

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

**PAH VE OCP BİLEŞİKLERİNİN TOPRAK ORTAMINDA MEKÂNSAL
DAĞILIMININ BELİRLENMESİ VE HAVA-TOPRAK FAZİ GEÇİŞLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

AİGERİM KİSTAUBAYEVA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ARSLAN SARAL**

İSTANBUL, 2015

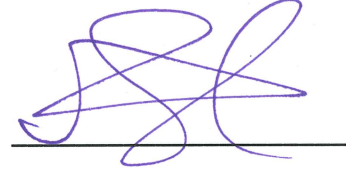
T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PAH VE OCP BİLEŞİKLERİNİN TOPRAK ORTAMINDAKİ MEKANSAL
DAĞILIMININ BELİRLENMESİ VE TOPRAK-HAVA FAZİ GEÇİŞLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

AIGERIM KISTAUBAYEVA tarafından hazırlanan tez çalışması 02.07.2015 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

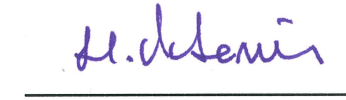


Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Yaşar NUHOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi



Yard. Doç. Dr. Hüseyin ÖZDEMİR
Bahçeşehir Üniversitesi



Bu alışma, TÜBİTAK'ın 111Y225 numaralı ve “Kentsel Atmosferde Poli Klorlu Bifenil (PCB) Konsantrasyonlarının Gaz ve Partiküllerde Fraksiyonel Deęiřimlerinin Belirlenmesi ile Beraber Uzun Mesafeli Taşınımların İncelenmesi” adlı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle, tüm Yüksek lisans eğitimim boyunca benim için yardım ve desteklerini esirgemeyen, tecrübeleri ile yol gösteren danışmanım sayın Doç. Dr. Arslan SARAL'a teşekkürlerimi arz ederim. Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında büyük emeği olan, beni yönlendiren ve tüm aşamalarda yardımlarından dolayı sayın Arş. Gör. Dr. S. Levent KUZU'ya teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisans eğitimimde her zaman eğitimlerini, ilgisini ve bilgisini esirgemeyen hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Selami DEMİR'e teşekkür ederim. Tezin en önemli aşamalarından olan ön işlemler kısmında benimle beraber çalışan, her zorlukta yanımda bulunan, tüm destek ve yardımı gösteren, TÜBİTAK projesinde görev alan arkadaşlarım Çevre Yük. Müh. Gülsüm SUMMAK, Çevre Müh. Hatice ÇOLTU, Çevre Müh. Nevrin ALTINKUM'a, yoğun çalıştığımız zamanlarda yardım eden ekip arkadaşlarım Arş. Gör. Aykut KARADENİZ ve Çevre Yük. Müh. Demet IŞIK'a teşekkürlerimi sunarım. Tüm Yüksek lisans eğitim boyunca hep yanımda bulunan, hep ilgi ve destek gördüğüm kıymetli arkadaşlarım Nurlan MUMINOV'a, Dinara TULEGENOVA'ya, Makpal ANLAMASSOVA'ya, Umit DAULET'e, KHairulla MUSSADİKOV'e;

tüm bunların yanı sıra her koşulda beni destekleyen ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen annem Zeynegul KİSTAUBAYEVA'ya, kardeşlerim ve yakınlarım Danagul KİSTAUBAYEVA'ya, Muhit SAURBAYEV'a, Nasihat KİSTAUBAYEVA'ya, Ali KUZEMBAYEV'a ve Dinara SATBAYEVA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz, 2015

Aigerim KISTAUBAYEVA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT.....	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR VE ORGANOKLORLU PESTİSİTLER.....	5
2.1 PAH'lara ve OCP'lere Giriş	5
2.2 OCP bileşikleri ve kimyasal – fiziksel özellikleri	6
2.3 PAH bileşikleri ve kimyasal – fiziksel özellikleri	12
2.4 OCP'lerin kullanım alanları.....	19
2.5 PAH'ların kullanım alanları.....	20
2.6 Çevresel ve Sağlık Etkileri.....	20
2.7 Atmosferik seviyeleri	24
2.8 Topraktaki seviyeleri	29
2.9 Kaynaklar.....	30
2.10 Hava Toprak Arası Dağılım	32
2.11 Yasal Düzenlemeler.....	34
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT.....	39
3.1 Çalışma Programı	39
3.2 Çalışma Alanı.....	42
3.3 Numunelerin Toplanması	43
3.4 Numunelerin Ekstraksiyonu.....	43
3.5 Numunelerin Yoğunlaştırılması.....	45
3.6 Temizleme ve Fraksiyonlama.....	46
3.7 GC-MS Analizi ve GC-ECD Analizi	48
3.8 PAH ve OCP Türlerinin Tayininde GC Cihazının Kalibrasyonu.....	50
3.9 Kalite Güvence/Kalite Kontrol (QQ/QC)	51

BÖLÜM 4	
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1 Toprak Fazındaki OCP ve PAH Konsantrasyonlarının İncelenmesi.....	53
4.2 Literatürler ile Karşılaştırma	74
4.3 Toprak- Hava Arası Dağılım.....	79
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR.....	91
ÖZGEÇMİŞ	98

