışığı şiddeti, karışım tabakası yüksekliği ve hava sıcaklığının azalmasıdır (Park ve diğ. 2002). Havaların soğuması ve PAH bileşiklerinin fotolizine neden olacak güneş ışığının az olması bu bileşiklerin alıcı ortamlardaki kalış sürelerini artırmaktadır. Dolayısıyla BbFIA ve BkFIA gibi trafik kökenli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin kış aylarında daha yüksek konsantrasyon değerlerine sahip olması güneş ışığının az olması ve buna bağlı olarak fotoliz reaksiyonlarının yani bozulma reaksiyonlarının az olması olarak açıklanabilir.

4.1.3. Çökeltme örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerindeki korelasyonlar

Ölçülen PAH bileşiklerinin aralarındaki korelasyon sabitleri, örnek türlerine göre sırası ile Tablo 4.4 (TYÇ), Tablo 4.5 (TKÇ) ve Tablo 4.6 (KTÇ)’da verilmektedir. Korelasyon sabiti değerleri 0.25 ve üzerinde olanlar tabloya konulmuştur. Bileşikler arasındaki ikili korelasyonlar, bileşiklerin alıcı ortama (istasyon) gelme mekanizmaları veya kaynakları hakkında ön bilgi edinilmesi açısından, çevre çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. İki bileşik arasında yüksek bir

korelasyon olması, bu iki bileşiğin aynı kaynak bölgesinden veya benzer mekanizmalarla üretilip, aynı yoldan alıcı ortama gelebileceğini gösterebilir. Bileşikler arasındaki korelasyon değerleri Windows ortamında çalışan, Statgraphics Plus, Versiyon 3.1 programı kullanılarak elde edilmiştir.

TÜBİTAK yaş çökeltme örneklerine ait bileşiklerin aralarındaki korelasyon değerleri incelendiğinde, AN ile AcNP, BaA ve FI, FIA ile AcNP, FI, PhA ve Py, FI ile AcNP ve PhA ile AcNP arasında önemli korelasyonlar olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4: TYÇ örnekleri PAH bileşiklerinin Pearson Korelasyon Matrisi

Bileşikler	AcNP	AN	BaA	BkFIA	Chy	FIA	FI	PhA	Py
AcNP	1,00								
AN	0,8122	1,00							
BaA	0,7467	0,8597	1,00						
BkFIA	0,6304	0,7565	0,5918	1,00					
Chy	0,6235	0,6315	0,554	0,7568	1,00				
FIA	0,8534	0,5795	0,5996	0,4564	0,6899	1,00			
FI	0,9512	0,8733	0,7737	0,7084	0,744	0,8537	1,00		
PhA	0,8933	0,6705	0,6067	0,5539	0,7256	0,9386	0,929	1,00	
Py	0,5925				0,4516	0,8559	0,5572	0,767	1,00

Tablo 4.5: TKÇ örnekleri PAH bileşiklerinin Pearson Korelasyon Matrisi

Bileşikler	AcNP	AN	Chy	FIA	FI	PhA	Py
AcNP	1,00						
AN	0,8214	1,00					
Chy	0,7239	0,6956	1,00				
FIA	0,7302	0,7221	0,57	1,00			
FI	0,8551	0,9933	0,722	0,7476	1,00		
PhA	0,8595	0,9277	0,807	0,751	0,956	1,00	
Py	0,3822	0,4844	0,598	0,687	0,52	0,5642	1,00

Tablo 4.5'te verilen TKÇ örneklerine ait bileşikler arasındaki ikili korelasyonlarda ise AN ile AcNP, FI ve PhA ve PhA ile FI, Chy ve AcNP arasında 0.80 üzerinde bir korelasyon gözlenmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, bileşikler arasında görülen bu yüksek korelasyonlar, bir şekilde bu bileşiklerin birbirleri ile ilişkili olduklarını göstermektedir.

Elde edilen bu korelasyon değerleri, kaynak türlerini tahmin etmek amacına yönelik olarak kullanılacaktır.

Kadılı toplam  k lme örneklerine ait bileşikler arasındaki ikili korelasyonlarda ise Chy ile AcNP ve AN arasındaki korelasyon sayıları 0.80 üzerinde, diğer tüm bileşikler arasındaki değerler ise 0.90 üzerindedir.

Kadılı istasyonundaki örnekler ait bileşiklerin ikili korelasyonları benzer özellikler gösterirken, TY  ve TK  örneklerindeki bileşikleri arasındaki ikili korelasyonlar (Tablo 4.4 ve 4.5), Kadılı örneklerine göre oldukça farklıdır. Bunun en önemli nedeni, TY  ve TK  örneklerini doğrudan etkileyen yakın bir kaynağın olmamasıdır yani bu istasyondaki örnekler birçok kaynaktan etkilenmektedir bunun sonucu olarak da bazı bileşikler arasındaki korelasyon katsayısı yüksek iken, bazı bileşikler arasında korelasyon katsayısı düşüktür ve hatta sıfırdır. Buna karşılık Kadılı istasyonundan alınan örneklerdeki bileşikler arasındaki korelasyon katsayıları ise hem birbirine yakın hem de yüksek değerlerdedir. Böyle bir sonucun çıkması daha önce de bahsedildiği gibi bu istasyonun T B TAK-UME istasyonuna oranla daha az kaynaktan etkilendiğini göstermektedir.

Tablo 4.6: KTC  rnekleri PAH bileşiklerinin Pearson Korelasyon Matrisi

Bileşikler	AcNP	AN	Chy	FIA	Fl	PhA	Py
AcNP	1.00						
AN	0,9947	1.00					
Chy	0,8415	0,8774	1.00				
FIA	0,9615	0,9722	0,9474	1.00			
Fl	0,9949	0,9931	0,9123	0,9717	1.00		
PhA	0,9381	0,9400	0,9437	0,9515	0,9526	1.00	
Py	0,9887	0,9923	0,8797	0,9894	0,9892	0,9047	1.00

4.1.4.  k lme sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması

Kadılı ve T B TAK-UME istasyonlarından toplanan haftalık kuru  k lme ve yağış boyunca T B TAK-UME istasyonundan toplanan yaş  k lme örneklerinin akı

değerleri literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. Benzer endüstriyel veya şehir atmosferinde yapılmış olan çalışmaların seçilmesine özen gösterilmiştir. Yapılacak bu karşılaştırma ile bu çalışmada ölçülen değerlerin, dünyadaki benzer alıcı ortamlardaki kirlilik düzeyine göre hangi seviyelerde olduğu belirlenmiş olacaktır. Sonuçlar, μg bileşik/ m^2 .gün (kuru çökme ve toplam çökme) ve μg bileşik/ m^2 (yaş çökme) olarak Tablo 4.7’de verilmiştir.

Tablo 4.7: Kadıllı ve TÜBİTAK-UME istasyonlarındaki çökme örnekleri sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması (Kuru ve Toplam Çökme, μg PAH/ m^2 .gün; Yaş çökme, μg PAH/ m^2) (Pekey, 2004)

Bileşikler	TYÇ	TKÇ	KTÇ	Fisher 2001	
	Ort±STD	Ort±STD	Ort±STD	Yaş	Kuru
				Aritmetik Ortalama	
AcNP	0,72±0,38	0,031±0,02	0,048±0,02	1,430	0,100
AN	0,55±0,32	0,025±0,016	0,040±0,018	1,120	0,260
BaA	4,24±2,72	0,188±0,146	0,318±0,122	0,37	0,07
BbFIA	0,56±0,42	0,021±0,017	0,039±0,018	1,950	0,320
BkFIA	0,43±0,25	0,017±0,014	0,036±0,014		
Chy	0,42±0,32	0,017±0,011	0,033±0,019	0,940	0,140
FIA	0,80±0,53	0,033±0,020	0,057±0,024	3,370	0,310
Fl	0,69±0,43	0,032±0,018	0,053±0,025	2,060	0,030
PhA	0,54±0,43	0,022±0,011	0,039±0,022	5,950	0,290
Py	1,12±0,99	0,0345±0,022	0,064±0,028	2,730	0,240

Tablo 4.7: (Devam) Kadıllı ve TÜBİTAK-UME istasyonlarındaki çökeltme örnekleri sonuçlarının literatür verileri ile karşılaştırılması (Kuru ve Toplam Çökeltme, $\mu\text{g PAH}/\text{m}^2\cdot\text{gün}$; Yaş çökeltme, $\mu\text{g PAH}/\text{m}^2$)

Bileşikler	Franz ve diğ.	Halsall ve diğ. 1997		Golomb ve diğ. 1997			
	1998						
	Kuru ⁺	Toplam Çökeltme ⁺⁺		Kuru	Yaş	Kuru	Yaş
	Art. Ort	Manchester	Cardiff	Art. Ort. Nahant	Art. Ort.	Art. Ort. Truro	Art. Ort.
AcNP	0,03			0,009	0,005	0,007	0,001
AN	0,19	0,065	0,033	0,02	0,004	0,004	0,006
BaA	1,09	0,204	0,176	0,07	0,01	0,007	0,003
BbFIA	2,91*	0,266	0,222	0,1	0,02	0,01	0,07
BkFIA				0,1	0,03	0,01	0,08
Chy	1,88	0,323	0,277	0,12	0,03	0,013	0,01
FIA	2,71			0,27	0,07	0,04	0,02
Fl	0,11	0,251	0,261	0,014	0,007	0,005	0,001
PhA	1,56	0,872	0,906	0,21	0,07	0,04	0,019
Py	2,24	0,625	0,355	0,21	0,05	0,03	0,016

*BbFIA + BkFIA

+Geometrik Ortalama

++Medyan

STD: standart sapma

Verilerin karşılaştırılmasında kullanılan literatür çalışmalarının yapıldığı alanlar ve kullanılan yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Fisher (2001): Massachusetts Körfezi'nde, Boston'un 16 km kuzeydoğusunda, deniz seviyesinden 18 km yükseklikte yaş ve kuru çökeltme örnekleyicisi kullanılarak 23 yaş ve 14 kuru çökeltme örneği toplanmıştır. Kuru çökeltme örnekleri, $0,082 \text{ m}^2$ 'lik yüzey alanına sahip, içi su dolu huni üzerine toplanmıştır. Örneklerin analizleri, GC-MS kullanılarak yapılmıştır (Pekey 2004).

Franz ve diğ. (1998): Michigan Gölü havzasında, Kasım 1993-Ekim 1995 tarihleri arasında, 4 değişik bölgede, partikül fazda bulunan PAH ve PCB (Polychlorinated Biphenyl) bileşiklerinin akılarını belirlemek amacıyla kuru çökeltme örnekleri toplanmıştır. Örnekler, gres (Apezon L) ile kaplanmış ve üzerine kurum tutturulmuş

PVC (polivinilklorür) bir plaka üzerine toplanmıştır. Toplanan örnekler diklorometan ile bir sonikasyonla, su banyosunda ekstrakte edildikten sonra silika jel ve alümina ile temizlenmiştir. Analizler gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak SIM (selected ion monitoring) şeklinde yapılmıştır. Sonuçlar, m² alana günlük olarak çöken µg PAH bileşikleri ve Michigan gölü'ne partikül çökmesi ile giren yıllık kg PAH bileşikleri cinsinden rapor edilmiştir. Bu çalışma ile karşılaştırmak için, şehir atmosferini temsil etmek için Chicago örneklerine ait sonuçlar kullanılmıştır (Pekey 2004).

Halsal ve diğ. (1997): İngiltere'de iki şehirsal alan olan Manchester ve Cardiff' in merkezinde, 1991-1992 yılları arasında toplanan toplam (yaş+kuru) çökme örneklerinde PAH' ların toplam çökme akıları araştırılmıştır. Teflon kaplamalı 0,037 m² yüzey alanına sahip alüminyum frizbi üzerine çökelen ve teflon bir tüp yardımıyla 5 litrelik bir cam kavanozda bir aylık periyotlarla toplanan örnekler katı faz ekstraksiyon kartuşundan geçirilerek konsantre edilmiştir. Bu işlemi takiben hegzan kullanılarak yıkandıktan sonra florisil ile diğer organiklerden temizlenmiş ve floresans dedektörlü HPLC cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, m² alana günlük olarak çöken PAH bileşikleri cinsinden rapor edilmiştir (Pekey 2004).

Golomb ve diğ. (1997): Massachusetts Körfezin'nde, Eylül 1992-Eylül 1993 tarihleri arasında, Boston Metropolitan alanına yakın Nahant ve Cod burnu yakınındaki Truro'da kurulan iki örnekleme istasyonunda toplanan yaş ve kuru çökme örneklerinde PAH bileşiklerinin konsantrasyonları belirlenmiştir. Kuru çökme örnekleri bir su yüzeyli örnekleme kullanılarak toplanmıştır. Yaş ve kuru çökme örnekleme iki haftalık sürelerle yapılmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak diklorometan ile ekstrakte edilen örnekler GC-MS ve GC-ECD ile analiz edilmiştir. Sonuçlar, m² alana yıllık olarak çöken ng PAH bileşikleri cinsinden rapor edilmiştir. Ancak bu çalışma ile karşılaştırabilmek için m² alana günlük olarak çöken µg PAH bileşikleri olarak çevrilmiştir (Pekey 2004).

Kadıllı toplam çökelme (KTÇ) ve TÜBİTAK-UME yaş (TYÇ) ve kuru (TKÇ) çökelme örneklerine ait ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 4.7’de benzer örnekleme alanlarında yapılan ve yukarıda kısaca özetlenen literatür çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır.

Fisher 2001 makalesinde anlatılan çalışmada yer alan yaş ve kuru çökelme örneklerindeki PAH bileşiği değerlerinden sadece BaA bileşiğinin değeri TYÇ ve TKÇ örneklerinde elde edilen değerlerden düşük seviyededir, bunun dışında kalan tüm PAH bileşikleri için bulunan miktarlar bu çalışmada elde edilen değerlerden yüksektir.

Elde edilen sonuçları Franz ve diğ. (1998) makalesinde anlatılan çalışmasıyla karşılaştıracak olursak, bu çalışmada kuru çökelme için elde edilen tüm sonuçlar, TKÇ örneklerinde bulunan değerlerden yüksektir.

Halsal ve diğ. (1997) makalesinde yer alan çalışmada ise BaA dışındaki tüm PAH bileşikleri için her iki bölgede de bulunan değerler, KTÇ örneklerinde bulunan değerlerden yüksektir.

Karşılaştırma yapılan bir diğer çalışma olan Golomb ve diğ. (1997) çalışmasında ise Nahant’ da alınan kuru çökelme örneklerinde AcNP, BaA, FI, PAH bileşikleri için elde edilen sonuçlar TÜBİTAK-UME istasyonu kuru çökelme örneklerinde elde edilen sonuçlardan düşük, diğer PAH bileşiklerinin değerleri ise yüksektir. Yine aynı bölgede alınan yaş çökelme örneklerini karşılaştıracak olursak, bu çalışmada yer alan değerlerin hepsi TÜBİTAK-UME istasyonu yaş çökelme örneklerinde elde edilen değerlerden oldukça düşüktür.

Yine aynı makalede yer alan Truro adlı bölgeden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, bu çalışmada kuru çökelme için elde edilen sonuçlarda PhA ve FIA dışında diğer bileşikler için elde edilen tüm sonuçlar TKÇ örneklerinde elde edilen

sonuçlardan düşüktür, yaş çökme örnekleri için ise Nahant bölgesinde olduğu gibi tüm PAH bileşikleri miktarları TYÇ örneklerine kıyasla daha düşük değerlere sahiptir.

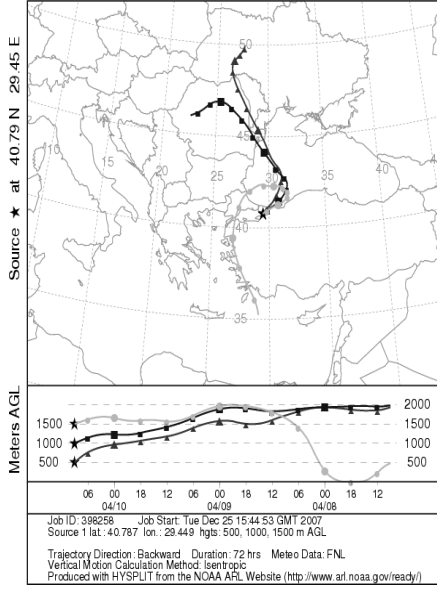
Kadıllı ve TÜBİTAK-UME istasyonlarındaki sonuçlar kendi aralarında karşılaştırıldığında görülmektedir ki TYÇ örneklerinde elde edilen sonuçlar hem TKÇ hem de KTÇ örneklerine oranla oldukça yüksek değerdedir. Kadıllı ile yaş çökme de olsa TÜBİTAK-UME istasyonu arasındaki bu fark, Kadıllı istasyonunun TÜBİTAK-UME istasyonuna göre endüstriyel alanlardan uzak, trafik ve nüfusun yoğun olmadığı bir alanda olmasının sonucu olarak açıklanabilir (Pekey 2004).

4.2. PAH Bileşikleri Çökme Örneklerinin Geri Taşınım Modellemesi Sonuçları

4.2.1. TYÇ ve TKÇ verilerinin geri taşınım modellemesi sonuçları

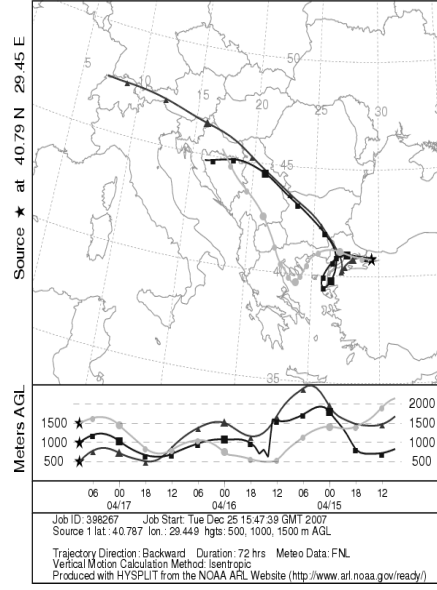
TÜBİTAK-UME istasyonunda toplanan yaş çökme (TYÇ) ve kuru çökme (TKÇ) örneklerine ait 3-boyutlu geri taşınım modellemesi çizimleri (back trajectory) Şekil 4.13'de verilmiştir. Geri taşınım modellemesi, Amerika Birleşik Devletleri (US), NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Hava Araştırma Laboratuvarı tarafından geliştirilen READY HYSPLIT modeli kullanılarak yapılmıştır (Draxler ve Rolph 2003, Rolph 2003).

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 10 Apr 06
FNL Meteorological Data



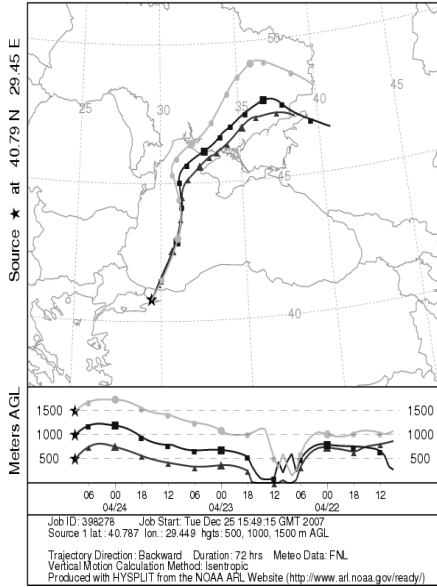
TYÇ 1 ve TKÇ 1

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 17 Apr 06
FNL Meteorological Data



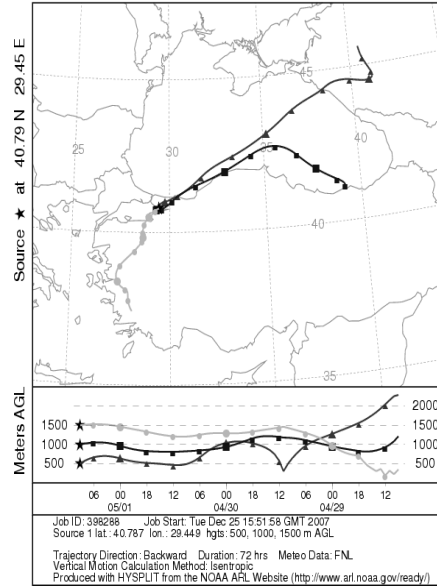
TYÇ 2 ve TKÇ 2

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 24 Apr 06
FNL Meteorological Data



TYÇ 3 ve TKÇ 3

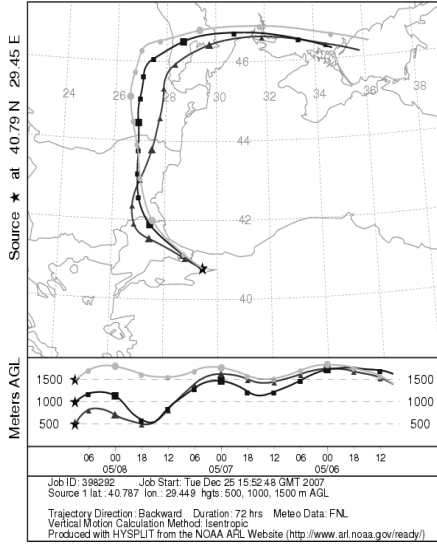
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 01 May 06
FNL Meteorological Data



TYÇ 4 ve TKÇ 4

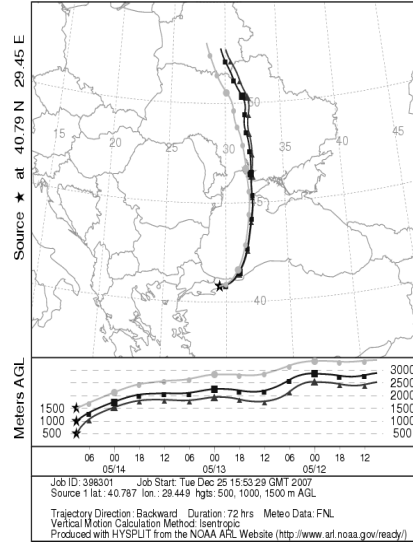
Şekil 4.13: TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 08 May 06
FNL Meteorological Data



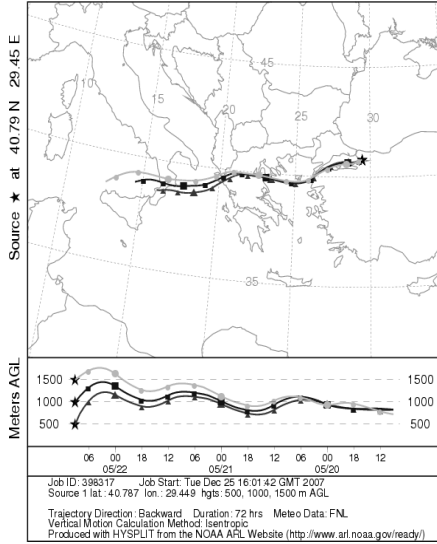
TYÇ 5 ve TKÇ 5

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 14 May 06
FNL Meteorological Data



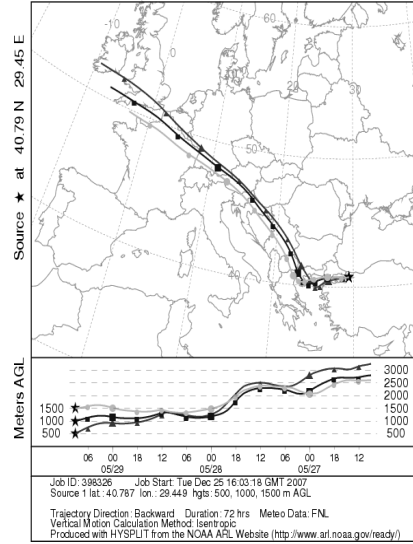
TYÇ 6 ve TKÇ 6

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 22 May 06
FNL Meteorological Data



TYÇ 7 ve TKÇ 7

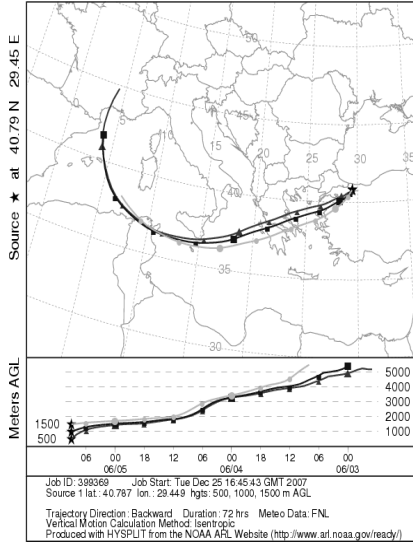
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 29 May 06
FNL Meteorological Data



TYÇ 8 ve TKÇ 8

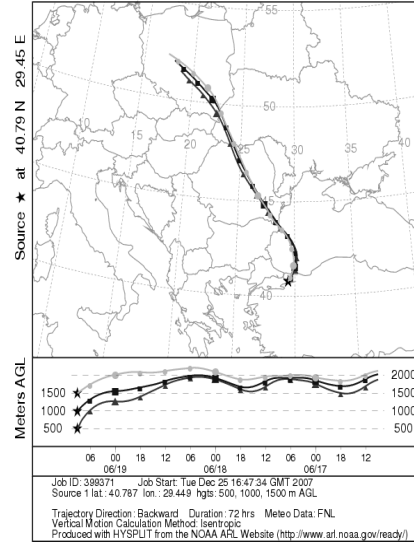
Şekil 4.13: (Devam) TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşımın modellemesi çizimleri

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 05 Jun 06
FNL Meteorological Data



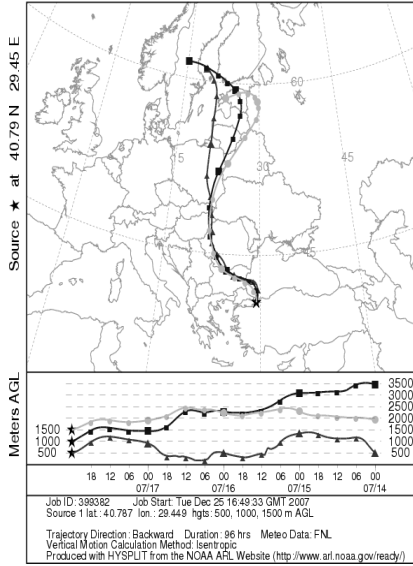
TYÇ 9 (1)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 19 Jun 06
FNL Meteorological Data



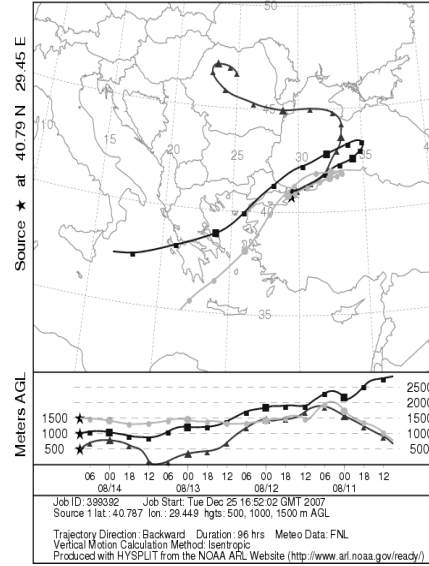
TYÇ 9 (2) ve TKÇ 9

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 00 UTC 18 Jul 06
FNL Meteorological Data



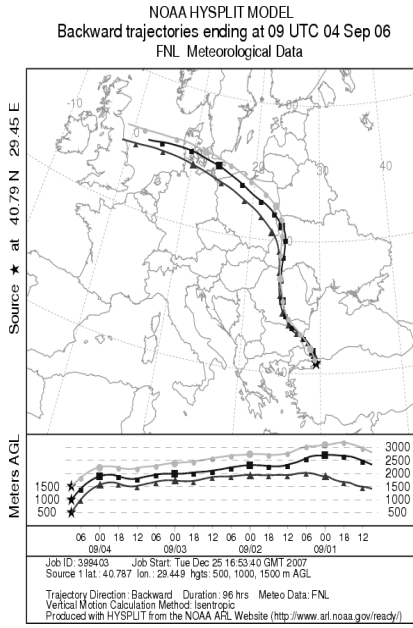
TYÇ 10 ve TKÇ 10

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 14 Aug 06
FNL Meteorological Data

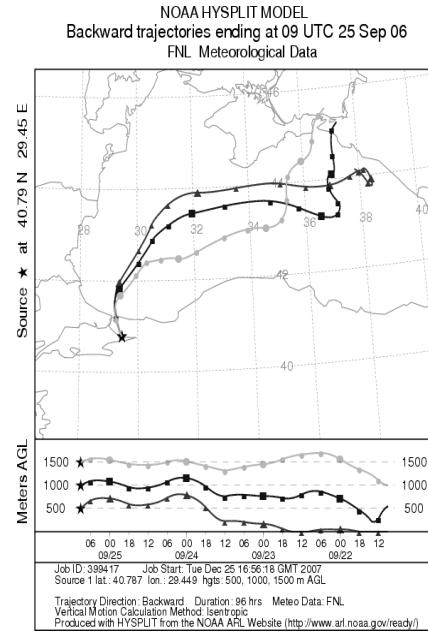


TYÇ 11 ve TKÇ 11

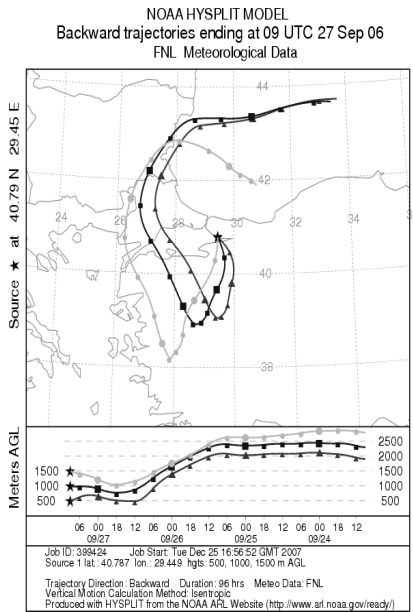
Şekil 4.13: (Devam) TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri.



