

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

**İSTANBUL ATMOSFERİNDE POLİKLORLU BİFENİL (PCB)
KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ**

HAKAN ÇELİKTEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ARSLAN SARAL**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İSTANBUL ATMOSFERİNDE POLİKLORLU BİFENİL(PCB)
KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ

Hakan ÇELİKTEN tarafından hazırlanan tez çalışması 13/02/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Arslan SARAL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ALP
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Türkiye Bilim ve Teknoloji Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 110Y063 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle, bana çalışma fırsatı sunarak maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen benim için her zaman en iyisini isteyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Arslan SARAL'a,

Tez çalışmalarımın başlangıç aşamasında bana yol gösteren, bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan değerli hocam merhum Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e,

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Çevre Yük. Müh. Gülten GÜNEŞ'e,

Bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR ve Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK'a,

Harran Üniversitesi'nde görev yaptığım süre içerisinde manevi desteğini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım Arş. Gör. İbrahim UYANIK'a,

Akademik olarak bu seviyelere gelmem için bana her zaman destek olan, kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Selami DEMİR ve kıymetli eşi Arş. Gör. Dr. Neslihan Manav DEMİR'e,

Çalışmam boyunca manevi olarak desteğini ve dualarını esirgemeyen hocam Arş. Gör. S. Levent KUZU'ya, tezimin yazım aşamasında teknik olarak yardımlarını hiç esirgemeyen, destek olan kıymetli arkadaşım, dostum Çevre Müh. ve İnş. Müh. Fatih GÜLER'e,

Buralara kadar gelmemde en çok emeği olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem ve babam Cihan – Hakverdi ÇELİKTEN çifti ile ağabeyim Hayati ÇELİKTEN, ablam Serpil ÖZER ve oğlu biricik yeğenim Umut Eymen ÖZER'e,

Tezimi yazmaya başladığım süreçte tanıştığım, zor zamanlarımda yanımda olan ve manevi desteğini eksik etmeyen biricik nişanlım Arş. Gör. Gonca CANBEK'e,

Bana akademik çalışmalarım için destek veren tüm değerli hocalarıma sonsuz teşekkür eder, saygılar sunarım.

Şubat, 2013

Hakan ÇELİKTEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
POLİKLORLU BİFENİLLER.....	5
2.1 PCB'lerin Kimyasal Özellikleri.....	5
2.2 PCB'lerin Fiziksel Özellikleri	8
2.3 PCB'lerin Biyolojik Dönüşümü	10
2.4 PCB'lerin Kaynakları.....	11
2.4.1 Hava	11
2.4.2 Su	12
2.4.3 Toprak ve Sediment	12
2.5 PCB'lerin Gaz/Partikül Oranları	13
2.6 Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Gaz/Partikül Dağılımları.....	14
2.6.1 Junge-Pankow Adsorbsiyon Modeli.....	15
2.6.2 Oktanöl-Hava Dağılım Katsayısı Modeli	18
2.6.3 Kurum-Hava Dağılım Katsayısı Modeli	19
2.7 PCB'lerin Canlılar Üzerine Etkileri.....	22
2.7.1 Ölüm	23
2.7.2 Kanser	23

2.7.3	Sinir Sistemi	23
2.7.4	Östrojenik ve Antiöstrojenik Etkileri.....	23
2.7.5	Üretkenlik Sistemi	24
2.7.6	PCB'lerin Maruz Kalma Süresine Göre Etkileri	24
2.8	Yasal Düzenlemeler	25
BÖLÜM 3		
MATERYAL VE METOT		27
3.1	Örnekleme Programı.....	27
3.2	Örnekleme Noktaları.....	27
3.2.1	YTÜ Davutpaşa Kampüsü	30
3.2.2	YTÜ Yıldız Kampüsü	31
3.2.3	Fenertepe Orman İşletme Şefliği	33
3.3	Örnekleme Metodu ve Örnekleyiciler	33
3.3.1	Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ).....	34
3.3.2	Temizleme Prosedürü	36
3.3.3	Örnekleme Periyodu ve Meteorolojik Veriler.....	37
3.4	Analiz Yöntemi.....	38
3.4.1	Örnek Ekstraksiyonu.....	38
3.4.2	Örneklerin Yoğunlaştırılması	39
3.4.3	Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma.....	39
3.4.4	Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği	39
3.4.4.1	Analitik Standartlar	40
3.4.4.2	Laboratuvar Ortamında Yapılan Test Çalışmaları	41
3.4.4.3	Alan(saha) Şahit Örnekleme	43
3.4.4.1	Toksisite Eşdeğer Faktörü(TEF).....	43
BÖLÜM 4		
BULGULAR VE TARTIŞMA		47
4.1	Davutpaşa Örnekleme Noktası.....	47
4.2	Beşiktaş Örnekleme Noktası	65
4.3	Fenertepe Örnekleme Noktası	83
4.4	Atmosferik Konsantrasyonların Ortak Değerlendirmesi	100
4.5	Gaz Faz PCB Konsantrasyonları ile Hava Sıcaklığı Arasındaki İlişki	106
4.6	$\log K_p - \log P_L^o$ Modeli	109
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR ve ÖNERİLER		117
KAYNAKLAR		119
EK A		
ÇALIŞMADA ÖLÇÜLEN PCB'LERE AİT FİZİKSEL/KİMYASAL ÖZELLİKLER		128
ÖZGEÇMİŞ.....		129

SİMGE LİSTESİ

f_{om}	PM üzerindeki organik madde fraksiyonu
f_{OM}	Toplam katı madde içindeki organik madde fraksiyonu
f_{EC}	Aerosoldeki elemental karbon fraksiyonu
ΔH	Buharlaşıma entalpisi (kJ/mol)
MW_{OCT}	Oktanölün molekül ağırlığı (g/mol)
MW_{om}	Organik maddenin molekül ağırlığı (g/mol)
MW_{OM}	Organik maddenin mol ağırlığı (g/mol)
P_L^o	Aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (Pa)
ρ_{OCT}	Oktanölün yoğunluğu (0,82 kg/l)
ΔS	Buharlaşıma entropisi (kJ/molK)
σ_m	Karışım oranı ölçümlerinin standart sapması
ϕ	Aerosol yüzeyine adsorbe olan kirleticinin toplam atmosferik konsantrasyon fraksiyonu
τ	Atmosferik kalış süresi (yıl)
ζ	Organik madde içinde absorblanan kirleticinin aktivite katsayısı konsantrasyon fraksiyonu
ζ_{OCT}	Oktanöldeki absorplayıcı bileşiğin aktivite katsayısı
ζ_{OM}	Organik madde içindeki bileşiğin aktivite katsayısı
∂_{AC}	Aktif karbonun yüzey alanı
∂_{EC}	Elemental karbonun yüzey alanıdır

KISALTMA LİSTESİ

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CB	Klorobifenil
CC	Clasius Clapeyron
DCM	Diklorometan
DDT	Diklor Difenil Triklor
GC	Gaz Kromatografi (Gas chromatography)
HRGC/MS	Yüksek çözünürlüklü gaz kromatograf / kütle spektrometresi
IUPAC	İnternational Union of Pure and Applied Chemists
KOK	Kalıcı Organik Kirleticiler
MS	Kütle Spektrometresi(Mass spectrometry)
OİŞ	Orman İşletme Şefliği
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon (Polycyclic aromatic hydrocarbon)
PCB	Poliklorlu Bifenil (Polychlorinated biphenyl)
PCDD	Poliklorlanmış Dibenzo Paradioksin
PCDF	Poliklorlanmış Dibenzo Furan
PUF	Poliüretan Köpük (Poliürethan foam)
SS	Standart Sapma
TEF	Toksik Eşdeğer Faktör
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UOB	Uçucu Organik Bileşik (Volatile organic compounds)
USEPA	Amerikan Çevre Koruma Ajansı (US Environmental Protection Agency)
YHHÖ	Yüksek hacimli hava örnekleyicisi(High Volume Sampler)
YUOB	Yarı uçucu organik bileşikler

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Çevredeki PCB'lerin akıbetini etkileyen süreçlerin kavramsal gösterimi [13].	3
Şekil 2.1 PCB'lerin genel kimyasal yapıları	5
Şekil 2.2 2',3,4',5,6'-pentachlorobiphenyl (PCB 121)	6
Şekil 2.3 2,2'-dichlorobiphenyl (PCB 4)	6
Şekil 3.1 PCB Örnekleme Noktaları	30
Şekil 3.2 YTÜ Davutpaşa Kampüsü Örnekleme Noktası	31
Şekil 3.3 Yıldız Kampüsü Örnekleme Noktası	32
Şekil 3.4 Fenertepe OİŞ Örnekleme Noktası	34
Şekil 3.5 Ortam havası örneklemelerinde kullanılan YHHÖ	35
Şekil 3.6 Filtre başlığı ve modülü	35
Şekil 3.7 PUF(Poliüretan köpük) ve cam kartuş düzeneği	36
Şekil 3.8 Yüksek hacimli hava örnekleyicisi kalibrasyon cihazı	36
Şekil 3.9 Örnekleme noktalarındaki Vantage Pro2 meteoroloji istasyonu (Davutpaşa)	38
Şekil 4.1 Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları	49
Şekil 4.2 Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları	50
Şekil 4.3 Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları	51
Şekil 4.4 Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları	52
Şekil 4.5 Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları	53
Şekil 4.6 Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları	54
Şekil 4.7 Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları	55
Şekil 4.8 Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbahar ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları	56
Şekil 4.9 Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz a)dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları	58
Şekil 4.10 Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz a)dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları	60
Şekil 4.11 Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz a)dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları	62

Şekil 4.12	Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a)dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	64
Şekil 4.13	Beşiktaş örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	67
Şekil 4.14	Beşiktaş örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	69
Şekil 4.15	Beşiktaş örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	71
Şekil 4.16	Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	73
Şekil 4.17	Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	75
Şekil 4.18	Beşiktaş örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	77
Şekil 4.19	Beşiktaş örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	79
Şekil 4.20	Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	81
Şekil 4.21	Fenertepe örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	85
Şekil 4.22	Fenertepe örnekleme noktasında sonbahar ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	87
Şekil 4.23	Fenertepe örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	89
Şekil 4.24	Fenertepe örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	91
Şekil 4.25	Fenertepe örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	93
Şekil 4.26	Fenertepe örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	95
Şekil 4.27	Fenertepe örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	97
Şekil 4.28	Fenertepe örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları.....	99
Şekil 4.29	Örnekleme bölgelerinde ölçülen toplam PCB(partikül+gaz) konsantrasyonları.....	101
Şekil 4.30	Örnekleme bölgelerinde mevsimsel olarak ölçülen toplam PCB konsantrasyonları.....	102
Şekil 4.31	Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği.....	107
Şekil 4.32	Beşiktaş örnekleme noktası için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği..	107
Şekil 4.33	Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği	108
Şekil 4.34	Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p - \log P_L^0$ grafikleri...	110
Şekil 4.35	Beşiktaş örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p - \log P_L^0$ grafikleri	112
Şekil 4.36	Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p - \log P_L^0$ grafikleri	114

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 PCB'lerin klor dağılımına göre izomer sayısı [11].....	6
Çizelge 2.2 PCB'lerin adlandırılması [22].....	7
Çizelge 2.3 PCB homologlarının genel fiziksel özellikleri [12].....	9
Çizelge 2.4 PCB'lerin atmosferdeki gaz ve partikül faz yüzdeleri [11].....	13
Çizelge 2.5 PCB'ler için elde edilen bazı m_r ve b_r değerleri [11].....	22
Çizelge 3.1 Cihazlarda maksimum basınç kaybını oluşturan partikül konsantrasyonunun belirlenmesi.....	42
Çizelge 3.2 Laboratuarda yapılan deneme çalışmalarının sonuçları.....	43
Çizelge 3.3 Kasım ayı alan şahit örnekleme sonuçları.....	44
Çizelge 3.4 Toksik Eşdeğer Faktörlerin (TEF) karşılaştırılması.....	45
Çizelge 3.5 Kırılma noktası analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.1 Davutpaşa'da ölçülen PCB sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri.....	48
Çizelge 4.2 Beşiktaş'ta ölçülen PCB sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri.....	66
Çizelge 4.3 Fenertepe'de ölçülen PCB sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri.....	83
Çizelge 4.4 PCB'lerin bazı bölgelerdeki atmosferik konsantrasyonları (pg/m^3).....	103
Çizelge 4.5 Dünyada ve ülkemizde bazı bölgelerdeki PCB'lerin(gaz+partikül) atmosferik konsantrasyonları(pg/m^3).....	104

İSTANBUL ATMOSFERİNDE POLİKLORLU BİFENİL(PCB) KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ

Hakan ÇELİKTEN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arslan SARAL

Poliklorlu Bifeniller (PCBler); özellikle 1930’lardan 1970’lere kadar kompleks karışımlar olarak üretilmiş, fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda geniş yelpazede kullanılmıştır. Günümüzde de PCBlerin, genellikle PCB içeren materyallerin kullanılması, evsel ve endüstriyel yakma, su/hava, toprak/hava arakesitlerinde meydana gelen kütle transferi, atık depolanmış alanlardan, çamur kurutma yataklarından, çöp depolama sahalarından meydana gelen buharlaşmalardan atmosfere salınımı gerçekleşmektedir. Atmosferde PCB kirliliği, PCBlerin küresel olarak hava şartlarında uzun süreler boyunca taşınımından kaynaklanmaktadır. Doğada hiç bulunmayan dolayısıyla çevrimi olamayan ya da çok yavaş olan yapay maddelerin üretilmesi, kullanılması ve atık olarak doğaya verilmesi sonucunda, bu maddeler bırakılan bölgede sürekli olarak birikmektedir. Diğer maddelere kolayca bağlanıp atmosfer yoluyla veya suyla taşınabilmekte ve değişik ekosistemleri etkileyebilmektedirler.

PCBler; çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ve kalıcı olmaları nedeniyle geçmişten günümüze geniş bir araştırma konusu olmuştur. Bazı araştırmacılar bunların kaynaklarını tespit etmeye çalışırken bazıları atmosferik konsantrasyon seviyelerini, gaz/partikül dağılımlarını ve meteorolojik parametrelerle olan ilişkilerini tespit etmeye çalışmışlardır. Bütün bu çalışmalara rağmen ülkemizde PCBlerle ilgili sınırlı sayıda çalışma olup İstanbul atmosferinde daha önce böyle bir çalışma gerçekleştirilmemiştir.

Bu çalışmada Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Davutpaşa ve Beşiktaş Kampüsü ile Fenertepe’de PCB türlerinin atmosferik konsantrasyonları ölçülmüş, gaz/partikül

dağılımları ve baskın olan homolog gruplar belirlenmiştir. Elde edilen konsantrasyonlar meteorolojik parametrelerle ilişkilendirilerek örnekleme noktalarında PCB kirliliğine sebep olacak muhtemel kaynaklar belirlenmeye çalışılmıştır.

Davutpaşa örnekleme noktasında PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $84,05 \pm 5,16 \text{ pg/m}^3$ olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer $889,1 \pm 112,25 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Beşiktaş örnekleme noktasında ise PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $74,81 \pm 4,96 \text{ pg/m}^3$ gaz faz konsantrasyonu için bu değer $559,83 \pm 53,62 \text{ pg/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Yarı kırsal alan olan Fenertepe'de de PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $15,20 \pm 1,68 \text{ pg/m}^3$ gaz faz konsantrasyonu ise $57,48 \pm 5,72 \text{ pg/m}^3$ ölçülmüştür.

Elde edilen konsantrasyon sonuçlarına göre İkitelli Organize Sanayi Bölgesindeki döküm ve metal tesislerinin Davutpaşa hava kalitesini etkilediği ve PCB kirliliğine katkıda bulunduğu söylenebilir. Ayrıca 2012 Nisan ayında Zeytinburnu ilçesinde meydana gelen tekstil fabrikası yangını sonucunda hava hareketinin Davutpaşa örnekleme noktasına doğru gerçekleşmesi PCB konsantrasyonun aşırı derecede artmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: PCB'ler, gaz/partikül faz, konsantrasyon, Davutpaşa, Beşiktaş, Fenertepe

ABSTRACT

DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS CONCENTRATIONS IN THE ATMOSPHERE OF İSTANBUL

Hakan ÇELİK TEN

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Arslan SARAL

Polichlorinated Biphenils (PCB's) produced as complex materials and have been widely used in industrial applications from 1930's to 1970's for their physical and chemical properties. Nowadays, PCB's have been particularly emitted to the atmosphere; with the use of PCB containing materials, domestic and industrial burning, mass transfer between soil/air and water/air layers, from mixed or municipal solid waste landfills and sludge dewatering beds. Atmospheric PCB pollution substantially arises from the transport of PCB's emitted long before the detection. These PCB's, that is not found in nature and therefore is not cycled, are perpetually accumulated in the emitted region as a result of their production, use and wasting to the nature. Also, they easily bond to the other molecules in the atmosphere transported by air or water affecting other ecosystems.

PCB's, because of its adverse effects and long lasting, have been a popular research topic in the last century. Some researchers searched about their sources, while some others studied their concentration levels, gas/particulate distribution and their relationship between meteorological parameters. All these studies conducted in some cities of the world except the one of the biggest city, İstanbul, Turkey.

In this study, atmospheric concentrations of PCB's were measured, gas/particulate fractions and dominant homolog groups were determined in three regions of İstanbul, Davutpaşa and Beşiktaş Campus of Yıldız Technical University, and Fenertepe.

Measured concentrations were analyzed with meteorological parameters to find the possible sources related to PCB pollution.

All PCB congeners in Davutpaşa Campus had an average particulate phase concentration of $84,05 \pm 5,16 \text{ pg/m}^3$ and gas phase concentration of $889,1 \pm 112,25 \text{ pg/m}^3$. Beşiktaş Campus had an average particulate phase concentration of $74,81 \pm 4,96 \text{ pg/m}^3$ and average gas phase concentration of $559,83 \pm 53,62 \text{ pg/m}^3$ for total concentrations of all PCB congeners. Fenertepe station, as a semi-rural area, had an average particulate and gas phase concentrations of $15,20 \pm 1,68 \text{ pg/m}^3$ and $57,48 \pm 5,72 \text{ pg/m}^3$, respectively.

According to the concentrations measured; it can be stated that; casting and metal plants in İkitelli Organized Industrial Zone influenced the air quality and contributed the PCB pollution. Also, in April 2012 the fire in a textile industry in Zeytinburnu, near Davutpaşa area, made PCB concentrations increase enormously, as a result of transportation to the measuring station.

Keywords: Polychlorinated Biphenyls, gas/particulate phase, concentration. Davutpaşa, Beşiktaş, Fenertepe

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK'lar); fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç gösteren doğal veya antropojenik kökenli bileşiklerdir. Bu özelliklerinden dolayı doğaya salındıklarında olağandışı uzunlukta zaman süreleri boyunca ayrışmadan kalabilmektedirler. Bu bileşiklere; Poliklorlu Bifeniller(PCB'ler) gibi sınav kimyasallar, diklor difenil triklor(DDT) gibi zararlı öldürücüler ile dioksinler ve furanlar gibi yan ürünler dahildir [1].

Poliklorlu bifeniller doğal kaynakları olmayan ve bifenillerin klorlanması sonucu ticari olarak hazırlanan [2] ve klorlu hidrokarbonlar olarak bilinen organik bileşiklerdir [3]. Dolayısıyla PCB'ler atmosfere antropojenik aktiviteler sonucu verilmektedir. Ayrıca uzun mesafelere taşınarak hiçbir PCB kaynağının bulunmadığı alanlara çökebilirler [4]. Topraktaki veya doğal su kaynaklarındaki PCB'lerin havaya geçmesi atmosferdeki temel PCB kaynakları arasında gösterilebilir. Ayrıca çöp deponi sahaları da birer PCB kaynağı olarak kabul edilebilirler ki karbon dioksit ve metan gibi emisyonlar beraberlerinde PCB'leri ve diğer uçucu organik bileşikleri havaya taşıyabilirler. Evsel suların klorlanması ve klorlu organiklerin yakılması da bazı basit PCB'lerin oluşmasına yol açabilir [5]. Atmosfere karışan PCB miktarı toprak ve/veya suya oranla daha az miktarda olsa bile, bu bileşiklerin yarı uçucu özelliklerinden dolayı partiküllerin tekrar havalanması ve buharlaşma sırasında atmosfere karışması havadaki PCB konsantrasyonunu arttırmaktadır [6]. Havada ölçülen PCB'ler genellikle PCB içeren materyallerin yanması, su/hava, toprak/hava arakesitlerinde meydana gelen kütle transferi, atık depolanmış alanlardan, çamur kurutma yataklarından, çöp depolama sahalarından meydana gelen buharlaşmalardan kaynaklanmaktadır [7].

Bertaraf edildikleri veya depolandıkları bölgelerden buharlaşma, PCB içerikli materyallerin yakılması ve transformatör vb. maddelerin üretimi veya kullanımı esnasında meydana gelen kazalar gibi birçok yolla atmosfere karışabilen PCB'ler, taşınma, çökelme ve giderim proseslerine maruz kalırlar. Ancak tabiatta birçok türde bulunabilen PCB'lerin hareketleri, taşınimleri, etkileşimleri ve giderimleri türlerine göre farklılık gösterir. PCB'lerin atmosferik taşınimleri etkileyen önemli faktörlerden biri bileşiğin parçalanmadan veya giderilmeden atmosferde geçirdiği süreyi ifade eden atmosferde kalış süreleridir [8].

$$\tau = 0,14(\sigma_m)^{-1} \quad (1.1)$$

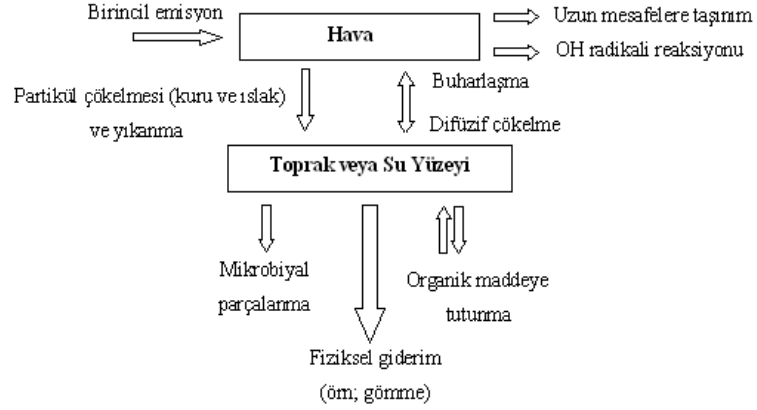
τ = Atmosferik kalış süresi (yıl)

σ_m = Karışım oranı ölçümlerinin standart sapması

Denklem (1.1)'de hava yoğunluğunun sabit olduğu ve iz gazların incelendiği durumlarda geçerlidir. Bu denklemin PCB'lere uygulanabilmesi için PCB'lerin troposferde tamamen dağıldığını kabul etmek ve en az bir yıl süre ile ölçüm yapmak gerekir çünkü PCB'ler suya, toprağa ve bitkilere çökebildikleri gibi OH radikalleri ile homojen gaz-faz reaksiyonlarına da girebilirler. Panshin ve Hites [8] yaptıkları çalışmada PCB'leri atmosferde kalış sürelerinin 40-75 gün arasında değiştiğini belirtmişlerdir. PCB'ler kaynaklarından buharlaşıp atmosfere girdiklerinde gaz ve partikül faz arasında dengeye gelirler [8] [9]. Atmosferde PCB'ler gaz ve partikül fazda bulunabilmekte ve uzun mesafelere taşınimleri söz konusu olabilmektedir. PCB'ler gaz fazında düşük moleküler ağırlıklı olmalarından dolayı partikül fazındakilere göre kaynaktan daha uzak mesafelere kolayca taşınabilmektedir. Daha ağır olan PCB'ler partikül faz eğiliminde olup atmosferde daha kolay bozunabilmektedir [10].

PCB'ler diğer materyallerle temas ettiklerinde normal şartlarda kimyasal olarak inert özellik gösterirler. Ayrıca yüksek sıcaklık (300-400 °C), yüksek basınç ve sodyum hidroksit (NaOH) mevcudiyeti gibi sıra dışı şartlarda oksibifenillere hidrolize olurlar [11]. Buna ek olarak, güçlü güneş ışınları PCB'leri parçalayarak fenolik materyallere ve çokklorlu dibenzofuranlara dönüştürebilirler [12]. Yapılan bir araştırmada hidroksil radikalleri reaksiyon kinetiklerine baskın olduğu durumlarda düşük moleküler ağırlıklı PCB'lerin yüksek moleküler ağırlıklı PCB'lerden daha fazla oranda giderildikleri

belirlenmiştir [13]. Şekil 1.1’de PCB’lerin çevreden uzaklaşmasını sağlayan süreçler gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Çevredeki PCB’lerin akıbetini etkileyen süreçlerin kavramsal gösterimi [13].

1.2 Tezin Amacı

PCB’ler, çevre üzerindeki olumsuz etkileri ve kalıcı olmalarından dolayı literatürde önemli bir araştırma konusu olmuştur. Yapılan çalışmalar bunların fizyolojik etkilerinin DDT’nin (Diklor difenil triklor) etkilerine benzediğini ortaya koymuştur [14]. PCB’lerin üretimleri 1970’li yıllarda etkili bir şekilde yasaklanmasına rağmen, uzak bölgelerdeki atmosferik konsantrasyonlarının o yıllardan beri azalmadığı veya çok az miktarda düşüş gösterdiği tespit edilmiştir [8] [15] [16]. Halen bu maddelerin geçmişteki uygulamalardaki uygunsuz uzaklaştırma yöntemleri, açık ve kontrolsüz kullanımları ve kazara salınışları nedeniyle büyük ölçüde çevreye yayıldıkları ve önemli bir çevre sorunu oluşturdukları öngörülmektedir. Dolayısıyla bu kirletici türlerinin ülkemiz atmosferindeki konsantrasyonlarının tesbiti önem arz etmektedir. Yarı uçucu organik bileşiklerden(YUOB) olan PCB’lerin gaz/partikül faz dağılımlarının tespiti, bu bileşiklerin atmosferde taşınım, davranış, kalış süresi ve giderim proseslerini doğrudan etkilediği için önemli bir fayda sağlayacaktır [5] [14] [17]. Bu tezin amacı, PCB’lerin gaz/partikül oranı ve mevsimsel değişiminin izlenmesi, kirletici konsantrasyonunun meteorolojik parametrelerle ilişkisinin belirlenmesi ve elde edilen gaz/partikül oranlarının literatürdeki sonuçlarla kıyaslanarak uygunluğunun belirlenmesidir.

1.3 Hipotez

Bu alışmada, İstanbul'un farklı noktalarındaki atmosferik PCB konsantrasyonları, gaz/partikül dağılımları ve bunların meteorolojik parametrelerle olan ilişkisi incelenmiştir.

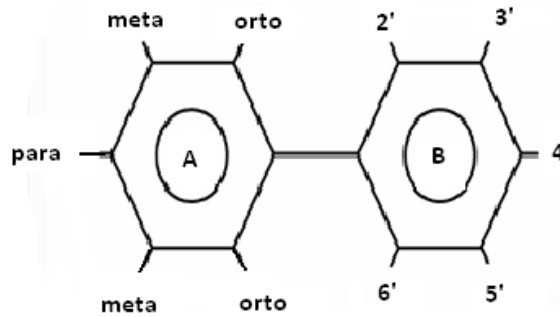
Literatürde geniş bir araştırma konusu olan PCB'lerle ilgili ülkemizde sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu alışma; İstanbul'da PCB'lerin atmosferik konsantrasyonları ve olası kirlilik kaynaklarının belirlenmesi için yapılan ilk çalışma olması açısından önem arz etmektedir.

Çalışmanın ilk bölümünde PCB'ler hakkında genel bilgiler özetlenmiş ve çalışmanın amacından bahsedilmiştir. İkinci bölümde ise, PCB'lerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri hakkında genel bilgiler verilmiştir. 3. bölümde, çalışmada kullanılan yöntem, örnekleme programı ve örnekleme noktaları açıkça belirtilmiştir. 4. bölümde veri alınan örnekleme noktalarındaki konsantrasyonlar grafiklerle gösterilerek ayrı ayrı değerlendirilmiş ve elde edilen bulgular meteorolojik parametrelerle ilişkilendirilmiştir. Altıncı bölüm sonuçların özetlendiği, son bölüm ise kaynakların verildiği bölümdür.

POLİKLORLU BİFENİLLER

2.1 PCB'lerin Kimyasal Özellikleri

Her bir PCB molekülü iki fenil halkası içermektedir. Fenil halkaları, hidrojen atomları bağlanmış olan 6 karbon atomlu bir halkadır. PCBlerde, klor atomları bu halkadaki bazı hidrojen atomları ile yer değiştirmişlerdir. PCB'ler, bifenil molekülüne 1-10 arasında klor atomunun bağlanmasıyla oluşur ve genel kimyasal formülleri $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ 'dir. (Burada, $n=0\sim9$ arasında değer alabilmektedir). PCB'lerin genel kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir [18].



Şekil 2.1 PCB'lerin genel kimyasal yapıları

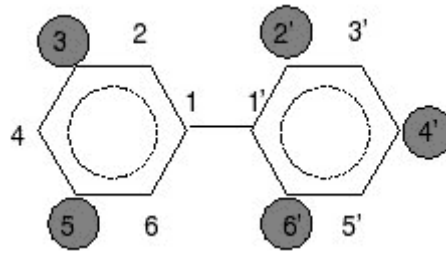
Şekil 2.1'de görüldüğü üzere PCB'ler, birbirlerine tek bağla bağlanmış iki benzen halkasına 2-10 Cl atomunun farklı konumlarda (polar olmayan) bağlanması sonucu oluşurlar [19]. Klor sayısını veya derecesini gösteren ifade ise “homolog” diye geçmektedir ve toplam 10 adettir (1-10 klorobifeniller, CBs). Klorların fenil halkası içinde bağlandığı noktaya göre yapılan isimlendirme ise “izomer” olarak adlandırılır ve toplam 46 adettir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 PCB’lerin klor dağılımına göre izomer sayısı [11]

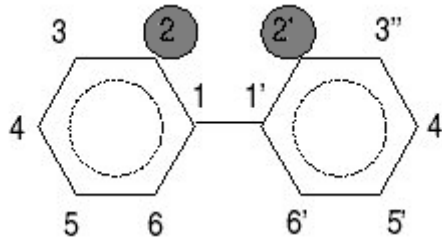
		A Halkasındaki Klor Atomunun Sayısı					
		0	1	2	3	4	5
B Halkasındaki Klor Atomunun Sayısı	0	1	3	6	6	3	1
	1		6	18	18	9	3
	2			21	36	18	6
	3					18	6
	4					6	3
	5						1

Bifenil halkasına bağlı klor atomunun sayısına göre moleküler ağırlığı 188 ile 437.7g arasında değişen bileşikler üretilebilir. Toksik kongenerler 5-10 klor atomu taşıy çoğunlukla para ve meta pozisyonundadır [20]. Ancak en toksik konjenerler 3,4-ortho pozisyonun yerine geçenlerdir [21].

Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’ten görüldüğü üzere klor atomları halka üzerinde 2-6 ile numaralandırılmış yerlerde 10 farklı olabilecek pozisyonda bulunabilirler. Toplamda 209 farklı PCB bulunmaktadır. Bu farklı kombinasyonlara konjenerler olarak isim verilmiştir ve klor atomlarının bulunduğu özel konumlarla özel numaralandırılmışlardır.



Şekil 2.2 2',3,4',5,6'-pentachlorobiphenyl (PCB 121)



Şekil 2.3 2,2'-dichlorobiphenyl (PCB 4)

PCBleri isimlendirmede iki farklı sistem kullanılmaktadır. IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemists) sistemde (IUPAC kuralları A-52.3 ve A52.4'e göre) PCBler fenil halkasına bağlanmış olan klor atomlarının yerine göre (2',3,4',5,6'-pentaklorobifenil, 2,2'-diklorobifenil) isimlendirilmektedir. Ballschmitter&Zell [22] tarafından geliştirilmiş olan diğer sistemde ise klor bileşenlerinin sayısına göre 1'den 209'a kadar farklı rakamlar vererek (PCB21, PCB4 gibi) isimlendirmektedirler. Çizelge 2.2'de IUPAC ile Ballschmitter&Zell sistemleri arasındaki bağlantı gösterilmektedir. Çizelgeye göre toplam 209 adet PCB bulunmaktadır.

Çizelge 2.2 PCB'lerin adlandırılması [22]

Her bir halka üzerinde Klor pozisyonları	None	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456
23456																				209
2356																				208
2346																		197	201	207
2345																	194	196	199	206
345																169	189	191	193	205
246															155	168	182	184	188	204
245														153	154	167	180	183	187	203
236													136	149	150	164	174	176	179	200
235												133	135	146	148	162	172	175	178	198
234											128	130	132	138	140	157	170	171	177	195
35										80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192
34									77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190
26								54	71	73	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186
25							52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185
24						47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181
23					40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173
4				15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166
3			11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160
2		4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142
None	0	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65	116

Örnek (tabloda mavi renkle gösterildiği gibi): PCB 156 için IUPAC ve alternatif isimleri belirlemek için:
1. PCB 156'yı tablodan bul.
2. (2345) numaralı kolon ve (34) numaralı satırı tanımla
3. PCB 156 için IUPAC adı 2,3,3',4,4',5-hexaklorobifenil.
Bu congener için farklı isimler arasında 2,3,4,5,3',4'-hexachlorobiphenyl, 2345-3'4'-hexachlorobiphenyl bulunmaktadır (küçük sayılı olan önce gelir.)

PCB bileşiklerinin en önemli kimyasal özelliği, inert bir yapıya sahip olmalarıdır. Bileşiğin ihtiva ettiği klor atomu sayısı arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Buna karşılık, PCB bileşiklerinin apolar çözücüler içinde çözünürlüğü ve biyolojik dokularda birikme özelliği oldukça yüksektir [23].

2.2 PCB'lerin Fiziksel Özellikleri

Aromatik yapıları, klor içeriğine sahip olmaları ve insan vücudunda birikim yapma eğilimlerinden ötürü PCB'leri yüksek risk taşıyan kimyasal maddeler olarak sınıflandırmak mümkündür.

PCB'lerin zararlı etkileri, bu maddelerle kirletilmiş gıda ve içecekler tüketildiğinde veya bu maddeler koklandığında, yutulduğunda ya da deriyle temas ettiğinde ortaya çıkmaktadır. Tam bir yanma meydana gelmediğinde, daha büyük zararlı etkilere sahip Poliklorlanmış dibenzo furan (PCDF) ve Poliklorlanmış dibenzo paradioksin (PCDD) yan ürünleri olarak ortaya çıkmaktadır.

PCB'ler;

- Düşük sıcaklıklarda kristalleşmemektedir,
- Yangına karşı dayanıklıdır,
- Buhar basınçları çok düşüktür (4×10^{-5} - 6.7×10^{-7} torr),
- Elektrik iletkenliği çok düşüktür,
- Isıl kısa devrelere karşı dirençlidir,
- Gaz halinde bulunmaktayken havadan daha ağır olmalarına karşın havayla temas ettiklerinde infilak riski taşımamaktadır,
- Yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir, (deney sonuçları, aktif metal ve oksijene maruz kaldıklarında, PCB'lerin kimyasal yapılarının 170°C 'ya varan sıcaklıklarda bile değişim göstermediğini ortaya koymaktadır).
- Sudaki çözünürlükleri düşük olup (2×10^{-2} - 7×10^{-3}) yağ ve hidrokarbonlarda çözünürler. [24], [25], [26].

Her bir PCB kongenerinin özelliği klorlama derecesine bağlıdır. Endüstriyel olarak üretilen PCB'ler, son derece renksiz ve yağlı mobil sıvılardan daha viskoz ve giderek

koyulaşan sıvılara, sarı ardından siyah renkli reçineye dönüşen özelliklere sahiptir. Az klorlu PCB'ler (mono-,di-,tri-,tetra- klorlu PCB) renksiz yağlı sıvı eğilimindedir. Pentaklorlubifeniller ağır, bal gibi yağlardır. En yüksek klorlu PCB'ler ise gres ve mumsu maddelerdir. Parlama noktaları 140 °C -200 °C gibi düşük olabilir ancak çoğu standart test ile ölçülen bir parlama noktaları yoktur. Buharları görünmez ve karakteristik güçlü bir kokuya sahiptir [27].

PCB'lerin sudaki çözünürlükleri yetersiz olmasına rağmen sıvı ve katı yağlarda aşırı derecede çözünürler. Klorlama derecesinin artmasıyla birlikte sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Bu oran monoklorabifenil için 6 ppm, octaklorobifenil için 0.007 ppm arasında değişmektedir [28].

PCB'lerin genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'te verilmiştir. Bu özelliklerin bilinmesi PCB'lerin analitik, fizyolojik ve çevresel özelliklerinin de anlaşılmasında yardımcı olmaktadır. [29]. PCB'leri endüstriyel uygulamalar için değerli kılan özellikleri; termal kararlılık, kimyasal inertlik, alev almazlık, yüksek elektriksel direnç veya yüksek dielektrik sabiti ve düşük akut toksisiteleridir.

Çizelge 2.3 PCB homologlarının genel fiziksel özellikleri [12]

PCB homologları	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (25 °C' de Pa)	Sudaki Çözünürlük (25 °C'de g/m ³)	Log Koa	Buharlaşma (25 °C'de g/m ² -sa)
Bifenil	71	259	4.9	9.3	4.3	0.92
1-CB'ler	25-77.9	285	1.1	4.0	4.7	0.25
2-CB'ler	24.4-149	312	0.24	1.6	5.1	0.065
3-CB'ler	28-87	337	0.054	0.65	5.5	0.017
4-CB'ler	47-180	360	0.012	0.26	5.9	4.2x10 ⁻³
5-CB'ler	76.5-124	381	2.6x10 ⁻³	0.099	6.3	1.0x10 ⁻³
6-CB'ler	77-150	400	5.8x10 ⁻⁴	0.038	6.7	2.5x10 ⁻⁴
7-CB'ler	122.4-149	417	1.3x10 ⁻⁴	0.014	7.1	6.2x10 ⁻⁵
8-CB'ler	159-162	432	2.8x10 ⁻⁵	5.5x10 ⁻³	7.5	1.5x10 ⁻⁵
9-CB'ler	182.8-206	445	6.3x10 ⁻⁶	2.0x10 ⁻³	7.9	3.5x10 ⁻⁶
10-CB'ler	305.9	456	1.4x10 ⁻⁶	7.6x10 ⁻⁴	8.3	8.5x10 ⁻⁷
CB'ler: Klorobifeniller						

PCB'lerin havadaki konsantrasyonları üzerinde etkili olan buhar basınçları, buharlaşma oranları, kaynama noktaları, su ve hava fazları arasındaki denge şartları, gaz ve partikül faz dağılımlarını açıklayan oktanol-hava dağılım katsayıları hakkında bilgi sahibi olmak PCB'ler üzerine yapılan çalışmalarda bilinmesi gereken önemli fiziksel özelliklerdir. Her bir tür için çözünebilirlik, buhar basıncı gibi fiziksel özellikler ve Henry katsayıları bulunmuştur. Deneysel olarak bulunmuş Kow değerleri (oktanol-su dağılım katsayısı) bulunmaktadır [30], [31]. En toksik ve en uzun süre doğada kalabilen bazı türlere ait fiziksel değerler EK A' da verilmiştir.

2.3 PCB'lerin Biyolojik Dönüşümü

PCB'ler organik maddelere, sedimentlere ve topraklara adsorbe olurlar, adsorpsiyon eğilimi PCB'lerin klor içeriğine ve maddenin organik içeriğine göre artmaktadır. PCB'ler buharlaşabilirler ve aerosol hale geçebilirler. Düşük klor içeriğine sahip congenerlar yüksek içeriklilere göre daha uçucu ve ayrıca suda daha çok çözünmektedirler [32], [33].

PCB'lerin parçalanması kolay değildir ve bu nedenle çevreye bırakıldıkları zaman hava, su ve toprak döngüsü içerisinde uzun yıllar boyunca kalmaktadır. PCBler uzun mesafelere taşınabilirler ve çevreye bırakıldıkları alandan çok uzaklarda bile karda ve deniz suyunda bulunabilirler.

PCB bileşikleri biyolojik olarak aerobik veya anaerobik şartlar altında parçalanabilmektedir [12]. Sedimentteki seçici anaerobik bakteriler meta ve para konumundaki klorinleri gidermekte ve PCB'lerin toksisitesini ve biyoakümülyasyon potansiyelini azaltmaktadır. Aerobik bakteriler ise düşük klor içerikli PCB'lerin (1-4 klorlu) klorlarını gidermektedir ve oksidasyon ile karbon halkalarını kırmaktadır. Yüksek klor içerikli PCB'ler ise oksidasyon ve hidrolize karşı oldukça dayanıklıdır, fakat bunlar fotoliz ile yavaşça kırılabilirler. Özetlemek gerekirse, deklorinasyon prosesi oldukça yavaştır ve uzun yıllar boyunca doğada kalabilmektedirler [34].

Organizmalar PCB gibi organik kirleticilerin olumsuz etkilerini en aza indirecek şekilde değiştirebilir. Mikroorganizmalar enzimler üreterek biyodegradasyona katılır ve organik kirleticiyi basit bileşiklere dönüştürür. Biyodegradasyonun mineralizasyon ve co-metabolizma olmak üzere iki formu vardır [29]. Mineralizasyonda, etkili organizmalar organik kirleticiyi karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak kirletici içeren unsurlar azaltılır. Diğer yandan Co-metabolizma ise mikroorganizmalar için karbon ve enerji kaynağı olarak ikinci bir madde gerektirir ama aynı zamanda dönüşüm gerçekleşir. Cometabolizma ürünlerinin daha fazla bozunması mineralizasyon ile gerçekleşir aksi takdirde eksik bozunma meydana gelir. Bu durum; yeni maddeden besin kaynağı olarak faydalanan mikroorganizmaların oluşturduğu bir konsorsiyum gerektiren ana molekülden daha toksik metabolitlerin oluşumu ve birikimiyle sonuçlanabilir.

Biyolojik parçalanma pek çok çevresel faktöre bağlıdır ve mevcut çevre şartlarına göre değişir. Bu faktörler; bileşğin yapısı, dıştan gelen atomların varlığı ve molekül yapıları, bileşğin çözünürlüğü ve kirletici konsantrasyonudur. Halojenli aromatik bileşiklerin

yüksek derecede halojenasyonu, kararlı karbon-halojen bağlarını kırmak için mikroorganizmalar tarafından yüksek enerji gerektirir [29].

2.4 PCB'lerin Kaynakları

PCB'lerin bilinen doğal kaynakları yoktur. Çevrede kalıcıdırılar ayrıca hava, toprak, su ve gıdalarda bulunmaktadır. PCB'ler; üretimleri, kullanımları ve bertarafı sırasında; taşınımları esnasında kazara oluşan döküntü ve sızıntılardan ve PCB içeren ürünlerin yanması veya sızıntıları yoluyla hava, su ve toprak ortamına girerler.

2.4.1 Hava

Atmosferde PCB'ler gaz ve partikül fazda bulunabilmekte ve uzun mesafelere taşınımları söz konusu olabilmektedir. PCB'ler gaz fazında düşük moleküler ağırlıklı olmalarından dolayı partikül fazındakilere göre kaynaktan daha uzak mesafelere kolayca taşınabilmektedir. Daha ağır olan PCB'ler partikül faz eğiliminde olup atmosferde daha kolay bozunabilmektedir [30]. Aynı zamanda PCB'ler serbest bırakıldıkları yerden daha uzak yerlerde tortulaşabilmektedir [35].

Havadaki PCB emisyonlarının önemli bir bölümünün nedeni belediye atıklarının yanması, tehlikeli atık yakma ve tıbbi atık yakma tesislerinden kaynaklanmaktadır. Bunlara ek olarak diğer PCB emisyon kaynakları; arıtma, depolama ve bertaraf tesisleri, tehlikeli atık sahaları, demir-çelik ıslah tesisleri(örneğin oto hurda yakma), kazara serbest bırakılan PCB'ler (PCB döküntü ve sızıntıları, transformatör yangınları) ve geçmişte PCB ile kirlenmiş çevrelerdir [34].

Hava ortamındaki PCBler yağmur veya kar ile (ıslak çökme - wet deposition) veya partiküller maddeye bağlanması ile (kuru çökme - dry deposition) toprak üzerine çökebilirler.

Atmosferde, taşınım prosesinde en etkili olan konu PCBlerin hidroksil radikalleri (güneş ışığı ile fotokimyasal olarak oluşan) ile buhar faz reaksiyonu oluşturmalarıdır [36]. Atmosferde güneş ışığı etkisi ile oluşan fotokimyasal hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek transformasyona uğrarlar. Bileşikteki klor sayısının artması ile bu reaksiyonun troposferik yarılanma zamanları artmaktadır. Monoklorobifeniller için bu yarılanma zamanı 5-11 gün iken, diklorobifeniller için 8-17 gün, triklorobifeniller için

14-30 gün, tetraklorobifeniller için 25-60 gün ve pentaklorobifeniller için ise 60-120 gün [37] ve heptaklorlu bifeniller içinse 1.5 yıl olarak bulunmuştur [38].