KISALTMA LİSTESİ

PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
OCP	Organoklorlu Pestisit
US EPA	US Environmental Protection Agency
HCH	Hekzakloro Sikloheksan
HCB	Hekzakloro Benzen
DDT	Dikloro Dimetil Trikloroetan
DDE	1,1-dikloro-2,2-bis(p-klorofenil)etilen
DDD	1,1-dikloro-2,2-bis(p-klorofenil)etan
PM	Partikül Madde
YUOB	Yarı Uçucu Organik Birleşikler
NAP	Naftalen (Naphthalene)
ACT	Asenaftilen (Acenaphthylene)
ACE	Asenaften (Acenaphthene)
FLN	Floren (Fluorene)
PHE	Fenantren (Phenanthrene)
ANT	Antrasen (Anthracene)
FL	Floranten (Fluoranthene)
PY	Piren (Pyrene)
BaA	Benzo-a-antrasen (Benzo(a)anthracene)
CHR	Krisen (Chrysene)
BbF	Benzo-b-floranten (Benzo(b)fluoranthene)
BkF	Benzo-k-floranten (Benzo(k)fluoranthene)
BaP	Benzo-a-piren (Benzo(a)pyrene)
IcdP	İndenoü1,2,3-cd-piren (Indeno(1,2,3-cd)pyrene)
DahA	Dibenzo-a,h-antrasen (Dibenzo(a,h) anthracene)
BghiP	Benzo-g,h,i-perilen (Benzo(g,h,i)perylene)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 3.1 Örnekleme noktaları.....	39
Şekil 3.2 Solventleri ilave edilen toprak numuneleri	44
Şekil 3.3 Numunelerin ultrasonik banyoda ekstraksiyonu	44
Şekil 3.4 Numunelerin süzülmesi.....	45
Şekil 3.5 Numunelerin döner buharlaştırıcı ile hacminin indirilmesi	46
Şekil 3.6 Numune solventinin azot gazı ile uçurulması.....	46
Şekil 3.7 Fraksiyonlama işleminde kullanılan düzenek.....	47
Şekil 3.8 Analizlerin gerçekleştirildiği GC-MS cihazı	49
Şekil 3.9 Asenaftalin için kalibrasyon grafiği.....	50
Şekil 3.10 HCH- α için kalibrasyon grafiği	51
Şekil 3.11 7 Aylık toprak geri kazanım verimleri.....	52
Şekil 4.1 2013 Şubat ayı toplam PAH konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA)	54
Şekil 4.2 2013 Şubat ayı toplam OCP konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA)	55
Şekil 4.3 2013 Mayıs ayı toplam PAH Konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA).....	56
Şekil 4.4 2013 Mayıs ayı toplam OCP Konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA).....	56
Şekil 4.5 2013 Temmuz ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	57
Şekil 4.6 2013 Temmuz ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	58
Şekil 4.7 2013 Kasım ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	59
Şekil 4.8 2013 Kasım ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	59
Şekil 4.9 2014 Şubat ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)	60
Şekil 4.10 2014 Şubat ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)	61
Şekil 4.11 2014 Mayıs ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	62
Şekil 4.12 2014 Mayıs ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	62
Şekil 4.13 2014 Ağustos ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	63
Şekil 4.14 2014 Ağustos ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA).....	64
Şekil 4.15 Toplam PAHların mevsimsel ortalama konsantrasyonları	65
Şekil 4.16 Toplam OCPlerin mevsimsel ortalama konsantrasyonları	65
Şekil 4.17. PAHların kentsel ve kırsal özelliklere göre ortalama değerleri	70
Şekil 4.18 OCPlerin kentsel ve kırsal özelliklere göre ortalama değerleri	71
Şekil 4.19 Kırsal bölgelerdeki PAH bileşiklerin fugasite oranları	85
Şekil 4.20 Kentsel bölgelerdeki PAH bileşiklerin fugasite oranları	85
Şekil 4.21 Kırsal bölgeleri OCP bileşiklerinin uçuculuk oranları.....	87
Şekil 4.22 Kentsel bölgelerdeki OCP bileşiklerin uçuculuk oranları.....	87