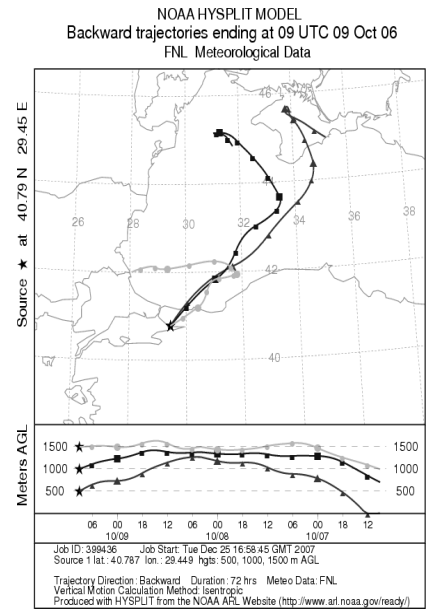
TYÇ 12 ve TKÇ 12



TYÇ 13 (1)



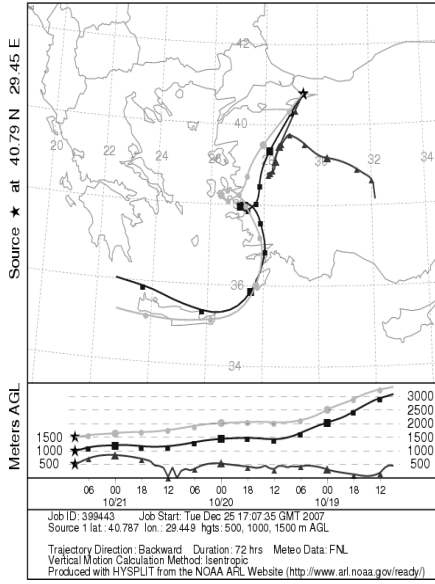
TYÇ 13 (2) ve TKÇ 13



TYÇ 14 ve TKÇ 14

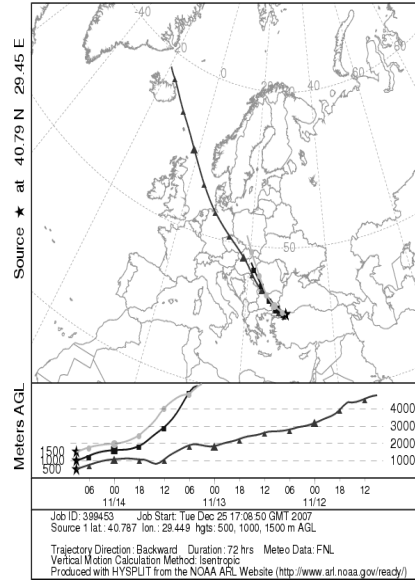
Şekil 4.13: (Devam) TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 21 Oct 06
FNL Meteorological Data



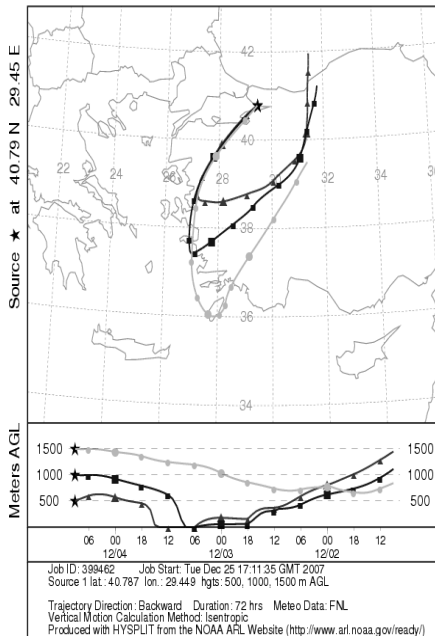
TYÇ 15 ve TKÇ 15

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 14 Nov 06
FNL Meteorological Data



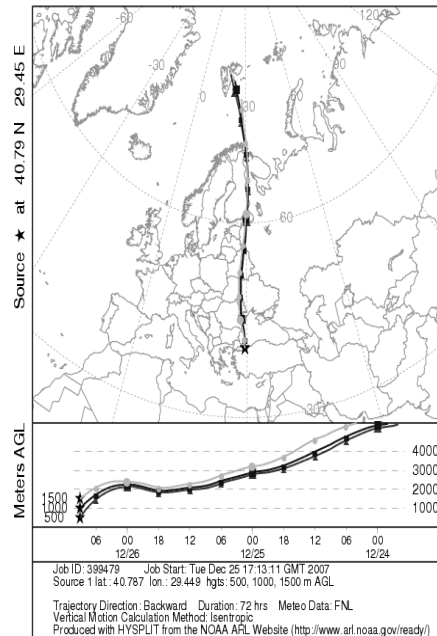
TYÇ 16 ve TKÇ 16

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 04 Dec 06
FNL Meteorological Data



TYÇ 17 ve TKÇ 17

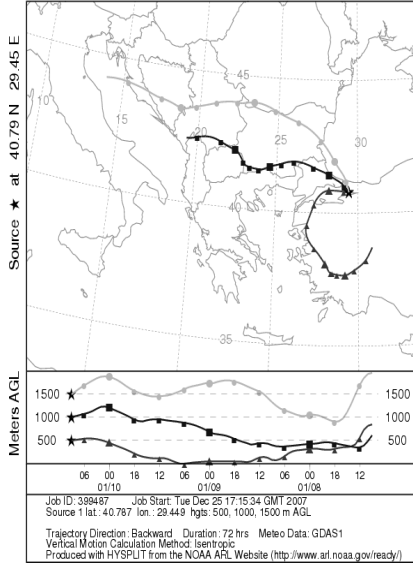
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 26 Dec 06
FNL Meteorological Data



TYÇ 18 ve TKÇ 18

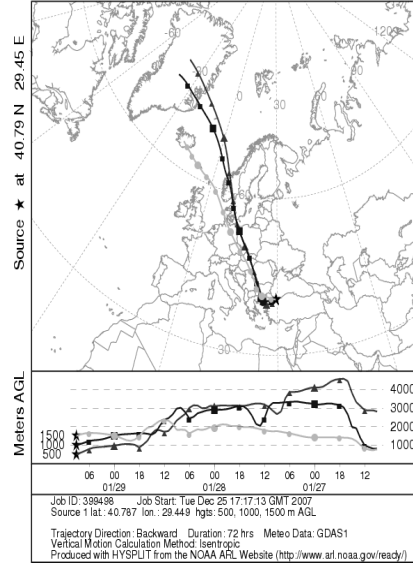
Şekil 4.13: (Devam) TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 10 Jan 07
GDAS Meteorological Data



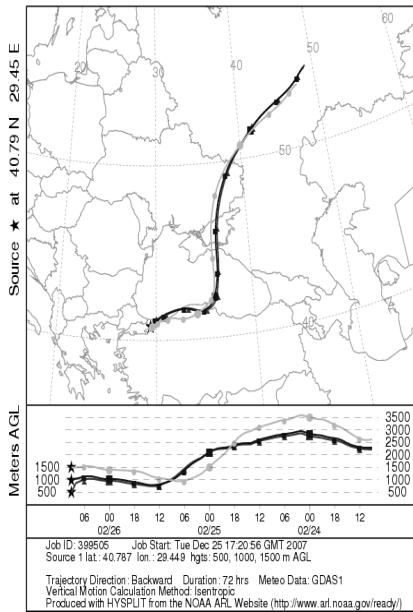
TYÇ 19 ve TKÇ 19

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 29 Jan 07
GDAS Meteorological Data



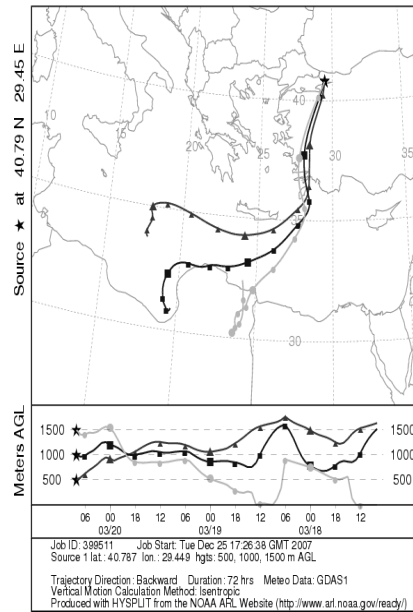
TYÇ 20 ve TKÇ 20

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 09 UTC 26 Feb 07
GDAS Meteorological Data



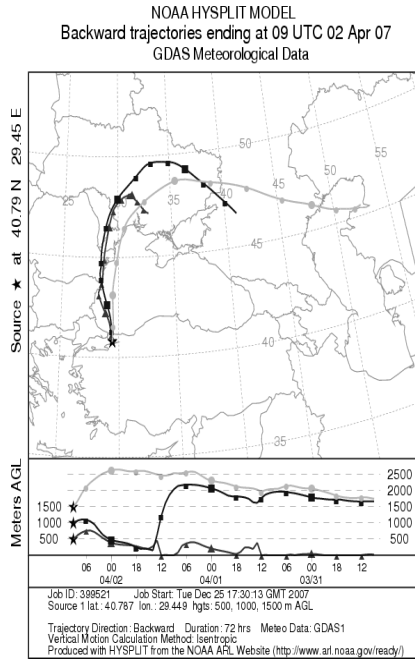
TYÇ 21 ve TKÇ 21

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 08 UTC 20 Mar 07
GDAS Meteorological Data

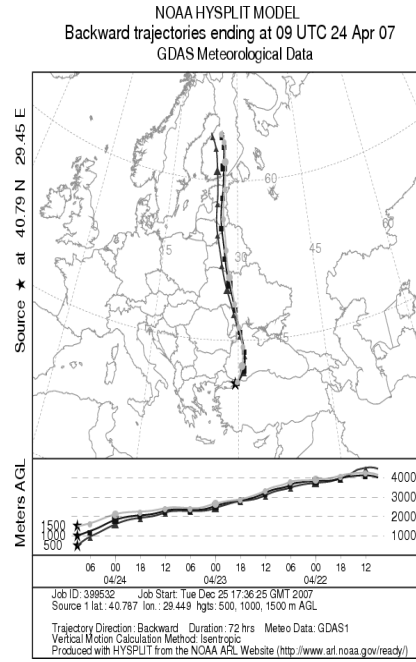


TYÇ 22 ve TKÇ 22

Şekil 4.13: (Devam) TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri.



TYÇ 23 ve TKÇ 23



TYÇ 24 ve TKÇ 24

Şekil 4.13: (Devam) TÜBİTAK-UME istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri

Özellikle TÜBİTAK-UME istasyonu, bölgesel kaynaklara çok yakın bir yerde kurulduğundan, atmosferik uzun mesafeli taşınım mekanizması ile çok önemli düzeylerde PAH bileşiklerinin alıcı ortama (TÜBİTAK-UME istasyonu) gelebileceği düşünülmektedir. Yerel kaynaklı PAH değerleri çok daha yüksek olacağından, uzun mesafeli taşınmayla gelen PAH bileşikleri ayırt edilemeyecek kadar küçük kalacaktır. Bu sebeple hava kütlelerinin taşınımı (back trajectory) hesaplamaları da 72 saatlik (3 gün) olarak hesaplanmıştır.

PAH bileşikleri için bir yıl içerisinde alınan yağ, kuru ve toplam çökeltme örneklerinde yüksek konsantrasyon değerinin elde edildiği örneklerin geri taşınımı modellemesi çizimleri incelenip aşağıdaki Tablo 4.8, Tablo 4.9 ve Tablo 4.10 oluşturulmuştur.

Tablo 4.8: TYÇ örneklerinden yüksek konsantrasyona sahip olanlar ve bunların geri taşınım modellemesi sonuçları

Konsantrasyon değerinin yüksek olduğu örnekler	3 Halkalı	4 Halkalı	5 halkalı
TYÇ 9(1)	GB/Alçak	GB/Alçak	
TYÇ 10	KB/Alçak		KB/Alçak
TYÇ 12	KB/Alçak	KB/Alçak	KB/Alçak
TYÇ 16	KB/Alçak	KB/Alçak	KB/Alçak
TYÇ 20	KB/Alçak	KB/Alçak	KB/Alçak

KB:Kuzeybatı GB:Güneybatı

Tablo 4.9: TKÇ örneklerinden yüksek konsantrasyona sahip olanlar ve bunların geri taşınım modellemesi sonuçları

Konsantrasyon değerinin yüksek olduğu örnekler	3 Halkalı	4 Halkalı	5 halkalı
TKÇ 4		KD/Alçak	
TKÇ 7		GB/Yüksek	GB/Yüksek
TKÇ 11			KD/Alçak
TKÇ 12		KB/Alçak	KB/Alçak
TKÇ 13			G/Alçak
TKÇ 15		GB/Yüksek	GB/Yüksek
TKÇ 16			KB/Alçak
TKÇ 18			K/Alçak
TKÇ 19		KB/GB/Yüksek	KB/GB/Yüksek
TKÇ 20			KB/Alçak
TKÇ 21			KD/Alçak
TKÇ 23		K/Alçak	K/Alçak

KB:Kuzeybatı GB:Güneybatı K:Kuzey KD: Kuzeydoğu G: Güney

Tablo 4.8'deki sonuçları değerlendirilecek olursa, görülmektedir ki yaş çökeltmede kuzeybatı yönünün etkisi büyüktür. Bununla birlikte yakın mesafe taşınım daha etkin bir rol oynamaktadır.

Tablo 4.9'daki sonuçlarda ise kuru çökeltme örnekleri üzerinde yakın mesafe taşınımın etkisinin daha büyük olduğu görülmekle birlikte, uzak mesafeli taşınım da mevcuttur. Ayrıca yaş çökeltmeye nazaran bir diğer fark birçok rüzgar sektörünün etkili olmasıdır.

Tablo 4.10: KTÇ örneklerinden yüksek konsantrasyona sahip olanlar ve bunların geri taşınım modellemesi sonuçları

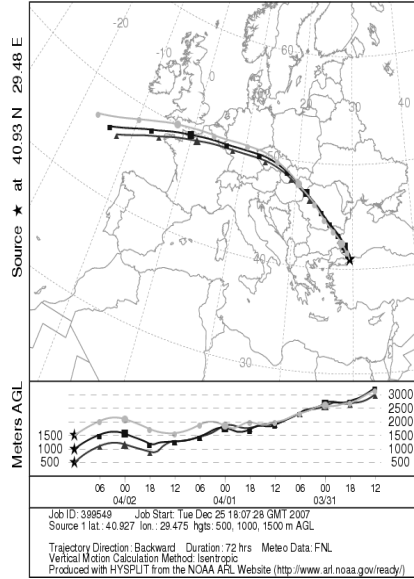
Konsantrasyon değerinin yüksek olduğu örnekler	3 Halkalı	4 Halkalı	5 halkalı
KTÇ 4			KD/Orta
KTÇ 6			KD/Alçak
KTÇ 9		KB/Alçak	KB/Alçak
KTÇ 10		GB/Alçak	
KTÇ 12	KD/Alçak		
KTÇ 14		GD/Yüksek	
KTÇ 15	KD/Yüksek		
KTÇ 17	KB/Alçak		KB/Alçak
KTÇ 18		GD/Alçak	
KTÇ 20			KB/Orta
KTÇ 21	KB/Alçak	KB/Alçak	
KTÇ 22			KD/Yüksek
KTÇ 24	GB/Alçak	GB/Alçak	GB/Alçak

Toplam çökelme örneklerinde de kuru çökelme örneklerindeki gibi bir durum olduğu görülmektedir (Tablo 4.10). Genel olarak yakın mesafe taşınım baskındır fakat uzak mesafeli taşınımın da etkili olduğu görülmektedir. Yön olarak da farklı yönlerden taşınımın gerçekleştiği görülmektedir. Tablolardaki alçak ifadesi rüzgar yüksekliğinin 500 m olduğu durumlar için, orta ifadesi 500-2000 m arası olduğu durumlar için ve yüksek ifadesi de 2000 m ve yukarısı olduğu durumlar için belirtilmiştir. 1000 km'ye kadar yakın mesafe, 1000 km uzağı uzak mesafe olarak kabul edilmektedir.

4.2.2. KTÇ verilerinin geri taşınım modellemesi sonuçları

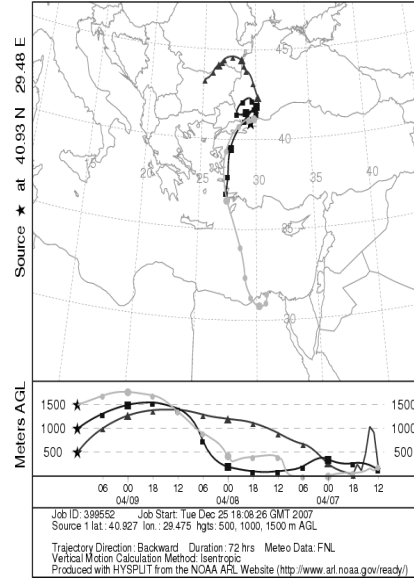
TYÇ ve TKÇ örneklerinde olduğu gibi KTÇ örneklerinde de her bir örnek için geri taşınım modellemesi çizimleri yapılmıştır.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 02 Apr 06
FNL Meteorological Data



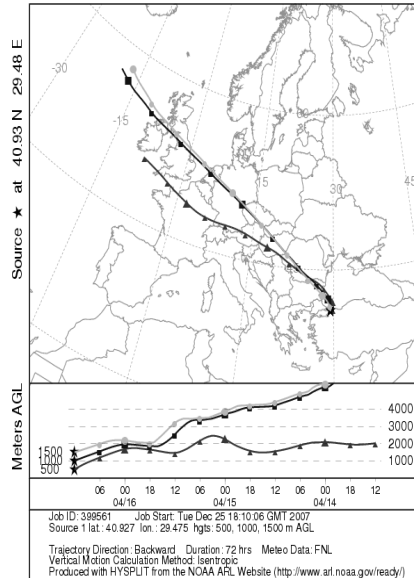
KTC 1

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 09 Apr 06
FNL Meteorological Data



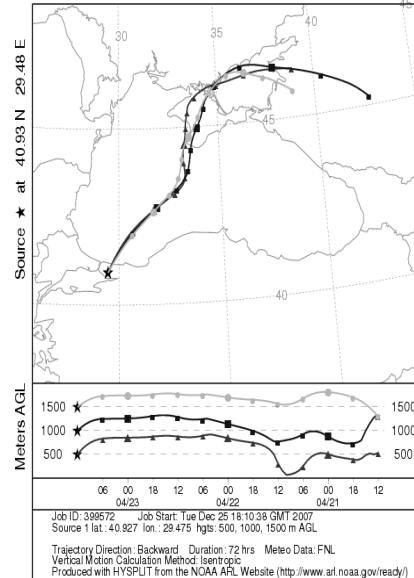
KTC 2

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 16 Apr 06
FNL Meteorological Data



KTC 3

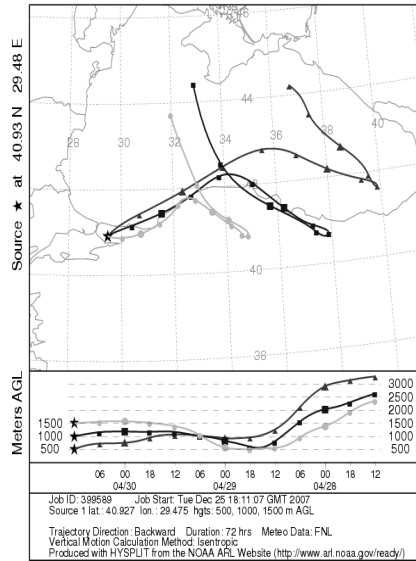
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 23 Apr 06
FNL Meteorological Data



KTC 4

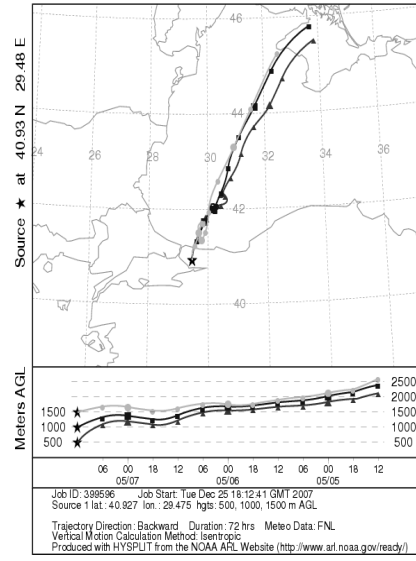
Şekil 4.14: Kadıllı istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 30 Apr 06
FNL Meteorological Data



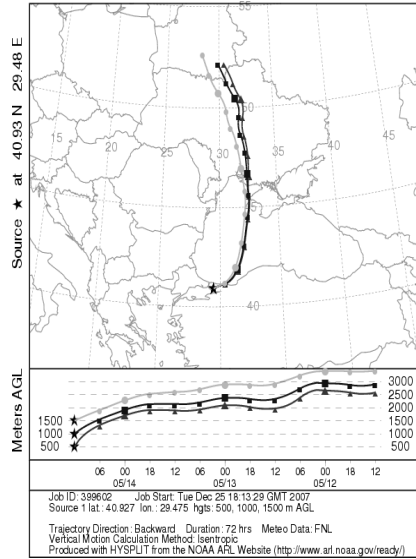
KTC 5

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 07 May 06
FNL Meteorological Data



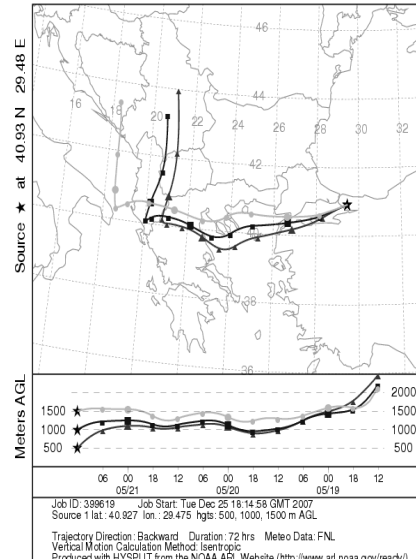
KTC 6

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 14 May 06
FNL Meteorological Data



KTC 7

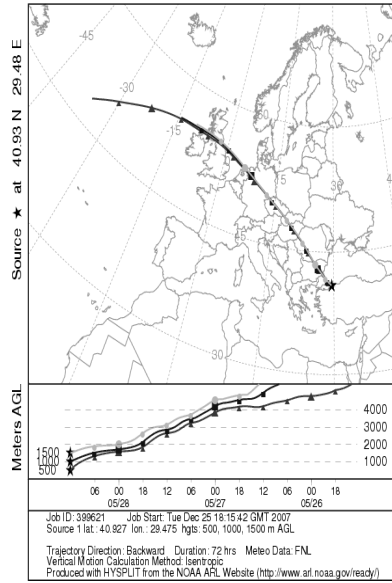
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 21 May 06
FNL Meteorological Data



KTC 8

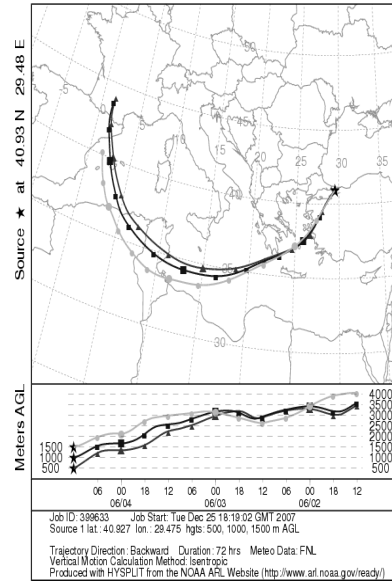
Şekil 4.14: (Devam) Kadıllı istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 28 May 06
FNL Meteorological Data



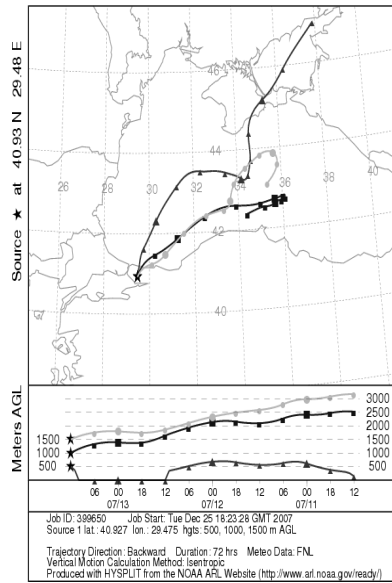
KTC 9

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 04 Jun 06
FNL Meteorological Data



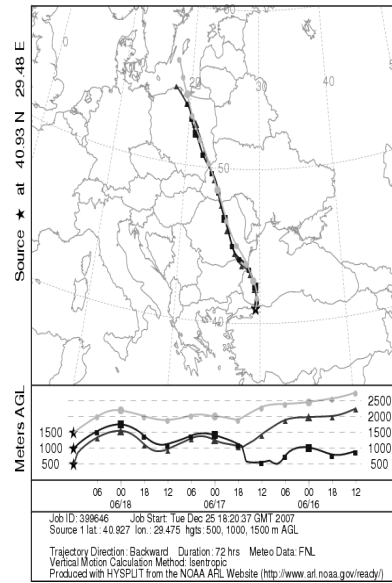
KTC 10

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 13 Jul 06
FNL Meteorological Data