2.4.2 Su

Su ortamındaki PCB konsantrasyonları, genellikle insan aktivitesinin olduğu yerlerde ve kıyı şeritlerine yakın yerlerde daha yüksektir. Yüzey sularında PCB'lerin önemli bir kaynağı çevresel döngüden dolayı meydana gelmektedir(tortu, hava ve topraktan). Bir su kütlesinin altındaki tortullar, serbest kalabilen PCB'lerin rezervuarı olarak suda hareket edebilir. PCB'ler su ortamına genellikle evsel ve endüstriyel atıkların nehirler, göller ve okyanuslara deşarj noktalarından girmektedir [25]. Yüzeysel sulara deşarj edildiği zaman PCB bileşiklerinin bir kısmı partiküller tarafından adsorplanmakta ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak farklı oranlarda sedimentte çökelmekte ve zamanla burada birikmektedir. PCB bileşiklerinin çökeltme oranı özellikle okyanuslarda yüzeyden diptere doğru oldukça yavaştır. Sudaki PCB bileşikleri ise kolaylıkla hidroliz olmamaktadır. Ayrıca sudaki bulunma periyotları hidrofobik ve kimyasal stabilitelerinden dolayı oldukça kısadır [25].

Su ortamında, hidroliz ve oksidasyon gibi prosesler PCBlerin bozunmasında etkili değildir. Su ortamı için kimyasal bozunma prosesleri arasında sadece fotolizdir. 6 klora kadar klor bileşeni içeren PCBlerin güneş ışığını absorbe edemezler, ve sığ su derinliklerinde (<0,5m) mono-di-tri ve tetraklorobifenillerin belirlenmiş fotoliz yarımlama ömürleri 17 ila 210 gün arasında değişmektedir. Fotoliz hızları yaza oranla kışın daha yavaştır. Ayrıca, klor bileşeni arttıkça, hepta-octa-nona- decaoklorobifeniller için uzun dalga boylarına karşı ışık adsorpsiyon band aralığı ve fotoliz hızları artmaktadır [22].

PCB'lerin su ortamında biyodegradasyonu (biyolojik olarak parçalanabilirliği) hem aerobik hem de anaerobik olarak gerçekleşmektedir. Su ortamına göre biyodegradasyon toprak ve sedimentte daha yüksek oranda olmaktadır [29].

2.4.3 Toprak ve Sediment

Poliklorobifeniller toprakta güçlü bir şekilde tutunurlar ve birkaç yıl orada kalabilirler. Bertaraf ve dökme sahaları dışında toprakta PCB'lerin mevcut ana kaynağının çevresel çevrim olduğundan şüphelenilmektedir. Özellikle, PCBler organik maddelerin, kilin ve suda askıda bulunan ve/veya çökelmiş mikropartiküllerin yüzeyin yapışmaya

eğilimlidirler. Sediment içerisinde uzun süreler boyunca kalmakta ve yavaş yavaş suya geçmekte ve buharlaşma ile havaya geçmektedirler. Bu döngü, suda PCB miktarı yüksek konsantrasyonlarda olduğunda ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Biyodegradasyon hem aerobik hem de anaerobik olarak gerçekleşmektedir ve PCBler için bozunma en fazla toprak ve sedimentte gerçekleşmektedir. Ayrıca toprak örtüsünde PCBlerin fotolizi de gerçekleşmektedir. Higson [39] çalışmasında bazı mikroorganizma kültürlerinin bazı congenerler üzerinde aerobik ortamda biyolojik olarak bozunduğunu gözlemlemiştir. Biyodegradasyon hızı klor miktarına, PCB konsantrasyonuna, mikrobiyal nüfusa, nütrientlere ve sıcaklık gibi birçok nedene bağlı olabilirler. PCB'lerin bakteriyal kültür ile aerobik olarak degradasyonu için en önemli prosesler iki adımda oluşmaktadır. Biri PCB'lerin klorlu benzoik asite dönüşmesi ve diğeri ise klorobenzoatların minerilizasyonu ile karbon dioksit ve inorganik klorüre dönüşmesidir [40].

PCB'ler yapraklarda, bitki ve tarım mahsullerinin üzerinde birikebilirler. Ayrıca küçük organizmaların ve balıkların vücuduna girebilmektedir. Böylece bu balıkları tüketen insanların da vücuduna girmiş olacaktırlar.

2.5 PCB'lerin Gaz/Partikül Oranları

PCB'ler atmosferde gaz ve partikül fazda bulunabilmelerine rağmen [30] genellikle gaz fazda kalırlar. Çizelge 2.4'te PCB'lerin gaz/partikül faz %'lerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Çizelge 2.4 PCB'lerin atmosferdeki gaz ve partikül faz yüzdeleri [11]

Gaz(%)	Partikül (%)	Bölge
99	1	Atina, Yunanistan
97	3	Venice Lagoon, İtalya
90	10	Ansung, Güney Kore
98	2	Milwaki, ABD
95	5	Chicago, ABD
87	13	Michigan Gölü, ABD
61	39	Güney Tayvan
92	8	Ontario, Kanada

YUOB'lerin, sıcaklık etkisiyle bulundukları ortamlardan buharlaşmaları atmosferdeki konsantrasyon seviyelerinde artışa neden olur. Gaz fazdaki konsantrasyonların sıcaklık değişimi ile nasıl bir ilişki gösterdikleri genellikle 'Clausius-Clapeyron Eşitliği' ile

araştırılmaktadır[41], [42], [43]. Atmosferdeki YUOB'lerin büyük çoğunluğu özellikle PCB'ler gaz fazda olup genellikle kirli ortamlardan meydana gelen buharlaşmaya bağlı olarak artış göstermektedir [44], [45], [46]. Buharlaşma miktarının ise hava sıcaklığı ile ilişkisinin olduğu beklenmektedir.

$$\ln P = \left[\frac{m}{T} \right] + b \quad (2.1)$$

(2.1) denkleminde, sıcaklık ve gaz faz konsantrasyonunu ifade eden kısmi basınç kullanılmaktadır. Bu denklemde PCB'lerin gaz faz konsantrasyonları (P, atm) ve sıcaklık (T, °K) ile $\ln P - \ln(1/T)$ şeklinde ilişkilendirilmiştir [41], [42], [43]. 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 [42].

2.6 Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Gaz/Partikül Dağılımları

Havadaki pek çok organik bileşiğin buhar basınçlarının belli bir aralıkta olması, bu bileşiklerin hem gaz hem de partikül fazda olduğunun fark edilmesine neden olmuştur. Bu tip bileşikler genel olarak yarı uçucu organik bileşikler (YUOB) olarak adlandırılmaktadır ve molekül kütlesi büyük alkanları, PCB'leri, PAH'ları, organoklorlu bileşikleri, fitalik esterler, aldehytler, ketonlar gibi bileşikleri içermektedir. Bileşiklerin iki fazdaki dağılımlarının bilinmesi, havadaki toplam derişimlerinin belirlenmesi ve sahada yapılan ölçümleri yorumlayabilmek açısından önemlidir [47].

YUOB'lerin gaz/partikül faz dağılımları, bu bileşiklerin atmosferde taşınım, davranış, kalış süresi ve giderim proseslerini doğrudan etkiler [14], [48], [49]. YUOB'lerin atmosferden yaş ve kuru çökelmelerinde, atmosferde kalış sürelerinde önemli rol oynayan gaz/partikül dağılımı; buhar basıncı, dış sıcaklık, toplam askıda partikül (TSP) tarafından kontrol edilir [50]. Bu bileşiklerin gaz/partikül dağılımlarının bilinmesi, atmosferik kimyalarının anlaşılmasının yanında toksikolojik davranışları açısından da oldukça önemlidir [51].

YUOB'lerin gaz ve partikül fazlardaki dağılımları ya yüzeysel adsorpsiyonla ya da organik madde içine absorpsiyonla açıklanmaktadır [17], [52], [53], [54]. Her iki yaklaşım da toplam askıda katı madde (PM) ile normalize edilmiş dağılım katsayısı

K_p 'yi soğutulmuş sıvı buhar basıncı P_L^o ile ilişkilendirir. YUOB'lerin gaz ve partikül fazlardaki dağılımlarını tanımlayabilmek için kullanılan dağılım katsayısı (K_p) (2.2) ile açıklanmıştır [17], [55], [56].

$$K_p = \left[\frac{F / TSP}{A} \right] = \left[\frac{N_s a_{PM} T e^{(Q_L - Q_v)/RT}}{2133 P_L^o} \right] \quad (2.2)$$

Absorpsiyon yaklaşımı ise (2.3) ile açıklanmıştır [17], [56].

$$K_p = \left[\frac{F / TSP}{A} \right] = \left[\frac{f_{om} 760 RT}{MW_{om} \zeta P_L^o 10^6} \right] \quad (2.3)$$

f_{om} : PM üzerindeki organik madde fraksiyonu

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

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

ζ : Organik madde içinde absorblanan kirleticinin aktivite katsayısı

$K_p = \left[\frac{F / TSP}{A} \right]$ şeklinde formüle edilen dağılım katsayısında gazların partikül üzerine adsorplanmasının Langmuir izotermine uygun olduğu kabulü yapılır [51], [57].

YUOB'lerin gaz-partikül dağılımlarının incelenmesinde kullanılan modeller:

- Junge-Pankow Adsorbsiyon Modeli
- Oktanol-Hava (K_{OA}) Dağılım Katsayısı Modeli
- Kurum-Hava(K_{SA}) Dağılım Katsayısı Modelidir.

2.6.1 Junge-Pankow Adsorbsiyon Modeli

Bu model yarı uçucu organik bileşiklerin bulundukları ortamda adsorbsiyon-desorpsiyon mekanizması ile dağılımlarını esas alan bir modeldir. Gazların aerosol yüzeyine doğru gerçekleşen tersinir adsorpsiyonunu tahmin etmek üzere geliştirilmiş olan bu modelde, atmosferdeki YUOB'lerin partikül üzerine adsorplanan fraksiyonu ϕ , TSP'nin yüzey alanı (S_T , cm^2/cm^3) ve yarı soğutulmuş buhar basıncı (P_L^o) ile aşağıdaki gibi ilişkilidir [58].

$$\phi = \left[\frac{cS_T}{(P_L^{\circ} + cS_T)} \right] \quad (2.4)$$

ϕ : Aerosol yüzeyine adsorbe olan kirleticinin toplam atmosferik konsantrasyon fraksiyonu

C : Adsorpsiyon prosesinin termodinamiğine, adsorbe olan kirleticinin molekül ağırlığına ve aerosolün yüzey özelliklerine bağlı katsayı (17,2 Pa cm)

S_T : Aerosol yüzeyindeki adsorpsiyona elverişli yüzey alanı (cm²/cm³ hava)

Bu modelin temeli, S_T ve P_L° ile ilişkili olan Langmuir izotermine dayanmaktadır.

Cotham ve Bidleman [59] θ değerinin kentsel havada $1,1 \times 10^{-5}$, ortalama ortam konsantrasyonu olarak (background) $1,5 \times 10^{-6}$ ve temiz kıtasal havada ise $4,2 \times 10^{-7}$ alınarak hesaplamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir [59].

Junge'un yaklaşımı Pankow tarafından aşağıdaki formda modifiye edilebilir.

$$K_p = \left\{ \frac{(N_s A_{TSP} T)}{16 P_L^{\circ}} \right\} \exp \left[\frac{(\Delta H_d - \Delta H_{vap})}{RT} \right] \quad (2.5)$$

Burada;

N_s : cm² başına düşen yüzey adsorbsiyon sitesinin mol sayısı

A_{TSP} : TSP'nin spesifik yüzey alanı

ΔH_d : Yarı uçucu organik bileşiklerin üzeyden direkt olarak desorpsiyon entalpisi

ΔH_{vap} : Yarı soğutulmuş sıvının buharlaşma entalpisi

R : Gaz sabitidir.

(2.5) eşitliğinde yarı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (P_L°) kullanılmasının nedeni adsorplanmış halin düzgün kristal yapıdan çok, daha az düzenli bir sıvıya benzetilmesidir. Dolayısıyla YUOB'lerin herhangi bir zaman periyodunda partiküller üzerine sorpsiyonunu açıklamak üzere (2.6) kullanılmaktadır [9], [17], [60].

$$\log K_p = m_r \log P_L^{\circ} + b_r \quad (2.6)$$

(2.6) eşitliğindeki P_L^o değeri K_p 'ye karşılık çizilmek istendiğinde örnekleme sırasındaki sıcaklık dikkate alınarak,

$$\log P_L^o = \left(\frac{m_L}{T} \right) + b_L \quad (2.7)$$

denklemleri ile hesaplanır. Bu denklemde sıcaklığa bağlı basınç değeri elde edilirken m_L ve b_L değerlerine ihtiyaç duyulur. Bu değerler de sırasıyla eğim ve kesme noktası değerlerini ifade ederler. Eğim (m_L) ve kesme noktası (b_L) değerleri ise Falconer vd. [61] tarafından 180 PCB türü için hesaplanmış ve rapor edilmiştir (EK A):

Bileşiğin gaz/partikül dağılım katsayısı (K_p), doygunluk sıvı buhar basıncı P_L^o ile (2.6) eşitliğinde ilişkilendirilmiştir. Dolayısıyla denge koşullarında ve herhangi bir örnekleme problemi olmadığı durumda, $\log K_p$ 'ye karşı $\log P_L^o$ çizildiğinde doğrunun eğiminin, yani m_r değerinin -1'e eşit olması beklenir. (2.6) eşitliğinde görünen doğrunun y eksenini kestiği b_r ise daha ziyade Pankow'un adsorbsiyon ya da Junge-Pankow modelindeki adsorbsiyon prensibi ile yorumlanabilir. Adsorbsiyona dayalı yorumda b_r , aerosolün yüzey alanı, A_{TSP} (m^2/g) ve birim alan başına düşen sorbsiyon site sayısı ile ilişkilendirilebilir [62].

$\log K_p$ ve $\log P_L^o$ arasındaki korelasyon partikül yüzeyine adsorblanma ve partikülün etrafını saran organik tabakada adsorblanma ile açıklanmaktadır [56]. Adsorbsiyon yaklaşımında ise b_r , gaz fazındaki organik maddenin partikül üzerindeki sıvımsı film içinde adsorblanması ile ilişkilidir [63].

Örnekleme periyotlarında m_r ve b_r değerlerinin değişmesine neden olan bazı faktörler söz konusudur. Kesim noktası b_r sıcaklıkla değişebilmektedir. Ancak sıcaklık skalasındaki 270-300 °K aralığında bir değişim logaritmik ölçekte b_r değerinin ± 0.15 değişmesine neden olur. Dolayısıyla sıcaklık farkının az olduğu örnekleme periyotlarında b_r değerinin sıcaklığa bağlı değişimi göz ardı edilebilir. Diğer yandan b_r değerinin değişmesindeki en önemli parametre TSP değerleridir. Bu nedenle özellikle uzun zaman periyotlarını kapsayan örnekleme programlarında b_r değerinde hissedilir değişimler beklenir. Örneğin kış ve yaz mevsimini kapsayan örnekler için b_r değerleri ayrı ayrı hesaplandığında TSP derişimlerdeki salınım fazla olduğundan b_r

değerlerindeki salınım da fazla olacaktır. Kesim noktası b_r değerindeki değişim, doğrunun eğiminin de (m_r) değişmesine neden olacaktır. İdeal durumda m_r değerinin -1 olması beklenirken genellikle daha düşük eğimli doğrular elde edilmektedir. Bu durumun olası bazı sebepleri;

- Örnekleme periyodu süresince artan derişimler ya da azalan sıcaklık,
- Partikül üzerindeki faz değİstirmeyen maddeler,
- Bir grup içindeki bileşiklerin desorbsiyonundaki artık ısının farklılıkları,
- Kirli bir ortama giren partiküllerin adsorbsiyon kinetiğinin yavaşlamasıdır [63].

Denge durumunda; (2.6) eşitliğinde elde edilen m_r eğim değerinin aşağıdaki varsayımlar göz önünde bulundurularak -1'e yakın olduğu kabul edilir [17].

- Adsorpsiyon yaklaşımı için desorpsiyon ve buharlaşma entalpileri arasındaki fark ve adsorpsiyona elverişli bölge sayısı sabit kalmalıdır.
- Adsorbsiyon yaklaşımında, aktivite katsayıları bir bileşik sınıfı için sabit kalmalıdır.
- Desorpsiyon ve buharlaşma entalpileri arasındaki farkın bir bileşik sınıfı üzerinde sabit kalması beklenir.

2.6.2 Oktanol-Hava Dağılım Katsayısı Modeli

Hem absorpsiyon hem de adsorbsiyon da anahtar olarak kullanılan P_L^o bünyesinde bazı belirsizlikler barındırır. P_L^o değerlerinin tam doğru olarak tahmin edilememesi ve log K_p ve log P_L^o grafiklerinde doğrunun eğiminin -1' den farklılık göstermesinden dolayı aktivite katsayılarının aynı tür bileşenler için farklılık göstermesi Junge-Pankow yaklaşımında belirsizliklere yol açmaktadır. Bu belirsizlikleri azaltmak amacıyla P_L^o değeri yerine yarı uçucu organik bileşiklerin uçuculuklarını tanımlamak için oktanol/hava dağılım katsayısının (K_{OA}) daha verimli bir şekilde kullanılacağı belirtilmiş [14, [64]. ve absölüt aktivite katsayısı yerine aktivite katsayılarının oranlarının kullanılması önerilmiştir. Aktivite katsayısı oranı bir seri bileşik için değİşikliklere daha az hassasiyet göstermektedir [62]. Bazı araştırmacılar da oktanol-hava dağılım katsayısının (K_{OA}) atmosfer ile organik fazlar arasında tanımlayıcı bir

anahtar olduğunu ve bu modelin kalıcı organik kirleticilerin yüzey-hava arasında başarıyla uygulandığını belirtmişlerdir [65], [66].

$$K_{OA} = \frac{C_0}{C_a} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikteki C_0 yarı uçucu organik bileşiğin oktanol fazındaki değişimi, C_a ise yarı uçucu organik bileşiğin havadaki derişimidir. K_{OA} 'nın P_L^o değerine tercih edilmesinin nedeni, K_{OA} değerlerinin ölçülebilmesi ya da K_{ow} kullanılarak bulunabilmesidir.

$$K_{OA} = \frac{K_{ow}RT}{H} \quad (2.9)$$

Burada;

K_{ow} : Oktanöl/hava bölüşüm katsayısı

H : Henry sabiti(J/mol)'dir.

$$\ln H' = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.10)$$

Buradan K_p ve K_{OA} aşağıdaki şekilde ilişkilendirilir.

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log \frac{\zeta_{OCT}}{\zeta_{OM}} K_{OA} + \log \left[\frac{760f_{OM}MW_{OCT}\zeta_{OCT}}{10^9\rho_{OCT}MW_{OM}} \right] \quad (2.11)$$

2.6.3 Kurum-Hava Dağılım Katsayısı Modeli

Kurum partikülleri gaz ve sıvı yakıtların yanması esnasında ortaya çıkan yan ürünlerdir. Kurum partiküllerinin oluşumu yanma esnasındaki karbon/oksijen oranına bağlıdır [67]. Kurum içindeki PAH derişimini belirleyebilmek için kurum/hava dağılım katsayısının (K_{SA}) bilinmesi gereklidir. K_{SA} değeri ise;

$$K_{SA} = \frac{K_{sw}}{H} \quad (2.12)$$

ile ifade edilebilir.

Bu ifadedeki K_{sw} (kurum karbon/su) değeri ise Gustafson vd. [68] tarafından aktif karbon/su değerine eşit kabul edilmiştir. Bu noktada aktif karbon ve kurumun yapısal özelliklerinin eşit olduğu varsayılmıştır. Öte yandan aktif karbon ve kurumun yapısal olarak, sorbsiyon özelliklerinin aynı olmadığı bilinmekle beraber her ikisi de benzer

spesifik alanlara sahiptirler. Walters ve Luthy tarafından aktif karbonun spesifik alanı 1000 m²/g olarak bulunurken bu değer kurum karbon için 370 m²/g dır. Dolayısıyla arada sadece 3 kat bir fark vardır. K_{SA} değerinin hesaplanmasında ihtiyac duyulan H, (Henry yasası sabiti) dengede belli bir sıcaklıkta gaz fazındaki derişimin çözünmüş fazdaki derişime oranıdır. Dolayısıyla $\frac{K_{SW}}{H'}$ K_{SA}'ya eşittir. H' değeri; (2.10) eşitliği kullanılarak bulunabilir.

Bu denklemde;

ΔH : buharlaşma entalpisi (kJ/mol),

ΔS : buharlaşma entropisidir (kJ/molK).

H değerleri bulunup $\frac{K_{SW}}{H'}$ eşitliğinde yerine konulduğunda K_{SA} değeri elde edilir. Bu eşitlikteki K_{SW} değerleri ise aktif karbonun adsorbsiyon deneylerinde elde edilen değerlerdir. Buradan K_p değerine geçebilmek için ise eşitlik (2.13) kullanılmaktadır.

$$K_p = \frac{f_{OM} MW_{OCT} \zeta_{OCT}}{\rho_{OCT} MW_{OM} \zeta_{OM} 10^{12}} K_{OA} + f_{EC} \frac{\partial_{EC}}{\partial_{AC} 10^{12}} K_{SA} \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte (2.13) kurumun büyük oranda elemental karbondan oluştuğu varsayılmaktadır. Dolayısıyla hem kurum hem de organik fraksiyon için genel dağılım katsayısı K_p bu şekilde açıklanabilir.

f_{OM} : Toplam katı madde içindeki organik madde fraksiyonu

f_{EC} : Aerosoldeki elemental karbon fraksiyonu

MW_{OCT} : Oktanolün molekül ağırlığı (g/mol)

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

ζ_{OCT} : Oktanoldeki absorplayıcı bileşiğin aktivite katsayısı

ζ_{OM} : Organik madde içindeki bileşiğin aktivite katsayısı

ρ_{OCT} : Oktanolün yoğunluğu (0,82 kg/l)

∂_{AC} : Aktif karbonun yüzey alanı

∂_{EC} : Elemental karbonun yüzey alanıdır [67].

(2.13)'deki $\frac{\zeta_{OCT}}{\zeta_{OM}}$ ve $\frac{MW_{OCT}}{MW_{OM}}$ oranlarının 1'e eşit oldukları kabul edilirse aşağıdaki

(2.14) denklemi şeklinde ifade edilebilir. Burada elemental karbon ve oktanol kurum karbon için adsorbsiyon vekili, organik madde ise absorbtif kısım için vekil olarak seçilmiştir [69].

$$\text{Log } K_p = \text{Log } K_{OA} + \text{Log } f_{OM} - 11.91 \quad (2.14)$$

K_{OA} değerleri ise; her PCB türü için daha önce belirlenmiş olan K_{OW} (oktanol-su katsayısı) kullanılarak (2.15) eşitliği vasıtasıyla veya A, B katsayıları kullanılarak (2.16) eşitliği yardımıyla hesaplanabilir.

$$K_{OA} = \frac{K_{OW}RT}{H} \quad (2.15)$$

$$\log K_{OA} = A + \frac{B}{T} \quad (2.16)$$

(2.12) eşitliğinde R, ideal gaz sabiti, T, ortam hava sıcaklığı, H ise Henry katsayısını ifade etmektedir.

A ve B, K_{OA} 'nın değişik sıcaklıklardaki ölçümlerinden tahmin edilmektedir. Sıcaklığın K_{SA} üzerine etkisi (2.12) eşitlikte kullanılan ve sıcaklığa göre düzeltilmiş H değerleri ile dikkate alınmaktadır. Buna rağmen K_{SW} ayrıca sıcaklığa bağlıdır fakat bu bağlılığın mevcut veri ile belirlenmesi imkansızdır. Bu sebeple 298 °K'deki değer kullanılmaktadır [67]. K_{OW} katsayıları her PCB türü için Mackay vd. [70] tarafından yayınlanmışken H değerleri ise Bamford vd. [71] tarafından literatüre kazandırılmıştır. (2.13) eşitliğinde A, B katsayıları için her PCB türüne ait katsayılar şu ana kadar mevcut olmayıp bazı PCB türleri için Harner ve Bidleman [72] tarafından rapor edilmiştir.

PCB'ler için $\text{Log } K_p$ & $\text{Log } P_L^o$ ve $\text{Log } K_p$ & $\text{Log } K_{OA}$ denklemleri uygulanarak elde edilen m_r ve b_r değerleri Çizelge 2.5'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 PCB’ler için elde edilen bazı m_r ve b_r değerleri [11].

Log K_p & Log P_L^0 (Adsorpsiyon)		Log K_p & Log K_{OA} (Absorpsiyon)	
m_r	b_r	m_r	b_r
-0,77	-5,1	0,65	-9,0
-0,72	-5,18	0,55	-8,23
-0,51	-4,35	-	-
-0,6	-5,16	0,64	-8,91
-0,97	-5,68	0,74	-9,95
-0,32	-3,84	-	-

2.7 PCB’lerin Canlılar Üzerine Etkileri

Poliklorlu bifenillerin düşük-orta toksisite etkisi vardır. Hayvanlarda yapılan araştırmalar, lethal dozun (LD_{50}) kg vücut ağırlığında 0.5 g/kg ve 11.3 g/kg arasında değiştiğini göstermektedir [29]. Meydana gelen etkilerin çoğu tekrarlayan veya kronik maruz kalma sonucudur.

Poliklorlu bifeniller insanlar ve hayvanlar tarafından deri, akciğerler ve gastrointestinal kanal yoluyla emilir. Vücudun içine girdiğinde kan akımı ile karaciğere taşınır ve çeşitli kas ve yağ dokularında birikir. Araştırmalar PCB’lerin; maruzitey, yaş, cinsiyet ve vücutta konsantr olduğu yere bağlı olarak çeşitli olumsuz sağlık etkilerinin olduğunu göstermektedir [29].

PCB’lerin olumsuz etkileri, bu maddeleri içeren yiyecek ve içeceklerin tüketilmesi durumunda ortaya çıkmaktadır; PCB’ler koklama, yutma ya da deriden emilim yoluyla vücuda girebilmektedir. PCB’ler uygun olmayan koşullarda yakıldıklarında tam yanma ürünleri oluşmamakta; insan, hayvan ve çevre üzerinde daha büyük zararlı etkilere sahip poliklorlanmış dibenzo-p-dioksin (PCDD) ve poliklorlanmış dibenzofuran (PCDF) türevleri ortaya çıkmaktadır.

PCB’lerin nüfusun büyük çoğunluğu üzerindeki etkileri kirletilmiş gıdalardan kaynaklanmaktadır. Sanayileşmiş ülkelerde yaşayan insanlar üzerinde yapılan araştırmalar, PCB’lerin μg düzeylerinin varlığını ortaya koymuştur. Bu tip bir maruz kalmanın herhangi bir hastalığa yol açmadığı ifade edilmiştir [73].

PCB içeren maddelerin akarsulara, göllere, vb. atılarak balıklarda birikim yapması ve bu balıkların tüketilmesi sonucunda insanlarda aynı semptomların görüldüğü farkedilmiştir. Suda az çözündükleri halde yağlarda ve hayvani yağlarda da

eriyebildikleri için biyokonsantrasyon yoluyla besin zincirinin en üst halkalarına kadar ulaşabilmektedirler (insanlara, hayvanlara). Bu nedenle de PCB'ler insan ve çevre sağlığı açısından büyük bir potansiyel tehlike haline gelmektedir.

2.7.1 Ölüm

İnsanlar üzerinde yapılan araştırmalarda, kısa süreli veya uzun süreli maruzlarda ölümlere rastlanmamıştır [73].

2.7.2 Kanser

Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar PCB'lerin kansorejen olduğunu gösteren kesin bir kanıttır. Kısa bir süre için yüksek miktarda PCB içeren yiyecekleri yiyen hayvanlarda hafif karaciğer hasarı görülmüş ve bazıları ölmüştür [29].

Hem insanlar hem de hayvanlar üzerine yapılmış olan çalışmalarda en çok etkilenen organın karaciğer olduğu gözlenmiştir. PCB ile çalışanlar üzerinde birçok epidemiyolojik çalışmalar yapılmıştır. Bu kişilerde karaciğer kanseri ve kötü huylu tümörlere rastlanmıştır [73].

2.7.3 Sinir Sistemi

Maymunlarda Aroclor 1016 ile yapılan bir çalışmada kaudata, putamen, substantia nigra ve hipotalamusda dopamin konsantrasyonunda azalma saptanmıştır [Alhborg ve diğ., 1992].Ratlarda da çeşitli PCB karışımlarının beyinde bölge spesifik dopamin konsantrasyonunda azalmaya neden olduğu bildirilmiştir. Dopamin sentezi sırasında PCB'ler tirozin hidroksilaz ve L-aromatik amino asit dekarboksilazı inhibe etmektedir [29].

2.7.4 Östrojenik ve Antiöstrojenik Etkileri

PCB'lerin hidroksil metabolitleri, östrojenik ve antiöstrojenik etki gösterebilmektedir.

Metabolitler çevrede kalıcı olmadığından, bu konuyla ilgili çalışmalar in vitro ortamda yapılmaktadır. Hidroksil metabolitleri; östrojen reseptörleri ER alfa ve ER beta'ya bağlanabilmektedir. Ancak bu bağlanmaları 17 β -östrodiol göre 1000 kat daha düşüktür. Aynı zamanda, PCB'ler testesterondan lokal olarak östrojen sentezi için gerekli olan aromataz enziminin miktarını düşürürler. Antiöstrojenik etki sadece

östrojen reseptörüne bağlanma ile ilgili değildir. Aynı zamanda östrojen yokluğunda Ah reseptörü ile karşılıklı ilişkiyi de bozarlar [29].

2.7.5 Üretkenlik Sistemi

PCB'ler üzerine çevresel kaygılar tanınmalarından yaklaşık 30 yıl sonra 1960'lı yılların sonunda gün yüzüne çıkmıştır. İsveçli bir bilim adamı PCB'lerin birikimlerinden dolayı deniz kuşlarının yumurta kabuklarındaki incelmeyi ve bu durumun doğurganlık kapasitelerinin azalmasına yol açtığını bulmuştur. PCB'ler, yumurta kabuğunun gelişimi sırasında kalsiyum birikimini engelleyebilen anti-östrojen özelliklere sahiptir ve bu durum erken ölümlere neden olmaktadır. PCB'lerin anti-östrojenik etkileri kuş ve hayvan türlerinin özelliklerine göre erkek üreme sisteminde olumsuz etkilere yol açabilir [29].

2.7.6 PCB'lerin Maruz Kalma Süresine Göre Etkileri

Poliklorlubifeniller fitoplankton verimliliği ve fitoplankton topluluğunun kompozisyonunu etkileyebilir. Fitoplankton tüm deniz canlıların temel besin kaynağı ve atmosferdeki oksijenin önemli bir kaynağıdır. PCB'ler, besin zincirinde fitoplanktonlardan omurgasızlara, balıklara ve deniz canlılarına geçerek bu besin kaynaklarını tüketilmesiyle beraber insanlarda maruziyete neden olmaktadır [29].

Hayvanlar üzerinde yapılan bir çalışmada; fareler tekil olarak üç farklı aroclor için lethal doz değerleri araştırılmış ve Aroclor 1242, 1254 ve 1260 için sırası ile 4250, 1050-1295 ve 1315 mg/kg vücut ağırlığı olarak bulunmuştur [73]. Lethal doz (LD50) değerlerindeki bu çeşitliliğin hayvan türüne, cinsiyete, yaşa bağlı olabileceği de vurgulanmaktadır. Ayrıca, farelerdeki klinik belirtiler; ishal, solunumla ilgili depresyon, dehidrasyon, uyarıcı acıya azalan tepki, normal olmayan gidişat, oliguria, ve koma olarak belirtilmiştir [73].

Kısa süreli PCB'lere maruz üzerine çalışmada ise farelere 0- 25 mg Aroclor 1221 /kg vücut ağırlığı konsantrasyonunda farklı gün aralıkları ile 4 gün PCB içeren susam yağı verilmiştir. Son müdahaleden 18 saat sonra farelerin karaciğer ağırlığında önemli derecede artışlar gözlenmiştir [73].

Uzun süreli PCB maruzu üzerine yapılmış olan çalışmaların çoğu ticari olarak satılan PCB'lerin karışımları ile çalışmıştır. Her iki cins fare üzerinde yapılmış olan kronik

toksosite ve kanserojen çalışmasında, 25- 200 mg/kg konsantrasyonunda Aroclor 1016,1242,1254 ve 1260 ile çalışılmış ve her iki cins farelerde tümörlerin oluştuğu (potansiyel kanser) rapor edilmiştir [73].

2.8 Yasal Düzenlemeler

Zararlı etkilerin ortaya çıkmasından sonra ABD’de 1979 yılında PCB’lerin ticari üretimleri durdurulmuş, 1988 yılından itibaren ise insanların bulunduğu yerlerde PCB içeren cihazlar bulundurulması yasaklanmıştır. Kapalı sistemlerdeki PCB’ler ise cihazların ekonomik ömrünün sonuna kadar kullanımda kalması kararlaştırılmıştır [74]. Baltık ülkelerinden, İsveç’de 1972 yılından itibaren kapalı sistemler hariç PCB kullanımı yasaklanmıştır. PCB içeren yeni cihazların ülkeye girişi İsveç’de 1978, Norveç’de 1980, Finlandiya’da 1985, Danimarka’da 1986, İzlanda’da ise 1988 yılında yasaklanmıştır. Bu ülkelerde 50 ppm’den fazla PCB içeren maddeler tehlikeli kabul edilip ve yok edilmektedir [73]. Ülkemizde ise, PCB’ler 1973 yılında sanayide kullanımı kısıtlanmış ve 1 Ocak 1996 tarihinde ise açık sistemlerde kullanımı tamamen yasaklanmıştır.

Avrupa Birlięi’nde PCB’ler ile ilgili çeşitli düzenlemeler ve kısıtlamalar getirilmiştir. 22 Mayıs 2001 tarihinde Stockholm’de gerçekleştirilen POP’s Sözleşmesine ilişkin Tam Yetkililer Konferansında imzaya açılan sözleşme 17 Mayıs 2004’de Fransa’nın ellinci ülke olarak onaylanmasıyla birlikte yasal olarak yürürlüğe girmiştir. Sözleşme 151 ülke tarafından imzalanmış ve 126 ülke tarafından onaylanmıştır. Ülkemiz adına Çevre ve Orman Bakanlığı aynı konferansta sözleşmeyi ulusal odak noktası olarak imzalamıştır. 2005 yılı kasım ayı itibariyle resmi olarak, taraf olma süreci başlatılmıştır. Uluslararası eylem planları dahilinde ulusal ve bölgesel eylem planını hazırlamak, bu kimyasalların üretimini ve kullanımını yasaklamak, emisyonlarını sıfırlamak, yasaklama sonrası elde kalan stokları ile atıkları ve bu kimyasalları içeren cihazları ve atıkları, çevresel açıdan en uygun teknolojileri kullanarak 2025 yılı sonuna kadar bertaraf etmek tarafların yükümlölükleri arasındadır.

PCB’ler dahil 12 kalıcı organik kirleticinin çevredeki miktarını azaltmak, bu maddeleri imha etmek ve kaynaklarını sınırlamak hususlarında ortak karar almıştır. Sözleşme hükümlerine göre, taraf ülkeler,

PCB içeren teçhizatın kullanımının yasaklanması,

50 ppm ya da daha fazla PCB içeren teçhizatın belirlenmesi, etiketlenmesi ve kullanımının yasaklanması,

PCB içeren teçhizatın ticaretinin yasaklanması,

50 ppm ya da daha fazla PCB içeren ekipmanın geri dönüşümünün yasaklanması,

2010 yılı itibariyle PCB bazlı atıkların çevre güvenliğiyle uyumlu olarak yönetimin sağlanması ile yükümlüdür.

Türkiye’de PCB’lere ilişkin yönetmeliklerde aşağıdaki gibidir:

1. “Tehlikeli Kimyasal Maddelere İlişkin Yönetmelik”, Resmi Gazete tarih: 11 Temmuz 1993 Sayı: 21637;
2. “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği” Resmi Gazete tarih: 14 Mart 2005, Sayı: 25755
3. “Poliklorlu Bifenil ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik” Resmi Gazete : 27 Aralık 2007, Sayı: 26739
4. “Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği” Resmi Gazete: 21 Ocak 2004, Sayı:25353

MATERYAL VE METOT

3.1 Örnekleme Programı

Hava kalitesini belirlemeye yönelik çalışmalarda örnekleme aşaması oldukça önemlidir. İdeal bir örnekleme noktasının sahip olması gereken özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Kirletici kaynağa (otoyol, baca, v.b.) çok yakın olmamalı
- Erişimi kolay bir yerde olmalı fakat sorumlu kişiler haricindeki kişilerden korunmalı
- Bir güç kaynağı veya elektriğe erişim imkanı olmalı
- Örnek alınan bölgenin ortalama kirlilik profilini yansıtabilecek derecede temsili olmalıdır.

Örnekleme alanının doğru olarak seçilmesi, elde edilen verilerin açıklanabilmesi ve yorumlanabilmesi açısından önemli bir faktördür. Bu nedenle yapılan bu çalışma kapsamında, PCB'lerin gaz/partikül faz konsantrasyonları ve meteorolojik parametrelerle ilişkisinin araştırılması için İstanbul'da kentsel(trafik yoğunluğu), sanayi bölgesi (demir çelik sanayi, otomotiv sanayi, kimya sanayi) ve arkaplan (background) olarak belirlenmiş 3 farklı noktada Davutpaşa, Beşiktaş ve Fenertepe'de aylık olarak hava örnekleme yapılmıştır.

3.2 Örnekleme Noktaları

Dünyanın en eski şehirlerinden biri olan İstanbul, M.S. 330 - 395 yılları arasında Roma İmparatorluğu, 395 - 1204 ile 1261 - 1453 yılları arasında Doğu Roma İmparatorluğu, 1204 - 1261 arasında Latin İmparatorluğu ve son olarak 1453 - 1922 yılları arasında Osmanlı İmparatorluğu'na başkentlik yapmıştır.

İstanbul, 41° K, 29° D koordinatlarında yer alır. Avrupa ile Asya kıtaları arasında köprü görevi gören, bunların birbirine en çok yaklaştığı iki uç üzerinde kurulmuş bir şehirdir. Bu uçlar Avrupa kıtasında Çatalca, Asya kıtasında ise Kocaeli; güneyden Marmara ve Bursa, güneybatıdan Tekirdağ ve kuzeybatıdan Kırklareli ile çevrilidir. Şehrin adını aldığı ve Haliç ile Marmara arasında kalan yarımada üzerinde bulunan asıl İstanbul 253 km², bütünü ise 5712 km² 'dir. Marmara denizindeki adalarda İstanbul iline bağlıdır. İstanbul, Türkiye'nin en kalabalık, iktisadi ve kültürel açıdan en önemli şehridir.

Türkiye İstatistik Kurumu'nun (TÜİK) hazırlamış olduğu 2011 yılı Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi (ADNKS) Nüfus Sayımı Sonuçlarına göre İstanbul'un Toplam Nüfusu 13.483.052 kişidir. Toplam nüfus içerisinde 13.120.59'u (% 98,98) kent nüfusu, 135.08'de (% 1,02) kırsal nüfusedir [75].

Yaz ayları genellikle sıcak geçen, kış ayları bölgeyi etkisi altına alan sistemlere bağlı olarak fazla soğuk geçmeyen İstanbul, Akdeniz ikliminin özelliklerini taşıyor görünse de, Marmara Denizi ve İstanbul Boğazı'nın etkisiyle farklı özellikler taşır. Kış aylarında Karadeniz'den gelen soğuk-kuru hava kütlesi ile Balkanlardan gelen soğuk-yağışlı hava kütlelerinin özellikle Akdeniz'den gelen ılık ve yağışlı güneyli hava kütlelerinin etkisi altındadır. Bütün ilde Karadeniz'in soğukça yağışlı (poyrazlı) havasıyla Akdeniz'in ılık (lodoslu) havası birbirini izler. İlde yaz-kış, gece-gündüz arasında büyük ısı farkları görülmez.

İstanbul öteden beri büyük nüfus kütlesi ile hem büyük bir tüketim pazarı hem de iş gücünün kolay sağlanabileceği bir merkez olmuştur. İlk sanayi kuruluşları doğrudan doğruya kentin içinde (Haliç kenarı gibi) ya da hemen yanı başında (Zeytinburnu-Bakırköy) kurulmuştur. Daha sonra sanayi kuruluşları kent dışına taşınmaya başlanmıştır. Bugün'de bu kuruluşlar bir taraftan kentin batısında Marmara kıyılarından itibaren içeriye doğru geniş bir alan üzerinde kurulurken(Sefaköy-Halkalı gibi) diğer taraftan, kentin doğusundan itibaren, özellikle İzmit körfezi kuzey kıyıları boyunca gelişmeye başlayan sanayi, önceleri Kartal-Pendik-Tuzla hattında, daha sonra da giderek, kıyı boyunca tüm körfezin kuzeyine yayılmıştır. İzmit ve çevresinde oluşan sanayi ise, batıya doğru gelişerek İstanbul sanayi bölgesi ile birleşmiş, doğuda ise, yalnızca Sapanca gölünün kuzey kıyıları dışında kesintiye uğramıştır. Plansız denilebilecek kentleşme yeşil alanları daraltmış, inşaa edilen yüksek binalar hava

sirkülasyonunu etkiler hale gelmiştir. Özellikle deniz kıyılarına yakın bölgelerde yapılan yüksek katlı binalar, kirleticileri dağıtabilecek deniz meltemlerini engellemiştir.

İstanbul'da hava kirliliğinin en önemli kaynaklarını, ev ve apartmanlarda kış aylarında ısınma maksadıyla kullanılan yakıtların yakılmasından ileri gelen ve alan kaynak olarak sınıflandırılan kaynaklar teşkil etmektedir. Bunların yanında, hareketli kaynaklar olarak sınıflandırılan motorlu taşıtlar ve nokta kaynaklar kategorisine giren endüstriyel kaynaklar da bölgesel olarak hava kirlenmesine yol açmaktadır. Isıtma ve endüstriyel kaynaklardaki emisyonları sabit kaynaklarda yakıt yanması olarak belirlemek mümkündür. 1960-1990 yılları arasında tüketim miktarları açısından yaygın şekilde kullanılan yakıtlar çeşitli dönemlerde değişik görüntüler arz etmiş, 1960-1980 yılları arasında fuel-oil, 1980'den sonra ise linyit kömürü ısınma maksadıyla tüketilen yakıtlar arasında öncelik göstermiştir. Bu yakıtların yakılması neticesinde atmosfere verilen belli başlı kirleticiler arasında, partiküler madde (PM), kükürtdioksit (SO_2), azot oksitler (NO_x), karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar (HC) bulunmaktadır. Bunlardan son üçünün önemli bir kaynağını motorlu taşıtlar (otomotiv kaynaklı emisyonlar) teşkil etmektedir. Ayrıca genellikle doğal kaynaklardan atmosfere atılan UOB'ler önemli hava kirleticileridir [76].

İstanbul'da hava kirlenmesine büyük ölçüde sabit kaynaklarda (evler, endüstri tesisleri) ısınma ve enerji temini maksadıyla kullanılan yakıtlar sebep olmaktadır. Ayrıca katı atık depo tesisleri, arıtma tesisleri ve yakma tesisleri gibi hava kirliliğine sebep olabilecek kaynaklarda mevcuttur. Dolayısıyla hava örnekleme yapılırken mümkün olduğu kadar benzer özelliklere sahip olmayan noktalar seçilmiştir. Seçilen 3 farklı noktadan birincisi; endüstriyel özellikleri ve yerleşim yerlerini yansıtmaması bakımından YTÜ Davutpaşa Kampüsü, ikincisi trafik yoğunluğu fazla olan YTÜ Yıldız Kampüsü (Beşiktaş) üçüncüsü ise yarı-kırsal olarak kabul edilen ve ormanlık alanı kapsayan arkaplan (background) konsantrasyonlarının belirlenmesi için seçilen Fenertepe Orman İşletme Şefliği'dir. Örnekleme noktalarının şematik gösterimi Şekil 3.1'de belirtilmiştir.

