

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

**KENTSEL ALANLARDA KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER'İN
ATMOSFERİK KONSANTRASYONLARININ ARAŞTIRILMASI**

GÜLTEN GÜNEŞ

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

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ARSLAN SARAL**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KENTSEL ALANLARDA KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER'İN ATMOSFERİK
KONSANTRASYONLARININ ARAŞTIRILMASI**

Gülten GÜNEŞ tarafından hazırlanan tez çalışması 15.11.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ALP
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mete TAYANÇ
Marmara Üniversitesi

Doç. Dr. Yaşar AVŞAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 110Y063 Numaralı Projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle, tez çalışmamın her aşamasında bilgi, deneyim ve yardımları ile beni destekleyen, her durumda sabırla dinleyip yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Arslan SARAL'a,

Lisansüstü eğitimim sırasında bilgisi, tecrübesi ve çalışma disiplini ile kendisinden çok şey öğrendiğim ve akademik çalışmam konusunda desteğini her zaman bildiğim saygıdeğer hocam Merhum Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e,

Tez çalışmamı başından sonuna kadar izleyen bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Kadir ALP'e,

Tez çalışmamın son dönemlerinde tez izleme komitesine dahil olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU'na,

Tez çalışmasının en önemli adımı olan arazi çalışmaları sırasında beraber çalıştığımız, çalışma arkadaşlarım Yük. Müh. Arş. Gör. Hakan ÇELİKTEN ve Araş Gör. Aykut KARADENİZ'e

Yardıma ihtiyaç duyulduğunda her zaman hazır olan arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Selami DEMİR ve Araş. Gör. S. Levent KUZU'ya,

Çalışmaya sağladığı maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK),

Örneklem istasyonlarının oluşturulması sırasında gösterdikleri destekten dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Genel Sekreterliği'ne, Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Dekanlığı'na ve Fenertepe Orman İşletme Şefliği'ne,

Meteoroloji istasyonlarının kurulumu ve işletimi sırasında verdikleri teknik destekten dolayı Davis Vantage Teknik Grup çalışanları Sayın Tolga ERYAŞAR ve Sayın Barış NEŞELİ'YE,

Son olarak, beni büyüten ve hayatımın her döneminde her zaman yanımda olan canım annem Nermin GÜNEŞ, canım babam Nihat GÜNEŞ ve varlıkları ile hayatıma anlam katan kardeşim Figen Müge GÜNEŞ KAYA ve kızı biricik yeğenim Derin KAYA'ya sonsuz teşekkür eder, saygılar sunarım.

Ağustos, 2013

Gülten GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
ABSTRACT.....	xix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	2
1.1.1 PCDD/F Türdeşlerinin Fizikokimyasal Özellikleri.....	4
1.1.2 Toksisite Eşdeğer Faktörü (TEF)	5
1.1.3 PCDD/PCDF Kaynakları.....	7
1.1.4 Termal Kaynaklar	7
1.1.4.1 Motorlu Araçlar	8
1.1.4.2 Evsel/Ticari Kömür Yakılması	10
1.1.4.3 Atık Yakma Tesisleri	10
1.1.5 Kimyasal ve Endüstriyel Kaynaklar.....	12
1.1.6 Rezervuar Kaynaklar	13
1.1.6.1 Düzenli Depolama Alanları.....	13
1.1.6.2 Tarımsal Alanlarda Ve Besin Zincirinde Birikim	13
1.1.6.3 Biyolojik Oluşum	14
1.1.6.4 Pentaklorofenol (PCP) ile Muamele Edilmiş Materyaller	14
1.1.7 PCDD/F'in Oluşum Mekanizmaları.....	14
1.1.7.1 Öncül (prekürsör) Bileşiklerle Oluşum	15
1.1.7.2 De Novo Oluşum	16
1.1.7.3 Metal Katalizörlerin PCDD/F Oluşumuna Etkisi	16
1.1.7.4 Klorun PCDD/F Oluşumuna Etkisi.....	17
1.1.8 PCDD/F Bileşikleri'nin Atmosferik Konsantrasyonları	18

1.1.9	Mevsimsel Değişim	20
1.1.10	Çevresel Davranışları	21
1.1.11	Çevresel Ortamlarda Hareketi	22
1.1.11.1	PCDD/F'in Topraktaki Fotodegradasyonu	24
1.1.12	PCDD/F Bileşiklerinin Atmosferik Reaksiyonları	24
1.1.12.1	Fotoliz	26
1.1.13	PCDD/F Bileşikleri'nin Depolanma Mekanizmaları	27
1.1.14	Gaz/Partikül Dağılımı	29
1.1.15	Gaz/Partikül Dağılımının Modellenmesi	32
1.1.15.1	Junge Pankow Adsorpsiyon Modeli	33
1.1.15.2	Log K_p -Log P_L^0 Modeli	35
1.1.15.3	Log K_p ve Log K_{oa} Modeli	36
1.1.16	Yasal Düzenlemeler	38
1.1.17	İnsanların maruziyeti ve sağlık üzerindeki etkileri	39
1.1.17.1	Solunum/beslenme ile maruz kalınan miktarın tahmin edilmesi	40
1.2	Tezin Amacı	41
1.3	Hipotez	43
BÖLÜM 2		44
MATERYAL VE YÖNTEMLER		44
2.1	Örnekleme Noktalarının Belirlenmesi	44
2.1.1	Davutpaşa Kampüsü Örnekleme Noktası	44
2.1.2	Yıldız Kampüsü Örnekleme Noktası	45
2.1.3	Fenertepe Örnekleme Noktası	46
2.2	Örnekleme Metodu	46
2.2.1	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyici	46
2.2.2	Meteoroloji İstasyonu	48
2.3	Analitik İşlemler	49
2.3.1	Örnekleme Öncesi İşlemler	49
2.3.2	Örnekleme Sonrası İşlemler	50
2.3.2.1	Ekstraksiyon	50
2.3.2.2	Numune temizleme (clean up)	51
2.3.2.3	Ayırma (Fraksiyonlama)	52
2.3.2.4	Bileşiklerin Kalitatif ve Kantitatif Olarak Belirlenmesi	53
2.4	Kalite Kontrol	53
BÖLÜM 3		55
BULGULAR VE TARTIŞMA		55
3.1	Atmosferik Konsantrasyonların Değerlendirilmesi	55
3.1.1	Davutpaşa Örnekleme Noktası	56
3.1.2	Yıldız Örnekleme Noktası	58
3.1.3	Fenertepe Örnekleme Noktası	59
3.2	Türdeş Profili	60
3.2.1	Davutpaşa Örnekleme Noktası	63
3.2.2	Yıldız Örnekleme Noktası	66

3.2.3	Fenertepe Örnekleme Noktası.....	67
3.3	Mevsimsel Değişim	70
3.3.1	Davutpaşa Örnekleme Noktası İçin Mevsimsel Değişim	75
3.3.2	Yıldız Örnekleme Noktası	78
3.3.3	Fenertepe Örnekleme Noktası.....	80
3.4	Gaz/Partikül Dağılımı	84
3.4.1	Davutpaşa Örnekleme Noktası	85
3.4.2	Yıldız Örnekleme Noktası	91
3.4.3	Fenertepe Örnekleme Noktası.....	96
3.5	Gaz/Partikül Dağılımının Modellenmesi	102
3.5.1	Junge-Pankow Adsorpsiyon Modeli.....	103
3.5.2	Log Kp ve Log P _L ^o Modeli.....	107
3.5.3	Log Kp ve Log Koa Modeli	111
3.6	Meteorolojik Parametrelerle PCDD/F Konsantrasyonu Arasındaki İlişki	118
3.6.1	Davutpaşa Örnekleme Noktası İçin Meteorolojik Verilerin Değerlendirilmesi.....	118
3.6.1.1	Sıcaklık.....	118
3.6.1.2	UV, Solar Radyasyon	121
3.6.1.3	Basınç	124
3.6.1.4	Karışım Yüksekliği	125
3.6.1.5	Yağış	126
3.6.1.6	Rüzgar Hızı.....	127
3.6.1.7	Bağıl Nem	129
3.6.2	Yıldız Örnekleme Noktası İçin Meteorolojik Verilerin Değerlendirilmesi	130
3.6.2.1	Sıcaklık.....	130
3.6.2.2	UV, Solar Radyasyon	131
3.6.2.3	Basınç	134
3.6.2.4	Karışım Yüksekliği	135
3.6.2.5	Yağış	137
3.6.2.6	Rüzgar Hızı.....	137
3.6.3	Fenertepe Örnekleme Noktası İçin Meteorolojik Verilerin Değerlendirilmesi.....	139
3.6.3.1	Sıcaklık.....	139
3.6.3.2	UV ve Solar Radyasyon.....	142
3.6.3.3	Basınç	144
3.6.3.4	Karışım Yüksekliği	144
3.6.3.5	Yağış	145
3.6.3.6	Rüzgar Hızı.....	146
3.7	Solunum ve Beslenme Yolu İle Maruz Kalınan Miktarın Belirlenmesi....	149
BÖLÜM 4		152
SONUÇ VE ÖNERİLER		152
KAYNAKLAR		158
EK-A EMİSYON FAKTÖRLERİ		188

EK-B ÖRNEKLEME NOKTALARINA GÖRE PCDD/PCDF TÜRDEŞ PROFİLİ.....	192
EK-C GAZ/PARTİKÜL DAĞILIMININ MEVSİMSEL DEĞİŞİMİ	196
EK-D JUNGES-PANKOW MODEL GRAFİKLERİ.....	200
EK-E LOG KP-LOG PLO MODEL GRAFİKLERİ	204
EK-F LOG KP-LOG KOA MODEL GRAFİKLERİ.....	208
EK-G HARNER-BİDLEMAN MODEL GRAFİKLERİ.....	212
EK-H RÜZGAR GÜLLERİ.....	216
EK-I FENERTEPE ÖRNEKLEME NOKTASI İÇİN HYSPLIT MODEL SONUÇLARI	220
EK-İ GAUSS DİSPERSİYON MODEL SONUÇLARI.....	222
EK-J ANALİZ KROMATOGRAMLARI	234
ÖZGEÇMİŞ.....	237

SİMGE LİSTESİ

AgNO ₃	Gümüş nitrat
Ca ⁺²	Kalsiyum
CO	Karbonmonoksit
CdCl ₂	Kadmiyum klorür
Cl	Klor
CuCl ₂	Bakır klorü
Fe ⁺³	Demir
FeCl ₂	Demir klorür
fg	Femtogram (10 ⁻¹⁵ g)
GC/Rİ	Gaz Kromatografi Kalma İndisleri
HCl	Hidrojen klorür
HF	Hidrojen florür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HgCl ₂	Civa klorür
K ⁺¹	Potasyum
K _{ow}	Oktanöl-su oran katsayısı
K _{oa}	Oktanöl-hava oran katsayısı
KOH	Potasyum hidroksit
Mn ⁺²	Mangan
MnCl ₂	Mangan klorür
NO _x	Azotoksit
Na ⁺¹	Sodyum
NiCl ₂	Nikel klorür
ng	Nanogram (10 ⁻⁹ g)
NO ₃	Nitrat
OH ⁻	Hidroksil
pg	Picogram (10 ⁻¹² g)
PbCl ₂	Kurşun klorür
PL ⁰	Soğutulmuş sıvı buhar basıncı
Pgc	Gaz kromatografi yöntemine göre belirlenmiş soğutulmuş sıvı buhar basıncı
SnCl ₂	Kalay klorür
SO ₂	Kükürtdioksit
ZnCl ₂	Çinko klorür

KISALTMA LİSTESİ

ASE	Accelerated Solvent Extraction (Hızlandırılmış Solvent Ekstraksiyonu)
ATSDR	The Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BAT	Best Available Technics
BEP	Best Environmental Practices
CDD	Klorlu dibenzo-p-dioksin
CDF	Klorlu dibenzofuran
CDD/F	Klorludibenzo-p-dioksin/furan
DCDD	Dikloro dibenzo-p-dioksin
DCDF	Dikloro dibenzofuran
DCM	Diklorometan
Db-PCB	Dioksi benzeri Poliklorlubifenil
EC	Elemental Karbon
EDB	Etilen
HRGC	High Resolution Gas Chromatograph
HRMS	High Resolution Mass Spectrometer
HxCDD	Hekzakloro dibenzo-p-dioksin
HxCDF	Hekzakloro dibenzofuran
HpCDD	Heptakloro dibenzo-p-dioksin
HpCDF	Heptakloro dibenzofuran
I-TEF	International Toxic Equivalency Factor (Toksik Eşdeğer Faktör)
IOMC	Inter Organization Programme For The Sound Management of Chemicals
KOK	Kalıcı Organik Kirleticiler
LOD	Belirlenebilen en küçük konsantrasyon değeri (Limit of Detection)
MCDD	Monokloro dibenzo-p-dioksin
NATO	North Atlantic Treaty Organization (Kuzey Atlantik Anlaşması Örgütü)
NE	North East (Kuzeydoğu)
NW	North West (Kuzeybatı)
Nm ³	Normal metreküp
OCDD	Oktakloro dibenzo-p-dioksin
OCDF	Oktakloro dibenzofuran
OC	Organik Karbon
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCDD	Poliklorlu dibenzo-p-dioksin

PCDF	Poliklorlu dibenzofuran
PCDD/F	Poliklorlu dibenzo-p-dioksin/furan
PBDD	Polibromlu dibenzo-p-dioksin
PBDF	Polibromlu dibenzofuran
PCB	Poliklorlubifenil
PCP	Pentaklorofenol
PCN	Poliklorlu naftalen
PeCDD	Pentakloro dibenzo-p-dioksin
PeCDF	Pentakloro dibenzofuran
PIC	Products of Incomplete Combustion (Tam olmayan yanma ürünleri)
PM	Partikül Madde
PUF	Polyurethan Foam (poliüretan köpük)
PPM	Parts Per Million (Milyonda bir)
PxDD	Karışık halojenli dibenzo-p-dioksin
PxDF	Karışık halojenli dibenzofuran
SR	Solar Radyasyon
SE	Solar Enerji
SE	South East (Güneydoğu)
SW	South West (Güneybatı)
T ₄ CDD	Tetrakloro dibenzo-p-dioksin
TCDD	Tetrakloro dibenzo-p-dioksin
TCDF	Tetrakloro dibenzofuran
TEQ	Toxic Equivalent Quantity (Toksik Eşdeğer Miktar)
TPM	Toplam Partikül Madde
T ₃ CDD	Trikloro dibenzo-p-dioksin
T ₃ CDF	Trikloro dibenzofuran
USEPA	Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)
UNEP	United Nations Environment Programme (Birleşmiş Milletler Çevre Programı)
UV	Ultraviyole
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)
YUOB	Yarı Uçucu Organik Bileşikler

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Polihalojenli dioksin ve furanlar 3
Şekil 1. 2	Dioksin/furanlar'ın kimyasal yapısı..... 3
Şekil 1. 3	PCDD/F ve diğer yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin oluşum yolları..... 15
Şekil 1. 4	PCDD/F öncülleri (a) Klorofenol b) Klorobenzen 15
Şekil 1. 5	PCDD/F bileşiklerinin atmosferik emisyonları, taşınımı ve depolanma..... mekanizmaları 28
Şekil 2. 1	Örnekleme noktalarının yerleri 45
Şekil 2. 2	Yüksek hacimli hava örnekleyici 47
Şekil 2. 3	Örnekleme aparatları 48
Şekil 2. 4	TCR Tecora marka kalibratör 48
Şekil 2. 5	Kablosuz meteoroloji istasyonu..... 49
Şekil 2. 6	Çoklu tabaka cam silika jel kolon 52
Şekil 2. 7	Florisil kolon..... 53
Şekil 3. 1	Davutpaşa örnekleme noktasında PCDD/F türdeş profili..... 64
Şekil 3. 2	Davutpaşa örnekleme noktası homolog profili 65
Şekil 3. 3	Yıldız örnekleme noktası için türdeş profili 66
Şekil 3. 4	Yıldız örnekleme noktası homolog profili..... 67
Şekil 3. 5	Fenertepe örnekleme noktası türdeş profili 68
Şekil 3. 6	Fenertepe örnekleme noktası homolog profili..... 69
Şekil 3. 7	PCDD/F homolog gruplarının örnekleme noktalarına göre dağılımı 70
Şekil 3. 8	Homolog grupların kütle ve I-TEQ konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi..... 74
Şekil 3. 9	Davutpaşa örnekleme noktasında konsantrasyonların mevsimsel değişimi 76
Şekil 3. 10	Davutpaşa örnekleme noktasında türdeşlerin mevsimsel dağılımı 78
Şekil 3. 11	Yıldız örnekleme noktasında konsantrasyonların mevsimsel değişimi 79
Şekil 3. 12	Yıldız örnekleme noktasında türdeşlerin mevsimsel dağılımı 80
Şekil 3. 13	Fenertepe örnekleme noktasında konsantrasyonların mevsimsel değişimi.. 81
Şekil 3. 14	Fenertepe örnekleme noktasında türdeşlerin mevsimsel dağılımı..... 82
Şekil 3. 15	PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi..... 86
Şekil 3. 16	Davutpaşa için PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı 87
Şekil 3. 17	Gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi..... 89
Şekil 3. 18	PCDD/F türdeşlerinin mevsimsel değişimi 89
Şekil 3. 19	TPM konsantrasyonu ile PCDD/F konsantrasyonunun karşılaştırılması.... 90

Şekil 3. 20	PCDD/F konsantrasyonlarının gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi	91
Şekil 3. 21	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı	93
Şekil 3. 22	Yıldız için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi.....	93
Şekil 3. 23	PCDD/F türdeşleri gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi	95
Şekil 3. 24	TPM konsantrasyonu PCDD/F konsantrasyonunun karşılaştırılması	96
Şekil 3. 25	Fenertepe için gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi	97
Şekil 3. 26	PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı	99
Şekil 3. 27	Gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi.....	100
Şekil 3. 28	PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı	101
Şekil 3. 29	TPM konsantrasyonu ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonunun karşılaştırılması	102
Şekil 3. 30	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması	119
Şekil 3. 31	Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan Clasius-Clapeyron grafiği	121
Şekil 3. 32	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile solar radyasyon ve UV değerlerinin karşılaştırılması	123
Şekil 3. 33	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile atmosferik basınç değerlerinin karşılaştırılması	125
Şekil 3. 34	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile karışım yüksekliğinin karşılaştırılması	126
Şekil 3. 35	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile toplam yağış miktarının karşılaştırılması.....	128
Şekil 3. 36	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile rüzgar hızının karşılaştırılması.....	129
Şekil 3. 37	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile bağıl nemin karşılatırılması.....	129
Şekil 3. 38	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile sıcaklığın karşılaştırılması	130
Şekil 3. 39	Yıldız örnekleme noktası için oluşturulan Clasius Clapeyron grafiği	131
Şekil 3. 40	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile UV değerlerinin karşılaştırılması	133
Şekil 3. 41	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile SR değerlerinin karşılaştırılması	134
Şekil 3. 42	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile atmosferik basınç değerlerinin karşılaştırılması	135
Şekil 3. 43	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile karışım yüksekliğinin karşılaştırılması	136
Şekil 3. 44	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile toplam yağış değerlerinin karşılaştırılması	137
Şekil 3. 45	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile rüzgar hızının karşılaştırılması	138
Şekil 3. 46	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile sıcaklığın karşılaştırılması	140
Şekil 3. 47	Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan Clasius Clapeyron grafiği..	140
Şekil 3. 48	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile UV	

	değerlerinin karşılaştırılması	143
Şekil 3. 49	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile SR değerlerinin karşılaştırılması	143
Şekil 3. 50	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile basınç değerlerinin karşılaştırılması	147
Şekil 3. 51	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile karışım yüksekliği değerlerinin karşılaştırılması.....	148
Şekil 3. 52	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile yağış değerlerinin karşılaştırılması	148
Şekil 3. 53	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile rüzgar hızı değerlerinin karşılaştırılması	149
Şekil EK. D1	Davutpaşa örnekleme noktası için Junge-Pankow model grafikleri.....	201
Şekil EK. D2	Yıldız örnekleme noktası için Junge-Pankow model grafikleri	202
Şekil EK. D3	Fenertepe örnekleme noktası için Junge-Pankow model grafikleri.....	203
Şekil EK. E1	Davutpaşa örnekleme noktası için Log Kp-Log PL ₀ model grafikleri	205
Şekil EK. E2	Yıldız örnekleme noktası için Log Kp-Log PL ₀ model grafikleri	206
Şekil EK. E3	Fenertepe örnekleme noktası için Log Kp-Log PL ₀ model grafikleri.....	207
Şekil EK. F1	Davutpaşa örnekleme noktası için Log Kp-Log KOA model grafikleri	209
Şekil EK. F2	Yıldız örnekleme noktası için Log Kp-Log KOA model grafikleri	210
Şekil EK. F3	Fenertepe örnekleme noktası için Log Kp-Log KOA model grafikleri.....	211
Şekil EK. G1	Davutpaşa örnekleme noktası için Harner-Bidleman model grafikleri ...	213
Şekil EK. G2	Yıldız örnekleme noktası için Harner-Bidleman model grafikleri.....	214
Şekil EK. G3	Fenertepe örnekleme noktası için Harner-Bidleman model grafikleri....	215
Şekil EK. H1	Davutpaşa örnekleme noktası için rüzgar gülleri	217
Şekil EK. H2	Yıldız örnekleme noktası için rüzgar gülleri	218
Şekil EK. H3	Fenertepe örnekleme noktası için rüzgar gülleri.....	219
Şekil EK. I	Fenertepe örnekleme noktası için Hysplit model grafikleri	221
Şekil EK. İ1	Bir nokta kaynak emisyonunun atmosferde taşınım hareketi	223
Şekil EK. İ2	Bir dispersiyon modelinde hüzme yükselmesi ve sanal kaynak noktasının konumu.....	224
Şekil EK. İ3	Hüzmenin yeryüzeyinden yansımalarının getirdiği etkinin hayali bir kaynakla temsili	226
Şekil EK. İ4	Hüzmenin yansımalarının rüzgar yönünde dikey konsantrasyon profiline etkisi.....	227
Şekil EK. İ5	Yansıma sonrası oluşan yer seviyesi konsantrasyon profili.....	228
Şekil EK. İ6	Tıbbi atık yakma tesisinden kontrollü durumda atmosfere verilen PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu ortalama konsantrasyon dağılımı	230
Şekil EK. İ7	Tıbbi atık yakma tesisinden kontrollü durumda atmosfere verilen PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu maksimum konsantrasyon dağılımı	231
Şekil EK. İ8	Tıbbi atık yakma tesisinden kontrolsüz durumda atmosfere verilen PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu ortalama konsantrasyon dağılımı.....	232
Şekil EK. İ9	Tıbbi atık yakma tesisinden kontrolsüz durumda atmosfere verilen PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu maksimum	

	konsantrasyon dağılımı.....	233
Şekil EK. J1	Partikül fazı için HRGC/HRMS analiz kromatogramı.....	235
Şekil EK. J2	Gaz fazı için HRGC/HRMS analiz kromatogramı	236

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1	PCDD/F izomerlerinin sayısı	4
Çizelge 1. 2	Seçilmiş bazı PCDD/F türdeşlerinin fizikokimyasal özellikleri	5
Çizelge 1. 3	PCDD/F bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri	5
Çizelge 1. 4	Dioksin/furan bileşiklerinin moleküler ağırlığı	5
Çizelge 1. 5	I-TEF ve WHO-TEF değerleri	6
Çizelge 1. 6	PCDD/PCDF kaynakları	7
Çizelge 1. 7	PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları.....	19
Çizelge 1. 8	PCDD/F konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi	20
Çizelge 1. 9	PCDD/F gaz/partikül oranları ile ilgili literatür verileri	31
Çizelge 1. 10	Gas Kromatografi ve Gas Saturasyon metodlarına göre belirlenmiş..... soğutulmuş sıvı buhar basıncı değerleri.....	36
Çizelge 1. 11	Bazı gıda maddelerinde belirlenen PCDD/F miktarları.....	40
Çizelge 2. 1	Ekstraksiyon standartı geri kazanım değerleri	54
Çizelge 2. 2	Kırılma noktası denemeleri	54
Çizelge 3. 1	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonları.....	57
Çizelge 3. 2	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonları	58
Çizelge 3. 3	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonları	60
Çizelge 3. 4	PCDD/F bileşikleri türdeş profili	61
Çizelge 3. 5	Ortam havasında baskın olarak bulunan türdeşler ile ilgili literatür verileri.....	62
Çizelge 3. 6	PCDD/F homolog konsantrasyonları	62
Çizelge 3. 7	PCDD/F türdeşlerinin mevsimsel değişimi.....	72
Çizelge 3. 8	PCDD/F türdeşlerinin I-TEQ değerlerinin mevsimsel değişimi.....	73
Çizelge 3. 9	Davutpaşa örnekleme noktası için türdeşlerin gaz/partikül dağılımı.....	88
Çizelge 3. 10	Yıldız örnekleme noktası için türdeşlerin gaz/partikül dağılımı ...	94
Çizelge 3. 11	Fenertepe örnekleme noktası için türdeşlerin gaz/partikül dağılımı.....	98
Çizelge 3. 12	Junge- Pankow adsorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar.....	103
Çizelge 3. 13	Junge- Pankow adsorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar.....	105
Çizelge 3. 14	Junge- Pankow adsorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar.....	106
Çizelge 3. 15	Log K _p ve Log P _L ⁰ modeli için istatistiksel katsayılar	108
Çizelge 3. 16	Log K _p –Log P _L ⁰ modeli ile ilgili literatür verileri	109
Çizelge 3. 17	Log K _p ve Log P _L ⁰ modeli için istatistiksel katsayılar	110

Çizelge 3. 18	Log Kp ve Log P_L^0 modeli için istatistiksel katsayılar	111
Çizelge 3. 19	Log Kp ve Log K_{oa} modeli için istatistiksel katsayılar	112
Çizelge 3. 20	Log Kp-Log K_{oa} modeli ile ilgili literatür verileri	112
Çizelge 3. 21	Oktan-ol-su (K_{ow}), Henry Sabiti (H) ve oktan-ol-hava (K_{oa}) katsayıları.....	113
Çizelge 3. 22	Harner-Bidleman absorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar	114
Çizelge 3. 23	Log Kp ve Log K_{oa} modeli için istatistiksel katsayılar	115
Çizelge 3. 24	Harner-Bidleman absorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar	116
Çizelge 3. 25	Log Kp ve Log K_{oa} modeli için istatistiksel katsayılar	117
Çizelge 3. 26	Harner-Bidleman absorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar	118
Çizelge 3. 27	Davutpaşa örnekleme noktası için meteorolojik parametreler	120
Çizelge 3. 28	Davutpaşa örnekleme noktası için meteorolojik parametrelerle ilgili istatistiksel katsayılar	121
Çizelge 3. 29	Davutpaşa örnekleme noktası için istatistiksel katsayılar.....	124
Çizelge 3. 30	Yıldız örnekleme noktası için istatistiksel katsayılar	132
Çizelge 3. 31	Yıldız örnekleme noktası için meteorolojik parametreler ile ilgili istatistiksel katsayılar.....	133
Çizelge 3. 32	Yıldız örnekleme noktası için istatistiksel katsayılar	135
Çizelge 3. 33	Fenertepe örnekleme noktası için meteorolojik parametreler	141
Çizelge 3. 34	Fenertepe örnekleme noktası için meteorolojik parametrelerle ilgili istatistiksel katsayılar.....	141
Çizelge 3. 35	Fenertepe örnekleme noktası için istatistiksel katsayılar	144
Çizelge 3. 36	Solunum yolu ile maruz kalınan PCDD/F miktarı	150
Çizelge 3. 37	Beslenme yolu ile maruz kalınan PCDD/F miktarı.....	151
Çizelge EK. A1	Evsel kömür yakma üniteleri için belirlenmiş PCDD/F emisyon faktörleri..	189
Çizelge EK. A2	Evsel odun yakma üniteleri için belirlenmiş PCDD/F emisyon faktörleri....	190
Çizelge EK. A3	Teknik pentaklorofenol (PCP) üniteleri için belirlenmiş PCDD/F emisyon faktörleri.....	191
Çizelge EK. B1	Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F türdeş profili.....	193
Çizelge EK. B2	Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F türdeş profili.....	194
Çizelge EK. B3	Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F türdeş profili	195
Çizelge EK. C1	Davutpaşa örnekleme noktası için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi	197
Çizelge EK. C2	Yıldız örnekleme noktası için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi	198
Çizelge EK. C3	Fenertepe örnekleme noktası için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi	199

**KENTSEL ALANLARDA KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER'İN ATMOSFERİK
KONSANTRASYONLARININ ARAŞTIRILMASI**

Gülten GÜNEŞ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arslan SARAL

Poliklorlu dibenzo-p-dioksin ve poliklorlu dibenzofuranlar kalıcı, yarı uçucu ve toksikolojik olarak önemli iz organik kirleticilerin en büyük grubunu oluştururlar.

Bu kirleticiler atık yakma prosesleri, içten yanmalı motorlu araç kullanımı, demirli-demirsiz metal üretimi, orman yangınları ve volkanik patlamalar gibi antropojenik ve doğal prosesler sırasında istenmeyen yan ürünler olarak oluşurlar.

PCDD/F bileşikleri atmosferik taşınım mekanizmaları ile kaynaktan oldukça uzak mesafelere taşınabilirler. Bu sebeple atmosferik taşınım ve depolama PCDD/F bileşiklerinin emisyon kaynaklarından çevresel ortamlara (toprak, su, sediment) dağılımında birincil yol olarak kabul edilir. Düşük kimyasal reaktiviteleri ve lipofilik özelliklerinden dolayı canıların yağ dokularında birikmelerinin yanı sıra, 2,3,7,8-TCDD esaslı PCDD/F türdeşleri toksikolojik olarak önemli bileşiklerdir.

Bu çalışmada PCDD/F bileşiklerinin konsantrasyonları, mevsimsel değişimleri ve gaz/partikül dağılımları İstanbul'da i) endüstriyel/yerleşim (Davutpaşa), ii) yerleşim (Yıldız) iii) yarı kırsal (Fenertepe) özellikler gösteren üç farklı örnekleme noktasından toplanan hava örnekleri ile araştırılmıştır. Örnekler Mayıs 2011 ve Mayıs 2013 tarihleri arasında yüksek hacimli hava örnekleyici ile toplanmıştır.

Partikül fazı örnekleme için cam yünü filtre, gaz fazı örnekleme için poliüretan köpük (PUF) kullanılmıştır. Olabilecek organik bileşiklerin uzaklaştırılması için örneklemeden önce filtreler kül fırınında 450°C'de 5 saat bekletilmiş; PUF'lar ise

sokslet ekstraktöründe aseton ile 16 saat ekstrakte edilmiştir. Örneklemeden sonra ise filtre ve PUF numunelerine sırasıyla ekstraksiyon, saflaştırma (clean up) ve fraksiyonlama işlemleri uygulanmıştır. En son adımda, elde edilen ekstrakt yüksek çözünürlüklü gaz kromatografi ve kütle spektrometresi ile analiz edilmiştir.

Σ_{17} PCDD/F konsantrasyonları Davutpaşa, Yıldız ve Fenertepe örnekleme istasyonları için sırasıyla 3325 fg/m³, 1257 fg/m³ and 902 fg/m³; I-TEQ konsantrasyonları ise 172 fg I-TEQ/m³, 67 fg I-TEQ/m³ ve 48 fg I-TEQ/m³ olarak belirlenmiştir. En yüksek konsantrasyonlar endüstri ve yerleşimin bir arada bulunduğu örnekleme noktasında, en düşük konsantrasyonlar ise yarı-kırsal örnekleme noktasında belirlenmiştir.

Türdeş profiline bakıldığında OCDD (%21), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%15), OCDF (%14) tüm örnekleme noktalarında en çok bulunan konjenerler olarak belirlenmiştir. Genel olarak homolog profili de tüm örnekleme noktalarında benzer olup PCDD ve PCDF homologları klor sayısı arttıkça artmıştır.

Konsantrasyon seviyesi mevsimsel değişim göstermiştir. En yüksek ortalama konsantrasyon 6056±4256 fg/m³ değerle Kış 2012’de, en düşük ortalama konsantrasyon ise 189±114 fg/m³ değerle Yaz 2012’de belirlenmiştir.

Gaz/partikül faz dağılımını değerlendirmek için örnekler gaz/partikül fazlarında ayrı ayrı toplanmıştır. Gaz ve partikül fazları için ortalama konsantrasyonlar sırasıyla 133 fg/m³ ve 1605 fg/m³ olarak belirlenmiştir. Bununla beraber gaz fazı oranı yaz mevsimi için %33, kış mevsimi için ise %5 olarak belirlenmiştir. Gaz ve partikül fazlarında farklı homolog örnekleri gözlenmiştir. Örneğin çok klorlu PCDD/F türdeşleri partikül fazda, az klorlular ise gaz fazda bulunmuştur.

PCDD/F konsantrasyonu ve meteorolojik parametreler arasındaki istatistiksel analizlere göre sıcaklık, ultraviyole, solar radyasyon, solar enerji, atmosferik basınç ve karışım yüksekliği PCDD/F bileşiklerinin konsantrasyon değişimini etkileyen esas parametreler olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak yanma kaynakları örneğin, kömür ve odun gibi kalitesiz fosil yakıtların soba ve diğer yakma ünitelerinde yetersiz yanma koşullarında yakılması, yine proses atıklarının (tekstil atıkları, plastik atıklar vb.) kontrolsüz koşullarda ısınma amaçlı yakılması ve motorlu araçlardan (özellikle dizel motorlar) kaynaklanan trafik emisyonları İstanbul atmosferinde PCDD/PCDF bileşiklerinin birincil emisyon kaynakları olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliklorlu dibenzo-p-dioksin/furanlar, yüksek hacimli hava örnekleme, gaz/partikül dağılımı, PCDD/F türdeş profili.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ATMOSPHERIC CONCENTRATIONS OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN URBAN AREAS

Gülten GÜNEŞ

Department of Environmental Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Doç. Dr. Arslan SARAL

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) constitute the largest group of persistent, semi-volatile and toxicologically significant trace organic contaminants. These pollutants can be formed as unwanted by products of anthropogenic and natural processes like incineration of wastes, vehicle use having internal combustion engines, ferrous/non-ferrous metal production, volcanic emissions and forest fires. PCDD/Fs can be transported from source to long distances by atmospheric transportation mechanisms. Therefore, atmospheric transport and deposition is accepted the primary distribution pathway moving PCDDs/DFs from numerous emission sources to the environmental compartments such as soil, sediment and water sources. They are accumulate in the fatty tissue of living organisms because of the low chemical reactivity and lipophilic properties. In addition, 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs congeners has been reported to be significant toxic compounds.

In this study, the concentrations, seasonal variations, gas/particle distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans (PCDD/F)_s were investigated in air samples collected at three sampling sites located in İstanbul: i) industrial/residential (Davutpasa), ii) residential (Yıldız), iii) semi-rural (Fenertepe). Samples were collected from May 2011 to May 2013 by using high-volume samplers.

Glass fiber filter and polyurethan foam were used for the sampling of particle and gas phases respectively. Before sampling, filters were conditioned at 450°C for 5h and PUFs were precleaned with acetone in soxhlet extractor for 16 h for the removal of organic pollutants. Extraction, clean up and fractionation were applied after sampling to all filter and PUF samples. As a final step, PCDD/F compounds were determined as a qualitative and quantitative by using high resolution gas chromatography and high resolution mass spectrometer.

The average concentrations of Σ_{17} PCDD/Fs were determined to be 3325 fg/m³, 1257 fg/m³ and 902 fg/m³ for industrial/residential, residential and semi-rural sampling stations, respectively. I-TEQ concentrations were determined to be 172 fg I-TEQ/m³, 67 fg I-TEQ/m³ and 48 fg I-TEQ/m³ for Davutpasa, Yildiz and Fenertepe sampling stations, respectively. The highest concentrations were determined at industrial/residential sampling area while the lowest concentrations were determined at semi-rural sampling area.

OCDD (21%), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (15%), OCDF (14%) were determined as the most abundant congeners at all sampling locations. In general, homologue profiles were quite similar for all locations, the concentration of PCDD and PCDF homologues increased with increasing degree of chlorination.

The concentration level of PCDD/F compounds showed seasonal variations in this study. The highest mean concentration was determined to be 6056±4256 fg/m³ in 2012-Winter while the lowest mean concentration was determined to be 189±114 fg/m³ in 2012-Summer.

To evaluate their gas/particle partitioning, samples were collected in both gas and particle phases. The mean concentrations were determined to be 133 fg/m³ and 1605 fg/m³ for gas and particle phases, respectively. Gas phase contributions of PCDD/Fs were calculated as 5% for winter and 33% for summer sampling periods. Different homolog patterns were observed in the gas and particle phases. For example, high chlorinated dioxin/furans dominated in the particle phase while low chlorinated ones dominated in the gas phase.

According to statistical analysis between the PCDD/F concentration and meteorological parameters, temperature, ultraviolet, solar radiation, solar energy, atmospheric pressure and mixing height were determined to be main parameters affecting the variation of the atmospheric PCDD/F concentrations.

Consequently, combustion sources such as, uncontrolled incineration of household wastes in domestic stoves and furnaces, combustion of fossil fuels of low quality, including hard, brown coal and woods in small local boiler/stoves and traffic emissions from motor vehicles are considered as the main emission sources of PCDD/F compounds in Istanbul atmosphere.

Key words: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans, high volume sampler, gas/particle partitioning, PCDD/F congener profile.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Poliklorlu dibenzo-p-dioksin ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDD/F) hava, su, toprak, sediment gibi tüm çevresel ortamlarda bulunabilen kalıcı organik kirleticilerdir [1,2]. Endüstriyel üretim ve yanma gibi antropojenik proseslerin yanı sıra, orman yangınları, volkan patlamaları gibi çeşitli doğal prosesler sırasında istenmeyen yan ürünler olarak oluşurlar [3]. Metalurji [4, 5, 6], demir-çelik [5, 7, 8], çelik kırma öğütme prosesleri [9] ile klorlu kimyasalların üretimi [10] en önemli endüstriyel kaynakları oluştururken, yakma tesisleri [3] ve motorlu araç emisyonları diğer önemli antropojenik kaynakları oluştururlar. PCDD/F bileşikleri çevresel koşullara bağlı olarak atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunur; atmosferik taşınım ve depolama mekanizmaları ile çevresel ortamlarda dağılıp, birikirler. Toprağın su ve rüzgar ile su kaynaklarına taşınımı, PCDD/F bileşiklerinin de taşınımına neden olur. Bileşikler, su ve sediment arasında dağılırken partiküle bağlı bulunan PCDD/F bileşikleri sedimentte birikirler. İnsanların PCDD/F bileşiklerine maruziyeti solunum, dermal temas, beslenme gibi pek çok yol ile gerçekleşmesine rağmen günlük maruz kalınan miktarın %95'inin et, süt, süt ürünleri, balık, yumurta gibi hayvansal gıdaların tüketilmesi ile gerçekleştiği bildirilmiştir [11, 12].

PCDD/F bileşikleri'nin kimyasal stabiliteleri ve lipofilik özellikleri çevresel ortamlarda ve canlılarda birikerek yüksek konsantrasyona ulaşmalarına neden olur. Bu bileşikler insanlarda tümör gelişimi, doğuştan gelen bozukluklar (teratojeneze), timik atrofi ve deney hayvanlarında ksenebiyotik metabolize eden enzimlerin uyarılması gibi çeşitli toksikolojik ve biyolojik tepkilere neden olmaktadır [13]. Deney hayvanları ile yapılan çalışmalarda TCDD çoklu kanser nedeni olarak bildirilmiş [14, 15, 16, 17] ve yüksek

konsantrasyonda dioksine maruz kalınan insanlarda TCDD'nin kanserle ilgili olduğu epidemiyolojik olarak kanıtlanmıştır [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Seveso (İtalya, 1976) kazasından sonra yapılan çalışmalarda yüksek konsantrasyonda TCDD'ye maruz kalan insanların karaciğer ve safra yolu kanserlerinde artış olduğu bildirilmiştir. Yine kazayı takiben yapılan Seveso Kadın Sağlığı çalışmalarında göğüs kanseri vakalarında istatistik olarak artış olduğu bildirilmiştir [26].

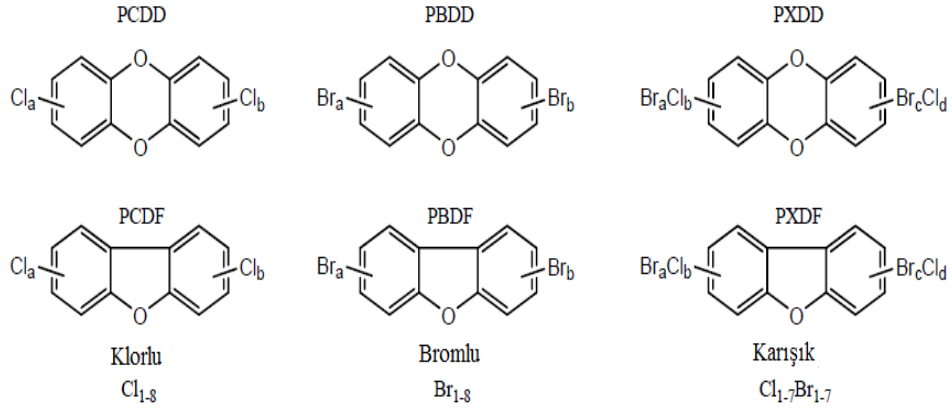
1960 yılından sonra klorlu pestisitlerin üretimi ve kullanımı ile diğer endüstriyel kaynaklara getirilen sıkı düzenleme ve kontroller, günümüzde antropojenik kaynaklardan oluşan emisyonların azalmasına neden olmuştur. 1980-1990 yılları arasında atık yakma tesisleri, Avrupa ülkelerinde en önemli PCDD/F kaynağı olarak gösterilirken, 1996 yılından sonra getirilen emisyon limit değeri (0.1 ng I-TEQ/m^3), bu sektörden oluşan emisyonların azalmasına neden olmuştur [27].

Sonuç olarak bu bileşiklerin atmosferik taşınım ve depolama mekanizmaları ile tüm çevresel ortamlarda bulunmaları, biyolojik ve kimyasal bozunmaya karşı dirençli olup besin zincirinde yüksek konsantrasyona ulaşmaları ve en önemlisi insanlar üzerinde ciddi sağlık sorunlarına neden olmaları, atmosferik konsantrasyonlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmaları önemli olduğu kadar gerekli kılmaktadır. Bu çalışmada yaklaşık 14 milyon nüfusu ile Dünya'nın en kalabalık şehirleri arasında gösterilen ve pek çok kirletici kaynağını bir arada bulunduran İstanbul'da, PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları, konsantrasyonların zamansal ve alansal değişimleri ile gaz/partikül dağılımları üç farklı örnekleme noktasında araştırılmış ve sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

1.1 Literatür Özeti

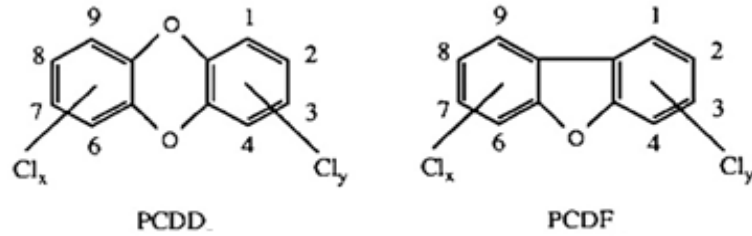
Poliklorludibenzo-p-dioksin ve poliklorlu dibenzofuran bileşikleri polihalojenli dibenzo-p-dioksin ve polihalojenli dibenzofuran olarak bilinen kimyasal grubun üyesi olup bu grup 3 esas alt grubu içerir (Şekil 1.1).

- Poliklorlu dibenzo-p-dioksin/furanlar (PCDD/PCDF)
- Polibromlu dibenzo-p-dioksin/furanlar (PBDD/PBDF)
- Poliklorlu/polibromlu dibenzo-p-dioksin/furanlar ($P_x\text{DD}/P_x\text{DF}$)



Şekil 1.1 Polihalojenli dioksin ve furanlar

Poliklorlu dibenzo-p-dioksin (PCDD) ve poliklorlu dibenzofuran'lar (PCDF) C, H ve O ve Cl içeren aromatik bileşiklerdir. Bu bileşikler genel olarak dioksinler olarak bilinir ve moleküler yapıları benzer olmasına rağmen dioksinler iki benzen halkasının bir çift oksijen atomu ile furanlar ise iki benzen halkasının bir oksijen atomu ile bağlanmaları ile oluşur. Bir poliklorlu dibenzo-p-dioksin ve poliklorlu dibenzofuran molekülünde 1-4 ve 6-9 pozisyonlarında bulunan karbon atomlarına en az bir en fazla 8 klor atomu bağlanmaktadır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Dioksin/furanlar'ın kimyasal yapısı

Klor atomunun yerleştiği pozisyona bağlı olarak 75 dioksin ve 135 furan bileşiği bulunur ve bu bileşiklerin her biri türdeş (konjener) olarak adlandırılır. Aynı klor sayısına sahip türdeşler homolog grupları oluşturup, 8 PCDD ve 8 PCDF olmak üzere toplam 16 homolog grup bulunmaktadır. İzomerler ise aynı homolog grubun üyesi olup, yapıları ve klor sayıları aynı olmasına rağmen; klor atomlarının yerleştiği pozisyonlar farklıdır. Örneğin; 1,2,7,8-TCDF ve 2,3,7,8-TCDF izomerleri gibi. Çizelge 1.1'de PCDD/F izomerlerinin sayısı gösterilmiştir. Klorlu ve bromlu dibenzo-p-dioksin ve dibenzofuranlar benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip trisiklik bileşikler olup, her iki grupta benzer yapıda sınıflanmaktadır.

Benzer şekilde 75 polibromlu dibenzo-p-dioksin (PBDD) ve 135 polibromludibenzo furan (PBDF) olmak üzere toplam 210 adet PBDD/F türdeşi bulunmaktadır. Oldukça az bilgi olmasına rağmen hem brom hem klor atomunu içeren dibenzo-p-dioksin, dibenzofuran bileşikleri de bulunmaktadır.

Çizelge 1.1 PCDD/F izomerlerinin sayısı [28]

Klor atomu sayısı	PCDD izomer sayısı	PCDF izomer sayısı
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Toplam	75	135

1.1.1 PCDD/F Türdeşlerinin Fizikokimyasal Özellikleri

Poliklorlu dibenzo-p-dioksin poliklorlu dibenzofuran türdeşlerinin fizikokimyasal özellikleri, klor atomunun sayısı ve pozisyonuna göre değişmektedir. Standart atmosferik koşullar altında bütün dioksinler katı halde olup buhar basınçları ve suda çözünürlükleri düşüktür, partikül madde üzerine adsorbe olmaya eğilimlidirler [29, 30, 31, 32, 33]. PCDD/F molekülünün klor içeriği arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır, organik solventlerde ve yağlardaki çözünürlüğü artar [34]. Hidrofobik olmaları, sediment ve canlılarda birikimlerini arttırarak, yüksek konsantrasyona ulaşmalarına neden olur [35]. Bu bileşiklerin hidrofobik olmaları, oktanol-su katsayılarının (K_{ow}) yüksek olması ile açıklanır. K_{ow} , bileşiğin oktanoldaki konsantrasyonunun sudaki konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır ve bileşiğin klor sayısı arttıkça artar. Oktanol-hava katsayısı (K_{oa}) ise yarı uçucu bileşiklerin hava ile çevresel ortamlar örneğin, toprak, bitki, partikül madde arasındaki dağılımının tanımlanması için tercih edilen önemli bir parametredir. Bileşiğin oktanoldaki konsantrasyonunun havadaki konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır. Mono-CDF için K_{oa} ~7-8, okta-CDF için K_{oa} ~11-12 olarak bildirilmiştir [36]. Çizelge 1.2’de seçilmiş bazı PCDD/F türdeşlerinin fizikokimyasal özellikleri, Çizelge 1.3’te PCDD/F bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri, Çizelge 1.4’te ise PCDD/F bileşiklerinin moleküler ağırlığı gösterilmiştir.

Çizelge 1.2 Seçilmiş bazı PCDD/F türdeşlerinin fizikokimyasal özellikleri [37]

	P_L (Pa)	Suda çözünürlük (mg/m ³)	Log K_{ow}	H (pa m ³ /mol)	Log K_{oa}
1-CDD	0.075	417	4.75	6.288	7.34
2,3,7,8-TCDD	1.18×10^{-4}	0.0193	6.8	3.337	9.67
OCDD	9.53×10^{-7}	0.000074	8.2	0.684	11.8
2,8-CDF	1.46×10^{-2}	14.5	5.44	6.377	8.03
2,3,4,7,8-PCDF	1.72×10^{-5}	0.236	6.5	0.505	10.2
OCDF	1.01×10^{-7}	0.00116	8.0	0.191	12.1

Çizelge 1.3 PCDD/F bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri [37]

	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (Pa)	Log K_{ow}	Suda çözünürlük (mg/m ³)
PCDD	89-322	284-510	1.1×10^{-10} -0.017	4.3-8.2	74×10^{-6} -417
PCDF	184-258	375-537	5×10^{-10} - 3.9×10^{-4}	5.4-8.0	1.16×10^{-3} -14.5

Çizelge 1.4 Dioksin/furan homolog gruplarının fizikokimyasal özellikleri [37]

Bileşik	Moleküler ağırlığı (g/mol)	Buhar basıncı (PaX10 ⁻³)	Suda çözünürlük (mg/m ³)	Log K_{ow}
MCDD	218.5	73-75	295-417	4.75-5.00
DCDD	253.0	2.47-9.24	3.75-16.7	5.60-5.75
T ₃ CDD	287.5	1.07	8.41	6.35
T ₄ CDD	322.0	0.00284-0.272	0.0193-0.55	6.60-7.10
PeCDD	356.4	0.00423	0.118	7.40
HxCDD	391.0	0.00145	0.00442	7.80
HpCDD	425.2	0.000177	0.0024	8.00
OCDD	460.0	0.000953	0.000074	8.20
DCDF	237.1	14.6	14.5	5.44
T ₃ CDF	306.0	0.199	0.419	6.1
PCDF	340.4	0.0172	0.236	6.5
HxCDF	374.87	0.0031-0.0036	0.0177-0.0083	7.0
HpCDF	409.31	0.00054-0.00057	0.00135	7.4
OCDF	443.8	0.000101	0.00116	8.0

1.1.2 Toksisite Eşdeğer Faktörü (TEF)

Dioksin türdeşlerinin toksisitesi, benzen halkasına bağlanan klor atomunun sayısı ve bağlandığı noktaya bağlıdır. Toksisite testleri klor atomu arttıkça moleküllerin daha az toksik olduğunu göstermiş olup [38], 2, 3, 7, 8 pozisyonlarında 4 klor atomuna sahip türdeşler, en toksik türdeşler olarak kabul edilmektedir. 75 dioksin türdeşinin 7 tanesi ve 135 furan türdeşinin 10 tanesi dioksin benzeri toksisiteye sahip olup 2,3,7,8 pozisyonlarında klor ya da brom atomu bulunmaktadır. Oluşumları ve toksisiteleri hakkında az bilgi olmasına rağmen, hem klor hem de brom atomu içeren dioksin/furan türdeşleri dikkate alındığında dioksin benzeri toksisiteye sahip türdeşlerin sayısı artmaktadır. Türdeşlerin toksisitesini belirlemek için NATO ve Dünya Sağlık Örgütü

(WHO) tarafından toksisite eşdeğer faktör (TEF) tabloları geliştirilmiştir. TEF değerleri dioksin benzeri bileşiklerin toksisitesinin 2,3,7,8-TCDD'ye göre belirlenmesini sağlar. 2,3,7,8-TCDD en toksik türdeş olup TEF değeri 1'dir ve laboratuvar çalışmalarında hayvanlar üzerinde oldukça toksik olduğu belirlenmiştir [39]. TEF tablolarının birincisi NATO tarafından bildirilmiş olan Uluslararası Toksisite Eşdeğer Faktörleri (I-TEF) diğeri ise Dünya Sağlık Örgütü tarafından bildirilmiş olan WHO-TEF değerleridir (Çizelge 1.5). I-TEF değerleri kullanılarak belirlenen konsantrasyon I-TEQ [40], WHO-TEF değerleri kullanılarak belirlenen konsantrasyon WHO-TEQ olarak tanımlanır. TEQ değeri, karışım halinde bulunan dioksin/furan türdeşleri toksisitesinin tek bir değere kombine ve standardize edilmesini sağlar.

Çizelge 1.5 I-TEF ve WHO-TEF değerleri

Bileşik	WHO 1998	WHO 2005	I-TEF 98
Poliklorlu dibenzo-<i>p</i>-dioksinler			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.0001	0.0003	0.0001
Poliklorlu dibenzofuranlar			
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.03	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.3	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.1
OCDF	0.0001	0.0003	0.0001

Koyu renkle yazılmış değerler, TEF değerlerindeki değişimi göstermektedir.

1.1.3 Poliklorlu Dibenzo-p-Dioksin ve Poliklorlu Dibenzofuran'ın Kaynakları

PCDD/F bileşikleri, klorür bileşiklerini içeren organik materyallerin termal parçalanması sırasında gerçekleşen bir dizi kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşur. Bu sebeple, klorür içerikli materyallerin yanması ve bununla birlikte klorlu kimyasallar ve onların yan ürünlerinin üretimi, çevresel ortamlarda PCDD/F'in esas kaynağı olup [7, 41], çelik üretim prosesleri, metal rafineri fabrikaları, termik santraller, kömür/yağ endüstrisi, evsel ısınma amaçlı fosil yakıtların yakılması, kentsel ve tıbbi atıkların yakılması, araç egzoz emisyonları, çimento, cam, kireç, tuğla üretimi gibi pek çok termal proses sırasında PCDD/F bileşiklerinin olduğu bildirilmiştir [42, 43, 44]. En önemli PCDD/F kaynakları 4 grupta sınıflanabilir (Çizelge 1.6).

Çizelge 1.6 PCDD/F kaynakları

Termal Kaynaklar	Kimyasal/Endüstriyel Kaynaklar	Rezervuar Kaynaklar
Atık yakma tesisleri	Çimento fırınları	Kağıt üretimi
Kanalizasyon çamurlarının yakılması	Endüstriyel ve ticari amaçlı fosil yakıtlar	Klorlu kimyasalların üretimi
	Motorlu kara taşıtları ve gemiler	Metal endüstrisi (sinterleme, demir/çelik üretimi, alüminyum üretimi, elektrik ark fırınları)
		Biyokimyasal prosesler
		Fotolitik prosesler
		Orman yangınları
		Kaza ile olan salımlar

1.1.4 Termal Kaynaklar

PCDD/F bileşikleri, klor içeren organik bileşiklerin yanması sırasında ve spesifik şartlarda gerçekleşen bir dizi kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşur. Termal kaynaklar, atık yakma tesisleri, metal rafineri fabrikaları, elektrik üretim santralleri (termik santraller), kömür ve petrol endüstrisi, sinterleme tesisleri, çimento, kireç, cam, tuğla üretimi ile geri dönüşüm tesisleri ile motorlu araç emisyonlarını içerir [45, 46]. Havaya verilen emisyonların ıslak/kuru depolama mekanizmaları ile birikimi özellikle noktasal kaynaklar çevresinde kirliliğin en önemli kaynağını oluşturur [45].

1.1.4.1 Motorlu Araçlar

PCDD/F bileşikleri ilk olarak motor yağında belirlenmiştir. Bu sonuç, benzin ve dizel yakıtlı yanma motorlarında yanma proseslerinden PCDD/F'in salınabileceğinin en önemli kanıtı olmuştur [47].

Yakıtın (petrol, dizel) ve motor yağının içeriği, trafikten kaynaklanan dioksin emisyonları üzerinde etkili olup, yakıt içeriği, yakıt ya da motor yağı içerisindeki dioksin öncülleri (dioksin prekürsörleri) ve katalitik metallerin varlığı ile ilgilidir.

Hem yakıt hem de motor yağı içerisinde pek çok dioksin öncül bileşiği bulunmaktadır. Motorlu araçlarda klor kaynağı varlığında (organik ya da inorganik klor) ve tam olmayan yanma koşullarında PCDD/F bileşiklerinin oluştuğu düşünülmektedir [48]. Tam olmayan yanma koşullarında ve yağ/yakıt içinde katkı maddesi formunda bulunan klorun (örneğin dikloroetan ya da pentaklorofenat) PCDD/F oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Pek çok çalışmada yakıt ya da motor yağına eklenen katkı maddeleri ile PCDD/F emisyonları arasında önemli korelasyonlar belirlenmiş, PCDD/F emisyonlarının çoğunun kıvılcım ateşlemeli motorlu egzoz emisyonlarında olduğu bildirilmiştir [49, 50, 51]. Yakıt ya da motor yağı içerisinde bulunan halojen atomları, etilendibromit (EDB) ve etilendikloridin (EDC) yanı sıra, yakıt içerisinde bulunan organik bileşiklerden de sağlanabilir ve ham petrolün doğal bileşeni olabileceği gibi rafinasyon ve taşıma sırasında da yakıtı karışabilirler [52]. Yağ örneklerinde bulunan türdeşler, tarafından karakterize edilmiş ve türdeşlerin, baca emisyonları ve uçucu kül örnekleri ile benzer olduğu bildirilmiştir [47]. Kurşunsuz benzine eklenen tetra metil kurşun (0.15 g/L kurşun) ve dikloroetan (0.1 g/L kurşun) ile yapılan çalışmada, 4-5 klorlu PCDD/F bileşikleri konsantrasyonunun 20-220 pg TEQ/km aralığında değiştiği bildirilmiştir [49]. Motorlu araç emisyonları ve kentsel atık yakma tesisi emisyonları için, TCDF ve PeCDF türdeş profillerinin benzer olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada kurşunsuz benzin ile yapılan çalışmada PCDD/F emisyonlarının deteksiyon limit değerinden (13 pg TEQ/km) daha düşük olduğu belirlenmiştir. PCDD/F emisyonları kurşunlu benzin için 52-1184 pg TEQ/L, kurşunsuz yakıt ve katalizörsüz ekipman için 57-177 pg TEQ/L, kurşunsuz benzin katalizörlü ekipman için 15-26 pg TEQ/L, dizel arabalar için 10-130 pg TEQ/L, dizel kamyonlar için 70-81 pg TEQ/L olarak bildirilmiştir [53]. Hamburg'da tünelde yapılan

çalışmada 60 m³'lük iki hava örneği için konsantrasyonlar 0.42 pg TEQ/m³ ve 0.58 pg TEQ/m³ olarak bildirilmiş [54] ve bu konsantrasyon değerlerine göre trafik emisyonları (kurşunlu benzin ve dikloroetan katkılı), ortam havası için önemli emisyon kaynağı olarak bildirilmiştir. Bununla beraber, 1986 yılında Hamburg'da anayol kenarında belirlenen PCDD/F konsantrasyonunun, tünelde belirlenen konsantrasyondan 6 kez daha az olduğu bildirilmiştir. Kurşunlu benzin (0.45 g/L tetra metil kurşun, 0.22 g/L dikloroetan, 0.2 g/L dibromoetan) ve kurşunsuz benzin kullanılarak yapılan çalışmada, kurşunsuz benzin kullanılan araçlarda sadece HpCDD ve OCDD türdeşlerinin; kurşunlu benzin kullanılan araçlarda ise 2,3,7,8-TCDF, OCDD, PeCDF, HpCDD türdeşleri belirlenmiştir [55]. Benzin ve dizel motorları ile yapılan çalışmada ortalama TEQ emisyon değerlerini tüketilen 1 litre yakıt için bildirmiş olup, kurşunlu benzin için 1083 pg TEQ/L, kurşunsuz benzin ve katalizör için 7 pg TEQ/L, katalizörsüz kurşunsuz benzin için 51 pg TEQ/L ve dizel için 24 pg TEQ/L olarak bildirmiştir [50]. Pek çok araştırmacı çevresel örneklerde belirlenen PCDD/F profilinin kentsel atık yakma tesisleri ve kurşunlu benzinli araçlar için belirlenen türdeş profilleri ile benzer olduğunu bildirmiştir (47, 49, 50). Yine bir başka araştırmada toplanan ortam havası örnekleri için belirlenen türdeş profiline göre, kurşunsuz benzinli araçların ve dizel arabaların dioksin/furan'ın esas kaynağı olduğunu bildirilmiştir [56]. Buna karşılık bazı araştırmacılar motorlu araçlardan kaynaklanan PCDD/F profilinin ortam havası ve biyota örneklerinden farklı olduğunu, bu sebeple benzinli araçların esas çevresel kirleticiler olmadığını belirlemiştir [57]. Populasyonun yoğun olduğu kentsel alanlarda araç emisyonları oldukça homojendir. Araç emisyonları alıcıya daha yakın mesafede olduğundan, insanların bu emisyonlara potansiyel maruziyeti daha fazla olur, ayrıca araç emisyonları ile alıcı arasındaki seyrelme yakma tesisi ile alıcı arasındaki seyrelmeye göre daha az olur. Araç emisyonları ile ilgili yapılan bir başka çalışmada en yüksek konsantrasyonlar tünellerde belirlenmiştir [58]. Ayrıca trafiğin yoğun olduğu yoldan itibaren mesafe arttıkça, bitkilerin üzerindeki PCDD/F konsantrasyonlarının azaldığı belirlenmiştir [58]. Bununla beraber farklı sonuçların bildirildiği çalışmalarda mevcuttur. PCDD/F'in ortam havası konsantrasyonlarında, otoyol kenarından, kenar semtler ve kırsal alana doğru azalma olduğu, bununla beraber yoğun araç trafiğinin olduğu otoyol kenarı ile kenar semtlerdeki konsantrasyonun oldukça benzer olduğu, bu nedenle bu yerleşimlerde

araç emisyonlarının PCDD/F bileşiklerinin esas kaynağı olmadığı bildirilmiştir [55]. Aynı zamanda trafik, partikül üzerine depolanmış PCDD/F bileşiklerinin re-süspansiyonu nedeniyle PCDD/F bileşikleri için ikincil kaynak olarak da düşünülmektedir.

1.1.4.2 Evsel/Ticari Kömür Yakılması

Evsel ısınma amaçlı yakılan kömürlerin çoğu bitümlü ya da antrasittir. Kömür çok az miktarda klor ve PCDD/F içermekte olup, tam olmayan yanma koşullarında PCDD/F oluşumu gerçekleşmektedir. Kömür yakılan evsel fırınlar, partikül ve gaz kontrol ekipmanları ile donatılmadığı için, sınırlı PCDD/F oluşumuna neden olabileceği ileri sürülmüştür [59]. Almanya’da yakıt olarak klor içeriği 2000 ppm ve 350 ppm olan iki farklı linyit kömürün yakıldığı yakma sistemlerinde, PCDD/F bileşikleri konsantrasyonlarını araştırılmıştır [60]. Türdeş profili her iki yakıt tipi için benzer olup, OCDD ve TCDF türdeşleri baskın türdeşler olarak bildirilmiştir [60]. Emisyonlar yüksek klor içeriğine sahip kömür için 0.109 ng TEQ/m³ ya da 2.74 ng TEQ/kg kömür, 350 ppm klor içeriğine sahip kömür için 0.015 g TEQ/m³ ya da 0.34 ng TEQ/ kg kömür olarak bildirilmiştir. İngiltere’de kömür araştırma kurumu tarafından yapılan çalışma sonuçlarını kullanarak emisyon faktörlerini hesaplanmıştır [27]. Evsel kömür yakıcılar için emisyon faktörleri antrasit için 2.1 ng TEQ/kg kömür, bitümlü kömür için 5.7-9.3 ng TEQ/kg kömür olarak bildirilmiştir. Odun ve kömür yanma proseslerine ait emisyon faktörleri EK-A1 ve EK-A2’de gösterilmiştir.

1.1.4.3 Atık Yakma Tesisleri

Yakma tesisi bacagazı ve uçucu külünde PCDD/F bileşikleri belirlendiği tarihten itibaren, yakma tesisleri PCDD/F bileşikleri için potansiyel emisyon kaynağı olarak bilinmektedir [3]. Yakma tesislerinde PCDD/F bileşikleri bacagazı, uçucu kül ve hava kirliliği kontrol ekipmanlarında toplanan yanma ürünlerinde bulunur. Küçük kapasiteli yakma tesislerinden salınan PCDD/F konsantrasyonunun, farklı tesisler için farklı olduğu ve PCDD/F konsantrasyonunun 0.05-609.27 ng TEQ/Nm³, db-PCB konsantrasyonunun 0.02-188.46 ng TEQ/Nm³ aralığında değiştiği bildirilmiştir [61]. PCDD/F ve db-PCB bileşiklerinin pek çok izomeri bulunur ve bu türdeşlerin dağılımı onların nerede, nasıl oluştukları ve kaynakları hakkında bilgi verir [62, 63, 64, 65].

Yanma kaynaklarında PCDD/F emisyonlarını aktörler: Beslenen PCDD/F miktarı, beslenen öncül bileşik (prekürsör) miktarı, beslenen klor miktarı, yanma sıcaklığı, kalma süresi, oksijen miktarı, atık besleme prosesi ve kullanılan yakıt miktarı'dır [34]. Bu faktörler modern hava kirliliği kontrol ekipmanları ile işletilmeyen küçük ölçekli yakma tesislerinde oldukça farklı emisyon değerlerinin oluşumuna neden olmaktadır.

Tıbbi Atık Yakma Tesisleri

Tıbbi atıkların bertarafı için otoklav, mikrodalga dezenfeksiyon, kimyasal dezenfeksiyon ve yakma olmak üzere pek çok metod kullanılmaktadır [66]. Yakma, hem teknik hem de ekonomik olarak uygulanabilir alternatif olduğundan, özellikle gelişen ülkelerde en çok tercih edilen metot olmuştur [67, 68]. Yakmanın birincil avantajı, atık hacminin indirgenmesi, patojenlerin ve tehlikeli organiklerin parçalanması, dezavantajı ise iz miktarda da olsa bazı kirleticilerin örneğin; PCDD/F [69], PCB ve diğer konvansiyonel kirleticilerin (PM, CO, SO₂, HCl, HF ve NO_x) oluşmasıdır. Tıbbi atıkların yakılması sırasında PCDD/F bileşikleri iki yolla oluşurlar: 1) Denovo sentez reaksiyonları 2) Öncül (prekürsör) bileşiklerin yoğunlaşması [70, 71]. PCDD/F'in oluşum hızı, işletme koşulları örneğin; bacagazı sıcaklık profili, hava miktarı, O₂, CO, Cl, SO₂ ve H₂O miktarı, uçucu külün karbon ve metal miktarı ile ilgilidir [7, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 46]. De novo sentez reaksiyonları, 250-400°C aralığında gerçekleşir ve çoğunlukla çok klorlu PCDD/F türdeşlerinin oluşumuna neden olur. PCDF oluşum hızı PCDD oluşum hızından yüksektir [78, 79]. Öncül bileşik sentezi 250-650°C aralığında gerçekleşir ve daha çok az klorlu PCDF türdeşleri oluşur. PCDD türdeşleri genellikle klorofenollerin yoğunlaşması ile oluşurken, PCDF türdeşleri az klorlu öncüllerin klorinasyon reaksiyonları ile oluşur [80]. PCDD/F bileşiklerinin evsel yakma üniteleri için emisyon faktörleri, oldukça geniş bir aralıkta değişmekte olup, ortalama emisyon faktörü yaklaşık 1.73 mg I-TEQ/ton olarak bildirilmiştir [81]. Tıbbi atık yakma tesisi bacagazı OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD türdeşleri ile karakterize edilir [61, 82, 83].

Tıbbi atıkların yakılarak bertaraf edilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda uygun işletme koşullarında dahi, hava kirliliği kontrol ekipmanları olmadan atmosferik kirleticiler için yasal emisyon limit değerinin (0.1 ng I-TEQ/Nm³) sağlanamayacağı bildirilmiştir [84]. Bunun yanında en yüksek PCDD/F emisyonlarının küçük yakma tesislerinde (<100 kg/sa

ya da 8 sa/gün) kontrolsüz ve kesikli yakma koşullarında olduğu bildirilmiştir [85]. Küçük ölçekli yakma tesislerinde ikinci yanma odasından çıkan bacagazı, hava kirliliği kontrol ekipmanları olmadığı için direkt bacaya verilir ve bu nedenle bacagazı sıcaklığı oldukça yüksektir (290-525°C) [86]. Küçük ölçekli yakma tesislerinde, zayıf yanma koşulları, yetersiz hava kirliliği kontrol ekipmanları, düzensiz atık besleme, kesikli yanma koşulları nedeni ile büyük ölçekli yakma tesislerine göre daha fazla PCDD/F bileşiği oluşur. Sonuç olarak dioksin/furan emisyonları hava kirliliği kontrol ekipmanları olmadan kontrol edilemez ve Avrupa Birliği Direktiflerine göre 0.1 ng I-TEQ/Nm³ olan emisyon limit değerleri sağlanamaz.

Tehlikeli Atık Yakma Tesisleri

Tehlikeli atık yakma tesislerinin bacagazı ile ilgili değerlendirmeler genellikle üç kirlletici grubu üzerinde odaklanır: Ağır metaller, yarı uçucu organik bileşikler ve uçucu organik bileşikler [87, 88]. Birincil gazlar N₂, CO₂, O₂ ve subuharı olup, yanma havası ve beslenen atık içerisinde bulunur ya da yanma prosesleri sırasında oluşurlar. Yarı uçucu organik bileşikler toplam emisyonun büyük bir kısmını oluştururken, klorofenol ve diğer halometanlar uçucu organik bileşikler olup, genelde yüksek konsantrasyona sahiptirler. Kloroform ve diğer trihalometanlar, karbon tetraklorür ve klorobenzen diğer uçucu organik bileşiklerdir. Kurşun (Pb), krom (Cr), kadmiyum (Cd) ve arsenik (As) ağır metaller olup, ppb seviyesinde bulunurlar. PCDD/F türdeşleri de diğer türdeşlere göre daha düşük konsantrasyonda bulunurlar.

1.1.5 Kimyasal ve Endüstriyel Kaynaklar

Kimyasal ve endüstriyel kaynaklar, klorlu kimyasalların örneğin PCB, fenoksi herbisit, klorlu benzen, klorlu alifatik bileşikler, klorlu katalizörler ve halojenli difenil eterler ile kağıt ve kağıt hamuru üretimi ile kuru temizleme atıklarını içerir. Klorlu fenolik bileşiklerin ve PCB'lerin üretimi 1990 yılında yasaklanmış olmasına rağmen, bu bileşiklerin sınırlı olarak kullanımı ve kullanıldıktan sonra depolanması devam ettiğinden PCDD/F bileşiklerinin çevreye olan salınımları da devam etmektedir [89]. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi odunda bulunan fenolik bileşiklerin klorlanmasından dolayı PCDD/F bileşikleri için en önemli kaynaklardan birini oluşturur [90]. Bu bileşikler

proses atıksuları ve arıtma çamuru ile deşarj edilirler. Son zamanlarda büyük endüstriyel ülkeler ağırtma işleminde elemental klor kullanımını durdursalarda, daha önceki kullanımlardan dolayı kirlilik devam etmektedir.

1.1.6 Rezervuar Kaynaklar

Toprak ve sediment, PCDD/F bileşiklerinin en önemli rezervuar kaynakları olarak gösterilirken, çevredeki toplam PCDD/F yükünün %95'inden fazlasının toprakta olduğu ileri sürülmüştür [91]. Sediment, düzenli depolama alanları, kompost uygulanan araziler, PCP ile muamele edilmiş materyallerden salınım, klor ve pestisit üretim alanları ve PCDD/F içeren atıkların düzenli depolama alanları, PCDD/F bileşiklerinin diğer rezervuar kaynaklarıdır.

1.1.6.1 Düzenli Depolama Alanları

Atık yakma tesislerinden kaynaklanan ve PCDD/F içeren uçucu küller ile endüstriyel atıkların düzenli depolama alanlarında depolanması, toprak ve yer altı suyunun PCDD/F bileşikleri ile kontamine olmasına neden olur. Her ne kadar model çalışmaları ile 2,3,7,8-TCDD'nin akifer toprağında taşınımının önemsiz olduğu bildirilsede [92], modellerin kesin sonuç vermesi için tüm parametrelerin örneğin solvent ve kolloidlerin birlikte değerlendirilmesi gerekir. Örneğin düzenli depolama alanlarında uçucu kül ve solventlerin birlikte uzaklaştırılması PCDD/F bileşiklerinin sızmasına neden olabilir.

1.1.6.2 Tarımsal Alanlarda Ve Besin Zincirinde Birikim

Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları, tarım alanlarında ürün veriminin arttırılması için kullanılır. Atıksu arıtma tesislerinde, PCDD/F bileşiklerinin oluşumu ile ilgili yapılan çalışmada, arıtma çamurlarının tarım alanlarında kullanımının, besin zincirinde PCDD/F konsantrasyonunda artışa neden olabileceği bildirilmiştir [93]. Kompost, klorofenol ile arıtılmış kereste parçalarını içerdiği için PCDD/F bileşikleri oluşumuna neden olur. Tarım alanlarında uygulanan arıtma çamurları ile kontamine olmuş bitkilerin çiftlik hayvanları tarafından tüketimi insanların bu bileşiklere maruz kalmasına neden olur [94]. Arıtma çamurlarında bulunan PCP'nin biyolojik dönüşümü ile HpCDD ve OCDD'nin oluştuğu bildirilmiştir [95].

1.1.6.3 Biyolojik Oluşum

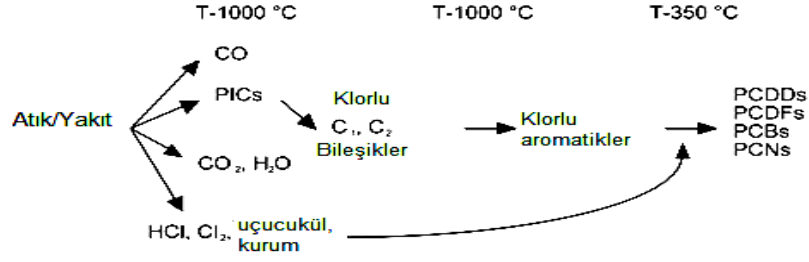
Kompost ve arıtma çamurlarında klorlu öncül bileşiklerden (klorofenol vb.), PCDD/F oluşumu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak sedimentte, toprakta ve orman topraklarında ppm mertebesinde bulunan klorlu prekürsörlerin biyolojik dönüşümü ile ppt mertebesinde HpCDD ve OCDD türdeşlerinin oluştuğu bildirilmiştir [95, 96, 97]. Bu sebeple çevresel koşullarda, klorofenollerin biyolojik olarak dönüşümü ile PCDD oluşumu söz konusudur.

1.1.6.4 Pentaklorofenol (PCP) İle Muamele Edilmiş Materyaller

PCP içeren materyaller, PCDD/F bileşikleri için rezervuar kaynak olarak bilinirler. PCP, biyosit (böcek yumurtalarının parçalanması için) ve pestisit (mantar yetiştiriciliğinde dezenfeksiyon amaçlı) olarak kullanılmasının yanı sıra tekstil ve kereste endüstrilerinde bakterisit ve fungisit olarak kullanılmaktadır. PCDD/F oluşumu PCP üretimi ve PCP içeren materyallerin yanması sırasında gerçekleşir. PCP içeriğindeki PCDD/F konsantrasyonu, getirilen düzenleme ve değişikliklerle sınırlandırıldığı için PCP üretiminden çok PCP içeren materyallerin yanması sırasında PCDD/F bileşiklerinin oluştuğu düşünülmektedir. Kereste fabrikası atıkları ve PCP içeren odun parçalarının kompostlanması sırasında PCDD/F bileşiklerinin parçalanmadığı ve odun koruyucu yapısında bulunan türdeş profili ile kompostta belirlenen türdeş profilinin aynı olduğu bildirilmiştir [98].

1.1.7 PCDD/F'in Oluşum Mekanizmaları

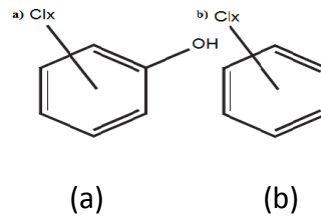
PCDD/F bileşiklerinin iki yolla oluştukları kabul edilmektedir: (a) Kimyasal olarak benzer öncüllerin (klorobenzen, klorofenol) homojen [99] ya da heterojen reaksiyonlar ile yoğunlaşması [100, 101] (Şekil 1.3) b) De novo oluşum: Karbon, oksijen ve klor kaynaklarının, metal katalizörlerin varlığında PCDD/F oluşumu için kombinasyonu olarak tanımlanır [76, 102]. Sıcaklık PCDD/F oluşumunda kritik parametre olup, triklorofenollerden homojen oluşum $>800^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleşirken, heterojen prekürsör oluşum daha düşük sıcaklıklarda ($300-500^{\circ}\text{C}$) etkindir. De novo oluşum yaklaşık olarak 325°C 'de max olurken $>400^{\circ}\text{C}$ ve $<250^{\circ}\text{C}$ 'de oluşum hızı daha düşüktür.



Şekil 1.3 PCDD/F ve diğer yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin oluşum yolları [103]

1.1.7.1 Öncül (prekürsör) Bileşiklerle Oluşum

Tam olmayan yanma koşullarında oluşan yanma ürünleri, yarı uçucu ya da uçucu organik bileşikler olarak sıcak bölgeden ayrılır ve bu bileşikler "öncül (prekürsör) bileşikler" olarak tanımlanırlar (Şekil 1.4). Prekürsör bileşikler, yanma bölgesinden sonra gelen soğuk bölgelerde örneğin; hava kirliliği kontrol ekipmanlarında (elektrostatik filtre), uçucu külde bulunan metal katalizörlerle heterojen reaksiyonlar sonucunda PCDD/F oluşumuna neden olurlar. Heterojen reaksiyonlar, özellikle hava kirliliği kontrol ekipmanlarında sıcaklığa ve kalma süresine bağlıdır. PCDD/F'in öncül bileşiklerle oluşumu, klorobenzenin oksidasyonu ile oluşan klorofenollerin yoğunlaşması olarak tanımlanır. Başlangıç adımı dimerizasyonu takiben fenoksil radikallerinin oluşumu olup, son adım olan PCDD/F oluşumu, benzen halkasında klor atomunun pozisyonu ve reaksiyon sıcaklığına bağlıdır [104]. Klor içeren fenoller, gaz fazda [104] ve katı fazda katalizörlerin yüzeyinde C-O bağları ile PCDD oluşumuna neden olurlar [105]. PCDD/F bileşiklerinin klorobenzen ile oluşum hızının, klorofenollere göre daha düşük olduğu bildirilmiştir [103]. Yüksek sıcaklıkta PCB'lerin stabilizasyonu ve PCDD/F bileşiklerinin oluşumu araştırılmış, yaklaşık 700°C civarında PCB'lerin stabil olduğunu, 750°C'de PCB konsantrasyonunun azaldığını ve az klorlu Cl₄DF'nin arttığını, >750°C'de ise oluşan PCDF bileşiklerinin parçalandığını bildirilmiştir [107].



Şekil 1.4 PCDD/F öncülleri (a) Klorofenol b) Klorobenzen

1.1.7.2 De Novo Oluşum

Do novo oluşum karbonlu yapıların oksidatif parçalanması olarak tanımlanır ve de novo reaksiyonlarının anlaşılması için grafit, aktif karbon, linyit ve odun ile pek çok çalışma yapılmıştır [116]. Karbonun amorf yapısından dolayı, daha düşük bağ enerjisi ile reaktivitenin artması sağlanır ve karbon, dioksin oluşumu için uygun olan düşük sıcaklıklarda okside olabilir. PCDD/F'in oluşumu, karbon yüzeyinin klorinasyonu ile başlar ve karbonun oksidasyonu ile PCDD/F oluşur [35]. Makromoleküler karbon yapısından PCDD/F oluşumu için oksijen gereklidir ve genellikle indirgenmiş O_2 'nin (<%21) PCDD/F oluşumu için uygun olduğu ve %8-%10 O_2 ile oluşum hızının maksimum olduğu bildirilmiştir [77]. De novo sentez reaksiyonları ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi araştırmak için yapılan çalışmalarda 280-320°C sıcaklık aralığında [110, 111, 116] PCDD/F oluşumunun maksimum olduğu bildirilmiştir.

PCDF türdeşleri oluşumunun 400°C'de maksimum olduğu bildirilmiştir [112]. PCDD türdeşlerinin yüksek sıcaklıklarda stabilitesi PCDF türdeşlerine göre daha düşüktür, bu sebeple yakma tesislerinde PCDF türdeşleri daha yüksek konsantrasyonda belirlenmiştir [113, 114].

1.1.7.3 Metal Katalizörlerin PCDD/F Oluşumuna Etkisi

PCDD/F'in oluşumu için üç esas bileşen gereklidir. Organik madde, klor kaynağı ve metal katalizörler. Metal katalizörlerin miktarı prosese göre farklılık gösterebilir. Örneğin metalurji endüstrisinde yüksek miktarda metal bulunurken, karbon ve klor miktarı daha azdır. Buna karşılık kağıt endüstrisinde klor miktarı daha fazla iken metal içeriği daha azdır [35]. Tıbbi atıkların metal içeriği, kentsel atıklara göre daha fazla olup, Ca^{+2} , Fe^{+3} , K^+ , Mg^{+2} , Na^+ konsantrasyonu 1.8-315 g/kg aralığında değişir [115].

Oksidatif reaksiyonlar sırasında karbon yapısının halojenlenmesi, de novo sentez reaksiyonları için çok önemlidir. Metallerin de novo reaksiyonlarındaki önemi ile ilgili pek çok araştırma yapılmış [116, 117, 118, 119] ve mekanizma, karbon yapısının oksidasyonu ve C-Cl bağlarının oluşumu ile tanımlanmıştır. Çeşitli metal klorürler, örneğin $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $HgCl_2$, $CdCl_2$, $NiCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$, ve $CuCl_2$, metallerin PCDD/F oluşumundaki katalizör etkisini araştırmak için test edilmiş ve sadece $CuCl_2$ 'nin

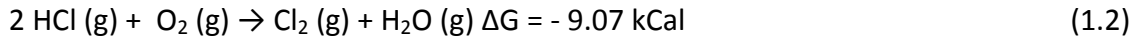
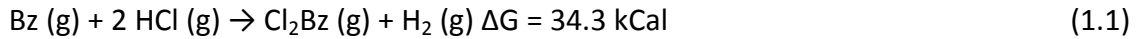
PCDD/F oluşumunda önemli olduğu belirlenmiştir [117]. %0.08 oranında eklenen Cu^{+2} 'nin, PCDD/F oluşumunu önemli miktarda arttırdığı belirlenmiştir. Cu^{+2} 'nin etkisi, oksijen atomlarının bağlanması ve karbon klorinasyonu ile ekzotermik reaksiyon sıcaklığının azalmasıdır. FeCl_3 'ünde benzer şekilde PCDD/F oluşumunu katalize ettiği belirlenmiş; fakat CuCl_2 'e göre daha fazla miktarda olması gerektiği bildirilmiştir [118].

1.1.7.4 Klorun PCDD/F Oluşumuna Etkisi

Aromatik hidrokarbonların klorinasyonu, uçucu kül yüzeyinde bir takım reaksiyonlar sonucunda gerçekleşmektedir.

Deacon reaksiyonları

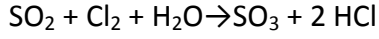
Aromatik halkalı yapıların HCl ile klorinasyonu, termodinamik olarak pek tercih edilmeyen reaksiyondur. Benzenin HCl ile klorinasyonu, oluşumun pozitif serbest Gibbs enerjisi ile artar.



Reaksiyon 2 bakır ile katalize edilebilir.



Denklem (1.6) Deacon Reaksiyonu olarak adlandırılır [81] ve karbonun klorinasyonunda önemli rol oynar [81, 118, 120, 121]. Deacon reaksiyonu ile oluşan klor SO_2 ile reaksiyona girerek Denklem (1.7)'ye göre tekrar HCl oluşumuna neden olur. Bu reaksiyon karbonun klorinasyonunu inhibe ettiğinden PCDD ve PCDF oluşumunu da engeller [118, 121].



(1.7)

1.1.8 PCDD/F Bileşikleri'nin Atmosferik Konsantrasyonları

PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonlarının belirlenmesi için yapılmış çalışmalarda, konsantrasyonların oldukça geniş bir aralıkta değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 1.7). PCDD/F'in ortam havası konsantrasyonu, kaynakların sayısı ve çeşidi (spesifik olan veya olmayan), kaynakların yüksekliği (baca ve egzoz), meteorolojik koşullar, topografya, mevsimsel koşullar, hava kütlesi taşınımı, degradasyon prosesleri gibi pek çok faktörden etkilenmektedir [122, 123, 124]. 4-8 klorlu CDD/F homologlarının toplam konsantrasyonu $0.5\text{-}20 \text{ pg/m}^3$ aralığında [36] bildirilmiş ve genellikle yerleşimin olmadığı ıssız alanlardan, kırsal, kentsel ve endüstriyel alanlara doğru konsantrasyonun arttığı bildirilmiştir [36]. $\Sigma\text{PCDD/F}$ konsantrasyonu (ve ΣTEQ) değerleri ıssız alanlar için $<0.5 \text{ pg/m}^3$ ($\Sigma\text{TEQ} < 10 \text{ fg/m}^3$), kırsal alanlar için $\sim 0.5\text{-}4 \text{ pg/m}^3$ ($\Sigma\text{TEQ} \sim 20\text{-}50 \text{ fg/m}^3$), kentsel ve endüstriyel alanlar için $\sim 10\text{-}100 \text{ pg/m}^3$ ($\Sigma\text{TEQ} 100\text{-}400 \text{ fg/m}^3$) [36] olarak bildirilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar endüstriyel ve kentsel alanlarda belirlenirken, en düşük konsantrasyonlar kırsal alanlarda ve arkaplan bölgelerinde belirlenmiştir. Farklı ülkelerde yapılmış çalışmalarda, oldukça farklı konsantrasyon değerlerinin belirlenmesi; kaynak sayısı, kaynak şiddeti, meteorolojik parametreler ve topografik koşulların, atmosferik konsantrasyon üzerinde etkili olmasının en iyi göstergesidir. Örneğin Yunanistan'da kentsel alanda yapılan bir çalışmada I-TEQ konsantrasyonu $40\text{-}119 \text{ fg/m}^3$, Kore'de ise $169\text{-}882 \text{ fg/m}^3$ aralığında belirlenmiştir (Çizelge 1.7).

Çizelge 1.7 PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları

Ülke	Periyot	Bölge Tipi	I-TEQ (fg/m ³)	Referans
Anshan, Çin	Haziran 2008-Ocak 2009	Endüstri	3-247 (81) ^a	[125]
Beijing, Çin	Şubat-Aralık 2006	(demir, çelik)	18-644(268)	[126]
		Kentsel		
Hong Kong (Kentsel)	2004-2005	Yerleşim	152 (10-5791)	[64]
		Endüstriyel	102 (7.4-312)	[64]
Taizhou		Endüstri (Elektronik atık)	1100 (200-3450)	[127]
Guangzhou, Çin	Temmuz-Eylül 2004	Kentsel	57-1279 ^b	[128]
Taiwan, Çin	Kasım 1999-Temmuz 2000	Kentsel	56-348	[129]
Hong Kong, Çin	Ocak-Mart 2000	Kentsel	30-430	[130]
	Haziran-Ağustos	Kentsel	18-25	
Kore	Haziran2000Mart 2001	Kentsel	169-882	[131]
Japonya	2002	Kentsel	66-840	[12]
	2003	Kentsel	66-720	
		Kentsel	83-550	
Houston, USA	Eylül 2002-Nisan 2004	Kentsel	40-55	[132]
Thessaloniki, Yunanistan	Mart-Ekim 1999	Kentsel	40-119	[133]
Atina, Yunanistan	Temmuz 2000	Kentsel	42.1	[134]
		Arkaplan	7.8	
São Paulo, Brezilya	2000-2001	Kentsel	47-751	[135]
Manchester, UK	Şubat 1998	Kentsel	26-220	[136]
Manchester, UK	1991-1994	Kentsel	86-467	[137]
London, UK	1991-1994	Kentsel	62-180	[137]
Katalonya, İspanya	1994-2004	Endüstriyel	5-1196 (140)	[138]
		Trafik	10-357 (72)	
		Kırsal	5-45 (28)	
Ülke	Periyot	Bölge Tipi	I-TEQ (fg/m ³)	Referans
Porto, Portugal	1999-2004	Kent dışı	149	[139]
Lisbon, Portugal		Kent dışı	34	[139]
Madeira, Portugal		Kırsal	15	[139]
Roma	2000	Kentsel	65 ^a	[140]
İtalya	2000	Arkaplan	3 ^a	[140]
Zagreb	Mayıs 1997-Mart 2000	Landfill yangını	13200	[141]
		Bahçe atıklarının yakılması	90	
		Endüstriyel	83-306	
		Trafik	9-169	
		Arkaplan	10-72	
Almanya	Şubat-Mart 2002	Kırsal	26-33	[142]
Norveç	İlkbahar/yaz1995	Zeppelein dağı	1.13-2.28	[143]
İspanya	1994-2000	Trafik (6 kent)	13-357	
		Endüstriyel (4 kent)	46-618	[144]
		Kırsal	5-32	
	1995-2001	İnsineratör yakını	58-950	
Yeni Zelenda	Mart 1996-Mayıs 1997	2 kırsal bölge	0.94-31.7	[145]
		5 kentsel alan	6.15-262	
		Endüstriyel	41-647	
Barselona	1998-1999	Kentsel/Endüstriyel	27.3	[146]
		Arkaplan	10.9	
USA	1995	4 kentsel alan	16-206	[147]

^a Birim fg I-WHO TEQ m⁻³ ^b Sadece partikül fazı analiz edilmiştir.

1.1.9 Mevsimsel Değişim

Kış mevsiminde PCDD/F konsantrasyonunun diğer mevsimlere göre yüksek olması literatürde "kış etkisi" olarak tanımlanmış olup bu durum kaynak sürekliliği (ısınma amaçlı odun/kömür kullanımı), sıcaklık inversiyonu, yüksek basınç, düşük karışım yüksekliği gibi pek çok neden ile açıklanmaktadır [36, 130, 148, 149, 150, 151, 152]. PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonlarına sürekli ve kesikli olmak üzere pek çok kaynak etki etmektedir. Katı atık yakma tesisleri, metal ergitme tesisleri, demir-çelik tesisleri ve trafik emisyonları sürekli kaynak grubuna dahil edilirken, evlerde ya da ticari işletmelerde ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı mevsimsel olup, kesikli kaynak grubuna dahil edilir. Isınma amaçlı fosil yakıt kullanımı, özellikle kış aylarında, olumsuz meteorolojik koşullarla beraber PCDD/F konsantrasyonunda ciddi artışa neden olsa da (Çizelge 1.8) bu kaynağın katkısının diğer kaynaklara göre önemsiz olduğu bildirilmiştir [27]. Kış ayları sıcaklık inversiyon koşulları için daha uygun olduğundan emisyonlar yer seviyesine yakın bir yükseklikte tutulurlar. Karışım yüksekliği yaz ve kış mevsimleri arasında değişim göstermektedir. Kışın <500 m iken yazın >1500 m olarak bildirilmiştir [153]. Kış aylarında inversiyon nedeniyle oluşan düşük karışım yüksekliği kirletici konsantrasyonları ile ilgili episodik olayların oluşmasına ve kaynak şiddeti hakkında yanlış değerlendirmelere neden olmaktadır.

Çizelge 1.8 PCDD/F konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Ülke	Yaz/Kış	$\Sigma P_{4-8} \text{CDD/F}$ (pg I-TEQ/m ³)	OCDD (Toplam konsantrasyondaki %si)	PCDD/PCDF oranı	Referans
Augsburg, Almanya	Yaz	1.2 (1.1-1.3)	29	1.4	[149]
	Kış	6.6 (4.8-8.9)	23		
Hessen, Almanya	Yaz	≈3		≈1.2	[154]
	Kış	≈10		≈0.5	
Karlsruhe ve Stuttgart, Almanya	Yaz	2.2(0.64-5.1)	16	0.75(0.28-2.0)	[148]
	Kış	4.4(1.3-6.6)	27	1.5 (0.42-2.4)	
Hornisgrinde, Almanya	Yaz	1.6(0.45-2.7)	15	0.45 (0.16-0.8)	[148]
	Kış	0.8(0.49-1.1)	31	1.6 (1.1-2.0)	
Tokyo, Japonya	Yaz	44	10	0.69	[155]
	Kış	120	8	0.58	
Kentsel Japonya	Yaz	44 (24-68)	17	1.2(0.38-2.4)	[156]
	Kış	44 (18-87)	11	0.86 (0.44-1.4)	
Kırsal ABD	Yaz	0.47(0.29-0.57)		3.62 (3.4-4.0)	[157]
	Kış	1.28 (0.85-1.86)		2.4 (1.0-3.9)	
Endüstriyel (Zagreb)	Kış	83-306 ^a		0.58-0.47	141
	İlkbahar	108 ^a		0.5	

Çizelge 1.8 PCDD/F konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi (devam)

Ülke	Yaz/Kış	$\Sigma P_{4-8} \text{CDD/F}$ (pg I-TEQ/m ³)	OCDD (Toplam konsantrasyondaki %si)	PCDD/PCDF oranı	Referans
Landfil çevresi (Zagreb)	Yaz	18 ^a	≈15-40	0.87	[141]
	Kış	94,124 ^a		0.55-0.76	"
	Kış	25 ^a		0.46	"
Arkaplan(Zagreb)	Yaz	11 ^a	≈20-60		"
	Kış	72 ^a			"
	Kış	39 ^a			"
Trafik(Zagreb)	Yaz	41 ^a	≈21-25	0.32	"
	Kış	56-169 ^a		0,95-0.63	"
	Kış	50 ^a		0.54	"
Houston, USA	Yaz	30 ^a	62		[40]
	Kış	66 ^a			
	Yaz	47 ^b			
Çin (Çelik tesisi)	Yaz	112.3 ^b	≈15-30	0.35	[125]
	Kış	0.0913 ^c		0.63	
	Yaz	0.109 ^c			[158]
Tayvan (Metalurji endüstrisi)	Kış				

1.1.10 Çevresel Davranışları

PCDD/F bileşiklerinin çevresel ortamlardaki davranışları buhar basıncı, sudaki çözünürlükleri ve Henry Sabiti, organik karbon-su oran katsayısı, oktanol-su oran katsayısı gibi pek çok anahtar parametreden etkilenir. Bileşiklerin buhar basınçları ile ölçülen uçuculukları çevresel davranışlarını iki yolla etkiler [159].