KTC 11

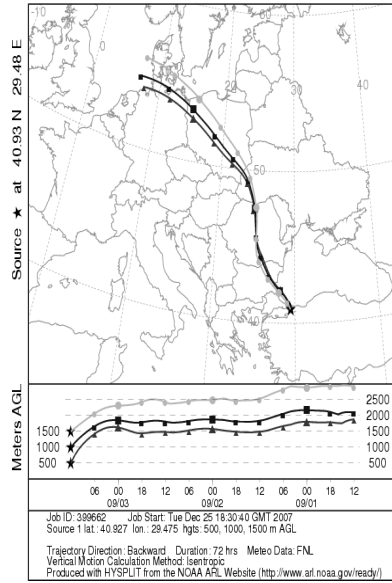
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 18 Jun 06
FNL Meteorological Data



KTC 12

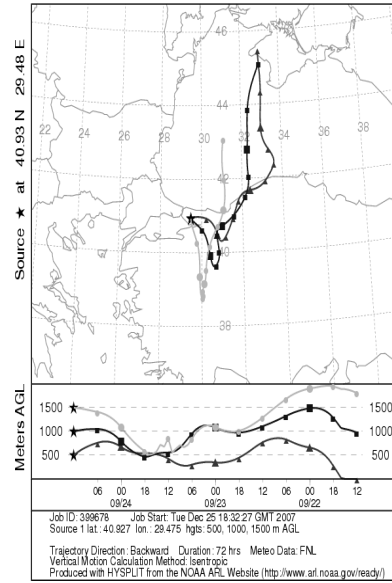
Şekil 4.14: (Devam) Kadıllı istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 03 Sep 06
FNL Meteorological Data



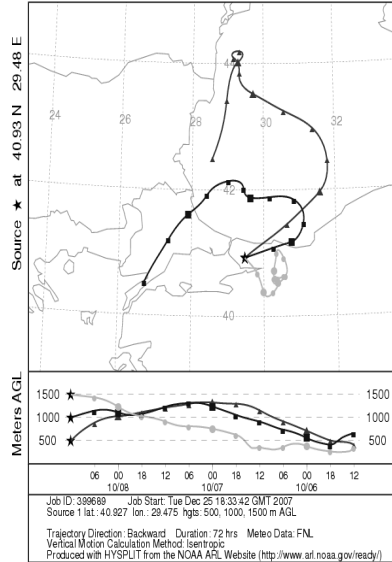
KTC 13

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 24 Sep 06
FNL Meteorological Data



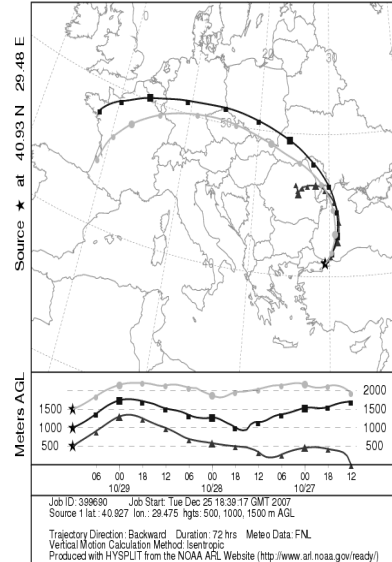
KTC 14

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 08 Oct 06
FNL Meteorological Data



KTC 15

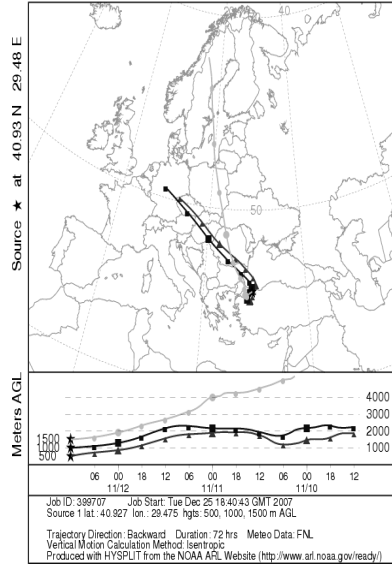
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 29 Oct 06
FNL Meteorological Data



KTC 16

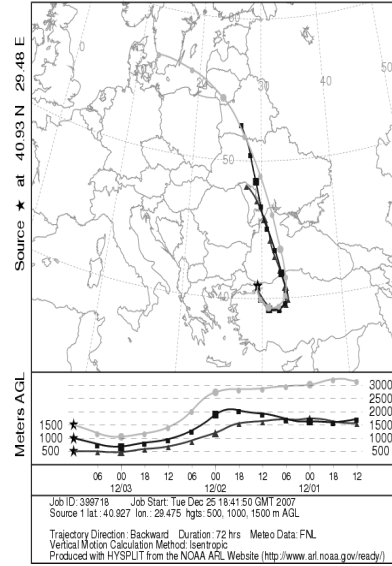
Şekil 4.14: (Devam). Kadıllı istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 12 Nov 06
FNL Meteorological Data



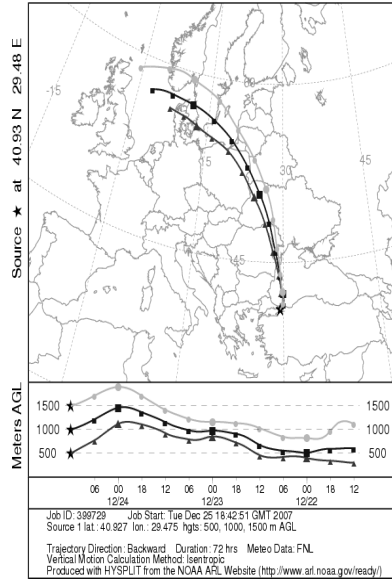
KTC 17

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 03 Dec 06
FNL Meteorological Data



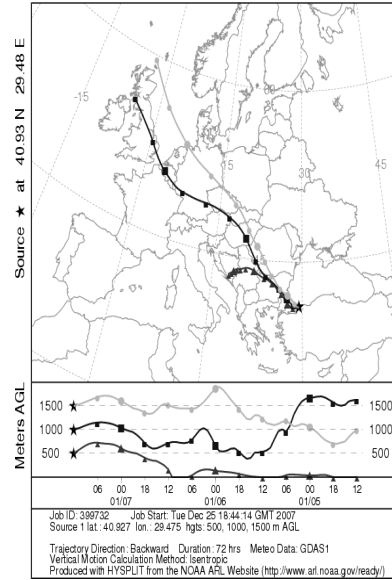
KTC 18

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 24 Dec 06
FNL Meteorological Data



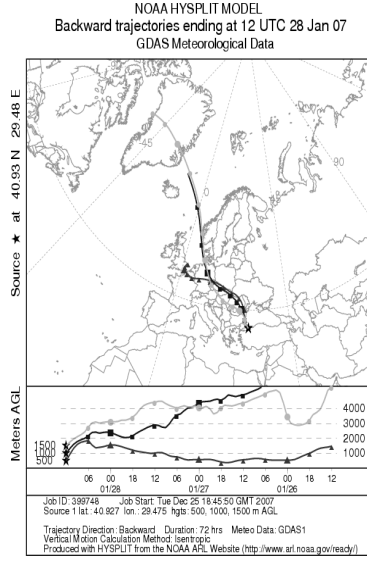
KTC 19

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 12 UTC 07 Jan 07
GDAS Meteorological Data

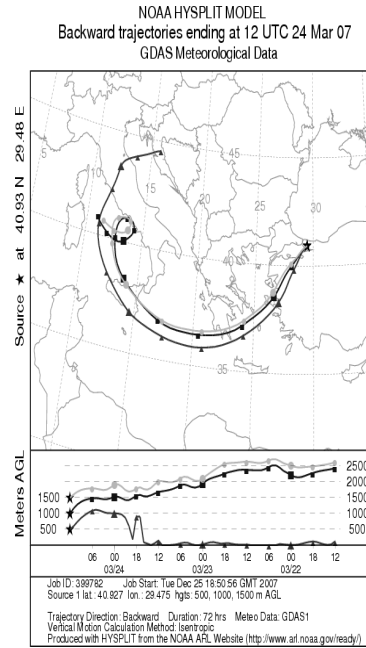
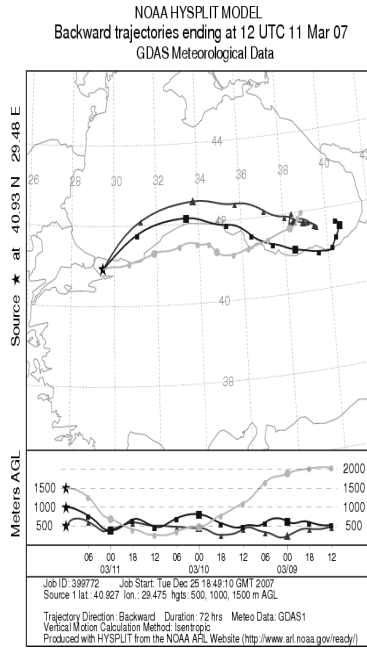
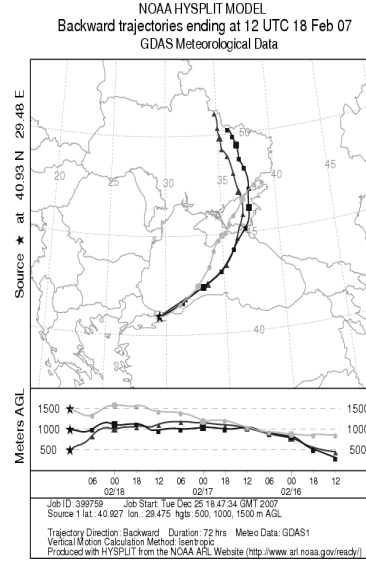


KTC 20

Şekil 4.14: (Devam) Kadıllı istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri



KTC 21 (1) ve (2)



Şekil 4.14: (Devam) Kadılı istasyonu geri taşınım modellemesi çizimleri.

4.3. TYÇ, TKÇ ve KTÇ Örnekleri İçin Rüzgar Sektör Analizi

Yağmur örneklerindeki bileşiklerin çökme akılarının hava kütlelerinin taşınım sektörlerine göre dağılımını belirlemek için, Weather Underground internet sitesindeki haftalık ortalama rüzgar yönleri bilgileri kullanılmıştır. Oluşturulan tablodaki örnek kompozisyon farklılıkları incelenerek faktör analizi sonuçları yorumlanmıştır. Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de sırasıyla TYÇ ve TKÇ örneklerine ait hava kütlelerinin taşınım yönleri (back trajectory) ve PAH bileşiklerine ait akıların istatistiksel değerleri verilmiştir. Aynı durum Tablo 4.15’de verilen KTÇ örnekleri için de geçerlidir.

Bu çalışmada, TÜBİTAK-UME istasyonuna yağış bırakan hava kütlelerinin bir hafta içerisinde ortalama geldiği sektör ve TYÇ örneklerinin bu sektörler altındaki çökme akıları, Tablo 4.11’de verilmiştir. Her bir sektöre düşen kaynak türleri Tablo 4.13’de, bazı kaynak türlerine göre yaydıkları PAH kompozisyonları da Tablo 4.14’de verilmiştir (Khalili ve diğ. 1995).

Tablo 4.11: TYÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma)

SEKTÖR	K	KD	G	GB	B	KB
N*	5	8	2	3	2	6
AcNP	0,74\pm0,18	0,32 \pm 0,28	0,65\pm0,19	0,52 \pm 0,60	0,08 \pm 0,12	0,75\pm0,72
Fl	0,80\pm0,17	0,48 \pm 0,18	0,71 \pm 0,19	0,73\pm0,42	0,24 \pm 0,08	1,02\pm0,70
PhA	0,70\pm0,29	0,31 \pm 0,13	0,48 \pm 0,15	0,51 \pm 0,31	0,16 \pm 0,06	0,87\pm0,69
AN	0,44 \pm 0,26	0,34 \pm 0,19	0,61\pm0,08	0,59 \pm 0,32	0,07 \pm 0,15	0,77\pm0,50
FIA	0,95\pm0,41	0,34 \pm 0,23	0,71 \pm 0,24	0,75\pm0,37	0,24 \pm 0,08	1,00\pm0,93
Py	1,69\pm1,62	0,21 \pm 0,29	0,82 \pm 0,26	0,86\pm0,43	0,27 \pm 0,10	1,08\pm0,98
BaA	2,34 \pm 2,14	1,35 \pm 1,53	4,07\pm1,24	3,21\pm3,58	1,43 \pm 0,47	5,53\pm4,33
Chy	0,44\pm0,05	0,23 \pm 0,12	0,40\pm0,14	0,21 \pm 0,18	0,12 \pm 0,04	0,64\pm0,59
BkFIA	0,30\pm0,18	0,15 \pm 0,19	0,41\pm0,13	0,20 \pm 0,18	0,05 \pm 0,08	0,50\pm0,46
BbFIA	0,30\pm0,29		0,44\pm0,15	0,22 \pm 0,20	0,06 \pm 0,09	0,50\pm0,68

* Her bir sektöre düşen rüzgar sayısı

Tablo 4.12: TKÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökeltme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma)

SEKTÖR	K	KD	G	GB	B	KB
N*	4	8	2	2	2	6
AcNP	0,015 \pm 0,012	0,028 \pm 0,03	0,0068\pm0,01	0,0036\pm0,005	0,039\pm0,007	0,018 \pm 0,017
Fl	0,021 \pm 0,007	0,042\pm0,024	0,022 \pm 0,009	0,015 \pm 0,011	0,042\pm0,007	0,029\pm0,012
PhA	0,014 \pm 0,0049	0,027\pm0,015	0,016 \pm 0,006	0,013 \pm 0,011	0,027\pm0,004	0,021\pm0,007
AN	0,015 \pm 0,0061	0,035\pm0,022	0,017 \pm 0,007	0,012 \pm 0,008	0,034\pm0,007	0,023\pm0,011
FIA	0,008 \pm 0,011	0,035\pm0,028	0,008 \pm 0,011	0,012 \pm 0,017	0,041\pm0,007	0,015\pm0,017
Py	0,009 \pm 0,013	0,032\pm0,033	0,009 \pm 0,012	0,013 \pm 0,019	0,021\pm0,029	0,017\pm0,019
Chy	0,011 \pm 0,0042	0,013\pm0,021	0,011 \pm 0,005	0,011 \pm 0,011	0,022\pm0,004	0,0172\pm0,006
BaA	0,09\pm0,076	0,143\pm0,215		0,071 \pm 0,101	0,109\pm0,155	0,065 \pm 0,073
BbFIA	0,008\pm0,009	0,008\pm0,021		0,009\pm0,013	0,012\pm0,017	0,005 \pm 0,007
BkFIA	0,012\pm0,005	0,011\pm0,022	0,004 \pm 0,006	0,008 \pm 0,011	0,011\pm0,015	0,007 \pm 0,007

* Her bir sektöre düşen rüzgar sayısı

Tablo 4.13: TÜBİTAK-UME istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri

SEKTÖR	KAYNAK TÜRLERİ
Kuzey, K	Trafik (E-5 karayolu ve TEM otoyolu), Şehir Merkezi (Gebze)
Kuzeydoğu, KD	Dilovası sanayi bölgesi (Boya, metalurji, deterjan, ağaç işleme ve çimento fabrikaları), Trafik (E-5 karayolu ve TEM otoyolu)
Güney,G	Yoğun nüfuslu yerleşim alanı (kömür kullanımı)
Güneybatı, GB	Yoğun nüfuslu yerleşim alanı (kömür kullanımı) (Gebze, Darıca, Eskişehir, Bayramoğlu), Trafik (D-100 karayolu), TÜBİTAK yerleşkesi içindeki yerleşim alanı (fuel-oil kullanımı)
Batı, B	Sanayi bölgesi (Tuzla, Deterjan, plastik, kimya, ağaç işleme ve deri fabrikaları), Trafik (D-100 karayolu), Yerleşim alanları (İstanbul),
Kuzeybatı, KB	Sanayi bölgesi (GOSB; Kimyasal üretim yapan fabrikalar, plastik fabrikaları), Yerleşim alanı (İstanbul, Gebze)

Yukarıda da bahsedildiği gibi, PAH akılarında daha çok yerel kaynaklar rol alacağından, hava kütlelerinin geliş yönleri aynı zamanda yerel kaynakların bölgelerini de gösterecektir. Tablo 4.11, 4.13 ve 4.14 incelendiğinde, yerel kaynakların etkili olduğu tezi doğrulanmaktadır. Ancak, burada yerel kaynaklardan bahsederken, istasyon çevresindeki kaynaklarla birlikte komşu iller (İstanbul, Bursa,

Yalova gibi) de yerel kaynak olarak düşünülmektedir. Bu bilgilerin ışığı altında tabloda verilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Tablo 4.14: PAH bileşiklerinin farklı kaynaklara göre toplam kütledeki yüzde (%) dağılımları (Khalili ve diğ. 1995)

PAH*	Otoban Tüneli	Dizel Motorlar	Petrol Motorları	Kok Fırını	Odun Yanması
2-halkalı	76	8,7	55	89	11
3-halkalı	16	56	18	8,9	69
4-halkalı	4,3	10	12	0,97	6,6
5-halkalı	3,1	18	13	0,22	13
6-halkalı	0,38	5,2	0,053	0,014	Bdl
7-halkalı	Bdl	0,18	0,082	Bdl	Bdl

*2-halkalı: Naftalen (NaP); 3-halkalı: Asenaftalen (AcNP), Asenaften (AcN), Floren (FI), Fenantren (PhA), Antrasen (AN); 4-halkalı: Floranten (FIA), Piren (Py), Benzo(a)antrasen (BaA), Krizen (Chy); 5-halkalı: Benzo(b)floranten (BbFIA), Benzo(k)floranten (BkFIA), Benzo(a)piren (BaP), Dibenz(a,h)antrasen (dBahA); 6-halkalı: İndeno(1,2,3-cd)piren (IP) ve Benzo (g,h,i)perilen (BghiP); 7-halkalı: Koronen (COR).Bdl: Tayin Limiti

PAH bileşikleri, kaynaktan atmosfere atıldıklarında gaz ve partikül fazlarında bulunabilirler. floren (FI) ve fenantren (PhA) gibi düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikleri genellikle atmosferde gaz fazında bulunurken, benzo(k)floranten (BkFIA) gibi yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler genellikle partiküllere tutunmuş olarak bulunurlar (McCormick 1998). Partiküllerin atmosferdeki yarı ömürleri meteorolojik şartlara bağlı olarak değişmektedir. Boyutları 3 µm den büyük olan partikül maddeler 1 günden daha az yarı ömre sahipken, boyutları 3 µm den küçük olan partiküller 1 gün ile 1 ay kadar süreli yarı ömürlere sahip olabilmektedirler. Ancak bahsedilen partiküller üzerinde bulunan PAH bileşiklerinin yarı ömürleri, güneş ışığının bol olduğu sıcak mevsimlerde, direkt fotoliz reaksiyonları, moleküler oksijen ve hidroksil radikalleri ile verdiği reaksiyonlardan dolayı 1 saatten daha azdır (Kamens ve diğ. 1988). Çok düşük güneş ışığı şiddetlerinde ve soğuk şartlarda, PAH bileşiklerinin yarı ömürleri bir veya birkaç güne kadar çıkabilmektedir.

TYÇ örneklerinde asenaftenin (AcNP), floren (FI), floranten (FIA), antrasen (AN) ve piren (Py) çökeltme akısı, rüzgar kuzey ve kuzeybatıdan estiğinde, diğer yönlere göre fazla değerde bulunmuştur. Kuzey ve kuzeybatı sektöründeki ilk baskın etken Gebze şehir merkezi ve trafiktir, bu yönde olup etkili olabilecek ikinci kaynak ise kimya fabrikalarının yoğun olduğu Gebze Organize Sanayi Bölgesi'dir (GOSB). Bu

bileşimin yüksek değerde olduğu ikincil sektör güney ve güneybatıdır. Bu sektörlerde de baskın olan kirletici kaynağı yine şehir ortamı ve trafiktir.

Fenantren (PhA), kuzey ve kuzeybatı sektöründe yüksek çökme akısına sahiptir. Tablo 4.13'e bakıldığında böyle bir sonucun elde edilmesinin olası olduğu görülebilir. Çünkü 3-halkalı bileşikler yüksek oranda dizel yakıtlı araçlardan, çoğunlukla trafik, ve odun yanması yani evsel ısıtma sistemlerinden açığa çıkmaktadır. Bu bileşimin çökme akısının yüksek olduğu sektörde de bu kaynaklar mevcuttur. Benzo(a)antrasen (BaA), güney, güneybatı ve kuzeybatı sektöründe yüksek çökme akısına sahiptir. Bu üç sektörün de ortak yanı evsel ısıtma yakıtı olarak kömürün kullanıldığı yerleşim bölgelerinin yoğunlukta olmasıdır. Bununla birlikte trafik ve endüstriyel bölge de mevcuttur fakat baskın kaynak, yerleşim alanının olmasıdır. Krisen (Chy) ise kuzey, güney ve kuzeybatı sektörlerinde yüksek çökme akısına sahiptir. Benzo(b)floranten(BbFlA) ve benzo(k)floranten (BkFlA) ise kuzey, kuzeybatı ve güney yönlerinde yüksek çökme akılarına sahiptirler. Tablo 4.14'e bakıldığında böyle 5-halkalı PAH bileşiklerinin dizel yakıtı kullanan araçlarının çıkardığı kirleticiler olduğu görülmektedir. Bu da bize bu sektörlerden gelen hava kütlelerinde kirletici olarak trafiğin etkisinin belirgin bir biçimde olduğunu göstermektedir.

TÜBİTAK-UME istasyonundan alınan kuru çökme örneklerinde (TKÇ) ise etkili olan iki rüzgar sektörü vardır, batı ve kuzeydoğu (Tablo 4.12). Bu iki sektörde etkin olan birinci kirletici faktörü trafiktir. Trafiğin sonrasında sanayi ve yerleşim alanı gelmektedir. İleride yapılacak olan faktör analizi sonuçlarıyla burada elde edilen verileri değerlendirerek bu bölgelerde hangi kaynağın etkili olduğu tespit edilecektir.

Tablo 4.15'de ise KTÇ örnekleri için hava kütlelerinin taşınım sektörleri ve PAH bileşiklerine ait çökme akısı değerleri verilmiştir.

Tablo 4.15: KTÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma)

SEKTÖR	K	KD	G	GB	B	KB	GD
N*	6	6	1	3	1	8	1
AcNP	0,047\pm0,026	0,037 \pm 0,029	0,019 \pm 0	0,052\pm0,015	0,025 \pm 0	0,039\pm0,032	0,026 \pm 0
Fl	0,051 \pm 0,031	0,052\pm0,017	0,02 \pm 0	0,058\pm0,015	0,028 \pm 0	0,06\pm0,033	0,028 \pm 0
PhA	0,021 \pm 0,024	0,026\pm0,025	0,013 \pm 0	0,029\pm0,026	0,022 \pm 0	0,038\pm0,033	0,018 \pm 0
AN	0,042\pm0,023	0,034 \pm 0,021	0,016 \pm 0	0,045\pm0,01	0,023 \pm 0	0,036\pm0,026	0,023 \pm 0
FIA	0,048\pm0,033	0,039 \pm 0,03	0,02 \pm 0	0,054\pm0,013	0,027 \pm 0	0,045\pm0,046	0,028 \pm 0
Py	0,045\pm0,043	0,032 \pm 0,035	0,023 \pm 0	0,043\pm0,04	0,031 \pm 0	0,048\pm0,049	0,032 \pm 0
BaA	0,007 \pm 0,011	0,021\pm0,017	0,01 \pm 0	0,014 \pm 0,024	0,015\pm0	0,039\pm0,026	0,015\pm0
Chy	0,029 \pm 0,069	0,11 \pm 0,171		0,244\pm0,218	0,167 \pm 0	0,211\pm0,236	0,17\pm0
BkFIA	0,009 \pm 0,015	0,013 \pm 0,02				0,023\pm0,029	
BbFIA	0,009 \pm 0,014	0,013 \pm 0,02		0,016 \pm 0,028	0,016 \pm 0	0,031\pm0,023	

* Her bir sektöre düşen rüzgar sayısı

Kadılı istasyonunda toplanan toplam çökme örneklerinden elde edilen sonuçlara göre asenaftalen (AcNP), floren (Fl), antrasen (AN), floranten (FIA) ve piren (Py) çökme akı değerleri rüzgar güneybatı ve kuzeybatı yönünde estiği zaman yüksektir. Buna ilaveten floren (Fl) ve fenantren (PhA) kuzeydoğu, asenaftalen (AcNP), antrasen (AN), floranten (FIA) ve piren (Py) de kuzey sektörlerinde de üçüncü derecede yüksek akı değerlerine sahiptir. Kuzey, kuzeybatı ve kuzey doğu yönünde etkin olan en önemli kirletici faktörü trafiktir. Güneybatı yönünde ise trafiğe ilaveten yoğun bir biçimde sanayi alanı mevcuttur.

Tablo 4.15'e bakıldığında fenantren (PhA) için en etkili sektörün kuzeybatı olduğu görülmektedir. Bu sektörde de en baskın kirletici kaynağı trafiktir. Bunun yanı sıra bu bölgede yakıt olarak kömürün kullanıldığı yerleşim alanlarının da kirlilik üzerinde etkili olduğunu söylenebilir. Diğer PAH bileşiklerinden benzo(a)antrasen (BaA) kuzeydoğu ve kuzeybatı sektöründe yüksek çökme akısına sahiptir. Trafik etikili bir kaynaktır. Krisen (Chy) güneybatı ve kuzeybatı sektöründe yüksek çökme akısına sahiptir. Bu bileşik 3-halkalıdır, genellikle kömür yanması sonucu açığa çıkmaktadır.

Son olarak benzo(k)loranten (BkFIA) ve benzo(b)loranten (BbFIA) bileşiklerini değerlendirecek olursak, Tablo 4.15'de görülmektedir ki bu bileşikler aynı sektörde, sadece bir sektörde, kuzeybatı, ve birbirine yakın çökme akı değerlerinde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin özelliklerine bakarak olması gereken bir durumdur

denilebilir. Çünkü bu bileşikler ağırlıklı olarak dizel yakıtların yanması sonucu açığa çıkmaktadırlar, bu açıdan değerlendirildiğinde geldikleri sektöre de bakarak bu bileşiklerin büyük olasılıkla trafik kökenli oldukları söylenebilir.

Tablo 4.16: Kadıllı istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri

SEKTÖR	KAYNAK TÜRLERİ
Kuzey, K	Trafik (D-20 karayolu),
Kuzeydoğu, KD	Trafik (D-20 karayolu),
Güney,G	Dilovası sanayi bölgesi, yoğun nüfuslu yerleşim alanı (kömür kullanımı), Şehir Merkezi (Gebze)
Güneybatı, GB	Sanayi bölgesi (GOSB; Kimyasal üretim yapan fabrikalar, plastik fabrikaları, Tuzla, Deterjan, plastik, kimya, ağaç işleme ve deri fabrikaları), Trafik (E-80 karayolu)
Batı, B	Sanayi bölgesi (Tuzla, Deterjan, plastik, kimya, ağaç işleme ve deri fabrikaları), Trafik (E-80 karayolu), Yerleşim alanları (İstanbul),
Kuzeybatı, KB	Trafik (E-80 karayolu)
Güneydoğu, GD	Yerleşim Alanı ve Sanayi bölgesi (İzmit, lastik üretim fabrikaları, petrokimya endüstrisi, atık yakma tesisi, kimyasal üretim fabrikaları, gübre fabrikaları, çimento fabrikaları)

4.4. Pestisit Bileşikleri için Yaş, Kuru ve Toplam Çökme Verilerinin Genel Karakteristikleri

PAH bileşiklerinde olduğu gibi pestisitler için de Windows ortamında çalışan, Statgraphics Plus, Versiyon 3.1 programı kullanılarak istatistiksel parametreler, dağılım şekilleri, bileşikler arasındaki korelasyonlar belirlenmiş ve faktör analizi uygulanmıştır.