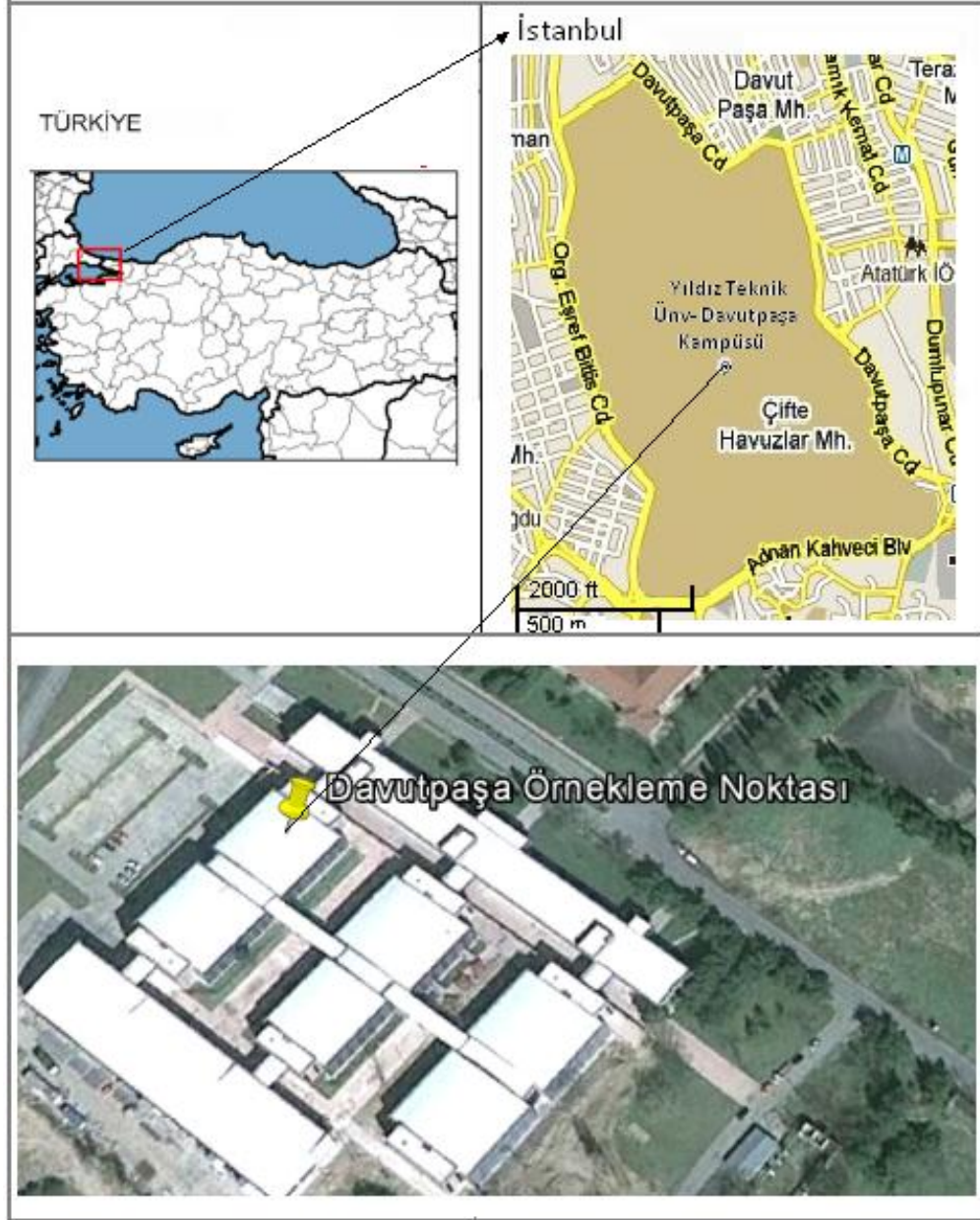


Şekil 3.1 PCB Örnekleme Noktaları

3.2.1 YTÜ Davutpaşa Kampüsü

Yıldız Teknik Üniversitesi Davutpaşa Kampüsü olarak geçen yerleşim birimi eski bir kışladır. Osmanlı Devleti zamanında, büyük savaşlara sahne olmuş bu yerleşim birimi, Cumhuriyet döneminden sonra, TSK bünyesine girmiş ve Davutpaşa'ya askeri tesis yapılmıştır. Daha sonra TSK'nin girmiş olduğu küçölme politikası ile bu yerleşim birimi boşaltılmış ve YTÜ bünyesine girmiştir.

Davutpaşa, İstanbul'un Avrupa Yakası'nda bulunan Esenler ilçesine bağı 16 mahalleden biridir. İdari sınırlarına bakıldığında kuzeyinde Mimarsinan; kuzeydoğusunda Yavuzselim; doğusunda Namık Kemal; güneyinde Çiftehavuzlar; batısında ise Güngören ilçesine bağı Gençosman mahalleleri bulunmaktadır. Örnekleme noktası olarak K 41° 01' 25.14"-D 28° 53' 14.47" koordinatlarındaki 3 katlı (~10 m) İnşaat Faköltesi Çevre Mühendisliğı Bölümü Binası'nın çatısı seçilmiştir (Şekil 3.2).

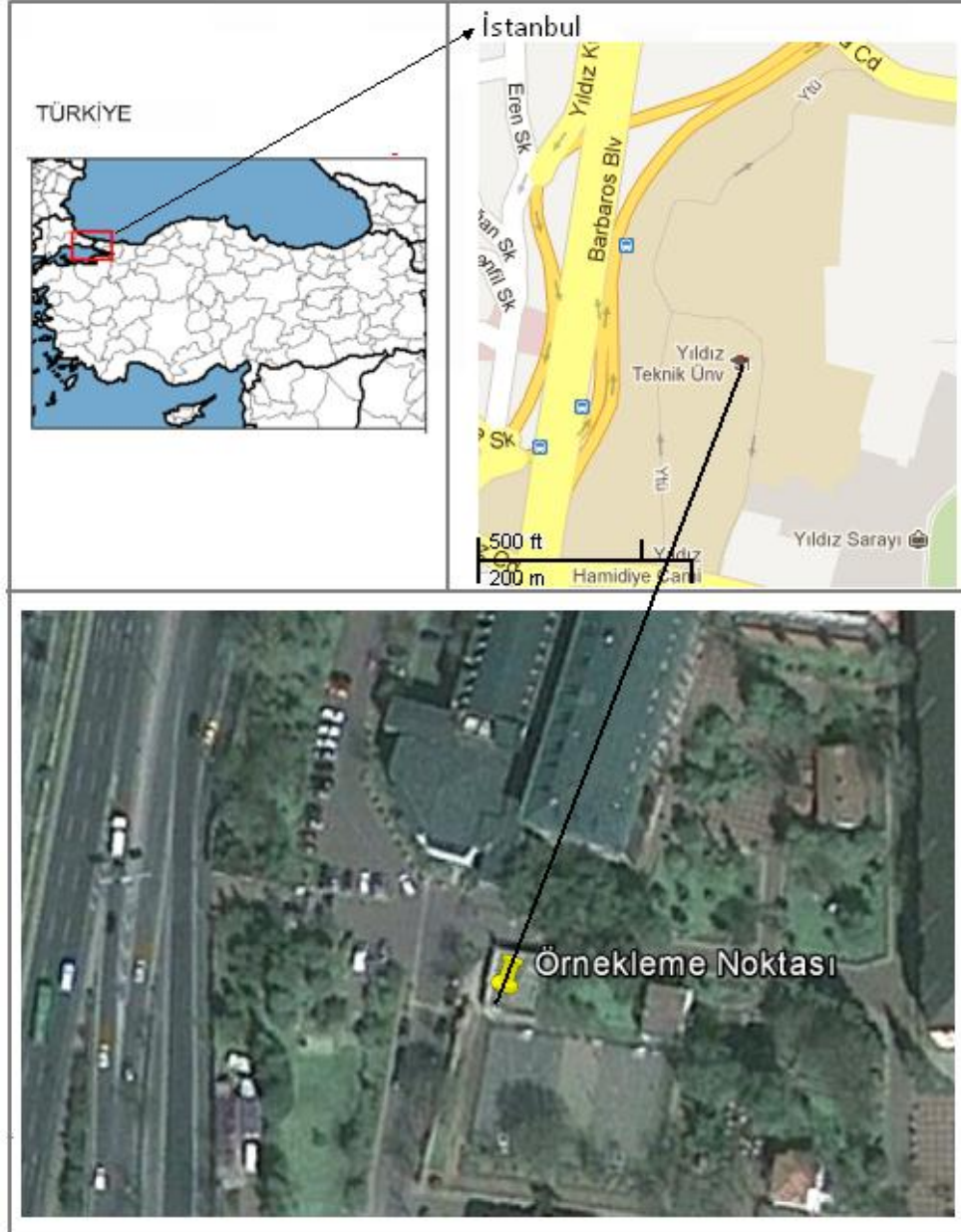


Şekil 3.2 YTÜ Davutpaşa Kampüsü Örnekleme Noktası

3.2.2 YTÜ Yıldız Kampüsü

Yıldız'ın sınırlarını kuzeyde Barbaros Bulvarı'ndan ayrılan Beşiktaş-Boğaziçi Köprüsü bağlantı yolu ve aynı noktadan ayrılarak güneydoğuya yönelen Palanga Caddesi, kuzeybatıda Emirhan Caddesi, batıda İhlamur ve Dikilitaş semtleri, doğuda Yıldız Parkı, güneybatıda Abbasağa Mahallesi, güneyde Serencebey Yokuşu ve güneydoğuda

Çırağan semtleriyle çizmek olanaklıdır. İkinci örnekleme noktası olarak K 41° 03' 07.17"-D 29° 00' 38.36" koordinatlarındaki YTÜ Beşiktaş kampüsü iş bankası çatısı seçilmiştir. Beşiktaş kampüsü trafiğin yoğun olduğu Barbaros Bulvarı ve E-5 bağlantı yolu gibi yollarla çevrili olup yer yer ticari işletmeler ve yerleşim yerlerini de bulundurmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Yıldız Kampüsü Örnekleme Noktası

3.2.3 Fenertepe Orman İşletme Şefliği

Fenertepe Orman İşletme Şefliği Belgrad ormanlarıyla çevrili olup Belgrad ormanları, İstanbul ilinin Avrupa Yakası'nda, yerleşim alanlarının kuzeyinde, $28^{\circ} 53' 25''$ - $29^{\circ} 00' 55''$ doğu boylamı ile $41^{\circ} 09' 44''$ - $41^{\circ} 14' 40''$ kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. Mülki sınırlarına bakıldığında Sarıyer ve Eyüp ilçeleri arasında yayılım gösterdiği görülmektedir. İdari olarak İstanbul Orman Bölge Müdürlüğü'nün görev alanı içinde kalmaktadır [77].

Orman sınırlarına bakıldığında 5,442 hektarlık arazi, kuzeyde Virankule ve Arapdere meşe baltalıkları; doğuda yine Virankule serisinin bir bölümü ile Sarıyer ilçesine bağlı Bahçeköy yerleşimi ve Bilezikçi Çiftliği; güneyde Fatih Ormanı ve Eyüp ilçesine bağlı Kemberburgaz yerleşimi; batıdaysa Arapdere serisinin devamı ve Kemberburgaz-Ağaçlı sırt yolu ile sınırlandırılmış durumdadır [77].

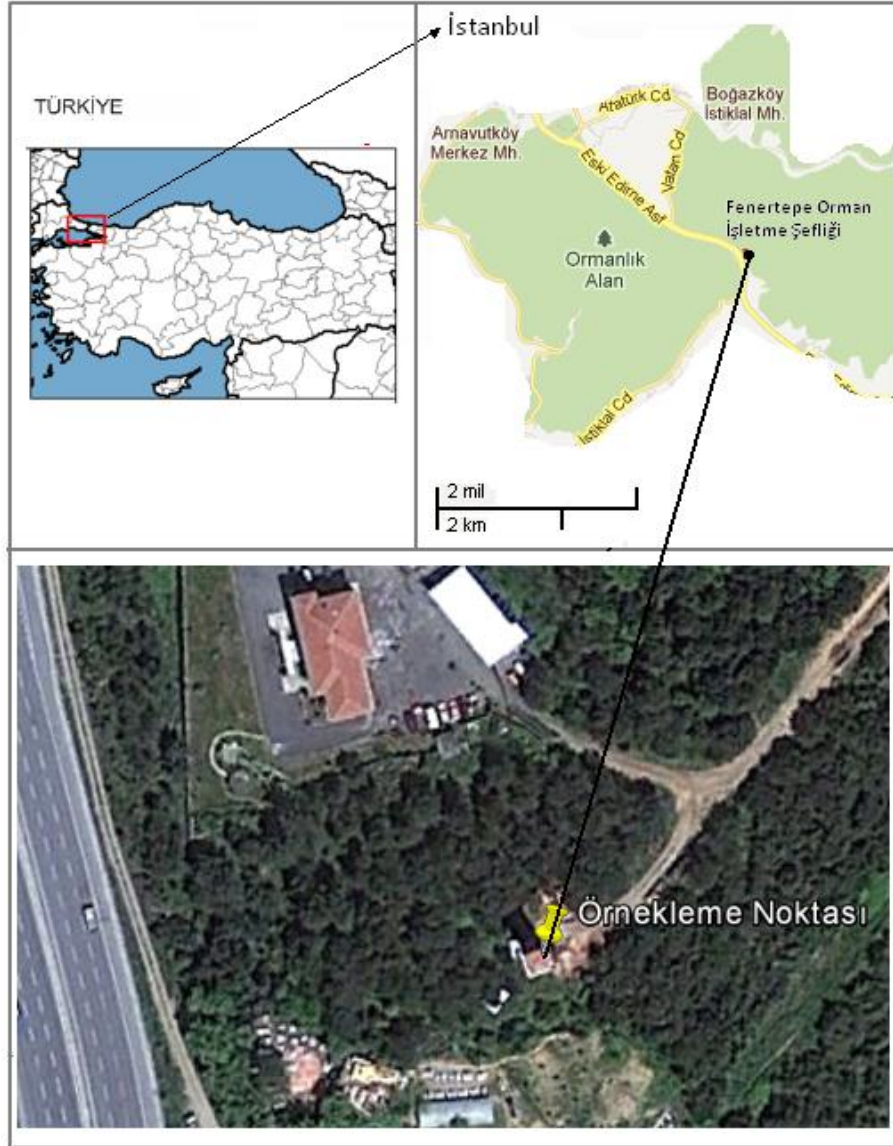
Üçüncü örnekleme noktası olarak Belgrad Ormanlarının çevrelediği $K 41^{\circ} 09' 26.50''$ -D $28^{\circ} 47' 16.14''$ Fenertepe Orman İşletme Şefliği(OİŞ) yangın izleme kulesi seçilmiştir. Örnekleme noktasının yer seviyesinden yüksekliği yaklaşık 25 m olup yarı kırsal bir bölgedir (Şekil 3.4).

3.3 Örnekleme Metodu ve Örnekleyiciler

Çalışmada kullanılan metod ortam havasında poliklorlu, polibromlu ve bromlu/klorlu dibenzodioksin, dibenzofuran ve poliklorlu bifenil bileşiklerinin belirlenmesi için EPA tarafından hazırlanmış olan Metod TO-9A'dır [78]. Bu metod halojenli dibenzodioksin, dibenzofuran ve poliklorlu bifenil bileşiklerinin yüksek hacimli hava örnekleyici cihazı, cam yünü filtre ve sorbent kartuş kombinasyonu ile örneklenip yüksek çözünürlüklü gaz kromatograf ve kütle spektrometresi (HRGC-HRMS) ile tayini prosedürüdür.

Örnekleme genellikle 120 ile 168 saat (5-7 gün) arasında aylık olarak yapılmıştır. Örneklemede kullanılan cihaz, ekipman ve düzenekler:

Yüksek Hacimli Hava Örnekleyici (High Volume Sampler), cam yünü filtre(çap:102mm), poliüretan köpük (polyurethan foam) adsorbant (çap 6.5 cm, uzunluk 7.5 cm, yoğunluk 0.022 g/cm^3) ve cam kartuş'tur.



Şekil 3.4 Fenertepe OİŞ Örnekleme Noktası

3.3.1 Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ)

PCB bileşiklerinin gaz ve partikül konsantrasyonlarını ölçmek amacıyla EPA Method TO-9A'ya [78] göre dizayn edilen TECORA ECHO Marka Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicileri (High Volume Sampler) kullanılmıştır (Şekil 3.5). Bu metod; PCDD/F ve PCB bileşiklerinin yüksek hacimli hava örnekleyci cihazı, cam yünü filtre ve sorbent kartuş kombinasyonu ile örneklenip yüksek çözünürlüklü gaz kromatograf ve kütle spektrometresi (HRGC-HRMS) ile tayini prosedürüdür.

ECHO YHHÖ'lerinin 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. Örnekleyicide kullanılan ventüri tipi gaz ölçer EN ISO 5167 standartlarına göre yapılmıştır. Cihaz -3 ile 40 °C arasındaki tüm hava koşullarında çalışabilmektedir.

Üç örnekleme noktasında da kullanılan bu örnekleyicilerde partikül ve gaz faz YUOB'leri aynı anda tutabilecek filtre (Şekil 3.6) ve PUF(poliüretan köpük) üniteleri mevcuttur.



Şekil 3.5 Ortam havası örneklemelerinde kullanılan YHHÖ



Şekil 3.6 Filtre başlığı ve modülü



Şekil 3.7 PUF(Poliüretan köpük) ve cam kartuş düzeneği

Filtre ünitesinde 10,2 cm çapında cam yünü filtre bulunmaktadır. Bu ünitiden sonra PUF kartuşu bulunmakta ve bu kartuş ile gaz faz YUOB'ler tutulabilmektedir. Bu PUF tabakalarından alttaki 2,5 cm yüksekliğinde, üstteki ise 5 cm yüksekliğinde olup çapları 6,5 cm'dir. Bu sandviç şeklindeki örnekleme ortamı cam kartuş içine yerleştirilmiştir (Şekil 3.7)

YHHÖ'ler, her örnekleme sürecinden önce kalibre edilmiştir. Kalibrasyon işlemi TECORA'nın yüksek hacimli hava örnekleyicileri için geliştirmiş olduğu kalibrasyon cihazı ile yapılmıştır(Şekil 2.1)



Şekil 3.8 Yüksek hacimli hava örnekleyicisi kalibrasyon cihazı

Kullanılan kartuşlar ve örneklemeden önce uygulanan işlemler ile ilgili ayrıntılı bilgiler temizleme prosedürü ve kalite&kontrol bölümlerinde açıklanmıştır.

3.3.2 Temizleme Prosedürü

Cam yünü filtreler kullanılmadan önce uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması için kül fırınında 450°C'de 6 saat bekletilmiştir. Kül fırınından alınan filtreler 21°C ve %50

nem koşullarında 2 gün boyunca desikatörde tutulmuştur. Bu işlemlerin ardından desikatörden alınan filtrelerin ağırlıkları belirlenerek hekzan ile yıkanmış alüminyum folyoya sarılarak depolanmıştır. Örneklemeye sonrasında alınan filtreler sabit tartıma getirilmek üzere desikatörde 48 saat tutulur. PUF'lar da kullanılmadan önce muhtemel organik kirleticilerden arındırılmak üzere ön temizleme işleminden (sokslet aparatında saatte 4 devir olacak şekilde 16 saat aseton ile ekstrakte edilerek vakum ile kurutulur) geçirilmiştir. Hekzan ile yıkanmış ve kurutulmuş cam kartuş içine yerleştirilen PUF yine hekzan ile yıkanmış alüminyum folyo ile sarılarak saklanmıştır. Örneklemeye başlamadan önce PUF'lara ³⁷Cl₄-2,3,7,8-TCDD standart çözeltisi enjekte edilmiştir.

3.3.3 Örneklem Periyodu ve Meteorolojik Veriler

İstanbul atmosferindeki PCB'lerin gaz/partikül faz konsantrasyonlarını tespit etmek amacıyla üç farklı nokta düşünülmüş ve bu noktalardan dört mevsim boyunca eş zamanlı olarak örneklem yapılmıştır. Dış ortam havasında YUOB'lerin örneklemesi yapılırken düşünülmesi gereken bazı parametreler mevcut olup, bu parametrelerin birçoğu kendi aralarında ve diğerleriyle yoğun bir şekilde ilişkilidir. Bu nedenle her bir parametrenin tek başına değil, bütün parametrelerin örneklem şartları üzerindeki ortak etkisinin düşünülmesi gerekir. Örneklem ve ölçüm aşamasında en etkin rol oynayan parametreler; örneklem periyodu ve zamanı, örneklem hacmi, örneklem debisi, örneklenen YUOB'lerin ortam havasındaki konsantrasyon aralıkları, atmosferik sıcaklık ve rüzgar yönü olarak sayılabilir. Bu parametrelerin PCB gaz ve/veya partikül faz konsantrasyonu üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve meteorolojik parametrelerle ilişkisinin irdelenmesi amacıyla örneklem noktalarına meteoroloji istasyonları yerleştirilmiştir. Vantage Pro2 Plus kablosuz meteoroloji istasyonları ile üç örneklem noktasında da barometrik basınç, sıcaklık, nem, rüzgar hızı/yönü, yağış, çiy noktası, evapotranspirasyon parametreleri ile ilgili veriler belirlenip kayıt edilmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 Örnekleme noktalarındaki Vantage Pro2 meteoroloji istasyonu (Davutpaşa)

3.4 Analiz Yöntemi

Toplanan numunelerin analizleri ALS Group Laboratry Çek Cumhuriyeti Prag’da analiz edilmiştir. ALS Laboratory Group’ta organik iz analizler için 9 adet yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi işletilmektedir. ALS yüksek çözünürlüklü analiz yapan akredite bir laboratuvarıdır. Çalışma kapsamında toplanan tüm PCB kongenerleri, ALS Grup laboratuvarında EPA Metod TO-9A’ya [78] göre yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi/yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi(HRGC / HRMS) kullanarak analiz edilmiştir.

3.4.1 Örnek Ekstraksiyonu

Örneklemeye başlamadan önce PUF adsorbanta standart eklenir. Standart bileşiklerin geri kazanımı ile matris etkileşimi ve örnekleme proses hataları izlenmesi amaçlanır. Örneklemeye başlamadan önce ve örneklemeden sonra filtreler desikatörde 48 saat (21°C ve %50 nem koşullarında) bekletildikten sonra tartılır.

YHHÖ’ye ait filtre ve PUF kartuşu örnekleri kullanılmadan önce sokslet ekstraktöründe aseton ile saatte 4 devir olacak şekilde 16 saat ekstrakte edilir. Ekstrakte edilen PUF’lar vakum fırınına yerleştirilerek su aspiratörüne bağlanır oda sıcaklığında yaklaşık olarak 2-4 saat solvent kokusu kalmayıncaya kadar kurutulur. Modifiye PUF temizleme

(cleanup) prosesine göre tanınmayan bileşiklerin girişimini önlemek için sokslet ekstraksiyonundan sonra PUF 50 kez toluen, aseton ve dietileter/hekzan(%5/10 v/v) ile çalkalanır.

Puf ve filtre cam kartuşa yerleştirilerek örnekleme alanına taşınarak örnekleyiciye yerleştirilir. Örneklemeden sonra filtre ve PUF'lara sırasıyla ekstraksiyon ve cleanup prosesi uygulanır. Puf ve filtre örneklemeden sonra sokslet ekstraktörüne alınır ve ¹³C₁₂-sınıflı internal standarttan 10µL eklenir ve 275 ml benzen ile ekstrakte edilir. Prosedüre göre benzen ekstraksiyon solüsyonu olmasına rağmen çoğu laboratuarda kanserojenik etkilerinden dolayı benzen yerine toluen ekstraksiyon solüsyonu olarak kullanılmaktadır. Ekstraktörün ısısı saniyede 2 damla olacak şekilde ayarlanır ve 16 saat akış sağlanır. Ekstraksiyondan sonra benzen 25 ml'ye konsantre edilir 100 ml hekzan eklenerek tekrar 25 ml'ye konsantre edilir. Soğutulduktan sonra 25 ml hekzan eklenir ve ekstrakt cleanup için hazır hale getirilmiş olur.

3.4.2 Örneklerin Yoğunlaştırılması

PCB analizinin bu basamağının amacı; çözgen hacmini azaltarak PCB konsantrasyonunu arttırmak ve çözgeni PCB kaybı olmadan döner buharlaştırıcı kullanarak hekzana dönüştürmektir. Hekzan içerisine alınan örnek yavaş bir azot gazı akımına tabi tutularak bir sonraki aşamaya (temizleme ve fraksiyonlarına ayırmaya) kadar derin dondurucuda saklanır.

3.4.3 Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma

Temizleme (cleanup) işlemi silika ve alümina kolon olmak üzere 2 farklı kolonda gerçekleştirilir. Silika (asit ve baz) kolon esas olarak polar bileşikler (doymamış bileşikler ve lipidler) uzaklaştırırken alümina kolon PCDD/F bileşiklerini diğer kalıcı organik bileşiklerden (örneğin PCB) ayırır. Cleanup işleminden sonra numune HRGC/HRMS'e verilerek analiz edilir.

3.4.4 Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

Bu çalışmada atmosferik PCB'lerin gaz ve partikül konsantrasyonlarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada izlenen yöntemin ve elde edilen sonuçların doğru ve güvenilir olması için uluslararası literatürde kabul görmüş uygulamalar

gerçekleştirilmiştir [78]. Bu çerçevede; kullanılan standartlar, laboratuvar test çalışmaları ve alan (saha) şahit uygulamaları aşağıda açıklanmıştır.

3.4.4.1 Analitik Standartlar

Internal Standart :

İzotopikal sınıflı analog olup metod şahit (proses ve ortam örneği) ve kalite kontrol örnekleri de dahil olmak üzere bütün örneklerle ekstraksiyondan önce eklenir. Standart analitlerin konsantrasyonunu ölçmek için faktörlerle birlikte kullanılır. Bu metotta 9 PCDD/F 4 PBDD/F standartı kullanılır. Halojenasyon derecesi 4-8 aralığında değişen her bir dioksin/furan izomerik grubu için (OCDF hariç) 1 adet internal standart bulunmaktadır.

Örnek Takviye Solüsyonu (Sample Fortification Solutions):

¹³C₁₂ –sınıflı PCDD/F ve PCDB/F internal standartları içeren izooktan solüsyondur. Internal standartlar örneklemeden önce tüm örneklerle, proses ve ortam şahit örneklerine ekstraksiyondan önce enjekte edilir. Böylece sınıflanmamış analitlerin konsantrasyonu ve metod deteksiyon limiti belirlenir. Bromlu standartlar sadece istenildiği zaman kullanılır.

Geri Kazanım Standart Solüsyonu (Recovery Standard Spiking Solution):

¹³C₁₂-2,3,4,4'- tetraCB(PCB60), ¹³C₁₂-3,3',4,5,5'- pentaCB(PCB127) ve ¹³C₁₂-2,3,3',4,5,5'-hexaCB(PCB159), içeren izooktan solüsyondur. Konsantrasyon 10 pg/μL. HRGC/HRMS analizinden önce ekstrakta eklenir ve ¹³C₁₂- sınıflı internal standartların geri kazanım verimi belirlenmiş olur.

Örnekleyici Katkı Solüsyonu (Sampler Field Fortification Solution):

³⁷Cl₄-2,3,7,8-TCDD'yi içeren izooktan solüsyon. Konsantrasyon 10 pg/μL. Solüsyon PUF'lar örnekleyiciye taşınmadan önce enjekte edilir.

Standart Solüsyon (Surrogate Standard Solution):

4¹³C₁₂-sınıflı standartları içeren izooktan solüsyon. Konsantrasyon 100 pg/μL. Hava örneklemesinden önce filtre ya da PUF'a, ekstraksiyondan önce örneğe (numune) ya da clean up ve HRGC/MS analizinden önce numune ekstrakta eklenebilir. Örnekleyici ve

metod veriminin belirlenmesi amaçlanır. İstenirse farklı konsantrasyonlarda diğer standartlarda eklenebilir.

Matris/Metod Solüsyon (Matrix Spike and Method Spike Solutions):

Sınıflanmış PCDD, PCDF, PBDD, PBDF içeren izooktan solüsyon. Ekstraksiyondan önce temiz PUF'a enjekte edilir.

Laboratuvar Kontrol Standartı:

Örneğin hazırlanması sırasında standart hazırlanır ve standart aynı miktarlarda sınıflanmış ve sınıflanmamış standartları içerir. Örneklerin HRGC/MS analizleri için ekstraksiyon ve cleanup'ta kullanılır.

Alan (Saha) Şahit:

PUF ve filtreye ilgili standart (field fortification solution) eklenerek örnekleme alanına taşınarak örnekleyiciye yerleştirilir ve pasif olarak (örnekleyici çalıştırılmaz) örnekleme alanında tutulur. PUF ve kartuşlar daha sonra ekstraksiyon ve analiz için laboratuvara taşınır. Pasif ortam havası maruziyeti, PUF, filtre, cam malzeme ve solventlerden olabilecek katılımı belirlemek için uygulanır.

Laboratuvar Metod Şahit:

Cam malzeme, ekstraksiyon ve cleanup solventlerinden olabilecek katılımı belirlemek için uygulanır. Sokslet ekstraktörüne ¹³C₁₂-sınıflı internal standartlar eklenir, ekstraksiyon ve cleanup işlemlerinden sonra HRGC/MS ile analiz edilir.

Solvent şahit:

¹³C₁₂-sınıflı Internal standart eklenmiş solvent 60 µL'ye konsantre edilerek HRGC/MS ile analiz edilir. Bu analizler ile spesifik solventlerden olabilecek katılımlar belirlenir.

3.4.4.2 Laboratuvar Ortamında Yapılan Test Çalışmaları

Yüksek hacimli örnekleyiciler temin edildikten sonra çalışma performanslarını özellikle pompa gücü, filtre basınç kaybı ve örneklenebilecek maksimum partikül madde konsantrasyonunu belirlemek için laboratuvar ortamında test çalışmaları yapılmıştır. Cihazlardan ikisi laboratuvar ortamında diğeri atmosfere açık olan bir ortamda çalıştırılmıştır. Cihazlar 225 lt/dak debiye göre kalibre edildikten sonra cam yünü filtre ile farklı zaman aralıklarında çalıştırılarak partikül madde konsantrasyonları ve filtre basınç kaybından

dolayı debide olabilecek sapmalar belirlenmiştir. Cihazlar önce 5 saat çalıştırılmış seçilen debide sapma gözlenmemiştir. Ardından aynı fitre ile 48 saat ve ardından 24 saat çalıştırılarak partiküler madde (PM) konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu çalışmalar sırasında belirlenen değerler Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Cihazlarda maksimum basınç kaybını oluşturan partikül konsantrasyonunun belirlenmesi

05-08/03/2011	Örnekleme Süresi (saat)	Örneklenen Hacim	Filtre ağırlığı 1	Filtre ağırlığı 2	PM konst	Filtre basınç kaybı (kpa)
1.Cihaz (Laboratuar)	76'47"	1015.57 m ³	0.5148 g	0.5456 g	30.3 µg/m ³	16.754
2.Cihaz (Laboratuar)	64'76"	860 m ³	0.5158 g	0.5447 g	33.6 µg/m ³	13.96
3.Cihaz (Atmosfere açık ortam)	76'	1027m ³	0.5145 g	0.5543 g	38.75 µg/m ³	9.31
1.Cihaz	+16'	1243.57 m ³	0.5148 g	0.5565 g	33.53 µg/m ³	15.8
Toplam	92 '					

Laboratuarda aynı şartlarda çalıştırılan cihazlardan biri 64 saat 76 dakika sonunda debide meydana gelen >%10 sapmadan dolayı durmuştur. Diğer cihazda ise debide sapma görülmeden örnekleme devam etmiştir. 1.cihaz 16 saat daha örnekleme yapacak şekilde çalıştırıldığında ikinci cihazdaki partikül konsantrasyonuna erişmiş fakat cihaz da debi sapması olmamış ve örnekleme durmamıştır. Atmosfere açık ortamda çalıştırılan 3 numaralı cihaz toplam 76 saatlik örneklemeyi tamamlamıştır. Burada dikkat edilmesi gereken husus şudur: Test çalışmaları sırasında 2.cihazda orijinal boyutlarda PUF kullanılırken diğer 1 ve 3 numaralı cihazlarda PUF’a benzer boyutlarda sünger malzeme kullanılmıştır. Kullanılan sünger malzeme ile orijinal PUF’un yoğunlukları arasındaki farkın örnekleyicinin pompa gücünü dolayısıyla çektiği debi miktarını etkilemiş olacağı düşünülmektedir. Yukarıda yapılan çalışmalar aynı filtre kağıdı ile kesikli olarak farklı örnekleme süreleri için yapılan örneklemeyi temsil etmektedir. Bu nedenle bir diğer çalışmada örnekleyici kesintisiz olarak 72 saat (3 gün) örnekleme yapacak şekilde atmosfere açık ortamda (dış ortam değil) orijinal PUF malzemesi ile çalıştırılmış 62 saat 34 dakikada cihaz durmuştur. Yapılan bu denemenin sonuçları Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Laboratuarda yapılan deneme çalışmalarının sonuçları

	Örnekleme Süresi	Örneklenen hacim	Filtre / Filtre 1	PM miktarı	PM konst	Basınç Kaybı (kpa)
1.Cihaz	62'34"	827.916 m ³	0.5700-0.5174g	0.0526	63.5 µg/m ³	15.194
2.Cihaz	2' 2" (aynı filtre)	26.43 m ³ 854.346 m ³ (Toplam hava)	0.5741-0.5174g	0.0567	66.4 µg/m ³	14.5

Daha önceki çalışmada sünger malzeme ile 76 saat çalışabilen 1 numaralı örnekleyici orijinal PUF ile kesintisiz 62 saat 34 dakika örnekleme yapabilmektedir. Bu durumun kullanılan PUF boyutları ve yoğunluğunun örnekleyicinin pompa gücünü etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Yapılan bu test çalışmalarının hiçbirisi dış ortamda yapılmadığı için dış ortam koşullarını temsil etmemektedir. Sadece dış ortam örnekleme çalışmalarına başlamadan önce örnekleyicilerin çalışma performansı, pompa gücü ve filtrede toplanacak maksimum partikül konsantrasyonu ve basınç kaybı hakkında fikir sahibi olmak amacıyla gerçekleştirilmiş çalışmalardır.

3.4.4.3 Alan(saha) Şahit Örnekleme

2011 yılı kasım ayında alan şahit örnekleme yapılmıştır. PUF ve filtreye ilgili standart (field fortification solution) eklenerek örnekleme alanına taşınarak örnekleyiciye yerleştirilmiş ve pasif olarak (örnekleyici çalıştırılmaz) örnekleme alanında tutulmuştur. PUF ve kartuşlar daha sonra ekstraksiyon ve analiz için laboratuara getirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3'te gösterilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde; pasif ortam havası maruziyeti, PUF, filtre, cam malzeme ve solventlerden meydana gelebilecek olası katılımın ihmal edilecek düzeyde minimum olduğu belirlenmiştir.

3.4.4.1 Toksisite Eşdeğer Faktörü(TEF)

Dioksin benzeri PCB konjenerlerinin toksisitesi benzen halkasındaki klor atomu sayısı ve klor atomunun yerleştiği pozisyona bağlı olduğundan konjenerlerin toksisitesini belirlemek için toksisite eşdeğer faktör tabloları geliştirilmiştir. Toksisite eşdeğer faktör sistemlerinin birincisi Uluslararası Toksisite Eşdeğerlik Faktörleri (I-TEF) olup NATO/CCMS Working Group on Dioxin and Related Compounds tarafından yayınlanmıştır. I-TEF değerleri kullanılarak belirlenen konsantrasyon I-TEQ

(International Toxic Equivalent) olarak adlandırılır [79]. TEQ (3.1) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

$$TEQ = \sum C_x \cdot TEF \quad (3.1)$$

C : İzomerin konsantrasyonu (genellikle ng/m^3)

TEF : İzomerin toksik eşder faktör değeri.

TEQ : Toksik Eşdeğer.

Çizelge 3.3 Kasım ayı alan şahit örnekleme sonuçları

Dioksin Benzeri PCBs	Partikül Faz(pg/m^3)			Gaz Faz(pg/m^3)		
	Davutpaşa	Beşiktaş	Fenertepe	Davutpaşa	Beşiktaş	Fenertepe
non-ortho PCBs						
PCB #77	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #81	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #126	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #169	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
mono-ortho PCBs						
PCB #105	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #114	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #118	n.d	n.d	n.d	0.22	0.26	0.37
PCB #123	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #156	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #157	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #167	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
PCB #189	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
di-ortho PCBs						
PCB #170	n.d	n.d	n.d	n.d	0.26	0.45
PCB #180	0,424	0,73	0,35	0,7	0,72	1,08
İndikatör PCB						
PCB#28	0,27	0,22	0,22	1,80	1,79	1,80
PCB#52	0,17	0,15	0,15	0,70	0,82	0,98
PCB#101	0,16	n.d	n.d	0,48	0,48	0,67
PCB#118	n.d	n.d	n.d	0,22	0,26	0,37
PCB#138	n.d	n.d	n.d	0,51	0,48	0,62
PCB#153	n.d	0,31	0,32	1,12	1,08	1,18
PCB#180	0,42	0,33	0,35	0,71	0,72	1,08

I-TEQ farklı konjener konsantrasyonlarının tek bir değere kombine ve standardize edilmesini sağladığından kütleli konsantrasyona göre daha üstündür [79]. Karışım halinde bulunan dioksin/furan konjenerlerinin toksisitesini standardize etmek için

geliştirilmiş diğer bir toksisite eşdeğer faktör sistemi Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization) tarafından geliştirilmiş olan WHO-TEF değerleridir. WHO –TEF değerlerine göre belirlenen konsantrasyon WHO-TEQ olarak adlandırılır. Ayrıca dioksin benzeri toksisiteye sahip 12 PCB konjeneri için TEF değerleri verilmiştir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Toksik Eşdeğer Faktörlerin (TEF) karşılaştırılması

Bileşik	WHO 1998	WHO 2005	¹ TEF _s	TEQ (ng/örnek)
Non-ortho PCB'ler				
3,3',4,4'-tetraCB (PCB 77)	0.0001	0.0001	0.0005	0
3,4,4',5-tetraCB (PCB 81)	0.0001	0.0003	-	0
3,3',4,4',5-pentaCB (PCB 126)	0.1	0.1	0.1	0
3,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 169)	0.01	0.03	0.001	0
Mono-ortho PCB'ler				
2,3,3',4,4'-pentaCB (PCB 105)	0.0001	0.00003	0.0001	0
2,3,4,4',5-pentaCB (PCB 114)	0.0005	0.00003	0.0005	0
2,3',4,4',5-pentaCB (PCB 118)	0.0001	0.00003	0.0001	0
2',3,4,4',5-pentaCB (PCB 123)	0.0001	0.00003	0.0001	0
2,3,3',4,4',5-hexaCB (PCB 156)	0.0005	0.00003	0.0005	0
2,3,3',4,4',5'-hexaCB (PCB 157)	0.0005	0.00003	0.0005	0
2,3',4,4',5,5'-hexaCB (PCB 167)	0.00001	0.00003	0.00001	0
2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB (PCB 189)	0.00001	0.00003	0.0001	0
ΣTEQ: non-ortho ve mono ortho PCB'lerin toksik eşdeğer toplamı				0
Koyu renkle yazılmış değerler TEF değerlerindeki değişikliği göstermektedir.				
¹ TEF _s : [80]				

Kırılma Noktası Analizi

Kırılma noktasını belirlemek amacıyla Mayıs ayında Beşiktaş örnekleme Ağustos ayında ise Davutpaşa örnekleme noktasında PUF1 ve PUF2 ayrı ayrı analiz edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 3.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.5 Kırılma noktası analiz sonuçları

Konsantrasyon (pg/m ³)	Mayıs (645 m ³ hava)		Ağustos (2228 m ³ hava)	
	PUF 1(üst)	PUF 2(alt)	PUF 1	PUF 2
ΣDioksin Benzeri-PCB	10.709	-	4.334	3.29
Σİndikatör -PCB	43.499	-	15.29	14.27
Toplam	54.208	-	19.63	17.56

Beşiktaş örnekleme noktasında yapılan analiz sonuçları incelendiğinde ikinci PUF'ta herhangi bir PCB türüne rastlanmamıştır. Davutpaşa'da ağustos ayında yapılan ölçümlerde örnekleme hacmi 2228 m³'tür. İkinci PUF'taki dioksin benzeri ve indikatör PCB konsantrasyonları birinci PUF'taki örneklerden sırasıyla %24 ile % 6.7 küçük bulunmuştur. Chen vd. [81] Çin'de yaptıkları çalışmada ortalama 700 m³ hava toplandığında ikinci puftaki PCB içeriğini birinci PUF'taki tüm örneklerden %15 küçük bulmuşlardır. Bu çalışmada da Davutpaşa örnekleme bölgesinde ikinci PUF'taki toplam PCB konsantrasyonu birinci PUF'takinden %10.5 küçük çıkmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında Mayıs 2011 ve Nisan 2012 tarihleri arasında; Davutpaşa, Beşiktaş ve Fenertepe örnekleme noktalarında her ay 19 PCB türü incelenmek üzere bir yıllık örnekleme ve ölçüm yapılmıştır. Örnekleme noktalarında ölçülen konsantrasyon değerleri gaz faz, partikül faz ve toplam (gaz+partikül) olarak elde edilmiştir. Her bir gaz ve partikül faz örneğinde PCB türüne ait konsantrasyon değerlerinin yanı sıra her örnekleme günlerinde elde edilen toplam PCB konsantrasyonları değerlendirilerek zamana bağlı değişimleri belirlenmiştir. Ayrıca PCB konsantrasyonları ile meteorolojik veriler (Rüzgar hızı, rüzgar yönü, bağıl nem, sıcaklık ve basınç) arasında korelasyon analizi yapılmıştır. Korelasyon analizinin amacı hem PCB türlerinin kendi içinde hem de meteorolojik parametrelerle olabilecek ilişkilerini ortaya koyarak muhtemel kaynak tayini yapmaktır. Bu kapsamda Davutpaşa, Beşiktaş ve Fenertepe örnekleme noktalarından elde edilen sonuçlar sırasıyla değerlendirilmiştir.

4.1 Davutpaşa Örnekleme Noktası

Davutpaşa örnekleme noktası; sanayi, yerleşim ve trafik olmak üzere çoklu kaynakların bulunduğu bir bölgeyi temsil etmektedir. Örnekleme noktasında her bir PCB türüne ait partikül ve gaz faz konsantrasyonlarının 12 aylık ölçüm sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ortalama partikül faz konsantrasyonu her bir PCB türü için $0,04 \text{ pg/m}^3$ - $1,64 \text{ pg/m}^3$ arasında değişim göstermiştir. Ortalama gaz faz konsantrasyonu ise $0,03$ - $39,72 \text{ pg/m}^3$ aralığında değerler almıştır. Aylık periyotlarla bir yıl süre ile yapılan ölçümlerde, partikül fazda bulunan PCB türleri bazı aylarda tespit edilememişken gaz fazda bulunan türler genellikle tespit edilmiştir.

