



**BURSA'DA YARIKIRSAL BİR BÖLGEDE
POLİKLORLU BİFENİLLERİN(PCB'LER) FARKLI
ÖRNEKLEYİCİLER KULLANILARAK
ÖRNEKLENMESİ
A. Egemen SAKIN**



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BURSA'DA YARIKIRSAL BİR BÖLGEDE POLİKLORLU
BİFENİLLERİN(PCB'LER) FARKLI ÖRNEKLEYİCİLER KULLANILARAK
ÖRNEKLENMESİ**

A. Egemen SAKIN

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

(Danışmanı)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2015

TEZ ONAYI

A. Egemen SAKIN tarafından hazırlanan ‘‘Bursa’da Yarıkırsal Bir Bölgede Poliklorlu Bifenillerin (PCB’ler) Farklı rnekleyiciler Kullanılarak rneklenmesi’’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü evre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Başkan: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

İmza

Uludağ . Mühendislik Fakültesi,
evre Mühendisliği Anabilim Dalı

ye: Doç. Dr. Fatma ESEN

İmza

Uludağ . Mühendislik Fakültesi,
evre Mühendisliği Anabilim Dalı

ye: Yrd. Doç. Dr. Aşkın Birgl

İmza

Bursa Teknik . Doğa Bilimleri, Mimarlık ve Mühendislik Fakültesi,
evre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü Müdürü

.././....(Tarih)

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmasında;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.././.....

İmza

Ad ve Soyadı

Yüksek Lisans Tezi
BURSA'DA YARI KIRSAL BİR BÖLGEDE POLİKLORLU
BİFENİLLERİN(PCB'LER) FARKLI ÖRNEKLEYİCİLER KULLANILARAK
ÖRNEKLENMESİ
A.Egemen SAKIN
Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmada, yarıkırsal bir bölge olan Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde 2013 yılında aktif ve pasif örnekleyiciler kullanılarak atmosferik örnekler poliklorlu bifenilleri (PCB'ler) analiz etmek için toplanmıştır. Örneklemelerde yüksek hacimli hava örnekleyici (YHHÖ), modifiye su yüzeyli örnekleyici (MSYÖ), Harner türü pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) ve grubumuzun geliştirdiği PHÖ kullanılmıştır. Bu kapsamda, YHHÖ ile MSYÖ ve PHÖ'ler her mevsim birer aylık süreler ile paralel çalıştırılmışlardır. Bu sayede örnekleme katsayısı (R) değerleri hesaplanmıştır. Öte yandan, PHÖ'ler kullanılarak bir yıl boyunca değişik zaman dilimleri (10, 20, 40 ve 60 gün) için örneklemelere devam edilmiştir. Atmosferik PCB konsantrasyonları kullanılan örnekleyici türüne bağlı değişse de 290 pg/m³ civarında hesaplanmıştır. Örnekleme genelinde 3- ve 4- klorlu türlerin baskın olduğu ve elde edilen konsantrasyonların sıcaklıkla arttığı görülmüştür. YHHÖ ile sürekli alınan kısa süreli örnekler ile bir bölge için birkaç örneğin temsil edici olamayacağı görülmüştür. Zira her bir mevsimde en düşük ve en yüksek değerler arasında 100 kata kadar fark bulunmuştur. Ayrıca PCB'lerin mekânsal değişimlerinin incelenmesi amacıyla üç farklı karakterdeki bölgeden (yarıkırsal, kentsel ve trafik yoğunluğu olan kentsel) 2014-2015 yıllarında bir yıl süre ile Harner türü PHÖ'ler ile dış ortam örnekleri alınmıştır. Bu veriler mekân ve zamana bağlı olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atmosfer, poliklorlu bifeniller, pasif örnekleme, su yüzeyli örnekleyici, örnekleme katsayısı

2015, 52 +viii Sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

SAMPLING OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) WITH DIFFERENT
SAMPLERS IN A SEMI-RURAL REGION IN BURSA

A.Egemen SAKIN

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

In this work, atmospheric samples were collected with passive and active sampling to analyze polychlorinated biphenyls (PCB's) on Uludag University Campus, which is a semi rural area. In this sampling high volume air sampler (HVAS), modified water surface sampler (MWSS), Harner type passive air sampler (PAS) and a passive air sampler which developed our group was used to collect atmospheric samples. In this concept HVAS, MWSS and PAS's operated together for a month in every season, thus sampling ratios (R) were calculated. On the other hand PHÖ samplings were sustained for a year with different time periods (10, 20, 40 and 60 days). Even atmospheric PCB concentrations varied according to sampler type, their average calculated approximately 290 pg/m³. It is observed that 3- and 4- chlorinated homologues were dominant kinds and concentrations increasing with temperature. Consecutively and short-term HVAS samples showed that several samples can not be representative for a region. Because it was found that there were up to 100 times differences between the minimum and maximum values for each of the season. Also, to examine spatial differences of atmospheric PCB concentrations, Harner type PAS samples were collected from three different region (semi-rural, rural and rural with high traffic) in 2014-2015 for a year. These data were assessed depending on the site and time.

Anahtar Kelimeler: Atmosphere, polychlorinated biphenyls, passive sampling, water surface sampler, sampling ratio

2015, 52 +viii Pages

TEŞEKKÜRLER

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi, hoşgörü ve desteğini esirgemeyen, motivasyonumun her zaman yüksek kalmasını sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, örneklemelerde ve laboratuvar analizlerinde büyük bir dayanışma ile çalıştığımız arkadaşım Y. Mine EVCI'ye, yoğun temposuna rağmen örneklemelerde ve analizlerde karşılaştığım sorunların çözümü için her zaman vakit ayıran değerli hocam Doç. Dr. Sıddık CİNDORUK'a, örneklemelerde ve aklıma takılan her konuda yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Fatma ESEN'e, laboratuvar çalışmalarını adım adım öğrendiğim Yrd. Doç. Aşkın BİRGÜL'e, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Doç. Dr. Eftade GAGA ve Arş. Gör. Akif ARI'ya, Bölümümüz'de huzurlu bir çalışma ortamı sağlayan bölüm başkanımız saygıdeğer Prof. Dr. Seval K. AKAL SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana kazandırdığı bakış açısı ve hayata karşı olan duruşun yanında her konuda göstermiş olduğu destek ve ilgiden dolayı sevgili annem Zergüzel UYSAL'a, her zaman bir abladan fazlası olan, mesleğimi seçmemde en büyük etken ve çalışma disiplini yanında birçok açıdan örnek aldığım sevgili ablam Işıl SAKIN'a, stresli ve zor günlerimde moralimi her zaman üst seviyede tutmamı sağlayan sevgili eşim Gökçe GEÇKİN SAKIN'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın maddi desteğini sağlayan Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
İÇİNDEKİLER	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1 YARI UÇUCU ORGANİKLER(YUO'LER)	3
2.2. POLİKLORLU BİFENİLLER (PCB'LER).....	3
2.3. AKTİF ÖRNEKLEME	4
2.4. PASİF ÖRNEKLEME	5
3. MATERYAL VE METHOD.....	8
3.1 ÖRNEKLEME.....	8
3.2 EKSTRAKSİYON VE ANALİZ	10
3.3 KALİTE KONTROLÜ	12
3.4 R DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI.....	12
4.BULGULAR	14
4.1. YHHÖ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR.....	14
4.1.1. YHHÖ İle Elde Edilen Konsantrasyonlar	14
4.1.2. Elde Edilen Konsantrasyonların Mevsimlere Göre Değişimi	16
4.1.3. Bölgede Elde Edilen Konsantrasyonların Tarihsel Değişiminin İncelenmesi	17
4.1.2. YHHÖ İle Elde Edilen Değerlerin Partikül ve Gaz Faz Dağılımının İncelenmesi	18
4.1.6 Atmosferik Konsantrasyonların Meteorolojik Şartlarla Olan İlişkileri	19
4.1.6.1. Mevsimsel Konsantrasyonların Sıcaklıkla Olan İlişkileri.....	20
4.1.7. Homolog Dağılımlarının İncelenmesi.....	25
4.1.8. Mevsimsel Maksimum Ve Minimum Değerlerin İncelenmesi	26
4.2. MSYÖ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR.....	27
4.2.1 R Değerlerinin İncelenmesi.....	27
4.2.2 MSYÖ İle Elde Edilmiş Çözünmüş Faz PCB Konsantrasyonlarının İncelenmesi	29

4.2.3. Konsantrasyonların Partikül Faz ve Gaz Faz Dağılımlarının İncelenmesi ...	30
4.2.4. MSYÖ Konsantrasyonlarının Homolog Grup Dağılımlarının İncelenmesi..	31
4.2.5. YHHÖ ve MSYÖ Sonuçlarının Homolog Dağılımlarının Karşılaştırılması .	31
4.2.5. YHHÖ İle Elde Edilen Konsantrasyon Değerlerinin Mevsimsel Olarak İncelenmesi	32
4.3 PUF DİSK ÖRNEKLEYİCİ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR	34
4.3.1 Hesaplanan R Değerleri	34
4.3.2 “b” Değerlerinin Hesaplanması.....	36
4.3.3 PHÖ’lerde Oluşan Birikimlerin İncelenmesi	37
4.3.4 Konsantrasyonların Mevsimsel Değişimlerin İncelenmesi.....	38
4.3.5 Konsantrasyonların Homolog Dağılımların İncelenmesi.....	42
4.4. BÖLGESEL PUF DİSK ÖRNEKLEMESİ İLE ELDE EDİLEN BULGULAR.....	43
4.4.1. Örneklem Programı	43
4.4.3 Mevsimsel Değişimlerin Bölgelere Göre İncelenmesi	46
4.4.4. Homolog Grup Dağılımlarının İncelenmesi.....	48
4.4.5. Bölgelerdeki Tarihsel Değişimin İncelenmesi	49
4.5. PASİF PUF ÖRNEKLEYİCİ İLE ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	51
4.5.1. R Değerleri’nin İncelenmesi	51
4.5.2. “b” Değerlerinin İncelenmesi.....	52
4.5.3. PHÖ’lerde Oluşan Birikimlerin İncelenmesi	53
4.5.4. PHÖ İle Elde Edilen Konsantrasyonların İncelenmesi	54
4.5.5. Konsantrasyonların Mevsimsel Değişimlerinin İncelenmesi.....	55
4.5.6. Homolog Dağılımlarının İncelenmesi.....	56
5. SONUÇ.....	59
KAYNAKLAR	62

KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

±	Artı eksi
≈	Yaklaşık
Hg	Civa
°C	Santigrat derece
p	Güven aralığı
R	Örnekleme katsayısı
r	Regresyon katsayısı

Açıklama

Kısaltmalar

ACE	Aseton
BGB	Batı Güneybatı
BKB	Batı Kuzeybatı
BT	BUTAL
DCM	Diklorometan
dk	Dakika
GC	Gaz Kromatografisi
GFF	Cam Elyaf Filtre
HEX	Hekzan
K	Kuzey
KD	Kuzeydoğu
KOK	Kalıcı Organik Kirletici
LOD	Belirleme Limiti
m	Metre
m ³	Metreküp
max.	Maksimum
MeOH	Metanol
min.	Minimum
mL	Mili Litre
mm	Mili metre
mm	Milimetre
MSYÖ	Modfiye Su Yüzeyle Örnekleyici
ng	Nano gram
PAH	Çok Halkalı Aromatik Hidrokarbonlar
PAS	Pasif Örnekleyici
PCB	Poliklorlu Bifeniller
PCDD	Poliklorlu Dibenzodoksitler
PCDF	Poliklorlu Dibenzofuranlar
PE	Petrol Eteri
pg	Pikogram

Açıklama

PHÖ	Pasif Hava Örneleyici
PM	Partikül Madde
PUF	Poliüretan Köpük
SB	Setbaşı
TUBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu
μm	Mikro metre
UÜK	Uludağ Üniversitesi Kampüsü
YHHÖ	Yüksek Hacimli Hava Örneleyici
YUO	Yarı Uçucu Organikler



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Pasif örnekleyicilerin örnekleme eğrisi.....	7
Şekil 3.1.	Modifiye su yüzeyli örnekleyici.....	8
Şekil 3.2.	Pasif Hava Örnekleyici ve PUF Disk Örnekleyici.....	9
Şekil 3.3.	Yüksek hacimli hava örnekleyici.....	9
Şekil 4.1.	Gaz ve partikül faz konsantrasyonları.....	15
Şekil 4.2.	PCB türlerinin ve homologlarının mevsimsel değişimleri.....	18
Şekil 4.3.	Toplam PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları ve atmosferik sıcaklıklarla ilişkileri.....	20
Şekil 4.4.	Bursa ve çevresi.....	22
Şekil 4.5.	Kış dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi.....	23
Şekil 4.6.	İlkbahar dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi.....	23
Şekil 4.7.	Yaz dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi.....	24
Şekil 4.8.	Sonbahar dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi.....	24
Şekil 4.9.	Toplam homolog grup yüzdeleri.....	25
Şekil 4.10.	Homolog grupların faz dağılımları.....	26
Şekil 4.11.	Mevsimsel maksimum ve minimum konsantrasyonların homolog dağılımları.....	27
Şekil 4.12.	Hesaplanan R değerleri.....	28
Şekil 4.13.	Toplam konsantrasyonların tarihsel değişimi.....	31
Şekil 4.14.	Atmosferik konsantrasyonların homolog grup dağılımı.....	33
Şekil 4.15.	Konsantrasyonların mevsimsel değişimleri.....	34
Şekil 4.16.	Mevsimsel “b” değerleri.....	35
Şekil 4.17.	Toplam kütlelerin zaman bağlı değişimi.....	37
Şekil 4.18.	Örneklemede Elde edilen Kütle Değerleri.....	38
Şekil 4.19.	Mevsimsel Konsantrasyonlar ve Kütle Değerleri.....	39
Şekil 4.20.	Meteorolojik etkilerin mevsimsel konsantrasyonlara etkisi.....	40
Şekil 4.21.	Rüzgar Yönleri ile Konsantrasyonların İlişkileri.....	41
Şekil 4.22.	Homolog dağılımları.....	43
Şekil 4.23.	Örnekleme noktaları.....	44
Şekil 4.24.	Bölgelerde elde edilen ortalama konsantrasyonlar.....	46
Şekil 4.25.	Elde edilen konsantrasyonların mevsimsel değişimi.....	47
Şekil 4.26.	Bölgelerde elde edilen homolog grup dağılımları.....	49
Şekil 4.27.	BUTAL bölgesinde elde edilen konsantrasyonların tarihsel değişimi.....	50
Şekil 4.28.	UÜK bölgesinde elde edilen konsantrasyonların tarihsel değişimi.....	51
Şekil 4.29.	Toplam Kütlelerin Zamana Bağlı Değişimleri.....	53
Şekil 4.30.	Örneklemede Elde Edilen Kütle Değerleri.....	54
Şekil 4.31.	Örneklemede Elde Edilen Konsantrasyonlar.....	55
Şekil 4.32.	Mevsimsel Konsantrasyonlar ve Meteorolojik Etkiler ile İlişkileri ..	56
Şekil 4.33.	Konsantrasyonların rüzgar yönlerine göre değişimi.....	57
Şekil 4.34.	Homolog Grup Dağılımları.....	58

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4. 1. Türkiye ve Dünya’da yapılmış bazı çalışmalar	15
Tablo 4. 2. En düşük ve en yüksek 10 adet rüzgar hızındaki konsantrasyon değerleri ..	25
Tablo 4. 3. En Düşük ve En Yüksek 5 Adet Rüzgar Hızındaki Konsantrasyon Değerleri	33
Tablo 4.4 Rapor edilen R değerleri	36
Tablo 4. 5. En Düşük ve En Yüksek 5 Adet Rüzgar Hızındaki Konsantrasyon Değerleri	42
Tablo 4.6. En Düşük ve En Yüksek 5 Adet Rüzgar Hızındaki Konsantrasyon Değerleri	56



1.GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) yüksek birikme potansiyelleri ile doğada uzun süre kalabilirler (UNEP, 2002). Biyolojik olarak birikebilme potansiyelleri sayesinde besin zincirinde ilerleyebilmekte ve toksik etkileri sebebiyle doğal yaşamı tehdit etmektedirler (Stockholm Convention 2011).

KOK'ların önemli bir üyesi olan poliklorlu bifeniller (PCB'ler) IARC tarafından insanlar ve hayvanlar üzerinde görülen kanserojenik etkileri sebebiyle birinci sınıf kanserojen maddeler olarak sınıflandırılmışlardır (IARC). Dahili hormon reseptörlerine yaptıkları girişim sebebiyle de endokrin bölücü kimyasallar olarak nitelendirilmişlerdir (Lauby-Secretan ve ark. 2013, IARC). Kalıcılıkları, biyolojik olarak birikmeleri ve uzun mesafe taşınabilmeleri gibi ekolojik özellikleri ile bahsettiğimiz zararlı etkileri ve toksisiteleri sebebiyle PCB'lere bilim camiası tarafından ilgi duyulmaktadır. Ayrıca Dünya Sağlık Örgütü'nün yaptığı çalışmalara göre, 1929–1977 yılları arasında dünya çapında 1,2 milyon ton PCB üretildiği göz önüne alındığında bu kirleticilerin önemli bir problem oldukları daha iyi anlaşılacaktır (WHO, 1993).

Yarı uçucu karakterleri, kimyasal reaksiyonlara girmemeleri, ısı yalıtımı ve elektrik iletkenliğinde başarılı olmaları sebebiyle PCB'ler birçok teknik uygulamada kullanılmışlardır (JENSEN, 1972). Bu yaygın kullanımları sebebiyle PCB'ler hala kullanılmakta olan ya da önlem alınmamış kaynaklarından sürekli buharlaşmakta ve kalıcılıkları sebebiyle uzun mesafeler taşınabilmektedirler (Colombo ve ark. 2013). Atmosferde bulunan PCB'ler uzun mesafeler taşınmakta, sulak alanlara ve karasal bölgelere çökelmekte ve daha sonra bu bölgelerde tekrar atmosfere buharlaşarak taşınımına devam etmektedirler (Tasdemir ve ark. 2007).

KOK'ların izleme çalışmalarında pasif ve/veya aktif örnekleyiciler kullanılmıştır (Cindoruk ve Tasdemir, 2007b, Tasdemir ve Esen, 2007, Persoon ve Hornbuckle, 2009, Choi ve ark. 2008). Aktif örnekleyiciler ile karşılaştırıldıklarında kullanım kolaylığı, maliyet düşüklüğü ve güç kaynağından bağımsız olmaları gibi avantajları olan pasif örnekleyiciler, (Gouin ve ark. 2008, Harner ve ark. 2004, Wania ve ark. 2003) son dönemlerde KOK'ların konsantrasyonlarının mekansal ve zamansal trendlerinin incelenmesinde önemli hale gelmişlerdir.

Aktif örnekleyicilerin, pasif örnekleme yöntemlerine göre elektrik ihtiyacı, pompa maliyeti ve işletmedeki bazı karmaşıklıklar gibi dezavantajları olsa da, kısa süreli değişiklikleri gözlemleyebilmek için yüksek hacimli hava örnekleyicilerin (YHHÖ'ler) kullanılması uygundur (Xu ve ark. 2013, Cai ve ark. 2013, Walther ve ark. 2008, Mari ve ark. 2008).

Yapılan bu çalışma ile amaçlananlar şöyle özetlenebilir:

- (i) Genelde atmosferde stabil olduğu düşünülen PCB konsantrasyon sürekli alınan örneklerle salınımlarının belirlenmesi,
- (ii) yıl içerisindeki atmosferik PCB seviyelerindeki farklılıklar, mevsimsel değişimler ile atmosferdeki PCB miktarlarının meteorolojik şartlara bağlı değişimlerin ortaya konması, PCB'lerin gaz ve partikül faz seviyelerinin belirlenmesi
- (iii) PCB'lerin örneklenmesi için yüzey olarak suyun kullanıldığı bir örnekleyicinin geliştirilmesi ve değerlendirilmesi,
- (iv) bir yıl boyunca farklı süreler ile yapılan pasif örnekleme ile poliüretan köpük(PUF) disklerin örnekleme karakteristiklerinin belirlenmesi ve mevsimlere özel örnekleme katsayılarının (R) hesaplanması,
- (v) 2014-2015 yıllarında yapılan çalışmalar ile Farklı karakterdeki bölgelerdeki atmosferik PCB konsantrasyonların belirlenmesi,
- (vi) daha önce yapılan çalışmalar ile elde edilen konsantrasyonların karşılaştırılması

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Yarı Uçucu Organikler(YUO'ler)

Yarı uçucu organiklerin (YUO'ler) 100-450 °C arasında değişmektedir. Buhar basınçları ise normal koşullarda 10^{-1} - 10^{-7} mm Hg arasında değişim gösterir. Bu kirleticiler atmosferde gaz halinde ya da partiküller üzerinde bulunurlar. YUO'lerin en önemlileri ise PCB'ler, çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), poliklorlu dibenzodioxinler (PCDD'ler), poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler) ve pestisitlerdir (Vardar; 2001). Bu kirleticiler doğaya genel olarak hava aracılığıyla geçiş yapmaktadır. Örnek olarak fosil yakıtların yanması sonucu (PAH'lar), toprak ve bitki örtüsü üzerine spreylene yoluyla (OCP'ler), kirletici içeren boylardan, kapasitörlerden ve transformatörlerden buharlaşma sonucunda (PCB'ler) doğaya geçiş yapmaktadırlar. (Mcveety ve Hites, 1988, Bidleman ve ark. 1995, Park ve ark. 2001, Fang ve Al-Abed, 2008).

YUO'ler normal çevre şartlarında gaz fazına geçme eğilimindedirler. Kalıcılıkları fazla olduğundan çökelme ve buharlaşma döngüsü defalarca tekrarlanabilmektedir. Bu sebepten kaynaklardan çok uzaklarda birikim gösterebilmektedirler. Atmosferde YUO'ler ortam sıcaklığı ve fizikokimyasal özelliklerine göre partikül ve gaz fazda bulunabilirler (Pozo ve ark. 2004). Uçucu organiklerin aerosol ve gaz fazı arasındaki dağılımı buhar basıncı, hava sıcaklığı, partikül boyutu dağılımı ve kirletici konsantrasyonu gibi parametrelere bağlıdır (Yamasaki ve ark. 1982; Bidleman ve ark. 1986). Uçucu organik kirleticiler çok geniş aralıkta buhar basıncına sahip olmaları ve kalıcılık özellikleri bu bileşiklerin aynı zamanda her yerde mevcut birleşikler olmasını sağlamıştır. Bilinen kaynaklarından binlerce kilometre ötede bile görülmüşlerdir. (Mcveety ve Hites, 1988, Wania ve ark. 2003)

2.2. Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)

PCB'ler kalıcı organik kirleticiler grubunun en önemli üyelerinden biridir. 1867 de sentezlenmişler ve ticari olarak kullanımları 1954'te başlamıştır (URL:www.iarc.fr) Teorik olarak toplamda 209 adet PCB türü vardır (WHO, 1993). Toksik özellikleri, biyolojik birikimleri ve doğal olarak parçalanma sürecine karşı olan dirençleri sebebiyle çokça incelenmişlerdir. 1929 yılında kullanıma sunulduktan sonra, elektrikli cihazlar

başta olmak üzere endüstride ve günlük hayatta kullanılmaya başlanmış ve sıkça karşımıza çıkmışlardır. Kalıcılıkları, zararlı etkileri ve çokça kullanılmış olmalarından dolayı PCB'ler yıllardır birçok çalışmaya konu olmuştur. (Harner ve Bidleman, 1997, Nadal ve ark. 2002, Harrad ve Mao, 2004, Jaward ve ark. 2004, Schuhmacher ve ark. 2004, Schuhmacher ve ark. 2006).

Hidrofobik kimyasallardan olan PCB'ler, 30 yıldan fazla süredir yasaklanmış olmalarına rağmen, yapılan çalışmalarda hala atmosferde buldukları görülmekte ve ekosistemler ile beraber insan hayatını tehdit etmektedir (Kim ve ark. 2011). Günümüzde kalabalık ve endüstrileşmiş kentlerden olan buharlaşmalar sebebiyle, atmosferde bulunan PCB konsantrasyonları ciddi seviyelere ulaşabilmektedir (Simcik ve ark. 1997, Breivik ve ark. 2002, Hsu ve ark. 2003, Wethington ve Hornbuckle, 2005).

İnsanların PCB'lere maruz kalmalarının en genel sebebi yiyecekler yoluyla'dır. Genel olarak birikime uğramış hayvan yağlarından kaynaklanmaktadır. Literatür incelendiğinde 1968 yılında Japonya'da ve 1979 yılında Tayvan'da kızartma yağının yanlışlıkla PCB birikime uğraması sebebiyle besin zehirlenmelerinin olduğu görülmektedir. İç ortam havasının da PCB'ler açısından insan sağlığına zararlı olduğu ve birçok anne sütü örneğinde de PCB'lere rastlandığı görülmüştür (Gioia ve ark. 2014).

PCB'lerin insan sağlığına nasıl etki ettiğinin araştırılması için birçok çalışma yapılmıştır. Bazı çalışmalar PCB konsantrasyonlarına maruz kalan popülasyonları incelerken, bazıları ise PCB'lere işyerlerinde maruz kalan örnekleri incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda PCB'lerin insanların cildinde tahrişe ve akne oluşumuna, ciğerlerde ve burunda rahatsızlığa, midede rahatsızlığa sebep olduğu gibi akut etkilerinden bahsedilmiştir. PCB'lerin kronik etkilerinin neler olduğu ise üzerinde hala çalışılan bir konudur.

2.3. Aktif Örnekleme

Aktif örnekleme yöntemleri bir pompa yardımıyla havanın örnekleme ortamına çekilmesine dayanan bir örnekleme yöntemidir (Chaemfa ve ark. 2009). Yüksek hacimli hava örnekleyciler ise aktif örneklemenin geleneksel yöntemidir. Aktif örnekleycilerin,

pasif örnekleme yöntemlerine göre elektrik ihtiyacı, pompa maliyeti ve işletmedeki bazı karmaşıklıklar gibi dezavantajları olsa da, kısa süreli değişiklikleri gözlemleyebilmek için YHHÖ'ler kullanılması uygundur (Xu ve ark. 2013, Cai ve ark. 2013, Walther ve ark. 2008, Mari ve ark. 2008). Bunun yanında aktif örnekleme ile atmosferde bulunan PCB'lerin direk olarak gerçek konsantrasyonlarının ölçüldüğü de düşünülmektedir (Xu ve ark. 2013).