Tablo 4.17’de özetlenen yaş çökme sonuçları incelendiğinde bazı bileşiklerde standart sapma değerlerinin yüksek olduğu gözlenmektedir. Çevresel örneklerden elde edilen sonuçlarda, standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden büyük veya eşit çıkması olağan bir durumdur ve kesinlikle ölçümlerden gelen

hataların değil, örnekleme süresince örnek kompozisyonunda olan değişimlerin bir sonucudur (Karakaş 1999). Yağmur bulutlarının hangi kaynak bölgesinden geldiği ve örnekleme sırasındaki yerel rüzgar yönü, kimyasal ve fiziksel dönüşümler örnek kompozisyonundaki bu değişimlerin başlıca nedenleridir. Tablo 4.17'den de görüleceği gibi aritmetik ortalama değerleri PAH bileşiklerinde olduğu gibi geometrik ortalama değerlerinden yüksektir. Bu da yine örnekler arasında kompozisyon farkının olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.17: Pestisit bileşikleri, TÜBİTAK-UME istasyonu, yağ çökeltme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) istatistiksel verileri (N: Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum)

	Pestisit Bileşikleri	N	Aritmetik Ortalama	Medyan	Geometrik ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Aralık
1	BetaLindan	25	0,50	0,37	0,41	0,34	0,13	1,37	1,24
2	BromofosEtil	21	1,62	1,08	0,82	2,81	0,06	13,42	13,36
3	BromofosMetil	22	1,48	0,75	0,58	2,92	0,02	14,00	13,98
4	Diazinon	23	1,02	0,40	0,49	2,16	0,07	10,68	10,61
5	Fenthion	24	1,24	0,76	0,68	2,01	0,04	10,13	10,09
6	GammaLindan	25	0,23	0,15	0,18	0,18	0,06	0,81	0,76
7	Guthion	15	6,87	4,56	3,03	7,34	0,01	24,83	24,82
8	MetilParaoxon	25	28,92	19,67	19,09	24,29	1,95	87,25	85,30
9	Fenamifos	18	2,51	1,78	1,70	2,15	0,32	6,89	6,57
10	Fosfamidon	23	15,69	8,82	9,51	18,23	1,52	84,20	82,68
11	Pirimifosmetil	19	1,11	0,29	0,42	2,49	0,08	11,17	11,09

Tablo 4.18: Pestisit bileşikleri, TÜBİTAK-UME istasyonu, kuru çökeltme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$) istatistiksel verileri (N: Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum)

	Pestisit Bileşikleri	N	Aritmetik Ortalama	Medyan	Geometrik ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Aralık
1	BetaLindan	23	0,023	0,020	0,019	0,012	0,005	0,048	0,043
2	BromofosEtil	20	0,094	0,054	0,067	0,088	0,012	0,325	0,314
3	BromofosMetil	21	0,058	0,028	0,034	0,062	0,003	0,212	0,209
4	Chlorpyrifos	24	0,296	0,236	0,228	0,169	0,004	0,698	0,694
5	Diazinon	19	0,175	0,093	0,098	0,196	0,010	0,716	0,706
6	Dichlorvos	24	0,443	0,362	0,342	0,345	0,083	1,499	1,416
7	Endrinaldehit	13	0,079	0,034	0,044	0,088	0,006	0,308	0,301
8	Fenthion	24	0,084	0,056	0,067	0,064	0,015	0,237	0,223
9	GammaLindan	24	0,009	0,009	0,008	0,004	0,002	0,019	0,017
10	Guthion	23	0,642	0,571	0,562	0,342	0,139	1,451	1,312
11	Malathion	24	0,120	0,078	0,094	0,092	0,023	0,341	0,318
12	MetilParaoxon	23	1,092	0,950	0,868	0,706	0,136	2,760	2,624
13	Fenamifos	24	0,132	0,090	0,089	0,115	0,006	0,458	0,452
14	Fosfamidon	24	1,183	0,887	0,971	0,747	0,237	2,909	2,672
15	Pirimifosmetil	24	0,059	0,035	0,040	0,060	0,007	0,231	0,224

Yaş çökeltmede olduğu gibi kuru çökeltmede de bazı örneklerin standart sapma değerleri aritmetik ortalama değerlerinden yüksektir (Tablo 4.18) ve yine aritmetik ortalama değerleri geometrik ortalama değerlerinden yüksektir. Daha önce de bahsedildiği gibi aritmetik ortalama örnek kompozisyonundaki değişimlere daha duyarlı bir ölçüm parametresi iken geometrik ortalama, tanımı gereği örnek sayısı ile normalleştirildiğinden örnek kompozisyonundaki ani değişimlerden çok fazla etkilenmemektedir.

Tablo 4.19’da ise Kadıllı toplam çökeltme istasyonundan toplanan örneklere ait istatistiksel sonuçlar verilmektedir. Bu örneklere ait istatistiksel parametreler arasındaki ilişki, TYÇ ve TKÇ örneklerindeki ilişkiye benzemektedir. Birçok bileşiğin standart sapma değeri aritmetik ortalamadan büyük ve aritmetik ortalama değerleri geometrik ortalama değerlerinden yüksektir.

Tablo 4.19: Pestisit bileşikleri, Kadıllı istasyonu, toplam çökeltme akılarının ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{gün}$) istatistiksel verileri (N: Veri sayısı, Aralık= Maksimum-Minimum)

	Pestisit Bileşikleri	N	Aritmetik Ortalama	Medyan	Geometrik ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum	Aralık
1	BetaLindan	25	0,049	0,033	0,036	0,052	0,012	0,265	0,253
2	BromofosEtil	16	0,053	0,032	0,029	0,065	0,001	0,263	0,262
3	BromofosMetil	16	0,060	0,036	0,034	0,064	0,005	0,233	0,228
4	Chlorpyrifos	20	0,046	0,027	0,028	0,056	0,003	0,238	0,235
5	Diazinon	23	0,059	0,035	0,035	0,068	0,005	0,288	0,282
6	Dichlorvos	23	0,468	0,312	0,362	0,363	0,072	1,442	1,370
7	Endrinaldehit	12	0,108	0,098	0,082	0,071	0,015	0,222	0,207
8	Fenthion	17	0,032	0,016	0,016	0,044	0,002	0,172	0,170
9	GammaLindan	24	0,016	0,016	0,015	0,007	0,005	0,032	0,027
10	Guthion	25	0,753	0,607	0,597	0,474	0,036	2,245	2,209
11	Malathion	23	0,074	0,047	0,054	0,068	0,012	0,271	0,259
12	Fenamifos	24	0,237	0,193	0,183	0,162	0,023	0,624	0,601
13	Fosfamidon	25	1,040	0,952	0,790	0,698	0,107	2,999	2,892
14	Pirimifosmetil	22	0,049	0,026	0,031	0,058	0,006	0,243	0,238

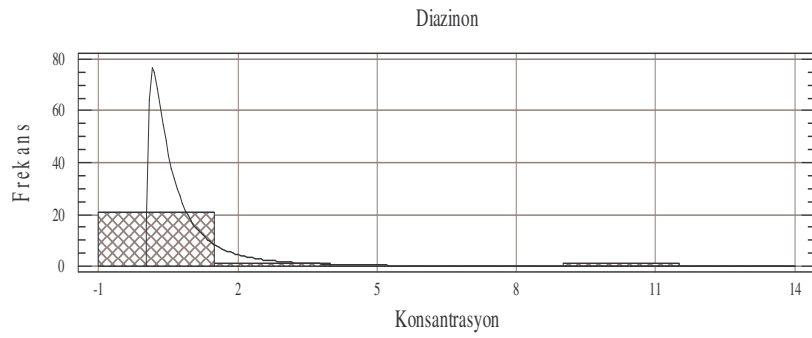
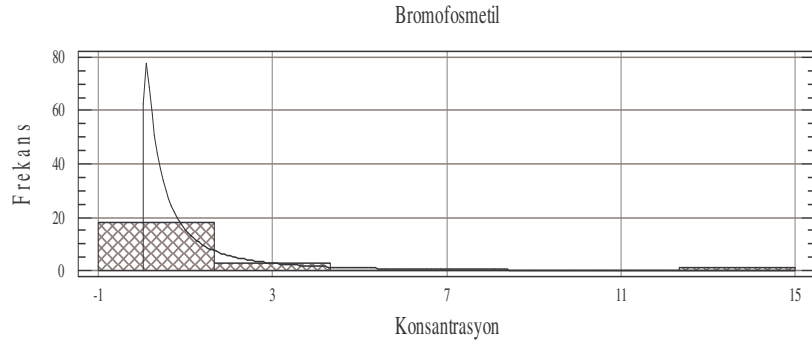
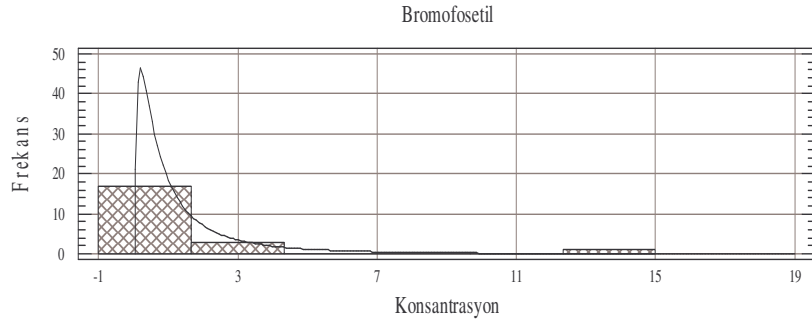
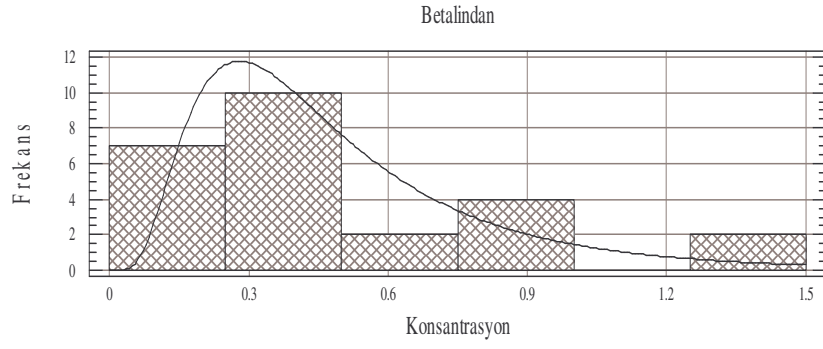
4.4.1.Çökeltme örneklerinde ölçülen pestisit verilerinin istatistiksel dağılım şekilleri

PAH bileşiklerinde olduğu gibi pestisit bileşiklerinin de ne tür bir istatistiksel dağılım şekli gösterdikleri belirlenmiştir. Bunun için yine Statgraphics 3.1 paket programı kullanılmıştır. Verilerin dağılım şekilleri, ölçülen bileşik için özellikle kaynakları açısından çok önemli bilgiler sağladığı için bu işlem pestisit bileşikleri için de yapılmıştır. Ölçülen bileşiğe ait veri seti birden fazla kirletici kaynağının etkisinde kalıyorsa, dağılım olarak log-normal özellik gösterir. Ancak yerel bir kaynak tarafından etkileniyorsa ve diğer kaynakların etkisi çok zayıf kalıyorsa, veri seti genellikle normal dağılım göstermektedir (Karakaş ve diğ. 2002).

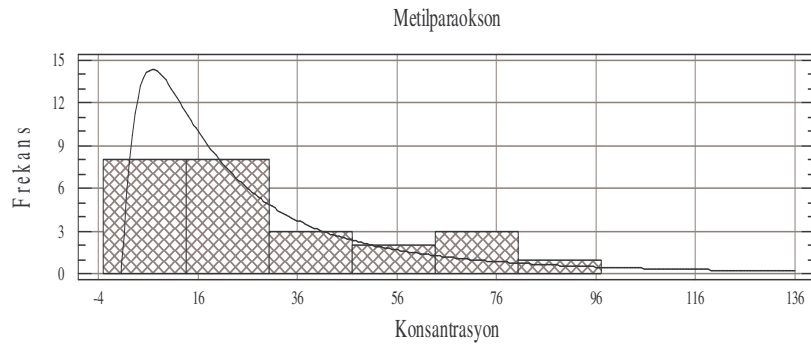
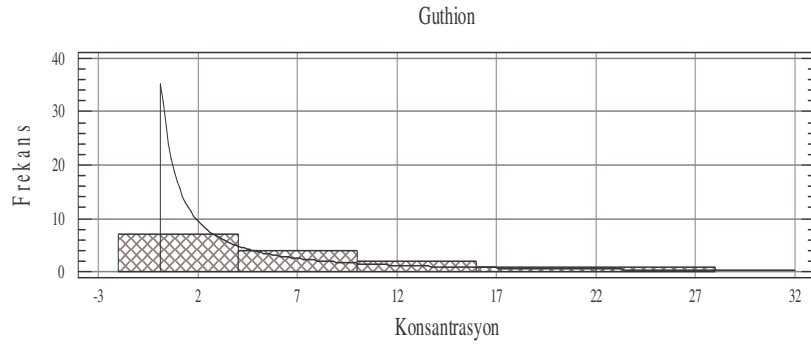
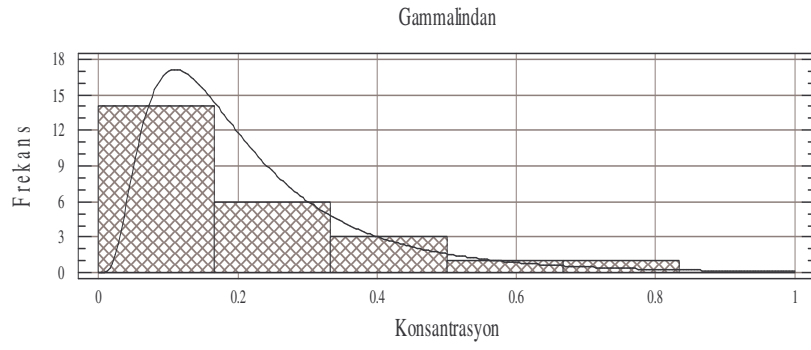
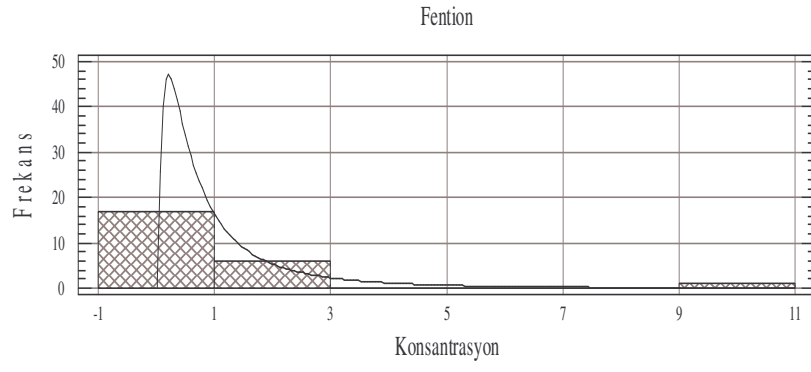
Ölçülen bireysel pestisit bileşiklerinin çökeltme örneklerindeki dağılım histogramları Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20’de verilmiştir. Şekil 4.18’de TÜBİTAK Yaş Çökeltme (TYÇ) örneklerindeki bireysel pestisit bileşiklerinin dağılım şekilleri görülmektedir. Bu çökeltme türünde tüm bileşikler log-normal dağılım göstermektedirler. Bu da bize örnekleme yerinde alınan örneklerin, birbirinden farklı kaynakların etkisi altında olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.19’da da, TÜBİTAK Kuru Çökeltme (TKÇ) örneklerindeki pestisit bileşiklerinin dağılım şekilleri görülmektedir. Pestisit bileşiklerinden Betalindan, Gammalindan, Chlorpyrifos ve Guthion normal dağılım gösterirken diğer bileşikler log-normal dağılım göstermektedir. Bu da bize bu bileşiklerin aynı kaynaktan geldiğini diğer bileşiklerin ise farklı kaynaklardan gelmiş olabileceğini göstermektedir.

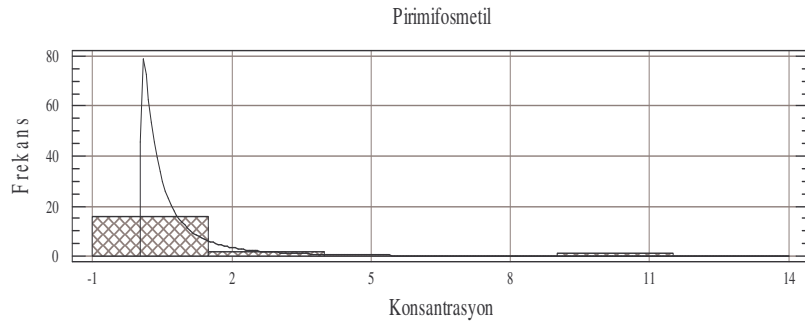
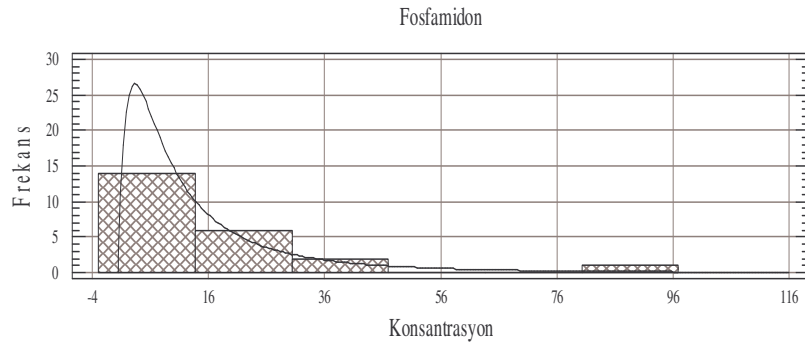
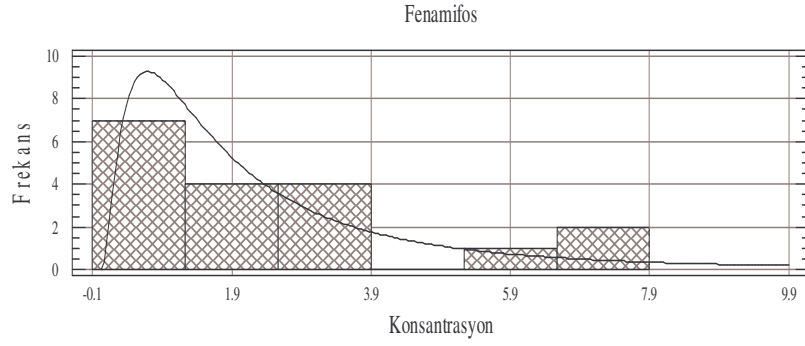
Şekil 4.20’de ise Kadıllı Toplam Çökeltme (KTÇ) örneklerindeki pestisit bileşiklerinin dağılım şekilleri görülmektedir. Pestisit bileşiklerinden Endrinaldehit, fenamifos, guthion, fosfamidon ve gammalindan normal dağılım gösterirken diğer bileşikler log-normal dağılım göstermektedirler.



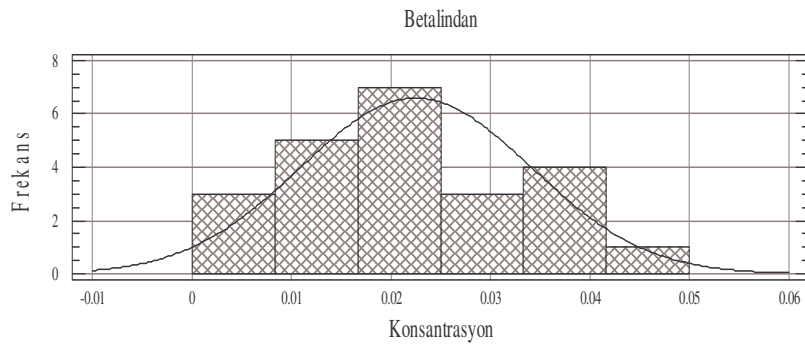
Şekil 4.15: TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



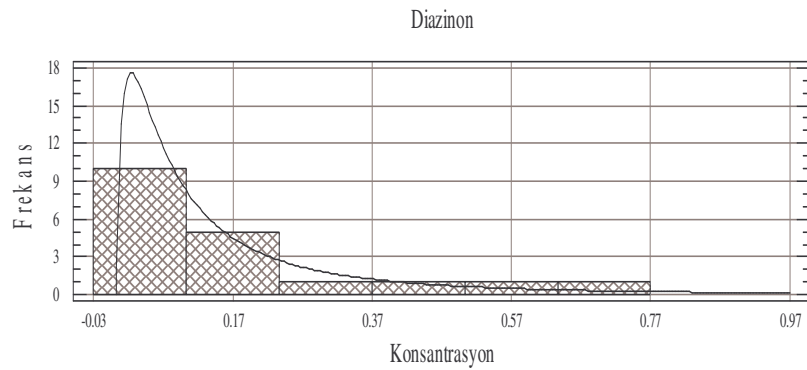
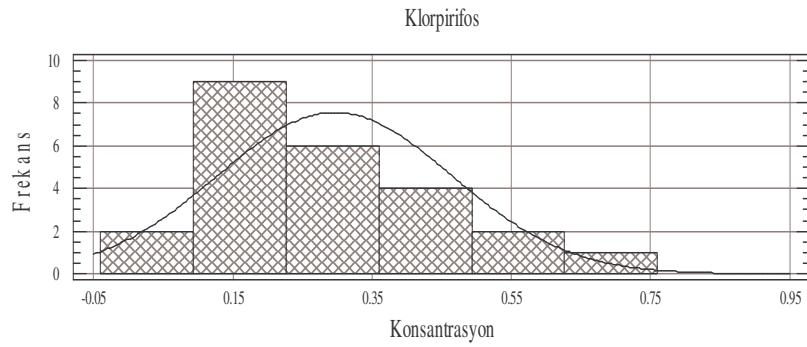
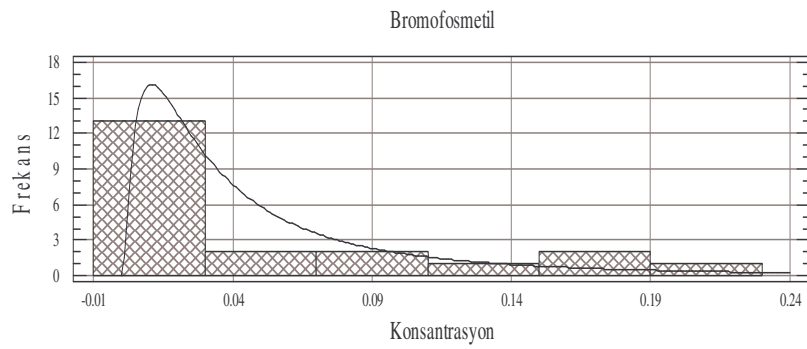
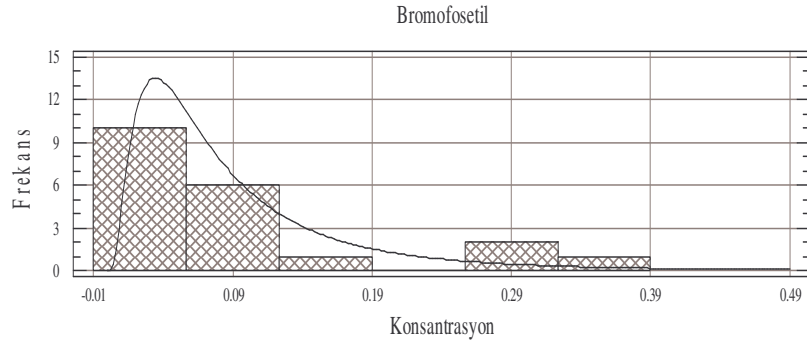
Şekil 4.15: (Devam) TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



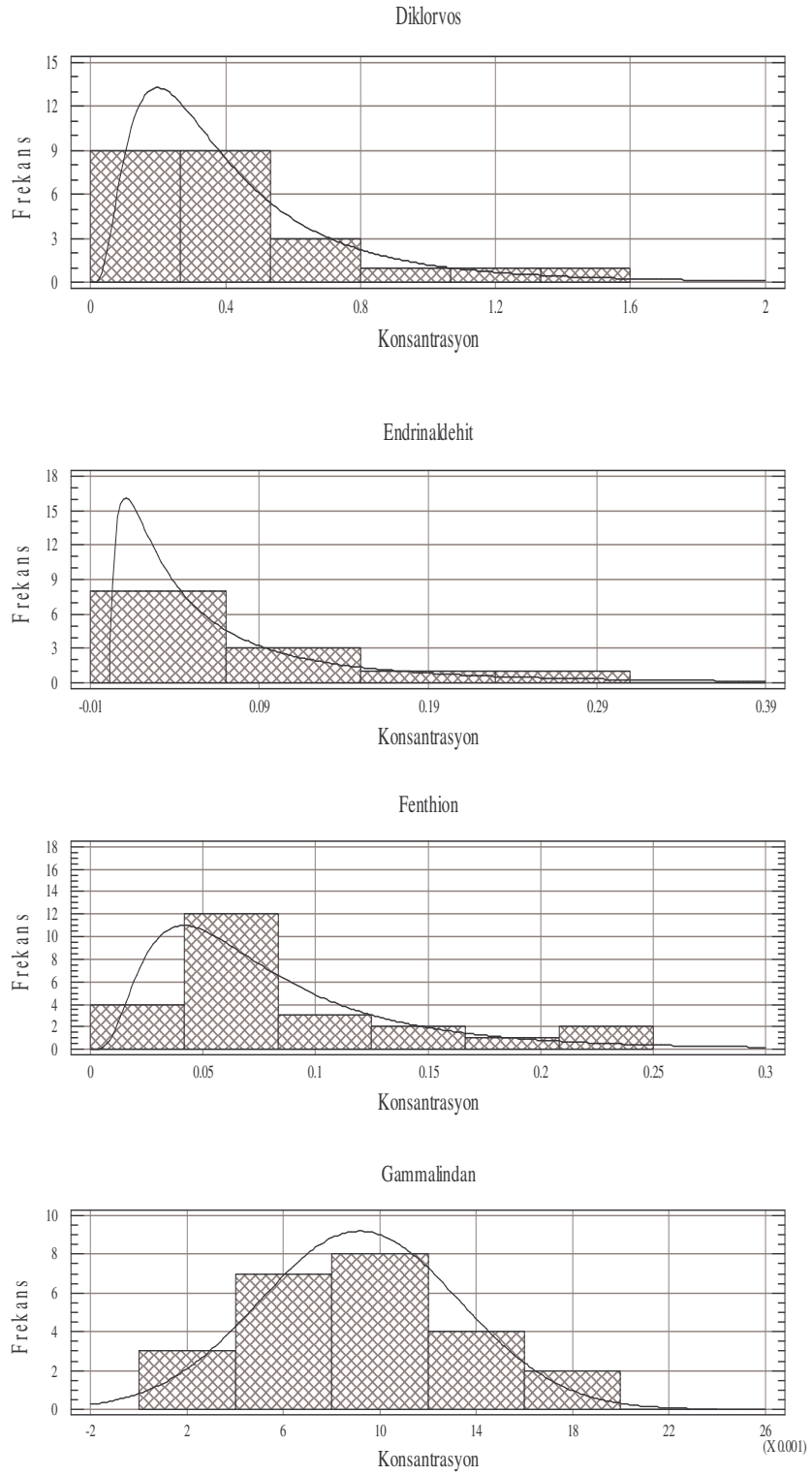
Şekil 4.15: (Devam) TYÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