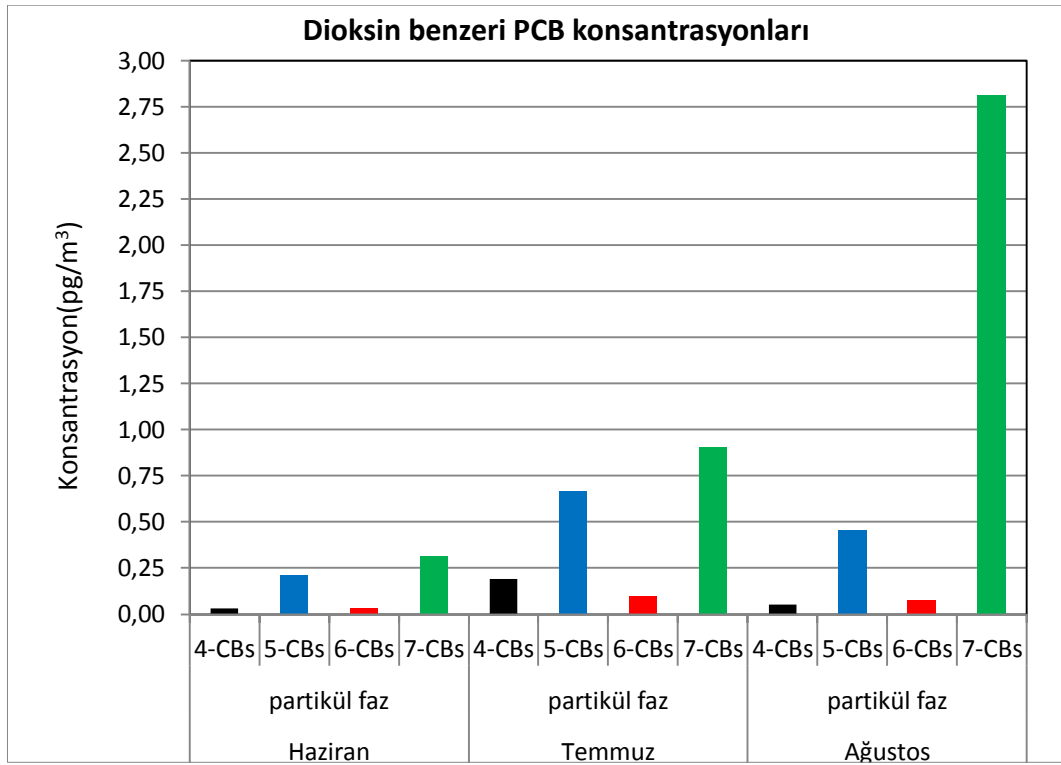
Çizelge 4.1 Davutpaşa’da ölçülen PCB sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri

Tür	Partikül Faz(pg/m ³)		Gaz Faz(pg/m ³)		Toplam Partikül Faz (pg/m ³)	Toplam Gaz Faz (pg/m ³)	En düşük Par. Faz (pg/m ³)	En yüksek Par. Faz (pg/m ³)	En düşük Gaz Faz (pg/m ³)	En yüksek Gaz Faz (pg/m ³)
	Ort.	SS	Ort.	SS						
Dioksin Benzeri										
PCB’ler										
PCB 77	0,18	0,09	0,73	0,56	1,96	8,77	0,03	0,26	0,24	2,31
PCB 81	0,05	0,03	0,09	0,05	0,14	1,02	0,02	0,09	0,02	0,18
PCB 105	0,28	0,21	0,98	0,41	3,32	10,78	0,06	0,69	0,63	1,84
PCB 114	0,04	0,03	0,12	0,05	0,20	1,15	0,01	0,07	0,08	0,22
PCB 118	0,57	0,35	2,51	1,02	6,78	30,1	0,16	1,21	1,38	5,06
PCB 123	0,04	-	0,07	0,03	0,04	0,61	0,04	0,04	0,04	0,12
PCB 126	0,13	0,10	0,09	0,06	0,89	0,96	0,05	0,29	0,03	0,20
PCB 156	0,16	0,11	0,26	0,11	1,71	3,13	0,02	0,33	0,17	0,56
PCB 157	0,08	0,02	0,07	0,03	0,33	0,67	0,07	0,11	0,03	0,12
PCB 167	0,07	0,05	0,12	0,03	0,57	1,34	0,01	0,11	0,08	0,17
PCB 169	0,08	0,02	0,02	0,02	0,42	0,05	0,07	0,11	0,01	0,04
PCB 170	0,41	0,21	0,66	0,36	4,86	7,87	0,11	0,65	0,26	1,70
PCB 180	0,85	0,44	1,64	0,85	10,18	19,67	0,21	1,41	0,85	4,18
PCB 189	0,11	0,05	0,03	0,02	0,84	0,17	0,04	0,17	0,02	0,06
İndikatör										
PCB’ler										
PCB 28	1,64	1,60	39,72	79,42	19,69	476,68	0,40	4,52	8,05	288,9
PCB 52	0,63	0,42	14,87	22,22	7,53	178,49	0,24	1,79	5,20	178,5
PCB 101	0,46	0,12	5,44	3,89	5,54	65,29	0,25	0,69	2,76	65,29
PCB 138	0,72	0,40	2,77	0,99	8,68	33,23	0,24	1,43	2,01	33,23
PCB 153	0,86	0,40	4,09	1,82	10,35	49,1	0,33	1,54	9,29	9,29
Toplam PCB					84,05	889,1				
Ort.:Ortalama, SS:Standart Sapma, n:12 adet ölçüm										

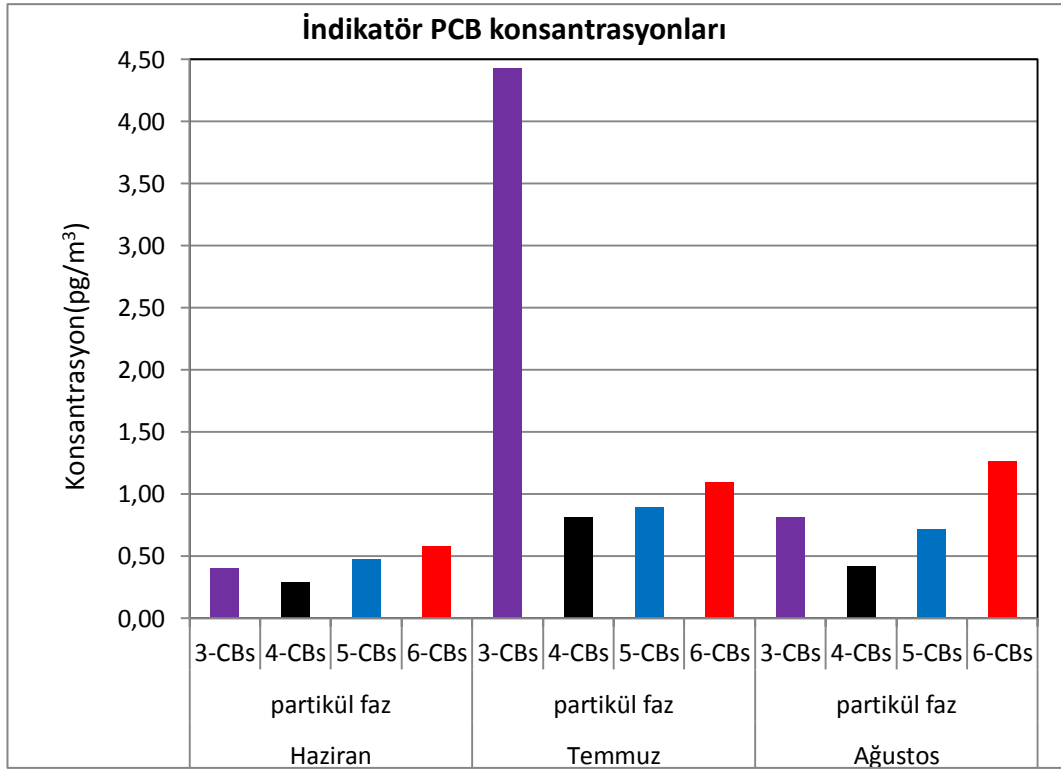
PCB türlerinin toplamının ($\Sigma\text{PCB'lerin}$) ortalama partikül faz konsantrasyonu $84,05 \pm 5,16 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer $889,1 \pm 112,25 \text{ pg}/\text{m}^3$ ’dür. Türler arasında partikül fazında en düşük konsantrasyona PCB114 ve PCB167’de $0,01 \text{ pg}/\text{m}^3$, en yüksek konsantrasyona ise PCB28 türünde $4,52 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak rastlanmıştır. Benzer şekilde gaz fazında da en yüksek değer PCB28 türünde $288,9 \text{ pg}/\text{m}^3$ konsantrasyonla görülmüştür. Bu durumun Nisan ayında Zeytinburnu semtinde meydana gelen tekstil fabrikasındaki yangından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü daha önceki çalışmalar karbon kaynağı olan belediye atıklarının ve tehlikeli atıkların yakılması sonucu PCB’lerin oluşmuş olabileceğini göstermiştir [82], [83], [84]. Bununla birlikte, yanma koşullarına bağlı olarak, PCB türlerinin dağılımı da büyük ölçüde değişebilmektedir. Örneğin, bazı yanma koşulları, daha düşük klorlu PCB

türlerinin oluşumunu destekler [84]. Nisan ayındaki hava akımının örnekleme noktası üzerine hareketinden dolayı bu ayda Davutpaşa örnekleme noktasında da düşük klorlu PCB(3-4 klorlu) konsantrasyonlarının diğer aylara oranla yüksek olduğu belirlenmiştir. Fabrikada gerçekleşen yangın sonucu PCB içeren elektrik ve elektronik cihazlar ile kompleks bileşiklerin PCB konsantrasyonuna önemli derecede etkisi olmuştur. En düşük konsantrasyon değerine ise PCB169 türünde 0,01 pg/m³'lük değerle rastlanmıştır. PCB türlerinin toplam konsantrasyonuna bakıldığında %91,4 gaz fazında %8,6 ise partikül fazında oldukları belirlenmiştir.

PCB türlerinin; genellikle sıcaklık, hakim rüzgar yönü, rüzgar hızı gibi meteorolojik şartlara göre konsantrasyonlarının değişkenlik göstermesinden dolayı örnekleme bölgelerindeki konsantrasyonlar mevsimsel olarak incelenmiştir. Mevsimsel konsantrasyonlar da her bir örnekleme bölgesinde partikül faz ve gaz faz olmak üzere ayrıca incelenmiştir. Davutpaşa'da yazın yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



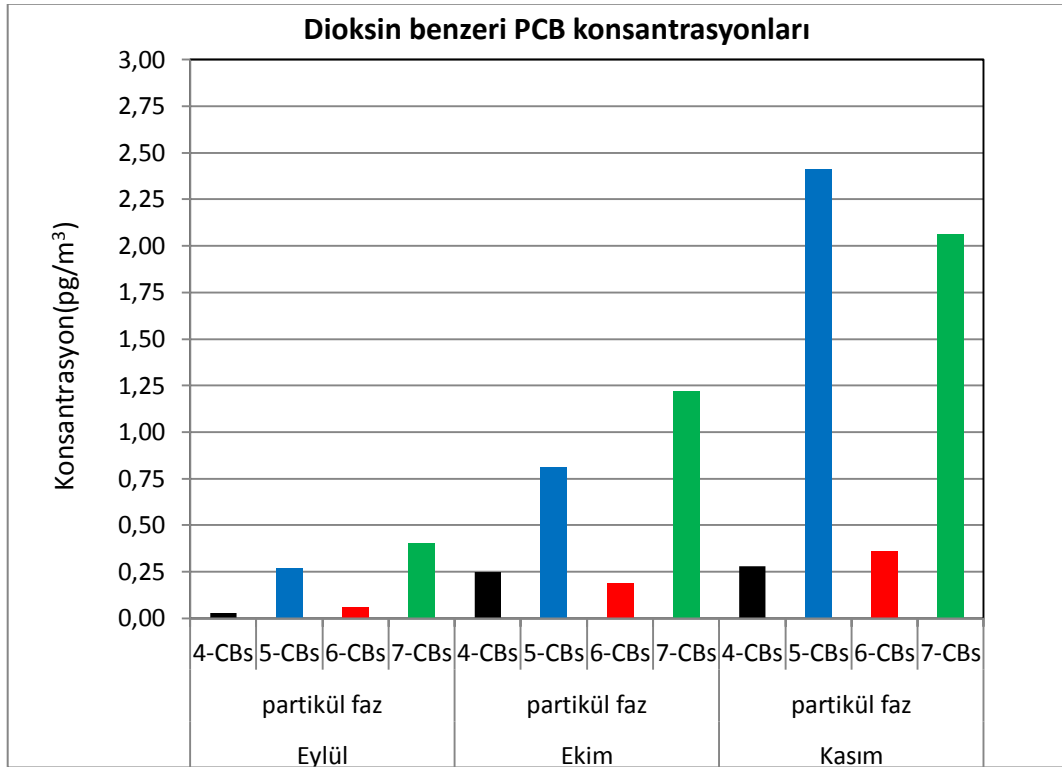
Şekil 4.1 Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları



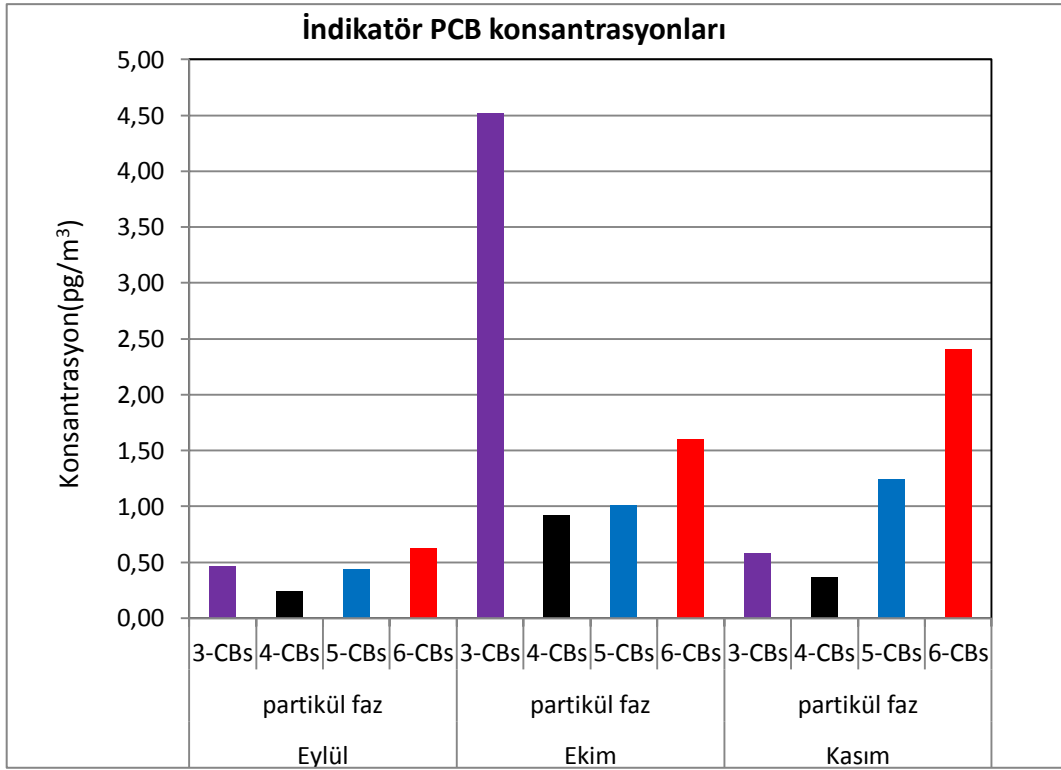
Şekil 4.2 Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Toplam dioksin benzeri PCB $5,84 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $12,17 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda genellikle yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. 7 klorlu bifeniller(CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Haziran ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %53,56 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%35,59), 4-CB'ler (%5,59), 6-CB'ler (%5,08) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%48,49) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%35,86), 4-CB'ler(%10,22) ve 6-CB'ler(%5,32) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında 7-CB'ler haziran ve temmuz aylarına göre homolog gruplar içerisinde oldukça yüksek(%82,83) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%13,36), 6-CB'ler(%2,30) ve 4-CB'ler(%1,59) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ağustos ($3,39 \text{ pg/m}^3$) >Temmuz ($1,86 \text{ pg/m}^3$) >Haziran ($0,59 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de tüm aylarda genellikle yüksek molekül

ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Ancak Temmuz ayında 3-klorlu bifeniller (CB'ler) baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu temmuz ayında %61,36 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%15,10), 5-CB'ler (%12,33), 4-CB'ler (%11,22) olarak belirlenmiştir. Atmosferde düşük molekül ağırlıklı PCB'lerin baskın olması gaz/partikül faz dağılımları, fiziko-kimyasal özellikleri ve çökelme karakteristiklerine bağlanmıştır [11]. Haziran ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu %33,33 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%27,01), 3-CB'ler (%23,10), 4-CB'ler (%16,38) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında da benzer şekilde 6-CB'ler (%39,25) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%25,23), 5-CB'ler(%22,43) ve 4-CB'ler(%13,08) olarak belirlenmiştir. PCB'lerin klor içeriğindeki artış, partikül fazındaki eğilimi de artırır. Bu homolog dağılımı genellikle literatürdeki verilerle de uygunluk göstermektedir [4], [85], [86]. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz (7,22 pg/m^3) >Ağustos (3,22 pg/m^3) >Haziran (1,74 pg/m^3) olmak üzere en yüksek Temmuz ayında ölçülmüştür. Davutpaşa'da sonbahar mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



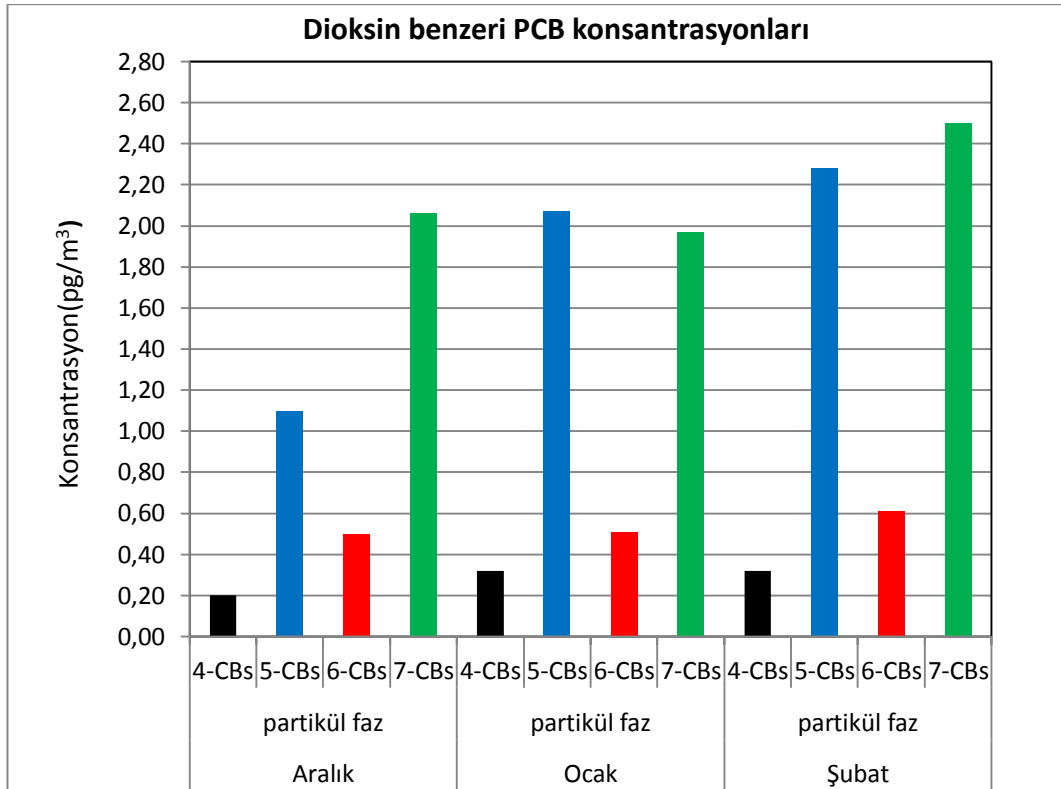
Şekil 4.3 Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları



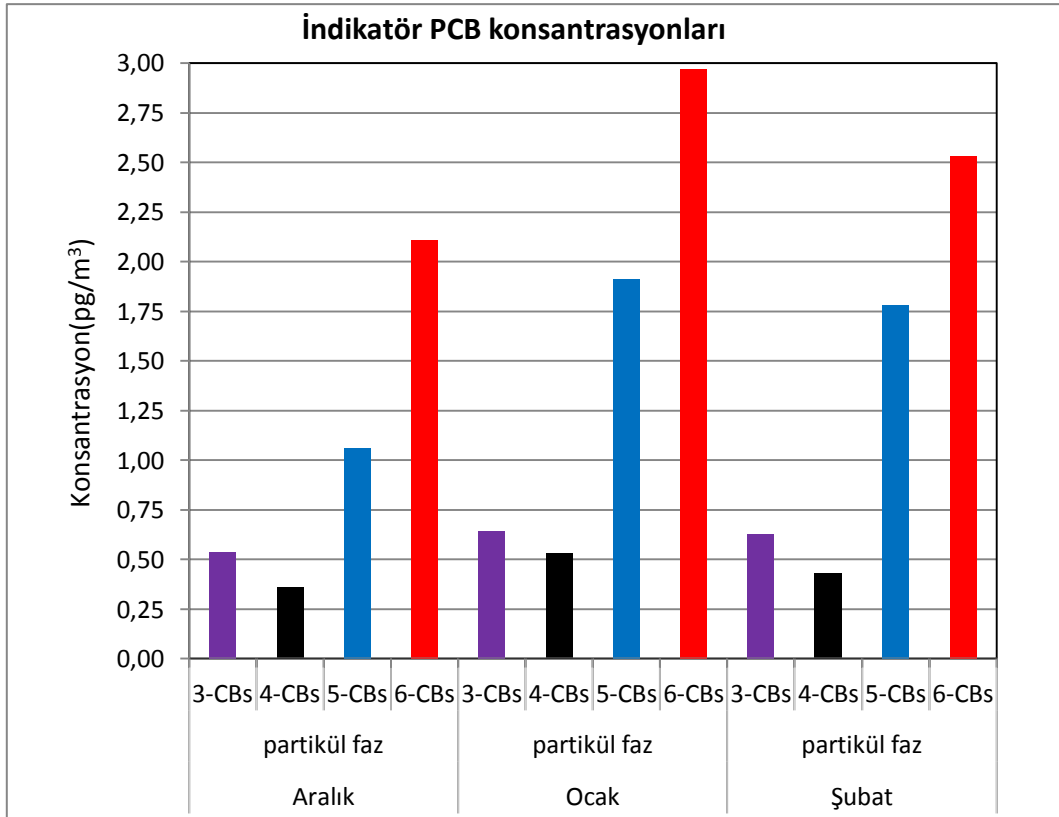
Şekil 4.4 Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Toplam dioksin benzeri PCB 8,34 pg/m^3 iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 14,40 pg/m^3 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde Eylül ve Ekim aylarında yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Sadece Kasım ayında 5 klorlu bifeniller diğer ayların aksine en yüksek konsantrasyonda ölçülmüştür. Eylül ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %52,63 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%35,53), 6-CB'ler (%7,89), 4-CB'ler (%3,95) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%49,39) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%32,79), 4-CB'ler (%10,12) ve 6-CB'ler (%7,69) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında ise 5-CB'ler eylül ve ekim aylarının aksine homolog gruplar içerisinde baskın (%47,16) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%40,31), 6-CB'ler (%7,05) ve 4-CB'ler (%5,48) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre biraz daha yüksek çıkmıştır. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Kasım (5,11 pg/m^3) >Ekim (2,41 pg/m^3) >Eylül

(0,76 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde Ekim ayı hariç tüm aylarda 6 klorlu bifeniller ağırlıkta çıkmıştır. Yaz aylarının aksine özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Eylül ayında %35,43 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%26,29), 5-CB'ler (%24,57), 4-CB'ler (%13,71) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu %56,15 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%19,88), 5-CB'ler (%12,55), 4-CB'ler (%11,43) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da Eylül ayına benzer şekilde 6-CB'ler (%52,39) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%26,96), 3-CB'ler (%12,61) ve 4-CB'ler (%8,04) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ekim (8,05 pg/m³) >Kasım (4,6 pg/m³) >Eylül (1,75 pg/m³) olmak üzere en yüksek Ekim ayında ölçülmüştür. Davutpaşa'da kış mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de gösterilmiştir.



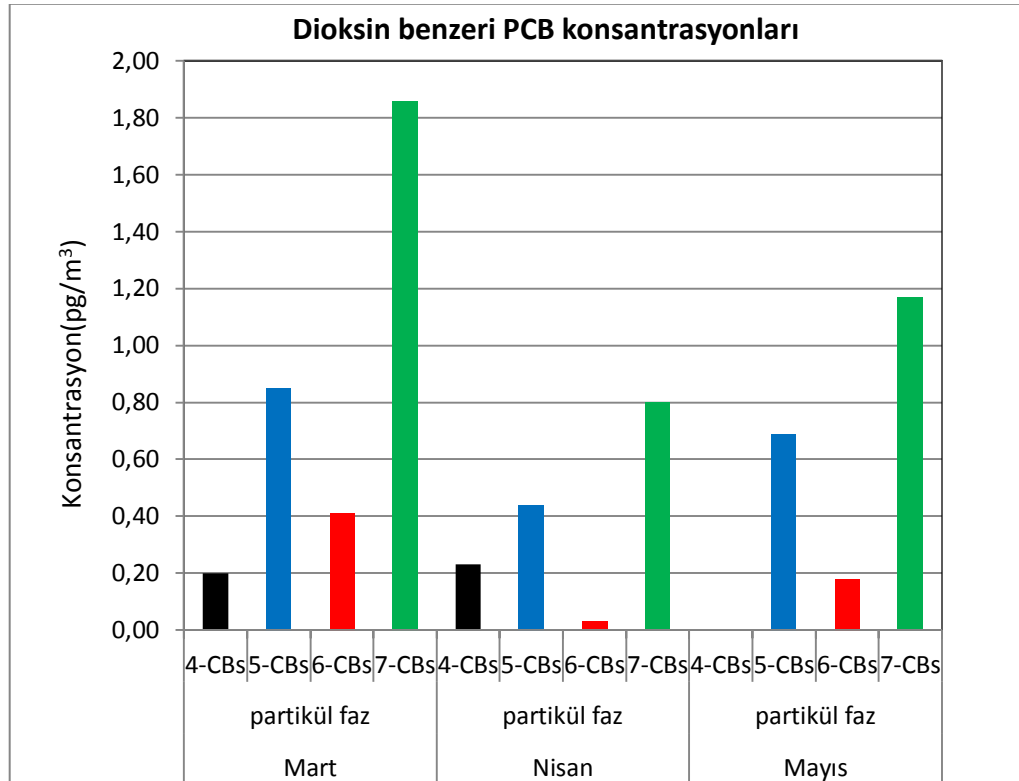
Şekil 4.5 Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları



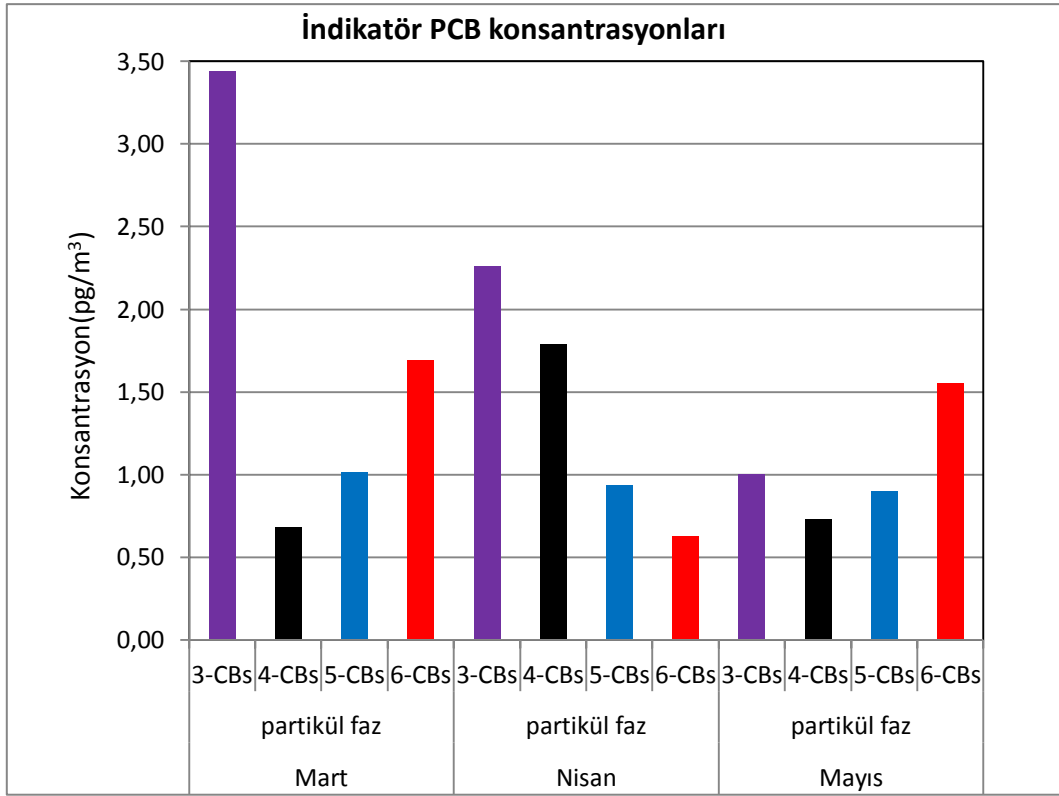
Şekil 4.6 Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz ve sonbahar mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Ancak dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamı yaz ve sonbahar mevsimleri toplamından büyüktür. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $14,44 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $15,49 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde Aralık ve Şubat aylarında yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Sadece Ocak ayında 5 klorlu bifeniller diğer ayların aksine en yüksek konsantrasyonda ölçülmüştür. Aralık ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %53,37 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%28,50), 6-CB'ler (%12,95), 4-CB'ler (%5,18) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%43,78) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%39,93), 6-CB'ler (%10,68) ve 4-CB'ler(%5,60) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında ise 5-CB'ler Aralık ve Şubat aylarının aksine homolog gruplar içerisinde baskın (%42,51) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%40,45), 6-CB'ler (%10,47) ve 4-CB'ler

(%6,57) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz ve sonbahar aylarına göre biraz daha yüksek çıkmıştır. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Şubat ($5,71 \text{ pg/m}^3$) > Ocak ($4,87 \text{ pg/m}^3$) > Aralık ($3,86 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde tüm aylarda 6 klorlu bifeniller ağırlıkta çıkmıştır. Yaz aylarının aksine ve sonbahar aylarına benzer şekilde özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Aralık ayında %51,84 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%26,04), 3-CB'ler (%13,27), 4-CB'ler (%8,85) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %49,09 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%31,57), 3-CB'ler (%10,58), 4-CB'ler (%8,76) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 6-CB'ler (%47,11) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%33,15) 3-CB'ler (%11,73) ve 4-CB'ler (%8,01) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ocak ($6,05 \text{ pg/m}^3$) > Şubat ($5,37 \text{ pg/m}^3$) > Aralık ($4,07 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Ocak ayında ölçülmüştür. Davutpaşa'da ilkbahar mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



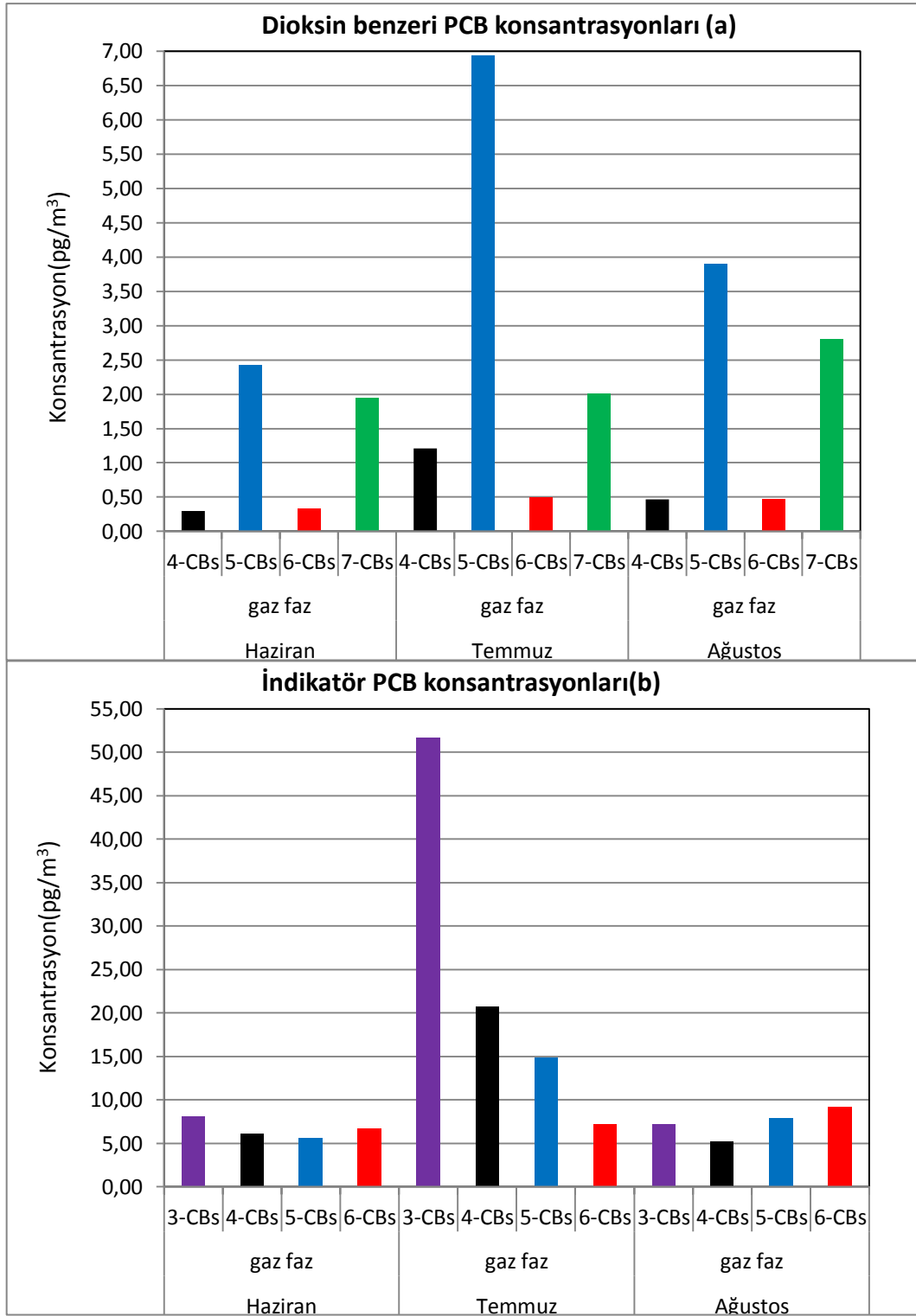
Şekil 4.7 Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz dioksin benzeri PCB konsantrasyonları



Şekil 4.8 Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbahar ölçülen partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz, sonbahar ve kış mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin (4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere (3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamının yaz aylarına yakın iken sonbahar ve kış mevsimlerinden küçük olduğu tespit edilmiştir. Toplam dioksin benzeri PCB $6,86 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $16,62 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer mevsimlere benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri (7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Mart ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %56,02 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%25,60), 6-CB'ler (%12,35), 4-CB'ler (%6,02) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%53,33) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%29,33), 4-CB'ler (%15,33) ve 6-CB'ler (%2,0) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında da 7-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%57,35) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%33,82), 6-CB'ler (%8,82) takip etmiş ve 4-CB'ler ise tespit edilememiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Mart ($3,32 \text{ pg/m}^3$) > Mayıs ($2,04 \text{ pg/m}^3$) > Nisan ($1,50 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de yaz aylarına benzer şekilde

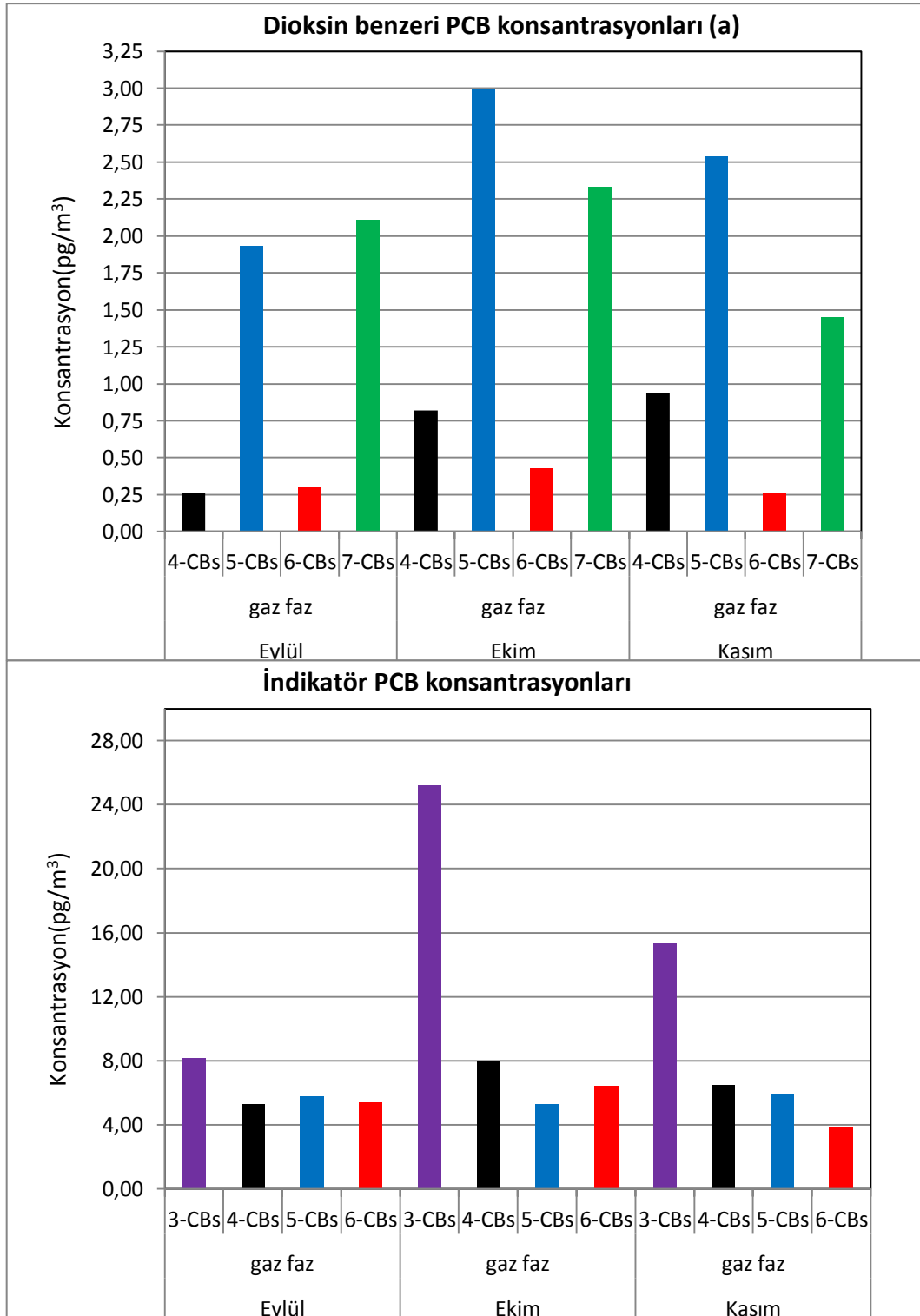
tüm aylarda genellikle düşük moleköl ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Özellikle 3-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Mart ayında %50,44 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%24,78), 5-CB'ler (%14,81), 4-CB'ler (%5,97) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %40,21 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%31,85), 5-CB'ler (%16,73), 6-CB'ler (%11,21) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında ise Mart ve Nisan aylarından farklı olarak 6-CB'ler (%37,08) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%23,92) 5-CB'ler (%21,53) ve 4-CB'ler (%17,46) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Mart ($6,82 \text{ pg/m}^3$) > Nisan ($5,62 \text{ pg/m}^3$) > Mayıs ($4,18 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Mart ayında ölçülmüştür. Mevsimlere göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları $14,44 \text{ pg/m}^3$ olarak en yüksek kışın, en düşük ise yazın $5,84 \text{ pg/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Toplam indikatör PCB konsantrasyonları da mevsimlere göre ilkbahar($16,62 \text{ pg/m}^3$) > kış($15,49 \text{ pg/m}^3$) > sonbahar($6,82 \text{ pg/m}^3$) > yaz($12,17 \text{ pg/m}^3$) şeklinde sıralanmıştır. Davutpaşa örnekleme noktası için aynı şekilde gaz faz PCB konsantrasyonları da incelenmiştir. Bu kapsamda yazın yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz a)dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz PCB konsantrasyonları incelendiğinde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla çok düşük konsantrasyonlarda olduğu

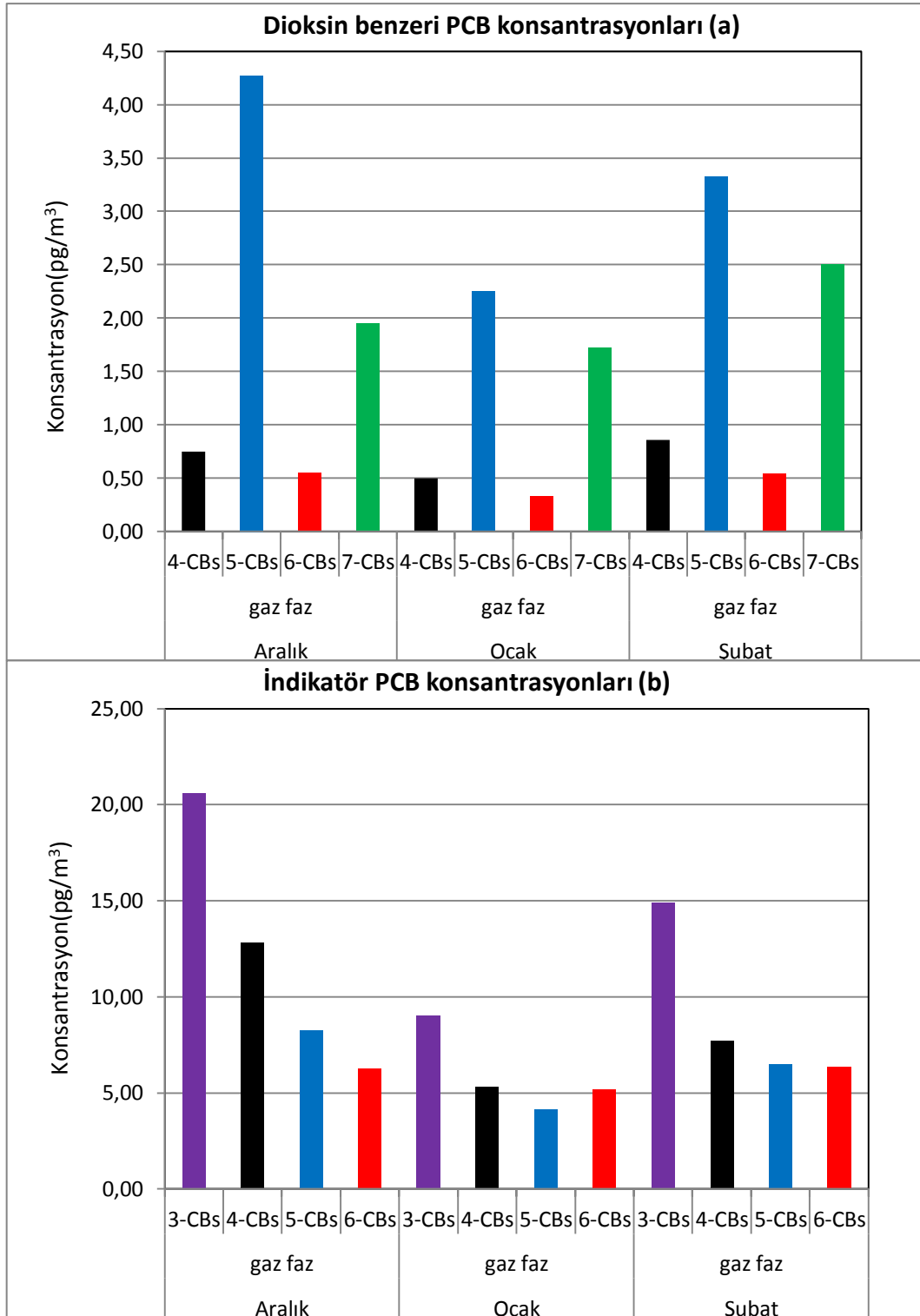
görülmektedir. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $23,3 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $150,41 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. 5 klorlu bifeniller(CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Haziran ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %48,30 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%38,92), 6-CB'ler (%6,79), 4-CB'ler (%5,99) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%65,16) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%18,87), 4-CB'ler (%11,36) ve 6-CB'ler (%4,60) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında da 5-CB'ler %51,05 oranla homolog grupların yarısını oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%36,65) ile 6-CB'ler ve 4-CB'ler aynı oranla (%6,15) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz($10,65 \text{ pg/m}^3$) > Ağustos($7,64 \text{ pg/m}^3$) > Haziran($5,01 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de tüm aylarda genellikle düşük molekül ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Özellikle 3-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu haziran ayında %30,45 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%25,30), 4-CB'ler (%23,18), 5-CB'ler (%21,07) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da benzer şekilde homolog grupları içinde en büyük grubu %54,74 oranla 3-CB'ler oluşturmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler(%21,90), 5-CB'ler(%15,70), 6-CB'ler(%7,66) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında ise diğer ayların aksine 6-CB'ler (%31,06) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler(%26,79), 3-CB'ler(%24,52) ve 4-CB'ler(%17,63) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz ($94,48 \text{ pg/m}^3$) > Ağustos ($29,49 \text{ pg/m}^3$) > Haziran ($26,44 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Temmuz ayında ölçülmüştür. Yapılan çalışmalar PCB'lerin atmosferde genellikle %80 - %99 oranlarında gaz fazda bulunduklarını göstermiştir (Çizelge 2.4). Davutpaşa örnekleme noktasında yazın yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %90,6 gaz faz %9,4 oranında ise partikül fazda olmak üzere literatür değerleriyle benzer olduğu görülmüştür. Davutpaşa'da sonbahar mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde toplam dioksin benzeri PCB'lerin (4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) konsantrasyonu $16,36 \text{ pg/m}^3$ indikatör PCB (3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) konsantrasyonu

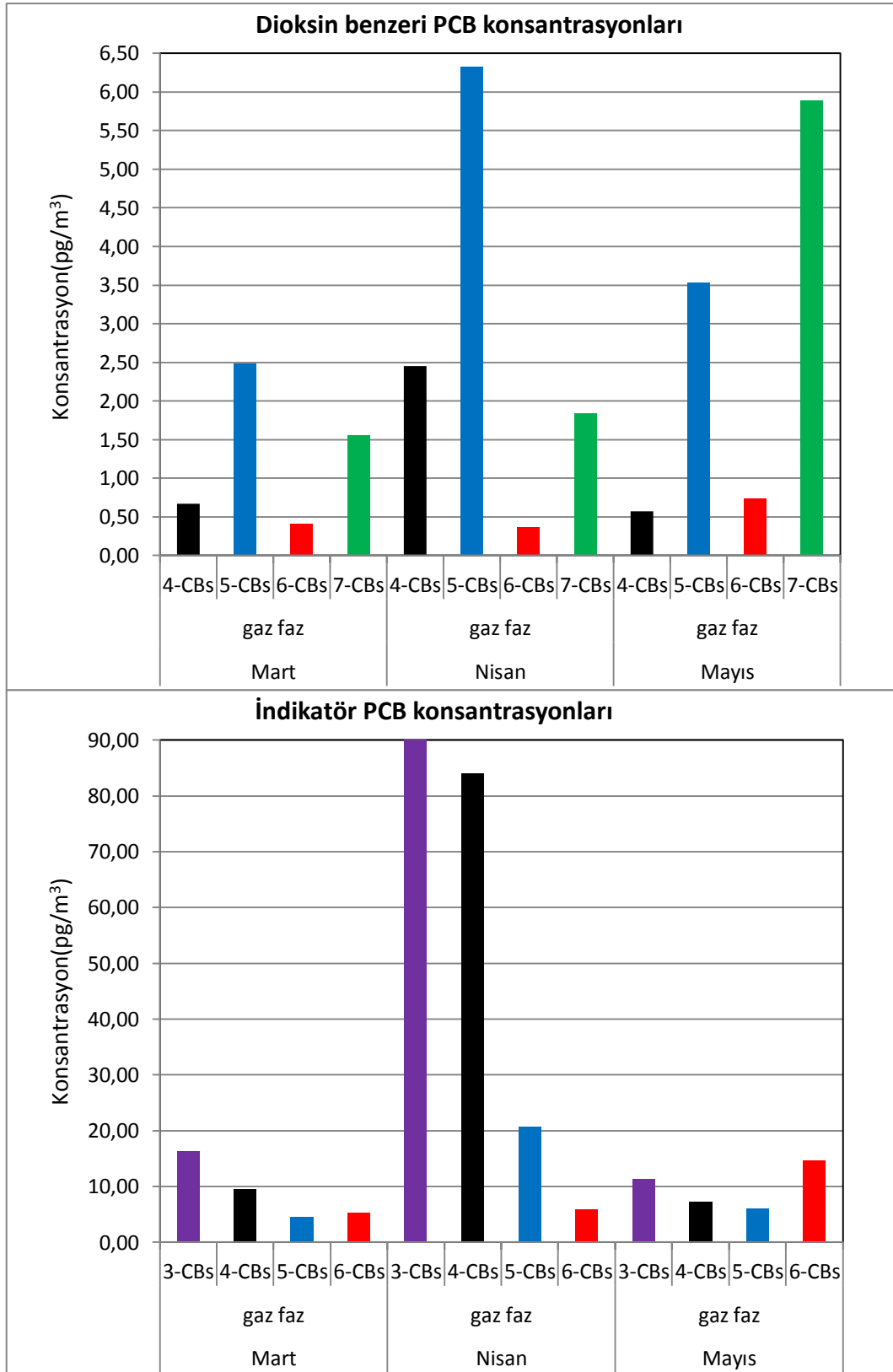
da 101,07 pg/m³ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde Eylül ayı hariç yaz aylarında olduğu gibi 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Sadece Eylül ayında 7 klorlu bifeniller diğer ayların aksine en yüksek konsantrasyonda ölçülmüştür. Eylül ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %45,87 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%41,96), 6-CB'ler (%6,52), 4-CB'ler (%5,65) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında ise 5-CB'ler (%45,51) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%35,46), 4-CB'ler (%12,48) ve 6-CB'ler (%6,54) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da eylül ayna benzer şekilde 5-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%48,94) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%27,94), 4-CB'ler (%18,11) ve 6-CB'ler (%5,01) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre biraz daha düşük çıkmıştır. Bu durum PCB'lerin adsorbe olduğu ortamlardan sıcaklık etkisiyle buharlaşması ile açıklanmıştır [41]. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Ekim (6,57 pg/m³) > Kasım (5,19 pg/m³) > Eylül (4,60 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde tüm aylarda yaz aylarında olduğu 3-klorlu bifeniller(CB'ler) tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Eylül ayında homolog grupları içerisinde 3-CB'ler %33,18 oranla en büyük grubu oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%23,44), 6-CB'ler (%21,89), 4-CB'ler (%21,49) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında da benzer şekilde homolog grupları içinde en büyük grubu %56,06 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%17,82), 6-CB'ler (%14,28), 5-CB'ler (%11,85) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da 3-CB'ler (%48,49) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%20,51), 5-CB'ler (%18,67) ve 6-CB'ler (%12,33) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ekim(44,90 pg/m³) > Kasım(31,55 pg/m³) > Eylül (24,62 pg/m³) olmak üzere en yüksek Ekim ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %86,24'ü gaz faz %13,86'sının ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir. Davutpaşa'da kış mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmiştir.