- Buhar basıncı bileşiklerin gaz ve partikül fazları arasındaki dağılımını kontrol eder.
- Buhar basıncı bileşiklerin sudaki çözünürlükleri ile birlikte atmosfer ile su arasındaki gaz fazı dağılımlarını kontrol eder.

PCDD/F'lerin uçuculuğu klorinasyon derecelerine göre oldukça geniş bir aralıkta değişir ve klor sayısı arttıkça uçuculuk düşer. Bileşiklerin sudaki çözünürlüğü ve buhar basıncı, bileşiklerin atmosferden yağmur ile taşınımı ve yüzeysel sulardan buharlaşmalarını etkiler. Bu iki prosesle ilgili denge Henry Sabiti ile açıklanır. Organik karbon- su oran katsayısı PCDD/F bileşiklerinin sediment ve toprakta organik karbon tarafından adsorbe olmuş fraksiyonunu tanımlamak için kullanılır. Oktanol-su oran katsayısı (K_{ow}), yarı uçucu organik bileşiklerin sudaki çözünürlüklerinin belirlenmesi için kullanılır ve bileşiğin oktanoldaki (organik faz) çözünürlüğünün, sudaki çözünürlüğüne oranı olarak tanımlanır. Logaritmik oktanol-su oran katsayısı 6'dan büyük olan bileşikler, genellikle süperhidrofobik bileşikler olarak tanımlanırlar. PCDD/F türdeşlerinin deneysel olarak

belirlenen Log K_{ow} değerleri, $6 < \text{Log } K_{ow} < 12$ aralığında olduğundan [160] bu bileşikler süperhidrofobik bileşikler olarak tanımlanır.

PCDD/F bileşikleri, antropojenik (katı atık yakılması, motorlu araçlar, metalurji endüstrisi, kimyasal üretim endüstrisi) ve doğal prosesler (volkanik emisyonlar) sırasında istenmeyen yan ürünler olarak oluşur ve atmosfere salınırlar [3, 10, 36, 49, 138, 161, 162]. Bu bileşikler, atmosfere salındıktan sonra advectif (rüzgar hızı ile rüzgar yönünde taşınım) ve difüzif (atmosferik türbülans ve rüzgar yönünde seyrelme ile ilgili) taşınım mekanizmaları ile kaynaktan çok uzak mesafelere taşınır, ve/veya ıslak/kuru depolama mekanizmaları ile karasal ve sucul ekosistemlerde depolanırlar [10]. Bu nedenle atmosferik taşınım ve depolama, emisyon kaynaklarından çıkan PCDD/F bileşiklerinin, atmosferde en önemli dağılım yolu olarak kabul edilir [36]. PCDD/F'in atmosferik taşınım aralığı, bu bileşiklerin basınç, yükseklik, enlem ve albedo ile ilgili basınç ve radyasyon farkı, gaz/partikül oranı, partikül fazda bulunan PCDD/F'in partikül çap dağılımı ve bileşiklerin depolanma karakteristiklerine bağlı olarak değiştir. Atmosferik depolama ise, yağış, atmosferik türbülans, emisyon kaynak yüksekliği (baca yüksekliği vb.) ve yüzey özelliklerine bağlıdır. Aynı zamanda meteorolojik parametreler örneğin; sıcaklık, yağış, rüzgar hızı, solar yoğunluk ve nem PCDD/F bileşiklerinin atmosferik depolama akısındaki değişimi etkiler (149, 164, 165). Atmosferik depolama PCDD/F bileşiklerinin çevresel ortamlarda (toprak, su, sediment, bitki) çökelerek birikmesinde en önemli yoldur [166, 167, 168, 169].

Bu bileşiklerin dirençli fiziksel ve kimyasal özellikleri, toprak, sediment, hava ve biyota da yarılanma sürelerinin daha uzun olmasına neden olur [136, 144]. Lipofiliklik ve düşük kimyasal reaktivite, bu bileşiklerin canlı organizmaların yağ dokusunda birikmesine ve biyoakümülyasyon ile besin zincirinde yüksek konsantrasyona ulaşmasına neden olur.

1.1.11 Çevresel Ortamlarda Hareketi

Toprak ve bitki yüzeyleri, atmosferik PCDD/F bileşiklerinin depolandığı yüzeylerdir. Toprak yapısında bulunan organik maddeler ile bitki yüzeyinde bulunan vakıslar, PCDD/F bileşiklerinin yüzeye adsorbe olmasını sağlar. Herbisit 2,4,5-T'nin kullanıldığı topraklarda, TCDD'nin yarılanma süresi 10 yıl olarak bildirilmiştir [170]. PCDD/F

bileşiklerinin topraktan uçuculuğu, gaz fazı difüzyonu ile olur [171]. Toprak kolonunun makropor yapısından dolayı, gaz fazı taşınımının önemli olduğu ve uçuculuğun Henry Sabiti ile kontrol edildiği bildirilmiştir [172]. Çok klorlu türdeş olan OCDD çevresel koşullarda buharlaşmadığından toprakta yıllarca bozunmadan kalır [172]. TCDD'nin topraktaki taşınım davranışlarının oldukça kompleks olduğu, toprak yüzeyinde yarılanma süresinin haftalarca, topraktan 5 cm kadar derinde ise yıllarca sürebileceği bildirilmiştir [171]. TCDD'nin toprak kolonundaki konsantrasyon profili, buharlaşma mekanizması ve sıcaklık ile tanımlanmıştır. TCDD'nin yaz mevsiminde hızlı bir şekilde buharlaştığı, kış mevsiminde ise buharlaşmanın önemsiz olduğu bildirilmiştir [171]. Toprak kolonu ile yapılan çalışmalarda, yaz mevsimi sırasında TCDD'nin %50 sinin buharlaştığı, kış mevsiminde ise toprağın üst 1 cm'lik kısmında %90'ının bulunduğu belirlenmiştir.

PCDD/F bileşiklerinin toprak kolonundaki hareketini araştırmak için yapılmış laboratuvar ve saha ölçekli çalışmalarda, toprak partiküllerine adsorbe olmuş PCDD/F bileşiklerinin büyük ölçüde hareketsiz olduğu bildirilmiştir [173]. Yinede farklı PCDD/F türdeşlerinin farklı çözünürlüğe sahip olduğu ve toprağın organik madde içeriği, kil içeriği, PH ve nemi gibi pek çok faktörün çözünürlüğü etkilediği bildirilmiştir [173]. Sudaki çözünürlüğü düşük olan bileşiklerin, topraktaki hareketini değerlendirmek için yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır [171]:

- Buhar basıncı ve sudaki çözünürlüğü düşük olan organik bileşikler topraktan buharlaşabilirler. Toprak yapısında bulunan suyun buharlaşması bileşiğin buharlaşmasını artırır.
- Suda çözünürlüğü düşük olan kimyasalların yağmur, sel ve sulama suları ile toprak kolonundaki hareketi önemsizdir.
- Solar ısınma ve soğumanın gün içindeki değişimi, toprak sıcaklığını ve kimyasalın buharlaşmasını etkilediğinden önemlidir.
- Uçuculuğu düşük olan kimyasallar toprak partiküllerine sıkı bir şekilde bağlanırlar. Bununla beraber partikülün, suyun moleküler monotabakası ile kaplanması, yapısında bulunan kimyasalın uçuculuğunu artırır.

Sonuç olarak, PCDD/F bileşiklerinin topraktan sızması, sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı ihmal edilecek seviyededir. Fiziksel taşınım mekanizmaları; örneğin toprağın hayvan aktiviteleri ile karışımı, rüzgar erozyonu, topraktaki kırılma ve çatlaklar, toprağın ekim amaçlı sürülmesi, PCDD/F bileşiklerinin topraktaki yarılanma süreleride dikkate alındığında, önemli taşınım mekanizmaları olarak kabul edilebilir.

1.1.11.1 PCDD/F'in Topraktaki Fotodegradasyonu

PCDD/F bileşiklerinin toprakta fotodegradasyonu için bazı şartlar gereklidir.

- PCDD/F bileşiklerinin, ışığı geçiren film tabakası içinde çözünmesi.
- Organik hidrojen vericiler (solventler, pestisitler vb.) bulunması.
- Ultraviyole ışık.

Fotoliz, PCDD/F molekülünden bir ya da daha fazla klor atomunun uzaklaşması ve bileşiklerin daha az toksik bileşiklere parçalanması ile sonuçlanır [173]. Fotoliz hızı, aynı zamanda PCDD/F türdeşlerine göre de değişir. Örneğin, aynı koşullar altında OCDD'nin fotolizi, TCDD'ye göre daha düşüktür [173].

1.1.12 PCDD/F Bileşiklerinin Atmosferik Reaksiyonları

PCDD/F bileşiklerinin yarı uçucu yapısı, çevresel davranışları üzerinde etkilidir. PCDD/F bileşiklerin çevresel davranışlarındaki farklılık onların fizikokimyasal özelliklerinin farklı olması ile açıklanabilir. PCDD/F bileşikleri, fizikokimyasal özelliklerine ve çevresel şartlara bağlı olarak gaz ve partikül fazlarında bulunurken, gaz fazda bulunan türdeşler daha hızlı fotodegrade olurlar. PCDD/F bileşikleri atmosferdeki taşınımları ve depolanmaları sırasında kimyasal parçalanma reaksiyonları ile atmosferden uzaklaştırılırlar. OH⁻ radikal reaksiyonları [174] ve fotodegradasyon, [175, 176, 177, 178, 179] bu bileşikler için en önemli parçalanma mekanizmaları olarak bilinir. Yanma kaynaklarında ve çevresel çökeltme alanlarında belirlenen PCDD/F homolog profili, 4-7 klorlu türdeşlerin, atmosferik taşınım sırasında depolama mekanizmaları ile atmosferden uzaklaştırıldığını gösterir [180, 181]. Klor sayısı 5'ten az olan PCDD/F türdeşleri, atmosferde çoğunlukla gaz fazda bulunduklarından, ıslak/kuru depolama prosesleri ile uzaklaştırılmalarının önemi daha azdır [182]. PCDD/F bileşiklerinin

atmosferik reaksiyonlarının belirlenmesi için reaksiyon odalarında UV, güneş ışığı ve bazı radikallerle ($\text{OH}^\cdot$, NO_3 , ozon) yapılan çalışmalarda, $\text{OH}^\cdot$ radikalleri PCDD/F bileşikleri için en etkili gaz fazı reaktantları olarak belirlenmiştir [183, 184, 185]. PCDD'nin $\text{OH}^\cdot$ radikali ile reaksiyonu, pek çok kinetik çalışma ile değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, 293°K 'de, reaksiyon hız katsayısının 10^{-12} - 10^{-10} aralığında, kalma sürelerinin ise bileşiğin klorinasyonuna bağlı olarak gün-hafta aralığında değiştiği bildirilmiştir [180, 184, 186]. Örneğin; dört ya da daha fazla klor atomu içeren PCDD/F'in kalma süresi ≥ 3 gün [187], TCDD'nin yarılanma süresi ise minimum 10 gün olarak bildirmiştir [180]. PCDF türdeşlerinin yarılanma süresini ise PCDD türdeşlerinin iki katı olarak bildirilmiştir [180, 187]. Partiküle bağlı 2,3,7,8-TCDD'nin parçalanma hızı, diğer dioksin türdeşlerinden daha düşük olup, 1,2,4,7,8-PeCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD'den daha hızlı parçalanmaktadır [188]. Yakma tesislerinden alınan uçucu kül örneklerinde, fotolitik reaksiyonlar sonucunda HpCDD türdeşlerinin %10-%20 aralığında azaldığı bildirilmiştir [189]. Elektrostatik filtreden toplanan uçucu kül örneklerinde, 2-6 gün arasında değişen periyotlarda fotodegradasyon araştırılmış ve önemli bir değişim gözlenmemiştir [190]. Partikül madde yapısında bulunan diğer moleküllerin, ışığı absorplayarak fotodegradasyonu inhibe ettiği, hatta partikül maddenin kendisinin bile, CDD/F'i ışıktan koruyarak fotolizi önlediği bildirilmiştir [190]. Partikül maddenin oluştuğu sıcaklık fotokimyasal reaktiviteyi etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta tam olmayan yanma sonucunda oluşan partiküllerin organik madde içeriği, uçucu kül örneklerine göre daha yüksek olduğundan, fotokimyasal reaktivitelerinin uçucu kül örneklerine göre daha yüksek olduğu bildirilmiştir [189, 191, 192].

Dizel motorları ve odun sobası külleri ile yapılan çalışmada partiküllerin iki tabaka içerdiği, dış tabakanın sıvı benzeri organik materyal ile kaplı olduğu, iç tabakanın ise katı ve etki edilmeyen maddeler içerdiği bildirilmiştir [193]. Partikül madde eskidikçe, içeriğindeki organik madde içeriği azalır ve iç tabakada bulunan PCDD/F bileşiklerinin fotokimyasal reaksiyonu engellenir. Bununla beraber uçukülün elemental içeriğinin (K, Ca), deklorinasyonu etkileyeceği bildirilmiştir [194].

1.1.12.1 Fotoliz

PCDD/F bileşiklerinin parçalanması için pek çok metod örneğin; katalitik parçalama [195], fotoliz [196, 197, 176, 179], fotokataliz [177, 178, 179], radyoliz [115], ozonoliz [198] ve biyodegradasyon [200, 201] geliştirilmiştir. Deklorinasyon, genellikle birincil reaksiyon olarak bildirilmiş ve deklorinasyon ürünleri farklı solventlerde tanımlanmıştır. Sadece birkaç çalışmada fotodeklorinasyonun esas mekanizma olmadığı, C-O ayrılmasının en önemli fotoliz yolu olduğu bildirilmiştir [196, 197, 198]. Fotoliz, PCDD/F'in su, hava ve toprakta önemli degradasyon mekanizmalarından biri olarak kabul edilir [176, 177, 178, 179, 196]. Fotoliz mekanizması, fotodeklorinasyon ile az klorlu CDD/F bileşiklerinin ya da diğer parçalanma ürünlerinin oluşumu olarak tanımlanır [202]. PCDD/F'in atmosferde fotolizi tam olarak tanımlanamasa da yapılan çalışmalarda, fotolizin gaz fazda bulunan PCDD/F bileşiklerinin deklorinasyonu için önemli mekanizma olduğu gösterilmiştir. Yapılan çalışmalarda klor sayısı azaldıkça, fotoliz hızının arttığı bildirilmiştir [191]. Onlar düşük sıcaklıkta yanma prosesleri sonucunda oluşan partiküllerde, TCDD'nin yarılanma süresini yazın 0.4 saat, kışın 17 saat, OCDD'nin ise yazın 5 saat, kışın ise 38 saat olarak bildirmişlerdir. Bununla beraber yüksek sıcaklıkta yanma prosesleri sonucunda oluşan uçucu kül ile yaptıkları çalışmada, 2,3,7,8-TCDD'nin yarılanma süresini yaz ve kış mevsimleri için sırasıyla 6.8 ve 62 saat, OCDD'nin ise 36 ve 157 saat olarak bildirmiştir. Atmosferde çok klorlu PCDD/F türdeşlerinin daha baskın olması [203, 204] az klorlu türdeşlerin uçuculuğu ve fotolizini doğrular niteliktedir. Bununla beraber partikül fazda bulunan PCDD/F türdeşlerinin fotolizinin gaz fazına göre önemsiz olduğu bildirilmiştir.

Örneğin laboratuvar ölçekli çalışmalarda partikül fazda bulunan PCDD/F bileşiklerinin degradasyonunun önemsiz olduğu [159], Tysklind ve Rappe (1991) [189] ise uçucu külün ise 12 saat güneş ışığına maruz kalması sonucunda fotodegradasyonunun oldukça yavaş olduğu bildirilmiştir [189]. 2,3,7,8-TCDD'nin su ortamında 302 nm dalga boyunda fotokimyasal dönüşümünde 2,2'-dihidroksi-4,4', 5,5'-tetraklorobifenil birincil ürün olarak bildirilmiştir [205]. PCDD'nin klorlu hidroksibifenillere dönüşümü, bu bileşiklerin çevresel ortamlarda son durumlarının bilinmesi açısından önemlidir. Laboratuvar koşullarında, pentaklorofenolün (PCP) fotolizi ile CDD/CDF türdeşlerinin oluştuğu bildirilsede, bu bileşiklerin çevresel koşullarda bu mekanizmalarla hangi

miktarda oluştuklarını tahmin etmek zordur. PCP'nin güneş ışığına maruz kalması sonucunda OCDD'nin oluştuğunu, HpCDD ve HxCDD'nin, PCP ve tetraklorofenollerin yoğunlaşmasından çok OCDD'nin fotolitik parçalanması sırasında oluştuğunu açıklamıştır [206]. Aynı çalışmada, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD'nin baskın türdeş olduğu ve 1, 4, 6 ve 9 pozisyonlarındaki klor atomlarının kayıplarından dolayı oluştuğu bildirilmiştir. PCP içeren laboratuvar sularında ve çöp depolama alanı sızıntı suyunda UV ışıması ile PCP'nin %99 oranında parçalandığı, saf halde PCP içeren laboratuvar sularında UV ışınlaması sonucunda TEQ konsantrasyonunun 1.5 pg/Lt'den 214.5 pg/Lt'ye arttığı ve TEQ artışının 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD ve 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ile olduğu belirlenmiştir [207]. Teknik PCP-Na içeren laboratuvar sularının ışınlaması ile CDD/F türdeşlerinin TEQ değerinin, 2065 pg/Lt'den 112.7 pg/Lt'ye azaldığı, sadece 1,2,3,6,7,8-HxCDF konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir. Sızıntı suyunun TEQ değerinin ise 2.071 pg/Lt'den 1.088 pg TEQ/Lt'ye azaldığı, yine de 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ve OCDF türdeşlerinin arttığı belirlenmiştir [207]. PCP içeren distile suyun UV ile ışınlaması sırasında, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD ve 1,2,3,7,8,9-HxCDD'nin, baskın türdeşler olduğunu bildirilmiştir [208].

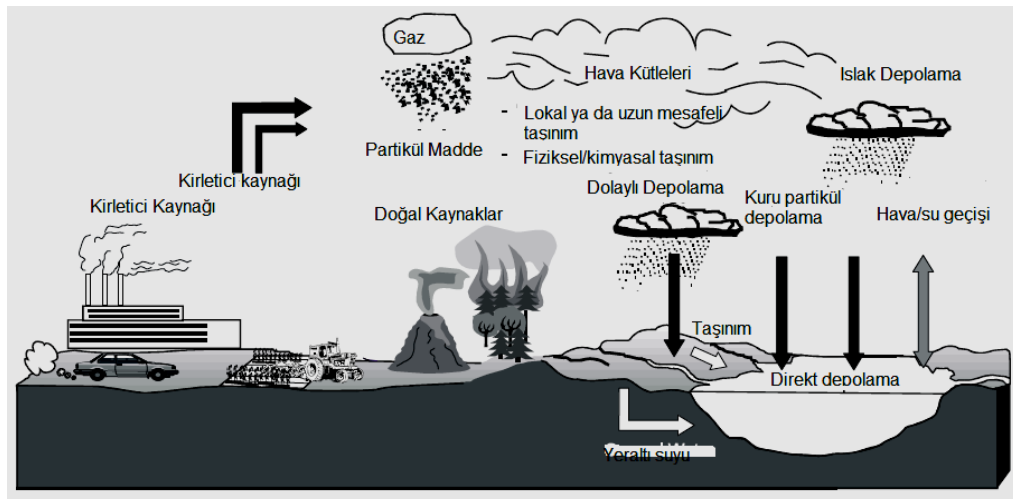
1.1.13 PCDD/F Bileşikleri'nin Depolanma Mekanizmaları

Atmosferik depolama PCDD/F bileşiklerinin çevresel ortamlarda birikmesini sağlayan en önemli mekanizmadır [41, 43, 168, 169] ve 3 önemli proses ile gerçekleşir (Şekil 1.5).

- Gaz ve partiküllerin kuru depolanması: Zemin ile atmosferin doğrudan etkileşimi ile olur.
- Islak depolama: Yağmur ve kar yağışı ile birlikte kirleticilerin, hidrometeorlar şeklinde depolanması ile olur.
- Gizli depolama: Sis damlaları içinde meydana gelen depolama. Sis damlaları çok küçük çaplı olmalarından dolayı atmosferde asılı halde bulunurlar ve daha fazla kirletici içerirler.

Kuru depolama, gaz fazdaki bileşiklerin yüzey/arayüzey adsorpsiyonunu ve atmosferik partiküllerin yüzey ile temasını [36]; ıslak depolama ise atmosferik bileşiklerin yağış ile yıkanmasını içerir [209, 210]. Atmosferik partiküllerin ıslak depolama mekanizmaları ile

atmosferden yıkanması yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferden uzaklaştırılmasında en önemli mekanizma olup, bu bileşiklerin atmosferde uzun mesafeli taşınımını ve kalıcılığını etkiler [211]. Gaz fazda bulunan yarı uçucu organik bileşikler ise damlalar tarafından absorbe edilerek yeryüzüne taşınırlar [212, 213]. Yağmurun yanı sıra sis ve kar yağışı da organik bileşiklerin atmosferden taşınmasına neden olur. Yağmur damlalarına göre 2-3 kat daha küçük olan mikron çaplı sis damlaları oldukça büyük yüzey alanına sahip olup, atmosferde saatlerce kalabilmelerinden dolayı yağmur damlalarına göre daha fazla organik madde içerirler [214].



Şekil 1.5 PCDD/F bileşiklerinin atmosferik emisyonları, taşınımı ve depolanma mekanizmaları.

Sis damlalarına benzer şekilde, kar tanelerinin geniş yüzey alanı ve düşük çökme hızları atmosferik partiküllerin etkili bir şekilde taşınmasına neden olur [209]. Depolama akısının sıcaklıkla ilişkisini değerlendirildiği bir başka çalışmada kuru depolama akısının sıcaklık arttıkça azaldığı bildirilmiştir [190].

Bu durum, sıcaklık azaldıkça partikül yüzeyine adsorbe olan PCDD/F bileşiklerinin kuru depolama mekanizmaları ile uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Partiküle bağlı PCDD/F'in kuru depolama akısı toplam akının %15'ini oluşturur. Gaz fazda bulunan PCDD/F bileşiklerinin kuru depolanmasında az klorlu türdeşlerin baskın olduğu ve 2,3,7,8-TCDD'nin depolanma akısının toplam akının %33'ü olduğu bildirilmiştir [215]. PCDD/F bileşiklerinin ıslak ve kuru depolama akılarının belirlenmesi için pek çok çalışma

yapılmış ve depolama akısının 100-10000 pg/m²-gün aralığında olduğu ve kış mevsiminde depolama akısının yaz mevsimine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir [216, 217, 218]. Toplam depolama akısı ile yağış arasında pozitif korelasyon belirlenmiş olup, çok klorlu türdeşlerin depolama örneklerinde baskın türdeşler olduğu ve OCDD'nin toplam depolama akısına oranının %20-%40 aralığında değiştiği belirlenmiştir [36]. Toplam TEQ ise 20-100 pg/m²-gün aralığında olup, 2,3,4,7,8-PeCDF TEQ'ya oranı en fazla olan türdeştir [36]. Son yıllarda PCDD/F bileşiklerinin ortam havası konsantrasyonlarındaki azalmaya paralel olarak, depolama akıları da azalmıştır [219, 220].

Kentsel atık yakma tesisi çevresinde yapılan bir çalışmada, kuru depolama akısı 5.07-56.8 pg I-TEQ/m²-gün [221], diğer bir çalışmada ise 0.0274-0.718 ng I-TEQ/m²-ay olarak bildirilmiştir [222]. İçme suyu arıtma tesislerinde toplam (ıslak+kuru) akı 1439 ng/m²-yıl ve kuru depolama, ıslak depolamanın 7.3 katı olarak bildirilmiştir [223]. Farklı alanlarda (endüstriyel, sahil, kırsal) mevsimsel olarak yapılan örneklemelerde, toplam akının 115-310 ng/m²-yıl aralığında olduğunu ve kuru depolama akısının ıslak depolamadan daha yüksek olduğu belirlenmiştir [224]. Bu çalışmalar kuru depolama mekanizmalarının PCDD/F bileşiklerinin uzaklaştırılmasında en önemli mekanizma olduğunu göstermiştir.

1.1.14 Gaz/Partikül Dağılımı

Poliklorlu dibenzo-p-dioksin (PCDD) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF) düşük buhar basınçlarından (10^{-2} - 10^{-7} Pa, 298°K) dolayı yarı uçucu organik bileşiklerdir (YUOB) [36, 37, 225] ve atmosferde hem gaz hem de partikül fazlarda bulunurlar. Gaz/partikül dağılımı, YUOB'lerin buhar basıncı ile atmosferdeki TPM konsantrasyonu ve TPM'nin fizikokimyasal özellikleri ile kontrol edilir.

Gaz/partikül dağılımı, yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferik depolama mekanizmalarını, kimyasal reaksiyonlarını, uzun mesafeli taşınımalarını, insan ve ekosistem sağlığı üzerindeki etkileri ile besin zincirine giriş yolunu etkiler [136, 226, 227, 228]. Örneğin gaz fazda bulunan PCDD/F bileşikleri, OH⁻ radikal reaksiyonları ve fotokimyasal reaksiyonlarla parçalanırken [180], partikül fazda bulunan PCDD/F bileşikleri ıslak/kuru depolama mekanizmaları ile bu bileşiklerin ekosistemdeki döngüsünde önemli rol oynar [36, 229]. Gaz/partikül dağılımı, partikül maddenin

fizikokimyasal özellikleri (çap dağılımı, atmosferik konsantrasyonları, yüzey özellikleri, elemental ve organik karbon içeriği), bileşiğin fizikokimyasal özellikleri (oktanol-hava oran katsayısı (K_{oa}), Henry sabiti, oktanol-su oran katsayısı) soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0), yüzeyden desorpsiyon entalpisi ile buharlaşma entalpisine bağlıdır [225, 230].

Sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişen buhar basıncı, gaz/partikül dağılımını etkileyen en önemli parametredir. Sıcaklık arttıkça buhar basıncı yükselir ve türdeşlerin gaz fazı konsantrasyonu artar [231, 232, 233]. Örneğin az klorlu türdeşlerin buhar basıncı, çok klorlu türdeşlere göre daha yüksek olduğundan, az klorlu türdeşler gaz fazda, çok klorlular ise partikül fazda bulunma eğilimi gösterirler [133, 134, 136, 234, 235, 236]. Önceki çalışmalarda PCDD türdeşlerinin partikül faz konsantrasyonunun PCDF türdeşlerinden yüksek olduğu belirlenmiş [132, 151, 236, 237] ve bu durum, PCDD türdeşlerinin buhar basıncının PCDF türdeşlerinden düşük olması ile açıklanmıştır [238]. Partikül madde konsantrasyonunun yanı sıra PM'in organik madde içeriği de gaz/partikül dağılımı üzerinde etkilidir. Atmosferik partiküller elemental karbon (EC) ve organik karbon (OC) olmak üzere iki farklı karbon içerirler. Elemental karbon, siyah karbon (black carbon) ya da grafit benzer kimyasal yapısından dolayı grafitik karbon olarak adlandırılır. Organik karbon, hidrokarbonların ve oksijen verici bileşiklerin karışımını içerir ve çeşitli proseslerle (yanma, ikincil organik aerosol oluşumu) oluşur [239, 240]. Yapılan çalışmalarda EC ve PAH arasında doğrusal ilişki bulunmuş ve bu durum oluşum kaynaklarının aynı olması ile açıklanmıştır [241, 242]. PCDD/F, PAH ve EC esas olarak yanma proseslerinin farklı aşamalarında oluşmalarına rağmen, PCDD/F bileşiklerinin de EC ile ilgili olduğu düşünülebilir. Atmosferik partiküller, hem doğal kaynaklardan hem de antropojenik aktivitelerden oluşurlar [225, 243] ve ince partiküller toksik bileşiklerin taşınmasında önemli rol oynarlar [244]. Partikül fazda bulunan PCDD/F bileşiklerinin partikül çap dağılımının belirlendiği çalışmalarda, ince partiküllerin ($dp < 2.1 \mu m$) PCDD/F konsantrasyonunun daha yüksek olduğu belirlenmiştir [245, 246, 247, 248]. PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımının tahmini için iki farklı model geliştirilmiştir. Junge-Pankow adsorpsiyon modeli [232, 249] ve Harner-Bidleman absorpsiyon modeli [250, 251]. PCDD/F bileşikleri atmosferde

gaz ve partikül fazlarda bulunmalarına rağmen, çalışmalarda çoğunlukla partikül fazda bulundukları gösterilmiştir (Çizelge 1.9).

Çizelge 1.9 PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül faz oranları ile ilgili literatür verileri

Gaz (%)	Partikül (%)	Bölge	Referans
64 (Yaz)	36 (Yaz)	Kentsel (Japonya)	[252]
15 (Kış)	85 (Kış)	Kentsel (Japonya)	[252]
26 (Yaz)	74 (Kış)	Kentsel (Güney Kore)	[233]
0-66 (Yaz)	0-34 (Cl ₂₋₃ -DD/F) (Kış)	Lancaster (United Kingdom)	[136]
0-30 (Yaz)	>70 (Cl ₆₋₈ -DDF) (Kış)		
2-13 (Yaz)	87-98 (Kış)	Houston (USA)	[132]
6 (Yaz)	94 (Kış)	Endüstriyel (Beijing, Çin)	[240]
25 (Yaz)	75 (Kış)	Japonya (Kentsel, endüstriyel, kırsal)	[253]

Toplam partikül madde (TPM) konsantrasyonu ile PCDD/F konsantrasyonu arasındaki ilişki değerlendirildiğinde farklı sonuçlar bulunmuştur. Örneğin bir çalışmada TPM konsantrasyonu ile PCDD/F konsantrasyonu arasında pozitif korelasyon bulunmuş [254] ve bu durumun ortam havasında PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımı ile de tutarlı olduğunu açıklanmıştır. Buna karşılık bir başka çalışmada, şiddetli toz olaylarının (1109 µg/m³ TPM) görüldüğü örnekleme periyodu ile şiddetli toz olaylarının görülmediği (392 µg/m³ TPM) örnekleme periyotlarında yapılan ölçümlerde, PCDD/F konsantrasyonunda fark olmadığı bildirilmiştir [126]. Bu durum, örnekleme alanındaki hava kütlesinin kaynağı ve partikül tipi ile açıklanmıştır. Benzer şekilde Lee vd., (2007) [255] şiddetli toz olaylarının görüldüğü ve partikül madde konsantrasyonunun arttığı güneydoğu Kore’de, PCDD/F konsantrasyonunda önemli fark olmadığı bildirilmiştir [255].

YUOB’lerin, bulundukları ortamlardan (toprak, sediment, bitki vb.) sıcaklık etkisiyle buharlaşmaları, gaz fazı konsantrasyonlarında artışa neden olur. Bu sebeple, bu bileşiklerin gaz fazı konsantrasyonlarının sıcaklık ile değişimi "Clasius Clapeyron" denklemi ile açıklanır [151, 256, 257]. Buharlaşma miktarının ise hava sıcaklığı ile ilişkisinin olduğu beklenmektedir. Denklem (1.8)’de sıcaklık ve gaz fazı konsantrasyonunu ifade eden kısmi basınç kullanılmaktadır.

Bu denklemde PCB’lerin gaz fazı konsantrasyonları (P, atm), sıcaklık (T, K) ile $\ln P - \ln(1/T)$ şeklinde ilişkilendirilmiştir [151, 256, 257].

$$\ln P = \frac{m}{T} + b \quad (1.8)$$

Eğimi ifade eden “m” değeri ve kesme noktasını gösteren “b” değeri, incelenen yarı uçucu organik bileşiğin atmosferdeki denge durumu ve kaynakların mesafesi hakkında bilgi vermektedir [257].

1.1.15 Gaz/Partikül Dağılımının Modellenmesi

Yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB) gaz/partikül faz dağılımlarının bilinmesi, atmosferik davranışlarının belirlenmesi açısından önemlidir. Gaz/partikül oranı bu bileşiklerin ıslak/kuru depolanma mekanizmaları, parçalanma prosesleri (OH⁻ radikal reaksiyonları, fotodegradasyon), uzun mesafeli taşınımları ve insanların solunum yoluyla bu bileşiklere maruziyetini etkiler [136, 226, 227, 228]. PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımının tahmin edilmesi için iki teori ileri sürülmüştür [225]:

- YUOB’lerin bir kısmının gaz ve partikül fazları arasındaki dağılımının serbest olarak değiştiğini,
- Bir kısmının ise partikül fazına sıkı bir şekilde bağlı olduğunu ve gaz fazı ile dengede olmadığını bildirmiştir.

Bu sebeple, yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül faz dağılımlarının matematiksel formüllere dayalı modellerle tahmini için pek çok araştırma yapılmış [151, 237, 250, 251, 258, 259, 260, 261, 262, 263] ve iki farklı model geliştirilmiştir:

- Junge-Pankow adsorpsiyon modeli [232, 249].
- Harner–Bidleman absorpsiyon modeli [250, 251].

Adsorpsiyon esaslı modelde bileşiklerin adsorban üzerine fiziksel adsorpsiyonu, modelin temel mekanizmasını oluşturur. Bileşiklerin soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0), toplam partikül madde (TPM) ile normalize edilmiş dağılım katsayısı K_p ile ilişkilendirilir ve Denklem (1.9) ile açıklanır.

$$K_p = \frac{F / \text{TPM}}{A} = \frac{N_s a_{pm} T^{(Q_1 - Q_v) / RT}}{2133 p_L^0} \quad (1.9)$$

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

TPM: Toplam partikül madde konsantrasyonu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

A: Bileşiklerin gaz fazı konsantrasyonu (ng/m^3)

F: Bileşiklerin partikül fazı konsantrasyonu (ng/m^3)

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

a_{PM} : PM'nin yüzey alanı ($\text{cm}^2/\mu\text{g}$)

Q_1 : Desorpsiyon entalpisi (kJ/mol)

Q_v : Buharlaştırma entalpisi (kJ/mol)

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

Absorpsiyon esaslı model, bileşiğin organik madde içerisinde absorpsiyonunu esas alır ve Denklem (1.10) ile ifade edilir [260, 261, 262].

$$K_p = \frac{F / \text{TPM}}{A} = \frac{f_{\text{om}} 760 RT}{MW_{\text{om}} \zeta P_L^0} \quad (1.10)$$

f_{om} : Partikül madde üzerindeki organik madde fraksiyonu

R: İdeal gaz sabiti ($8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/\text{Kmol}$)

T: Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

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

ζ : Organik madde içinde absorblanan kirleticinin aktivite katsayısı

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

1.1.15.1 Junge Pankow Adsorpsiyon Modeli

Çözünmüş doymuş buhar basıncı (P) ve atmosferik partiküllerin toplam yüzey alanının fonksiyonu olarak, YUOB'lerin partikül yüzeyine adsorbe olan ve gaz/partikül fazları arasında değişebilen fraksiyonunu tanımlamak için; Junge-Pankow adsorpsiyon modeli geliştirilmiştir [249]. Daha sonra yapılan çalışmalarda soğutulmuş sıvı buhar basıncının (P_L^0), çözünmüş doymuş buhar basıncına (P) göre daha uygun olduğu bildirilmiştir [267].

Junge-Pankow adsorpsiyon modeli, bileşiklerin soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) ve partikül yüzey alanı arasındaki ilişkiyi Langmuir izotermine [264] dayalı olarak Denklem (1.11)'e göre açıklamıştır.

$$\phi = \frac{c\theta}{P_L^0 + c\theta} \quad (1.11)$$

ϕ : Atmosferik konsantrasyonun partikül fraksiyonu.

c: Bileşiğin moleküler ağırlığı, adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği ve partikül üzerinde adsorpsiyon yerlerinin mol sayısına bağlı katsayı (0.172 Pa/m) olup, Junge (1977) tarafından geliştirilmiştir.

θ : Partikül yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği toplam yüzey alanı (m^2/m^3). Kırsal alanlar için $1.5 \cdot 10^{-4} m^2 m^{-3}$, arkaplan ve lokal kaynaklar için $3.5 \cdot 10^{-4} m^2 m^{-3}$, kentsel alanlar için $1.1 \cdot 10^{-3} m^2 m^{-3}$ olarak bildirilmiştir [225].

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

"C" parametresi sabit değildir ve organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğu bildirilmiştir [232]. Bileşiklerin partikül fraksiyonu, bileşiklerin deneysel olarak belirlenen gaz ve partikül faz konsantrasyonları kullanılarak Denklem (1.12) [265] ile ifade edilebilir.

$$\phi = \left(\frac{C_p}{C_p + C_g} \right) \quad (1.12)$$

C_p : Bileşiğin partikül faz konsantrasyonu (ng/m^3)

C_g : Bileşiğin gaz fazı konsantrasyonu (ng/m^3)

Eğer modelde seçilen θ ve C ve P_L^0 değerleri örnekleme noktası için uygun ve adsorpsiyon prosesi YUOB'lerin atmosferik dağılımında birincil mekanizma ise Denklem (1.11) ile tahmin edilen partikül oranı Denklem (1.12) ile belirlenen partikül oranına yakın olur [252].

1.1.15.2 Log K_p-Log P_L⁰ Modeli

Yarı uçucu organik bileşiklerin partikül madde üzerine sorpsiyonunu açıklamak üzere Langmuir izotermine dayanan ve Θ ile TPM'nin orantılı olduğunu kabul eden Denklem (1.13) geliştirilmiş [267] ve bu eşitlik yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül dağılımının belirlenmesi için pek çok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [134, 230, 261].

$$\text{Log } K_p = m \log P_L^0 + b \quad (1.13)$$

Eşitlikte m_r eğim, b_r ise kesme noktası değerleri olup, bunlar Log K_p'ye karşılık Log P_L⁰'ın noktalanması ile belirlenirler. Gaz ve partikül fazlarının denge durumu m_r değerinin -1'e yakın olması ile açıklanır [230, 268]. Yarı uçucu organik bileşikler (PAH, PCB) ile ilgili pek çok çalışma yapılmış, m_r değerlerinin 0.6-1.0 aralığında; b_r değerlerinin ise -4.0—9.0 aralığında değiştiği bildirilmiştir [230, 250]. Log K_p ve Log P_L⁰ arasında yüksek korelasyonlar belirlenmesine rağmen, m_r değerlerinin çoğunlukla <-1 olması örnekleme hataları, gaz/partikül dağılımının dengede olmaması ve desorpsiyon ısı değerlerinin farklı olması ile açıklanır [250]. Literatürde PCDD/F bileşikleri için pek çok korelasyon belirlenmiş olmasına rağmen K_p'nin P_L⁰'a bağlılığı açıklanamamıştır. Yarı uçucu organik bileşikler için P_L⁰ varsayımsal bir parametredir ve literatürde yüksek molekül ağırlığı ve düşük buhar basıncına sahip organikler (örneğin PCDD/F) için bildirilmiş P_L⁰ değerleri arasında önemli fark vardır [252]. Literatürde bazı araştırmacılar gas saturasyon (GS) [269, 270] yöntemine göre belirlenmiş P_L⁰ değerlerini [60, 271, 272, 273]; bazı araştırmacılar ise gas kromatograf yöntemine [274, 275, 276] göre belirlenmiş P_{gc} değerlerini kullanmışlardır [203, 277]. P_L⁰ değerleri, gas saturasyon metoduna göre belirlenen katı kristal faz buhar basınçlarının (P_s⁰) [278, 279] Denklem (1.14) ile de elde edilebilir. Bu çalışmada bu metod uygulanmıştır (Çizelge 1.10).

$$\ln \frac{P_L^0}{P_s^0} = \frac{\Delta S_{fus,m}}{R} \frac{(T_m - T)}{T} \quad (1.14)$$

P_L⁰: Soğutulmuş sıvı buhar basıncı (pa)

ΔS_{fus} : Füzyon entropisi

T_m : Erime noktası sıcaklığı (°K)

P_S^0 : Bileşiğin katı-kristal faz buhar basıncı (Pa)

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

GC metoduna göre her bir PCDD/F türdeşinin P_{gc} değeri, Hale vd. (1985) [280] ile Donnelly vd. (1987) [281] tarafından bildirilen gaz kromatograf kalma sürelerinin (GC/RI), Eitzer ve Hites (1988, 1998) [203, 277] tarafından bildirilen Denklem (1.15)'te kullanılması ile hesaplanır. GC metodu bileşiklerin kalma süresi ve hacmi ile ilgili olup, bu parametreler bileşiğin buhar basıncı ile ters orantılıdır ve düşük konsantrasyonda karışık halde bulunan bileşikler için kullanılır.

$$P_{gc}(Torr) = (526 - RI) / 344 \quad (1.15)$$

Çizelge 1.10 Gas Kromatografi ve Gas Saturasyon metodlarına göre belirlenmiş soğutulmuş sıvı buhar basıncı değerleri

	Log P_{gc} (Pa) GC ^a metodu	Log P_L^0 (Pa) GS ^b metodu	Log P_{Lo} (pa) Bu çalışmada hesaplanan
2,3,7,8-TCDD	-3,28	-3,12	-3,12
1,2,3,7,8-PcDD	-3,87	-4,11	-4,11
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-4,43	-4,47	-4,47
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	-4,40	-4,40
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	-4,63	-4,63
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	-5,05	-4,94	-4,94
OCDD	-5,64	-4,51	-4,51
2,3,7,8-TCDF	-3,14	-3,11	-3,11
1,2,3,7,8-PeCDF	-3,63	-3,66	-3,66
2,3,4,7,8-PeCDF	-3,76	-3,76	-3,76
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-4,22	-3,62	-3,62
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-4,24	-4,09	-4,09
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-4,40	-4,06	-4,06
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-4,33	-4,06	-4,06
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-4,77	-4,41	-4,41
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-5,03	-4,46	-4,46
OCDF	-5,49	-4,89	-4,89

a [277], [280], [281]

b [278, 279]

1.1.15.3 Log Kp ve Log Koa Modeli

Pankow (1994a,b)'un [268, 287], YUOB'lerin gaz/partikül dağılımının açıklanması için ileri sürdüğü ve partikül madde yapısında bulunan organik madde üzerine, YUOB'lerin absorpsiyonunu esas alan absorpsiyon modeli, Junge-Pankow adsorpsiyon modelindeki

P_L^0 'ı içermektedir. Son zamanlarda oktanol-hava dağılım katsayısı (K_{oa}), YUOB'lerin çevresel son durumlarının belirlenmesi için tercih edilir fizikokimyasal parametre olmuştur [282, 283]. Teorik olarak belirlenen P_L^0 a karşılık, K_{oa} katsayısının deneysel olarak belirlenmesi, absorpsiyon modelinin en önemli avantajı olarak kabul edilir [251]. Absorpsiyon teorisi, atmosferik partiküllerin yapısında bulunan oktanol benzeri organik film üzerinde YUOB'lerin absorpsiyonunu esas alır. Bu model, partiküllerin organik madde içeriğinin bilinmesini ve tahmin edilmesini gerektirir [251]. Oktanol-hava dağılım katsayısı (K_{oa}), bileşiğin oktanoldaki miktarının havadaki miktarına oranı olarak tanımlanır ve Denklem (1.16) ile hesaplanır.

$$K_{oa} = C_o / C_a \quad (1.16)$$

C_o ve C_a YUOB'lerin sırasıyla oktanol (kütle bileşik/hacim oktanol) ve hava (kütle bileşik/hacim hava) fazdaki konsantrasyonlarıdır. K_{oa} değerleri oktanol-su oran katsayısı (K_{ow})'nin kullanıldığı Denklem (1.17) [235] ile de hesaplanabilir.

$$K_{oa} = \frac{K_{ow} RT}{H} \quad (1.17)$$

Finizio vd. (1997) Pankow absorpsiyon modelinde P_L^0 yerine K_{oa} 'nın kullanılabileceğini bildirmiş ve K_p ile arasındaki ilişkiyi kullanarak absorpsiyon modelini ileri sürmüştür.

$$K_p = 10^{-9} K_{oa} f_{om} (\gamma_{oct} / \gamma_{om}) (M_{oct} / M_{om}) / \rho_{oct} \quad (1.18)$$

K_p : Gaz/partikül oran katsayısı

f_{om} : Partikülün organik madde fraksiyonu

γ_{oct} : Absorplanan bileşiğin oktanoldaki aktivite katsayısı

γ_{om} : Absorplanan bileşiğin organik maddedeki aktivite katsayısı

M_{oct} : Oktanolumun moleküler ağırlığı

M_{org} : Organik maddenin moleküler ağırlığı

ρ_{oct} : Oktanolumun yoğunluğu (820 kg/m³ 20 °C'de)

Harner ve Bidleman (1998) [251] tarafından $\gamma_{oct} / \gamma_{om} = 1$, $M_{oct} / M_{org} = 1$ kabul edilerek eşitlik basitleştirilmiştir.

$$\text{Log } K_P = \text{Log } K_{oa} + \text{Log } f_{om} - 11.91 \quad (1.19)$$

K_{oa} doğrudan ölçülebilirken P_L^0 ve diğer parametreler deneysel olarak belirlenemezdir. K_{oa} absorpsiyon modeli, YUOBlerin gaz/partikül dağılımını K_{oa} katsayısının ve partikülün organik madde içeriğinin bilinmesi ile tahmin edebilir. Harner vd. (2000) [288], jeneratör kolon metodunu kullanarak 0°C-50°C sıcaklık aralığında dokuz PCDD ve bir PCDF türdeşi için K_{oa} değerlerini belirlemiş, daha sonra bu verileri ve kalma süresi indislerini kullanarak K_{oa} katsayısının hesaplanması için formüller geliştirmiştir. Partikülün organik madde fraksiyonu (f_{om}) genellikle organik karbon içeriğine göre belirlenir ve partiküldeki organiklerin ortalama moleküler formülü olarak kabul edilir. Harner ve Bidleman (1998) [251], kentsel atmosferik partiküllerin organik madde içeriğinin yaklaşık olarak oktanolün moleküler ağırlığı (%74 C) kadar olduğunu bildirmişlerdir. Kadowaki (1990) [289] ise Nagoya kentsel alanında TPM' nin yıllık ortalama karbon içeriğini %15.3 olarak bildirmiştir. Absorpsiyon mekanizmasının dominant olduğu durumlarda modelin daha iyi sonuçlar verdiği ve m_r değerinin 1'e yakın olduğu bildirilmiştir.

1.1.16 Yasal Düzenlemeler

22-23 Mayıs 2001 tarihinde, Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) altında, kalıcı organik kirletici (KOK) emisyonlarının azaltılması ya da ortadan kaldırılması ile ilgili küresel nitelikli bir anlaşma olan "Stockholm Sözleşmesi", aralarında Türkiye'nin de bulunduğu 125 ülke tarafından imzalanmış, 50 ülkenin sözleşmeyi onaylaması ile 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Sözleşme, taraf ülkelere KOK'ların üretimi, kullanımı, ithalat ve ihracatı, çevreye bırakılması ve bertaraf edilmesi hususlarında yükümlülükler getirmektedir. Bununla beraber, istenmeden üretilen KOK'ların azaltılması ve/veya ortadan kaldırılması için ülkeleri mevcut en iyi teknikleri (BAT'ler) ve en iyi çevresel uygulamaları (BEP'ler) kullanmaları hususlarında teşvik etmekte, bazı hallerde ise zorunlu kılmaktadır.

Dioksin/furan bileşiklerinin en önemli kaynaklarından biri olan atık yakma tesisleri, "Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmeliğe" göre PCDD/F bileşikleri için 0.1 ng I-TEQ/Nm³ emisyon değerini sağlamak zorundadır. Sanayi tesisleri ise "Sanayi Kaynaklı

Hava Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine" göre minimum altı saat ve maksimum sekiz saatlik örnekleme süresince yapılan tüm ölçümlerde, ortalama 0.1 ng I-TEQ/Nm³ emisyon değerini sağlamak zorundadır.

1.1.17 İnsanların maruziyeti ve sağlık üzerindeki etkileri

Hava, su, toprak gibi çevresel ortamlar ile özellikle hayvansal gıdalar, insanların PCDD/F bileşiklerine maruz kalmasını sağlayan en önemli kaynaklardır. Solunum beslenme ve dermal temas insanlar için doğrudan kaynak grubunu oluştururken; toprak, su ve bitki üzerinde biriken PCDD/F bileşikleri dolaylı kaynak grubunu oluştururlar [290]. İnsanlar üzerinde yapılan çalışmalar, doğum öncesi ve sonrası dönemde, PCDD/F ve dioksin benzeri poliklorlu bifenillere (db-PCB) maruz kalan çocukların bilişsel ve motor gelişimlerinde eksiklik olduğunu göstermiştir [291, 292, 293, 294, 295]. Bununla beraber yüksek konsantrasyonda db-PCB ve PCDD/F bileşiklerine maruz kalan hayvanlarda, immünolojik [296, 297] ve nörolojik etkilerin [298, 299] yanı sıra üreme ve gelişim [300, 301, 302] bozuklukları ile ilgili etkiler de gözlenmiştir. Pek çok ülkede, insanların bu bileşiklere maruz kaldıkları miktarın belirlenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda, günlük alınan miktarın tolere edilebilen miktara göre (2–6 pg TEQ/kg.gün) yüksek olduğu bildirilmiştir [303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313]. Örneğin İsveç'te yetişkinlerin maruz kaldıkları ortalama değerin >1 pg TEQ/kg.gün olduğu [314, 315, 316] tespit edilmiş ve 1–2 pg TEQ/kg.gün aralığında değişen benzer değerler Hollanda, Japonya, Belçika, Finlandiya, Fransa, USA'da yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [310, 311, 317, 318, 319, 320; 321, 322]. İnsanlar, beslenme, solunum ve dermal temas gibi pek çok yol ile bu bileşiklere maruz kalabilirken, günlük dioksin alımının %95'inin beslenme yolu [12], özellikle hayvansal gıdalar ile olduğu bildirilmiştir [11]. Balık ve diğer deniz ürünleri yetişkinler için [304, 323, 317, 316, 319, 322], süt ve süt ürünleri ise çocuklar için en önemli PCDD/F kaynakları olarak bildirilmiştir [309, 310, 324].

Çocukların toksik bileşikleri metabolize etme, zehir etkisini giderme ve toksik ajanları salgılama yetenekleri ile vücut ağırlıklarına göre tükettikleri gıda miktarı yetişkinlere göre farklı olduğundan toksik bileşiklere olan maruziyetleri de hem kalitatif hem de kantitatif olarak yetişkinlerden farklıdır [11, 325, 326]. Örneğin anne sütü ile beslenen

çocuklarda günlük olarak maruz kalınan db-PCB ve PCDD/F miktarının, tolere edilebilen miktarın üstünde olduğu belirlenmiştir [317, 327, 328, 329].

1.1.17.1 Solunum ve beslenme ile maruz kalınan miktarın tahmin edilmesi

İnsanların solunum yolu ile maruz kaldıkları miktar Denklem (1.20) [290], beslenme yolu ile maruz kaldıkları miktar ise Denklem (1.21) [330] ile açıklanmıştır.

$$Sol_{y,\zeta} = (Vr_{y,\zeta} C_h f_r t_f) / W_{y,\zeta} \quad (1.20)$$

$Sol_{y,\zeta}$: Solunum ile maruz kalınan miktar (fg TEQ/kg.gün)

Vr : Solunum hızı (yetişkinler için 20 m³/gün, çocuklar için 7.6 m³/gün)

C_h : Birim hacim havadaki kirlenici konsantrasyonu (fg/m³)

Fr : Akciğerde tutulan alveoler fraksiyon (0.75 yetişkinler ve çocuklar için)

t_f : Zaman fraksiyonudur ve 1 kabul edilir.

$BW_{y,\zeta}$: Vücut ağırlığı (Yetişkinler için 80 kg, çocuklar için 15 kg kabul edilmiştir)

$$E_i = \frac{\sum X_i C_i}{BW_i} \quad (1.21)$$

E_i : Gıda tüketimi ile alınan miktar (g/gün)

X_i : Gıda tüketim miktarı (g/gün, g yağ/gün)

C_i : Gıda maddesinde belirlenen ortalama konsantrasyon (pg TEQ/g yağ ve pg TEQ/taze gıda ağırlığı) (Çizelge 1.11).

Çizelge 1.11 Bazı gıda maddelerinde belirlenen PCDD/F miktarları

pg/ g yağ	Analiz edilen gıda maddesi türü:Kaynak	Analiz yılı	PCDD/F - TEQ (pg/g)	PCB TEQ (pg/g)	Toplam TEQ (pg/g)
Süt ürünleri	Süt:NFA kontrol programı	2003	0,55	0,43	0,98
Tereyağı	Bireysel gıdalar: Market sepeti	1999	0,4	0,19	0,59
Margarin	Margarin ve pişirme yağ karışımı: Market sepeti	1999	0,41	0,2	0,61
Siğir eti	Siğir yağı: NFA kontrol programı	2003	0,41	1,04	1,45
Av hayvanları		1998	0,66	2,9	3,56
Kümes hayvanları	Tavuk: NFA kontrol programı	2004	0,38	0,27	0,65

Çizelge 1.11 Bazı gıda maddelerinde belirlenen PCDD/F miktarları (devam)

pg/ g yağ	Analiz edilen gıda maddesi türü:Kaynak	Analiz yılı	PCDD/F - TEQ (pg/g)	PCB TEQ (pg/g)	Toplam TEQ (pg/g)
Kıyılmış et ürünleri	Siğir eti konsantrasyon verisinin yarısı	2003	0,35	0,37	0,72
Diğer yağ ürünleri	Margarine ve tereyağı için aynı veriler konsantrasyon verileri	1999			
Havayar	Margarine ve tereyağı için aynı	1999			
pg/g taze ağırlık					
Böbrek, karaciğer	Siğir karaciğeri: NFA kontrol programı	2003	0,06	0,08	0,14
Sosis	Siğir karaciğeri için belirlenen değer	2003	0,06	0,08	0,14
Tavuklu ya da etli börek	Bireysel gıdalar: Market sepeti	1999	0,57	0,04	0,61
Yumurta	Yumurta örnekleri: Market sepeti	2003-2004	0,04	0,03	0,07
Sucuk, sosis	Tüm et ve şarküterilerin karışımı: market sepeti	1999	0,06	0,02	0,08
Yağsız balık türleri	Morina, pisi ve kömür balığı: Balık projesi	2002	0,19	0,28	0,47
Ringa balığı	Ringa: NFA ve Norveç kontrol programı	2000-2004	0,77	0,77	1,54
Baltık ringa balığı	Baltık ringa: Balık projesi	2000-2002	6,06	4,36	10,42
Baltık somon	Baltık somon: Balık projesi	2000-2002	4,29	6,06	10,35
Somon	Balık projesi	2001	0,64	1,46	2,1
Kabuklu deniz hayvanı	Balık projesi	2001	0,83	0,43	1,26
Uskumru	Balık projesi	2001	0,46	1,09	1,55
Yılan balığı	Balık projesi	2000-2002	0,87	3,78	4,65
Göl balığı	Morina cinsi balık: Market sepeti	1999	0,78	0,55	1,33
Sardalya	Ringa ve morina için ortalama değer: Marrket sepeti	1998-1999	0,39	0,6	0,99
Tonbalığı	Market sepeti	1999	0,11	0,2	0,31

Gıda analizleri 1998-1999 yıllarında İsveç Ulusal Gıda Yönetimi (NFA) ve Dr. Wessling Laboratuvarı (Almanya) tarafından [315], 2000-2004 yılları arasında ise NFA ve Umeå Üniversitesi tarafından yapılmıştır [314].

1.2 Tezin Amacı

Çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri bulunan hava kirliliğinin kentsel yaşam kalitesi üzerinde önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Herhangi bir yerleşim bölgesi için hava kalitesi yönetim planları oluşturulurken öncelikle mevcut kirlilik durumu hakkında geçerli ve güvenilir bilgilere sahip olunması gerekir. Bu amaçla kirleticili konsantrasyonlarının çeşitli zaman aralıkları ile ilgili mekanlarda ölçülmesi ve yapılan bu ölçümlerin kalitesinin bilinmesi önemlidir.

PCDD/F'ler, kalıcı organik kirleticilerin en önemli üyesidirler. Kalıcı organik kirleticiler (KOK), fizikokimyasal özellikleri ile çevre ve canlılar üzerindeki ciddi sağlık etkilerinden dolayı, en önemli hava kirleticileri olarak gösterilirler. KOK'ların bölgesel ve global ölçekte kontrol altına alınması için, Mayıs 2001'de Stockholm Sözleşmesi gündeme gelmiş, 17 Mayıs 2004'te ise yürürlüğe girmiştir. Stockholm Sözleşmesinin amacı; doğada uzun süre bozunmadan kalabilen, besin zinciri yolu ile insan ve canlı organizmaların yağ içeren dokularında birikim yaparak, insan ve çevre sağlığı üzerinde zararlı etkilere neden olan "kalıcı organik kirleticilerin" kullanılmasına, üretimine, ithalat ve ihracatına yasaklama ve sınırlama getirmek olarak ifade edilebilir. Dolayısıyla bu sözleşmeyi onaylayan her ülkenin bu kapsamda yerine getirmesi gereken bazı yükümlülükleri bulunmaktadır.

Bu çalışmada, PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları ile atmosferdeki fiziki durumları, uygun materyal ve metodlara göre araştırılmış, mevcut durum literatür verileri ile karşılaştırılarak detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Tez çalışmasında amaçlanan hedefler maddeler halinde sıralanacak olursa:

- PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları ile türdeş profillerinin belirlenmesi.
- Bileşiklerin gaz/partikül faz dağılımlarının belirlenmesi.
- Konsantrasyonların mevsimsel ve senelik değişimlerinin belirlenmesi.
- Meteorolojik parametrelerle konsantrasyon arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi.
- İnsanların solunum yolu ile maruz kaldıkları PCDD/F miktarının belirlenmesi.

Bunlara ilaveten bu çalışmadan elde edilecek sonuçlar hava dispersiyon modellerinde, bu bileşiklerin atmosferden giderim mekanizmaları olan depolama prosesleri ile ilgili modellerde, toprak, bitki absorpsiyon modellerinde, hava kalitesi yönetim planlarının oluşturulmasında ve hava kirliliğinin azaltılması yönünde sağlıklı kararların alınmasında güvenilir veri kaynağı olarak kullanılabilecektir.

1.3 Hipotez

Kalıcı organik kirleticilerin (KOK) en önemli grubunu oluşturan poliklorlu dibenzo-p-dioksin/furan (PCDD/F) bileşikleri; hava, su, toprak, sediment gibi tüm çevresel ortamlarda ve gıdalarda tespit edilmiştir. PCDD/F'in oluşum kaynaklarının çok geniş bir aralıkta çeşitlenmesi, fiziksel ve kimyasal bozunma proseslerine karşı dirençli olmaları ve en önemlisi besin zinciri yolu ile canlılarda yüksek konsantrasyona ulaşmaları, bu bileşiklerin araştırılması ile ilgili çalışmaların önemini arttırmıştır.

Stockholm Sözleşmesi kapsamında her ülkede bu bileşiklerin emisyonlarının kontrol edilmesi ve giderilmesi için gerekli önlemlerin alınması gerekir. Bu sözleşme kapsamında çevresel risk değerlendirmesi için bu bileşiklerin çevresel bölümler arasında ya da içinde uzun mesafeli taşınımı, kalıcılığı ve degradasyonu, fiziksel ve kimyasal özellikleri, toksisite ve ekotoksitelerinin belirlenmesi, biyokonsantrasyon ve biyoakümülyasyon faktörlerinin belirlenmesi için güvenilir izlemelerin yapılması gerekir. Yine bu bileşiklerle ilgili stratejilerin belirlenmesi için; geçmiş verilerin bilinmesi, gelecekteki trendlerinin belirlenmesi için de hava, su, toprak gibi çevresel ortamlarda ki konsantrasyonlarının izlenmesi gerekir.

PCDD/F bileşiklerinin örnekleme ve analizlerinin zahmetli ve pahalı oluşu, bu bileşiklerle ilgili çalışmaların yapılmasını zorlaştırmaktadır bu sebeple ulusal ve uluslararası literatürdeki çalışma sayısı azdır. Bu çalışmada, PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları, emisyon kaynaklarının şiddeti ve tipi bakımından farklılık gösteren üç ayrı örnekleme noktasında, gaz ve partikül fazlarında olmak üzere oldukça geniş bir zaman dilimi içerisinde araştırılmıştır. Çalışma, İstanbul atmosferinde PCDD/F bileşiklerinin araştırıldığı ilk çalışma olup, bu bağlamda ulusal ve uluslararası literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 2

MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1 Örneklemeye Noktalarının Belirlenmesi

İstanbul ili Türkiye'nin kuzeybatısında, Marmara Bölgesi sınırları içinde ve yaklaşık 14 milyon üfusu ile ülkenin en kalabalık ilidir. İlin yüksek nüfusu ve ileri sanayi sektörü çevresel konularda pek çok sıkıntıyı da beraberinde getirmektedir. Hava, su ve toprak kirliliği gibi ana sorunların yanı sıra, çarpık kentleşme görüntü ve gürültü kirliliği gibi ikincil sorunlar da göze çarpmaktadır. İstanbul'da hava kirliliği ise doğalgazın il genelinde yaygınlaştırılmasıyla büyük ölçüde azalma göstermekle birlikte hâlen büyük bir sorun teşkil etmektedir. Nüfus yoğunluğuna paralel olarak artan trafik yoğunluğu, ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı ve sanayi kuruluşları (madeni eşya, makine, otomotiv, gemi yapımı, kimya, dokuma, konfeksiyon, hazır gıda, cam, porselen ve çimento sanayii) hava kirliliğine neden olan başlıca kaynaklardır. İkitelli, Beylikdüzü, Yenibosna, Bayrampaşa ve Hadımköy, Avrupa yakasında sanayinin yoğun olduğu bölgelerdir. Poliklorlu dibenzo-p-dioksin ve poliklorlu dibenzofuran bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonlarının araştırıldığı bu çalışmada, örneklemeye noktaları seçilirken farklı kaynak gruplarını karakterize etmeleri dikkate alınmıştır.

2.1.1 Davutpaşa Kampüsü Örneklemeye Noktası

Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa Kampüsü, İstanbul Avrupa yakası Esenler ilçesinde yer almaktadır (Şekil 2.1). Örnekleyici yerden yüksekliği yaklaşık 10 m olan İnşaat

Fakültesi çatısına yerleştirilmiştir. Davutpaşa örnekleme noktasının en önemli özelliği yerleşim ve sanayi yapılarının bir arada bulunmasıdır.

İstanbul'un en büyük organize sanayi bölgelerinden biri olan İkitelli Organize Sanayi Bölgesi örnekleme noktasının yaklaşık 9 km kuzey doğusunda yer almaktadır. Yine örnekleme noktası yakın çevresinde yer alan Davutpaşa ve Bayrampaşa semtlerinde döküm, mobilya, otomotiv, ambalaj, tekstil, dokuma ve plastik sanayii gibi pek çok sanayi kuruluşu bulunmaktadır. Esenler sınırları içerisinde yer alan endüstriyel atölyeler, örnekleme noktasını etkileyen en önemli emisyon kaynağı olarak düşünülmektedir. Üretim prosesleri sırasında oluşan endüstriyel atıkların (tekstil atıkları vb.) yakılması, bölgedeki hava kalitesi üzerinde etkili diğer biremisyon kaynağıdır. Yine bölgenin sosyo ekonomik yapısından dolayı doğalgazın yaygın olarak kullanılmaması, özellikle kış aylarında etkili kirletici kaynağı olarak görülmektedir. Örnekleme noktasının yaklaşık 1.5 km kuzeydoğusunda bulunan Esenler Şehirlerarası Otobüs Terminali de bölgede motorlu araç emisyonlarının en önemli kaynağıdır.



Şekil 2.1 Örnekleme noktalarının yerleri

2.1.2 Yıldız Kampüsü Örnekleme Noktası

Yıldız Teknik Üniversitesi Yıldız Kampüsü, İstanbul Avrupa Yakasında Beşiktaş semtinde yer alır. Örnekleme noktası şehrin diğer semtleri ve Boğaziçi Köprüsü ile bağlantıyı sağlayan ana yol üzerinde bulunduğundan yoğun araç trafiğine maruz kalmaktadır. Yine örnekleme noktasının yaklaşık 1 km güneyinde şehiriçi yolcu iskelesi yer alır.

Örnekleme noktası yakın çevresinde endüstriyel aktivite olmayıp ticarethaneler ve yerleşim bir arada bulunmaktadır. Örnekleme cihazı yerden yaklaşık 4 m yüksekliktedir.

2.1.3 Fenertepe Örnekleme Noktası

Fenertepe örnekleme noktası İstanbul ilinin Arnavutköy ilçesinde yer almaktadır. İlçe, doğuda Eyüp, güneyde Başakşehir, Esenyurt ve Büyükçekmece, batıda Çatalca ve kuzeyde Karadeniz ile çevrilidir. İlçe geniş ormanlık alan ile çevrili olup Ormanlar, ilçenin güney doğusunda, kuzeyinde ve kuzey batısında yoğunlaşmaktadır.

İlçe topraklarının üçte birinden fazlası (%35, 176,4 km²) tarım alanı olup, ormanlık alanlar arasında da yer yer tarımsal araziler bulunmaktadır. Örnekleme noktası yakın çevresinde sanayi kuruluşları yoğunlukla 21 km batısında yer alan Hadımköy'de bulunmaktadır. Örnekleme noktasının yaklaşık 9 km kuzeydoğusunda tıbbi atık yakma tesisi, 12 km güney-güneydoğusunda gasifikasyon tesisi bulunmaktadır. Örnekleme cihazı yerden yaklaşık 15 m yüksekliktedir.

2.2 Örnekleme Metodu

Poliklorlu dibenzo-p-dioksin ve poliklorlu dibenzofuran bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonlarının araştırıldığı bu çalışmada, örneklemeler Mayıs 2011 ve Mayıs 2013 tarihleri arasında, aylık ve eş zamanlı olarak yapılmıştır. Örnekleme ve analizler, EPA Metod TO-9A'ya göre yapılmıştır. Örnekleme için yüksek hacimli hava örnekleyici (TECORA-ECHO HiVol) kullanılmış, örnekleyici yaklaşık 225 lt/dak debi ile çalıştırılarak 645-3038 m³ aralığında hava örneklenmiştir. Meteorolojik veriler, her bir örnekleme istasyonuna kurulan Vantage Pro2 Plus Kablosuz Meteoroloji İstasyonları ile belirlenmiştir.

2.2.1 Yüksek Hacimli Hava Örnekleyici

Örnekleme için "TCR-Tecora Hivol" marka yüksek hacimli hava örnekleyici kullanılmıştır (Şekil 2.2). Cihaz, 100-600 lt/dak debi aralığında çalışma kapasitesine sahip olup, optimum çalışma aralığı 180-225 lt/dak'dır ve bu çalışmada 225 lt/dak debi değeri ile çalıştırılmıştır. 102 mm çaplı filtre başlığı ve 58x125 mm ebatlarında cam kartuşu içeren örnekleme modülü ile partikül ve gaz fazları aynı anda örneklenebilmektedir.

Çalışmada kullanılan cam yünü filtrelerin çapı 10 cm, PUF'un çapı 6 cm uzunluğu ise yaklaşık 8 cm'dir. Çalışmada kullanılan yüksek hacimli örnekleyicinin en temel özellikleri standart ve mevcut şartlara göre debinin otomatik bir şekilde kontrol edilmesi, ayrıca debi, toplam hacim, ortam basıncı, ortam sıcaklığı ve filtre basınç kaybının sürekli olarak ölçülüp kayıt edilmesidir. Ayrıca örnekleyicide EN ISO 5167 standartlarına göre yapılmış ventüri tipi gaz ölçer kullanılmaktadır ve her türlü hava koşullarında (-3 +40 °C) çalışabilmektedir.



Şekil 2.2 Yüksek hacimli hava örnekleyici

Partikül fazı örnekleme için 102 mm çaplı cam yünü filtre, gaz fazı örnekleme için ise PUF (poly urethan foam) olarak adlandırılan sünger adsorban olarak kullanılmıştır (Şekil 2.3). Örnekleme modülünün üst bölümünde yer alan filtre başlığına cam yünü filtre, ondan sonra yer alan cam kartuş içerisine ise PUF adsorban yerleştirilmiş, böylelikle çekilen havanın filtre ve PUF adsorbandan geçişi sırasında sırasıyla partikül ve gaz fazları örneklenmiştir.



Şekil 2.3 Örneklemme aparatları a) Modül b) PUF içeren camkartuşlar c) Cam yünü filtre

Örneklemme öncesinde yüksek hacimli hava örnekleyici, TCR Tecora Flowcal Air marka çok fonksiyonlu kalibratör ile kalibre edilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 TCR Tecora marka kalibratör

2.2.2 Meteoroloji İstasyonu

Vantage Pro2 Plus Kablosuz Meteoroloji İstasyonu ile barometrik basınç, rüzgar hızı/yönü, sıcaklık, nem, yağış, solar radyasyon ve UV gibi parametrelerin ölçümü yapılmıştır (Şekil 2.5). Meteoroloji istasyonunun çalışma prensibi, tüm parametrelerin ayrı sensörlerle ölçülmesi ve ölçüm verilerinin cihaza ait konsolda bulunan veri kayıt edicide depolanmasına dayanır. Tüm sensörler güneş panelinden sağlanan enerji ile çalışırken, sadece kapalı günlerde ve geceleri lityum pil ile çalışır.



Şekil 2.5 Kablosuz meteoroloji istasyonu

2.3 Analitik İşlemler

Örnekleme modülü örnekleme öncesinde uygun solventlerle (hekzan, diklorometan) temizlenerek olabilecek kontaminasyon önlenir. Yine örnekleme alanına ve laboratuara taşınma sırasında olabilecek kontaminasyonun önlenmesi için; filtreler hekzan ile yıkanmış alüminyum folyoya sarılı halde, PUF ise hekzan ile yıkanmış ve hava almaz alüminyum kutu içinde taşınır. Analitik işlemler örnekleme öncesi ve örnekleme sonrası işlemler olmak üzere iki grupta toplanabilir.

2.3.1 Örnekleme Öncesi İşlemler

Örnekleme öncesinde filtreler kül fırınında 400°C'de 5 saat tutulurak filtre yapısında olabilecek organik bileşikler uzaklaştırılır. Desikatörde 48 saat bekletilen filtreler hekzan ile yıkanmış alüminyum folyoya sarılarak saklanır. Benzer şekilde PUF yapısında olabilecek organik bileşiklerin uzaklaştırılması için; PUF sokslet ekstraktöründe aseton ile 16 saat ve saatte 4 devir olacak şekilde ekstrakte edilir. Eğer PUF tekrar kullanılacaksa ekstraksiyon için dietileter/hekzan (5/10 hacim/hacim) kullanılır. Ekstrakte edilen PUF vakum fırınında ya da çeker ocakta 2-4 saat tutularak solventin uzaklaştırılması sağlanır.

2.3.2 Örnekleme Sonrası İşlemler

PCDD/F bileşikleri atmosferde oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunduklarından, girişim yapabilecek bileşiklerin varlığında analiz edilmeleri oldukça zordur. Bu sebeple yüksek çözünürlüklü gaz kromatograf ve kütle spektrometresi ile analiz öncesinde, mutlaka saflaştırma ve kimyasal ayırma işlemlerinin uygulanması gerekir. Analitik adımlar maddeler halinde sıralanabilir:

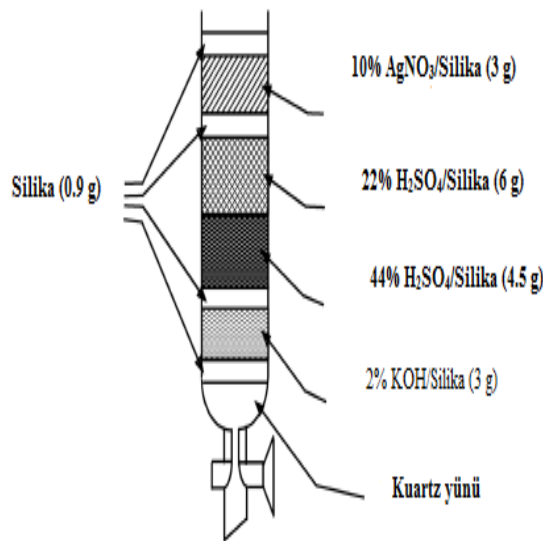
- Ekstraksiyon
- Temizlik (Clean up)
- Bileşiklerin kimyasal alt sınıflarına göre ayrılması (Fraksiyonlama)
- PCDD/F bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi

2.3.2.1 Ekstraksiyon

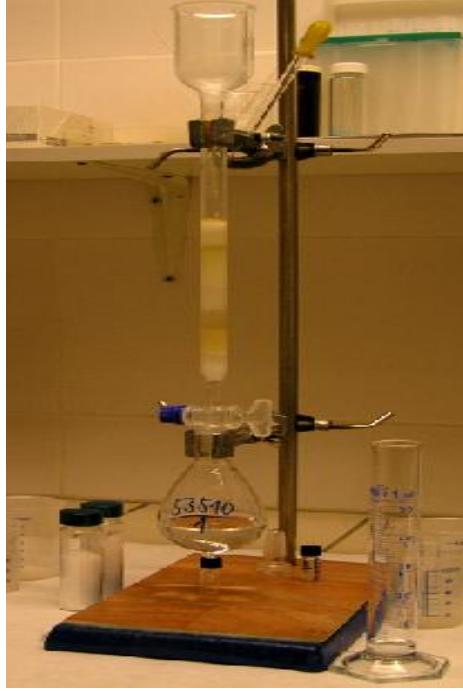
PUF ve filtreler sokslet ekstraktörüne (43 mmx123 mm) yerleştirildikten sonra, numuneye ¹³C₁₂ etiketli 10 µL örnek takviye standardı ve 275 ml toluen eklenir. Ekstraktör ısısı saniyede iki toluen damlası olacak şekilde ayarlanır ve 24 saat ekstraksiyon yapılır. Ekstrakt hacmi döner buharlaştırıcı ile 25 ml'ye konsantre edilir. 100 ml hekzan eklenerek 25 ml'ye konsantre edilir ve işlem bir kez daha tekrar edilir ve 10 ml konsantre sülfürik asit ile çalkalanır. Sokslet ekstraktörüne alternatif olarak, hızlandırılmış solvent ekstraktörde (ASE), PUF adsorbent ve filtrenin ekstraksiyonu için kullanılmaktadır. ASE, otomatik ekstraksiyon sistemidir ve farklı ortamlarda bulunan (toprak, sediment, çamur, filtre ve PUF adsorbant) organik maddelerin ekstraksiyonu için kullanılır. Bu sistemde, konvansiyonel ekstraksiyon sistemlerinden farklı olarak, solvent yüksek sıcaklıkta (100°C) kullanılabilir. Ekstraksiyon hücreğine uygulanan basınç (1500 psi ya da 100 Bar), solventin kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıkta dahi, sıvı halde kalmasını sağlar. En önemli avantajı, diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre oldukça hızlı olmasıdır. Örneğin sokslet yöntemi ile 4-48 saat arasında gerçekleşen ekstraksiyon ASE ile 20-30 dakika'da gerçekleşir.

2.3.2.2 Numune temizleme (clean up)

PCDD/F bileşikleri çevresel ortamlarda oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunduklarından, numune içinde olabilecek diğer kirleticilerin ve girişim yapabilecek bileşiklerin uygun temizleme yöntemleri ile uzaklaştırılması zorunludur. Konsantre sülfürik asit, sodyum hidroksit çözeltisi, jel permeasyon ya da ya da bu tekniklerin kombinasyonu temizleme işlemi için kullanılır. Bu çalışmada çoklu tabaka silika jel kolon tekniği kullanılmıştır. Çoklu tabaka silika jel tekniği, son zamanlarda en çok tercih edilen temizleme yöntemidir. Kolon, kimyasal olarak şartlandırılmış yedi adet silika jel tabakasından oluşur. Sülfür bileşikleri, silika jele enjekte edilmiş AgNO_3 , elemental civa ya da toz bakır ile giderilir. Yağların (alifatik hidrokarbonların) giderilmesi için; dimetilsulfoksit ile ters ekstraksiyon yapılır. Sülfürik asit ise basit organik bileşiklerin ve yağların giderilmesi için kullanılırken; asidik bileşiklerin giderimi için KOH kullanılır. PCB ve PCDD/F bileşikleri, silika jel kolonda tutulmadan geçerler. Kolonlar 15 mm çapında ve 300 mm uzunluğundadır (Şekil 2.6). Kolonun alt kısmına kuartz yünü yerleştirilir. Daha sonra sırasıyla 3g % 2 KOH içeren silika jel, 4.5 g %22 H_2SO_4 içeren silikajel, 6 g %44 H_2SO_4 içeren silikajel, 3 g %10 AgNO_3 içeren silika jel ve 20 g susuz sodyum sülfat eklenir ve her tabaka 0.9 g silika ile ayrılarak kolon hazırlanır. Ekstrakt silika jel kolonun üst kısmından verilir ve hekzan ile seyreltilerek Kuderna Danish konsantratör ile 0.5-1 ml'ye konsantre edilir.



Şekil 2.6 (a) Çoklu tabaka silika jel kolon



Şekil 2.6 (b) Çoklu tabaka cam silika jel kolon

2.3.2.3 Ayırma (Fraksiyonlama)

Ayırma işlemi ile PCDD/F bileşikleri diğer benzer yapılardan ayrılır, aynı zamanda farklı bileşik gruplarının paralel olarak belirlenmesi sağlanır. HRGC/MS analizi sırasında PCDD/F bileşikleri için potansiyel girişim yapabilen PCB'ler, klorlu pestisitler, naftalenler, difenileterler, difenilmetanlar, metoksibifeniller ve diğer gruplar ayrılır. Fraksiyonlama için alüminyum oksit, florisil (magnezyum silikat) ya da aktif kömür kolonları kullanılırken bu çalışmada florisil kullanılmıştır (Şekil 2.7). Florisil kolonu daha yüksek ayırma verimine sahip olduğundan PCB 77, PCB 81, PCB 126 ve PCB 169 gibi bileşikler ayrılır. Hekzan fraksiyonu dioksin benzeri olmayan PCB'ler ile mono ve diorto PCB'ler ayrılır ve kuderna danish konsantratör ile 0.5-1 ml'ye konsantre edilir. Diklorometan fraksiyonu ile PCDD/F ve non-orto PCB'ler ayrılır ve konsantre edilir. Ekstrakt hacmi azot gazı ile minimuma indirgenir enjeksiyon standardı eklendikten sonra HRGC/HRMS'e 2-4 µl enjekte edilir.



Şekil 2.7 Florisil kolon

2.3.2.4 Bileşiklerin Kalitatif ve Kantitatif Olarak Belirlenmesi

Analizler yüksek çözünürlüklü gaz kromatografi ve kütle spektrometresi (HRGC/HRMS, Trace GC 2000 and Finnigan MAT 95 XP) ile yapılmıştır. Rutin kromatografik ayırım sırasında, polar kolon (DB-5, STX-500) kullanılmıştır. Kolonun uzunluğu 60 m, iç çapı 0.25 mm, film kalınlığı ise 0.25 μm 'dir. Örnekler, Triplus Otosampler ile enjekte edilmiştir. Ölçülen her bir örnek için enjeksiyon hacmi 2 μL 'dir. Taşıyıcı gaz helyum olup akış hızı 1-2 mL/dak'dır. Yüksek çözünürlüklü gaz kromatograf (HRGC)'in çalışma programı 200°C'de (2 dak), 220 °C'de (16 dak), 235 °C'de (7 dak) ve bitiş sıcaklığı 330 °C'de (5 dak) olarak ayarlanmıştır. Analizler SIM (Selected Ion Monitoring) modunda ve yüksek çözünürlükte ($R \geq 10000$) yapılmıştır.

2.4 Kalite Kontrol

PCDD/F bileşiklerinin analizi, EPA Metod TO-9A'da bildirilen kalite/kontrol prosedürüne göre yapılmış; bu sebeple örnekleme standartı ve ekstraksiyon standartı kullanılmıştır. Örnekleme standartı olarak 3 ng ^{37}Cl -2,3,7,8-T₄CDD, örnekleme öncesinde PUF'a enjekte edilmiştir. Örnekleme standartı, örnekleme sırasında geri kazanımı ve olabilecek girişimleri belirlemek için kullanılır. Laboratuarda yapılan analitik işlemler

(ekstraksiyon, temizleme, ayırma) sırasında olabilecek kayıpları belirlemek için ekstraksiyon standartı olarak 0.2 ng $^{13}\text{C}_{12}$, ekstraksiyon işleminden önce numuneye eklenmiştir. ^{37}Cl -2,3,7,8-T₄CDD için geri kazanım değeri %90-%110 aralığında belirlenmiştir. $^{13}\text{C}_{12}$ -CDD/F için geri kazanım değerleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Elde edilen geri kazanım değerleri EPA Method TO-9A’da tetra-CDD/F, penta-CDD/F, hekza-CDD/F için %50-%120 aralığında, hepta-CDD/F ve okta-CDD/F için %40-%120 aralığında bildirilen değerler ile uyumludur.

Çizelge 2.1 Ekstraksiyon standartı geri kazanım değerleri

Türdeş	Partikül	Gaz
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	77	80
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	89	93
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-PeCDD	79	83
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	86	81
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	71	71
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	63	69
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	79	76
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	87	91
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	70	77
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	77	86
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	81	81
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	75	80
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	61	61

PUF adsorbentin kırılma noktasını tespit etmek amacıyla; Mayıs 2011 ve Şubat 2012 tarihlerinde yapılan ölçümlerde, PUF’lar cam kartuşa iki parça olarak yerleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Kırılma noktası denemeleri

fg/m ³	Mayıs 2011 (645 m ³ hava)		Şubat 2012 (1743 m ³ hava)	
	PUF 1	PUF 2	PUF 1	PUF 2
PCDD	25	ND	10	ND
PCDF	40	ND	116	7
Toplam	65	ND	126	7

Filtre ve PUF’un örnekleme alanına taşınması sırasında olabilecek bulaşmaların tespitedilmesi için alan şahit örnekleme yapılmış ve PCDD/F türdeşleri tespit edilememiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Atmosferik Konsantrasyonların Değerlendirilmesi

Bu bölümde 210 adet PCDD/F türdeşi arasında, sadece benzen halkasının 2,3,7,8 pozisyonlarında klor içeren 17 adet türdeşin gaz ve partikül faz konsantrasyonları belirlenmiştir. Kütlesel konsantrasyonlar Denklem (3.1), I-TEQ değerleri ise Denklem (3.4)'e göre hesaplanmıştır. Toksisite eşdeğer miktarlarının (TEQ) hesaplanması için NATO/CCMS (1988) tarafından bildirilmiş olan Toksisite Eşdeğer Faktör (TEF)'leri kullanılmıştır.

$$C = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

C: Konsantrasyon (ng/m³)

m: Bileşiğin gaz kromatografi ile belirlenen kütlesel miktarı (ng)

V: Örneklenen hava hacmi (m³)

I-TEQ konsantrasyonlarının belirlenmesi için her bir türdeşin kütlesel miktarı (ng) Toksisite Eşdeğer Faktörü (TEF) ile çarpılmıştır.

$$C = (m \times TEF) \quad (3.2)$$

C: I-TEQ konsantrasyonu (I-TEQ ng/m³)

m: Kütlesel miktar (ng)

TEF: Toksisite Eşdeğer Faktör

Bu bölümde, PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları, konsantrasyonların alansal ve zamansal değişimleri ile bu değişime neden olabilecek etmenler her bir örnekleme noktası için değerlendirilmiştir. Kirleticilerin atmosferik konsantrasyonlarını etkileyen en önemli faktörlerden biri olan "meteorolojik parametrelerle", konsantrasyon arasındaki ilişki istatistiksel analizlerle araştırılmıştır. Bunlara ilaveten bu bileşiklerin çevresel davranışlarının belirlenmesinde anahtar parametre olan gaz/partikül oranı belirlenmiş ve bu oran matematiksel formüllere dayanan tahmin modelleri ile karşılaştırılmıştır.

3.1.1 Davutpaşa Örnekleme Noktası

Davutpaşa örnekleme noktasında Mayıs 2011 ve Mayıs 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerin sonuçları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Ortalama konsantrasyon 3325 fg/m^3 olup, konsantrasyonların oldukça geniş bir aralıkta değişim gösterdiği tespit edilmiştir. PCDD türdeşleri ortalama konsantrasyonu 1018 fg/m^3 ($63\text{-}3223 \text{ fg/m}^3$), PCDF türdeşleri ortalama konsantrasyonu ise 2307 fg/m^3 ($73\text{-}12703 \text{ fg/m}^3$) olduğundan, furan türdeşlerinin baskın türdeşler olduğu tespit edilmiştir. Ortalama I-TEQ konsantrasyonu 172 fg I-TEQ/m^3 olup I-TEQ konsantrasyonları 2 fg/m^3 ve 696 fg/m^3 aralığında değişim göstermiştir. PCDD türdeşleri $\Sigma\text{I-TEQ}$ değeri 34 fg/m^3 , PCDF türdeşleri $\Sigma\text{I-TEQ}$ değeri ise 138 fg/m^3 ’tür. PCDD türdeşleri’nin toksisitesi PCDF türdeşlerine göre daha yüksek olmasına rağmen, atmosferik konsantrasyonlarının düşük olması I-TEQ değerlerinin de düşük olmasına neden olur. Davutpaşa örnekleme noktası için belirlenen ortalama 172 fg I-TEQ/m^3 konsantrasyon değeri, literatürde kentsel ve endüstriyel alanlar için belirlenen konsantrasyon ($100\text{-}400 \text{ fg I-TEQ/m}^3$) aralığındadır. Davutpaşa örnekleme noktasında belirlenen konsantrasyonlar, Li vd. (2008a) [237], $18\text{-}644 \text{ fg I-TEQ/m}^3$, Choi vd. (2008) [64] 152 fg I-TEQ/m^3 ($10\text{-}5791 \text{ fg I-TEQ/m}^3$), Assuncáo vd. (2005) [135] $47\text{-}751 \text{ fg I-TEQ/m}^3$ tarafından kentsel alanlar için bildirilmiş konsantrasyon değerlerine benzer iken Mandalakis vd. (2002) [134] 42 fg I-TEQ/m^3 , Menichini vd. (2007)[140] 65 fg I-TEQ /m^3 , Correa vd. (2004) [132] ($40\text{-}55 \text{ fg I-TEQ/m}^3$) tarafından bildirilen konsantrasyon değerlerinden yüksektir. Davutpaşa örnekleme noktası endüstri (tekstil, otomotiv yan sanayi, gıda, alüminyum, demir, plastik doğrama, mobilya vd.) ve yerleşimin bir arada bulunduğu noktadadır. İlçenin sosyo-ekonomik yapısından dolayı

doğalgaz kullanımı yaygın değildir. Bu sebeple, sanayi kuruluşları ile evlerde kullanılan kalitesiz katı yakıtlar (odun, kömür, yağ) ile özellikle atölyelerde yakılan proses atıkları (tekstil atıkları, mobilya atıkları vb.) örnekleme noktasında en önemli PCDD/F kaynakları olarak düşünülmektedir. Bununla beraber İstanbul'un en büyük organize sanayi bölgelerinden biri olan İkitelli Organize Sanayi Bölgesi, örnekleme noktasının kuşuçuşu yaklaşık 9 km kuzey batısında İstanbul Sarı Dökümcüler Sanayi Sitesi ise yaklaşık 3 km NNE yönünde yer alır ve dökümcüler sitesi özellikle metal ergitme proseslerinden dolayı potansiyel PCDD/F kaynağı olarak düşünülmektedir. Örnekleme noktasının ana yollara olan yakınlığı ve yaklaşık 2 km kuzey doğusunda bulunan şehirlerarası otobüs terminali motorlu araç emisyonlarının en önemli kaynağıdır.

Çizelge 3.1 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonları

	PCDD (fg/m ³)	PCDF (fg/m ³)	PCDD/F (fg/m ³)	PCDD (fg I- TEQ/m ³)	PCDF (fg I- TEQ/m ³)	PCDD/F (fg I- TEQ/m ³)	Örnekleme Hacmi (m ³)
Mayıs 11	501	980	1481	8	86	94	645
Haziran 11	83	161	244	0	11	11	1615
Temmuz 11	252	344	596	3	13	16	1740
Ağustos 11	188	321	509	1	12	13	2228
Eylül 11	63	127	190	1	1	2	2080
Ekim 11	821	1615	2436	27	164	191	1748
Kasım 11	2633	3666	6298	98	362	460	1699
Aralık 11	2628	12703	15331	106	324	430	1795
Ocak 12	1498	2229	3727	55	217	272	1887
Şubat 12	3223	7515	10739	134	562	696	1743
Mart 12	2072	3127	5199	71	272	343	1771
Nisan 12	361	990	1351	6	62	68	1904
Mayıs 12	386	665	1051	5	48	52	1938
Haziran 12	69	73	142	0	7	7	1920
Temmuz 12	130	308	438	1	18	19	2248
Ağustos 12	181	201	382	0	16	17	1685
Eylül 12	634	1115	1749	25	79	103	2206
Ekim 12	198	252	450	2	18	20	3038
Ocak 13	1148	7681	8829	28	132	160	2072
Şubat 13	1984	2642	4626	67	235	302	2167
Mart 13	1717	2267	3984	62	210	272	2229
Nisan 13	1739	2534	4273	53	198	251	1969
Mayıs 2013	902	1554	2456	30	124	154	2134
Ortalama	1018	2307	3325	34	138	172	1933

3.1.2 Yıldız Örnekleme Noktası

Yıldız örnekleme noktasında en yüksek konsantrasyon 6255 fg/m³ olarak Şubat 2012’de, en düşük konsantrasyon ise 89 fg/m³ olarak Ağustos 2011’de belirlenmiştir. Ortalama konsantrasyon 1257 fg/m³ olarak belirlenmiş ve Davutpaşa’dan farklı olarak bu noktada PCDD türdeşleri konsantrasyonu (643 fg/m³), PCDF türdeşleri konsantrasyonundan (614 fg/m³) yüksek bulunmuştur (Çizelge 3.2). Bu durum her iki örnekleme noktasında baskın PCDD/F kaynaklarının farklı olması ile açıklanabilir. Yıldız örnekleme noktası civarında endüstriyel aktivite yoktur. Örnekleme noktası, özellikle toplu taşıma araçlarının yoğun olduğu gündüz saatlerinde yoğun araç trafiğine maruz kalmaktadır. PCDD konsantrasyonunun yüksek olması da, bu örnekleme noktasında motorlu araç emisyonlarının baskın kaynak olduğunu doğrular niteliktedir. I-TEQ konsantrasyonları 0-383 fg I-TEQ/m³ aralığında olup ortalama I-TEQ konsantrasyonu 67 fg I-TEQ/m³ olarak belirlenmiştir. PCDD türdeşleri I-TEQ konsantrasyonu 12 fg/m³, PCDF konsantrasyonu ise 55 fg/m³tür.

Çizelge 3.2 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonları

	PCDD (fg/m ³)	PCDF (fg/m ³)	PCDD/F (fg/m ³)	PCDD (fg I- TEQ/m ³)	PCDF (fg I-TEQ/m ³)	PCDD/F (fg I- TEQ/m ³)	Örnekleme Hacmi (m ³)
Mayıs 11	391	346	736	2	26	28	645
Haziran 11	173	306	480	0,5	21	21	1293
Temmuz 11	176	213	389	1	15	16	1481
Ağustos 11	37	52	89	0	1	1	1936
Eylül 11	75	104	179	0	0	0	1915
Ekim 11	743	635	1378	13	59	72	1188
Kasım 11	857	492	1349	15	50	65	1952
Aralık 11	1617	1457	3075	45	141	186	1772
Ocak 12	323	393	715	1	38	39	911
Şubat 12	3129	3126	6255	95	288	383	1431
Mart 12	1642	233	1875	34	118	152	1948
Nisan 12	279	474	753	4	43	47	1745
Mayıs 12	268	335	603	2	24	26	1931
Haziran 12	78	24	102	0	1	1	1937
Temmuz 12	64	58	122	0	3	3	2260
Ağustos 12	77	82	159	0	0	1	2248
Eylül 12	240	298	538	2	20	22	1606
Ekim 12	209	174	383	3	43	47	1572
Ocak 13	1053	917	1970	18	80	98	1961
Şubat 13	1060	1209	2269	7	38	46	2248
Mart 13	1152	1221	2373	23	113	136	2634
Nisan 13	911	1582	2493	16	103	119	1581
Mayıs 2013	240	389	629	3	38	41	1223
Ortalama	643	614	1257	12	55	67	1714

3.1.3 Fenertepe Örnekleme Noktası

Fenertepe örnekleme noktasında yapılan ölçüm sonuçları Çizelge 3.3'te gösterilmiştir. En yüksek konsantrasyon 3012 fg/m^3 olarak Şubat 2012'de, en düşük konsantrasyon ise 36 fg/m^3 olarak Haziran 2012'de belirlenmiştir. Ortalama PCDD/F konsantrasyonu 902 fg/m^3 olarak belirlenmiş olup, PCDD konsantrasyonu 322 fg/m^3 , PCDF konsantrasyonu ise 580 fg/m^3 'tür. Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde burada da PCDF türdeşleri baskın olup, PCDD türdeşlerinin yaklaşık 1.8 katıdır. Ortalama I-TEQ konsantrasyonu 48 fg/m^3 olup, PCDD konsantrasyonu 7 fg/m^3 , PCDF konsantrasyonu ise 41 fg/m^3 'tür. En düşük konsantrasyonlar Fenertepe örnekleme noktasında belirlenmiş olup, bu sonuç beklenen durum ile uyumludur. Fenertepe örnekleme noktası şehir merkezine yaklaşık 30 km uzaklıkta ve yarı kentsel özellikte bir bölge olup, popülasyon ve trafik yoğunluğu diğer örnekleme noktalarına göre daha düşüktür. Fenertepe örnekleme noktası yarı kentsel özellikte olmasına rağmen belirlenen konsantrasyonlar, literatürde kırsal alanlar için bildirilen konsantrasyon ($500\text{-}4000 \text{ fg/m}^3$; $20\text{-}50 \text{ fg I-TEQ/m}^3$) [36] aralığındadır. Literatürde benzer konsantrasyonların bildirildiği çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Sin vd. (2002) [130] Çin (Hong Kong)'de, Mandalakis vd. (2002) [134] ise Yunanistan (Atina)'da kentsel alanda yaptıkları çalışmalarda PCDD/F konsantrasyonunu sırasıyla 46 fg I-TEQ/m^3 , 42 fg I-TEQ/m^3 , Coutinho vd. (2007) [139] ise Portekiz'de şehir merkezine uzak iki farklı örnekleme noktasında (Porto ve Lizbon) yaptıkları çalışmada PCDD/F konsantrasyonunu sırasıyla 149 fg I-TEQ/m^3 ve 34 fg I-TEQ/m^3 olarak bildirmişlerdir. Benzer özelliklerdeki alanlar için farklı konsantrasyonların belirlenmesi; bu bileşiklerin atmosferik konsantrasyonlarının kaynak sayısı ve çeşidi (spesifik olan veya olmayan), meteorolojik ve topografik koşullar gibi pek çok faktörden etkilendiğinin açık göstergesidir.