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 OCP bileşiklerinin kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.2 PAH bileşiklerinin kimyasal özellikleri	15
Çizelge 2.3 OCP bileşikleri sınır değerleri.....	22
Çizelge 2.4 PAH bileşiklerinin sınır değerleri	23
Çizelge 2.5 Diğer çalışmalardaki PAH hava konsantrasyonları	25
Çizelge 2.6 Diğer çalışmalardaki OCP hava konsantrasyonları	28
Çizelge 2.7 Sovyetler Birliğinde kullanılmış pestisit türleri	37
Çizelge 2.8 Bulgaristan'da kullanılmış pestisit türleri	38
Çizelge 3.1 Örnek alma noktalarının yerleri ve özellikleri	40
Çizelge 4.1 PAH türlerinin İstanbul geneli aylık ortalama konsantrasyonları.....	66
Çizelge 4.2 OCP türlerinin İstanbul geneli aylık ortalama konsantrasyonları.....	68
Çizelge 4.3 PAHların kırsal ve kentsel özelliklere göre min ve maks değerleri (ng/g KA)70	
Çizelge 4.4 OCPlerin kırsal ve kentsel özelliklere göre min ve maks değerleri (ng/g KA)	
.....	71
Çizelge 4.5 PAH kaynakları.....	72
Çizelge 4.6 PAHların her türüne göre istatistik değerleri	73
Çizelge 4.7 Diğer yapılan çalışmalardaki PAH konsantrasyonları	75
Çizelge 4.8 Diğer yapılan çalışmalardaki OCP konsantrasyonları	77
Çizelge 4.9 PAHların aylık değerlerine göre K_{SA} değerleri.....	80
Çizelge 4.10 OCPlerin aylık değerlerine göre K_{SA} değerleri.....	82

**PAH VE OCP BİLEŞİKLERİNİN TOPRAK ORTAMINDA MEKÂNSAL
DAĞILIMININ BELİRLENMESİ VE HAVA-TOPRAK FAZİ GEÇİŞLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

AIGERIM KISTAUBAYEVA

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Arslan Saral

Kalıcı organik kirleticiler (KOKlar) fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak parçalanmaya dirençli organik bileşiklerdir. Genellikle halojenlerle bileşik oluştururlar ve yağ kütlelerinde birikimlerini sağlayan, düşük su çözünürlüğü ve yağda yüksek çözünürlükleriyle karakterize edilirler. KOKlar dirençli yapıları nedeniyle çevreye verildiklerinde uzun süre bozulmadan kaldıklarından, besin zinciri yoluyla insan ve hayvanların yağ dokularında birikerek ciddi sağlık sorunları oluştururlar. Aynı zamanda bu bileşikler hava akımlarıyla çok uzun mesafelere taşınabildiklerinden, küresel ölçekte bir çevre ve sağlık sorunu oluşturmaktadırlar.

PAH (Poliaromatik Hidrokarbonlar), PCB (Poliklorlu Bifeniller) ve OCP (Organo Klorlu Pestisitler) gibi çoğu kalıcı organik kirleticiler yarı uçucu organik bileşiklerdir. Yarı uçucu özelliklerinden dolayı da birikim gerçekleşmeden önce atmosferde uzun mesafeler taşınabilmektedirler. Aynı zamanda bu fizikokimyasal özelliklerinden ötürü hem buhar fazında, hem de partiküller üzerinde adsorbe olmuş şekilde uzun taşınımaya elverişlidirler.

PAHlar iki veya daha fazla aromatik halkanın birleşmesinden oluşan yarı uçucu organiklerdir. Topraktaki organik kirleticilerden olan PAHların kanserojen yapıda olan bileşikler olduğu bilinmektedir. Günümüzde, birçok ülkede farklı kullanım alanlarındaki topraklarda PAH miktarları ve kaynaklarının dağılımı çalışma konusu olmuştur.

OCPlar, dünyada yaygın şekilde kullanılmış kalıcı organik kirleticiler olup, toksisiteleri ve kalıcılıkları kanıtlandıktan sonra birçok ülkede yasaklanmışlardır. Bazı ülkelerde isodrin ve endrin'in 1972'den bu yana kullanımlarına izin verilmezken; lindane kullanımına sadece özel koşullarda müsaade edilmektedir. Tarımda Hexachloro Cyclohexanes (HCH) ve Dichloro Dimethyl Trichloroethan (DDT) gibi organik çevresel kirleticiler, geniş kullanımları sebebiyle hava ve su ile taşınarak küresel ölçekte yayılmaktadır. Organoklorlu pestisitler, biyodegradasyona dayanıklı olarak bilinirler. Böylece besin zincirinde döngüsel davranış gösterebilirler ve zincirin sonunda beklenen konsantrasyonlarının üzerine çıkabilirler.

Bu tez çalışmasında İstanbul ilinin Anadolu ve Avrupa yakalarında, topraklarda mekânsal olarak PAH ve OCP kirliliğinin dağılım seviyeleri araştırılmıştır. İstanbul'un her iki yakasında toplam 35 nokta tespit edilmiş olup, noktaların mekansal durumu kentsel ve kırsal niteliği temsil edecek şekilde seçilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre OCP türlerinde örnekleme yapılan 7 ayın tümünde α -HCH ve DDT bileşikleri, PAH türlerinde asenaftilin baskınlık göstermiştir. Hem OCP, hem de PAHların mekansal dağılımını belirlemek için yapılan kirlilik haritalamasında, PAHların yoğun dağılımı genel olarak İstanbul'un endüstriyel bölgesinde (batı İstanbul), gemilerin bekleme istasyonları (kuzey İstanbul), tersane (güneydoğu) ve gemilerin geçtiği bogaz kısımlarında görünürken; OCPlar İstanbul'un batı, güneybatı, boğaz kısımlarında ve kıyıya yakın olan yerlerde tespit edilmiştir. Fugasite hesaplamaları sonucunda, yılın sıcak aylarında hafif ve orta molekül ağırlıklı PAHların havaya net buharlaştığı ve toprağın ikincil kaynak olduğu tespit edilmiştir. OCP bileşikleri için toprak yıl boyunca rezervuar görevin görmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poliaromatik hidrokarbonlar, Organoklorlu pestisitler, toprak-hava arası dağılım, toprak kirliliği, Türkiye