Şekil 4.11 Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz a)dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz ve sonbahar mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu

19,55 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 106,92 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer aylarda olduğu gibi 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Aralık ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %56,78 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%25,93), 4-CB'ler (%9,97), 6-CB'ler (%7,31) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%46,88) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%35,83), 4-CB'ler (%10,42) ve 6-CB'ler(%6,88) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da 5-CB'ler Aralık ve Ocak aylarında olduğu gibi homolog gruplar içerisinde baskın (%46,06) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%34,58), 6-CB'ler (%7,47) ve 4-CB'ler (%3,74) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre düşük sonbahar aylarına göre ise biraz daha yüksek çıkmıştır. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Aralık (7,52 pg/m³) >Şubat (7,23 pg/m³) >Ocak (4,8 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde tüm aylarda yaz ve sonbahar aylarına benzer şekilde 3 klorlu bifeniller tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Aralık ayında %43,02 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%26,74), 5-CB'ler (%17,22), 6-CB'ler (%13,02) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %38,10 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%22,44), 6-CB'ler (%21,97), 5-CB'ler (%17,49) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 3-CB'ler (%41,99) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%21,73) 5-CB'ler (%18,31) ve 6-CB'ler (%17,97) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Aralık (47,91 pg/m³) >Şubat (41,99 pg/m³) >Ocak (38,10 pg/m³) olmak üzere en yüksek Ocak ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %80,8 gaz faz %19,1 ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir. Davutpaşa'da ilkbahar mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12 Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a)dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Davutpaşa örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz, sonbahar ve kış mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamının yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinden büyük olduğu tespit edilmiştir. Toplam dioksin benzeri PCB 26,8 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 474,51 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer mevsimlere benzer şekilde genellikle 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Mart ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %48,53 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%30,33), 4-CB'ler (%13,11), 6-CB'ler (%8,02) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%57,56) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%22,31), 7-CB'ler (%16,76) ve 6-CB'ler (%3,37) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında ise diğer ayların aksine 7-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%54,90) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%32,96), 6-CB'ler (%6,82) ve 4-CB'ler (%5,32) takip etmiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Nisan (10,98 pg/m³) > Mayıs (10,71 pg/m³) > Mart (5,11 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de yaz aylarına benzer şekilde tüm aylarda genellikle düşük molekül ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Özellikle 3-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur.

4.2 Beşiktaş Örnekleme Noktası

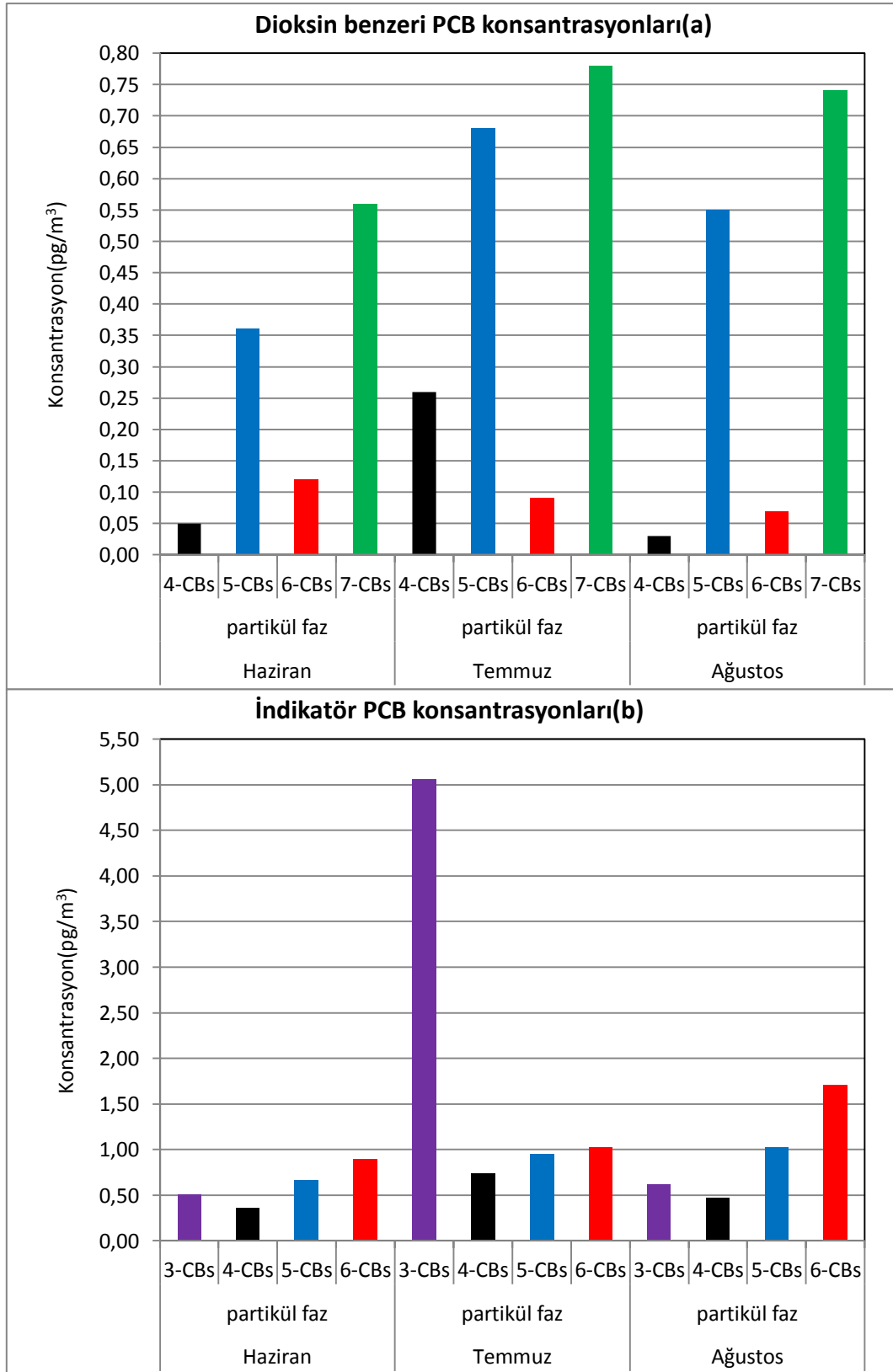
Beşiktaş örnekleme noktası; trafiğin yoğun olduğu Barbaros Bulvarı ve E-5 bağlantı yolu gibi yollarla çevrili olup yer yer ticari işletmeler ve yerleşim yerlerini de bulundurmaktadır. Örnekleme noktasındaki her bir PCB türünün partikül ve gaz faz konsantrasyonlarının 12 aylık ölçüm sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Ortalama partikül faz konsantrasyonu her bir PCB türü için 0,04 pg/m³-1,53 pg/m³ arasında değişim göstermiştir. Ortalama gaz faz konsantrasyonu ise 0,07-17,69 pg/m³ aralığında değerler almıştır. Aylık periyotlarla bir yıl süre ile yapılan ölçümlerde, partikül fazda bulunan PCB türleri bazı aylarda tespit edilememiştir. Gaz fazda bulunan türler arasında PCB169 hiç bir ayda belirlenememesine rağmen diğer türler genellikle tüm aylarda tespit edilmiştir. PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu 74,81±4,96 pg/m³ olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer 559,83±53,62 pg/m³'tür. Türler arasında partikül fazında en düşük konsantrasyona

PCB114, PCB126 ve PCB189’da 0,01 pg/m³, en yüksek konsantrasyona ise PCB28 türünde 6,65 pg/m³ olarak rastlanmıştır. Benzer şekilde gaz fazında da en yüksek değer PCB28 türünde 36,10 pg/m³ konsantrasyonla görülmüştür. PCB81 ve PCB189 türlerinde de 0,01 pg/m³’lük değerlerle en düşük konsantrasyonlara rastlanmıştır. PCB türlerinin toplam konsantrasyonuna bakıldığında %88,2 gaz fazında %11,8 ise partikül fazında oldukları anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2 Beşiktaş’ta ölçülen PCB sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri

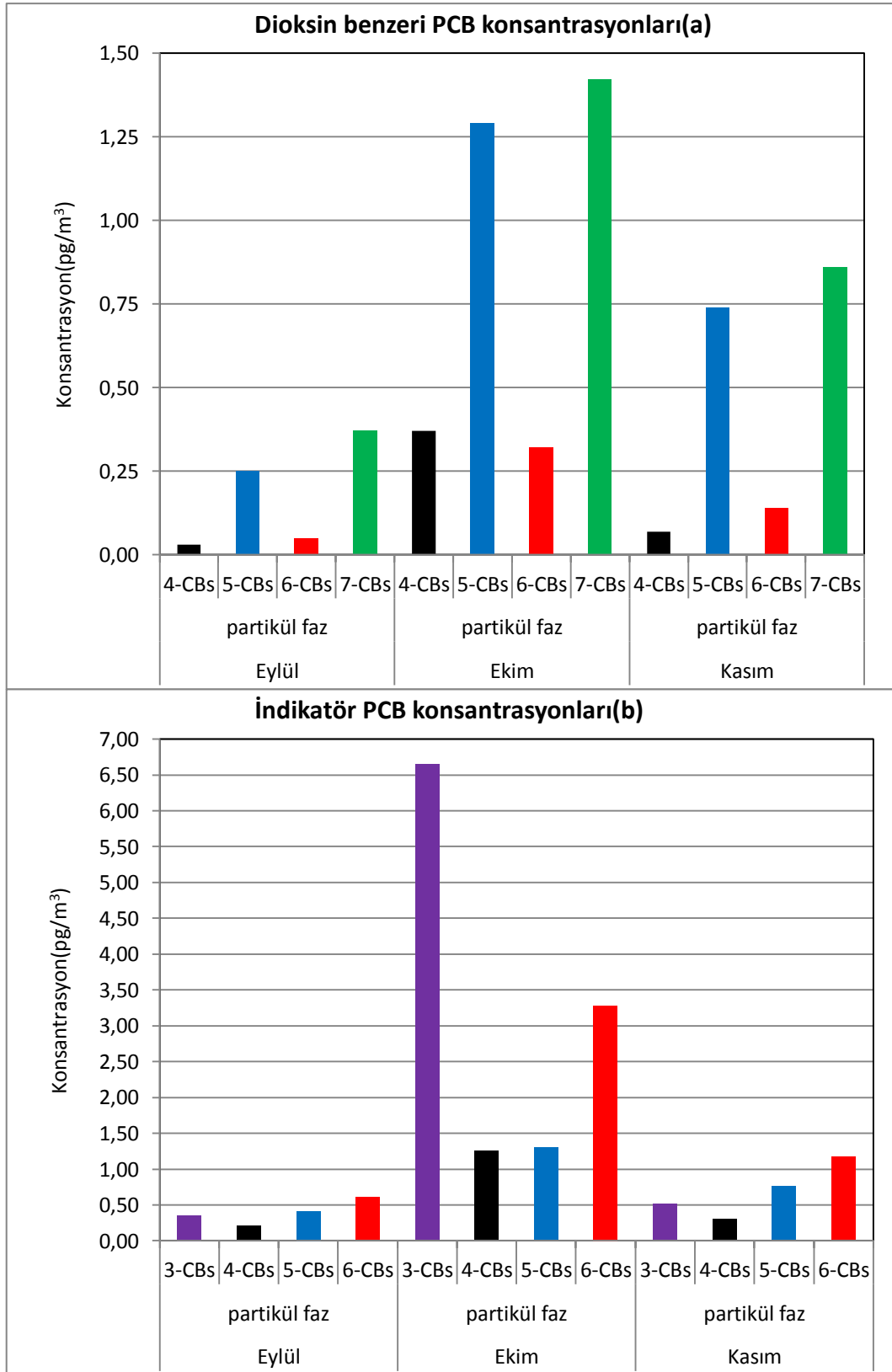
Tür	Partikül Faz(pg/m³)		Gaz Faz(pg/m³)		Toplam Partikül Faz (pg/m³)	Toplam Gaz Faz (pg/m³)	En Düşük Par. Faz (pg/m³)	En Yüksek Par. Faz (pg/m³)	En Düşük Gaz Faz (pg/m³)	En Yüksek Gaz Faz (pg/m³)
	Ort.	SS	Ort.	SS						
Dioksin Benzeri										
PCB’ler										
PCB 77	0,14	0,12	0,43	0,21	1,36	5,12	0,03	0,27	0,23	0,82
PCB 81	0,02	-	0,05	0,02	0,02	0,32	0,02	0,02	0,01	0,07
PCB 105	0,23	0,11	0,88	0,25	2,53	10,51	0,06	0,28	0,62	1,32
PCB 114	0,02	0,03	0,11	0,07	0,05	1,06	0,01	0,04	0,05	0,14
PCB 118	0,49	0,19	3,22	3,11	5,84	38,60	0,26	0,84	1,38	12,82
PCB 123	0,09	0,10	0,07	0,03	0,18	0,65	0,02	0,16	0,04	0,09
PCB 126	0,10	0,06	0,08	0,07	0,6	0,48	0,01	0,19	0,02	0,18
PCB 156	0,11	0,07	0,28	0,12	1,11	3,36	0,04	0,19	0,15	0,56
PCB 157	0,07	0,02	0,07	0,02	0,2	0,53	0,05	0,08	0,03	0,10
PCB 167	0,04	0,04	0,14	0,07	0,34	1,36	0,01	0,12	0,09	0,19
PCB 169	0,08	0,06	-	-	0,25	-	0,04	0,15	-	-
PCB 170	0,33	0,21	0,69	0,37	3,33	8,30	0,10	0,77	0,26	1,70
PCB 180	0,78	0,38	1,72	1,03	9,39	20,70	0,26	1,68	0,37	4,49
PCB 189	0,08	0,05	0,04	0,02	0,34	0,21	0,01	0,13	0,01	0,07
İndikatör										
PCB’ler										
PCB 28	1,53	2,06	17,69	11	18,34	212	0,35	6,65	4,08	36,10
PCB 52	0,52	0,29	8,99	4,8	6,28	107,88	0,21	1,26	3,20	18,34
PCB 101	0,47	0,14	4,74	1,37	5,21	56,84	0,24	0,63	3,31	6,34
PCB 138	0,71	0,38	3,18	1,37	8,58	38,16	0,24	1,26	1,75	6,81
PCB 153	0,91	0,41	4,48	1,89	10,86	53,75	0,37	1,47	3,23	9,75
Toplam PCB					74,81	559,83				
Ort.:Ortalama, SS:Standart Sapma, n:12 adet ölçüm										

Beşiktaş’ta yazın yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.13’te gösterilmiştir.



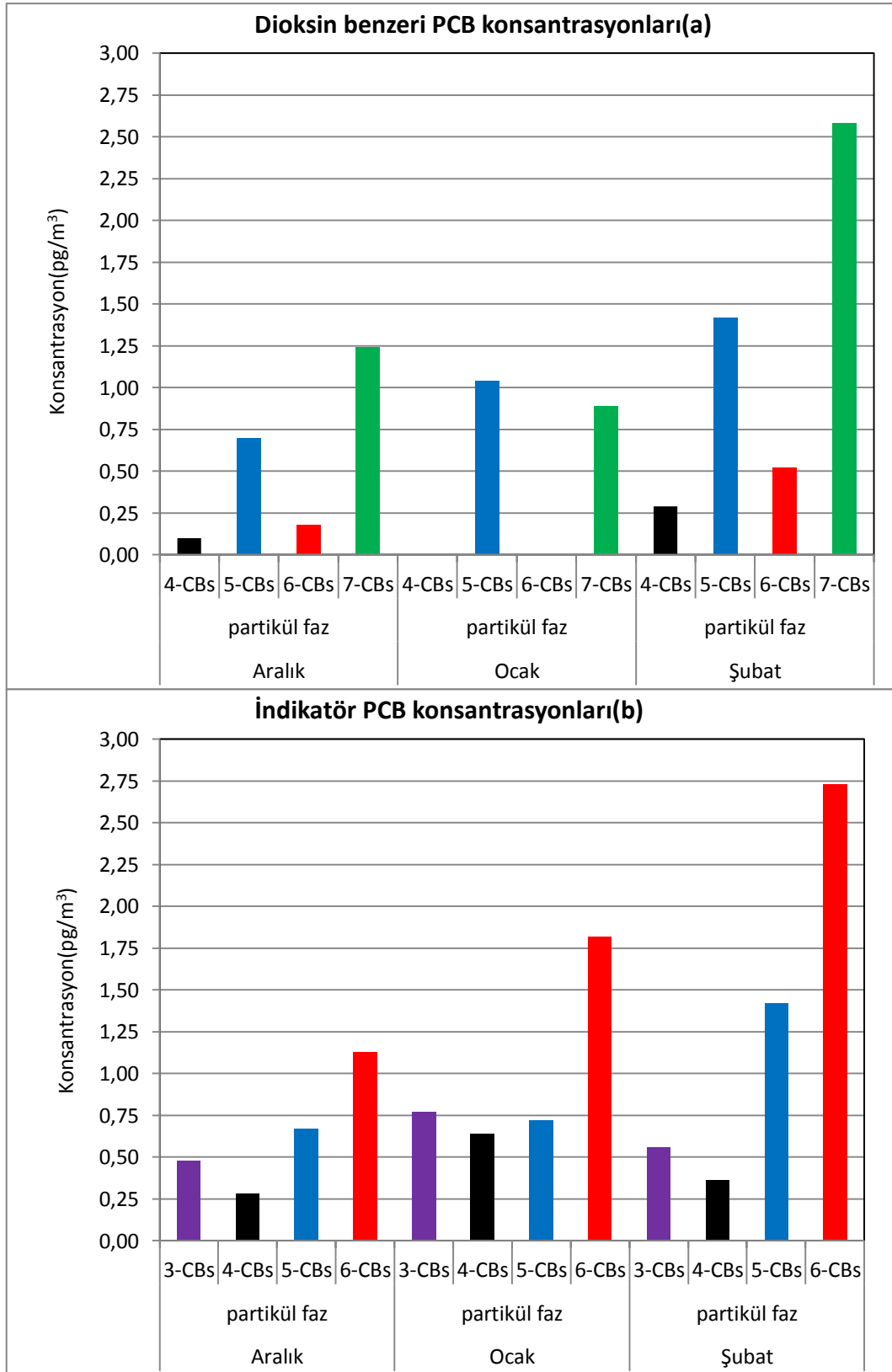
Şekil 4.13 Beşiktaş örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Beşiktaş örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Toplam dioksin benzeri PCB 4,29 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 14,03 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. 7 klorlu bifeniller(CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Haziran ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %51,38 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%33,03), 6-CB'ler (%11,01), 4-CB'ler (%4,59) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%43,09) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%37,57), 4-CB'ler (%14,36) ve 6-CB'ler (%4,97) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında 7-CB'ler haziran ve temmuz aylarına benzer şekilde homolog gruplar içerisinde yüksek (%53,24) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%39,57), 6-CB'ler(%5,04) ve 4-CB'ler(%2,16) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz (1,81 pg/m³) >Ağustos (1,39 pg/m³) >Haziran (1,09 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde Temmuz ayında 3-klorlu bifeniller (CB'ler) baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Temmuz ayında %65,12 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%13,13), 5-CB'ler (%12,23), 4-CB'ler (%9,52) olarak belirlenmiştir. Haziran ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu %37,04 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%27,16), 3-CB'ler (%20,99), 4-CB'ler (%14,81) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında da benzer şekilde 6-CB'ler (%44,65) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%26,89), 3-CB'ler(%16,19) ve 4-CB'ler(%12,27) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz (7,77 pg/m³) >Ağustos (3,83 pg/m³) >Haziran (2,43 pg/m³) olmak üzere en yüksek Temmuz ayında ölçülmüştür. Beşiktaş'ta sonbahar mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



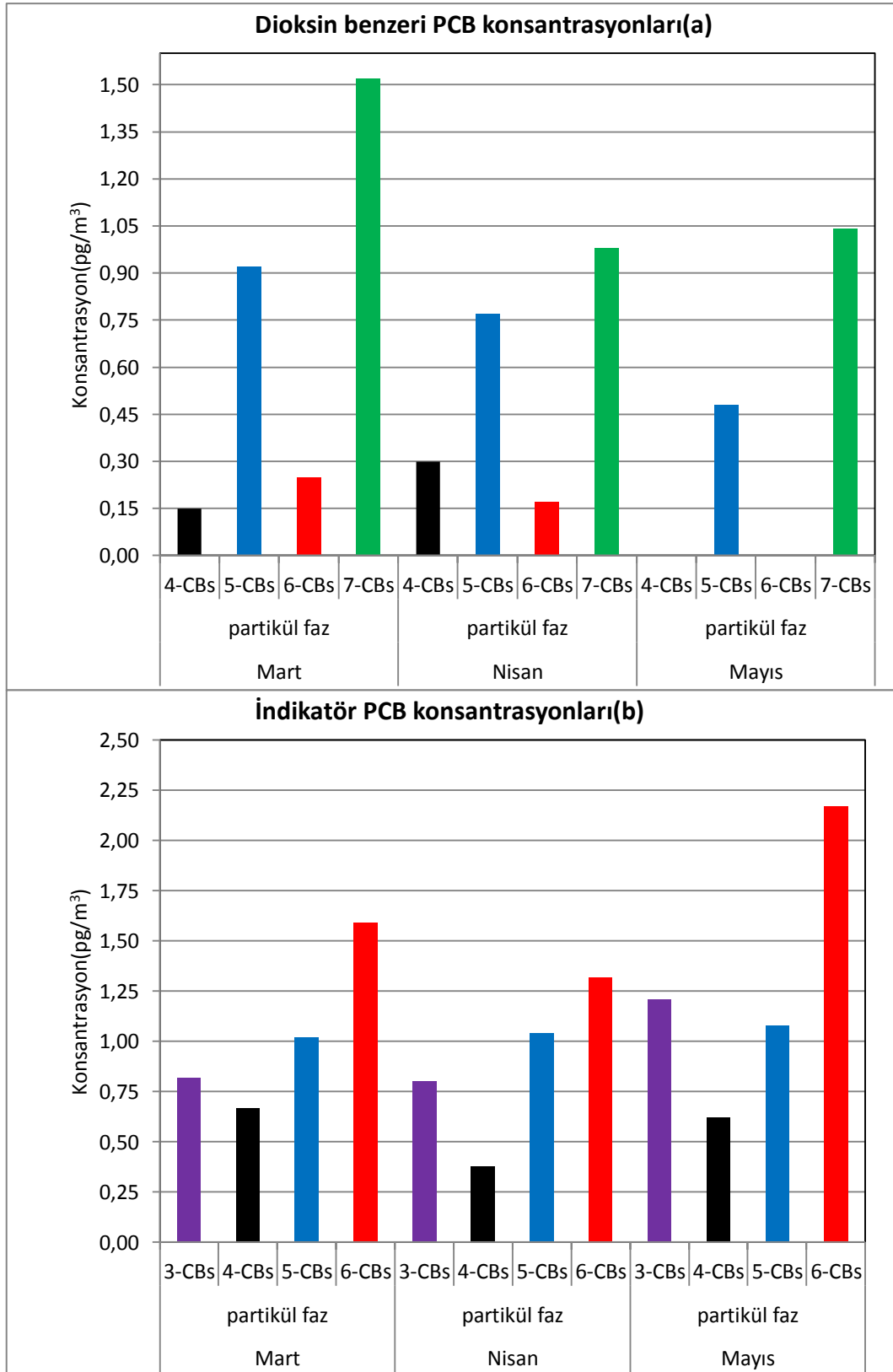
Şekil 4.14 Beşiktaş örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Beşiktaş örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Toplam dioksin benzeri PCB 5,91 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 16,81 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Eylül ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %52,86 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%35,71), 6-CB'ler (%7,14), 4-CB'ler (%4,29) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%41,76) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%37,94), 4-CB'ler (%10,88) ve 6-CB'ler (%9,41) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da 7-CB'ler eylül ve ekim aylarına benzer şekilde homolog gruplar içerisinde baskın (%47,51) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%40,88), 6-CB'ler (%7,73) ve 4-CB'ler (%3,87) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre biraz daha düşük çıkmıştır. Aylara göre partikül faz konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Ekim (3,4 pg/m³) >Kasım (1,81pg/m³) >Eylül (0,7 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde Ekim ayı hariç tüm aylarda 6 klorlu bifeniller ağırlıkta çıkmıştır. Yaz aylarının aksine özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Eylül ayında %38,61 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%25,95), 3-CB'ler (%22,15), 4-CB'ler (%13,29) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde %53,24 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%26,26), 5-CB'ler (%10,41), 4-CB'ler (%10,09) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da Eylül ayına benzer şekilde 6-CB'ler (%42,7) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%27,74), 3-CB'ler (%18,61) ve 4-CB'ler (%10,95) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ekim (12,49 pg/m³) >Kasım (2,74 pg/m³) >Eylül (1,58 pg/m³) olmak üzere en yüksek Ekim ayında ölçülmüştür. Beşiktaş'ta kış mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.15'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15 Beşiktaş örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

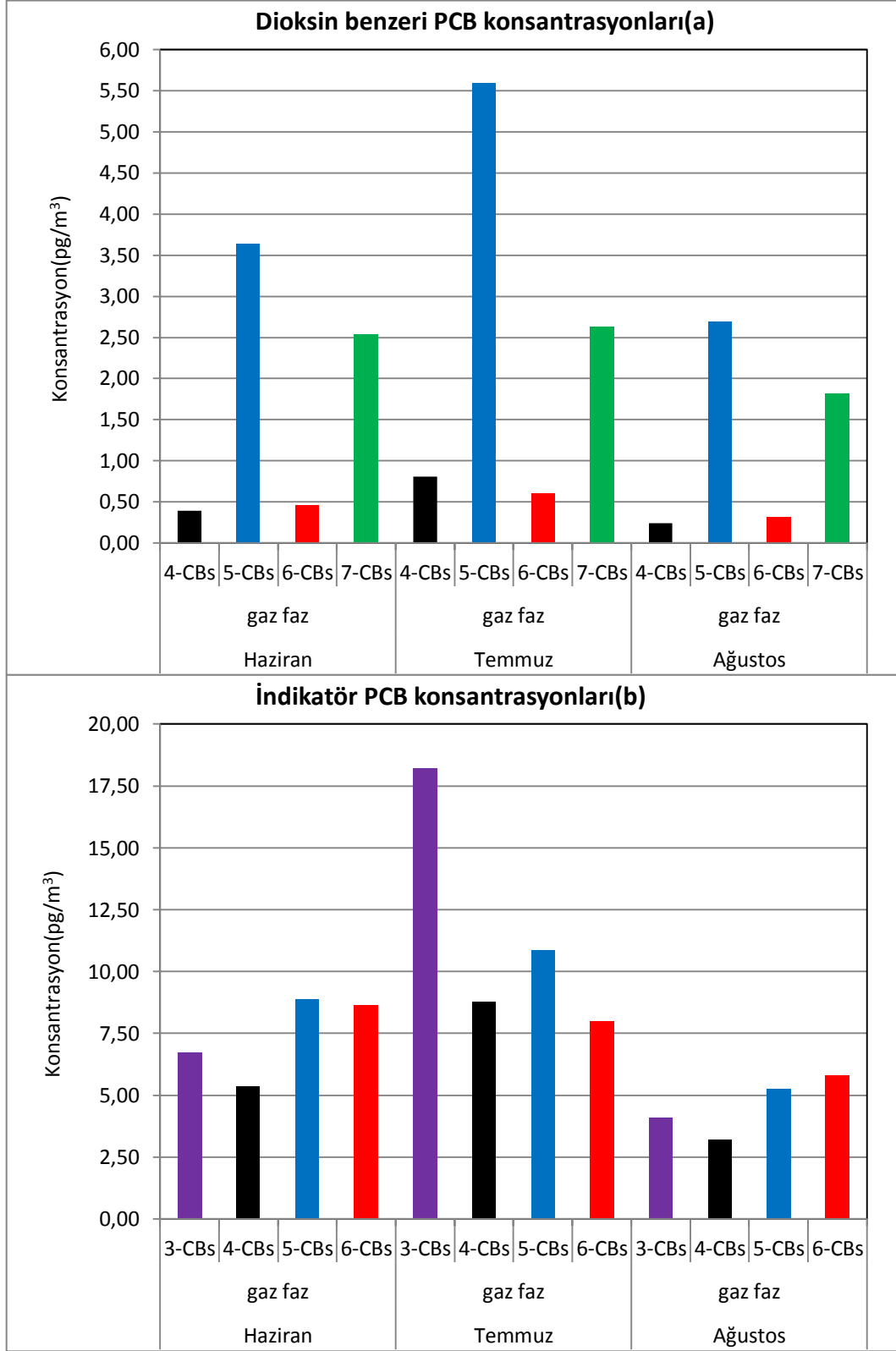
Beşiktaş örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz ve sonbahar mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Ancak dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamı yaz ve sonbahar aylarından yüksek çıkmıştır. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $14,44 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $15,49 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde Ocak ayı hariç yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Aralık ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %55,86 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%31,53), 6-CB'ler (%8,11), 4-CB'ler (%4,50) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%53,64) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%29,52), 6-CB'ler (%10,81) ve 4-CB'ler(%6,03) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında ise 4-CB'ler ve 6-CB'ler tespit edilememiştir. Aralık ve Şubat aylarının aksine 5-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%53,89) olarak belirlenmiştir. 7-CB'ler (%46,11) oranında belirlenmiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Şubat ($4,81 \text{ pg/m}^3$) >Aralık ($2,22 \text{ pg/m}^3$) >Ocak ($1,93 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde tüm aylarda 6 klorlu bifeniller ağırlıkta çıkmıştır. Yaz ve sonbahar aylarına benzer şekilde özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Aralık ayında %44,14 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%26,17), 3-CB'ler (%18,75), 4-CB'ler (%10,94) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %46,08 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%19,49), 5-CB'ler (%18,23), 4-CB'ler (%16,20) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 6-CB'ler (%53,85) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%28,01) 3-CB'ler(%11,05) ve 4-CB'ler(%7,10) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Şubat ($5,07 \text{ pg/m}^3$) >Ocak ($3,95 \text{ pg/m}^3$) >Aralık ($2,56 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Şubat ayında ölçülmüştür. Davutpaşa'da ilkbahar mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16 Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

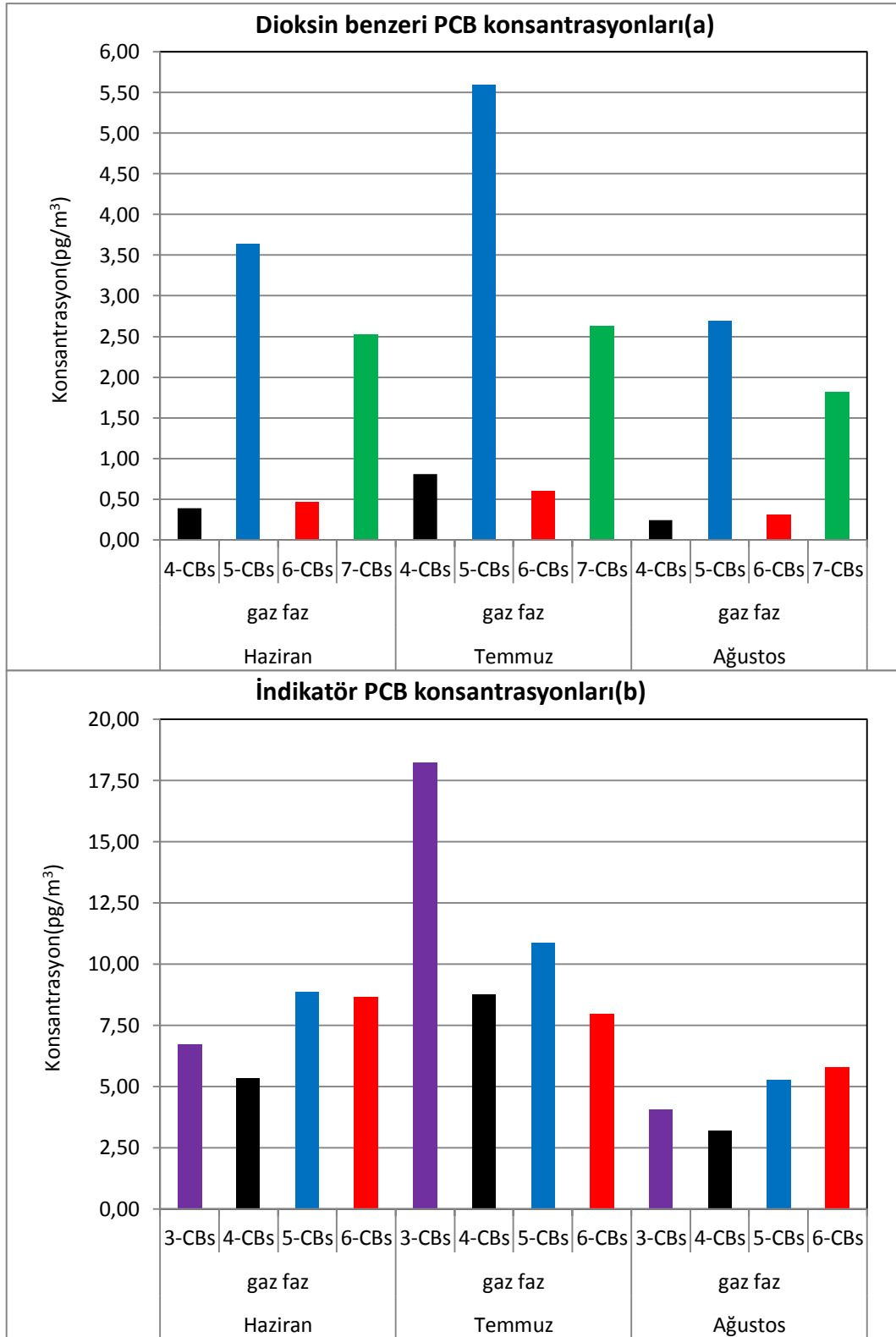
Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz, sonbahar ve kış mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamının yaz ve sonbahar mevsimlerinden yüksek kış mevsimlerinden küçük olduğu tespit edilmiştir. Toplam dioksin benzeri PCB 6,58 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 12,72pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer mevsimlere benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Mart ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %53,52 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%32,39), 6-CB'ler (%8,80), 4-CB'ler (%5,28) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%44,14) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%34,68), 4-CB'ler (%13,51) ve 6-CB'ler(%7,66) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında da 7-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%68,42) olarak belirlenmiştir. 5-CB'ler (%33,82) oranında tespit edilirken 6-CB'ler ve 4-CB'ler ise belirlenememiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Mart (2,84 pg/m³) >Nisan (2,22 pg/m³) >Mayıs (1,52 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de tüm aylarda genellikle yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Mart ayında %38,78 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%24,88), 3-CB'ler (%20), 4-CB'ler (%16,34) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde homolog grupları içinde en büyük grubu %37,29 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%29,38), 3-CB'ler (%22,6), 4-CB'ler (%10,73) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında da 6-CB'ler (%42,72) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%23,82) 5-CB'ler(%21,26) ve 4-CB'ler(%12,2) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Mayıs (5,08 pg/m³) >Mart (4,10 pg/m³) >Nisan (3,54 pg/m³) olmak üzere en yüksek Mayıs ayında ölçülmüştür. Mevsimlere göre toplam dioksin benzeri partikül faz PCB konsantrasyonları 8,96 pg/m³ olarak en yüksek kışın, en düşük ise yazın 4,29 pg/m³ olarak belirlenmiştir. Toplam indikatör PCB konsantrasyonları da mevsimlere göre sonbahar(16,81 pg/m³) > yaz(14,03 pg/m³) > ilkbahar(12,72 pg/m³) > kış(11,58 pg/m³) şeklinde sıralanmıştır. Beşiktaş örnekleme

noktası için aynı şekilde gaz faz PCB konsantrasyonları da incelenmiştir. Bu kapsamda yazın yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



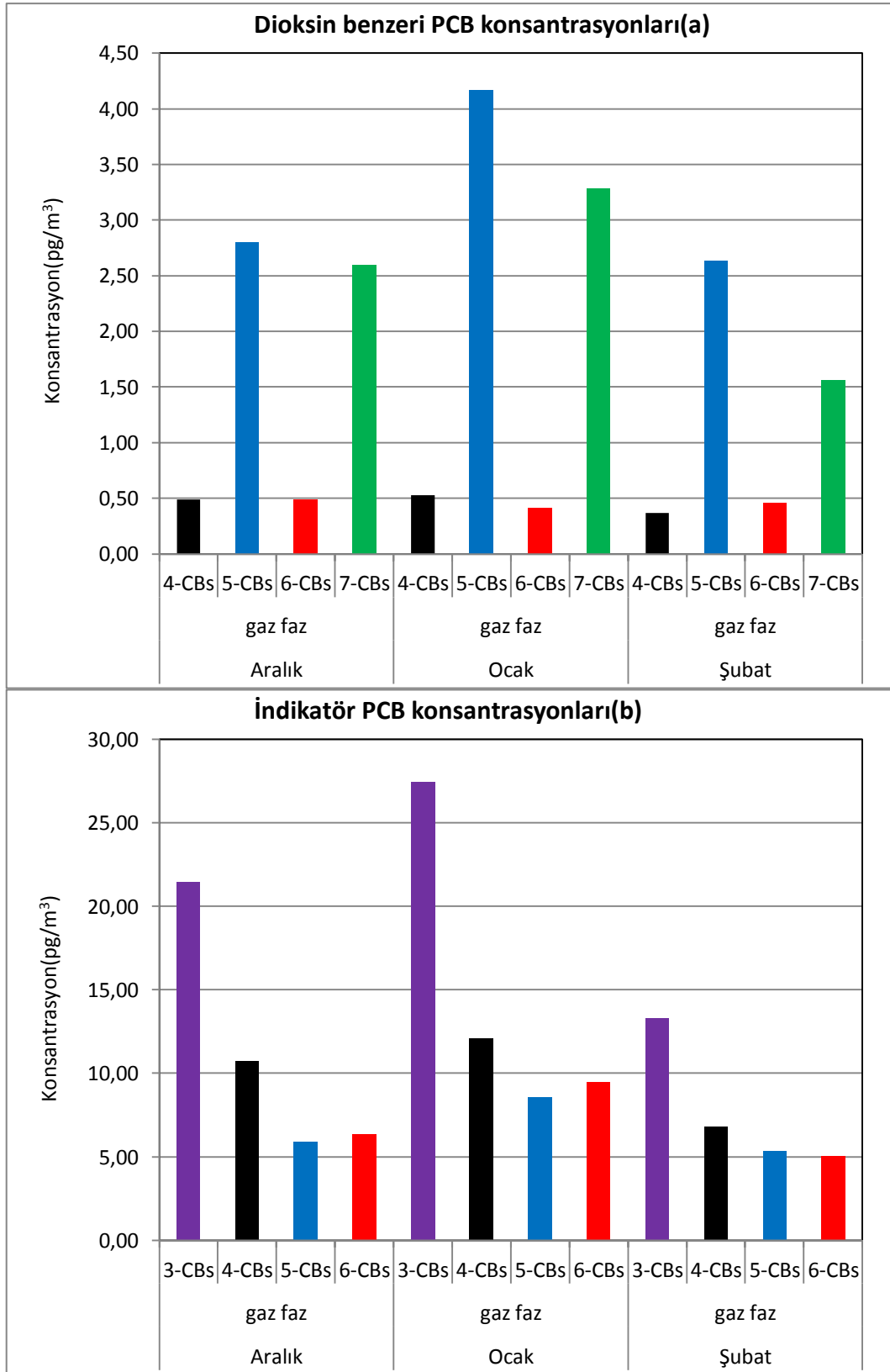
Şekil 4.17 Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Beşiktaş örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz PCB konsantrasyonları incelendiğinde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla çok düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $21,71 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $93,80 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. 5 klorlu bifeniller(CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Haziran ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %51,85 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%36,04), 6-CB'ler (%6,55), 4-CB'ler (%5,56) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%58,05) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%27,31), 4-CB'ler(%8,41) ve 6-CB'ler(%6,23) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında da 5-CB'ler %53,16 oranla homolog grupların yaklaşık yarısını oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%35,97), 6-CB'ler (6,13) ve 4-CB'ler (%4,74) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz($9,63 \text{ pg/m}^3$) > Haziran($7,02 \text{ pg/m}^3$) > Ağustos($5,06 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türlerinde ise tüm aylarda farklı homolog grupları baskın çıkmıştır. Homolog grupları içinde en büyük grubu haziran ayında %30,01 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%29,24), 3-CB'ler (%22,72), 4-CB'ler (%18,03) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında ise en büyük grubu %39,76 oranla 3-CB'ler oluşturmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler(%23,71), 4-CB'ler(%19,15), 6-CB'ler(%17,38) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında ise diğer ayların aksine 6-CB'ler (%31,53) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler(%28,75), 3-CB'ler(%22,26) ve 4-CB'ler(%17,46) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz ($45,85 \text{ pg/m}^3$) > Haziran ($29,62 \text{ pg/m}^3$) > Ağustos ($18,33 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Temmuz ayında ölçülmüştür. Beşiktaş örnekleme noktasında yazın yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %86,3 gaz faz %13,7 oranında ise partikül fazda olmak üzere literatür değerleriyle benzer olduğu görülmüştür. Beşiktaş'ta sonbahar mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



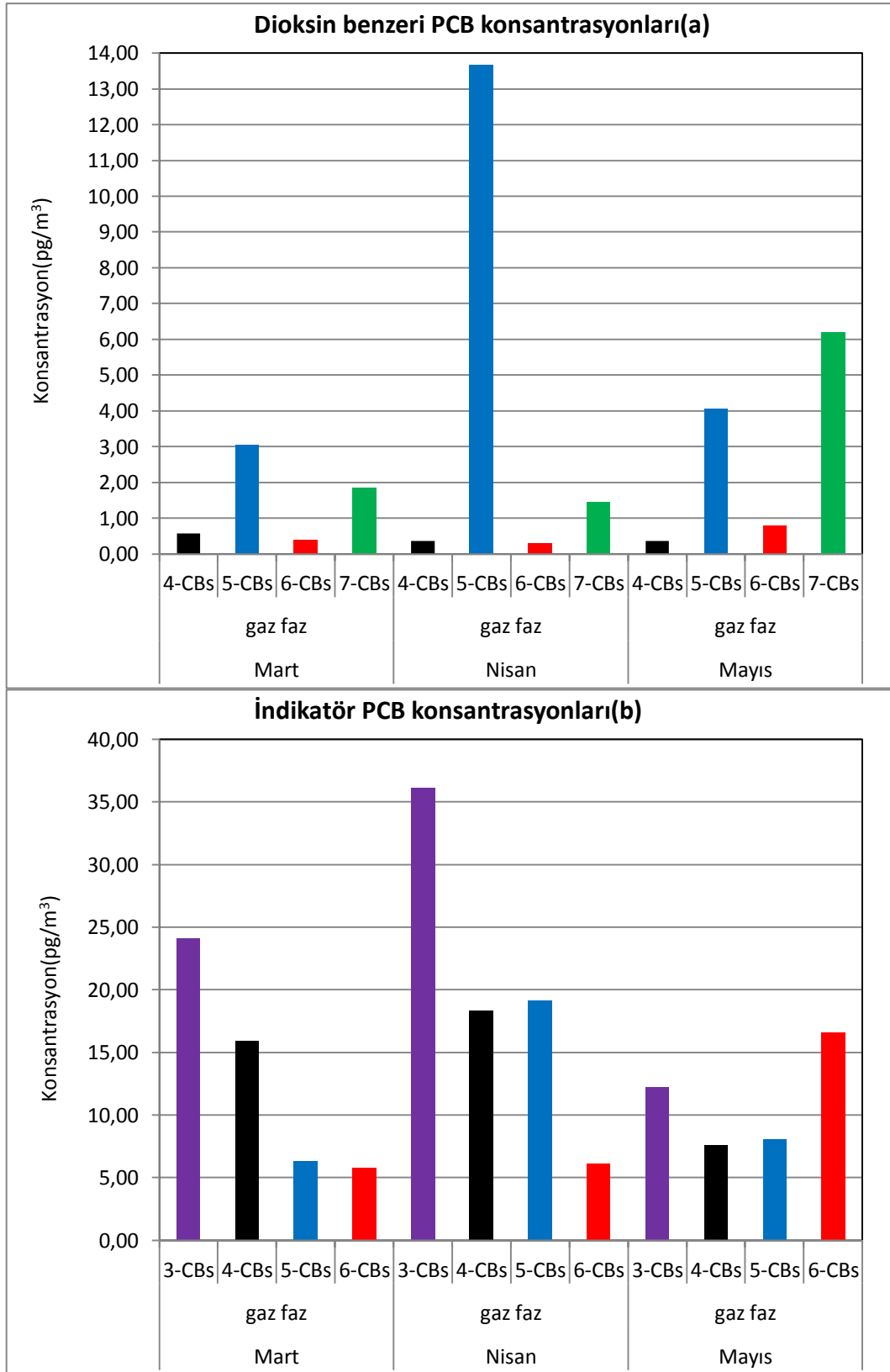
Şekil 4.18 Beşiktaş örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Beşiktaş örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde toplam dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) konsantrasyonu $16,74 \text{ pg/m}^3$, indikatör PCB(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) konsantrasyonu da $105,14 \text{ pg/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda yaz aylarında olduğu gibi 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Eylül ayında 5-CB'ler homolog grupları içinde %45,87 oranla en büyük grubu oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%22,07), 6-CB'ler (%8,24), 4-CB'ler (%6,12) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında da 5-CB'ler (%48,65) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%34,58), 4-CB'ler (%9,61) ve 6-CB'ler (%7,15) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da eylül ve ekim aylarına benzer şekilde 5-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%56,40) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%33,71), 4-CB'ler (%6,52) ve 6-CB'ler (%3,37) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre biraz daha düşük çıkmıştır. Davutpaşa örnekleme noktasında da aynı durum söz konusu olmuştur. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Ekim ($8,53 \text{ pg/m}^3$) > Kasım ($4,45 \text{ pg/m}^3$) > Eylül ($3,76 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde ise Eylül ayı hariç 3-klorlu bifeniller(CB'ler) tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Eylül ayında homolog grupları içerisinde 6-CB'ler %31,20 oranla en büyük grubu oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%27,22), 3-CB'ler (%22,22), 4-CB'ler (%19,37) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu %54,20 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%17,61), 6-CB'ler (%15,18), 5-CB'ler (%13,01) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da 3-CB'ler (%44,04) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%20,55), 4-CB'ler (%18,87) ve 5-CB'ler (%16,54) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ekim($62,12 \text{ pg/m}^3$) > Kasım($24,43 \text{ pg/m}^3$) > Eylül ($18,59 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Ekim ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %84,3'ü gaz faz %15,7'sinin ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir. Beşiktaş'ta kış mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19 Beşiktaş örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Beşiktaş örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz ve sonbahar mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $19,79 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $132,27 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer aylarda olduğu gibi 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Homolog dağılım Davutpaşa örnekleme noktası ile bu yönüyle benzer özellik göstermiştir. Aralık ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %43,89 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%40,75), 4-CB'ler ile 6-CB'ler (%7,68) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%49,70) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%39,09), 4-CB'ler (%6,32) ve 6-CB'ler(%4,89) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da 5-CB'ler Aralık ve Ocak aylarında olduğu gibi homolog gruplar içerisinde baskın (%52,39) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%31,08), 6-CB'ler (%9,16) ve 4-CB'ler (%7,37) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre düşük sonbahar aylarına göre ise biraz daha yüksek çıkmıştır. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Ocak ($8,39 \text{ pg/m}^3$) >Aralık ($6,38 \text{ pg/m}^3$) > Şubat ($5,02 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde tüm aylarda yaz ve sonbahar aylarından farklı olmak üzere 3 klorlu bifeniller tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Aralık ayında %48,33 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%24,17), 6-CB'ler (%14,27), 5-CB'ler (%13,23) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %47,71 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%20,99), 6-CB'ler (%16,41), 5-CB'ler (%14,88) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 3-CB'ler (%43,68) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%22,30) 5-CB'ler(%17,47) ve 6-CB'ler(%16,55) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ocak ($57,51 \text{ pg/m}^3$) >Aralık ($44,36 \text{ pg/m}^3$) >Şubat ($30,40 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Ocak ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %88,1 gaz faz %11,9 ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir. Beşiktaş'ta ilkbahar mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.20'da gösterilmiştir.