Çizelge 3.3 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonları

	PCDD (fg/m ³)	PCDF (fg/m ³)	PCDD/F (fg/m ³)	PCDD (fg I-TEQ/m ³)	PCDF (fg I-TEQ/m ³)	PCDD/F (fg I-TEQ/m ³)
Mayıs 11	81	229	311	1	6	7
Haziran 11	79	98	176	0	7	7
Temmuz 11	333	698	1032	3	14	17
Ağustos 11	92	224	316	0	18	18
Eylül 11	22	76	98	0	7	7
Ekim 11	144	393	538	0	0	0
Kasım 11	491	692	1183	11	52	63
Aralık 11	963	1130	2093	21	100	121
Ocak 12	307	493	800	4	45	49
Şubat 12	1176	1836	3012	47	167	213
Mart 12	409	834	1243	13	59	71
Nisan 12	200	289	488	0	14	15
Mayıs 12	386	607	993	9	36	45
Haziran 12	15	21	36	0	0	1
Temmuz 12	25	38	63	0	3	3
Ağustos 12	56	202	258	0	12	12
Eylül 12	146	350	496	4	25	29
Ekim 12	62	83	144	0	3	3
Ocak 13	1063	1825	2888	25	162	187
Şubat 13	378	856	1234	9	63	72
Mart 13	488	778	1266	11	72	83
Nisan 13	285	1332	1617	6	59	65
Mayıs 13	206	256	461	1	17	18
Ortalama	322	580	902	7	41	48

3.2 Türdeş Profili

Çizelge 3.4'te, 2,3,7,8-esaslı 17 adet PCDD/F türdeşinin her bir örnekleme noktası için ortalama konsantrasyonları gösterilmiştir. Davutpaşa ve Fenertepe örnekleme noktalarında PCDF türdeşleri baskın olup PCDD/PCDF oranı 0.44 ve 0.55 olarak belirlenmiştir. Yıldız örnekleme noktasında diğer örnekleme noktalarından farklı olarak PCDD türdeşleri konsantrasyonu daha fazla olup PCDD/PCDF oranı 1.05 olarak belirlenmiştir. Her bir örnekleme noktası için belirlenen konsantrasyonların ortalamasına göre toplam konsantrasyonun %36'sını PCDD türdeşleri, %64'ünü ise PCDF türdeşleri oluşturmaktadır. Bu durum PCDF türdeşleri ile karakterize edilen atmosferik türdeş profilini kentsel kaynaklar ile açıklayan literatür sonuçları [248, 255] ile uyumludur. Lokal PCDD/F kaynaklarına yakın bölgelerin haricinde PCDD/F bileşiklerinin ortam havası türdeş profilinin oldukça tutarlı olduğu [149, 331, 332] ve

endüstriyel ülkelere ait homolog profili için klor sayısı arttıkça dioksin homolog gruplarının arttığı, furan homolog gruplarının ise azaldığı bildirilmiştir [36]. Bu çalışmada ise klor sayısı arttıkça dioksin ve furan homologları artmıştır. OCDD (%21), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%15), OCDF (%14), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%11) toplam konsantrasyona oranı en fazla olan türdeşlerdir. I-TEQ konsantrasyonuna oranı en fazla olan türdeşler ise 2,3,4,7,8-PeCDF (%41), 1,2,3,6,7,8 HxCDF (%10), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (%9) olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 PCDD/F bileşikleri türdeş profili

	Davutpaşa	Yıldız	Fenertepe	Ort	%	Davutpaşa	Yıldız	Fenertepe	Ort	%
2,3,7,8-TCDD	9	3	2	5	0,2	9	3	1	4	4
1,2,3,7,8-PcDD	28	10	6	15	1	13	5	2	7	7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	20	9	6	12	1	2	1	1	1	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	38	17	12	22	1	4	2	1	2	2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	33	15	10	19	1	3	1	1	2	2
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	322	184	103	203	11	3	2	1	2	2
OCDD	569	405	182	385	21	1	0	0	0	0
PCDD	1018	643	322	661	36	34	12	7	18	19
2,3,7,8-TCDF	100	45	39	62	3	10	5	4	6	6
1,2,3,7,8-PeCDF	97	43	33	58	3	5	2	2	3	3
2,3,4,7,8-PeCDF	141	58	42	80	4	70	29	19	39	41
1,2,3,4,7,8-HxCDF	151	58	52	87	5	15	6	5	9	9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	169	65	55	96	5	17	7	5	10	10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	10	3	3	5	0	1	0	0	0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	143	53	49	82	4	14	6	4	8	8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	468	166	169	267	15	5	2	2	3	3
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	474	21	22	172	9	1	0	0	0	0
OCDF	554	101	117	257	14	0	0	0	0	0
PCDF	2307	614	580	1167	64	138	55	41	78	81
Toplam	3325	1257	902	1828	100	172	67	48	96	100

Literatürde pek çok araştırmacı tarafından benzer sonuçlar bildirilmiş ve Çizelge 3.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 Ortam havasında baskın olarak bulunan türdeşler ile ilgili literatür verileri

Referans	Baskın Türdeş (fg/m ³)	Ülke
[126]	OCDF (%22), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF(%21), OCDD (%13)	Çin
[130]	OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF	Hong-Kong
[149]	OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF	Güney Almanya
[150]	OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF	UK
[151]	OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF	
[158]	OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF	Metalurji Tesisi
[138]	OCDD (%40-55), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%12-20), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%5-10)	İspanya
[332]	OCDD (%66), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%18)	Houston
[125]	OCDF (%20), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%17)	Çin
[138]*	2,3,4,7,8-PeCDF (%30-35), 1,2,3,7,8-PeCDD (%12-17)	İspanya
[127]*	2,3,4,7,8-PeCDF (%44), 2,3,4,6,7,8-HpCDF (%11), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (%10), 1,2,3,7,8-PeCDF (%9), 1,2,3,6,7,8-HxCDF (%11)	Çin
[125]*	2,3,4,7,8-PeCDF (%53), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (%10), 1,2,3,6,7,8-HxCDF (%8), 2,3,4,6,7,8-HxCDF (%8)	Çin

*fg I-TEQ/m³ değerleri baskın olan türdeşler.

Homolog gruplar arasında çok klorlu homolog grupların baskın olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.6). Klor sayısı arttıkça dioksin homologlarının konsantrasyonu artmış, örneğin Cl₄DD klorlu ve Cl₈DD klorlu dioksin homologlarının fraksiyonu % 0.4 ve %30 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde furan homologlarının konsantrasyonu da klor sayısı arttıkça artmış örneğin Cl₄DF klorlu homologların fraksiyonu %5, Cl₈DF homologlarının fraksiyonu ise %20 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak İstanbul atmosferi için belirlenen PCDD/F homolog profilinin endüstriyel ülkeler için bildirilen [36] homolog profili ile uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Bu durum örneklenen hava kütlesinin örnekleme süresince taze olması ile açıklanabilir. Furan homologlarının artışı motorlu araçlarda kurşunlu benzin yerine dizel ve kurşunsuz benzin kullanımına geçilmesi ile de açıklanabilir.

Çizelge 3.6 PCDD/F homolog konsantrasyonları

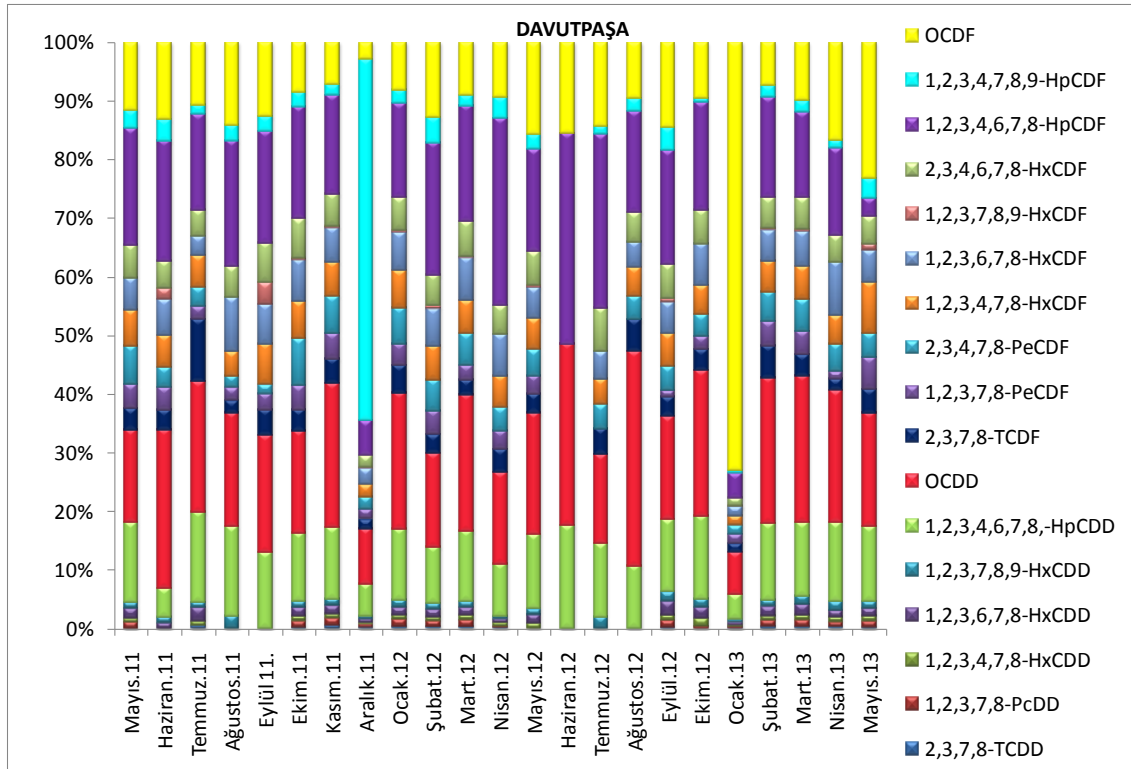
	fg/m ³	% Fraksiyon	fg I-TEQ/m ³	% Fraksiyon
4CIDD	5	0.4	4	8
5CIDD	15	1	7	14
6CIDD	18	1	2	3
7CIDD	203	16	2	4
8CIDD	385	30	0.4	1
4CIDF	62	5	6	12
5CIDF	69	5	21	41
6CIDF	68	5	7	14
7CIDF	220	17	2	3
8CIDF	257	20	0.2	0.4
Toplam	1301	100	51	100

3.2.1 Davutpaşa Örnekleme Noktası

Davutpaşa örnekleme noktasında PCDD türdeşleri konsantrasyonu 1018 fg/m^3 , PCDF türdeşleri konsantrasyonu 2307 fg/m^3 , toplam konsantrasyon ise 3325 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Çok klorlu türdeşler baskın türdeşler olup OCDD (%17), OCDF (%17), 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (%14), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%14) toplam konsantrasyondaki oranı en fazla olan türdeşler iken 2,3,7,8-TCDD (%0.3), 1,2,3,7,8,9-HxCDF (%0.3) oranı en az olan türdeşlerdir (Şekil 3.1, EK-B1). I-TEQ konsantrasyonu değerlendirildiğinde, 2,3,4,7,8-PeCDF (%41), 1,2,3,6,7,8-HxCDF (%10), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (%9), 2,3,4,6,7,8-HxCDF (%8) toplam I-TEQ konsantrasyonuna oranı en fazla olan türdeşlerdir. Bu türdeşlerin birincil kaynağı kurşunsuz benzinli araçlar ve dizel kamyonlardır [65]. OCDD türdeşi yanma kaynaklı olup, katı atık yakma tesisleri, kurşunsuz benzinli araç emisyonları, dizel kamyonlar ile odun ve ağır yağ yakılan endüstriyel prosesler bu türdeşin en önemli kaynaklarıdır [65]. Thub vd. (1995) [63], iki farklı linyit kömür ile yaptıkları çalışmada OCDD ve TCDF'yi baskın türdeşler olarak bildirmiştir. Antrasit için $2,1 \text{ ng TEQ/kg}$ kömür, bitümlü kömür için $5.7\text{-}9.3 \text{ ng TEQ/kg}$ kömür olarak bildirilmiştir. Davutpaşa örnekleme noktasında diğer örnekleme noktalarından farklı olarak, özellikle aralık ayında 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF konsantrasyonunda (%62) önemli artış gözlenmiştir. Bu türdeşin en önemli kaynakları, ikincil alüminyum ve demir ergitme prosesleri, kömür, yağ kullanılan endüstriyel boylerler ve atık yakma tesisleri olarak bildirilmiştir [65]. Yine PCP ile kontamine olmuş ürünlerin termal olarak parçalanması, bu konjenerin bir diğer kaynağıdır. Pentaklorofenol (PCP) tekstil ve odun endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir kimyasaldır. Bu sebeple, Davutpaşa örnekleme noktası çevresinde bulunan atölyelerde PCP bulaşmış tekstil atıklarının ya da mobilya endüstrisinden oluşan atıkların yakılmasının, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF konsantrasyonunda artışa neden olabileceği düşünülmektedir. PCP ile ilgili çalışmalar EK-A3'te gösterilmiştir. Yine örnekleme noktasının yaklaşık 9 km NW yönünde bulunan İkitelli Dökümcüler Sitesi ile yaklaşık 3 km NNE yönünde bulunan İstanbul Sarı Dökümcüler Sanayi Sitesi diğer önemli emisyon kaynakları olarak düşünülmektedir. Döküm üretimi sırasında özellikle metal ergitme prosesinin 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF emisyonuna neden olabileceği düşünülmektedir. 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF türdeşi için Aralık 2011'de Davutpaşa'da en yüksek konsantrasyon (9471 fg/m^3) belirlenmiş, aynı zamanda Yıldız

ve Fenertepe örnekleme noktalarında da nispeten artış gözlenmiştir. Aralık 2011 örnekleme periyodunda hakim rüzgar yönü SSW, NE olarak belirlenmiştir. Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi Davutpaşa örnekleme noktasının bulunduğu bölgede, doğalgaz kullanımı yaygın değildir. Kış mevsiminde kalitesiz fosil yakıt tüketimi artmaktadır. Ocak 2013 tarihinde ise OCDF konsantrasyonunda (%73) belirgin artış gözlenmiştir. Türdeş konsantrasyonlarında özellikle kış aylarında artış gözlenmesi emisyon kaynağının ısınma amaçlı yanma prosesleri olduğunu düşündürmektedir. OCDF'nin en önemli kaynakları motorlu araç emisyonları, kömür yanma prosesleri ve metal ergitme prosesleridir. Ocak 2013 tarihinde hakim rüzgar yönü SW ve ESE olarak belirlenmiştir.

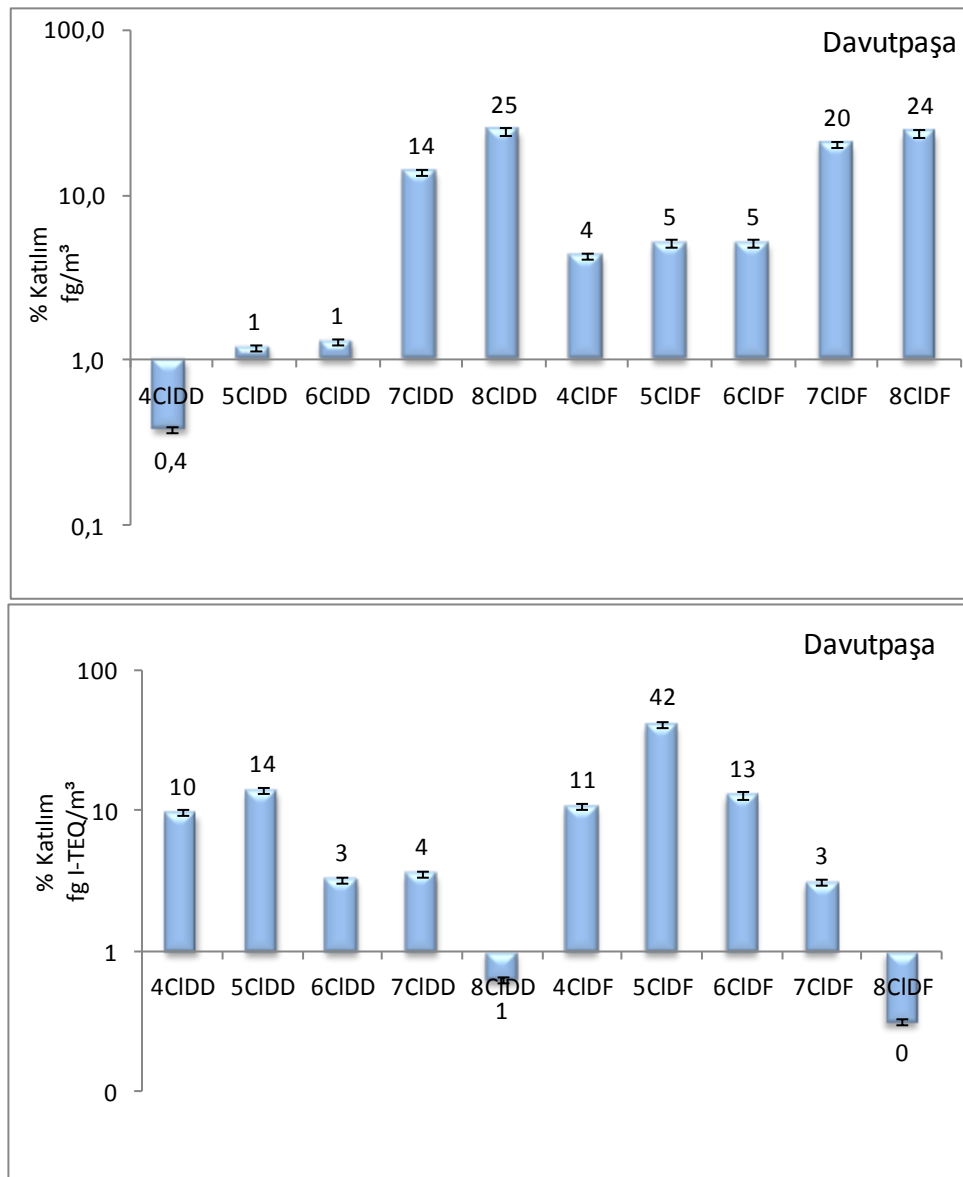
Baskın türdeşlerde dikkate alındığında, endüstriyel kuruluşlar ile konutlarda fosil yakıtlar ile kimyasallarla kontamine olmuş atıkların evsel ısınma amaçlı olarak yakılmasının bölgede özellikle kış aylarında kirletici konsantrasyonlarında artışa neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.1 Davutpaşa örnekleme noktasında PCDD/F türdeş profili.

Homolog profili Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Türdeş profiline benzer şekilde klor sayısı arttıkça dioksin/furan homolog grupların konsantrasyonunda artmıştır. Cl₇CDD ve

Cl_8CDD homolog grupların toplam konsantrasyona katılımı %14 ve %25, Cl_7CDF ve Cl_8CDF homolog gruplarının katılımı %20 ve %24 olarak belirlenmiştir. I-TEQ konsantrasyonu için ise tam tersi durum tespit edilmiştir. Az klorlu homolog grupların konsantrasyonu daha yüksek olup klor sayısı arttıkça konsantrasyon azalmıştır. Örneğin Cl_5DF homolog konsantrasyonu toplam konsantrasyonun %42'sini oluştururken, Cl_8DF 'nin toplam konsantrasyona katılımı %0.3, Cl_8DD 'nin ise %1'dir. Az klorlu konjenerlerin toksisitesinin ve TEF değerlerinin yüksek olması, az klorlu homolog grupların I-TEQ değerlerinin yüksek olması ile açıklanabilir.

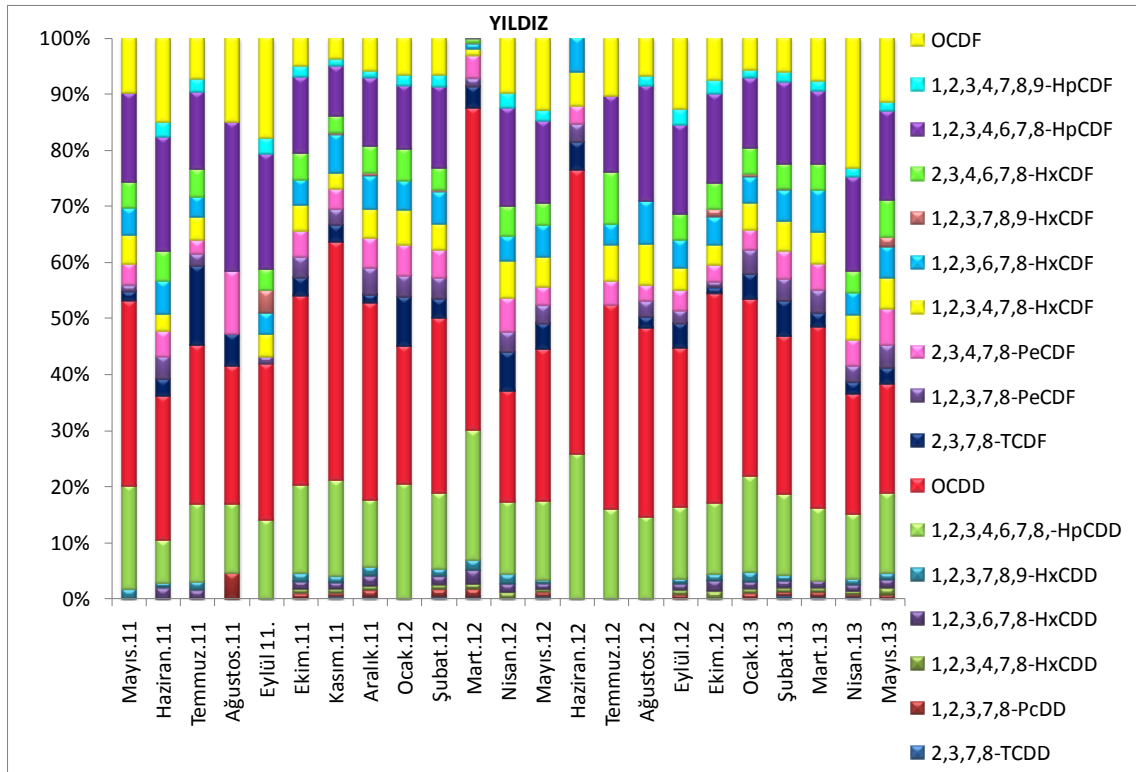


Şekil 3.2 Davutpaşa örnekleme noktası homolog profili

3.2.2 Yıldız Örnekleme Noktası

Yıldız örnekleme noktası için belirlenen türdeş profili Şekil 3.3 ve EK-B2’de gösterilmiştir. Dioksin türdeşleri konsantrasyonu 643 fg/m^3 , furan türdeşleri konsantrasyonu 614 fg/m^3 , toplam konsantrasyon ise 1257 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. OCDD en yüksek konsantrasyona sahip türdeş olup, toplam konsantrasyondaki oranı %32’dir. OCDD’yi takiben, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%15), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%13) ve OCDF (%8) türdeşleri yaygın olan diğer türdeşlerdir.

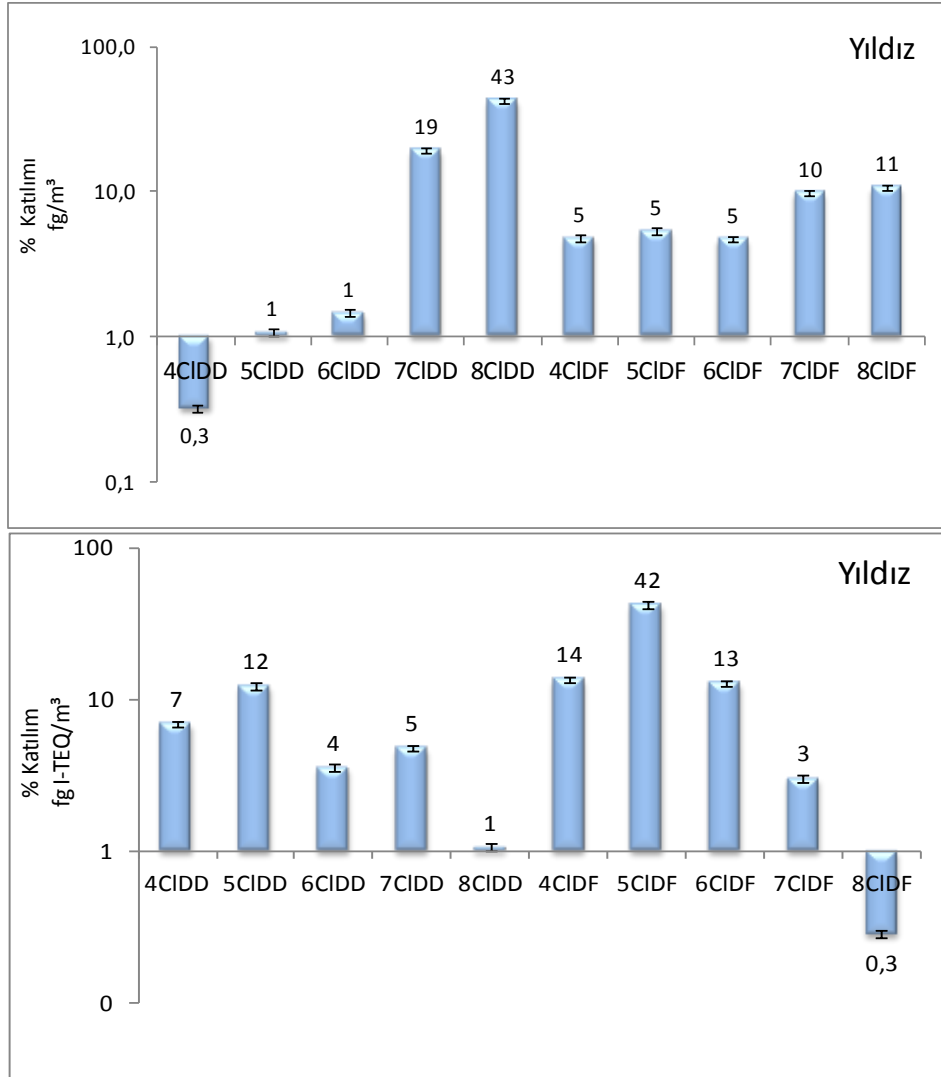
Daha önceki bölümde de açıklandığı gibi bu türdeş profili yanma kaynakları ile ilgilidir. Özellikle OCDD türdeşinin baskın oluşu, bölgede motorlu araç emisyonlarının birincil emisyon kaynağı olduğunu doğrular niteliktedir. Ortalama I-TEQ konsantrasyonu 67 fg I-TEQ/m^3 olup, PCDD konsantrasyonu 12 fg I-TEQ/m^3 , PCDF konsantrasyonu ise 55 fg I-TEQ/m^3 ’tür. Toplam konsantrasyonda en çok payı olan türdeşler 2,3,4,7,8-PeCDF (%44), 1,2,3,6,7,8-HxCDF (%10), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (%9), en az payı olan türdeşler ise OCDD (%1) ve OCDF (%0.2)’dir.



Şekil 3.3 Yıldız örnekleme noktası için türdeş profili

Yıldız örnekleme noktası için homolog profili Şekil 3.4’te gösterilmiştir. Cl_7CDD ve Cl_8CDD homolog grupların toplam konsantrasyona katılımı %19 ve %43, Cl_7CDF ve

Cl₈CDF homolog gruplarının katılımı %10 ve %11 olarak belirlenmiştir. I-TEQ konsantrasyonu için ise tam tersi durum tespit edilmiştir. Az klorlu homolog grupların konsantrasyonu daha yüksek olup klor sayısı arttıkça konsantrasyon azalmıştır. Örneğin Cl₅DF homolog konsantrasyonu toplam konsantrasyonun %42'sini oluştururken Cl₈DF'nin toplam konsantrasyona katılımı %0.3, Cl₈DD'nin ise %1'dir.

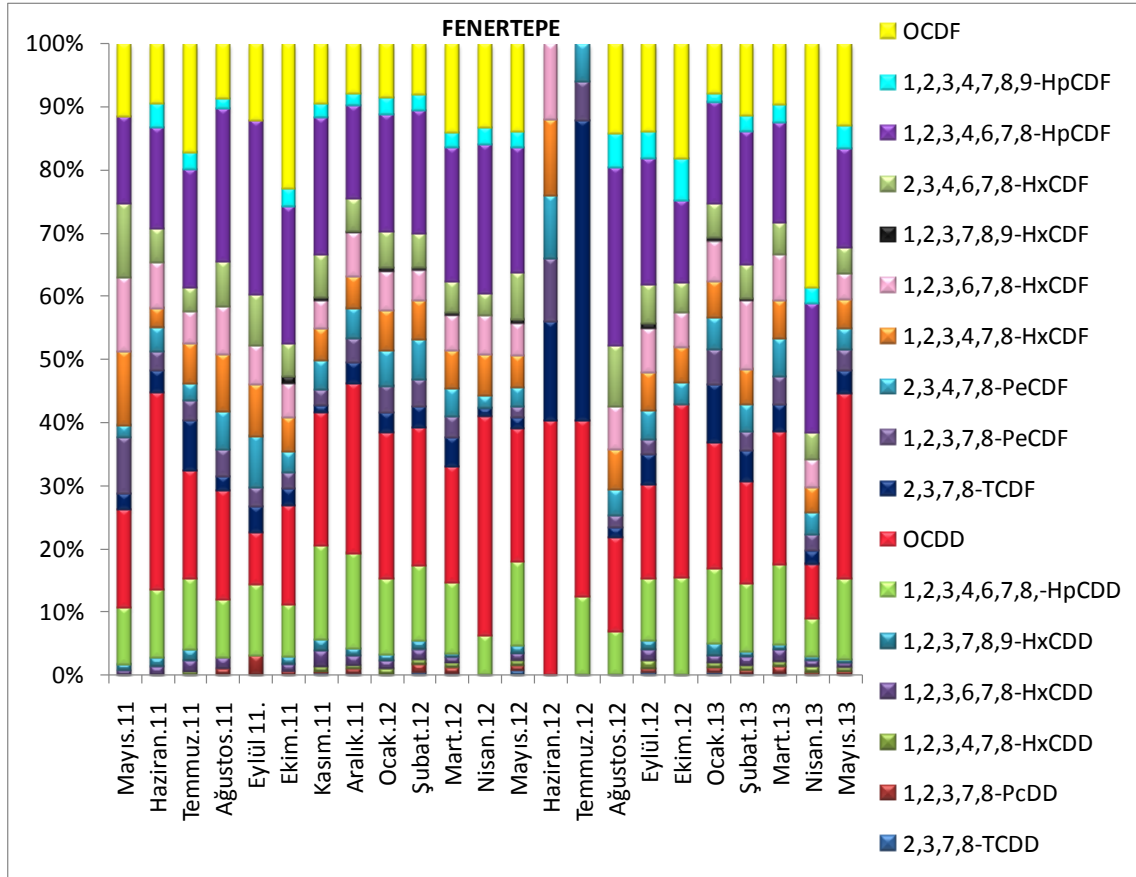


Şekil 3.4 Yıldız örnekleme noktası homolog profili

3.2.3 Fenertepe Örnekleme Noktası

Fenertepe örnekleme noktasında Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde furan türdeşleri baskın olup furan türdeşleri konsantrasyonu 580 fg/m³, dioksin türdeşleri konsantrasyonu ise 322 fg/m³ olarak belirlenmiştir. Türdeş profili diğer örnekleme noktalarına benzer olup, OCDD (%20), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%19), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD

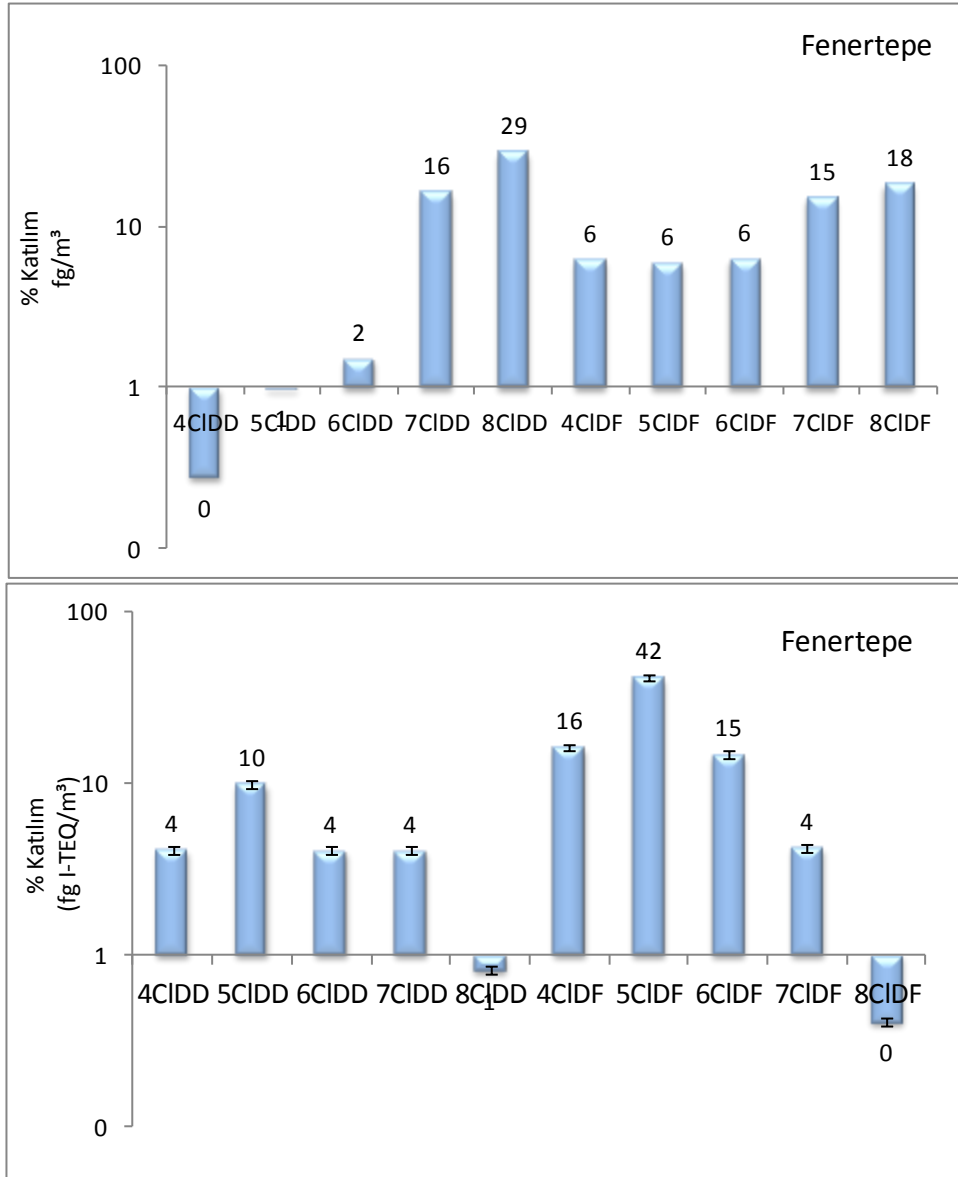
(%11), OCDF (%13) en çok bulunan türdeşlerdir (Şekil 3.5, EK-B3). Toplam I-TEQ konsantrasyonu 48 fg I-TEQ/m³ olup, dioksin türdeşleri 7 fg I-TEQ/m³, furan türdeşleri 41 fg I-TEQ/m³'tür. Toplam I-TEQ'ya katkısı en çok olan türdeşler 2,3,4,7,8-PeCDF (%39), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (%10), 1,2,3,6,7,8-HxCDF (%10) 'dir.



Şekil 3.5 Fenertepe örnekleme noktası türdeş profili

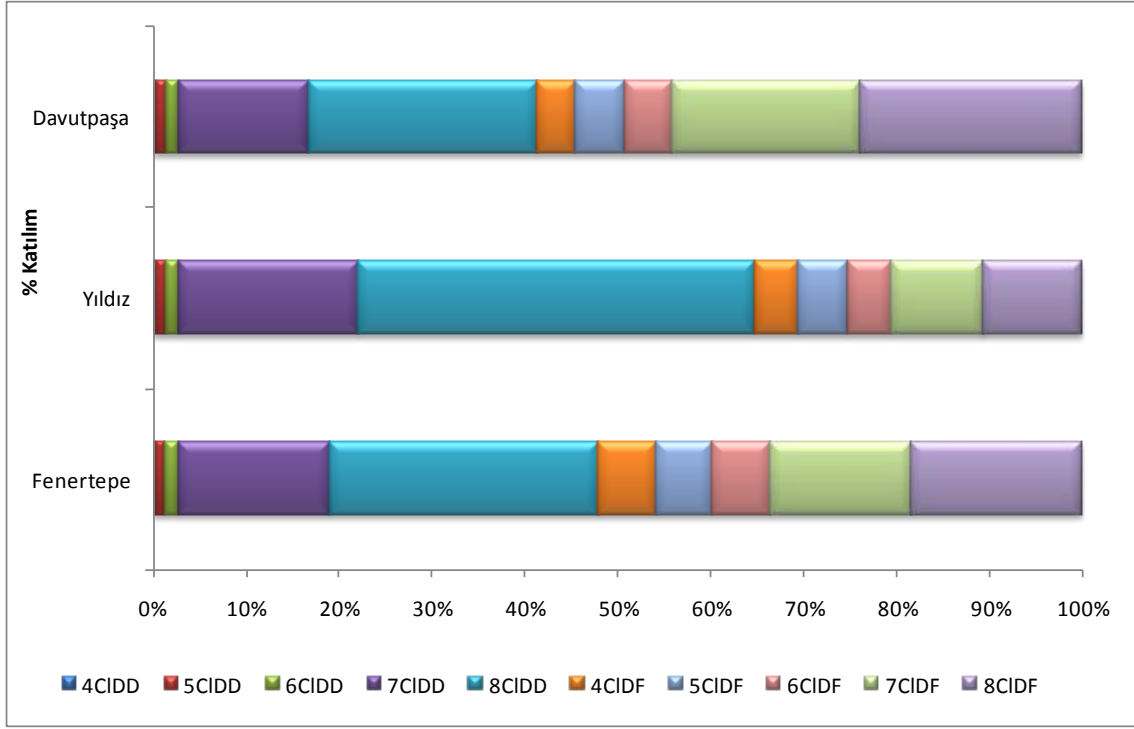
Fenertepe örnekleme noktası için belirlenen homolog profiline göre klor sayısı arttıkça homolog grupların konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir (Şekil 3.6). Örneğin Cl₄DD homologunun ortalama konsantrasyonu 2 fg/m³, Cl₈DD homologunun konsantrasyonu ise 182 fg/m³ belirlenmiştir. Cl₇CDD ve Cl₈CDD homolog grupların toplam konsantrasyona katılımı %16 ve %29, Cl₇CDF ve Cl₈CDF homolog gruplarının katılımı %15 ve %18 olarak belirlenmiştir. I-TEQ konsantrasyonu için ise tam tersi durum tespit edilmiştir. Az klorlu homolog grupların konsantrasyonu daha yüksek olup klor sayısı arttıkça konsantrasyon azalmıştır. Örneğin; Cl₅DF homolog konsantrasyonu, toplam

konsantrasyonun %42'sini oluştururken; Cl₈DF'nin toplam konsantrasyona katılımı %0.4, Cl₈DD'nin ise %1'dir.



Şekil 3.6 Fenertepe örnekleme noktası homolog profili

Şekil 3.7’de tüm örnekleme noktaları için homolog grupların dağılımı gösterilmiştir. 4,5 ve 6 klorlu homologların toplam konsantrasyondaki oranları tüm örnekleme noktalarında benzer olup sadece 7 ve 8 klorlu homologların konsantrasyonunda fark gözlenmiştir. Cl₈DD homoloğu için en yüksek konsantrasyon Yıldız (%43) örnekleme noktasında, Cl₈DF için ise Davutpaşa (%24) örnekleme noktasında belirlenmiştir.



Şekil 3.7 PCDD/F homolog gruplarının örnekleme noktalarına göre dağılımı

3.3 Mevsimsel Değişim

Türdeş konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi her bir örnekleme noktası için; Çizelge 3.7’de gösterilmiş ve konsantrasyonların mevsimsel değişim gösterdiği belirlenmiştir.

Konsantrasyon sıralaması kış>ilkbahar>sonbahar>yaz olup konsantrasyon değerleri sırasıyla 4846 fg/m^3 , 1809 fg/m^3 , 1072 fg/m^3 , 307 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. En düşük konsantrasyon ($189 \pm 114 \text{ fg/m}^3$) Yaz 2012’de, en yüksek konsantrasyon ($6056 \pm 4256 \text{ fg/m}^3$) ise Kış 2012’de belirlenmiştir. I-TEQ konsantrasyonlarına bakıldığında konsantrasyon sıralaması kış>ilkbahar>sonbahar>yaz olup konsantrasyon değerleri sırasıyla 214 fg/m^3 , 103 fg/m^3 , 67 fg/m^3 ve 10 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. En düşük konsantrasyon ($6.9 \pm 6.6 \text{ fg/m}^3$) Yaz 2012’de, en yüksek konsantrasyon ($266 \pm 178 \text{ fg/m}^3$) ise Kış 2012’de belirlenmiştir (Çizelge 3.8).

Az klorlu türdeşlerden, 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDF’nin konsantrasyonlarının, Yaz 2012’de belirleme limit değerinden (LOD) daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber, 2,3,7,8-TCDF’nin

yaz mevsiminde toplam konsantrasyondaki oranı %6, kış mevsiminde ise %4 olarak belirlenmiştir. Türdeşlerin mevsimsel dağılımına bakıldığında, yaz ve kış mevsimlerinde benzer türdeşlerin baskın olduğu, sadece türdeşlerin toplam konsantrasyondaki oranlarının değiştiği belirlenmiştir. OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ve OCDF yaz ve kış mevsimlerinde en çok gözlenen türdeşler olup, sadece 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ve OCDF'nin toplam konsantrasyondaki oranları mevsimsel değişim göstermiştir. 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF'nin toplam konsantrasyondaki oranı yaz ve kış mevsimleri için sırasıyla %21 ve % 13, OCDF'nin ise %12 ve %20 olarak belirlenmiştir. I-TEQ konsantrasyonlarına bakıldığında, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF tüm mevsimler için toplam I-TEQ konsantrasyonuna oranı en yüksek türdeşler olarak belirlenmiştir. PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonlarının araştırıldığı pek çok çalışmada konsantrasyonların mevsimsel değişim gösterdiği bildirilmiş [125, 126, 148, 154, 155, 164, 216] ve literatürde "kış etkisi" (winter effect) olarak tanımlanan [149, 150, 151, 164] bu durum pek çok neden ile açıklanmış olup [36, 130, 148, 149, 150, 151, 152] aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

- **Kaynak sürekliliği:** Endüstriyel üretim prosesleri, (klorlu kimyasal üretimi, kağıt üretimi, demirli-çelik üretimi, metal ergitme tesisleri), atık yakma tesisleri ve trafik emisyonları sürekli emisyon kaynakları olup emisyon şiddetinde mevsimsel değişime neden olmaz. Evlerde ve ticari işletmelerde ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı mevsimsel olup özellikle kış mevsiminde emisyon şiddetinde artışa neden olurlar.
- **Sıcaklık inversiyonu:** Özellikle kış aylarında görülen sıcaklık inversiyonu ve yüksek basınç nedeniyle oluşan alçalıcı hava hareketleri, hem dikey yönlü hava hareketini hem de kirleticilerin yükselip seyrelmesini engeller. Bu durum yer seviyesine yakın yüksekliklerde kirletici konsantrasyonlarının yükselmesine neden olur.
- **Meteorolojik parametrelerin mevsimsel değişimi:** PCDD/F bileşiklerinin atmosferden uzaklaştırılmasına neden olan fotodegradasyon, OH⁻ radikal reaksiyonları ve ıslak/kuru depolama mekanizmaları, mevsimsel koşullara bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin, ortam havası sıcaklığının yaklaşık 25°C olduğu yaz aylarında UV ve solar radyasyonun etkisi ile fotodegradasyon hızlanır aynı zamanda bileşiklerin topraktan buharlaşma hızları artar. Kirleticilerin atmosferden uzaklaşmasını sağlayan ıslak/kuru depolama prosesleri kış mevsiminde diğer mevsimlere göre daha etkilidir.

Çizelge 3.7 PCDD/F türdeşlerinin mevsimsel değişimi

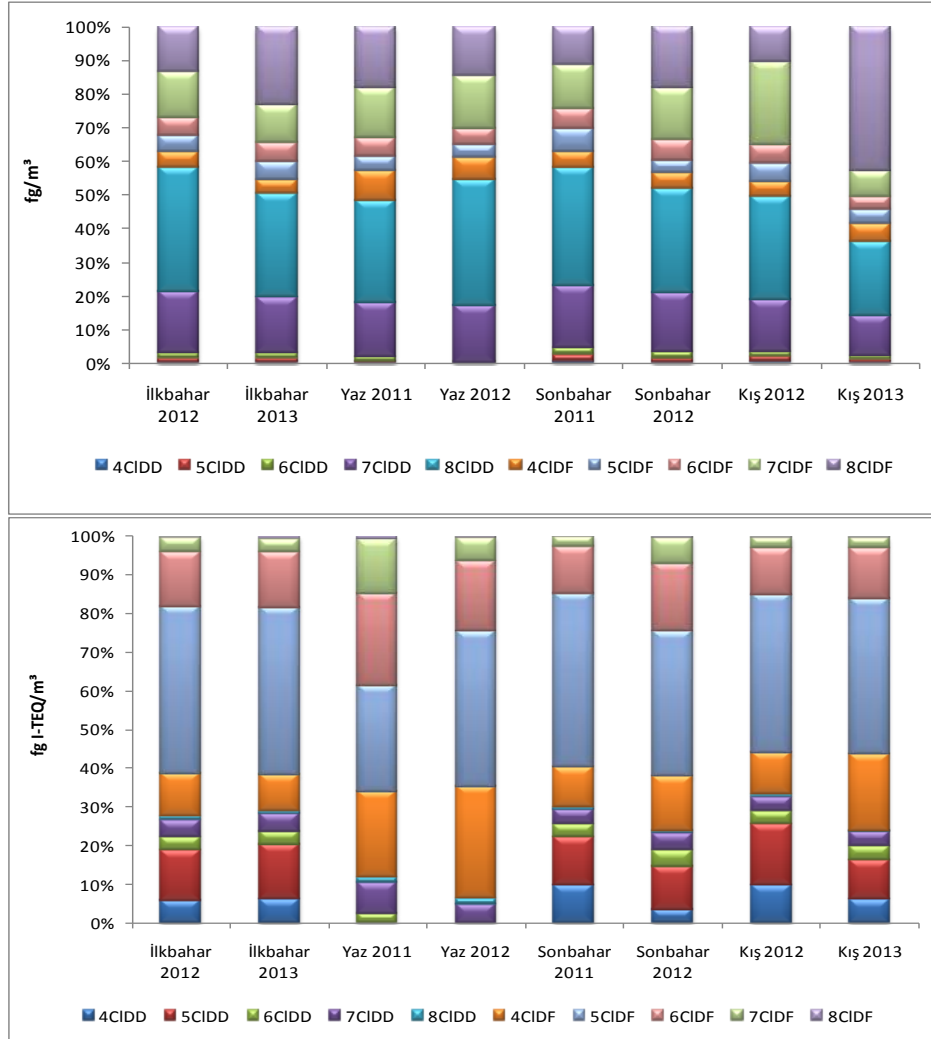
	İlkbahar 2012		İlkbahar 2013		Yaz 2011		Yaz 2012	
	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%
2,3,7,8-TCDD	4±3	0.3	5±5	0.3	0,3±1	0.1	B	0
1,2,3,7,8-PcDD	13±17	1	18±15	1	1±1	0.3	B	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	11±15	1	17±11	1	1±1	0.3	B	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	20±24	1	29±19	1	6±2	1	B	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	16±17	1	25±26	1	5±2	1	1±2	1
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDD	200±194	13	264±180	12	50±14	12	24±16	13
OCDD	402±356	27	490±315	23	93±7	22	52±30	28
PCDD	667±617	44	849±568	39	157±25	37	77±47	41
2,3,7,8-TCDF	51±47	3	62±41	3	28±4	7	10±6	5
1,2,3,7,8-PeCDF	38±56	3	73±41	3	12±4	3	3±1	2
2,3,4,7,8-PeCDF	68±100	5	104±63	5	15±3	3	7±4	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	76±113	5	121±84	6	22±11	5	9±3	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	85±159	6	138±100	6	24±8	6	9±3	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3±5	0.2	6±8	0	1±1	0.1	B	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	74±128	5	10363±	5	20±5	5	10±7	5
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDF	271±490	18	302±118	14	81±21	19	41±36	22
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	31±50	2	46±24	2	11±3	2	4±2	2
OCDF	143±203	9	368±164	17	56±18	13	20±17	11
PCDF	839±1327	56	1324±702	61	269±75	63	112±73	59
PCDD/F	1506±1787	100	2173±1263	100	426±97	100	189±114	100
	Sonbahar 2011		Sonbahar 2012		Kış 2012		Kış 2013	
	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%
2,3,7,8-TCDD	7±11	0.5	1,6±2	0.3	19±11	0.3	9±5	0.3
1,2,3,7,8-PcDD	21±28	1	5±5	1	61±32	1	23±12	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	15±17	1	6±5	1	39±17	1	21±8	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	29±30	2	12±11	2	72±34	1	36±18	1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	24±24	2	8±7	1	66±30	1	36±8	1
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDD	197±144	13	78±55	12	623±260	10	352±127	10
OCDD	382±277	25	138±77	22	1256±449	21	639±254	18
PCDD	650±483	43	249±156	40	2135±818	35	1115±426	31
2,3,7,8-TCDF	53±59	4	21±14	3	179±98	3	155±36	4
1,2,3,7,8-PeCDF	58±61	4	10±5	2	194±97	3	119±43	3
2,3,4,7,8-PeCDF	88±97	6	25±18	4	267±139	4	125±53	3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	82±82	5	32±23	5	266±150	4	140±46	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	89±83	6	36±24	6	306±175	5	153±44	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7±5	0.5	5±4	1	18±12	0.3	10±3	0.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	83±78	5	35±25	6	241±141	4	132±46	4
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDF	256±229	17	115±84	18	851±520	14	408±152	11
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	30±26	2	21±13	3	1173±1899	19	46±18	1
OCDF	121±94	8	82±58	13	425±298	7	1234±1869	34
PCDF	867±811	57	379±264	60	3920±3517	65	2522±2250	69
PCDD/F	1517±1276	100	628±414	100	6056±4256	100	3637±2678	100

B: Belirlenemedi

Çizelge 3.8 PCDD/F türdeşlerinin I-TEQ değerlerinin mevsimsel değişimi

	İlkbahar 2012		İlkbahar 2013		Yaz 2011		Yaz 2012	
	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%
2,3,7,8-TCDD	8	3	4±6	4	0±0	0	0±0	0
1,2,3,7,8-PcDD	5±6	7	9±8	7	0±0	0	0±0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1±1	1	2±1	1	0±0	0	0±0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2±1	2	3±2	2	0±0.2	2	0±0	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1±1	2	2±3	2	0±0	1	0±0	0
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDD	2±1	2	3±2	2	0±0.2	4	0,2±0.2	2
OCDD	0,4±0	0	0±0	0	0±0	1	0,0±0.0	1
PCDD	14±13	18	23±23	18	1±1	8	0,2±0.2	3
2,3,7,8-TCDF	4±4	6	6±4	5	1±1	10	1,0±0.7	14
1,2,3,7,8-PeCDF	2±2	2	4±3	3	0±0.1	2	0,1±0.1	1
2,3,4,7,8-PeCDF	33±30	42	52±31	42	3±1.81	23	2,7±3	39
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7±7	9	12±9	10	2±1.33	18	0,8±0.7	11
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8±9	10	14±10	11	2±0.51	14	0,7±0.7	10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,2±0	0	1±1	0	0,3±0.37	2	0,0±0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7±7	9	10±6	8	1±0.54	10	1±0.85	15
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDF	3±3	3	4±2	3	2±1.16	12	0,4±0.4	5
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	0±0	0	0±0	0	0,1±0.13	1	0,0±0.	0
OCDF	0±0	0	0±0	0	0,1±0.01	0	0,0±0.	0
PCDF	65±61	82	104±66	82	12±0.51	92	6,7±6.4	97
PCDD/F	79±74	100	126±89	100	13±0.72	100	6,9±6.6	100
	Sonbahar 2011		Sonbahar 2012		Kış 2012		Kış 2013	
	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%	(fg/m ³)	%
2,3,7,8-TCDD	5±6	5	1±1	2	14±11	5	5±9	3
1,2,3,7,8-PcDD	6±8	7	2±3	5	23±16	8	9±4	5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1±1	1	0±0	1	3±2	1	2±1	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2±2	2	1±1	4	6±3	2	4±2	2
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2±1	2	1±1	2	5±3	2	4±1	2
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDD	2±2	2	1±1	2	5±3	2	3±1	2
OCDD	0±0	0	0±0	0	1±0	0	1±0	0
PCDD	18±20	19	6±6	16	57±38	21	27±18	17
2,3,7,8-TCDF	5±6	5	3±1	7	15±9	6	17±1	10
1,2,3,7,8-PeCDF	3±3	3	1±1	3	8±5	3	6±2	4
2,3,4,7,8-PeCDF	43±49	45	12±9	33	108±71	41	63±25	39
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8±8	8	4±2	11	22±15	8	14±4	9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8±8	9	5±2	13	25±18	9	17±2	10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0±1	0	0±0	0	1±1	1	1±0	1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	8±8	8	4±2	10	21±14	8	13±4	8
1,2,3,4,6,7,8,- HpCDF	2±2	2	2±2	6	7±5	3	4±1	3
1,2,3,4,7,8,9- HpCDF	0±0	0	0±0	1	1±1	0	0±0	0
OCDF	0±0	0	0±0	0	0±0	0	0±0	0
PCDF	77±86	81	31±17	84	209±140	79	136±41	84
PCDD/F	95±106	100	37±23	100	266±178	100	163±58	100

Homolog grupların mevsimsel değişimi değerlendirildiğinde 4CIDD'nin yazın toplam homolog konsantrasyonundaki oranı %8, kışın ise %5 olarak belirlenmiştir. 4CIDD'nin ise yazın %0.1, kışın ise %0.4 olarak belirlenmiştir. 7CIDD ve 8CIDD homologlarının yaz mevsiminde toplam homolog konsantrasyonuna oranları sırasıyla %17 ve %34 iken kış mevsiminde %13 ve %26 olarak belirlenmiştir. 7CIDD ve 8CIDD homologlarının oranı yazın %15 ve %16, kışın ise %16 ve %26 olarak belirlenmiştir. 8CIDD homolog oranının yazın, 8CIDD homolog oranının ise kışın artması yazın motorlu araç emisyonlarının, kışın ise evsel ısınma amaçlı fosil yakıtların baskın kaynak olduğunu destekler niteliktedir. Homolog gruplar arasında 5CIDD/F (%20), 4CIDD (%15), 6CIDD (%13) ve 4CIDD (%8) kış mevsiminde, 5CIDD (%34), 4CIDD (%26), 6CIDD (%21) ise yaz mevsiminde I-TEQ konsantrasyonu en yüksek homologlar olarak belirlenmiştir (Şekil 3.8).

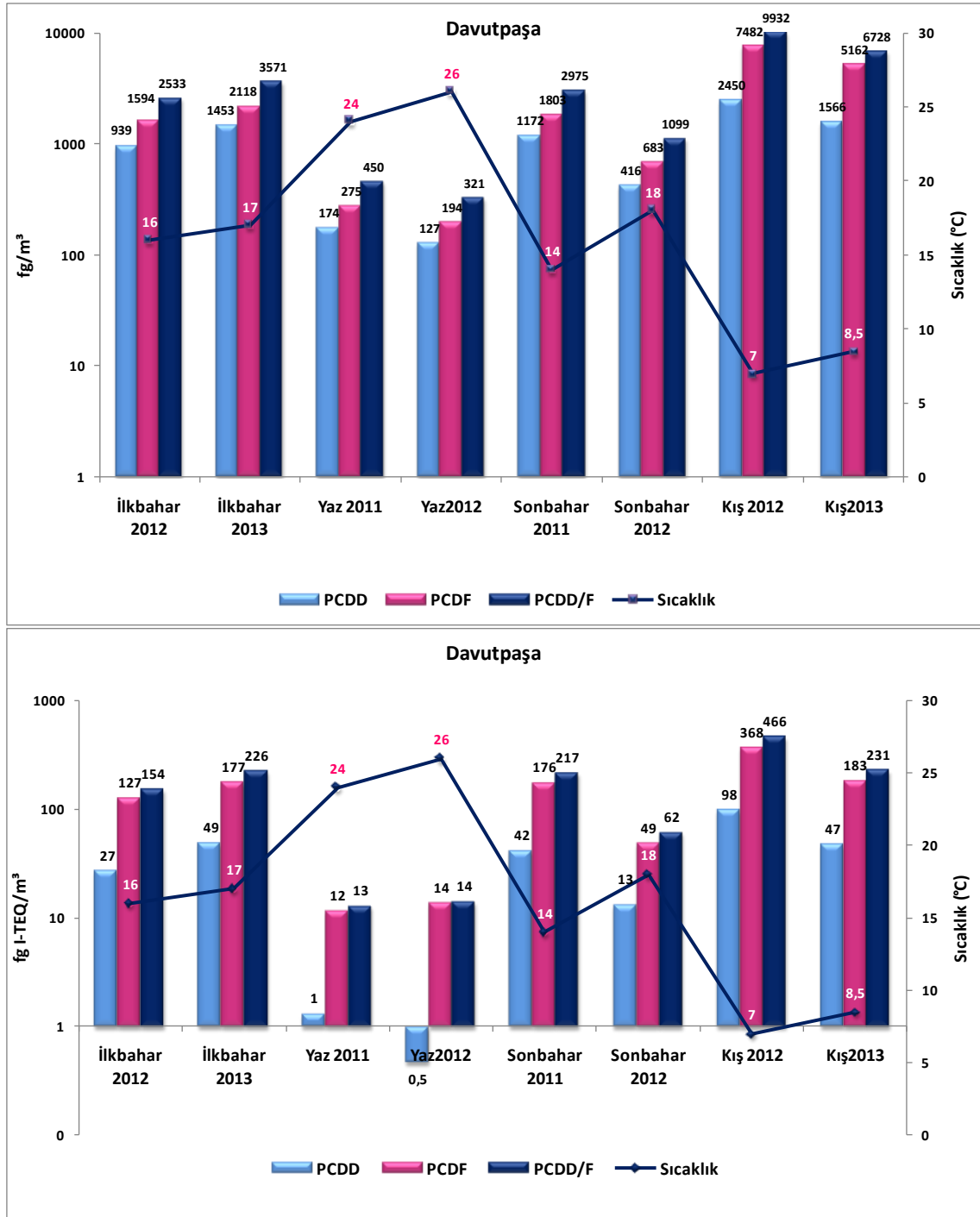


Şekil 3.8 Homolog grupların kütleli ve I-TEQ konsantrasyonlarının mevsimsel dağılımı

3.3.1 Davutpaşa Örnekleme Noktası İçin Mevsimsel Değişim

Konsantrasyonun aylara göre değişimi değerlendirildiğinde en düşük konsantrasyonlar yaz aylarında, en yüksek konsantrasyonlar ise kış aylarında gözlenmiştir. En yüksek konsantrasyon 15331 fg/m^3 olarak Aralık 2011’de, en düşük konsantrasyon ise 142 fg/m^3 değerle Haziran 2012’de belirlenmiştir. En yüksek I-TEQ konsantrasyonu 696 fg I-TEQ/m^3 olarak Şubat 2012’de, en düşük I-TEQ konsantrasyonu ise 2 fg I-TEQ/m^3 olarak Eylül 2011’de belirlenmiştir.

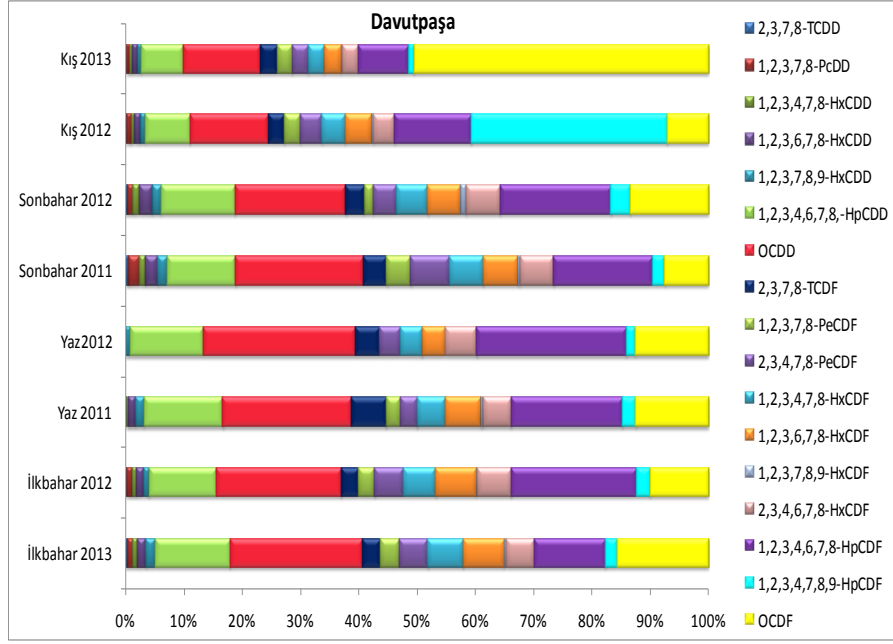
Davutpaşa örnekleme noktası için kütleli konsantrasyonların ve I-TEQ değerlerinin mevsimsel değişimi Şekil 3.9’da gösterilmiştir. En yüksek konsantrasyon 9932 fg/m^3 olarak Kış 2012’de, en düşük konsantrasyon ise 321 fg/m^3 olarak Yaz 2012’de belirlenmiştir. Konsantrasyon sıralaması kış>ilkbahar>sonbahar>yaz olup ortalama konsantrasyonlar sırasıyla 8330 fg/m^3 , 3052 fg/m^3 , 2037 fg/m^3 ve 385 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Şekil 3.9’da mevsimsel değişimin yanı sıra konsantrasyonların yıllık değişimi de görülmektedir. 2012 yılı için yaz ve sonbahar mevsimlerinde belirlenen ortalama konsantrasyon değerleri, 2011 yılı ortalama konsantrasyonlarından daha düşüktür. Kış 2013’te belirlenen ortalama konsantrasyon ise Kış 2012’de belirlenen ortalama konsantrasyondan düşüktür. İlkbahar mevsimi için ise 2013 yılında belirlenen ortalama konsantrasyonun bir önceki yıla göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örnekleme periyodu sırasında, meteorolojik parametrelerin ve emisyon şiddetinin farklı oluşu yıllık konsantrasyon değişiminin en önemli nedeni olarak düşünülmektedir. Örneğin ilkbahar mevsimi için 2013 yılında yağış gözlenmemişken, 2012 yılı ortalama yağış değeri yaklaşık 7 mm olup, en yüksek yağış değeri (~15 mm) Mayıs 2012 örnekleme periyodu sırasında gözlenmiştir. En yüksek I-TEQ konsantrasyonu (466 fg I-TEQ/m^3) Kış 2012’de, en düşük I-TEQ konsantrasyonu (13 fg I-TEQ/m^3) ise Yaz 2011’de gözlenmiştir. I-TEQ konsantrasyon sıralaması, kış>ilkbahar>sonbahar>yaz olup, konsantrasyonlar sırasıyla 348 I-TEQ fg/m^3 , 190 I-TEQ fg/m^3 , 140 I-TEQ fg/m^3 , 14 I-TEQ fg/m^3 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9 Davutpaşa örnekleme noktasında konsantrasyonların mevsimsel değişimi

Davutpaşa örnekleme noktasında türdeş dağılımına bakıldığında OCDF, OCDD 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD baskın türdeşler olarak görülmektedir (Şekil 3.10). Türdeşlerin yaz ve kış mevsimleri için oranlarına bakıldığında, yaz mevsiminde OCDD (%24), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%23), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%13), OCDF (%12); kış

mevsiminde ise OCDF (%29), OCDD (%14), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%11), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%8) olarak belirlenmiştir. Kış mevsiminde ısınma amaçlı kömür kullanımı ile yaz mevsiminde motorlu araç (kurşunsuz benzinli araçlar ile dizel kamyonlar) emisyonları sırasıyla OCDF ve OCDD konsantrasyonlarındaki artışın nedenleri olarak düşünülmektedir. PCDD/F bileşiklerinin türdeş profillerinin belirlenmesi için yapılan çalışmada kömür yanma prosesleri ile tıbbi atık yakma tesislerinde OCDF türdeşi; motorlu araç emisyonları ve odun yanma proseslerinde ise OCDD türdeşi baskın türdeşler olarak belirlenmiştir [65]. Davutpaşa örnekleme noktası, Esenler sınırları içerisinde yer almaktadır. Örnekleme noktası çevresinde, yerleşim yapıları ve çeşitli sanayi kuruluşları bir arada bulunmaktadır. İlçenin sosyo ekonomik yapısından dolayı, doğal gaz kullanımı yaygın değildir. Bu sebeple evlerde, iş yerlerinde ve sanayi kuruluşlarında kullanılan kalitesiz fosil yakıtların özellikle kış aylarında bölgenin hava kalitesi üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. PCDD/PCDF oranı, yaz mevsimi için 0.64, kış mevsimi için ise 0.32 olarak belirlenmiş olup yaz mevsiminde PCDD türdeşlerinin oranı %39, PCDF türdeşlerinin oranı %61; kış mevsiminde ise sırasıyla %24 ve %76 olarak belirlenmiştir. Kış mevsiminde PCDF türdeşlerinin özellikle OCDF konsantrasyonunun artışı, bu bölgede kışın furan emisyonuna neden olan bir kaynağın (ısınma amaçlı kömür kullanımı) baskın olduğu düşüncesini desteklemektedir. PCDD/PCDF oranının <1 olması endüstriyel ve diğer yanma kaynaklarının baskın olması ile açıklanır [36]. Li vd. (2011) [333] bu çalışmada belirlenen sonuçlara benzer olarak, PCDF türdeşleri oranının yaz ve kış mevsimleri farklı olduğunu bildirmişlerdir. Çelik üretim tesisi çevresinde yapılan ölçümlerde PCDF konsantrasyonunun kış ve yaz mevsimleri arasında fark göstermediği, yerleşim ve arkaplan örnekleme noktalarında ise kış mevsiminde belirgin artış olduğu belirlenmiştir [333]. Bu durum çelik üretim tesislerinde kömürün sürekli kullanımı, yerleşim alanlarında ise sadece kış mevsiminde ısınma amaçlı kullanımı ile açıklanmıştır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre, 2012 yılı birinci döneminde (ocak, şubat, mart) toplam 3 458 138 ton katı yakıt (taş kömürü, linyit), ikinci döneminde (nisan, mayıs, haziran) ise 1 514 722 ton katı yakıt; konut, büro, lojman vb. alanların ısıtılması için kullanılmıştır [334]. 2013 yılı birinci döneminde ise 2 016 698 ton katı yakıt (taşkömürü, linyit, taşkömürü koku) konutlarda ısınma amacı ile kullanılmıştır.

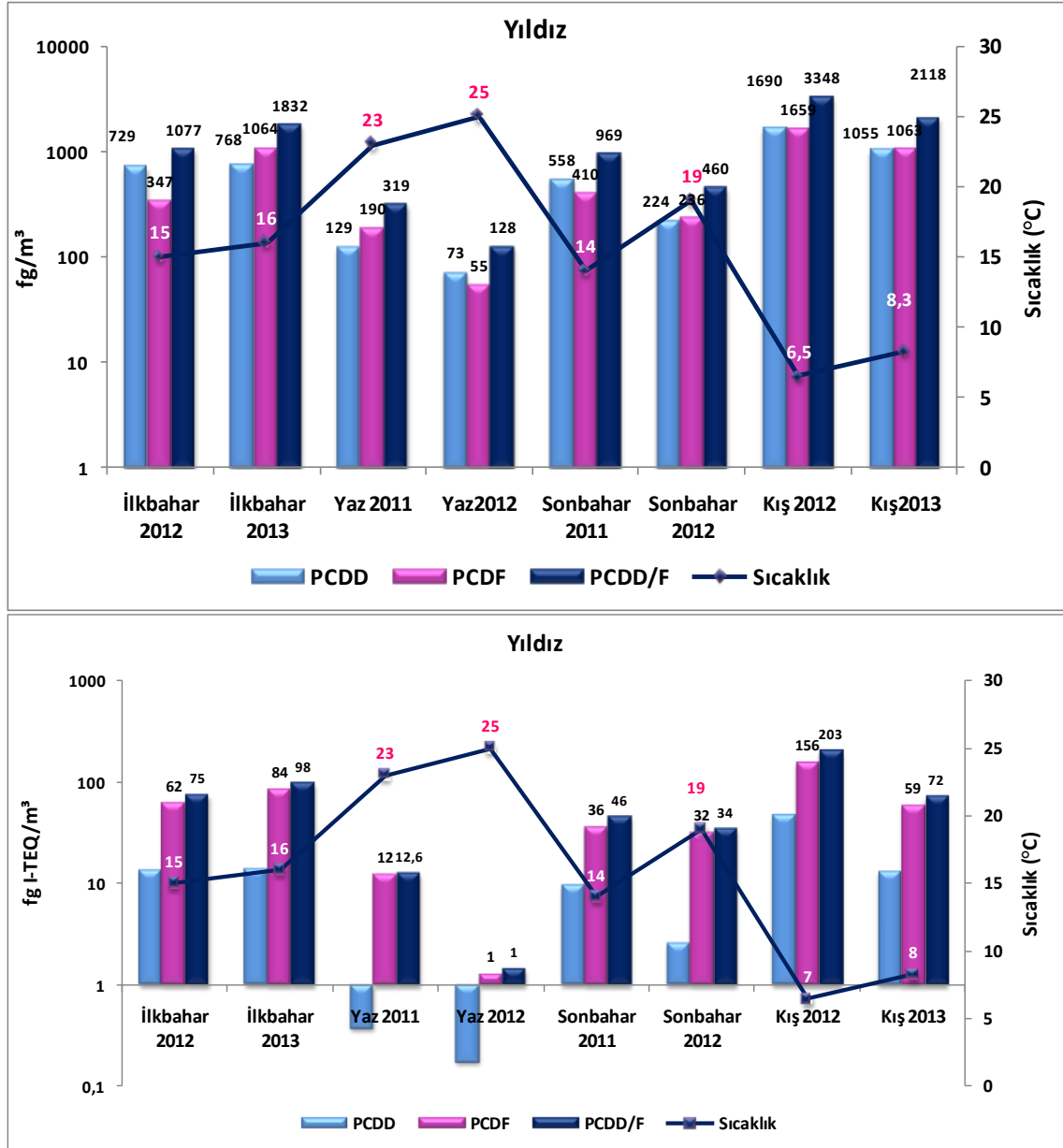


Şekil 3.10 Davutpaşa örnekleme noktasında türdeşlerin mevsimsel dağılımı

3.3.2 Yıldız Örnekleme Noktası

Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde en düşük konsantrasyonlar yaz aylarında, en yüksek konsantrasyonlar ise kış aylarında gözlenmiştir. En yüksek konsantrasyon 6255 fg/m^3 olarak Şubat 2012’de, en düşük konsantrasyon ise 89 fg/m^3 olarak Ağustos 2011’de belirlenmiştir. En yüksek I-TEQ konsantrasyonu 383 fg I-TEQ/m^3 olarak Şubat 2012’de, en düşük I-TEQ konsantrasyonu ise $0.001 \text{ fg I-TEQ/m}^3$ olarak Eylül 2011’de belirlenmiştir. Yıldız örnekleme noktası için kütleli konsantrasyonların ve I-TEQ değerlerinin mevsimsel değişimi, Şekil 3.11’de gösterilmiştir. En yüksek ortalama konsantrasyon, Kış 2012’de 3348 fg/m^3 olarak, en düşük ortalama konsantrasyon ise Yaz 2012’de 128 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon sıralaması kış>ilkbahar>sonbahar>yaz olup, ortalama konsantrasyonlar sırasıyla 2733 fg/m^3 , 1454 fg/m^3 , 715 fg/m^3 ve 223 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. I-TEQ konsantrasyonları içinde benzer trend gözlenmiştir. En yüksek I-TEQ konsantrasyonu Kış 2012’de 203 fg I-TEQ/m^3 olarak, en düşük I-TEQ konsantrasyonu ise Yaz 2012’de 1 fg I-TEQ/m^3 olarak belirlenmiştir. Yıllık değerlendirme yapıldığında Yaz 2012 ve Sonbahar 2012 konsantrasyonları 2011 yılı konsantrasyonlarından daha düşüktür.

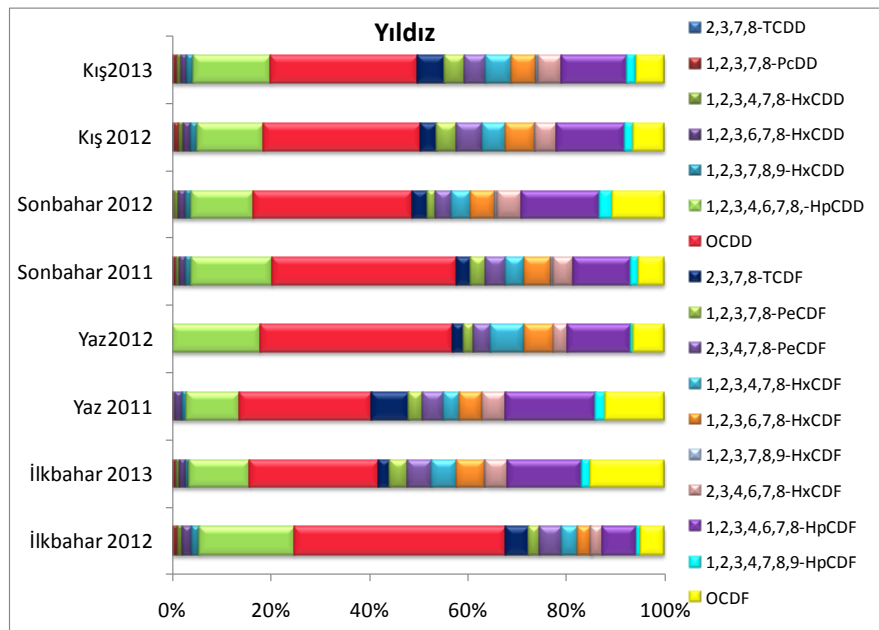
İlkbahar mevsimi için ise 2013 yılı konsantrasyonları 2012 yılı konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. Sonuç olarak Yıldız örnekleme noktasında belirlenen mevsimsel trend Davutpaşa örnekleme noktasına benzerdir.



Şekil 3.11 Yıldız örnekleme noktasında konsantrasyonların mevsimsel değişimi

PCDD/PCDF oranı yaz ve kış için 0.8 ve 1.0, ilkbahar ve sonbahar için sırasıyla 1.1 ve 1.2 olarak belirlenmiştir. PCDD türdeşlerinin yaz ve kış mevsimleri için toplam konsantrasyondaki oranı %45 ve %50, PCDF türdeşlerinin ise %55 ve %50 olarak belirlenmiştir. Davutpaşa örnekleme noktasının aksine, PCDD türdeşlerinin toplam konsantrasyondaki oranı kış mevsiminde artmış PCDF türdeşlerinin ise azalmıştır.

Yıldız örnekleme noktasında türdeşlerin mevsimsel dağılımı Şekil 3.12’de gösterilmiş ve OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF baskın türdeşler olarak tespit edilmiştir. Türdeşlerin yaz ve kış mevsimleri için oranlarına bakıldığında, yaz mevsiminde OCDD (%30), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%13), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%17), OCDF (%10), kış mevsiminde ise OCDD (%31), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%14), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%14), OCDF (%6) baskın türdeşler olarak belirlenmiştir. OCDD’nin ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde ki oranı ise sırasıyla %39 ve %36 olarak belirlenmiştir. OCDD’nin tüm mevsimlerde baskın konjener olması bu örnekleme noktasında motorlu araç emisyonlarının birincil emisyon kaynağı olduğu düşüncesini desteklemektedir. Kış mevsiminde, kampüs içinde ve İstanbul genelinde popülasyon yoğunluğu yaz mevsimine göre daha fazla olduğundan, trafikten kaynaklanan araç emisyonlarında fazla olduğu düşünülmektedir.

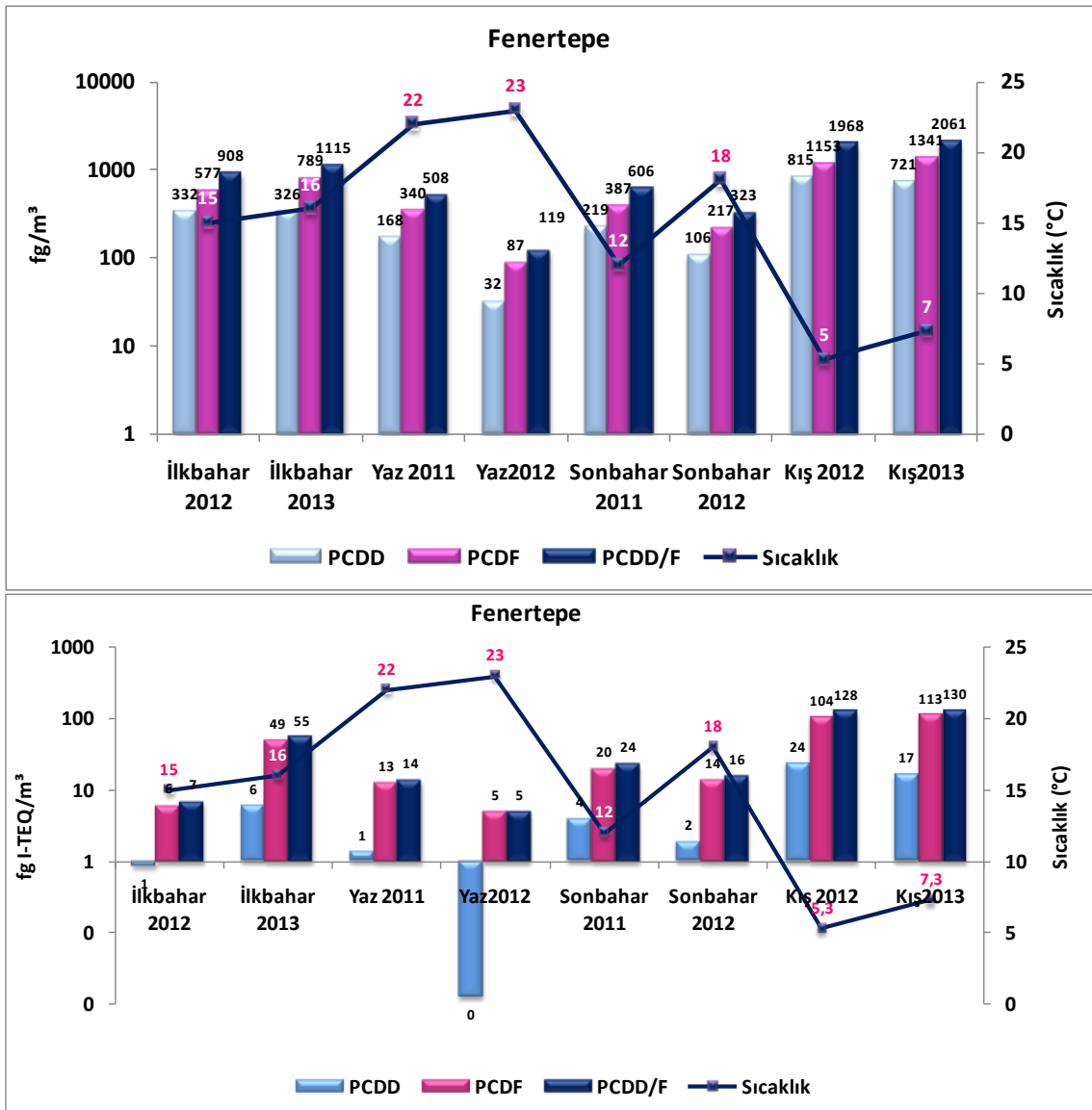


Şekil 3.12 Yıldız örnekleme noktasında türdeşlerin mevsimsel dağılımı

3.3.3 Fenertepe Örnekleme Noktası

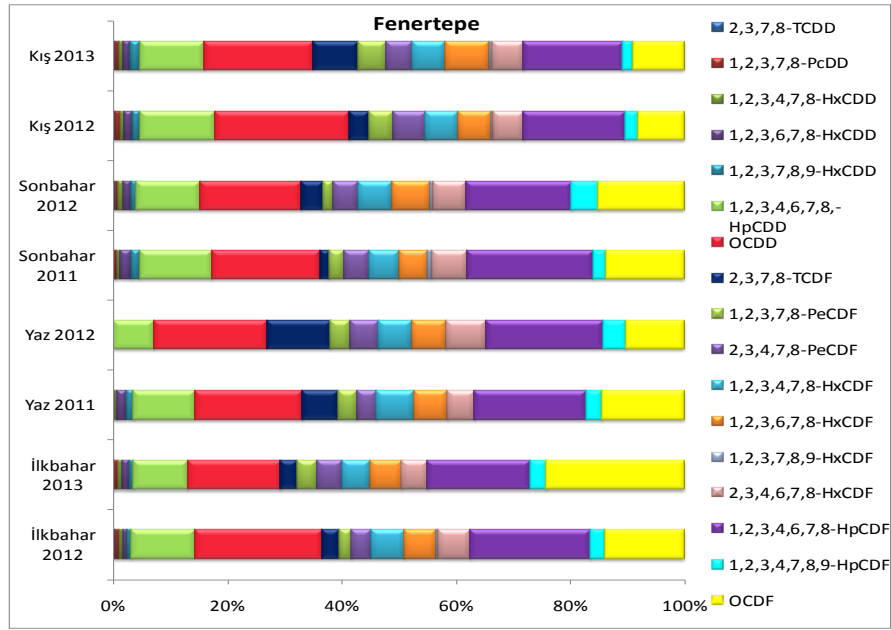
Konsantrasyonların mevsimsel değişimi ise Şekil 3.13’te gösterilmiştir. İlkbahar, yaz, sonbahar ve kış için ortalama konsantrasyonlar sırasıyla 1012 fg/m³, 313 fg/m³, 465 fg/m³ ve 2015 fg/m³ olup, en yüksek konsantrasyon (2061 fg/m³) Kış 2013’te, en düşük konsantrasyon ise (119 fg/m³) Yaz 2012’de belirlenmiştir.

I-TEQ konsantrasyonlarının mevsimsel değişimine bakıldığında en yüksek konsantrasyon Kış 2013'te, en düşük konsantrasyon ise Yaz 2012'de belirlenmiştir. Konsantrasyonların yıllık değişimine bakıldığında kış mevsimi için belirgin bir fark gözlenmemiştir. Yaz ve sonbahar mevsimleri için 2011 yılı konsantrasyonları ile 2012 yılı konsantrasyonları arasındaki fark ilkbahar mevsimine göre daha fazladır. Sonbahar ve yaz mevsimleri için 2012 yılında belirlenen I-TEQ değerleri bir önceki yıla göre daha düşük olup, ilkbahar mevsimi için 2013 yılı I-TEQ değeri bir önceki yılın yaklaşık 8 katı olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.13 Fenertepe örnekleme noktasında konsantrasyonların mevsimsel değişimi

Türdeşlerin mevsimsel dağılımına bakıldığında çok klorlu türdeşler örneğin OCDD, OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF en çok bulunan türdeşlerdir (Şekil 3.14). Yaz mevsiminde OCDD %19, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF %20, OCDF %12, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD %9; kış mevsiminde ise 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD %12, OCDD %21, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF %18, OCDF %9 baskın türdeşler olarak belirlenmiştir. 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF toplam I-TEQ konsantrasyonuna oranı en yüksek türdeşlerdir. PCDD/PCDF oranı yaz için 0.47, kış için 0.62 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.14 Fenertepe örnekleme noktasında türdeşlerin mevsimsel dağılımı

Örnekleme noktalarına göre konsantrasyon sıralaması, Davutpaşa>Yıldız>Fenertepe olmasına rağmen; yaz mevsiminde Fenertepe örnekleme noktasında, konsantrasyon oranında önemli artış gözlenmiştir. Yaz mevsiminde, tüm örnekleme noktalarında, gaz fazı konsantrasyonunda artış gözlenmesine rağmen; en yüksek artış oranı Fenertepe örnekleme noktasında belirlenmiştir. Yaz mevsimi için gaz fazı oranı Davutpaşa, Yıldız ve Fenertepe için sırasıyla %31, %21 ve %48 olarak hesaplanmıştır. Sonbahar, kış ve ilkbahar mevsimleri için Fenertepe örnekleme noktasında belirlenen konsantrasyonlar, Davutpaşa örnekleme noktasının sırasıyla %23, %24 ve %33'ü, yaz mevsimi için ise %80'idir. Fenertepe örnekleme noktasında yaz mevsiminde, Temmuz 2011 ve Ağustos 2012 örnekleme periyotları sırasında belirlenen konsantrasyonlar, yaz mevsiminde diğer aylar için belirlenen konsantrasyonlardan yüksektir.

Bu sebeple, örnekleme noktasında, özellikle yaz mevsiminde etkili emisyon kaynağının olduğu düşünülmektedir. Olması muhtemel kaynaklar maddeler halinde açıklanmıştır:

- Bilindiği gibi toprak, PCDD/F bileşikleri için en önemli rezervuar kaynaklardan biridir ve çevredeki toplam PCDD/F yükünün %95'inin toprakta olduğu bildirilmiştir [93]. Yaz mevsiminde, ortam havası sıcaklığına bağlı olarak artan toprak sıcaklığı nedeni ile özellikle az klorlu türdeşlerin buharlaşma hızının arttığı yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [171]. Yinede az klorlu türdeşlerin gaz fazı konsantrasyonunda belirgin bir artış gözlenmediğinden, buharlaşma oldukça zayıf olasılık olarak görülmektedir. Diğer taraftan yaz mevsiminde toplam konsantrasyondaki oranı artan türdeşler 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HPCDD, OCDF ve OCDD olarak belirlenmiştir. Yine Fenertepe örnekleme noktasında yaz mevsimi için ortalama gaz fazı konsantrasyonu 153 fg/m^3 , partikül fazı konsantrasyonu ise 160 fg/m^3 olarak belirlenmiş olup birbirine yakın değerlerdir (EK A3). TPM ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonu arasında belirlenen pozitif yönlü korelasyon ($R=0.63$, $R^2=0.4$), PCDD/F konsantrasyonu ile TPM konsantrasyonunun doğru orantılı değiştiğini gösterir.
- Kış mevsiminde ise gaz fazı ortalama konsantrasyonu 154 fg/m^3 , partikül fazı konsantrasyonu ise 1861 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak yaz ve kış mevsimlerinde gaz/partikül oranlarının farklı oluşu, yazın farklı bir kaynağın zaman zaman etkili olduğunu düşündürmektedir.
- Böcek larvalarının öldürülmesi için biyosit olarak ve yine tarımsal çalışmalarda pestisit olarak kullanılan PCP'nin fotolizi, CDD/CDF konsantrasyonlarında artışa neden olabilir. Özellikle Fenertepe örnekleme noktasının orman ve tarım alanları ile çevrili olması, PCP kullanıma olasılığını arttırır. Laboratuar çalışmalarında, PCP'nin fotolitik parçalanması ile OCDD türdeşinin oluştuğu bildirilmiştir [206].
- Fenertepe örnekleme noktasını etkileyebilecek diğer kaynaklar, örnekleme noktasının yaklaşık 9 km NE yönünde bulunan tıbbi atık yakma tesisi ve düzenli depolama alanı ile yine 12 km SE yönünde bulunan gazifikasyon tesisi olabilir. Özellikle 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HPCDD, OCDF ve OCDD türdeşlerinin artışı ve bu konjenerlerin tıbbi atık yakma tesisleri için birincil türdeşler olarak bildirilmeleri [61, 82, 83] tıbbi atık yakma tesisi ya da gazifikasyon tesisinin zaman

zaman etkili olabildiğini düşündürmektedir. Bunlara ilaveten yine yakma tesisi ve depolama alanına yakın mesafede bulunan kompost ve geri kazanım tesisi diğer rezervuar kaynaklar olarak düşünülebilir. Tıbbi atık yakma tesisinden kontrollü koşullar altında oluşan emisyonların örnekleme noktasında etkili olmadığı Gauss Dispersiyon Modeli ile tahmin edilmiş ve EK-H'ta gösterilmiştir. Sonuç olarak tesis için kontrollü koşulda ve verilen zaman periyodunda alıcı noktadaki toplam PCDD/F konsantrasyonu ortalama bazda 0.25 fg/m^3 , maksimum bazda ise 2.16 fg/m^3 'tür. Bununla beraber tesiste hava kirliliği kontrol ekipmanlarının devre dışı kalması durumunda oluşabilen kontrolsüz durum için alıcı noktadaki PCDD/F konsantrasyonu ortalama bazda yaklaşık 1000 fg/m^3 , maksimum bazda ise yaklaşık 8640 fg/m^3 'tür. Örnekleme noktasında Temmuz 2011 ve Ağustos 2012'de konsantrasyonlar sırasıyla 1032 fg/m^3 ve 258 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak işletme sırasında olabilecek sorunlardan dolayı kontrolsüz koşullarda oluşan emisyonların meteorolojik koşullarda (rüzgar hızı, yönü, sıcaklık vb.) dikkate alındığında örnekleme noktasında zaman zaman etkili olabileceği düşünülmektedir.

3.4 Gaz/Partikül Dağılımı

Atmosferik taşınım yarı uçucu organik bileşiklerin kaynaktan çok uzak mesafelere taşınıp, depolama prosesleri ile çevresel ortamlarda depolanmasında birincil yol olarak kabul edilir [133]. Gaz/partikül oranı bileşiklerin çevrede taşınımını ve depolanmasını, parçalanma proseslerini, kimyasal reaksiyonları, insanların potansiyel maruziyetini ve besin zincirine giriş yolunu etkiler [136].

Bu çalışmada İstanbul atmosferinde gaz fazı konsantrasyonu ortalama 133 fg/m^3 , partikül fazı konsantrasyonu ise 1605 fg/m^3 olup PCDD/F bileşiklerinin %92'si partikül, %8'i ise gaz fazında belirlenmiştir. PCDD'nin toplam konsantrasyonunun %3'ü gaz, %97'si partikül fazında; PCDF türdeşlerinin ise %11'i gaz, %89'u partikül fazlarında belirlenmiştir. Gaz fazında az klorlu türdeşlerin oranı yüksek iken çok klorluların oldukça düşüktür. Örneğin gaz fazı için 2,3,7,8-TCDF (%27), 1,2,3,7,8-PeCDF (%14), 2,3,4,7,8-PeCDF (%13), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%9), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%3), OCDF (%1), OCDD (%6) olarak belirlenmiştir. Partikül fazında ise tam tersi durum

belirlenmiştir. Örneğin OCDD (%24), ve OCDF (%10)'nin oranı; 2,3,7,8-TCDF (%2), 2,3,7,8-TCDD (%0.14)'ye göre oldukça yüksektir.

Toplam konsantrasyonun %92'si partikül fazda belirlenmesine rağmen yaz mevsiminde gaz fazında artış gözlenmiştir. Kış mevsimi için gaz faz oranı %5, yaz mevsimi için %33 olarak belirlenmiştir.