**DETERMINATION OF SPATIAL DISTRIBUTION IN SOIL AND
INVESTIGATION OF AIR-SOIL PHASE TRANSITION OF PAH AND OCP
COMPOUNDS**

AIGERIM KISTAUBAYEVA

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Arslan Saral

Persistent organic pollutants (POPs) are organic compounds that are resistant to physical, chemical and biological degradation. POPs are generally halogenated organic compounds and are characterized as such compounds accumulating in fat mass, have low water solubility and high lipid solubility. They pose serious health problems via accumulating in fatty tissues of humans and animals through food chain due to their resistant structures which remain long period without degradation in the environment. Furthermore, these compounds create environmental and health problem in global scale due to their ability of long-range transport through air flows.

POPs, such as PAHs (polyaromatic hydrocarbons), PCBs (polychlorinated biphenyls) and OCPs (organochlorine pesticides) are semi-volatile compounds. Due to their semi-volatile features, they can be transported long distances in the atmosphere before accumulation occurs. Moreover, due to their physical-chemical features, they are convenient to long-range transport both in vapor phase and in adsorbed form on particulate matters.

PAHs are semi-volatile organics that consist of two or more compounds of aromatic rings. Organic pollutants in soil media like PAHs are known to be carcinogen.

Nowadays, in most countries, studies are implemented in order to explore PAH pollution levels in soil and possible distribution of their sources.

OCPs were widely used throughout the world and they were prohibited in most countries after their toxicity and persistency were proven. In some countries, the use of isodrin and andrin were banned since 1972, but lindane was allowed to be used only under special circumstances. Since the wide use of organic environmental pollutants such as hexachloro cyclohexanes (HCH) and dichloro dimethyl trichloroethan (DDT) in agriculture are spreading globally through moving with air and water. OCPs are known to be resistant to biodegradation, thus they can show cyclic behavior in food chain and can exceed the expected concentration at the end of chain.

In this thesis, spatial distribution of OCPs and PAHs in soils both in Anatolian and in European part of Istanbul has been investigated. Sampling was made on a total of 35 points at both sides of Istanbul, having rural and urban characteristic.

According to the results, samples of OCPs in 7 months, all α - HCH and DDT compounds showed dominant behaviour of acenaphthylene PAH compounds. In the pollution maps of PAHs and OCPs, PAHs showed intensive distribution focusing on industrial zone (west of Istanbul), ships stations (north of Istanbul), on shipyard (southeast) and on passage of ships in part of the Strait, and intensive distribution of OCPs were generally detected in west, southwest, in part of the Strait and in nearshore locations in Istanbul. Result of the fugacity calculations showed that light and medium molecular weight PAHs tend to evaporate in the warmer months and soil behaves as the secondary source. Soil served as reservoir for OCP compounds for the whole year.

Key words: polyaromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, air- soil partitioning, soil pollution, Turkey

1.1 Literatür Özeti

Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK) yarı uçucu özelliğinden dolayı çevresel ortamlarda çok hareketli olabilmekte ve uzun mesafelere taşınabilmektedirler [1]. KOKlar fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmalara karşı dirençli, çevreye salındıktan sonra uzun süre olduğu gibi kalabilen, doğal ve antropojenik kökenli organik bileşikler içermektedir. Karbon – klor bağı hidrolize çok sabit ve ikame edilen klor sayısı veya işlevsel grup sayısı arttıkça, biyolojik ve fotolitik bozunmaya karşı daha dirençlidir. Bu yüzden KOKlar çevre ortamında çok uzun süre kalabilmektedir [2]. KOKların suda çözünürlüğü çok düşüktür, ancak lipofilik özelliklerinden dolayı yağda birikme potansiyelindedir. KOKlar, bütün çevresel ortamlarda, yani havadan toprağa, topraktan suya, sudan havaya geçerek sürekli döngüde ve atmosferik taşınım ile transfer olarak kaynağı olmayan dünyanın en soğuk bölgelerinde bile bulunabilmektedir [3]. Bu gruba dahil olan kirleticilerin her türlü bozunmalara karşı dirençli olarak senelerce kalabilmesi, besin zinciri ile hayvana, insan vücuduna geçerek birikmesine [4] ve daha sonrasında bu kirleticilerin kanserojen ve mutajen özelliklerinden dolayı çeşitli hastalıklara sebep olabilmektedirler [3]. Bu, kirleticilerin etkilerinin oldukça büyük ve küresel olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla KOKlarla ilgili uluslararası düzeyde önlem alarak KOK emisyonlarını azaltmak ve ortadan kaldırmak, insan sağlığını ve çevreyi korumak [1] amacıyla kabul edilen Stockholm Sözleşmesi 100’den fazla ülke tarafından imzalanmıştır.