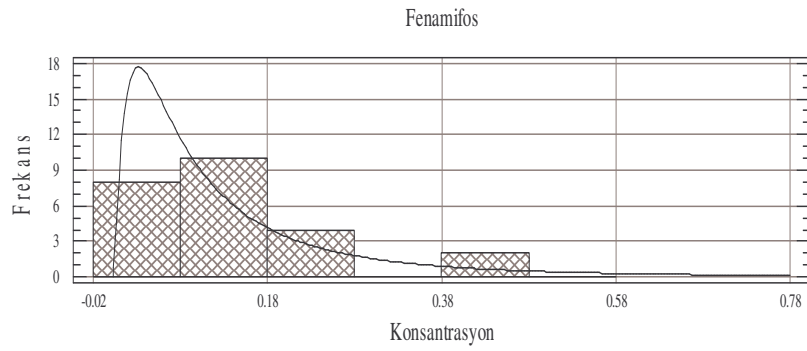
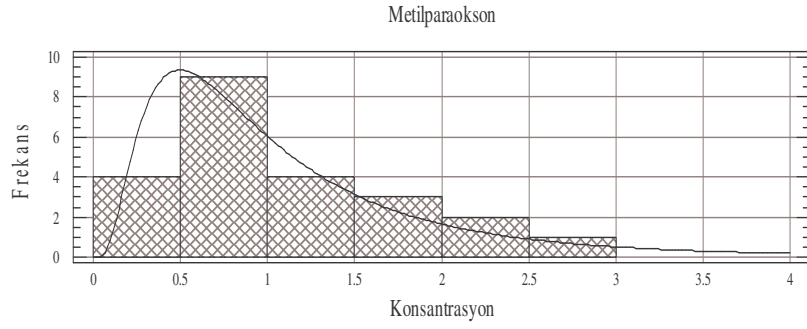
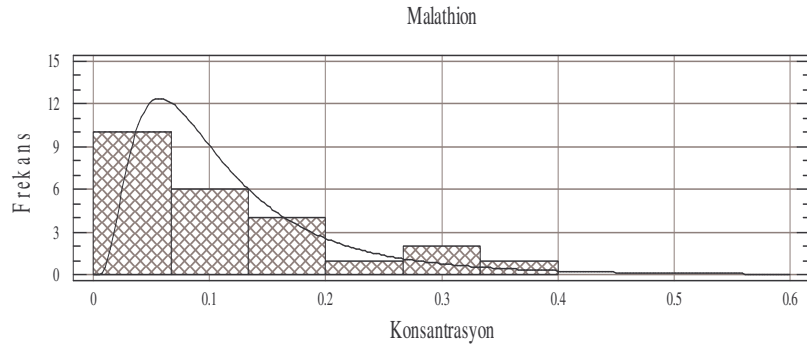
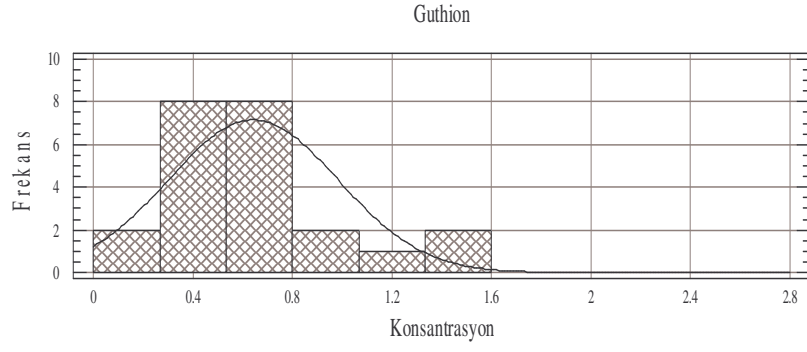
Şekil 4.16: TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



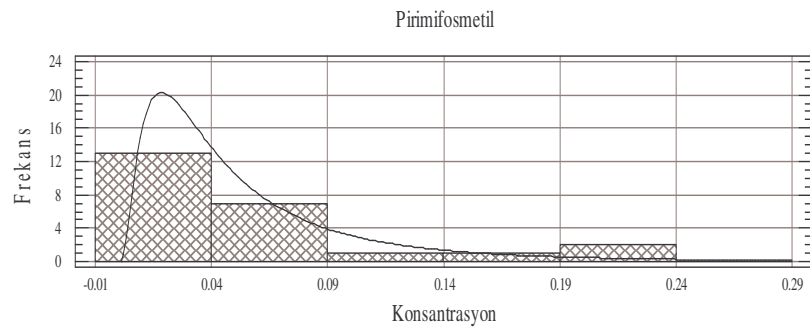
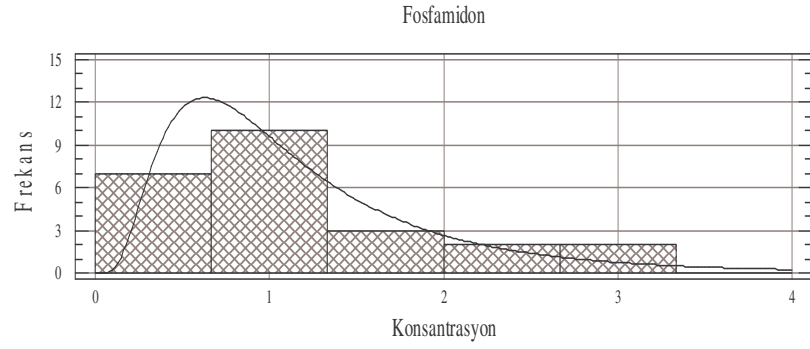
Şekil 4.16: (devam) TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



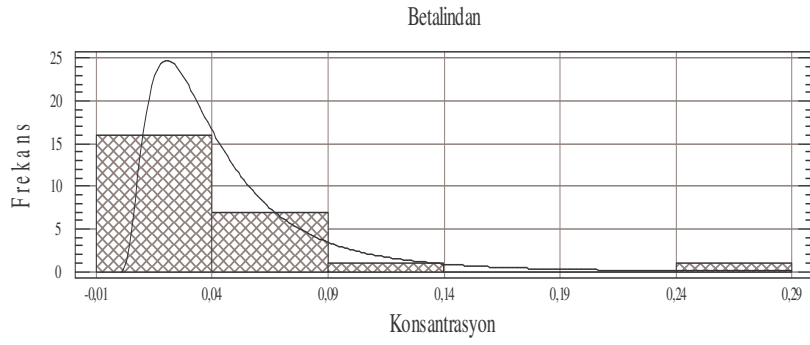
Şekil 4.16: (Devam) TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



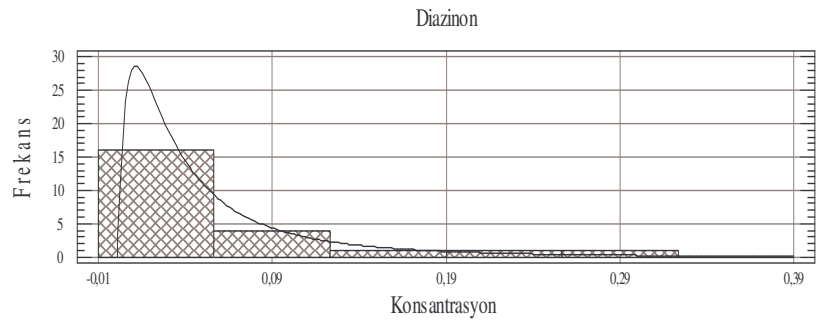
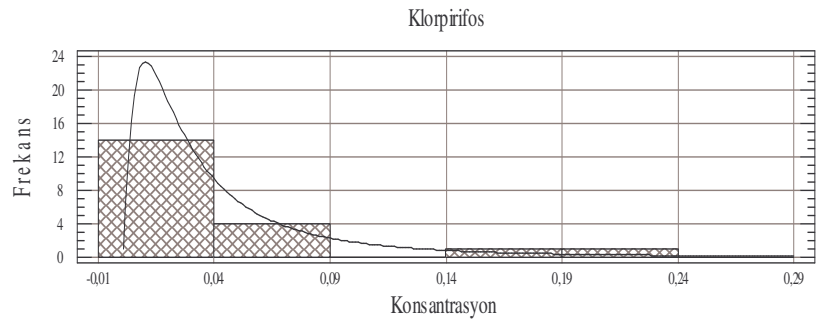
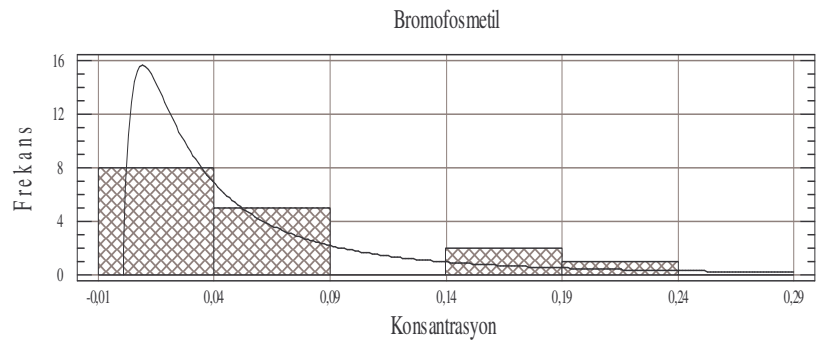
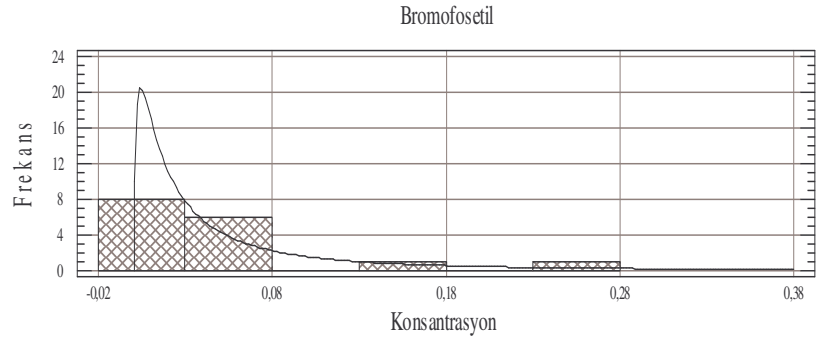
Şekil 4.16: (Devam). TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



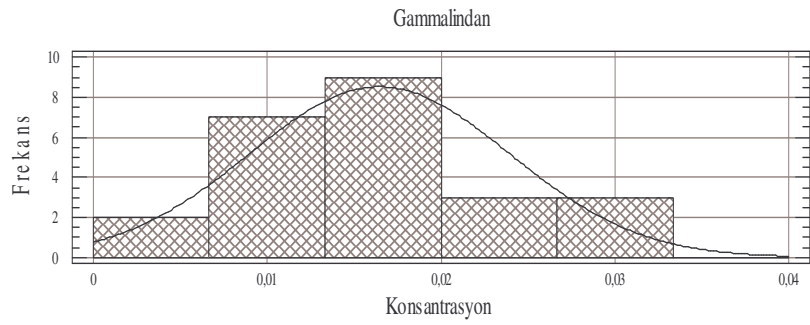
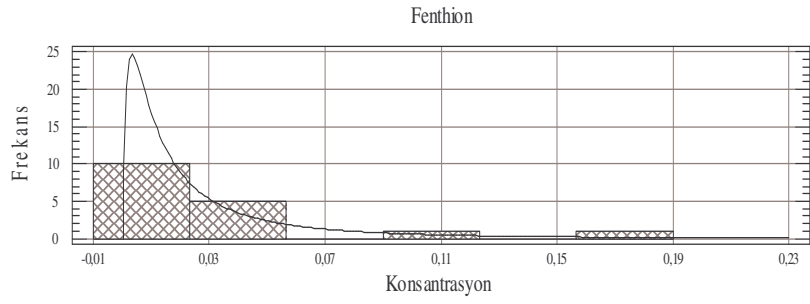
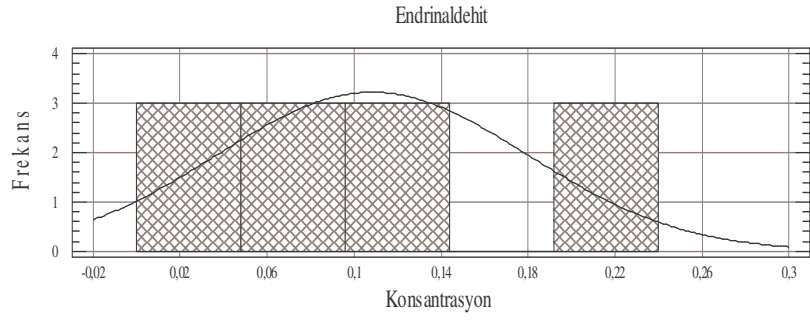
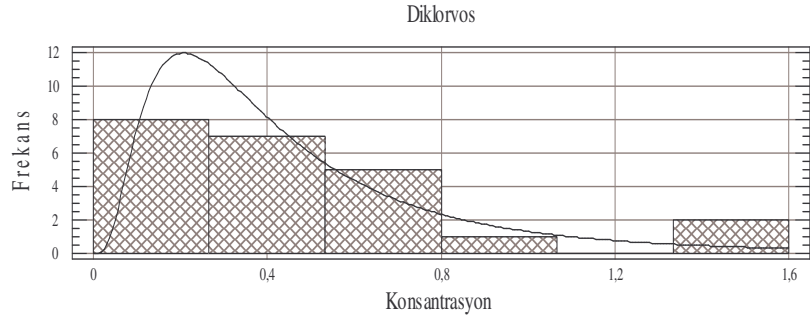
Şekil 4.16: (Devam). TKÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



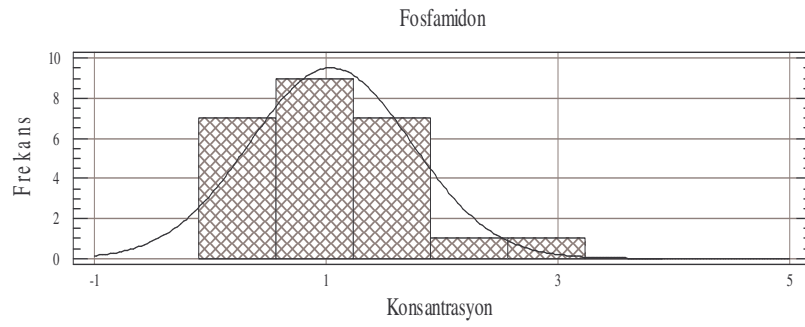
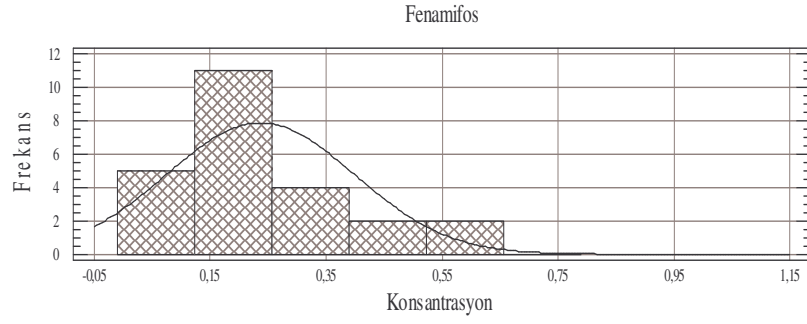
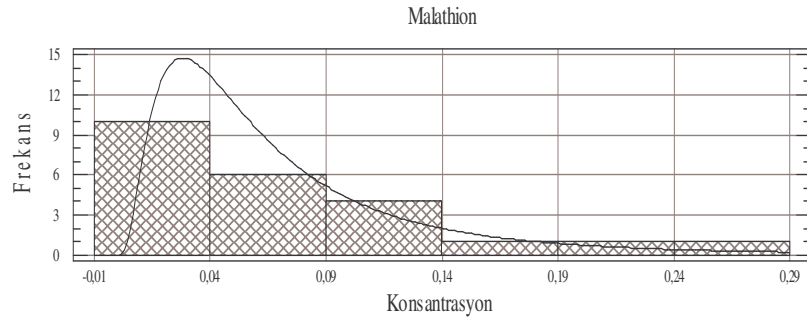
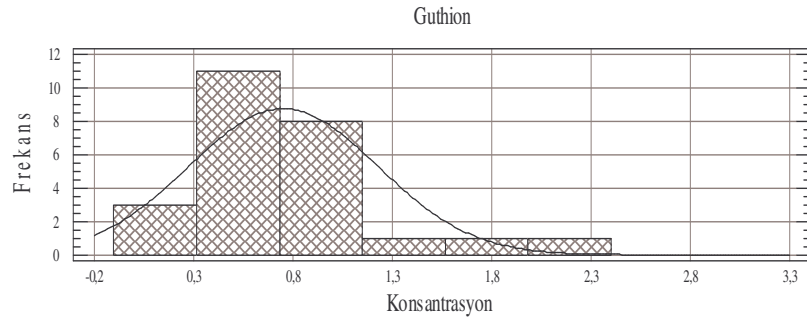
Şekil 4.17: KTÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



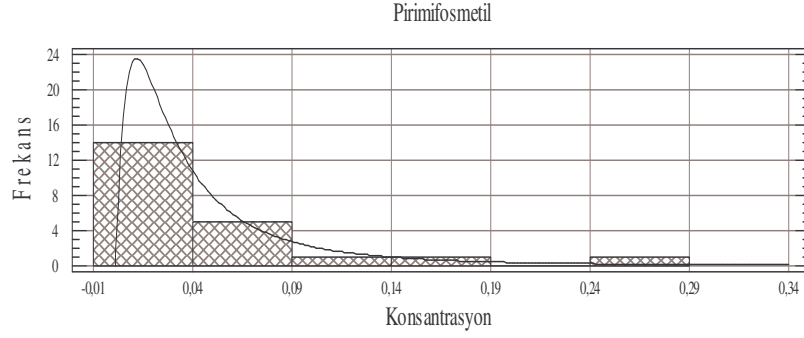
Şekil 4.17: (Devam) KTC örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



Şekil 4.17: (Devam) KTC örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



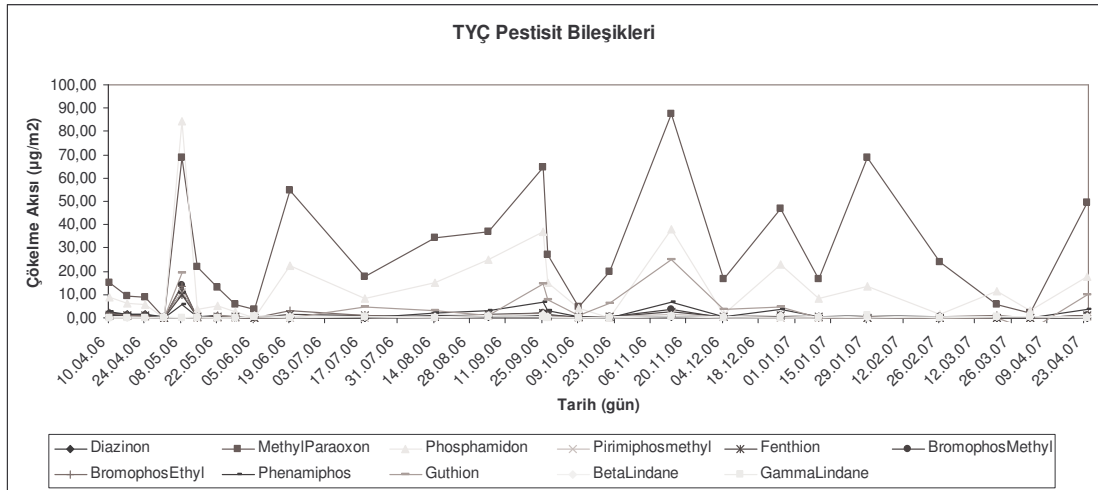
Şekil 4.17: (Devam) KTC örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri



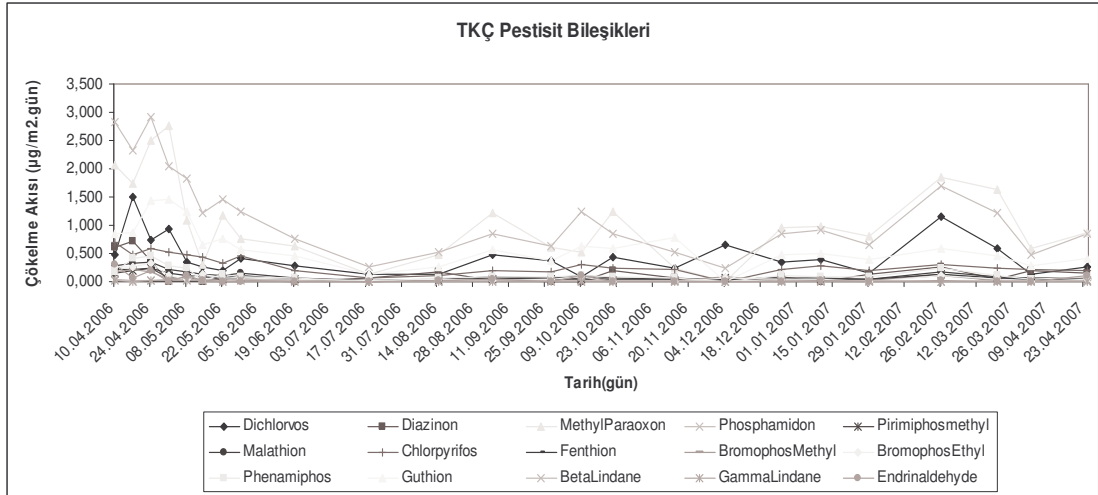
Şekil 4.17: (Devam) KTÇ örneklerinin istatistiksel dağılım şekilleri

4.4.2. Çökeltme örneklerindeki pestisit bileşiklerinin kısa ve uzun vadeli değişimleri

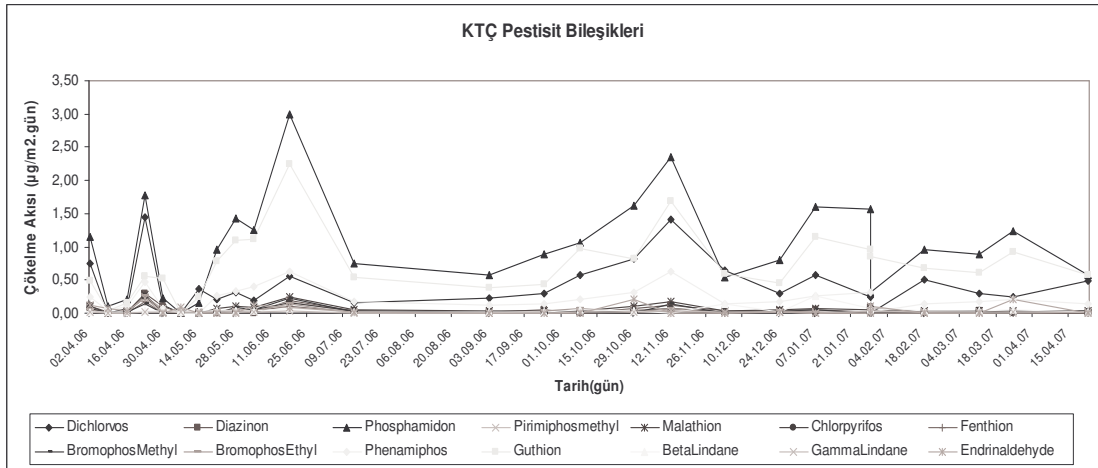
TÜBİTAK-UME yaş ve kuru çökeltme örnekleri ile Kadıllı istasyonuna ait toplam çökeltme örneklerinin, örnekleme süresince gösterdikleri çökeltme akılarının zamana bağlı değişimleri, Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilmiştir. Üç tip çökeltme türünde de görülmektedir ki pestisit bileşiklerin çökeltmesinde mevsimsel bir değişim mevcut değildir.



Şekil 4.18: TYÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin mevsimsel değişimleri



Şekil 4.19: TKÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin mevsimsel değişimleri



Şekil 4.20: KTÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin mevsimsel değişimleri

4.4.3. Çökeltme örneklerinde ölçülen pestisit bileşiklerindeki korelasyonlar

Ölçülen pestisit bileşiklerinin aralarındaki korelasyon sabitleri, örnek türlerine göre sırası ile Tablo 4.20 (TYÇ), Tablo 4.21 (TKÇ) ve Tablo 4.22 (KTÇ)'de verilmektedir. Korelasyon sabiti değerleri 0.25 ve üzerinde olanlar tabloya konulmuştur. Bileşikler arasındaki ikili korelasyonlar, bileşiklerin alıcı ortama (istasyon) gelme mekanizmaları veya kaynakları hakkında ön bilgi edinilmesi açısından, çevre çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. İki bileşik arasında yüksek bir korelasyon olması, bu iki bileşiğin aynı kaynak bölgesinden veya benzer mekanizmalarla üretilip, aynı yoldan alıcı ortama gelebileceğini gösterebilir.

Korelasyon sabitleri Windows ortamında çalışan, Statgraphics Plus, Versiyon 3.1 programı kullanılarak elde edilmiştir.

TÜBİTAK yaş çökme örneklerine ait bileşiklerin aralarındaki korelasyon değerleri incelendiğinde, betalindan ile gammalindan, bromofosetil ile pirimifosmetil, fenthion ile pirimifosmetil, bromofosmetil ile fenthion ve pirimifosmetil arasında yüksek derecede korelasyon olduğu görülmektedir. Bileşikler arasında görülen bu yüksek korelasyonlar, bir şekilde bu bileşiklerin birbirleri ile ilişkili olduklarını göstermektedir. Bu korelasyon durumunu inceleyecek olursak gammalindan ile betalindan arasındaki korelasyon durumu olması beklenen bir durumdur çünkü betalindan gammalindanın izomeridir, bu nedenle aralarındaki ilişkinin yüksek olması beklenir.

Tablo 4.21’de ise TÜBİTAK kuru çökme örneklerine ait bileşiklerin aralarındaki korelasyon değerleri verilmektedir. Bu değerlere bakıldığında Betalindan ile gammalindan ve chlorpyrifos, chlorpyrifos ile gammalindan, fenthion ve malathion, fenthion ile malathion ve pirimifosmetil ve guthion ile malathion arasında yüksek düzeyde korelasyon olduğu görülmektedir. Burada da TYÇ örneklerinde olduğu gibi betalindan ve gammalindan arasındaki korelasyon katsayısı yüksek değerdedir.

Son olarak Tablo 4.22 incelenirse, Kadıllı toplam çökme örneklerinde tespit edilen bileşikler arasında nasıl bir korelasyon olduğu görülebilir. Burada da yine betalindan ile gammalindan arasında korelasyon mevcuttur. Bunun yanı sıra Chlorpyrifos ile diazinon, fenthion ve pirimifosmetil, diazinon ile fenthion ve pirimifosmetil, fenthion ile pirimifosmetil, gammalindan ile guthion arasında yüksek seviyede korelasyon vardır.