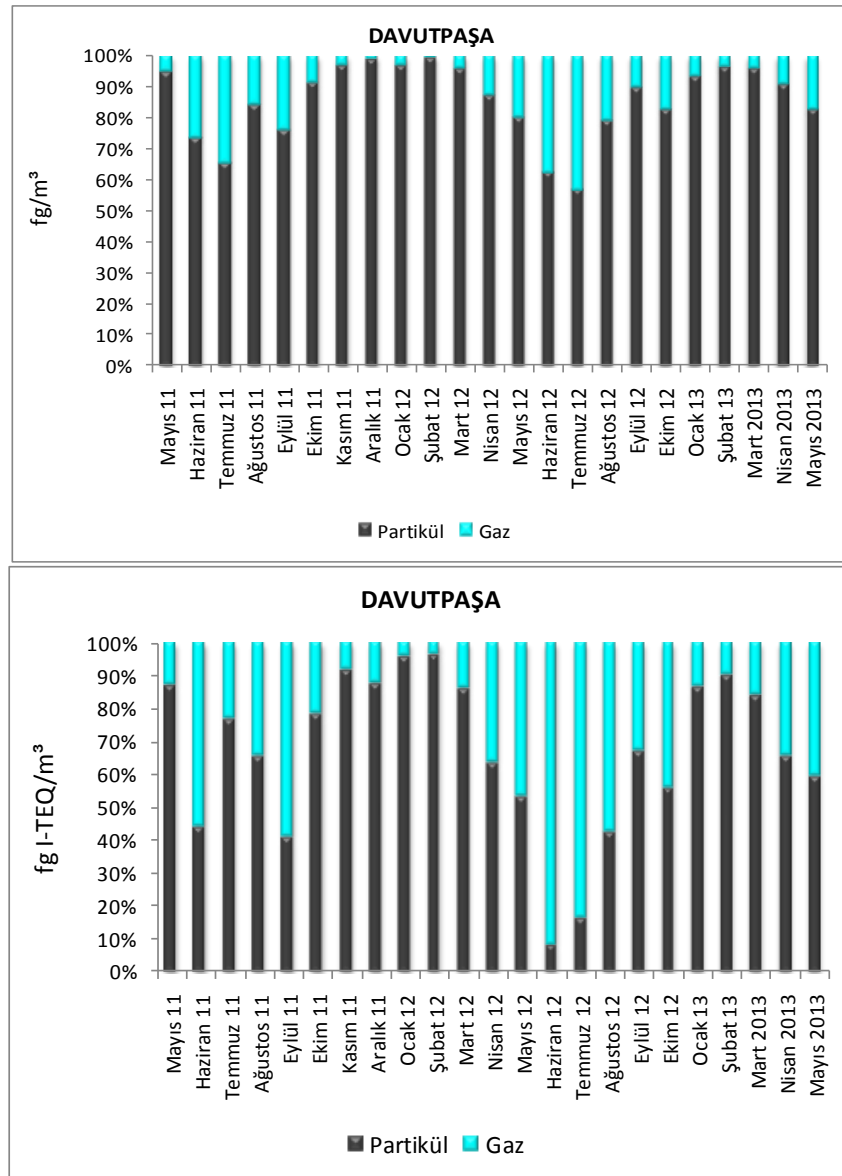
3.4.1 Davutpaşa Örnekleme Noktası

PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Gaz fazı konsantrasyonları 46-432 fg/m³ (ort 175 fg/m³), partikül fazı konsantrasyonları ise 119-15074 fg/m³ (ort 2880 fg/m³) olup ortalama konsantrasyonun %96'sı partikül fazda, %4'ü ise gaz fazda belirlenmiştir.

Ortam havası sıcaklığının ortalama 25°C olduğu yaz aylarında gaz fazı oranında artış gözlenmiştir (Şekil 3.15). Gaz fazı oranı yaz mevsiminde %31, kış mevsiminde ise %4 olarak belirlenmiştir. Partikül fazı I-TEQ konsantrasyonu 1-669 fg I-TEQ/m³ aralığında değişmiş olup ortalama değer 143 fg I-TEQ/m³'tür. Gaz fazı I-TEQ konsantrasyonu ise 1-55 fg I-TEQ/m³ aralığında olup ortalama değer 22 fg I-TEQ/m³'tür.

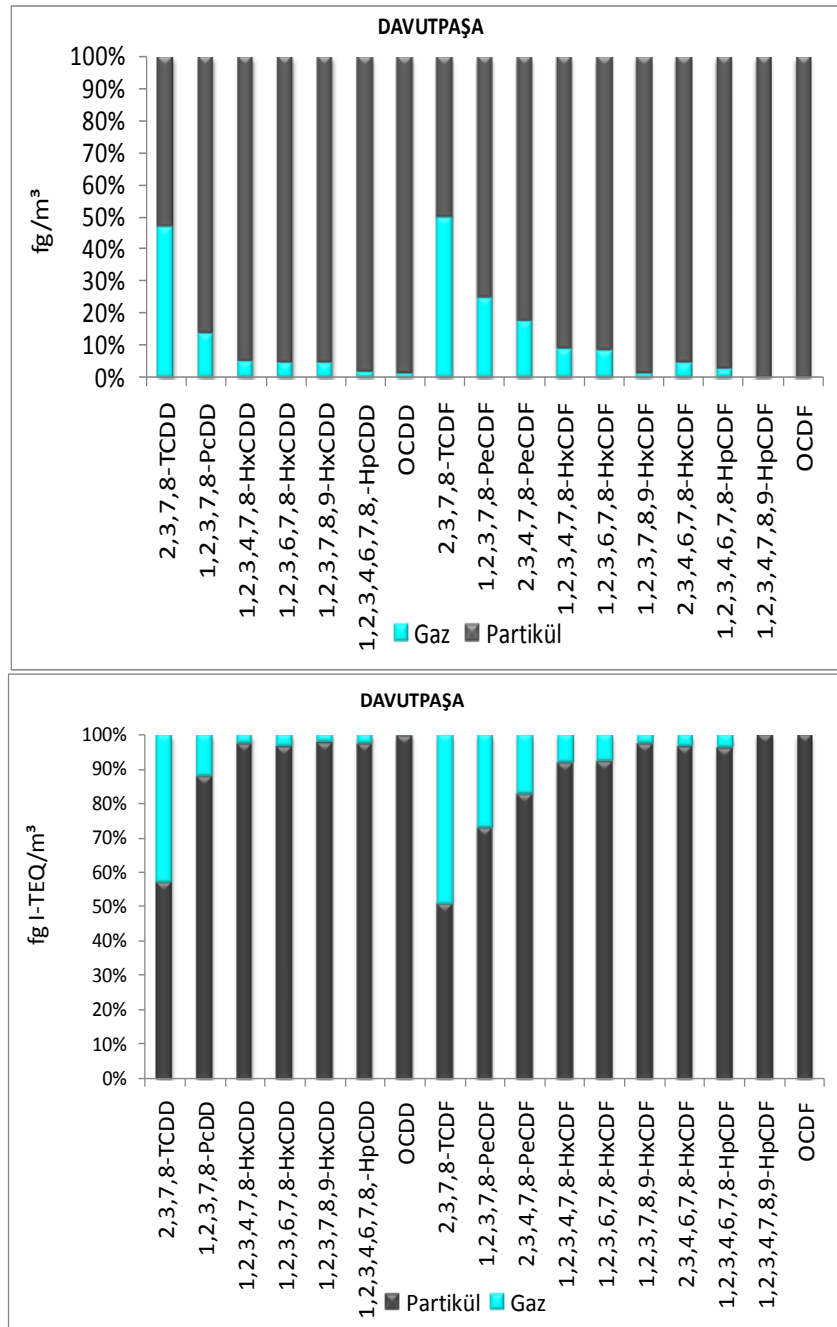
Türdeşlerin kütleli konsantrasyonlarının gaz ve partikül dağılımları Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Gaz fazı toplam konsantrasyonunda oranı en fazla olan türdeşler 2,3,7,8-TCDF (%28), 1,2,3,7,8-PeCDF (%14), 2,3,4,7,8-PeCDF (%14), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%8); en az olanlar ise OCDF (%1), OCDD (%3), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%3), 2,3,7,8-TCDD (%2) olarak belirlenmiştir. Partikül fazı toplam konsantrasyonunda oranı en fazla olan türdeşler ise OCDD (%20), 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (%16), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%16), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%11) ve OCDF (%10) olarak belirlenmiştir. Az klorlu türdeşlerin gaz fazda bulunma eğilimi çok klorlulara göre daha yüksektir. Örneğin 2,3,7,8-TCDD ortalama konsantrasyonunun %47'si gaz, %53'ü partikül; 2,3,7,8-TCDF'nin ise %50'si gaz, %50'si partikül fazlarında belirlenirken; OCDD'nin %1'i gaz, %99'u partikül; OCDF'nin %0.4'ü gaz, %99.6'sı partikül fazlarında belirlenmiş olup benzer sonuçlar literatürde pek çok araştırmacı tarafından bildirilmiştir [131, 132, 136, 151, 234, 235, 236, 252, 336, 337].

PCDD türdeşlerinin gaz ve partikül fazı konsantrasyonları sırasıyla 25 fg/m^3 , 993 fg/m^3 , PCDF türdeşlerinin ise sırasıyla 150 fg/m^3 ve 1887 fg/m^3 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.9). PCDD türdeşlerinin toplam gaz fazı konsantrasyonundaki oranı %14, partikül faz konsantrasyonundaki oranı %34; PCDF türdeşlerinin gaz fazı konsantrasyonundaki oranı %86, partikül faz konsantrasyonundaki oranı ise %66 olarak belirlenmiştir. PCDD türdeşleri partikül fazda, PCDF türdeşleri ise gaz fazda bulunma eğilimi göstermiştir (Çizelge 3.9). Bu sonuç literatür sonuçları ile de uyumlu olup, [151, 236, 132, 237], PCDD türdeşlerinin buhar basınçlarının, PCDF türdeşlerinden düşük olması ile açıklanabilir [238].



Şekil 3.15 PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi

Türdeşlerin I-TEQ konsantrasyon dağılımına bakıldığında, az klorlu türdeşlerin, gaz fazı I-TEQ konsantrasyonundaki oranlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.16). Örneğin 2,3,4,7,8-PeCDF'nin gaz ve partikül faz oranları %45 ve %40, 2,3,7,8-TCDD'nin %14, %3, 2,3,7,8-TCDF'nin %18 ve %3 olarak belirlenmiştir. Toksisite eş değer faktörlerinin çok düşük olmasından dolayı OCDD ve OCDF'nin toplam I-TEQ konsantrasyonuna olan katkısı partikül fazı için %0.4, %0.2, gaz fazı için ihmal edilir seviyededir.



Şekil 3.16 Davutpaşa için PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı

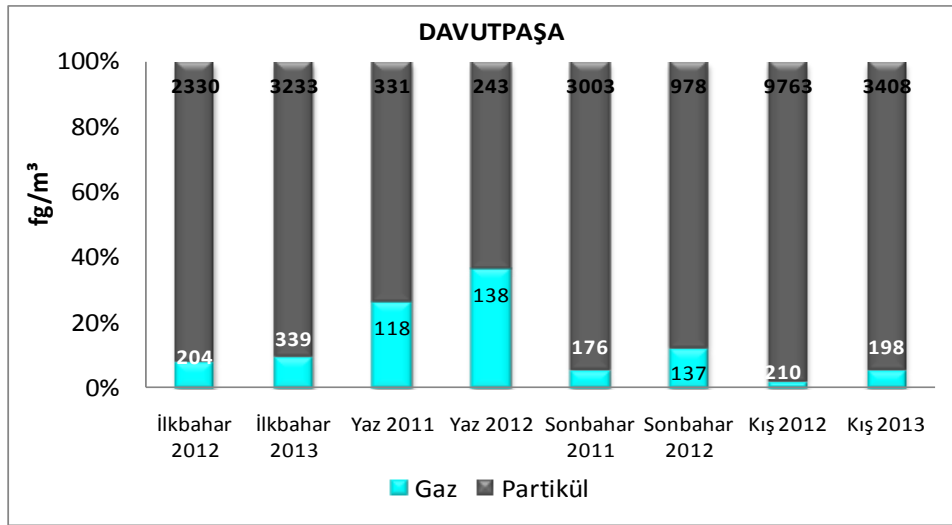
Çizelge 3.9 Davutpaşa örnekleme noktası için türdeşlerin gaz/partikül dağılımı

Davutpaşa	Gaz Faz (fg/m ³)			Partikül Faz (fg/m ³)		
	Ortalama	%	SS	Ortalama	%	SS
2,3,7,8-TCDD	4	2	±5	5	0.2	±7
1,2,3,7,8-PcDD	4	2	±5	24	1	±31
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1	1	±2	19	1	±20
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	1	±3	36	1	±38
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2	1	±3	31	1	±32
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	6	3	±7	316	11	±300
OCDD	8	4	±8	562	20	±546
PCDD	25	14	±19	993	34	±968
2,3,7,8-TCDF	50	28	±36	50	2	±67
1,2,3,7,8-PeCDF	24	14	±22	73	3	±101
2,3,4,7,8-PeCDF	25	14	±20	117	4	±144
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14	8	±13	138	5	±155
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15	8	±18	155	5	±176
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,2	0.1	±1	10	0.3	±12
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7	4	±6	136	5	±146
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	14	8	±16	454	16	±541
1,2,3,4,7,8,9,-HpCDF	0,4	0.2	±1	474	16	±1964
OCDF	1	1	±4	281	10	±308
PCDF	150	86	±84	1887	66	±2836
Toplam	175	100	±98	2880	100	±3660

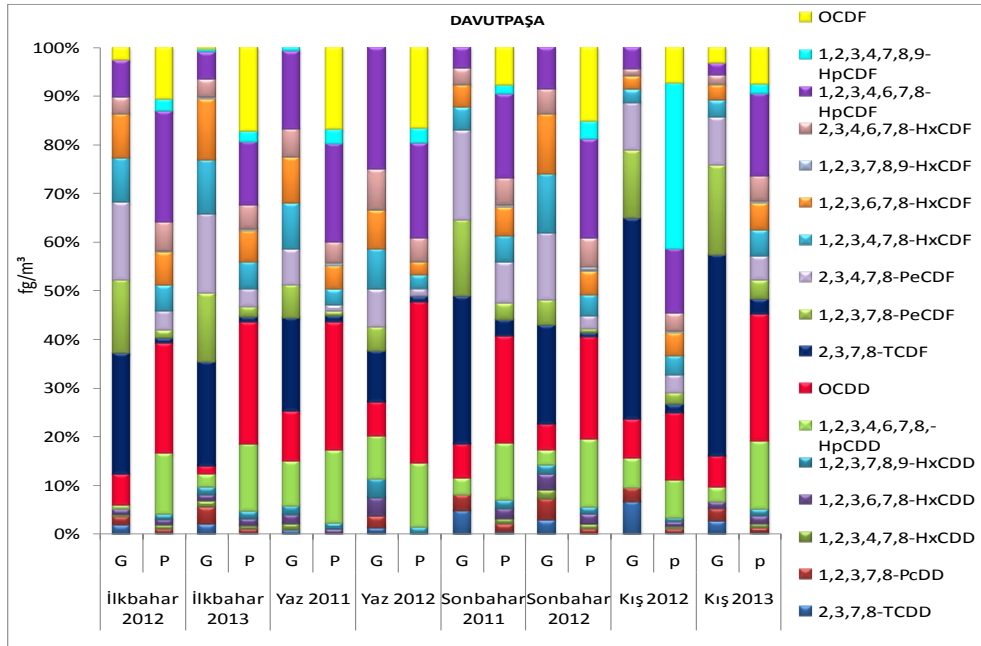
Gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimine bakıldığında gaz fazı konsantrasyonu 118 fg/m³-339 fg/m³ (ort 190 fg/m³) aralığında değişmekte olup en yüksek gaz fazı konsantrasyonu ilkbahar 2013'te, en düşük gaz fazı konsantrasyonu ise Yaz 2011'de belirlenmiştir (Şekil 3.17). Partikül faz konsantrasyonu ise 331-9763 fg/m³ (ort 2911 fg/m³) aralığında değişmiş olup partikül fazı için en yüksek konsantrasyon Kış 2011'de, en düşük konsantrasyon ise Yaz 2012'de belirlenmiştir. Örnekleme noktasında ortalama konsantrasyonun %96'sı partikül fazda, %4'ü ise gaz fazda belirlenmiş olmasına rağmen; yaz mevsiminde gaz fazı oranında artış gözlenmiştir. Örneğin Yaz 2012 örnekleme periyodunda toplam konsantrasyonun (gaz+partikül) %36'sı, Yaz 2011'de %26'sı, Kış 2012'de %2'si, Kış 2013'te ise %5'i gaz fazda belirlenmiştir.

Az klorlu türdeşler yazın partikül fazda belirlenemezken, gaz fazı oranlarında artış gözlenmiştir (Şekil 3.18, EK-C1). Yaz mevsiminde 2,3,7,8-TCDD partikül fazda belirlenemezken gaz fazı toplam konsantrasyonundaki oranı %1, 2,3,7,8 TCDF'nin ise toplam partikül faz konsantrasyonundaki oranı %1, gaz fazı oranı ise %14 olarak belirlenmiştir. Çok klorlu türdeşlerden OCDD'nin gaz fazı konsantrasyonundaki oranı %8, partikül fazı konsantrasyonundaki oranı %29'dur. OCDF ise gaz fazda belirlenememiş olup partikül fazı oranı %17 olarak belirlenmiştir.

Kış mevsiminde ise yaz mevsimine benzer şekilde az klorlu türdeşlerin gaz fazı konsantrasyonu daha yüksektir. 2,3,7,8-TCDD ve 2,3,7,8-TCDF'nin gaz fazı oranları %5, %41, partikül fazı oranları ise %0.2 ve %2'dir. OCDD'nin gaz fazı oranı %7 partikül fazı oranı %17, OCDF'nin gaz fazı oranı %2, partikül fazı oranı ise %7 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada az klorlu türdeşlerin gaz fazda bulunma eğilimi çok klorlulara göre daha yüksek olup benzer sonuçlar literatürde diğer araştırmacılar [133, 134, 136, 234, 235, 236] tarafından da bildirilmiştir.

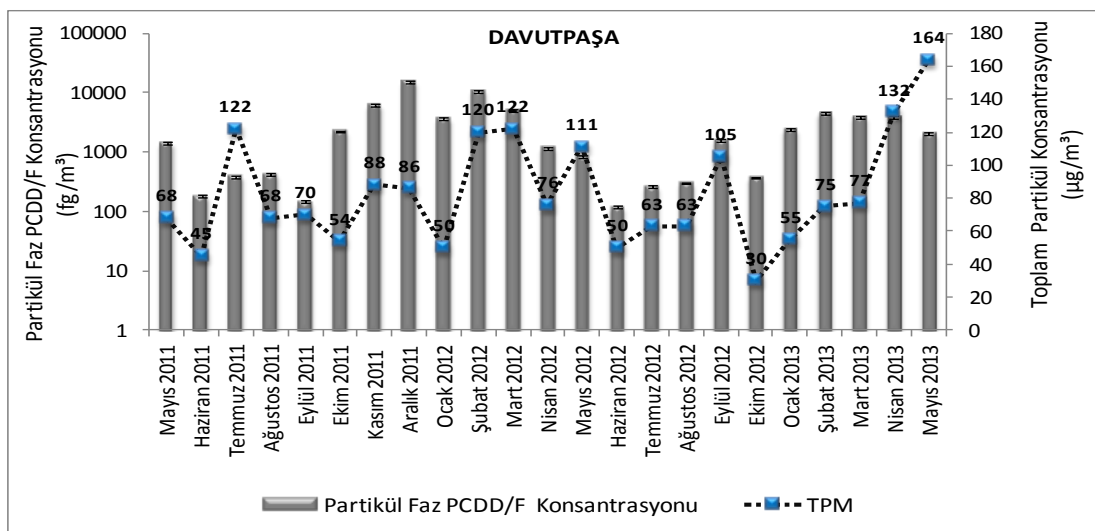


Şekil 3.17 Gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi



Şekil 3.18 PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi

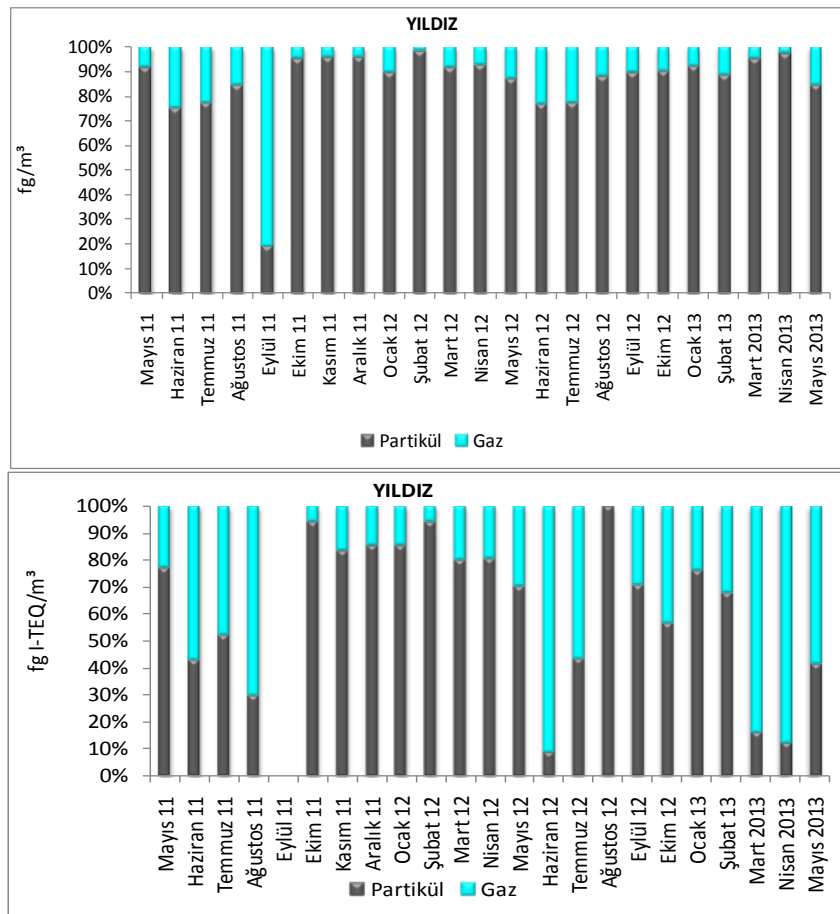
Toplam partikül madde konsantrasyonu, partikülün ve kirletici bileşiğin fizikokimyasal özellikleri PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımını etkileyen önemli parametrelerdir ve Şekil 3.19’da toplam partikül madde konsantrasyonu ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonunun değişimi gösterilmiştir. Partikül madde konsantrasyonu ortalama $76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - $122 \mu\text{g}/\text{m}^3$) olup bu değer $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiş yıllık ortalama limit değerden düşük fakat literatürde trafiğin yoğun olduğu şehir merkezleri için belirlenen ortalama konsantrasyondan yüksektir [338, 339]. Temmuz 2011 ve Mart 2012 tarihlerinde partikül madde konsantrasyonu $122 \mu\text{g}/\text{m}^3$, partikül faz PCDD/F konsantrasyonu ise sırasıyla $389 \text{ fg}/\text{m}^3$ ve $4976 \text{ fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Şubat 2012’de TPM konsantrasyonu $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PCDD/F konsantrasyonu ise $10611 \text{ fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre toplam partikül madde konsantrasyonunun partikül faz PCDD/F konsantrasyonu üzerindeki etkisinin önemsiz olduğu, bir başka deyişle partikül madde konsantrasyonunun haricinde pek çok parametrenin örneğin, partikül maddenin boyut dağılımı, yüzey alanı ve karbon içeriği, adsorpsiyon termodinamiği, ortam sıcaklığı, nem, PCDD/F bileşiklerinin fizikokimyasal özelliklerinin (buhar basıncı, oktanol-hava katsayısı, Henry sabiti) PCDD/F bileşiklerinin partikül faz konsantrasyonu üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Partikül faz PCDD/F konsantrasyonu ile toplam partikül madde konsantrasyonu arasında belirlenen zayıf korelasyon ($R=0.28$ $R^2= 0.1$) bu düşüncüyü destekler niteliktedir. Literatürde benzer sonuçların belirlendiği çalışmalar mevcuttur [237, 255, 340].



Şekil 3.19 TPM konsantrasyonu ile PCDD/F konsantrasyonunun karşılaştırılması

3.4.2 Yıldız Örnekleme Noktası

PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi Şekil 3.20’de gösterilmiştir. Mayıs 2011 ve Mayıs 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlere göre ortalama gaz fazı konsantrasyonu 91 fg/m^3 ($14\text{-}264 \text{ fg/m}^3$), partikül fazı konsantrasyonu ise 1166 fg/m^3 ($35\text{-}6126 \text{ fg/m}^3$) olup ortalama konsantrasyonun %93’ü partikül fazda, %7’si ise gaz fazda belirlenmiştir. Ortam havası sıcaklığının ortalama 25°C olduğu yaz aylarında gaz fazı oranında artış gözlenmiştir. Ortalama sıcaklığın 22°C olduğu Eylül 2011 örnekleme döneminde gaz fazı oranı %80, ortalama sıcaklığın 6°C olduğu Şubat 2012’de %2 olarak belirlenmiştir. Partikül fazı I-TEQ konsantrasyonu $0.0 \text{ fg-}361 \text{ fg I-TEQ/m}^3$ aralığında değişmiş olup ortalama değer 58 fg I-TEQ/m^3 ’tür. Gaz fazı I-TEQ konsantrasyonu ise $0\text{-}46 \text{ fg I-TEQ/m}^3$ aralığında olup ortalama değer 12 fg I-TEQ/m^3 ’tür. Yaz ayları için belirlenen gaz fazı oranı (%64), kış aylarına göre (%18) daha yüksektir. Örneğin Haziran 2012’de gaz fazı oranı %91, Şubat 2012’de partikül fazı oranı %94 olarak belirlenmiştir.



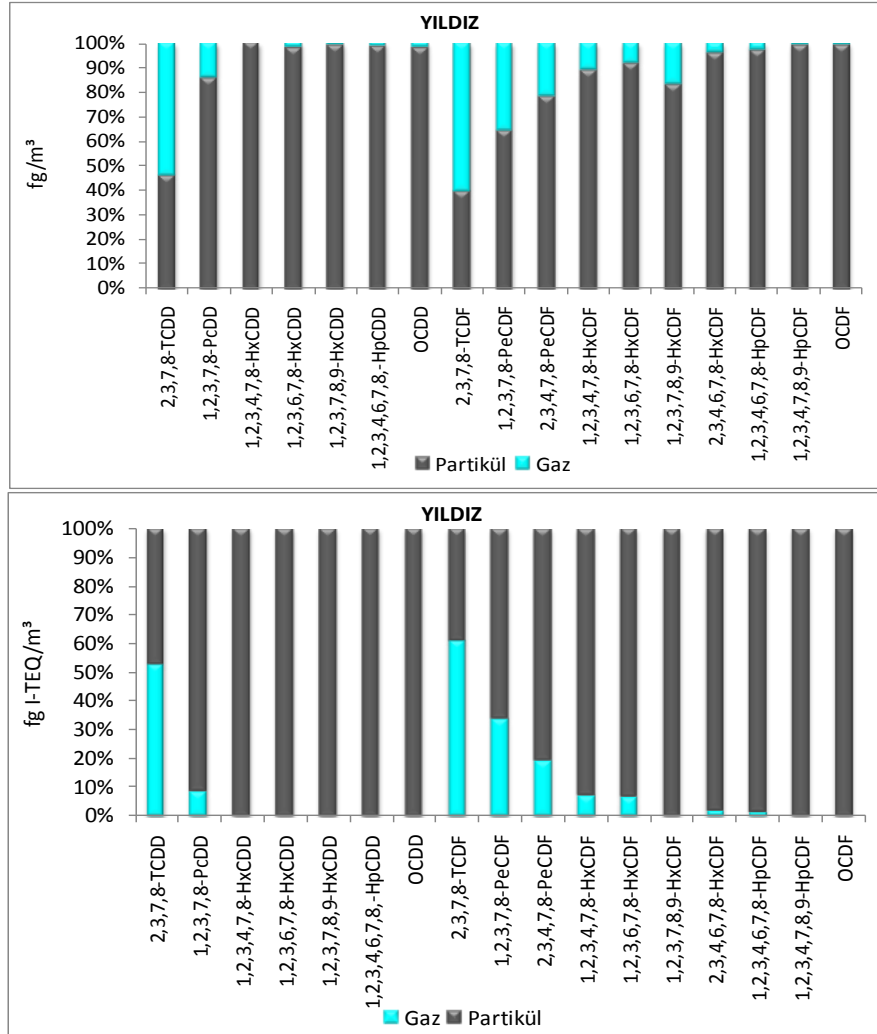
Şekil 3.20 PCDD/F 'in gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi

Türdeşlerin kütleli konsantrasyonlarının gaz ve partikül dağılımları Şekil 3.21’de gösterilmiştir. Gaz fazına bakıldığında 2,3,7,8-TCDF (%30), OCDD (%9), 1,2,3,7,8-PeCDF (%17), 2,3,4,7,8-PeCDF (%14), OCDF (%1), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F (%6) baskın türdeşler olarak belirlenmiştir. Türdeşlerin toplam partikül konsantrasyonundaki oranları ise OCDD %34, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD %15, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF %14, ve OCDF %9, 2,3,7,8-TCDD %0.12, 2,3,7,8-TCDF ise %2 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.10). Az klorlu türdeşler gaz fazda, çok klorlu türdeşler ise partikül fazda bulunma eğilimi göstermiştir. Örneğin 2,3,7,8-TCDD toplam konsantrasyonunun %54’ü gaz, %46’sı partikül; 2,3,7,8-TCDF’nin %60’ı gaz, %40’ı partikül fazlarında belirlenirken; OCDD’nin %2’si gaz, %98’i partikül, OCDF’nin ise %1’i gaz, %99’u partikül fazlarında belirlenmiştir. PCDD türdeşlerinin gaz fazı konsantrasyonu 15 fg/m^3 , partikül fazı konsantrasyonu 629 fg/m^3 ; PCDF türdeşlerinin gaz fazı konsantrasyonu 77 fg/m^3 , partikül fazı konsantrasyonu ise 538 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre PCDD türdeşlerinin gaz fazı toplam konsantrasyonundaki oranı %16, partikül fazı konsantrasyonundaki oranı %54, PCDF türdeşlerinin ise gaz fazı konsantrasyonundaki oranı %84, partikül fazı konsantrasyonundaki oranı ise %46 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar Davutpaşa örnekleme noktası için elde edilen sonuçlarla ve literatür sonuçları ile de uyumlu olup [151, 132, 236, 237] PCDD türdeşlerinin buhar basınçlarının PCDF türdeşlerinden düşük olması ile açıklanabilir [238].

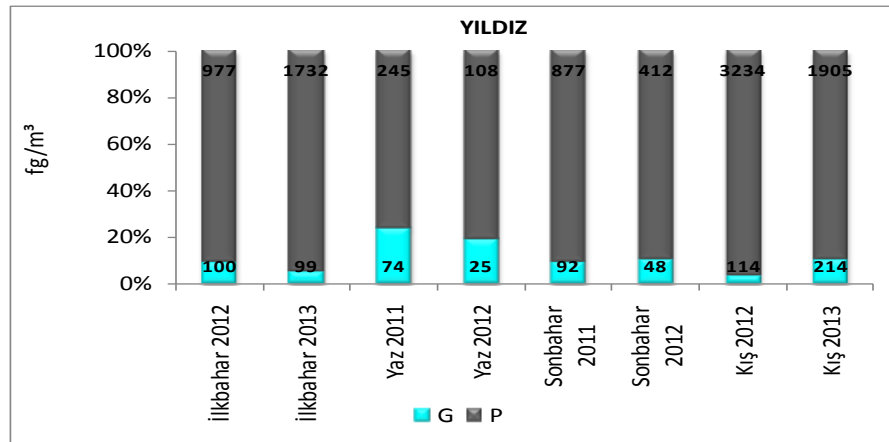
Türdeşlerin I-TEQ konsantrasyonundaki dağılımına bakıldığında Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde az klorlu türdeşlerin özellikle gaz fazı I-TEQ konsantrasyonundaki oranlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneğin 2,3,4,7,8-PeCDF gaz ve partikül faz oranları %46 ve %41, 2,3,7,8-TCDD’nin %11, %2, 2,3,7,8-TCDF’nin %25 ve %3 olarak belirlenmiştir. Toksikite eş değer faktörlerinin çok düşük olmasından dolayı OCDD ve OCDF’nin toplam I-TEQ konsantrasyonuna olan katkısı partikül fazı için %1, %0.18, gaz fazı için ise ihmal edilebilecek kadar küçük bir değerdir.

Gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimine bakıldığında gaz fazı konsantrasyonu 25 fg/m^3 - 214 fg/m^3 (ort 96 fg/m^3) aralığında değişmekte olup, en yüksek gaz fazı konsantrasyonu Kış 2013’te (%28), en düşük gaz fazı konsantrasyonu ise Yaz 2012’de (%3) belirlenmiştir (Şekil 3.22). Partikül faz konsantrasyonu ise 108 fg/m^3 - 3234 fg/m^3

(ort 1186 fg/m³) aralığında değişmiş olup en yüksek değer Kış 2012’de (%34), en düşük değer ise Yaz 2012’de (%1) belirlenmiştir.



Şekil 3.21 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı



Şekil 3.22 Yıldız örnekleme noktası için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi

Çizelge 3.10 Yıldız örnekleme noktası için türdeşlerin gaz/partikül dağılımı

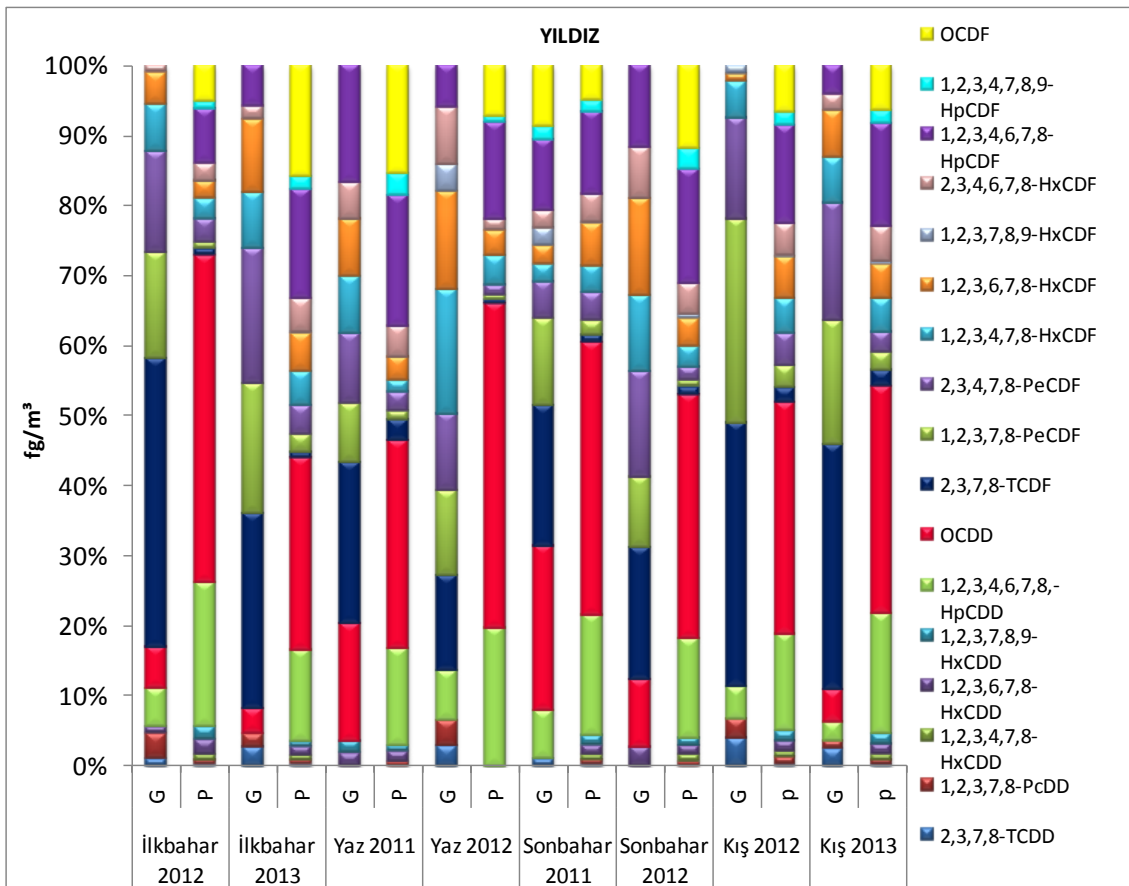
Yıldız	Gaz Faz (fg/m ³)			Partikül Faz (fg/m ³)		
	Ortalama	%	SS	Ortalama	%	SS
2,3,7,8-TCDD	2	2	±2	1	1	±4
1,2,3,7,8-PcDD	1	2	±2	9	1	±16
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	9	1	±12
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.4	0.4	±1	17	1	±22
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.2	0.2	±1	15	1	±22
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	3	3	±5	181	15	±195
OCDD	8	9	±10	397	34	±471
PCDD	15	16	±13	629	54	±735
2,3,7,8-TCDF	27	30	±27	18	2	±29
1,2,3,7,8-PeCDF	16	17	±16	28	2	±47
2,3,4,7,8-PeCDF	13	14	±11	46	4	±66
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6	7	±5	51	4	±67
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5	6	±6	60	5	±83
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1	1	±2	3	0	±5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2	2	±3	51	4	±60
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	5	6	±8	161	14	±204
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2	0.2	±1	21	2	±29
OCDF	1	1	±5	100	9	±137
PCDF	77	84	±52	538	46	±690
Toplam	91	100	±58	1166	100	±1380

Örnekleme noktasında ortalama konsantrasyonun %93'ü partikül fazda, %7'si gaz fazda belirlenmiş olmasına rağmen yaz mevsiminde gaz fazı oranında artış gözlenmiştir. Örneğin Yaz 2011 örnekleme periyodunda toplam konsantrasyonun (gaz+partikül) % 23'ü, Yaz 2012'de %19'u, Kış 2012'de %3'ü, Kış 2013'de ise %10'u gaz fazda belirlenmiştir. 2,3,7,8-TCDD, yaz mevsiminde partikül fazda belirlenemezken, gaz fazı oranı %1, 2,3,7,8 TCDF'nin ise partikül fazı oranı %2, gaz fazı oranı ise %21 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.23, EK C-2). Çok klorlu türdeşlerden OCDD'nin gaz fazı oranı %13 iken partikül fazı oranı %35'tir. OCDF ise gaz fazda belirlenememiş olup partikül fazı oranı %13'tür.

Kış mevsiminde ise yaz mevsimine benzer şekilde az klorlu türdeşlerin gaz fazı konsantrasyonu daha yüksektir (Şekil 3.23). 2,3,7,8-TCDD ve 2,3,7,8-TCDF'nin gaz fazı oranları %3, %36, partikül fazı oranları ise %0.2 ve %2'dir. OCDD'nin gaz fazı oranı %3 iken OCDF gaz fazında belirlenememiştir. Partikül fazı oranları gaz fazı oranlarına göre oldukça yüksek olup OCDD için %33, OCDF için %7 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.23). Bu durum bileşiklerin buhar basıncı ve adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiklerinin sıcaklıkla orantılı değişimi ile açıklanabilir. Buhar basıncı, PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımını etkileyen önemli fiziksel özellik olup sıcaklıkla doğru orantılı değişir [232,

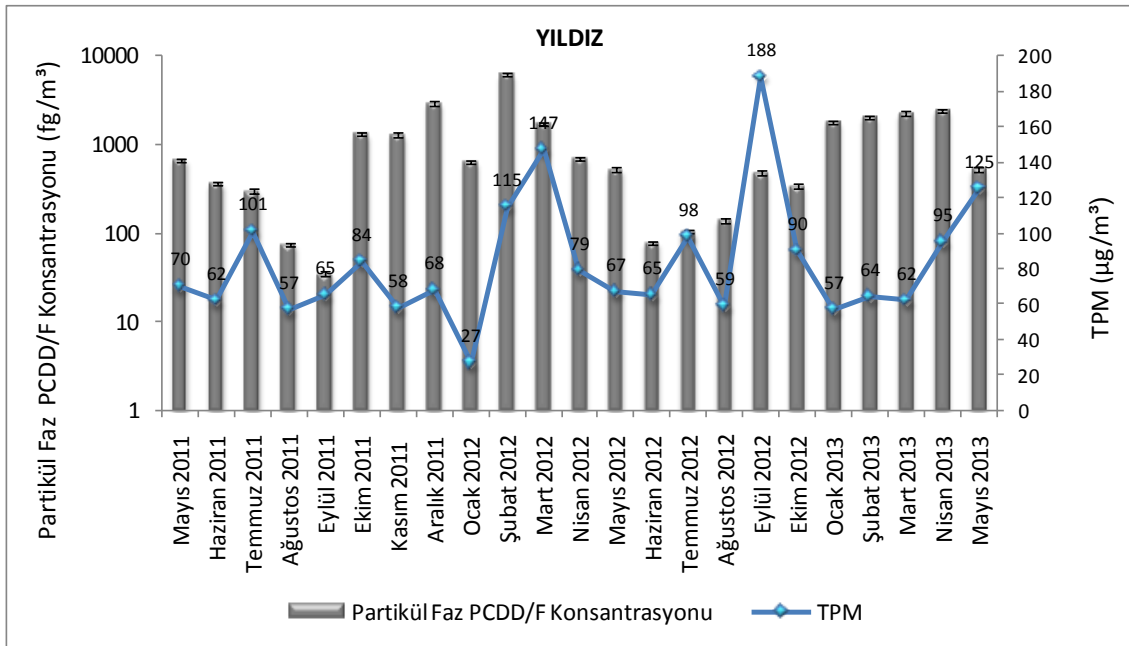
264]. Adsorpsiyon ise ekzotermik reaksiyon olup sıcaklıkla ters orantılı olarak değişir ve sıcaklık artışı katı faz üzerine adsorbe olmuş bileşiklerin gaz fazına desorpsiyonuna neden olur. Bu sebeple az klorlu türdeşler gaz fazda, çok klorlu türdeşler ise partikül fazda bulunma eğilimi gösterirler [234, 235, 236, 133, 136, 134].

Şekil 3.24'te toplam partikül madde konsantrasyonu ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonunun değişimi gösterilmiştir. Partikül madde konsantrasyonu ortalama $82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($27\text{-}188 \mu\text{g}/\text{m}^3$) olup bu değer $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiş yıllık ortalama limit değerden düşük, literatürde trafiğin yoğun olduğu şehir merkezleri için belirlenen konsantrasyon aralığından ($31\text{-}65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) yüksektir [338, 339]. Bu örnekleme noktasında da Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde TPM ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonu arasında anlamlı bir ilişki tespit edilememiştir. Örneğin; Eylül 2011 ve Ocak 2013 tarihlerinde partikül madde konsantrasyonu $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$, partikül faz PCDD/F konsantrasyonu ise sırasıyla $35 \text{fg}/\text{m}^3$ ve $2005 \text{fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.23 PCDD/F türdeşleri gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi

Benzer şekilde Kasım 2011, Ağustos 2012, Ocak 2013 tarihlerinde TPM konsantrasyonu yaklaşık $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$, partikül faz PCDD/F konsantrasyonu ise sırasıyla $1289 \text{ fg}/\text{m}^3$, $140 \text{ fg}/\text{m}^3$, $1805 \text{ fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Partikül faz PCDD/F konsantrasyonu ile toplam partikül madde konsantrasyonu arasında belirlenen zayıf korelasyon ($R=0.16$ $R^2= 0.02$) bu düşüncüyü destekler niteliktedir.



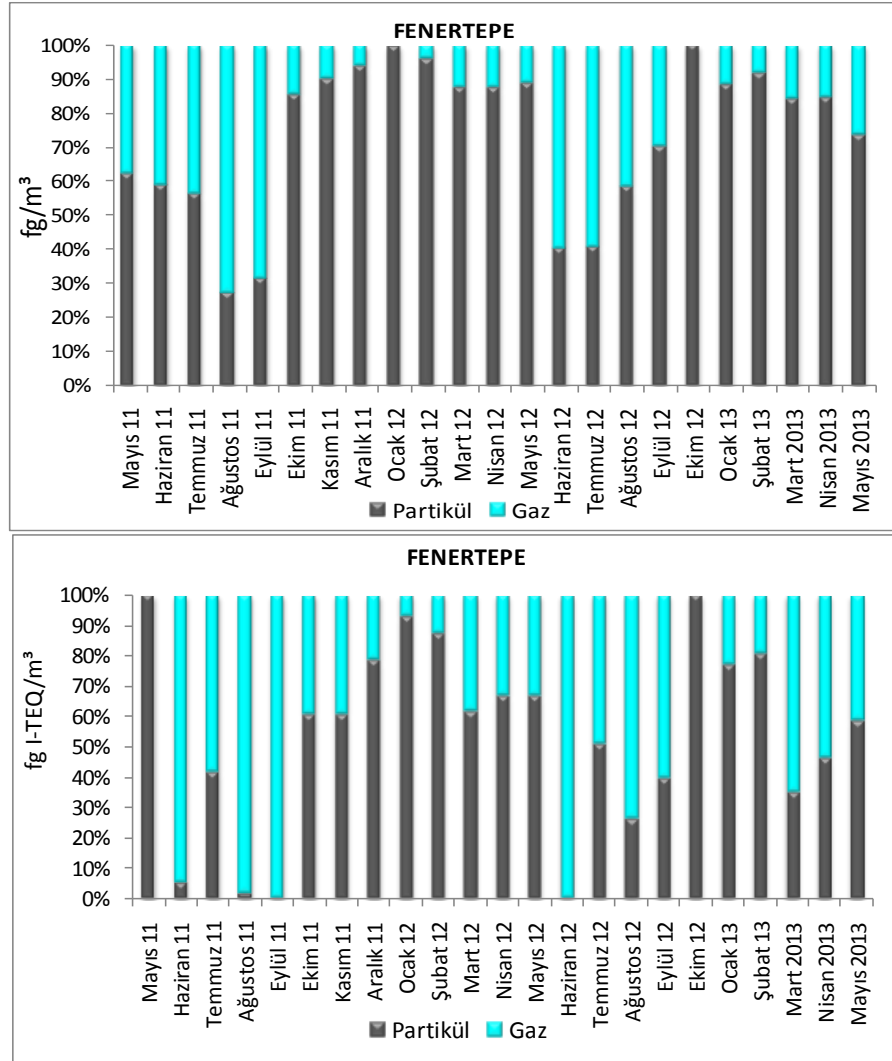
Şekil 3.24 TPM konsantrasyonu ile PCDD/F konsantrasyonunun karşılaştırılması

3.4.3 Fenertepe Örnekleme Noktası

PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi Şekil 3.25'te gösterilmiştir. Gaz fazı konsantrasyonları $3 \text{ fg}/\text{m}^3$ - $451 \text{ fg}/\text{m}^3$ ($133 \text{ fg}/\text{m}^3$), partikül fazı konsantrasyonları ise $15 \text{ fg}/\text{m}^3$ - $2888 \text{ fg}/\text{m}^3$ ($769 \text{ fg}/\text{m}^3$) aralığında değişmekte olup ortalama konsantrasyonun %85'i partikül fazda, %15'i ise gaz fazda belirlenmiştir. Örnekleme noktaları arasında en yüksek gaz fazı oranı Fenertepe örnekleme noktasında belirlenmiştir. Partikül fazı I-TEQ konsantrasyonu 0.0 - $186 \text{ fg I-TEQ}/\text{m}^3$ aralığında değişmiş olup ortalama değer $33 \text{ fg I-TEQ}/\text{m}^3$ 'tür. Gaz fazı I-TEQ konsantrasyonu ise 0.0 - $53 \text{ fg I-TEQ}/\text{m}^3$ aralığında olup ortalama değer $15 \text{ fg I-TEQ}/\text{m}^3$ 'tür.

Diğer örnekleme noktalarına benzer şekilde yaz aylarında gaz fazı, kış aylarında ise partikül fazı oranının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ortam havası sıcaklığının 21°C olduğu Ağustos 2011’de gaz fazı oranı %73, sıcaklığın yaklaşık 1°C olduğu Ocak 2012’de ise %0.4 olarak belirlenmiştir.



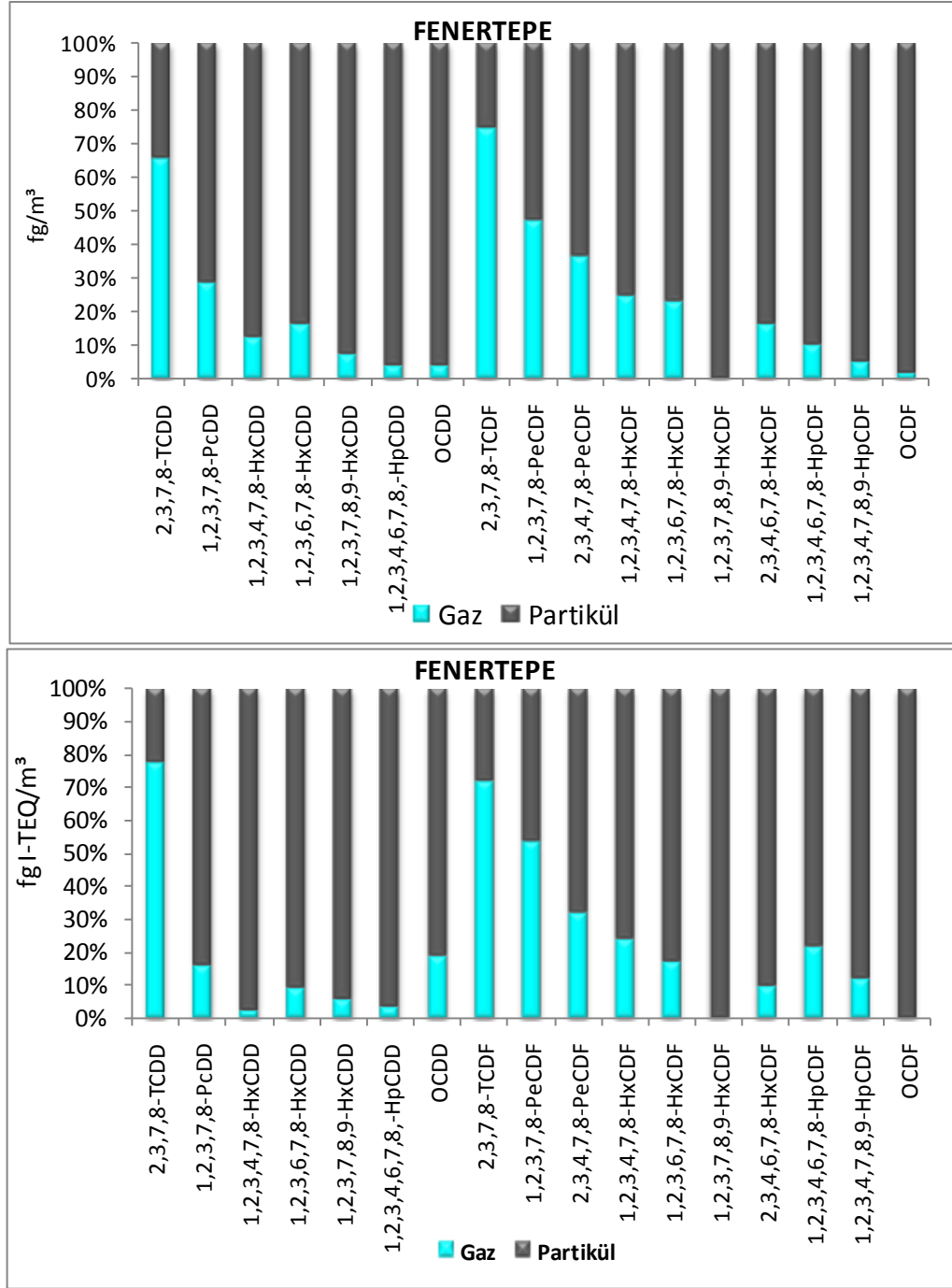
Şekil 3.25 Fenertepe için gaz/partikül dağılımının zamansal değişimi

PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı Şekil 3.26’da gösterilmiştir. 2,3,7,8-TCDF (%22), OCDD (%6) 1,2,3,7,8-PeCDF (%12), 2,3,4,7,8-PeCDF (%11), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%13) gaz fazı için baskın türdeşler olarak belirlenmiştir. OCDD (%23), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (%13), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%20), OCDF (%15), TCDD (%0.1), TCDF (%1) ise partikül fazı için baskın türdeşler olarak belirlenmiştir. Az klorlu türdeşlerin gaz fazı oranı partikül fazına göre daha yüksek olup klor sayısı arttıkça oranlar tersi yönde değişmiştir. Örneğin 2,3,7,8-TCDD toplam konsantrasyonunun %65’i gaz, %35’i partikül; 2,3,7,8-TCDF’nin %74’ü gaz, %26’sı partikül fazlarında belirlenmiştir.

OCDD'nin %4'ü gaz, %96'sı partikül; OCDF'nin ise %2'si gaz, %98'i partikül fazda belirlenmiştir. PCDD türdeşlerinin gaz fazı konsantrasyonu 18 fg/m³, partikül fazı konsantrasyonu 304 fg/m³; PCDF türdeşlerinin ise gaz fazı konsantrasyonu 115 fg/m³, partikül fazı konsantrasyonu ise 466 fg/m³ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, PCDD türdeşlerinin gaz fazı toplam konsantrasyonundaki oranı %14, partikül fazı konsantrasyonundaki oranı %39, PCDF türdeşlerinin ise gaz fazı konsantrasyonundaki oranı %86, partikül fazı konsantrasyonundaki oranı ise %61 olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.11). Bu sonuçlar Davutpaşa ve Yıldız örnekleme noktaları için elde edilen sonuçlarla ve literatür sonuçları ile uyumlu olup [151, 236, 132, 237], PCDD türdeşlerinin buhar basınçlarının PCDF türdeşlerinden düşük olması ile açıklanabilir [238]. Türdeşlerin I-TEQ konsantrasyonu dağılımına bakıldığında Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde az klorlu türdeşlerin özellikle gaz fazı I-TEQ konsantrasyonu oranlarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneğin 2,3,4,7,8-PeCDF'nin gaz ve partikül faz oranları %43 ve %37, 2,3,7,8-TCDD'nin %6, %1, 2,3,7,8-TCDF'nin ise %18 ve %3 olarak belirlenmiştir. Çok klorlu türdeşlerin ise gaz ve partikül toplam konsantrasyonundaki oranları 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD %0.3, %3, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF % 3 ve % 4, OCDD % 0.3, % 1, OCDF ise % 0.001 ve % 0.32 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.11 Fenertepe örnekleme noktası için türdeşlerin gaz/partikül dağılımı

Fenertepe	Gaz Faz (fg/m ³)			Partikül Faz (fg/m ³)		
	Ortalama	%	SS	Ortalama	%	SS
2,3,7,8-TCDD	2	2	±2	1	1	±4
1,2,3,7,8-PcDD	1	2	±2	9	1	±16
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	9	1	±12
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.4	0.4	±1	17	1	±22
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.2	0.2	±1	15	1	±22
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	3	3	±5	181	15	±195
OCDD	8	9	±10	397	34	±471
PCDD	15	16	±13	629	54	±735
2,3,7,8-TCDF	27	30	±27	18	2	±29
1,2,3,7,8-PeCDF	16	17	±16	28	2	±47
2,3,4,7,8-PeCDF	13	14	±11	46	4	±66
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6	7	±5	51	4	±67
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5	6	±6	60	5	±83
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1	1	±2	3	0	±5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2	2	±3	51	4	±60
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5	6	±8	161	14	±204
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.2	0.2	±1	21	2	±29
OCDF	1	1	±5	100	9	±137
PCDF	77	84	±52	538	46	±690
Toplam	91	100	±58	1166	100	±1380

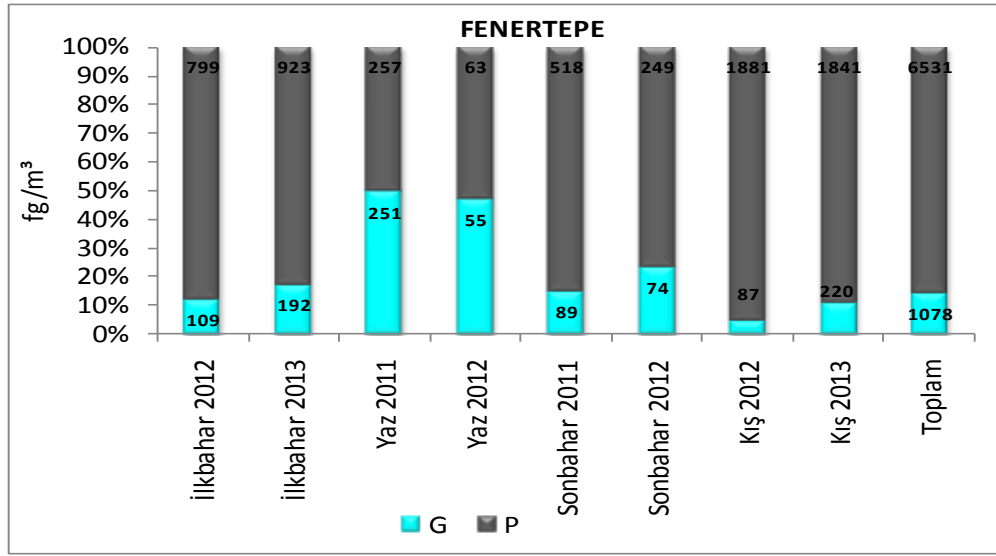


Şekil 3.26 PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı

Gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi değerlendirildiğinde gaz fazı konsantrasyonu 55-251 fg/m³ (ort 135 fg/m³) aralığında değişmiş olup ölçüm yapılan tüm mevsimler arasında en yüksek gaz fazı konsantrasyonu Yaz 2011'de (%23), en düşük gaz fazı konsantrasyonu ise Yaz 2012'de (%) belirlenmiştir (Şekil 3.27). Partikül faz konsantrasyonu ise 63-1881 fg/m³ (ort 816 fg/m³) aralığında değişmiş olup en yüksek değer Kış 2012'de (%29) en düşük değer ise Yaz 2012'de (%) belirlenmiştir.

Örnekleme noktasında ortalama konsantrasyonun %85'i partikül fazda, %15'i ise gaz fazda belirlenmiş olmasına rağmen, yaz mevsiminde gaz fazı oranında artış gözlenmiştir.

Örneğin Yaz 2012'de toplam konsantrasyonun %47'si, Yaz 2011'de %49'u, Kış 2012'de %4'ü, Kış 2013'te ise %11'i gaz fazda belirlenmiştir. Kış mevsiminde ise partikül faz konsantrasyonlarında artış gözlenmiş ve Kış 2012'de toplam konsantrasyonun %96'sı, Kış 2013'te %89'u, Yaz 2011'de %51'i, Yaz 2012'de ise %53'ü partikül fazda belirlenmiştir.

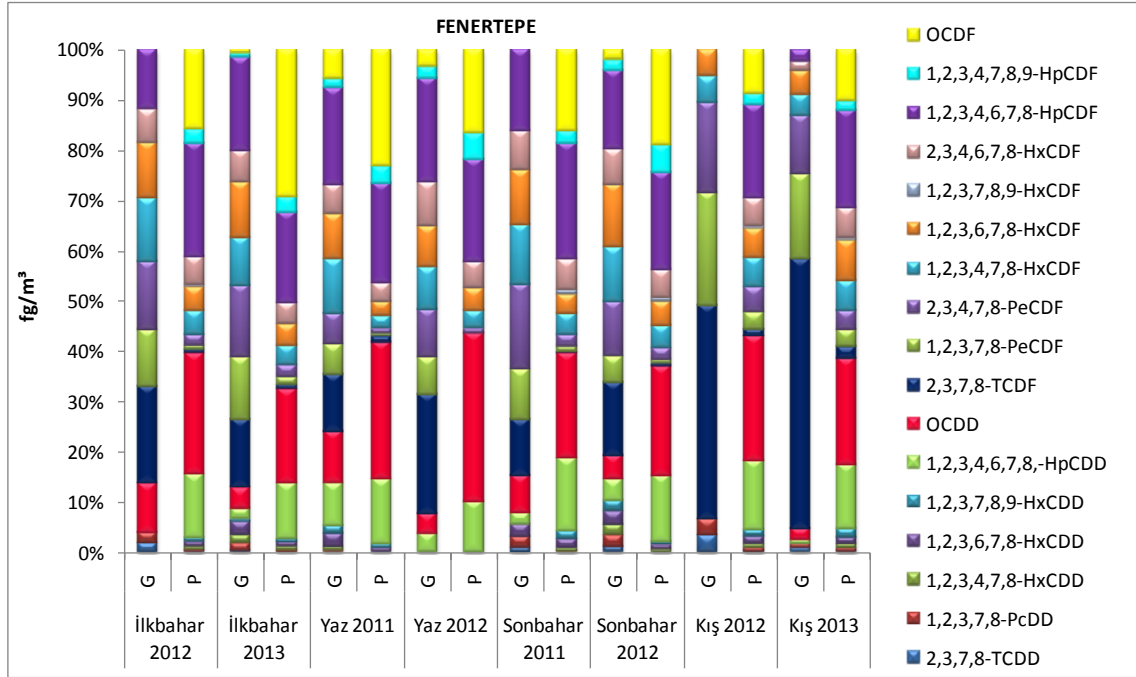


Şekil 3.27 Gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi

PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 3.28 ve EK-C3'te gösterilmiştir. Yaz mevsiminde 2,3,7,8-TCDD hem gaz hem de partikül fazlarında belirlenememiştir. 2,3,7,8 TCDF'nin ise partikül faz oranı %1, gaz fazı oranı ise %14 olarak belirlenmiştir. Çok klorlu türdeşlerden OCDD'nin gaz fazı oranı %9, partikül fazı oranı %28, OCDF'nin ise gaz fazı oranı %5 partikül fazı oranı ise %22'dir. Kış mevsiminde yaz mevsimine benzer şekilde az klorlu türdeşlerin gaz fazı konsantrasyonu daha yüksektir. 2,3,7,8-TCDD'nin gaz ve partikül faz oranları %2 ve %0.2, 2,3,7,8-TCDF'nin %50 ve %2 olarak belirlenmiştir. Çok klorlu konjenerlerden OCDD'nin gaz fazı oranı %2, partikül fazı oranı %23 olarak belirlenmiştir. OCDF ise gaz fazda belirlenememiş olup partikül faz oranı ise %9 olarak belirlenmiştir. Yaz 2012'de belirlenen toplam konsantrasyonun %47'si gaz, %53'ü partikül; Yaz 2011'de %49'u gaz,

%51'i partikül; Kış 2012'de %4'ü gaz, Kış 2013'te ise %11'i gaz fazda belirlenmiştir. Sonuç olarak tüm örnekleme noktalarında yazın gaz fazı konsantrasyonunda, kışın ise partikül fazı konsantrasyonunda artış belirlenmiştir.

Örnekleme noktaları karşılaştırıldığında yaz mevsimi için en yüksek gaz fazı oranı (%48) Fenertepe örnekleme noktasında belirlenmiş olup, Davutpaşa ve Yıldız için gaz fazı oranları sırasıyla %31 ve %21 olarak belirlenmiştir.

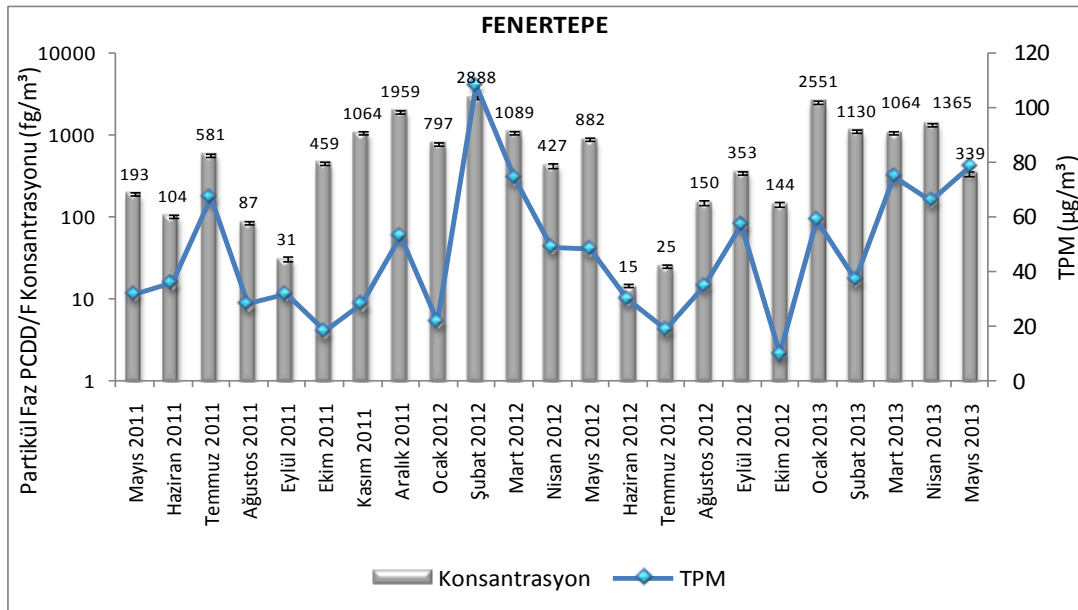


Şekil 3.28 PCDD/F türdeşlerinin gaz/partikül dağılımı

Şekil 3.29'da toplam partikül madde konsantrasyonu ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonu değişimi gösterilmiştir. Partikül madde konsantrasyonu ortalama $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($18-108 \mu\text{g}/\text{m}^3$) olup bu değer $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiş yıllık ortalama limit değerden düşük olup literatürde trafiğin yoğun olduğu şehir merkezleri için belirlenen konsantrasyon ($31-65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aralığındadır [338, 339]. Bu örnekleme noktasında diğer örnekleme noktalarından farklı olarak TPM ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonu arasında istatistiksel olarak daha anlamlı bir ilişki tespit edilmiş olup korelasyon ve regresyon katsayıları sırasıyla $R=0.63$, $R^2=0.4$ olarak hesaplanmıştır. TPM ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonu arasında belirlenen pozitif yönlü korelasyon, PCDD/F konsantrasyonu ile TPM konsantrasyonunun doğru orantılı olarak değiştiğini gösterir. En yüksek gaz fazı konsantrasyonlarının gözlemlendiği Temmuz 2011 ve Ağustos 2012 örnekleme dönemlerinde TPM konsantrasyonu ile orantılı olarak partikül faz PCDD/F

konsantrasyonundaki artış nedeni ile TPM ve PCDD/F kaynaklarının aynı olduğu düşünülmektedir.

Haziran 2012 ve Ağustos 2012 tarihlerinde TPM konsantrasyonu sırasıyla $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olmasına rağmen, partikül faz PCDD/F konsantrasyonları sırasıyla $15 \text{ fg}/\text{m}^3$ ve $150 \text{ fg}/\text{m}^3$, gaz fazı konsantrasyonları ise $21 \text{ fg}/\text{m}^3$ ve $107 \text{ fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Bu sebeple Temmuz 2011 ve Ağustos 2012 örnekleme dönemlerinde TPM ile PCDD/F'in oluşum kaynağının aynı olduğu ve bu kaynağın sürekli kaynakların dışında zaman zaman etkili olan farklı bir kaynak olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.29 TPM konsantrasyonu ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonunun karşılaştırılması

3.5 Gaz/Partikül Dağılımının Modellenmesi

Gaz/partikül oranı, yarı uçucu organik bileşiklerin atmosferik davranışlarının anlaşılmasında en önemli parametredir. Yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül dağılımının tahmin edilmesi için 2 farklı model kullanılmaktadır.

- Junge-Pankow adsorpsiyon modeli [232, 249].
- Harner-Bidleman absorpsiyon modeli [250, 251].

Bu iki model YUOB'lerin denge koşullarını, soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L^0) ve oktanol-hava oran katsayısının kullanılması ile açıklar. Bu bölümde her bir örnekleme

noktası için tahmin modelleri uygulanmış, tahmin sonuçları ölçüm sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

3.5.1 Junge-Pankow Adsorpsiyon Modeli

Denklem (1.11) ile açıklanan Junge-Pankow adsorpsiyon modeline göre tahmin edilen partikül fraksiyonu ($\phi_{\text{modellenen}}$), ölçüm sonuçlarına göre belirlenen partikül fraksiyonuna ($\phi_{\text{ölçülen}}$) karşılık noktalanmış (EK-D1) ve elde edilen m, b ve R^2 değerleri Çizelge 3.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.12 Junge- Pankow adsorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar

Davutpaşa	m	b	R^2	p
Mayıs 2011	0.87	-0.19	0.66	>0.05
Haziran 2011	0.7	0.3	0.65	<0.01
Temmuz 2011	1.0	0.14	0.8	<0.01
Ağustos 2011	0.68	0.27	0.7	<0.01
Eylül 2011	1.24	-0.1	0.73	<0.05
Ekim 2011	0.96	-0.2	0.75	<0.01
Kasım 2011	1.2	-0.52	0.7	<0.005
Aralık 2011	0.82	-0.2	0.77	<0.01
Ocak 2012	2.3	-1.54	0.6	<0.05
Şubat 2012	1.17	-0.64	0.95	<0.01
Mart 2012	0.93	-0.16	0.73	<0.01
Nisan 2012	0.59	0.2	0.81	<0.01
Mayıs 2012	0.72	0.21	0.75	<0.01
Temmuz 2012	1.15	0.27	0.6	<0.01
Ağustos 2012	0.8	0.16	0.87	<0.01
Eylül 2012	0.82	0.1	0.66	<0.01
Ekim 2012	0.92	0.1	0.73	<0.01
Ocak 2013	1.55	-0.7	0.74	<0.01
Şubat 2013	1.18	-0.47	0.71	<0.01
Mart 2013	1,12	-0,4	0,67	<0.01
Nisan 2013	0,85	0,01	0,62	<0.01
Mayıs 2013	0,7	0,2	0,65	<0.01
Ortalama	1.01	-0.14	0.72	

Konsantrasyonu belirleme limit değerinden (LOD) düşük olan türdeşler modele dahil edilmemiştir. Θ değeri, $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{m}^3$ olarak alınmıştır. Davutpaşa örnekleme noktası için ölçülen ϕ değerleri modellenen ϕ değerlerine karşılık noktalandığında regresyon katsayısı 0.6-0.95 (0.72) aralığında değiştiğinden ve $p < 0.01$ olduğundan ölçüm sonuçları ile model sonuçlarının istatistiksel olarak anlamlı olduğu söylenebilir. Deneysel ϕ değerinin modellenen ϕ değerine oranı 1.27 olarak belirlenmesine rağmen oran sıcaklığa göre değişim göstermiştir. Örneğin yaz mevsimi için 0.77, kış mevsimi için 1.77, ilkbahar ve sonbahar için ise 1.32 olarak belirlenmiştir.

Bu oranlara göre Junge-Pankow adsorpsiyon modeli ile yaz mevsimi için partikül fraksiyonu ölçüm sonuçlarından daha yüksek tahmin edilirken, diğer mevsimlerde daha düşük tahmin edilmiştir. Kış aylarında ortam havası sıcaklığı ile doğru orantılı olarak azalan buhar basıncı, türdeşlerin filtre yüzeyine adsorpsiyonuna ve $\phi_{\text{deneysel}}/\phi_{\text{modellenen}}$ değerinin artmasına neden olur. Bu durum sıcaklık ve buhar basıncı ilişkisi ile açıklanabilir.

Buhar basıncı sıcaklıkla doğru orantılı değişir ve kış aylarında azalan buhar basıncı, bileşiklerin filtre yüzeyine adsorpsiyonuna neden olur. Yaz mevsiminde ise tam tersi durum söz konusu olup sıcaklıkla orantılı olarak artan buhar basıncı bileşiklerin gaz fazı oranlarının artmasına neden olur. Tüm türdeşlerin ortalama değeri alındığında D/M oranı ilkbahar ve sonbahar mevsimleri için 1.3, yaz için 0.7, kış mevsimi için ise 1.6 olarak belirlenmiştir. Bu oranlara göre model tahmin değerleri yaz mevsiminde ölçüm sonuçlarına göre daha yüksek olup diğer mevsimlerde tam tersi durum söz konusudur. Eğim (m) değerleri 0.59-2.3 (1.01); kesme noktası (b) değerleri ise -0.7-0.3 (-0.14) aralığında değişmiştir. Laboratuvar ve saha çalışmaları sonuçlarına göre m'nin teorik olarak -1'e yakın olması gaz/partikül dağılımının dengede olması ve ölçülen partikül oranının adsorpsiyon modeli ile uyumlu olması ile açıklanır [252, 268, 286]. Eğimin -1'den küçük ya da büyük olması ölçülen partikül oranının adsorpsiyon modeli ile tahmin edilenden küçük ya da büyük olması ile açıklanır [252]. Ortalama 1.01 olarak belirlenen eğim değeri, ölçülen partikül oranının adsorpsiyon modeli ile uyumlu olduğunu gösterir. Bu çalışmada m değerleri sıcaklığa göre değişiklik göstermiş, 18°C-25°C sıcaklık aralığında 0.67 ve 1.24 (0.93) aralığında, 1.0°C-12°C sıcaklık aralığında ise 0.82-1.55 (1.4) aralığında değişmiştir. Eğimin -1'den uzaklaşması örnekleme sırasında meydana gelen hatalar ve adsorpsiyon/desorpsiyon termodinamiğinin bileşikten bileşiğe değişimi ile açıklanabilir [250, 268, 336]. Örnekleme hataları az klorlu türdeşlerin azalan buhar basıncı nedeni ile kış aylarında filtre yüzeyine adsorpsiyonu, filtre yüzeyindeki partiküllerin rüzgar vd. nedenler ile süpürülmesi ve partikül fazda bulunan bileşiklerin, filtre yüzeyinden PUF'a geçişi ile açıklanmaktadır [336, 343]. Adsorpsiyon/desorpsiyon termodinamiğinin bileşikten bileşiğe değişimi [230], partikül yüzey alanının değişimi [230], ortam havası sıcaklığının değişimi [230], partiküllerin kimyasal özellikleri [261] ile örnekleme sırasında kullanılan sorbent özellikleri, eğim

değerinin -1'den uzaklaşmasına neden olan diğer nedenlerdir. Aynı zamanda, modelde kullanılan Θ ve c katsayıları deneysel olarak belirlenmesi zor parametreler olduğundan, bu parametrelerin örnekleme noktalarını tam olarak karakterize etmediği düşünülmektedir.

Yine de regresyon katsayısı ($R^2=0.6-0.95$) ile $p<0.01$ ve " m " değerlerine (0.59-2.3) göre Junge-Pankow adsorpsiyon modelinin gaz/partikül dağılımını başarılı bir şekilde tahmin ettiği söylenebilir.

Yıldız örnekleme noktası için ölçülen ϕ değerleri, modellenen ϕ değerlerine karşılık noktalandığında (EK-D2), $R^2=0.37-0.96$ (0.70) aralığında ve $p<0.01$ olarak belirlendiğinden ölçüm sonuçları ile model sonuçlarının istatistiksel olarak anlamlı olduğu söylenebilir. " m " değerleri 0.53 ve 1.26 (0.85) aralığında, " b " değerleri ise -0.65 ve 0.31 (-0.11) aralığında değişim göstermiştir (Çizelge 3.13). Eğimin mevsimsel değişimi değerlendirildiğinde kış mevsimi için ortalama eğim değeri 0.97, yaz mevsimi için ise 0.8 olarak belirlenmiştir. Deneysel ϕ /modelene ϕ oranı 1.2 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.13 Junge- Pankow adsorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar

Yıldız	m	b	R^2	p
Haziran 2011	0.72	0.3	0.65	<0.01
Temmuz 2011	1.0	-0.06	0.77	<0.01
Ağustos 2011	0.68	-0.3	0.71	<0.05
Kasım 2011	1.12	-0.3	0.96	<0.01
Aralık 2011	0.82	-0.19	0.77	<0.05
Şubat 2012	1.3	-0.65	0.76	>0.05
Mart 2012	0.63	0.2	0.63	<0.01
Mayıs 2012	0.65	0.18	0.53	<0.05
Ağustos 2012	1.26	-0.24	0.65	>0.05
Eylül 2012	1.04	-0.17	0.84	<0.01
Ekim 2012	0.53	-0.31	0.37	<0.5
Ocak 2013	0.82	-0.01	0.7	<0.01
Şubat 2013	0.95	-0.11	0.85	<0.001
Mart 2013	0.63	0.06	0.65	<0.01
Nisan 2013	0.93	-0.28	0.76	<0.01
Mayıs 2013	0.63	0.18	0.52	<0.01
Ortalama	0.85	-0.11	0.70	

Oran sıcaklığa göre değişim göstermiştir. Özellikle az klorlu türdeşler için farkın daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Az klorlu dioksin türdeşleri olan 2,3,7,8-TCDD ve 1,2,3,7,8 PeCDD'nin konsantrasyonu yaz mevsiminde belirleme limit değerinden (LOD) düşük olduğu için $\phi_{\text{deneysel}}/\phi_{\text{model}}$ oranı hesaplanamamış fakat kış mevsimi için sırasıyla 2.3 ve 1.2 olarak hesaplanmıştır. Tüm türdeşler için ortalama değeri yaz ve ilkbahar

mevsimleri için 1.1, sonbahar için 1.4, kış mevsimi için ise 1.6 olarak belirlenmiştir. Bu oranlara göre model tahmin sonuçları ilkbahar ve yaz ölçüm sonuçları ile daha uyumlu olup, sonbahar ve kış mevsiminde ölçüm sonuçları tahmin sonuçlarından daha yüksektir. Junge-Pankow adsorpsiyon modeli için benzer sonuçlar Oh vd. (2001) [235] tarafından da bildirilmiştir.

Fenertepe örnekleme noktası için eğim (m) değerleri 0.57-1.08 (0.78) aralığında, kesme noktası değerleri -0.003 ve 0.43 (0.19) aralığında, regresyon katsayısı ise 0.33-0.85 (0.65) aralığında değişim göstermiştir (Çizelge 3.14, EK-D3). Kış mevsimi için ortalama eğim değeri 0.8, yaz mevsimi için 0.7 olarak belirlenmiştir. Eğimin -1'e yakın olması, ölçülen partikül fraksiyonunun adsorpsiyon modeli ile uyumlu olduğunu; -1'den büyük ya da küçük olması, ölçülen partikül fraksiyonunun model ile tahmin edilenden büyük ya da küçük olması ile açıklanır.

Eğimin -1'den uzaklaşması, daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi ortam havası sıcaklığı, toplam partikül madde konsantrasyonu, yarı uçucu organik bileşiğin konsantrasyonu, adsorpsiyon/desorpsiyon termodinamiği ve örnekleme hataları gibi pek çok faktörden etkilenmektedir [230]. Mader ve Pankow (2001b), [342] toplam partikül madde konsantrasyonu arttıkça gaz adsorpsiyon hatalarının azaldığını bildirmiştir.

Çizelge 3.14 Junge- Pankow adsorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar

Fenertepe	m	b	R ²	p
Haziran 2011	0.71	0.4	0.53	<0.5
Temmuz 2011	0.7	0.4	0.66	<0.01
Ağustos 2011	1.08	0.43	0.57	<0.01
Kasım 2011	0.9	0.021	0.85	<0.001
Aralık 2011	0.6	0.22	0.53	<0.05
Mart 2012	0.61	0.2	0.74	<0.01
Mayıs 2012	0.57	0.15	0.33	<0.5
Ağustos 2012	0.68	0.36	0.7	<0.01
Eylül 2012	0.82	0.24	0.7	<0.01
Ocak 2013	0.86	-0.11	0.57	<0.01
Şubat 2013	0.73	-0.003	0.74	<0.05
Mart 2013	0.76	0.1	0.64	<0.05
Nisan 2013	1.01	0.1	0.68	<0.01
Mayıs 2013	0.86	0.15	0.82	<0.01
Ortalama	0.78	0.19	0.65	

Deneyisel ϕ değeri tahmin edilen ϕ değerine oranlandığında ortalama değer 1.02'dir. Diğer örnekleme noktalarına benzer şekilde kış mevsiminde ölçüm sonuçları tahmin sonuçlarından yüksek, yaz mevsiminde ise düşüktür. $\phi_{\text{deneyisel}}/\phi_{\text{model}}$ değerleri kış ve yaz mevsimleri için sırasıyla 1.5 ve 0.6 olarak belirlenmiştir. Model sonuçları sonbahar ve ilkbahar mevsiminde yapılan ölçüm sonuçları ile daha uyumlu olup $\phi_{\text{deneyisel}}/\phi_{\text{model}}$ oranı 0.9, ilkbahar mevsimi için ise 1.07 olarak hesaplanmıştır. Tüm türdeşler için ortalama değer yaz ve ilkbahar mevsimleri için 0.6 ve 1.1, sonbahar ve kış mevsimi için ise 0.9 ve 1.6 olarak belirlenmiştir. Bu oranlara göre model tahmin sonuçları ilkbahar ve yaz ölçüm sonuçları ile daha uyumlu olup, sonbahar ve kış mevsiminde ölçüm sonuçları tahmin sonuçlarından daha yüksektir. Ortam sıcaklığının düşük olduğu kış ayları sırasında deneyisel sonuçların model sonuçlarından yüksek olması, hem diğer örnekleme noktaları hem de literatür sonuçları [235] ile uyumlu olup nedenleri daha önceki bölümlerde açıklanmıştır. Pek çok çalışmada Junge-Pankow modelinin YUOB'lerin partikül oranını yüksek tahmin ettiği bildirilmiş [251] olup benzer sonuç PCDD/F bileşikleri için de bildirilmiş ve bu durum "c" katsayısının bileşik ve aerosol tiplerine göre değişimi ile açıklanmıştır [151].

3.5.2 Log Kp ve Log P_L^0 Modeli

Junge-Pankow adsorpsiyon modelinin yanı sıra yarı uçucu organik bileşiklerin partikül yüzeyine adsorpsiyonunu tahmin etmek için Denklem (1.13)'te kullanılmaktadır [261, 230]. Bu bölümde Denklem (1.9) ile belirlenen Kp değeri bileşiklerin soğutulmuş sıvı buhar basıncına (P_L^0) karşılık logaritmik olarak işaretlenmiş ve belirleme limit değerinden düşük olan türdeşler hesaba katılmamıştır. m değerleri -1.8 ve -0.46 (ort 1.02) aralığında, b değerleri ise -8.51 ve -2.59 (ort -5.31) aralığında değişmiştir (Çizelge 3.15, EK-E1). Her ne kadar m değerinin -1'e, b değerlerinin ise birbirine yakın değerler olması gaz ve partikül fazlarının dengede olduğunu gösterebilir [230, 268], bu çalışmada m değerleri oldukça geniş bir aralıkta değişmiş olup daha önce yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar bildirilmiştir [284]. Sonbahar ve kış mevsimlerinde eğimin -1'e yakın olduğu belirlenmiş olup eğim için ortalama değerler sırasıyla -0.95 ve -0.99 olarak belirlenmiştir. Yaz ve ilkbahar için ise $m=-0.82$ ve $m=-1.22$ olarak belirlenmiştir. Simcik vd. (1998) [261] eğimin -1'e yakın olduğu denge durumu için bazı

kabullerin yapıldığını bildirmiştir. Örneğin adsorpsiyon prosesi için desorpsiyon ve buharlaşma entalpileri arasındaki fark ile adsorpsiyona elverişli bölge sayısının sabit olduğu, absorpsiyon prosesi için ise aktivite katsayılarının bir bileşik sınıfı için sabit olduğu kabul edilmiştir.

Gerçek atmosferik şartlarda bu kabuller her zaman geçerli değildir. Bu sebeple eğim değerinin denge durumunda olabilmesi için örneklemenin tek bir üniform hava kütlelerinde yapılması, örneklemedeki hataların veri noktalarını etkilememesi, $\log P_L^\circ$ değerlerinin doğru belirlenmesi, tüm bileşiklerin aerosol-organik madde fazında aynı aktivite katsayısı ile karakterize edilmesi gerektiği bildirilmiştir [262]. Yine Junge-Pankow modelinde açıklandığı gibi adsorpsiyon termodinamiğinin bileşikten bileşiğe değişim göstermesi, ortam havası sıcaklığının değişimi, aerosol yüzey alanının değişimi, gaz fazda bulunan türdeşlerin filtre yüzeyine sorpsiyonu, adsorpsiyon-desorpsiyon kinetikleri, konsantrasyon değişimi olmayan bileşiklerin varlığı ve YUOB'lerin konsantrasyon değişimi gibi örnekleme sırasında etkili olan pek çok faktörün m ve b değerlerindeki değişimden sorumlu olduğu bildirilmiştir [230].

Çizelge 3.15 Log Kp ve Log P_L° modeli için istatistiksel katsayılar

Davutpaşa	m	b	R ²	p
Mayıs 2011	-1.04	-4.98	0.6	>0.05
Haziran 2011	-0.7	-4.36	0.5	<0.05
Temmuz 2011	-0.68	-4.84	-0.77	<0.01
Ağustos 2011	-1.16	-6.37	0.73	<0.01
Eylül 2011	-0.46	-3.55	0.74	<0.05
Ekim 2011	-1.2	-5.68	0.76	<0.01
Kasım 2011	-1.24	-5.48	0.67	<0.05
Aralık 2011	-1.5	-6.5	0.6	<0.05
Ocak 2012	-0.57	-2.59	0.5	<0.05
Mart 2012	-1.35	-6.3	0.74	<0.05
Nisan 2012	-1.8	-8.51	0.85	<0.01
Mayıs 2012	-1.087	-6.22	0.76	<0.01
Temmuz 2012	-0.5	-4.17	0.71	<0.01
Ağustos 2012	-1.08	-6.0	0.83	<0.01
Eylül 2012	-1.05	-5.7	0.66	<0.01
Ekim 2012	-0.77	-4.38	0.72	<0.01
Ocak 2013	-0.84	-4.07	0.68	<0.01
Şubat 2013	-1.08	-4.88	0.7	<0.01
Mart 2013	-1.2	-5.4	0.66	<0.01
Nisan 2013	-0.87	-5.1	0.64	<0.01
Mayıs 2013	-1.2	-6.5	0.63	<0.01
Ortalama	-1.02	-5.31	0.61	<0.01

Sonuç olarak Davutpaşa örnekleme noktası için m değerleri -1.8 ve -0.46 (ort 1.02) aralığında, b değerleri -8.51 ve -2.59 (ort -5.31) aralığında değiştiğinden, örnekleme sırasında gaz ve partikül fazlarının dengede olduğu ve $R^2=0.5-0.85$ (ort 0.61) aralığında değiştiğinden modelin ölçüm sonuçları ile uyumlu olduğu söylenebilir. Belirlenen katsayıların Çizelge 3.16'da gösterilen literatür sonuçları ile de uyumlu olduğu söylenebilir. Örnekleme yapılan periyotlarda belirlenebilen PCDD/F türdeş sayısı, gaz/partikül oranı ve TPM ile PCDD/F bileşikleri konsantrasyon değişiminin, Log P_L^0 ve Log K_p arasındaki ilişkinin değişmesine neden olan diğer faktörler olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.16 Log K_p –Log P_L^0 modeli ile ilgili literatür verileri

	m	b	R^2	Kategori	Referans
Taiwan	-1.29-1.35	-7.2-7.7	0.93-0.94	D/F türdeşleri	[236]
Yarı kırsal					
Manchester	-1.1-1.5	-6.5-8.4	0.95-0.98	D/F homologları	[336]
Kentsel					
Pohang	-0.4-1.19	-4.2- 9.82	0.28-0.99	D/F homologları	[255]
Kentsel					
Seul Kentsel	-0.47-0.92	-4.41-7.7	0.63-0.94	D/F homologları	[233]
Nagoya	0.08-1.2	-0.91-6.92	0.03-0.91	Dioksin izomerler	[252]
Hangzhou (Kentsel)	-0.11-1.61	-0.26-8.5	0.0-0.86	D/F homologları	[284]
	-0.08-0.95	-1.48-6.36	0.07-0.77	D/F homologları	
	0.01-0.96	-0.92-6.46	0.00-0.94	D/F türdeşleri	
Beijing (Kentsel)	-0.72-0.92	-4.71-5.57	0.64-0.67	D/F türdeşleri	[237]
Hangzhou	0.11-1.61	-0.26-8.5	0.00-0.86	D/F türdeşleri	[284]
(Kentsel)					

Yıldız örnekleme noktasında m değerleri -0.56 ve -1.5 (ort 1.04), b değerleri ise -6.82 ve -3.68 (ort -5.44) aralığında değişim göstermiştir (Şekil 3.17, EK-E2). Bu değerler Davutpaşa örnekleme noktası için belirlenen değerler ile benzer olduğu gibi, literatür sonuçları ile de uyumludur. R^2 değerleri 0.37-0.95 (ort 0.7) aralığında değiştiğinden ve $p<0.01$ olduğundan Log P_L^0 ve Log K_p arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve buhar basıncının bileşiklerin gaz/partikül dağılımını etkilediği söylenebilir.

İlkbahar ve sonbahar mevsimleri için ortalama eğim değeri sırasıyla 1.09 ve 1.04, yaz ve kış mevsimleri için ise 0.84 ve 1.17 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla ortalama sıcaklığın yaklaşık 15°C olduğu ilkbahar ve sonbahar mevsimleri için belirlenen eğim değerleri gaz/partikül dağılımının denge durumuna yakın olduğunu gösterir.

Çizelge 3.17 Log Kp ve Log P_L^0 modeli için istatistiksel katsayılar

Yıldız	m	b	R ²	p
Haziran 2011	-0.89	-5.3	0.61	<0.05
Temmuz 2011	-0.77	-4.77	0.76	<0.01
Ağustos 2011	-1.16	-6.3	0.73	<0.01
Kasım 2011	-1.33	-6.1	0.95	<0.01
Aralık 2011	-1.5	-6.4	0.6	<0.05
Ocak 2012	-0.67	-3.7	0.73	<0.01
Mart 2012	-1.31	-6.82	0.7	<0.01
Mayıs 2012	-0.82	-4.7	0.6	<0.05
Ağustos 2012	-0.56	-3.68	0.66	<0.05
Eylül 2012	-1.03	-5.76	0.86	<0.01
Ekim 2012	-0.76	-4.7	0.37	<0.5
Ocak 2013	-1.33	-6.23	0.74	<0.01
Şubat 2013	-1.21	-5.85	0.9	<0.001
Mart 2013	-1,5	-6,7	0,66	<0.01
Nisan 2013	-0,96	-4,83	0,75	<0.01
Mayıs 2013	-0,85	-5,15	0,52	<0.01
Ortalama	-1.04	-5.44	0.7	

Fenertepe örnekleme noktası için belirlenen Log Kp değerleri Log P_L^0 değerlerine karşılık noktalanmış, m değerleri -0.36 ve -1.5 (ort 0.94) aralığında, b değerleri ise -1.38 ve -7.3 (ort -4.59) aralığında değişmiştir (Şekil 3.18, EK-E3). R² değerleri 0.37-0.87 (ort 0.63) aralığında değiştiğinden ve p<0.01 olduğundan Log P_L^0 ve Log Kp arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu ve buhar basıncının bileşiklerin gaz/partikül dağılımını etkilediği söylenebilir. İlkbahar ve sonbahar mevsimleri için ortalama eğim değeri sırasıyla -0.96 ve -1.05, yaz ve kış mevsimleri için ise -0.56 ve -1.28 olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla ortalama sıcaklığın yaklaşık 14°C olduğu ilkbahar ve sonbahar mevsimleri için belirlenen eğim değerleri gaz/partikül dağılımının denge durumuna yakın olduğunu gösterir. Yaz mevsiminde m değeri -1'den küçük, kış mevsiminde ise yüksektir. Bu sonuçlar Yıldız örnekleme noktasında bulunan sonuçlar ile uyumludur. Regresyon katsayısı (R²), ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış için sırasıyla R²=0.65, R²=0.5, R²=0.72 R²=0.65 olarak belirlenmiş olduğundan, sonbahar ve kış mevsimlerinde istatistiksel ilişkinin daha önemli olduğu söylenebilir.

Daha önceki bölümlerde de açıklandığı gibi ölçülebilen türdeş sayısı, gaz/partikül oranı ve TPM konsantrasyonundaki değişim ile PCDD/F konsantrasyonundaki değişim, Log Kp ve Log P_L^0 arasındaki ilişki seviyesinin değişimine neden olmaktadır.