2.4. Pasif Örnekleme

Pasif örnekleme ortamlarına hapsedilmesi prensibine dayanmaktadır (Chaemfa ve ark. 2009). Aktif örnekleme ortamları ile karşılaştırıldıklarında kullanım kolaylığı, maliyet düşüklüğü ve güç kaynağından bağımsız olmaları gibi avantajları olan pasif örnekleme ortamları, (Gouin ve ark. 2008, Harner ve ark. 2004, Wania ve ark. 2003) son dönemlerde kalıcı organik kirleticilerin konsantrasyonlarının mekansal ve geçici trendlerinin incelenmesinde önemli hale gelmişlerdir. PUF diskler kalıcı organik kirleticilerin örnekleme ortamı olarak PUF kullanan örnekleme ortamlarının verimi, kullanımı ve planlanan bölgelerde konuşlandırılması kolaydır. Haftalarla veya aylarla ölçülen örnekleme sürelerinde kullanılabilir olduklarından, çok çeşitli uygulamalarda tercih edilmektedir (Jaward ve ark. 2004).

Pasif örnekleme ortamları çok çeşitli şekillerde kullanılsa da elde edilen kütlelerden konsantrasyonların hesaplanması için belirlenmesi gereken R bakımından belirsizliklere sahiptir. Bu belirsizliğin aşılması için genel olarak depurasyon ve birikim yöntemi olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır (Jaward ve ark. 2004, Pozo ve ark. 2004, Gouin ve ark. 2005, Harner ve ark. 2004, Motelay-Massei ve ark. 2005, Klanova ve ark. 2008, Hazrati ve Harrad, 2007).

Pasif örnekleme esas olarak difüzyon katmanından kütle geçişine dayanan bir örnekleme yöntemi olduğundan pasif örnekleme ortamlarının örnekleme prensipleri Fick'in 1. Difüzyon Yasası'na dayandırılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Fick'in 1. Yasası kütle transferini şu şekilde açıklamaktadır:

$$J = \frac{dn}{dt} = -D \cdot A \frac{\partial c}{\partial x}$$

Bu formülde J difüzyon akısını, dn/dt difüzyon hızını, D difüzyon katsayısı, A örnekleme ortamının yüzey alanını, dc/dt ise konsantrasyon değişim derecesini göstermektedir. Pasif örnekleycilerde PCB birikimi Şekil 2.1’de görüldüğü gibi lineer olarak arttığından ve örnekleme ortamında konsantrasyonun lineer şekilde arttığından:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C_{\infty} - C_0}{L}$$

olarak kullanılabilir. Burada C_{∞} ortamdaki kirletici konsantrasyonu ve C_0 başlangıç anında örnekleycideki kirletici konsantrasyonudur. C_{PUF} PUF diskteki kirletici konsantrasyonu ve K_{PUF} denge durumunda örnekleyci ile ortam arasındaki kütle transfer katsayısı olduğu durumda, C_0 aşağıdaki şekilde hesaplanabildiğinden formülde bu şekilde kullanılması mümkündür. (Wilson, 2007)

$$C_0 = \frac{C_{PUF}}{K_{PUF}}$$

$D/L=k_v$ olduğundan pasif örnekleme için kullanılan formül aşağıdaki şekle dönüştürülebilir.

$$\frac{dM_{puf}}{dt} = k_v \cdot A \cdot \left(C_{Air} - \frac{C_{PUF}}{K_{PUF}} \right)$$

Örnekleme katsayısı R bu denklemdeki $k_v \cdot A$ ’ya eşittir.

$$k_v = k_e \cdot K_{PUF} \cdot \delta_{Film}$$

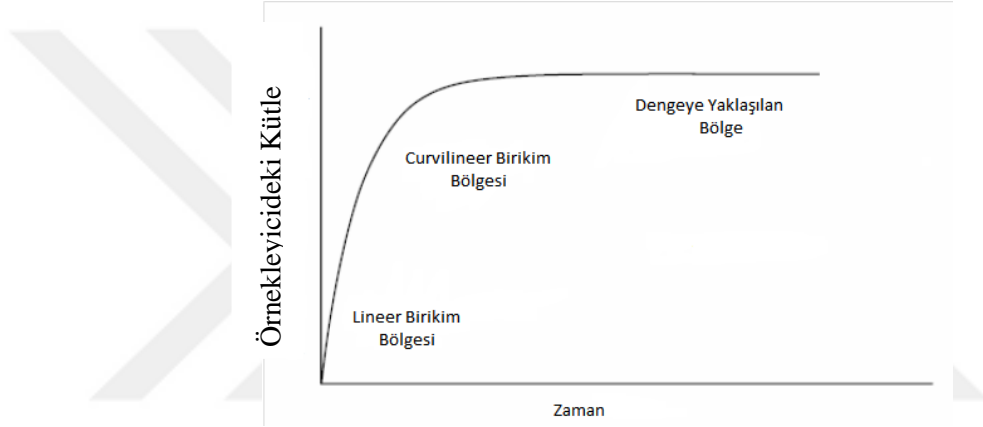
ve

$$k_e = \frac{\ln\left(\frac{m}{m_0}\right)}{t}$$

olduğundan deneysel veriler kullanılarak k_e hesaplanabilir. R değerleri atmosferik konsantrasyonların bilindiği durumlarda ise aşağıdaki formül kullanılarak R değerleri hesaplanabilir.

$$R = \frac{b}{C_{air}}$$

Burada b, zamana karşı elde edilen konsantrasyonların grafiğinin eğimidir. Bu değer bilinen konsantrasyonlara bölüldüğünde R değeri elde edilebilir (Persoon ve Hornbuckle, 2009).



Şekil 2.2. Pasif örnekleyicilerin örnekleme eğrisi

3. MATERYAL VE METHOD

3.1 Örnekleme

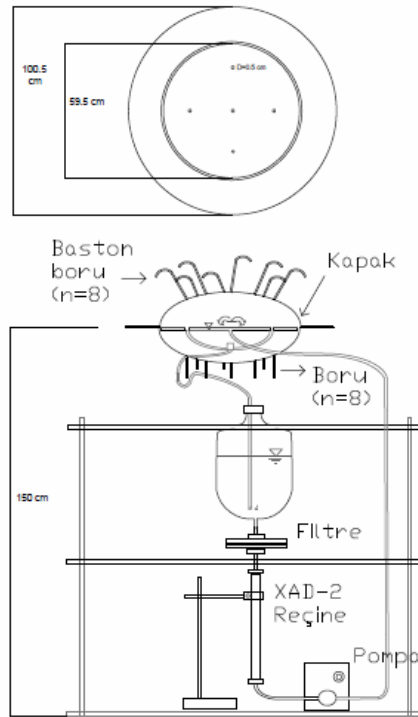
Örnekleme bir MSYÖ, YHHÖ, PUF disk örnekleyici ve grubumuz tarafından tasarlanan PAS paralel çalıştırılarak 04/02/2013 ve 15/11/2013 tarihleri arasında Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde(UÜK) yapılmıştır. YHHÖ ve MSYÖ örnekleri 06/02/13-06/03/13, 17/04/13-15/05/13, 26/06/13-24/07/13 ve 23/10/13-22/11/13 tarihleri arasında alınmıştır. PUF ve PAS'lar ise örnekleme süresi boyunca sürekli olarak 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük örnekleme süreleri ile alınmışlardır. Bölgesel farklılıkların incelenmesi için yapılan örnekleme ise UÜK, BUTAL (BT) ve Setbaşı'nda (SB) 07.03.14-07.05.2015 tarihleri arasında PUF disk örnekleyiciler kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.1. Pasif Hava Örnekleyici ve PUF Disk Örnekleyici



Şekil 3.2. Yüksek hacimli hava örnekleyici



Şekil 3.3. Modifiye su yüzeyli örnekleyici

YHHÖ'de örnekleme ortamı olarak cam elyafı filtre (GFF) ve PUF kartuşlar kullanılmıştır. Kullanılan GFF'ler 10,2 cm çapında ve kullanılan PUF kartuşlar ise üst üste yerleştirilmiş 2 adet 5,5 cm çapında, 5 cm yüksekliğinde PUF kartuşlardır

(Cindoruk ve ark. 2007, Cindoruk ve Tasdemir, 2010b, Cindoruk ve Tasdemir, 2008). Partikül fazdaki PCB'lerin GFF'lerde, gaz fazdaki PCB'lerin ise PUF'larda toplanması amaçlanmıştır.

MSYÖ'nin gösterimi Şekil 3.3'de sunulmuştur. MSYÖ 59,5 cm çapında ve 0,5 cm derinliğinde paslanmaz çelikten yapılmış ve bunda suyun bulunduğu bir tablaya sahiptir. Örnekleycide kullanılan bütün bağlantı aparatları ve borular teflondan ve camdan imal edilmiştir. Örnekleme amaçlı kullanılan saf su, örnekleme tablasına ortasındaki delikten girmekte, 2-4 dakika kadar bu ortamda kalmakta ve daha sonra 4 adet toplama savağından toplanmaktadır. Rezervuarda toplanan su ilk olarak partikül fazın tutulduğu filtreden, daha sonra çözünmüş fazın toplanması için XAD-2 reçine bulunduran kolondan geçmektedir. İçerisindeki PCB'ler dahil organikleri tutulmuş olan temiz su tekrar örnekleme tablasına pompalanmaktadır. Bu çalışmada kullanılan MSYÖ, önceki çalışmalarda KOK'ların akıllarının örneklenmesinde kullanılmıştır (Cindoruk ve Tasdemir, 2007c, Tasdemir ve ark. 2007, Tasdemir ve Holsen, 2006, Tasdemir ve Holsen, 2005, Tasdemir ve ark. 2005, Tasdemir ve ark. 1997, Tasdemir ve Esen, 2008, Tasdemir ve Esen, 2007, Odabasi ve ark. 1999). Ancak bu çalışmada kullanılan MSYÖ'nün üzeri bir kapakla kapatılmıştır. Bu sayede atmosferik çökeltmenin önüne geçilmiştir. MSYÖ'nün kapağı 8 adet 7mm çapında delik ve ucundaki baston şeklindeki borular bulundurmaktadır. Öte yandan örnekleycinin altında da aynı çapta ve sayıda ucunda düz borular bulunan delikler ile birlikte örnekleycinin atmosfer ile bağlantısını sağlamaktadır. Örnekleycinin alt ve üstündeki borular yardımı ile baca mantığında bir çalışma prensibi amaçlanmıştır. Bu sayede, örnekleycinin içine daha fazla dış ortam havasının girmesi amaçlanmıştır.

Kullanılan PUF disk örnekleyciler ve PAS'da kullanılan PUF'larda gaz fazdaki PCB'lerin toplanması amaçlanmıştır.

3.2 Ekstraksiyon ve Analiz

Yapılan çalışmada kullanılan bütün malzemeler sıcak musluk suyu ile daha sonra sırasıyla saf su, methanol (MeOH), (1/1,v/v) aseton / hekzan (ACE/HEX) karışımı ve dikloro metan (DCM) ile yıkanmışlardır. Kullanılan filtreler üzerlerinde bir organik kalıntısını olmaması için alüminyum folyoya sarılarak 450°C'deki kül fırınına 24 saat

süre ile bekletilmiştir. Kullanılan PUF'ların ve XAD-2 reçinelerin temizlenmesi için ise her biri 24 saat olmak üzere sırasıyla saf su, MeOH, ACE/HEX (1/1,v/v) karışımı ve DCM ile soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Sonrasında 50°C'de kurutulan PUF'lar ve XAD-2 reçineler, alüminyum folyolara sarılarak buzluklarda saklanmıştır (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a). Örnekleme alanına taşınmaları sırasında PUF'lar, XAD-2 reçineler ve filtreler kapalı cam kavanozlarda bulundurulmuş herhangi bir kirlenmeye karşı korunmuştur.

Toplanan filtre ve XAD-2 örnekleri, ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca, hacmen 1/1 lik ACE/HEX karışımı ile ekstrakte edilmişlerdir. Bu işlem 2 kez tekrarlanmıştır. PUF kartuşlar ve PUF diskler ise 24 saat boyunca hacmen 1/1'lik ACE/HEX karışımı içeren soxhletlerde ekstrakte edilmiştir. Her ekstraksiyonda verimin belirlenmesi için surrogate standartları eklenmiştir. (Cindoruk ve Tasdemir, 2007c, Cotham ve Bidleman, 1995, Odabasi ve ark. 1999, Vardar ve ark. 2004). Ekstraksiyondan sonra örnekler döner buharlaştırıcı ile 5 ml'ye indirilmiştir. Sonrasında 15 ml HEX eklenerek hacim 5 ml'ye azaltılmıştır ve bu işlem 2 kez tekrarlanmıştır. Bu şekilde solvent değişimi sağlanmıştır. Örnekler daha sonra hafif bir azot gazı akımıyla 2 ml'ye indirilmiştir. Bu örnekler %3 su içeren 3 g silisik asit, % 6 su içeren 2 g alümina ve 2 g sodyum sülfat içeren kolonlarda fraksiyonlarına ayrılmışlardır (Falconer ve ark. 1995, Tasdemir ve ark. 2004). Bu işleme başlanmadan önce, kolondan sırası ile 20 ml DCM ve 20 ml petrol eteri(PE) geçirilerek kolon temizlenmiştir. 2mL'lik örnek kolondan geçirildikten sonra kolona 20 ml PE ilave edilmiş ve PCB'ler toplanmıştır (Cindoruk ve Tasdemir, 2008). Toplanan örneklerin çözücüleri hafif azot akımı yardımı ile HEX yer değiştirilip 2ml'ye indirilmiştir. PCB örneklerine herhangi bir organik maddenin girişim yapmaması için H₂SO₄ ile yıkanmışlardır. Örnekler viallere alınmak için tekrardan azot gazı akımı ile 1ml'ye indirilmiştir. Sonrasında her bir örneğe hacim düzeltmesi amacı ile "internal" standart (PCB 204) eklenmiştir (Tasdemir ve ark. 2004).

Örnekler ECD içeren Agilent 7890A gaz kromatografisi ile okunmuşlardır ve 87 PCB türünün belirlenmesi hedeflenmiştir (PCB #4/10, #9/7, #6, #8/5, #18, #15/17, #16/32, #26, #31, #28, #21/53, #22, #45, #52, #47, #49/48, #44, #37/42, #71/41/64, #100, #74, #70/61, #66/95, #91, #56/60, #92, #84, #89/101, #119, #56/60, #92, #84, #89/101, #119, #83, #81/87, #86, #85, #77/110, #135/144, #114/149, #118, #123, #131, #153,

#132/105, #163/138, #126, #128, #167, #174, #202/171/156, #172, #180, #200, #170/190, #169, #199, #207, #194, #205, #206). Okuma esnasında kullanılan program şu şekildedir: 70 °C'de 2 dakika, 25°C /dk artış ile 150 °C'ye, 3 °C /dk. ile 200 °C'ye, 8 °C/dk ile 280 °C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 8 dk bekletilmiş, daha sonra 10 °C/dk ile 300 dereceye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklenmiştir. Enjektör giriş sıcaklığı 250 °C ve dedektör sıcaklığı 320 °C'dir. Taşıyıcı gaz olarak 1,9 mL/dk debi ile helyum gazı kullanılmıştır ve helyum gazı ile beraber make-up gazı olarak yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Kolon olarak DB5-MS kılcal kolon (30 m. x 0,250 mm. x 0,25 µm) kullanılmıştır.

3.3 Kalite Kontrolü

Örneklemede taşınma, örnek hazırlama ve analiz yapılırken sebep olunabilecek kirlenmelerin sonuçları etkilememesi amacıyla şahit örnekler toplanmıştır. Şahit örnekler, toplam örneklerin en az %10'u kadardır. Bu örneklerle normal örnekler ile aynı ekstraksiyon ve analiz işlemleri uygulanmıştır. Bulunan sonuçların ortalaması ve standart sapmaları alınarak ortalama+3 standart sapma formülü ile LOD'ler (limit of detection) belirlenerek hesaplamalara yansıtılmıştır.

Yapılan analizlerde ekstraksiyon verimlerinin belirlenebilmesi için örneklerle ekstraksiyon başlangıcında surrogate olarak PCB#14, PCB#65 ve PCB#166 kongenerleri eklenmiş ve gaz kromatografisi (GC) okumaları yapıldıktan sonra elde edilen konsantrasyonlar ile ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır. Viallere alınan örneklerin 1 mL'den farklı hacimde olması durumunda ulaşılan konsantrasyonların sonuçları etkilememesi için GC okumaları yapılmadan önce viallerin içerisine PCB#204 enjekte edilmiş ve örnek hacimleri ulaşılan konsantrasyonlar yolu ile düzeltilmiştir (Biterna ve Voutsas, 2005, Kim ve ark. 2004, Gambaro ve ark. 2004, Tasdemir ve ark. 2004, Yeo ve ark. 2003, Odabasi ve ark. 1999).

3.4 R Değerlerinin Hesaplanması

Çalışmanın MSYÖ ile yapılan kısmında, başlangıç zamanı aynı olan ve süresi değişen örnekleme değil, sürekli ve kısa süreli örnekleme yapıldığından böyle bir eğrinin oluşturulması mümkün değildir. Bunun yerine MSYÖ ile elde edilen kütle değerleri, örnekleme sürelerinin çalıştırıldığı sürelerle bölünmüş, elde edilen kütle/zaman değerleri ise

YHHÖ değerlerine bölünerek her örnekleme için $R(m^3/gün)$ değerleri hesaplanmıştır. Her mevsim için elde edilen değerlerin ortalaması alınmış ve konsantrasyonlar hesaplanırken mevsimlere özel R değerleri kullanılmıştır (Chaemfa ve ark. 2008).

Çalışmanın PUF disk örnekleyciler kullanılarak yapılan kısmında ise R değerlerinin hesaplanması için her bir mevsimde PHÖ'lerde biriken kütleler, homolog gruplara özgü olarak zamana karşı çizilmiştir. Buralardan elde edilen eğimler, YHHÖ ile elde edilen homologların hava konsantrasyonlarına bölünerek homologların R değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin ortalaması alınarak mevsimsel R değerleri belirlenmiş ve konsantrasyonların hesaplanmasında da mevsimlere özgü bu değerler kullanılmıştır.



4.BULGULAR

4.1. YHHÖ İle Elde Edilen Bulgular

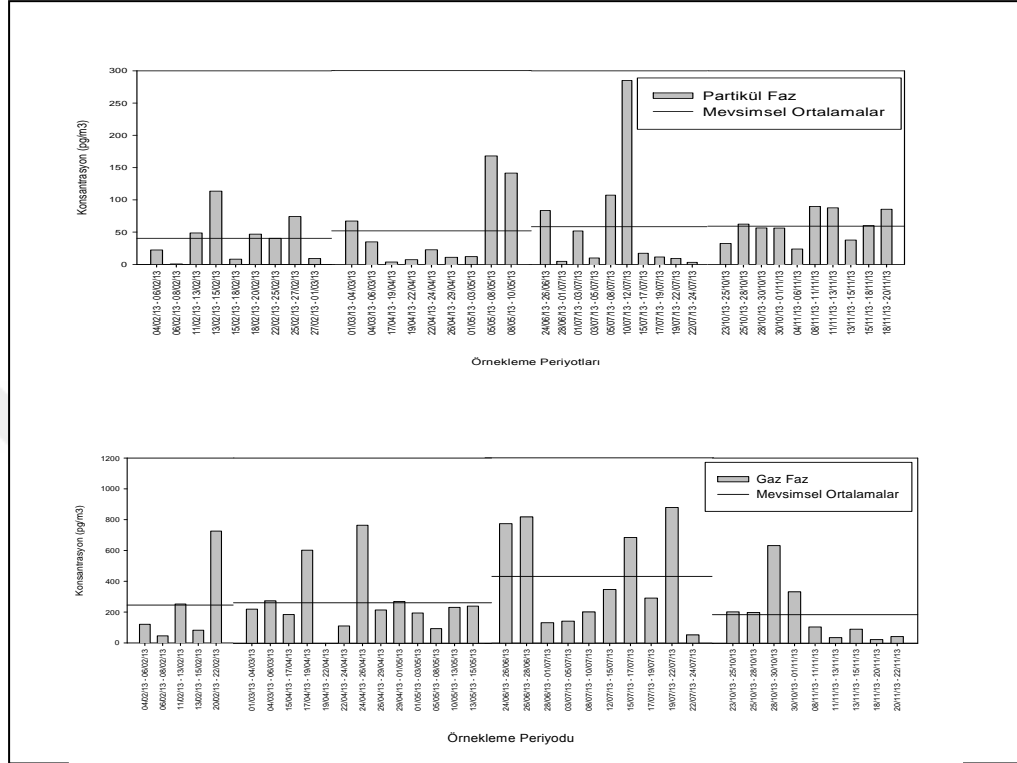
4.1.1. YHHÖ İle Elde Edilen Konsantrasyonlar

Yapılan çalışmada 04/02/2013-01/03/2013 ile kış, 01/03/2013-10/05/2013 ile ilkbahar, 24/06/2013-24/07/2013 ile yaz ve 23/10/2013-20/11/2013 ile sonbahar örnekleri alınmıştır. Böylece, yılın tüm mevsimlerini temsil edecek şekilde seçilen tarihlerde sürekli yapılan kısa dönemli örnekleme ile gaz ve partikül fazı PCB konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu hedef doğrultusunda yapılan çalışmada elde edilen konsantrasyonlar gaz faz ve partikül faz PCB konsantrasyonları Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen konsantrasyonların gaz faz için (Σ_{87} PCB) 0.63 pg/m^3 ile 897 pg/m^3 arasında, partikül faz konsantrasyonları (Σ_{87} PCB) için ise 7 pg/m^3 ile 285 pg/m^3 arasında olduğu görülmüştür. Σ_{87} PCB kongenerinin gaz ve partikül faz konsantrasyonlarının ortalaması sırası ile $293 \pm 257 \text{ pg/m}^3$ ve $52 \pm 56 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Alınan deneysel veriler içerisinde “The Dutch seven” olarak adlandırılan PCB#28, PCB#52, PCB#101, PCB#118, PCB#138, PCB#153 ve PCB#180 numaralı PCB’ler değerlendirildiğinde, toplam (Gaz+partikül) atmosferik konsantrasyonlarının ortalamaları $43,4 \pm 9,3 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde mevsimleri temsil etmesi amacıyla rastgele ya da belirli aralıklar ile örnekler alındığı tespit edilmiştir (Min ve ark. 2013, Shin ve ark. 2011, Melymuk ve ark. 2012, Harrad ve Mao, 2004, Ubl ve ark. 2012) Atmosferik PCB konsantrasyonlarının yerel kaynaklara, atmosferik taşınımlara ve meteorolojik değişikliklere bağlı değiştiği bilinen bir gerçektir. Bu doğrultuda rastgele ya da belirli aralıklar ile alınan örneklerde atmosferdeki PCB konsantrasyonlarının stabil olduğu varsayıldığından, bu şekilde mevsimsel değişimlerin incelenmesinin yeterli olmadığı düşünülmektedir.