Tablo 4.20: TYÇ örnekleri pestisit bileşikleri Pearson Korelasyon Matrisi

Bileşikler	Betalindane	Bromofosetil	Bromofosmetil	Diazinon	Fenthion	Gammalindan	Pirimifosmetil
BetaLindane	1,00						
BromofosEtil		1,00					
Bromofosmetil	0,59	0,59	1,00				
Diazinon		0,53	0,35	1,00			
Fenthion	0,61	0,58	0,85		1,00		
GammaLindan	0,91		0,34		0,34	1,00	
Pirimifosmetil	0,56	0,74	0,86	0,61	0,87	0,58	1,00

Tablo 4.21: TKÇ örnekleri, pestisit bileşikleri Pearson Korelasyon Matrisi

Bileşikler	Beta lindan	Bromofos etil	Bromofos metil	Klorpirifos	Diazinon	Fent hion	Gama lindan	Guthion	Malat hion	Pirimifos metil
BetaLindan	1,00									
BromofosEtil	0,54	1,00								
BromofosMetil		0,31	1,00							
Chlorpyrifos	0,94	0,61		1,00						
Diazinon		0,28			1,00					
Fenthion	0,68	0,70	0,47	0,84		1,00				
GammaLindan	0,88	0,65		0,91		0,70	1,00			
Guthion	0,71	0,45	0,33	0,79		0,76	0,66	1,00		
Malathion	0,72	0,70	0,45	0,87		0,98	0,74	0,81	1,00	
Pirimifosmetil		0,61	0,73	0,45		0,82	0,33	0,44	0,76	1,00

Tablo 4.22: KTC örnekleri, pestisit bileşikleri Pearson Korelasyon Matrisi

Bileşikler	Betalindan	Klorpirifos	Diazinon	Fenthion	Gammalindan	Guthion	Malathion	Pirimifosmetil
BetaLindan	1,00							
Chlorpyrifos		1,00						
Diazinon		0,83	1,00					
Fenthion		0,83	0,80	1,00				
GammaLindan	0,67				1,00			
Guthion	0,51	0,30	0,41		0,82	1,00		
Malathion		0,72	0,77	0,70		0,60	1,00	
Pirimifosmetil		0,87	0,89	0,90			0,74	1,00

4.5. Pestisit Bileşikleri Çökme Örneklerinin Geri Taşınım Modellemesi

Sonuçları

4.5.1. TYÇ, TKÇ ve KTC örnekleri verilerinin geri taşınım modellemesi sonuçları

TYÇ ve TKÇ örneklerine ait 3-boyutlu geri taşınım modellemesi çizimleri (back trajectory) Şekil 4.13’de KTC örneklerine ait olanlar ise Şekil 4.14’de verilmiştir. Geri taşınım modellemesi, Amerika Birleşik Devletleri (US), NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Hava Araştırma Laboratuvarı tarafından geliştirilen READY HYSPLIT modeli kullanılarak yapılmıştır (Draxler ve Rolph 2003, Rolph 2003).

4.6. Pestisit Bileşikleri TYÇ, TKÇ ve KTC Örnekleri Rüzgar Sektör Analizi

Yine burada da yağmur örneklerindeki bileşiklerin çökme akılarının hava kütlelerinin taşınım sektörlerine göre dağılımını belirlemek için, Weather Underground internet sitesindeki haftalık ortalama rüzgar yönleri bilgileri kullanılmıştır. Tablo 4.23’de TYÇ örnekleri için hava kütlelerinin rüzgar yönleri ve

pestisit bileşiklerine ait akıların istatistiksel değerleri verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi pestisit bileşikleri kuzey ve kuzey batı olmak üzere iki sektörde yoğunlaşmıştır. Pestisit kullanımı Gebze ilçesinde Kadıllı köyü, Cumaköy ve Göçbeyli köylerinde bulunan seralarda gerçekleşmektedir. Buralarda yaygın olarak seracılık yapılmaktadır. Bu köyler de Tablo 4.25’de görüldüğü gibi TÜBİTAK-UME istasyonunun kuzey ve kuzeybatı sektöründe yer almaktadır. Dolayısıyla geri taşınım modellenmesi çizimleriyle yapılan rüzgar sektör analizi ile TYÇ ve TKÇ örneklerinde bu yönlerin etkisi yüksek oranda görülmektedir. TKÇ de kuzeybatı ve kuzeydoğu etkisi gözlenmekle birlikte bazı pestisitlerde (fosfamidon, malathion, klorpirifos, betalindan, gammalindan) batı sektörünün de etkisi açıkça görülmektedir.

Seraların yanı sıra daha öncede de bahsedildiği gibi Gebze ilçesinde bulunan iki büyük tarım ilacı üretim fabrikası, TÜBİTAK-UME istasyonunun kuzeybatı ve kuzeydoğu yönlerinde bulunmaktadır. Bu nedenle bu istasyondan alınan örnekler üzerinde bu fabrikalarında etkili olabileceği örgörüsünde bulunulabilir.

Tablo 4.23: TYÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökeltme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma)

SEKTÖR	K	KD	G	GB	B	KB
N*	5	8	2	3	2	6
Diazinon	0,33 \pm 0,41	0,63\pm0,678	0,14 \pm 0,204	0,48 \pm 0,214	0,36 \pm 0,181	2,41\pm4,072
Metilparaokson	36,11\pm25,59	20,45 \pm 17,72	16,47 \pm 14,86	13,28 \pm 8,57	9,41 \pm 5,47	47,87\pm31,58
Fosfamidon	17,73\pm13,2	7,68 \pm 7,56	13,27 \pm 2,57	0,51 \pm 0,88	3,97 \pm 1,72	29,15\pm29,48
Pirimifosmetil	0,42\pm0,67	0,34 \pm 0,504	0,26 \pm 0,364	0,23 \pm 0,206	0,14 \pm 0,087	2,45\pm4,311
Fenthion	1\pm0,784	0,67 \pm 0,534	0,42 \pm 0,547	0,52 \pm 0,265	0,32 \pm 0,062	2,71\pm3,75
Bromofosmetil	0,86\pm0,83	0,61 \pm 0,68	0,66 \pm 0,93	0,26 \pm 0,31	0,4 \pm 0,29	3,41\pm5,33
Bromofosetil	1,109\pm0,8	0,891 \pm 1,17	1,085 \pm 0,031	0,205 \pm 0,182	0,49 \pm 0,499	2,93\pm5,16
Fenamifos	2,803\pm2,9	0,97 \pm 0,91	1,57 \pm 2,23	0,229 \pm 0,4	0,76 \pm 0,62	3,019\pm2,81
Guthion	5,67\pm7,43	0,55 \pm 1,22	3,81 \pm 5,36	3,31 \pm 3,09	1 \pm 0,36	7,55\pm11,35
Betalindan	0,76\pm0,4	0,31 \pm 0,1	0,49 \pm 0,13	0,58\pm0,34	0,167 \pm 0,045	0,534 \pm 0,49
Gammalindan	0,285\pm0,126	0,129 \pm 0,045	0,215 \pm 0,087	0,153 \pm 0,159	0,071 \pm 0,018	0,37\pm0,3

* Her bir sektöre düşen rüzgar sayısı

Tablo 4.24: TKÇ örneklerindeki pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma)

SEKTÖR	K	KD	G	GB	B	KB
N*	4	8	2	2	2	6
Diklorvos	0,218 \pm 0,108	0,502 \pm 0,395	0,475 \pm 0,146	0,544\pm0,144	0,309 \pm 0,154	0,513\pm0,496
Diazinon	0,121 \pm 0,055	0,177\pm0,226	0,026 \pm 0,036	0,11 \pm 0,13	0,056 \pm 0,053	0,172\pm0,27
Metilparaokson	0,640 \pm 0,369	1,386\pm1,008	1,113\pm0,717	0,620 \pm 0,877	0,962 \pm 0,298	1,014 \pm 0,496
Fosfamidon	0,607 \pm 0,288	1,653\pm0,889	0,929 \pm 0,408	0,544 \pm 0,433	1,356\pm0,152	1,181 \pm 0,719
Pirimifosmetil	0,018 \pm 0,009	0,091\pm0,075	0,025 \pm 0,012	0,040 \pm 0,022	0,057 \pm 0,019	0,061\pm0,072
Malathion	0,052 \pm 0,02	0,174\pm0,104	0,072 \pm 0,012	0,059 \pm 0,016	0,134\pm0,026	0,123 \pm 0,109
Klorpirifos	0,176 \pm 0,067	0,395\pm0,202	0,205 \pm 0,05	0,118 \pm 0,16	0,386\pm0,091	0,304 \pm 0,132
Fenthion	0,036 \pm 0,015	0,121\pm0,074	0,052 \pm 0,009	0,047 \pm 0,008	0,092\pm0,037	0,087 \pm 0,075
Bromofosmetil	0,013 \pm 0,014	0,073\pm0,073	0,021 \pm 0,003	0,057 \pm 0,042	0,003 \pm 0,004	0,068\pm0,073
Bromofosetil	0,023 \pm 0,021	0,142\pm0,101	0,043 \pm 0,002	0,029 \pm 0,041	0,069\pm0,003	0,063 \pm 0,099
Fenamifos	0,065 \pm 0,049	0,176\pm0,143	0,104 \pm 0,021	0,048 \pm 0,06	0,111 \pm 0,031	0,162\pm0,138
Guthion	0,334 \pm 0,153	0,79\pm0,435	0,418 \pm 0,054	0,297 \pm 0,42	0,661 \pm 0,127	0,725\pm0,304
Betalindan	0,015 \pm 0,006	0,026\pm0,016	0,016 \pm 0,006	0,011 \pm 0,008	0,034\pm0,008	0,022 \pm 0,009
GammaLindan	0,006 \pm 0,002	0,012\pm0,005	0,008 \pm 0,004	0,005 \pm 0,004	0,011\pm0,002	0,01 \pm 0,002
Endrinaldehit	0,03 \pm 0,055	0,084\pm0,113		0,004 \pm 0,005		0,038 \pm 0,039

* Her bir sektöre düşen rüzgar sayısı

Tablo 4.25: Pestisit bileşiklerinin TÜBİTAK-UME istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri

SEKTÖR	KAYNAK TÜRLERİ
Kuzey, K	Kadıllı, Cumaköy
Kuzeydoğu, KD	Yakın mesafede bulunan tarım ilacı fabrikası
Kuzeybatı, KB	Göçbeyli Köyü (sera alanları), GOSB (Tarım ilacı fabrikası)

Kadıllı istasyonunda toplanan toplam çökme örneklerine (KTC) ait 3-boyutlu geri taşınım modellemesi çizimleri (back trajectory) Şekil 4.14'de verilmiştir. Bunun yanı sıra Tablo 4.27'de Kadıllı istasyonu için verilen pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin rüzgar sektörlerine göre çökme akı değerleri incelendiğinde, genelde yoğunlaşmanın üç sektör altında olduğu görülmektedir. Bu sektörler güney (G), batı (B) ve kuzeybatı(KB)'dır. Kadıllı köyünde önceden de bahsedildiği gibi yaygın bir alanda seracılık yapılmaktadır. Bunun yanı sıra Tablo 4.26'da görüldüğü gibi Kadıllı köyünün kuzeybatı kesiminde yer alan Göçbeyli köyünde Kadıllı köyüne oranla altı kat daha fazla seracılık yapılmaktadır. İlaç tüketimi buna bağlı olarak yüksek oranda olmaktadır. Seracılığın yapıldığı bir diğer bölge ise Kadıllı köyünün güneyinde yer

alan Cumaköy'dür ve TÜBİTAK-UME istasyonuna yakın mesafede bulunan tarım ilacı fabrikası (Tablo 4.26). Bu alanlar Kadıllı istasyonundan alınan örnekler için kirletici unsur olmaktadır. Ayrıca güneybatı kesimde bulunan tarım ilacı fabrikası bu istasyon üzerinde kirletici unsur oluşturabilir.

Tablo 4.26: Pestisit bileşiklerinin Kadıllı istasyonunun konumuna göre sektörlerde yer alan kaynak türleri

SEKTÖR	KAYNAK TÜRLERİ
Güney,G	Cumaköy (sera alanları), TÜBİTAK-UME istasyonuna yakın mesafede bulunan tarım ilacı fabrikası
Güneybatı, GB	GOSB (Tarım ilacı fabrikası)
Kuzeybatı, KB	Göçbeyli Köyü (sera alanları)

Tablo 4.27: KTC örneklerindeki Pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin taşınım sektörlerine göre çökme akıları ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{gün}$ Aritmetik ortalama \pm Standart sapma)

SEKTÖR	K	KD	G	GB	B	KB	GD
N*	6	6	1	3	1	8	1
Diklorvos	0,34 \pm 0,32	0,52\pm0,49	0,22 \pm 0	0,21 \pm 0,032	0,49\pm0	0,45\pm0,46	0,29 \pm 0
Diazinon	0,05 \pm 0,072	0,038 \pm 0,108	0,068\pm0	0,052\pm0,006	0,046 \pm 0	0,057\pm0,041	0,044 \pm 0
Fosfamidon	0,95 \pm 1,175	1,004 \pm 0,504	1,141\pm0	0,819 \pm 0,172	1,314\pm0	1,331\pm0,736	1,033 \pm 0
Pirimifosmetil	0,04 \pm 0,066	0,022 \pm 0,091	0,065\pm0	0,046\pm0,014	0,038 \pm 0	0,047\pm0,034	0,028 \pm 0
Malathion	0,065 \pm 0,095	0,061 \pm 0,098	0,092\pm0	0,054 \pm 0,03	0,079\pm0	0,078\pm0,053	0,062 \pm 0
Klorpirifos	0,036\pm0,059	0,023 \pm 0,09	0,057\pm0	0,028 \pm 0,022	0,035 \pm 0	0,043\pm0,03	0,022 \pm 0
Fenthion	0,023 \pm 0,042	0,012 \pm 0,068	0,037\pm0	0,017 \pm 0,02	0,023\pm0	0,024\pm0,021	0,012 \pm 0
Bromofosmetil	0,045\pm0,094	0,038 \pm 0,056	0,038 \pm 0	0,03 \pm 0,032	0,061\pm0	0,046\pm0,052	0,029 \pm 0
Bromofosetil	0,032\pm0,054	0,019 \pm 0,102	0,056\pm0	0,028 \pm 0,016	0,042\pm0	0,028 \pm 0,028	0,016 \pm 0
Fenamifos	0,191 \pm 0,246	0,24 \pm 0,142	0,273\pm0	0,188 \pm 0,098	0,272\pm0	0,265\pm0,185	0,234 \pm 0
Guthion	0,632 \pm 0,846	0,758 \pm 0,172	0,726 \pm 0	0,743 \pm 0,161	1,026\pm0	0,899\pm0,492	0,861\pm0
Betalindan	0,034 \pm 0,021	0,059\pm0,013	0,052\pm0	0,038 \pm 0,011	0,085\pm0	0,044 \pm 0,087	0,032 \pm 0
Gammalindan	0,015 \pm 0,008	0,01 \pm 0,005	0,017\pm0	0,016 \pm 0,006	0,017\pm0	0,019\pm0,013	0,017\pm0
Endrinaldehit	0,077\pm0,074	0,009 \pm 0,09	0,037 \pm 0	0,043 \pm 0,105	0,05 \pm 0	0,051\pm0,05	0,055\pm0

* Her bir sektöre düşen rüzgar sayısı

4.7. Alıcı Ortam Modelleri

Bu çalışmada, yağ çökme, kuru çökme ve toplam çökme örneklerinden elde edilen veriler kullanılarak PAH ve Pestisit bileşikleri için faktör analizi (FA) uygulanmıştır. Bu modelle kaynak türleri tespit edilmiştir.

4.7.1. Faktör analizi ve kaynak türlerinin belirlenmesi

Faktör analizi için Windows ortamında çalışan, Statgraphics Plus, Versiyon 3.1 programı kullanılmıştır. Faktör analizi, kaynak belirlemeye yönelik olan diğer modellerden farklı olarak, alıcı ortamı etkileyen kaynaklar hakkında herhangi bir ön bilgi gerektirmeden kullanılabilen bir modeldir ve diğer modellere göre bu özellik çok önemli bir avantajdır. Faktör analizi prensip olarak değişkenlerin her bir örnekteki zamansal değişimlerini incelemekte ve benzer değişim gösterenleri bir grupta toplayarak bir faktör oluşturmaktadır. Oluşturulan bu faktörlerden her biri, alıcı ortamı etkileyen kaynak türlerini göstermekle birlikte, belirlenen kaynak türlerinden yola çıkılarak kaynakların bölgelerini belirlemek de mümkün olabilmektedir.

Çökeltme örnekleri için, öz değerleri 0,5'den büyük olan faktörler seçilmiştir. Faktör analizine dahil edebilmek için, örneklerin toplam sayısının en az %80'inde ölçülebilmüş PAH ve pestisit bileşikleri seçilmiştir. Faktör analizinin çok sayıda örnekle ve çok sayıda değişkenle (PAH ve pestisit bileşikleri) çalıştırılması durumunda çok daha fazla bilgi ve güvenilir sonuçlar elde edilebileceğinden, değişkenlere ait eksik veriler yerine her bir bileşiğin en küçük çeyrek değerleri (lower quartiles: veriler küçükten büyüğe doğru sıralandığında, en alt seviyedeki verilerin %25'inin yer aldığı kısım) kullanılmış ve hem veri sayısı hem de iz bileşiği olarak kullanılacak değişken sayıları artırılmıştır.

PAH ve pestisit bileşikleri için TÜBİTAK-UME istasyonu yaş ve kuru çökeltme ve Kadıllı istasyonu toplam çökeltme örnekleri için faktör analizi uygulanmış, PAH bileşikleri için TÜBİTAK yaş çökeltme örnekleri için 3, kuru çökeltme örnekleri ve Kadıllı toplam çökeltme örnekleri için 2 faktör bulunmuştur. Pestisitler için ise TYÇ ve KTÇ örnekleri için 2, TKÇ örnekleri için 3 faktör bulunmuştur. Her bir faktör farklı kaynak türlerini işaret ettiğinden, bu sayılardaki kaynak türü, örneklerin kompozisyonunda belirleyici olmuşlardır.

4.7.2. PAH bileşikleri için TYÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri

TÜBİTAK yaş çökeltme örneklerinde ölçülen bileşiklerden sadece AcNP, AN, BaA, BkFIA, Chy, FIA, FI, PhA ve Py'nin % 80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından faktör analizine dahil edilmişlerdir. TYÇ örnekleri için, 9 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 3 faktör belirlenmiştir. Seçilen üç faktörle, TYÇ örneklerine ait toplam varyansın % 94.4'ü açıklanmıştır.

Tablo 4.28: TYÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri

Bileşik	Factor-1	Factor-2	Factor-3	Komunalite
AcNP	0,60	0,71	0,28	0,93
AN	0,13	0,87	0,44	0,96
BaA	0,17	0,89	0,24	0,88
BkFIA	0,06	0,46	0,84	0,92
Chy	0,42	0,26	0,82	0,91
FIA	0,86	0,41	0,26	0,97
FI	0,56	0,69	0,42	0,97
PhA	0,78	0,47	0,35	0,96
Py	0,99		0,06	0,98
% Varyans	71,6	15,9	6,8	
Kaynak türü*	K./D.G.Y.	P./LPG Y.	Trafik	

* K./D.G.Y.: Kömür ve doğal gaz yanması; P./LPG Y. : Petrol ve LPG Yanması

PAH bileşikleri gruplar halinde atmosfere atıldıklarından, hemen hemen tüm PAH kaynaklarında bu bileşiklerin tamamına yakını ölçülebilecek düzeylerde bulunabilmektedir. Ancak, yerinde yapılan ölçümlerde, yakıt türü ve üretim mekanizmalarına bağlı olarak belli sayıdaki PAH bileşikleri çok daha yüksek konsantrasyonlarda ölçülmektedir. Bu çalışmada, literatürde, kaynaklara göre en yüksek düzeylerde ölçülmüş ve iz bileşikleri olarak rapor edilmiş PAH bileşikleri işaretçi olarak kullanılmıştır.

TÜBİTAK yaş çökeltme örneklerinde, toplam varyansın % 71,6'sını açıklayan birinci faktördeki kaynak türü kömür ve doğal gaz yanmasıdır. Kömür ve doğalgazın evsel ısınma ve endüstriyel faaliyetlerde kullanılması sonucu açığa çıkan PAH bileşikleri Py, FI, PhA, AN, FIA, BaA, Chy, BkFIA ve IP bileşikleridir (Larsen ve Baker 2003). Simcik ve diğ. (1999)'a göre kömür yanması sonucu en fazla açığa çıkan bileşikler, Py, PhA, AN, FI, AcN ve FIA dır. Mastral ve diğ. (2000) çalışmasına göre yine

kömür yanması sonucu diğer PAH bileşiklerine nazaran yüksek oranlarda ölçülen PAH bileşikleri, FI, Py, Chy, AN, BaA, BkFIA ve AcN olarak rapor edilirken, doğal gaz yanması sonucu açığa çıkan iz bileşikleri, Py, FIA, FI, PhA ve AcNP olarak rapor edilmişlerdir (US EPA 1998). Bu verilerin ışığı altında incelendiğinde, birinci faktörün bu iki yakıtın yakılması sonucu açığa çıkan PAH'lar tarafından oluşturulduğu görülmektedir (Tablo 4.28). İz bileşiklerinden, birinci faktörde yüksek yüklerle çıkan bileşikler Py, FIA ve PhA dır. Bunun yanı sıra birinci faktör altında az da olsa AcNP, Chy, FI olduğu da görülmektedir. Literatürdeki verilere göre değerlendirme yaptığımızda bu kaynağın büyük olasılıkla kömür ve doğal gaz yanması sonucu oluştuğunu söyleyebiliriz. TÜBİTAK-UME istasyonunun bulunduğu yer itibariyle nüfus yoğunluğunun olduğu bölgelere yakın mesafede bulunduğu düşünüldüğünde, birinci faktörün kömür ve doğal gaz yanması olarak çıkması beklenen bir durumdur.

TÜBİTAK'daki yerel yağışlardaki PAH kompozisyonlarında önemli etkiye sahip ikinci kaynak türü altında çıkan PAH bileşikleri AcNP, AN, BaA, BkFIA, FIA, FI, ve PhA'dır bu nedenle bu kaynak türü petrol (fuel-oil) ve LPG (Sıvılaştırılmış Petrol Gazları) yanması olarak belirlenmiştir. Gebze ilçesinde TÜBİTAK-UME istasyonu çevresinde çok sayıda büyük endüstriyel kuruluşun yer alması ve yoğun olarak fuel-oil ve LPG gibi yakıtların proseslerde yakıt olarak kullanılmasından dolayı PAH bileşiklerinin konsantrasyonlarına önemli düzeylerde katkıların yapılması mümkündür. Bunlara ek olarak TÜBİTAK-MAM arazisi içerisinde de jeneratörlerin beslenmesi ve ısınma amaçlı olarak fuel-oil kullanılmaktadır. Dolayısıyla petrol yanmasından kaynaklanan PAH bileşiklerinin ikinci faktörde çıkmış olması beklenen bir durum olarak göze çarpmaktadır. Özellikle petrol yanması sonucu atmosfere bırakılan PAH bileşikleri, AcNP, FI, PhA, AN, FIA, Py, BaA, Chy, dBahA, BaP ve BghiP (Park ve diğ. 2002). Yine Py aynı zamanda LPG yanması sonucu açığa çıkan en önemli PAH bileşiğidir (Kulkarni ve Venkataraman 2000) . Bu faktörle toplam varyansın % 15.9'u açıklanmıştır.

TÜBİTAK'daki yerel yağışlardaki PAH kompozisyonlarında etkili olan üçüncü kaynak türü trafik olarak tespit edilmiştir. Bu faktör altında yer alan PAH bileşikleri trafikten kaynaklanan işaretçi bileşikler olduğu için bu kaynak TRAFİK olarak

belirlenmiştir. TÜBİTAK-UME istasyonunun E-5 ve TEM otoyoluna yakın mesafede yer almasından dolayı burada elde edilen, beklenen bir sonuçtur. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında bu bilgiye net bir biçimde ulaşılmaktadır. Miguel ve Pereira (1989), otomotiv ve araç emisyonlarında yoğun olarak bulunan PAH bileşiklerinin BkFIA ve BaA olduğunu rapor ederken, Simcik ve diğ. (1999)'un çalışmasında da dizel yakıt kullanımında BkFIA bileşiğinin ve araç emisyonlarından AcNP bileşiğinin iz bileşik olarak çıktığı rapor edilmiştir. Park ve diğ. (2002), dizel araçlar için BkFIA, Chy, Fl, PhA, FIA, Py ve BaA bileşiklerinin iz bileşikler olduğunu belirtmişlerdir. Larsen ve Baker'in (2003) yaptığı çalışmada trafik için AcNP, AcN, Fl, AN, PhA, Chy, BaA ve BkFIA bileşiklerinin iz bileşikleri olduğu rapor edilmiştir. Trafik kaynaklı PAH bileşiklerinden oluşan üçüncü faktörle toplam varyansın % 6.8'i açıklanmıştır. Bu faktör altında yüksek yüklerle çıkan PAH bileşikleri BkFIA ve Chy dir. Bunlarla birlikte yine bu faktörün altında AN, Fl ve PhA bileşikleri de mevcuttur.

4.7.3. PAH bileşikleri için TKÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri

TÜBİTAK kuru çökme örneklerinde ise ölçülen bileşiklerden AcNP, AN, Chy, FIA, Fl, PhA ve Py 'nin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından faktör analizine dahil edilmişlerdir. TKÇ örnekleri için, 7 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen iki faktörle, TKÇ örneklerine ait toplam varyansın %87.8'i açıklanmıştır. Örnekler, BkFIA ve BaA bileşiklerine faktör analizi uygulayabilecek yeterlilikte veriye sahip olamamıştır.

TKÇ örnekleri için belirlenen faktörlerin birincisi, faktör altında yoğunlaşan bileşiklerden ötürü TRAFİK olarak belirlenmiştir. TYÇ örneklerinde bu faktör üçüncü faktör olarak yer almaktadır. Bu faktörle toplam varyansın %76.8'i açıklanmıştır. Bu faktör altında bulunan bileşiklerden AcNP, AN, Chy, FIA, FIA, ve PhA oldukça yüksek faktör değerine sahiptir. Trafik kaynaklı PAH bileşiklerinden AcNP (0.91), FI (0.93), AN (0,92) ve PhA (0,89) gibi değerlerde ve aynı kaynaktan çıkması, bu kaynağın trafik orijinli olduğunu göstermektedir (US EPA 1998, Simcik ve diğ. 1999, Park ve diğ. 2002, Larsen ve Baker 2003).

Tablo 4.29: TKÇ örneklerinde PAH bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri

Bileşik	Factor-1	Factor-2	Komunalite
AcNP	0,91	0,21	0,87
AN	0,92	0,28	0,92
Chy	0,68	0,49	0,70
FIA	0,60	0,64	0,78
Fl	0,93	0,32	0,96
PhA	0,89	0,39	0,95
Py	0,21	0,96	0,97
% Varyans	76.8	11	
Kaynak türü*	Trafik	Kömür+ D.G.Y. +Kok yanması	

*D.G.Y. : Doğal gaz yanması

TKÇ örnekleri üzerinde etkili ikinci faktör (kaynak) ise Tablo 4.29'a bakıldığında hem kömür hem de kok yanması sonucu açığa çıkan iz bileşikleri de bu faktörler altında çıkmışlardır. Bitümlü ve linyit kömürlerinin yakılması sonucu açığa çıkan bileşiklerden bazıları; AcN, AN, FIA, Py, PhA, Fl, BaA ve Chy' dir (US EPA 1998). Kömür ve kok yanmasından kaynaklanan en önemli iz bileşikleri de Py, PhA, FIA, AN, Fl, Chy ve AcN (Simcik ve diğ. 1999). Yine AcN, PhA, FIA, AN, ve Fl gibi düşük ve orta molekül ağırlıklarına sahip PAH bileşiklerinin önemli kaynakları kok yakılan proseslerdir (Yang ve diğ. 2002). Gebze ve Dilovası civarında yer alan kok kullanılan demir çelik tesisleri, bu kaynaktan etkilerini göstermişlerdir. Bu faktörle toplam varyansın % 11'i açıklanmıştır. Ayrıca bu faktör altında doğal gaz yanmasının da etkileri görülmektedir. Elde edilen bileşik türlerine bakıldığında TYÇ örneklerinde olduğu gibi doğal gaz yanması sonucu açığa çıkan bileşikler olduğu görülmektedir.