Çizelge 3.18 Log Kp ve Log P_L^0 modeli için istatistiksel katsayılar

Fenertepe	m	b	R ²	p
Haziran 2011	-0.36	-2.95	0.4	<0.05
Temmuz 2011	-0.64	-1.4	0.37	<0.05
Ağustos 2011	-0.44	-3.84	0.6	<0.05
Ekim 2011	-0.88	-4.77	0.87	<0.01
Kasım 2011	-1.3	-6.05	0.6	<0.05
Aralık 2011	-1.2	-5.67	0.45	<0.5
Mart 2012	-1.5	-7.3	0.76	<0.01
Mayıs 2012	-0.72	-4.03	0.37	<0.5
Ağustos 2012	-0.8	-4.81	0.66	>0.05
Eylül 2012	-0.97	-.65	0.72	<0.01
Ocak 2013	-1.17	-5.37	0.7	<0.01
Şubat 2013	-1.47	-6.7	0.8	<0.01
Mart 2013	-1.04	-5.58	0.72	<0.01
Nisan 2013	-0.64	-4.3	0.68	<0.01
Mayıs 2013	-0.91	-5.42	0.76	<0.01
Ortalama	-0.94	-4.59	0.63	

3.5.3 Log Kp ve Log Koa Modeli

Absorpsiyon mekanizması yarı uçucu organik bileşiklerin gaz/partikül dağılımının belirlenmesinde esas mekanizma olup, absorpsiyon esaslı modelde yarı uçucu organik bileşiklerin partikül madde tarafından absorpsiyonu oktanol hava oran katsayısı (K_{oa}) ile açıklanmıştır [262, 250, 281, 282]. Finzio vd. (1997) [250], oktanol hava oran katsayısının (K_{oa}) YUOB'lerin gaz/partikül oranının belirlenmesi için en iyi tanımlayıcı olduğunu bildirmiştir. Harner ve Bidleman (1998) [251] tarafından önerilen formül, Finzio vd. (1997) [250] tarafından modifiye edilerek absorpsiyon modeline dönüştürülmüştür. Bu bölümde öncelikle Denklem (1.10) ile belirlenen Kp değerleri, Denklem (1.17) ile belirlenen K_{oa} değerlerine karşılık işaretlenmiş (EK-F1) ayrıca Harner-Bidleman absorpsiyon modeli uygulanmıştır. İstatistiksel katsayılar Çizelge 3.19'da gösterilmiştir. $R^2=0.84$ ve $p<0.01$ olduğundan Log Kp ve Log K_{oa} arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğu düşünülmektedir. Her bir türdeş için belirlenen ortalama Log Kp değeri Log K_{oa} 'ya karşılık noktalandığında $m=0.91$, $b=-6.06$, $R^2= 0.80$ olarak belirlenmiştir. Eğim değerlerinin mevsimsel değişimine bakıldığında ilkbahar, sonbahar ve kış için sırasıyla $m=1.47$, $m=1.15$ ve $m=1.37$ olarak belirlenmiş olduğundan ilkbahar ve kış mevsimleri için gaz/partikül dağılımının denge durumundan uzaklaştığı düşünülmektedir. Yaz mevsiminde ise $m=0.98$ olduğundan gaz/partikül dağılımının dengede olduğu söylenebilir. Regresyon katsayısı ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış için sırasıyla, $R^2=0.85$, $R^2=0.82$, $R^2=0.83$ ve $R^2=0.85$ olarak belirlendiğinden K_{oa} katsayısı ile

bileşiklerin gaz/partikül dağılımı arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki olduğu düşünülmektedir. Log Kp-Log K_{oa} modeli için belirlenen regresyon katsayısının ($R^2=0.85$) Log Kp-Log P_L^0 modeli için belirlenen regresyon katsayısından ($R^2=0.6$) yüksek olması, gaz/partikül dağılımının belirlenmesinde K_{oa} katsayısının P_L^0 'dan daha uygun olduğunu göstermektedir. Log Kp-Log K_{oa} korelasyonu ile belirlenen istatistiksel katsayılar Çizelge 3.20'de gösterilen literatür sonuçları ile de uyumludur.

Çizelge 3.19 Log Kp ve Log K_{oa} modeli için istatistiksel katsayılar

Davutpaşa	m	b	R^2	p
Mayıs2011	1.18	-6.9	0.96	<0.01
Haziran 2011	0.97	-6.7	0.75	<0.01
Ağustos 2011	1.25	-8.2	0.95	<0.01
Eylül 2011	0.68	-5.15	0.82	<0.05
Ekim 2011	1.35	-7.76	0.87	<0.01
Kasım 2011	1.4	-7.74	0.85	<0.01
Aralık 2011	2.1	-11.1	0.92	<0.01
Ocak 2012	0.77	-4.25	0.74	<0.01
Mart 2012	1.66	-9.4	0.84	<0.01
Nisan 2012	1.8	-10.6	0.9	<0.01
Mayıs 2012	1.25	-8.36	0.92	<0.01
Temmuz 2013	0.58	-5.17	0.55	>0.05
Ağustos 2013	1.34	-8.66	0.97	<0.01
Eylül 2012	1.33	-8.3	0.8	<0.01
Ekim 2012	1.01	-6.4	0.8	<0.01
Ocak2013	1.09	-6.3	0.83	<0.01
Şubat 2013	1.55	-8.43	0.9	<0.01
Mart 2013	1,39	-7,89	0,93	<0.05
Nisan 2013	1,13	-7,4	0,64	<0.05
Mayıs 2013	1,5	-9,5	0,789	<0.01
Ortalama	1.24	-5.27	0.84	

Çizelge 3.20 Log Kp-Log K_{oa} modeli ile ilgili literatür verileri

	m	b	R^2	Kategori	Referans
Taiwan	1.17-1.23	(-14.4)-(-15.1)	0.91-0.94	D/F türdeşleri	[236]
Yarı kırsal					
Manchester	0.93-1.3	-11-(-15)	0.89-0.9	Dioksin/furan homologları	[336]
Kentsel					
Pohang	-0.04-(0.63)	-2.14-(-8.58)	0.0-0.95	Dioksin/furan homologları	[255]
Kentsel					
Seul Kentsel	0.36-1.32	-5.24-(-15.72)	0.69-0.94	Dioksin/furan homologları	[233]
Nagoya	0.04-1.22	-125-(-14.1)	0.03-0.91	Dioksin izomerleri.	[252]
	0.2-1.27	-3.22-(-14.7)	0.26-0.89	Furan izomerleri.	
Hangzhou	0.15-1.47	-2.54-(-17.7)	0.2-0.99	Dioksin/furan homologları	[284]
(Kentsel)	0.17-1.16	-2.85-(-15.5)	0.15-0.95	Dioksin/furan homologları	
	0.00-1.51	-1.07-(-18.2)	0.00-0.94	Dioksin/furan türdeşleri	

Harner ve Bidleman (1982) tarafından geliştirilen absorpsiyon modeli sadece oktanol hava katsayısı (K_{oa}) ve aerosolün organik madde içeriğinin (f_{om}) bilinmesini gerektirir.

Her iki parametre de Junge-Pankow adsorpsiyon modelinde istenen P_L^0 parametresine göre çok daha kolay ölçülebilen parametrelerdir. K_{oa} , oktanol su katsayısı (K_{ow}) ve Henry Sabiti (H) kullanılarak [283] ya da GC-Rİ değerleri [287] kullanılarak hesaplanabilir. Bu çalışmada K_{ow} ve Henry Sabiti kullanılarak 25 °C sıcaklık için Denklem (1.17)'ye göre hesaplanan K_{oa} değerleri Çizelge 3.21'de gösterilmiştir. Harner-Bidleman adsorpsiyon modelinde partikül maddenin organik madde içeriği, bilinmesi gereken en önemli parametredir [285]. Aerosolün organik madde içeriği (f_{om}), partikülün organik madde içeriği ile ilgili katsayı olup yerleşim, endüstri ve trafiğin yoğun olduğu alanlar için bu değer %12-%15 aralığında değiştiği bildirilmiştir (Li vd., 2008c). Atmosferik partiküllerin yapısının kompleks olması f_{om} 'nin belirlenmesini zorlaştırmaktadır. Nagoya kentsel atmosferinde TPM'nin organik madde içeriği %15.3 (Kadowaki vd., 1990), Shanghai'de yerleşim, trafik ve kentsel alanlar için %12-15 aralığında bildirilmiştir [127]. Bu çalışmada %15 olarak kabul edilen f_{om} değeri ile modelin daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Log K_{oa} modeli, partikülün organik madde içeriği bir başka deyişle sorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu durumlarda geçerli olup organik madde içeriğinin ve nem (<%50) değerlerinin düşük olduğu durumlarda uygulanabilir değildir [284].

Çizelge 3.21 Oktanol-su (K_{ow}), Henry Sabiti (H) ve oktanol-hava (K_{oa}) katsayıları

	Log K_{ow} ^a	log H ^a	Log K_{oa}
2,3,7,8-TCDD	6,96	2,79	4,6
1,2,3,7,8-PcDD	7,5	2,83	5,1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7,94	2,84	5,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7,98	2,84	5,5
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	8,4	3,08	5,7
OCDD	8,75	3,29	5,9
2,3,7,8-TCDF	6,46	2,57	4,3
1,2,3,7,8-PeCDF	6,99	2,72	4,7
2,3,4,7,8-PeCDF	7,11	2,59	4,9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7,53	2,72	5,2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7,57	2,72	5,2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,76	3,02	5,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7,65	2,75	5,3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8,01	2,85	5,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8,23	3	5,6
OCDF	8,6	3,11	5,9

^a Govers ve Krop, 1998.

Denklem (1.19) ile gösterilen ve Harner-Bidleman adsorpsiyon modeli olarak bilinen K_p değeri, Denklem (1.10) ile belirlenen K_p değerlerine karşılık logaritmik olarak işaretlenmiş ve EK-G1'de gösterilmiştir. Davutpaşa örnekleme noktasında Mayıs 2011

ve Şubat 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde m değerleri 0.68 ve 2.1 (ort 1.29) aralığında, b değerleri 3.5 ve 15.5 (ort 7.21) aralığında, R^2 değerleri ise 0.55 ve 0.97 (ort 0.83) aralığında değişmiştir (Çizelge 3.22). Her bir türdeş için ölçüm sonuçlarına göre belirlenen Kp değerleri ile model sonuçlarına göre belirlenen Kp değerlerinin korelasyonu sonucunda, $m=0.52$, $b=2.58$, $R^2= 0.67$ olarak belirlenmiştir. Bu sebeple Harner-Bidleman absorpsiyon modelinin gaz/partikül dağılımını başarılı bir şekilde tahmin ettiği söylenebilir. Eğim değerlerinin mevsimsel değişimine bakıldığında yaz mevsimi için $m= 1.13$, $R^2=0.8$, kış mevsimi için $m=1.37$, $R^2=0.85$, ilkbahar için $m=1.42$ $R^2=0.9$, sonbahar mevsimi için ise $m= 1.15$, $R^2= 0.85$ olarak belirlendiğinden, modelin yaz ve sonbahar mevsiminde yapılan ölçüm sonuçları ile daha uyumlu olduğu, ilkbahar ve kış mevsiminde ise ölçüm sonuçlarının model tahmin sonuçlarından daha düşük ya da daha fazla olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, belirlenen m ve R^2 değerlerine göre K_{oa} katsayısının kullanıldığı absorpsiyon modelinin PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımını başarılı bir şekilde tahmin ettiği söylenebilir.

Çizelge 3.22 Harner-Bidleman absorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar

Davutpaşa	m	b	R^2	p
Mayıs2011	1.18	8.12	0.96	<0.01
Temmuz 2011	0.97	5.74	0.75	<0.01
Ağustos 2011	1.25	7.72	0.97	<0.01
Eylül 2011	0.68	3.5	0.82	<0.01
Ekim 2011	1.35	9.5	0.87	<0.01
Kasım 2011	1.4	10.04	0.85	<0.01
Aralık 2011	2.1	15.5	0.92	<0.01
Ocak 2012	1.66	11.6	0.84	<0.01
Mart 2012	1.79	12.2	0.9	<0.01
Nisan 2012	0.77	5.56	0.74	<0.01
Mayıs 2012	1.25	7.6	0.9	<0.01
Temmuz 2013	0.96	-5.47	0.55	<0.01
Ağustos 2013	1.34	8.46	0.97	<0.01
Eylül 2012	1.33	8.6	0.8	<0.01
Ekim 2012	1.01	6.45	0.8	<0.01
Ocak2013	1.1	7.55	0.83	<0.01
Şubat 2013	1.55	11.2	0.9	<0.01
Mart 2013	1,4	9,81	0,93	<0.05
Nisan 2013	1,13	7,1	0,64	<0.01
Mayıs 2013	1,5	9,5	0,79	<0.01
Ortalama	1.29	7.21	0.83	

Yıldız örnekleme noktası için Log Kp ve Log K_{oa} korelasyonu EK-F2’de gösterilmiştir. Eğim (m) değerleri 0.74 ve 2.1 (ort 1.27) aralığında, b değerleri ise -4.35 ve -11.05 (ort 7.21) aralığında değişmiştir (Çizelge 3.23). Regresyon katsayısının 0.47 ve 0.98 aralığında (ort 0.83) olması ve $p<0.01$ olması Log Kp ve Log K_{oa} arasındaki ilişkinin

istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterir. Her bir türdeş için belirlenen Log Kp değeri ile Log K_{oa} korelasyonu sonucunda, m=1.15, b=-7.81, R²= 0.81 olarak belirlenmiş olup, bu durum Log Kp ve Log K_{oa} arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu doğrular. Eğim değerlerinin mevsimsel değişimine bakıldığında, kış mevsimi için m=1.65, yaz mevsimi için ise 0.88 olarak belirlenmiştir. Yaz ve kış mevsimleri arasında "m" değerlerinde gözlenen fark Junge-Pankow adsorpsiyon modeli için belirlenen sonuçlara benzer olup, bu durum daha önceki bölümlerde de açıklandığı üzere örnekleme hataları ve kış mevsiminde YUOB'lerin konsantrasyon artışı ile açıklanır [341, 342]. İlkbahar ve sonbahar için ise m değerleri sırasıyla 1.36 ve 1.19 olarak belirlenmiştir.

Partikül maddenin organik madde içeriğinin değişimi PCDD/F'in gaz/partikül dağılımını etkiler [343]. Endüstriyel ve evsel yanma prosesleri ile [344, 345] motorlu araç emisyonları 0.1-0.2 µm çapında ince partiküllerin en önemli kaynağıdır. Yanma kaynaklı ince partiküllerin organik madde içeriğinin daha yüksek [233] olması, kış mevsiminde PCDD/F bileşiklerinin ölçülen partikül fraksiyonunun modellenen fraksiyondan yüksek olmasını doğrulamaktadır.

Çizelge 3.23 Log Kp ve Log K_{oa} modeli için istatistiksel katsayılar

Yıldız	m	b	R ²	p
Haziran 2011	0.74	-5.6	0.47	<0.05
Temmuz 2011	0.74	-5.5	0.81	<0.01
Ağustos 2011	1.5	-9.3	0.91	<0.01
Kasım 2011	1.28	-7.47	0.98	<0.01
Aralık 2011	2.1	-11.05	0.92	<0.01
Şubat 2011	1.44	-7.9	0.8	<0.01
Mart 2011	1.77	-10.6	0.81	<0.01
Ağustos 2012	0.56	-4.35	0.7	<0.05
Eylül 2012	0.98	-6.75	0.92	<0.01
Ekim 2012	1.3	-8.5	0.58	>0.05
Ocak 2012	1.64	-9.3	0.93	<0.01
Şubat 2013	1.43	-8.3	0.94	<0.01
Mart 2013	1.7	-9.48	0.83	<0.05
Nisan 2013	0.98	-6.15	0.77	<0.05
Mayıs 2013	1	-6.94	0.78	<0.01
Ortalama	1.27	7.81	0.81	

Harner-Bidleman absorpsiyon modeli olarak bilinen Denklem (1.19) ile belirlenen Kp değeri Denklem (1.10) belirlenen Kp değerlerine karşılık logaritmik olarak işaretlenmiş ve EK-G2'de gösterilmiştir. m değerleri 0.56 ve 2.1 (ort 1.28) aralığında, b değerleri 2.82 ve 15.6 (8.5) aralığında, R² değerleri ise 0.47-0.98 (ort 0.81) aralığında değişmiştir

(Çizelge 3.24). Her bir türdeş için belirlenen K_p değerleri ile model sonuçlarına göre belirlenen K_p değerlerinin korelasyonu sonucunda, $m=1.14$, $b=7.39$, $R^2= 0.85$ olarak belirlenmiştir. İstatistiksel katsayıların mevsimsel değişimi değerlendirildiğinde, yaz mevsimi için $m= 0.9$, $R^2=0.7$, kış mevsimi için $m=1.7$, $R^2=0.9$, ilkbahar için $m=1.3$, $R^2=0.81$, sonbahar için ise $m=1.2$, $R^2=0.8$ olarak belirlenmiştir. Modelin yaz mevsiminde ölçüm sonuçları ile daha uyumlu olduğu belirlenmiş olup diğer mevsimlerde ölçülen partikül oranı modellenen partikül oranından daha düşük ya da yüksektir. Sonuç olarak, belirlenen m ve R^2 değerlerine göre K_{oa} katsayısının kullanıldığı absorpsiyon modelinin gaz/partikül dağılımını başarılı bir şekilde tahmin ettiği söylenebilir

Çizelge 3.24 Harner-Bidleman absorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar

Yıldız	m	b	R^2	p
Haziran 2011	0.74	3.81	0.47	<0.05
Temmuz 2011	0.74	3.87	0.81	<0.01
Ağustos 2011	1.5	9.7	0.91	<0.01
Kasım 2011	1.3	8.8	0.98	<0.01
Aralık 2011	2.1	15.6	0.92	<0.01
Şubat 2011	1.44	10.4	0.8	<0.01
Mart 2011	1.77	12	0.81	<0.01
Ağustos 2012	0.56	2.8	0.7	<0.01
Eylül 2012	0.98	5.71	0.92	<0.01
Ekim 2012	1.31	8.18	0.58	<0.01
Ocak 2012	1.64	11.6	0.93	<0.01
Şubat 2013	1.43	9.81	0.94	<0.01
Mart 2013	1.69	12.97	0.84	
Nisan 2013	0.98	6.4	0.77	
Mayıs 2013	1	5.8	0.78	
Ortalama	1.28	8.5	0.81	

Fenertepe örnekleme noktasında her bir örnekleme periyodu için Log K_p ve Log K_{oa} korelasyonu EK-F3'te gösterilmiştir. Eğim (m) değerleri 0.65 ve 1.72 (ort 1.17) aralığında, b değerleri -3.26 ve -9.8 (ort -7.22) aralığında, regresyon katsayısı ise 0.55 ve 0.98 (ort 0.84) aralığında değişmiştir (Çizelge 3.25). Tüm ölçümler için ortalama K_{oa} değeri ortalama K_p değerine karşılık logaritmik olarak işaretlendiğinde $m=0.93$, $b=-5.99$, $R^2=0.75$ ve $p<0.01$ olarak belirlendiğinden K_{oa} katsayısının PCDD/F bileşiklerinin gaz/partikül dağılımını başarılı bir şekilde tahmin ettiği söylenebilir. Yaz mevsimi haricinde tüm mevsimlerde $m>1$ olarak tahmin edilmiştir. Kış mevsimi için $m=1.6$, $b=-8.99$, $R^2=0.93$, yaz mevsimi için ise $m= 0.9$, $b=-5.7$, $R^2=0.8$, ilkbahar için $m=1.13$, $b=-7.28$, $R^2=0.84$, sonbahar için ise $m=1.18$, $b=-7.32$, $R^2=0.83$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.25 Log Kp ve Log K_{oa} modeli için istatistiksel katsayılar

Fenertepe	m	b	R ²	p
Haziran 2011	0.65	-4.96	0.72	>0.05
Temmuz 2011	0.87	-3.26	0.55	<0.01
Ağustos 2011	0.76	-6.11	0.9	<0.01
Kasım 2011	0.92	-5.7	0.88	<0.01
Aralık 2011	1.43	-8.27	0.78	<0.01
Şubat 2011	1.72	-9.6	0.92	<0.01
Mart 2011	1.66	-9.8	0.93	<0.01
Ağustos 2012	1.06	-6.57	0.66	<0.01
Eylül 2012	1.31	-8.6	0.93	<0.01
Ekim 2012	1.22	-8.0	0.83	<0.01
Ocak 2012	1.51	-8.5	0.88	<0.01
Şubat 2013	1.57	-8.91	0.98	<0.01
Mart 2013	1.09	-7.047	0.86	<0.01
Nisan 2013	0.75	-5.6	0.86	<0.01
Mayıs 2013	1.09	-7.41	0.87	<0.01
Ortalama	1.17	-7.22	0.84	

Harner-Bidleman absorpsiyon modeli olarak bilinen Denklem (1.19) ile belirlenen Kp değeri ölçüm sonuçlarına göre Denklem (1.10) belirlenen Kp değerlerine karşılık logaritmik olarak işaretlenmiş ve EK-G3'te gösterilmiştir.

Fenertepe örnekleme noktasında Mayıs 2011 ve Şubat 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde m değerleri 0.65 ve 1.72 aralığında (ort 1.17), b değerleri 3.3 ve 12.32 (ort 7.73) aralığında, R² değerleri ise 0.55- 0.98 (ort 0.84) aralığında değişmiştir (Çizelge 3.26). Bu sebeple Harner-Bidleman absorpsiyon modelinin gaz/partikül dağılımını başarılı bir şekilde tahmin ettiği söylenebilir. İstatistiksel katsayıların mevsimsel değişimi değerlendirildiğinde yaz mevsimi için m= 0.9, R²=0.77, kış mevsimi için m=1.35, R²=0.8, ilkbahar için m=1.12, R²=0.84, sonbahar için ise m=1.18, R²=0.83 olarak belirlenmiştir. Regresyon katsayısının yaklaşık 0.8 ve p<0.01 olması modellenen Log Kp ile deneysel Log Kp arasındaki ilişkinin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterir. Sonuç olarak diğer örnekleme noktalarına benzer şekilde bu örnekleme noktasında da model sonuçlarının yaz mevsimi ölçüm sonuçları ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Yaz mevsiminde gaz/partikül dağılımı denge durumuna daha yakın olup diğer mevsimlerde m>1 olduğundan ölçüm sonuçlarının model tahmin sonuçlarından daha yüksek ya da düşük olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 3.26 Harner-Bidleman absorpsiyon modeli için istatistiksel katsayılar

Fenertepe	m	b	R ²	p
Haziran 2011	0.65	3.3	0.72	>0.05
Temmuz 2011	0.87	7.78	0.55	<0.01
Ağustos 2011	0.76	3.65	0.9	<0.01
Ekim 2011	0.92	6.1	0.88	<0.01
Kasım 2011	1.43	9.9	0.78	<0.01
Aralık 2011	1.72	12.3	0.93	<0.01
Mart 2012	1.65	11.3	0.93	<0.01
Mayıs 2012	1.05	6.9	0.66	<0.01
Ağustos 2012	1.31	8.1	0.93	<0.01
Eylül 2012	1.21	7.5	0.83	<0.01
Ocak 2013	1.51	10.8	0.88	<0.01
Şubat 2013	1.57	11.1	0.98	<0.01
Mart 2013	1.09	6.83	0.9	<0.01
Nisan 2013	0.75	3.97	0.86	<0.01
Mayıs 2013	1.09	6.47	0.87	<0.01
Ortalama	1.17	7.73	0.84	<0.01

3.6 Meteorolojik Parametrelerle PCDD/F Konsantrasyonu Arasındaki İlişki

Meteorolojik veriler her bir örnekleme noktasına kurulan Vantage Pro 2 Plus kablosuz meteoroloji istasyonu ile belirlenmiştir. Her bir parametreye ait ortalama değerler, örnekleme periyodu süresince belirlenen yarım saatlik değerlerin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Bu bölümde, meteorolojik parametrelerle PCDD/F konsantrasyonu arasındaki ilişki istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

3.6.1 Davutpaşa Örnekleme Noktası İçin Meteorolojik Verilerin Değerlendirilmesi

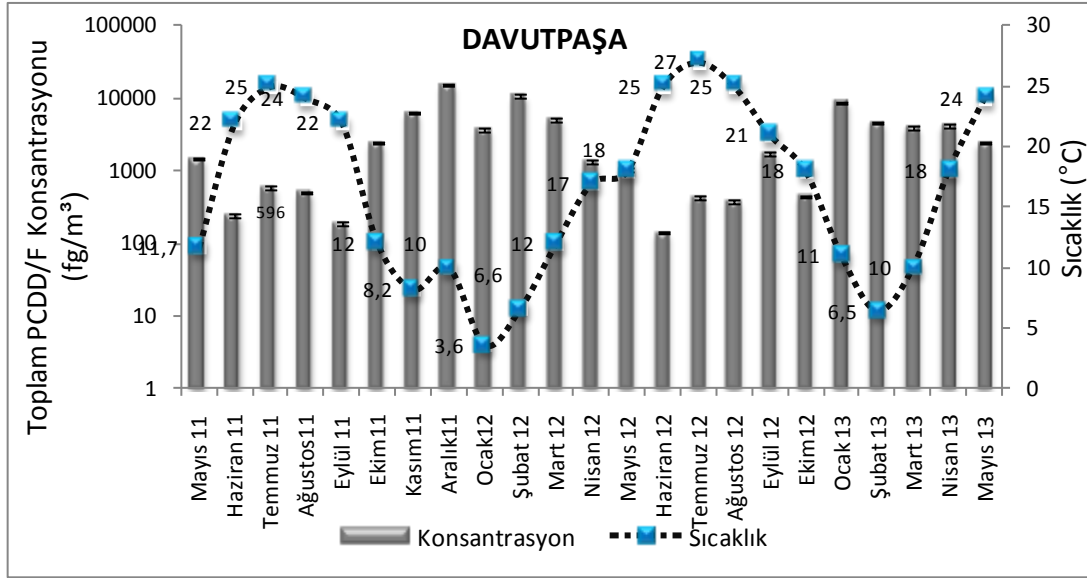
Davutpaşa örnekleme dönemine ait meteorolojik parametreler Çizelge 3.27’de gösterilmiş ve PCDD/F konsantrasyonu ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişki irdelenmiştir (Çizelge 3.28).

3.6.1.1 Sıcaklık

Mayıs 2011-Mayıs 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde sıcaklık 3.6-27°C aralığında değişmiş olup ortalama sıcaklık değeri 16°C’dir. Şekil 3.30’da konsantrasyon ve sıcaklık değerleri karşılaştırılmıştır. Ortalama sıcaklığın 25°C olduğu yaz aylarında konsantrasyon azalırken ortalama sıcaklığın 7°C olduğu kış aylarında konsantrasyon artmıştır. Sıcaklık ile konsantrasyon arasında negatif yönlü yüksek korelasyon ($R=-0.7$) belirlenmesine rağmen, regresyon katsayısının düşük olması ($R^2=0.45$) konsantrasyon değişiminin sadece sıcaklığa bağlı olmadığını gösterir. Kış aylarında fosil yakıt

kullanımındaki artış ve olumsuz meteorolojik koşullar (sıcaklık inversiyonu, yüksek basınç, düşük karışım yüksekliği) bu durumun nedenleri olarak düşünülmektedir.

İstatistiksel katsayıların mevsimsel değişimine bakıldığında en yüksek korelasyon katsayısı sonbahar mevsiminde ($R=-0.98$, $R^2=0.8$), en düşük korelasyon katsayısı ise yaz mevsiminde ($R=0.29$, $R^2=0.1$) belirlenmiştir (Çizelge 3.28).



Şekil 3.30 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması

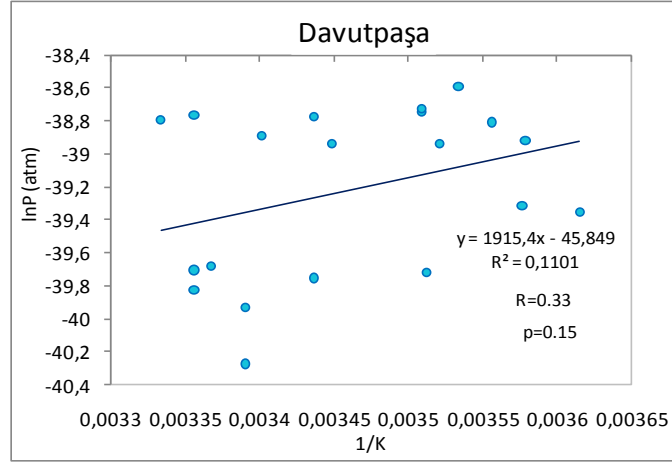
Bununla beraber ilkbahar için $R=-0.3$, $R^2=0.1$, kış için ise $R=0.7$, $R^2=0.5$ olarak belirlenmiştir. Kış mevsimi için belirlenen pozitif yönlü güçlü korelasyon, PCDD/F konsantrasyonunun sıcaklıkla doğru orantılı artması ya da azalması ile açıklanabilir. Kış mevsiminde etkili olan ıslak/kuru depolama prosesleri, kirleticilerin atmosferden uzaklaştırılmasını sağlayan en önemli proseslerdir. Yaz mevsiminde sıcaklıkla birlikte artan buhar basıncı YUOB'lerin gaz fazı konsantrasyonunda artışa neden olabilir. PCDD/F bileşiklerinin yüksek sıcaklık nedeni ile gaz fazına desorbe olması yaz mevsiminde belirlenen zayıf pozitif korelasyonun diğer bir nedeni olarak düşünülmektedir. Bu sebeple PCDD/F bileşiklerinin gaz fazı konsantrasyonu ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi araştırmak için Clasius Clapeyron denklemi uygulanmıştır. 1.2 nolu eşitliğe göre, PCDD/F türdeşlerinin gaz fazı konsantrasyonu, kısmi basınç (P, atm) olarak ifade edilmiş olup ortam havası sıcaklığı ile ters orantılı olarak ilişkilendirilmiştir. $m=1915$, $R=0.33$ ve $R^2=0.1$ olarak belirlendiğinden sıcaklık ile gaz fazı konsantrasyonları arasında önemli bir ilişki bulunamamıştır (Şekil 3.31).

Çizelge 3.27 Davutpaşa örnekleme noktası için belirlenen meteorolojik parametreler

Davutpaşa	Konsantra syon	Sıcaklık	UV	SR	SE	Yağı ş	Bağıl nem	Basınç	RH	KY
May.11	1481	11,7	2	257	4	0	68	1018	2,6	575
Haz.11	244	22	2	216	3	0,4	80	1013	2	572
Tem.11	596	25	1,8	236	3,4	0	69	1003	2	389
Ağu.11	509	24	1,75	226	3,2	1	71	1012	3	663
Eyl.11	190	22	1	164	2	4	77	1012	3	551
Eki.11	2436	12	1	48	2	4	84	1017	3	700
Kas.11	6298	8,2	0,54	54	2,3	0,2	77	1022	2,2	645
Ara.11	15331	10	0,41	40	1,73	0,2	81	1010	3,0	501
Oca.12	3727	3,6	0,64	59	2,52	13,4	78	1018	3,0	620
Şub.12	10739	6,6	1,08	112	4,82	21	77	1018	2,27	377
Mar.12	5199	12	1,41	202	8,7	0	65	1024	2,1	294
Nis.12	1351	17	2	238	10	5	60	1010	2,35	359
May.12	1051	18	2	220	9	15	75	1009	1,86	449
Haz.12	142	25	2	287	12	0,2	73	1010	4,17	659
Tem.12	438	27	2	247	11	0	78	1006	3	638
Ağu.12	382	25	2	227	10	15	68	1010	2,58	626
Eyl.12	1749	21	0	166	7	6	70	1013	1,72	432
Eki.12	450	18	0,95	124	5,33	1,2	80	1016	3,2	707
Oca.13	8829	11	0,7	64	2,75	4,5	74	1011	3,47	557
Şub.13	4626	6,45	0,67	57	2,45	0	80,1	1016	2,61	473
Mar.13	3984	10	0,85	92	3,96	0	73	1010	2,58	449
Nis.13	4274	18	1	216	9	0	57	1019	1	253
May.13	2456	24	1	228	10	1	56	1010	2	447
Ortalama	3325	16	1	164	6	4	73	1013	3	519

K: Konsantrasyon (fg/m3), T: Sıcaklık (°C), UV: (Ultraviyole ışığı index), SR: (Solar radyasyon, W/m2), S355E: Solar enerji, Y: Yağış (mm),BN: Bağıl nem (%), Rüzgar Hızı: (m/s), B: Basınç (mb), KY: Karışım Yüksekliği (m)

Yaz ve kış mevsimleri için regresyon katsayıları $R^2=0.48$, $R^2=0.56$, korelasyon katsayıları $R=-0.7$, $R=-0.75$ ve eğim değerleri ise sırasıyla $m=-19826$ ve $m=-6257$ olarak belirlenmiştir. Sıcaklık değerlerinde örnekleme periyodu boyunca belirgin bir değişikliğin olmaması ve bileşiklerin gaz/partikül faz dağılımlarının örnekleme periyodu sırasında değişiklik göstermesi ve PCDD/F bileşiklerinin %96'sının partikül fazında bulunması sıcaklık ile gaz fazı PCDD/F konsantrasyonu arasında korelasyon belirlenememesinin en önemli nedenleri olarak düşünülmektedir. Benzer şekilde Carlson ve Hites (2005) [256] ile Taşdemir vd., (2004a) [346], PCB'ler için yaptıkları çalışmada bazı örnekleme bölgelerinde, sıcaklık ile gaz fazı arasında korelasyon olmamasını aynı nedenler ile açıklamıştır.



Şekil 3.31 Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan Clasius Clapeyron grafiği

Yarı uçucu organik bileşiklerin en önemli grubunu oluşturan PCB'ler ile ilgili yapılmış çalışmalarda düşük eğim değerleri atmosferik taşınım ve bölgesel kaynaklar ile yüksek eğim değerleri ise bileşiklerin depolandıkları ortamlardan desorpsiyonu ile açıklanmıştır [256, 257, 347, 348]. Bu çalışmada yaz mevsimi için eğim değeri ve regresyon katsayısı $m=-19826$ $R^2=0.48$, kış mevsimi için ise $m=-6257$, $R^2=0.57$ olarak belirlendiğinden yaz mevsiminde bileşiklerin depolandıkları ortamdan gaz fazına desorbe olabildikleri düşünülmüştür.

Çizelge 3.28 Davutpaşa örnekleme noktası için meteorolojik parametreler ile ilgili istatistiksel katsayılar

	İlkbahar			Yaz			Sonbahar			Kış		
	R	R ²	p	R	R ²	p	R	R ²	p	R	R ²	p
T	-0.8	0.44	<0.01	-0.2	0.1	0.47	0.3	0.1	0.57	-0.9	0.8	0.05
UV	-0.6	0.31	<0.01	-0.7	0.53	0.06	-0.7	0.5	0.09	-0.3	0.1	0.6
SR	-0.6	0.42	<0.01	-0.6	0.27	0.23	-0.5	0.2	0.33	-0.7	0.5	0.17
SE	-0.4	0.13	>0.05	-0.3	0.04	0.89	-0.5	0.2	0.35	-0.3	0.1	0.63
Y	-0.1	0.01	>0.05	-0.8	0.38	0.13	-0.1	0.00	0.9	-0.5	0.2	0.42
BN	0.1	0.04	<0.5	-0.3	0.03	0.7	-0.4	0.2	0.38	0.0	0.0	0.98
B	0.43	0.1	<0.5	0.81	0.4	0.13	-0.6	0.4	0.22	0.9	0.8	0.046
RH	-0.2	0.001	>0.5	-0.1	0.1	0.52	-0.5	0.3	0.29	0.5	0.2	0.32
SE/UV/SR	0.66	0.44	<0.05	0.73	0.53	0.45	0.87	0.77	0.32	0.94	0.88	0.42
SR/UV	0.65	0.42	<0.01	0.73	0.53	0.21	0.8	0.63	0.23	0.89	0.8	0.2
T/SR	0.7	0.5	<0.01	0.53	0.28	0.52	0.76	0.58	0.26	0.97	0.95	0.05
T/SE	0.66	0.44	<0.01	0.44	0.2	0.65	0.95	0.9	0.03	0.88	0.78	0.2
T/UV	0.7	0.5	<0.01	0.83	0.68	0.1	0.83	0.69	0.17	0.96	0.92	0.07
T/SR/UV	0.71	0.5	<0.01	0.87	0.75	0.2	0.98	0.96	0.06	0.98	0.97	0.2

T:Sıcaklık, UV: Ultra viyole, SR: Solar radyasyon, SE: Solar enerji, Y: Yağış, BN: Bağıl nem, B: Basınç, RH: Rüzgar hızı

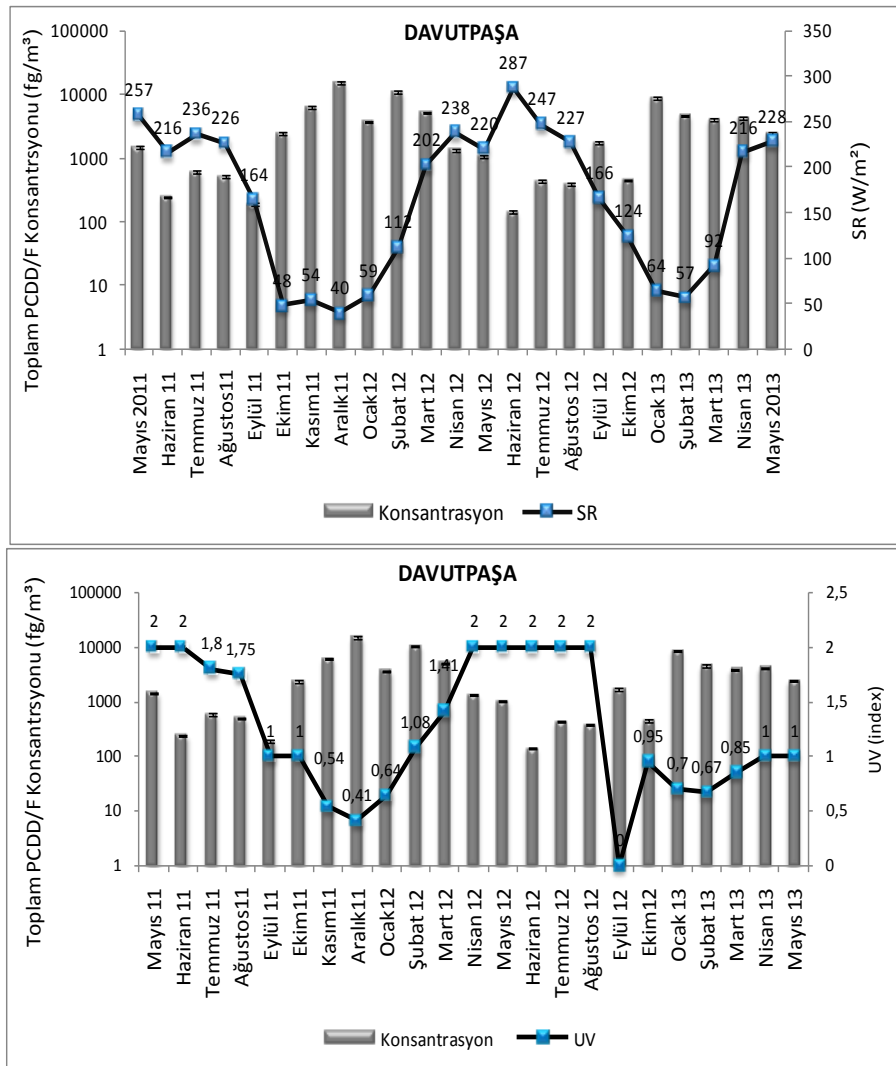
3.6.1.2 UV, Solar Radyasyon

UV, solar radyasyon (SR) ve PCDD/F konsantrasyonlarının aylara göre değişimi Şekil 3.32'de gösterilmiştir. UV değeri 0.41-2 index aralığında değişmiş olup ortalama UV

değeri 1 olarak belirlenmiştir. Sonbahar ve kış mevsimleri için ortalama UV değeri 1.0, ilkbahar ve yaz mevsimleri için 2.0 olarak belirlenmiştir. UV ile konsantrasyon arasında $R=-0.6$, $R^2=0.32$ olarak belirlenmiştir. Benzer korelasyon değerleri Lee vd. (2008) [233] tarafından da bildirilmiştir. Mevsimsel değişime bakıldığında en yüksek korelasyon ilkbahar ($R=-0.73$, $R^2=0.5$) ve yaz mevsimlerinde ($R=-0.74$, $R^2=0.5$), en düşük korelasyon ise sonbahar ($R=-0.3$, $R^2=0.1$) ve kış mevsimlerinde ($R=-0.2$, $R^2=0.01$) belirlenmiştir. Kış mevsiminde zayıf olmakla beraber tüm mevsimler için UV ile PCDD/F konsantrasyonu arasında negatif korelasyon belirlenmiştir.

Solar radyasyon değerleri $48-287 \text{ W/m}^2$ aralığında değişmiş olup, ortalama değer 164 W/m^2 olarak belirlenmiştir. En düşük solar radyasyon değeri kış mevsiminde 66 W/m^2 , en yüksek değer ise yaz mevsiminde 240 W/m^2 olarak belirlenmiştir. Korelasyon ve regresyon katsayısı ise sırasıyla -0.65 ve 0.42 olarak belirlenmiştir. Solar radyasyon değerleri $48-287 \text{ W/m}^2$ aralığında değişmiş olup ortalama değer 164 W/m^2 olarak belirlenmiştir. En düşük solar radyasyon değeri kış mevsiminde 66 W/m^2 , en yüksek değer ise yaz mevsiminde 240 W/m^2 olarak belirlenmiştir. Korelasyon ve regresyon katsayısı ise sırasıyla -0.65 ve 0.42 olarak belirlenmiştir. Korelasyon ve regresyon katsayılarının mevsimsel değişimine bakıldığında en yüksek korelasyon sonbahar mevsiminde ($R=-0.7$, $R^2=0.5$), en düşük korelasyon yaz mevsiminde ($R=-0.48$, $R^2=0.2$) belirlenmiş olup kış mevsiminde korelasyon belirlenememiştir. İlkbahar mevsiminde ise $R=-0.5$ ve $R^2=0.3$ olarak belirlenmiştir. Solar radyasyon ve UV'nin neden olduğu fotokimyasal reaksiyonların PCDD/F bileşiklerinin parçalanmasına neden olduğu düşünülmektedir. Literatürde bildirilmiş laboratuvar ölçekli çalışmaların sonuçları bu çalışmada belirlenen sonuçları desteklemektedir. Örneğin reaksiyon odalarında doğal güneş ışığı, UV ve serbest radikallerle (NO_3^- , O_3) yapılan çalışmalarda ozonun herhangi bir etkisinin olmadığı, NO_3^- 'ün etkisinin ise önemsiz olduğu bildirilmişken [183, 184], bir başka çalışmada O_3 ve UV ile PCDD/F konsantrasyonu arasında negatif yönlü yüksek korelasyonlar bildirilmiştir. OH^- radikalleri ise dominant gaz fazı reaktantları olarak bildirilmiştir [187]. Choi vd., (2000) [198], TiO_2 film tabakası üzerinde, UV ve solar radyasyon ile PCDD türdeşlerinin parçalanmasını araştırmış, TiO_2 varlığında parçalanmanın etkili olduğu yokluğunda ise önemsiz olduğu bildirilmiştir. Lee vd. (2008) [233] ise PCDF türdeşleri ile UV arasındaki korelasyon katsayısının ($R=-0.3-0.8$),

PCDD türdeşlerinden daha yüksek olduğunu ve klor sayısı arttıkça korelasyon katsayısının azaldığını bildirmişlerdir. Yaz ve ilkbahar mevsimlerinde hava sıcaklığının artışı ile birlikte evsel ısınma kaynaklı emisyonların azalması, negatif yönlü korelasyonun diğer bir nedeni olarak düşünülmektedir. Davutpaşa örnekleme noktası için her bir türdeşin UV, SR ve SE ile korelasyon katsayıları Çizelge 3.29’da gösterilmiştir. PCDD türdeşleri için ortalama korelasyon katsayısı $R=-0.8$, PCDF türdeşleri için ise -0.7 olarak belirlenmiştir. Az klorlu türdeşler için korelasyon katsayısı $R=-0.8$, çok klorlu türdeşler için ise $R=-0.7$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.32 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile solar radyasyon ve UV değerlerinin karşılaştırılması

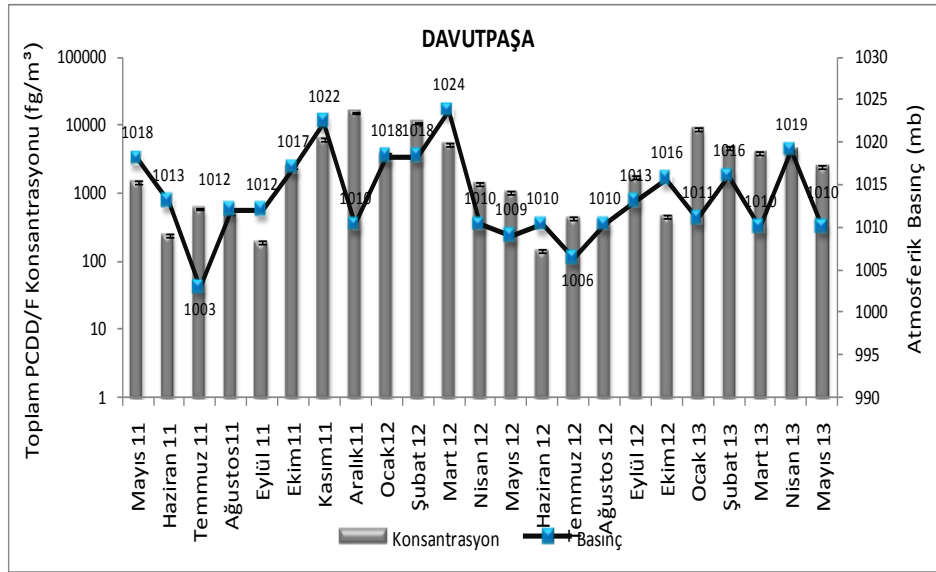
Çizelge 3.29 Davutpaşa örnekleme noktası için istatistiksel katsayılar

Davutpaşa	UV		SR		SE	
	R	R ²	R	R ²	R	R ²
2.3.7.8-TCDD	-0.9	0.8	-0.9	0.9	-0.8	0.7
1.2.3.7.8-PcDD	-0.9	0.8	-0.9	0.8	-0.7	0.5
1.2.3.4.7.8-HxCDD	-0.9	0.8	-0.8	0.7	-0.6	0.4
1.2.3.6.7.8-HxCDD	-0.77	0.6	-0.89	0.8	-0.8	0.64
1.2.3.7.8.9-HxCDD	-0.85	0.72	-0.82	0.68	-0.62	0.38
1.2.3.4.6.7.8.-HpCDD	-0.76	0.58	-0.75	0.56	-0.54	0.3
OCDD	-0.76	0.58	-0.74	0.55	-0.53	0.28
2.3.7.8-TCDF	-0.7	0.47	-0.83	0.7	-0.74	0.56
1.2.3.7.8-PeCDF	-0.72	0.51	-0.81	0.67	-0.64	0.41
2.3.4.7.8-PeCDF	-0.76	0.65	-0.75	0.67	-0.63	0.4
1.2.3.4.7.8-HxCDF	-0.77	0.6	-0.75	0.56	-0.53	0.28
1.2.3.6.7.8-HxCDF	-0.8	0.6	-0.7	0.5	-0.5	0.2
1.2.3.7.8.9-HxCDF	-0.8	0.62	-0.91	0.83	-0.73	0.6
2.3.4.6.7.8-HxCDF	-0.8	0.6	-0.8	0.6	-0.6	0.3
1.2.3.4.6.7.8-HpCDF	-0.8	0.6	-0.8	0.6	-0.6	0.4
1.2.3.4.7.8.9-HpCDF	-0.5	0.2	-0.7	0.6	-0.7	0.5
OCDF	-0.5	0.3	-0.7	0.6	-0.6	0.4

3.6.1.3 Basınç

Yüksek basınç alanlarında hava akımları merkezden dışarı doğru taşınır. Alçalıcı hava hareketlerinin görüldüğü yüksek basınç alanlarında kirleticiler yükselip seyrelemez ve yer seviyesine yakın yüksekliklerde hava kirliliği belirgin olarak görülür. Davutpaşa örnekleme noktasında ortalama basınç 1013 mb (1003-1024mb) olarak belirlenmiş olup en yüksek ortalama basınç sonbahar mevsiminde (1016 mb), en düşük ortalama basınç (1009 mb) ise yaz mevsiminde belirlenmiştir (Şekil 3.33). İlkbahar ve kış mevsimleri için ise ortalama basınç sırasıyla 1014 mb ve 1015 mb olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla Davutpaşa örnekleme noktası için yaz mevsiminde alçak basınç, diğer mevsimlerde ise yüksek basınç alanının etkili olduğu söylenebilir. PCDD/F konsantrasyonu ile basınç arasında sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde pozitif korelasyon belirlenmiş olup korelasyon katsayıları sırasıyla $R=0.9$, $R^2=0.8$ ve $R=0.6$, $R^2=0.4$ olarak belirlenmiş olduğundan yüksek basınç koşullarında oluşan alçalıcı hava hareketlerinin kirleticilerin dağılıp seyrrelmesini önlediği ve bu durumun kirletici konsantrasyonlarında artışa neden olduğu düşünülmektedir. Yaz ve kış mevsimleri için ise $R=-0.6$, $R^2=0.4$ olarak belirlenmiştir. Kış mevsiminde, yüksek basınç koşullarında kirletici konsantrasyonlarının artması beklenirken, Davutpaşa örnekleme noktasında basınç ile konsantrasyon arasında negatif korelasyon belirlenmiştir. Bu durum kış mevsiminde ıslak/kuru depolama mekanizmalarının etkili olması ile açıklanabilir. Bilindiği gibi kirletici konsantrasyonları pek çok meteorolojik parametreden

etkilenmektedir ve örnekleme periyodunun bir hafta gibi uzun bir süre olması meteorolojik parametrelerin etkisinin tam olarak değerlendirilmesini etkilemektedir.

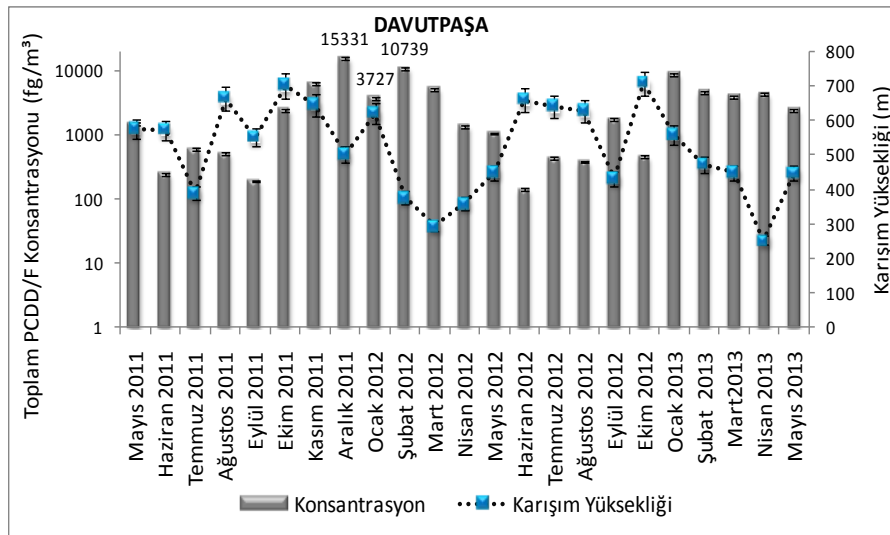


Şekil 3.33 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile basınç değerlerinin karşılaştırılması

3.6.1.4 Karışım Yüksekliği

Karışım yüksekliklerinin hesaplanması için ARL Laboratory tarafından geliştirilmiş program kullanılmıştır [349]. Davutpaşa örnekleme noktasında Mayıs 2011 ve Mayıs 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde karışım yüksekliği 294-707m aralığında değişim göstermiş olup ortalama karışım yüksekliği 519 m olarak belirlenmiştir. Karışım yüksekliği mevsimsel değişim göstermiş olup yaz mevsiminde ortalama yükseklik 591 m, kış mevsiminde 506m, sonbahar mevsiminde 607m, ilkbahar mevsiminde ise 375 m olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon ile karışım yüksekliği arasındaki ilişki değerlendirildiğinde yaz mevsimi için korelasyon katsayısı $R=-0.51$ $R^2=0.51$, kış mevsimi için $R=-0.41$ $R^2=0.17$, sonbahar için $R=0.17$ $R^2=0.03$, ilkbahar için $R=-0.63$ $R^2=0.4$ olarak belirlenmiştir. İlkbahar, kış ve yaz mevsimleri için negatif yönlü korelasyon belirlenmiş olup bu durum karışım yüksekliği arttıkça kirleticilerin dağılıp seyrelmesi aksi durumda ise kirleticilerin yer seviyesine yakın yüksekliklerde yüksek konsantrasyona ulaşması ile açıklanabilir. En yüksek ortalama karışım yüksekliği sonbahar mevsiminde belirlenmesine rağmen en düşük korelasyon katsayısı da bu mevsim için belirlenmiştir. Konsantrasyon değerleri ile karışım yüksekliği değerleri Şekil 3.34'te karşılaştırılmıştır.

Aralık 2011, Ocak 2012 ve Şubat 2012 örnekleme dönemlerinde ortalama karışım yüksekliği sırasıyla 501m, 620 m ve 377m olarak belirlenmiştir. Buna karşılık, yağış miktarı 0.2mm, 13.4 mm ve 21 mm, TPM konsantrasyonu $86 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, PCDD/F konsantrasyonu ise $15331 \text{ fg}/\text{m}^3$, $3727 \text{ fg}/\text{m}^3$ ve $10739 \text{ fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Ortalama yağış miktarının yakın değerlerde olduğu ocak ve şubat aylarında, PCDD/F ve TPM konsantrasyon değerleri ile karışım yüksekliği değerleri farklıdır. Ayrıca Ocak 2012 döneminde etkili olan kar yağışının kirleticilerin yıkanmasında daha etkili olduğu düşünülmektedir. Karışım yüksekliğinin düşük olduğu ve yağmur yağışının gözlemlendiği Şubat 2012 örnekleme döneminde TPM ve PCDD/F konsantrasyonu Ocak 2012 döneminde belirlenen konsantrasyonun sırasıyla 2.4 ve 2.9 katıdır. Bu sonuçlar karışım yüksekliğinin kirletici konsantrasyonlarını etkileyen önemli parametre olduğunu desteklemektedir.



Şekil 3.34 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile karışım yüksekliğinin karşılaştırılması

3.6.1.5 Yağış

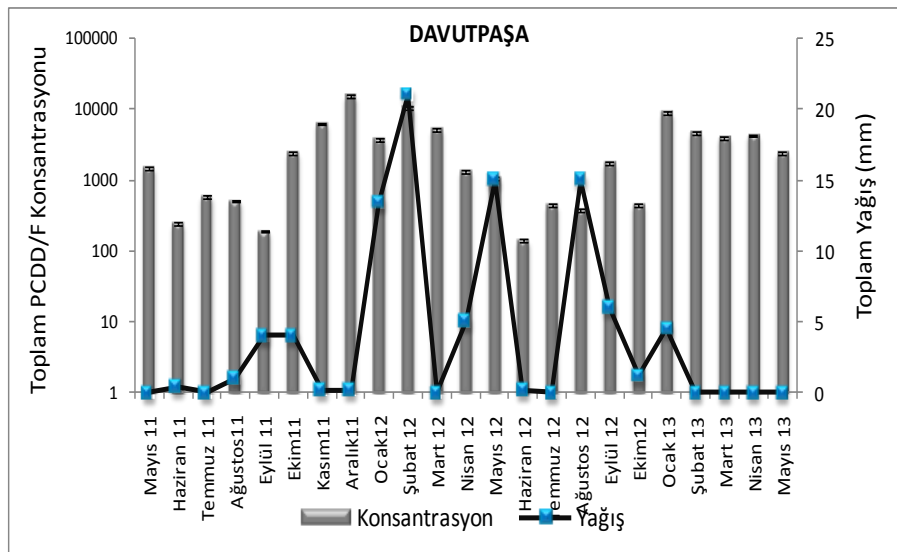
Davutpaşa örnekleme noktasında en yüksek (79 mm) ve en düşük (15 mm) yağış değerleri sırasıyla kış ve sonbahar mevsimlerinde gözlenmesine rağmen, en yüksek korelasyon değeri ($R=-0.6$) ilkbahar mevsiminde, en düşük korelasyon değeri ise ($R=0.01$) yaz mevsiminde belirlenmiştir. Sonbahar ve kış mevsimleri için sırasıyla $R=-0.5$ ve $R=-0.1$ olarak belirlenmiş olduğundan, konsantrasyon yağış ile ters orantılı olarak azalmıştır. Bununla beraber Aralık 2011, Ocak 2012 ve Şubat 2012 tarihlerinde yapılan

ölçümlerde örnekleme süresince toplam yağış miktarı sırasıyla 0.2 mm, 13.4 mm ve 21 mm, PCDD/F konsantrasyonları ise 15331 fg/m³, 3727 fg/m³, 10739 fg/m³ olarak belirlenmiştir. Toplam yağış miktarının 0.2 mm olduğu Aralık 2011 ölçüm periyodunda PCDD/F konsantrasyonu oldukça yüksek olup, toplam 21 mm yağışın gözleendiği Şubat 2012 örnekleme periyodunda karışım yüksekliğinin düşük olmasına rağmen konsantrasyon 10739 fg/m³ olarak belirlenmiştir (Şekil 3.35). Ocak 2012 örnekleme periyodu sırasında yağmur yağışı ile birlikte etkili olan kar yağışının düşük PCDD/F konsantrasyonu üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Aralık 2011, Ocak 2012 ve Şubat 2012 örnekleme periyotları sırasında TPM konsantrasyonu sırasıyla 86 µg/m³, 50 µg/m³ ve 120 µg/m³ olarak belirlenmiştir. Ocak 2012’de gözlenen TPM konsantrasyonunun aralık ve şubat aylarına göre daha düşük olması özellikle partikül fazda bulunan PCDD/F konsantrasyonunun daha düşük olmasına neden olabilir. Yağmur ve kar yağışının neden olduğu ıslak depolama mekanizmaları ile rüzgarın neden olduğu kuru depolama mekanizmaları, partikül maddenin atmosferden uzaklaştırılmasını sağlar. Rüzgar hızı ile TPM konsantrasyonu arasında negatif yönlü güçlü korelasyon ($R=-0.67$, $R^2=0.46$) belirlenirken, yağış ile TPM konsantrasyonu arasında pozitif yönlü zayıf korelasyon ($R=0.24$, $R^2=0.056$) belirlenmiştir. Rüzgar hızı ile TPM konsantrasyonu arasındaki negatif korelasyon, rüzgar nedeniyle TPM’nin dağılıp, seyrelmesi ve çevresel ortamlarda birikmesi ile açıklanabilir. TPM konsantrasyonu ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonu arasında belirlenen pozitif korelasyon ($R=0.37$, $R^2=0.14$) rüzgarın kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili mekanizma olduğunu doğrulamaktadır. Literatürde yağmur ve kar yağışının atmosferdeki organik kirleticilerin uzaklaştırılması için önemli kaynak olduğu [135] özellikle yağmur yağışının atmosferde PCDD/F konsantrasyonunda azalmaya neden olduğu bildirilmiştir [254].

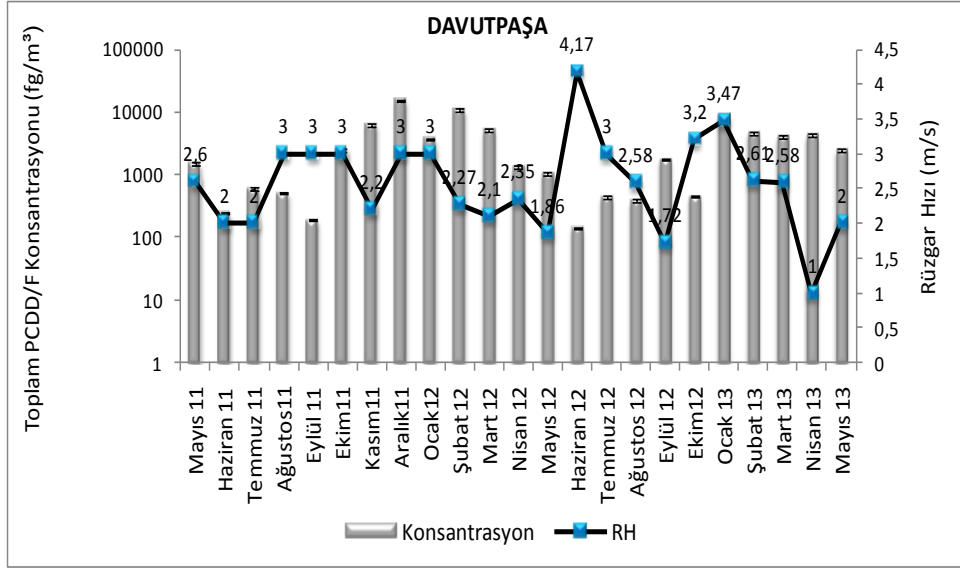
3.6.1.6 Rüzgar Hızı

Şekil 3.36’da rüzgar hızı ile PCDD/F konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. Rüzgar hızı, karışım yüksekliğinin artmasını, kirleticilerin seyrelip, dağılmasına ve kirletici konsantrasyonlarının azalmasını etkiler. Davutpaşa örnekleme noktasında ortalama rüzgar hızı 3 m/s olup, en yüksek hız değeri (2.9 m/s) kış mevsiminde, en düşük ortalama rüzgar hızı (2.1 m/s) ise ilkbahar mevsiminde belirlenmiştir. İlkbahar ($R=-0.3$,

$R^2=0.1$), yaz ($R=-0.52$, $R^2=0.3$) ve sonbahar ($R=-0.5$, $R^2=0.2$) mevsimlerinde konsantrasyon ile rüzgar hızı arasında negatif yönlü korelasyon belirlenmiş olup, rüzgar hızı arttıkça PCDD/F bileşiklerinin dağılıp seyrelmesi, bu durumun nedeni olarak düşünülmektedir. Kış mevsiminde ise rüzgar hızı ile PCDD/F konsantrasyonu arasında korelasyon bulunamamıştır. Yaz mevsiminde en düşük konsantrasyonlar Haziran 2011 (244 fg/m^3) ve Haziran 2012 (142 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde, en yüksek konsantrasyonlar ise Temmuz 2011 (596 fg/m^3) ve Temmuz 2012 (438 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde belirlenmiştir. Sonbahar mevsimine bakıldığında en düşük konsantrasyonlar Eylül 2011 (190 fg/m^3) ve Ekim 2012 (450 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde, en yüksek konsantrasyonlar ise Kasım 2011 (6298 fg/m^3) ve Ekim 2011 (2436 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde gözlenmiştir. Maksimum ve minimum konsantrasyonların gözlemlendiği örnekleme periyotlarına ait rüzgar gülleri EK-H1’de gösterilmiştir. Yaz ve sonbahar mevsimlerinde en yüksek ve en düşük konsantrasyonların belirlendiği örnekleme periyotlarında kuzeydoğu yönlü rüzgarların hakim olduğu belirlenmiştir.



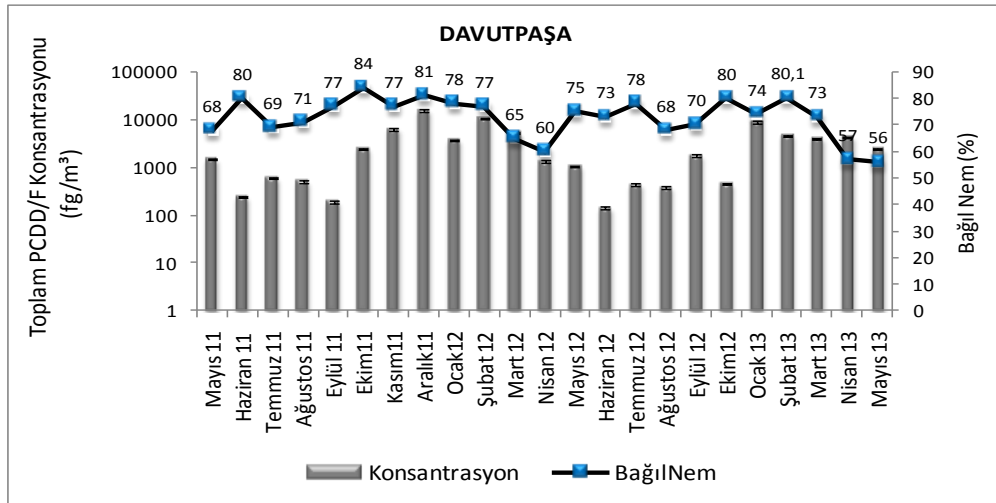
Şekil 3.35 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile toplam yağış miktarının karşılaştırılması



Şekil 3.36 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile rüzgar hızının karşılaştırılması

3.6.1.7 Bağlı Nem

Bağlı nem ile konsantrasyon arasında $R = 0.2$ ve $R^2 = 0.04$ olarak belirlendiğinden, konsantrasyon ile bağlı nem arasında önemli ilişki bulunamamıştır. Nem Değerleri %56-84 aralığında değişim göstermiş olup ortalama nem değeri %73 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.37). Mevsimsel değişime bakıldığında en yüksek korelasyon ($R = -0.44$, $R^2 = 0.2$) yaz mevsimi için belirlenmiş olup sonbahar mevsimi için korelasyon belirlenememiştir ($R = 0.0$, $R^2 = 0.0$). İlkbahar mevsimi için $R = -0.2$, $R^2 = 0.0$, kış mevsimi için $R = 0.2$, $R^2 = 0.0$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.37 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile bağlı nemin karşılaştırılması

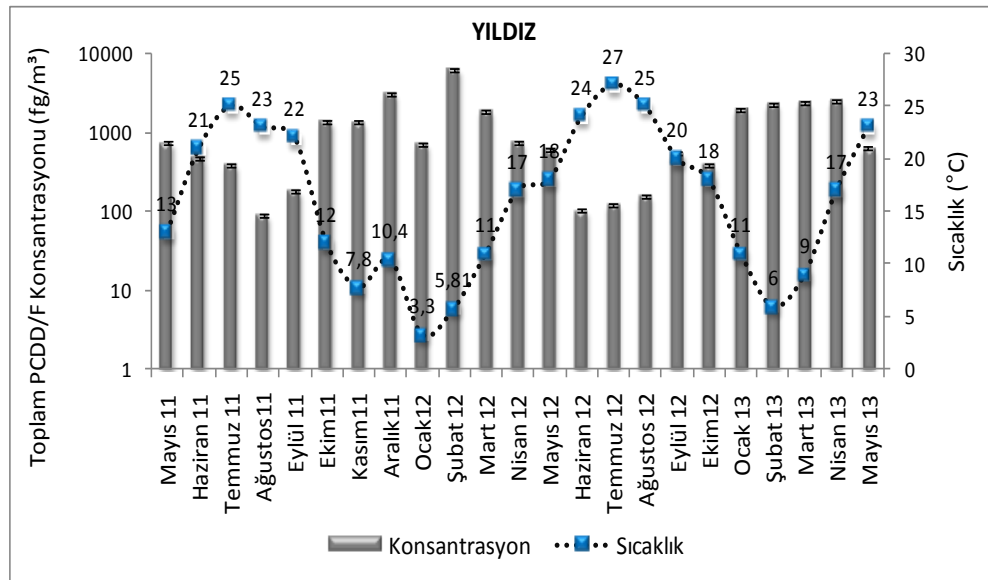
3.6.2 Yıldız Örneklem Noktası İçin Meteorolojik Verilerin Değerlendirilmesi

Yıldız örneklem dönemine ait meteorolojik parametreler Çizelge 3.30’da, istatistiksel katsayılar ise 3.31’de gösterilmiştir.

3.6.2.1 Sıcaklık

Mayıs 2011-Mayıs 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde en düşük sıcaklık değeri (3.3°C) Ocak 2012’de, en yüksek sıcaklık değeri (27°C) ise Temmuz 2012’de belirlenmiş olup ortalama sıcaklık 16°C’dir.

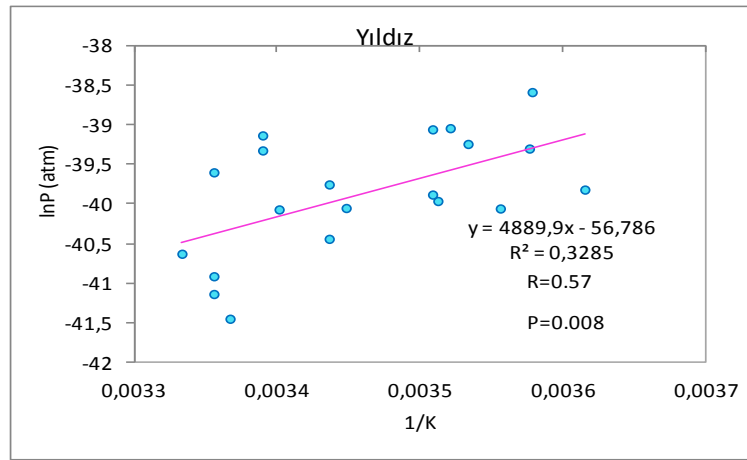
Şekil 3.38’de konsantrasyon ve sıcaklık değerleri karşılaştırılmıştır. Ortalama sıcaklığın 25°C olduğu yaz aylarında konsantrasyon azalırken ortalama sıcaklığın 7°C olduğu kış aylarında konsantrasyon artmıştır. Sıcaklık ile konsantrasyon arasında negatif yönlü yüksek korelasyon ($R=-0.7$) belirlenmesine rağmen regresyon katsayısı ($R^2=0.4$) düşüktür (Çizelge 3.31). İstatistiksel katsayıların mevsimsel değişimine bakıldığında en yüksek korelasyon katsayısı sonbahar ($R=-0.9$, $R^2=0.88$), en düşük korelasyon katsayısı ise kış mevsiminde ($R=0.1$, $R^2=0.24$) belirlenmiştir. Yaz ve ilkbahar mevsimlerinde de sonbahar mevsimine benzer şekilde negatif korelasyon belirlenmiştir.



Şekil 3.38 Yıldız örneklem noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile sıcaklığın karşılaştırılması

PCDD/F bileşiklerinin gaz fazı konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimini araştırmak için uygulanan Clasius Clapeyron denkleminde göre, $m=4890$, $R=0.57$, $R^2=0.33$, $p=0.01$

olarak belirlenmiş olup (Şekil 3.39), regresyon ve korelasyon katsayıları Davutpaşa örnekleme noktasına göre daha yüksektir. Yaz ve kış mevsimleri için eğim değerleri sırasıyla $m=19096$ ve $m=-5147.6$, regresyon katsayısı ise $R^2=0.17$ ve $R^2=0.19$, korelasyon katsayısı ise $R=0.41$ ve $R=-0.44$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsimi için pozitif, kış mevsimi için negatif yönlü korelasyon katsayıları ile yaz mevsimi için belirlenen eğim değerinin daha yüksek oluşu PCDD/F bileşiklerinin gaz fazı konsantrasyonunda artış, kış mevsiminde ise emisyon şiddetindeki artış ve PCDD/F bileşiklerinin partikül fazda bulunması ile açıklanabilir.



Şekil 3.39 Yıldız örnekleme noktası için oluşturulan Clasius Clapeyron grafiği

3.6.2.2 UV, Solar Radyasyon

UV, solar radyasyon (SR) ve PCDD/F konsantrasyonlarının aylara göre değişimi Şekil 3.40 ve Şekil 3.41’de gösterilmiştir. UV değeri 0.33-2.6 index aralığında değişmiş olup ortalama değer 2 olarak belirlenmiştir. Sonbahar ve kış mevsimlerinde ortalama 1 olan UV değeri ilkbahar ve yaz mevsimlerinde ise sırasıyla 2 ve 2.5 index olarak belirlenmiştir. UV ile konsantrasyon arasında korelasyon katsayısı $R=-0.5$, regresyon katsayısı ise $R^2= 0.25$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 3.31). Mevsimsel değişime bakıldığında en yüksek korelasyonlar sonbahar ($R=-0.7$, $R^2= 0.48$) ve ilkbahar ($R=-0.71$, $R^2=0.28$) mevsimlerinde, en düşük korelasyon ise yaz mevsiminde ($R=-0.5$, $R^2=0.26$) belirlenmiştir. Kış mevsiminde ise UV ile konsantrasyon arasında pozitif korelasyon ($R=0.6$, $R^2=0.4$) belirlenmiştir. Solar radyasyon değerleri 34-305 W/m^2 aralığında değişmiş olup, ortalama değer 165 W/m^2 olarak belirlenmiştir. En düşük solar

radasyon değeri kış mevsiminde 67 W/m^2 , en yüksek korelasyon değeri ise yaz mevsiminde 251 W/m^2 olarak belirlenmiştir. SR ile PCDD/F için $R=-0.5$, $R^2=0.2$ olarak belirlenmiştir. Korelasyon ve regresyon katsayılarının mevsimsel değişimine bakıldığında, en yüksek korelasyon sonbahar mevsiminde ($R=-0.9$, $R^2=0.8$), en düşük korelasyon ise ilkbahar mevsiminde ($R=-0.3$, $R^2=0.031$) belirlenmiştir.

Çizelge 3.30 Yıldız örnekleme noktası için belirlenen meteorolojik parametreler

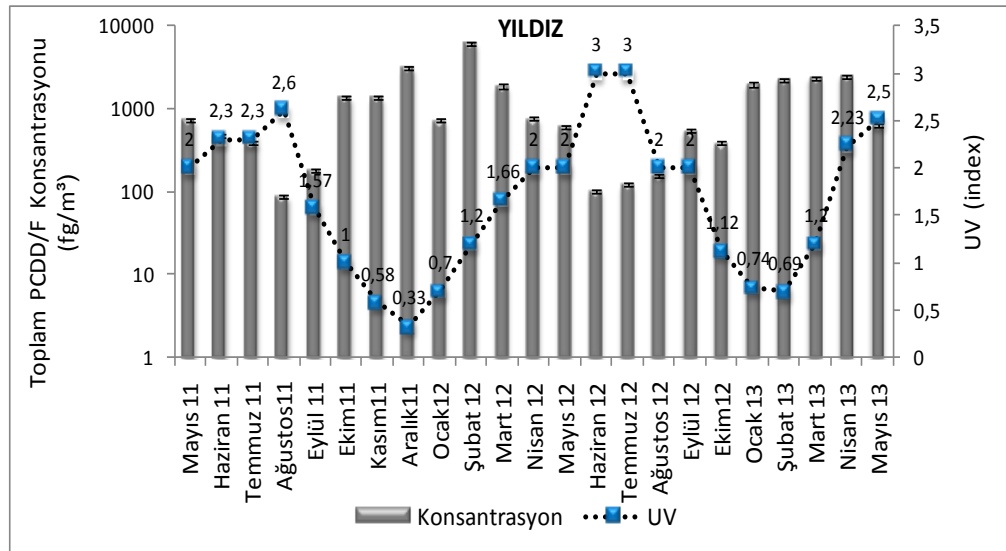
Yıldız	K	T	UV	SR	SE	Y	BN	RH	B	KY
Mayıs 2011	736	13	2	100	4	0	80	3	1015	527
Haziran 2011	480	21	2,3	248	4	20	76	2	1012	515
Temmuz 2011	389	25	2,3	206	3	0	78	2	1008	334
Ağustos 2011	89	23	2,6	258	4	0	71	3	1012	635
Eylül 2011	179	22	1,57	167	7	4	81	4	1013	608
Eim 2011	1378	12	1	70	3	47	83	3	1021	782
Kasım 2011	1349	8	0,6	52	2	9	78	3	1025	774
Aralık 2011	3075	10	0,3	34	1	33	84	6	1013	560
Ocak 2012	715	3	0,7	66	3	8	72	3	1020	564
Şubat 2012	6255	6	1,2	110	5	26	78	2,64	1021	470
Mart 2012	1875	11	1,7	197	8	0,2	68	2,2	1026	308
Nisan 2012	753	17	2	239	10	109	61	3	1013	319
Mayıs 2012	603	18	2	224	10	36	80	2	1011	355
Haziran 2012	102	24	3	305	14	0	77	5	1013	385
Temmuz 2012	122	27	3	253	11	0	82	3,4	1008	615
Ağustos 2012	159	25	2	236	10	15	68	3	1010	661
Eylül 2012	538	20	2	174	8	10	72	2	1015	453
Ekim 2012	383	18	1,12	120	5	2,2	81	4	1018	690
Ocak 2013	1967	11	0,74	69	3	12	72	4	1013	833
Şubat 2013	2269	6	0,69	57,4	2	13,6	82	3,2	1018	617
Mart 2013	2373	9	1,2	105	5	29	76	3,3	1012	650
Nisan 2013	2493	17	2,23	253	11	0,00	61	1,8	1021	211
Mayıs 2013	629	23	2,50	261	11	0,20	58	3	1011	387
Ortalama	1257	16	2	165	6	16	75	3	1015	541

K: Konsantrasyon (fg/m^3), T: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), UV: (Ultraviyole ışığı index), SR: (Solar radyasyon, W/m^2), S355E: Solar enerji, Y: Yağış (mm),BN: Bağıl nem (%), Rüzgar Hızı: (m/s), B: Basınç (mb), KY: Karışım Yüksekliği (m)

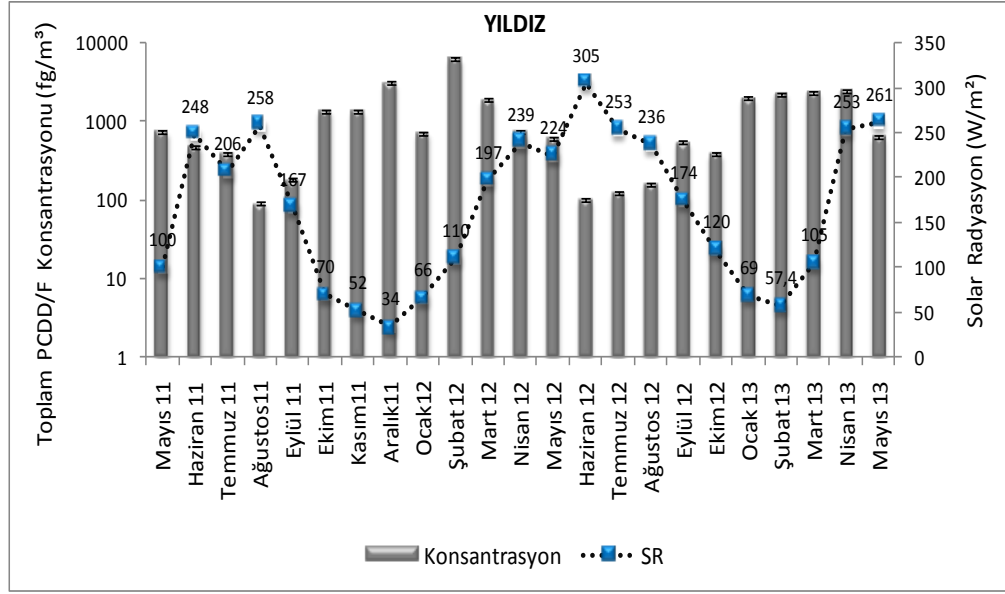
Çizelge 3.31 Yıldız örnekleme noktası için meteorolojik parametreler ile ilgili istatistiksel katsayılar

Yıldız	İlkbahar						Yaz			Sonbahar			Kış		
	R	R ²	p	R	R ²	p	R	R ²	p	R	R ²	p	R	R ²	p
T	-0.66	0.43	0.01	-0.6	0.32	0.2	-0.5	0.24	0.32	-0.9	0.9	0.02	0.1	0.04	0.92
UV	-0.5	0.25	0.02	-0.7	0.28	0.2	-0.5	0.3	0.3	-0.7	0.5	0.2	0.6	0.4	0.27
SR	-0.5	0.21	0.03	-0.3	0.031	0.7	-0.6	0.3	0.25	-0.9	0.8	0.04	0.6	0.4	0.25
SE	-0.3	0.1	0.16	-0.04	0.022	0.8	-0.6	0.4	0.16	-0.9	0.8	0.1	0.6	0.4	0.26
Y	0.16	0.03	0.05	-0.2	0.1	0.5	0.5	0.3	0.26	0.7	0.5	0.2	0.7	0.47	0.2
BN	0.1	0.01	0.7	-0.3	0.01	0.8	0.2	0.0	0.72	0.2	0.02	0.8	0.4	0.14	0.54
B	0.45	0.2	0.03	-0.0	0.31	0.2	-0.1	0.0	0.8	0.9	0.8	0.04	0.3	0.1	0.63
RH	0.1	0.00	0.77	0.7	0.1	0.5	-0.7	0.5	0.1	-0.4	0.2	0.5	0.2	0.03	0.75
SE/UV/SR	0.5	0.26	0.12	0.6	0.36	0.7	-0.68	0.47	0.68	-0.9	0.97	0.2	0.8	0.56	0.77
SR/UV	0.5	0.25	0.15	0.6	0.35	0.42	-0.58	0.34	0.54	-0.9	0.97	0.3	0.6	0.4	0.6
T/SR	0.7	0.45	0.00	0.7	0.52	0.23	-0.8	0.7	0.21	-0.9	0.88	0.11	0.7	0.51	0.48
T/SE	0.7	0.45	0.03	0.7	0.53	0.2	-0.7	0.5	0.4	-0.9	0.88	0.11	0.7	0.51	0.5
T/UV	0.7	0.44	0.03	0.6	0.32	0.5	-0.6	0.4	0.5	-0.9	0.94	0.1	0.7	0.51	0.5
T/SR/UV	0.7	0.45	0.01	0.72	0.52	0.5	-0.8	0.7	0.4	-0.9	0.98	0.14	0.7	0.51	0.81

Kış mevsiminde pozitif korelasyon ($R=0.6$, $R^2=0.4$), yaz mevsiminde ise negatif korelasyon ($R=-0.6$ ve $R^2=0.3$) belirlenmiştir. UV ve SR ile PCDD/F konsantrasyonu arasında kış mevsimi haricinde tüm mevsimlerde negatif korelasyon belirlenmiştir. Yıldız örnekleme noktası için her bir türdeşin UV ve SR ile korelasyon katsayıları Çizelge 3.32’de gösterilmiştir. PCDD ve PCDF türdeşleri için korelasyon katsayısı -0.73 olarak belirlenmiştir. Az klorlu türdeşler için korelasyon katsayısı $R=-0.72$, çok klorlu türdeşler için ise $R=-0.74$ olarak belirlenmiştir.



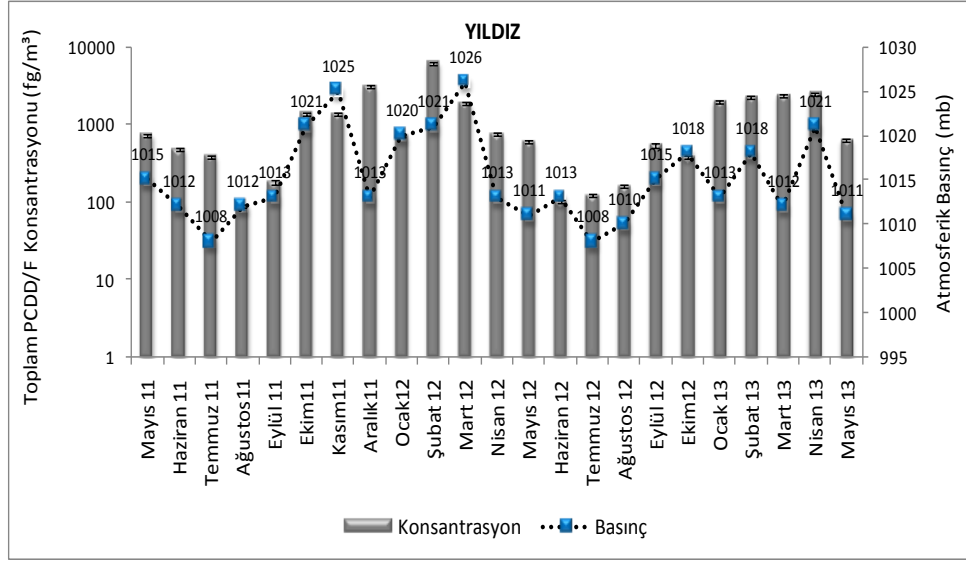
Şekil 3.40 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile UV değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.41 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile SR değerlerinin karşılaştırılması

3.6.2.3 Basınç

Yıldız örnekleme noktasında ortalama basınç 1015 mb (1008-1026 mb) olarak belirlenmiş olup en yüksek ortalama basınç sonbahar mevsiminde (1018 mb), en düşük ortalama basınç (1011 mb) yaz mevsiminde belirlenmiştir (Şekil 3.42). İlkbahar ve kış mevsimleri için ise ortalama basınç sırasıyla 1016 mb ve 1017 mb olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla Yıldız örnekleme noktasında yaz mevsiminde alçak basınç alanı diğer mevsimlerde ise yüksek basınç alanı etkili olmuştur. PCDD/F konsantrasyonu ile basınç arasında sonbahar ($R=0.9$, $R^2=0.8$), ilkbahar ($R=0.4$, $R^2=0.1$) ve kış mevsimlerinde ($R=0.3$, $R^2=0.1$) pozitif korelasyon, yaz mevsiminde ise negatif korelasyon ($R=-0.1$, $R^2=0.01$) belirlenmiştir. Yüksek basınç alanlarında, alçalcı hava hareketlerinden dolayı kirleticiler dağılıp, seyrelemez ve bu durum kirletici konsantrasyonlarında artışa neden olur. Bu sebeple yüksek basıncın etkili olduğu mevsimlerde PCDD/F konsantrasyonu ile atmosferik basınç arasında belirlenen pozitif korelasyon, yüksek basınç alanlarında, alçalcı hava hareketleri nedeniyle kirletici konsantrasyonlarındaki artış ile açıklanabilir.



Şekil 3.42 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile atmosferik basınç değerlerinin karşılaştırılması

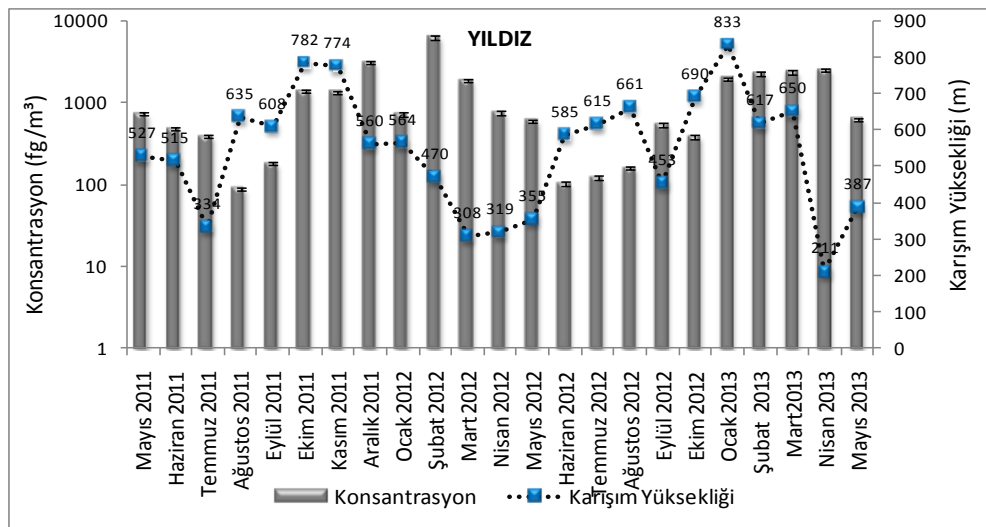
Çizelge 3.32 Yıldız örnekleme noktası için istatistiksel katsayılar

	UV		SR		SE	
	R	R ²	R	R ²	R	R ²
2,3,7,8-TCDD	-0,7	0,5	-0,7	0,5	-0,7	0,5
1,2,3,7,8-PcDD	-0,8	0,6	-0,7	0,5	-0,7	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0,8	0,6	-0,8	0,6	-0,7	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0,73	0,53	-0,71	0,51	-0,63	0,4
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0,8	0,65	-0,79	0,62	-0,77	0,6
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	-0,76	0,58	-0,75	0,56	-0,67	0,45
OCDD	-0,78	0,6	-0,76	0,58	-0,69	0,47
2,3,7,8-TCDF	-0,74	0,55	-0,73	0,53	-0,73	0,53
1,2,3,7,8-PeCDF	-0,8	0,6	-0,7	0,6	-0,7	0,6
2,3,4,7,8-PeCDF	-0,7	0,5	-0,7	0,5	-0,7	0,4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-0,75	0,56	-0,73	0,54	-0,7	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-0,8	0,64	-0,8	0,62	-0,75	0,6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-0,9	0,9	-0,9	0,8	-0,9	0,9
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-0,8	0,62	-0,77	0,6	-0,74	0,55
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	-0,8	0,6	-0,8	0,6	-0,7	0,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-0,82	0,67	-0,8	0,65	-0,77	0,6
OCDF	-0,5	0,24	-0,5	0,23	-0,3	0,1

3.6.2.4 Karışım Yüksekliği

Yıldız örnekleme noktasında Mayıs 2011 ve Mayıs 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde karışım yüksekliği 308-782 m (ort 541 m) aralığında değişmiştir (Şekil 3.43). Karışım yüksekliği mevsimsel değişim göstermiş olup, yaz mevsiminde ortalama yükseklik 558 m, kış mevsiminde 531 m, sonbahar mevsiminde 661 m, ilkbahar mevsiminde ise 394 m olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon ile karışım yüksekliği arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, yaz mevsimi için $R=-0.73$, $R^2=0.54$, kış mevsimi için $R=-0.92$, $R^2=0.85$, sonbahar için $R=0.68$, $R^2=0.46$, ilkbahar için $R=0.0$, $R^2=0.0$ olarak

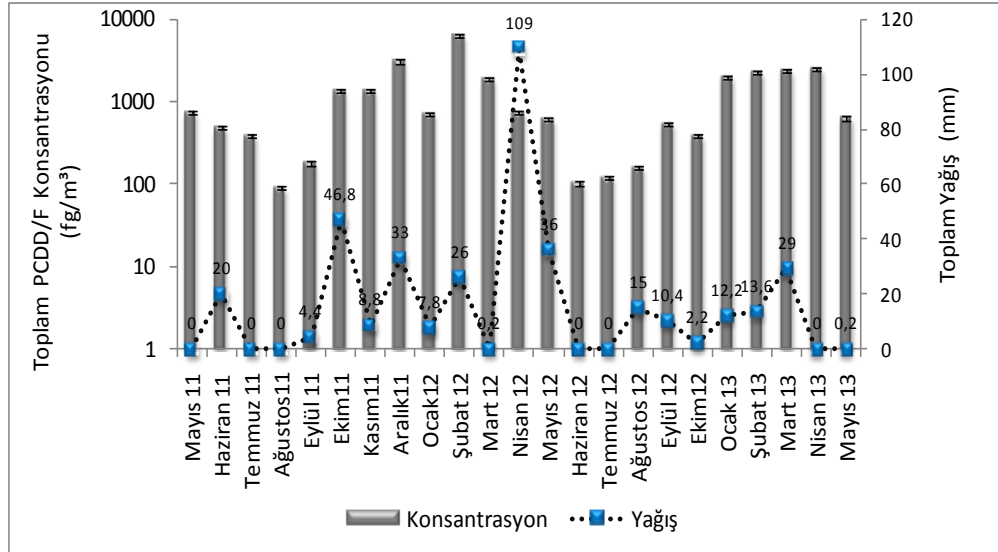
belirlenmiştir. Kış ve yaz mevsimleri için negatif yönlü korelasyon belirlenmiş olup, bu durum karışım yüksekliği arttıkça kirleticilerin dağılıp seyrelmesi aksi durumda ise kirleticilerin yer seviyesine yakın yüksekliklerde pik konsantrasyona ulaşması ile açıklanabilir. Konsantrasyon değerleri ile karışım yüksekliği değerleri Şekil 3.40'ta karşılaştırılmıştır. Şubat 2012 örnekleme döneminde karışım yüksekliğinin aralık ve ocak aylarına göre daha düşük, konsantrasyonun ise daha yüksek olduğu görülmektedir. Aralık 2011, Ocak 2012 ve Şubat 2012 örnekleme dönemlerinde ortalama karışım yüksekliği sırasıyla 560 m, 564 m ve 470 m olarak belirlenmiştir. Bununla beraber, yağış miktarı sırasıyla 33 mm, 7.8 mm ve 26 mm, TPM konsantrasyonu $68 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $115 \mu\text{g}/\text{m}^3$, partikül faz PCDD/F konsantrasyonu ise $2940 \text{ fg}/\text{m}^3$, $638 \text{ fg}/\text{m}^3$ ve $6126 \text{ fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Aralık 2011 ve Ocak 2012 örnekleme dönemleri sırasında ortalama karışım yüksekliği değerleri çok yakın olmasına rağmen TPM ve partikül fazı PCDD/F konsantrasyonları oldukça farklıdır. Ocak 2012 örnekleme sırasında gözlenen yoğun kar ve yağmur yağışı ile kuvvetli rüzgarın (max 7.8 m/s) TPM ve PCDD/F bileşiklerinin atmosferden uzaklaştırılmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Ayrıca örneklenen hava hacminde PCDD/F konsantrasyonu üzerinde etki olduğu düşünülmektedir. Örneğin Ocak 2012 örnekleme döneminde teknik sorunlardan dolayı Yıldız örnekleme noktasında 911 m^3 hava örneklenirken, Aralık 2011 ve Şubat 2012 örnekleme dönemlerinde sırasıyla 1772 m^3 ve 1431 m^3 hava örneklenmiştir.



Şekil 3.43 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile karışım yüksekliğinin karşılaştırılması

3.6.2.5 Yağış

PCDD/F konsantrasyonu ile örnekleme periyodu sırasındaki toplam yağış miktarları Şekil 3.44'te karşılaştırılmıştır. Yıldız örnekleme noktasında en yüksek (35mm) ve en düşük (6mm) yağış değerleri sırasıyla ilkbahar ve yaz mevsimlerinde gözlenmesine rağmen en yüksek korelasyon değerleri ($R=0.7$, $R^2=0.46$) sonbahar ve kış mevsimlerinde, en düşük korelasyon değeri ise ($R=-0.3$, $R^2=0.1$) ilkbahar mevsiminde belirlenmiştir. En düşük yağış miktarının belirlendiği yaz mevsimi için ise $R=0.5$, $R^2=0.3$ olarak belirlenmiştir. En çok yağışın görüldüğü ilkbahar mevsiminde negatif korelasyon, diğer mevsimlerde ise pozitif korelasyon belirlenmiştir. TPM ile yağış arasındaki korelasyona bakıldığında kış mevsimi için pozitif korelasyon belirlenmiş olup, korelasyon ve regresyon katsayıları $R=0.66$ $R^2=0.43$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsimi için $R=-0.48$, $R^2=0.24$, sonbahar mevsimi için $R=-0.04$, $R^2=0.002$, ilkbahar için $R=-0.3$, $R^2=0.1$ olarak belirlenmiştir. Daha önceki bölümlerde de açıklandığı gibi örnekleme süresinin uzun olması meteorolojik faktörlerin etkisini elimine etmektedir.