Örneğin, sürekli ölçüm yaptığımız bu çalışmada kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için elde edilen toplam (gaz+partikül) maksimum ve minimum atmosferik PCB konsantrasyonları sırasıyla $720 \pm 40 \text{ pg/m}^3$, $760 \pm 7,6 \text{ pg/m}^3$, $900 \pm 57 \text{ pg/m}^3$ ve $680 \pm 10 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla her bir mevsim için toplanan veri setindeki değerlerin kendi aralarında oranları 6,8 ile 100 arasında değişmiştir. Bu sonuç

da bir bölgeden alınan örneklerin sürekli olarak değil de rastgele alınması durumunda atmosferde sabit seviyelerde oldukları düşünülen PCB konsantrasyonlarının raporlanmasında büyük hatalara sebep olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.1. Gaz ve partikül faz konsantrasyonları

Tablo 4. 1. Türkiye ve Dünya'da yapılmış bazı çalışmalar

Yer	Tarih	PCB sayısı	Kons.	Referans
Pilot Organize Sanayi Bölgesi, Bursa	Temmuz 2004- Mayıs 2005	28	287.27±174.80 pg/m ³	(Cindoruk ve ark. 2007)
BUTAL, Bursa	Ağustos 2004 – Mayıs 2005	37	491.8 _ 189.4 pg/m ³	(Cindoruk ve Tasdemir, 2007a)
Aliağa, İzmir	2009 ve 2010 (Kış, bahar, yaz, sonbahar)	41	8 727 (pg /m ³)	(Kaya ve ark. 2012)
Bolu	Haziran 25-Ağustos 23 2007(yaz) 13 Aralık 2007- 12 Şubat 2008	14	81 -87 pg /m ³ (gaz faz)	(Yenisoy-Karakas ve ark. 2012)

	(kış)			
BUTAL, Bursa	Temmuz 2008 – Haziran 2009	82	360±210 pg/m ³	(Yolsal ve ark. 2014)
UUK, Bursa	Temmuz 2004- Mayıs 2005	29	85.8 ± 127.8 pg/m ³ (Partikül) 328.1±284.2pg/m ³ (Gaz)	(Cindoruk ve Tasdemir, 2008)
UUK, Bursa	Temmuz 2004- Mayıs 2005	29	224.4±160.2 pg/m ³ (Gaz+Partikül)	(Cindoruk ve Tasdemir, 2007c)
Hamitler, Bursa	Haziran 2008 – Haziran 2009	29	311 ± 178 pg/m ³	(Esen, 2013)
Dalian, Çin	Kasım 2009 - Ekim 2010	18	50.9 pg/m ³	(Xu ve ark. 2013)
Şikago, ABD	Kasım 2006 - Kasım 2007	65	840 pg/m ³	(Hu ve ark. 2010)
King George Adası, Antartika	2009 Yazı	20	4.34 pg/m ³	(Li ve ark. 2012b)
Serra dos Orgaos national park ,Rio de Janeiro.	Aralık- Mart2007, Haziran- Ağustos 2008	30	235 pg/m ³ (geometric ortalama)	(Meire ve ark. 2012)
Concepción, Şili	2007 Yazı	48	160 pg/m ³	(Pozo ve ark. 2012)
Pohang, Kore	Eylül 2006-Temmuz 2007	8	225 pg/m ³	(Baek ve ark. 2010)

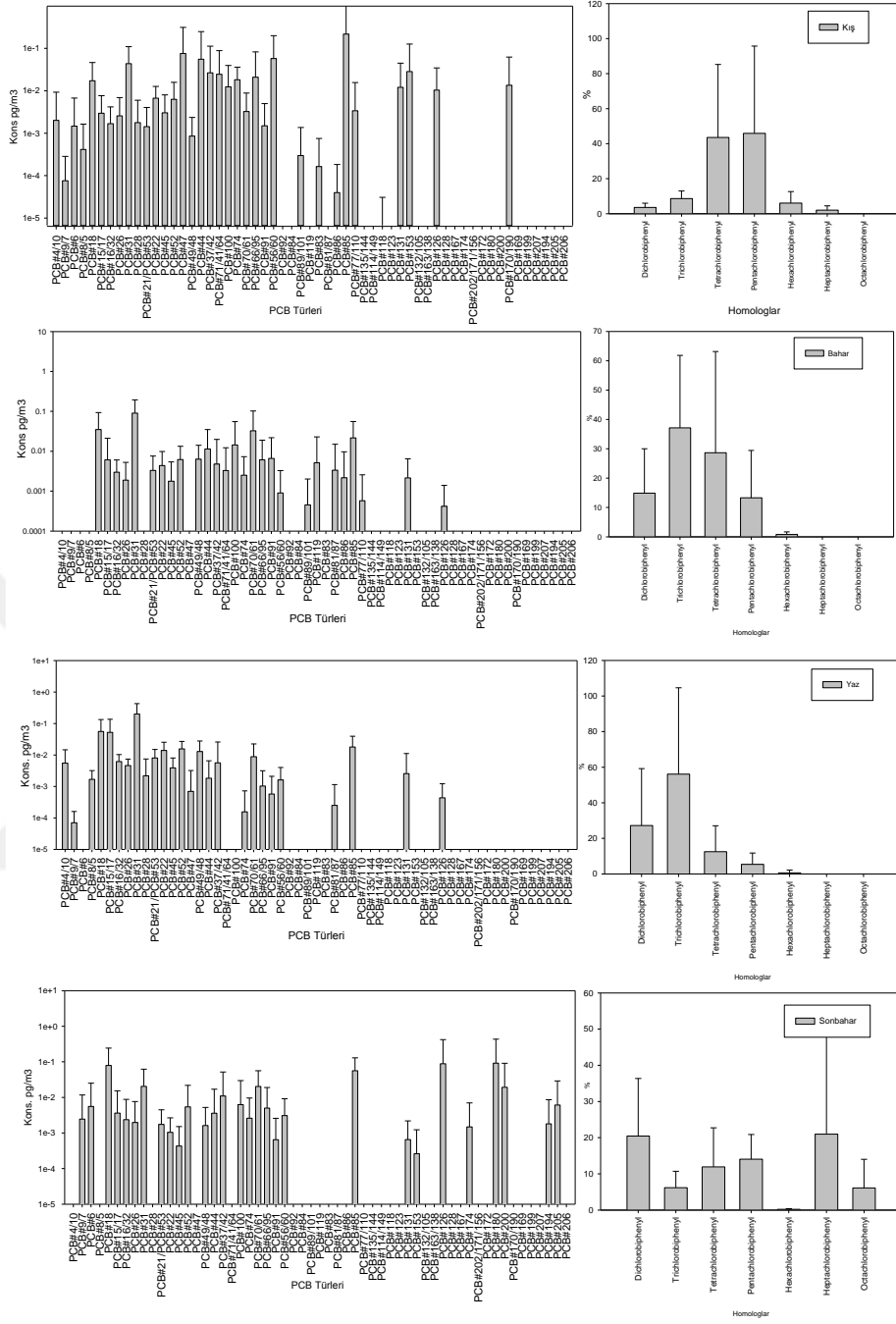
4.1.2. Elde Edilen Konsantrasyonların Mevsimlere Göre Değişimi

Yapılan çalışmada elde edilen PCB türlerinin mevsimsel değişimleri incelenmiş ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Mevsimsel gaz faz Σ_{87} PCB değerleri kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar için sırasıyla 245± pg/m³, 264± pg/m³, 441± pg/m³ ve 185± pg/m³ dür. Öte yandan partikül faz için Σ_{87} PCB değerleri kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar için 42 ±pg/m³, 52± pg/m³, 58 ±pg/m³ ve 59± pg/m³ olarak tespit edilmiştir. Bazı türlerin her mevsimde görüldüğü, bazı türlerin ise mevsimlere bağlı olarak değişim gösterdiği görülmüştür. Genelde, hafif türler yazın daha baskın durumdayken sıcaklığın düşmesine

bağlı olarak diğer mevsimlerde hafif olmayan türler baskın hale gelmişlerdir. Bu sonuç PCB'lerin buharlaşma özellikleri ile yakından ilgilidir. Öte yandan, bazı PCB türlerinin (PCB #174, 180, 200, 194, 205) sadece sonbahar mevsimi gibi sıcaklıkların düşük olduğu bir mevsimde görülmesi beklenenin dışında bir durum olsa da, sadece bir örnekte (20.11.2013-22.11.2013 tarihli örnekte) görülen bu türlerin anlık bir kaynaktan gelebileceklerini düşündürmüştür. Aralıklı olarak yapılan bir gözleme çalışmasında bu şekilde oluşmuş ani bir etkinin fark edilmesi çok zor olabilir. Diğer yandan daha kötüsü bu tür anlık bir değişim, örneğin temsil ettiği tüm zaman dilimine mal edilerek elde edilen sonuçları yanlış yönde etkileyebilir.

4.1.3. Bölgede Elde Edilen Konsantrasyonların Tarihsel Değişiminin İncelenmesi

UUK'den 2004-2005, 2008-2009 ve 2013 yıllarında aynı noktadan örnekler toplanmıştır. Bu örneklerde bu 3 örnekleme kampanyasında aynı olan 22 adet PCB (Σ_{22} PCB) belirlenmiştir. Σ_{22} PCB değerleri göz önüne alındığında 336 pg/m^3 , 143 pg/m^3 ve 46 pg/m^3 değerleri sırasıyla 2004-2005, 2008-2009 ve 2013 yılları için tespit edilmiştir. Bu değerler incelendiğinde PCB konsantrasyonlarında azalan bir trend olduğu göze çarpmaktadır. Bu konsantrasyonlarda oluşan azalma, meteorolojik koşulların PCB'lerin taşınması, buharlaşması, dağılımı ve doğal yollarla atmosferden uzaklaşması üzerine olan etkileri sebebiyle olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında, bu şekilde tutarlı bir konsantrasyon azalması gözlemlendiğinde, 2009 yılında imzalanan Stockholm sözleşmesi ve sonrasında PCB'lerin de içerisinde bulunduğu kalıcı organik kirleticilerin kontrol altına alınması için yapılan; PCB'lerin kullanımının yasaklanması, PCB içeren atıkların ve bu atıkların yakılmasının kontrol altına alınması, PCB emisyonuna sebep olabilecek proseslerin kontrol altına alınması ve denetimlerin artması gibi uygulamalar ile bu tür uygulamaların hayata geçirilmesi için oluşturulan yönetmeliklerin PCB'ler açısından başarılı bir sonucu olduğu düşünülebilir. Çalışma sonucunda elde edilen değerler literatür verileri ile karşılaştırıldığında bu değerler arasında kaldığı görülmüştür. İncelenen değerler Tablo 1'de görülebilir.



Şekil 4.2. PCB türlerinin ve homologlarının mevsimsel değişimleri

4.1.2. YHHÖ İle Elde Edilen Değerlerin Partikül ve Gaz Faz Dağılımının İncelenmesi

Yapılan ölçümlerde elde edilen partikül ve gaz faz konsantrasyonları değerlendirildiğinde, partikül faz konsantrasyonlarının toplam konsantrasyonun %15'i

seviyesinde olduğu görülmüştür. Çeşitli bölgelerde yapılan çalışmalarda elde edilen partikül faz yüzdeleri ile bir paralellik söz konusudur (Cetin ve ark. 2007, Yenisoys-Karakas ve ark. 2012, Cindoruk ve Tasdemir, 2010b, Gunindi ve Tasdemir, 2010, Cindoruk ve ark. 2007, Han ve ark. 2010b, Han ve ark. 2010a, Xu ve ark. 2013). Bu değerler ışığında görülmüştür ki yaptığımız çalışmada elde edilen partikül faz yüzdeleri literatürdeki sınırlar içerisinde bulunmaktadır.

4.1.6 Atmosferik Konsantrasyonların Meteorolojik Şartlarla Olan İlişkileri

Atmosferik PCB konsantrasyonlarının yerel kaynaklar ve meteorolojiye bağlı olarak taşınımlarının olması kuvvetle muhtemeldir. Örnekleme noktasında bilinen bir PCB kaynağı olmayıp bu bölge yarı kırsal niteliktedir. Dolayısıyla gözlemlediğimiz dış ortam konsantrasyon farklılıklarında meteorolojik veriler ve taşınım ağırlık kazanmaktadır. Bu kapsamda mevsimsel sıcaklık, nem ve rüzgar hızı gibi meteorolojik parametreler ile PCB konsantrasyonları arasında çoklu lineer regresyon işlemi yapılarak bu ilişkiler incelenmiştir. Elde edilen denklemler aşağıda sunulmuştur.

$$C_{Kış} = 1.473 - (0.304 * Rüz. Hızı) - (0.00623 * Sıcaklık) - (0.0132 * Nem)$$

$$(r=0.77, p=0.182)$$

$$C_{İlkbahar} = 2.221 - (0.0452 * Rüz. Hızı) - (0.00777 * Sıcaklık) - (0.0223 * Nem)$$

$$(r=0.78, p=0.252)$$

$$C_{Yaz} = -2.482 + (0.0952 * Rüz. Hızı) + (0.0780 * Sıcaklık) + (0.0128 * Nem)$$

$$(r=0.48, p=0.638)$$

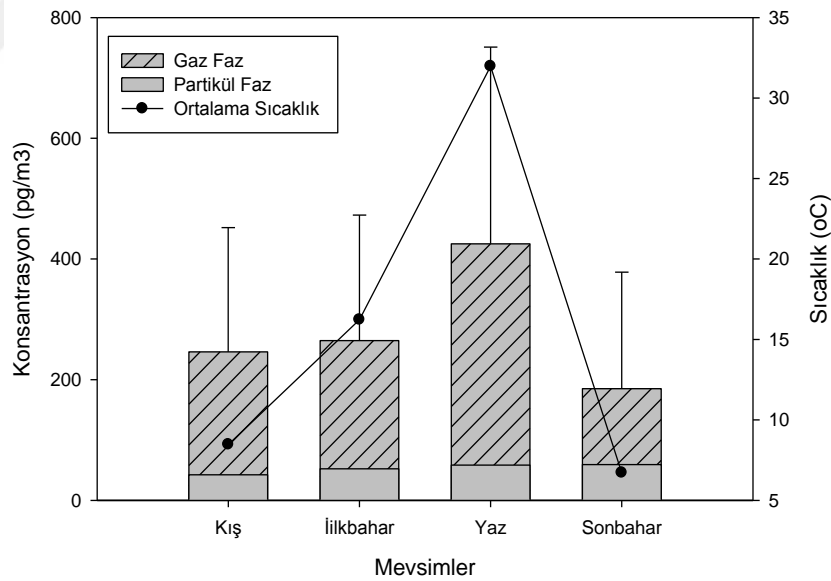
$$C_{Sonbahar} = -2.042 + (0.130 * Rüz. Hızı) + (0.0311 * Sıcaklık) + (0.0245 * Nem)$$

$$(r=0.92, p=0.003)$$

Elde edilen değerler incelendiğinde konsantrasyonlar ile meteorolojik veriler arasında 0.48 ile 0.92 mertebesinde lineer bir korelasyon olduğu bulunmuştur. Yüksek r değerleri konsantrasyonlar üzerinde meteorolojik verilerin etkisinin olduğunu göstermiştir. En yüksek ilişki ise $p < 0.01$ mertebesinde sonbaharda görülmüştür. Sonbahar mevsiminde elde edilen konsantrasyonların sıcaklık ve nem parametreleri ile $p < 0.01$ mertebesinde ilişkili olduğu görülmüştür.

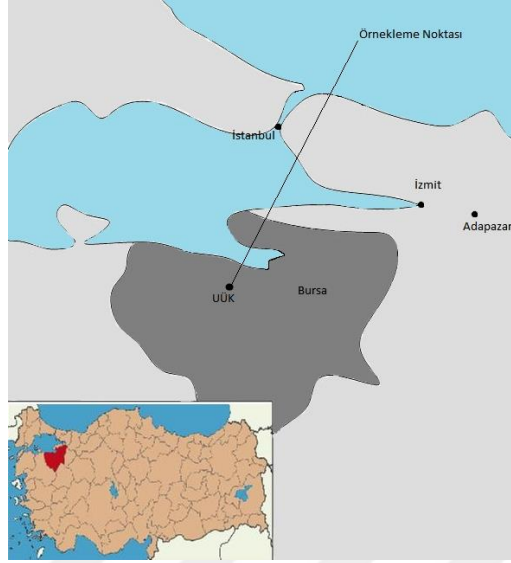
4.1.6.1. Mevsimsel Konsantrasyonların Sıcaklıkla Olan İlişkileri

PCB'ler atmosferde buhar basınçlarına ve bölgedeki kaynak miktarlarına bağlı olarak bulunurlar. Bu nedenle dış ortam sıcaklığı PCB seviyelerinde en önemli etmenlerden birisi olup genelde PCB seviyeleri yaz aylarında en yüksektir (Şekil 4.3). Ortalama atmosfer sıcaklıkları dikkate alındığında sıcaklığın düşmesine bağlı olarak PCB konsantrasyonları da azalmıştır (Şekil 4.3). Mevsimsel ortalama sıcaklıklar ve ortalama PCB konsantrasyonlarının lineer regresyonu sonucu elde edilen R değerleri gaz faz için 0.976 ve partikül faz için 0.408 olarak elde edilmiştir. Elde edilen R değerleri göz önüne alındığında gaz faz PCB konsantrasyonlarının atmosferik sıcaklıklarla kuvvetli bir ilişkisi olduğu görülmüştür. PCB'ler yarı uçucu organik bileşik olduklarından ve atmosferde bulunan PCB'lerin asıl kaynaklarının kullanıldıkları, saklandıkları, sızıntı yaptıkları ya da atmosferik olarak çökdikleri alanlardan buharlaşmaları olduğundan (Simcik ve ark. 1998), bu kirleticilerin sıcaklık arttıkça buharlaşarak atmosferde gaz halde bulunmak istemeleri makuldür.



Şekil 4.3. Toplam PCB konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımları ve atmosferik sıcaklıklarla ilişkileri

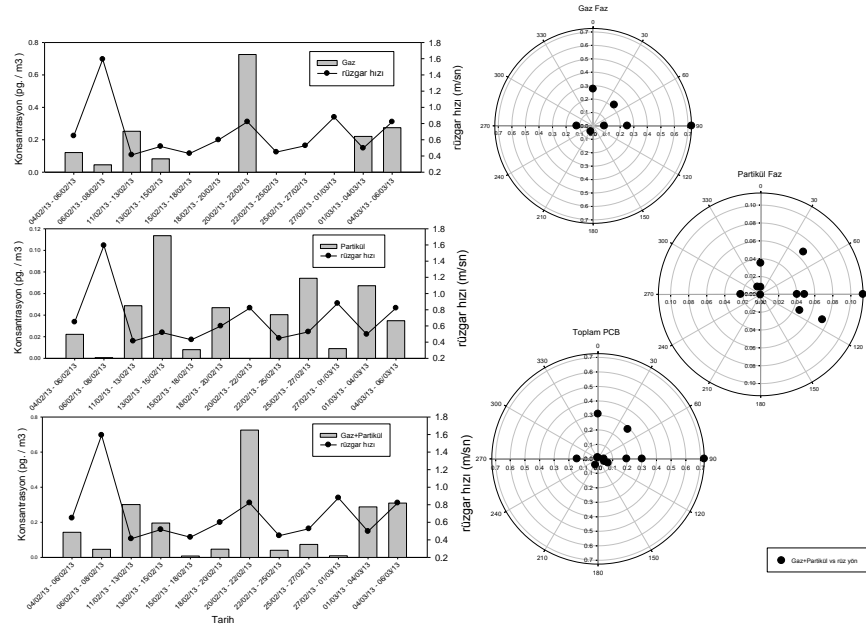
4.1.6.2. Mevsimsel Konsantrasyonların Rüzgar Yönü ve Hızı ile Olan İlişkileri



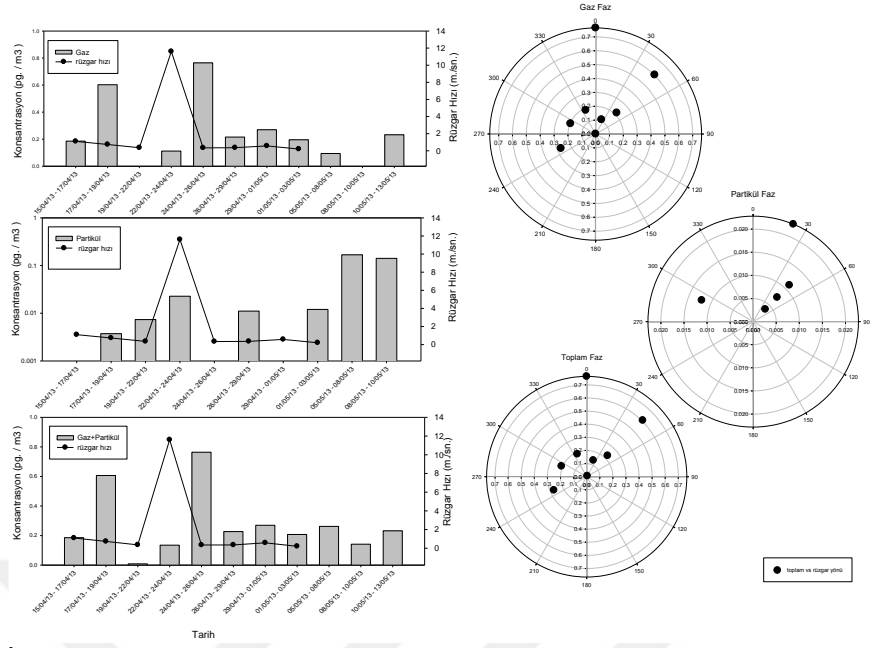
Şekil 4.4. Bursa ve çevresi

PCB konsantrasyonlarının salınımlarında atmosferik taşınım, meteorolojik şartlar ve yerel kaynaklar önemlidir. Örnekleme noktamızda yerel bir PCB kaynağı bulunmadığından konsantrasyonlardaki değişimlerin rüzgar hızı ve rüzgar yönü ile olan ilişkileri Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de mevsimsel olarak verilmiştir. En yüksek konsantrasyonlara ulaşılan örnekleme noktalarında hakim rüzgar yönlerinin kuzey (K), kuzeydoğu (KD), batı güneybatı (BGB) ve batı kuzeybatı yönleri olduğu görülmüştür. Dört mevsimi kapsayacak şekilde ve kısa sürelerle yapılan örneklemede, K ve KD yönünden gelen rüzgarların genel olarak yüksek konsantrasyonlara sebep olduğu görülmektedir. Örnekleme alanının kuzey bölümünde bulunan çevre yolu, kuzey batısından kuzey doğusuna bölgeyi çevreleyen kirliliği taşıyan bir dere (Nilüfer Çayı), bölgenin kuzeydoğusunda bulunan organize sanayi bölgesinin bu rüzgarlara kaynak oluşturduğu düşünülebilir. Günindi ve Taşdemir’in 2010 yılında yaptıkları çalışma ile Cindoruk ve Taşdemir’in 2010 yılında yaptıkları çalışma göstermiştir ki, bölgenin kuzeyinde bulunan Marmara Denizi PCB kirliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, kuzeyden gelen rüzgarların Marmara Denizi’nden gelen kirliliği örnekleme bölgesine taşıdığı düşünülebilir. Ayrıca, Marmara Denizi’nin diğer kıyısında İstanbul, Gebze, Kocaeli gibi yüksek oranda sanayileşmiş ve birçok endüstriyi bünyesinde bulunduran şehirler bulunmaktadır. Buralardan gelen kirliliklerin doğrudan örnekleme noktasına ulaşabileceği düşünülmektedir. Rüzgar

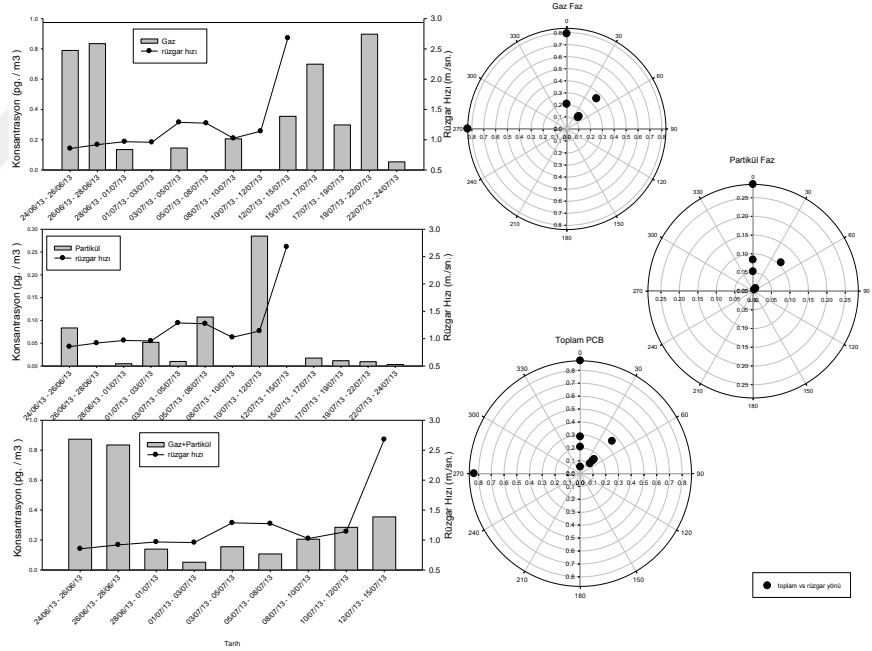
yönleri ile oluşan konsantrasyonlar incelendiğinde bir başka dikkat çeken unsur da, özellikle kış ve sonbahar mevsimlerinde doğu rüzgarları ile artan konsantrasyonlardır. Örnekleme bölgesinin doğusunda bulunan ve kalabalık bir yerleşim bölgesi olan Bursa'nın Nilüfer ilçesi ile aynı yönde bulunan çöp depolama sahasının bu yönden gelen konsantrasyonlara kaynak olabileceği düşünülmektedir. Bu konsantrasyonlar hâkim rüzgar yönleri ile incelendiğinde yaz ve ilkbahar mevsimlerinde görülmemeleri ilk anda mevsimsel bir değişikliği akla getirmektedir. Fakat yaz ve ilkbahar dönemindeki yüksek konsantrasyonların olduğu bazı günlerde, hakim rüzgar yönüne en yakın yüzdeye sahip rüzgar yönleri incelendiğinde, ikinci sırada doğu yönünden gelen rüzgarların olduğu görülmüştür. Örneğin hakim rüzgar %28,5 iken doğu rüzgarı %25,3. Her mevsimde görülen batı ve güneybatı yönlü rüzgarlar ile gelen konsantrasyonların ise örnekleme bölgesinin batısında bulunan bir yerleşim merkezinden ve güneybatısında bulunan Hasanağa Organize Sanayi Bölgesi'nden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Harrad ve Mao 2004'te yaptıkları çalışmada 3 ve 4 klorlu PCB homolog gruplarının atık yakma tesislerinde baskın homolog grupları olduğunu bildirmiştir. Örneklemenin genelinde 3 ve 4 klorlu homologların baskın olduğu ve örnekleme noktasından 35 km uzaklıkta bir atık yakma tesisi bulunduğundan, bölgede oluşan kirliliğe bu tesisin katkısı olabileceği düşünülmektedir.



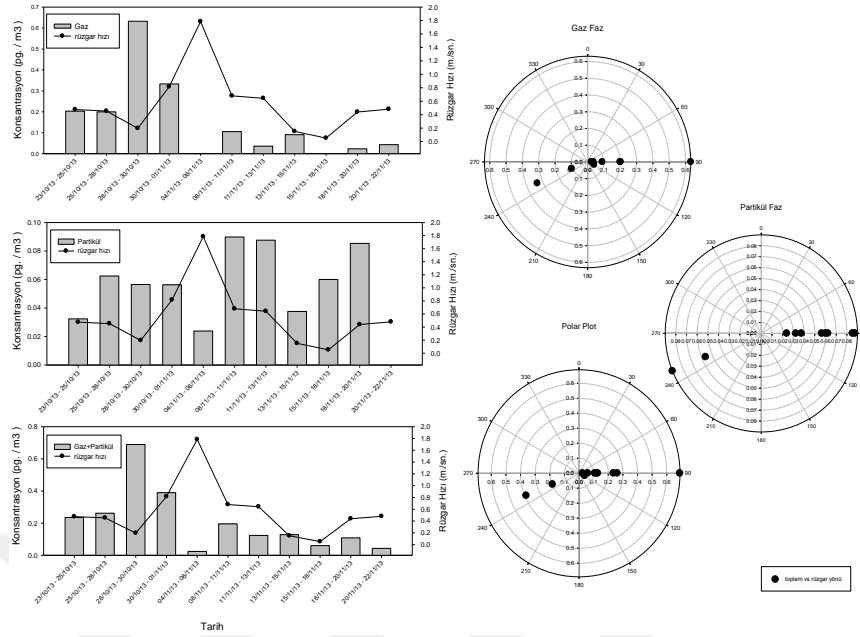
Şekil 4.5. Kış dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi



Şekil 4.6. İlkbahar dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi



Şekil 4.7. Yaz dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi



Şekil 4.8. Sonbahar dönemi PCB konsantrasyonlarının örnekleme tarihlerine ve hakim rüzgar yönlerine göre değişimi

Rüzgar hızları ile elde edilen konsantrasyonların incelenmesi amacıyla yapılan korelasyon işlemlerinde belirli bir ilişkiye rastlanmamıştır.