TYÇ ve TKÇ örneklerini genel olarak değerlendirecek olursa, faktör analizi sonuçlarına bakıldığında TYÇ örneklerinde BaA bileşiği faktör analizine tabi tutulurken, TKÇ örneklerinde faktör analizi uygulanabilecek miktarda elde edilememiştir. Bunun sebebi, bu bileşiğin düşük molekül ağırlıklı olması ve buna bağlı olarak atmosferde gaz fazında bulunup yağmurla yağ çökelmeye daha yatkın olması şeklinde açıklanabilir.

4.7.4. PAH bileşikleri için KTC örneklerini etkileyen kaynak türleri

Kadıllı toplam çökme örneklerinde ölçülen bileşiklerden AcNP, AN, Chy, FIA, FI, PhA ve Py 'nin % 80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. KTC örnekleri için, 7 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen iki faktörle, KTC örneklerine ait toplam varyansın % 96.6'sı açıklanmıştır.

Kadıllı toplam çökme örneklerinde, toplam varyansın % 81,7'sini açıklayan birinci faktördeki kaynak türü kömür ve doğal gaz yanması olarak belirlenmiştir. Kömür ve doğalgazın evsel ısınma ve endüstriyel faaliyetlerde kullanılması sonucu açığa çıkan PAH bileşikleri daha önce de belirtildiği gibi Py, FI, PhA, AN, FIA, BaA, Chy, BkFIA ve IP bileşikleridir (Larsen ve Baker 2003). Simcik ve diğ. (1999)'a göre kömür yanması sonucu en fazla açığa çıkan bileşikler, Py, PhA, AN, FI, AcN ve FIA dır. Doğal gaz yanması sonucu açığa çıkan iz bileşikleri ise Py, FIA, FI, PhA ve AcNP olarak tespit edilmiştir.(US EPA 1998). Bu verilerin ışığı altında incelendiğinde, birinci faktörün bu iki yakıtın yakılması sonucu açığa çıkan PAH'lar tarafından oluştuğu görülmektedir (Tablo 4.30). İz bileşiklerinden, birinci faktörde yüksek yüklerle çıkan bileşikler Py, FI, AN ve AcNP dir. Bunun yanı sıra birinci faktör altında FIA ve PhA da mevcuttur. Literatürdeki verilere göre değerlendirme yapıldığında bu kaynağın büyük olasılıkla kömür ve doğal gaz yanması sonucu oluştuğu söylenebilir. Yapılan bu değerlendirmeyi Tablo 4.15'de verilen KTC örneklerinde PAH bileşiklerinin rüzgar geliş sektörlerine göre çökme akıları değerleri göz önüne alınarak tekrar yapılacak olursa, bu tabloda PAH bileşiklerinin iki rüzgar sektöründe yoğunlaştığı görülmektedir. Bunlar kuzeybatı ve güneybatıdır. Tablo 4.16'da ise bu yönlerde bulunan kirletici kaynakları bilgileri bulunmaktadır. Tablo 4.16'da görülüyor ki Kadıllı istasyonunun kuzeybatı yönünde etkili kirletici kaynağı trafik, güney batı yönünde ise sanayi bölgesi (Gebze Organize Sanayi bölgesi; kimyasal üretim yapan fabrikalar, plastik fabrikaları, Tuzla, deterjan, plastik, kimya, ağaç işleme ve deri fabrikaları) dir. Tablo 4.15'ye dönülecek olursa rüzgar güney batı sektöründe estiğinde AcNP, FI, PhA, AN, FIA ve Py bileşiklerinin varolduğu ve faktör-1 altında oluşu gibi AcNP ve AN bileşiklerinin aynı sektör altında ve en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç bu bileşiklerin bu

yönden taşındığının göstergesidir. Bu yönde de etkili olan kirletici kaynağının da öncelikle endüstriyel kuruluşlar olması sebebiyle bu faktör bu kuruluşların yaptıkları işlemlerde enerji kaynağı olarak kullandıkları kömür ve doğal gaz yanması olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.30: KTC örneklerinde PAH bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri

Bileşik	Factor-1	Factor-2	Komunalite
AcNP	0,96	0,24	0,98
AN	0,94	0,30	0,98
Chy	0,15	0,98	0,98
FIA	0,60	0,78	0,96
FI	0,94	0,33	0,99
PhA	0,47	0,82	0,90
Py	0,85	0,51	0,98
% Varyans	81,7	14,9	
Kaynak türü*	K. ve D.G.Y.	Trafik	

* K./D.G.Y.: Kömür ve doğal gaz yanması

KTC örnekleri üzerinde yapılan faktör analizi sonucu belirlenen ikinci faktör ise trafiktir. Bu faktörle toplam varyansın %14.9'u açıklanmıştır. Bu faktör altında çıkan yüksek faktör değerine sahip olan bileşikler Chy, FIA, PhA ve Py dir.Literatürde yapılan çalışmalar baktığımızda Bourotte ve diğ. (2005)'nin yaptığı çalışmada FIA, Chy ve Py'nin dizel yakıtlı araçların emisyonu olduğu bilgisi verilmektedir. Park ve diğ. (2002), dizel araçlar için BkFIA, Chy, FI, PhA, FIA, Py, BaA, BaP, dBahA, BghiP ve IP bileşiklerinin iz bileşikler olduğunu belirtmişlerdir. Larsen ve Baker'in (2003) yaptığı çalışmada trafik için AcNP, AcN, FI, AN, PhA, Chy, BaA, BkFIA, BaP, IP, BghiP ve dBahA bileşiklerinin iz bileşikleri olduğu belirlenmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda faktör-2 nin trafik kaynaklı olduğu söylenebilir. Yapılan tespiti biraz daha kuvvetlendirmek için Tablo 4.15 ve Tablo 4.16'da ki bilgiler gözden geçirilebilir. Tablo 4.15'de görülmektedir ki faktör-2 altında çıkan bileşikler yüksek çökeltme akısı değerlerinde kuzeybatı yönünde de mevcuttur. Faktör analizine dahil edilmemiş olan bileşiklerden BkFIA da bu sektör altında yer almaktadır. Bu bileşik dizel yakıt kullanan araçların birincil emisyonudur. Bu bilgilere ilaveten Tablo 4.16'ya bakıldığında bu sektörde etkili olan kaynağın trafik olduğu görülmektedir. Tüm bu veriler göz önüne alınıp değerlendirme yapıldığında bu faktörün trafik olduğu net bir biçimde söylenebilir.

4.7.5. PAH bileşiklerinin oranlarıyla kirletici kaynaklarının belirlenmesi

AN/PhA, BaA/Chy ve BaP/B gibi daha reaktif PAH bileşiklerinin, daha az reaktif PAH bileşiklerine oranının yüksek olması bu bileşikler üzerinde fotokimyasal işlemin daha az gerçekleştiğini ve yerel kaynakların daha etkili olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan düşük değer, uzak mesafeli taşınımı ifade etmektedir. Gaz fazındaki bileşiklerin bozulması partikül fazındakilerden farklıdır. Gaz fazındaki PAH bileşikleri OH radikalleri üzerinden bozulmaya uğrarken, partikül fazdakiler fotokimyasal bozunmaya uğrarlar (Wang ve diğ. 2007).

Yine Wang ve diğ. (2007) çalışmasında, hem gaz fazındaki hem de partikül fazdaki PAH bileşiklerinin bozunmasında atmosferde buldukları yüksekliklerin etkili olduğu belirtilmiştir. Atmosfer içerisinde alt seviyelerden üst seviyelere çıkıldıkça seyrelmenin, sıcaklığın ve özellikle de hidroksi radikalleri üzerinden gerçekleşen bozulma reaksiyonlarının etkisiyle gaz fazında bulunan PAH bileşiklerinde azalma meydana gelir.

178 (PhA ve AN), 202 (FIA ve Py), 228 (BaA ve Chy) ve 276 (IP ve BghiP) gibi kütlesi ortak olan PAH bileşiklerinin oranları kentsel ve kırsal alanlarda farklı kaynakların ayrılmasında sıkça kullanılır. Örneğin FIA/(FIA+Py) oranı 0.40'dan küçük olduğunda kaynağın petrol ürünleri olduğunu ifade eder, 0.40-0.50 arası olduğunda kirletici kaynağı sıvı fosil fuel-oil yanması gibi petrol türevlerinin yanması olduğu belirtilir. Son olarak bu oranın 0.5'den yüksek olması çim, tahta ve kömür gibi düşük enerjili yanmanın kaynak olduğunu gösterir (Wang ve diğ. 2007). Bu oran TYÇ, TKÇ ve KTC örnekleri için hesaplanırsa, TYÇ örnekleri için 0.45, TKÇ örnekleri için 0.49 ve KTC örnekleri için 0.47 olarak bulunmuştur. Bu da her üç örnekleme türünde de fuel-oil gibi yanması esnasında yüksek enerji açığa çıkan petrol türevlerinin yanmasının kirletici kaynağı olduğunu göstermektedir.

4.7.6. Pestisit bileşikleri için KTC örneklerini etkileyen kaynak türleri

Kadılılı toplam çökeltme örneklerinde ölçülen pestisit bileşiklerden sadece betalından, chlorpyrifos, diazinon, fenthion, gammalından, guthion, malathion ve pirimifosmetilin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. KTC örnekleri için, 8 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen bu iki faktörle, KTC örneklerine ait toplam varyansın % 83.4'ü açıklanmıştır.

Kadılılı toplam çökeltme örneklerinde, toplam varyansın % 51,4'ünü açıklayan birinci faktördeki kaynak bölgesi olarak, örnekleme istasyonunun güney yönü tespit edilmiştir. Çünkü bu faktör altında yüksek yüke sahip olan chlorpyrifos, diazinon, fenthion, malathion ve pirimifosmetil pestisit bileşikleri, geri taşınım modellemesi çalışması sonucu elde edilen hava kütlesi rüzgar sektörlerine göre çökeltme akıları tablosundaki sonuçlarına göre (Tablo 4.27) eksiksiz biçimde güney sektörü altında toplanmıştır. Bu bilgiler ışığında bu bileşiklerin Kadılılı örnekleme istasyonunun güneyinden esen rüzgarla taşındığı açıkça söylenebilir. Bu yönden esen rüzgara Kadılılı köyünde, örnekleme istasyonunun güney yönünde bulunan seraların etkisi olabileceği gibi, Kadılılı köyünün güneyinde bulunan Cuma köyde yapılan seracılığın ve yine güneyde bulunan tarım ilacı üretim fabrikalarının etkisi olabilir.

KTC çökeltme örneklerini etkileyen ikinci faktör ise batı ve kuzey batı yönü olarak tespit edilmiştir. Bu defa iki yön seçilmiştir çünkü bu bileşikler bu sektörler altında yakın değerlerde dağılmışlardır. Yine burada çıkan betalından, gammalından, guthion ve malathion rüzgar sektör analizinde batı ve kuzey batı sektörü altında toplanmıştır. Tablo 4.27'de verilen bileşiklerin çökeltme akılarının yoğunlaştığı hava kütlesinin taşınım sektör analizi sonuçlarına bakıldığında dichlorvos, fenamifos ve fosfamidon bileşikleri de görülmektedir. Bu bileşiklerden dichlorvos ve fenamifos Kadılılı'da bulunan seralarda kullanılan bir pestisit bileşiktir. Kadılılı köyünün kuzey batısında ise Kadılılı'da bulunan seraların altı katı kadar daha fazla seranın bulunduğu Göçbeyli köyü vardır. Bu durumda batı yönünden gelen bileşikler ya uzak mesafelerden taşınmış ya da Kadılılı köyünde örnekleme istasyonunun batısında

bulunan seralardan gelmiş ve kuzey batı yönünde de Göçbeyli köyü etkili olmuştur denilebilir. Bu faktörle toplam varyansın % 32'si açıklanmıştır.

Tablo 4.31: KTC örneklerinde pestisit bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri

Bileşikler	Factor-1	Factor-2	Komunalite
BetaLindan		0,69	0,48
Chlorpyrifos	0,90	0,05	0,82
Diazinon	0,93	0,01	0,87
Fenthion	0,90		0,94
GammaLindan	0,09	0,99	0,98
Guthion	0,02	0,91	0,83
Malathion	0,82	0,38	0,83
Pirimifosmetil	0,96		0,92
% Varyans	51,4	32	
Kaynak türü	Güney Sektörü	Batı ve Kuzeybatı Sektörü	

4.7.7. Pestisit bileşikleri için TYÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri

TÜBİTAK yaş çökme örneklerinde, ölçülen pestisit bileşikleri arasından sadece betalindan, bromofosetil, bromofosmetil, diazinon, fenthion, gammalindan, ve pirimifosmetilin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. TYÇ örnekleri için, 7 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen bu iki faktörle, TYÇ örneklerine ait toplam varyansın % 89,2'si açıklanmıştır.

Tablo 4.32: TYÇ örneklerinde pestisit bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri

Bileşikler	Factor-1	Factor-2	Komunalite
BetaLindan	0,95	0,01	0,90
BromofosEtil	0,41	0,78	0,77
BromofosMetil	0,77	0,44	0,79
Diazinon		0,94	0,92
Fenthion	0,93	0,34	0,98
GammaLindan	0,97		0,95
Pirimifosmetil	0,67	0,71	0,95
% Varyans	66,7	22,6	
Kaynak türü	Kuzeybatı Sektörü	Kuzey Sektörü	

TÜBİTAK yaş çökme örneklerinde, toplam varyansın % 66,72'sini açıklayan birinci faktördeki kaynak bölgesi örnekleme istasyonunun kuzeybatı yönü olarak belirlenmiştir. Bu faktör altında yüksek yüke sahip olan pestisit bileşikler betalindan, gammalindan, fenthion, bromofosmetildir, bunlara ilaveten bromofosetil ve pirinifosmetilde düşük yüke sahip olsa da bu faktör altında mevcuttur. Tablo 4.23'de verilen pestisit bileşiklerinin hava kütlelerinin taşınım rüzgar sektörlerine göre çökme akılarının dağılımı incelendiğinde faktör-1 altında toplanan bileşiklerin kuzeybatı sektörü altında da yüksek çökme akı değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

TYÇ çökme örneklerini etkileyen ikinci faktör ise kuzey yönü olarak tespit edilmiştir. Yine burada yüksek yükle bulunan bileşikler diazinon, bromofosetil ve pirimifosmetildir. Bunlarla birlikte bu faktör altında bromofosetil ve fenthion bileşikler de vardır. Tablo 4.23'ye bakıldığında bu bileşiklerin kuzey sektörü altında yüksek çökme akı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bundan dolayı bu faktörü oluşturan kaynak kuzey yönünden gerçekleşen taşınımdır. Bu faktörle toplam varyansın % 22.6'sı açıklanmıştır. Gebze ilçesinde tarımın yapıldığı en belirgin bölgeler daha önce de bahsedildiği gibi Kadıllı, Göçbeyli köyleri ve Cumaköy'dür. Bu bölgeler TÜBİTAK-UME istasyonunun kuzey kesiminde bulunmaktadır. Bu nedenle bu istasyondan toplanan örnekler üzerinde, hava kütlesi taşınım sektörü ve faktör analizi sonucunda elde edilen verileri de göz önünde bulundurarak bu alanların etkili olabileceği söylenebilir.

4.7.8. Pestisit bileşikler için TKÇ örneklerini etkileyen kaynak türleri

TÜBİTAK kuru çökme örneklerinde, ölçülen pestisit bileşikler betalindan, bromofosetil, bromofosmetil, chlorpyrifos, diazinon, fenthion, gammalindan, guthion, malathion ve pirimifosmetilindir. Bu bileşiklerin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. TKÇ örnekleri için, 10 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 3 faktör belirlenmiştir. Seçilen bu üç faktörle, TKÇ örneklerine ait toplam varyansın % 89'u açıklanmıştır.

Tablo 4.33: TKÇ örneklerinde pestisit bileşiklerinin faktör analizi sonuçları: Faktör yükleri ve olası kaynak türleri

Bileşikler	Factor-1	Factor-2	Factor-3	Komunalite
BetaLindan	0,98			0,97
BromofosEtil	0,62	0,36	0,43	0,70
BromofosMetil		0,95	0,02	0,90
Chlorpyrifos	0,98	0,13	0,04	0,97
Diazinon		0,11	0,95	0,91
Fenthion	0,76	0,60	0,12	0,95
GammaLindan	0,93	0,03	0,11	0,88
Guthion	0,77	0,37		0,75
Malathion	0,80	0,55	0,13	0,96
Pirimifosmetil	0,32	0,87	0,21	0,90
% Varyans	60,3	18,7	10	
Kaynak türü*	Kuzeydoğu Sektörü	Batı Sektörü	Kuzeybatı Sektörü	

TKÇ örnekleri üzerinde faktör analizi uygulandığında elde edilen birinci faktör kuzeydoğu sektörü olarak belirlenmiştir. Bu faktör altında betalindan, gammalindan, chlorpyrifos, malathion, guthion, fenthion ve bromofosetil yüksek yüklere sahiptirler. Yüksek yüke sahip olmasa da pirimifosmetil bu faktör altında bulunmaktadır. Tablo 4.24'e bakıldığında bu faktör altında çıkan bileşiklerin kuzeydoğu sektörü altında yüksek çökeltme akılarına sahip oldukları görülmektedir. Bu nedenle bu faktör kuzeydoğu sektörü olarak belirlenmiştir. Bu faktörle birlikte toplam varyansın %60.3'ü açıklanmıştır.

TKÇ örnekleri üzerinde etkili olan ikinci faktör batı sektörüdür. Bu faktör altında çıkan pestisit bileşikleri bromofosmetil, pirimifosmetil, malathion, guthion, fenthion ve bromofosetildir. Bu bileşikler hava kütlelerinin taşınım sektörlerine göre incelendiğinde, hava kütlelerinin batı yönünden geldiği durumda varlık göstermektedirler. Bu nedenle bu faktör batı olarak tespit edilmiştir. Bu faktörle birlikte toplam varyansın % 18.7'si açıklanmıştır.

Üçüncü faktör olarak kuzeybatı sektörü tespit edilmiştir. Bu yönün belirlenmesinde en büyük etken bu faktörde ve bu sektörde en yüksek değer ve çökeltme akısına sahip Diazinon bileşiğinin varlığıdır. Bu faktör altında bulunan diğer bileşik bromofosetildir. Bu faktörle ise toplam varyansın %10'u açıklanmıştır.

TKÇ örnekleri üzerinde yapılan faktör analizi göstermektedir ki TYÇ örneklerinde olduğu gibi bu örnekleme üzerinde kuzey kesimden esen rüzgar etkili olmuştur. TYÇ örneklerinden farklı olarak batı sektöründen gelen hava kütlelerinin etkisi de mevcuttur.

TÜBİTAK-UME istasyonunda yapılan yağ ve kuru çökeltme örneklerinin analizi sonucu elde edilen veriler genel olarak değerlendirilecek olursa, bu iki örnekleme aynı yerde yapılmasına rağmen TYÇ örneklerinde iki faktör, TKÇ örneklerinde üç faktör tespit edilmiştir. Farklı olan faktörün kaynağı batı sektöründen gerçekleşen taşınımıdır. TÜBİTAK-UME istasyonundan elde edilen örnekler üzerinde yapılan faktör analizi sonucunda net bir biçimde ayırım gerçekleşmesine rağmen, yine bu örnekler üzerinde yapılan rüzgar sektörü analizi aynı netlikte bir ayırıma sahip değildir. KTÇ örneklerinde ise her iki analizde de net bir ayırım gerçekleşmiştir, yani faktörler altında belirgin bir biçimde yüksek yüke sahip olan bileşikler, sektörler altında da aynı grupta ve yine en yüksek çökeltme akı değerlerine sahip olarak çıkmıştır. Bunun sebebi TÜBİTAK-UME istasyonunun Kadıllı istasyonuna nazaran tarım alanlarına daha uzak mesafede kalması ve buna bağlı olarak pestisit bileşiklerinin taşınması sırasında atmosferik faktörlerden etkilenmesi şeklinde açıklanabilir.

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

Bir yıl boyunca, Gebze ilçesinde kurulan istasyonda yaş ve kuru çökme örnekleri ve Gebze ilçesinin Kadıllı Köyünde kurulan istasyonda toplam çökme örneklerinde 16 PAH bileşiği, 12 fosforlu pestisit bileşiği ve 18 adet de klorlu pestisit bileşiği, GC-MS-MS tekniği kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. 13 PAH bileşiği, 8 fosforlu pestisit bileşiği ve 3 klorlu pestisit bileşiği yağmur suyunda tespit edilmiştir.

Yaş, kuru ve toplam çökme örneklerinden elde edilen veriler kullanılarak, çalışılan alıcı ortamdaki (çökme örneklemelerinin yapıldığı istasyonlar) PAH ve Pestisitlerin kaynakları nitel olarak tespit edilmiştir. Kirletici kaynak türleri ve bu kaynakların katkıları hakkında ön bir bilgi edinmek amacıyla, ölçülen PAH ve Pestisit bileşiklerinin istatistiksel parametreleri, dağılım şekilleri ve aralarındaki korelasyonlar kullanılmıştır. Daha sonra faktör analizi (FA) uygulayarak kirletici kaynak türleri tespit edilmiştir.

PAH bileşikleri için yaş çökme örneklerinden elde edilen verilerin istatistiksel analizleri sonucunda, tüm bileşikler log-normal dağılım göstermişlerdir. Yaş çökme örneklerine ait PAH bileşiklerinin aralarındaki korelasyon değerleri incelendiğinde AN ile AcNP, BaA ve Fl, FlA ile AcNP, Fl, PhA ve Py, Fl ile AcNP ve PhA ile AcNP arasında önemli korelasyonlar olduğu görülmektedir. Buna göre, aralarında yüksek korelasyon bulunan bu bileşiklerin, aynı kaynak bölgesinden veya benzer mekanizmalarla üretilip aynı yoldan geldikleri söylenebilir. PAH bileşiklerinin geldikleri sektörlerin sınıflandırılması ve örneklerdeki kompozisyon farklılıklarının incelenmesi amacı ile, yaş çökme örneklerinde ait üç boyutlu geri taşınım çizimleri bütün örnekleme günleri için, üç günlük olarak hesaplanmıştır. Geri taşınım çizimlerinin sınıflandırmaları, hava kütle hareketlerinin en çok güney (G), güneybatı(GB), kuzey (K) ve kuzeybatı (KB) sektörlerinden meydana geldiğini göstermektedir. PAH bileşikleri için yaş çökme örneklerinin uzun zamanlı

değişimleri incelendiğinde, tüm PAH bileşiklerinin soğuk aylarda belirgin bir biçimde yüksek çökme akılarına sahip olduğu görülmektedir.

TÜBİTAK yaş çökme örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerinden sadece AcNP, AN, BaA, BkFIA, Chy, FIA, Fl, PhA ve Py 'nin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından faktör analizine dahil edilmişlerdir. Faktör analizi sonucu toplam varyansın % 94.4'ünü açıklayan üç faktör belirlenmiştir. Birinci faktör "kömür ve doğal gaz yanması" olarak adlandırılmıştır. İkinci faktör ise "petrol (fuel-oil) ve LPG" yanmasından kaynaklanan PAH bileşiklerini içermektedir. Üçüncü faktörü oluşturan önemli PAH bileşiklerinin (BkFIA, Chy, AN, Fl ve PhA) trafikten kaynaklanan iz bileşikler olması sonucu bu faktör de "trafik" olarak belirlenmiştir.

PAH bileşikleri için TÜBİTAK kuru çökme örneklerinden elde edilen verilerin istatistiksel analizleri sonucunda, sadece PhA (Fenantiren) normal dağılım gösterirken diğerleri log-normal dağılım göstermişlerdir. Kuru çökme örneklerine ait PAH bileşiklerinin aralarındaki korelasyon değerleri incelendiğinde AN ile AcNP, Fl ve PhA ve PhA ile Fl, Chy ve AcNP arasında 0.80 değeri üzerinde bir korelasyon gözlenmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi, bileşikler arasında görülen bu yüksek korelasyonlar, bir şekilde bu bileşiklerin birbirleri ile ilişkili olduklarını göstermektedir. PAH bileşiklerinin geldikleri sektörlerin sınıflandırılması ve örneklerdeki kompozisyon farklılıklarının incelenmesi amacı ile, kuru çökme örneklerine de ait üç boyutlu geri taşınım modellemesi çizimleri bütün örnekleme günleri için, üç gün öncesinden olmak üzere hesaplanmıştır. Geri taşınım modellemesi çizimlerinin sınıflandırmaları, hava kütle hareketlerinin en çok batı (B), kuzeydoğu (KD) ve kuzeybatı (KB) sektörlerinden meydana geldiğini göstermektedir. Yaş ve kuru çökme örnekleri aynı istasyondan ve aynı günlerde toplandığı için yaş çökme için yapılan çizimler ve belirlenen sektörler kuru çökme örnekleri için de geçerlidir. PAH bileşikleri için kuru çökme örneklerinin uzun zamanlı değişimleri incelendiğinde, kış aylarında en çok artış dört halkalı bileşiklerden BaA ve beş halkalı bileşiklerden BbFIA ve BkFIA 'da olmuştur. Diğer bileşiklerde mevsimlere göre bir değişim gözlenmemiştir.

TÜBİTAK kuru çökme örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerinden sadece AcNP, AN, Chy, FIA, Fl, PhA ve Py 'nin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından faktör analizine dahil edilmişlerdir. Örnekler BkFIA ve BaA bileşiklerine faktör analizi uygulayabilecek yeterlilikte veriye sahip olamamıştır. TKÇ örnekleri için, 7 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen iki faktörle, TKÇ örneklerine ait toplam varyansın % 87.8'i açıklanmıştır. TKÇ örnekleri için belirlenen faktörlerin birincisi, faktör altında yoğunlaşan bileşiklerden ötürü TRAFİK olarak belirlenmiştir. TYÇ örneklerinde bu faktör üçüncü faktör olarak yer almaktadır. Bu faktörle toplam varyansın % 76.8'i açıklanmıştır. Bu faktör altında bulunan bileşiklerden AcNP, AN, Chy, FIA, FIA, ve PhA oldukça yüksek faktör değerine sahiptir. TKÇ örnekleri üzerinde etkili ikinci faktörü (kaynak) ise kömür, doğal gaz ve kok yanmasından kaynaklanan iz bileşikleri oluşturmaktadır. Bu faktör altında çıkan PAH bileşikleri Chy, FIA, PhA ve Py bileşikleridir. Bu faktörle toplam varyansın % 11'i açıklanmıştır.

PAH bileşikleri için Kadıllı toplam çökme örneklerinden elde edilen verilerin istatistiksel analizleri sonucunda, PAH bileşiklerinden AN, BkFIA, FIA, FI ve PhA normal dağılım gösterirken kalan beş bileşik log-normal dağılım göstermektedir. TYÇ ve TKÇ örneklerinde elde edilen dağılımlara kıyasla yüksek oranda normal dağılım gösteren bileşik elde edilmiştir. Bunun sebebi ise Kadıllı istasyonunu etkileyen PAH kaynaklarının sayısı ve çeşitliliğinin TÜBİTAK-UME istasyonunu etkileyenlere oranla daha az olmasıdır. Kadıllı toplam çökme örneklerine ait bileşikler arasındaki ikili korelasyonlarda ise Chy ile AcNP ve AN arasındaki korelasyon sayıları 0.80 üzerinde, diğer tüm bileşikler arasındaki değerler ise 0.90 üzerindedir. PAH bileşiklerinin geldikleri sektörlerin sınıflandırılması ve örneklerdeki kompozisyon farklılıklarının incelenmesi amacı ile, toplam çökme örneklerine ait üç boyutlu geri taşınım çizimleri bütün örnekleme günleri için, yine üç gün öncesinden hesaplanmıştır. Geri taşınım modellemesi çizimlerinin sınıflandırmaları, hava kütle hareketlerinin en çok güneybatı (GB), kuzey (K) ve kuzeybatı (KB) sektörlerinden meydana geldiğini göstermektedir. PAH bileşikleri için toplam çökme örneklerinin uzun zamanlı değişimleri incelendiğinde, TÜBİTAK kuru çökme örneklerinde olduğu gibi Kadıllı toplam çökme örneklerinde de ise kış aylarında en çok artış dört halkalı bileşiklerden BaA ve beş

halkalı bileşiklerden BbFIA ve BkFIA 'da olmuştur. Diğer bileşiklerde mevsimlere göre bir değişim gözlenmemiştir.