Şekil 4.20 Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Beşiktaş örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz, sonbahar ve kış mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamının Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinden büyük olduğu tespit edilmiştir. Toplam dioksin benzeri PCB 33,04 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 176,22 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer mevsimlere benzer şekilde genellikle 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Mart ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %51,96 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%31,69), 4-CB'ler (%9,88), 6-CB'ler (%6,47) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%86,62) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%9,19), 4-CB'ler (%2,88) ve 6-CB'ler(%1,90) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında ise diğer ayların aksine 7-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%54,30) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%35,61), 6-CB'ler (%6,93) ve 4-CB'ler (%3,16) takip etmiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Nisan (15,77 pg/m³) >Mayıs (11,40 pg/m³) >Mart (5,87 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de kış aylarına benzer şekilde genellikle düşük molekül ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Homolog grupları içinde en büyük grubu Mart ayında %46,31 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%30,54), 5-CB'ler (%12,11), 6-CB'ler (%11,04) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %45,3 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%23,99), 4-CB'ler (%23,01), 6-CB'ler (%7,69) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında ise diğer ayların aksine 6-CB'ler (%37,27) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%27,53) 5-CB'ler(%18,12) ve 4-CB'ler(%17,08) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Nisan (79,69pg/m³) >Mart (52,10 pg/m³) >Mayıs (44,43 pg/m³) olmak üzere en yüksek Nisan ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %91,6 gaz faz %8,4 ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir.

4.3 Fenertepe Örnekleme Noktası

Fenertepe örnekleme noktası Arnavutköy’de Belgrad Ormanlarının çevrelediği ormanlık alanda bulunmakta olup yarı kırsal bir bölgedir. Bu bölge arkaplan (background) konsantrasyonlarının belirlenmesi için seçilmiştir. Bu örnekleme noktasına ait her bir PCB türünün partikül ve gaz faz konsantrasyonlarının 12 aylık ölçüm sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Ortalama partikül faz konsantrasyonu her bir PCB türü için $0,02 \text{ pg/m}^3$ - $1,19 \text{ pg/m}^3$ arasında değişim göstermiştir. Ortalama gaz faz konsantrasyonu ise $0,04$ - $11,12 \text{ pg/m}^3$ aralığında değerler almıştır. Ortalama konsantrasyon değerleri beklenen yönde diğer iki örnekleme noktasından düşük çıkmıştır. Ayrıca aylık periyotlarla bir yıl süre ile yapılan ölçümlerde, diğer örnekleme noktalarından farklı olarak hem partikül hemde gaz fazda bulunan PCB türleri bazı aylarda tespit edilememiştir. PCB türlerinin toplamının (ΣPCB ’lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $15,20 \pm 1,68 \text{ pg/m}^3$ olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer $57,48 \pm 5,72 \text{ pg/m}^3$ ’dür. Türler arasında partikül fazında en düşük konsantrasyona PCB126, PCB157, PCB167 ve PCB189’da $0,01 \text{ pg/m}^3$, en yüksek konsantrasyona ise PCB28 türünde $4,10 \text{ pg/m}^3$ olarak rastlanmıştır. Benzer şekilde gaz fazında da en yüksek değer PCB28 türünde $39,2 \text{ pg/m}^3$ konsantrasyonla görülmüştür. PCB126 ve PCB169 türünde de $0,01 \text{ pg/m}^3$ ’lük değerle en düşük konsantrasyona rastlanmıştır. PCB türlerinin toplam konsantrasyonuna bakıldığında %79,1 gaz fazında %20,9 ise partikül fazında oldukları belirlenmiştir.

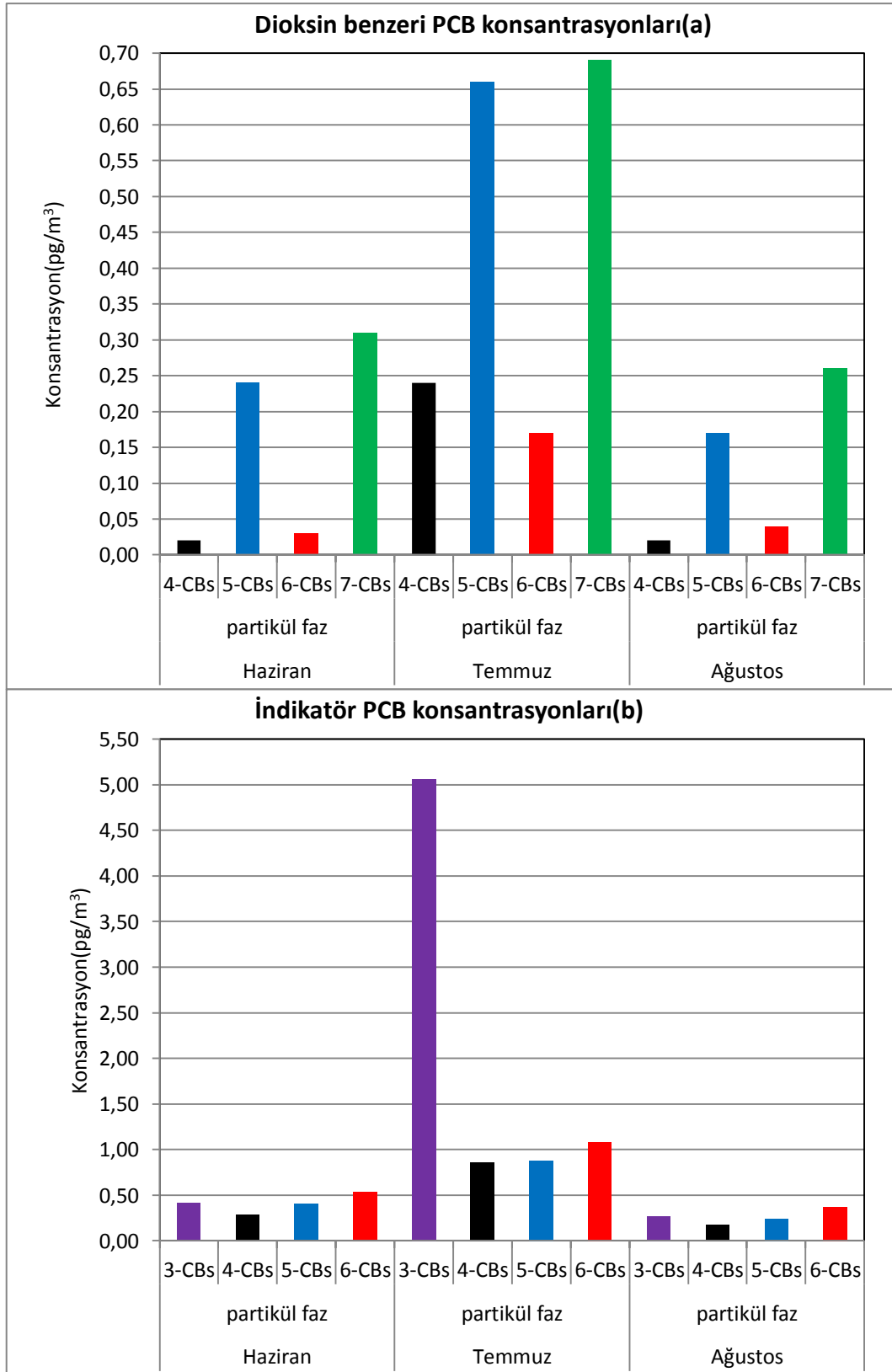
Çizelge 4.3 Fenertepe’de ölçülen PCB sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri

Tür	Partikül Faz(pg/m ³)		Gaz Faz(pg/m ³)		Toplam Partikül Faz (pg/m ³)	Toplam Gaz Faz (pg/m ³)	En Düşük Par. Faz (pg/m ³)	En Yüksek Par. Faz (pg/m ³)	En Düşük Gaz Faz (pg/m ³)	En Yüksek Gaz Faz (pg/m ³)
	Ort.	SS	Ort.	SS						
Dioksin Benzeri PCB’ler										
PCB 77	0,10	0,07	0,32	0,20	0,98	3,86	0,02	0,19	0,21	0,93
PCB 81	-	-	0,07	0,07	-	0,55	-	-	0,03	0,23
PCB 105	0,13	0,07	0,64	0,21	1,48	7,67	0,05	0,26	0,46	1,24
PCB 114	0,02	-	0,07	0,03	0,02	0,67	0,02	0,02	0,05	0,09
PCB 118	0,27	0,13	1,46	0,55	3,24	17,47	0,07	0,38	1,04	3,07
PCB 123	-	-	0,06	0,03	-	0,39	-	-	0,03	0,12
PCB 126	0,04	0,03	0,05	0,02	0,21	0,41	0,01	0,08	0,01	0,07
PCB 156	0,09	0,06	0,21	0,08	0,68	2,51	0,02	0,19	0,12	0,36

Çizelge 4.3 Fenertepe’de ölçülen PCB sonuçlarının açıklayıcı istatistikleri (Devam)

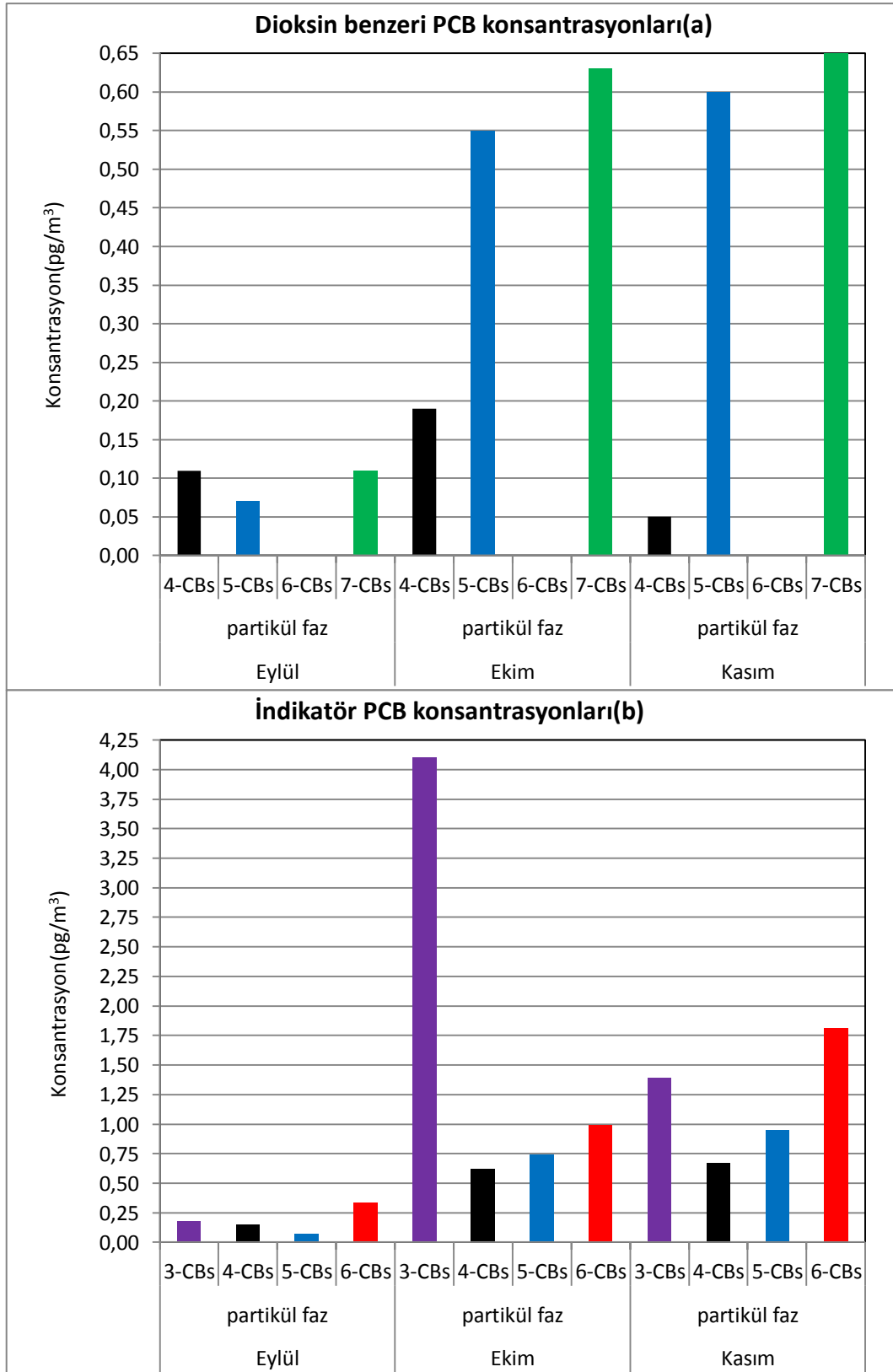
Tür	Partikül Faz (pg/m ³)		Gaz Faz (pg/m ³)		Toplam Partikül Faz (pg/m ³)	Toplam Gaz Faz (pg/m ³)	En Düşük Par. Faz (pg/m ³)	En Yüksek Par. Faz (pg/m ³)	En Düşük Gaz Faz (pg/m ³)	En Yüksek Gaz Faz (pg/m ³)
	Ort.	SS	Ort.	SS						
PCB 157	0,03	0,02	0,04	0,02	0,18	0,35	0,01	0,05	0,02	0,07
PCB 167	0,03	0,02	0,10	0,05	0,17	1,04	0,01	0,06	0,06	0,17
PCB 169	0,04	0,01	0,04	0,03	0,07	0,12	0,03	0,04	0,01	0,06
PCB 170	0,22	0,10	0,53	0,29	2,62	6,33	0,11	0,38	0,20	1,16
PCB 180	0,49	0,23	1,27	0,78	5,41	15,29	0,21	0,98	0,18	3,27
PCB 189	0,07	0,02	0,12	0,23	0,14	0,82	0,01	0,08	0,01	0,64
İndikatör										
PCB’ler										
PCB 28	1,19	1,63	11,12	9,91	14,28	133,5	0,25	4,10	3,51	39,2
PCB 52	0,42	0,21	5,38	3,41	4,98	64,59	0,15	0,86	2,53	15
PCB 101	0,33	0,12	2,96	0,94	3,64	35,58	0,13	0,52	2,22	5,5
PCB 138	0,36	0,16	1,8	0,81	4,37	21,65	0,05	0,67	1	3,29
PCB 153	0,54	0,24	3,2	1,46	6,48	38,45	0,22	1,14	1,26	6,44
Toplam PCB					15,2	57,48				
Ort.:Ortalama, SS:Standart Sapma, n:12 adet ölçüm										

Fenertepe örnekleme noktasında yazın yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.21’de gösterilmiştir.



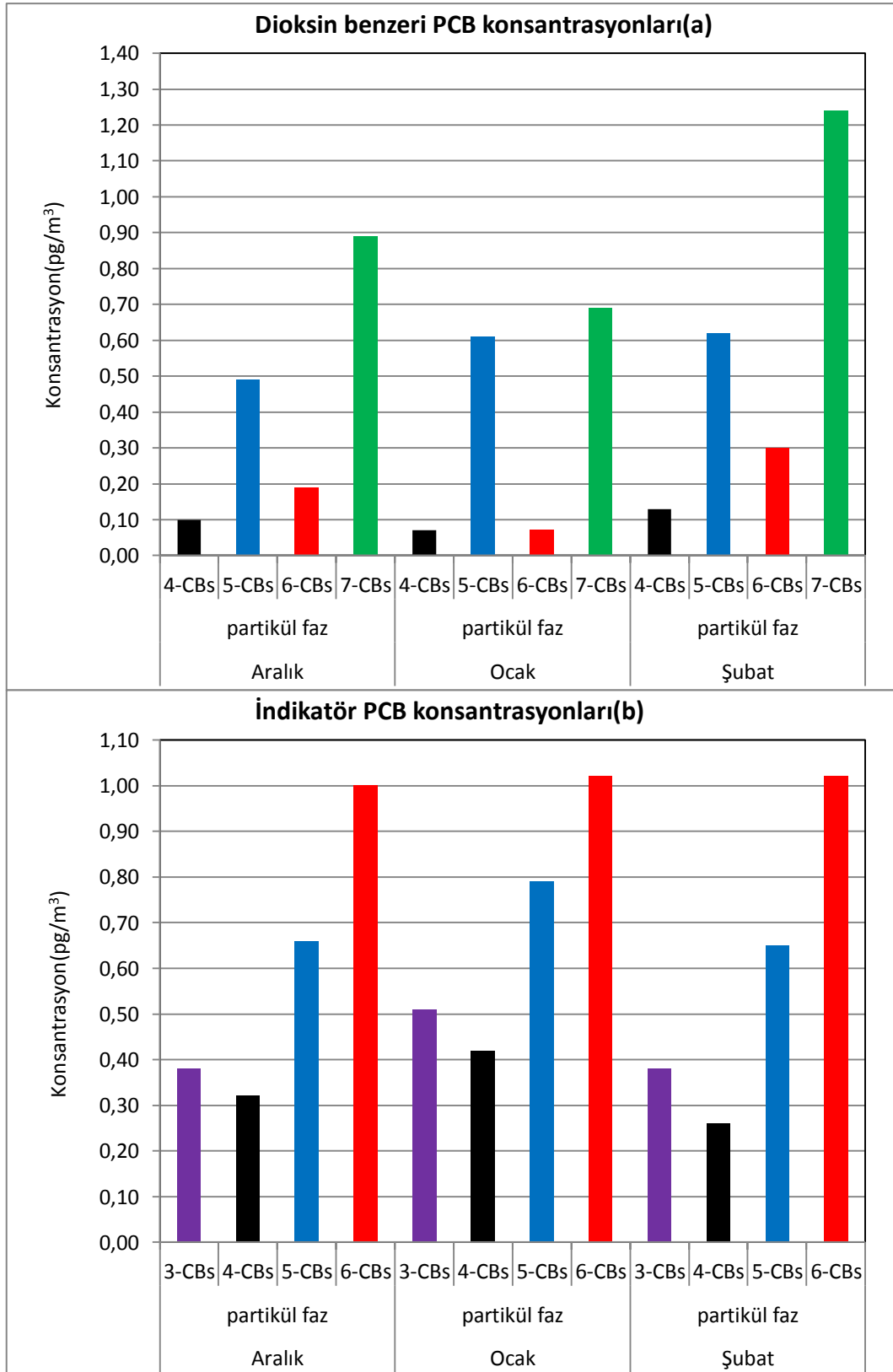
Şekil 4.21 Fenertepe örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Fenertepe örnekleme noktasında yazın ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla diğer örnekleme noktalarında olduğu gibi daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Toplam dioksin benzeri PCB 2,85 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 10,58 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. 7 klorlu bifeniller(CB'ler) tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Haziran ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %51,67 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%40,0), 6-CB'ler (%5,0), 4-CB'ler (%3,33) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%39,20) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%37,57), 4-CB'ler(%13,64) ve 6-CB'ler(%9,66) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında 7-CB'ler haziran ve temmuz aylarına benzer şekilde homolog gruplar içerisinde yüksek(%53,06) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%34,69), 6-CB'ler(%8,16) ve 4-CB'ler(%4,08) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz (1,76 pg/m³) > Haziran (0,60 pg/m³) > Ağustos(0,49 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde Temmuz ayında 3-klorlu bifeniller (CB'ler) baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Temmuz ayında %64,21 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%13,71), 5-CB'ler (%12,17), 4-CB'ler (%10,91) olarak belirlenmiştir. Haziran ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu %32,32 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%25,61), 5-CB'ler (%24,39), 4-CB'ler (%10,91) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında da benzer şekilde 6-CB'ler (%34,91) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%25,47), 5-CB'ler(%22,64) ve 4-CB'ler(%16,98) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz (7,88 pg/m³) > Haziran (1,64 pg/m³) > Ağustos (1,06 pg/m³) olmak üzere en yüksek Temmuz ayında ölçülmüştür. Fenertepe'de sonbahar mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



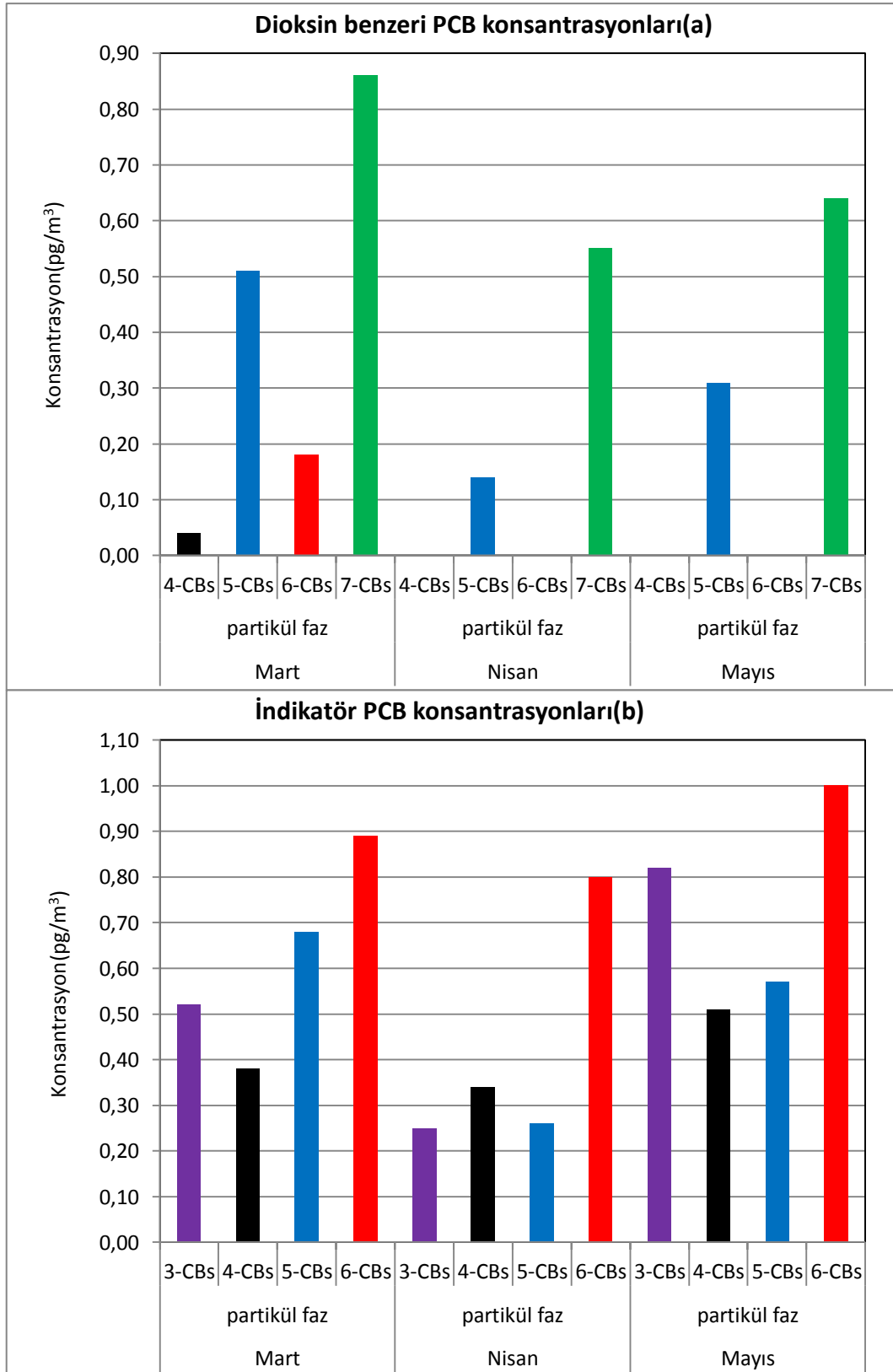
Şekil 4.22 Fenertepe örnekleme noktasında sonbahar ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Fenertepe örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Toplam dioksin benzeri PCB 3,68 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 12,01 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde Ekim ve Kasım aylarında yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Tüm aylarda diğer iki örnekleme noktasından farklı olarak 6-CB'lere rastlanmamıştır. Eylül ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %37,93 oranla 7-CB'ler ile 4-CB'ler oluşturmuş, 5-CB'ler ise %24,14 olarak belirlenmiştir. Ekim ayında ise 7-CB'ler (%45,99) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%40,15) ve 4-CB'ler (%13,87) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da 7-CB'ler ekim ayına benzer şekilde homolog gruplar içerisinde baskın (%67,82) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%29,70) ve 4-CB'ler (%2,48) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre biraz daha yüksek çıkmıştır. Aylara göre partikül faz konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Kasım (2,02 pg/m³) >Ekim (1,37pg/m³) >Eylül (0,29 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de diğer örnekleme noktalarına benzer şekilde Ekim ayı hariç tüm aylarda 6 klorlu bifeniller ağırlıkta çıkmıştır. Yaz aylarının aksine özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Eylül ayında %45,95 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%24,32), 4-CB'ler (%20,27), 5-CB'ler (%9,46) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu Davutpaşa ve Beşiktaş örnekleme noktalarında olduğu gibi %63,57 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%15,35), 5-CB'ler (%11,47), 4-CB'ler (%9,61) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da Eylül ayına benzer şekilde 6-CB'ler (%37,55) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%28,84), 5-CB'ler (%19,71) ve 4-CB'ler (%13,90) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam partikül faz indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ekim (6,45 pg/m³) >Kasım (4,82 pg/m³) >Eylül (0,74 pg/m³) olmak üzere en yüksek Ekim ayında ölçülmüştür. Fenertepe'de kış mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.23'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Fenertepe örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

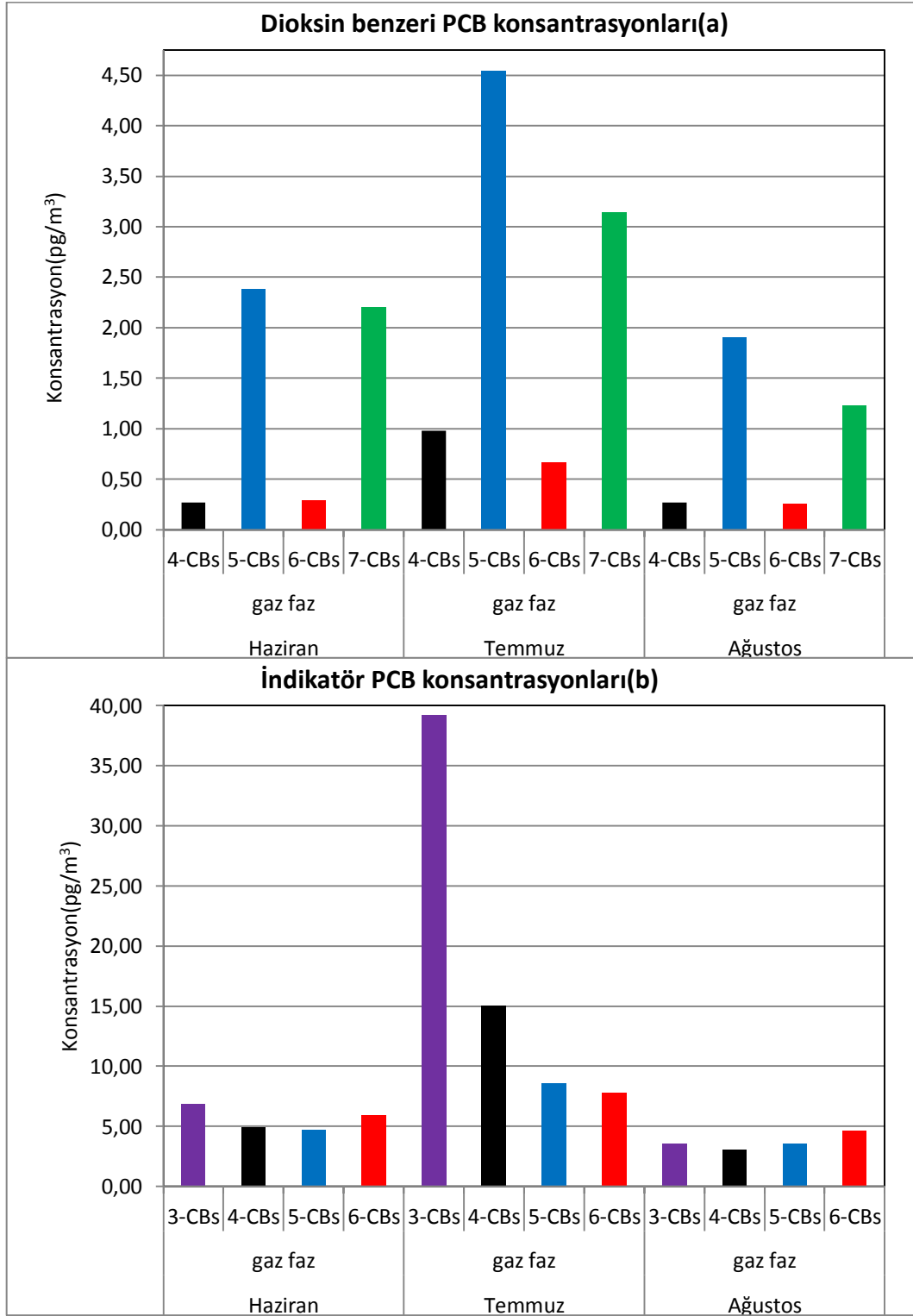
Fenertepe örnekleme noktasında kışın ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz ve sonbahar mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $5,4 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $7,41 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer mevsimlere benzer şekilde tüm aylarda yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Aralık ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %53,29 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%29,34), 6-CB'ler (%11,38), 4-CB'ler (%5,99) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%47,92) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%42,36), 6-CB'ler ve 4-CB'ler (%4,86) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da 7-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%54,15) olarak belirlenmiştir. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%27,07), 6-CB'ler (%13,10) ve 4-CB'ler (%5,68) oranında belirlenmiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Şubat ($2,29 \text{ pg/m}^3$) >Aralık ($1,67 \text{ pg/m}^3$) >Ocak ($1,44 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde tüm aylarda 6 klorlu bifeniller ağırlıkta çıkmıştır. Yaz ve sonbahar aylarına benzer şekilde özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Aralık ayında %42,37 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%27,97), 3-CB'ler (%16,10), 4-CB'ler (%13,56) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %37,23 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%28,83), 3-CB'ler (%18,61), 4-CB'ler (%15,33) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 6-CB'ler (%44,16) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%28,14) 3-CB'ler(%16,45) ve 4-CB'ler(%11,26) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ocak ($2,74 \text{ pg/m}^3$) >Aralık ($2,36 \text{ pg/m}^3$) >Şubat ($2,31 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Ocak ayında ölçülmüştür. Fenertepe'de ilkbahar mevsiminde yapılan partikül faz ölçüm sonuçları Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24 Fenertepe örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

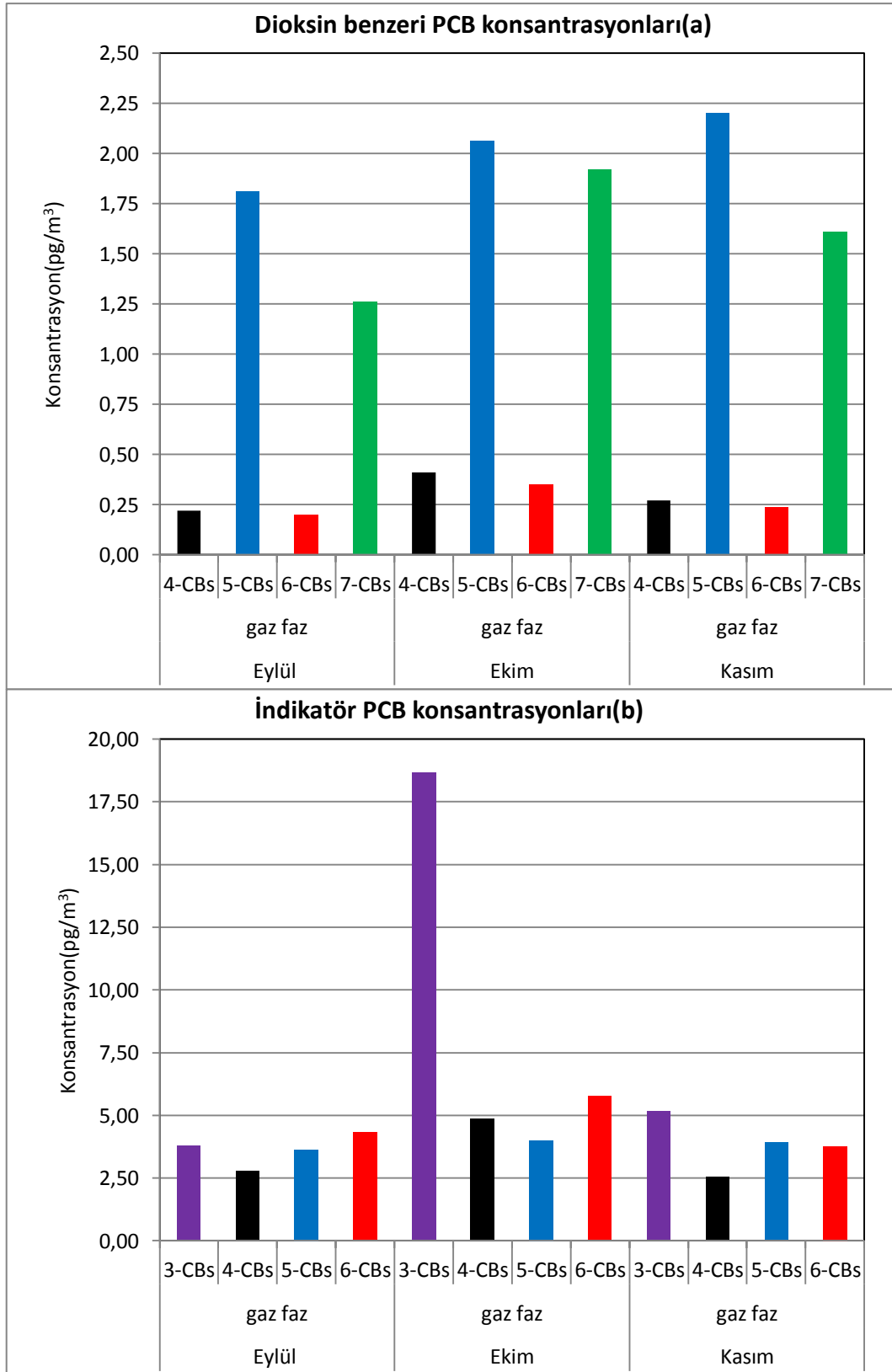
Fenertepe örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen partikül faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz, sonbahar ve kış mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamının yaz mevsiminden yüksek kış ve sonbahar mevsimlerinden düşük olduğu tespit edilmiştir. Toplam dioksin benzeri PCB 3,23 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 7,02 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer mevsimlere benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri(7-CB) ağırlıkta çıkmıştır. Mart ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %54,09 oranla 7-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%32,08), 6-CB'ler (%11,32), 4-CB'ler (%2,52) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde 7-CB'ler (%79,71) baskın halde bulunmuştur. 5-CB'ler (%20,29) olarak belirlenmiş ancak 4-CB'ler ve 6-CB'lere ise rastlanmamıştır. Mayıs ayında da 7-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%67,37) 5-CB'ler ise %33,82 oranında tespit edilmiştir. Nisan ayına benzer şekilde 6-CB'ler ve 4-CB'ler ise belirlenmemiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Mart (1,59pg/m³) >Mayıs (0,95 pg/m³) >Nisan (0,69 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de tüm aylarda yüksek molekül ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Özellikle 6-klorlu bifeniller (CB'ler) tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Mart ayında %36,03 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%27,53), 3-CB'ler (%21,05), 4-CB'ler (%15,38) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde homolog grupları içinde en büyük grubu %48,48 oranla 6-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%20,61), 5-CB'ler (%15,76), 3-CB'ler (%15,15) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında da 6-CB'ler (%34,48) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%28,28) 5-CB'ler(%19,66) ve 4-CB'ler(%17,59) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Mayıs(2,9 pg/m³) >Mart(2,47 pg/m³) >Nisan(1,65 pg/m³) olmak üzere en yüksek Mayıs ayında ölçülmüştür. Mevsimlere göre toplam dioksin benzeri partikül faz PCB konsantrasyonları 5,40 pg/m³ olarak en yüksek kışın, en düşük ise yazın 2,85 pg/m³ olarak belirlenmiştir. Konsantrasyonlar diğer örnekleme noktalarından düşük olmakla birlikte mevsimsel olarak benzer özellik göstermektedir. Toplam indikatör PCB konsantrasyonları diğer örnekleme noktalarında olduğu gibi sonbahar(12,01 pg/m³) > yaz(10,58 pg/m³) > kışın(7,41 pg/m³) > ilkbahar(7,02 pg/m³) şeklinde en yüksek

sonbahar ayında ölçülmüştür. Fenertepe örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz PCB konsantrasyonları Şekil 4.25’de gösterilmiştir.