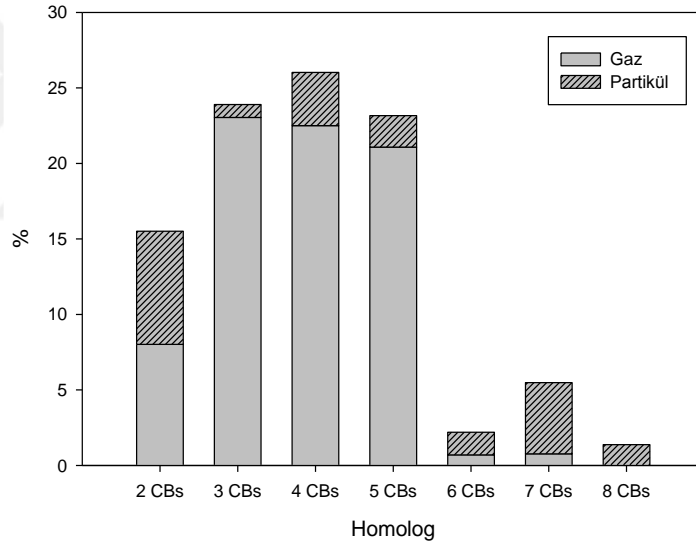
Yapılan çalışmada rüzgar hızlarının artması ile oluşan konsantrasyonlardaki değişikliğin incelenmesi için en düşük rüzgar hızına sahip 10 örnekleme ile en yüksek rüzgar hızına sahip 10 örneklemin ortalamaları değerlendirilmiş ve Tablo 4.2’de gösterilmiştir. Sonuçlardan rüzgar hızının artması durumunda, gaz faz PCB konsantrasyonlarında ciddi bir seyrelme görülmemiştir. Hatta mevcut türbülans dolayısı havadaki PM oranının artmasına bağlı olarak, partikül faz PCB konsantrasyonu artmıştır. Örnekleme bölgesi yarı kırsal bir bölge olduğundan rüzgarların ciddi bir seyrelme oluşturmaması beklenen bir durumdur. Ancak kentsel bir bölge için PCB konsantrasyonlarında bir seyrelme etkisi yapacağı aşikardır (Wania ve ark. 1998, Xu ve ark. 2013). Yapılan t-testleri ile rüzgar hızının gaz faz ve partikül faz konsantrasyonları üzerine önemli bir ilişkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Tablo 4. 2. En düşük ve en yüksek 10 adet rüzgar hızındaki konsantrasyon değerleri

Rüzgar Hızı (m/sn)	Gaz Faz Konsantrasyonu (pg/m ³)	Partikül Faz Konsantrasyonu (pg/m ³)
0,3±0,13	270±280	30±28
2,45±0,2	260±230	70±69

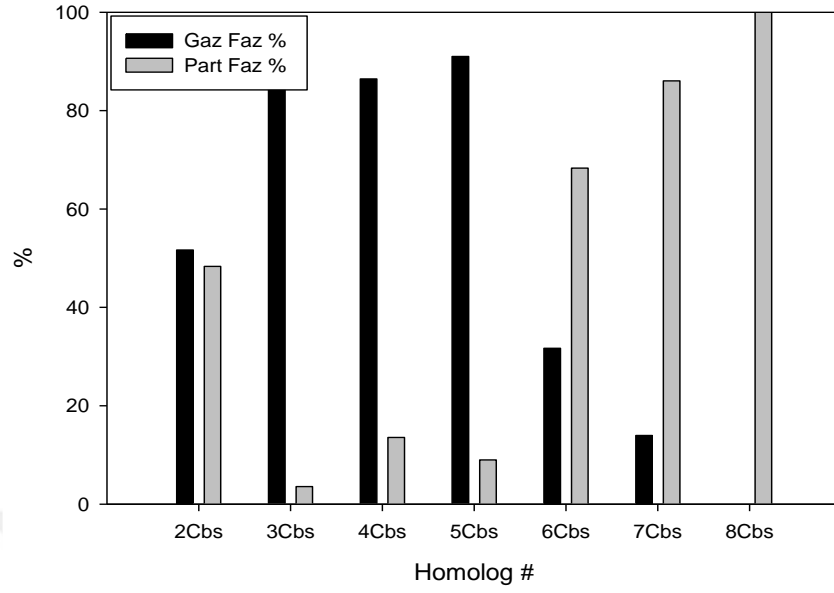
4.1.7. Homolog Dağılımlarının İncelenmesi

Ölçülen atmosferik konsantrasyonlardaki ortalama homolog yüzdeleri değişimleri Şekil 4.9'da görülmektedir. Yapılan çalışmada elde edilen ortalama homolog dağılımları Dichlorobiphenyl'ler %15.4, Trichlorobiphenyl'ler %23.9, Tetrachlorobiphenyl'ler %25.9, Pentachlorobiphenyl'ler %23.16, Hexachlorobiphenyl'ler %2.19 Heptachlorobiphenyl'ler %5.4 ve Octachlorobiphenyl %1.3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9. Toplam homolog grup yüzdeleri

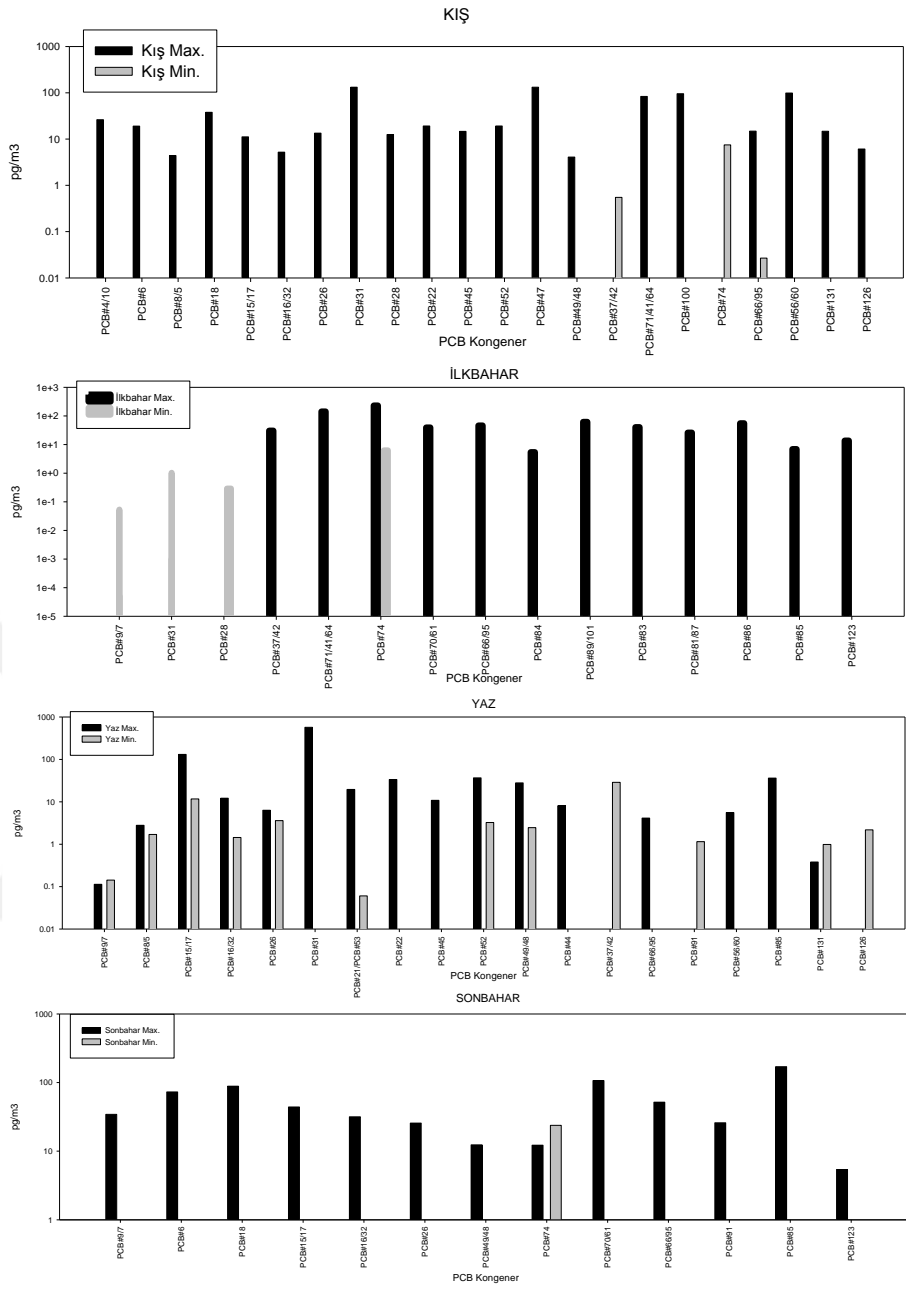
Homolog dağılımları partikül ve gaz fazları şeklinde incelendiğinde (Şekil 4.10) ağır türlerin daha çok partikül fazda bulunma eğiliminde olduğu görülmüştür. Toplam PCB (gaz+partikül) konsantrasyonlarının homolog dağılımları incelendiğinde 3 klorlu ve 4 klorlu kongenerlerin, toplamın %49,88 ini oluşturduğu ve 2-, 3-, 4- ve 5- klorlu türlerin toplam konsantrasyonun %88,45 'ünü oluşturduğu görülmektedir. UUK'de daha önce yapılan çalışmada 3- ve 4- klorlu PCB kongenerlerinin toplam %57 sini oluşturduğu görülmüştür (Cindoruk ve Tasdemir, 2010b).



Şekil 4.10. Homolog grupların faz dağılımları

4.1.8. Mevsimsel Maksimum Ve Minimum Değerlerin İncelenmesi

Yapılan çalışmada her mevsim elde edilen en yüksek ve en düşük değerlerde görülen türler incelenmiş ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Elde edilen türler incelendiğinde max. değerlerdeki tür sayılarını beklenen şekilde min. değerlerden yüksek olduğu görülmüştür. Min. değerlerde elde edilen tür sayısının mevsim sıcaklıkları ve elde edilen mevsimsel konsantrasyonlar ile arttığı görülmüştür.



Şekil 4.11. Mevsimsel maksimum ve minimum konsantrasyonların homolog dağılımları

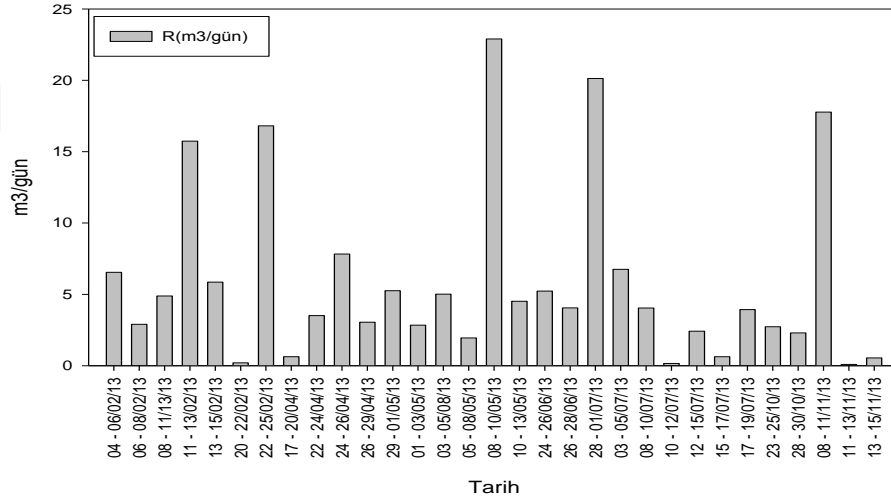
4.2. MSYÖ İle Elde Edilen Bulgular

4.2.1 R Değerlerinin İncelenmesi

Yapılan örnekleme sonunda elde edilen kütlelerden, konsantrasyonların hesaplanması için örnekleme süresince örneklenen hava miktarının bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla R değerleri hesaplanmıştır. Her örnekleme için homolog gruplarına bağlı olarak R değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlerin ortalaması alınarak o örnekleme

periyodundaki R değeri hesaplanmıştır. Her mevsimde elde edilen R değerlerinin ortalaması alınarak, mevsimlere özgü R değerleri hesaplanmış ve konsantrasyon hesaplarında bu değerler kullanılmıştır. Örneklemelerde hesaplanan R değerleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan mevsimsel R değerleri kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için sırasıyla $6.81\pm 6,3$ m³/gün, $3.41\pm 2,27$ m³/gün, $5.31\pm 6,34$ m³/gün ve $4.60\pm 7,3$ m³/gün dür.

Yıl boyunca alınan MSYÖ örneklerinde elde edilen ortalama R değeri ise $5,4\pm 5,61$ m³/gün olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan R değerleri, literatürde incelenen değerler ile karşılaştırıldığında rapor edilen değerler arasında kaldığı görülmüştür (Chaemfa ve ark. 2009, Persoon ve Hornbuckle, 2009, Jaward ve ark. 2004, Harner ve ark. 2006, Harner ve ark. 2004, Pozo ve ark. 2004, Gouin ve ark. 2005, Motelay-Massei ve ark. 2005, Li ve ark. 2012a).



Şekil 4.12. Hesaplanan R değerleri

Daha önce yapılan çalışmalarda pasif örnekleyicilerde oluşan birikimin sıcaklıktan (Persoon ve Hornbuckle, 2009) ve diğer çevresel etkilerden (He ve Balasubramanian, 2012) etkilenebileceği bildirildiğinden elde edilen R değerlerinin meteorolojik etkenler ile olan ilişkisinin incelenmesi amacıyla rüzgar hızı, sıcaklık ve nem gibi değişkenler ile çoklu lineer regresyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen çoklu lineer regresyon denklemi aşağıda verilmiştir.

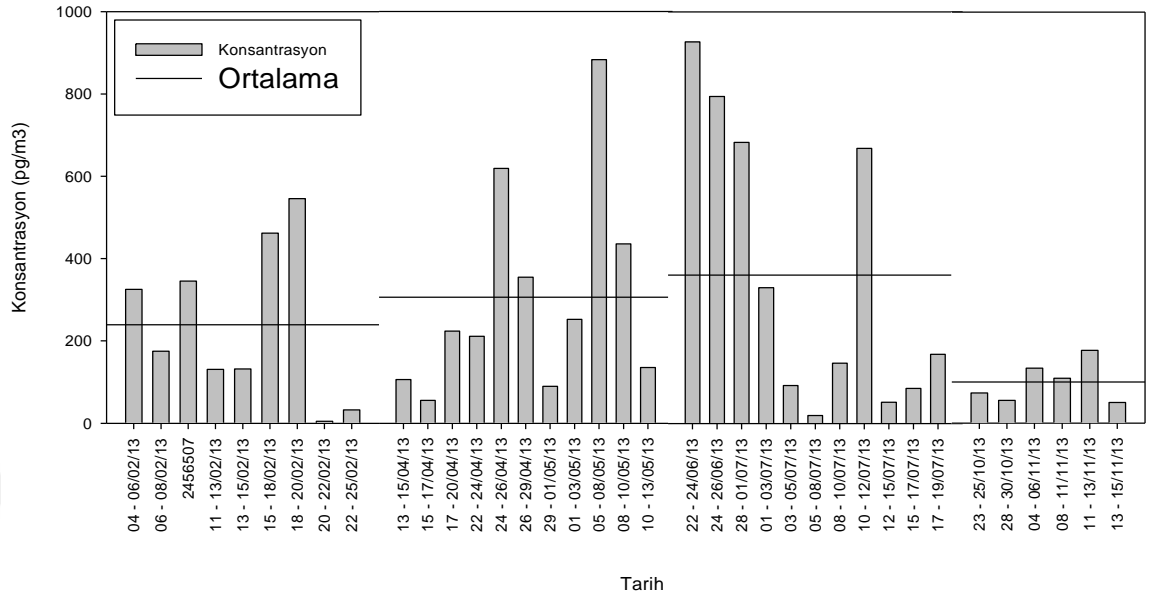
$$R_{(m3/gün)} = -13,484 - (0,0993 * \text{Rüzgar Hızı}) + (0,113 * \text{Sıcaklık}) + (0,229 * \text{Nem})$$

(r= 0,303)

MSYÖ'nin tasarlanmasında rüzgarın etkisinin olabildiğince düşük hissedilmesi amacıyla örnekleyicinin üst kısmında baston şeklinde borular kullanılmıştır. Elde edilen denklem incelendiğinde R değerlerini azaltıcı etkisi olsa da en düşük etkinin rüzgar hızı olduğu görülmüştür. Elde edilen denklemde sırası ile nem, sıcaklık ve daha sonra rüzgar hızının etkili oldukları belirlenmiştir.

4.2.2 MSYÖ İle Elde Edilmiş Çözünmüş Faz PCB Konsantrasyonlarının İncelenmesi

Yapılan çalışmada çözünmüş ve partikül faz konsantrasyonları, MSYÖ ile ölçülmüş ve elde edilen konsantrasyon değişimleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Çözünmüş faz PCB konsantrasyonlarının 2 pg/m^3 ile 926 pg/m^3 aralığında değiştiği ve ortalama 289 ± 246 değerini aldığı görülmüştür. Aynı şekilde partikül fazın $4,5 \text{ pg/m}^3$ ile $76,5 \text{ pg/m}^3$ arasında değiştiği ve ortalamasının $27,8 \pm 19,4 \text{ pg/m}^3$ olduğu görülmüştür. Partikül fazın çözünmüş fazdan ayrı olarak ölçüldüğü durumlarda ulaşılan maksimum partikül faz konsantrasyonu $76,5 \text{ pg/m}^3$ olarak bahar mevsiminde ölçülmüştür. Elde edilen bu değerlerin rapor edilen değerlerin arasında kaldığı görülmüştür (Tablo 4.1). Örneklem noktasında bir PCB kaynağı bulunmamaktadır. Bu nedenle konsantrasyonlarda oluşan değişim meteorolojik şartlardan yada PCB'lerin taşınmasından kaynaklıdır. Aynı bölgede daha önce yapılan çalışmalara göre PCB seviyelerinde bir azalma söz konusudur (Cindoruk ve Tasdemir, 2007c, Cindoruk ve Tasdemir, 2008, Cindoruk ve Tasdemir, 2010a) Tasarlanan örnekleyicide hava girişinin sağlanması için 8 adet üstte ve 8 adet altta olmak üzere 16 adet boru ile MSYÖ'nin içine hava girmesi sağlanmıştır. Her bir borunun açıklık alan çapı 0,7 cm olup açıklık alanı $0,38 \text{ cm}^2$ 'dir. MSYÖ'nin altında ve üstünde (8) toplam 16 boru olduğundan MSYÖ'ye girecek hava alanı toplamda yaklaşık olarak $6,15 \text{ cm}^2$ 'dir. Bu açıklık poliüretan köpük (PUF) bulduran örnekleyicilerde bulunan yaklaşık $157,169 \text{ cm}^2$ ile karşılaştırıldığında küçük kalmaktadır. Aradaki bu farka ve örnekleyicinin üst kısmındaki boruların baston şeklinde olmasına rağmen yapılan analizler sonucunda partikül fazda PCB konsantrasyonlarına rastlanmıştır ve bu oran toplamın %8'i civarındadır.



Şekil 4.13. Toplam konsantrasyonların tarihsel değişimi

4.2.3. Konsantrasyonların Partikül Faz ve Gaz Faz Dağılımlarının İncelenmesi

MSYÖ ile sadece çözülmüş fazdaki kirleticilerin örneklenmesi amaçlanmıştır. Zira havanın örnekleyiciye gireceği alan $6,14 \text{ cm}^2$ olup, önceki örnekleyicilerden daha küçüktür. Ayrıca giriş $0,7 \text{ cm}$ çapında ince borular yardımıyla yapıldığından PM grişinin düşük seviyelerde kalacağı kabul edilmiştir. Bu nedenle suda çözünen PCB'lerin tutulması için sadece XAD-2 reçine kolonu kullanılmıştır. Ancak reçine kolonunun önüne bir filtre de konularak olası partiküller haldeki PCB'ler bazı örneklerimizde (04-06/02/13, 06-08/02/13, 08-11/13/13, 11-13/02/13, 13-15/02/13, 15-18/02/13, 18-20/02/13, 20-22/02/13, 22-25/02/13, 03-05/08/13, 05-08/05/13, 08-10/05/13, 10-13/05/13, 15-17/07/13, 17-19/07/13, 08-11/11/13) örneklenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda su yüzeyli örnekleyicide XAD-2 reçine öncesine cam elyafı filtre (GFF) konularak partikül fazın tutulduğu görülmektedir (Tasdemir ve Esen, 2008, Tasdemir ve Holsen, 2005, Tasdemir ve Holsen, 2006, Cindoruk ve Tasdemir, 2007c). Yapılan çalışmalarda çözülmüş ve partikül fazların ayrı örneklendiği tarihlerde elde edilen çözülmüş faz PCB konsantrasyonlarının, toplam konsantrasyonların %92'sini oluşturduğu belirlenmiştir. Ancak eş zamanlı olarak YHHÖ ile ölçülen PCB konsantrasyonlarında elde edilen %15 partikül faz değerinden düşüktür. Bu da dış

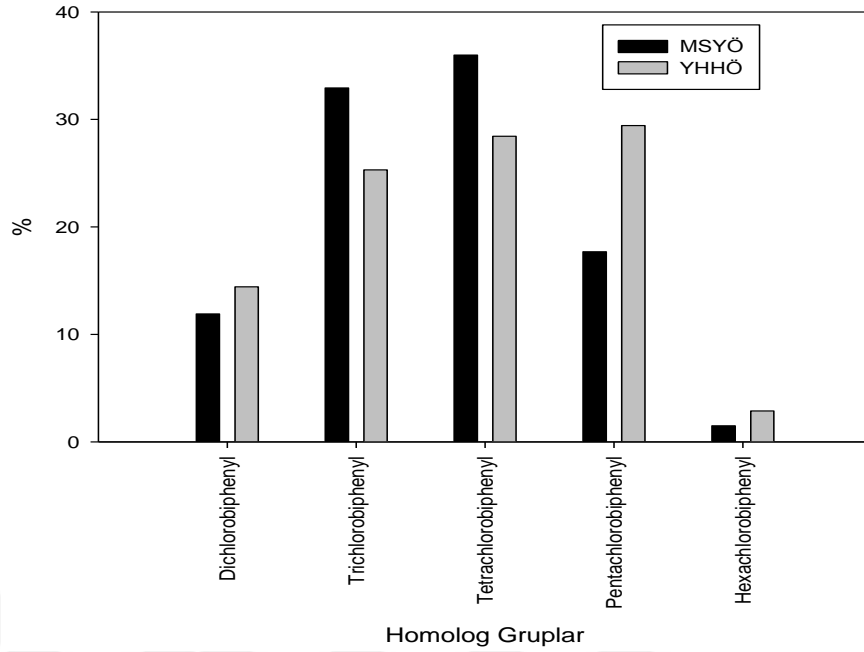
ortamdaki partikül faz PCB'lerin, MSYÖ ile örneklenmesinde \approx %50 oranında izin verildiği anlaşılmıştır. Örnekleyici direkt olarak atmosfere açık olmadığından ve atmosfer ile örnekleme ortamı arasındaki ilişki baston şeklindeki borular ve örnekleyicinin altındaki borular aracılığı ile sağlandığından, atmosferde bulunan partikül fazdaki kirleticilerin örnekleme ortamına ulaşmada zorlanmış olabilecekleri belirlenmiştir.

4.2.4. MSYÖ Konsantrasyonlarının Homolog Grup Dağılımlarının İncelenmesi

Yapılan çalışmada MSYÖ ile elde edilen konsantrasyonların homolog grup dağılımları Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Örnekleme genelinde elde edilen konsantrasyonların homolog dağılımları incelendiğinde, toplam konsantrasyonun %98,5 ini 2-, 3- ve 4-klorlu türlerin oluşturduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarda baskın fazın gaz faz olduğu ve ağır türlerin daha çok partikül fazda bulunmayı tercih ettikleri bilinmekte olup bölgedeki önceki ölçüm sonuçları ile uygunluk göstermektedir (Cindoruk ve ark. 2007, Cindoruk ve Tasdemir, 2008, Cindoruk ve Tasdemir, 2010b).

4.2.5. YHHÖ ve MSYÖ Sonuçlarının Homolog Dağılımlarının Karşılaştırılması

Yapılan çalışmada MSYÖ ile elde edilen konsantrasyonların, YHHÖ ile elde edilen konsantrasyonlar ile yakın mertebelerde olduğu ve benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. İki örnekleyici ile elde edilen değerler incelendiğinde $p < 0.01$, $r = 0,870$ mertebesinde ilişkili oldukları görülmüştür. Bu sonuç her iki örnekleyicinin benzer karakterdeki örneklerin toplanmasında başarı ile kullanılabilceğini göstermiştir. Tasarlanan örnekleyicinin örnekleme karakterinin incelenmesi ve YHHÖ ile karşılaştırılması amacıyla örnekleme boyunca elde edilen ortalama homolog grup dağılımları Şekil 4.14'te gösterilmiştir. MSYÖ'nin yapısı gereği partiküler PCB'lere karşı daha dirençli olması nedeniyle YHHÖ'den bir miktar fark çıkması olasıdır. Gaz faz PCB'lerin baskın olması nedeniyle her iki örnekleyici örneklerinin homologlarının benzer çıkmasına sebep olmuştur.