KOK grubuna dahil olan yarı uçucu organik birleşiklerin bir grubu Organoklorlu pestisitler (OCP) de, kimyasal ve fiziksel özelliklerinden ötürü çevre ortamında

bozunmadan uzun süre kalabilmektedir. OCPlar de yarı uçucu olmaları nedeniyle çok uzun mesafelere taşınabilmektedir. Kanserojen ve mutajen yapılarından dolayı, US EPA (US Enviromental Protection Agency) tarafından OCPlerin 8 türünün kullanımı ve üretimi yasaklanmış veya kısıtlanmıştır. Ayrıca kanser yapıcı özelliği bilinen Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi yarı uçucu bileşiklerin de insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkilemeleri sebebiyle US EPA tarafından 16 türü yasaklanmıştır.

İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra tarım sektörünü geliştirmek, daha çok ürün elde etmek ve tarım ürünlerine zarar veren böcekler ile savaşmak için OCPler geniş bir şekilde kullanılmıştır. Tarım ürünlerine zarar veren böceklerin yanı sıra bulaşıcı hastalıkları taşıyan zararlıların da kontrolü için en yaygın olarak kullanılanlar DDT (Dikloro difenil ltrikloroetan), HCB (Hekza kloro benzen), HCH (hekza kloro hekzan) gibi insektisitlerdir [2]. Genel olarak, OCPler DDT analogları, benzen heksaklorur ve siklodiyeen bileşikler gibi üç ana çeşidi ile karakterize edilir [5]. Fakat bu kirleticilerin zararları ortaya çıkınca ve bu maddeleri kullanmayan dünyanın en soğuk bölgelerinde bile bulununca, kullanılmaları ve üretimi hakkında yasaklamalar ve kısıtlamalar ortaya çıkmaya başlamıştır. Ancak günümüzde Afrika, Güney Asya, Orta ve Güney Amerika'nın bazı ülkelerinde sıtma hastalıklarına neden olan ve tarıma zarar veren böcekleri kontrol etmek amacıyla halen kullanılmaktadır [2]. OCPler bir taraftan hastalık taşıyıcı böceklerin kontrolünde yarar sağlarken, diğer taraftan canlı organizmaların yağ dokusunda birikebildiği ve çeşitli biyolojik proseslere uğraması neticesinde immünolojik değişikliklere ve mutajen-teratojen anomalilere sebep olabilmektedir [6]. Aynı zamanda, OCPler kuşların genetik yapısını bozarak üreme fonksiyonuna olumsuz etki göstermektedir. Dolayısıyla, KOKlara ilişkin kabul edilen Stockholm Sözleşmesi'nde en tehlikeli ve en zararlı olarak aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mireks, toksafen gibi pestisit türlerinin üretimi ve kullanımı yasaklanmış veya kısıtlanmıştır.

Yarı uçucu özelliğe sahip PAHlar, organik maddelerin eksik yanması sonucu meydana gelen istenmeyen kirleticilerdir [7]. Araştırmacılara göre PAHların birçok kaynağı vardır. Fakat ana kaynakları doğal ve antropojenik olarak ikiye ayrılmaktadır. Doğal kaynakları olarak orman yangınları, volkan patlamaları, açık tarımsal alanların yanması ilinmektedir. Ancak doğal kaynakları ile kıyaslandığında PAHlar çevreye insan

faaliyetleri sonucunda daha çok miktarda salınmaktadır [8]. Antropojenik kaynaklı PAHlar, sanayi faaliyetlerinde organik maddelerin eksik yanması, ev ısıtması ve enerji üretimi, motorlu araçlar için fosil kökenli yakıt yakılması ve piroliz işlemleri sonucunda oluşmaktadır [7].

PAHlar havada buhar ve partikül madde fazında dağılır. İki ya da üç halkalı PAH bileşikleri gaz, daha fazla halkası olan yüksek moleküler ağırlıklı PAH bileşikleri partikül maddelere (PM) adsorbe olmuş halde bulunurlar. Atmosfer, toprak ve su birbirleri ile sürekli bağlantılıdır. Buharlaşma ile havaya salınan PAH bileşikleri ıslak ve kuru çökeltme mekanizmaları ile toprağa ve suya geçebilmektedir. Böylece, PAH bileşikleri her tür çevresel ortamlarda bulunabilmektedir. Bu yüzden insanlar ve hayvanlar sürekli olarak PAHlara maruz kalmaktadır. PAHlar insanlarda kanserojen ve tümörjen etki yaparken, memelilerin endokrin sistemini bozabilme potansyalinde olduğu görülmektedir. Yapılan araştırmalara göre, PAHlar deri, akciğer, mesane kanserlerinin nedeni olarak bilinmektedir. Ayrıca, sigara kullanan insanlarda DNA katımı ve mutasyon seviyesinin arttığı tespit edilmiştir. Üstelik PAHların memelilerde üreme fonksiyonunu da etkilediği ortaya çıkmıştır. PAHların antrasen, fenantren, fluoranthene gibi bileşikleri, boya ve depolama tanklarının astar malzemelerinde ara ürün olarak kullanılır. Ayrıca, PAHlar yol yapımında kullanılan asfalt içinde de bulunmaktadır.