Kadıllı toplam çökeltme örneklerinde ölçülen PAH bileşiklerinden sadece AcNP, AN, Chy, FIA, Fl, PhA ve Py 'nin % 80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. KTC örnekleri için, 7 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen iki faktörle, KTC örneklerine ait toplam varyansın % 96.6'sı açıklanmıştır. Kadıllı toplam çökeltme örneklerinde, toplam varyansın %81,7 'sini açıklayan birinci faktördeki kaynak türü kömür ve doğal gaz yanması olarak belirlenmiştir. İz bileşiklerinden, birinci faktörde yüksek yüklerle çıkan bileşikler Py, Fl, AN, AcNP, FIA ve PhA bileşikleridir. KTC örnekleri üzerinde yapılan faktör analizi sonucu belirlenen ikinci faktör ise trafiktir. Bu faktörle toplam varyansın %14.9'u açıklanmıştır. Bu faktör altında yüksek faktör değerine sahip olarak çıkan Chy, FIA, PhA ve Py bileşikleridir.

Pestisit bileşikleri için yaş çökeltme örneklerinden elde edilen verilerin istatistiksel analizleri sonucunda, tüm bileşikler log-normal dağılım göstermişlerdir. Bu da bize örnekleme yerinde alınan örneklerin, birbirinden farklı kaynakların etkisi altında olduğunu göstermektedir. Yaş çökeltme örneklerine ait pestisit bileşiklerinin aralarındaki korelasyon değerleri incelendiğinde Betalindan ile gammalından, bromofosetil ile pirimifosmetil, fenthion ile pirimifosmetil, bromofosmetil ile fenthion ve pirimifosmetil arasında yüksek derecede korelasyon olduğu görülmektedir. Buna göre, aralarında yüksek korelasyon bulunan bu bileşiklerin, aynı kaynak bölgesinden veya benzer mekanizmalarla üretilip aynı yoldan geldikleri söylenebilir. Pestisit bileşikleri için de geldikleri sektörlerin sınıflandırılması ve örneklerdeki kompozisyon farklılıklarının incelenmesi amacı ile, yaş çökeltme örneklerinde ait üç boyutlu geri taşınım modellemesi çizimleri bütün örnekleme günleri için hesaplanmıştır. Geri taşınım çizimlerinin sınıflandırmaları, hava kütle hareketlerinin en çok kuzey (K) ve kuzeybatı (KB) sektörlerinden meydana geldiğini göstermektedir. Pestisit bileşikleri için yaş çökeltme örneklerinin uzun zamanlı değişimleri incelendiğinde, tüm pestisit bileşiklerinin çökeltmesinde mevsimsel bir değişim gözlenmemiştir.

TÜBİTAK yağ çökme örneklerinde ölçülen pestisit bileşiklerinden sadece betalından, bromofosetil, bromofosmetil, diazinon, fenthion, gammalından, ve pirimifosmetilin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. TYÇ örnekleri için, 7 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen bu iki faktörle, TYÇ örneklerine ait toplam varyansın % 89.2'si açıklanmıştır. TÜBİTAK yağ çökme örneklerinde, toplam varyansın % 66,72'sini açıklayan birinci faktördeki kaynak bölgesi örnekleme istasyonunun kuzeybatı yönü olarak belirlenmiştir. Bu faktör altında yüksek yüke sahip olan pestisit bileşikleri betalından, gammalından, fenthion, bromofosmetildir, bunlara ilaveten bromofosetil ve pirimifosmetilde düşük yüke sahip olsa da bu faktör altında mevcuttur. TYÇ çökme örneklerini etkileyen ikinci faktör ise kuzey yönü olarak tespit edilmiştir. Yine burada yüksek yükle bulunan bileşikler diazinon, bromofosetil ve pirimifosmetildir. Bunlarla birlikte bu faktör altında bromofosmetil ve fenthion bileşikleri de vardır. Bu faktörle toplam varyansın % 22.6'sı açıklanmıştır.

TÜBİTAK kuru çökme örneklerinde pestisit bileşikleri için elde edilen verilerin istatistiksel analizleri sonucunda, pestisit bileşiklerinden Betalından, Gammalından, Chlorpyrifos ve Guthion normal dağılım gösterirken diğer bileşikler log-normal dağılım göstermektedir. Bu da bize bu bileşiklerin aynı kaynaktan geldiğini diğer bileşiklerin ise farklı kaynaklardan gelmiş olabileceğini göstermektedir. Kuru çökme örneklerine ait pestisit bileşiklerinin aralarındaki korelasyon değerleri incelendiğinde Betalından ile gammalından ve chlorpyrifos, chlorpyrifos ile gammalından, fenthion ve malathion, fenthion ile malathion ve pirimifosmetil ve guthion ile malathion arasında yüksek düzeyde korelasyon olduğu görülmektedir. Burada da TYÇ örneklerinde olduğu gibi Betalından ve gammalından arasındaki korelasyon katsayısı yüksek değerdedir. Diğer örnekleme ve bileşik türleri için yapılan rüzgar sektör analizleri bu çökme türü ve bileşikleri için de aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda etkili olan rüzgar sektörlerinin kuzeydoğu (KD), batı (B) ve kuzeybatı (KB) olduğu tespit edilmiştir. Yine bu çökme türünde pestisit bileşikleri mevsimsel bir değişim göstermemişlerdir.

TÜBİTAK kuru çökme örneklerinde, ölçülen pestisit bileşikleri betalindan, bromofosetil, bromofosmetil, chlorpyrifos, diazinon, fenthion, gammalindan, guthion, malathion ve pirimifosmetilin dir. Bu bileşiklerin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. TKÇ örnekleri için, 10 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 3 faktör belirlenmiştir. Seçilen bu üç faktörle, TKÇ örneklerine ait toplam varyansın %89'u açıklanmıştır. TKÇ örnekleri üzerinde faktör analizi uygulandığında elde edilen birinci faktör kuzeydoğu sektörü olarak belirlenmiştir. Bu faktör altında betalindan, gammalindan, chlorpyrifos, malathion, guthion, fenthion ve bromofosetil yüksek yüklere sahiptirler. Yüksek yüke sahip olmasa da pirimifosmetil bu faktör altında bulunmaktadır. Rüzgar sektörleri altında çökme akı değerlerinin yoğunlaşması durumuna bakıldığında bu faktör altında çıkan bileşiklerin, kuzeydoğu sektörü altında yüksek çökme akılarına sahip oldukları görülmektedir. Bu nedenle bu faktör batı sektörü olarak belirlenmiştir. Bu faktörle birlikte toplam varyansın %60.3'ü açıklanmıştır. TKÇ örnekleri üzerinde etkili olan ikinci faktör batı sektörüdür. Bu faktör altında çıkan pestisit bileşikleri bromofosmetil, pirimifosmetil, malathion, guthion, fenthion ve bromofosetildir. Yine bu bileşikler rüzgar sektörlerine göre incelendiğinde, rüzgarın batı yönünde estiği durumda da mevcuttur. Bu nedenle bu faktör kuzeydoğu olarak tespit edilmiştir. Bu faktörle birlikte toplam varyansın %18.7'si açıklanmıştır. Üçüncü faktör olarak kuzeybatı sektörü tespit edilmiştir. Bu yönün belirlenmesinde en büyük etken bu faktörde ve bu sektörde en yüksek değer ve çökme akısına sahip diazinon bileşiğinin varlığıdır. Bu faktör altında bulunan diğer bileşik bromofosetildir. Bu faktörle ise toplam varyansın %10'u açıklanmıştır. TKÇ örnekleri üzerinde yapılan faktör analizi göstermektedir ki TYÇ örneklerinde olduğu gibi bu örnekleme üzerinde kuzey kesimden esen rüzgar etkili olmuştur. TYÇ örneklerinden farklı olarak batı sektöründen gelen taşınım etkisi de mevcuttur.

Kadılılı toplam çökme örneklerinde tespit edilen pestisit bileşiklerinden endrinaldehit, fenamifos, guthion, fosfamidon ve gammalindan normal dağılım gösterirken diğer bileşikler log-normal dağılım göstermektedirler. Betalindan ile gammalindan arasında korelasyon mevcuttur. Bunun yanı sıra Chlorpyrifos ile diazinon, fenthion ve pirimifosmetil, diazinon ile fenthion ve pirimifosmetil, fenthion

ile pirimifosmetil, gammalından ile guthion arasında yüksek seviyede korelasyon vardır. Kadıllı istasyonu için tespit edilen pestisit bileşiklerinin hava kütlerli taşınım sektörlerine göre çökme akı değerleri incelendiğinde, yoğunlaşmanın üç sektör altında olduğu görülmektedir. Bu sektörler güney (G), batı (B) ve kuzeybatı (KB) dır. Bu çökme türünde de pestisit bileşikleri mevsimsel bir değişim göstermemişlerdir.

Kadıllı toplam çökme örneklerinde ölçülen pestisit bileşiklerden sadece betalından, chlorpyrifos, diazinon, fenthion, gammalından, guthion, malathion ve pirimifosmetilin %80'inden fazlası ölçülebilecek düzeylerde bulduklarından dolayı faktör analizine dahil edilmişlerdir. KTÇ örnekleri için, 8 değişkenle faktör analizi çalıştırılmış ve 2 faktör belirlenmiştir. Seçilen bu iki faktörle, KTÇ örneklerine ait toplam varyansın % 83.4'ü açıklanmıştır. Kadıllı toplam çökme örneklerinde, toplam varyansın % 51,4 'ünü açıklayan birinci faktördeki kaynak bölgesi olarak, örnekleme istasyonunun güney yönü tespit edilmiştir. Çünkü bu faktör altında yüksek yüke sahip olan chlorpyrifos, diazinon, fenthion malathion ve pirimifosmetil pestisit bileşikleri, geri taşınım modellemesi çizimleri (back trajectory) çalışması sonucu elde edilen rüzgar sektör analizinde eksiksiz güney sektörü altında toplanmıştır. KTÇ çökme örneklerini etkileyen ikinci faktör ise batı ve kuzey batı yönü olarak tespit edilmiştir. Bu defa iki yön seçilmiştir çünkü bu bileşikler bu sektörler altında yakın çökme akı değerlerine sahip olarak dağılmışlardır. Yine burada çıkan betalından, gammalından, guthion ve malathion rüzgar sektör analizinde batı ve kuzey batı sektörü altında toplanmıştır. Rüzgar sektör analizi sonucuna göre, aynı sektör altında dichlorvos, fenamifos ve fosfamidon bileşikleri de görülmektedir. Bu bileşiklerden dichlorvos ve fenamifos Kadıllı'da bulunan seralarda kullanılan bir pestisit bileşiğidir. Bu faktörle toplam varyansın %32' si açıklanmıştır.

Faktör analizi çalışmasının genel sonuçlarının özeti Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de görüldüğü gibi yapılmıştır.

Tablo 5.1. PAH bileşikleri faktör analizi genel sonuçları

PAH Örnekleme İstasyonu			
Kaynak faktörü	TÜBİTAK	TÜBİTAK	KADILLI
	Yaş çökme	Kuru çökme	Toplam çökme
1	Kömür ve doğal gaz yanması	Trafik	Kömür ve doğal gaz yanması
2	Petrol ve LPG yanması	Kömür ve kok yanması	Trafik
3	Trafik		

Tablo 5.2. Pestisit bileşikleri faktör analizi genel sonuçları

Pestisit Örnekleme İstasyonu			
Kaynak faktörü	TÜBİTAK	TÜBİTAK	KADILLI
	Yaş çökme	Kuru çökme	Toplam çökme
1	Kuzeybatı yönü	Kuzeydoğu yönü	Güney yönü
2	Kuzey yönü	Batı yönü	Batı yönü ve kuzey batı yönü
3		Kuzey batı yönü	

Sonuç olarak, hem kentsel alanda hem de kırsal alanda yağmur sularının PAH kökenli kirlenmesinin nedenleri, trafik emisyonları ve fosil kökenli yakıtların yanma gazları olduğu açıkça görülebilir.

Pestisit bileşiklerinin yağmur sularını kirletmesinin nedenlerinin, kentsel alanda Gebze ilçesinde en fazla sera tarımcılığının yapıldığı Kadıllı, Göçbeyli, Cumaköy seralarından atmosferik hareketlerle taşınım sonucu olduğu, kırsal alanda ise güney yönünde Cuma köyü seralarından, batı yönünde Kadıllı köyü batısında yer alan seralardan, kuzey batı yönünde ise Göçbeyli köyü seralarından yine atmosferik hareketlerle taşınım sonucu olduğu söylenebilir.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmayla pestisit bileşiklerinin ve motorlu araç egzozlarından, evsel ve endüstriyel ısıtma sistemlerinden açığa çıkan polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiklerinin atmosfere yayıldığı ve yağmur yoluyla yağ olarak ve havadaki

partiküllere tutunmuş olarak yerçekimi etkisiyle kuru bir şekilde çökelme gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Bu bileşikler su ve çevre ekosistemini ve atmosferi kirletmektedirler ve ayrıca solunum, temas gibi yollardan insan vücuduna girerek kansere hatta DNA yapısında mutasyona yol açmaktadırlar. Bu nedenle pestisitlerin atmosfere yayılan miktarını azaltmak için, bu bileşiklerin kullanımının limitler ölçüsünde yapılmasını sağlamak gerekir. Bunu sağlayabilmek için daha etkili, uçuculuğu daha düşük olan ilaçlar geliştirilebilir veya bunların kabul edilebilir miktarlarda kullanımını sağlamak için, kullanan çiftçilerin bilgilendirilmesi sağlanabilir.

Pestisitlerin toprak, hava, suya karışmasını azaltabilmek için tarım sektörü çalışanlarının eğitilmeleri, pestisitlerin satışının sınırlandırılması, halkın bu konuda bilinçlendirilmesi, doğa ile uyumlu yeni nesil pestisitlerin geliştirilmesi önerilebilir. Organik tarımın teşvik edilmesiyle de hem doğa hem insan korunmuş olacaktır.

PAH'ların atmosfere salınımını azaltmak için gerek endüstriyel kuruluşlarda gerekse yerleşim alanlarında çevreyi daha az kirleten enerji kaynaklarının kullanılmasını sağlamak, motorlu araçlardan açığa çıkan kirletici miktarını azaltmak için ise kullanılan enerjinin doğa dostu enerji kaynağı olması üzerinde çalışmalar yapılmalı, yeni teknolojiler geliştirilmelidir.

Günümüzde mevcut fosil yakıtlar kullanıldığı sürece trafik kaynaklı gaz emisyonlarının katalitik konverter kullanımı, endüstriyel kaynaklı gaz emisyonlarının atmosfere verilmeden önce katalitik membran kullanımı ile arıtılarak atmosfere verilmesi PAH kaynaklı çevre kirliliğini büyük oranda azaltacaktır. Evsel kaynaklı gaz emisyonlarının ise kullanılan fosil kökenli enerji kaynağının güneş, rüzgar, jeotermal, biyogaz vb. gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile değiştirilmesi teşvik edilerek azaltılması mümkün olabileceği düşünülmektedir.

Geleceğe dönük olarak ise uzun vadede yenilenebilir enerji kaynakları kullanımı özendirilmelidir. Hem çevre dostu hem de ekonomik açıdan uygulanabilir yenilikçi teknolojiler kullanılarak, biyoyakıtlar gibi yakıtların üretim maliyeti düşürülerek

geniş çaplı kullanım alanları yaratılmalıdır. Böylece PAH emisyonlarının atmosfere salınımı azalarak, suya karışması da önlenebilecektir.

KAYNAKLAR

1. Akgül A., Çevik O., “İstatistiksel Analiz Teknikleri, SPSS’te İşletme Yönetimi Uygulamaları”, *Emek Ofset Ltd. Şti.* 2005, Ankara
2. Allen, J., O., “Atmospheric Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Oxygenated PAH”, Ph.D. Thesis, *Massachusetts Institute of Technology*, USA, (1997).
3. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1996, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts69.pdf> (**Ziyaret tarihi:10.10.07**)
4. Benlahcen, K., T., Chaoui, A., Budzinski, J., Bellocq, J., Garriques, P., H., “Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Mediterranean Coastal Sediments”, *Marine Pollution Bulletin*, 34, 298-305, (1997).
5. Bourette, C., Forti, M., Taniguchi, S., Bicego, M., C., Lotufo, P., A., “A Wintertime Study of PAHs in Fine and Coarse Aerosols in São Paulo City, Brazil”, *Atmospheric Environment*, 39, 3799-3811, (2005).
6. Coupe, R., H., Manning, M., A., Foreman, W., T., Goolsby, D., A., Majewski, M., S., “Occurrence of Pesticides in Rain and Air in Urban and Agricultural Areas of Mississippi, April-September 1995”, *The Science of the Total Environment*, 248, 227-240, (2000).
7. Draxler, R., R., And Rolph, G., D., 2003, *HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model* [online], NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html> (**Ziyaret tarihi:10.12.06**)
8. Dr. Ülkü Yücel, “Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri”, Ankara Nükleer Araştırma ve eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, <http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc>, (**Ziyaret Tarihi: 15.10.07**)
9. Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Delen, N., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., “Türkiyede Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalışı Sorunları”, Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre, <http://www.zmo.org.tr/etkinlikler/6tk05/030nafizdelen.pdf>, (**Ziyaret Tarihi:11.02.06**)

10. EPA, a. "Summary of OPP reduced- risk pesticides initavite. US EPA", 2 pp. (1999).
11. EPA, b. "Fisal year 1999 work plan. US EPA", 4 pp. (1999)
12. Gevao, B., Jones, K., C., Hamilton-Taylor, J., "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria, UK.", *The Science of Total the Environment*, 215, 231–242 (1998a).
13. Gullino, M., L., and Kuijpers, L., A., M., "Social and politicial implication of managing plant diseases with restricted fungicides in Europe", *Annu. Rev. Phytopath.*, 32, 559-579, (1994).
14. Handley, A., J., "Extraction Methods in Organic Analysis", First edition, *CRS Press*, 64-65, (1999).
15. Haque, R., Freed, V.H., *Residue Review*, 52, 89-116, (1974)
16. Hoff, R., M., Strachan, W., M., J., Sweet, C.,W., Chan, C., H., Shackleton, M., Bidleman, T., F., "Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: A review of data through 1994" *Atmospheric Environment*, 30, 3505–3527, (1996).
17. Information on Toxic Chemicals, Wisconsin Department of Health and Family Services, 2000, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)", <http://dhfs.wisconsin.gov/eh/chemfs/pdf/pah.pdf>, (**Ziyaret Tarihi:11.03.08**).
18. IUPAC, " Pesticides Report 41. Significance of the Long Range Transport of PEsticides in the Atmosphere", *Pure Applied Cemistry*, 71, 1359-1383, (1999).
19. Jury, W., A., Spencer, W., F., Farmer, W., J., " Behaviour Assesment Model for Trace Organics in Soil: I. Model Description", *Journal Environmental Quality*, 12, 558-564, (1983).
20. Kamens, R., M., Perry, J., M., Saucy, D., A., Bell, D., A., Newton, D., L., Brand, B., "Factors Which Influence Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Decomposition on Wood Smoke Particles", *Environment International*, 12, 131-136, (1985).
21. Karabay, Ü., "Bazı Sinerjistik Etkili İnektisitlerin Memeli Sistemleri Üzerinde Toksik Etkilerinin Araştırılması", Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü*, 2000.
22. Karakaş, D., Ölmez, İ., Tuncel, G., "Application of Ion Chromatography, Nuclear and Spectrochemical Techniques for Trace and Major Element Determination in Seaside Aerosols", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 705-720, (2002).
23. Karakaş, D., Pekey, B., Karakoç, T., F., Tolun, L., Morkoç, E., Tüfekçi, H., Yakupoğlu, G., Yakan, H., "İzmit Körfezi'ne Giren Kanserojenik Polisiklik

- Aromatik Hidrokarbonlar (PAH): Kaynak ve Seviye tespiti”, *TÜBİTAK Yer Deniz ve Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubu proje raporu*, 22-26, (2004).
24. Khalili, N., Scheff, P., A., Holsen, T., M., “PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels and Wood Combustion Emissions”, *Atmospheric Environment*, 29, 533-542, (1995).
 25. Kulkarni, P., Venkataraman, C., “Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mumbai, India”, *Atmospheric Environment*, 34, 2785-2790, (2000).
 26. Larsen, R., K., Baker, J., E., “Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods”, *Environmental Science and Technology*, 37, 1873-1881, (2003).
 27. Malinowski E.R., “Factor Analysis in Chemistry”, **John Wiley & Sons. Inc.**, 1991, USA.
 28. Majewski, M., S., Foreman, W., T., Goolsby, D., A., “Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, part I-rain”, *The Science of the Total Environment*, 248, 201-212, (2000)
 29. Mastral, A., M., Callén, M., S., Murillo, R., Garcia, T., Organic Atmospheric Pollutants: Polycyclic Hydrocarbons, (2000).
 30. McCormick, S., “Source Receptor Modelling of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition to Massachusetts Bay”, M.Sc Thesis, *University of Massachusetts Lowell*, Lowell MA, 01854, USA, (1998).
 31. Miguel, A., H., Pereira, P., A., P., “Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene and Indeno(1,2,3-c,d)pyrene: New Tracers of Automotive Emissions in Receptor Modelling”, *Aerosol Science and Technology*, 10, 292-295, (1989).
 32. Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Chevreuil, M., “Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: Assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters”, *Atmospheric Environment*, 37, 3135–3146, (2003).
 33. Namiesnik, J., Gryniewicz, M., Polkowska, Z., Gorecki, T., “Pesticides in Precipitation in the Gdansk Region (Poland)”, *Chemosphere*, 43, 303-312, (2001).
 34. Ohura, T., Kume, K., Noda, T., Amagai, T., Fusaya, M., “Seasonal and spatial trends of suspended-particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Shizuoka, Japan”, *Journal Hazardous Materials*, 144, 513-521, (2007).
 35. Okuda, T., Kumata, H., Takada, H., “Origin of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chinese Cities Solved by Compound-Specific Stable Carbon Isotopic Analysis”, *Organic Geochemistry*, 33, 1737-1745, (2002).

36. Park, S., S., Kim, Y., J., Kang, C., H., “Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea”, *Atmospheric Environment*, 36, 2917-2924, (2002).
37. Papageorgopoulou, A., Manoli, E., Touloumi, E., Samara, C., “Polycyclic aromatic Hydrocarbons in the ambient air of Grek towns in relation to other atmospheric pollutants”, *Chemosphere*, 39, 2183-2199, (1999).
38. Pekey, B., “İzmit Körfezi Kuru ve Yaş Çökeltme Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar:Kaynakları, Seviye Tespiti ve Zamana Göre Değişimleri”, Doktora Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmit, 21-100, (2004).
39. Perry, R., Baek, S., O., Field, R., A., Goldstone, M., E., Kirk, P., W., Lester, J., N., “A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior”, *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 279-300, (1991).
40. Phenomenex, “SPE Kullanım Klavuzu”, 1999.
41. Ragsdale, N., N. and Sisler, H., D., “Social and political implication of maninging plant disease in the United States”, *Annu. Rev. Phytopath.*, 32, 545-557, (1994).
42. Rolph, G. D., 2003, *Real-Time Enviromental Applications and Display System (READY)* [online], NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, (Ziyaret tarihi:01.12.06)
43. Seiberg, J., N., Woodrow, J., .E., *Residue Review*, 85, 217-229 (1983).
44. Simcik, M., F., Eisenreichs, J., Liroy, P., J., “Source Apportionment and Soruce/Sink Relationships of PAHs in the Coastal Atmosphere of Chicago and Lake Michigan”, *Atmospheric Environment*, 33, 5071-5079, (1999).
45. Skoog, D., A., Holler, F., J., Nieman, T., A., Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., “Enstrumental Analiz İlkeleri”, Birinci baskı, *Bilim Yayıncılık*, 529-535, (1998).
46. Stalloness L., Beseler C, “Pesticide Illness, Farm Practices, and Neurological Symptomps among Farm Rsidents in Colorado”, *Environmetal Research*, 90, 89-97, USA,(2001)
47. Şengörür, B., İsa, D., “Sakarya Nehri’ne Ait Su Kalite Gözlemlerinin Faktör Analizi”, *Türk J. Engin. Environ. Sci.*, 25, 415-425, (2001).
48. Tsapakis, M., Stephanou, E., G., Karakassis, I., “Evaluation of Atmospheric Transport as a Non-point Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments of the Eastern Mediterranean”, *Marine Chemistry*, 80, 283-298, (2003).

49. U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), "Emissions Inventory of Section 112 (c) (6) Pollutants: Polycyclic Organic Matter (POM), 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TCDF, PCBs", (1998).
50. Wang, X., M., Ding, X., Xie, Z., Q., Xiang, C., H., Mai, B., X., Sun., L., G., Zheng, M., Sheng, G., Y., Fu, J., M., Pöschl, U., "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification", *Atmospheric Environment*, 41, 2061-2072, (2007).
51. WHO air quality guidelines, 2nd edition, chapter 5.9, 2000, http://www.euro.who.int/air/activities/20050223_4, (Ziyaret tarihi:05.01.08)
52. Wu, Y., Zhang, J., Zhu, Z., "Polycyclic AromaticHydrocarbons in the Sediments of the Yalujiang Estuary, North Carolina", *Marine Pollution Bulletin*, 46, 619-625, (2003).
53. Yang, H., H., Lai, S. O., Hsieh, L., T., Husueh, H., J., Chi, T., W., "Profiles of PAH Emission from Steel and Iron Industries", *Chemosphere*, 48, 1061-1074, (2002).
54. Yunker, M., B., MacDonald, R., W., Vingarzan, R., Mitchell, R., H., Gayette, D., Sylvestre, S., "PAHs in the Fraser River Basin: a Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition", *Organic Geochemistry*, 33, 489-515, (2002).
55. Zhang, J., L., G., Li, X., D., Qi, S., H., Liu, G., Q., Peng, X., Z., "Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in subtropical city, Guangzhou, South China", *Science of the Total Environment*, 355, 145-155, (2006).

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli Gebze ilçesinde tamamladı. 2000 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldu. 2004-2005 yılları arasında Amerika Birleşik Devletleri'nin Mississippi eyaletinde bulunan The University of Southern Mississippi'de bir yıl süreyle ziyaretçi araştırmacı olarak görev yaptı. Bu üniversitede gerçekleştirilen çalışmalarla ilgili olarak uluslararası bilimsel dergilerde iki adet makale yayınlandı. Birinci makale, Binici B., Fortenberry D.I., Leard K.C., Molden M., Olten N., Popwell S., Pojman A.J., "Spherically Propagating Thermal Polymerization Fronts", Journal of Polymer Science, Part A., 44, 1387-1395, 2006'dır. İkinci makale Pojman A.J, Viner V., Binici B., Lavergne S., Winsper M, Golovaty D., Gross L., "Snell's Law of Refraction Observed in Thermal Frontal Polymerization", Chaos, 17, 033125, 2007'dir. 2005 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir. 2006 yılı 15 Mayıs tarihinden beri TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME), Kimya Grubu Laboratuvarlarında araştırmacı olarak görev yapmaktadır.