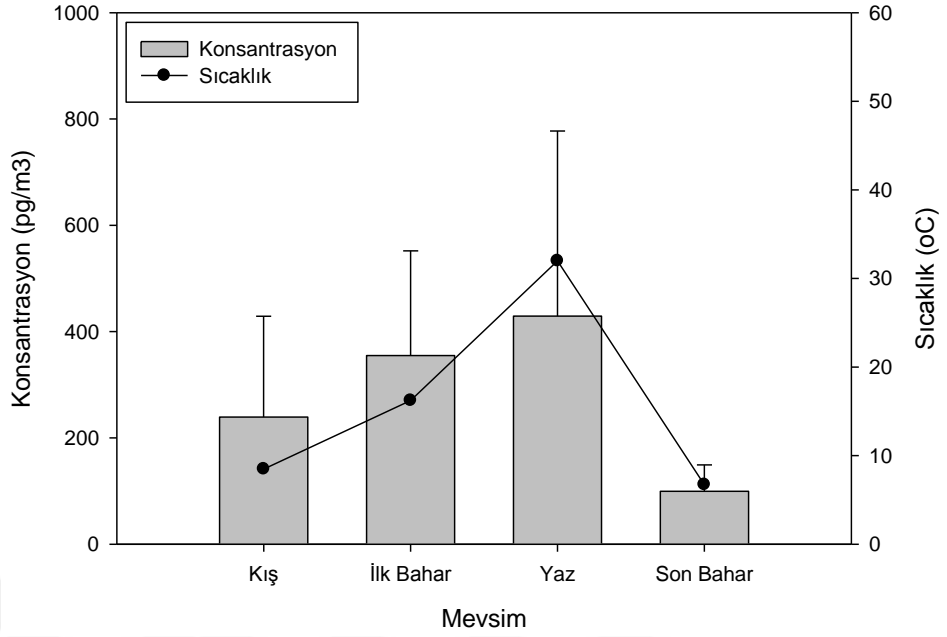


Şekil 4.14. Atmosferik konsantrasyonların homolog grup dağılımı

4.2.5.YHHÖ İle Elde Edilen Konsantrasyon Değerlerinin Mevsimsel Olarak İncelenmesi

MSYÖ ile ölçülen PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi ile her mevsimde elde edilen ortalama sıcaklıklar Şekil 4.15’de gösterilmiştir. Elde edilen mevsimsel konsantrasyonlar incelendiğinde büyükten küçüğe doğru yaz, ilkbahar, kış ve sonbahar olarak sıralandığı görülmektedir. Elde edilen konsantrasyonların ortalama sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Sonbahar döneminde elde edilen değerler beklenenin aksine kış döneminden düşük çıkmıştır fakat mevsimsel sıcaklıklar incelendiğinde bunun sebebinin sonbahar döneminde karşılaşılan düşük sıcaklıklar olduğu görülmektedir. Mevsimsel ortalama konsantrasyonlar ile mevsimsel ortalama sıcaklıklar arasındaki lineer regresyonda regresyon katsayısı $r=0,91$ olarak hesaplanmıştır. Böyle yüksek r değeri örnekleme bölgesinde PCB kaynaklarının olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla PCB konsantrasyonları büyük oranda meteorolojik koşullara bağlı olarak bulunmuştur.

Elde edilen mevsimsel konsantrasyonların homolog dağılımları incelendiğinde 2-, 3- ve 4- klorlu türlerin kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde toplam konsantrasyonun sırasıyla %98.79, %94.96 ve 94.67 sini oluşturduğu görülmüştür. Yaz mevsiminde ise bu oran %62.01 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç da yaz mevsiminde sıcaklık nedeniyle daha ağır türlerin de havada bulunmayı tercih ettiklerine işaret etmektedir.



Şekil 4.15. Konsantrasyonların mevsimsel değişimleri

Elde edilen konsantrasyonların rüzgar hızı ile olan ilişkilerinin incelenmesi amacıyla en yüksek 10 ve en düşük rüzgar hızında elde edilen konsantrasyonların ortalamaları hesaplanmış ve Tablo 4.3'te sunulmuştur. Yapılan hesaplamaların sonucunda elde edilen konsantrasyonların rüzgar hızının artmasıyla yükseldiği görülmüştür. Örneklemin yapıldığı bölge yarı kırsal bir bölge olduğundan ve yerel kaynaklara sahip olmadığından, rüzgar hızının artması ile konsantrasyonlarda bir seyrelme görülmemiştir. Fakat örnekleme bölgesinin kentsel bir bölge olması yada farklı yerel kaynaklara sahip bir bölge olması durumunda, rüzgar hızlarının artmasıyla konsantrasyonlarda bir seyrelme görülmesi muhtemeldir (Wania ve ark. 1998; Xu ve ark. 2013).

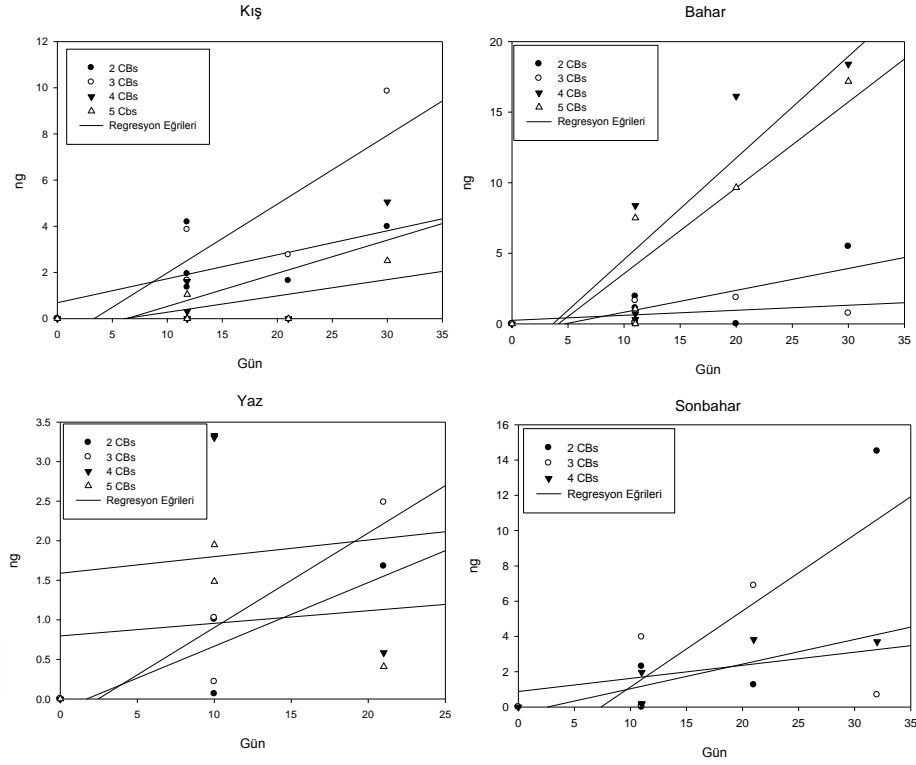
Tablo 4. 3. En Düşük ve En Yüksek 10 Adet Rüzgar Hızındaki Konsantrasyon Değerleri

Rüzgar Hızı (m/sn)	Gaz Faz Konsantrasyonu (pg/m ³)
0,34±0,12	176±161
2,29±3.28	187±191

4.3 PUF Disk Örnekleyici İle Elde Edilen Bulgular

4.3.1 Hesaplanan R Değerleri

KOK'ların örneklenmesinde bir pasif hava örnekleyicinin (PHÖ'nün) kullanılabilirliğinin değerlendirilebilmesi için R değerleri belirlenmesi gereken önemli bir parametredir. Bu değer belirlenmesinde genel olarak laboratuvar ortamları referans bölgeler olarak kullanılmış ve bu şekilde hesaplamalar yapılmıştır (Pozo ve ark. 2004, Shoeib ve Harner, 2002). Bizim çalışmamızda ise örnekleme yapıldığı dönemler içerisinde, her bir mevsimi temsil edecek şekilde eş zamanlı yapılan YHHÖ ve PHÖ ölçümleri kullanılarak, gerçek zamanlı konsantrasyonlar ve PHÖ'de biriken kütleler kullanılarak R değerleri hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışmada her bir mevsim için zamana karşı PHÖ'lerde biriken kütleler homolog gruplara özgü olarak çizilmiştir. Bu eğrilerin eğimi, döneme ait homolog grupların konsantrasyonlarına bölünerek o gruba ait R değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan R değerlerinin ortalaması alınarak her mevsim için bir R değeri hesaplanmış ve bu değerlere bağlı olarak konsantrasyonlar hesaplanmıştır. Mevsimsel yapılan örnekleme kış, sonbahar ve ilkbahar mevsimleri için 5, yaz mevsimi için ise 3 adet dış ortam PHÖ ve bu örnekleyiciler ile eş zamanlı olarak YHHÖ kullanılmıştır. R değerlerinin hesaplanmasında kullanılan grafikler şekil 4.16'da görülebilir.



Şekil 4.16. Mevsimsel “b” değerleri

Yapılan çalışmada çizilen grafiklerin eğrilerinin regresyon katsayısı (r) değerlerinin 0.102 ile 0.912 aralığında değiştiği görülmüştür. Elde edilen eğriler mevsimsel olarak incelendiğinde kış, ilkbahari yaz ve sonbahar mevsimleri için elde edilen minimum ve maksimum r değerlerinin sırasıyla 0,653-0,874, 0,436-0,896, 0,102-0,912 ve 0,284-0,850 olduğu görülmüştür. En düşük r değerine yaz mevsiminde 4- ve 5- klorlu türlerde rastlanmıştır. Persoon ve Hornbuckle’in 2009’da yayınladığı ve yılın nispeten sıcak aylarında yapılan çalışmada 1-, 2- ve 3- klorlu türlerin r değerlerinin 0,64 – 0,93 arasında değiştiğini fakat daha ağır türlerin r değerlerinin 0,0001-0,33 arasında değiştiği bildirilmiştir (Persoon ve Hornbuckle, 2009). Elde edilen verilerin bu çalışma ile benzer olduğu görülmektedir. Mevsimsel olarak hesaplanan R değerleri ise kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için sırasıyla 2,05 m³/gün, 10,1 m³/gün, 2,7 m³/gün ve 6,7 m³/gün olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık, nem ve rüzgar hızı gibi meteorolojik parametrelerin R değerleri üzerine etkisinin araştırılması amacıyla lineer regresyon işlemi uygulanmıştır. Yapılan bu değerlendirmelerde belirgin bir etkiye rastlanmamıştır. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde benzer şekilde meteorolojik etkilerin araştırıldığı fakat belirgin bir etkiye rastlanılmayan çalışmalar olduğu görülmüştür (Armstrong ve ark. 2014). Başka bir çalışmada ise moleküler difüzyon sıcaklığın zayıf bir fonksiyonu

olduğundan, 20⁰C'lik bir ısı artışında R değerinde sadece 1,13 kat bir artış olacağından bahsedilmiştir (Klanova ve ark. 2008). Tuduri ve ark. ile Thomas ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmalarda R değerindeki bir artışın ancak rüzgar hızı 5 m/sn. değerini aştığında oluşacağından bahsetmişlerdir (Tuduri ve ark. 2006, Thomas ve ark. 2006). R değerlerindeki bu farklılığın çalışmamızda değerlendirilmeyen yağış türü, yağış miktarı, UV radyasyonu süresi ve şiddeti, çiğlenme noktası gibi parametrelerden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Elde edilen R değerlerinin literatürde rapor edilen değerler arasında kaldığı görülmektedir (Tablo 4.4).

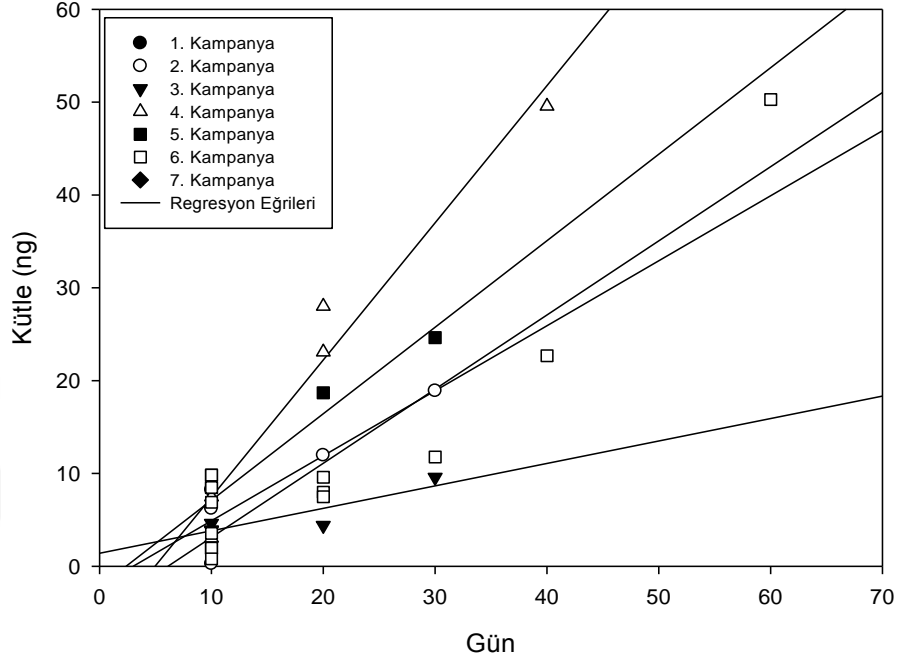
Tablo 3.4 Rapor edilen R değerleri

0,53	(Choi ve ark. 2008)
1,2-12	(Chaemfa ve ark. 2009)
14	(Li ve ark. 2012b)
3,0 - 4,0	(Jaward ve ark. 2004)
3,4	(Harner ve ark. 2004)
3,5	(Jaward ve ark. 2004)
3,78 ± 1,83	(He ve Balasubramanian, 2012)
3-8	(Klanova ve ark. 2008)
6,5 ± 2,4	(Persoon ve Hornbuckle, 2009)

4.3.2 “b” Değerlerinin Hesaplanması

Yapılan çalışmada PHÖ'ler ile elde edilen kütlelerin lineerliklerinin araştırılması amacıyla, 10, 20, 30, 40 ve 60 gün gibi değişik süreler ile yapılan ve aynı zaman dilimini kapsayan örnekler kullanılmıştır. Örneklerin zamana karşı kütle grafikleri çizilerek PHÖ'lerde oluşan birikimin lineerliği incelenmiştir (Şekil 4.17). 10 günlük örneklerde $\approx 5,9$ ng ve 60 günlük örneklerde ise $\approx 41,65$ ng'lık kütle birikimlerine rastlanmıştır. Elde edilen r değerlerinin 0,891 ile 0,978 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Elde edilen r değerlerinden yola çıkılarak PHÖ'lerde oluşan birikimin lineer olduğu belirtilebilir. Elde edilen R değerleri ve örnekleme süreleri düşünüldüğünde toplam örneklenen hava miktarı efektif hava örnekleme hacmi olan 720 m³'ten düşük

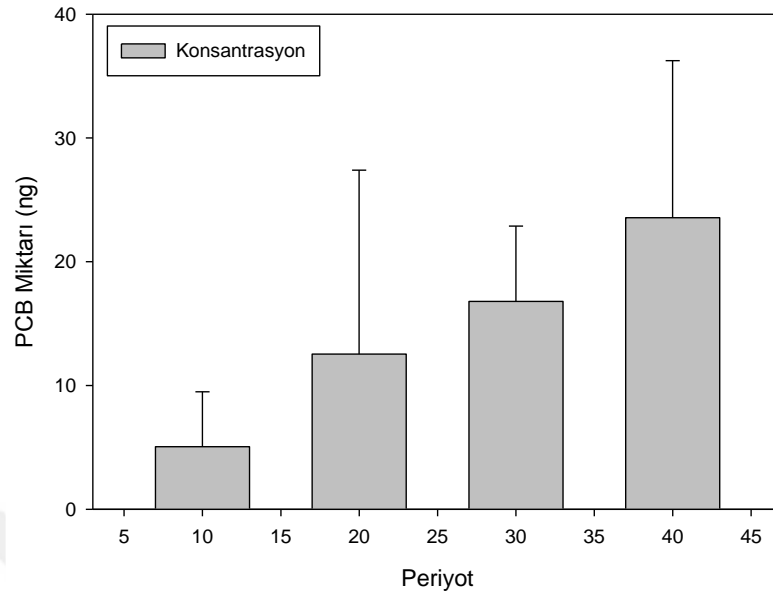
olduğundan, birikimin lineer olarak görülmesi beklenen bir sonuçtur (Schuster ve ark. 2015).



Şekil 4.17. Toplam kütlelerin zaman bağlı değişimi

4.3.3 PHÖ'lerde Oluşan Birikimlerin İncelenmesi

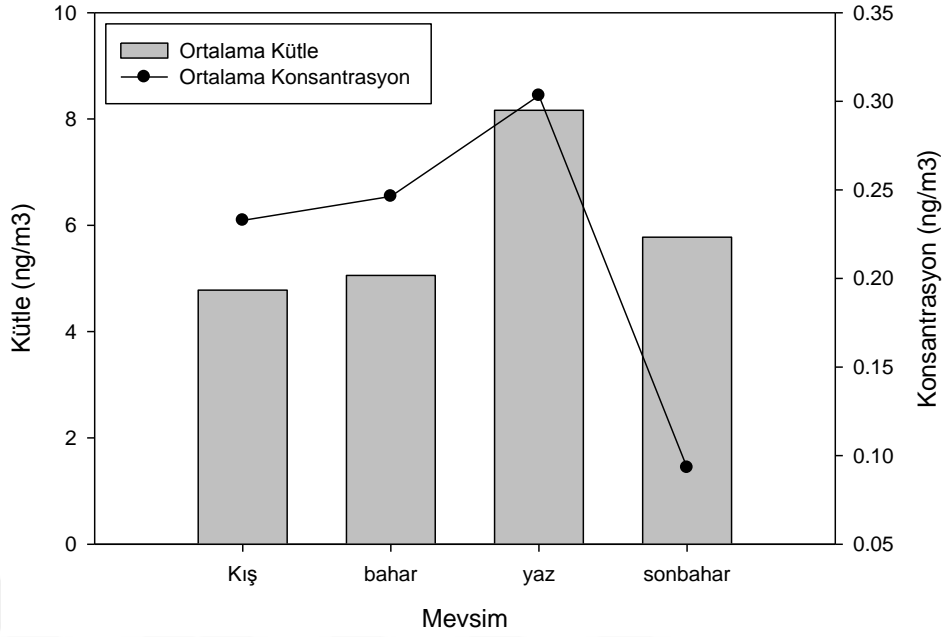
Yapılan örneklemelerde 10, 20, 30, 40 ve 60 günlük örneklerde elde edilen değerler Şekil 4.18'de verilmiştir. Bir örnekte elde edilen en yüksek değer 50,26 ng olarak yaz mevsiminde alınan 60 günlük bir örnekte görülmüştür. En düşük değer ise sonbahar mevsiminde alınan 10 günlük bir örnekte (0,25 ng) karşımıza çıkmıştır. 10, 20, 30 ve 40 günlük örneklemelerde elde edilen konsantrasyonlarda elde edilen kütlelerin ortalaması sırasıyla $5,05 \pm 4,43$ ng, $12,53 \pm 14,86$ ng, $16,79 \pm 6,09$ ng ve $23,56 \pm 12,68$ ng olarak hesaplanmıştır. Ancak bu değerler her bir periyod için 3,8 ng-48 ng (kış), 0,8 ng-49,5 ng (ilkbahar), 2,9 ng-22,6 ng (yaz) ve 0,25 ng-46,6 (sonbahar) arasında değişmiştir. Bu değişim dış ortam PCB konsantrasyonlarının seviyelerine bağlıdır. Bunda da mevsimsel etkilerin yanı sıra atmosferik taşınım, yerel kaynaklar ve meteorolojik koşulların etkisi vardır. Beklendiği üzere örnekleme süresi arttıkça elde edilen PCB kütlelerinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.18. Örneklemede Elde edilen Kütle Değerleri

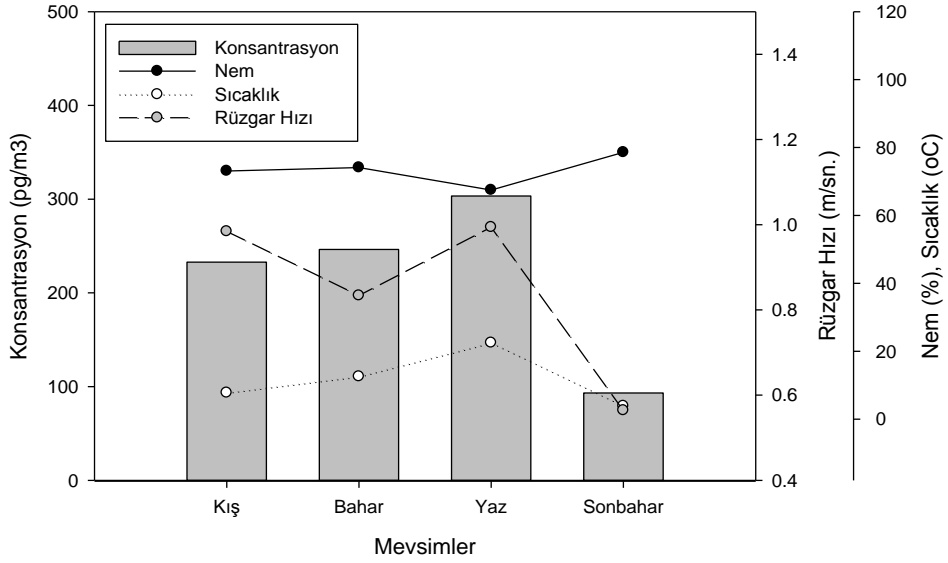
4.3.4 Konsantrasyonların Mevsimsel Değişimlerin İncelenmesi

Örneklemede elde edilen değerlerin mevsimsel değişimlerinin incelenmesi amacıyla en fazla örnek sayısına sahip olan 10 günlük örnekler kullanılmıştır. Her bir mevsimde alınan örnek sayıları 4 (kış), 7 (ilkbahar), 5 (yaz) ve 3 (sonbahar) olup toplamda 19 adettir. Elde edilen kütle değerleri ait oldukları mevsime ait R değerlerine ve örnekleme sürelerine bölünerek konsantrasyon değerlerine geçilmiştir. Mevsimsel ortalamaları alınan konsantrasyon ve kütle değerleri Şekil 4.19'da görülmektedir. Ölçülen konsantrasyonların $748,6 \text{ pg/m}^3$ ile 4 pg/m^3 aralığında değiştiği ve ortalamasının $234 \pm 175 \text{ pg/m}^3$ olduğu hesaplanmıştır. Aynı bölgede daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde 412 pg/m^3 (gaz+part) (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a) ve 284 pg/m^3 (gaz) (Cindoruk ve Tasdemir, 2008) konsantrasyonlarına ulaşıldığı görülmektedir. Örneklemede elde edilen ortalama konsantrasyon değeri bölgede daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen değerlerden düşük olsa da Tablo 4.1'de görülen literatür verileri ile karşılaştırıldığında rapor edilen değerler arasında kaldığı görülmektedir. Konsantrasyonlarda görülen bu düşüş, PCB'lerin atmosferik taşınımından ve meteorolojik etkilerden yada PCB'lerin kullanımının yasaklanması ile alınan yasal önlemlerden oluşabileceği gibi, kullanılan örnekleycilerin farklılıklarından da kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.19. Mevsimsel Konsantrasyonlar ve Kütle Değerleri

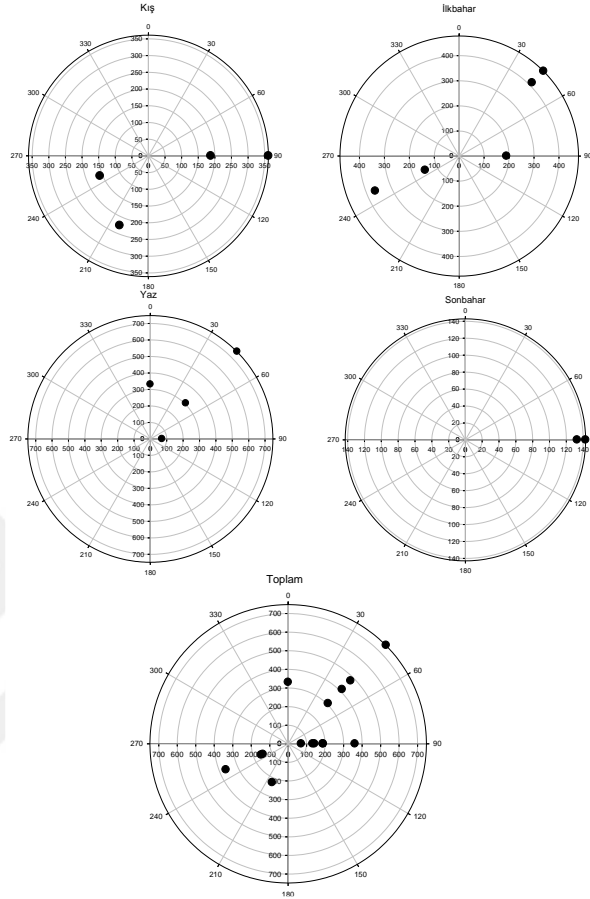
Elde edilen konsantrasyonlar mevsimsel olarak incelendiğinde kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için sırasıyla 232 pg/m^3 , 246 pg/m^3 , 303 pg/m^3 ve 93 pg/m^3 konsantrasyon değerlerine ulaşılmıştır. Elde edilen mevsimsel konsantrasyonlarda soğuk mevsimlerden sıcak mevsimlere doğru konsantrasyonların artması beklenirken sonbaharda elde edilen konsantrasyonlar bu düzeni bozuyor gibi gözükse de, bunun sebebi sonbaharda görülen düşük sıcaklıklardır. Elde edilen konsantrasyonların meteorolojik değişkenler ile olan ilişkisinin incelenmesi amacıyla (sıcaklık, rüzgar hızı ve nem) lineer regresyon işlemi uygulanmıştır. Konsantrasyonlar ile sıcaklık arasında $r=0,867$ mertebesinde bir ilişkiye rastlanmıştır. Buda beklendiği gibi elde edilen konsantrasyonların sıcaklıkla ilişkili olduğunu göstermiştir. Nem ve rüzgar hızları arasında yapılan lineer regresyon işleminde ise sırasıyla $r=0,930$, $r=0,923$ mertebesinde bir ilişki saptanmıştır.