Toprak, KOKlar için büyük bir rezervuar görevindedir [1]. Ayrıca, OCP bileşikleri düşük çözünürlük, yarı uçuculuk ve topraktaki organik maddelere güçlü adsorbe olma gibi özelliklerinden ötürü, toprakta birikme eğilimindedir [9]. Toprak, KOKların ikincil kaynağı olarak da bilinmektedir. OCP ve PAH gibi YUOB'ler toprakta birikerek uzun yıllar bozunmadan kalabilmektedir. Ancak yarı uçucu özelliklerinden dolayı buharlaşma yolu ile havaya geçebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı toprakta belirlenen PAH ve OCP gibi kirleticilerin mekânsal dağılımını araştırmak oldukça önemlidir.

1.2 Tezin Amacı

Türkiye'nin de imzaladığı KOKlara ilişkin Stochlom sözleşmesinde kullanımı yasak ve kısıtlı olarak belirtilen OCP türleri Türkiye'de de kullanılmıştır. OCP bileşikleri en zararlı kimyasallardan bir grup olması nedeniyle, bazı gelişmekte olan ülkeler dışında kullanımları ve üretimleri tüm ülkelerde tamamen yasaklanmış ve durdurulmuştur.

Dolayısıyla günümüzde bu KOKların kalıntıları üzerinde insan sağlığına ve çevreye verdiği zararları, mekânsal dağılımları, taşınımları, bozunmaları ve geçişleri konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca, EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH türünün de KOKlara göre kalma süresi daha kısa olmasına rağmen bu kirleticilerin kanserojen ve mutajen özelliklerinden ötürü günümüzde yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu YUOB'ler çevrede hep döngüdedir ve çok uzun mesafelere taşınabilmektedir. Dolayısıyla, Türkiye'nin nüfus bakımından en büyük ili olan İstanbul'da bu kirleticilerin topraktaki konsantrasyon seviyelerinin belirlenmesi, dağılımı ve hava-toprak arası geçişlerinin incelenmesi ve kaynaklarının tespit edilmesine yönelik güncel çalışmaları gerektirmektedir.

Bu çalışmanın amacı, İstanbul şehrinin Asya ve Avrupa yakalarında otuz beş noktadan toprak numuneleri alınarak PAH ve OCP konsantrasyonlarının topraktaki mekânsal dağılımlarını belirlemek ve hava-toprak arası geçişlerini araştırmaktır.

Bu amaçla, çalışma kapsamında İstanbul'da Avrupa ve Asya yakalarında farklı özelliklere sahip 35 adet numune alma noktası seçilmiş, bu noktalardan dört mevsimi kapsayacak şekilde alınan numunelerde, tanımlanmış karserojen etkileri olduğu bilinen ve USEPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak tanımlanmış 16 PAH türü ile OCPlerin 18 türünün konsantrasyonları belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışması kapsamında toprağa katkı yapan tüm kaynaklar göz önüne alınmak üzere, diğer ülkelerde ve Türkiye'de yapılan çalışmalar ile kıyaslanarak, ve hava-toprak arası dağılımların hesaplaması ile kirleticilerin uçuculuğu incelenerek detaylı bir araştırma yapılmaya çalışılmıştır. Bununla beraber PAH ve OCP konsantrasyonlarının mekânsal dağılımının belirlenmesi için haritalama yapılmıştır.

POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLAR VE ORGANOKLORLU PESTİSİTLER

2.1 PAH'lara ve OCP'lere Giriş

Toprak, bitkiler için beslenme sağlarken aynı zamanda istenmeyen maddelerin bir alıcı ortamıdır. İnsan sağlığı ve çevre kalitesi, doğrudan toprak kalitesine bağlıdır. Hızlı kentleşme ve sanayileşme, kentsel toprakların insan faaliyetleri yüzünden ciddi şekilde kirlenmesine neden olmaktadır. Topraklardaki kirleticiler çevre ortamına farklı yollarla geçiş yapabilir. Örnek olarak yüzey akışı, besin zinciri ve buharlaşma yoluyla geçiş yapabilir ve böylece kirlenmiş toprak, ikincil kirlilik kaynağı olmaktadır [10].

Kalıcı organik kirleticiler çevre ortamında uzun yarılanma ömürlü olarak karakterize edilirler ve bunların besin zinciri yoluyla biyolojik birikme potansiyeli vardır [3]. Kalıcı organik kirleticilerin toprakta kalabilirliği, küresel taşınımı, dağılımı ve toksisite gibi özelliklerinden dolayı çevrede özel önem taşıyan bileşikler sınıfında yer almaktadırlar [11]. KOKlar kimyasal olarak çok kararlı, lipofilik, topraklara ve sedimentlere kuvvetle bağlı ve mikrobiyal, fotokimyasal, kimyasal ve termal bozunmaya dayanıklıdır [12].