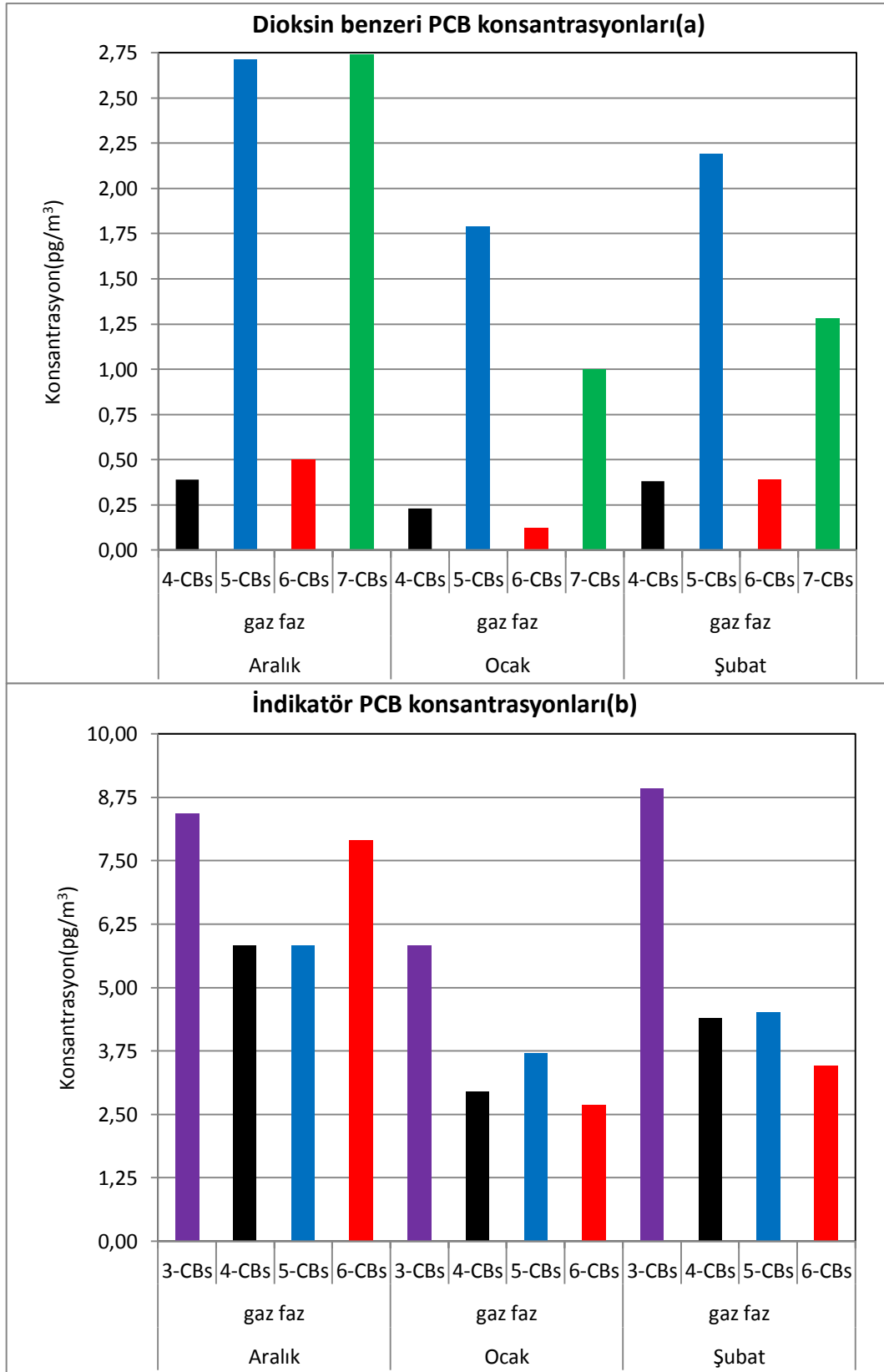
Şekil 4.25 Fenertepe örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Fenertepe örnekleme noktasında yazın ölçülen gaz faz PCB konsantrasyonları incelendiğinde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla çok düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $18,11 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $107,68 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda Davutpaşa ve Beşiktaş örnekleme noktalarına benzer şekilde 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. 5 klorlu bifeniller(CB'ler) tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Haziran ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %46,30 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%42,80), 6-CB'ler (%5,64), 4-CB'ler (%5,25) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%48,71) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%33,69), 4-CB'ler(%10,52) ve 6-CB'ler(%7,08) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında da 5-CB'ler %52,05 oranla homolog grupların yaklaşık yarısını oluşturmuştur. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%33,70), 4-CB'ler (%7,40) ve 6-CB'ler (%6,85) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz($9,32 \text{ pg/m}^3$) > Haziran($5,14 \text{ pg/m}^3$) > Ağustos($3,65 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türlerinde ise Ağustos ayı hariç düşük molekül ağırlıklı homolog grupları baskın çıkmıştır. Homolog grupları içinde en büyük grubu haziran ayında %30,56 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%26,40), 4-CB'ler (%21,92), 5-CB'ler (%21,12) olarak belirlenmiştir. Temmuz ayında da en büyük grubu %55,56 oranla 3-CB'ler oluşturmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler(%21,26), 5-CB'ler(%12,15), 6-CB'ler(%11,04) olarak belirlenmiştir. Ağustos ayında ise diğer ayların aksine 6-CB'ler (%31,35) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler(%24,10), 3-CB'ler(%23,76) ve 4-CB'ler(%20,79) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Temmuz ($70,56 \text{ pg/m}^3$) > Haziran ($22,35 \text{ pg/m}^3$) > Ağustos ($14,77 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Temmuz ayında ölçülmüştür. Fenertepe örnekleme noktasında yazın yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %90,4 gaz faz %9,6 oranında ise partikül fazda olmak üzere literatür değerleriyle benzer olduğu görülmüştür. Fenertepe'de sonbahar mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



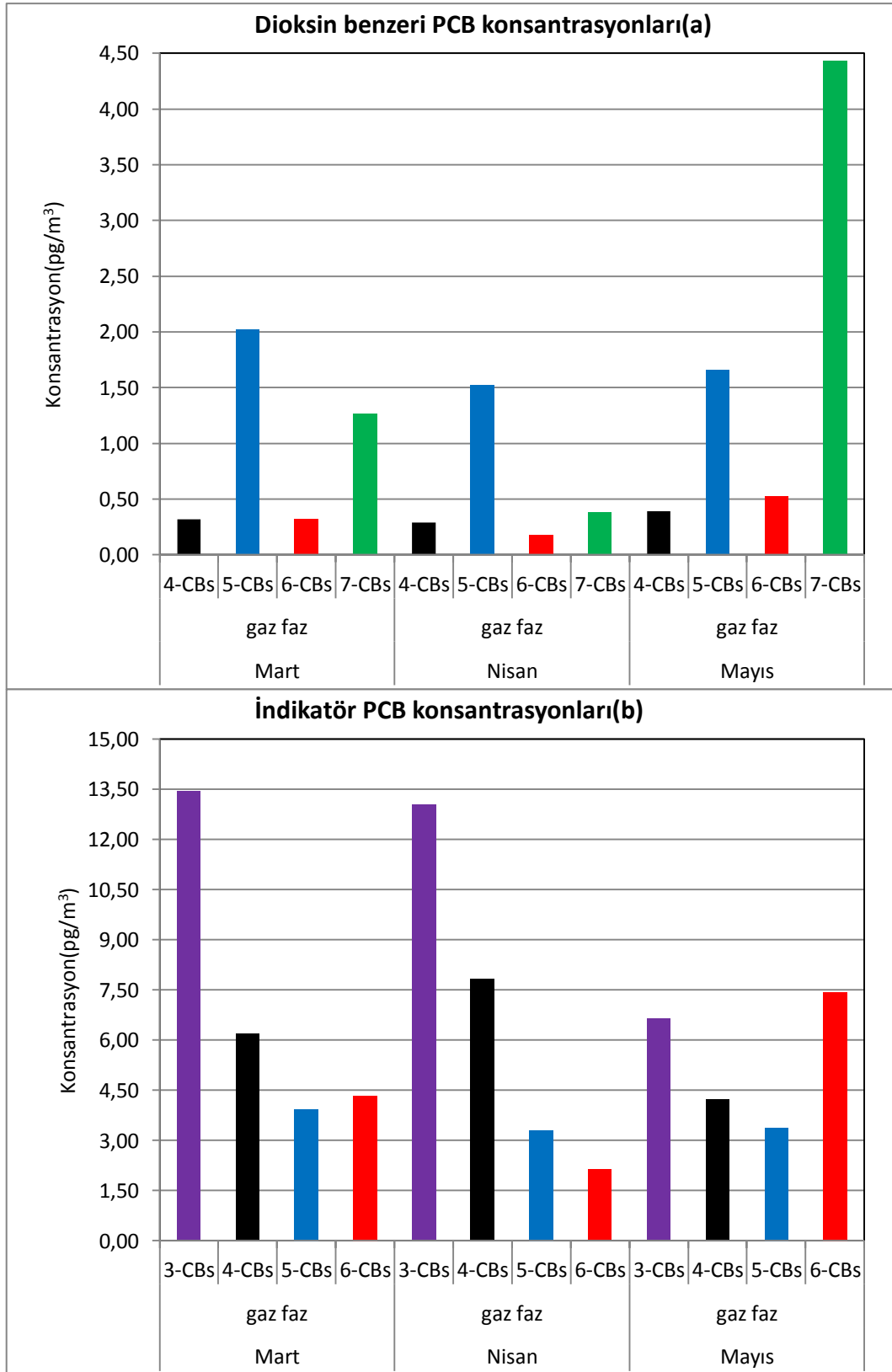
Şekil 4.26 Fenertepe örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Fenertepe örnekleme noktasında sonbaharda ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde toplam dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) konsantrasyonu $12,55 \text{ pg/m}^3$, indikatör PCB(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) konsantrasyonu da $63,20 \text{ pg/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Yaz mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde tüm aylarda yaz aylarında olduğu gibi 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Eylül ayında 5-CB'ler homolog grupları içinde %51,86 oranla en büyük grubu oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%36,10), 4-CB'ler (%6,30), 6-CB'ler (%5,73) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında da 5-CB'ler (%43,46) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%40,51), 4-CB'ler (%8,65) ve 6-CB'ler (%7,38) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da eylül ve ekim aylarına benzer şekilde 5-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%50,93) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%37,27), 4-CB'ler (%6,25) ve 6-CB'ler (%5,56) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre daha düşük çıkmıştır. Davutpaşa ve Beşiktaş örnekleme noktalarında da aynı durum söz konusu olmuştur. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Ekim ($4,74 \text{ pg/m}^3$) > Kasım ($4,32 \text{ pg/m}^3$) > Eylül ($3,49 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde ise Eylül ayı hariç 3-klorlu bifeniller(CB'ler) tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Eylül ayında homolog grupları içerisinde 6-CB'ler %29,68 oranla en büyük grubu oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%26,10), 5-CB'ler (%25,07), 4-CB'ler (%19,15) olarak belirlenmiştir. Ekim ayında ise homolog grupları içinde en büyük grubu %56,07 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%17,30), 4-CB'ler (%14,65), 5-CB'ler (%11,98) olarak belirlenmiştir. Kasım ayında da 3-CB'ler (%33,55) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5CB'ler (%25,49), 6-CB'ler (%24,51) ve 4-CB'ler (%16,45) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Ekim($33,30 \text{ pg/m}^3$) > Kasım($15,38 \text{ pg/m}^3$) > Eylül ($14,52 \text{ pg/m}^3$) olmak üzere en yüksek Ekim ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %82,8'inin gaz faz %17,2'sinin ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir. Fenertepe'de kış mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.27'de gösterilmiştir.



Şekil 4.27 Fenertepe örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Fenertepe örnekleme noktasında kışın ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz ve sonbahar mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonu $13,72 \text{ pg/m}^3$ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı $64,44 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer aylarda olduğu gibi genellikle 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Homolog dağılım bu mevsimde de diğer örnekleme noktalarıyla benzer özellik göstermiştir. Aralık ayında diğer aylardan farklı olarak homolog grupları içinde %43,22 oranla 7-CB'ler baskın olmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%42,74), 6-CB'ler(%7,89) ve 4-CB'ler (%6,15) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında ise 5-CB'ler (%57,01) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%31,85), 4-CB'ler (%7,32) ve 6-CB'ler(%3,82) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da 5-CB'ler Ocak ayına benzer homolog gruplar içerisinde baskın (%51,65) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 7-CB'ler (%30,19), 6-CB'ler (%9,20) ve 4-CB'ler (%8,96) takip etmiştir. Homolog gruplar içinde aylara göre toplam dioksin benzeri PCB konsantrasyonları yaz aylarına göre düşük sonbahar aylarına göre ise biraz daha yüksek çıkmıştır. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Aralık ($6,34 \text{ pg/m}^3$) > Şubat ($4,24 \text{ pg/m}^3$) > Ocak ($3,14 \text{ pg/m}^3$) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde tüm aylarda 3 klorlu bifeniller tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu Aralık ayında %30,14 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 6-CB'ler (%28,28), 4-CB'ler ve 5-CB'ler (%20,81) olarak belirlenmiştir. Ocak ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %38,37 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%24,39), 4-CB'ler (%19,51), 6-CB'ler (%17,73) olarak belirlenmiştir. Şubat ayında da benzer şekilde 3-CB'ler (%41,92) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 5-CB'ler (%21,22) 4-CB'ler(%20,66) ve 6-CB'ler(%16,20) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Aralık ($27,97 \text{ pg/m}^3$) > Şubat ($21,30 \text{ pg/m}^3$) > Ocak ($15,17 \text{ pg/m}^3$) > olmak üzere en yüksek Aralık ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %85,9'u gaz faz %14,1'inin ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir. Fenertepe'de ilkbahar mevsiminde yapılan gaz faz ölçüm sonuçları Şekil 4.28'de gösterilmiştir.

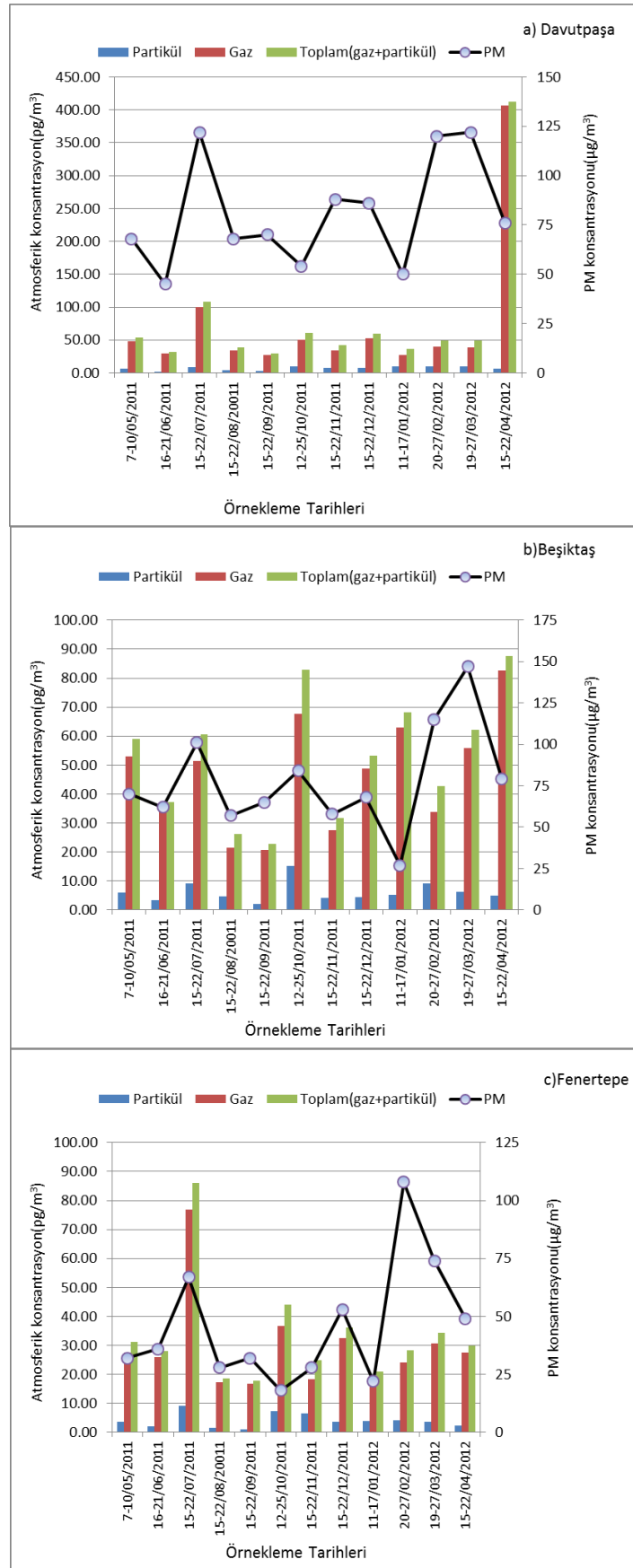


Şekil 4.28 Fenertepe örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz a) dioksin benzeri, b) indikatör PCB konsantrasyonları

Fenertepe örnekleme noktasında ilkbaharda ölçülen gaz faz konsantrasyonları incelendiğinde yaz, sonbahar ve kış mevsimine benzer şekilde dioksin benzeri PCB'lerin(4,5,6 ve 7 klorlu bifeniller) indikatör PCB'lere(3,4,5 ve 6 klorlu bifeniller) oranla daha düşük konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür. Dioksin benzeri PCB konsantrasyonu toplamının diğer örnekleme noktalarından farklı olarak yaz mevsiminden düşük olduğu tespit edilmiştir. Toplam dioksin benzeri PCB 13,29 pg/m³ iken indikatör PCB konsantrasyonu toplamı 75,91 pg/m³'tür. Elde edilen dioksin benzeri PCB türleri içinde diğer mevsimlere benzer şekilde genellikle 5-CB'ler ağırlıkta çıkmıştır. Mart ayında homolog grupları içinde en büyük grubu %51,53 oranla 5-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%32,14 4-CB'ler ve 6-CB'ler (%8,16) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da benzer şekilde 5-CB'ler (%64,14) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 7-CB'ler (%16,03), 4-CB'ler (%12,24) ve 6-CB'ler(%7,59) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında ise diğer ayların aksine 7-CB'ler homolog gruplar içerisinde baskın (%63,29) olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla 5-CB'ler (%23,71), 6-CB'ler (%7,43) ve 4-CB'ler (%5,57) takip etmiştir. Aylara göre konsantrasyon değerleri ise sırasıyla Mayıs (7,0 pg/m³) >Mart (3,92 pg/m³) > Nisan (2,37 pg/m³) şeklindedir. İndikatör PCB türleri içinde de kış aylarına benzer şekilde genellikle düşük molekül ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Homolog grupları içinde en büyük grubu Mart ayında %48,15 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%22,21), 6-CB'ler (%15,55), 5-CB'ler (%14,08) olarak belirlenmiştir. Nisan ayında da homolog grupları içinde en büyük grubu %49,6oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%29,76), 5-CB'ler (%12,54), 6-CB'ler (%8,10) olarak belirlenmiştir. Mayıs ayında ise diğer ayların aksine 6-CB'ler (%34,3) baskın halde bulunmuştur. Diğerleri ise sırasıyla 3-CB'ler (%30,66), 4-CB'ler(%19,46) ve 5-CB'ler(%15,58) olarak belirlenmiştir. Aylara göre toplam indikatör PCB konsantrasyonları ise sırasıyla Mart (27,91 pg/m³) >Nisan (26,31 pg/m³) > Mayıs (21,69 pg/m³) olmak üzere en yüksek Mart ayında ölçülmüştür. Örnekleme noktasında sonbaharda yapılan ölçüm sonuçlarına göre; toplam PCB'lerin %89,7 gaz faz %10,3 ise partikül fazda olduğu belirlenmiştir.

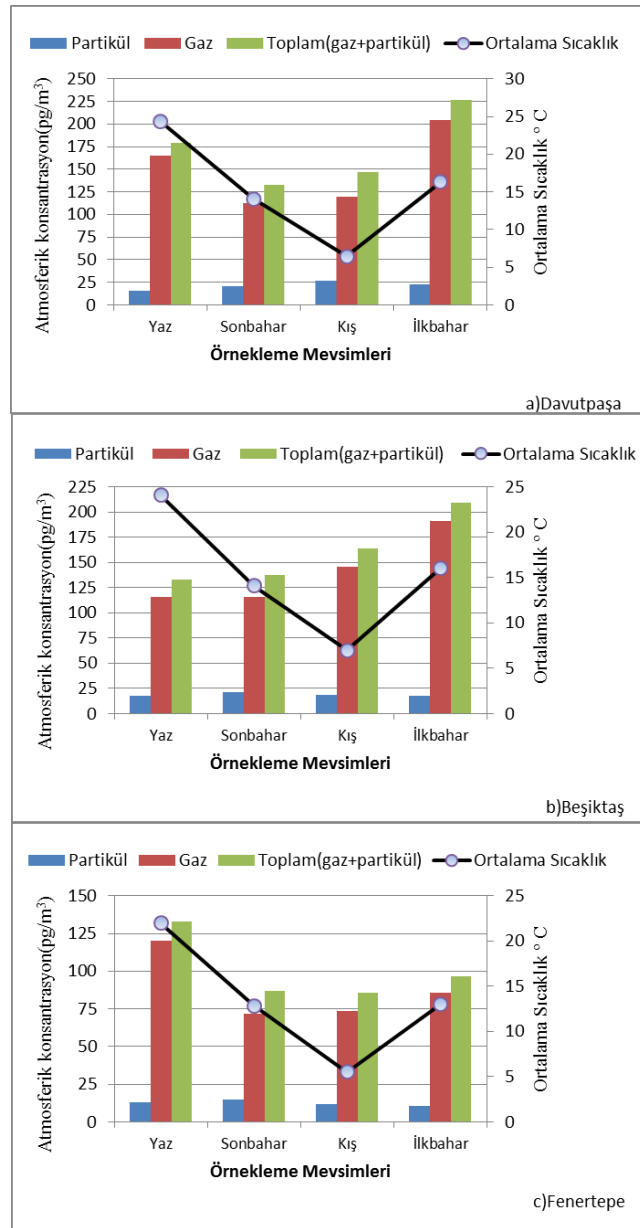
4.4 Atmosferik Konsantrasyonların Ortak Değerlendirmesi

İstanbul'un üç farklı noktasında yapılan bu çalışmada PCB'lerin toplam konsantrasyon dağılımları ve partikül madde(PM) arasındaki ilişki Şekil 4.29'da(a,b,c) gösterilmiştir.



Şekil 4.29 Örneklem bölgelerinde ölçülen toplam PCB(partikül+gaz) konsantrasyonları

Davutpaşa, Beşiktaş ve Fenertepe örnekleme noktalarında PM değerleri ile partikül faz konsantrasyonları arasında yapılan korelasyon analizinde elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0,2132, 0,1549 ve 0,0152'dir. Yani PM değerleri ile partikül faz konsantrasyonları arasında önemli bir istatistiksel ilişki tespit edilmemiştir. PCB konsantrasyonlarıyla ilgili günümüze kadar yapılan çalışmalar yazın ölçülen atmosferik PCB konsantrasyonlarının kışın ölçülen değerlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu amaçla bir yıllık ölçüm periyodunda örnekleme bölgelerinde elde edilen sonuçlar mevsimsel olarak Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30 Örnekleme bölgelerinde mevsimsel olarak ölçülen toplam PCB konsantrasyonları

Üç örnekleme noktasında da genellikle sıcak olan yaz ve ilkbahar aylarında yüksek konsantrasyonlara rastlanmıştır. Bu durumun, hava sıcaklığının yüksek olduğu zamanlarda toprak, su ve sorbentlerde bulunan PCB'lerin sıcaklık etkisiyle buharlaşmasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür [41], [87]. Ayrıca yapılan çalışmalar kentsel ve endüstriyel bölgelerdeki PCB konsantrasyonlarının kırsal bölgelere göre oldukça yüksek olduğunu göstermektedir [88]. Dünyanın bazı bölgelerinde ölçülen PCB konsantrasyonları Çizelge 4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 PCB'lerin bazı bölgelerdeki atmosferik konsantrasyonları (pg/m³)

Bölge	Örnekleme Alanı	Ölçüm Tarihi	Konsantrasyon (pg/m ³)	Kaynak
Japonya	Kentsel	1992 Yaz	0,67 -1,22	[89]
	Kırsal	1992 Kış	0,92 -2,68	
Augsburg, Almanya	Kentsel	1992 -1993	86	[90]
King George Island, Antartika	Yarı Kırsal	12/1995-02/1996	37,4	[91]
Cumbria, UK	Kıyı	1996 -1997	318	[92]
Atina, Yunanistan	Kentsel	07/2000	344,9	[9]
	Kıyı		181,1	
Guangzhou, Çin	Kentsel	06/2004	936 (160–2720) [TSP+Gaz faz]	[93]
Wujing area, Shanghai(Çin)	Endüstriyel	11/2004-09/2005	2017(ND–14149) [PM ₁₀]	[94]
KwaZulu-Natal, Güney Afrika	Endüstriyel/ Kentsel	08/2004- 09/2005	128,4	[95]
Wujing area, Shanghai(Çin)	Endüstriyel	03/2005- 06/2006	(35–14150) [PM ₁₀]	[96]
Taizhou, Çin	Kentsel	06/2007	229 ± 87[TSP+Gaz faz]	[97]

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde kaynak farklılıkları ve mevsimsel şartlara bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilmiştir. Kırsal ve yarıkırsal alanlardaki partikül madde içeriği kentsel alanlardan bir miktar farklıdır çünkü gaz/partikül fazı PCB'leri etkilemektedir [98]. Partikül maddenin organik içeriği fazlar arasındaki YUOB'lerin

transferinde önemli bir rol oynamaktadır [14], [64]. Yani, gaz/partikül fazı yüzdelerinin bu bölgeler arasındaki karakterizasyon farkını yansıttığı söylenebilir.

Bu çalışmada da endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal alan olmak üzere üç farklı örnekleme noktasında ölçüm yapılmıştır. Örnekleme noktalarında bölgesel kaynaklar ve atmosferik taşınmaya bağlı olarak elde edilen değerler değişkenlik göstermiştir. Örnekleme periyodunda elde edilen konsantrasyon değerleri ile literatür değerleri Çizelge 4.5’te özetlenmiştir.

Çizelge 4.5 Dünyada ve ülkemizde bazı bölgelerdeki PCB’lerin(gaz+partikül) atmosferik konsantrasyonları(pg/m³)

Bölge	Çalışma Yılı	n	Örnekleme Alanı	Konsantrasyon (pg/m ³)	Kaynak
Atina, Yunanistan	07/2000	38	Kentsel	349	[11]
Venice Lagün, İtalya	08-09/2022	53	Kentsel	432	[11]
Ansung, Güney Kore	09/2001-07/2002	24	Kırsal	69	[11]
Milwakuee, ABD	06/2001	88	Kentsel	1950	[11]
Venice Lagün, İtalya	03/2002-06/2003	54	Endüstriyel	340	[11]
Birmingham, İngiltere	04/1999-07/2000	41	Kentsel	252	[11]
Bursa, Türkiye	08/2004-05/2005	37	Trafik/Kentsel	434,3	[99]
Bursa, Türkiye	07/2004-05/2005	29	Yarı Kırsal	413,9	[99]
Bursa, Türkiye	07/2004-05/2005	28	Kentsel/Endüstriyel	287,3	[99]
Bursa, Türkiye	08/2004-05/2005	27	Kentsel	435,5	[99]
İzmir Aliğa, Türkiye	2005	36	Kentsel/Endüstriyel	310-3140	[100]
İzmir Güzelyalı, Türkiye	2005	29	Kentsel/Endüstriyel	1720-2120	[100]
İzmir Aliğa, Türkiye	2004-2005	41	Kentsel/Endüstriyel	1160-3370	[101]
Konya Meram, Türkiye	2006-2007	6	Kentsel	110	[102]
Davutpaşa, İstanbul	05/2011-04/2012	19	Kentsel/Endüstriyel	973,2	Bu çalışma
Beşiktaş, İstanbul	05/2011-04/2012	19	Kentsel	633,8	Bu çalışma
Fenertepe, İstanbul	05/2011-04/2012	19	YarıKırsal	72,7	Bu çalışma
n : PCB tür sayısı					

Davutpaşa örnekleme noktası; orta ve küçük ölçekli sanayiler, yerleşim yerleri ve trafik olmak üzere çoklu kaynakların bulunduğu bir bölgeyi temsil etmektedir. PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $84,05 \pm 5,16 \text{ pg/m}^3$ olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer $889,1 \pm 112,25 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Beşiktaş örnekleme noktası ise kentsel bölgeyi temsil etmekte olup PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $74,81 \pm 4,96 \text{ pg/m}^3$ olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer $559,83 \pm 53,62 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Beşiktaş ve Davutpaşa örnekleme noktalarında elde edilen sonuçlar bölgeler arasında çok büyük farklar olmadığını göstermiştir. Toplam konsantrasyondaki farkın da 2012 Nisan ayında Zeytinburnu ilçesindeki tekstil atölyesinden çıkan yangından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu durum; Davutpaşa örnekleme bölgesinin, genellikle etrafındaki endüstri tesislerinin yanı sıra kirlenmiş ortamlardan meydana gelen buharlaşmanın da etkisi altında olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıktaki bu yangın sonucunda sıvı formdaki PCB'lerin aerosol forma dönüşmüş ve bu durum neticesinde inhale edilmiş olabileceği de söylenebilir. Yarı kırsal alan olan Fenertepe örnekleme noktasında da literatürde yapılan çalışmalara benzer şekilde Kentsel ve Endüstriyel bölgeleri temsil eden diğer iki örnekleme noktasından çok daha düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir. PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $15,20 \pm 1,68 \text{ pg/m}^3$ gaz faz konsantrasyonu ise $57,48 \pm 5,72 \text{ pg/m}^3$ olarak ölçülmüştür.

Türkiye'de PCB'lerle ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. 2005'te İzmir'in kırsal bölgesinde yapılan çalışmada yaz ve kış için sırasıyla 314 ve 847 pg/m^3 değerleri ölçülmüştür [100]. Fakat, aynı grup tarafından İzmir'in sanayi/kıyı bölgesinde yürütülen çalışmada yaz ve kış için sırasıyla 3137 ve 1371 pg/m^3 konsantrasyonları elde edilmiştir [103]. Türkiye'nin Orta Anadolu Bölgesinde Konya ilinde yapılan çalışmada ise toplam (Gaz/partikül) PCB konsantrasyonu 2006-2007 numune alma döneminde 110 pg/m^3 olduğu bildirilmiştir [102]. Farklılık; bölgesel farklılıklara ya da ölçülen PCB türüne göre farklılık gösterebilir. Bursa'nın dört farklı noktasında ölçülen toplam (Gaz/Partikül) PCB konsantrasyonları Mudanya, Butal, Uludağ Üniversitesi Kampüsü ve Yavuz Selim için sırasıyla 70 , 394 , 412 , ve 316 pg/m^3 olarak belirlenmiştir [99]. Görüldüğü gibi, kıyı bölgesinde yer alan bölgelerde (İzmir gibi) elde edilen konsantrasyon değerlerinin kentsel alanlara göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Kıyı bölgesinde YUOB'lerin atmosferik konsantrasyonları bazı kentsel bölgelerle

karşılaştırıldığında benzerlikler olduğu da görülmektedir [99]. Denizden buharlaşma ve aerosollerle taşınımın bu farka neden olduğu söylenebilir.

4.5 Gaz Faz PCB Konsanrasyonları ile Hava Sıcaklığı Arasındaki İlişki

Yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOBlerin) atmosferik konsantrasyonlarının sıcaklık ile sıkı bir ilişkiye sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda Dünya yüzeyindeki uçuculuğu gösteren hava konsantrasyonlarındaki artış bu kimyasalların hareketinde önemli bir faktördür. Bir kısım çalışanlar göstermiştir ki su [104], havadaki partiküller [105], vejetasyon [106], kar [107] vs. gibi pek çok tipteki yüzeylerde sıcaklığın artışıyla atmosferik konsantrasyon artar. Bu durum Clapeyron denkleminde açıklanan (Bölüm 2) sıvı-buhar dengesi teorisi ile tutarlıdır. Böylece sıcaklığın tersinin fonksiyonu olarak kısmi buhar basıncının doğal logaritmasının grafiğinin negatif eğimi buharlaşma ısısının gaz sabitine bölümüne eşit olan düz bir doğru verecektir. Kısmi buhar basıncı değişen birimler boyunca hava konsantrasyonu ve ideal gaz yasası ile ilgili olduğu için hava konsantrasyonuna karşı sıcaklığın tersi ile çizilen grafik benzer bir eğim verecektir (hava sıcaklığında oluşan değişimle değişen yoğunluk ile küçük miktarda değişir) ve farklı bir sabite (kesişim) sahip olacaktır.

Sistem dengedeyken faz geçişinin sıcaklık bağımlılığı Clausius-Clapeyron eşitliği ile ifade edilebilir.

$$\ln P = (-\Delta H_v/R)(1/T) + \text{sabit}, \quad (4.1)$$

P : Yarı uçucu organik bileşiğin gaz faz kısmi basıncı (atm),

ΔH_v : Buharlaşma entalpisi (kJ/mol),

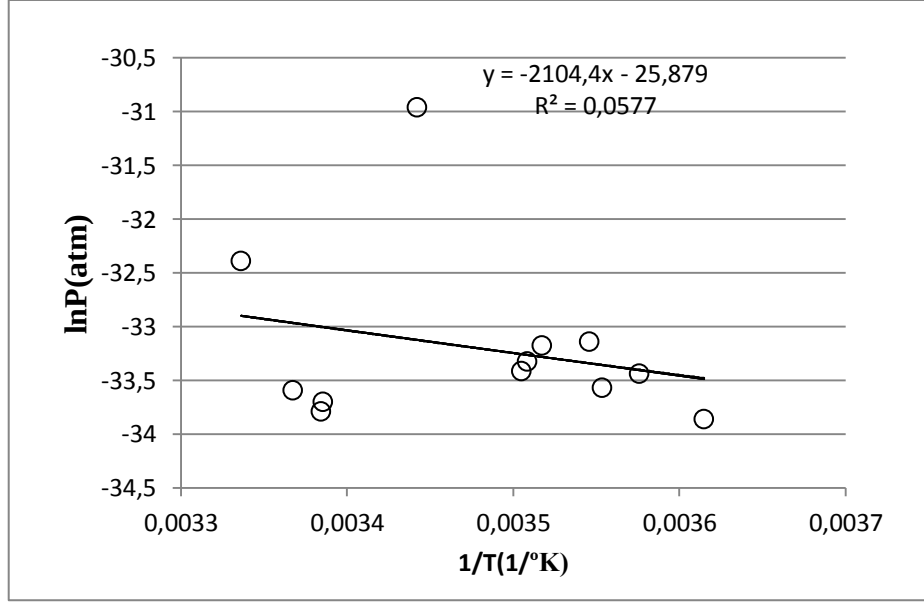
R : Gaz sabiti (0,0821 L atm mol⁻¹ K⁻¹),

T : Örnekleme periyodunda ortalama atmosferik sıcaklık (K)

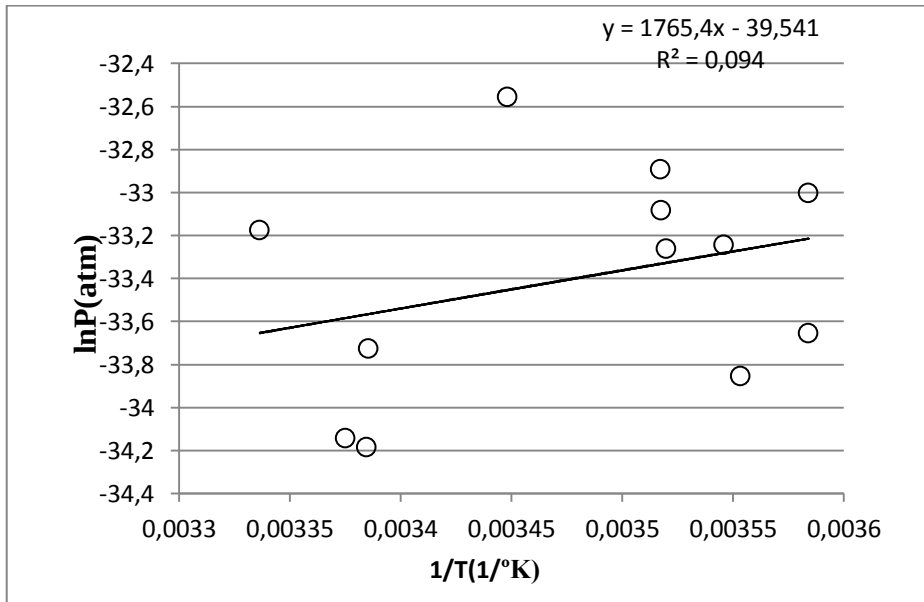
(4.1) eşitliğinde gaz faz derişimler ideal gaz denklemi gereği kısmi basınç (P, atm) olarak ifade edilmiş olup bu derişimlere karşılık gelen hava sıcaklığı (T, ° K) ile ters orantılı olarak ilişkilendirilmiştir. Eğim değeri (m) ve kesme noktası değeri (b) bu lineer ilişki kullanılarak Denklem (3.2) [$\ln P = m(1/T) + b$] ile belirlenmiştir.

Clausius-Clapeyron eğrileri 3 örnekleme bölgesi için çizilmiştir. Ölçüm zamanında, yarı uçucu organik bileşiklerin basıncına karşı sıcaklığın tersi ile çizilen grafik (Clausius-Clapeyron grafikleri) yüzeylerde lokal hava çevrimini anlamak için kullanılmıştır.

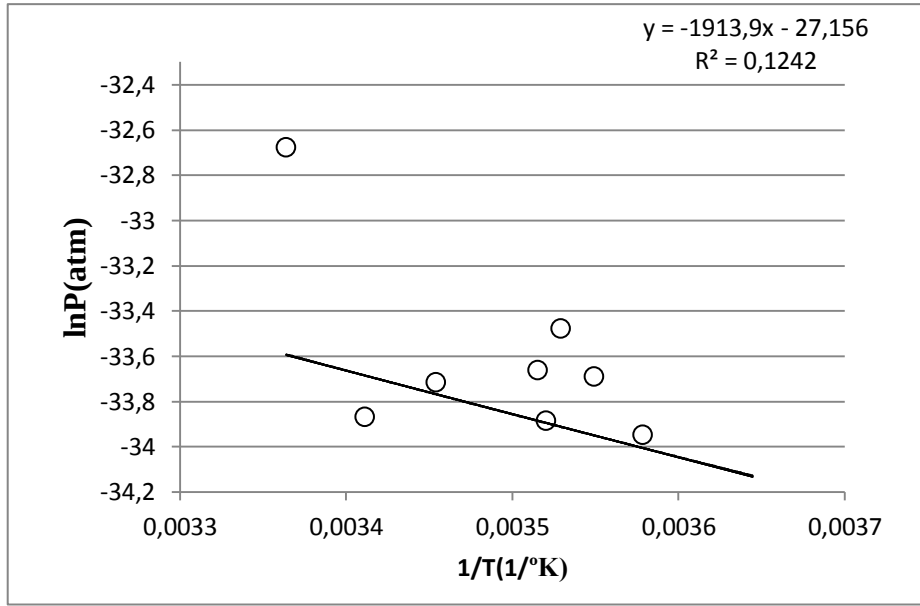
Davutpaşa ve Fenertepe bölgelerinde sırasıyla -2104,4 ile -1913,9 eğim değerleri elde edilmiştir. Ayrıca gaz faz PCB konsantrasyonları ile hava sıcaklığı arasında önemli bir ilişki tespit edilmemiştir (Şekil 4.31. ve Şekil 4.33). Beşiktaş ölçüm noktasında ise diğer iki örnekleme alanından farklı olarak +1765,4 eğim değeri belirlenmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.31 Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği



Şekil 4.32 Beşiktaş örnekleme noktası için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği



Şekil 4.33 Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği

Hipoteze göre, $\ln P$ 'ye karşılık gelen sıcaklık arasındaki ilişki için çizilen grafiğin eğimi (m) YUOB'lerin atmosferik konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılabilir. Düşük eğim ya da eğim olmaması hava kütlelerinin sıcaklıktan az etkilenen alanlardan taşınımını gösterir. Bu hava kütlelerindeki sıcaklık etkisinin azlığının nedenleri, hava kütlelerinin;

- kirlenmemiş yüzey bölgelerinin kirleticilerin yüzeyde kaybolmasıyla üzerinden geçerek havada düşük stabiliteli hale gelmesi
- nokta kaynak olmayan görece izotermal açık deniz üzerinden geçerek stabil hale gelmesidir [108].

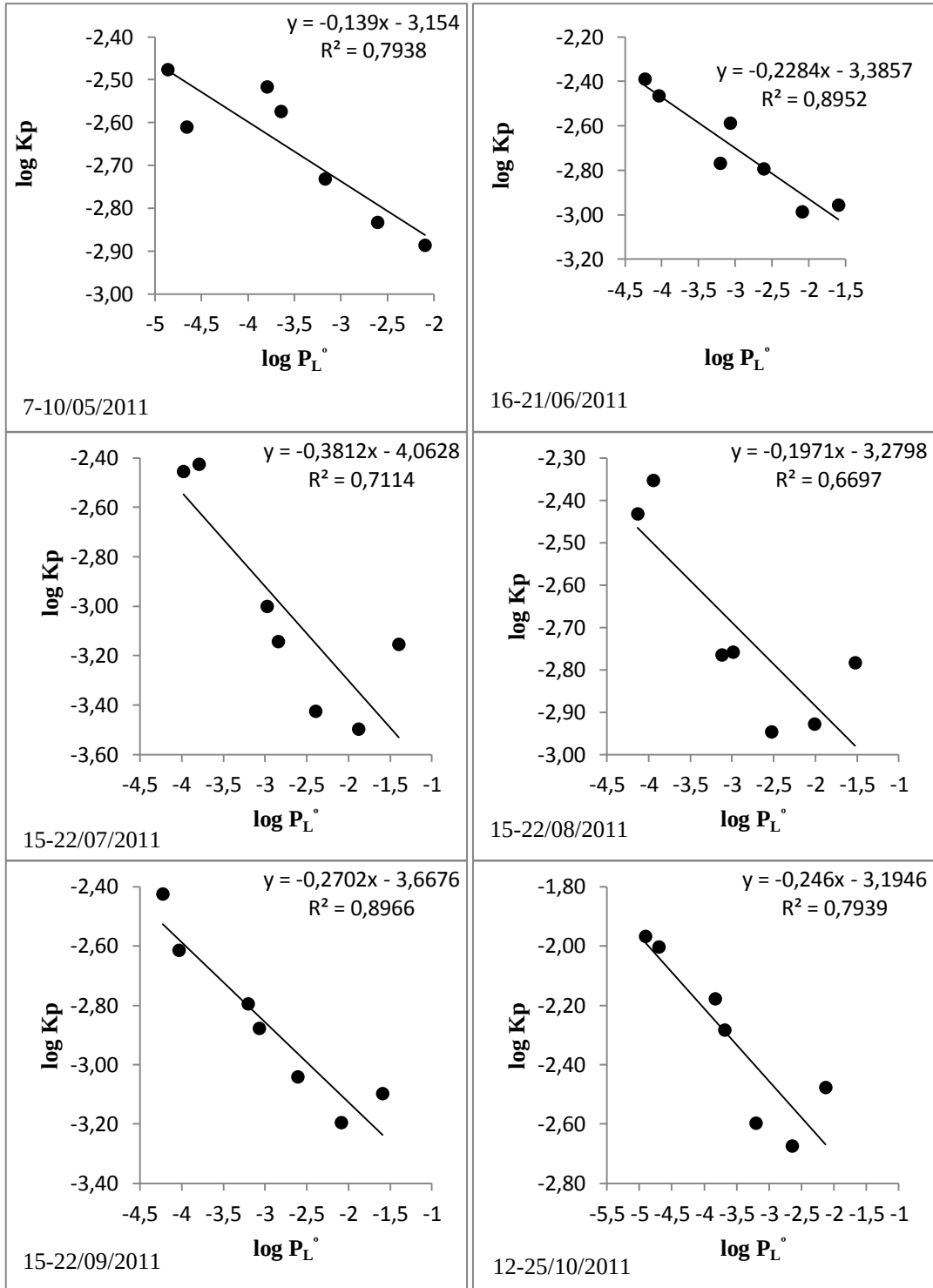
Tüm ölçüm noktalarında sıcaklıkla türler arasında önemli bir ilişki olmadığı görülmüştür. Literatürde toplam PCB'ler için $\ln P$ & $1/T$ Clausius-Clapeyron diyagramında eğim değerleri genellikle negatif (-8503, -4650) çıkarken, bu çalışmada Beşiktaş bölgesinde pozitif bir değer elde edilmiştir. Düşük eğim değerleri genellikle atmosferik taşınmaya bağlanırken yüksek eğim değerleri ise kirlenmiş ortamlardan buharlaşmaya dayandırılmıştır [11]. Literatürde bizim çalışmamıza benzer şekilde pozitif eğim değerlerinin elde edildiği çalışmalar mevcuttur [109].

Örnekleme noktaları arasında türler için elde edilen bu eğim farklılıkları PCB için, hava kütleleriyle kaynak olarak yerel yüzeyler arasındaki, uzun mesafeli taşınımının nispi önemini yansıtmaktadır. Farklı eğimler ayrıca yerel yüzeylerin toprak türü, arazi

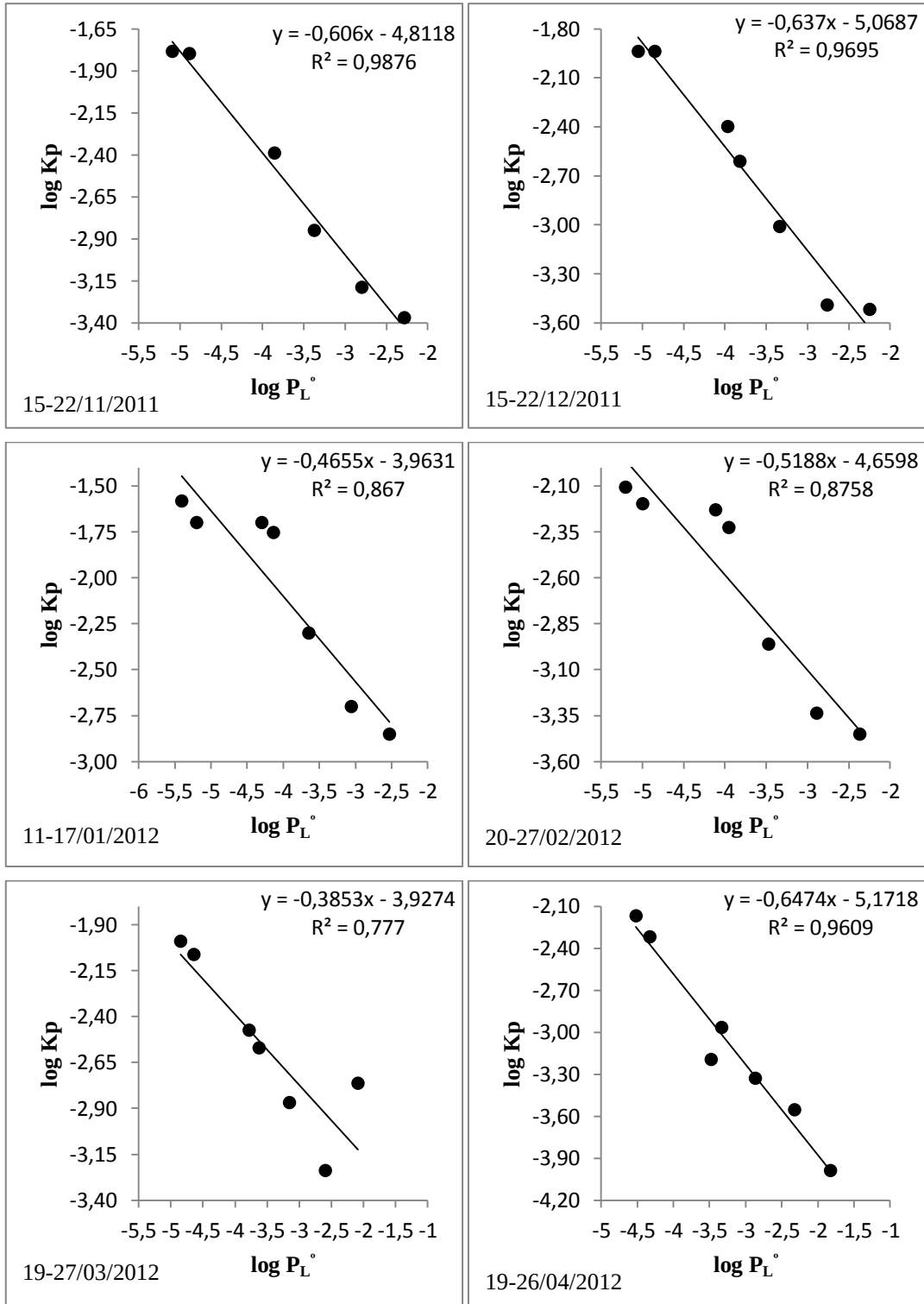
kullanımı, bitki örtüsü türü ve kar örtüsü açısından (uçuculuğu etkilemesinden ve buradaki eğimi etkilemesinden) farklılık gösterdiğini yansıtmaktadır.