Şekil 4.20. Meteorolojik etkilerin mevsimsel konsantrasyonlara etkisi

Atmosferdeki PCB konsantrasyonlarındaki salınımda atmosferik taşınım, yerel kaynaklar ve meteorolojik şartlar önemlidir. Örnekleme yapıldığı noktada yerel bir PCB kaynağı olmadığından elde edilen konsantrasyonların rüzgar yönü ile ilişkileri incelenmiş ve Şekil 4.21’de sunulmuştur. 4 mevsim boyunca elde edilen konsantrasyonlar incelendiğinde en yüksek konsantrasyonlara sebep olan rüzgarların kuzeydoğu (KD), doğu (D), kuzey (K) ve batı güneybatı (BGB) yönlerinden geldiği görülmüştür. Örnekleme bölgesinin kuzeydoğusunda bulunan organize sanayi bölgesi, bölgeyi kuzey batısından kuzey doğusuna kadar saran kirliliği bir dere (Nilüfer Çayı) ve kuzeyinde bulunan çevre yolu bu yönlerden gelen rüzgarlara kaynak oluşturmuş olabilir. Bölgenin kuzeyinde bulunan Marmara Denizi’nin ise PCB kirliliği bakımından önem taşıdığı Günindi ve Taşdemir’in 2010 yılında yaptıkları çalışma ve Cindoruk ve Taşdemir’in 2010 yılında yaptığı çalışmalar ile ortaya konmuştur. Bunun yanında Marmara Denizi’nin diğer yakasında, bölgeye göre K ve KD yönlerinde Kocaeli, Gebze ve İstanbul gibi birçok endüstriye sahip ve sanayileşmiş şehirler bulunmaktadır. Özellikle kış ve sonbahar mevsimlerinde oluşturduğu yüksek konsantrasyonlarla dikkat çeken D yönünden gelen rüzgarlara ise, bölgenin doğusunda bulunan ve kalabalık bir yerleşim bölgesi olan Nilüfer ilçesinin kaynak oluşturabileceği düşünülmüştür. Kış ve ilkbahar mevsimlerinde yüksek konsantrasyonlar oluşturdukları görülen BKB ve KKB yönlerinden gelen rüzgarlara ise bölgenin GB’inde bulunan Hasanağa Organize Sanayi

Bölgesi ve bölgenin batısında bulunan, çoğunluğunu öğrencilerin oluşturduğu bir yerleşim merkezinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.21. Rüzgar Yönleri ile Konsantrasyonların İlişkileri

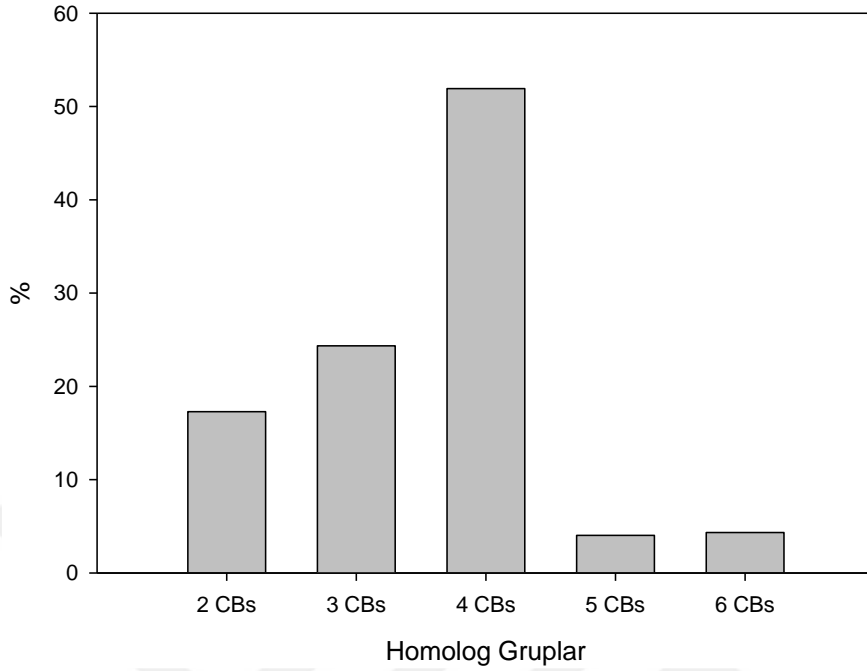
Yapılan çalışmada değişen rüzgar hızları ile elde edilen konsantrasyonların ne yönde etkilendiğinin incelenmesi amacıyla en yüksek en düşük rüzgar hızına sahip 5 örneğin ortalamaları değerlendirilmiş ve Tablo 4.5'te sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde rüzgar hızının artması ile konsantrasyonlarda bir artış olduğu görülmektedir. Örnekleme yapıldığı alan yarı kırsal bir bölge olduğundan ve yerel kaynaklar bulunmadığından, kentsel bölgelerde olduğu gibi artan rüzgar hızı ile konsantrasyonlarda bir seyrelme oluşması beklenmemektedir (Wania ve ark. 2003, Xu ve ark. 2013). Rüzgar hızıyla beraber artan konsantrasyonların taşınımının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4. 5. En Düşük ve En Yüksek 5 Adet Rüzgar Hızındaki Konsantrasyon Değerleri

Rüzgar Hızı (m/sn)	Gaz Faz Konsantrasyonu (pg/m ³)
0,48±0,089	267±117
1,27±0,24	365±229

4.3.5 Konsantrasyonların Homolog Dağılımların İncelenmesi

Yapılan çalışmada elde edilen konsantrasyonların homolog dağılım yüzdeleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir, Homolog dağılımları incelendiğinde 4 ve daha az klorlu türlerin baskın olduğu ve bunların toplamın %91,7'sini oluşturduğu görülmektedir, Homologların yüzde dağılımı sırasıyla 2-, 3-, 4-, 5- ve 6- klorlu türler için % 17,3, % 24, % 51,9, % 4 ve % 4,3 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen homolog gruplar incelendiğinde en yüksek yüzdeye sahip olan iki grup olan 3- ve 4- klorlu türlerin toplamının %75,9 oluşu görülmektedir. Aynı bölgede daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde bu değer Cindoruk ve Taşdemir'in 2008-2009 yıllarında yaptığı çalışmada (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a) %57 olarak ve daha önce 2004-2005 yıllarında yaptıkları çalışmada ise (Cindoruk ve Tasdemir, 2008) %84,5 olarak hesaplandığı görülmektedir. Elde edilen değerler birbirleri ile tutarlılık göstermektedir fakat bu çalışmada elde edilen değer çok az da olsa yüksektir. Önceki çalışmalar YHHÖ'ler kullanılarak yapılmıştır ve hesaplanan değerlerde partikül faz konsantrasyonları da değerlendirilmiştir. Bizim çalışmamızda sadece gaz faz kirleticiler örneklendiğinden ve ağır türler genelde partikül fazda bulunmak istediğinden 3- ve 4- klorlu türlerin yüzdeleri bir nebze yüksek çıkmış olabilir.



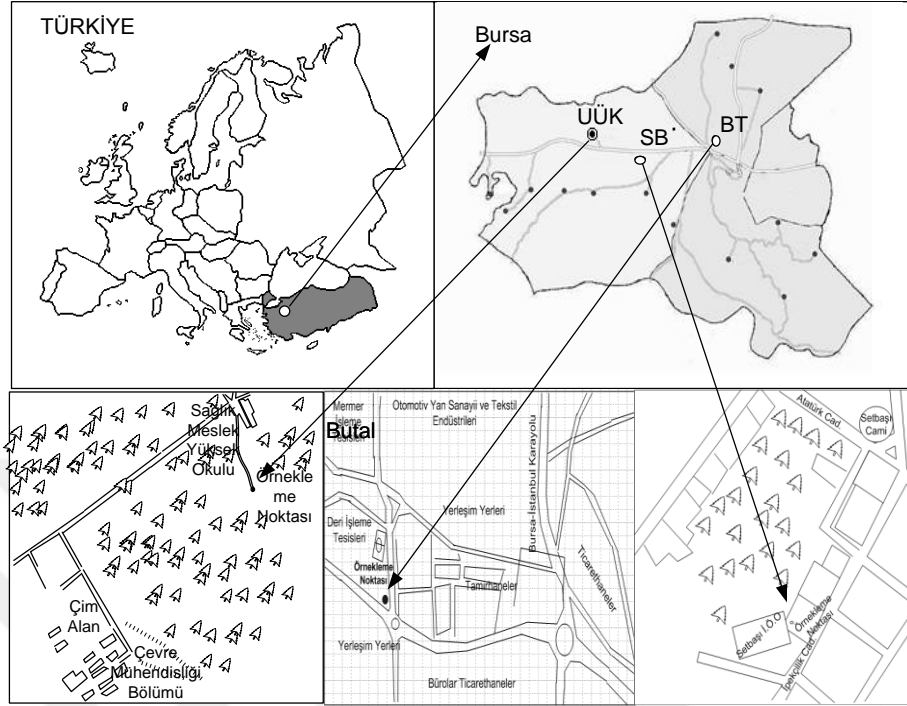
Şekil 4.22. Homolog dağılımları

4.4. Bölgesel PUF Disk Örnekleme İle Elde Edilen Bulgular

4.4.1. Örnekleme Programı

Atmosferik PCB örnekleri 07.03.2014 ile 07.05.2015 tarihleri arasında PCB'lerin ve kalıcı organik kirleticilerin örnekleme sıklıkla kullanılmış olan (Motelay-Massei ve ark. 2005, Persoon ve Hornbuckle, 2009, Gao ve ark. 2014, Li ve ark. 2012b, Pozo ve ark. 2012) pasif hava örnekleme cihazları (PHÖ'ler) olan PUF disk örnekleme cihazları kullanılmıştır. Örnekler yaklaşık bir aylık bekleme süreleri ile toplanmıştır. Örnekleme noktaları olarak Bursa'da trafik, kampüs ve kentsel bölgeleri temsil edecek şekilde sırasıyla BUTAL (BT) (N40°11'54",E29°02'55"), Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UUK) (40°13'55.3"N28°53'02.2"E) ve Setbaşı (SB) (40°10'47.0"N 29°04'10.3"E) seçilmiştir. BT örnekleme noktası yoğun trafiğin bulunduğu bir caddenin hemen yanında bulunan TÜBİTAK'ın bahçesinde yola en yakın noktaya konumlandırılmış, 2 m yükseklikteki bir platformda bulunmaktadır. UUK 110.000'in üzerinde öğrencisi ve civarındaki yerleşim yerleri ile insan ve taşıt yoğunluğunun olduğu bir kampüstür. Ayrıca UÜK'nin 1,77 km uzağında çevre yolu bulunmaktadır. UÜK'de bulunan örnekleme noktası doğal yaşamı koruma merkezi girişinde tek katlı örnekleme istasyonunun çatısında bulunmaktadır. SB ise şehir merkezinde kentsel özellikte bir

bölgedir. Bu bölgedeki örneklemeler Setbaşı İlköğretim Okulu yanındaki bir binanın, okul bahçesine bakan 3. kat balkonundan alınmıştır.



Şekil 4.23. Örneklemeler için kullanılan noktaları

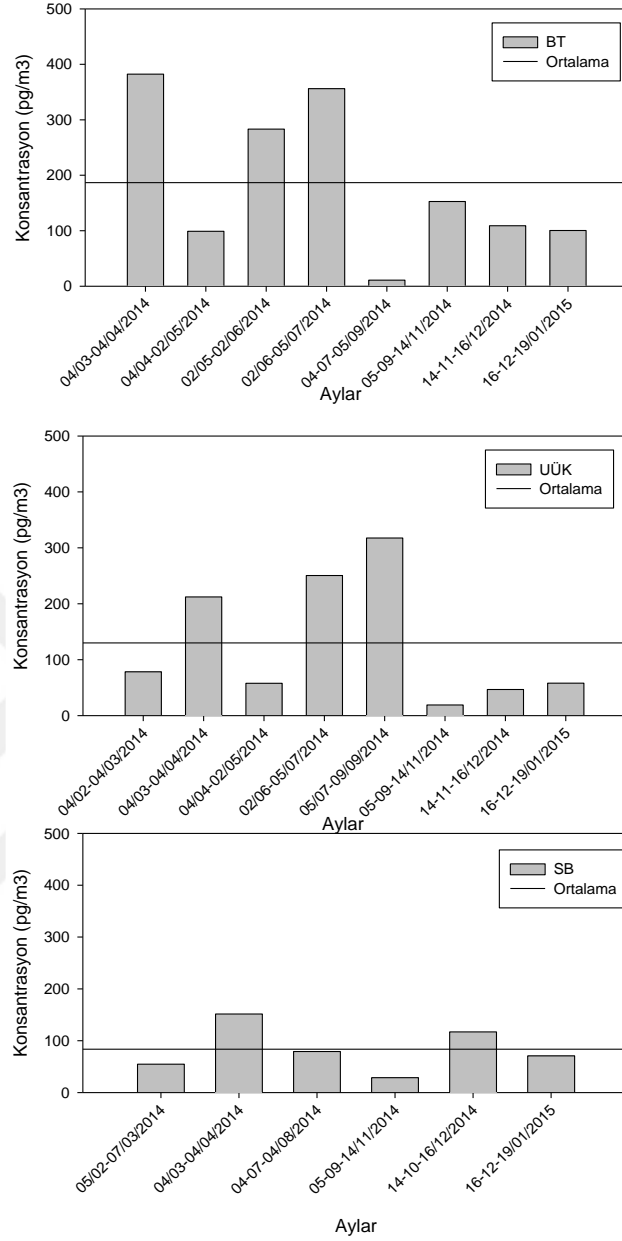
4.4.2 Ortalama Konsantrasyonların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada bir yıl boyunca pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) ile 3 farklı bölgede PCB konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Konsantrasyonlar, elde edilen kütlelerin örnekleme süresi ve örnekleme katsayısına (R) bölünmesi ile hesaplanmıştır (Persoon ve Hornbuckle, 2009). Daha önce yaptığımız çalışmada bu örnekleyici için R değeri hesaplanmıştır. Fakat bu hesaplama sadece UÜK'de yapılmıştır ve değişik bölgelerde yapılan çalışmalarda farklı R değerleri elde edildiği görülmüştür (Li ve ark. 2012a, Klanova ve ark. 2008, Chaemfa ve ark. 2009, Choi ve ark. 2008). Bu nedenle R değeri birçok çalışmada kabul edildiği ve Chemfa'nın 2009 da yayınladığı çalışmada belirttiği üzere geleneksel kabul olan $3,5 \text{ m}^3/\text{gün}$ olarak kabul edilmiştir (Roots ve ark. 2010, Chaemfa ve ark. 2009, Jaward ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008). Yapılan ölçümlerde elde edilen yıllık ortalama konsantrasyonlar Şekil 4.24'de görülmektedir. Elde edilen yıllık ortalama konsantrasyonlar BT, UUK ve SB için sırasıyla $190 \pm 136 \text{ pg/m}^3$, $130 \pm 112 \text{ pg/m}^3$ ve $80 \pm 44 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bölgelerde elde edilen

maksimum ve minimum değerlerin ise aynı sırayla 10,8-382,2 pg/m³, 18,9-317,6 pg/m³ ve 28,7-151,6 pg/m³ olduğu görülmüştür.

Bursa ilinde ve dünyanın farklı bölgelerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde, kentsel bölgelerin daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu görülmüştür (Melymuk ve ark. 2013, Baek ve ark. 2010, Baek ve ark. 2013, Halse ve ark. 2012, Cindoruk ve Tasdemir, 2010a). Bu nedenle, UK'den elde edilen değerlerin, BT bölgesindeki konsantrasyonlardan düşük çıkması beklenen bir durumdur. UK civarında hızlı bir yapılaşma ve ğrenci sayısı ile kalabalık bir insan aktivitesinin olduğu bir alandır. Öte yandan, UK doğrudan kirli bir deniz olan Marmara Denizi'nden kirleticilerin taşınım rotasındadır. Bu nedenle llen PCB konsantrasyonları arka plan seviyelerine göre yüksektir.

SB'de örneklemenin yapıldığı nokta okul bahçesine bakan bir binanın 3. kat balkonudur. Bu nokta gerek trafiğin işlediği yöne göre binanın arka tarafında olması, gerek işlek olmayan bir trafik yükünün olması ve gerekse yerden yukarıda olması nedeniyle bulunan PCB seviyesi en az bu bölgede ölçülmüştür. Konsantrasyonların düşük çıkmasının bir sebebi de, bu nokta bölgeyi temsil eden hava akımlarına maruz kalamamış olabilir. Bu bölgeden alınacak bir örneğin ara katlardan değil de binanın çatısından yada daha fazla hava akımına maruz kalan bir noktadan alınması durumunda, elde edilecek konsantrasyonların daha farklı olması beklenmektedir.



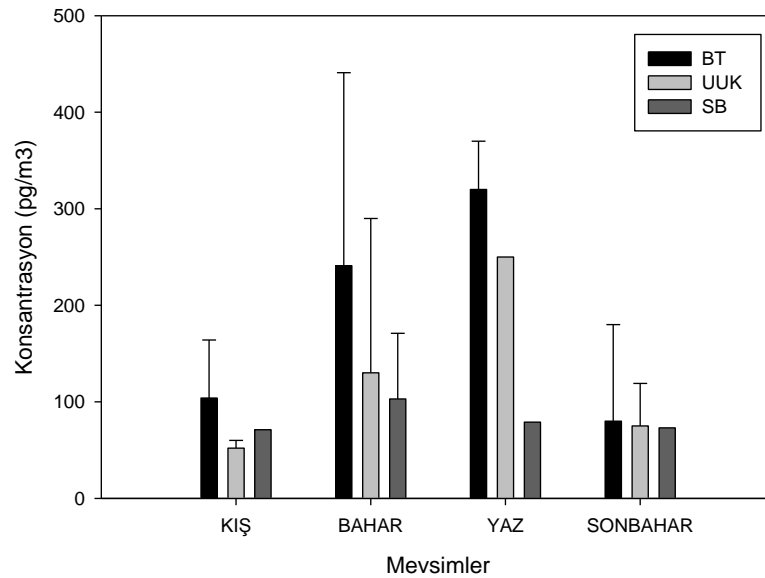
Şekil 4.24. Bölgelerde elde edilen ortalama konsantrasyonlar

4.4.3 Mevsimsel Değişimlerin Bölgelere Göre İncelenmesi

Ölçüm noktalarındaki ölçülen konsantrasyonların mevsimlere ait ortalamaları hesaplanmıştır ve konsantrasyonların mevsimsel değişimi Şekil 4.25’de sunulmuştur. Şekil 4.25’de teoriye uygun olarak PCB konsantrasyonlarının genel olarak sıcak mevsimlerde daha yüksek oldukları görülmektedir. Elde edilen en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar incelendiğinde BT ve UÜK için sırasıyla 4 ve 5 kat artış olduğu görülmüştür. Endüstriyelmiş ve kalabalık kentlerde olan buharlaşma ile havadaki

PCB konsantrasyonlarının yüksek mertebelere ulaştığı bilinen bir gerçektir (Simcik ve ark. 1997, Breivik ve ark. 2002, Hsu ve ark. 2003, Wethington ve Hornbuckle, 2005). Böyle bir durum, örnekleme noktasının bölgeyi tam temsil etmemesi durumunda beklenin dışında sonuçlar ile karşılaşılabileceğini göstermiştir. SB’de yaz değerinin diğer bölgelerdeki gibi yüksek olmaması ölçüm yapılan bölgede, buharlaşmaların sınırlı olduğuna işaret etmektedir. Zaten bu bölgede sadece yerleşim olduğu ve trafiğin sınırlı bir bölge olması dolayısıyla PCB seviyelerinin yüksek çıkması makuldür.

UÜK’de bir sene önce yapılan örneklemede konsantrasyonların sıcaklık ve rüzgar hızıyla olan ilişkileri incelenmiştir. Hava sıcaklıkları ile atmosferik PCB konsantrasyonları arasında $r=0.976$ mertebesinde bir ilişkiye rastlanmıştır. Maksimum ve minimum rüzgar hızlarında elde edilen konsantrasyonlar incelendiğinde ise rüzgar hızı ile artan bir seyrelme görülmemiştir. Bu bilgiler ışığında, yarı kırsal bir bölge olan UUK’de elde edilen konsantrasyonların yerel kaynaklardan değil, taşınımından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Dolayısıyla BT’de trafiğin de etkisi ile PCB seviyeleri diğer noktalardan daha büyük bulunmuştur.

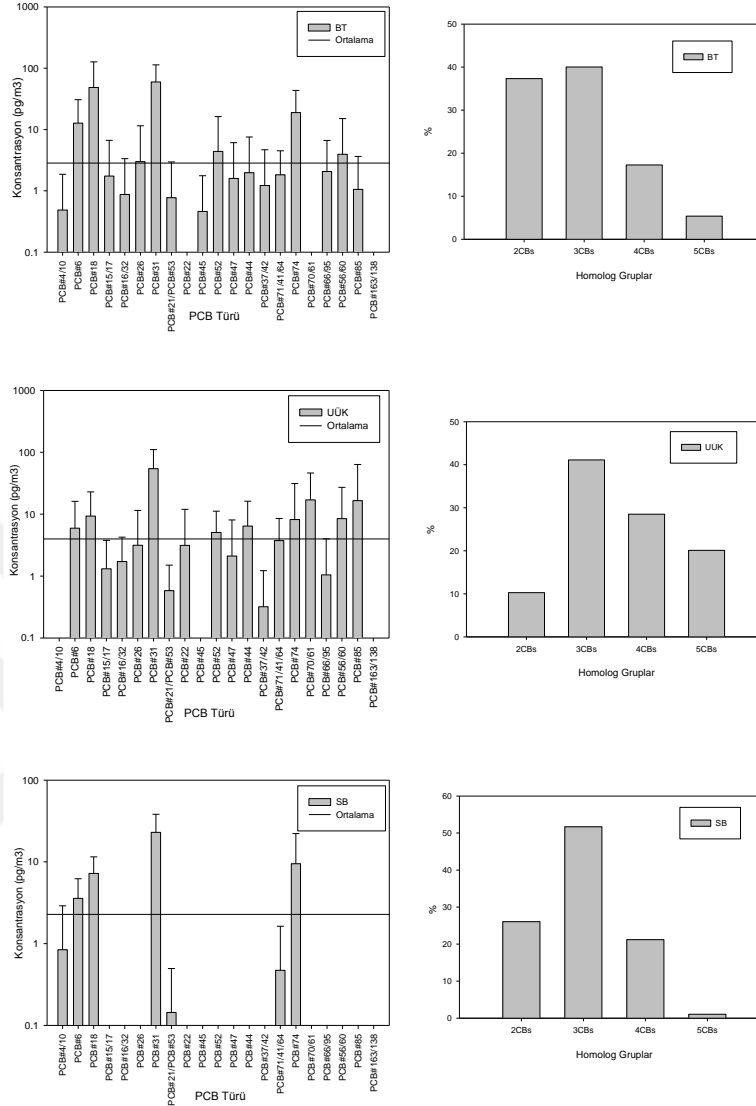


Şekil 4.25. Elde edilen konsantrasyonların mevsimsel değişimi

4.4.4. Homolog Grup Dağılımlarının İncelenmesi

Örnekleme bölgelerinden elde edilen homolog dağılımları Şekil 4.26'da sunulmuştur. Her bir bölgede 3 klorlu türlerin sırasıyla BT, UUK ve SB için %40, %41 ve %52 değerlerini aldığı ve baskın türler olduğu görülmüştür. Bölgelerde elde edilen homolog grup dağılımları benzer olsa da BT'de iki klorlu türlerin diğer bölgelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, trafiğin PCB'ler açısından bir kaynak oluşturabileceği görülmüştür (Gueguen ve ark. 2011, Chryssikou ve ark. 2009). BT bölgesinde örnekleme yapıldığı yer, şehrin içinde olmasının yanı sıra yoğun trafiğin de bulunduğu bir bölgedir. Elde edilen homolog grup dağılımlarındaki farklılıkta, diğer bölgelerde olmayan bu kaynağın etkisinin olabileceğini düşündürmektedir. 2010'da yayımlanan bir çalışmada (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a) BT için 3- ve 4- klorlu türlerin toplam konsantrasyonunun %60'ını oluşturduğu bildirilmektedir. Günindi ve Taşdemir'in 2011'de yayımlanan çalışmasında ise aynı bölgede ölçülen gaz faz PCB'lerde bu oranın %64 olduğu bildirilmiştir. Bizim çalışmamızda ise bu değer %57 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan yüzdenin önceki değerlere yakın olmakla beraber, daha düşük olduğu görülmektedir.

2004-2005 yıllarında yayınlanan bir çalışmada (Cindoruk ve Tasdemir, 2008) 3- ve 4- klorlu türlerin toplamının (hi-vol) %84,5 ve 2008-2009 yıllarında yapılan bir çalışmada ise (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a) (hi-vol) %57 olduğu bildirilmiştir. Bizim çalışmamızda ise UUK için elde edilen bu değer %69 olduğu ve aynı bölgede yapılan çalışmalarla tutarlılık gösterdiği görülmektedir. 3- ve 4- klorlu türlerin tarihsel değişimi incelendiğinde bizim çalışmamıza kadar olan sürede bu türlerin azalma eğiliminde olduğu söylenebilir. Bizim çalışmamızdan önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlar YHHÖ kullanarak ölçülmüş konsantrasyonların sonuçlarıdır. Bu nedenle, oluşan bu fark örnekleyicilerin karakteristiklerinden kaynaklanıyor olabilir. Öte yandan atmosferdeki türlerin dağılımının da zamanla değişmesi bir vakadır.