Topraklardaki KOKlar grubuna OCPlar dâhildir. OCPlar çevrenin zarar görmesi ve insan sağlığının etkilemesine neden olabilmektedir. OCPlerin yarı uçuculuk ve kalıcılık özelliklerinden ötürü uzun mesafeli atmosferik taşınımın ana sebebi olmaktadır [13]. Bu sebeble OCPlerin çevresel ortamlarda ortaya çıkma düzeylerini araştırmak çevre araştırmalarının önemli konusu haline gelmiştir [14].

Yapılan çalışmalarda, 5 ila 20 sene boyunca OCPlarle muamele edilmiş toprakta yetiştirilmiş havuç, lahana, ıspanak, marul, patates, salatalık gibi sebzelerde rastlanan OCPlarin insanlara besin zinciriyle geçtiği literatürlerde geniş incelenmiştir [11].

PAHlar, 2-8 bağı halkalı aromatik bileşiklerdir. Çevresel ortamlarda yüzlerce PAH türü mevcut olmasına rağmen bunlardan sadece 16 türü EPA'nın kirleticiler listesinde yer almaktadır [15]. PAH emisyonları fosil yakıtların, kok ve ahşap gibi organik maddelerin eksik yanması sırasında oluşur [1]. PAH emisyonlarının çevre havasına fosil yakıtların yakılmasıyla verilmesi, antropojenik kaynaklarından biridir [16]. Yanma işlemlerinde ya da yakıt-hava karışımının yetersiz olmasından, yakıtın bir kısmı yanmadan çıkış gazına kaçmasından oluşur. Hava eksik olduğunda ise piroliz oluşmaktadır. Piroliz, yakıtta olmayan yeni hidrokarbonların oluşmasına sebep olur [17].

Saf kimyasal olarak, PAHlar genelde renksiz, beyaz, sarı-yeşil katı madde formundadırlar. Birkaç PAH türü ilaçlarda, boyalarda, plastiklerde ve pestisitlerde kullanılmaktadır. PAHlar ayrıca, ham petrol, kömür, kömür katranı, kreozot gibi maddelerde bulunabilmektedir. PAHlar hava, su, toprak gibi çevresel her ortamda bulunabilmektedir [18].

2.2 OCP Bileşikleri ve Kimyasal – Fiziksel Özellikleri

En kalıcı organik kirleticiler organoklorlu birleşikler sınıfıdır. Dünyada en tehlikeli olarak tespit edilen KOK grubuna dâhil olan 12 bileşik: PCBler, poliklorodibenzodioksinler (PCDDler), poliklorlu dibenzofuranlar (PCDFler), heksaklorobenzen (HCB) pestisidin 8 türü: DDT, aldrin, dieldrin, endrin, klordan, mirexks, toksafen, heptaklor olarak kabul edilmiştir [19].

OCPlar üç ana kimyasal tür ile karakterize edilir: DDT'nın benzer türleri, benzen heksaklorür (BHC) izomerleri ve siklodien bileşikleridir. Bunlar her türlü zararlıları öldürmek için kullanılan insektisidlerdir [5].

Genelde OCPlar, yüksek termal stabilite ve suda zayıf bir çözünürlüğe sahip olan, fakat organik çözücülerde ve yağlarda iyi çözülen katı maddelerdir. OCPlarin ayırt edici özelliği, moleküllerinde benzen halkalarının varlığıdır. OCPlarin çoğu türlerinin topraktaki yarılanma süresi 1,5-2 sene, DDT ve dieldrinde ise 15-20 senedir. OCP bileşiklerin kimyasal, fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Aldrin ve Dieldrin

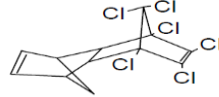
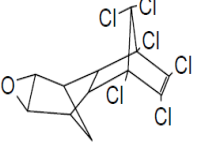
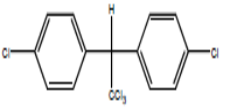
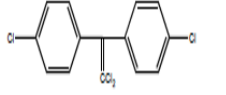
Aldrin ve dieldrin böcek öldürücü (insektisit) olarak kullanılan ve yapısal olarak benzer bileşiklerdir. Bu bileşikler doğal olarak meydana gelmeyen ve endüstriyel olarak üretilen kimyasallardır. Aldrinin açık adı 1,2,3,4,10 hekza kloro 1,4,4 α ,5,8,8 α hekza hidro 1,4 endo ekzo 5,8 dimetano naftalendir. Aldrinin açık adının kısaltması HHDN'dir. Aldrinin teknik türleri % 85,5 aldrin içerir. Dieldrinin açık adı ise, 1,2,3,4,10,10 hekza kloro 6,7 epoksi 1,4,4 α ,5,6,7,8,8 α oktahidro 1,4 endo ekzo 5,8 dimetano naftalen ve kısaltması HEOD'dır. Dieldrinin teknik türleri % 85 dieldrin içerir. Aldrin ve dieldrinin teknik türleri bronz, saf aldrin ve dieldrin beyaz tozudur. Aldrin ve dieldrin havada yavaş buharlaşır. Fakat aldrin dieldrine göre daha kolay buharlaşır. İkisinin de hafif kimyasal kokuları vardır. Bu bileşikler termitleri yok etmek için kullanılır ve evlerde, toprakta, suda kalıntılarına rastlanabilmektedir. Ayrıca tehlikeli atık sahalarına yakın bitkilerde ve hayvanlarda da bulunabilmektedir.