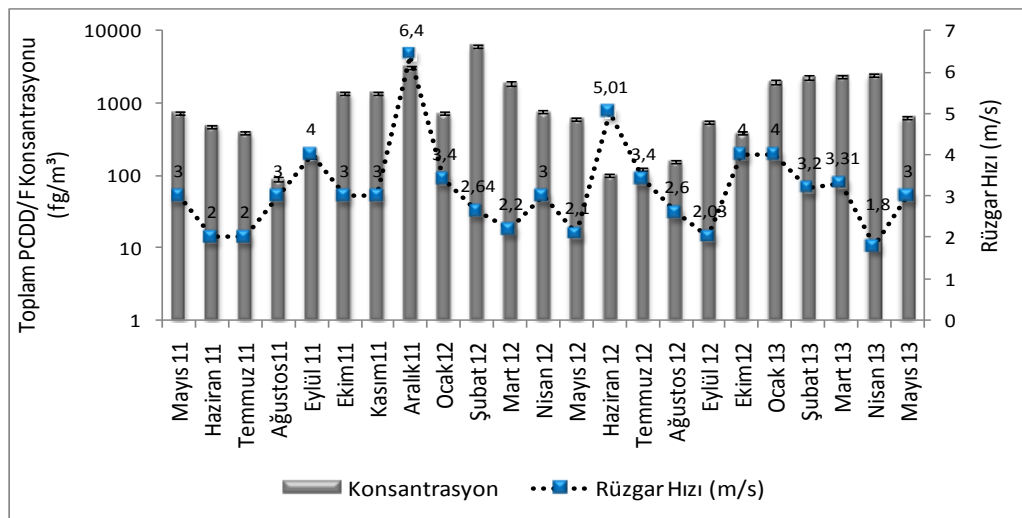
Şekil 3.44 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile toplam yağış değerlerinin karşılaştırılması

3.6.2.6 Rüzgar Hızı

Yıldız örnekleme noktasında ortalama rüzgar hızı 3 m/s olup en yüksek ortalama rüzgar hızı kış mevsiminde 4 m/s, en düşük ortalama rüzgar hızı ise ilkbahar mevsiminde 2.6 m/s olarak belirlenmiştir. Kış ($R=-0.2$, $R^2=0.04$) ve ilkbahar ($R=-0.3$, $R^2=0.1$)

mevsimlerinde rüzgar hızı ile PCDD/F konsantrasyonu arasında korelasyonun önemsiz olduğu, kış mevsiminde rüzgar hızı arttıkça konsantrasyonun azaldığı düşünülmektedir. Yaz ve sonbahar mevsimlerinde negatif yönlü korelasyon belirlenmiş olup korelasyon katsayıları sırasıyla $R=-0.7$, $R^2=0.5$ ve $R=-0.4$, $R^2=0.16$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsiminde en düşük konsantrasyonlar Ağustos 2011 (89 fg/m^3) ve Haziran 2012 (102 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde, en yüksek konsantrasyonlar ise Haziran 2011 (480 fg/m^3) ve Ağustos 2012 (159 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde belirlenmiştir. Sonbahar mevsimine bakıldığında en düşük konsantrasyonlar Eylül 2011 (179 fg/m^3) ve Ekim 2012 (383 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde, en yüksek konsantrasyonlar ise Ekim 2011 (1378 fg/m^3) ve Eylül 2012 (538 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde gözlenmiştir. Kış mevsiminde en düşük konsantrasyonlar Ocak 2012'de (715 fg/m^3), Ocak 2013'te (1966 fg/m^3); en yüksek konsantrasyonlar ise Şubat 2012 (6254 fg/m^3) ve Şubat 2013 (2269 fg/m^3)'te belirlenmiştir. İlkbahar mevsiminde ise en yüksek konsantrasyonlar Mart 2012'de (1875 fg/m^3) ve Nisan 2013 (2493 fg/m^3), en düşük konsantrasyonlar ise Mayıs 2012'de (603 fg/m^3) ve Mayıs 2013'te (629 fg/m^3) belirlenmiştir (Şekil 3.45).

Maksimum ve minimum konsantrasyonların gözlemlendiği örnekleme periyotlarına ait rüzgar gülleri EK-H2'de gösterilmiştir. Örnekleme noktasında tüm mevsimler için kuzeydoğu ve güneybatı yönlü rüzgarların hakim olduğu belirlenmiştir. Örnekleme noktasının yaklaşık 4m kuzeybatı yönünde Boğaz Köprüsü bağlantı yolu, kuzeydoğu yönünde ise Anadolu Yakası ile bağlantının sağlandığı Boğaz Köprüsü bulunmaktadır.



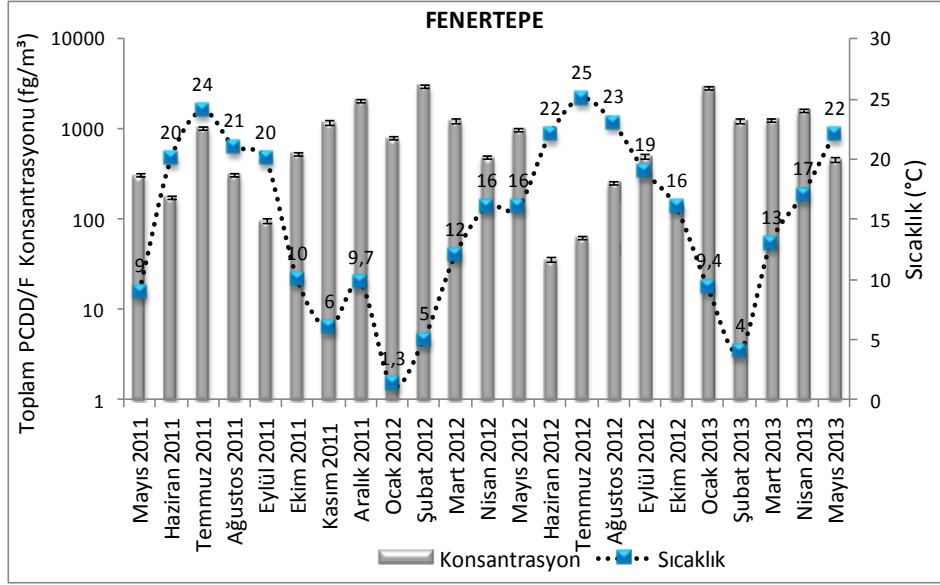
Şekil 3.45 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile rüzgar hızının karşılaştırılması

3.6.3 Fenertepe Örnekleme Noktası İçin Meteorolojik Verilerin Değerlendirilmesi

Fenertepe örnekleme dönemine ait meteorolojik parametreler Çizelge 3.33'te, istatistiksel katsayılar ise 3.34'te gösterilmiştir.

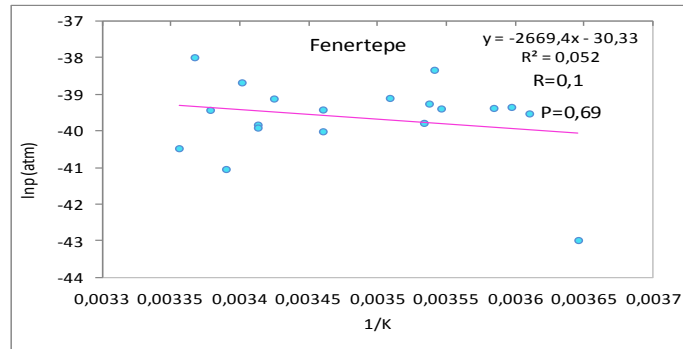
3.6.3.1 Sıcaklık

Mayıs 2011-Şubat 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde en düşük sıcaklık değeri (1.3°C) Ocak 2012'de, en yüksek sıcaklık değeri (25°C) ise Temmuz 2012'de belirlenmiş olup ortalama sıcaklık değeri 15°C'dir. Şekil 3.46'da konsantrasyon ve sıcaklık değerleri karşılaştırılmıştır. Ortalama sıcaklığın 23°C olduğu yaz aylarında konsantrasyon azalırken ortalama sıcaklığın 6°C olduğu kış aylarında konsantrasyon artmıştır (Çizelge 3.33). Sıcaklık ile konsantrasyon arasında negatif yönlü yüksek korelasyon ($R=-0.58$) belirlenmesine rağmen regresyon katsayısı ($R^2=0.34$) düşüktür. İstatistiksel katsayıların mevsimsel değişimine bakıldığında en yüksek korelasyon katsayısı sonbahar ($R=-0.83$, $R^2=0.7$) ve kış mevsimlerinde ($R=0.67$, $R^2=0.45$), en düşük korelasyon katsayısı ise ilkbahar ($R=-0.01$, $R^2=0.00$) ve yaz mevsimlerinde ($R=0.26$, $R^2=0.1$) belirlenmiştir (Çizelge 3.34). Sonbahar mevsiminde gözlenen negatif korelasyon evsel ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımındaki artış ve olumsuz meteorolojik koşullar (sıcaklık inversiyonu, yüksek basınç) ile açıklanabilir. Yaz mevsiminde gözlenen pozitif yönlü düşük korelasyon, potansiyel emisyon kaynaklarından (9 km kuzeydoğu yönünde bulunan tıbbi atık yakma tesisi ve 12 km güney-güneydoğusunda bulunan gasifikasyon tesisi) kontrolsüz koşullarda olabilecek anlık emisyonlar ve sıcaklıkla birlikte artan buhar basıncı nedeniyle bileşiklerin gaz fazına desorpsiyonu ile açıklanabilir. Kış mevsiminde gözlenen pozitif korelasyon, sıcaklık ile konsantrasyonun doğru orantılı değişimi ve özellikle kış mevsiminde partikül fazda bulunan PCDD/F bileşiklerinin ıslak/kuru depolama mekanizmaları ile uzaklaştırılması ile açıklanabilir.



Şekil 3.46 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile sıcaklığı karşılaştırılması

PCDD/F bileşiklerinin gaz fazı konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi ile yerel yüzeylerde lokal hava çevrimini araştırmak için uygulanan Clasius Clapeyron denklemine göre $m=-2669$, $R=0.23$, $R^2=0.05$, $p=0.35$ olarak belirlenmiş olup sıcaklık ve gaz fazı PCDD/F konsantrasyonu arasında önemli bir ilişki bulunamamıştır (Şekil 3.47). Yaz ve kış mevsimleri için eğim değerleri sırasıyla $m=-1173$ ve $m=-31254$, regresyon katsayısı $R^2=0.0005$ ve $R^2=0.66$, korelasyon katsayısı ise $R=-0.02$ ve $R=-0.81$ olarak belirlenmiştir. Diğer örnekleme noktaları ile karşılaştırıldığında en düşük korelasyon ve regresyon katsayısı ile en düşük eğim değeri Fenertepe örnekleme noktasında belirlenmiştir. Düşük eğim değerleri ya da eğimin olmayışı, hava kütlelerinin sıcaklıktan az etkilenen alanlardan taşınımını gösterir. Düşük eğim değerleri atmosferik taşınım ile yüksek eğim değerleri ise kirlenmiş ortamlardan buharlaşma ile açıklanmıştır [350].



Şekil 3.47 Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan Clasius Clapeyron grafiği

Çizelge 3.33 Fenertepe örnekleme noktası için belirlenen meteorolojik parametreler

Fenertepe	Konsantrasyon	Sıcaklık	UV	SR	SE	Yağış	Bağıl Nem	Rüzgar Hızı	Basınç	KY
Mayıs 2011	311	9	1,5	243	3,5	0	81	5	1018	447
Haziran 2011	176	20	2	222	10	1	87	4	1012	606
Temmuz 2011	1032	24	1,4	284	12	0,4	75	4	1004	262
Ağustos 2011	316	21	1	260	11	1	79	5	1013	430
Eylül 2011	98	20	0,8	178	8	6	87	6	1011	605
Ekim 2011	538	10	0,3	62	3	44	90	6	1017	753
Kasım 2011	1183	6	0,2	54	2	8	83	4,7	1023	688
Aralık 2011	2093	9,7	0	37	2	20	83	6	1012	590
Ocak 2012	800	1,3	0,0	62	3	11	83	5	1018	822
Şubat 2012	3012	5	0,3	121	5	0,2	80	4,3	1023	361
Mart 2012	1243	12	0,7	220	9	0	67	4,2	1025	156
Nisan 2012	488	16	2,3	268	12	9	61	5	1010	592
Mayıs 2012	993	16	1,6	200	9	41	84	4	1009	310
Haziran 2012	36	22	2,8	320	14	0,2	86	7	1010	404
Temmuz 2012	63	25	2,2	244	11	0,8	91	6	1006	478
Ağustos 2012	258	23	2,2	251	11	30	78	5	1010	460
Eylül 2012	501	19	1,3	186	8	7	69	3	1013	419
Ekim 2012	144	16	1,2	115	5	2	80	3	1017	778
Ocak 2013	2888	9,4	0,1	72	3	23	77	7	1013	608
Şubat 2013	1234	4	0,1	60	3	23	88	5	1020	547
Mart 2013	1266	13	0,52	135	6	7	72	5	1013	382
Nisan 2013	1617	17	1	282	12	1	55	3	1022	165
Mayıs 2013	461	22	1,6	283	12	0,2	59	4,7	1012	420
Ortalama	902	15	1	181	8	10	78	5	1014	491

K: Konsantrasyon (fg/m³), T: Sıcaklık (°C), UV: (Ultraviyole ışığı index), SR: (Solar radyasyon, W/m²), SE: Solar enerji, Y: Yağış (mm), BN: Bağıl nem (%), Rüzgar Hızı: (m/s), B: Basınç (mb), KY: Karışım Yüksekliği

Çizelge 3.34 Fenertepe örnekleme noktası için meteorolojik parametreler ile istatistiksel katsayılar

Fenertepe	İlkbahar			Yaz			Sonbahar			Kış		
	R	R ²	p	R	R ²	p	R	R ²	p	R	R ²	p
T	-0.6	0.32	0.0	0.2	0.00	0.7	0.3	0.1	0.6	-0.83	0.7	0.1
UV	-0.7	0.41	0.0	-0.6	0.51	0.1	-0.6	0.4	0.2	-0.67	0.45	0.22
SR	-0.4	0.23	0.0	-0.3	0.1	0.5	0.2	0.0	0.8	-0.64	0.4	0.25
SE	-0.4	0.2	0.0	0.2	0.03	0.7	-0.0	0.0	0.9	0.66	0.44	0.22
Y	0.2	0.02	0.52	0.3	0.00	0.9	0.1	0.1	0.9	0.16	0.02	0.8
BN	-0.4	0.03	0.45	-0.3	0.05	0.6	-0.8	0.6	0.1	0.02	0.00	0.97
B	0.5	0.4	0.1	0.4	0.22	0.3	-0.6	0.4	0.2	0.8	0.65	0.1
RH	-0.2	0.0	0.8	-0.5	0.53	0.1	-0.6	0.3	0.3	0.05	0.00	0.94
SE/UV/SR	0.7	0.44	0.01	0.9	0.75	0.2	0.8	0.6	0.6	0.83	0.7	0.66
SR/UV	0.7	0.44	0.00	0.8	0.64	0.2	0.7	0.5	0.4	0.68	0.46	0.16
T/SR	0.6	0.32	0.02	0.4	0.12	0.8	0.3	0.1	0.9	0.99	0.98	0.01
T/SE	0.6	0.33	0.02	0.4	0.12	0.8	0.3	0.1	0.9	0.99	0.98	0.01
T/UV	0.7	0.43	0.0	0.8	0.57	0.2	0.7	0.5	0.4	0.84	0.7	0.3
T/SR/UV	0.7	0.45	0.0	0.8	0.57	0.4	0.8	0.6	0.6	0.99	0.99	0.04

T:Sıcaklık (°C), UV: Ultra viyole (index), SR: Solar radyasyon (W/m²), SE: Solar enerji, Y: Yağış (mm), BN: Bağıl nem (%), B: Basınç (mb), RH: Rüzgar hızı (m/s)

Fenertepe örnekleme noktası için "Hysplit Geri Taşınım Modeli" [351] ile belirlenen hava hareketleri EK-I'da gösterilmiştir. Yaz mevsimi için en yüksek konsantrasyonun gözlemlendiği Temmuz 2011 örnekleme döneminde kuzeydoğu yönlü hava hareketlerinin etkili olduğu görülmektedir. Örnekleme noktaları arasında belirlenen farklı eğim değerleri, hava kütleleri ile yerel yüzeyler arasındaki uzun mesafeli taşınımın nispi önemini yansıtır. Farklı eğimler ayrıca, yerel yüzeylerin toprak türü, arazi kullanımı, bitki örtüsü türü ve kar örtüsü açısından (uçuculuğu ve eğimi etkilemesinden dolayı) farklılık gösterdiğini yansıtır.

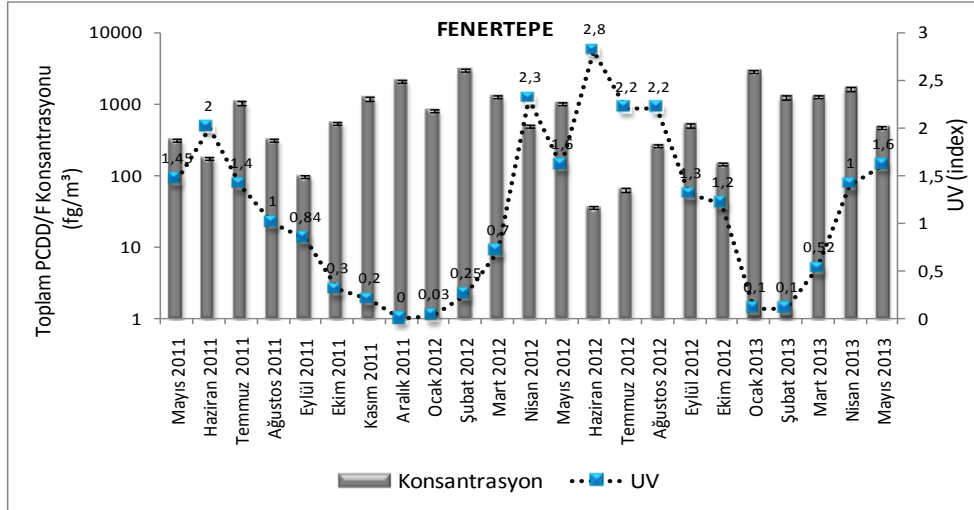
3.6.3.2 UV ve Solar Radyasyon

UV, solar radyasyon (SR) ve PCDD/F konsantrasyonlarının aylara göre değişimi Şekil 3.48 ve Şekil 3.49'da gösterilmiştir. UV değeri 0.0-2.8 index aralığında değişmiş olup ortalama UV değeri 1.1 olarak belirlenmiştir. En düşük UV değeri kış mevsiminde (ort UV=0.1 index), en yüksek UV değeri ise yaz mevsiminde (ort UV=2) belirlenmiştir. Sonbahar ve ilkbahar mevsimleri için ortalama UV değeri 1.0 olarak belirlenmiştir. UV ile konsantrasyon arasında $R=-0.7$ $R^2=0.41$ olarak belirlenmiştir. Mevsimsel değişime bakıldığında ilkbahar ($R=-0.61$, $R^2=0.51$) yaz ($R=-0.6$, $R^2=0.4$) ve sonbahar ($R=-0.67$, $R^2=0.45$) mevsimlerinde negatif korelasyon, kış mevsiminde ise pozitif korelasyon ($R=0.6$, $R^2=0.36$) belirlenmiştir.

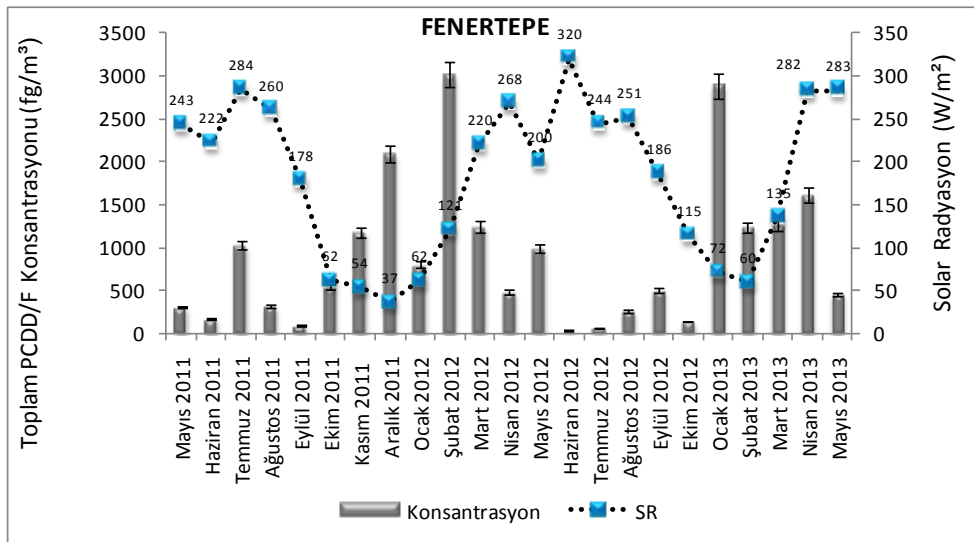
Solar radyasyon değerleri 37-320 W/m² aralığında değişmiş olup ortalama değer 181 W/m² olarak belirlenmiştir. En düşük solar radyasyon değeri kış mevsiminde 70 W/m², en yüksek korelasyon değeri ise yaz mevsiminde 264 W/m² olarak belirlenmiştir. Korelasyon ve regresyon katsayısı ise sırasıyla -0.44 ve 0.23 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık, UV ve SR'nin birlikte değerlendirildiği çoklu regresyonlarda daha yüksek korelasyon katsayıları belirlenmiştir (Çizelge 3.34). Korelasyon ve regresyon katsayılarının mevsimsel değişimine bakıldığında en yüksek korelasyon sonbahar mevsiminde ($R=-0.64$, $R^2=0.4$), en düşük korelasyon ise yaz mevsiminde ($R=0.16$, $R^2=0.03$) belirlenmiştir. İlkbahar ve kış mevsimleri için ise regresyon ve korelasyon katsayıları sırasıyla $R=-0.28$, $R^2=0.1$ ve $R=0.55$, $R^2=0.3$ olarak belirlenmiştir.

Fenertepe örnekleme noktası için her bir türdeşin UV, SR ve SE ile korelasyon katsayıları Çizelge 3.35'te gösterilmiştir. PCDD türdeşleri için ortalama korelasyon

katsayısı $R=-0.79$, PCDF türdeşleri için ise -0.73 olarak belirlenmiştir. Az klorlu türdeşler için korelasyon katsayısı $R=-0.76$, çok klorlu türdeşler için ise $R=-0.85$ olarak belirlenmiştir. Diğer örnekleme noktalarına benzer şekilde tüm türdeşler için negatif korelasyon belirlenmiştir. Az klorlu türdeşler için korelasyon katsayısının yüksek olması, klor sayısı azaldıkça bileşiklerin daha kolay parçalanması ile açıklanabilir.



Şekil 3.48 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile UV değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.49 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile SR değerlerinin karşılaştırılması

Çizelge 3.35 Fenertepe örnekleme noktası için istatistiksel katsayılar

Fenertepe	UV		SR		SE	
	R	R ²	R	R ²	R	R ²
2,3,7,8-TCDD	-0,9	0,8	-0,7	0,5	-0,8	0,6
1,2,3,7,8-PcDD	-0,9	0,8	-0,7	0,4	-0,7	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-0,89	0,79	-0,69	0,47	-0,72	0,52
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-0,9	0,8	-0,8	0,6	-0,8	0,6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-0,9	0,8	-0,8	0,6	-0,8	0,6
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	-0,9	0,8	-0,7	0,5	-0,7	0,6
OCDD	-0,9	0,7	-0,7	0,4	-0,7	0,5
2,3,7,8-TCDF	-0,8	0,64	-0,63	0,4	-0,62	0,38
1,2,3,7,8-PeCDF	-0,9	0,7	-0,7	0,4	-0,7	0,5
2,3,4,7,8-PeCDF	-0,88	0,78	-0,7	0,5	-0,71	0,51
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-0,9	0,7	-0,7	0,4	-0,7	0,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-0,9	0,7	-0,7	0,5	-0,7	0,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-0,9	0,9	-0,9	0,8	-0,9	0,8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-0,9	0,8	-0,7	0,5	-0,7	0,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-0,9	0,7	-0,6	0,4	-0,7	0,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-0,8	0,7	-0,6	0,4	-0,7	0,4
OCDF	-0,5	0,3	-0,2	0,1	-0,3	0,1

3.6.3.3 Basınç

Fenertepe örnekleme noktasında ortalama basınç 1014 mb (1004-1025 mb) olarak belirlenmiş olup en yüksek ortalama basınç kış mevsiminde (1017 mb), en düşük ortalama basınç ise (1009 mb) yaz mevsiminde belirlenmiştir (Şekil 3.50). İlkbahar ve kış mevsimleri için ise ortalama basınç sırasıyla 1016 mb ve 1017 mb olarak belirlenmiştir. Fenertepe örnekleme noktasında diğer örnekleme noktalarına benzer şekilde yaz mevsiminde alçak basınç alanı, diğer mevsimlerde ise yüksek basınç alanı etkili olmuştur. PCDD/F konsantrasyonu ile basınç arasında en yüksek korelasyon ($R=0.8$, $R^2=0.7$) sonbahar mevsiminde, en düşük korelasyon ($R=-0.08$, $R^2=0.00$) ise kış ($R=-0.1$, $R^2=0.00$) mevsiminde belirlenmiştir (Çizelge 3.34). Yaz ($R=-0.64$, $R^2=0.42$) ve ilkbahar ($R=-0.67$, $R^2=0.53$) mevsimlerinde konsantrasyon ile basınç arasında negatif korelasyon belirlenmiştir.

3.6.3.4 Karışım Yüksekliği

Fenertepe örnekleme noktasında Mayıs 2011 ve Şubat 2013 tarihleri arasında yapılan ölçümlerde karışım yüksekliği 156-822 m (ort 491 m) aralığında değişmiştir. Karışım yüksekliği mevsimsel değişim göstermiş olup, yaz mevsiminde ortalama yükseklik 440 m, kış mevsiminde 586 m, sonbahar mevsiminde 649 m, ilkbahar mevsiminde ise 353 m olarak belirlenmiştir. Konsantrasyon ile karışım yüksekliği arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, yaz mevsimi için korelasyon katsayısı $R=-0.74$, $R^2=0.54$, kış

mevsimi için $R=-0.71$ $R^2=0.51$, sonbahar için $R=0.013$, $R^2=0.001$, ilkbahar için $R=-0.8$, $R^2=0.7$ olarak belirlenmiştir. İlkbahar, kış ve yaz mevsimleri için negatif yönlü korelasyon belirlenmiş olup bu durum karışım yüksekliği arttıkça kirleticilerin dağılıp seyrelmesi, aksi durumda ise kirleticilerin yer seviyesine yakın yüksekliklerde pik konsantrasyona ulaşması ile açıklanabilir. En yüksek ortalama karışım yüksekliği sonbahar mevsiminde belirlenmesine rağmen en düşük korelasyon katsayısı da bu mevsim için belirlenmiştir. Konsantrasyon değerleri ile karışım yüksekliği değerleri Şekil 3.51’de karşılaştırılmıştır. Şubat 2012 örnekleme döneminde karışım yüksekliğinin aralık ve ocak aylarına göre daha düşük, konsantrasyonun ise daha yüksek olduğu görülmektedir ve bu durum Yıldız örnekleme noktası ile benzerdir. Aralık 2011, Ocak 2012 ve Şubat 2012 örnekleme dönemlerinde ortalama karışım yüksekliği sırasıyla 590 m, 822 m ve 361 m olarak belirlenmiştir. Bununla beraber yağış miktarı 20 mm, 11 mm ve 0.2 mm, TPM konsantrasyonu ise $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $108 \mu\text{g}/\text{m}^3$, partikül faz PCDD/F konsantrasyonu ise $1959 \text{ fg}/\text{m}^3$, $797 \text{ fg}/\text{m}^3$ ve $2888 \text{ fg}/\text{m}^3$ olarak belirlenmiştir. Ocak 2012 örnekleme dönemi sırasında ortalama karışım yüksekliği değeri Aralık 2011 ve Şubat 2012 örnekleme dönemlerine göre daha yüksek, TPM ve partikül faz PCDD/F konsantrasyonları ise daha düşüktür. Ocak 2012 örnekleme sırasında gözlenen yoğun kar yağışı ve kuvvetli rüzgarın (max 17.3 ortalama 7.2 m/s), TPM ve PCDD/F bileşiklerinin atmosferden uzaklaştırılmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Şubat 2012 örnekleme döneminde karışım yüksekliği ve yağış miktarının Aralık 2011 ve Ocak 2012 örnekleme dönemlerine göre düşük olması yüksek konsantrasyonun nedenleri olarak düşünülmektedir.

3.6.3.5 Yağış

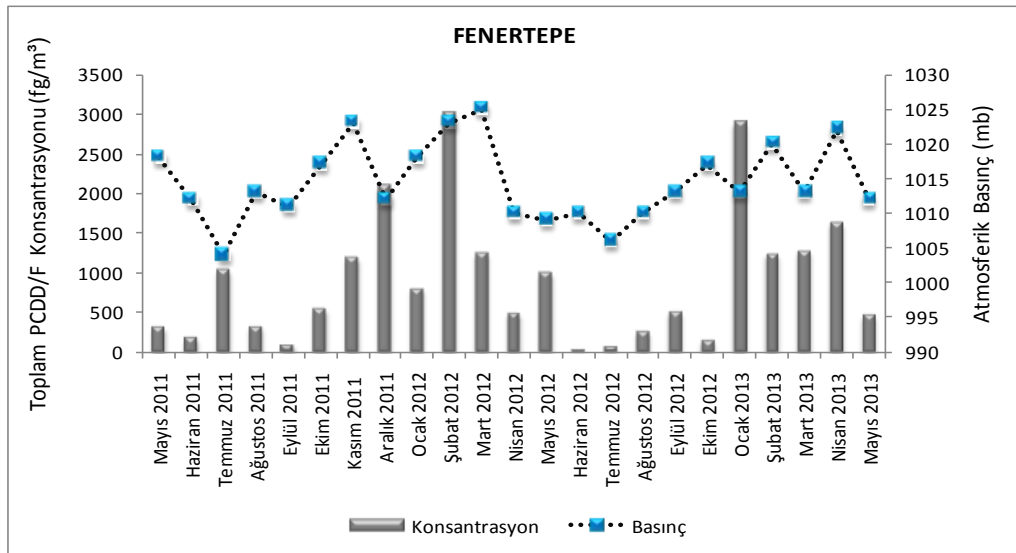
Fenertepe örnekleme noktasında en yüksek (15mm) ve en düşük (6mm) yağış değerleri sırasıyla kış ve yaz mevsimlerinde gözlenmiş olup yağış ve PCDD/F konsantrasyonu arasında önemli korelasyon belirlenmemiştir (Şekil 3.52). En düşük yağış miktarının belirlendiği yaz mevsimi için $R=-0.1$, $R^2=0.01$, en çok yağışın görüldüğü kış mevsimi için $R=-0.23$ ve $R^2=0.1$ olarak belirlenmiştir. TPM ile yağış arasındaki korelasyona bakıldığında tüm mevsimlerde negatif korelasyon belirlenmiş olup en yüksek korelasyon ($R=-0.6$, $R^2=0.37$) kış mevsiminde belirlenmiştir. Negatif korelasyon daha

önceki bölümlerde de açıklandığı gibi ıslak depolama mekanizmaları ile kirleticilerin atmosferden yıkanması ile açıklanabilir. İlkbahar ve sonbahar mevsimleri için belirlenen katsayılar $R=-0.13$, $R^2=0.02$ ve $R=-0.26$, $R^2=0.1$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsimi için ise korelasyon belirlenmemiştir ($R=-0.03$, $R^2=0.00$).

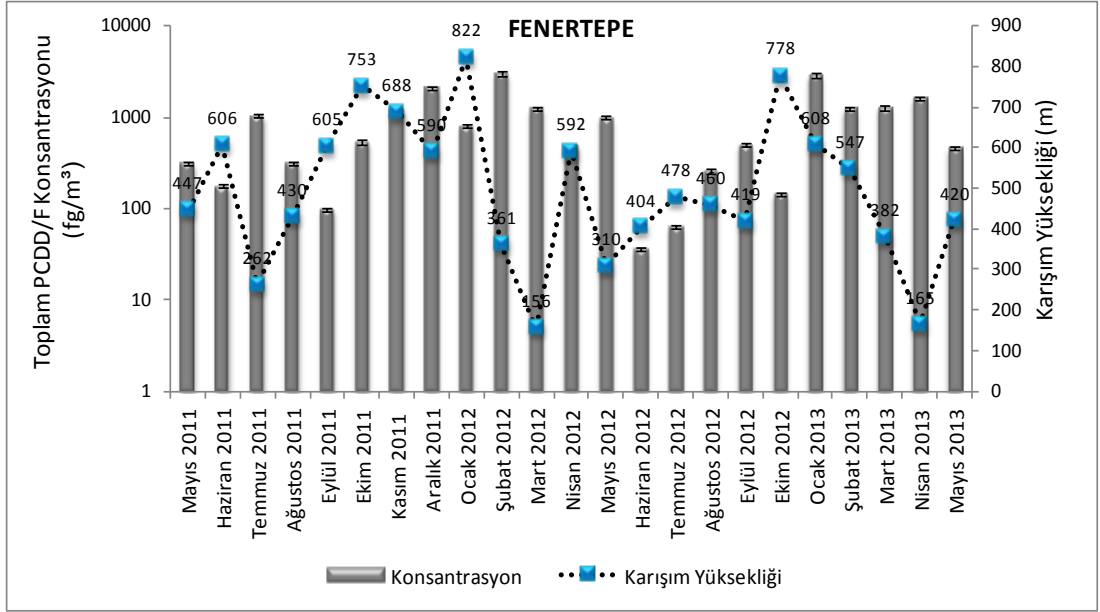
3.6.3.6 Rüzgar Hızı

Fenertepe örnekleme noktasında ortalama rüzgar hızı 5 m/s olarak belirlenmiştir. En yüksek ortalama rüzgar hızı (5.5 m/s) kış mevsiminde belirlenmiş olup, ilkbahar, sonbahar ve yaz mevsimleri için sırasıyla 4.4 m/s, 4.5 m/s ve 5.2 m/s olarak belirlenmiştir (Şekil 3.53). Rüzgar hızı ile PCDD/F konsantrasyonu arasında en önemli korelasyon yaz ($R=-0.56$, $R^2=0.31$) ve ilkbahar ($R=-0.52$, $R^2=0.53$) mevsimlerinde belirlenmiştir. Sonbahar ve kış mevsimleri için korelasyon belirlenmemiştir. Yaz mevsiminde en düşük konsantrasyonlar Haziran 2011 (176 fg/m^3) ve Haziran 2012 (36 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde; en yüksek konsantrasyonlar ise Temmuz 2011 (1030 fg/m^3) ve Ağustos 2012 (258 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde belirlenmiştir. Sonbahar mevsimine bakıldığında en düşük konsantrasyonlar Eylül 2011 (98 fg/m^3) ve Ekim 2012 (144 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde; en yüksek konsantrasyonlar ise Kasım 2011 (1183 fg/m^3) ve Eylül 2012 (501 fg/m^3) örnekleme dönemlerinde gözlenmiştir. Kış mevsiminde en düşük konsantrasyonlar Ocak 2012'de (800 fg/m^3), Şubat 2013'te (1234 fg/m^3); en yüksek konsantrasyonlar ise Şubat 2012 (3012 fg/m^3) ve Ocak 2013 (2888 fg/m^3)'te belirlenmiştir. İlkbahar mevsiminde ise en yüksek konsantrasyon Mart 2012'de (1243 fg/m^3), en düşük konsantrasyon ise Nisan 2012'de (488 fg/m^3) belirlenmiştir. Maksimum ve minimum konsantrasyonların gözlemlendiği örnekleme periyotlarına ait rüzgar gülleri EK-H3'te gösterilmiştir. Fenertepe örnekleme noktasında kuzeydoğu yönlü rüzgarların hakim olduğu belirlenmiş olmakla beraber, bazı örnekleme dönemlerinde güneydoğu ve güneybatı yönlü rüzgarlarında etkili olduğu belirlenmiştir. Kış mevsimi için en yüksek konsantrasyonların belirlendiği örnekleme dönemlerinde NE, SE ve SW yönlü rüzgarların, en düşük konsantrasyonların gözlemlendiği örnekleme dönemlerinde ise NW ve SW yönlü rüzgarların hakim olduğu belirlenmiştir. Yaz mevsimi için en yüksek konsantrasyonların belirlendiği Temmuz 2011 ve Ağustos 2012 örnekleme dönemlerinde NE yönlü rüzgarların hakim olduğu belirlenmiştir.

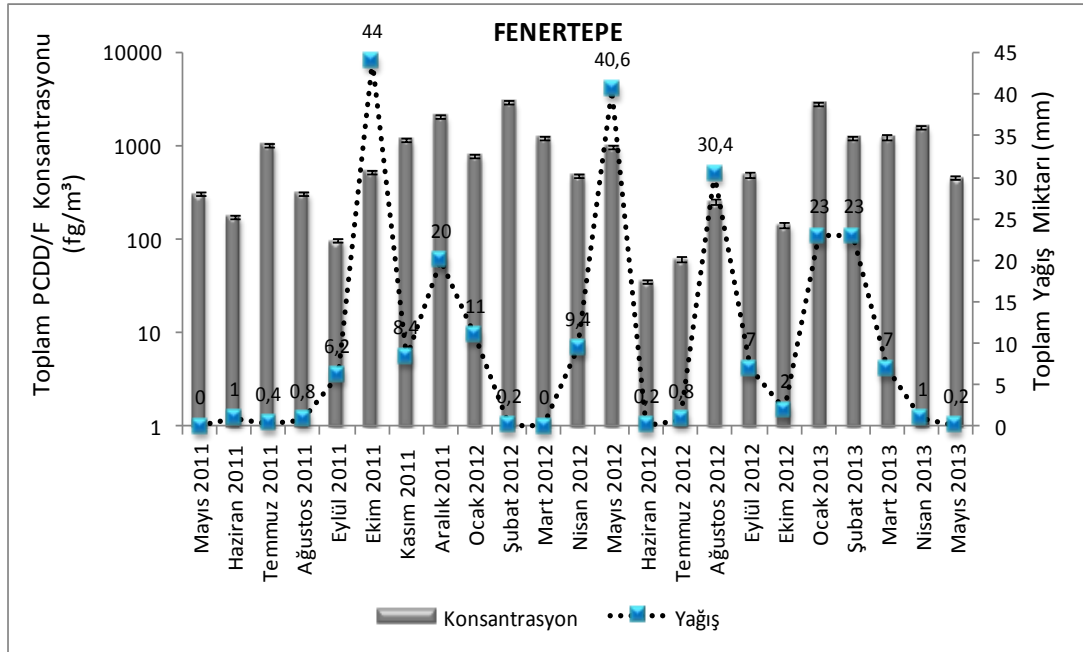
Örnekleme noktasının yaklaşık 9 km NE yönünde bulunan tıbbi atık yakma tesisi, örnekleme noktasını etkileyen muhtemel emisyon kaynaklarından biri olarak düşünülmüş, bu sebeple yakma tesisinden kontrollü ve kontrolsüz koşullarda oluşan emisyonların örnekleme noktasına olan etkisini tahmin etmek için Gauss Dispersiyon Modeli uygulanmış ve sonuçları EK-İ’de gösterilmiştir. Model sonuçlarına göre kontrollü koşullarda tıbbi atık yakma tesisinden oluşan emisyonların örnekleme noktasına herhangi bir etkisi bulunmamaktadır. Bununla beraber tesiste kontrolsüz koşullarda (işletme problemleri vb.) olabilecek anlık salınımların (termal kaynak), meteorolojik koşullarda dikkate alındığında örnekleme noktasını etkileyebileceği düşünülmektedir. Yakma tesisine ilaveten, aynı alanda bulunan katı atık düzenli depolama alanı (rezervuar kaynak), düzenli depolama alanı yakın çevresinde bulunan ve artık kullanımda olmayan katı atık düzensiz depolama alanı (rezervuar kaynak) ile kompost ve geri kazanım tesisi (rezervuar kaynak) spesifik meteorolojik koşullarda (yüksek sıcaklık, rüzgar yönü/hızı) dikkate alındığında örnekleme noktasını etkileyebilecek potansiyel kaynaklar olarak düşünülmektedir. Fenertepe örnekleme noktası çevresinde bulunan tarım alanlarında kullanılan pestisitler (PCP vb.), pestisitlerin biyokimyasal ve fotokimyasal parçalanma reaksiyonları ile yine tarım alanlarında olabilecek açık yakma prosesleri muhtemel emisyon kaynakları olarak düşünülmektedir.



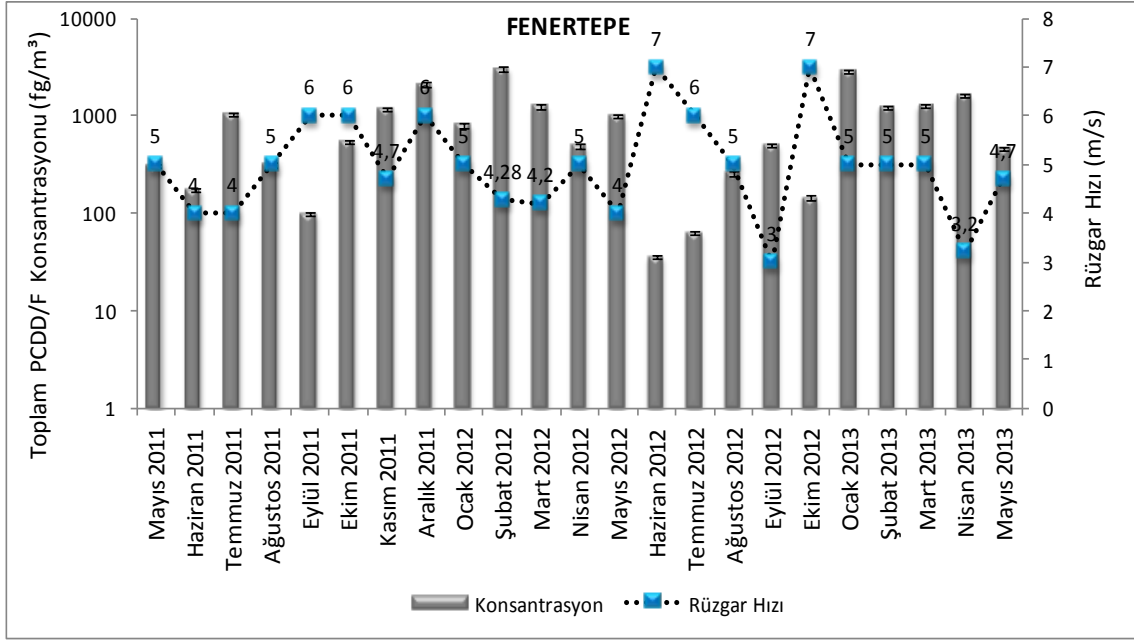
Şekil 3.50 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile atmosferik basınç değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.51 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile karışım yüksekliği değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.52 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu ile toplam yağış değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3.53 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/F konsantrasyonu rüzgar hızı değerlerinin karşılaştırılması

3.7 İnsanların Solunum ve Beslenme Yolu İle Maruz Kaldıkları PCDD/F Miktarının Belirlenmesi

Bu bölümde insanların solunum ve beslenme ile maruz kaldıkları PCDD/F miktarı, yetişkin ve çocuklar için tahmin edilmiştir. Solunum yolu ile maruz kalınan miktar Denklem (1.20) [289], beslenme yolu ile maruz kalınan miktar ise Denklem (1.21) [329] ile belirlenmiştir. PCDD/F bileşiklerinin atmosferik konsantrasyonları mevsimsel değişim gösterdiğinden solunum yolu ile maruz kalınan miktar her bir örnekleme noktası için mevsimsel bazda hesaplanmış ve Çizelge 3.36’da gösterilmiştir. Konsantrasyon artışına bağlı olarak kış aylarında solunum yolu ile maruz kalınan PCDD/F ve PCB miktarı daha fazladır. Yetişkinlerin solunum yolu ile maruz kaldıkları PCDD/F miktarı Davutpaşa için ortalama 34 fg I-TEQ/kg.gün, Yıldız için 14 fg I-TEQ/kg.gün, Fenertepe için ise 9 fg I-TEQ/kg.gün olarak hesaplanmıştır. Davutpaşa örnekleme noktası için bulunan değerler, Li vd. (2010) [125] tarafından kentsel alanlar (22 fg I-TEQ/kg.gün) ve çelik tesisi çalışanları için bildirilmiş değerden (24 fg I-TEQ/kg.gün) daha yüksektir. Çocukların maruz kaldıkları miktar ise Davutpaşa için 62 fg I-TEQ/kg.gün, Yıldız için 25 fg I-TEQ/kg.gün, Fenertepe için ise 16 fg I-TEQ/kg.gün olarak hesaplanmış ve çocukların yetişkinlere göre daha fazla risk taşıdığı belirlenmiştir.

Db-PCB solunumu da hesaba katıldığında, yetişkinlerin maruz kaldıkları ortalama değer 21 fg TEQ/kg.gün, çocukların maruz kaldıkları değer ise 38 fg TEQ/kg.gün olarak belirlenmiş olup, bu değerler Li vd. (2010) [125], Li vd. (2008b)[127], Yu vd. (2006)[128] tarafından bildirilen değerlerden yüksektir.

Denklem (1.21)'e göre insanların beslenme yolu ile maruz kaldıkları PCDD/F miktarı tahmin edilmiş ve Çizelge 3.37'de gösterilmiştir. Öncelikle, Türkiye İstatistik Kurumu ve sektörel faaliyet raporlarından elde edilen yıllık toplam tüketim miktarlarından yola çıkılarak kişi başına düşen günlük tüketim miktarı hesaplanmıştır. Günlük toplam tüketimin %70'inin yetişkinler, %30'unun ise çocuklar tarafından gerçekleştirildiği kabul edilmiştir. Çizelge 3.36'ya göre PCDD/F maruziyetinin en fazla süt ürünleri ile olduğu görülmektedir. Süt ürünleri ile alınan toplam PCDD/F miktarı yetişkinler için 539 fg/kg-gün, çocuklar için 1232 fg/kg-gün; et ürünleri ile alınan PCDD/F miktarı ise yetişkinler için 284 fg/kg-gün, çocuklar için ise 649 fg/kg-gün olarak belirlenmiştir. Çocukların beslenme yolu ile maruz kaldıkları PCDD/F miktarı yetişkinlere göre daha fazla olup, benzer sonuçlar pek çok araştırmacı tarafından da bildirilmiştir. Yaş gruplarına göre yapılan çalışmalarda, bir yaşından sonra maruz kalınan miktarın azalmaya başladığı, çocukluk ve yetişkinlik dönemlerinde azalmanın devam ettiği, 20 yaşından sonra ise stabil olduğu bildirilmiştir [11, 302, 303, 305, 306, 307, 308, 309]. Bu durum, çocukların vücut ağırlıklarına göre tükettikleri gıda miktarının yetişkinlere göre daha fazla olması ile açıklanmıştır [329].

Çizelge 3.36 Solunum yolu ile maruz kalınan PCDD/F miktarı

Solunum	Davutpaşa		Yıldız		Fenertepe	
(fg I-TEQ/kg-gün)						
PCDD/F	Yetişkin	Çocuk	Yetişkin	Çocuk	Yetişkin	Çocuk
İlkbahar	32	59	16	29	1	3
Yaz	3	5	1	3	2	4
Sonbahar	29	53	8	15	4	8
Kış	73	132	29	52	27	49
Ortalama	34	62	14	25	9	16

Çizelge 3.37 Beslenme yolu ile maruz kalınan PCDD/F miktarı

Beslenme	Pg l- TEQ/g	g gıda/kişi- gün	g gıda/kişi- gün (yetişkin)	g gıda/kişi- gün (çocuk)	pg PCDD/F/kişi- gün (yetişkin)	pg PCDD/F/kişi- gün (çocuk)	fg l- TEQ/kg – gün (yetişkin)	fg l- TEQ/kg -gün (çocuk)
Süt	0,55	43	30	13	17	7	207	473
Peynir	0,55	17	12	5	7	3	82	187
Yoğurt	0,55	37	26	11	14	6	178	407
Ayran	0,55	15	11	5	6	2	72	165
Tereyağı	0,4	2	1	1	1	0,2	7	16
Yumurta	0,04	46	32	14	1	1	16	37
Kırmızı et	0,41	19	13	6	5	2	68	156
Beyaz et	0,38	44	31	13	12	5	146	334
Balık	0,36	22	15	7	6	2	69	158
Toplam							846	1933

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 2,3,7,8-esaslı 17 adet PCDD/F türdeşinin atmosferik konsantrasyonları 3 farklı örnekleme noktasında araştırılmıştır. Örnekleme noktaları seçilirken kaynak tipi ve şiddeti bakımından farklı özellikte olmaları dikkate alınmıştır. Örneklemler Mayıs 2011 ve Mayıs 2013 tarihleri arasında 3 örnekleme noktasında eş zamanlı olarak yapılmış, gaz ve partikül fazlarında olmak üzere toplam 138 numune toplanmıştır. Konsantrasyonun zamansal değişimi ve türdeş profili değerlendirildiğinde, motorlu araç emisyonları en önemli sürekli kaynak, evsel ısınma amaçlı fosil yakıt yanma prosesleri ise mevsimsel kaynak olarak belirlenmiştir. Motorlu araçlar için en yüksek emisyon değeri kurşunlu benzin için 1083 pg TEQ/L olarak bildirilmiştir [50]. Bununla beraber kurşunsuz benzin kullanılan katalitik konvertörlü araçlar için 7 pg/L, katalitik konvertörsüz araçlar için ise 51 pg/L olarak bildirilmiştir. Dizel için belirlenen emisyon değeri ise 24 pg TEQ/L 'dir [50]. Çevre ve Orman Bakanlığı ile Otomobil Sanayii Derneği arasında 1993 yılında imzalanan "Otomotiv Sanayi Çevre Deklarasyonu" çerçevesinde ve 01.01.1995 yılından itibaren öncelikle büyük motor silindir hacimlerinden başlamak üzere "EURO 93" normlarını sağlayabilen ve sadece kurşunsuz benzin kullanabilen katalitik konvertörlü otomobil üretim ve ithaline başlanmıştır. 01.01.2000 tarihinden itibaren ülkemizde üretilen ve ithal edilen tüm otomobiller katalitik konvertörlü olarak piyasaya sunulmaktadır. En önemlisi 1 Ocak 2006 tarihinden itibaren kurşunlu benzinin satışı yasaklanmıştır. Bu sebeple hem otomotiv teknolojisindeki gelişimin hem de kurşunlu benzinin yasaklanmasının motorlu araçlardan kaynaklanan emisyonların

azaltılmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada furan türdeşleri için belirlenen homolog profili ile 1998 yılında Avrupa, Amerika, Japonya ve Avustralya yapılmış ölçüm sonuçlarına göre bildirilmiş [36] homolog profilinin farklı olması da otomotiv sektöründeki önlemlerin motorlu araçlardan oluşan PCDF emisyonları üzerinde etkili olduğunu desteklemektedir. İstanbul için daha önce yapılmış ölçüm verileri olmadığı için karşılaştırma yapılamamasına rağmen, 2000 yılından önce trafik emisyonlarının hava kalitesi üzerinde daha etkili olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada, fosil yakıtların kullanımının arttığı kış mevsiminde gözlenen belirgin konsantrasyon artışı, ısınma kaynaklı emisyonların etkili olduğunu göstermektedir. Türkiye için atmosferik PCDD/PCDF emisyon envanterinin oluşturulduğu çalışmada, demirli/demirsiz metal üretimi ile evsel ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı en önemli emisyon kaynakları olarak bildirilmiştir [364]. Fosil yakıtların yanı sıra kimyasal madde ya da PVC içerikli tekstil atıklarının ısınma amaçlı yanma proseslerinde kullanılmasının PCDD/F konsantrasyonu üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.

Örnekleme noktasına göre konsantrasyon sıralaması Davutpaşa>Yıldız>Fenertepe olup, ortalama kütleli konsantrasyonlar sırasıyla 3325 fg/m^3 , 1257 fg/m^3 ve 902 fg/m^3 olarak belirlenmiştir. Ortalama I-TEQ konsantrasyonları ise 172 fg I-TEQ/m^3 , 67 fg I-TEQ/m^3 ve 48 fg I-TEQ/m^3 olarak belirlenmiştir. Davutpaşa örnekleme noktası için belirlenen I-TEQ konsantrasyonu, literatürde kentsel ve endüstriyel alanlar için bildirilmiş konsantrasyon ($100\text{-}400 \text{ fg I-TEQ/m}^3$) aralığındadır. Fenertepe örnekleme noktası için belirlenen I-TEQ konsantrasyonu ise literatürde kırsal alanlar için bildirilmiş konsantrasyon ($20\text{-}50 \text{ fg I-TEQ/m}^3$) aralığındadır.

Türdeş profili değerlendirildiğinde Davutpaşa ve Fenertepe örnekleme noktalarında PCDF türdeşleri baskın türdeşler olup, PCDD/PCDF oranı 0.44 ve 0.55 olarak belirlenmiştir. Yıldız örnekleme noktasında ise PCDD ve PCDF konsantrasyonları oldukça yakın olup PCDD/PCDF oranı 1.05 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak İstanbul atmosferinde toplam konsantrasyonun %36'sını PCDD türdeşleri, %64'ünü ise PCDF türdeşleri oluşturmaktadır. Bu sonuçlar, kentsel alanlar için bildirilen atmosferik türdeş profili ile uyumludur. Bu oranlar, PCDF türdeşlerinin baskın olduğu atmosferik türdeş profilini kentsel kaynaklar ile açıklayan literatür sonuçları [235, 255] ile uyumludur.

Klor sayısı arttıkça dioksin türdeşleri artarken, furan türdeşlerinden bazıları (1,2,3,4,7,8- HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, OCDF) artmış, bazıları ise (1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF) azalmıştır. OCDD (%21), 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (%15), OCDF (%14) toplam konsantrasyona oranı en fazla olan türdeşlerdir. I-TEQ konsantrasyonuna oranı en fazla olan türdeşler ise 2,3,4,7,8-PeCDF (%41), 1,2,3,6,7,8 HxCDF (%10), 1,2,3,4,7,8-HxCDF (%9) olarak belirlenmiştir.

Baskın türdeş profiline göre örnekleme noktalarında, yanma kaynakları birincil emisyon kaynakları olarak belirlenmiştir. Davutpaşa ve Fenertepe örnekleme noktasından farklı olarak Yıldız örnekleme noktasında PCDD türdeşlerinin baskın oluşu motorlu araç emisyonlarının baskın olduğunu gösterir. Davutpaşa ve Fenertepe örnekleme noktalarında PCDF türdeşlerinin de baskın oluşu özellikle fosil yakıt kullanımını ve diğer yanma kaynaklarının baskın olduğunu kanıtlamaktadır.

Homolog gruplar arasında çok klorlu homolog grupların baskın olduğu belirlenmiştir. Klor sayısı arttıkça dioksin homologlarının konsantrasyonu artmış, Cl₄DD klorlu ve Cl₈DD klorlu dioksin homologlarının fraksiyonu % 0.4 ve %30 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde furan homologlarının konsantrasyonu da klor sayısı arttıkça artmış ve Cl₄DF klorlu homologların fraksiyonu %5, Cl₈DF homologlarının fraksiyonu ise %20 olarak belirlenmiştir.

PCDD/F konsantrasyonları mevsimsel değişim göstermiştir. Konsantrasyon sıralaması, kış>sonbahar>ilkbahar>yaz olup en düşük konsantrasyon (189±114 fg/m³) Yaz 2012’de, en yüksek konsantrasyon (6056±4256 fg/m³) ise Kış 2012’de belirlenmiştir.

Az klorlu türdeşlerden, 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDF’nin konsantrasyonlarının, Yaz 2012’de belirleme limit değerinden (LOD) daha düşük olduğu belirlenmiştir. OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ve OCDF yaz ve kış mevsimlerinde en çok gözlenen türdeşler olup, sadece 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ve OCDF’nin toplam konsantrasyondaki oranları mevsimsel değişim göstermiştir.

Evlerde ve ticari işletmelerde, ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı ile meteorolojik parametreler örneğin; sıcaklık, sıcaklık inversiyonu, yağış, SR, UV’de gözlenen mevsimsel değişiklik PCDD/F konsantrasyonundaki değişimin en önemli nedenleri olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada, İstanbul atmosferinde gaz fazı konsantrasyonu ortalama 133 fg/m^3 , partikül fazı konsantrasyonu ise 1605 fg/m^3 olup, PCDD/F bileşiklerinin %92'si partikül, %8'i ise gaz fazda belirlenmiştir. PCDD türdeşleri partikül fazda, PCDF türdeşleri ise gaz fazda bulunma eğilimi göstermiş olup bu sonucun literatür sonuçları ile de uyumlu olduğu tespit edilmiştir. PCDD konsantrasyonunun %3'ü gaz, %97'si partikül fazda; PCDF konsantrasyonunun ise %11'i gaz, %89'u partikül fazlarında belirlenmiştir. Az klorlu türdeşler gaz fazda, çok klorlu türdeşler ise partikül fazda bulunma eğilimi göstermiştir. Örneğin; 2,3,7,8-TCDD'nin gaz fazı oranı %2, partikül fazı oranı ise %0.14'tür. OCDD ise partikül fazda %24, gaz fazda ise %6'dır. Toplam konsantrasyonun %92'si partikül fazda belirlenmesine rağmen yaz mevsiminde gaz fazında artış gözlenmiştir. Kış mevsiminde gaz faz oranı %5 iken yaz mevsiminde %33'tür.

Toplam partikül madde konsantrasyonu ile partikül faz PCDD/F konsantrasyonu arasında Davutpaşa ve Yıldız örnekleme noktaları için anlamlı bir ilişki tespit edilememiştir. Bu durum, PCDD/F ve TPM kaynaklarının farklı olması ile açıklanabilir. Fenertepe örnekleme noktası için ise $R=0.63$ ve $R^2=0.4$ olarak belirlenmiştir. En yüksek gaz fazı konsantrasyonlarının gözlemlendiği Temmuz 2011 ve Ağustos 2012 örnekleme dönemlerinde TPM konsantrasyonu ile orantılı olarak partikül faz PCDD/F konsantrasyonundaki artış nedeni ile TPM ve PCDD/F kaynaklarının aynı olduğu düşünülmektedir.

Junge-Pankow adsorpsiyon modeline göre ortalama eğim ve regresyon katsayısı, $m=0.88$, $R^2=0.69$ olarak belirlenmiştir. Kış mevsimi için ölçüm sonuçlarının model tahmin sonuçlarından yüksek olduğu belirlenmiştir.

Log Kp-Log P^0_L modeli için $m=1.0$, $R^2=0.65$ olarak belirlenmiş olup, bu değerlerin literatür sonuçları ile de uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Log Kp-Log PL^0 modeline göre belirlenen eğim değerinin 1'e yakın olması gaz/partikül dağılımının dengede olduğunu gösterir. Junge-Pankow modelinde kullanılan Θ ve c katsayılarının deneysel olarak belirlenmesinin zor oluşu modelin en önemli dezavantajını oluşturur.

Log Kp-Log K_{oa} modeli için ortalama eğim değeri $m=1.23$, regresyon katsayısı ise $R^2=0.83$ olarak belirlenmiştir. K_{oa} katsayısı ve partikülün organik madde içeriğinin kullanıldığı absorpsiyon esaslı Harner-Bidleman modeline göre $m=1.25$, $R^2=0.83$ olarak belirlenmiştir. Regresyon katsayısının adsorpsiyon modeline göre daha yüksek oluşu,

K_{oa} 'nın ve partikülün organik madde içeriğinin (f_{om}) kullanıldığı absorpsiyon modelinin gaz/partikül dağılımını daha iyi tahmin etmesi ile açıklanabilir.

Meteorolojik parametrelerle PCDD/F konsantrasyonu arasındaki ilişki değerlendirildiğinde sıcaklık, UV, SR, SE, atmosferik basınç ve karışım yüksekliği, PCDD/F konsantrasyonunu etkileyen en önemli parametreler olarak belirlenmiştir. UV, SR, SE ile PCDD/F arasında negatif korelasyon belirlenmiş ve bu durum özellikle gaz fazında bulunan türdeşlerin fotolitik reaksiyonlarla parçalanması ile açıklanmıştır. PCDD türdeşleri için belirlenen korelasyon katsayısı, PCDF türdeşleri için belirlenenden daha yüksektir. Yine az klorlu türdeşler için belirlenen korelasyon katsayısı, çok klorlu türdeşler için belirlenenden daha yüksektir. Bu sonuçlar, kentsel atmosfer için çok klorlu PCDD/F türdeşleri ile tanımlanan PCDD/F profili ile uyumludur. Karışım yüksekliği ve yağış için bazı mevsimlerde negatif korelasyon belirlenmiştir. Bu durum karışım yüksekliğinin artışı ile kirleticilerin dağılıp seyrilmesi ve yağışın neden olduğu ıslak depolama mekanizmaları ile kirleticilerin atmosferden uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Yetişkinlerin solunum yolu ile maruz kaldıkları PCDD/F miktarı Davutpaşa için ortalama 34 fg I-TEQ/kg.gün, Yıldız için 14 fg I-TEQ/kg.gün, Fenertepe için ise 9 fg I-TEQ/kg.gün olarak hesaplanmıştır. Davutpaşa örnekleme noktası için bulunan değerler, Li vd. (2010) [125] tarafından kentsel alanlar (22 fg I-TEQ/kg.gün) ve çelik tesisi çalışanları için bildirilmiş değerden (24 fg I-TEQ/kg.gün) daha yüksektir.

Çocukların maruz kaldıkları miktar ise Davutpaşa için 62 fg I-TEQ/kg.gün, Yıldız için 25 fg I-TEQ/kg.gün, Fenertepe için ise 16 fg I-TEQ/kg.gün olarak hesaplanmış ve çocukların yetişkinlere göre daha fazla risk taşıdığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, kış mevsiminde gözlenen ciddi konsantrasyon artışı ve türdeş profiline göre evsel ısınma amaçlı yanma prosesleri en önemli PCDD/F kaynağı olarak belirlenmiştir. Odun, kömür, yağ vb. düşük kaliteli fosil yakıtların sobalarda ve kalorifer kazanlarında, yanma kimyası ve termodinamiğine göre yetersiz yanma koşullarında yakılmasının (yüksek CO konsantrasyonu), PCDD/F konsantrasyonunda artışa neden olduğu düşünülmektedir. Fosil yakıtların yanı sıra lastik, plastik ve kimyasal maddelerle kontamine olmuş evsel atıkların (tekstil atıkları vb.) yakılmasının önemli miktarda konsantrasyon artışına neden olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde pek çok Avrupa ülkesinde ısınma amaçlı yanma prosesleri PCDD/F'in birincil kaynakları olarak

bildirilmiştir [356, 358]. Bu çalışmada seçilen örnekleme noktalarının sosyo-ekonomik durumu ve potansiyel kirlilik kaynakları dikkate alındığında en yüksek konsantrasyonların endüstri ve yerleşimin bir arada bulunduğu Davutpaşa örnekleme noktasında belirlenmesi, yanma proseslerinin bölgede en önemli PCDD/F kaynağı olduğunu doğrulamaktadır. Yine bu örnekleme noktasına oldukça yakın mesafede bulunan döküm sanayi tesislerinden kaynaklanan emisyonlarında bölgede etkili olduğu düşünülmektedir. Evsel ısınma amaçlı yanma prosesleri mevsimsel kaynak grubuna dahil edilirken, örnekleme noktalarında etkili olan trafik emisyonları sürekli kaynak grubu olarak değerlendirilir.

KAYNAKLAR

- [1] Jones, K.C. ve de Voogt, P., (1999). "Persistent organic pollutants (POPs): state of the science", *Environmental Pollution*, 100: 209–221.
- [2] UNEP, 2009. "Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the Work of Its Fourth Meeting", 4–8 May 2009, Geneva.
- [3] Olie, K., Vermeulen, P.L. ve Hutzinger, O., (1977). "Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands", *Chemosphere*, 6: 455-459.
- [4] Buekens, A., Stieglitz, L., Hell, K., Huang, H. ve Segers, P., (2001). "Dioxins form thermal and metallurgical processes: recent studies for the iron and steel industry", *Chemosphere*, 42: 729–735.
- [5] Anderson, D.R. ve Fisher, R., (2002). "Sources of dioxins in the United Kingdom: the steel industry and other sources", *Chemosphere*, 46: 371–381.
- [6] Quaß, U., Fermann, M. ve Bröker, G., (2004). "The European dioxin air emission inventory project final results", *Chemosphere*, 54: 1319–1327.
- [7] Wang, L.C., Lee, W.J., Lee, W.S., Chang-Chien, P.G. ve Jy Tsai, P., (2003). "Effect of chlorine content in feeding wastes of incineration on the emission of polychlorinated dibenzo-*p* dioxinsydibenzofurans", *The Science of the Total Environment*, 302: 185–198.
- [8] Aries, E., Anderson, D.R., Fisher, R., Fray, T.A.T. ve Hemfrey, D., (2006). "PCDD/F and "Dioxin-like" PCB emissions form iron ore sintering plants in the UK", *Chemosphere*, 65: 1470–1480.
- [9] Tysklind, M., Rappe, C., Hägerstedt, L.E. ve Burström, E., (1989). "PCDD and PCDF emissions form scrap metal melting processes at a steel mill", *Chemosphere*, 19: 705-710.
- [10] Hutzinger, O., Blumich, M.J., Berg, M. ve Olie, K. (1985). "Sources and fate of PCDDs and PCDFs: An overview", *Chemosphere*, 14: 581-600.
- [11] Liem, A.K., Furst, P. ve Rappe, C., (2000). "Exposure of populations to dioxins and related compounds", *Food Additives & Contaminants*, 17: 241–259.

- [12] Government of Japan. Information Brochure Dioxins, 2005.
<http://www.env.go.jp/en/chemi/dioxins/brochure2005.pdf>, 15 Nisan 2012.
- [13] Schwarz, M. ve Appel, K.E., (2005). "Carcinogenic risks of dioxin: Mechanistic considerations", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 43: 19–34.
- [14] Bock, K.W., (1994). "Aryl hydrocarbon or dioxin receptor: biologic and toxic responses". *Reviews of Physiology, Biochemistry and Pharmacology*, 125: 1–42.
- [15] Grassman, J.A., Masten, S.A., Walker, N.J. ve Lucier, G.W., (1998). "Animal models of human response to dioxins", *Environmental Health Perspectives*, 106: 761–775.
- [16] Kociba, R.J., Keyes, D.G., Beyer, J.E., Carreon, R.M., Wade, C.E., Dittenber, D.A., Kalnins, R.P., Frauson, L.E., Park, C.N., Barnard, S.D., Hummel, R.A. ve Humiston, C.G., (1978). "Results of a two-year chronic toxicity and oncogenicity study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- p-dioxin in rats", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 46: 279–303.
- [17] Poland, A. ve Knutson, J.C., (1982a). "2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related halogenated aromatic hydrocarbons: examination of the mechanism of toxicity", *Annual Review Pharmacology and Toxicology*, 22: 517–554.
- [18] Becher, H., Flesch-Janys, D., Kauppinen, T., Kogevinas, M., Steindorf, K., Manz, A. ve Wahrendorf, J., (1996). "Cancer mortality in German male workers exposed to phenoxy herbicides and dioxins", *Cancer Causes Control*, 7: 312–321.
- [19] Bertazzi, P.A., Consonni, D., Bachetti, S., Rubagotti, M., Baccarelli, A., Zocchetti, C. ve Pesatori, A.C., (2001). "Health effects of dioxin exposure: a 20-year mortality study", *American Journal of Epidemiology*, 153: 1031–1044.
- [20] Crump, K.S., Canady, R. ve Kogevinas, M., (2003). "Meta-analysis of dioxin cancer dose response for three occupational cohorts", *Environmental Health Perspectives*, 111: 681–687.
- [21] Flesch-Janys, D., Steindorf, K., Gurn, P. ve Becher, H., (1998). "Estimation of the cumulated exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins/ furans and standardized mortality ratio analysis of cancer mortality by dose in an occupationally exposed cohort", *Environmental Health Perspectives*, 106: 655–662.
- [22] Kogevinas, M., Becher, H., Benn, T., Bertazzi, P.A., BoVetta, P., Buenode-Mesquita, H.B., Coggon, D., Colin, D., Flesch-Janys, D., Fingerhut, M., Green, L., Kauppinen, T., Littorin, M., Lynge, E., Mathews, J.D., Neuberger, M., Pearce, N. ve Saracci, R., (1997b.) "Cancer mortality in workers exposed to phenoxy herbicides, chlorophenols, and dioxins. An expanded and updated international cohort study", *American Journal of Epidemiology*, 145: 1061–1075.

- [23] Ott, M.G. ve Zober, A., (1996). "Cause specific mortality and cancer incidence among employees exposed to 2,3,7,8-TCDD after a 1953 reactor accident", *Occupational and Environmental Medicine*, 53: 606–612.
- [24] Steenland, K., Deddens, J. ve Piacitelli, L., (2001). "Risk assessment for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) based on an epidemiologic study", *American Journal of Epidemiology*, 154: 451–458.
- [25] Steenland, K., Bertazzi, P., Baccarelli, A. ve Kogevinas, M., (2004). "Dioxin revisited: developments since the 1997 IARC classification of dioxin as a human carcinogen", *Environmental Health Perspectives*, 112: 1265–1268.
- [26] Warner, M., Eskenazi, B., Mocarelli, P., Gerthoux, P.M., Samuels, S. Needham, L., Patterson, D. ve Brambilla, P., (2002). "Serum dioxin concentrations and breast cancer risk in the Seveso Women's Health Study", *Environmental Health Perspectives*, 110: 625–628.
- [27] Eduljee, G.H. ve Dyke, P., (1996). "An updated inventory of potential PCDD and PCDF emission sources in the UK", *The Science of the Total Environment*, 177: 303-321.
- [28] Rappe, C., (1996) "Sources and Environmental Concentrations of Dioxins and Related Compounds", *Pure & Applied Chemistry*, 68: 1781-9.
- [29] ATSDR, (1994). Toxicological Profile for Chlorodibenzofurans (CDFs). US Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- [30] ATSDR, (1998). Toxicological Profile For Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins (CDDs). US Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- [31] ATSDR, (2002). Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls (PCBs). US Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA.
- [32] IOMC, (1995). An Assessment Report on: Persistent Organic Pollutants. The International Programme on Chemical Safety (IPCS) within the Framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC).
- [33] UNEP Chemicals, (2002). Central and North East Asia Regional Report. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances, United Nations Environment Programme.
- [34] McKay, G., (2002). "Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review", *Chemical Engineering Journal*, 86: 343–368.
- [35] Olie, K., Addink, R. ve Schoonenboom, M., (1998), "Metals as Catalysts During the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Processes", *Journal of Air & Waste Management Association*, 48: 101-105.

- [36] Lohmann, R. ve Jones, K., (1998). "Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes", *The Science of the Total Environment*, 219: 53-81.
- [37] Mackay, D., Shiu, W.Y. ve Ma, K.C., (1992). *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans*, vol. II, Lewis, Chelsea, Michigan, 597.
- [38] Steel Times (1995). "More about dioxins – formation, variants and toxicity" June 1995, 217.
- [39] Kutz, D.G., Bottimore, D. P., Greim F. W., Barnes, H. ve Bretthauer, E. W., (1990). The international toxicity equivalency factor method of risk assessment for complex mixtures dioxins and related compounds, *Chemosphere*, 20: 751-757.
- [40] Raun, L.H., Correa, O., Rifai, H., Suarez, M. ve Koenig, L., (2005). "Statistical investigation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Houston, Texas", *Chemosphere*, 60: 973–989.
- [41] Brzuzy L.P. ve Hites R.A., (1996). "Response to comment on "Global mass balance for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans", *Environmental Science & Technology*, 30: 3647–8.
- [42] Chen, C.M., (2004). "The emission inventory of PCDD/PCDF in Taiwan". *Chemosphere*, 54: 1413–1420.
- [43] Cohen, M.D., Draxler, R.R. ve Artz, R., (2002). "Modeling the atmospheric transport and deposition of PCDD/F to the Great Lakes", *Environmental Science and Technology*, 36: 4831–4845.
- [44] Karasek, F.W. ve Hutzinger, O., (1986). "Report: incineration, dioxin formation", *Analytical Chemistry*, 58: 633–40.
- [45] Fiedler, H., (1996). "Sources of PCDD/PCDF and impact on the environment", *Chemosphere*, 32: 55–64.
- [46] Zhang, H.J., Ni, Y.W., Chen, J.P. ve Zhang, Q., (2008). "Influence of variation in the operating conditions on PCDD/F distribution in a full-scale MSW incinerator", *Chemosphere*, 70: 721–730.
- [47] Ballschmiter, K., Buchert, H., Niemczyk, R., Munder, A. ve Swerev, M., (1986). Automobile exhausts versus municipal waste incineration as sources of the polychlorodibenzodioxins (PCDD) and furans (PCDF) found in the environment, *Chemosphere*, 15: 901-915.
- [48] US EPA (2000). Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD) and Related Compounds. Draft Final Report. Washington, DC: USEPA, <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/part1and2.cfm?ActType=default>, Haziran 2013

- [49] Marklund, S., Rappe, C., Tysklind, M. ve Egeback, K.E., (1987). "Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars run on leaded gasoline", *Chemosphere*, 16: 29-36.
- [50] Hagenmaier, H., Dawidowsky, V., Weber, U.B., Hutzinger, O., Schwind, K.H., Thoma, H., Essers, U., Buhler, B. ve Greiner, R., (1990). "Emission of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion-engines", *Organohalogen Compounds*, 2: 329-334.
- [51] Bacher, R., Swerev, M. ve Ballschmiter, K., (1992). "Profile and pattern of monochloro- through octachlorodibenzodioxins and dibenzofurans in chimney deposits from wood burning", *Environmental Science & Technology*, 26: 1649-1655.
- [52] Haglund, P., Egeback, K.E. ve Jansson, B., (1988). "Analysis of PBDD/F in vehicle exhaust. Presented at: Dioxin '88, 8th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds", August 1988. Umea, Sweden;
- [53] Hutzinger, O., Essers, U. ve Hagenmaier, H., (1992). "Untersuchungen zur emission halogenerter dibenzodioxine und dibenzofurane aus verbrennungsmotoren beim betrieb mit handelsüblichen betriebsstoffen". Universities of Bayreuth, Stuttgart and Tübingen, Germany. GSF-Forschungszentrum, Munich, Germany, ISSN 0937-9932.
- [54] Rappe, C., Kjeller, L.O., Bruckmann, P. ve Hackle, K.H., (1988). "Identification and quantification of PCDD/PCDFs in urban air", *Chemosphere*, 17: 3-20.
- [55] Bingham, A.G., Edmunds, C.J., Graham, B.W. ve Jones, M.T. (1989). "Determination of PCDDs and PCDFs in car exhaust", *Chemosphere*, 19: 669-673.
- [56] Jones, K.H. (1995), "Diesel engine emissions and the link to human dioxin exposure", *Organohalogen Compounds*, 24: 69-74.
- [57] Konheim, C.S. (1986). "Dioxin exposure and motor vehicle emissions", *Waste Age*, 17: 69-76.
- [58] Vainio, H., Hesso, A. ve Jappinen, P. (1989). "Chlorinated dioxins and dibenzofurans in the environment - a hazard to public health", *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 15: 377-382.
- [59] Carvalhaes, G.K., Brooks, P., Marques, C.G., Azevedo, J.A.T., Machado, M.C.S. ve Azevedo, G.C., (2002). "Chlorinated Components in lime used in production Contaminated Citrus Pulp Pellets from Brazil", *Chemosphere*, 46:1409.
- [60] Westerholm, R. ve Egeback, K.E., (1994). "Exhaust emissions from light-duty and heavy-duty vehicles: chemical composition, impact of exhaust after treatment and fuel parameters", *Environmental Health Perspectives*, 102: 13-23.
- [61] Marklund, S., Andersson, R., Tysklind, M., Rappe, C., Egeback, K.E., Bjorkman, E. ve Grigoriadis, V., (1990). "Emissions of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fueled cars", *Chemosphere*, 20: 553-561.

- [62] U.S. Environmental Protection Agency (1997b). "Locating and estimating air emissions from sources of dioxins and furans". Research Triangle Park, NC: Office of Air Quality Planning and Standards. DCN No. 95-298-130-54-01.
- [63] Thub, U., Popp, P., Ehrlich, C. ve Kalkoff, W.D., (1995). "Domestic lignite combustion as source of polychlorodibenzodioxins and furans (PCDD/F)", *Chemosphere*, 31: 2591-2604.
- [64] Choi, S., Baek, S. ve Chang, Y., (2008). "Atmospheric levels and distribution of dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the vicinity of an iron and steel making plant", *Atmospheric Environment*, 42: 2479–2488.
- [65] Cleverly, D., Schaum, J., Schweer, G., Becker, J. ve Winters, D., (1997). "The Congenere Profiles of Anthropogenic Sources of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Chlorinated Dibenzofurans in the United States", *Organohalogen Compounds*, 32: 430-435.
- [66] Lemieux, P.M., Lee, C.W., Ryan, J.V. ve Lutes, C.C., (2001). "Bench scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDD/Fs from combustion systems", *Waste Management*, 21: 419–425.
- [67] Yao, Y., Masunaga, S., Takada, H. ve Nakanishi, J., (2002). "Identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran and coplanar polychlorinated biphenyl sources in Tokyo bay, Japan", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21: 991–998.
- [68] Carballeira, A., Fernandez, J.A., Aboal, J.R., Real, C. ve Couto, J.A., (2006). "Moss: a powerful tool for dioxin monitoring", *Atmospheric Environment*, 40: 5776–5786.
- [69] Lee, B.K., Ellenbecker, M.J. ve Rafael, M.E., (2004). "Alternatives for the treatment and disposal of healthcare wastes in developing countries". *Waste Management*, 24: 143–151.
- [70] Shaaban, A.F., (2007). "Process engineering design of pathologicalwaste incinerator with an integrated combustion gases treatment unit". *Journal of Hazardous Materials*, 145: 195–202.
- [71] Alvim-Ferraz, M.C.M. ve Afonso, S.A.V., (2005). "Incineration of healthcare wastes: management of atmospheric emissions throughwaste segregation", *Waste Management*, 25: 638–648.
- [72] Lee, C. ve Huffman, G., (1996). "Review: medical waste management/incineration", *Journal of Hazardous Materials*, 48: 1–30.
- [73] Hatanaka, T., Kitajima, A. ve Takeuchi, M., (2005). "Role of chlorine in combustion field in formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during waste incineration", *Environmental Science and Technology*, 39: 9452–9456.
- [74] Bie, R.S., Li, S.Y. ve Wang, H., (2007). "Characterization of PCDD/Fs and heavy metals from MSW incineration plant in Harbin", *Waste Management*, 27: 1860–1869.

- [75] Dickson, L.C., Lenoir, D. ve Hutzinger, O., (1992). "Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions", *Environmental Science and Technology*, 26: 1822-1828.
- [76] Gullett, B.K., Lemieux, P.M. ve Dunn, J.E., (1994). "Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran formation during waste combustion", *Environmental Science and Technology*, 28: 107–118.
- [77] Addink, R. ve Olie, K., (1995a). "Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems", *Environmental Science and Technology*, 29: 1425–1435.
- [78] Addink, R. ve Olie, K., (1995b). "Role of oxygen in formation of polychlorinated dibenzop-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash", *Environmental Science and Technology* 29: 1586–1590.
- [79] Stieglitz L., (1998). "Selected topics on the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash", *Environmental Engineering Science*, 15: 5–18.
- [80] Chang, M.B. ve Huang, T.F., (2000). "The effects of temperature and oxygen content on the PCDD/PCDFs formation in MSW fly ash", *Chemosphere*, 40: 159–164.
- [81] Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H. ve Haag, R., (1987). "Catalytic effects of fly-ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans", *Environmental Science & Technology*, 21: 1080–1084.
- [82] Yamamoto, T., Inoue, S. ve Sawachi, M., (1989). "Post furnace formation and progressive chlorination of PCDD and PCDF in municipal waste incinerator", *Chemosphere*, 19: 271–276.
- [83] Wikstrom, E., Tysklind, M. ve Marklund, S., (1999). Influence of variation in combustion conditions on the primary formation of chlorinated organic micropollutants during municipal solid waste combustion, *Science of the Total Environment*, 33: 4263–4269.
- [84] Ni, Y., Zhang, H., Fan, S., Zhang, X., Zhang, Q. ve Chen, J., (2009). "Emissions of PCDD/Fs from municipal solid waste incinerators in China", *Chemosphere*, 75: 1153–1158.
- [85] Coutinho, M., Pereira, M., Rodrigues, R. ve Borrego, C., (2006). "Impact of medical waste incineration in the atmospheric PCDD/F levels of Porto, Portugal", *Science of the Total Environment*, 362: 157–165.

- [86] Hoyos, A., Cobo, M., Aristizábal, B., Córdoba, F. ve Montes de Correa, C., (2008). "Total suspended particulate (TSP), polychlorinated dibenzodioxin (PCDD) and polychlorinated dibenzofuran (PCDF) emissions from medical waste incinerators in Antioquia, Colombia", 73: 137-42.
- [87] Alvim Ferraz, M.C.M., Cardoso, J.I.B. ve Pontes, S.L.R., (2000). "Concentration of atmospheric pollutants in the gaseous emissions of medical waste incinerators", *Journal of Air Waste Management Association*, 50: 131–136
- [88] Aristizábal, B., Cobo, M., Montes de Correa, C., Martínez, K., Abad, E. ve Rivera, J., (2008). "Baseline levels of dioxin and furan emissions from waste thermal treatment in Colombia", *Chemosphere*, 73: 171–175.
- [89] Sedman, R.M. ve Esparza, J.R., (1991). Evaluation of the public health risks associated with semivolatile metal and dioxin emissions from hazardous waste incinerators, *Environmental Health Perspectives*, 94: 181–187.
- [90] Dempsey, C.R. ve Oppelt, E.T., (1993). "Incineration of hazardous waste: a critical review update", *Air and Waste*, 43: 25–73.
- [91] Kulkarni, P.S., Crespo, J.G. ve Afonso, C.A.M., (2008). "Dioxins sources and current remediation technologies – a review", *Environment International*, 34: 139–153.
- [92] Weber, R., Gaus, C. ve Tysklind, M., (2008). "Dioxin- and POP-contaminated sites contemporary and future relevance and challenges", *Environmental Science and Pollution Research*, 15: 363-393.
- [93] Harrad, S.J. ve Jones, K.C., (1992). "A source inventory and budget for chlorinated dioxins and furans in the United Kingdom environment", *Science of The Total Environment*, 126: 89-107.
- [94] Murphy, B.L. (1989). "Modelling the leaching and transport of 2,3,7,8-TCDD from incinerator ash from landfills", *Chemosphere*, 19: 433-438.
- [95] Näf, C., Axelman, J. ve Broman, D., (1996). "Organic contaminants in sediments of the Baltic Sea: Distribution, behaviour and fate". In: *Development and Progress in Sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, Techniques & Strategies*. Munawar, M & Dave, G. (eds.). Ecovision World Monograph Series. SPB Academic Publishing, Amsterdam, The Netherlands, 15-25.
- [96] Wild, S.R., Beck, A.J. ve Jones, K.C. (1995). "Predicting the fate of non-ionic organic chemicals entering agricultural soils following sewage sludge application", *Land Contamination Reclamation*, 3: 181-190.
- [97] Öberg L.G., Andersson, R. ve C. Rappe (1992). "De novo Formation of Hepta- and Octachlorodibenzo-p-dioxins from Pentachlorophenol in Municipal Sewage Sludge", *Organohalogen Compounds*, 9: 351-354.
- [98] Öberg L.G., Glas, B., Swanson, S.E., Rappe, C. ve Paul, K.G., (1990). "Peroxidasecatalyzed Oxidation of Chlorophenols to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 19: 930-938.

- [99] Öberg L., N. Wagman, Andersson, R. ve Rappe, C., (1993) De novo Formation of PCDD/Fs in Compost and Sewage Sludge - a Status Report, *Organohalogen Compounds*, 11: 297-302.
- [100] Laine, M.M., Ahtiainen, J., Wagman, N., Oberg, L.G. ve Jorgensen, K.S., (1997). "Fate and toxicity of chlorophenols, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during composting of contaminated sawmill soil", *Environmental Science and Technology*, 31: 3244-3250.
- [101] Evans, C.S. ve Dellinger, B., (2005). "Mechanisms of dioxin formation from the high-temperature oxidation of 2-chlorophenol", *Environmental Science and Technology*, 39: 122–127.
- [102] Ryu, J.Y. ve Mulholland, J.A., (2005). "Metal-mediated chlorinated dibenzo-*p*-dioxin (CDD) and dibenzofuran (CDF) formation from phenols", *Chemosphere*, 58: 977–988.
- [103] Lomnicki, S. ve Dellinger, B., (2002). "Formation of PCDD/F from the pyrolysis of 2-chlorophenol on the surface of dispersed copper oxide particles", *Proceedings of the Combustion Institute*, 29: 2463–8.
- [104] Huang, H. ve Buekens, A., (1996). "De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. Proposal of a mechanistic scheme", *Science of The Total Environment*, 193: 121–41.
- [105] EPA, (2004). "The Use of Surrogate Compounds as Indicators of PCDD/F Concentrations in Combustor Stack Gases". EPA-600/R-04-024 Environmental Protection Agency February 2004.
- [106] Ryu, J.Y., Mulholland J.A., Kim, D. ve Takeuchi, M., (2004). "Characteristic homologue and isomer patterns of polychlorinated dibenzofurans from phenol precursors", *Organohalogen Compounds*, 66: 1050–5.
- [107] Ryu, J.Y., Mulholland, J.A., Takeuchi, M., Kim, D.H. ve Hatanaka, T., (2005). "CuCl₂-catalyzed PCDD/F formation and congener patterns from phenols", *Chemosphere*, 61: 1312–26.
- [108] Ghorishi S.B. ve Altwicker, E.R., (1996). "Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans during the heterogeneous combustion 1,2-dichlorobenzene and 2,4-dichlorophenol", *Chemosphere*, 32: 133-44.
- [109] Rubey, W.A., Dellinger, B., Hall, D.L. ve Mazer, S.L., (1985). High-temperature gas phase formation and destruction of polychlorinated dibenzofurans, *Chemosphere*, 14: 1483-1494
- [110] Vogg, H. ve Stieglitz, L., (1986). "Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators", *Chemosphere*, 15: 1373-1378.
- [111] Vogg, H., (1991). "Technische Minderungsmaßnahmen für Dioxine/Furane in Abfallverbrennungsanlagen, *Organohalogen Compounds*, 6: 279-296.
- [112] Schwarz, G., L. Stieglitz. ve W, Roth., (1990). "Formation Conditions of Several Polychlorinated Compound Classes on Fly Ash of a Municipal Waste Incinerator", *Organohalogen Compounds*, 3: 169-172.

- [113] Suzuki, K., Kasai, E., Aono, T., Yamazaki, H. ve Kawamoto, K., (2004). "De novo formation characteristics of dioxins in the dry zone of an iron ore sintering bed", *Chemosphere*, 54: 97 – 104.
- [114] Chi, K.H., Chang, M.B., Chang-Chien, G.P. ve Lin, C., (2005). "Characteristics of PCDD/F congener distributions in gas/particulate phases and emissions from two municipal solid waste incinerators in Taiwan", *Science of the Total Environment*, 347: 148– 162.
- [115] Zhao, C., Hirota, K., Taguchi, M., Takigami, M. ve Kojima, T., (2007). "Radiolytic degradation of octachlorodibenzo-*p*-dioxin and octachlorodibenzofuran in organic solvents and treatment of dioxin-containing liquid wastes", *Radiation Physics and Chemistry*, 76: 37–45.
- [116] Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W. ve Vogg, H., (1989a). "On the *de novo*-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators", *Chemosphere*, 18: 1219-1226.
- [117] Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H. ve Roth, W., (1989b). "Carbonaceous particles in fly ash. A source for the denovo- synthesis of organochloro compounds", *Chemosphere*, 19: 283–90.
- [118] Stieglitz, L., Vogg, H., Zwick, G., Beck, J. ve Bautz, H., (1990b). "On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash", *Chemosphere*, 23: 1255-1264.
- [119] Stieglitz, L., Bautz, H., Roth, W. ve Zwick, G., (1997). "Investigation of precursor reactions in the de-novo-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash", *Chemosphere*, 34: 1083–90.
- [120] Vogg, H., Metzger, M. ve Stieglitz, L., (1987). Recent findings on the decomposition of PCDD/PCDF in municipal waste incineration, *Waste Management & Research*, 5: 285-294.
- [121] Griffin, R.D., (1986). A new theory dioxin formation in municipal waste incineration, *Chemosphere*, 15: 1987-1990.
- [122] Alcock, R.E. ve Jones K.C., (1996). "Dioxins in the environment: A review of trend data", *Environmental Science & Technology*, 30: 3133-3143.
- [123] Abad, E., Caixach, J. ve Rivera, J., (1997). "PCDD/PCDF from emission sources and ambient air in Northeast Spain", *Chemosphere*, 35: 453–463.
- [124] Wevers, E., De Fre', R., Van Cleuvenbergen, R. ve Rymen, T., (1993). "Concentrations of PCDDs and PCDFs in ambient air at selected locations in Flanders", *Organohalogen Compounds*, 12: 123–126.
- [125] Li, Y., Wang P., Ding L., Li X., Wang T., Zhang Q., Yang H., Jiang G. ve Wei, F., (2010). "Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls around a steel plant Area, Northeast China", *Chemosphere*, 79: 253–258.
- [126] Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z. ve Zhang, Q., (2008a). "Concentrations, profiles and gas–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and

- dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China", *Atmospheric Environment*, 42: 2037–2047.
- [127] Li, H.R., Feng, J.L., Sheng, G.Y., Lu, S.L., Fu, J.M., Peng, P.A. ve Man, R., (2008b). "The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China", *Chemosphere*, 70: 576–583.
 - [128] Yu, L.P., Mai, B.X., Meng, X.Z., Bi, X.H., Sheng, G.Y., Fu, J.M. ve Peng, P.A., (2006). "Particle-bound polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in the atmosphere of Guangzhou, China", *Atmospheric Environment*, 40: 96–108.
 - [129] Chang, M.B., Weng, Y.M., Lee, T.Y., Chen, Y.W., Chang, S.H. ve Chi, K.H., (2003). "Sampling and analysis of ambient dioxins in Northern Taiwan", *Chemosphere*, 51: 1103–1110.
 - [130] Sin, D.W., Choi, J.Y. ve Louie, P.K., (2002). "A study of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere of Hong Kong", *Chemosphere*, 47: 647–653.
 - [131] Park, J.S. ve Kim, J.G., (2002). "Regional measurements of PCDD/PCDF concentrations in Korean atmosphere and comparison with gase particle partitioning models", *Chemosphere*, 49: 755-764.
 - [132] Correa, O., Rifai, H., Raun, L., Suarez, M. ve Koenig, L., (2004). "Concentrations and vapor– particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX". *Atmospheric Environment*, 38: 6687–6699.
 - [133] Kouimtzis, T.H., Samara, C., Voutsas, D., Balafoutis, C.H. ve Müller, L., (2002). "PCDD/Fs and PCBs in air borne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece", *Chemosphere*, 47: 193–205.
 - [134] Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A. ve Stephanou, E.G., (2002). "Gas– particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece)", *Atmospheric Environment*, 36: 4023-4035.
 - [135] Assunção de, J.V., Pesquero, C.R., Bruns, R.E. ve Carvalho, L.R.F., (2005). "Dioxins and furans in the atmosphere of Sao Paulo City, Brazil", *Chemosphere*, 58: 1391–1398.
 - [136] Lohmann, R., Harner, T., Thomas, G.O., Jones, K.C., (2000a). "A comparative study of the gas particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PAHs", *Environmental Science and Technology*, 34: 4943–4951.
 - [137] Coleman, P.J., Lee, R.G.M., Alcock, R.E. ve Jones, K.C., (1997). "Observations on PAH, PCB and PCDD/F trends in U.K. urban air:1991-1995", *Environmental Science & Technology*, 31: 2120-2124.
 - [138] Abad, E., Martínez, K., Gustems, L., Gómez, R., Guinart, X., Hernández, I. ve Rivera, J., (2007). "Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air of Catalonia (Spain)", *Chemosphere*, 67: 1709–1714.

- [139] Coutinho, M., Pereira, M. ve Borrego, C., (2007). "Monitoring of ambient air PCDD/F levels in Portugal", *Chemosphere*, 67: 1715–1721
- [140] Menichini, E., Iacovella, N., Monfredini, F. ve Turrio-Baldassarri, L., (2007). "Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome", *Chemosphere*, 69:422–434
- [141] Krauthacker, B., Herceg Romanic, S., Wilken, M. ve Milanovic, Z., (2006). "PCDD/Fs in ambient air collected in Zagreb, Croatia", *Chemosphere*, 62: 1829–1837.
- [142] Kerst, M., Waller, U., Peichl, L., Reifenhäuser, W. ve Korner, W., (2002). "Dioxin-like PCB and PCDD/PCDF in ambient air, grass, kale, and sewage sludge samples in southern Germany", *Organohalogen Compounds*, 57: 273-276.
- [143] Schlabach, M., Biseth, A. ve Gundersen, H., (1996). "Sampling and measurement of PCDD/PCDF and non-ortho PCB in Arctic Air at Ny-A lesund, Spitsbergen", *Organohalogen Compounds*, 28: 325–329.
- [144] Abad, E., Caixach, J., Rivera, J., Gustems, L. ve Massague, G., Puig, O., (2002). "Surveillance programme on dioxin levels in ambient air in Catalonia (Spain)", *Chemosphere*, 49: 697-702.
- [145] Buckland, S.J., Ellis, H.K. ve Salter, R.T., (1999b). "PCDDs, PCDFs and PCBs in ambient air in New Zealand", *Organohalogen Compounds*, 43: 117-121.
- [146] Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadalo, J. ve Domingo, J.L., (2008). "Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers", *Chemosphere*, 70: 1637-1643.
- [147] Riggs, K.B., Roth, A., Kelly T.J. ve Schrock, M.E., (1996). "Ambient PCDD/PCDF levels in Montgomery County, Ohio Comparison to previous data and source attribution", *Organohalogen Compounds*, 28:128-133.
- [148] Wallenhorst, T.H., Krauß, P. ve Hagenmaier, H., (1997). "PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany", *Chemosphere*, 34: 1369-1378.
- [149] Hippelein, M., Kaupp, H., Dorr, G., McLachlan, M. ve Hutzinger, O., (1996). "Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany. Part II: Atmospheric concentrations of PCDD/F", *Chemosphere*, 32: 1605-1616.
- [150] Duarte-Davidson, R., Sewart, A. Alcock, R.E. Cousins, I.T. ve Jones, K.C., (1997). "Exploring the balance between sources, deposition, and the environmental burden of PCDD/Fs in the U.K. terrestrial environment: an aid to identifying uncertainties and research needs", *Environmental Science & Technology*, 31: 1–11.
- [151] Lee, R.G.M. ve Jones, K.C., (1999). "Gas-particle partitioning of atmospheric PCDD/Fs: measurements and observation on modeling", *Environmental Science and Technology*, 33: 3596–3604.