Şekil 4.26. Bölgelerde elde edilen homolog grup dağılımları

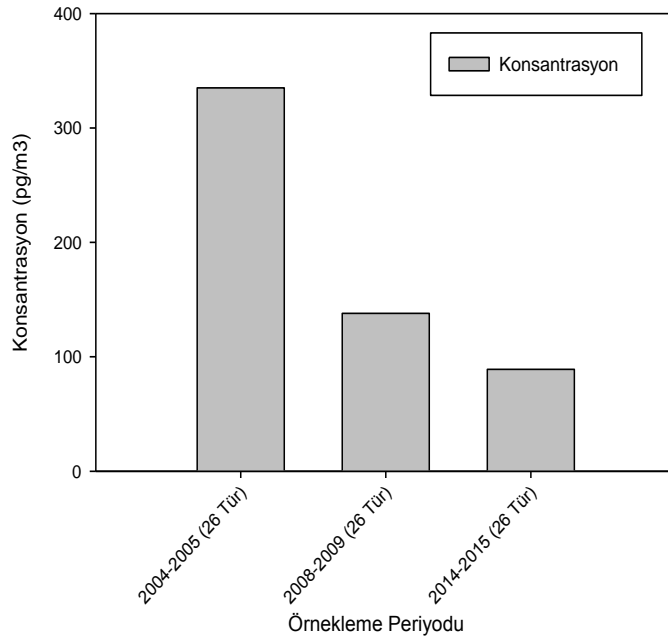
4.4.5. Bölgelerdeki Tarihsel Değişimin İncelenmesi

BT ve UÜK’de önceki yıllarda YHHÖ ile dış ortam PCB konsantrasyonları grubumuz tarafından ölçülmüştür (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a, Cindoruk ve Tasdemir, 2008, Cindoruk ve Tasdemir, 2007a, Gunindi ve Tasdemir, 2011). BT’de elde edilen konsantrasyonların grubumuz tarafından daha önce yapılan çalışmalar ile karşılaştırılması Şekil 4.27’de gösterilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda ortak olan 26 tür incelendiğinde PCB konsantrasyonlarının 2004-2005, 2008-2009 ve 2014-2015 kumpanyaları için sırası ile 335 pg/m^3 , 138 pg/m^3 ve 89 pg/m^3 olduğu hesaplanmıştır.

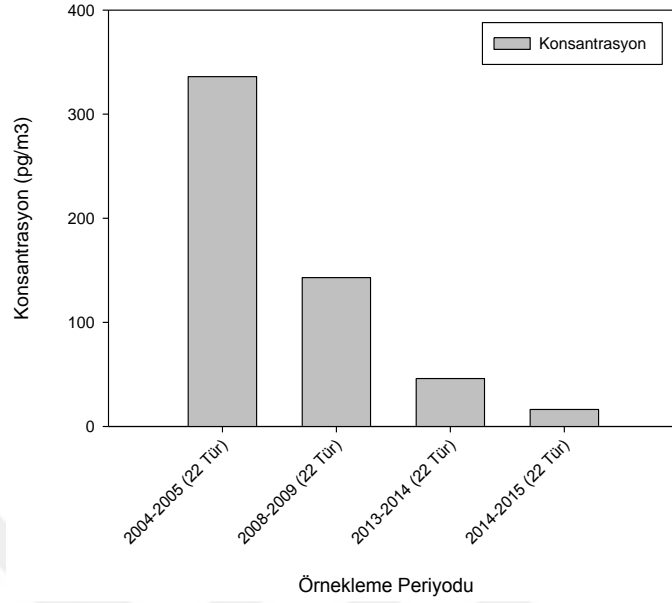
Elde edilen değerler konsantrasyonların zamanla azalma eğilimi ciddi şekilde gözler önüne sermektedir.

UÜK’de elde edilen konsantrasyonların daha önceki çalışmalarda elde edilen değerlerle kıyaslanması ise Şekil 4.28’de sunulmuştur. Yapılan çalışmalarda hedeflenen PCB sayıları değişiklik göstermektedir fakat konsantrasyonlar incelendiğinde eğilimin tam olarak belirlenebilmesi için her örneklemede ortak olan PCB türleri üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Dört çalışmada da ortak olan 22 PCB türünün elde edilen konsantrasyonları incelendiğinde zaman geçtikçe elde edilen PCB konsantrasyonlarında bir azalma olduğu görülmektedir.

Yapılan bu çalışmadaki ölçümler PHÖ’ler ile olsa da literatürde incelenen diğer değerler YHHÖ’ler kullanılarak elde edilmiş değerlerdir. Aktif ve pasif örneklemelemler ile ilgili literatür taraması yapıldığında, pasif örneklemelemlerine göre bir nebze daha düşük konsantrasyon değerleri sunduğu belirlenmiştir (Ding ve ark. 2013, Melymuk ve ark. 2012). İki bölgede de görülen bu azalmanın sebebinin PCB’lerin Stockholm Konvansiyonu ile kontrol altına alınmasının kararlaştırılması ve ardından uygulanan yasal yaptırımlar olduğu düşünölmektedir ve uygulanan yaptırımların başarıya ulaştığı düşünölebilir.



Şekil 4.27. BUTAL bölgesinde elde edilen konsantrasyonların tarihsel değişimi



Şekil 4.28. UÜK bölgesinde elde edilen konsantrasyonların tarihsel değişimi

4.5. Pasif Puf Örnekleme ile Elde Edilen Sonuçlar

4.5.1. R Değerleri'nin İncelenmesi

PHÖ'lerin KOK'ların örnekleme sürecinde kullanılabilirliğinin değerlendirilebilmesi için R değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin belirlenmesinde genel olarak laboratuvar ortamları referans ortamlar olarak kullanılmıştır (Pozo ve ark. 2004, Shoeib ve Harner, 2002). Yapılan çalışmada ise kış ve ilkbahar mevsimlerinde eş zamanlı alınan PHÖ ve YHHÖ örnekleri ile elde edilen sonuçlar kullanılarak R değerleri hesaplanmıştır. Kış ve ilkbahar mevsimleri için PHÖ'lerde biriken homolog kütlelerinin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Elde edilen eğrilerin eğimi, eş zamanlı toplanan YHHÖ örneklerindeki homolog grup konsantrasyonlarına bölünerek R değerleri hesaplanmış ve bu R değerlerinin ortalaması alınmıştır.

En düşük R değerine (0,2) kış mevsiminde 2- klorlu PCB türleri için rastlanmıştır. Elde edilen mevsimsel R değerleri kış ve ilkbahar dönemleri için sırasıyla $1,45 \pm 1,08$ ve $0,54 \pm 0,48$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin literatürde rapor edilen değerler arasında kaldığı görülmektedir (Chaemfa ve ark. 2009, Persoon ve Hornbuckle, 2009, Jaward ve ark. 2004, Harner ve ark. 2006, Harner ve ark. 2004, Pozo ve ark. 2004, Guin ve ark. 2005, Motelay-Massei ve ark. 2005, Li ve ark. 2012a).

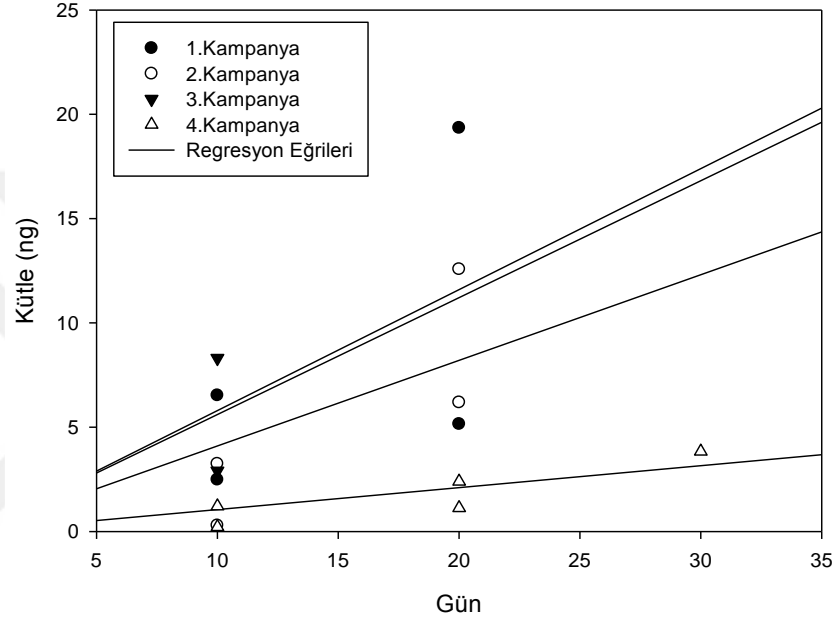
Benzer bir sistem ile örnekleme ortamı olarak su yüzeyi kullandığımız modifiye su yüzeyli örnekleme ortamı (MSYÖ) ile aynı dönemlerde elde ettiğimiz R değerlerinin kış ve ilkbahar dönemleri için sırasıyla $6.81 \pm 6,3$ m³/gün, $3.41 \pm 2,27$ m³/gün olarak hesaplandığı görülmektedir. Kullanılan örnekleme ortamlarının dış yüzeyleri aynı olsa da, MSYÖ’de örnekleme ortamı olarak 59,5 cm çapında bir su yüzeyi kullanılırken, PHÖ’de 5 cm çapında ve 8 cm uzunluğunda 2 adet silindir şeklinde PUF kartuşlar kullanılmaktadır. Örnekleme alanı olarak iki örnekleme ortamı karşılaştırıldığında MSYÖ 2780,5 cm²’lik bir su yüzeyine sahipken, PHÖ’nün 290,6 cm²’lik bir PUF örnekleme yüzeyine sahip olduğu görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi MSYÖ, PHÖ’ye göre yaklaşık 9,6 kat büyük bir örnekleme yüzeyine sahiptir. Ancak yüzeysel alanlar arasındaki farkın yanı sıra örnekleme ortamları olan PUF ve su yüzeyi de PCB’leri tutma özellikleri bakımından farklılıklar göstermektedir.

Elde edilen R değerlerinin meteorolojik parametreler ile ilişkilerinin incelenmesi amacıyla lineer regresyon analizi yapılmıştır. Yapılan analizde sıcaklık, nem ve rüzgar hızı gibi parametreler ile bir ilişkiye rastlanmamıştır ($P > 0,05$). Literatürde rapor edilen çalışmalar incelendiğinde meteorolojik değişkenler ile R değerleri arasında ilişkinin araştırıldığı fakat belirgin bir ilişkiye rastlamayan çalışmaları olduğu görülmüştür (Armstrong ve ark. 2014). Bunun yanında 20°C’lik bir artışın R değerini 1,5 kat arttıracak ve ancak 5 m/s’yi geçen rüzgarların R değerini arttıracak bir etkide bulunabileceğini bildiren çalışmalar görülmüştür (Tuduri ve ark. 2006, Thomas ve ark. 2006, Klanova ve ark. 2008).

4.5.2. “b” Değerlerinin İncelenmesi

PHÖ’lerde toplanan kirleticilerin zamana karşı lineerliklerinin incelenmesi amacıyla 10, 20 ve 30 günlük örnekler kullanılmıştır. Bu örneklerde toplanan PCB kütlelerinin zamana karşı grafikleri Şekil 4.29’da sunulmuştur. Yapılan örnekleme çalışmalarında 10 günlük örneklerde yaklaşık olarak 4,8 ng PCB toplanırken bu miktarın 30 günlük örneklerde yaklaşık 9,9 ng olduğu bulunmuştur. Elde edilen eğrilerin korelasyon değerlerinin 0,868 ile 0,969 arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerler de tasarlanan PHÖ’lerdeki birikimin lineer olduğu kanısını desteklemektedir. Schuster 2015’de yaptığı

çalışmalarda PUF disk örnekleyicilerin efektif örnekleme hacminin 720 m³ olduğunu bildirmiştir. Örnekleme süreleri ve elde edilen R değerleri (1,44 m³/gün x 10 gün = 14,4 m³, 0,54 m³/gün x 10 gün = 5,4 m³) düşünöldüğünde, örneklenen havanın efektif örnekleme hacmi olan 720 m³'den düşük olduğu görölmektedir. Bu sebeple örnekleyicilerdeki birikimin lineer olması beklenen bir durumdur (Schuster ve ark. 2015).



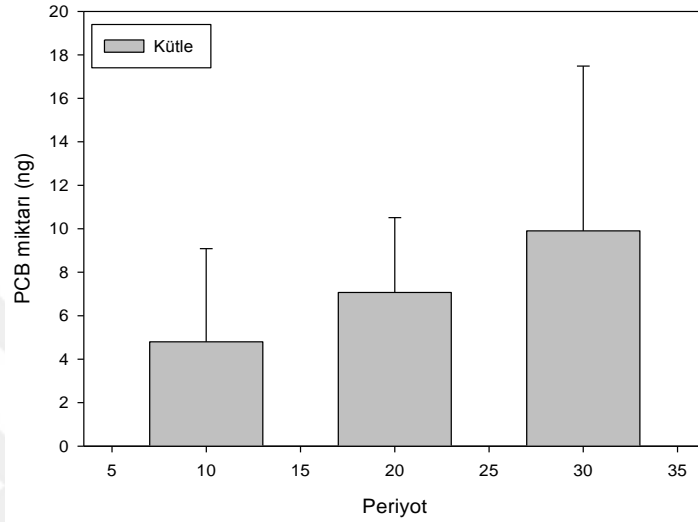
Şekil 4.29. Toplam Kütlelerin Zamana Bağlı Değişimleri

4.5.3. PHÖ'lerde Oluşan Birikimlerin İncelenmesi

10, 20 ve 30 günlük örnekleme sürelerinde elde edilen ortalama kütleler Şekil 4.30'da gösterilmiştir. Bunlar içinde en düşük değerin 0,18 ng ile ilkbahar mevsiminde ve en yüksek değerin 16,06 ng ile kış mevsiminde elde edildiği görölmüştür. Örnekleme sürelerinde elde edilen kütlelerin ortalamaları 10, 20 ve 30 günlük örnekler için sırasıyla 4,8±4,27 ng, 7,07±3,4 ng ve 9,9±7,57 ng olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden örnekleme süresinin artmasıyla beraber örnekleyicilerde biriken PCB kütlelerinin arttığı görölmüştür. Örnekleme süresi ile örnekleyicilerde biriken kütleler arasında yapılan lineer regresyon işleminde p<0,05 mertebesinde r=0,998 değeri elde edilmiştir. Kış ve ilkbahar mevsimi için elde edilen kütle değerlerinin sırasıyla 2,08-16,06 ng ve 0,18-10,6 ng arasında değiştiği görölmüştür. Bu değişimin mevsimsel etkilerin yanında

meteorolojik koşullar, yerel kaynaklar ve atmosferik taşınım ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

PHÖ ile elde edilen kütleler paralel olarak alınan PUF disk örnekleri ile beraber incelendiğinde yüksek oranda benzer oldukları görülmüştür ($p<0.01$, $r^2=0,94$).



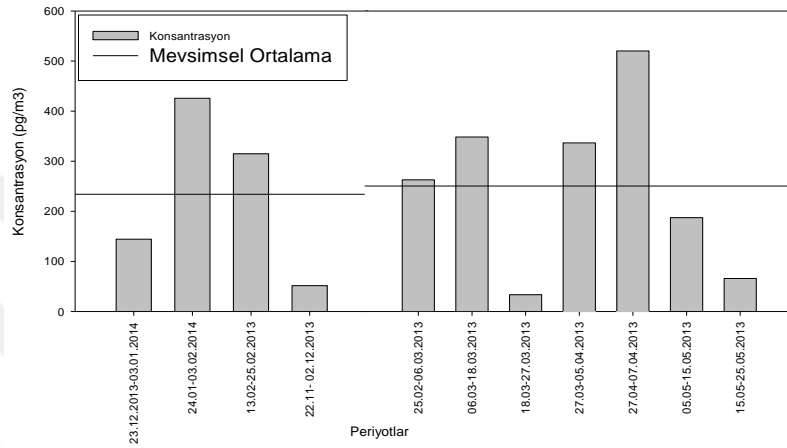
Şekil 4.30. Örneklemeelerde Elde Edilen Kütle Değerleri

4.5.4. PHÖ İle Elde Edilen Konsantrasyonların İncelenmesi

Elde edilen PCB konsantrasyonlarının ve zamana bağlı değişimlerinin incelenmesi amacıyla örnekler içerisinde en fazla sayıya sahip olan 10 günlük örnekler kullanılmıştır. Örneklemede elde edilen kütlelerin, mevsimlere özgü R değerlerine ve örnekleme sürelerine bölünmesi ile konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Bu konsantrasyon değerleri Şekil 4.31’de görülmektedir. Bu değerlerin 33 pg/m^3 ile 520 pg/m^3 aralığında değiştiği görülmüş ve ortalaması $244 \pm 161 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Örnekleme noktası yarı kırsal özellikte ve PCB kaynağı bulunmayan bir bölge olup bu değer literatür değerleri ile örtüşmektedir.

PCB’lerin zamana bağlı değişiminin incelenmesi amacıyla aynı bölgede rapor edilen gaz faz PCB değerleri incelendiğinde bu çalışmada elde edilen değerlerin önceki değerlerden düşük olduğu görülmektedir (350 pg/m^3 (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a), 284 pg/m^3 (Cindoruk ve Tasdemir, 2008)). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, örnekleme noktalarının dört mevsimi kapsayacak şekilde yapıldıkları görülmektedir. Bizim

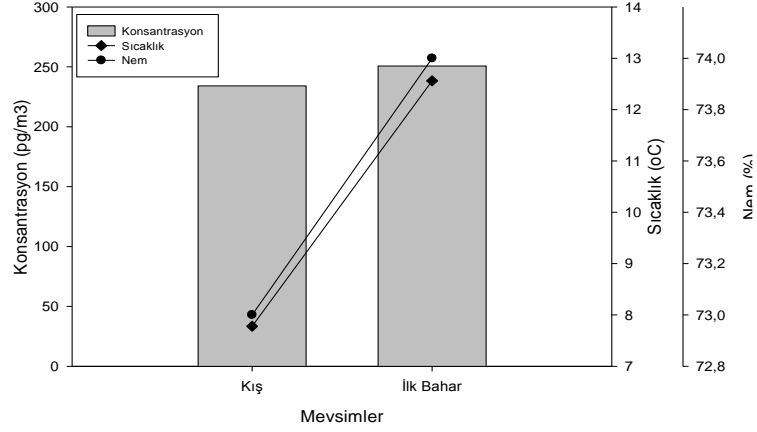
çalışmamızda ise örnekleme sadece kış ve ilkbahar mevsimlerini kapsayacak şekilde yapılmıştır. PCB'lerin atmosferdeki konsantrasyonlarının sıcaklık ile birlikte arttığı bilinen bir gerçektir. Elde edilen ortalama konsantrasyonlardaki düşüklüğün sebebi yaz dönemini kapsamayan örnekleme tarihleri olabileceği gibi Stokholm Sözleşmesi ile PCB'lerin kullanımının yasaklanması ardından alınan yasal önlemlerin de etkili olduğu düşünülebilir.



Şekil 4.31. Örneklemelerde Elde Edilen Konsantrasyonlar

4.5.5. Konsantrasyonların Mevsimsel Değişimlerinin İncelenmesi

Elde edilen konsantrasyonların kış ve ilkbahar mevsimlerinde ne şekilde değiştiklerinin incelenmesi amacıyla kış mevsimi için 4, ilkbahar mevsimi için 7 adet örnek kullanılmıştır. Bulunan mevsimsel ortalama konsantrasyonlar ve sıcaklık ile ilişkileri Şekil 4.32'de sunulmuştur. Kış ve ilkbahar mevsimleri için konsantrasyonların ortalamaları sırasıyla 234 ± 168 ve 250 ± 170 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyonların ise aynı sıra ile 425-52 ng ve 520-65 ng arasında değiştiği görülmüştür. Beklendiği üzere elde edilen PCB konsantrasyonlarının daha sıcak olan ilkbahar mevsiminde, kış mevsiminden yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, konsantrasyonlar ile nem değerleri arasında da bir ilişki olduğu görülmektedir.



Şekil 4.32. Mevsimsel Konsantrasyonlar ve Meteorolojik Etkenler ile İlişkileri

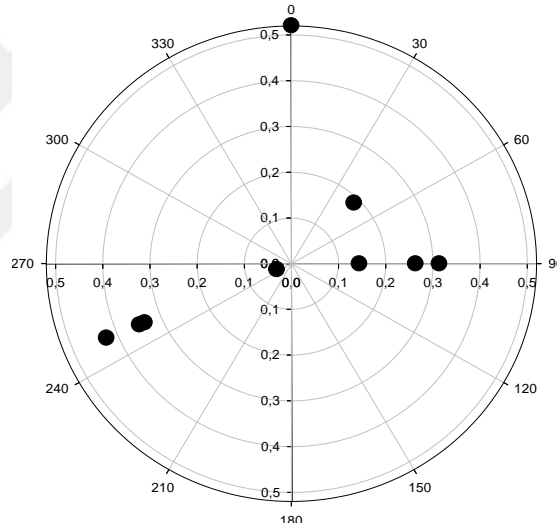
Elde edilen konsantrasyonların rüzgar hızları ile olan ilişkilerinin incelenmesi amacıyla en yüksek ve en düşük 5 rüzgar hızında elde edilen konsantrasyonların ortalamaları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4,6’da sunulmuştur. Rüzgar hızlarının artması ile elde edilen konsantrasyonlarda bir artış görülmektedir. Örnekleme yapıldığı bölge yarı kırsal bir bölge olduğundan, kentsel ya da yerel kaynaklara sahip bölgelerde olduğu gibi artan rüzgar hızları ile konsantrasyonlarda bir seyrelme görülmesi beklenmemektedir (Wania ve ark. 1998, Xu ve ark. 2013).

Tablo 4. 6. En Düşük ve En Yüksek 5 Adet Rüzgar Hızındaki Konsantrasyon Değerleri

Rüzgar Hızı (m/sn)	Gaz Faz Konsantrasyonu (pg/m ³)
0,48±0,096	341±322
1,11±40	443±554

Elde edilen konsantrasyonların hakim rüzgar yönleri ile olan ilişkileri Şekil 4.33’te görülmektedir. En yüksek konsantrasyonlara K, BGB ve D yönlerinden gelen rüzgarların sebep olduğu görülmektedir. Örnekleme bölgesinin kuzeyinde bulunan çevre yolunun ve bölgeyi kuzey doğusundan kuzey batısına kadar çevreleyen kirli bir dere olan Nilüfer Çayı’nın K yönünden gelen rüzgarlara kaynak oluşturabileceği düşünülmüştür. Bu kaynakların dışında bölgenin kuzeyinde bulunan Marmara

Denizi'nin PCB'ler açısından bir kirlilik kaynağı olduğu daha önce yapılan çalışmalarda raporlanmıştır (Gunindi ve Tasdemir, 2010, Cindoruk ve Tasdemir, 2010a). Marmara Denizinin diğer yakasında ise endüstriyelmiş ve bünyesinde birçok sanayi bulunduran İstanbul, Gebze ve Kocaeli, bu yönden gelen rüzgarlara kaynak oluşturabilecek kentler olarak düşünülebilir. Örneklemede görülen D ve KD yönlerinden gelen rüzgarlar ile oluşan konsantrasyonlara ise bölgenin doğusunda bulunan çöp depolama sahası ve aynı yönde bulunan ve gelişmiş bir yerleşim bölgesi olan Nilüfer İlçesi'nin kaynak oluşturabileceği düşünülmektedir. BGB yönünden gelen rüzgarların ise bölgenin batısında bulunan Hasanağa Organize Sanayi Bölgesi'nden kaynaklanan kirliliği bölgeye taşıdığı düşünülmektedir.



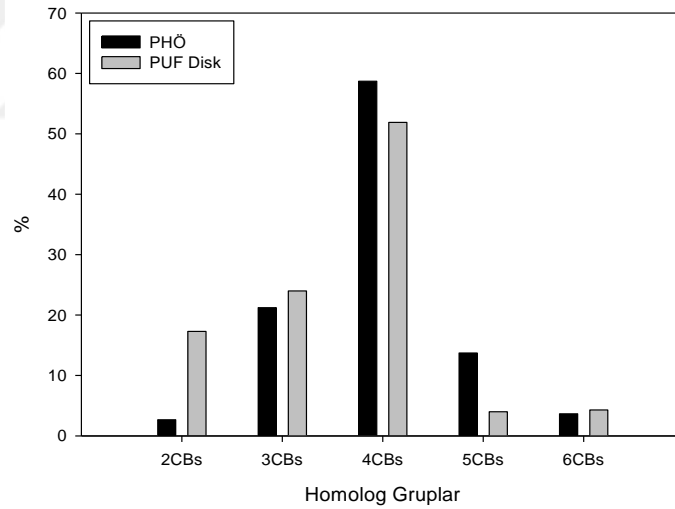
Şekil 4.33. Konsantrasyonların rüzgar yönlerine göre değişimi

4.5.6. Homolog Dağılımlarının İncelenmesi

Yapılan çalışmada elde edilen konsantrasyonların homolog dağılımları Şekil 4.33'te sunulmuştur. Şekil incelendiğinde 3-, 4- ve 5- klorlu türlerin baskın türler olduğu ve bu türlerin toplamın %92'sini oluşturduğu görülmüştür. Homologların yüzde dağılımları ise 2-, 3-, 4-, 5- ve 6- klorlu türler için sırasıyla %2,6, %21,2, %58,7, %13,7, ve %3,6 olarak hesaplanmıştır. En yüksek yüzdeye sahip olan homolog grupların 3- ve 4- klorlu türler olduğu görülmüş ve bu türlerin toplamın %79,9 unu oluşturdukları hesaplanmıştır. Literatürdeki aynı bölgede yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde bu

iki türün toplamının %57 (Cindoruk ve Tasdemir, 2010a) ve %84,5 (Cindoruk ve Tasdemir, 2008) olarak hesaplandıkları görülmüştür. Bu değerin daha önce yapılan çalışmalardan bir nebze yüksek olduğu görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar YHHÖ'ler kullanılarak yapılırken bu çalışma PHÖ'ler kullanılarak yapılmıştır. Bu nedenle YHHÖ'ler ile ölçülen partikül faz PCB'ler bu çalışmada ölçülmemişlerdir. Yüksek klorlu PCB türleri genel olarak partikül fazda bulunma eğiliminde olduğundan örneklememizde ölçülmeyen partikül faz 3- ve 4- klorlu türlerin yüzde değerlerini arttırmış olduğu düşünülmektedir. Ayrıca atmosferdeki PCB türlerinde değişiklik yaşanması da olasıdır.