4.6 $\log K_p - \log P_L^0$ Modeli

Bu model yarı uçucu organik bileşiklerin bulundukları ortamda adsorbsiyon-desorpsiyon mekanizması ile dağılımlarını esas alan bir modeldir. Gazların aerosol yüzeyine doğru gerçekleşen tersinir adsorpsiyonunu tahmin etmek üzere geliştirilmiş olan bu modelde ($\log P_L^0 = m_L/T + b_L$) denklemine göre hesaplanan P_L^0 değerlerinin logaritmik sonuçlarına karşılık hesaplanan K_p değerlerinin logaritmik sonuçları her örnekleme noktası için grafik haline getirilmiş eğim (m_r) ve kesme noktası (b_r) değerleri hesaplanmıştır. Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan grafikler Şekil 4.34'te gösterilmiştir. Eğim değerleri -0,14 ile -0,65 değerleri arasında değişim gösterirken kesim noktası ise -3,15 ile -5,17 arasında değerler almıştır. Örneklerde ölçülen PCB türlerinin gaz/partikül dağılımının farklılığına bağlı olarak eğim ve kesme değerleri seviyelerinde farklılıklar gözlenmiştir. Aynı zamanda aylık olarak ölçülen PM konsantrasyonundaki farklılıklarında bu değerlerdeki sapmaya önemli etkisi olmuştur. Bir yıllık ölçüm sonucu Davutpaşa örnekleme noktası için elde edilen ortalama eğim ve kesme noktası değerleri sırasıyla $-0,39 \pm 0,18$ ve $-4,03 \pm 0,74$ olarak hesaplanmıştır.



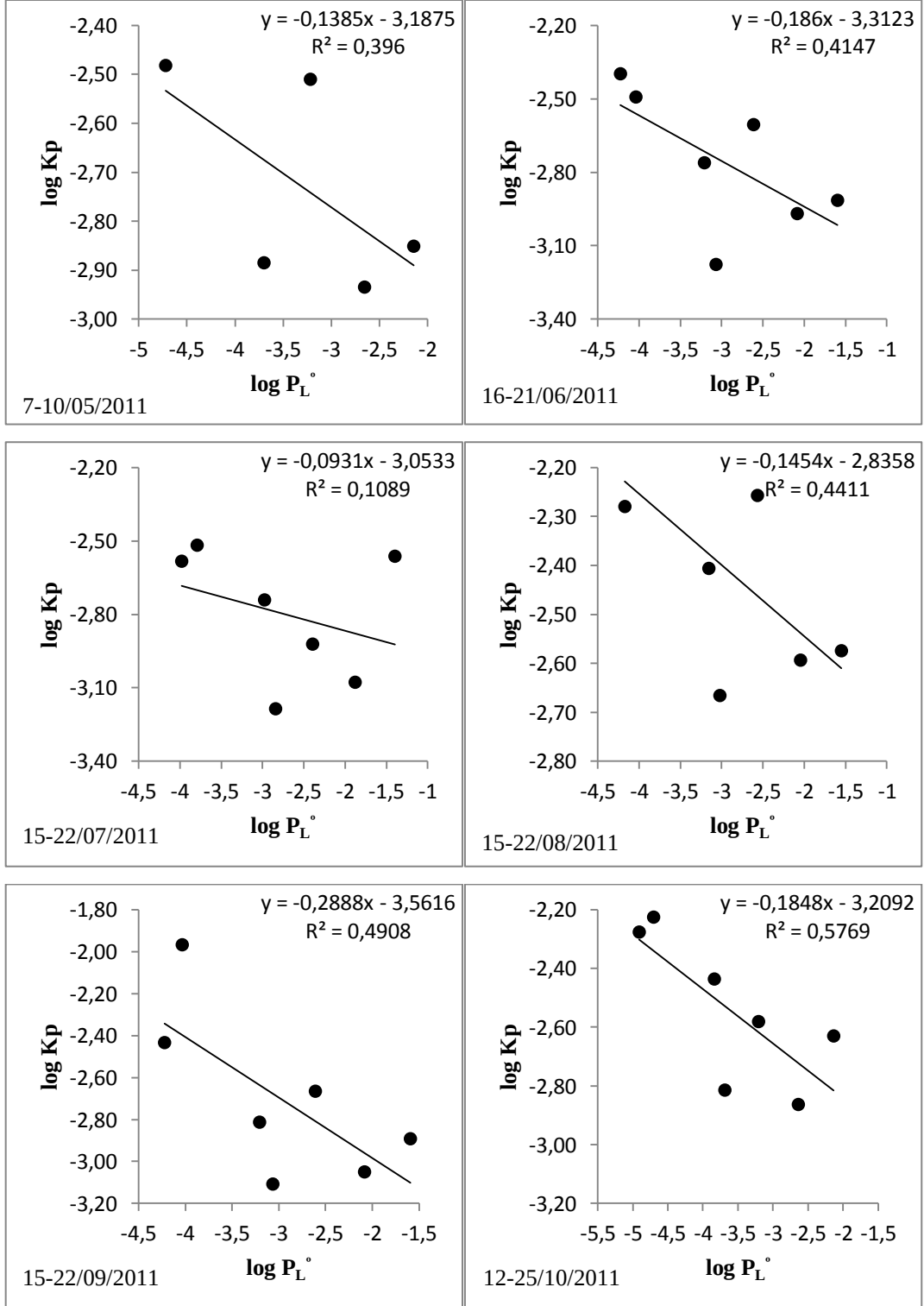
Şekil 4.34 Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p$ - $\log P_L^\circ$ grafikleri



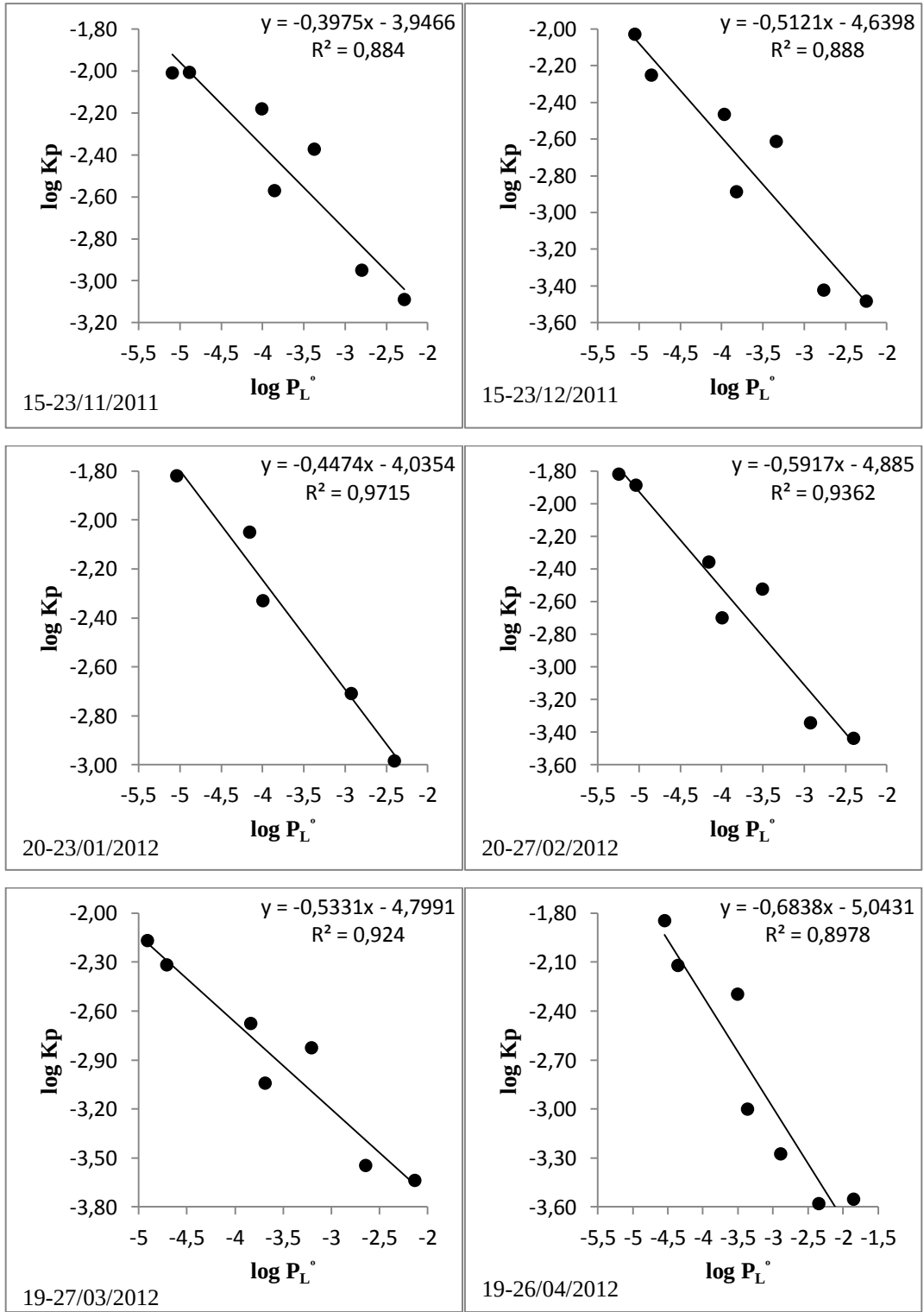
Şekil 4.34 Davutpaşa örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p$ - $\log P_L^\circ$ grafikleri
(Devamı)

Beşiktaş örnekleme noktası için oluşturulan grafikler Şekil 4.35'te gösterilmiştir. Eğim değerleri -0,09 ile -0,68 değerleri arasında değişim gösterirken kesim noktası değerleri ise -2,84 ile -5,04 arasında değişmiştir. Örneklerde ölçülen PCB türlerinin gaz/partikül

dağılımı ve PM knsantrasyonundaki farklılığa bağlı olarak eğim ve kesme noktası değerleri birbirinden farklı çıkmıştır. Ancak elde edilen eğim ve kesme noktası değerleri Davutpaşa örnekleme noktasına benzer şekilde sırasıyla $-0,35 \pm 0,20$ ve $-3,88 \pm 0,79$ olarak hesaplanmıştır.



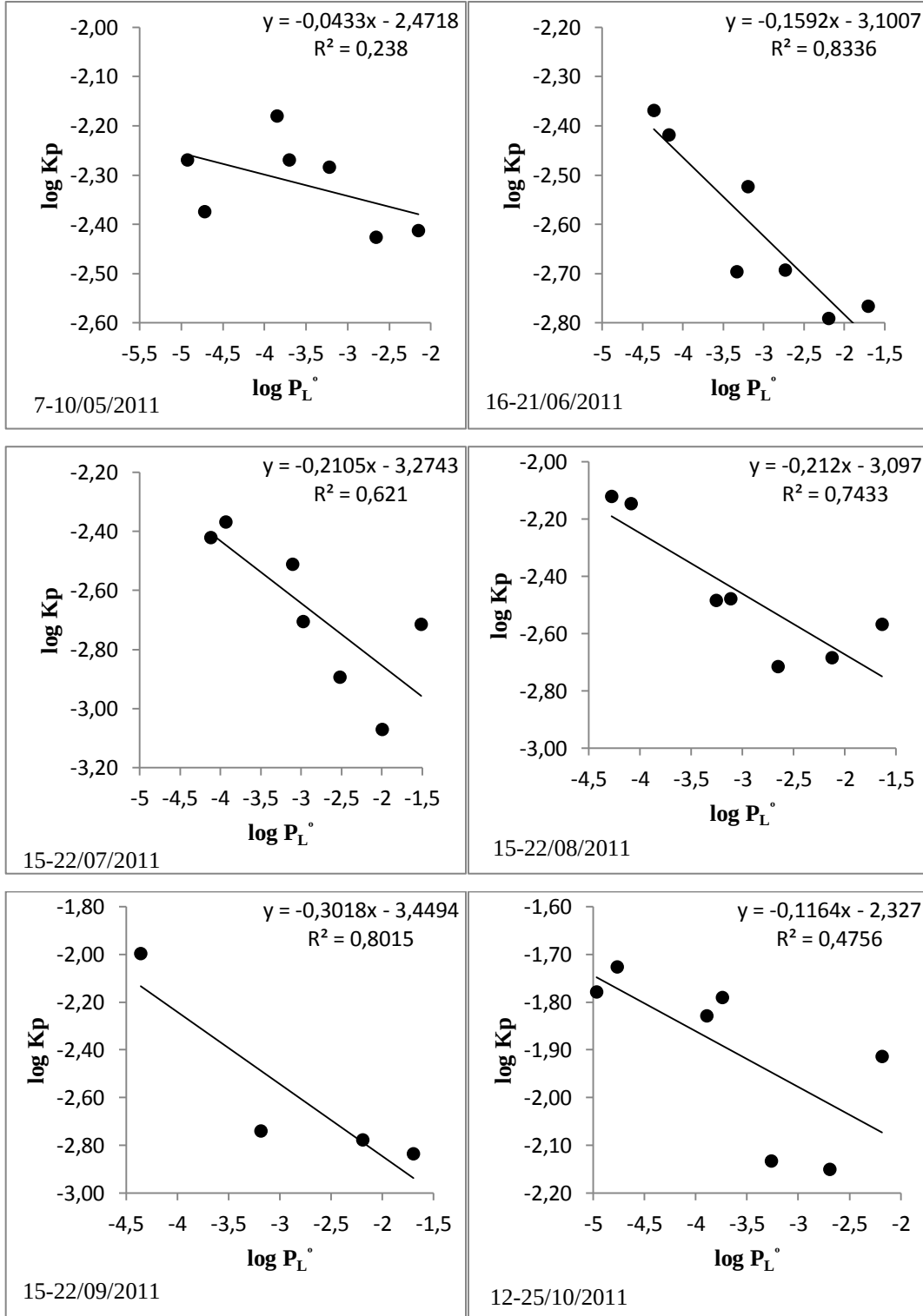
Şekil 4.35 Beşiktaş örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p - \log P_L^\circ$ grafikleri



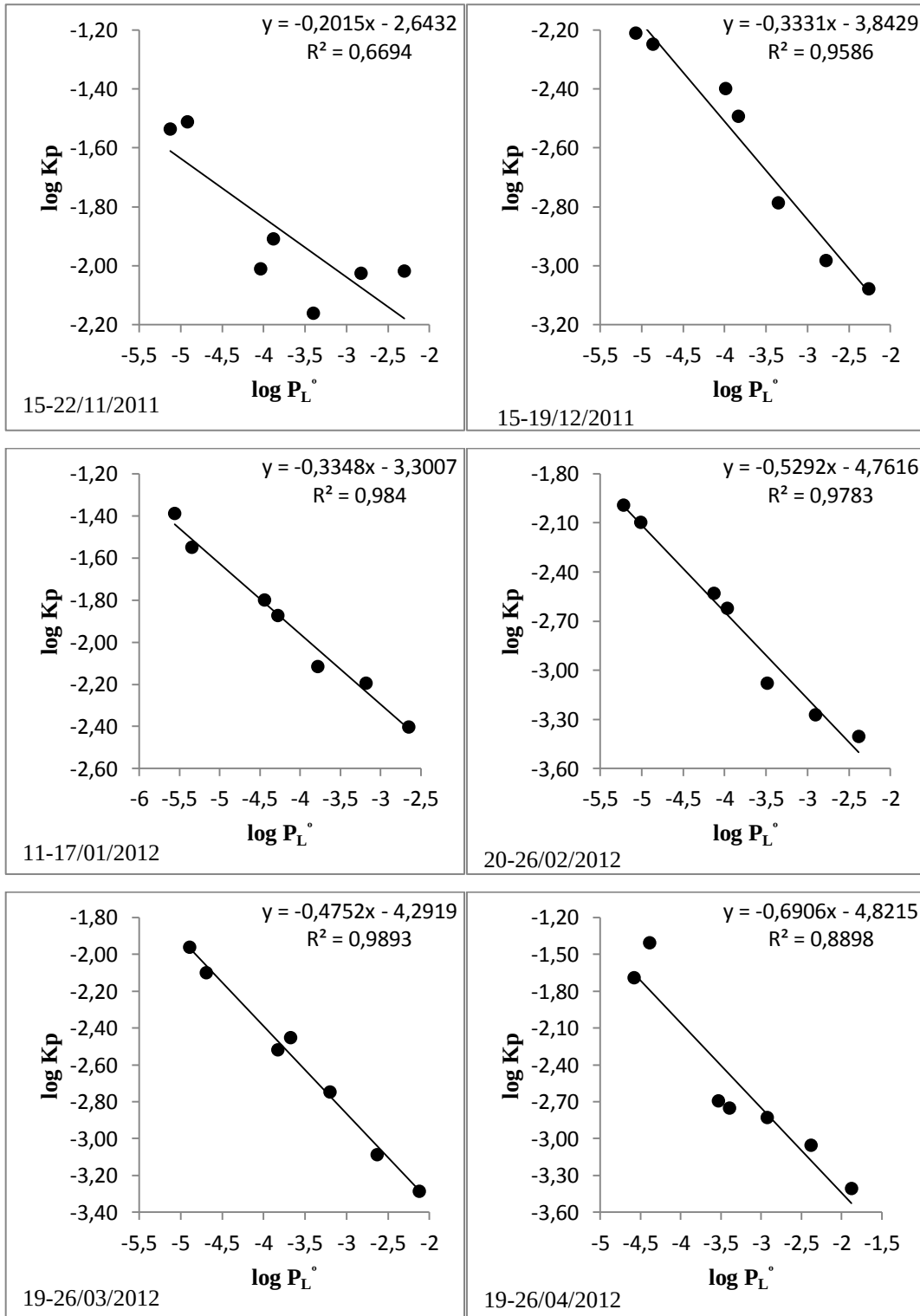
Şekil 4.35 Beşiktaş örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p$ - $\log P_L^\circ$ grafikleri
(Devamı)

Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan grafikler ise Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Eğim değerleri -0,04 ile -0,69 değerleri arasında değişim gösterirken kesim noktası değerleri ise -2,33 ile -4,82 arasında değişmiştir. Örneklerde ölçülen PCB türlerinin

gaz/partikül dağılımı ve PM knsantrasyonundaki farklılığa bağlı olarak eğim ve kesme noktası değerleri birbirinden farklı çıkmıştır. Ancak elde edilen eğim ve kesme noktası değerleri diğer iki örnekleme noktasına benzer şekilde sırasıyla $-0,30 \pm 0,19$ ve $-3,45 \pm 0,83$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.36 Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p$ - $\log P_L^\circ$ grafikleri



Şekil 4.36 Fenertepe örnekleme noktası için oluşturulan $\log K_p$ - $\log P_L^\circ$ grafikleri
(Devamı)

Denge durumunda bazı varsayımlarla(Bölüm 2.6.1’de açıklanmıştı) eğim değerinin -1’e yakın olması beklenirken, örneklemenin tek bir üniform hava kütesinde yapılmaması, aerosol-organik madde fazında aynı aktivite katsayısı (ζ) değeri ile karakterize edilmemeleri ve PCB türlerinin gaz/partikül dağılımlarının farklılıklardan ötürü değişik eğim değerleri elde edilmiştir. Ancak örnekleme noktalarında belirlenen eğim değerlerinin PCB ve PAH bileşikleri için daha önce elde edilen eğim değerleriyle benzer olduğu görülmüştür [11].

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Mayıs 2011 ile Nisan 2012 arasındaki dönemde İstanbul ilinde üç farklı noktadan alınan numunelerle gaz ve partikül fazındaki PCB konsantrasyonları belirlenmiştir. Toplanan numunelerde, 19 PCB türü gaz/partikül fazında araştırılmıştır. Davutpaşa örnekleme noktasında PCB türlerinin toplamının (Σ PCB'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu $84,05 \pm 5,16$ pg/m³ olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer $889,1 \pm 112,25$ pg/m³'tür. Beşiktaş örnekleme noktasında ise PCB türlerinin toplam ortalama partikül faz konsantrasyonu $74,81 \pm 4,96$ pg/m³ iken gaz faz konsantrasyonu $559,83 \pm 53,62$ pg/m³ olarak belirlenmiştir. Yarı kırsal alan olan Fenertepe örnekleme alanı için partikül faz ve gaz PCB konsantrasyonları sırasıyla $15,20 \pm 1,68$ pg/m³ ve $57,48 \pm 5,72$ pg/m³ olarak ölçülmüştür. Homolog grupları içinde düşük molekül ağırlıklı PCB türlerinin (3,4,5 CB'ler) toplam konsantrasyon içerisinde daha baskın olduğu, yüksek molekül ağırlıklı türlerin ise diğerlerine nazaran atmosferdeki konsantrasyonlarının düşük olduğu gözlenmiştir. Bölgelerde düşük klorluların baskın çıkması, çevresindeki kirlenmiş alanlardan hava hareketleri ile taşınarak bölgeye gelmiş olduğunu göstermektedir. Elde edilen konsantrasyon sonuçlarına göre Davutpaşa örnekleme noktasının yakın çevresinde bulunan endüstriler ile İkitelli Organize Sanayi Bölgesindeki döküm ve metal tesislerinin Davutpaşa hava kalitesini etkilediği ve PCB kirliliğine katkıda bulunduğu söylenebilir. Ayrıca 2012 Nisan ayında Zeytinburnu ilçesinde meydana gelen tekstil fabrikası yangını sonucunda hava hareketinin Davutpaşa örnekleme noktasına doğru gerçekleşmesi PCB konsantrasyonun aşırı derecede artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak tüm aylarda Beşiktaş ve Davutpaşa örnekleme noktalarındaki toplam PCB konsantrasyonu yakın iken 2012 Nisan ayındaki yüksek farkın yangın sonucu taşınımından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Çünkü meydana gelen yangın,

PCB türlerinin oluşumuna ve yanma koşullarına bağlı olarak PCB türlerinin dağılımının değişmesine neden olmuştur.

Örnekleme noktalarında PCB türlerinin toplam konsantrasyonuna bakıldığında ise Davutpaşa'da %91,4 Beşiktaş'ta %88,2 ve Fenertepe'de %79,1 oranında gaz fazında olup literatür değerleriyle benzerlik göstermiştir. PCB konsantrasyon değerleri, sıcaklık ve partikül madde konsantrasyonlarıyla ilişkilendirilmiş istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilememiştir. Ölçüm zamanlarında, yarı uçucu organik bileşiklerin basıncına karşı sıcaklığın tersi ile çizilen Clausius-Clapeyron eğrileri yüzeylerde lokal hava çevrimini anlamak için kullanılmıştır. Clausius-Clapeyron grafiklerinde azalan türemiş eğriler hem de doğrusalsızlık, kimyasalın uzun menzilli taşınımının rekabet eden ve yeniden buharlaşma (soğuk-yoğunlaşma ya da çekirge etkisi) süreçlerinden dolayı kaynaklanmaktadır. Grafiklerin eğimlerinin hava su çevriminin ve buharlaşmanın ve ayrıca muhtemel şekilde hava vejetasyon çevriminin bilinen ısılarının beklenileninden daha küçük olduğunu göstermiştir. Ancak diğer ölçüm noktalarından farklı olarak Beşiktaş'ta belirlenen pozitif eğimin lokal çevrime karşı uzun dalga taşınımının olduğunu ve denizden buharlaşmanın önem derecesini gösterdiği kabul edilebilir.

Sonuç olarak İstanbul atmosferinde; termik santraller, petrokimya tesisleri, metal sanayi ve plastik sanayi gibi sabit kaynaklı endüstriyel tesislerden ziyade doğal kaynaklar (yangınlar ile oluşan gaz ve partikül kirleticiler, okyanus ve denizlerden atmosfere karışan aerosoller) yarı uçucu organik kirliliğine neden olmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Buccini, J., (2001) "Implementing Global Action on KOK under the Stockholm Convention" Issues and Opportunities, Abstract Eco Information 2001, Environmental Risks and Global Community, Strategies and, Meeting the Challenges, Argonne Ulusal Laboratuvarı, 14-18 May 2001.
- [2] Park J.S., Wade T.L. ve Sweet S., (2001) "Atmospheric Deposition of Organochlorine contaminants to Galveston Bay", Atmospheric Environment 35: 3315-3324.
- [3] Nemerow, N.L. ve Agardy, F.P., (1998). Strategies of industrial and hazardous waste management. Second Edition, John Wiley Publishers, United States.
- [4] Cindoruk, S.S., Esen, F., ve Taşdemir, Y., (2007) "Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey", Atmospheric Research, 85: 338–350
- [5] Taşdemir, Y., (1997). Modification and Evaluation of Water Surface Sampler to Investigate the Dry Deposition and Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs), Doktora Tezi, Illinois Institute of Technology, Chicago.
- [6] Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Jones, P.H. ve Jones, K.C., (1995). "PCBs in U.K. Urban Air", Environmental Science and Technology, 29:2368-2376.
- [7] Taşdemir, Y. ve Holsen, T.M., (2005). "Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler", Atmospheric Environment, 39:1845-1854.
- [8] Panshin, S.Y. ve Hites, R.A., (1994). "Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Biphenyls at Bermuda". Environmental Science and Technology, 28(12):2001-2007.
- [9] Mandalakis M., Tsapakis, M., Tsoga, A. ve Staphanou, E.G., (2002). "Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs, and 143 PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece)", Atmospheric Environment, 36:4023-4035.
- [10] Atkinson R., (1996). "Atmospheric chemistry of PCBs, PCDDs and PCDFs", Environmental Science and Technology, 6:53-72.

- [11] Cindoruk, S.S., (2007). Poliklorlu Bifenillerin Konsantrasyonlarının, Kuru Çökme ve Hava-Su Arakesit Akılarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, UÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [12] Erickson, M.D., (1997). Analytical Chemistry of PCBs. Second Edition Lewis Publishers, USA.
- [13] Sweetman A.J. ve Jones, K.C., (2000). “Declining PCB concentrations in the U.K. atmosphere: Evidence and possible causes”, Environmental Science and Technology, 34:863-869.
- [14] 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.
- [15] Baker, J.E. ve Eisenreich, S.J., (1990). “Concentrations and Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls Across the Air-Water Interface of Lake Superior”, Environmental Science and Technology, 24:342-352.
- [16] VanDrooge, B., Grimalt, J.O., Garcia, C.J.T. ve Cuevas, E., (2001). “Deposition of Semi-Volatile Organochlorine Compounds in the Free Troposphere of Eastern North Atlantic Ocean”, Marine Pollution Bulletin, 42(8):628-634.
- [17] 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.
- [18] Wiegel, J. ve Wu, Q., (2000) “Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls”, FEMS Microbiology Ecology, 32:1–15.
- [19] Manahan, S.E., (1991). Environmental Chemistry, Eighth Edition, CRC Press, USA.
- [20] Sylvestre, M.,(1985). “Total biodegradation of 4-chlorobiphenyl (PCB) by a two-membered bacterial culture”, Applied Environmental Biotechnology, 21: 193–7
- [21] Albro, P.W. ve McKinney J.D., (1981). “The relationship between polarity of polychlorinated biphenyls and their induction of mixed function oxidase activity”, Elsevier, 34:373–8.
- [22] Ballschmiter, K. ve Zell, M., (1980). “Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography”, Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 302:20-31
- [23] USEPA, (1980b). Ambient water quality criteria for polychlorinated biphenyls. Washington, DC: U.S.Environmental Protection Agency, Criteria and Standards Division, Office of Water Regulations and Standards. EPA 440/5-80-068.

- [24] Wu, Q., (1996). Microbial Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Anaerobic Freshwater Sediment. D. Ph. Thesis, University of Georgia, Georgia.
- [25] Quingyu, M., Shaogang, C. ve Xiaobai, X., (2001). "Sorption Phenomena of PCBs in Environment", Chinese Science Bulletin, Vol 46, Issue 2
- [26] Tampal, N., Lehmler, H.J., Espandiari, P., Malmber, T. ve Robertson, L.W., (2002). "Glucuronidation of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls (PCBs)", Chem. Res. Toxicol., 15:1259-1266.
- [27] Department of Health, (1988). Safe Management of PCBs Code of Practice, ISBN 978-0-478-31230-0, New Zealand.
- [28] Hutzinger, O., Safe S. ve Zitko, V., (1974) Chemistry of PCBs, Original Edition, CRC Press, Cleveland.
- [29] Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J. ve Gallardo S., (2004). "Polychlorinated biphenyls and their biodegradation", Elsevier, 40 (2005): 1999–2013
- [30] ATSDR, (2000). Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Atlanta, GA.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [31] Batterman, S.A., Peng, C.Y. ve Braun, J., (2002). "Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan", Atmospheric Environment, 36:6015-6030.
- [32] Cindoruk, S.S. ve Taşdemir, Y., (2007). "Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey", Atmospheric Research, 85(3-4):300-309
- [33] Cindoruk, S.S. ve Taşdemir, Y., (2007). "The determination of gas phase dry deposition fluxes and mass transfer coefficients (MTCs) of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a modified water surface sampler (WSS)", Science of the Total Environment, 381(1-3):212-221.
- [34] USEPA, (1996). PCBs: a cancer dose-response assessment and applications to environmental mixtures. U. S. Environmental Protection Agency, EPA/600/P-96/001F; 1996.
- [35] Arimoto, R., (1989). "Atmospheric deposition of chemical contaminants to the Great Lakes", Journal of Great Lakes Research, 15(2):339-356
- [36] Brubaker, WW. ve Hites, RA., (1998). "Gas-phase oxidation products of biphenyl and polychlorinated biphenyls", Environmental Science Technology, 32:3913-3918.
- [37] Atkinson, R., (1987). "Estimation of OH radical reaction rate constants and atmospheric lifetimes for polychlorobiphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans", Environ Science Technology, 21:305-307.
- [38] WHO, (1993). Polychlorinated biphenyls and terphenyls. Environmental Health Criteria, 140. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 48-52, 444-479.
- [39] Higson, FK., (2012). Advances in Applied Microbiology, 80, First Edition, Academic Press, USA.

- [40] Green Facts, Scientific Facts on PCBs, www.greenfacts.org/en/pcbs/index.htm#1, 10 Haziran 2011.
- [41] Carlson D.L. ve Hites, R.A., (2005). "Temperature dependence of atmospheric PCB concentrations", *Environmental Science and Technology*, 39:740-747.
- [42] Sofuoğlu, A., Odabaşı, M., Taşdemir, Y., Khalili, N.R. ve Holsen, T., (2001). "Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air", *Atmospheric Environment*, 35:6503-6510.
- [43] Lee, R.G. M. ve Jones, K.C., (1999). "The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location", *Environmental Science and Technology*, 33:705-712.
- [44] Kim, K.S. ve Masunaga, S., (2005). "Behavior and source characteristic of PCBs in urban ambient air of Yokohama, Japan", *Environmental Pollution*, 138(2):290-298.
- [45] Taşdemir Y., Vardar, N., Odabaşı, M. ve Holsen, T.M., (2004). "Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago", *Environmental Pollution*, 131:35-44.
- [46] Murphy, T.J., Formanski, L.J., Brownawell, B. ve Meyer, J.A. (1985). "Polychlorinated biphenyl emissions to the atmosphere in the Great Lakes region, municipal landfills and incinerators", *Environmental Science and Technology*, 19:942-946.
- [47] Kadowaki, S., (1994). "Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. behavior and origin of particulate n-Alkanes", *Environmental Science and Technology*, 28, 129-135, 1994
- [48] 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.
- [49] Kömp, P. Ve McLachlan, M.S., (2000). "The Kinetics and Reversibility of the Partitioning of Polychlorinated biphenyls between Air and Ryegrass", *The Science of the Total Environment*, 250:63-71.
- [50] 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
- [51] Fiinlayson-Pitts, B.J. ve Pitts, J.N., (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, USA.
- [52] 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(6): 1666-1673.
- [53] Pankow, J. F., (1994). "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere", *Atmospheric Environment*, 28:185-188.

- [54] Pankow, J.F., Storey, J.E. ve Yamasaki, H., (1993). "Effects of Relative Humidity on Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds to Urban Particulate Matter", *Environmental Science and Technology*, 27:2220-2226.
- [55] Lazaridis, M., (1999). "Gas/Particle partitioning of organic compounds in the atmosphere", *Journal of Aerosol Science* 30(9):1165-1170.
- [56] 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.
- [57] Yamasaki H., Kuwata K. ve Miyamoto H., (1982). "Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, 16: 189-194
- [58] Junge, C.E., (1977). "Basic considerations in the atmosphere as related to the fate of global pollutants,in I.H. Suffet(ed.)", *Fate of pollutants in the Air and Water Environments*, New York, Wiley, 7-26
- [59] 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(3): 469-477.
- [60] Pankow J.F. ve Bidleman, T.F., (1992). "Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure-I. theory and analysis of available data", *Atmospheric Environment*, 26(6):1071-1080.
- [61] 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(6): 1666-1673.
- [62] Esen, F., (2006). Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökme Miktarları", Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [63] Cotham, W. E. ve Bidleman, T. F., (1995). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and rural site near Lake Michigan", *Environmental Science Technology*, 29:2782-2789.
- [64] Harner, T. ve Bidleman, T.F., (1998). "Octanol-air coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air", *Environmental Science and Technology*, 32:1494-1502.
- [65] Xiao, H. ve Wania, F., (2003). "Is vapor pressure or the octanol-air partition coefficient a better descriptor of the partitioning between gas phase and organic matter?", *Atmospheric Environment*, 37: 2867-2878.
- [66] Chen, J.W., Harner, T., Schramm, K.W., Quan, X., Xue, X.Y. ve A. Kettrup, A., (2003). "Quantitative relationships between molecular structures, environmental temperatures and octanol-air partition coefficients of polychlorinated biphenyls", *Computational Biology and Chemistry*, 27: 405-421.

- [67] Dachs, J., ve Eisenreichs S.J., (2000) "Adsorption onto aerosol kurum carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, 34: 3690-3697
- [68] Gustafson, K.E., ve Dickhut, R.M., (1997). "Gaseous exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of southern chesapeake bay", *Environmental Science and Technology*, 31:1623-1629.
- [69] Odabası M., Çetin E. Ve Sofuoğlu A., (2006). "Determination of octanol-air partition coefficients and supercooled liquid vapor pressures of PAHs as a function of temperature: Application to gas-particle partitioning in an urban atmosphere", *Atmospheric Environment*, 40: 6615-6625
- [70] Mackay D., Shiu, W.Y. ve MA, K.C., (1992). *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Lewis Publishers Inc., Michigan, ABD.
- [71] Bamford, H.A., Poster, D.L. ve Baker, J.E., (2000). "Henry's law constants of polychlorinated biphenyl congeners and their variation with temperature", *Journal of Chemical Engineering Data*, 45: 1069-1074.
- [72] Harner, T., ve Bidleman, T.F., (1996). "Measurement of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls", *Journal of Chemical Engineering Data*, 41:895-899.
- [73] Güvenç, D. ve Aksoy, A., (2007). "Poliklorlu Bifennillerin Toksikolojisi", *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, 78(2):17-25
- [74] Ross, G., (2004). "The public health implications of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59: 275-291.
- [75] TÜİK, Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları, http://www.tuik.gov.tr/AltKategori.do?ust_id=11, 12 Eylül 2011.
- [76] Saral A., (2011). "Hava Kirliliği Nedir, Ülkemizdeki Durumdan Kesitler", *Bilim ve Aklın Aydınlığında Eğitim*, 135:34-41.
- [77] Özcan, M. ve Destan, S., (2010). "Belgrad Ormanı Bentler Serisindeki Rekreasyon Alanlarının Orman Amenajmanı Açısından Değerlendirilmesi", *Journal of the Faculty of Forestry, Istanbul University*, 60(2):17-31.
- [78] USEPA, (1999). *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*. Cincinnati, U.S.Environmental Protection Agency, EPA/625/R-96/010b.
- [79] 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.
- [80] Ahlberg, U.G., Becking, G.C., Birnbaum, L.S., et al., (1994). "Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs: Report on WHO-ECEH and IPCS consultation, December 1993", *Chemosphere* 28(6):1049-1067.
- [81] Chen, L., Peng, X., Huang, Y., Xu, Z., Mai, B., Sheng, G., Fu, J. ve Wang, X., (2009). "Polychlorinated Biphenyls in the Atmosphere of an Urban City: Levels, Distribution, and Emissions", *Springer*, 57:437-446

- [82] Alcock RE, Sweetman A.J. ve Jones K.C., (2000). The intake and clearance of PCBs in humans: A generic model of lifetime exposure, 772, Chapter 14, pp:192-203, American Chemical Society, USA.
- [83] Bergman, A., Hagman, A., Jacobsson, S., Jansson, B. ve Ahlman, M., (1984). "Thermal degradation of polychlorinated alkanes", *Chemosphere*, 13(2):237-250.
- [84] Brown, A.P. ve Ganey, P.E., (1995). "Neutrophil degranulation and superoxide production induced by polychlorinated biphenyls are calcium dependent", *Toxicology Applied and Pharmacology*, 131(2):198-205.
- [85] Manodori L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W.R.L. ve Cescon, P., (2006). "Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area", *Chemosphere*, 62(3): 449-458.
- [86] Gouin T., Harner, T., Daly, G.L., Wania, F., Mackay, D. ve Jones, K.C., (2005). "Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control", *Atmospheric Environment*, 39: 151-166.
- [87] Yeo H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Kim, T.W., Cho, K.C. ve Sunwoo, Y., (2004). "Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea", *Science of the Total Environment*, 324: 261-270.
- [88] Simcik, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., Eisenreich, S.J. ve Franz, T.P., (1998). "Gas/particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium", *Environmental Science Technology*, 32: 251-257.
- [89] 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(3): 491-500.
- [90] Kaupp, H., Dörr, G., Hippelein, M., McLachlan, M.S. ve Hutzinger, O., (1996). "Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany, part IV: Atmospheric concentrations of PCBs and HCBs", *Chemosphere*, 32(10): 2029-2042.
- [91] Montone, R.C., Taniguchi, S. ve Weber, R.R., (2003). "PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica", *Science of the Total Environment*, 308: 167-173.
- [92] Geva, B.J., Hamilton-Taylor, J. ve Jones, K.C., (1998). "Polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon deposition to and exchange at the air-water interface of Esthwaite Water, a Small Lake in Cumbria, UK", *Environmental Pollution*, 102: 63-75.
- [93] Chen, L.G., Mai, B.X., Bi, X.H., Chen, S.J., Wang, X.M., Ran, Y., Luo, X.J., Sheng, G.Y., Fu, J.M. ve Zeng, E.Y., (2006). "Concentration levels, compositional profiles, and gas-particle partitioning of polybrominated diphenyl ethers in the atmosphere of an urban city in South China", *Environmental Science & Technology*, 40(4): 1190-1196.

- [94] Chen, L.G., Peng, X., Huang, Y., Xu, Z., Mai, B., Sheng, G., Fu, J. ve Wang, X., (2009). "Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of an urban city: levels, distribution, and emissions", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57: 437–446.
- [95] S. Batterman, S. Chernyak , Y. Gouden , J. Hayes, T. Robins , S. Chetty (2009). "PCBs in air, soil and milk in industrialized and urban areas of KwaZulu-Natal, South Africa", *Environmental Pollution*. 157: 654-663.
- [96] Ma, J., Cheng, J.P., Xie, H.Y., Hu, X. F., Li, W., Zhang, J.,Yuan, T. ve Wang, W., (2007). "Seasonal and spatial character of PCBs in a chemical industrial zone of Shanghai, China", *Environmental Geochemistry and Health*, 29(6): 503–511.
- [97] Han, W., Feng, J., Gu Z., Wu, M., Sheng, G. ve Fu, J., (2010). "Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Taizhou, a major e-waste dismantling area in China", *Journal of Environmental Sciences*, 22(4): 589-597
- [98] Lohmann R., Harner, T., Thomas, G.O. ve Jones K.C., (2000). "A Comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs", *Environmental Science and Technology*, 34: 4943-4951.
- [99] Cindoruk, S.S. ve Taşdemir, Y., (2010). "Ambient air levels and trend of polychlorinated biphenyls at four different sites", *Springer*, 59: 542-554.
- [100] Çetin, B., Yatkın, S., Bayram, A. ve Odabaşı M., (2007). "Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey", *Chemosphere* 69 (8): 1267-1277
- [101] Bozlaker, A., Odabaşı, M. ve Muezzinoğlu, A., (2008). "Dry deposition and soil–air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area", *Environmental Pollution*, 156: 784–793.
- [102] Özcan, S. ve Aydın, M., (2009). "Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey", *Atmospheric Research*, 93(4): 715-722.
- [103] Jorquera, H. ve Rappenglück, B., (2004). "Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile", *Atmospheric Environment*, 38: 4243-4263.
- [104] Bidleman, T.F. ve McConnell, L.L., (1995). "A review of field experiments to determine air-water gas exchange of persistent organic pollutants", *Science of The Total Environment*, 159: 101-117
- [105] Yamasaki, H., Kuwata, K. ve Miyamoto, H., (1982). "Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Science Technology*, 16(4): 189-194
- [106] Simonich, S.L. ve Hites, R.A., (1994). "Vegetation-Atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Environmental Science Technology*, 28(5): 939-943
- [107] Stern, G.A., Halsall, C.J., Barrie, L.A., Muir, D.C.G., Fellin, P., Rosenberg, B., Rovinsky, F., Kononov, E. ve Pastuhov, B., (1997). "Polychlorinated Biphenyls in arctic air. 1. temporal and spatial trends: 1992–1994", *Environmental Science Technology*, 31(12): 3619-3628.

- [108] Hoff, R.M., Brice, K.A. ve Halsall, C.j., (1998). "Nonlinearity in the Slopes of Clausius-Clapeyron Plots for SVOCs", *Environmental Science Technology*, 32: 1793-1798.
- [109] Agrell, C., Okla, L., Larsson, P., Backe, C. ve Wania, F., (1999). "Evidence of latitudinal fractionation of Polychlorinated Biphenyl congeners along the Baltic Sea Region", *Environmental Science Technology*, 33(8): 1149-1156.

ÇALIŞMADA ÖLÇÜLEN PCB'LERE AİT FİZİKSEL/KİMYASAL ÖZELLİKLER

Log KP – Log PL_o eğrileri oluşturken gerekli olan m_L ve b_L değerleriyle bazı PCB türlerinin fiziksel kimyasal özellikleri ekte sunulmuştur.

PCB IUPAC No	m _L	b _L	ΔH _h (Kj/mol)	ΔS _h (Kj/mol °K)	K _{ow}	Cs (mg/L)	MA (g/mol)	MH ³ cm ³ /mol	K _{oc}
28	-4075	12,2	32,5	0,074	416869,38	0,27000	257,5	247,3	4,98
52	4220	12,2	30,5	0,066	1230268,77	0,01530	292,0	268,2	5,10
101	-4514	12,67	29,7	0,066	6309573,44	0,01540	326,4	289,1	5,78
105	-4758	12,9	75,6	0,218	8709635,90	0,00340	326,4	289,1	6,07
118	-4664	12,72	49,8	0,132	13182567,39	0,00389	326,4	289,1	5,99
169	-5313	13,64	162	0,51	31622776,6	0,00051	360,9	310,0	6,23
170	-5139	13,17	164	0,51	87096358,99		395,3	330,9	6,66
180	-5042	13,03	143,6	0,447	83176377,11	0,00037	395,3	330,9	6,37

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Hakan ÇELİKTEN
Doğum Tarihi ve Yeri	13.06.1985 Iğdır
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	hakan_celikten@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Yozgat Anadolu Lisesi	2004

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-halen	Ardahan Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2012-2013	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011-2012	Harran Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Saral, A., Demir, S., Işık, D., Akyıldız, A., Kuzu, S.L., Güneş, G., **Çelikten, H.**, Uygur, N., (2012). Identification and apportionment of ozone forming potential in an urban atmosphere. *4th Air Quality Management at Urban, Regional, and Global Scale*, 10-13 Eylül 2012, İstanbul.
2. Güneş, G., Saral, A., **Çelikten, H.**, Demir, S., Kuzu, S.L., Uygur, N., (2012). Determination of gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in Istanbul atmosphere, Turkey. *4th Air Quality Management at Urban, Regional, and Global Scale*, 10-13 Eylül 2012, İstanbul.
3. Güneş, G., Saral, A., **Çelikten, H.**, Kuzu, S.L., Demir, S., Uygur, N., (2012). Investigation of temporal and spatial variation of atmospheric concentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in Istanbul. *4th Air Quality Management at Urban, Regional, and Global Scale*, 10-13 Eylül 2012, İstanbul.