- [152] Hiester, E., Bruckmann, P., Bohm, R., Eynck, P., Geriach, A., Muelder, W. ve Ristow, H., (1995). "Pronounced decrease of PCDD/F burden in ambient air", *Organohalogen Compounds*, 24: 147–152.
- [153] Seinfeld, J.H., (1986). *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley and Sons, 1986, 738
- [154] Konig, J., Theisen, J., Gunther, W.J., Liebl, H.K. ve Buchen, M., (1993). "Ambient air levels of PCDD/Fs at different sites in Hessen", *Chemosphere*, 26: 851–861.
- [155] Sugita, K., Asada, S., Yokochi, T., Okazawa, T., Ono, M. ve Goto, S., (1994). "Survey of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in urban air", *Chemosphere*, 29: 2215–2221.
- [156] Kurokawa, Y., Matsueda, T., Nakamura, M., Takada, S. ve Fukamachi, K., (1996). "Characterization of non-ortho coplanar PCBs, polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere", *Chemosphere*, 32: 491–500.
- [157] Fiedler, H., Lau, C., Cooper, K., Andersson, R., Hjelt, M., Rappe, C., Bonner, M. ve Howell, F., (1997b). "PCDD/PCDF in the atmosphere of southern Mississippi, USA", *Organohalogen Compounds*, 33: 122–127.
- [158] Wang, J.B., Hung, C.H., Hung, C.H. ve Chang-Chien, G.P., (2009). "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran emissions from an industrial park clustered with metallurgical industries". *Journal of Hazardous Materials*, 161: 800–807.
- [159] Standley, L.J. ve Hites, R.A., (1991). Chlorinated organic contaminants in the atmosphere. In: *Organic Contaminants in the Environment: Environmental Pathways and Effects*. Ed. Jones, K.C. Elsevier Applied Science, London.
- [160] Shiu, W.Y., Doucette, W., Gobas, F.A.P.C., Andren, A. ve Mackay, D., (1988). "Physical–chemical properties of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins", *Environmental Science & Technology*, 22: 651–658.
- [161] Aristizábal, B., Cobo, M., Montes de Correa, C., Martínez, K., Abad, E. ve Rivera, J., (2007). "Dioxin emissions from thermal waste management in Medellín, Colombia: present regulation status and preliminary results", *Waste and Management*, 27: 1603–1610.
- [162] Tysklind, M., Rappe, C., Hägerstedt, L.E. ve Burström, E., (1989). "PCDD and PCDF emissions from scrap metal melting processes at a steel mill", *Chemosphere*, 19: 705–710.
- [163] Lohman, K. ve Seigneur, C., (2001). "Atmospheric fate and transport of dioxins: local impacts", *Chemosphere*, 45: 161–71.
- [164] Lohmann, R., Green, N.J.L. ve Jones, K.C. (1999). *Detailed Studies of the Factors Controlling Atmospheric PCDD/F Concentrations*, *Environmental Science & Technology*, 33: 4440–4447.

- [165] Ogura, I., Masunaga, S. ve Nakanishi, J., (2001). "Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink", *Chemosphere*, 45: 173-183.
- [166] Brzuzy, L.P. ve Hites, R.A., (1996). "Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p dioxins and dibenzofurans", *Environmental Science & Technology*, 30: 1797–1804.
- [167] Cohen, M.D., Draxler, R.R. ve Artz, R., (2002). "Modeling the atmospheric transport and deposition of PCDD/F to the Great Lakes", *Environmental Science and Technology*, 36: 4831–4845.
- [168] Jurado, E., Jaward, F., Lohmann, R., Jones, K., Simo , R. ve Dachs, J., (2004). "Atmospheric dry deposition of persistent organic pollutants to the Atlantic and inferences for the global oceans", *Environmental Science & Technology*, 38: 5505–5513.
- [169] Jurado, E., Jaward, F., Lohmann, R., Jones, K., Simo, R. ve Dachs, J., (2005). "Wet deposition of persistent organic pollutants to the global oceans, *Environmental Science & Technology*, 39: 2426–2435.
- [170] Bacci, E., Cerejeira, M.J., Gaggi, G., Chemello, D. ve Calamari and Vighi, M. (1990). "Bioconcentration of organic chemical vapours in plant leaves: the azalea model", *Chemosphere*, 21: 525-535.
- [171] Freeman, R.A. ve Schroy, J.M. (1984). Environmental mobility of Dioxins. In *Aquatic toxicology and hazard assessment: Eighth symposium*. ASTM Special Technical Publication 891. ASTM publication code number (PCN) 04-891000-16.
- [172] Jones ve Wild (1991). Organic chemicals entering agricultural soils in sewage sludges: screening their potential to transfer to crops plants and livestock. Foundation for Water Research/WRC Research report FR 0169. FWR, Marlow, Bucks, UK.
- [173] Helling, C.S., Isensee, A.R., Woolson, E.A., Ensor, P.J.D., Jones, G.E., Plimmer, J.R. ve Kearney, P.C. (1973). "Chlorodioxins in pesticides, soils and plants", *Journal Environmental Quality*, 2: 171-178.
- [174] Dobbs, A.J. ve Grant, C., (1979). "Photolysis of highly chlorinated dibenzo-p-dioxins by sunlight", *Nature*, 278: 163–165.
- [175] Kim, M. ve O’Keefe, P.W., (2000). "Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents", *Chemosphere*, 41 :793–800.
- [176] Niu, J., Chen, J., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F., Kettrup, A. ve Schramm, K.W., (2003). "Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles under sunlight irradiation", *Chemosphere*, 50: 1217–1225.
- [177] Choi, W., Hong, S.J., Chang, Y.S. ve Cho, Y., (2000). "Photocatalytic degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins on TiO₂ film under UV or solar light irradiation", *Environmental Science & Technology*, 34: 4810–4815.

- [178] Wu, C.H., Chang-Chien, G.P. ve Lee, W.S., (2004). "Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins: comparison of photocatalysts", *Journal of Hazardous Materials*, 114: 191–197.
- [179] Wu, C.H., Chang-Chien, G.P. ve Lee, W.S., (2005). "Photodegradation of tetra- and hexa-chlorodibenzo-*p*-dioxins", *Journal of Hazardous Materials*, 120: 257–263.
- [180] Brubaker, W. ve Hites R. (1997). "Gas-phase Hydroxyl Radical Reactions and Related Atmospheric Removal of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans", *Organohalogen Compounds*, 33: 235-239.
- [181] Baker, J.I. ve Hites, R.A., (2000). "Is combustion the major source of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to the environment? A mass balance investigation", *Environmental Science & Technology*, 34: 2879–2886.
- [182] Valsaraj, K.T. ve Thibodeaux, L.J., (2010). "On the physicochemical aspects of the long-range atmospheric transport of persistent organic pollutants", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1: 1694-1700.
- [183] Kwok, E.S.C., Arey, J. ve Atkinson, R. (1994). "Gas-phase atmospheric chemistry of dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran", *Environmental Science and Technology*, 28: 528-533.
- [184] Kwok, E.S.C., Atkinson, R. ve Aray, J., (1995). "Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with dichlorobiphenyls, 1-chlorodibenzo-*p*-dioxin, 1,2- dimethoxybenzene and diphenyl ether: estimation of OH reaction rate constants for PCBs, PCDDs and PCDFs", *Environmental Science & Technology*, 29: 1591-1598.
- [185] Sinkkonen, S. ve Paasivirta, J., (2000). "Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling", *Chemosphere*, 40: 943–949.
- [186] Taylor, P.H., Yamada, T. ve Neuforth, A., (2005). "Kinetics of OH radical reactions with dibenzo-*p*-dioxin and selected chlorinated dibenzo-*p*-dioxins", *Chemosphere*, 58: 243–252.
- [187] Atkinson, R., (1997). "Atmospheric chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs". In: *Issues in Environmental Science and Technology 1997*, No. 6: Chlorinated Organic Micropollutants, The Royal Society of Chemistry, 53-72.
- [188] Sivils, L.D., Kapila, S., Yan, Q. ve Elseewi, A.A., (1994). "Application of a two dimensional chromatography system for gas-phase photodegradation studies of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins", *Journal of Chromatography A*, 688: 221–230.
- [189] Tysklind, M. ve Rappe, C., (1991). "Photolytic transformation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in fly ash", *Chemosphere*, 23: 1365-1375.

- [190] Koester, C.J. ve Hites, R.A., (1992). "Photodegradation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans adsorbed to fly ash". *Environmental Science & Technology*, 26: 502-507.
- [191] Pennise, D.M. ve Kamens, R.M., (1996). "Atmospheric behaviour of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans and the effect of combustion temperature", *Environmental Science & Technology*, 30: 2832-2842.
- [192] Sommer, S., Kamps, R. ve Kleineremanns, K., (1996). "Photooxidation of exhaust pollutants V. Photooxidation and photoreduction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans on fly ash", *Chemosphere*, 33: 2221-2227.
- [193] Strommen, M.R. ve Kamens, R.M., (1997). "Development and application of a dual-impedance radial diffusion model to simulate the partitioning of semivolatile organic compounds in combustion aerosols", *Environmental Science & Technology*, 31: 2983-2990.
- [194] Cains, P.W. ve Dyke, P., (1994). "Emissions of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans from waste combustion plants in the UK", *Organohalogen Compounds*, 20: 271-276.
- [195] Kluyev, N., Cheleptchikov, A., Brodsky, E., Soyfer, V. ve Zhilnikov, V., (2002). "Reductive dechlorination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins by zerovalent iron in subcritical water", *Chemosphere*, 46: 1293–1296.
- [196] Kim, M. ve O'Keefe, P.W., (2000). "Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in aqueous solutions and in organic solvents", *Chemosphere*, 41: 793–800.
- [197] Konstantinov, A.D., Johnston, A.M., Cox, B.J., Petrulis, J.R., Orzechowski, M.T. ve N.J. Bunce., (2000). "Photolytic method for destruction of dioxins in liquid laboratory waste and identification of the photoproducts from 2, 3, 7, 8-TCDD", *Environmental Science & Technology*, 34: 143–148.
- [198] Choi, W., Hong, S.J., Chang, Y.S. ve Cho, Y., (2000). "Photocatalytic degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins on TiO₂ film under UV or solar light irradiation", *Environmental Science & Technology*, 34: 4810–4815.
- [199] Wenzel, A., Gahr, A. ve Niessner, R., (1999). "TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor", *Water Research*, 33: 937–946.
- [200] Bunge, M., Ballerstedt, H. ve Lechner, U., (2001). "Regiospecific dechlorination of spiked tetra- and trichlorodibenzo-*p*-dioxins by anaerobic bacteria from PCDD/F-contaminated Spittelwasser sediments", *Chemosphere*, 43: 675–681.
- [201] Habe, H., Ide, K., Yotsumoto, M., Tsuji, H., Yoshida, T., Nojiri, H. ve Omori, T., (2002). "Degradation characteristics of a dibenzofuran-degrader *Terrabacter* sp. strain DBF 63 toward chlorinated dioxins in soil", *Chemosphere*, 48: 201–207.

- [202] Orth, R., Ritchie, C. and Hidleman, F. (1989) Measurements of photoinduced loss of vapour phase TCDD, *Chemosphere*, 18, 1275-1282.
- [203] Eitzer, B.D. ve Hites, R.A., (1988). "Vapor pressures of chlorinated dioxins and dibenzofurans", *Environmental Science & Technology*, 22: 1362–1364.
- [204] Cuzczwa, J.M. ve Hites, R.A. (1986). "Airborne dioxins and dibenzofurans: sources and fates", *Environmental Science & Technology*, 20: 195-200.
- [205] Rayne, S., Wan,P., Ikonou, M.G. ve Konstantinov, A.D., (2002). "Photochemical mass balance of 2,3,7,8-TeCDD in aqueous solution under UV light shows formation of chlorinated dihydroxybiphenyls, phenoxyphenols, and dechlorination products", *Environmental Science & Technology*, 36: 1995–2002.
- [206] Lamparski, L., Stehl, R.H. ve Johnson, R.L., (1980). "Photolysis of pentachlorophenol-treated wood. Chlorinated dibenzo-*p*-dioxin formation", *Environmental Science & Technology*, 14: 196-200.
- [207] Vollmuth, S., Zajc, A. ve Niessner, R., (1994). "Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans during the photolysis of pentachlorophenolcontaining water", *Environmental Science & Technology*, 28: 1145-1149.
- [208] Waddell, D.S., Boneck-Ociesa, H., Gobran, T., Ho, T.F. ve Botton, J.R., (1995). "PCDD/PCDF formation by UV photolysis of pentachlorophenol with and without the addition of hydrogen peroxide", *Organohalogen Compounds*, 23: 407-412.
- [209] Graedel, T.E. ve Crutzen, P.J., (1992). *Atmospheric Change: an Earth System Perspective*. New York: WH Freeman, 446.
- [210] Van Oss, R.F. ve Duyzer, J.H., (1996). "Deposition of persistent organic pollutants; a literature survey". TNO-report, TNO-MEP-R 96-409, 1996.
- [211] Scheringer, M., (1997). "Characterization of the Environmental Distribution Behavior of Organic Chemicals by Means of Persistence and Spatial Range", *Environmental Science & Technology*, 31: 2891–2897.
- [212] Ligocki, M.P., Leuenberger, C. ve Pankow, J.F, (1985a). "Trace organic compounds in rain. II. Gas scavenging of neutral organic compounds". *Atmospheric Environment*, 19: 1609-1617.
- [213] Ligocki, M.P., Leuenberger, C. ve Pankow, J.F., (1985b). "Trace organic compounds in rain. III. Particle scavenging of neutral organic compounds", *Atmospheric Environment*, 19: 1619-1626.
- [214] Capel, P.D., Leuenberger, C. ve Giger, W., (1991). "Hydrophobic organic chemicals in urban fog", *Atmospheric Environment* , 25A: 1335-1346.
- [215] Schröder, J., Welsch-Pausch, K. ve McLachlan, M.S., (1997). "Measurements of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) to a soil", *Atmospheric Environment*, 31: 2983-2989.

- [216] Duarte-Davidson, R., Clayton, P., Coleman, B., Davis, C.J., Halsall, P., Harding-Jones, K., Pettit, M., Woodfield, J. ve Jones, K.C (1994). "Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and furans (PCDFs) in urban air and deposition", *ESPR - Environmental Science & Pollution Research*, 1: 262-270.
- [217] Halsall, C.J., Coleman, P.J. ve Jones, K.C., (1997a). "Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxinsrdibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in two UK cities", *Chemosphere*, 35: 1919-1931.
- [218] Halsall, C.J., Barrie, L.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Billeck, B.N., Lockhart, L., Rovinsky, F.Y.A., Kononov, E.Y.A. ve Pastukhov, B., (1997b). "Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere", *Environmental Science & Technology*, 31: 3593-3599.
- [219] Liebl, K., Buchen, M., Ott, W. ve Fricke, W., (1993)." Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in ambient air; concentration and deposition measurements in Hessen, Germany", *Organohalogen Compounds*, 12: 85-88.
- [220] Friesel, P., Sievers, S., Fiedler, H., Gras, B., Lau, C., Reich, T., Rippen, G., Schacht, U. ve Vahrenholt, F., (1996). "Dioxin mass balance for the city of Hamburg, Germany: Part 4: Follow-up study trends of PCDD/PCDF fluxes", *Organohalogen Compounds*, 28: 89-94.
- [221] Wu, Y.L., Lin, L.F., Hsieh, L.T., Wang, L.C. ve Chang-Chien, G.P. (2009). "Atmospheric Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in the Vicinity of Municipal Solid Waste Incinerators", *Journal of Hazardous Materials*, 162: 521–529.
- [222] Huang, C.J., Chen, K.S., Lai, Y.C., Wang, L.C. ve Chang- Chien, G.P., (2011). Characterization of Atmospheric Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins/ Dibenzofuran in a Rural Area of Taiwan. *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 448–459.
- [223] Lin, L.F., Shih, S.I., Su, J.W., Shih, M., Lin, K.C., Wang, L.C. ve Chang-Chien, G.P., (2010a). "Dry and Wet Deposition of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans on the Drinking Water Treatment Plant", *Aerosol and Air Quality Research*, 10: 378–390.
- [224] Wu, Y.L., Li, H.W., Chien, C.H., Lai, Y.C. ve Wang, L.C., (2010). "Monitoring and Identification of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in the Ambient Central Taiwan", *Aerosol Air Quality Research*, 10: 463–471.
- [225] Bidleman, T.F., (1988). "Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning". *Environmental Science and Technology*, 22: 361 –367.
- [226] Naumova, Y.Y., Offenber, J.H., Eisenreich, S.J., Meng, Q.Y., Polidori, A., Turpin, B.J., Weisel, C.P., Morandi, M.T., Colome, S.D., Stock, T.H., Winer, A.M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Maberti, S., Shendell, D., Jones, J. ve Farrar, C., (2003). "Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in

- coupled outdoor/indoor atmospheres", *Atmospheric Environment*, 37: 703–719.
- [227] Falconer, R.L. ve Harner, T., (2000). "Comparison of the Octanol-Air Partition Coefficient and Liquid-Phase Vapor Pressure as Descriptors for Particle/Gas Partitioning Using Laboratory and Field Data For PCBs and PCNs", *Atmospheric Environment*, 34: 4043-4046.
 - [228] Kömp, P. ve M.S. McLachlan, (2000). "The Kinetics and Reversibility of the Partitioning of Polychlorinated biphenyls between Air and Ryegrass", *Science of the Total Environment*, 250: 63-71.
 - [229] Welsch-Pausch, K. ve McLachlan, M.S., (1998). "Fate of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in an agricultural ecosystem", *Environmental Pollution*, 102: 129–137.
 - [230] Pankow, J.F. ve Bidleman, T.F., (1992). "Interdependence of the slopes and intercepts from log–log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure —1. Theory and analysis of available data", *Atmospheric Environment*, 26A: 1071–1080.
 - [231] Foreman, W.T. ve Bidleman, T.F., (1987). "An experimental system for investigating vapor particle partitioning of trace organic pollutants", *Environmental Science & Technology*, 21: 869–875.
 - [232] Pankow, J.F., (1987). "Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere", *Atmospheric Environment*, 21: 2275–2283.
 - [233] Lee, S.J., Ale, D., Chang, Y.S., Oh, J.E., Shin, S.K., (2008). "Seasonal and particle size dependent variations in gas/particle partitioning of PCDD/Fs", *Environmental Pollution*, 153: 215–222.
 - [234] Eitzer, B.D. ve Hites, R.A., (1989). "Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans", *Environmental Science & Technology*, 23: 1396–1401.
 - [235] Oh, J.E., Choi, J.S. ve Chang, Y.S., (2001). "Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmosphere: evaluation of predicting models", *Atmospheric Environment*, 35: 4125–4134.
 - [236] Chao, M.R., Hu, C.W., Chen, Y.L., Chang-Chien, G.P., Lee, W.J., Chang, L.W., Lee, W.S. ve Wu, K.Y., (2004). "Approaching gas–particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator: measurements and observations on modeling", *Atmospheric Environment*, 38: 1501–1510.
 - [237] Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Cai, Z. ve Zhang, Q., (2008a). "Concentrations, profiles and gas–particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the ambient air of Beijing, China", *Atmospheric Environment*, 42: 2037–2047.
 - [238] Rordorf, B.F., (1989). "Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-

- five dibenzofurans by a vapor pressure correlation method", *Chemosphere*, 18: 783–788.
- [239] Na, K., Sawant, A.A., Song, C. ve Cocker, D.R., (2004). "Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside Country, California", *Atmospheric Environment*, 38: 1345–1355.
 - [240] Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., Larson, S.M. ve Cass, G.R., (1991). "Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol", *Environmental Science and Technology*, 25: 1788–1793.
 - [241] Miguel, A.H., Eiguren-Fernandez, A., Jaques, P.A., Froines, J.R., Grant, B.L., Mayo, P.R. ve Sioutas, C., (2004). "Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California", *Atmospheric Environment*, 38: 3241–3251.
 - [242] Naumova, Y.Y., Offenberg, J.H., Eisenreich, S.J., Meng, Q.Y., Polidori, A., Turpin, B.J., Weisel, C.P., Morandi, M.T., Colome, S.D., Stock, T.H., Winer, A.M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Maberti, S., Shendell, D., Jones, J. ve Farrar, C., (2003). "Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres", *Atmospheric Environment*, 37: 703–719.
 - [243] Seinfeld, J.H. ve Pandis, S.N., (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics-From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience, New York.
 - [244] US EPA, 1996. *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, USA.
 - [245] Kaupp, H. ve McLachlan, M.S., (1999). "Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition", *Atmospheric Environment*, 33: 85-95.
 - [246] Kaupp, H. ve McLachlan, M.S., (2000). "Distribution of polychlorinated dibenzop- dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) within the full size range of atmospheric particles", *Atmospheric Environment*, 34: 73-83.
 - [247] Kaupp, H., Towara, J. ve McLachlan, M.S., (1994). "Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size", *Atmospheric Environment*, 28: 585-593.
 - [248] Oh, J.E., Chang, Y.S., Kim, E.J. ve Lee, D.W., (2002). "Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in different sizes of airborne particles", *Atmospheric Environment*, 36: 5109-5117.
 - [249] Junge, C.E., (1977). Basic consideration about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In: Suffet, I.H. (Ed.), *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments. Part I*. Wiley-Interscience, New York, NY, pp. 7–26.

- [250] Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T.F. ve Harner, T., (1997). "Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols", *Atmospheric Environment*, 31: 2289-2296.
- [251] Harner, T. ve Bidleman, T.F., (1998). "Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air", *Environmental Science & Technology*, 32: 1494-1502.
- [252] Kadowaki, S. ve Naitoh, H., (2005). "Gas-particle partitioning of PCDD/Fs in Nagoya urban air, Japan", *Chemosphere*, 59: 1439-1453.
- [253] Kurokawa, Y., Takahiko, M., Matayoshi, N., Satoshi, T. ve Kazumi, F., (1998). "Distribution of PCDD/Fs in various sizes of airborne particles", *Chemosphere*, 37: 2161-2171.
- [254] Chang, M.B., Weng, Y.M., Lee, T.Y., Chen, Y.W., Chang, S.H. ve Chi, K.H., (2003). "Sampling and analysis of ambient dioxins in northern Taiwan", *Chemosphere*, 51: 1103-1110.
- [255] Lee, S.J., Park, H., Choi, S.D., Lee, J.M. ve Chang, Y.S., (2007). "Assessment of variations in atmospheric PCDD/Fs by Asian dust in Southeastern Korea", *Atmospheric Environment*, 41: 5876-5886.
- [256] Carlson, D.L. ve Hites, R.A., (2005). "Temperature dependence of atmospheric PCB concentrations", *Environmental Science and Technology*, 39: 740-747.
- [257] Sofuoğlu, A., Odabaşı, M., Tasdemir, Y., Khalılı, N.R. ve Holsen, T., (2001). "Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and 148 organochlorine pesticide concentrations in Chicago air", *Atmospheric Environment*, 35: 6503-6510.
- [258] Vardar, N., Taşdemir, Y., Odabaşı, M. ve Noll, K.E., (2004). "Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere", *Science of the Total Environment*, 327: 163-174.
- [259] Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A. ve Jones, K.C. (2001). "Modelling the Behaviour of PAHs during Atmospheric Transport from the UK to the Arctic", *Atmospheric Environment*, 35: 255-267.
- [260] Lazaridis, M., (1999). "Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere", *Journal of Aerosol Science*, 9: 1165-1170.
- [261] Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H. ve Eisenreich, S.J., (1998). "Gas/Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium", *Environmental Science and Technology*, 32: 251-257.
- [262] Pankow, J.F., (1998). "Further Discussion of the Octanol/air Partition Coefficient K_{oa} as a correlating parameter for Gas/particle Partitioning Coefficients", *Atmospheric Environment*, 32, 9: 1493-1497.
- [263] Goss, K.U. ve Schwarzenbach, R.P., (1998). "Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of

- equilibrium constants", *Environmental Science and Technology*, 32: 2025-2032.
- [264] Foreman, W.T. ve Bidleman, T.F., (1987). "An experimental (system for investigating vapor-particle partitioning of trace organic pollutants", *Environmental Science and Technology*, 21: 869-875.
 - [265] Cotham, W.E. ve Bidleman, T.F., (1992). "Laboratory Investigations of the Partitioning of Organochlorine Compounds Between the Gas Phase and Atmospheric Aerosols on Glass Fiber Filters", *Environmental Science and Technology*, 26: 469-477.
 - [266] Falconer, R.L., Bidleman, T.F. ve Cotham, W.E., (1995). "Preferential Sorption of Non-and Mono-ortho-polychlorinated Biphenyls to Urban Aerosols", *Environmental Science and Technology*, 29: 1666-1673.
 - [267] Yamasaki, H., Kuwata, K. ve Miyamoto, H., (1982). "Effect of ambient temperature on aspects of airborne polyaromatic hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, 16: 189-194.
 - [268] Pankow, J.F., (1994). "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere", *Atmospheric Environment*, 28: 189-193.
 - [269] Sonnefeld, W.J., Zoller, W.H. ve May, W.E., (1983). "Dynamic coupled-column liquid chromatographic determination of ambient temperature vapor pressure of polynuclear aromatic hydrocarbons", *Analytical Chemistry*, 55: 275-280.
 - [270] Spencer, W.F. ve Cliath, M.M., (1983). "Measurement of pesticide vapor pressures", *Residue Reviews*, 85: 57-71.
 - [271] Rordorf, B.F., (1985a). "Thermodynamic and thermal properties of polychlorinated compounds: the vapor pressures and flow tube kinetics of ten dibenzo-para-dioxins", *Chemosphere*, 14: 885-892.
 - [272] Rordorf, B.F., (1985b). "Thermodynamic properties of polychlorinated compounds: the vapor pressures and enthalpies of sublimation of ten dibenzo-para-dioxins", *Thermochimica Acta*, 85: 435-438.
 - [273] Mackay, D., Shiu, W.Y. ve Ma, K.C., (1992). *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume II. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans*. Lewis Publishers, Boca Raton.
 - [274] Hamilton, D.J., (1980). "Gas chromatographic measurement of volatility of herbicide esters", *Journal of Chromatography*, 195: 75-83.
 - [275] Westcott, J.W. ve Bidleman, T.F., (1981). "Determination of polychlorinated biphenyl vapor pressures by capillary gas chromatography", *Journal of Chromatography*, 210: 331-336.

- [276] Bidleman, T.F., (1984). "Estimation of vapor pressures for nonpolar organic compounds by capillary gas chromatography", *Analytical Chemistry*, 56: 2490–2496.
- [277] Eitzer, B.D. ve Hites, R.A., 1998. Vapor pressure of chlorinated dioxins and dibenzofurans. Addition/correction. *Environmental Science & Technology*, 32: 2804.
- [278] Rordorf, B.F., (1987). "Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins", *Thermochimica Acta*, 112: 117-122.
- [279] Hale, M.D., Hileman, F.D., Mazer, T., Shell, T.L., Nobel, R.W. ve Brooks, J.J., (1985). "Mathematical modeling of temperature programmed capillary gas chromatographic retention indexes for polychlorinated dibenzofurans", *Analytical Chemistry*, 57: 640–648.
- [280] Donnelly, J.R., Munslow, W.D., Mitchum, R.K. ve Sovocool, G.W., (1987). "Correlation of structure with retention index for chlorinated dibenzo-p-dioxins", *Journal of Chromatography*, 392: 51–63.
- [281] Paterson, S., Mackay, D., Bacci, E. ve Calamari, D., (1991). "Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic organic chemicals", *Environmental Science & Technology*, 25: 866–871.
- [282] Mackay, D. ve Wania, F., (1995). "Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models", *Science of The Total Environment*, 160: 25–38.
- [283] Govers, H.A.J. ve Krop, H.B., (1998). "Partition constant of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins", *Chemosphere*, 37: 2139–2352.
- [284] Xu, M.X., Yan, J.H., Lu, S.Y., Li, X.D., Chen, T., Ni, M.J., Dai, H.F., Wang, F. ve Cen, K.F., (2009a.). "Concentrations, profiles and sources of atmospheric PCDD/Fs near a municipal solid waste incinerator in Eastern China", *Environmental Science & Technology*, 43: 1023–1029.
- [285] Götz, C.W., Scheringer, M., Macleod, M., Roth, C.M. ve Hungerbühler, K., (2007). "Alternative approaches for modeling gas–particle partitioning of semivolatile organic chemicals model development and comparison", *Environmental Science & Technology*, 41: 1272–1278.
- [286] Pankow, J.F., (1994b). "An absorption model of the gas/aerosol partitioning of organic compounds in the atmosphere", *Atmospheric Environment*, 28: 185–188.
- [287] Harner, T., Green, N.J.L. ve Jones, K.C., (2000). "Measurements of octanol–air partition coefficients for PCDD/Fs: a tool in assessing air–soil equilibrium status", *Environmental Science & Technology*, 34: 3109–3114.
- [288] Kadowaki, S., (1990). "Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 1. Elemental and organic carbon concentrations and the origin of organic aerosols", *Environmental Science & Technology*, 24: 741–744.

- [289] Nouwen, J., Cornelis, C., De Fré, R., Wevers, M., Viaene, R., Mensink, C., Patyn, J., Verschaeve, L., Hooghe, R., Maes, A., Collier, M., Schoeters, G., van Cleuvenbergen, R. ve Geuzens, P., (2001). "Health risk assessment of dioxin emissions from municipal waste incinerators: the Neerlandquarter (Wilrijk, Belgium)", *Chemosphere*, 43: 909–923.
- [290] Boersma, E.R. ve Lanting, C.I., (2000). "Environmental exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) and dioxins. Consequences for long-term neurological and cognitive development of the child lactation", *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 478: 271–2
- [291] Koopman-Esseboom, C., Weisglas-Kuperus, N., de Ridder, M.A., Van der Paauw, C.G., Tuinstra, L.G. ve Sauer, P.J., (1996). "Effects of polychlorinated biphenyl/dioxin exposure and feeding type on infants' mental and psychomotor development", *Journal of Pediatrics*, 97: 700–706.
- [292] Patandin, S., Lanting, C.I., Mulder, P.G., Boersma, E.R., Sauer, P.J. ve Weisglas-Kuperus, N., (1999b). "Effects of environmental exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins on cognitive abilities in Dutch children at 42 months of age", *Journal of Pediatrics*, 134: 33–41.
- [293] Rogan, W.J. ve Gladen, B.C., (1991). PCBs, DDE, and child development at 18 and 24 months, *Annals of Epidemiology*, 1: 407–413.
- [294] Vreugdenhil, H.J., Lanting, C.I., Mulder, P.G., Boersma, E.R. ve Weisglas-Kuperus, N., (2002). "Effects of prenatal PCB and dioxin background exposure on cognitive and motor abilities in Dutch children at school age", *Journal of Pediatrics*, 140: 48–56.
- [295] Gehrs, B.C. ve Smialowicz, R.J., (1997). "Alterations in the developing immune system of the F344 rat after perinatal exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin I. [correction of II]. Effects on the fetus and the neonate", *Toxicology*, 219–228.
- [296] Gehrs, B.C. ve Smialowicz, R.J., (1999). "Persistent suppression of delayed-type hypersensitivity in adult F344 rats after perinatal exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin", *Toxicology*, 134: 79–88.
- [297] Schantz, S.L. ve Bowman, R.E., (1989). "Learning in monkeys exposed perinatally to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)", *Neurotoxicology and Teratology*, 11: 13–19.
- [298] Faqi, A.S., Dalsenter, P.R., Merker, H.J. ve Chahoud, I., (1998). "Reproductive toxicity and tissue concentrations of low doses of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in male offspring rats exposed throughout pregnancy and lactation", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 150: 383–392.
- [299] Mably, T.A., Bjerke, D.L., Moore, R.W., Gendron-Fitzpatrick, A. ve Peterson, R.E., (1992). "In utero and lactational exposure of male rats to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin 3. Effects on spermatogenesis and reproductive capability", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 114: 118–126.

- [300] Gray, L.E., Ostby, J.S. ve Kelce, W.R., (1997). "A dose-response analysis of the reproductive effects of a single gestational dose of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in male Long Evans Hooded rat offspring", *Toxicology and Applied Pharmacology*, 146: 11–20.
- [301] Ohsako, S., Miyabara, Y., Nishimura, N., Kurosawa, S., Sakaue, M., Ishimura, R., Sato, M., Takeda, K., Aoki, Y., Sone, H., Tohyama, C. ve Yonemoto, J., (2001). "Maternal exposure to a low dose of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) suppressed the development of reproductive organs of male rats: dose-dependent increase of mRNA levels of 5alpha-reductase type 2 in contrast to decrease of androgen receptor in the pubertal ventral prostate", *Toxicological Sciences*, 60: 132–143.
- [302] Baars, A.J., Bakker, M.I., Baumann, R.A., Boon, P.E., Freijer, J.I., Hoogenboom, L.A., Hoogerbrugge, R., van Klaveren, J.D., Liem, A.K., Traag, W.A. ve de Vries, J., (2004). "Dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in foodstuffs: occurrence and dietary intake in The Netherlands", *Toxicology Letters*, 151: 51–61.
- [303] Bocio, A. ve Domingo, J.L., (2005). "Daily intake of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/ polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDFs) in foodstuffs consumed in Tarragona, Spain: a review of recent studies (2001–2003) on human PCDD/PCDF exposure through the diet", *Environmental Research*, 97: 1–9.a
- [304] Bocio, A., Domingo, J.L., Falco, G. ve Llobet, J.M., (2007). Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in fish and seafood from the Catalan (Spain) market: estimated human intake", *Environment International*, 33: 170–175.
- [305] Charnley, G. ve Doull, J., (2005). "Human exposure to dioxins from food, 1999–2002", *Food and Chemical Toxicology*, 43: 671–679.
- [306] Domingo, J.L., Schuhmacher, M., Granero, S. ve Llobet, J.M., (1999). "PCDDs and PCDFs in food samples from Catalonia, Spain. An assessment of dietary intake", *Chemosphere*, 38, 3517–3528.
- [307] Fattore, E., Fanelli, R., Turrini, A. ve di Domenico, A., (2006). "Current dietary exposure to polychlorodibenzo-p-dioxins, polychlorodibenzofurans and dioxin-like PCB in Italy, *Molecular Nutrition & Food Research*, 50: 915-921.
- [308] Patandin, S., Dagnelie, P.C., Mulder, P.G., Op de Coul, E., van der Veen, J.E., Weisglas-Kuperus, N. ve Sauer, P.J., (1999a). "Dietary exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins from infancy until adulthood: a comparison between breast-feeding, toddler, and long-term exposure", *Environmental Health Perspectives*, 107: 45–51.
- [309] Schecter, A., Cramer, P., Boggess, K., Stanley, J., Papke, O., Olson, J., Silver, A. ve Schmitz, M., (2001). "Intake of dioxins and related compounds from food in the US population", *Journal of Toxicology and Environmental Health A*, 63: 1–18.

- [310] Tard, A., Gallotti, S., Leblanc, J.C. ve Volatier, J.L., (2007). "Dioxins, furans and dioxin-like PCBs: occurrence in food and dietary intake in France", *Food and Additives Contaminants*, 24: 1007–1017.
- [311] Weijs, P.J., Bakker, M.I., Korver, K.R., van Goor Ghanaviztchi, K. ve van Wijnen, J.H., (2006). "Dioxin and dioxin-like PCB exposure of non-breastfed Dutch infants", *Chemosphere*, 64: 1521–1525.
- [312] Wittsiepe, J., Schrey, P. ve Wilhelm, M., (2001). "Dietary intake of PCDD/F by small children with different food consumption measured by the duplicate method", *Chemosphere*, 43: 881–887.
- [313] Ankarberg, E. ve Petersson Grawé, K., (2005). "Dietary Intake of Dioxins (PCDD/PCDFs), Dioxin-like PCBs and Methylmercury through Foodstuffs". National Food Administration, Uppsala, March 09, 2006. Report No. 25/2005 (in Swedish).
- [314] Darnerud, P.O., Atuma, S., Aune, M., Bjerselius, R., Glynn, A., Grawé, K.P. ve Becker, W., (2006). "Dietary intake estimations of organohalogen contaminants (dioxins, PCB, PBDE and chlorinated pesticides, e.g. DDT) based on Swedish market basket data", *Food and Chemical Toxicology*, 44: 1597–1606.
- [315] Lind Y., D.P.O., Aune, M. ve Becker W., (2002). "Exposure to organic environmental pollutants via foods. Intake calculations for PPCBs, PCB-153, PDDT, p,p0-DDE, PCDD/PCDF, dioxin-like PCB, PBDE and HBCD based on consumption data from Riksmaten 1997–1998". NFA Report No. 26-2002, Dnr 3292/00, saknr 2112, National Food Administration, Sweden (in Swedish).
- [316] Focant, J.F., Eppe, G., Pirard, C., Massart, A.C., Andre, J.E. ve De Pauw, E., (2002). "Levels and congener distributions of PCDDs, PCDFs and non-ortho PCBs in Belgian foodstuffs – assessment of dietary intake", *Chemosphere*, 48: 167–179.
- [317] Hsu, M.S., Hsu, K.Y., Wang, S.M., Chou, U., Chen, S.Y., Huang, N.C., Liao, C.Y., Yu, T.P. ve Ling, Y.C., (2007b). "A total diet study to estimate PCDD/Fs and dioxin-like PCBs intake from food in Taiwan", *Chemosphere*, 67: 65–70.
- [318] Kiviranta, H., Hallikainen, A., Ovaskainen, M.L., Kumpulainen, J. ve Vartiainen, T., (2001). "Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in Finland", *Food and Additives Contaminants*, 18: 945–953.
- [319] Kiviranta, H., Ovaskainen, M.L. ve Vartiainen, T., (2004). "Market basket study on dietary intake of PCDD/Fs, PCBs, and PBDEs in Finland", *Environment International*, 30: 923–932.
- [320] Mato, Y., Suzuki, N., Katatani, N., Kadokami, K., Nakano, T., Nakayama, S., Sekii, H., Komoto, S., Miyake, S. ve Morita, M., (2007). "Human intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin like PCBs in Japan, 2001 and 2002", *Chemosphere*, 67: 247–255.

- [321] Sasamoto, T., Ushio, F., Kikutani, N., Saitoh, Y., Yamaki, Y., Hashimoto, T., Horii, S., Nakagawa, J. ve Ibe, A., (2006). "Estimation of 1999–2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, Japan", *Chemosphere*, 64: 634–641.
- [322] Bilau, M., Matthys, C., Baeyens, W., Bruckers, L., Backer, G.D., Hond, E.D., Keune, H., Koppen, G., Nelen, V., Schoeters, G., Van Larebeke, N., Willems, J.L. ve De Henauw, S., (2007). "Dietary exposure to dioxin-like compounds in three age groups: results from the Flemish environment and health study", *Chemosphere*, 70: 584–592.
- [323] Yaktine, A.L., Harrison, G.G. ve Lawrence, R.S., (2006). "Reducing exposure to dioxins and related compounds through foods in the next generation", *Nutr. Rev.* 64: 403–409.
- [324] Landrigan, P.J., Kimmel, C.A., Correa, A. ve Eskenazi, B., (2004). "Children's health and the environment: public health issues and challenges for risk assessment", *Environmental Health and Perspectives*, 112: 257–265.
- [325] Scheuplein, R., Charnley, G. ve Dourson, M., (2002). "Differential sensitivity of children and adults to chemical toxicity, I. Biological basis", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 35: 429–447.
- [326] Bencko, V., Cerna, M., Jech, L. ve Smid, J., (2004). "Exposure of breast-feed children in the Czech Republic to PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs", *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 18: 83–90.
- [327] Furst, P., (2006). "Dioxins, polychlorinated biphenyls and other organohalogen compounds in human milk. Levels, correlations, trends and exposure through breastfeeding", *Molecular Nutrition and Food Research*, 50: 922–933.
- [328] Hsu, J.F., Guo, Y.L., Liu, C.H., Hu, S.C., Wang, J.N. ve Liao, P.C., (2007a) "A comparison of PCDD/PCDFs exposure in infants via formula milk or breast milk feeding", *Chemosphere*, 66: 311–319.
- [329] Bergvist, C., Oberg, M., Appelgren, M., Becker, W., Aune, M., Ankarberg, E.H., Berglund, M. ve Hakansson, H., (2008). "Exposure to dioxin like-Pollutants via different food commodities in swedish children ana young adults", *Food & Chemical Toxicology*, 46: 3360-3367.
- [330] Hagenmaier, H., Lindig, C. ve She, J., (1994). "Correlation of environmental occurrence of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans with possible sources", *Chemosphere*, 29: 2163-2173.
- [331] Jones, K.C. ve Duarte-Davidson, R., (1997). "Transfer of airborne PCDD/F_s to bulk deposition collectors and herbage", *Environmental Science & Technology*, 31: 2937-2943.
- [332] Correa, O., Raun, L., Rifai, H., Suarez, M., Holsen, T. ve Koenig, L., (2006). "Depositional flux of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in an urban setting", *Chemosphere*, 64: 1550–1561.
- [333] Li, Y.L., Qinghua, Z., Pu W., Hongbiao, Y., Guibin, J. ve Fusheng, W., (2011). "Evaluation of atmospheric sources of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs around a

- steel industrial complex in northeast China using passive air samplers", *Chemosphere*, 84: 957–963.
- [334] TÜİK (2012). Katı yakıtların satılabilir üretim ve tüketim miktarları, www.tuik.gov.tr, Temmuz 2012.
- [335] Harrad, S.J., Malloy, T.A., Khan, M.A. ve Goldfarb, T.D., (1991). "Levels and sources of PCDDs, PCDFs, chlorophenols (CPs) and chlorobenzenes (CBzs) in composts from municipal yard waste composting facility", *Chemosphere*, 23: 181-191.
- [336] Lohmann, R., Lee, R.G.M., Green, N.J.L. ve Jones, K.C., (2000b). "Gas–particle partitioning of PCDD/Fs in daily air samples", *Atmospheric Environment*, 34: 2529–2537.
- [337] Li, H.R., Yu, L.P., Sheng, G.Y., Fu, J.M. ve Peng, P.A., 2007. "Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China", *Environmental Science & Technology*, 41: 5641–5646.
- [338] Velasco, M., (2006). Calidad del aire en la ciudad de Manizales. Corporación Autónoma Regional de Caldas.
- [339] Aristizábal, B.H., Gonzalez, C.M., Morales, L., Abalos M. ve Abad, E., (2011). "Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran in urban air of an Andean city", *Chemosphere*, 85: 170-178.
- [340] Ghim, Y.S., Kim, J.Y., Kim, Y., Moon, K.C., Moon, K.J., Han, J.S., Kim, S.W., Yoon, S.C. ve Kwon, S.A., 2003. "Concentration variations of persistent organic pollutants in Gosan, Jeju during the polluted period in November 2001 and the yellow sand period in Spring 2002", *Journal of the Korean Society for Atmospheric Environment*, 19: 469–490.
- [341] Mader, B.T. ve Pankow, J.F., (2001a). "Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters", *Atmospheric Environment*, 35: 1217–1223.
- [342] Mader, B.T. ve Pankow, J.F., (2001b). "Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filter and quartz fiber filters", *Environmental Science & Technology*, 35: 3422–3432.
- [343] Offenberg, J.H. ve Baker, J.E., (2002). "The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Atmospheric Environment*, 36: 1205-1220.
- [344] Kim, K.H., Kim, M.Y., Hong, S.M., Youn, Y.H. ve Hwang, S.J., (2005). "The effects of wind speed on the relative relationships between different sized fractions of airborne particles", *Chemosphere*, 59: 929-937.

- [345] Mishra, V.K., Kim, K.H., Kang, C.H. ve Choi, K.C., (2004). "Wintertime sources and distribution of airborne lead in Korea". *Atmospheric Environment*, 38: 2653-2664.
- [346] Taşdemir Y., Vardar, N., Odabaşı, M. ve Holsen, T.M., (2004a). "Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago". *Environmental Pollution*, 131: 35-44.
- [347] Yeo H.G., Choi, M., Chun, M.Y. ve Sunwoo, Y., (2003b). "Concentration distribution of Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea", *Atmospheric Environment*, 37: 3831-3839.
- [348] Cortes, R.C., Basu, I., Sweet, C.W., Brice, K.A. Hoff, R.M. ve Hites, R.A., (1998). "Temporal trends in gas phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of Great Lakes". *Environmental Science and Technology*, 32: 1920-1927.
- [349] Air Resource Laboratory (2013). Archived Meteorology, Stability Time Series, <http://ready.arl.noaa.gov/ready2bin/listarcfile.pl?product=stability1a&userid>, Mart 2013.
- [350] Cindoruk, S., (2007). Poliklorlu bifenillerin (pcb'ler) Konsantrasyonlarının, Kuru Çökme ve Hava-Su Arakesit Akılarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [351] Air Resource Laboratory (2013). Archived Meteorology, HYSPLIT - Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, <http://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>, Mart 2013.
- [352] The European Dioxin Emission Inventory. Stage II, European Commission DG ENV, Bruxelles, Belgium, 2000.
- [353] Thanner, G. ve Moche, W., (2002). "Emission von Dioxinen, PCBs und PAHs aus Kleinfuerungen", vol. 153 of Monographien, Umweltbundesamt, Wien, Austria, 2002.
- [354] Schwind, KH., Thoma, H., Hutzinger, O., Dawidowsky, N., Weberuss, U., Hagenmaier, H., Buehler, U., Greiner, R., Essers, U. ve Bessey, E., (1991). Emission halogenierter dibenzodioxine (PXDD) und dibenzofurane (PXDF) aus verbrennungsmotoren. UWSFZ. Umweltchem. Oekotox, 3: 291-298. [English translation.
- [355] Hutzinger, O., Essers, U. ve Hagenmaier, H., (1992) Untersuchungen zur emissionhalogenierter dibenzodioxine und dibenzofurane aus verbrennungsmotoren beim betrieb mit handelsüblichen betriebsstoffen. Universities of Bayreuth, Stuttgart and Tübingen, Germany. GSF-Forschungszentrum, Munich, Germany, ISSN 0937-9932.
- [356] Nestricks, T.J. ve Lamparski, L.L., (1982). "Isomer-specific determination of chlorinated dioxins for assessment of formation and potential environmental emission from wood combustion", *Analytical Chemistry*, 54: 2292-2299.

- [357] Bacher, R., Swerev, M. ve Ballschmiter, K., (1992). "Profile and pattern of monochloro- through octachlorodibenzodioxins and -dibenzofurans in chimney deposits from wood burning", *Environmental Science and Technology*, 26: 1649-1655.
- [358] U.S. Environmental Protection Agency (1997). Locating and estimating air emissions from sources of dioxins and furans. Research Triangle Park, NC: Office of Air Quality Planning and Standards. DCN No. 95-298-130-54-01.
- [359] Harnly, M., Stephens, R., McLaughlin, C., Marcotte, J., Petreas, M. ve Goldman., L. (1995). "Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contamination at metal recovery facilities, open burn sites, and a railroad car incineration facility", *Environmental Science & Technology*, 29: 677-684.
- [360] U.S. Environmental Protection Agency (1998). The inventory of sources of dioxin in the United States EPA/600/P-98/002Aa April 1998
- [361] Stringer, R.L., Costner, P. ve Johnston, P.A., (1995). "PVC manufacture as a source of PCCD/Fs", *Organohalogen Compounds*, 24:119-123.
- [362] Clement, R.E., Tosine, H.M. ve Ali, B., (1985). "Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in wood burning stoves and fireplaces", *Chemosphere*, 14: 815-819.
- [363] Van Oostdam, J.C. ve Ward, J.E.H., (1995). "Dioxins and furans in the British Columbia environment", Victoria, British Columbia: BC Environment, Environmental Protection Department.
- [364] Saral, A., Gunes, G. ve Demir, S., (2014). "Atmospheric PCDD/PCDF emission inventory for Turkey", *Atmospheric Pollution Research*, 5: xx-xx (baskıda).

EK-A

EMİSYON FAKTÖRLERİ

Çizelge EK-A1 Evsel kömür yakma üniteleri için belirlenmiş PCDD/PCDF emisyon faktörleri

Türdeş/Türdeş grupları	Salt Linyit (ng/ kg kömür) Ref.A	Normal Linyit (ng/ kg kömür) Ref.A	Antrasit (ng/ kg kömür) Ref.B	Bitümlü (ng/ kg kömür) Ref.B
2,3,7,8-TCDD	0,58	0,06	1,6	2,4
1,2,3,7,8-PcDD	0,73	0,08	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,63	0,06	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,6	0,09	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,4	0,06	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	3,24	0,59	ND	ND
OCDD	16,19	2,42	77	120
2,3,7,8-TCDF	2,49	0,5	42	63
1,2,3,7,8-PeCDF	2,24	0,43	ND	ND
2,3,4,7,8-PeCDF	2,09	0,31	ND	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,38	0,13	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,86	0,36	ND	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,07	0,02	ND	ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,01	0,12	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,59	0,95	ND	ND
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,25	0,06	ND	ND
OCDF	0,63	0,3	4,2	6,3
Total 2,3,7,8-CDD	22,37	3,38	ND	ND
Total 2,3,7,8-TCDF	13,6	3,2	ND	ND
Total TEQ	2,74	0,34	60	98,5
Total TCDD	14,23	9	61,6	92,4
Total PcCDD	14,15	2,22	31	46
Total HxCDD	11,14	1,81	60	90
Total HpCDD	7,06	0,82	57	86
Total OCDD	16,19	2,42	77	120
Total TCDF	80,34	20,33	412	613
Total PeCDF	29,21	8,98	340	550
Total HxCDF	12,72	3,78	130	190
Total HpCDF	3,87	1,27	32	47
Total OCDF	0,63	0,3	4,2	6,3
Total CDD/CDF	189,5	50,93	1205	1841

Ref A: [63]

Ref B: [358]

ND: Tespit edilemedi

Çizelge EK-A2 Evsel odun yakma üniteleri için belirlenmiş PCDD/PCDF emisyon faktörleri

Türdeş/Türdeş grupları	U.S. Doğu Bölge Ref.A (ng/kg)	U.S. Batı Bölge Ref.A (ng/kg)	U.S. Merkez Bölge Ref.A (ng/kg)	Alman Çiftlik Evi Ref.B (ng/kg)	Kanada Odun Sobası Ref.C (ng/kg)	Kanada Şömine Ref.C (ng/kg)	Kanada Odun Sobası Ref.D (ng/kg)
2,3,7,8-TCDD	66	13,3	66	150	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-PcDD	ND	ND	ND	70	ND	ND	70
1,2,3,4,7,8-HxCDD	250	522	1831	35	ND	ND	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	250	522	1831	60	ND	ND	625
1,2,3,7,8,9-HxCDD	208	282	1450	30	ND	ND	281
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	1143	1653	6160	90	ND	ND	948
OCDD	2033	2227	13761	90	ND	ND	530
2,3,7,8-TCDF	ND	ND	ND	930	ND	ND	235
1,2,3,7,8-PeCDF	ND	ND	ND	560	ND	ND	58
2,3,4,7,8-PeCDF	ND	ND	ND	590	ND	ND	68
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	330	ND	ND	51
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	400	ND	ND	57
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND	ND	ND	70	ND	ND	8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	200	ND	ND	24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND	ND	ND	490	ND	ND	97
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	40	ND	ND	20
OCDF	ND	ND	ND	70	ND	ND	41
Total 2,3,7,8-CDD	3450	4175	21437	525	ND	ND	2454
Total 2,3,7,8-TCDF	ND	NR	ND	3680	ND	ND	659
Total TEQ	126	112	459	725	ND	ND	211
Total TCDD	1987	269	1511	3900	ND	ND	11
Total PeCDD	ND	ND	ND	880	ND	500	608
Total HxCDD	2183	4273	12243	600	ND	1700	3450
Total HpCDD	2104	3243	12603	200	ND	500	1550
Total OCDD	2033	2227	13761	90	100	400	530
Total TCDF	ND	ND	ND	13400	200	300	1010
Total PeCDF	ND	ND	ND	6100	ND	1400	948
Total HxCDF	ND	ND	ND	3200	ND	1700	482
Total HpCDF	ND	ND	ND	720	ND	400	154
Total OCDF	ND	ND	ND	70	ND	100	41
Total CDD/CDF	8,307	10012	42118	29160	ND	7000	8783

ND = Tespit edilemedi

Ref. A: [356]

Ref. B: [357]

Ref. C: [362]

Ref. D: [363]

Çizelge EK-A3 Teknik pentaklorofenol (PCP) ürünlerinde belirlenmiş PCDD/PCDF konsantrasyonları

µg/kg	PCP 1973	PCP 1978	PCP 1979	PCP 1984	PCP4 1985	PCP 1986	PCP 1987	PCP 1987	PCP 1985- 88	PCP 1991	PCP 1987- 96	PCP 1987- 96	PCP
2,3,7,8-TCDD				ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND
1,2,3,7,8-PcDD				ND	ND	ND	1	2	ND	ND			ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD					6	8	ND	ND	8				ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD				2,2	2,565	1532	831	1,48	600				860
1,2,3,7,8,9-HxCDD				100	44	28	28	53	13				20
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD				100	210	106	78	99,9	89				36,4
OCDD				610	1,475x 10 ³	930	733	790	2,723x 10 ³	1,100x 10 ³			296,81
2,3,7,8-TCDF				ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			ND
1,2,3,7,8-PeCDF					ND	ND	0,5	0,2	ND	ND			ND
2,3,4,7,8-PeCDF					ND	ND	1,5	0,9	ND	ND			ND
1,2,3,4,7,8-HxCDF					49	34	125	163	67				200
1,2,3,6,7,8-HxCDF					5	4	ND	ND	2				ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF					5	ND	32	146	ND				ND
2,3,4,6,7,8-HxCDF					ND	ND	ND	ND	ND				ND
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF					34	29	11,28	19,94	22				2
1,2,3,4,7,8,9,-HpCDF					4,1	6,2	637	980	3,4				140
OCDF		130		130	222	233	118	137	237	170			19,94
Total				712,3	1,687,615	1,037,568	811,86	891,435	2,812,621				334,13
2,3,7,8-CDD					260,159	268,238	130,076	158,23	262,469				22,28
2,3,7,8-CDF					9	8	6		9				
Total TEQ				1970	4,445	2,736	1,853	2,321	4,173	1,27			811
Total TCDD	ND			ND	ND	ND	1,9	0,4	ND	ND	ND	ND	
Total PeCDD	ND			ND	ND	ND	6,5	15,2	ND	ND	ND	ND	
Total HxCDD	5,5		10	4,5	4,694	2,925	1,7	3,3	912	8,9	1,53	1,686	
Total HpCDD	98		296	135	283	134	154	198	117	130	62,9	61,083	
Total OCDD	220		1,386.10 ³	610	1,475,000	930	733	790	2,723,000	1,100,000		231,755	
Total TCDF	40	900		ND	6	ND	0.8	0,4	ND	ND	ND	54	
Total PeCDF	250	4	1,4		10	3	141	343	200	ND	ND	509	
Total HxCDF	22	32	9,9		1982	1,407	4,3	13,9	1,486	14	2,5	15,534	
Total HpCDF	150	120	88	62000	125	146	74	127	99	36	38,6	93,377	
Total OCDF	160	130	43	130	222	233	118	137	237	170		156,451	
Total CDD/CDF	655,8	1,280x10 ³	1,834,400	941,5	2,111,692	1,447,335	1,085,000	1,270,000	3,178,598	1,459,000		560,448	

Ref: U.S.EPA 1998 [360]

ÖRNEKLEME NOKTALARINA GÖRE PCDD/PCDF TÜRDEŞ PROFİLİ

Çizelge EK-B1 Davutpaşa örnekleme noktası için PCDD/PCDF türdeş profili

Davutpaşa	05/11	06/11	07/11	08/11	09/11	10/11	11/11	12/11	01/12	02/12	03/12	04/12	05/12
2,3,7,8-TCDD	0	0	3	0	0	6,06	34	34	12	33	15	2	0
1,2,3,7,8-PcDD	17	0	0	0	0	26,5	79	79	47	115	63	4	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	10	0	5	0	0	19	48	48	29	69	41	8	10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	2	13	0	0	38	88	100	49	138	70	9	16
1,2,3,7,8,9-HxCDD	15	2	6	11	0	27	77	84	49	115	56	6	10
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	202	12	92	77	25	280	765	836	447	1033	626	121	134
OCDD	233	66	133	99	38	425	1542	1448	865	1721	1199	210	216
PCDD	501	83	252	188	63	821	2633	2628	1498	3223	2072	361	386
2,3,7,8-TCDF	55	8	63	11	8	90	265	251	178	333	136	53	34
1,2,3,7,8-PeCDF	62	9	13	11	5,4	99	278	247	137	427	135	43	34
2,3,4,7,8-PeCDF	96	9	20	11	3	194	403	333	231	567	274	54	47
1,2,3,4,7,8-HxCDF	91	13	31	22	13	156	359	323	234	631	295	72	55
1,2,3,6,7,8-HxCDF	80	15	20	47	13	173	365	417	240	688	378	96	55
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	5	0	0	7	9	24	28	15	44	10	0,0	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	85	11	26	27	13	160	347	318	210	574	314	66	60
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	294	50	98	109	36	465	1059	891	592	2410	1022	432	184
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	47	9	10	14	5	63	112	9471	90	465	102	49	25
OCDF	170	32	63	72	24	206	453	423	302	1377	463	126	166
PCDF	980	161	344	321	127	1615	3666	12703	2229	7515	3127	990	665
PCDD/F	1481	244	596	509	190	2436	6298	15331	3727	10739	5199	1351	1051

Davutpaşa	06/12	07/12	08/12	09/12	10/12	01/13	02/13	03/13	04/13	05/13	Ortalama	%
2,3,7,8-TCDD	0	0	0	4	0	6	20	15	13	6,1	9	0,3
1,2,3,7,8-PcDD	0	0	0	20	2	26	48	47	36	24,4	28	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	17	6	24	36	32	35	22	20	1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0	41	9	44	69	72	50	32	38	1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	9	0	27	7	40	51	63	70	30,5	33	1
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	25	55	41	218	63	368	605	493	571	314	322	10
OCDD	44	67	140	306	112	640	1154	996	965	473	569	17
PCDD	69	130	181	634	198	1148	1984	1717	1739	903	1018	31
2,3,7,8-TCDF	0	19	20	57	16	130	245	144	81	101	100	3
1,2,3,7,8-PeCDF	0	0	0	21	10	143	193	163	58	131	97	3
2,3,4,7,8-PeCDF	0	18	16	73	16	136	236	218	198	103	141	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0	19	18	97	22	139	246	224	210	215	151	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0	21	17	93	32	142	246	237	386	131	169	5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	10	0	11	14	17	0	28	10	0,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	32	20	103	26	129	240	211	195	114	143	4
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	51	129	66	340	82	366	790	583	635	77,3	468	14
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	7	8	68	4	42	92	76	61	84,8	474	14
OCDF	22	62	36	254	43	6443	341	395	711	566	554	17
PCDF	73	308	201	1115	252	7681	2642	2267	2534	1553	2307	69
PCDD/F	142	438	382	1749	450	8829	4626	3984	4274	2456	3325	100

Çizelge EK-B2 Yıldız örnekleme noktası için PCDD/PCDF türdeş profili

YILDIZ	05/ 11	06/11	07/ 11	08/ 11	09/ 11	10/ 11	11/ 11	12/ 11	01/ 12	02/ 12	03/ 12	04/ 12	05/ 12
2,3,7,8-TCDD	0	0	0	0	0	0	5	9	0	25	6	0	2
1,2,3,7,8-PcDD	0	0	0	4	0	11	7	37	0	75	26	0	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0	11	10	24	0	52	17	7	3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	9	6	0	0	20	16	54	0	91	45	12	7
1,2,3,7,8,9-HxCDD	12	4	6	0	0	19	15	49	0	91	35	13	4
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	136	37	54	11	25	219	231	372	147	839	435	97	85
OCDD	242	123	110	22	50	463	573	1072	176	1957	1078	149	163
PCDD	391	173	176	37	75	743	857	1617	323	3129	1642	279	268
2,3,7,8-TCDF	12	14	55	5	0	45	40	49	63	217	70	52	28
1,2,3,7,8-PeCDF	8,2	20	9	0	2	50	38	147	26	231	26	28	19
2,3,4,7,8-PeCDF	28	21	9	10	0	65	51	160	40	313	77	45	20
1,2,3,4,7,8-HxCDF	38	15	16	0	7	64	38	159	44	287	21	51	32
1,2,3,6,7,8-HxCDF	36	28	14	0	7	64	92	184	37	356	19	33	34
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0	7	0	6	15	0	17	1	0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	34	26	19	0	7	65	41	147	41	252	14	41	24
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	116	97	53	24	37	185	118	378	81	908	4	132	88
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	13	9	0	5	27	17	38	13	133	1	19	12
OCDF	73	72	28	13	32	70	51	181	47	412	0	74	78
PCDF	346	306	213	52	104	635	492	1457	393	3126	233	474	335
PCDD/F	736	480	389	89	179	1378	1349	3075	715	6255	1875	753	603
YILDIZ	06/12	07/12	08/12	09/12	10/12	01/13	02/13	03/13	04/13	05/13	Ortalama	%	
2,3,7,8-TCDD	0	0	0	0	0	0	10	7	6	0	3	0	
1,2,3,7,8-PcDD	0	0	0	4	0	17	15	19	12	4	10	1	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	4	5	16	17	18	13	7	9	1	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0	6	7	26	28	30	29	9	17	1	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0	5	5	35	23	0	28	7	15	1	
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	26	19	23	68	49	337	329	308	285	90	184	15	
OCDD	52	44	53	153	144	620	637	770	538	123	405	32	
PCDD	78	64	77	240	209	1050	1060	1152	911	240	643	51	
2,3,7,8-TCDF	5	0	3	24	4	87	146	58	51	18	45	4	
1,2,3,7,8-PeCDF	3	0	4	13	4	87	89	95	73	25	43	3	
2,3,4,7,8-PeCDF	3	5	4	19	11	71	112	114	114	42	58	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6	8	12	22	14	94	119	134	111	34	58	5	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	6	4	12	26	19	89	126	175	101	34	65	5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0	5	9	6	0	0	11	3	0	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	12	0	25	18	97	104	114	95	42	53	4	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	16	32	86	61	243	327	308	417	99	166	13	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0	3	15	9	28	45	42	44	11	21	2	
OCDF	0	13	11	68	29	112	135	182	576	71	101	8	
PCDF	24	58	82	298	174	917	1209	1221	1582	389	614	49	
PCDD/F	102	122	159	538	383	1967	2269	2373	2493	629	1257	100	

Çizelge EK-B3 Fenertepe örnekleme noktası için PCDD/PCDF türdeş profili

Fenertepe	05/ 11	06/ 11	07/ 11	08/ 11	09/ 11	10/ 11	11/ 11	12/ 11	01/ 12	02/ 12	03/ 12	04/ 12	05/ 12
2,3,7,8-TCDD	0	0	0	0	0	0	3	2	0	12	2	0	7
1,2,3,7,8-PcDD	0	0	0	3	3	3	3	16	0	40	11	0	8
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	6	0	0	0	10	13	7	24	9	0	8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	2	19	5	0	6	29	31	11	46	12	0	12
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3	2	17	0	0	6	21	26	8	37	8	0	12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	27	19	117	29	11	45	175	314	95	363	140	30	131
OCDD	49	55	176	54	8	84	251	559	185	655	228	170	209
PCDD	81	79	333	92	22	144	491	963	307	1176	409	200	386
2,3,7,8-TCDF	8	6	82	8	4	14	14	72	25	101	58	7	18
1,2,3,7,8-PeCDF	27	5	32	13	3	14	28	81	35	130	41	0	17
2,3,4,7,8-PeCDF	6	7	28	19	8	17	55	98	44	192	54	9	32
1,2,3,4,7,8-HxCDF	36	5	67	28	8	30	59	106	52	186	75	32	50
1,2,3,6,7,8-HxCDF	36	13	52	24	6	29	54	145	49	143	70	30	50
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0	0	6	7	7	5	12	5	0	7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	36	9	40	23	8	28	79	107	47	161	61	17	72
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	43	29	193	77	27	116	257	307	148	589	264	114	198
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	7	29	5	0	15	26	39	21	77	29	13	25
OCDF	36	17	177	28	12	124	114	169	69	244	176	65	139
PCDF	229	98	698	224	76	393	692	1130	493	1836	834	289	607
PCDD/F	311	176	1032	316	98	538	1183	2093	800	3012	1243	488	993
Fenertepe	06/12	07/12	08/12	09/12	10/12	01/13	02/13	03/13	04/13	05/13	Ortalama	%	
2,3,7,8-TCDD	0	0	0	2	0	8	2	3	0	0	2	0	
1,2,3,7,8-PcDD	0	0	0	3	0	22	8	14	7	2	6	1	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	7	0	24	8	10	15	3	6	1	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0	8	0	35	16	23	16	3	12	1	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0	7	0	57	10	11	10	3	10	1	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	8	18	49	22	338	133	161	96	58	103	11	
OCDD	15	18	38	75	40	580	200	267	142	136	182	20	
PCDD	15	25	56	151	62	1063	378	488	285	206	322	36	
2,3,7,8-TCDF	6	30	4	24	0	264	59	53	32	17	39	4	
1,2,3,7,8-PeCDF	4	4	5	12	0	162	39	57	41	15	33	4	
2,3,4,7,8-PeCDF	4	4	10	23	5	140	53	75	58	16	42	5	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4	0	16	30	8	172	69	77	66	21	52	6	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4	0	17	35	8	182	133	92	70	19	55	6	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	4	0	14	5	0	0	0	3	0	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	0	25	31	7	156	68	64	69	20	49	5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	0	73	100	19	463	259	200	329	72	169	19	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0	14	21	10	42	30	37	42	17	22	2	
OCDF	0	0	37	70	26	229	142	123	625	60	117	13	
PCDF	21	38	202	350	83	1825	856	778	1332	256	580	64	
PCDD/F	36	63	258	501	144	2888	1234	1266	1617	461	902	10	0

EK-C

GAZ/PARTİKÜL DAĞILIMININ MEVSİMSEL DEĞİŞİMİ

Çizelge EK-C1 Davutpaşa örnekleme noktası için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi

	İlbahar 2012		İlkbahar 2013		Yaz 2011		Yaz 2012	
	G	P	G	P	G	P	G	P
2,3,7,8-TCDD	4	2	7	5	1	B	2	B
1,2,3,7,8-PcDD	3	19	12	24	B	B	3	B
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1	19	4	25	2	B	B	B
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	30	4	47	2	3	5	B
1,2,3,7,8,9-HxCDD	B	24	5	49	2	4	5	3
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	2	292	9	451	11	50	12	32
OCDD	13	529	6	805	12	87	9	80
2,3,7,8-TCDF	51	24	72	36	23	4	14	3
1,2,3,7,8-PeCDF	31	40	48	70	8	3	7	B
2,3,4,7,8-PeCDF	32	93	56	117	8	4	10	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	19	122	37	179	11	11	12	7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	19	157	43	209	11	16	11	7
1,2,3,7,8,9-HxCDF	B	5	1	14	B	2	B	B
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7	140	13	161	7	15	11	12
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	15	530	19	413	19	67	35	47
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	B	59	2	72	1	10	B	7
OCDF	5	246	1	556	B	56	B	40
Toplam	204	2330	339	3233	118	331	138	243
	Sonbahar 2011		Sonbahar 2012		Kış 2012		Kış 2013	
	G	P	G	P	G	P	G	P
2,3,7,8-TCDD	8	11	4	B	14	17	5	8
1,2,3,7,8-PcDD	6	47	6	10	6	78	5	32
1,2,3,4,7,8-HxCDD	B	34	3	9	B	49	B	30
1,2,3,6,7,8-HxCDD	B	63	4	21	B	96	3	55
1,2,3,7,8,9-HxCDD	B	52	3	14	B	82	B	45
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	6	355	4	136	13	768	6	481
OCDD	12	660	7	206	17	1339	13	891
2,3,7,8-TCDF	53	102	28	9	87	167	82	106
1,2,3,7,8-PeCDF	28	100	7	8	29	241	37	131
2,3,4,7,8-PeCDF	32	251	19	26	21	356	19	166
1,2,3,4,7,8-HxCDF	8	168	17	43	6	392	7	185
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8	175	17	46	6	445	6	188
1,2,3,7,8,9-HxCDF	B	13	B	10	B	29	B	13
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6	170	7	57	3	366	4	183
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8	515	12	199	9	1295	5	573
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	B	60	B	36	B	3342	B	67
OCDF	B	228	B	148	B	701	6	255
Toplam	176	3003	137	978	210	9763	198	3408

Çizelge EK-C2 Yıldız örnekleme noktası için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi

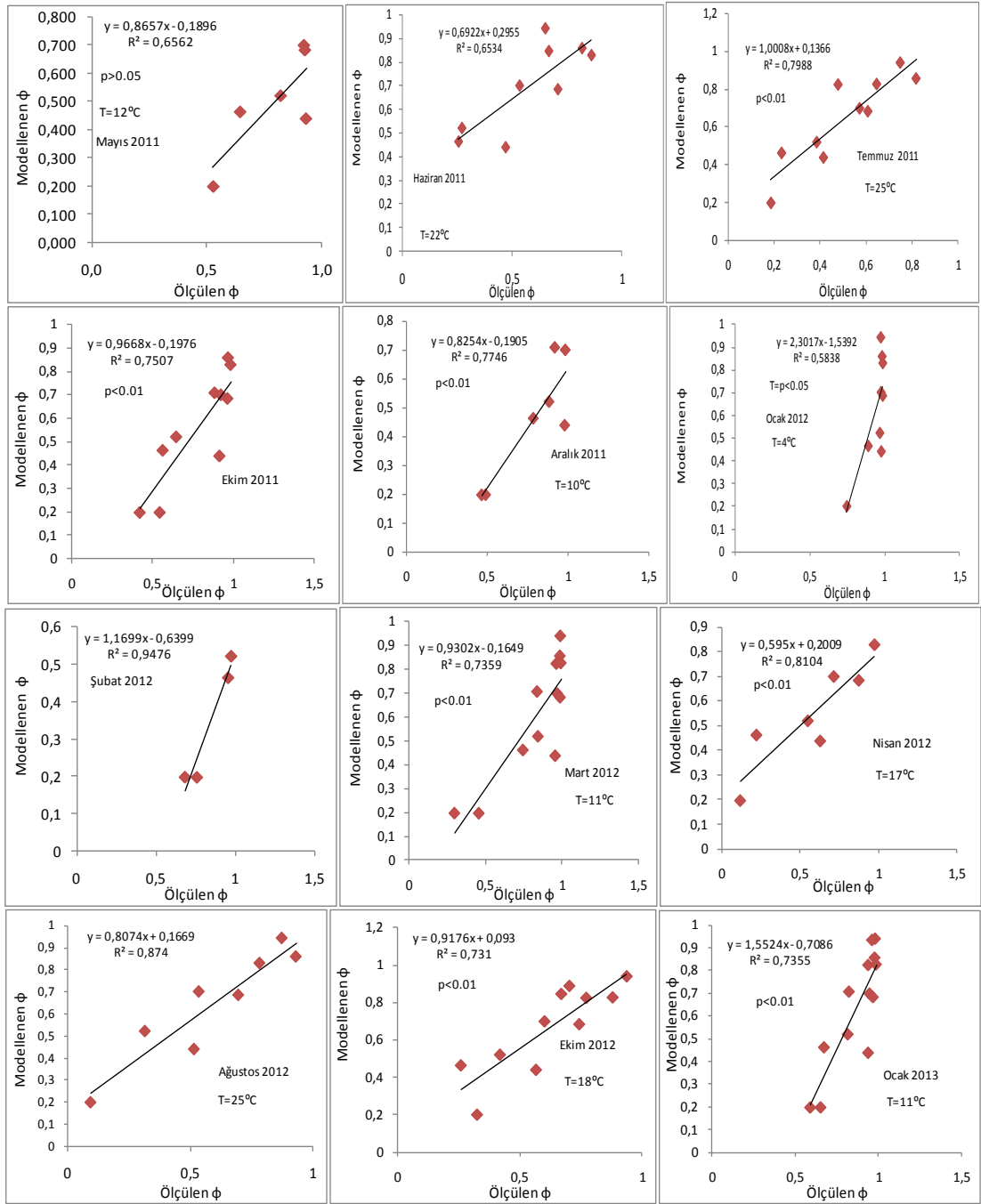
	İlkbahar 2012		İlkbahar 2013		Yaz 2011		Yaz 2012	
	G	P	G	P	G	P	G	P
2,3,7,8-TCDD	1	1	3	2	B	B	1	B
1,2,3,7,8-PcDD	4	6	2	10	B	1	1	B
1,2,3,4,7,8-HxCDD	B	9	B	13	B	B	B	B
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1	20	B	23	1	4	B	B
1,2,3,7,8,9-HxCDD	B	17	B	12	1	2	B	B
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	5	200	B	227	B	34	2	21
OCDD	6	457	4	473	12	73	B	50
2,3,7,8-TCDF	41	9	28	15	17	7	3	1
1,2,3,7,8-PeCDF	15	9	19	46	6	3	3	1
2,3,4,7,8-PeCDF	14	33	19	71	7	6	3	2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7	28	8	85	6	4	4	4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5	24	10	93	6	8	4	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	B	B	B	4	B	B	1	B
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1	25	2	82	4	11	2	2
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	B	75	6	269	12	46	1	15
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	B	11	B	32	B	7	B	1
OCDF	B	51	B	276	B	38	B	8
Toplam	100	977	99	1732	74	245	25	108
	Sonbahar 2011		Sonbahar 2012		Kış 2012		Kış 2013	
	G	P	G	P	G	P	G	P
2,3,7,8-TCDD	1	1	B	B	4	7	5	1
1,2,3,7,8-PcDD	B	6	B	2	3	34	2	14
1,2,3,4,7,8-HxCDD	B	7	B	4	B	25	B	17
1,2,3,6,7,8-HxCDD	B	12	1	5	B	48	B	27
1,2,3,7,8,9-HxCDD	B	12	0	5	B	47	B	29
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	6	152	0	59	5	448	6	327
OCDD	22	341	5	143	B	1068	10	619
2,3,7,8-TCDF	18	10	9	5	43	66	75	41
1,2,3,7,8-PeCDF	11	19	5	3	33	101	38	49
2,3,4,7,8-PeCDF	5	34	7	8	16	155	36	56
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2	34	5	13	6	157	14	93
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2	52	7	16	1	191	14	93
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	2	B	2	1	9	B	8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2	35	4	18	B	146	5	95
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDF	9	104	6	68	B	456	9	276
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2	15	B	12	B	61	B	37
OCDF	8	43	B	49	B	213	B	124
Toplam	92	877	48	412	114	3234	214	1905

Çizelge EK-C3 Fenertepe örnekleme noktası için gaz/partikül dağılımının mevsimsel değişimi

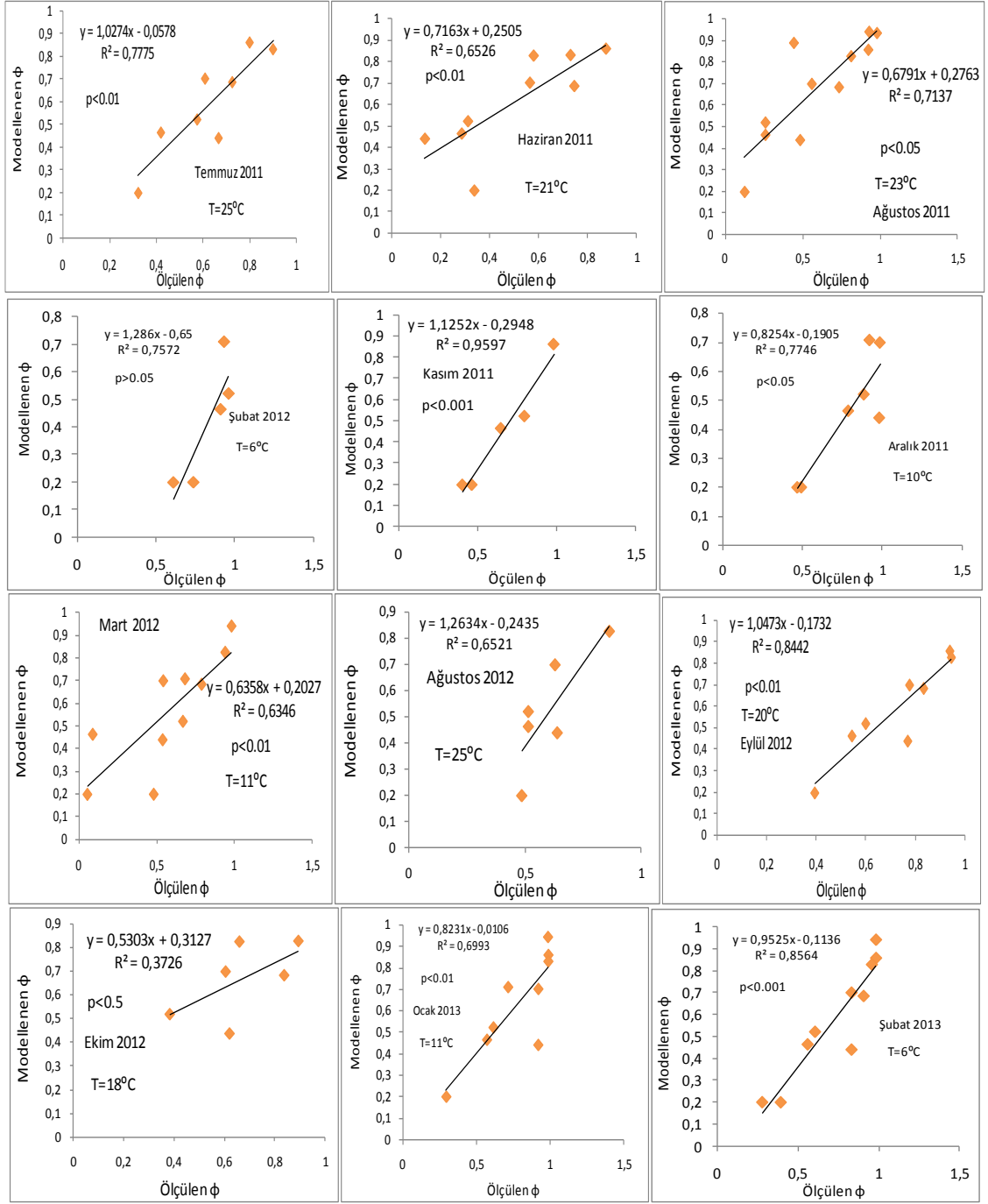
	İlkbahar 2012		İlkbahar 2013		Yaz 2011		Yaz 2012	
	G	P	G	P	G	P	G	P
2,3,7,8-TCDD	2	1	1	B	B	B	B	B
1,2,3,7,8-PcDD	2	4	3	5	1	B	B	B
1,2,3,4,7,8-HxCDD	B	5	3	6	2	B	B	B
1,2,3,6,7,8-HxCDD	B	8	5	9	7	2	B	B
1,2,3,7,8,9-HxCDD	B	7	1	7	4	2	B	B
1,2,3,4,6,7,8,-HpCDD	B	100	4	101	22	33	2	6
OCDD	11	191	8	174	25	70	2	21
2,3,7,8-TCDF	21	7	26	8	29	3	13	B
1,2,3,7,8-PeCDF	12	7	24	14	15	2	4	B
2,3,4,7,8-PeCDF	15	17	27	22	16	2	5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14	39	19	36	27	6	5	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	12	38	21	39	22	7	4	3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	B	4	B	B	B	B	B	B
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7	43	13	38	14	10	5	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	13	179	35	165	49	51	11	13
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	B	23	1	30	5	9	1	3
OCDF	B	127	1	268	14	60	2	11
Toplam	109	799	192	923	251	257	55	63
	Sonbahar 2011		Sonbahar 2012		Kış 2012		Kış 2013	
	G	P	G	P	G	P	G	P
2,3,7,8-TCDD	1	B	1	B	3	2	2	3
1,2,3,7,8-PcDD	2	1	2	B	3	16	2	13
1,2,3,4,7,8-HxCDD	B	3	2	2	B	15	B	16
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2	9	2	2	B	29	B	25
1,2,3,7,8,9-HxCDD	B	9	2	2	B	24	B	34
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2	75	3	33	B	257	2	234
OCDD	7	108	4	53	B	466	5	385
2,3,7,8-TCDF	10	1	11	1	37	29	118	44
1,2,3,7,8-PeCDF	9	6	4	2	19	62	37	63
2,3,4,7,8-PeCDF	15	12	8	6	16	96	25	71
1,2,3,4,7,8-HxCDF	10	22	8	11	5	110	9	111
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10	20	9	12	4	108	10	147
1,2,3,7,8,9-HxCDF	B	4	B	2	B	8	B	10
2,3,4,6,7,8-HxCDF	7	31	5	14	B	105	4	108
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	14	119	12	48	B	348	5	356
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	B	14	2	14	B	46	B	36
OCDF	B	83	1	47	B	160	B	186
Toplam	89	518	74	249	87	1881	220	1841

EK-D

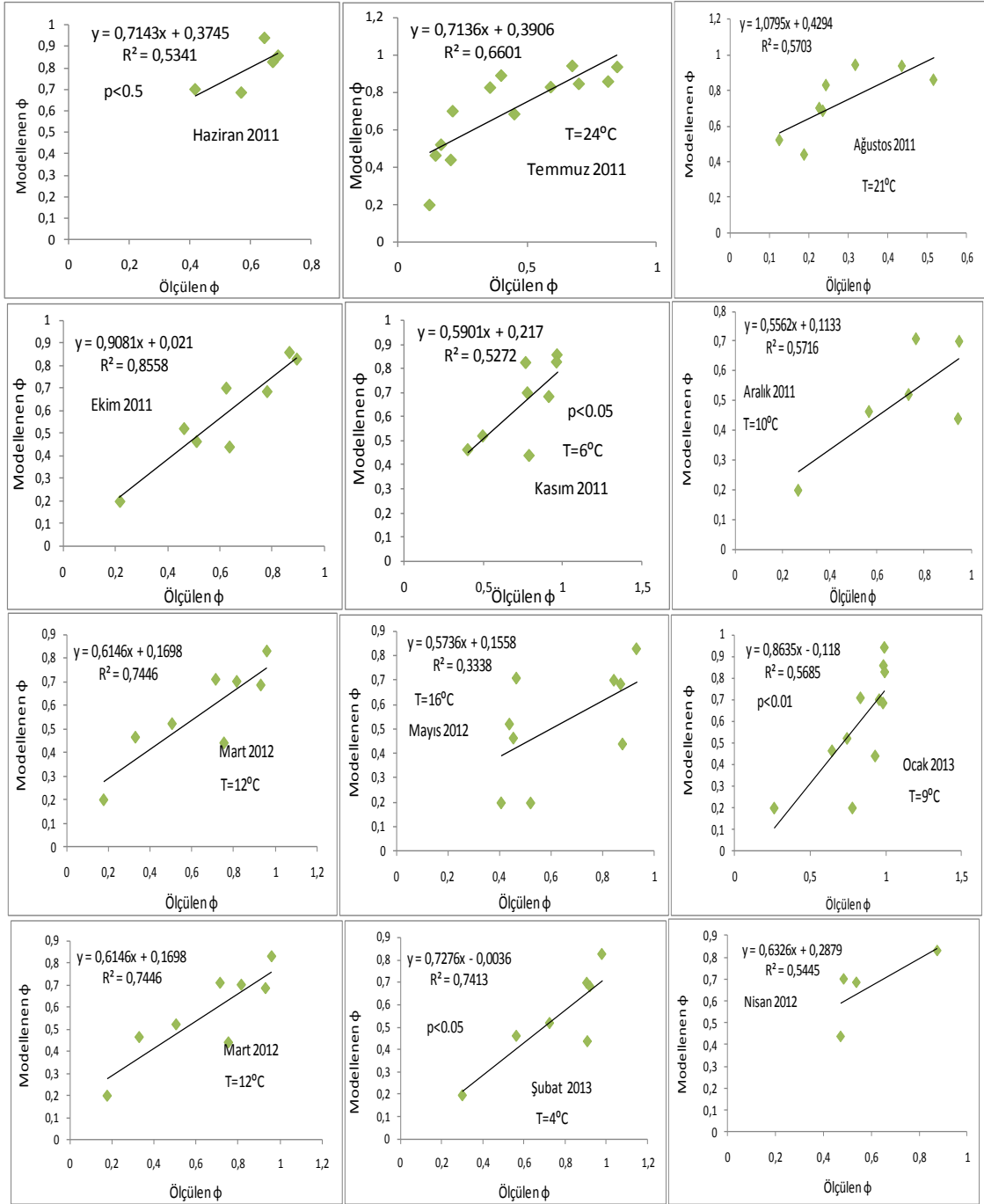
JUNGE-PANKOW MODEL GRAFİKLERİ



Şekil EK-D1 Davutpaşa örnekleme noktası için Junge-Pankow model grafikleri



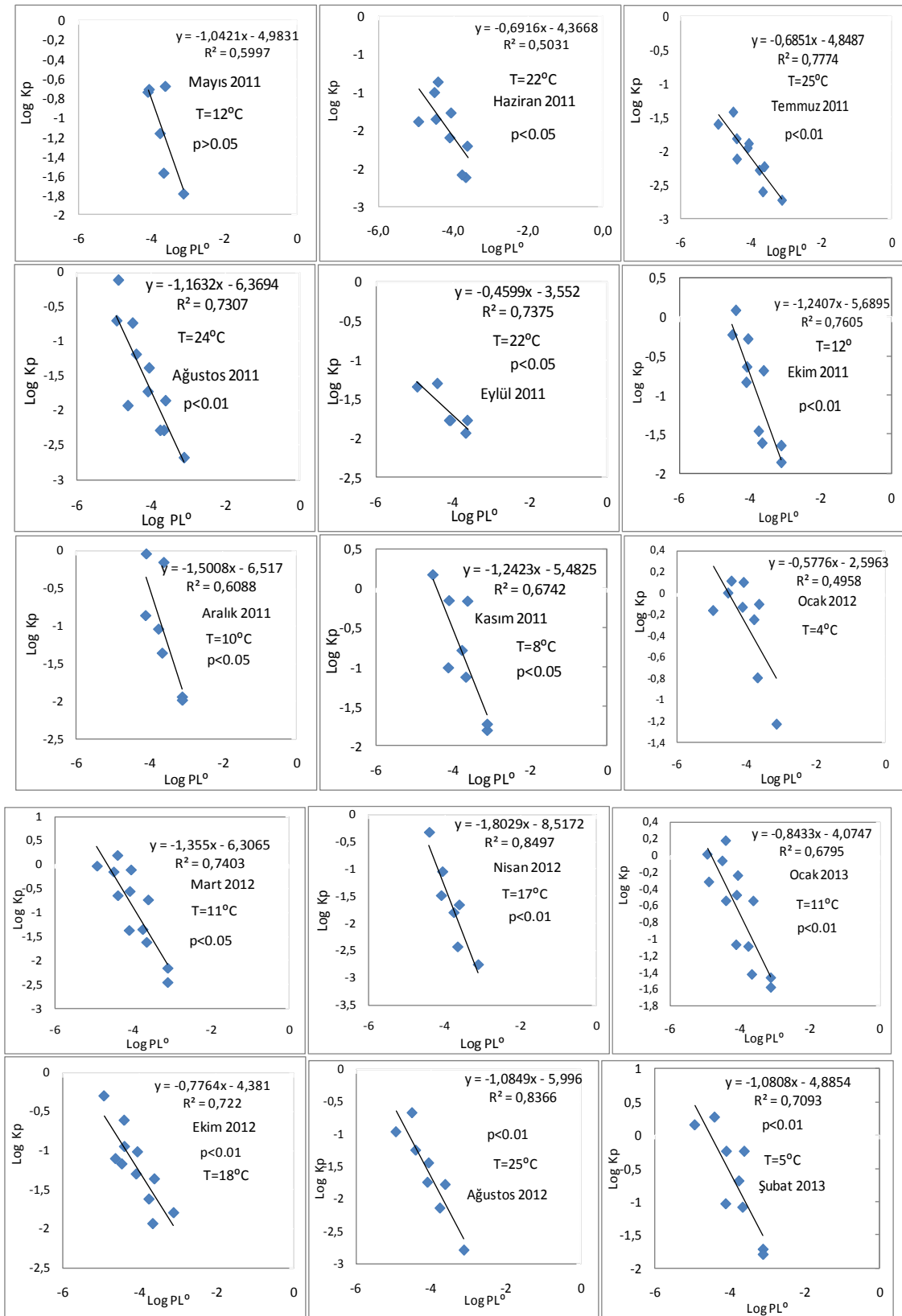
Şekil EK-D2 Yıldız örnekleme noktası için Junge-Pankow model grafikleri



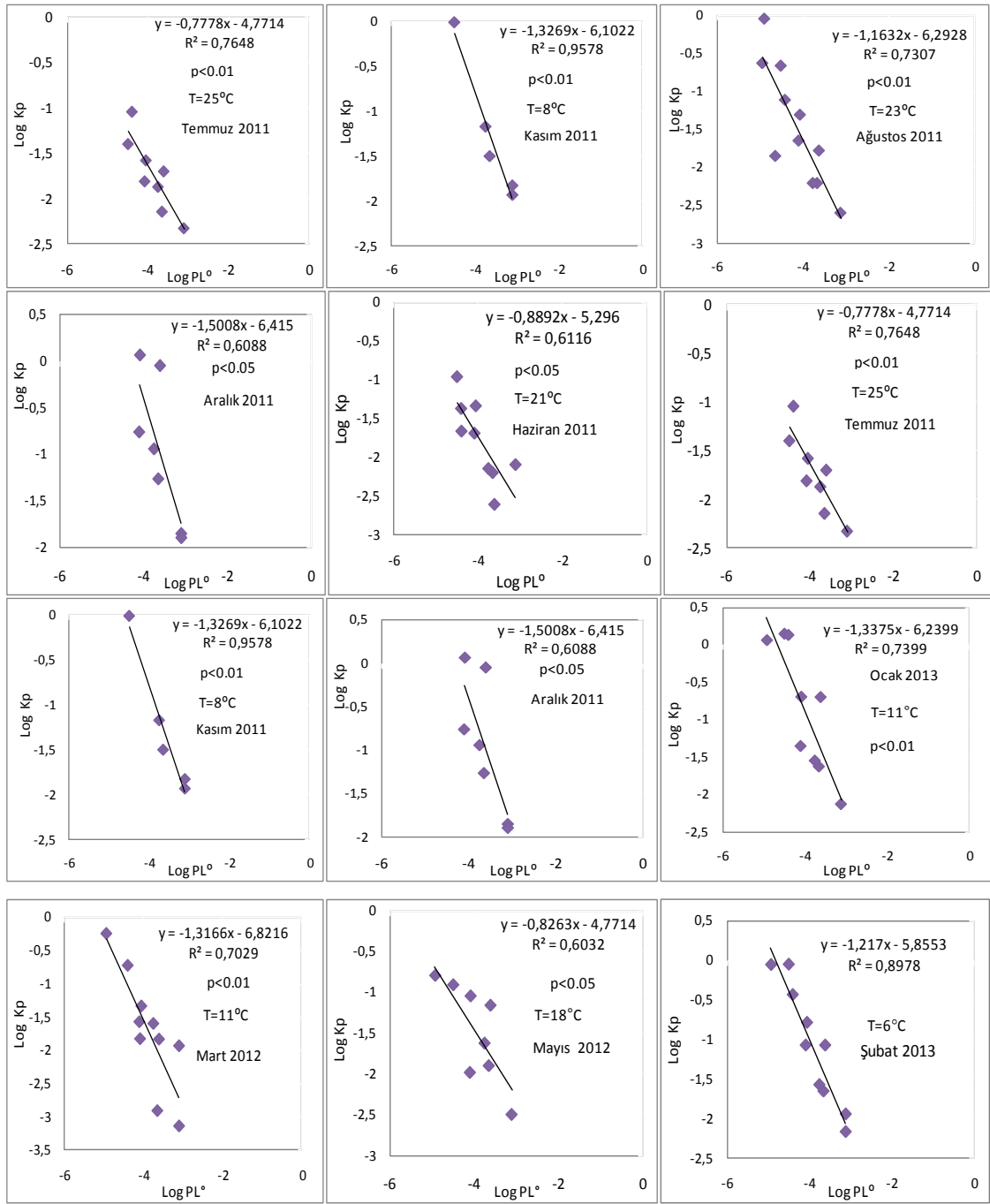
Şekil EK-D3 Fenertepe örnekleme noktası için Junge-Pankow model grafikleri