Elde edilen homolog grup dağılımlarının aynı bölgede yapılan PUF disk örnekleyici ile elde edilen dağılımlar ile ilişkisinin belirlenmesi amacıyla lineer regresyon işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda $p>0,05$ mertebesinde $r=0,912$ değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu değer sonuçların birbirine oldukça yakın olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33. Homolog Grup Dağılımları

5. SONUÇ

Yapılan çalışmada yarı kırsal özellikteki Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde alınan örneklerde, gaz ve partikül faz PCB konsantrasyonları incelenmiştir. 2 veya 3 günlük süreler ile ardarda yapılan örnekleme, mevsimleri temsil edecek şekilde yaklaşık 30 günlük periyotlarda yapılmıştır. Bu örnekleme süresince yapılacak olan rastgele yada aralıklı örnekleme ile 100 kata kadar konsantrasyonlarda fark oluşabileceği görülmüştür. Elde edilen verilerin mevsimsel olarak değişimleri ile atmosferik şartlarla olan ilişkileri değerlendirilmiştir. Yapılan mevsimsel çalışma sonucunda özellikle gaz faz PCB konsantrasyonlarının, hava sıcaklıklarıyla çok ciddi bir ilişki içerisinde oldukları görülmüştür. Örnekleme süresince elde edilen en yüksek konsantrasyonlara ait ölçümler incelendiğinde, örnekleme alanının etrafındaki muhtemel kaynaklar yönünden gelen rüzgarlar ile konsantrasyonlarda artış olduğu gözlemlenmiştir. Örneklerde 3 ve 4 klorlu PCB homologlarının baskın olduğu görülürken, hafif türlerin gaz fazında, daha ağır türlerin ise partikül fazda daha çok buldukları görülmüştür. Mevsimsel en yüksek ve en düşük konsantrasyonların homolog dağılımları incelendiğinde, düşük konsantrasyonlu örneklerde baskın olan türlerin ve bu türlerden daha hafif türlerin maksimum konsantrasyonlarda yüzde olarak arttıkları görülmüştür. UUK'de daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde PCB konsantrasyonlarının yıllara bağlı bir azalma eğiliminde olduklarını anlaşılmaktadır.

MSYÖ ile elde edilen PCB kütleleri ve YHHÖ ile elde edilen konsantrasyon değerleri yardımıyla R değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu R değerlerinin ortalamasının 5,4 m³/gün olduğu ve literatürde rapor edilen değerler arasında kaldığı görülmüştür. R değerlerinin meteorolojik şartlar ile olan ilişkisinin incelenmesi amacıyla nem, sıcaklık ve rüzgar hızı ile çoklu lineer regresyon işlemi yapılmıştır. Çoklu lineer regresyon sonucunda yaz döneminde nem değerleri ile p<0.05 mertebesinde ilişkili oldukları görülmüştür. Örnekleme süresince MSYÖ ile elde edilen atmosferik ortalama PCB konsantrasyonları 270±253 pg/m³ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen konsantrasyonların %92'sinin gaz faz PCB'lerin oluşturduğu görülmüştür. Konsantrasyonlar mevsimsel olarak incelendiğinde, sonbahar mevsimi örneklemesinin kış mevsimi örneklemesinden soğuk geçtiği göz önünde bulundurularak, sıcak mevsimlerden soğuk mevsimlere doğru konsantrasyonda bir artış olduğu söylenebilir. YHHÖ ile elde edilen konsantrasyonların

homolog grup dağılımları incelendiğinde 4- ve daha düşük klorlu türlerin baskın olduğu görülmektedir. YHHÖ ile elde edilen konsantrasyonların homolog dağılımları ile MSYÖ ile ölçülen atmosferik konsantrasyonların yüksek derecede ($r=0.901$) ilişkili oldukları görülmüştür. MSYÖ ile elde edilen sonuçların YHHÖ ile elde edilen sonuçlar ile tutarlılık gösterdiği belirlenmiştir.

PHÖ kullanılarak yapılan çalışmada farklı günlerde elde edilen PCB kütleleri ve bu dönemlere ait atmosferik konsantrasyonlar kullanılarak mevsimsel R değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için sırasıyla $2,05 \text{ m}^3/\text{gün}$, $10,1 \text{ m}^3/\text{gün}$, $2,7 \text{ m}^3/\text{gün}$ ve $6,7 \text{ m}^3/\text{gün}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen R değerlerinin meteorolojik şartlarla olan ilişkileri incelendiğinde net bir etkiye rastlanmamıştır. PHÖ'lerde oluşan birikimin lineerliğinin incelenmesi amacıyla günlere karşı biriken kütleler ile lineer regresyon işlemi uygulanmış ve katsayıların $0,891$ ile $0,978$ arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerlerden PHÖ'lerde birikimin lineer olduğu kanısına varılmıştır. Hesaplanan R değerleri kullanılarak mevsimsel olarak PCB konsantrasyonları hesaplanmıştır. Hesaplanan R değerleri ve ortalama $234 \pm 175 \text{ pg}/\text{m}^3$ konsantrasyonun literatürde rapor edilen değerler arasında kaldığı görülmüştür. Konsantrasyonlar mevsimsel olarak incelendiğinde kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsimleri için sırasıyla $232 \text{ pg}/\text{m}^3$, $246 \text{ pg}/\text{m}^3$, $303 \text{ pg}/\text{m}^3$ ve $93 \text{ pg}/\text{m}^3$ konsantrasyon değerlerine ulaşılmıştır. Bu değerlerin sıcaklık, rüzgar hızı ve nem gibi meteorolojik parametreler ile ilişkili olduğu görülmüştür. Örneklemede elde edilen kütlelerin homolog dağılımları incelendiğinde 3-ve 4- klorlu türlerin baskın olduğu görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada PHÖ ile yapılan ölçümlerde sırasıyla BT, UUK ve GB için $190 \pm 140 \text{ pg}/\text{m}^3$, $130 \pm 110 \text{ pg}/\text{m}^3$ ve $80 \pm 40 \text{ pg}/\text{m}^3$ değerinde PCB konsantrasyonları hesaplanmıştır. UÜK civarındaki hızlı gelişme, öğrenci sayısı nedeniyle oluşan kalabalık insan aktivitesi ve doğrudan Marmara Denizi etkisinde kalması sebebiyle elde edilen konsantrasyonların arka plan seviyelerinden yüksek çıktığı görülmüştür. SB'de ise örnekleme noktasının yerden yukarıda olması, trafiğin çok işlek olmadığı bir bölgede ve trafik yönüne göre binanın arka tarafında kalması sebebiyle PCB seviyelerinin en az bu bölgede ölçüldüğü görülmüştür. Çalışmada tüm bölgelerdeki konsantrasyonların mevsim sıcaklıklar ile ilişkili oldukları ve homolog grup dağılımlarının benzerlik gösterdiği görülmüştür. Bölgelerde elde edilen

konsantrasyonlar daha önce yapılan çalışmalar ile beraber incelendiğinde atmosferik PCB konsantrasyonlarında giderek bir azalma olduğu görülmüştür. Bu azalmanın sebebinin PCB'lerin Stokholm Konvansiyonu ile kontrol altına alınmasının kararlaştırılması ve ardından uygulanan yasal yaptırımlar olduğu düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Anonim, 1987.** IARC MONOGRAPHS SUPPLEMENT 7.
- Anonim, 1993.** Guidelines for Drinking-Water Quality - Second Edition - Volume 1 - Recommendations. World Health Organization Geneva 1993.
- Anonim, 2002.** Unep in 2002 : Environment for Development. 2002 ed.
- Armstrong, J. L., Yost, M. G. & Fenske, R. A. 2014.** Development of a passive air sampler to measure airborne organophosphorus pesticides and oxygen analogs in an agricultural community. *Chemosphere*, 111, 135-143.
- Baek, S. Y., Choi, S. D., Park, H., Kang, J. H. & Chang, Y. S. 2010.** Spatial and Seasonal Distribution of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Vicinity of an Iron and Steel Making Plant. *Environmental Science & Technology*, 44, 3035-3040.
- Baek, S. Y., Jurng, J. & Chang, Y. S. 2013.** Spatial distribution of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and dechlorane plus in Northeast Asia. *Atmospheric Environment*, 64, 40-46.
- Bidleman, T. F., Falconer, R. L. & Walla, M. D. 1995.** Toxaphene and Other Organochlorine Compounds in Air and Water at Resolute Bay, Nwt, Canada. *Science of the Total Environment*, 160-61, 55-63.
- Biterna, M. & Voutsas, D. 2005.** Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. *Environment International*, 31, 671-677.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M. & Jones, K. C. 2002.** Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment*, 290, 181-198.
- Cai, Z. Q., Mei, S., Lu, Y., He, Y. Q., Pi, P. H., Cheng, J., Qian, Y. & Wen, X. F. 2013.** Thermal Properties and Crystallite Morphology of Nylon 66 Modified with a Novel Biphenyl Aromatic Liquid Crystalline Epoxy Resin. *International Journal of Molecular Sciences*, 14, 20682-20691.
- Cetin, B., Yatkın, S., Bayram, A. & Odabasi, M. 2007.** Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 69, 1267-1277.
- Chaemfa, C., Barber, J. L., Gocht, T., Harner, T., Holoubek, I., Klanova, J. & Jones, K. C. 2008.** Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides. *Environmental Pollution*, 156, 1290-1297.

- Chaemfa, C., Barber, J. L., Kim, K. S., Harner, T. & Jones, K. C. 2009.** Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmospheric Environment*, 43, 3843-3849.
- Choi, S. D., Baek, S. Y., Chang, Y. S., Wania, F., Ikonou, M. G., Yoon, Y. J., Park, B. K. & Hong, S. 2008.** Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: Implications for long-range transport and local pollution. *Environmental Science & Technology*, 42, 7125-7131.
- Chrysikou, L. P., Gemenetzi, P. G. & Samara, C. A. 2009.** Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: Street- vs rooftop-level measurements. *Atmospheric Environment*, 43, 290-300.
- Cindoruk, S. S., Esen, F. & Tasdemir, Y. 2007.** Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 85, 338-350.
- Cindoruk, S. S. & Tasdemir, Y. 2007a.** Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey. *Environmental Pollution*, 148, 325-333.
- Cindoruk, S. S. & Tasdemir, Y. 2007b.** Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, 85, 300-309.
- Cindoruk, S. S. & Tasdemir, Y. 2007c.** The determination of gas phase dry deposition fluxes and mass transfer coefficients (MTCs) of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a modified water surface sampler (WSS). *Science of the Total Environment*, 381, 212-221.
- Cindoruk, S. S. & Tasdemir, Y. 2008.** Atmospheric gas and particle phase concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in a suburban site of Bursa, Turkey. *Environmental Forensics*, 9, 153-165.
- Cindoruk, S. S. & Tasdemir, Y. 2010a.** Ambient Air Levels and Trends of Polychlorinated Biphenyls at Four Different Sites. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 542-554.
- Cindoruk, S. S. & Tasdemir, Y. 2010b.** Dynamics of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs): concentrations, patterns, partitioning, and dry deposition level estimations in a residential site of Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162, 67-80.
- Colombo, A., Benfenati, E., Bugatti, S. G., Lodi, M., Mariani, A., Musmeci, L., Rotella, G., Senese, V., Ziemacki, G. & Fanelli, R. 2013.** PCDD/Fs and PCBs

in ambient air in a highly industrialized city in Northern Italy. *Chemosphere*, 90, 2352-2357.

- Cotham, W. E. & Bidleman, T. F. 1995.** Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons and Polychlorinated-Biphenyls in Air at an Urban and a Rural Site near Lake-Michigan. *Environmental Science & Technology*, 29, 2782-2789.
- Ding, L., Li, Y. M., Wang, P., Li, X. M., Zhao, Z. S., Ruan, T. & Zhang, Q. H. 2013.** Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of PCDD/Fs and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China. *Chinese Science Bulletin*, 58, 971-978.
- Esen, F. 2013.** Development of a Passive Sampling Device Using Polyurethane Foam (PUF) to Measure Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) near Landfills. *Environmental Forensics*, 14, 1-8.
- Falconer, R. L., Bidleman, T. F. & Cotham, W. E. 1995.** Preferential Sorption of Non-Ortho-Polychlorinated and Mono-Ortho-Polychlorinated Biphenyls to Urban Aerosols. *Environmental Science & Technology*, 29, 1666-1673.
- Fang, Y. X. & Al-Abed, S. R. 2008.** Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvent, temperature, and PCB concentration. *Applied Catalysis B-Environmental*, 78, 371-380.
- Gambaro, A., Manodori, L., Moret, I., Capodaglio, G. & Cescon, P. 2004.** Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 1806-1814.
- Gao, L. R., Zhang, Q., Liu, L. D., Li, C. L. & Wang, Y. W. 2014.** Spatial and seasonal distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polychlorinated biphenyls around a municipal solid waste incinerator, determined using polyurethane foam passive air samplers. *Chemosphere*, 114, 317-326.
- Gioia, R., Akindele, A. J., Adebuseye, S. A., Asante, K. A., Tanabe, S., Buekens, A. & Sasco, A. J. 2014.** Polychlorinated biphenyls (PCBs) in Africa: a review of environmental levels. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 6278-6289.
- Goun, T., Harner, T., Blanchard, P. & Mackay, D. 2005.** Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environmental Science & Technology*, 39, 9115-9122.
- Goun, T., Shoeb, M. & Harner, T. 2008.** Atmospheric concentrations of current-use pesticides across south-central Ontario using monthly-resolved passive air samplers. *Atmospheric Environment*, 42, 8096-8104.

- Gueguen, F., Stille, P. & Millet, M. 2011.** Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence. *Chemosphere*, 85, 195-202.
- Gunindi, M. & Tasdemir, Y. 2010.** Atmospheric polychlorinated biphenyl (pcb) inputs to a coastal city near the marmara sea. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 2242-2250.
- Gunindi, M. & Tasdemir, Y. 2011.** Wet and Dry Deposition Fluxes of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an Urban Area of Turkey. *Water Air and Soil Pollution*, 215, 427-439.
- Halse, A. K., Schlabach, M., Sweetman, A., Jones, K. C. & Breivik, K. 2012.** Using passive air samplers to assess local sources versus long range atmospheric transport of POPs. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 2580-2590.
- Han, W., Wang, F., Wang, L. Q., Jia, H. T., Wang, W., Li, F. Q., Feng, B., Xiang, Y., Li, K. Y. & Zhong, W. 2010a.** Effect of Air Gap on Dual-Tripler Broadband Third-Harmonic Generation. *Chinese Physics Letters*, 27.
- Han, W. L., Feng, J. L., Gu, Z. P., Wu, M. H., Sheng, G. Y. & Fu, J. M. 2010b.** Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China. *Journal of Environmental Sciences-China*, 22, 589-597.
- Harner, T. & Bidleman, T. F. 1997.** Polychlorinated naphthalenes in urban air. *Atmospheric Environment*, 31, 4009-4016.
- Harner, T., Pozo, K., Goun, T., Macdonald, A. M., Hung, H., Carney, J. & Peters, A. 2006.** Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 144, 445-452.
- Harner, T., Shoeb, M., Diamond, M., Stern, G. & Rosenberg, B. 2004.** Using passive air samplers to assess urban - Rural trends for persistent organic pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38, 4474-4483.
- Harrad, S. & Mao, H. J. 2004.** Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 38, 1437-1445.
- Hazrati, S. & Harrad, S. 2007.** Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates. *Chemosphere*, 67, 448-455.
- He, J. & Balasubramanian, R. 2012.** Passive Sampling of Gaseous Persistent Organic Pollutants in The Atmosphere. 2012 International Conference on Future Energy, Environment, and Materials, Pt A, 16, 494-500.

- Hsu, Y. K., Holsen, T. M. & Hopke, P. K. 2003.** Locating and quantifying PCB sources in Chicago: Receptor modeling and field sampling. *Environmental Science & Technology*, 37, 681-690.
- Hu, D. F., Lehmler, H. J., Martinez, A., Wang, K. & Hornbuckle, K. C. 2010.** Atmospheric PCB congeners across Chicago. *Atmospheric Environment*, 44, 1550-1557.
- Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J. & Jones, K. C. 2004.** Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1355-1364.
- Jensen, S. 1972.** The PCB Story. *Ambio*, Vol. 1, 123-131.
- Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A., Elbir, T. & Odabasi, M. 2012.** Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmospheric Pollution Research*, 3, 435-449.
- Kim, D. G., Choi, K. I. & Lee, D. H. 2011.** Gas-particle partitioning and behavior of dioxin-like PCBs in the urban atmosphere of Gyeonggi-do, South Korea. *Atmospheric Research*, 101, 386-395.
- Kim, K. S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K. & Masunaga, S. 2004.** Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). *Chemosphere*, 55, 539-553.
- Klanova, J., Eupr, P., Kohoutek, J. & Harner, T. 2008.** Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental Science & Technology*, 42, 550-555.
- Lauby-Secretan, B., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K. & Workin, I. A. R. C. M. 2013.** Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *Lancet Oncology*, 14, 287-288.
- Li, Q. L., Xu, Y., Li, J., Pan, X. H., Liu, X. & Zhang, G. 2012a.** Levels and spatial distribution of gaseous polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in the air over the northern South China Sea. *Atmospheric Environment*, 56, 228-235.
- Li, Y. M., Geng, D. W., Liu, F. B., Wang, T., Wang, P., Zhang, Q. H. & Jiang, G. B. 2012b.** Study of PCBs and PBDEs in King George Island, Antarctica, using PUF passive air sampling. *Atmospheric Environment*, 51, 140-145.
- Mari, M., Schuhmacher, M., Felubadalo, J. & Domingo, J. L. 2008.** Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, 70, 1637-1643.

- Mcveety, B. D. & Hites, R. A. 1988.** Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons to Water Surfaces - a Mass Balance Approach. *Atmospheric Environment*, 22, 511-536.
- Meire, R. O., Lee, S. C., Targino, A. C., Torres, J. P. M. & Harner, T. 2012.** Air concentrations and transport of persistent organic pollutants (POPs) in mountains of southeast and southern Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, 3, 417-425.
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A. & Diamond, M. L. 2012.** PCBs, PBDEs, and PAHs in Toronto air: Spatial and seasonal trends and implications for contaminant transport. *Science of the Total Environment*, 429, 272-280.
- Melymuk, L., Robson, M., Helm, P. A. & Diamond, M. L. 2013.** Application of Land Use Regression to Identify Sources and Assess Spatial Variation in Urban SVOC Concentrations. *Environmental Science & Technology*, 47, 1887-1895.
- Min, Y., Lee, M., Kim, D. & Heo, J. 2013.** Annual and seasonal variations in atmospheric PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs levels in satellite cities of Seoul, Korea during 2003-2009. *Atmospheric Environment*, 77, 222-230.
- Motelay-Massei, A., Harner, T., Shoeb, M., Diamond, M., Stern, G. & Rosenberg, B. 2005.** Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environmental Science & Technology*, 39, 5763-5773.
- Nadal, M., Agramunt, M. C., Schuhmacher, W. & Domingo, J. L. 2002.** PCDD/PCDF congener profiles in soil and herbage samples collected in the vicinity of a municipal waste incinerator before and after pronounced reductions of PCDD/PCDF emissions from the facility. *Chemosphere*, 49, 153-159.
- Odabasi, M., Sofuoglu, A., Vardar, N., Tasdemir, Y. & Holsen, T. M. 1999.** Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler. *Environmental Science & Technology*, 33, 426-434.
- Park, W. K., Sohn, Y. S., Park, J. S., Park, H. J. & Cho, S. I. 2001.** An analytic time jitter equation of NRZ signals in uniformly loaded PCB transmission lines. *Ieice Transactions on Electronics*, E84c, 1264-1266.
- Persoon, C. & Hornbuckle, K. C. 2009.** Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and depuration compounds in indoor and outdoor environments. *Chemosphere*, 74, 917-923.
- Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V. H., Ahumada-Rudolph, R., Garrido, M., Pozo, K., Mabilía, R. & Focardi, S. 2012.** Survey of

persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepcion, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 3, 426-434.

Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O. & Focardi, S. 2004. Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environmental Science & Technology*, 38, 6529-6537.

Roots, O., Roose, A., Kull, A., Holoubek, I., Cupr, P. & Klanova, J. 2010. Distribution pattern of PCBs, HCB and PeCB using passive air and soil sampling in Estonia. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 740-749.

Schuhmacher, M., Jones, K. C. & Domingo, J. L. 2006. Air-vegetation transfer of PCDD/PCDFs: An assessment of field data and implications for modeling. *Environmental Pollution*, 142, 143-150.

Schuhmacher, M., Nadal, M. & Domingo, J. L. 2004. Levels of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in soils and vegetation in an area with chemical and petrochemical industries. *Environmental Science & Technology*, 38, 1960-1969.

Schuster, J. K., Harner, T., Fillmann, G., Ahrens, L., Altamirano, J. C., Aristizabal, B., Bastos, W., Castillo, L. E., Cortes, J., Fentanes, O., Gusev, A., Hernandez, M., Ibarra, M. V., Lana, N. B., Lee, S. C., Martinez, A. P., Mighoranza, K. S. B., Puerta, A. P., Segovia, F., Siu, M. & Tomnaga, M. Y. 2015. Assessing Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans in Air across Latin American Countries Using Polyurethane Foam Disk Passive Air Samplers. *Environmental Science & Technology*, 49, 3680-3686.

Shin, S. K., Jin, G. Z., Kim, W. I., Kim, B. H., Hwang, S. M., Hong, J. P. & Park, J. S. 2011. Nationwide monitoring of atmospheric PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in South Korea. *Chemosphere*, 83, 1339-1344.

Shoeib, M. & Harner, T. 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36, 4142-4151.

Sımcık, M. F., Zhang, H. X., Eisenreich, S. J. & Franz, T. P. 1997. Urban contamination of the Chicago coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS. *Environmental Science & Technology*, 31, 2141-2147.

Tasdemir, Y. & Esen, F. 2007. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*, 41, 1288-1301.

- Tasdemir, Y. & Esen, F. 2008.** Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55, 191-198.
- Tasdemir, Y. & Holsen, T. M. 2005.** Measurement of particle phase dry polychlorinated biphenyls (PCBs) with deposition fluxes of a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, 39, 1845-1854.
- Tasdemir, Y. & Holsen, T. M. 2006.** Gas-phase deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) to a water surface sampler. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 41, 2071-2087.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M. & Holsen, T. M. 2005.** Measurement of the vapor phase deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, 39, 885-897.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M. & Holsen, T. M. 2007.** PCB mass transfer coefficients determined by application of a water surface sampler. *Chemosphere*, 66, 1554-1560.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T. J. & Holsen, T. M. 2004.** Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles. *Atmospheric Environment*, 38, 2447-2456.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Noll, K. E. & Holsen, T. M. 1997.** Development and evaluation of a water surface sampler to investigate the deposition of semivolatile organic compounds (SOCs). *Air Quality Management: At Urban, Regional and Global Scales*, 305-310.
- Thomas, J., Holsen, T. M. & Dhanyala, S. 2006.** Computational fluid dynamic modeling of two passive samplers. *Environmental Pollution*, 144, 384-392.
- Tuduri, L., Harner, T. & Hung, H. 2006.** Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environmental Pollution*, 144, 377-383.
- Ubl, S., Scheringer, M., Stohl, A., Burkhardt, J. F. & Hungerbuhler, K. 2012.** Primary source regions of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in the Arctic. *Atmospheric Environment*, 62, 391-399.
- Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabasi, M. & Noll, K. E. 2004.** Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327, 163-174.
- Walther, M., Montse, B., Silvia, M., Gemma, N. & Antoni, G. 2008.** Teaching hospital staff about hazardous drinking: The effect of a single intervention. *Alcohol and Alcoholism*, 43, 51-52.

- Wania, F., Haugen, J. E., Lei, Y. D. & Mackay, D. 1998.** Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 32, 1013-1021.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C. & Muir, D. C. G. 2003.** Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 37, 1352-1359.
- Wethington, D. M. & Hornbuckle, K. C. 2005.** Milwaukee, WI, as a source of atmospheric PCBs to Lake Michigan. *Environmental Science & Technology*, 39, 57-63.
- Wilson, W. 2007.** *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*.
- Xu, Q., Zhu, X. H., Henkelmann, B., Schramm, K. W., Chen, J. P., Ni, Y. W., Wang, W., Pfister, G., Mu, J., Qin, S. T. & Li, Y. 2013.** Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings. *Journal of Environmental Sciences-China*, 25, 133-143.
- Yemsoy-Karakas, S., Oz, M. & Gaga, E. O. 2012.** Seasonal variation, sources, and gas/particle concentrations of PCBs and OCPs at high altitude suburban site in Western Black Sea Region of Turkey. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 1365-1374.
- Yeo, H. G., Choi, M., Chun, M. Y. & Sunwoo, Y. 2003.** Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea. *Atmospheric Environment*, 37, 3831-3839.
- Yolsal, D., Sahhoglu, G. & Tasdemir, Y. 2014.** Air-soil exchange of PCBs: levels and temporal variations at two sites in Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3920-3935.
- Zhang, G., Chakraborty, P., Li, J., Sampathkumar, P., Balasubramanian, T., Kathiresan, K., Takahashi, S., Subramanian, A., Tanabe, S. & Jones, K. C. 2008.** Passive Atmospheric Sampling of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers in Urban, Rural, and Wetland Sites along the Coastal Length of India. *Environmental Science & Technology*, 42, 8218-8223.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : A. Egemen SAKIN
Doğum Yeri ve Tarihi : İzmir 1987
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Adem Tolunay Anadolu Lisesi 2005
Lisans : Anadolu Üniversitesi 2012

İletişim (e posta) : esakin@uludag.edu.tr