EK-E

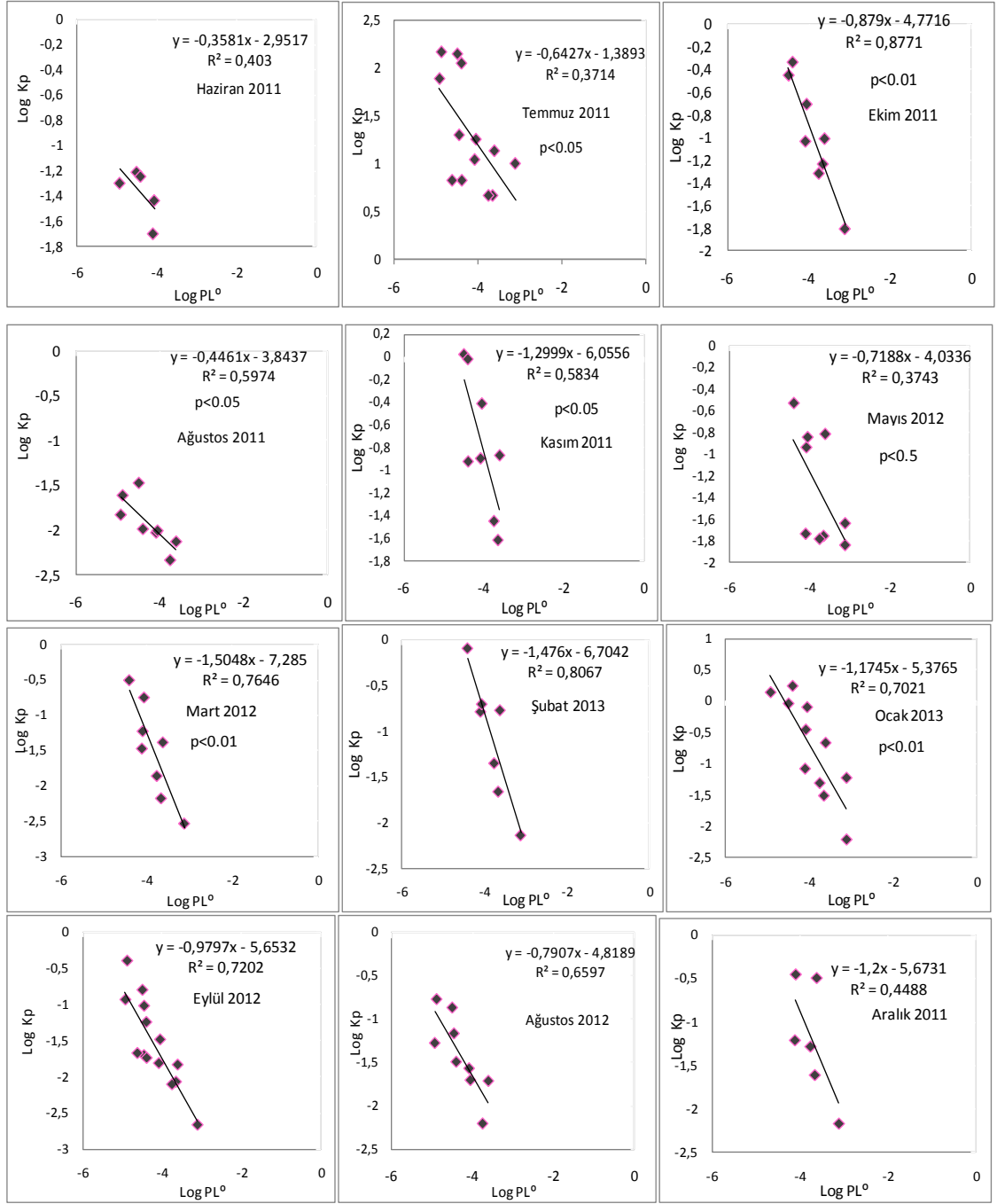
LOG KP-LOG PLO MODEL GRAFİKLERİ



Şekil EK-E1 Davutpaşa örnekleme noktası için LOG KP-LOG PL⁰ model grafikleri



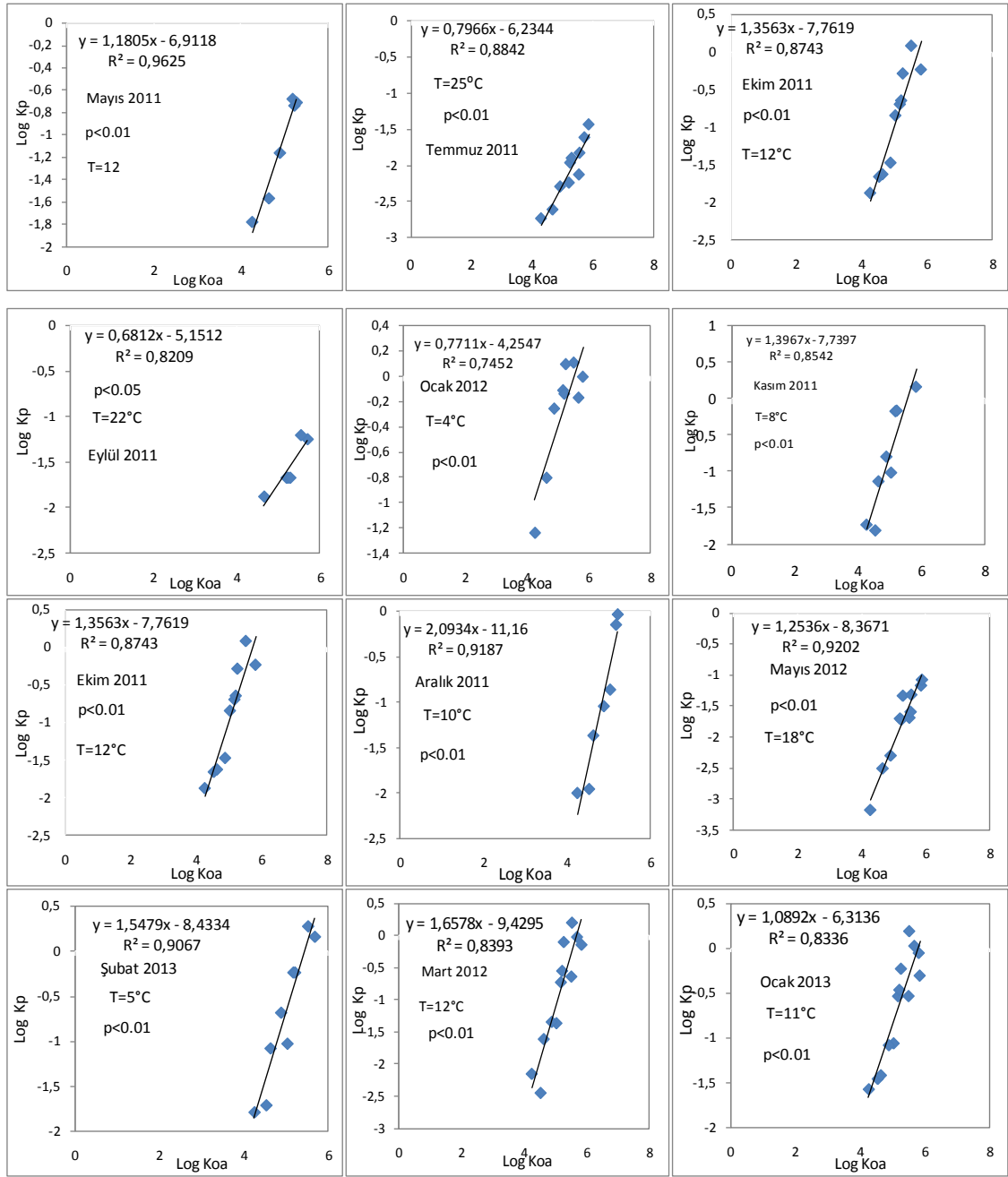
Şekil EK-E2 Yıldız örnekleme noktası için LOG KP-LOG PL⁰ model grafikleri



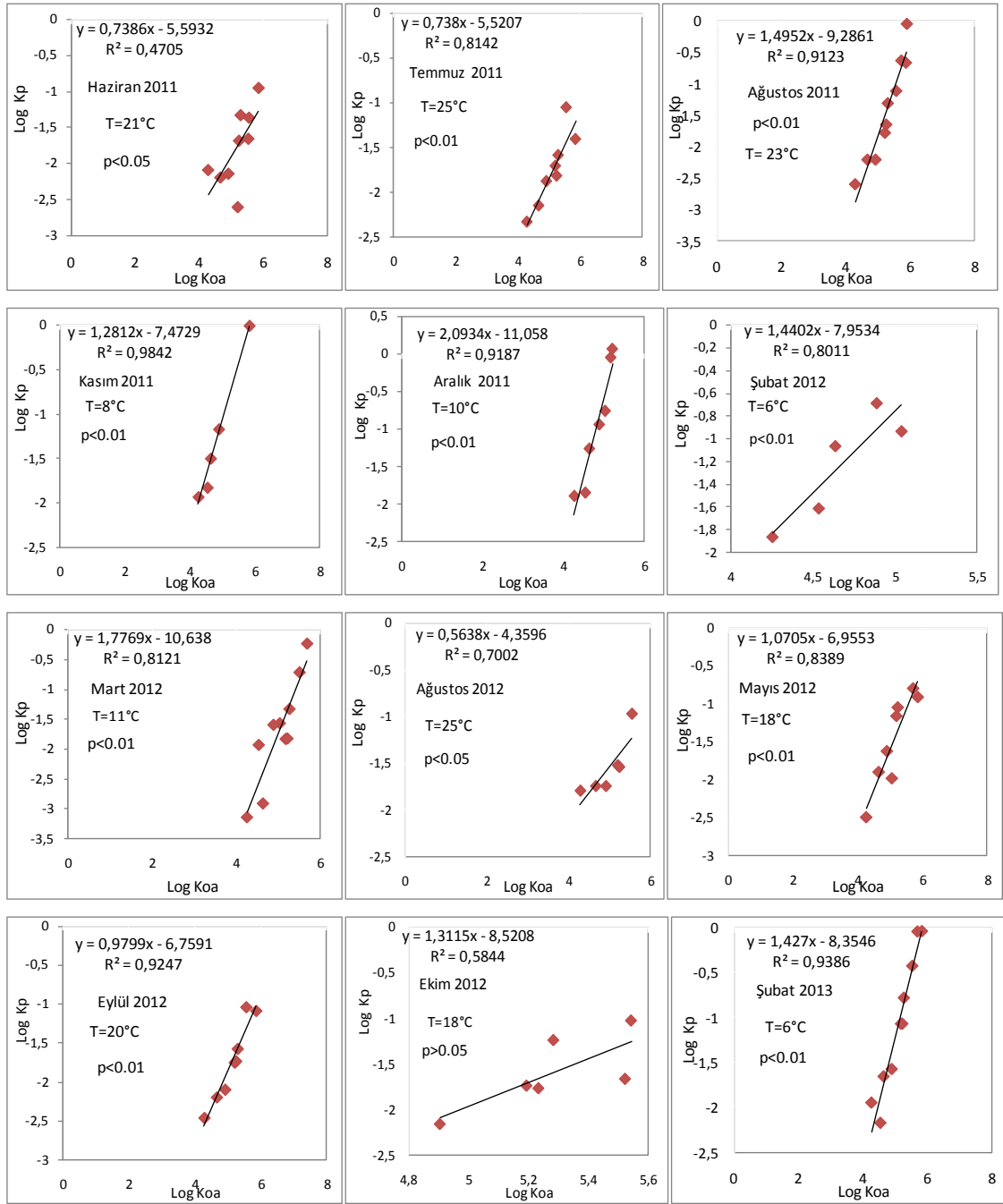
Şekil EK-E3 Fenertepe örnekleme noktası için LOG KP-LOG PL⁰ model grafikleri

EK-F

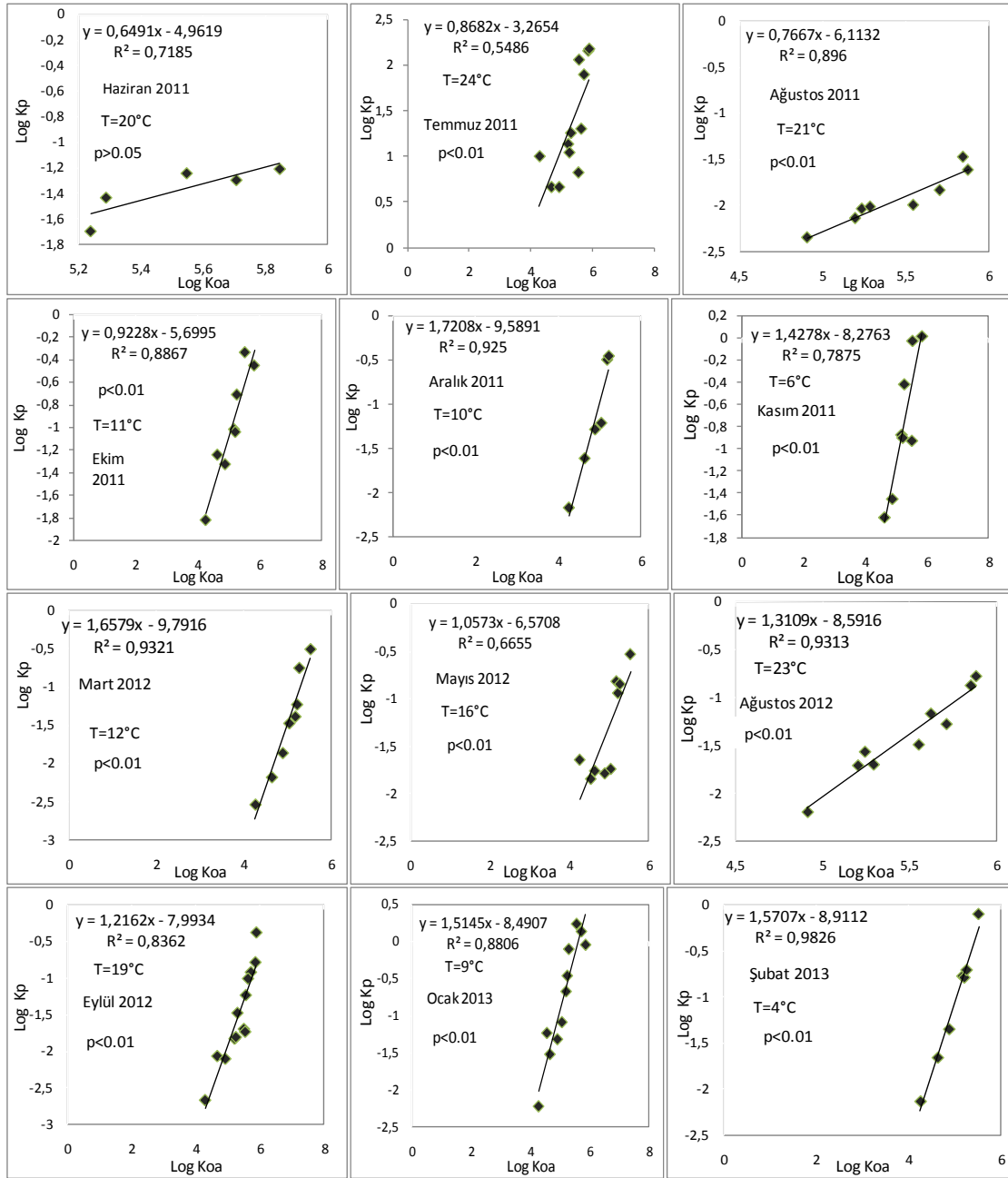
LOG KP-LOG KOA MODEL GRAFİKLERİ



Şekil EK-F1 Davutpaşa örnekleme noktası için LOG KP-LOG KOA model grafikleri



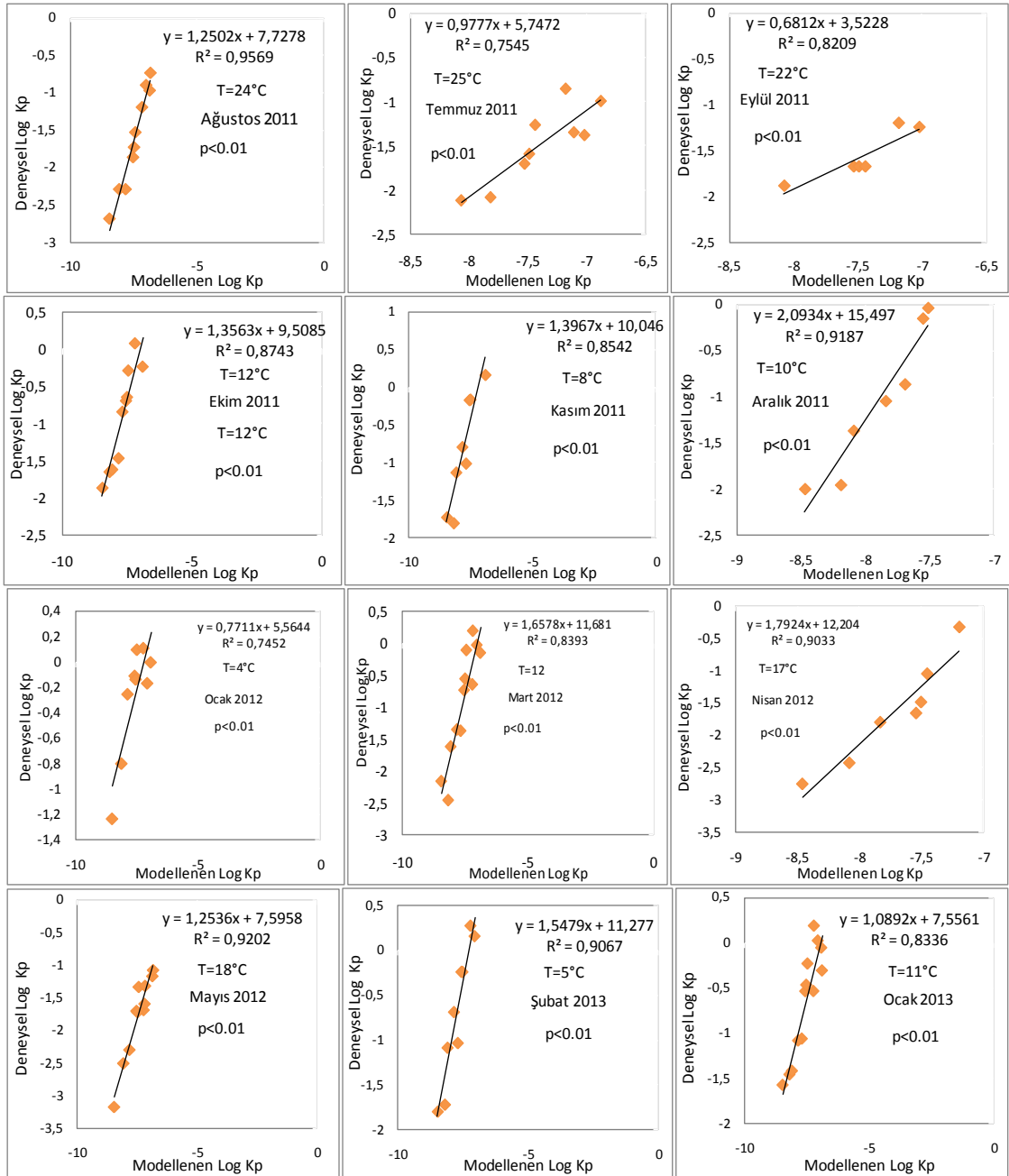
Şekil EK-F2 Yıldız örnekleme noktası için LOG KP-LOG KOA model grafikleri



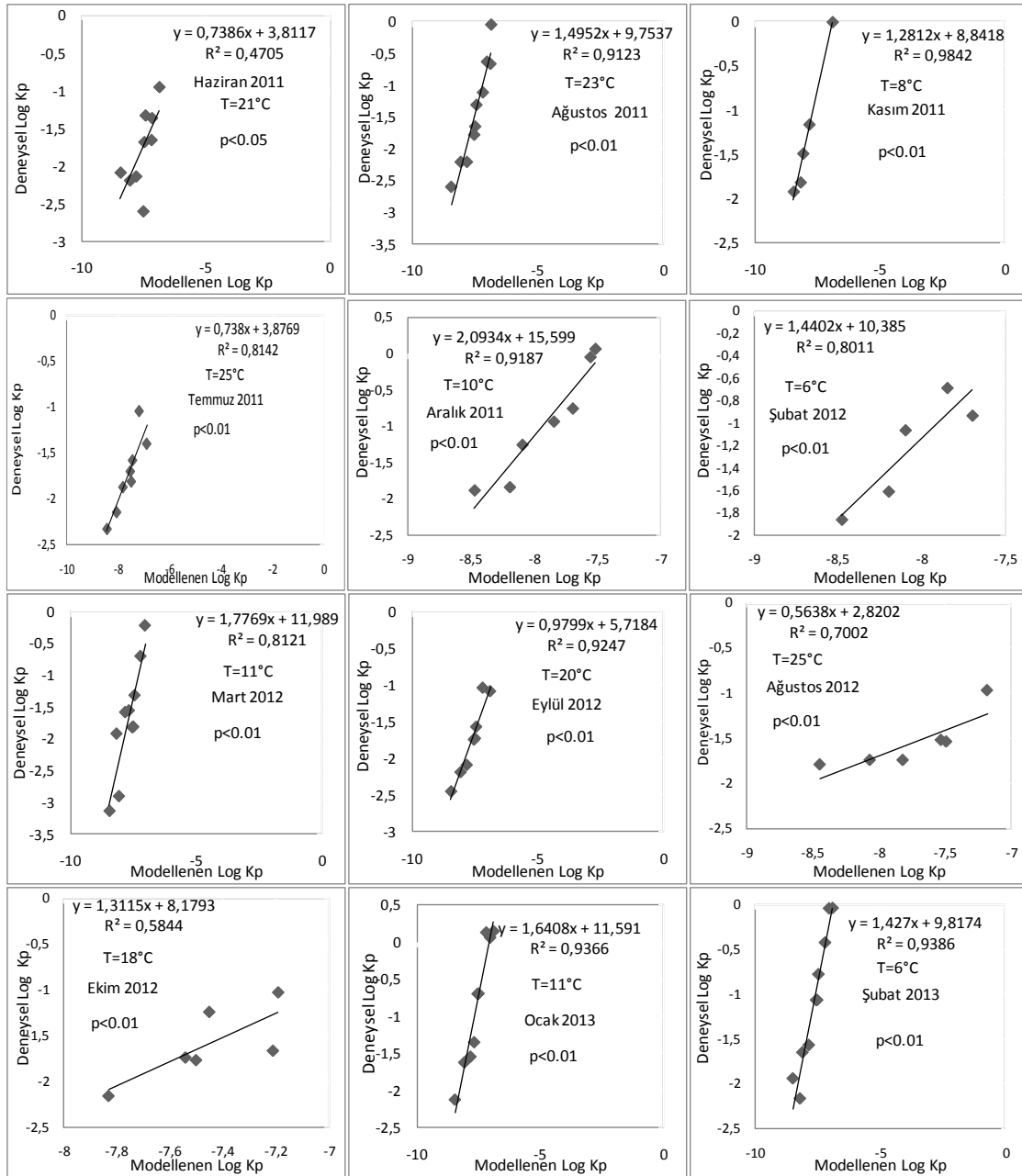
Şekil EK-F3 Fenertepe örnekleme noktası için LOG KP-LOG KOA model grafikleri

EK-G

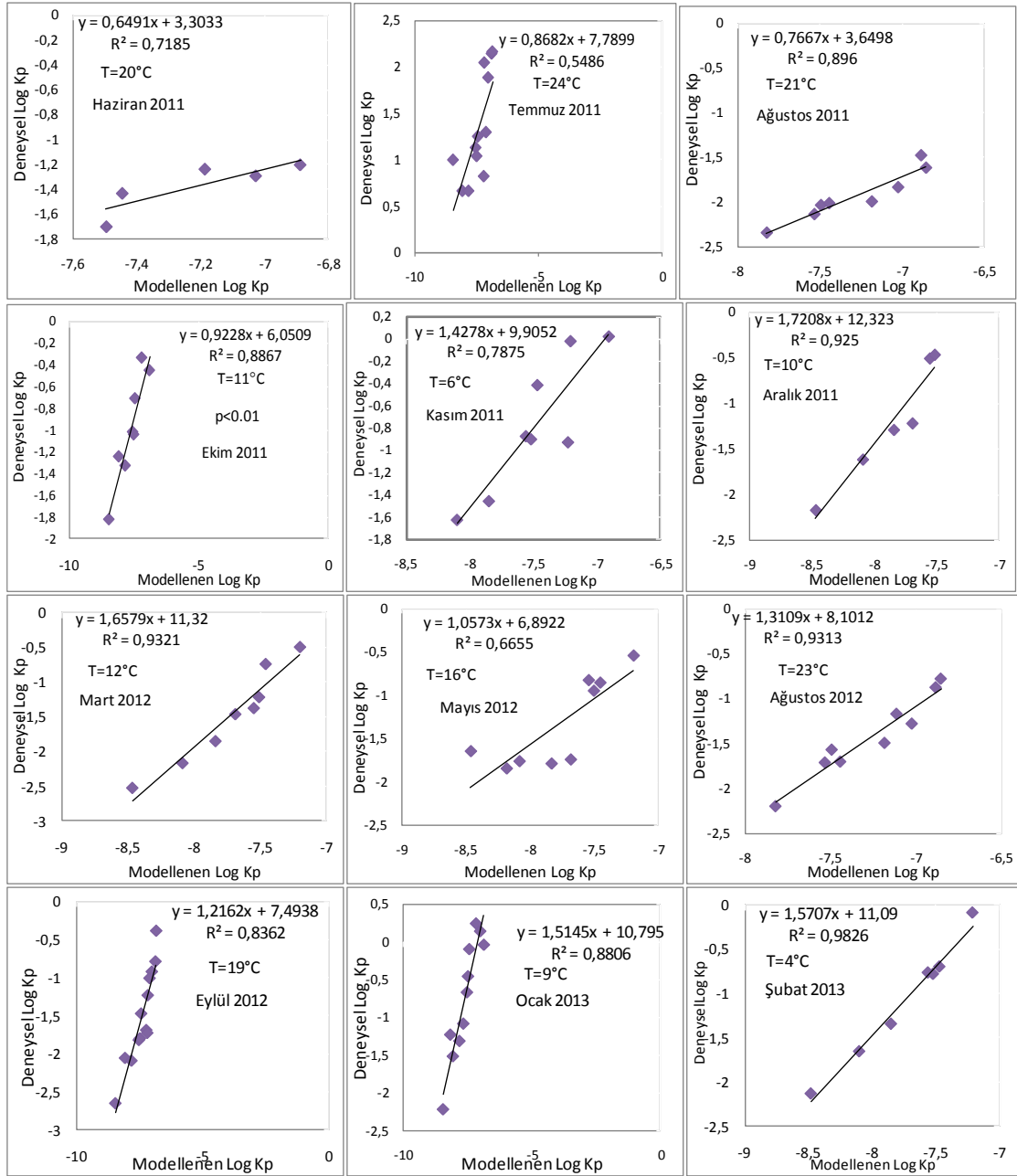
HARNER-BİDLEMAN MODEL GRAFİKLERİ



Şekil EK-G1 Davutpaşa örnekleme noktası için Harner-Bidleman model grafikleri



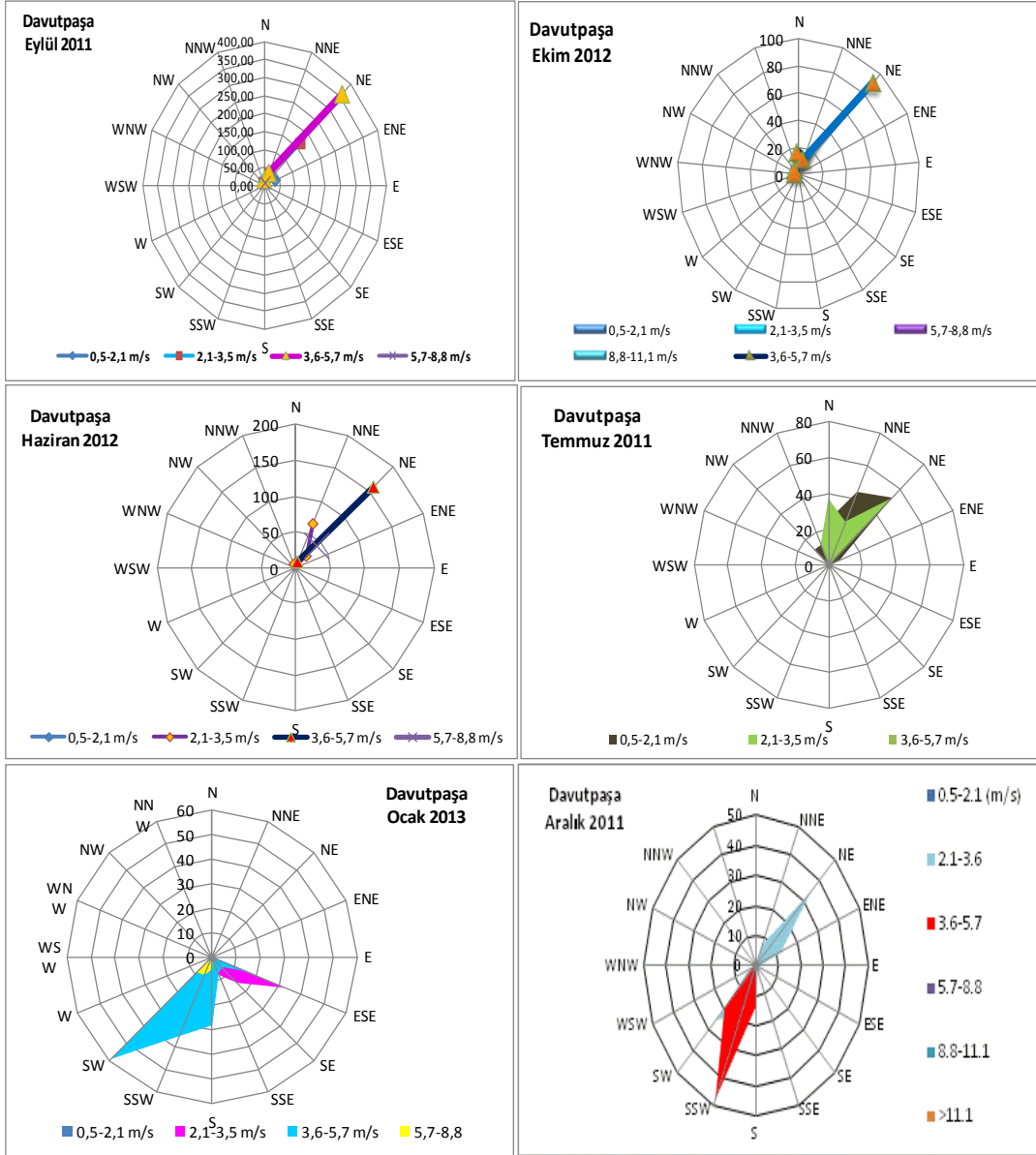
Şekil EK-G2 Yıldız örnekleme noktası için Harner-Bidleman model sonuçları



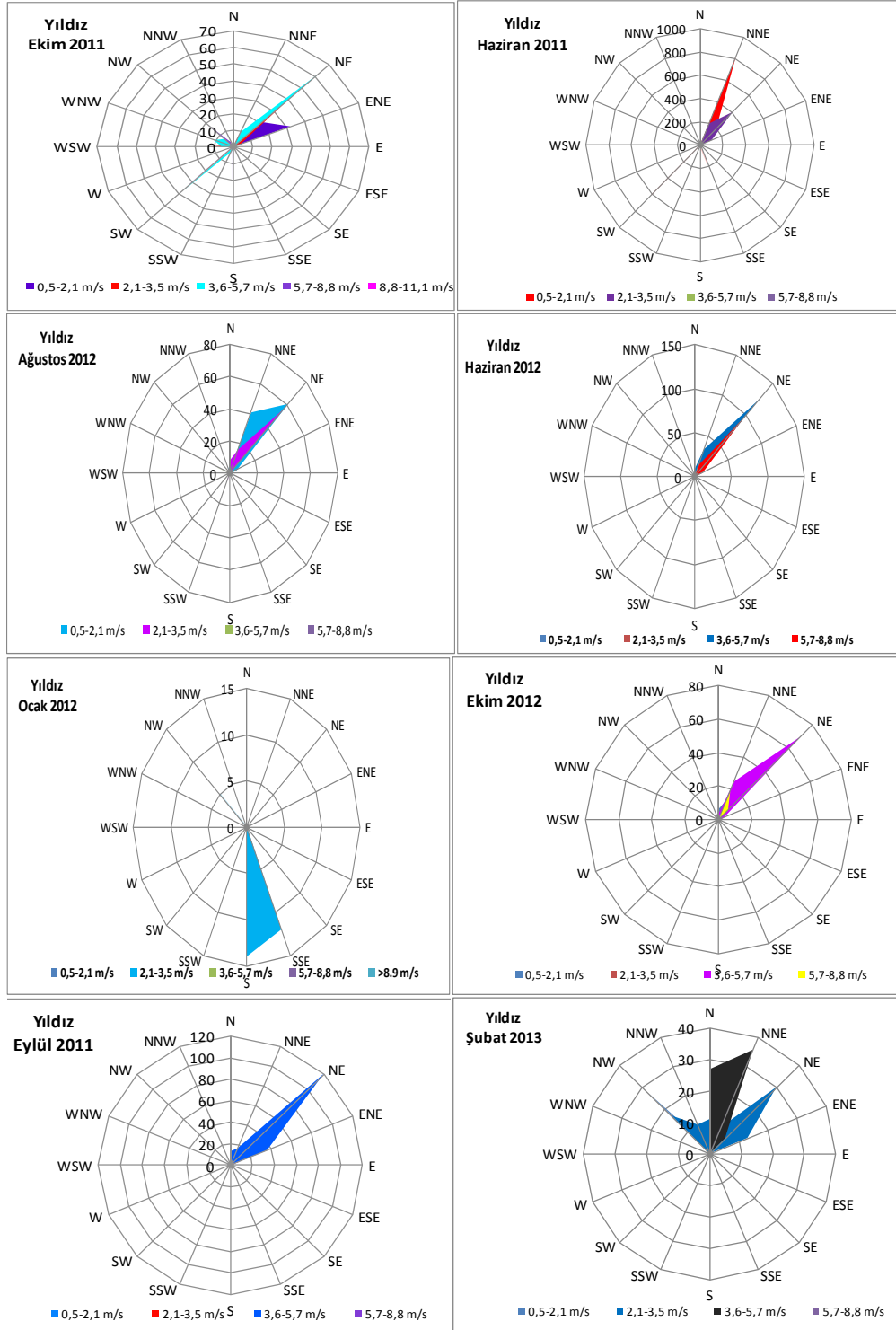
Şekil EK-G3 Fenertepe örnekleme noktası için Harner-Bidleman model sonuçları

EK- H

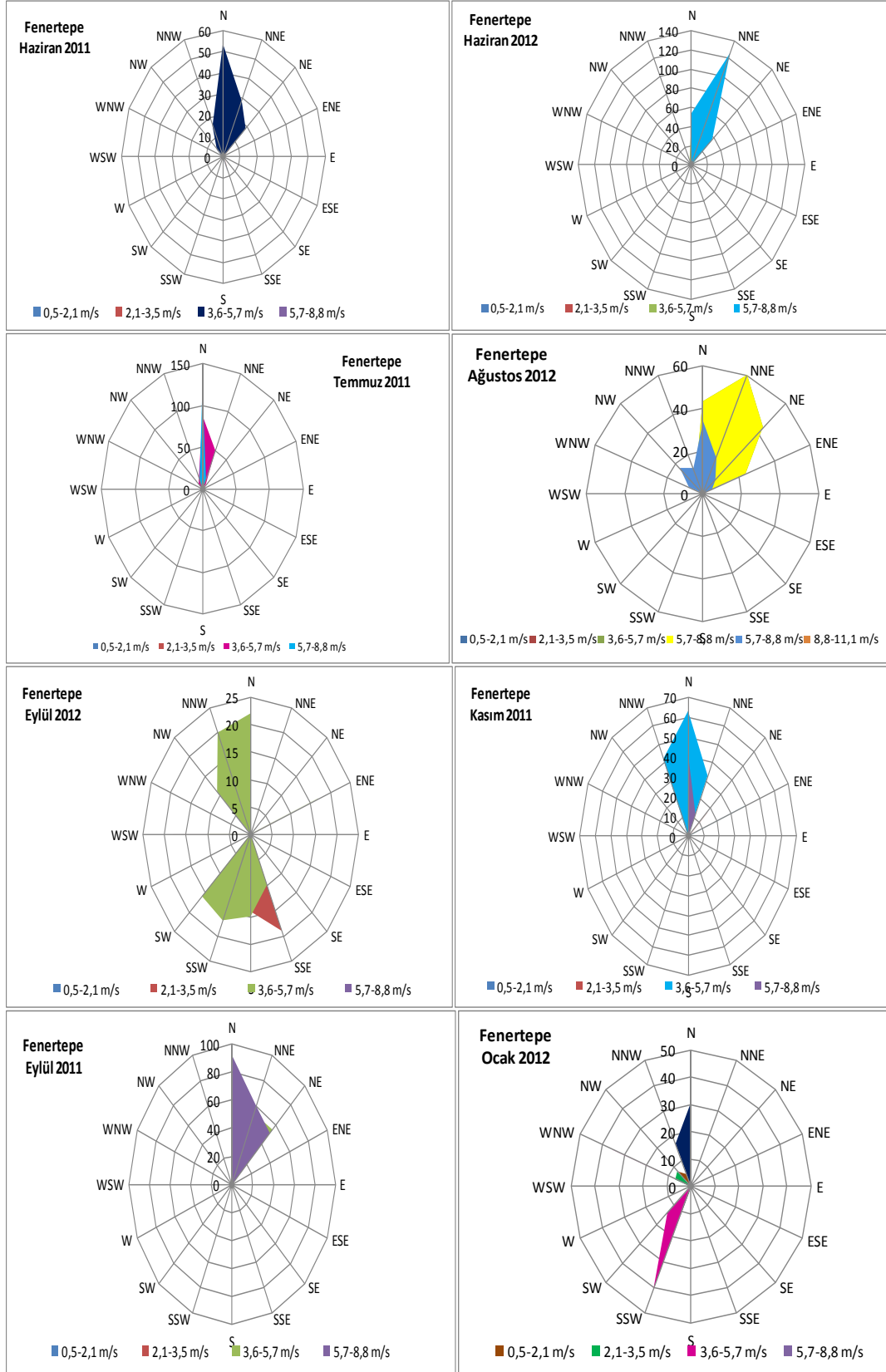
RÜZGAR GÜLLERİ



Şekil EK-H1 Davutpaşa örnekleme noktası için rüzgar gülleri

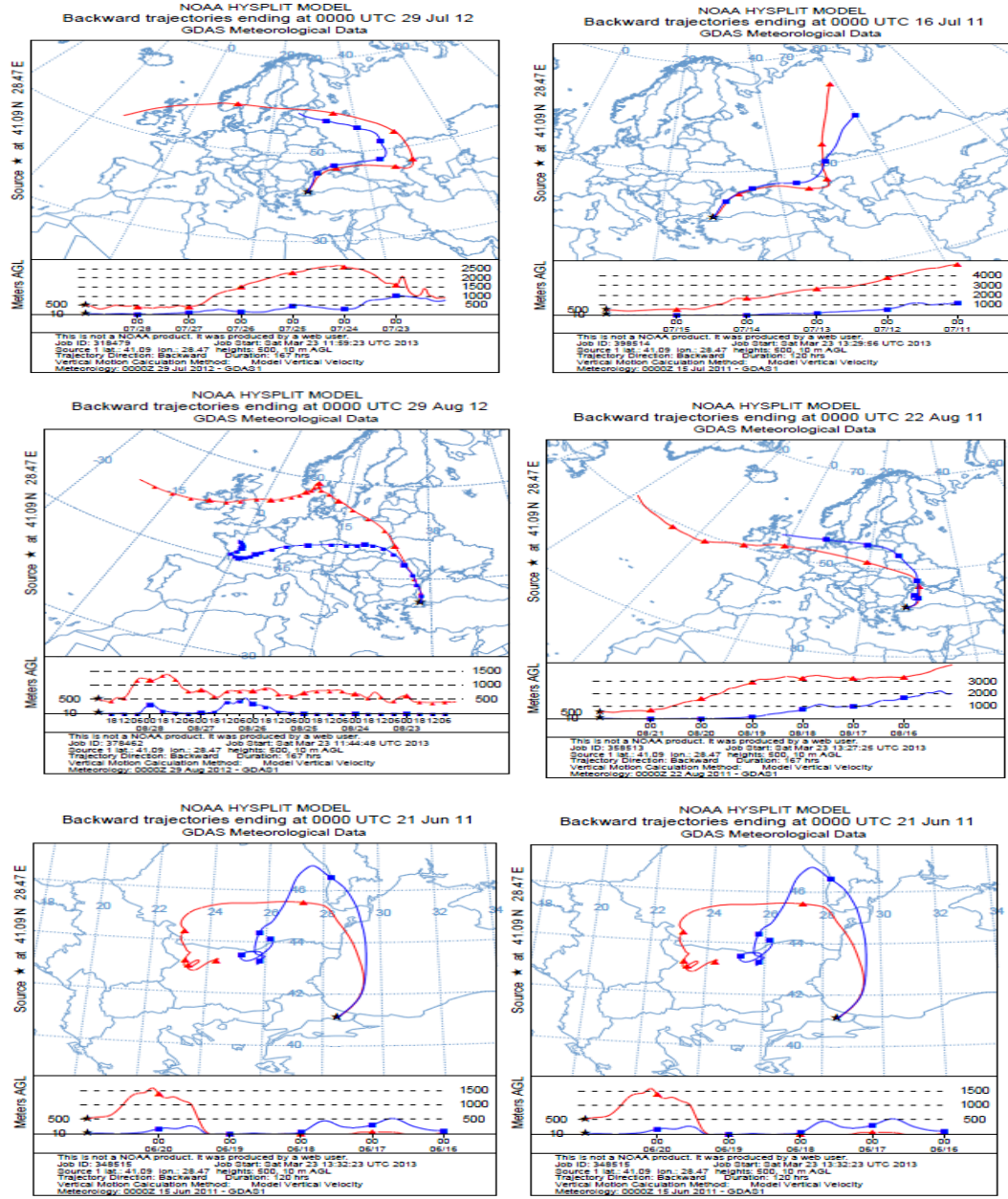


Şekil EK-H2 Yıldız örnekleme noktası için rüzgar gülleri



Şekil EK-H3 Fenertepe örnekleme noktası için rüzgar gülleri

FENERTEPE ÖRNEKLEME NOKTASI İÇİN HYSPLIT MODEL SONUÇLARI

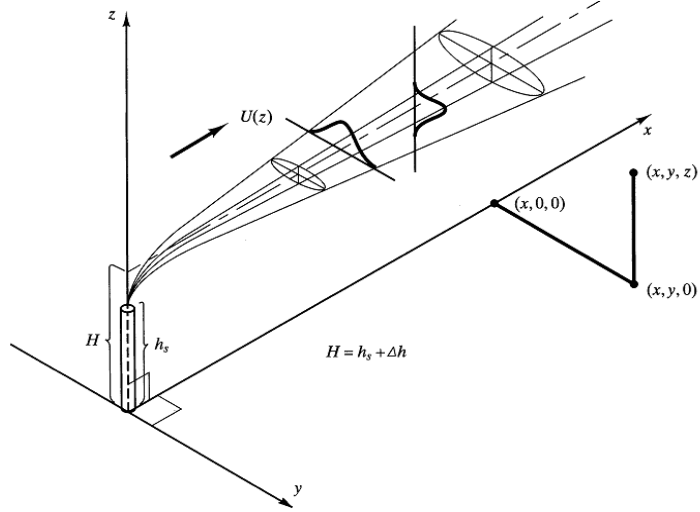


Şekil EK-I Fenertepe örnekleme noktası için Hysplit model grafikleri

GAUSS DISPERSİYON MODEL SONUÇLARI

İ.1 Genel Gauss Dispersiyon Modeli

Bir atmosferik dispersiyon modeli, herhangi bir yer seviyesi veya baca seviyesi kaynaktan atmosfere atılan kirletici gaz kütlesinin atmosfer ortamındaki genel davranışını matematiksel olarak taklit edebilmelidir. Herhangi bir nokta kaynaktan atılan kirletici hüzmenin, rüzgârın ve genel dispersiyon mekanizmasının etkisiyle dağılımı İ.1’de gösterildiği gibi olmaktadır. Kirletici hüzme baca yüksekliği olan h seviyesinden atmosfere bırakılmasına rağmen, atık gazların sıcaklığından kaynaklanan termal kaldırma kuvveti ve bacadan çıkış hızından (V_s) kaynaklanan momentum kuvvetiyle Δh kadar daha yükselir. Sonuç olarak, kirletici hüzmesi etkin baca yüksekliği ($H=h+\Delta h$) olarak ifade edilen bir yükseklikten atmosfere bırakılıyor olarak görülmektedir. Hüzmenin rüzgâr yönündeki dağılım eksenini takip edildiğinde, hüzmenin sanal başlangıç noktası konumlandırılabilir. Şekil İ.2’de görüldüğü gibi bu sanal kaynak noktası rüzgâr esme yönü düşünüldüğünde hüzme eksenini üzerinde ve bacanın biraz arkasında bir yerde oluşmakla beraber çoğu durumlarda tam bacanın üzerinde kabul edilebilmektedir.



Şekil İ.1 Bir nokta kaynak emisyonunun atmosferde taşınım hareketi

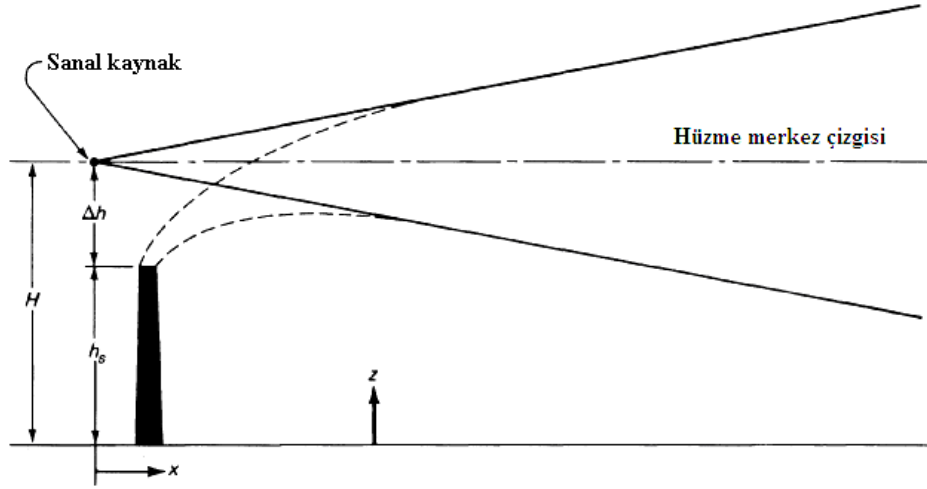
Bir nokta kaynaktan çıkan kirletici gaz hüzmesi, atmosferik girdap (türbülans veya eddy) hareketleri sonunda Şekil İ.1'de görüldüğü gibi bir dağılım göstererek genişleyecektir. Görüldüğü gibi, herhangi bir konumdaki kirletici konsantrasyonu örnekleme süresine bağlı olup, "anlık" hüzme dar bir alanda çok yüksek konsantrasyonlara haiz olabilmektedir. Buna mukabil, 10 dakikalık ortalama bir süre içinde, hüzme daha geniş bir alana yayılmakta, dolayısıyla konsantrasyonu düşmektedir. Aynı şekilde, 2 saatlik periyotta hüzme rüzgar yönüne dik yönde daha fazla yayılmakta, buna karşılık maksimum konsantrasyon seviyesinde düşme görülmektedir. Görüldüğü gibi, yeterli bir süre alındığında, rüzgar yönüne dik ekseninde konsantrasyon dağılımı "Gauss Dağılımı" veya "Normal Dağılım" göstermektedir.

Hüzmenin zamana göre dağılımına benzer bir şekilde, kaynaktan olan mesafeye bağlı olarak da (rüzgâr yönü boyunca) bir yayılma söz konusudur. Hüzme genişledikçe, daha büyük girdaplar kirleticilerin dispersiyonunda etkilidir. Kaynağa yakın mesafelerde etkili olan türbülans hareketleri ile uzak mesafelerdeki türbülans hareketlerinin boyutları farklıdır. Dolayısıyla, hüzmenin yayılma hızı sadece türbülans hareketlerinin şiddetine ve dağılımına değil aynı zamanda hüzmenin boyutuna, buna bağlı olarak da kaynaktan itibaren hareket süresine bağlıdır.

Yukarıda bahsedilen, hüzmenin fiziksel olarak gösterdiği dağılım özelliği, matematiksel olarak Gauss fonksiyonu ile gösterilebilir. Rüzgâr yönüne (ve dolayısıyla hüzmenin hareketinin meydana geldiği x yönüne) dik koordinatlarda, yani y ve z eksenlerinde,

gauss veya normal dağılım ile temsil edilebilen iki ayrı difüzyon olayı meydana gelmektedir (Şekil İ.1). Rüzgâr yönünde hüzmenin yayılmasında ise yatay taşınım (adveksiyon) hareketi difüzyona nispetle çok daha önemlidir. Rüzgâr hızı arttıkça x yönündeki dispersiyon artacak, dolayısıyla alıcı ortam konsantrasyonu ile rüzgâr hızı arasında ters orantı olacaktır.

Aynı zamanda, kaynaktaki emisyon miktarı (kaynak kuvveti, Q) arttıkça konsantrasyon da artacağından kütleli emisyon debisi (Q) ile alıcı ortam konsantrasyonu arasında doğru orantı vardır.



Şekil İ.2 Bir dispersiyon modelinde hüzme yükselmesi ve sanal kaynak noktasının konumu.

Rüzgâr yönüne dik olan y ve z eksenlerinde ise hüzme dağılımı Gauss fonksiyonları ile temsil edilebilir. Gauss dağılımının meydana geldiği bu iki eksendeki kirletici dağılımı, dispersiyon katsayıları (σ_y ve σ_z) olarak ifade edilen dağılım katsayıları ile temsil edilmektedir. Dispersiyon katsayılarının sayısal büyüklükleri kaynaktan uzaklığa (x mesafesi) ve atmosferin kararlılık durumuna bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla bir alıcı ortamın kaynaktan uzaklığı yanında ortam atmosferinin termal yapısı da kirleticilerin dağılmasında önemli rol oynamaktadır. Dispersiyon katsayıları büyüdükçe kirleticilerin dağılımı da daha fazla olacağından alıcı noktada daha düşük konsantrasyon değerleri oluşacaktır. Dolayısıyla alıcı ortam konsantrasyon değeri dispersiyon katsayılarıyla ters orantılıdır. Ancak dispersiyon katsayılarının alıcı ortam konsantrasyon değeri üzerinde iki şekilde etkisinde bahsetmek mümkündür. Alıcı nokta hüzme merkez çizgisi üzerinde (Şekil İ.2) ise dispersiyon katsayıları bu noktadaki

konsantrasyona basit bir ters orantı ile etki etmektedir. Diğer bir durum ise alıcı noktanın hüzme merkez çizgisinden farklı bir konumda olmasıdır ki bu durumda hüzmenin Gauss tipi bir dağılım gösterdiği kabulüyle Gauss fonksiyonunun doğası gereği üssel (e fonksiyonu) bir ifade ile de dağılım oluşmaktadır. Aşağıdaki matematik fonksiyon y yönündeki Gauss dağılımını temsil eden üssel ifadedir.

$$C \propto A \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y}{\sigma_y} \right)^2 \right] \quad \text{İ.1}$$

Yukarıdaki fonksiyonda A parametresi orantıyı eşitliğe dönüştürecek bir sabittir. Aynı tipte üssel dağılım fonksiyonu σ_z dispersiyon katsayısı ile z yönü için de yazılabilir. Buraya kadar ifade edilen dispersiyon özelliklerinin toplandığı Gauss dağılım denklemi aşağıdaki şekilde olacaktır.

$$C(x, y, z, H) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp \left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right) \exp \left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2} \right) \quad \text{İ.2}$$

Denklemdaki terimler:

$C(x, y, z, H)$: Koordinatları verilen alıcı noktadaki kirletici konsantrasyonudur. H terimi etkin baca yüksekliğini ifade etmektedir.

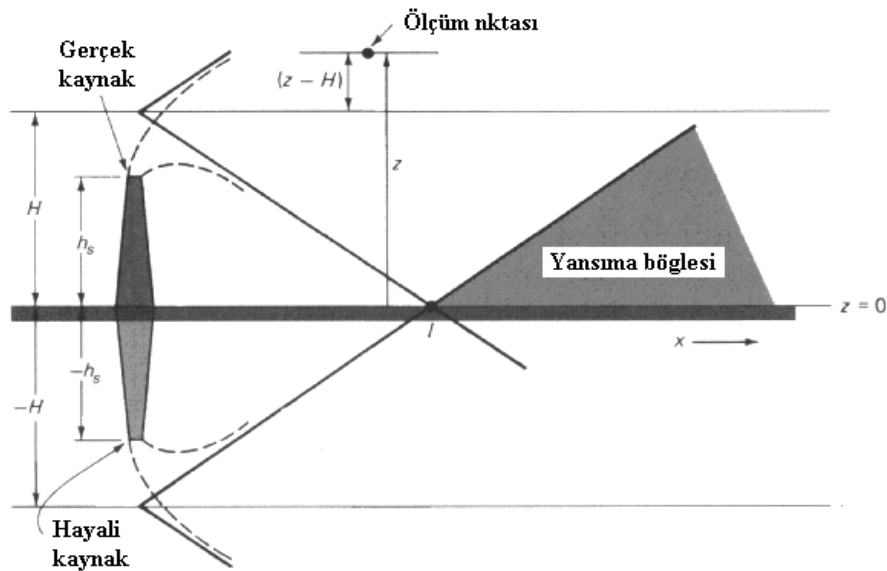
$\frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z}$: Hüzmenin, merkez çizgi üzerinde x mesafesine bağlı değişimini ifade etmektedir. Görüldüğü gibi C değeri Q ile doğru orantılı; u , σ_y ve σ_z ile ters orantılıdır. Sabit terimler denklemin geliştirilmesinden gelmektedir.

$\exp \left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right)$: Hüzmenin, merkez çizgisinden y yönü mesafelerdeki dispersiyonunu ifade etmektedir.

$\exp \left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2} \right)$: Hüzmenin, merkez çizgisinden z yönü mesafelerdeki dispersiyonunu ifade etmektedir. Dikey ekseninde alıcı nokta yüksekliği ile kaynak noktası yüksekliği arasında $(z-H)$ kadar bir mesafe bulunmaktadır.

İ.2 Hüzmenin Yerden Yansıması

Hüzmenin x eksenine boyunca rüzgârla taşınım hareketi sürecinde diğer önemli bir olay da belirli bir yükseklikten bırakılan hüzmenin belirli bir x mesafesinde yere ulaşacağıdır. Yere ulaşan kirlетici hüzme topografik yapının özelliklerine bağlı olarak yerdens tamamen veya kısmens yansıyacaktır. Şekil İ.3'te görüldüğü gibi yerdens yansıyan hüzme, bir yansıma bölgesi oluşturacaktır ve bu bölgede olması gerektiğinden daha yüksek kirlетici konsantrasyonu meydana gelecektir. Kirlетici hüzme yerdens tamamen yansırsa; yani yer yüzeyi kirlетicileri hiç soğurmazsa, yansıma bölgesinde yansıma olmayan duruma göre iki kat kirlетici konsantrasyonu oluşacaktır. Bu durumun matematik modeli kurulurken Şekil İ.3'te görüldüğü gibi yer seviyesi altında gerçek kaynakla aynı özelliklerde hayali bir kaynak olduğu kabul edilir. Dispersiyon denkleminde z yönündeki dispersiyon terimine yansımayı temsil eden bir üssel parametre daha ilave edilir.



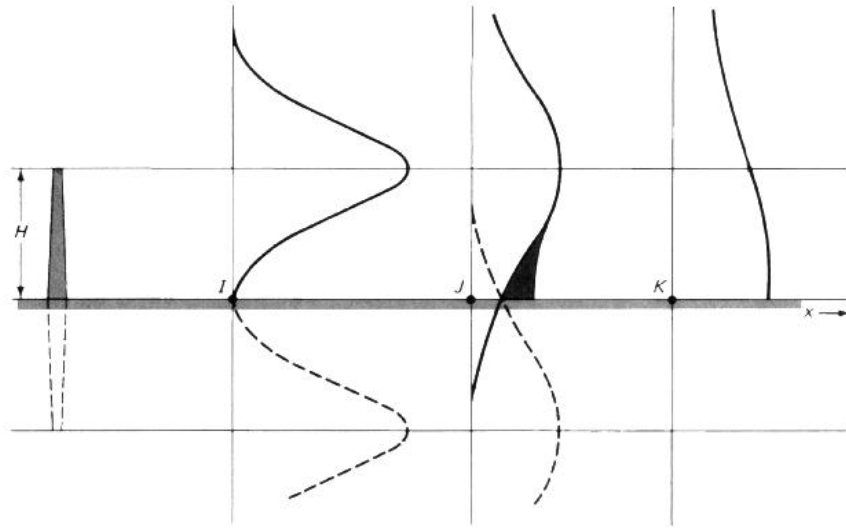
Şekil İ.3 Hüzmenin yer yüzeyinden yansımasının getirdiği etkinin hayali bir kaynakla temsili

Ancak gerçekte tam yansıma oluşmaz. Çünkü her yer yüzeyi yapısının bir miktar tutma (absorbsiyon veya adsorbsiyon) özelliğı vardır. Mesela, rüzgâr yönünde kirlетici hüzme bir su yüzeyi (mesela bir göl) üzerinden geçerse, su yüzeyine ulaşan hüzmedeki kirlетicilerin kayda değer bir kısmı su tarafından tutulacaktır (absorbsiyon). Dolayısıyla tam bir yansımanın olacağı söylenemez. Bu bakımdan yansıma terimi, topografik özellikler de dikkate alınarak değerlendirilmelidir.

Yansıma terimini de içeren en geniş haliyle Gauss dispersiyon modeli Denklem 3.5'te gösterilmektedir:

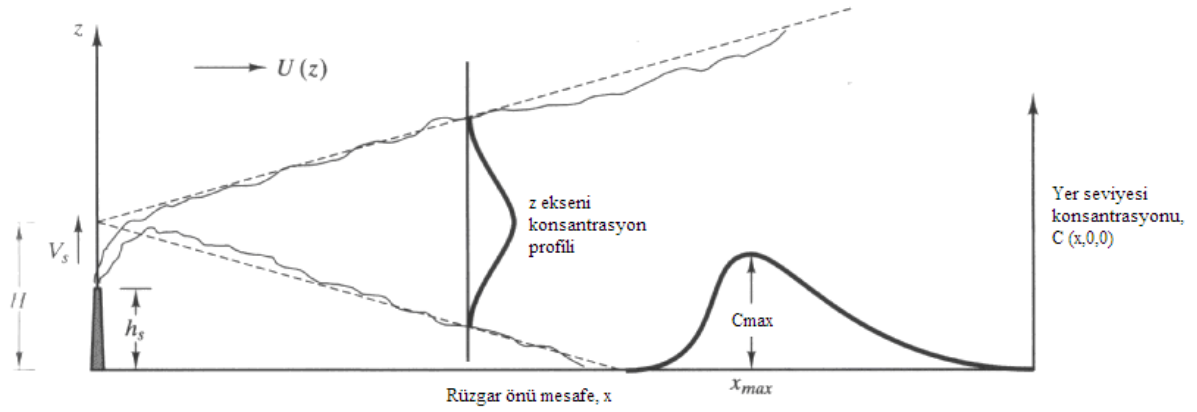
$$C(x, y, z, H) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right\} \quad \text{İ.3}$$

Denklemdaki son üssel terim yansımanın getirdiği katkıyı ifade etmektedir. Hüzmenin yerden yansımasının çeşitli x mesafelerinde dikey konsantrasyon profillerindeki etkisi Şekil 'da görülmektedir. Şekil İ.4'te, I konumundaki iki konsantrasyon profili (gerçek ve sanal kaynakların dikey konsantrasyon profilleri) henüz örtüşmeye başlamıştır. I noktasından ilerlemeye devam edildikçe her iki konsantrasyon profillerinin örtüşmeleri daha da bariz olarak etkisini ortaya koyacaktır. Temsili bir J noktasında bu örtüşme, dikey konsantrasyon profilinde ve dolayısıyla yer seviyesi konsantrasyonunda etkisini göstermektedir. J noktasında sanal kaynağın konsantrasyon profilinin etkisi taralı alan ile gösterilmiş olup yer seviyesi ($z=0$) konsantrasyon noktasını taralı alan kadar arttırmıştır. Daha ileri bir K noktasında ise dikey konsantrasyon profili görüldüğü gibi belirli bir azami yer seviyesi konsantrasyon değerini oluşturmaktadır.



Şekil İ.4 Hüzme yansımasının rüzgar yönünde dikey konsantrasyon profiline etkisi.

Şekil İ.4'e bağlı olarak anlatılan yansıma etkisinin rüzgar yönü boyunca oluşturduğu yer seviyesi konsantrasyon profili ile azami konsantrasyon ($C_{\max}$) noktasının oluşumu ve izafi konumu Şekil İ.5'te görülmektedir.



Şekil İ.5 Yansıma sonrası oluşan yer seviyesi konsantrasyon profili

Tüm bu açıklamalardan sonra, uygulamada Gauss dispersiyon modelinin birkaç önemli oluşumunu ifade etmek gerekmektedir. Gauss dispersiyon modelinin kaynak ve alıcı nokta özelliklerine bağlı olarak uygulamada alacağı formlar aşağıdaki gibi olacaktır.

Yerden H Yüksekliğinde Kaynak, Yansımali Topografya ve Rüzgâr Yönünde Herhangi bir Yerdeki Konsantrasyon $C(x,y,z,H)$:

$$C(x,y,z,H) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right\} \quad \text{İ.4}$$

Yerden H Yüksekliğinde Kaynak, Yansımali Topografya ve Rüzgâr Yönünde Yer Seviyesi Konsantrasyonu $C(x,y,0,H)$:

$$C(x,y,0,H) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad \text{İ.5}$$

Yerden H Yüksekliğinde Kaynak, Yansımali Topografya ve Rüzgâr Yönünde Yer Seviyesinde Hüzme Merkez Çizgisi Üzerindeki Konsantrasyon $C(x,0,0,H)$:

$$C(x,0,0,H) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad \text{İ.6}$$

Yer Seviyesinde Kaynak, Yansımali Topografya ve Rüzgâr Yönünde Yer Seviyesinde Hüzme Merkez Çizgisi Üzerindeki Konsantrasyon $C(x,0,0,0)$:

$$C(x,0,0,0) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z}$$

İ.7

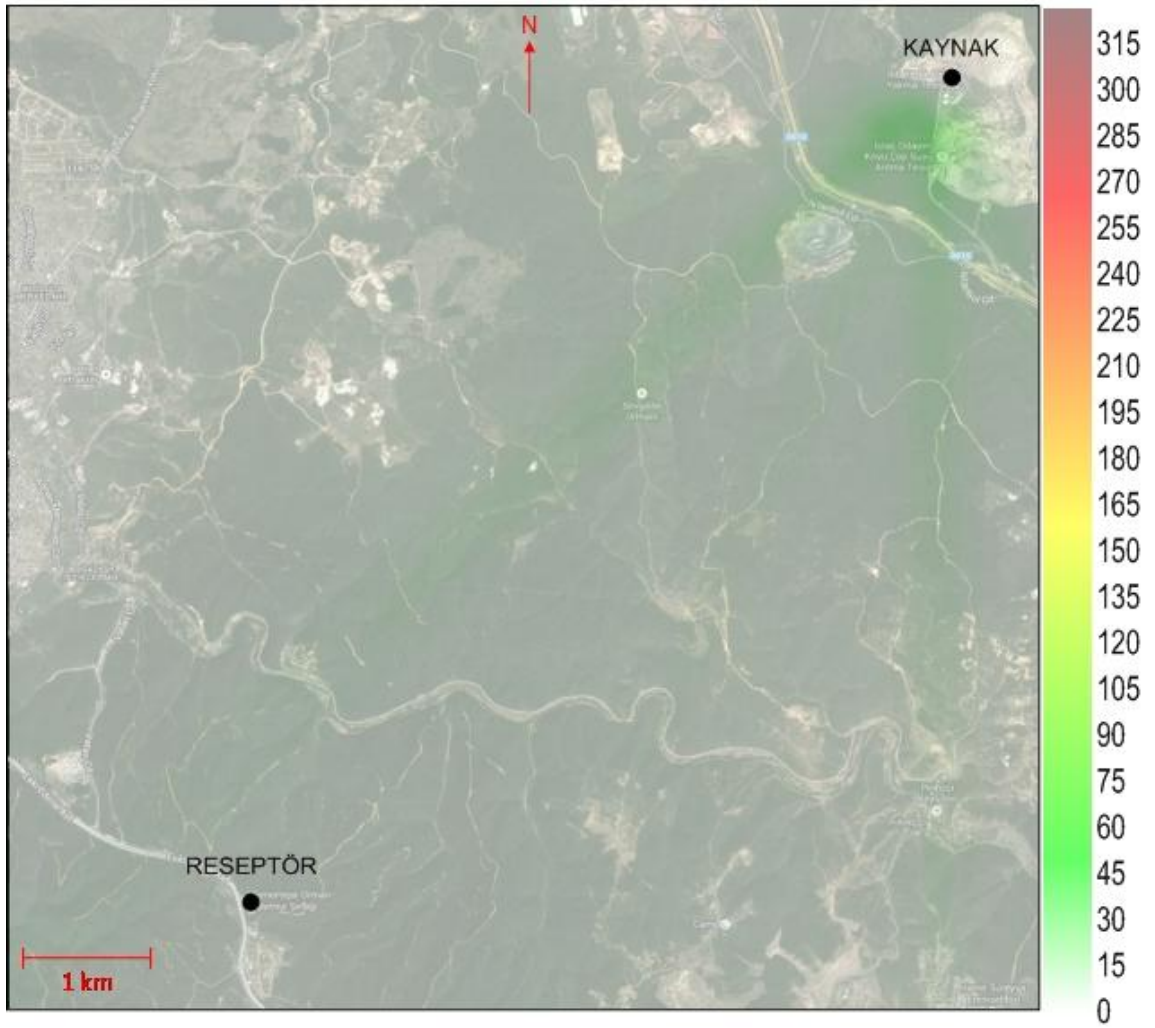
Yukarıda sıralanan bütün formüller Gauss dispersiyon formülünün en geniş şeklinin, bahsedilen kaynak ve alıcı nokta konumu dikkate alınarak sadeleştirilmiş şekilleridir.

İ.3 Model Sonuçları

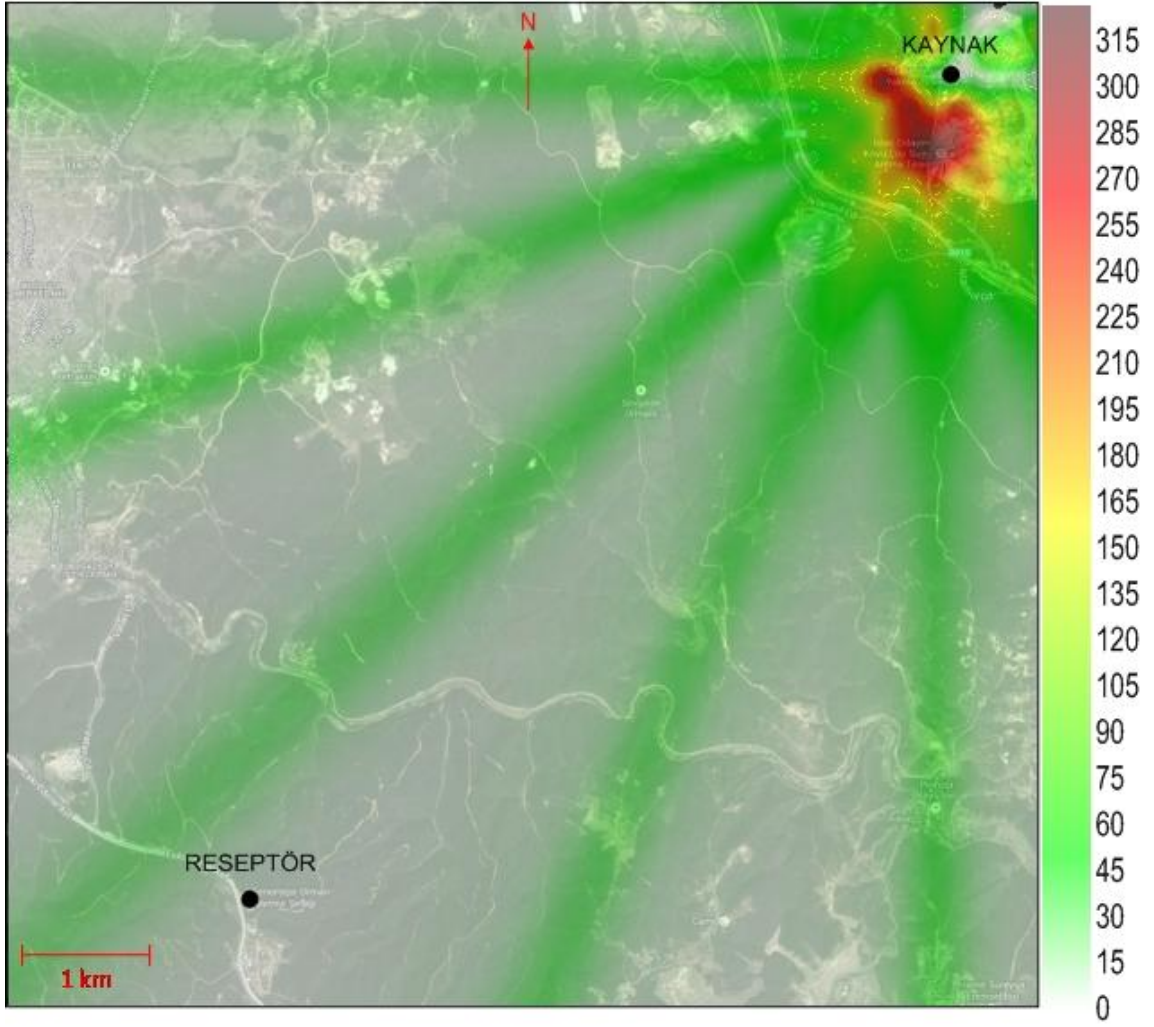
Tıbbi Atık Yakma Tesisi'nden kaynaklanan PCDD/F emisyonlarının Arnavutköy ve Fenertepe'deki atmosferik dağılımlarını incelemek amacıyla bir dispersiyon modellemesi yapılmıştır. Dispersiyon modelinde 22.07.2011 ve 22.08.2011 tarihleri arasındaki bir aylık periyot esas alınmıştır. Modelde kullanılan meteorolojik veriler Fenertepe Orman İşletme Şefliği'nde kurulan Davis marka profesyonel meteoroloji cihazından yarım saatlik olarak alınmıştır. Bu veriler modelde kullanılmadan önce ön işlemlere tabi tutulmuş olup, saatlik ortalama rüzgar hız ve yönleri, sıcaklık, bağıl nem, solar radyasyon vs. değerleri hesaplanmış ve modelde saatlik meteorolojik veriler kullanılmıştır.

Tıbbi Atık Yakma Tesisi'nde bir adet emisyon bacası olup bu bacanın yüksekliği 50 m, baca çıkış çapı ise 60 cm'dir. Yanma gazlarının bacadan çıkış hızı yaklaşık 12 m/sn, tesiste toplam PCDD/F emisyon hızı kontrollü durum için ≈ 7 ng/sn; kontrolsüz durum için ise ≈ 173 ng/sn olarak hesaplanmıştır. Bu şartlar altında, verilen zaman zarfındaki atmosferik dağılım ve alıcı ortam PCDD/F konsantrasyonları ortalama ve maksimum değerler bazında hesaplanmış olup, Şekil İ.6-İ.9'da gösterilmiştir.

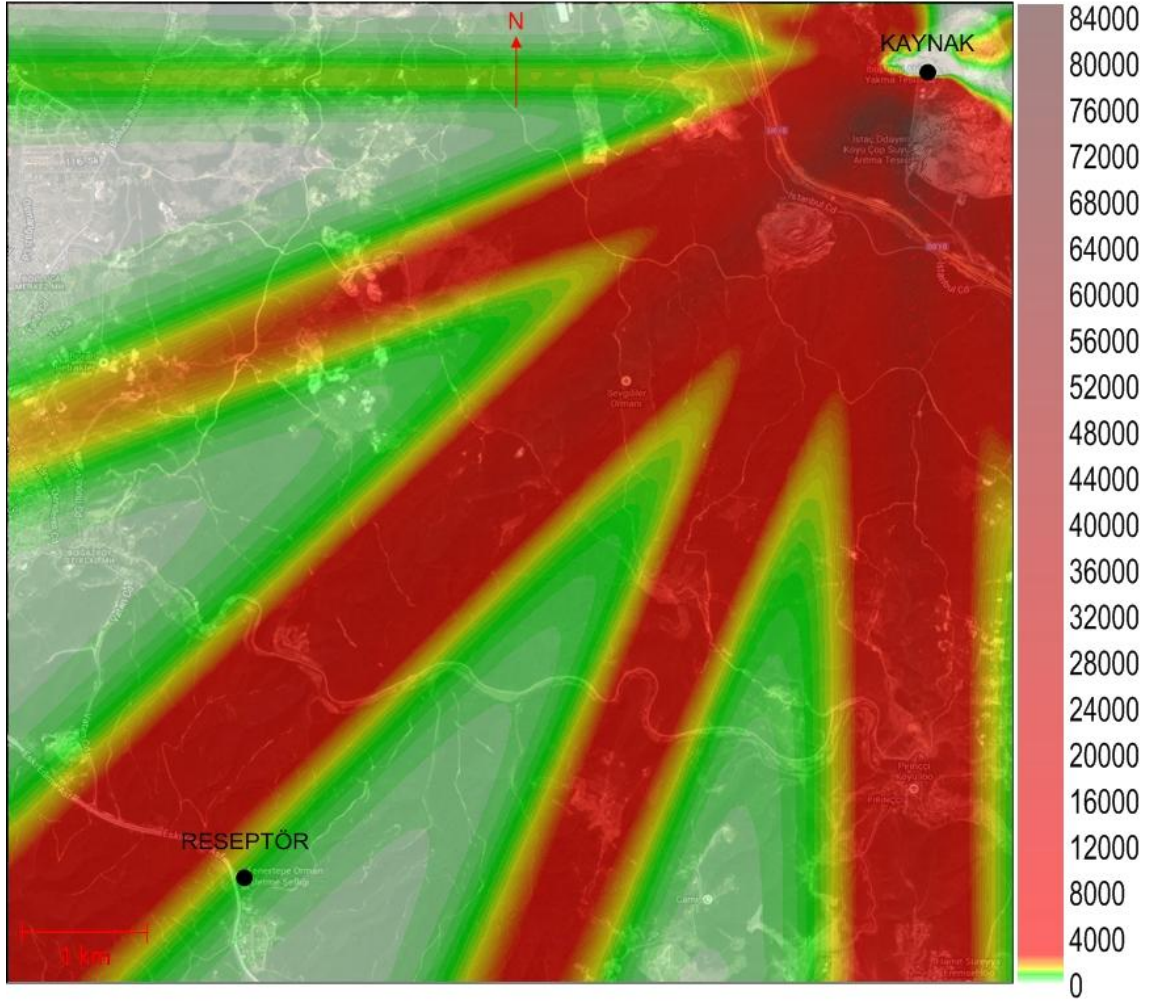
Modelin çalıştırıldığı zaman periyodunda PCDD/F numuneleri Fenertepe Orman İşletme Şefliği'nde kurulu olan sistemle toplanarak analiz edilmiştir. Model sonuçlarına göre, kontrollü durum için, verilen zaman periyodunda alıcı noktadaki toplam PCDD/F konsantrasyonu ortalama bazda 0.25 fg/m^3 (Şekil İ.6) maksimum bazda 2.16 fg/m^3 'tür (Şekil İ.7). Kontrolsüz durumda ise ortalama bazda yaklaşık 1000 fg/m^3 (Şekil İ.8) ve maksimum bazda yaklaşık 8640 fg/m^3 'tür (Şekil İ.9).



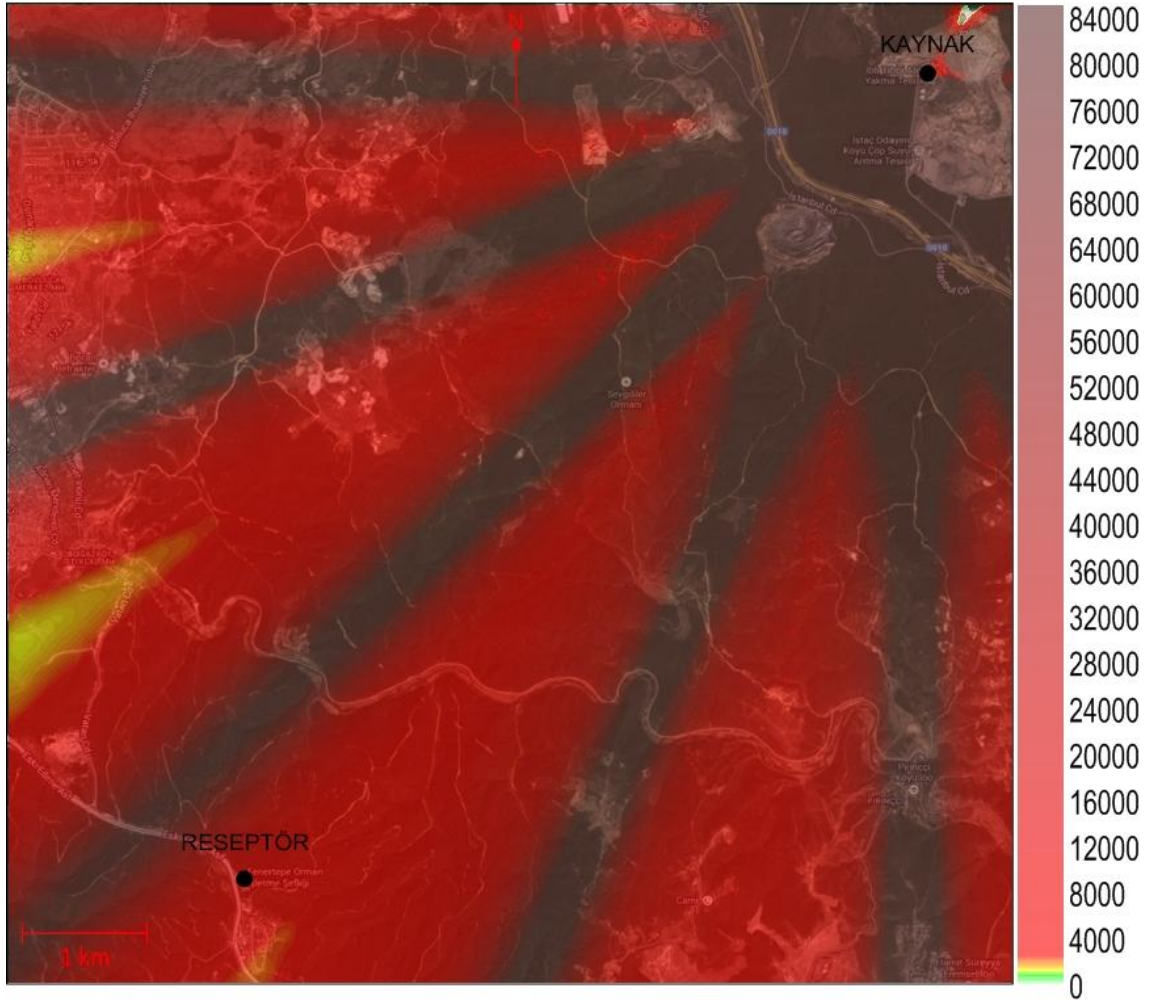
Şekil İ.6 Tıbbi Atık Yakma Tesisi'nden kontrollu durumda atmosfere verilen PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu ortalama konsantrasyon dağılımı (birimler fg/m^3 'tür)



Şekil İ.7 Tıbbi Atık Yakma Tesisi'nden kontrollü durumda atmosfere atılan PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu maksimum konsantrasyon dağılımı (birimler fg/m³tür)



Şekil İ.8 Tıbbi Atık Yakma Tesisi'nden kontrolsüz durumda atmosfere atılan PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu ortalama konsantrasyon dağılımı (birimler fg/m^3 tür).

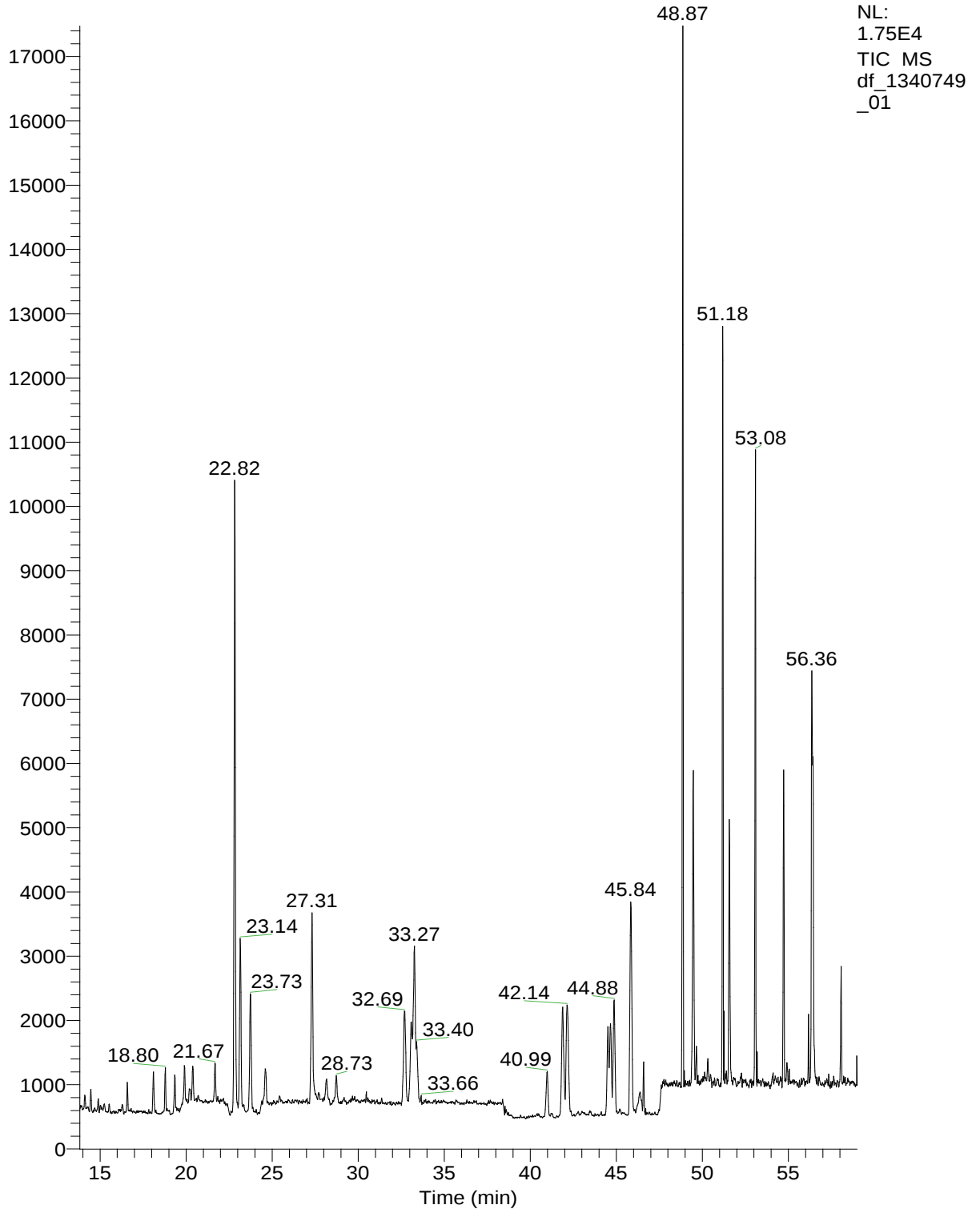


Şekil İ.9 Tıbbi Atık Yakma Tesisi'nden kontrolsüz durumda atmosfere atılan PCDD/F emisyonlarının civar bölgede neden olduğu maksimum konsantrasyon dağılımı (birimler fg/m³tür)

EK-J

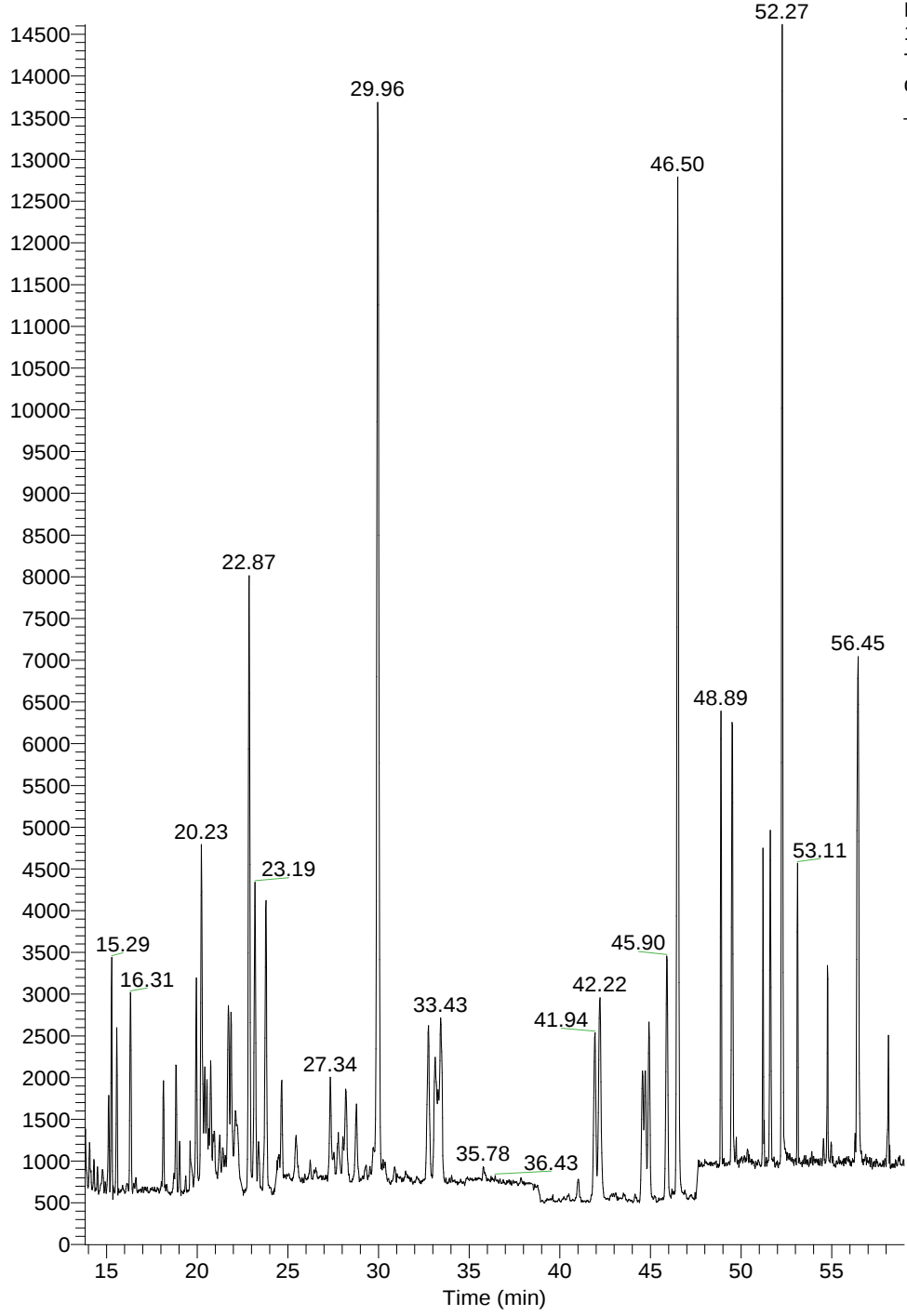
ANALİZ KROMATOGRAMLARI

RT: 13.82 - 58.99



Şekil EK-J1 Partikül fazı için HRGC/HRMS analiz kromatogramı

RT: 13.82 - 58.99



NL:
1.46E4
TIC MS
df_1340749
_02

Şekil EK-J2 Gaz fazı için HRGC/HRMS analiz kromatogramı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gülten GÜNEŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 18 Nisan 1979, İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : g.gunes18@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lisans	Çevre Mühendisliği	Trakya Üniversitesi	2004
Lise	Fen Bilimleri	Küçükçekmece Lisesi	1996

YAYINLARI

Makale

1. Güneş, G., Ertürk, F., (2009) “ İZAYDAŞ Tehlikeli Atık Yakma Tesisi ve İSTAÇ Tıbbi Atık Yakma Tesisinde Dioksin/Furan Oluşumunun ve Gideriminin İncelenmesi”, Ekoloji, 18: 67-73

2. Saral, A., Gunes, G., Demir, S., (2014). "PCDD/Fs Emission Inventory for Turkey" Atmospheric Pollution Research, 5: 24-33.
3. Gunes, G., Saral, Arslan., Celikten, H., Kuzu, S.L., Demir, S., Uygur, N., (2013). "Investigation of Temporal and Spatial Variations in Atmospheric Concentrations of PCDD_s and PCDF_s in Istanbul", Science of The Total Environment, Baskıda.

Bildiri

1. Gunes, G., Saral, Arslan., Celikten, H., Kuzu, S.L., Demir, S., Uygur, N., (2012). "Investigation of Temporal and Spatial Variations in Atmospheric Concentrations of PCDD_s and PCDF_s in Istanbul", Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales. 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, 10-13 September 2012 Istanbul –Turkey
2. Gunes, G., Saral, Arslan., Celikten, H., Demir, S., Kuzu, S.L., Uygur, N., (2012). "Determination of gas/particle partitioning of PCDD/F_s in Istanbul atmosphere" Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales. 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, 10-13 September 2012 Istanbul –Turkey
3. Saral, A., Demir, S., Isık, D., Akyıldız, A., Kuzu, S.L Gunes, G., Celikten, H., Uygur, N., (2012). "Identification and apportionment of ozone forming potential in an urban atmosphere by PCA-MLR", Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales. 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, 10-13 September 2012 Istanbul –Turkey
4. Uygur, N., Saral, A., Demir, S., Kuzu, S.L., Gunes, G., (2012). "Variations in chemical compositions of the aerosols in Istanbul", Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales. 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, 10-13 September 2012 Istanbul –Turkey
5. Kuzu, L., Saral, A., Demir, S., Summak, G., Güneş, G., Uygur, N., Particle Number Estimationin Ambient Aerosols Using a Cascade Impactor, 4th Air

Quality Management at Urban, Regional and Global Scales, Vol. 1, Issue 1, (2012)

6. Saral, A., Uygur, N., Demir, S., Kuzu, S.L., Güneş, G., (2012). "Determining The Impact Of Traffic On Aerosol Composition in Istanbul", Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales. 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, 10-13 September 2012 Istanbul –Turkey (Poster Sunum).
7. Güneş, G., Saral, A., Göktaş, M., Kuzu, S.L., Demir, S., Uygur, N., (2012). "Poliklorlu dibenzo-p-dioksin/furan (PCDD/F) ve Dioksin-benzeri Poliklorlubifenil (Db-PCB) Bileşikleri'nin Atmosferik Konsantrasyonlarının Kentsel ve Yarı Kentsel Alanlarda Araştırılması, İTÜ XIII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, EKK'12, 17-19 Ekim 2012
8. Uygur, N., Saral, A., Saral, A., Demir, S., Kuzu, S.L., Güneş, G., (2012). "Antropojenik Emisyonların Deniz Aerosolü İçeriği Üzerine Olan Etkilerinin Dönemsel ve Bölgesel Olarak İncelenmesi: İstanbul Marmara Denizi Kıyısı Örneği" İTÜ XIII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, EKK'12, 17-19 Ekim 2012
9. Ertürk, F., Güneş, G., Kuzu, S.L., Dioxin-Furan Formation in Incinerators and Their Control Technologies: Case Study for İzaydas and İstac Incinerators (2010). 11th International Combustion Symposium June 24th - 27th 2010, SARAJEVO.
10. Güneş, G., Ertürk, F., Saral, A., Kuzu, S.L., (2010). "Dioksin/Furan Kontrolünde Uygulanan Sorbent Enjeksiyon Sistemi İle Katalitik Filtre Sisteminin Karşılaştırılması" ODTÜ, IV. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 25-27 Ekim 2010
11. Ertürk, F., Güneş, G., (2008). "Yakma Tesislerinde Dioksin ve Furan Oluşumları ve Kontrol Teknikleri: İzaydaş ve Tıbbi Atık Yakma Tesisleri Örneği", Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu, Konya/Türkiye, May. 2008, Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 1, 1,pp

12. Varınca, K., Güneş, G., Ertürk, F., (2008). "Hava Kirleticilerinin İnsan Sağlığı ve İklim Değişikliği Üzerine Etkileri"Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu, Konya/Türkiye, May. 2008, Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 161-168.

Proje

1. Saral, A., Goncaloğlu, B.İ., Güneş, G., (2010-Devam). "Kentsel Alanlarda Kalıcı Organik Kirleticilerin Atmosferik Konsantrasyonlarının Araştırılması" 110Y063 Numaralı TÜBİTAK Projesi.
2. Ertürk, F., Saral, A., Yıldız, Ş., Güneş, G., Kemirtlek, A., Şamat, H., (2010-2013). "Tıbbi Atık Yakma Tesisinde Dioksin/Furan Giderim Ünitesinin Adsorbant Doz Optimizasyonu", 2010-05-02-ODAP01 Numaralı, YTÜ, BAP Projesi.
3. Bitki, Alg ve Mikroorganizmalar Kullanılarak Hidrokarbonlarla Kirlenmiş Alanların İyileştirilmesinin Araştırılması (2008-2010). TÜBİTAK 1007 Projesi. TÜBİTAK-MAM Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Enstitüsü.