DDT, DDE ve DDD

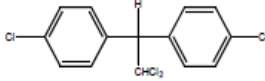
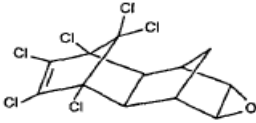
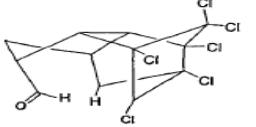
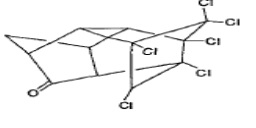
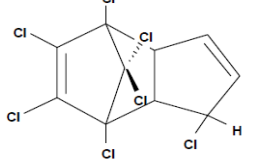
DDT'nin teknik türü p,p'-DDT (%85), o,p'-DDT (%15) ve o,o'-DDT olarak üç formun karışımıdır [20]. Bunların hepsi, beyaz, kristal, tatsız ve hemen hemen kokusuz katılardır. DDT'nin teknik türü DDE (1,1 dikloro 2,2 bis (p-kloro fenil) etilen) ve DDD'nin (1,1 dikloro 2,2 bis (p-kloro fenil) etan) karışımı olarak içerebilir. DDE ve DDD'nin ikisi de DDT'nin parçalanmasından meydana gelen ürünlerdir. DDT doğal ortamda oluşmayan bileşiktir.

Endrin, Endrin Keton ve Endrin Aldehit

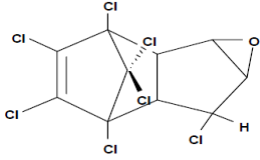
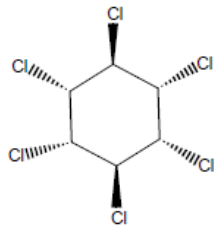
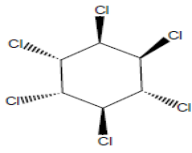
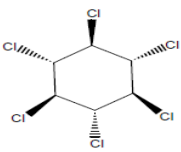
Endrin, böcek kemirgenleri ve kuşları kontrol etmek amacıyla pestisit olarak kullanılan neredeyse kokusuz beyaz katı maddedir. Endrinin suda çözünürlüğü düşüktür. Endrin tarım alanlarındaki uygulamaların dışında, havada bulunmaz. Endrinin çevrede kalabilmesi yerel koşullara bağlıdır. Bazı tahminlere göre, endrin toprakta onlarca yıl kalabilmektedir. Yüksek sıcaklığa (230°C) ya da güneş ışığına maruz kaldığında endrinin parçalanması sonucunda endrin keton ve endrin aldehit oluşur. Endrin keton ve endrin aldehitler çevreye geçtiğinden, sonraki hali belli değildir. Ancak, endrin aldehit ve endrin ketona ayrıldıktan sonra endrinin miktarı çok düşük (% 5'ten az) seviyededir.

Bileşikler	Formülü	Molekül ağırlığı	Kimyasal yapısı	Kaynama noktası	Erime noktası	Buhar basıncı	Henry sabiti	Log Kow	Log Koc
Aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$	364,91		145° C	104–105.5°C; 49–60°C (teknik türü)	7,5x10 ⁻⁵ mmHg 20° C'den	4,9x10 ⁻⁵ atm- m ³ /mol	6,50	7,67
Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6$ O	380,91		385° C	176-177°C; 95° C (teknik türü)	3,1x10 ⁻⁶ mmHg 20° C'den	5,2x10 ⁻⁶ atm- m ³ /mol	6,62	6,67
p,p'-DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	354,49		260° C (parçalanır)	109° C	1,60x10 ⁻⁷ mmHg 20° C'den	8,3x10 ⁻⁶ atm- m ³ /mol	6,91	5,18
p,p'-DDE	$C_{14}H_8Cl_4$	318,03		336° C	89° C	6,0x10 ⁻⁶ mmHg 25° C'den	2,1x10 ⁻⁵ atm- m ³ /mol	6,51	4,70

Çizelge 2.1 OCP bileşiklerinin kimyasal özellikleri

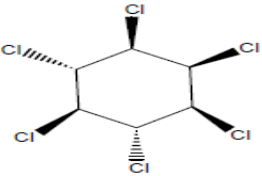
p,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,05		350° C	109 – 110° C	1,35x10 ⁻⁶ mmHg 25° C'den	4x10 ⁻⁶ atm- m ³ /mol	6,02	5,18
Endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,9		245°C (parçalanır)	235 °C	2,0x10 ⁻⁷ mmHg 25° C'den	4,0x10 ⁻⁷ atm- m ³ /mol	5,6	4,532
Endrin Keton	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	381,9		-	145 – 149° C	-	2,02x10 ⁻⁸ atm-m ³ /mol	4,99	-
Endrin Aldehit	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,9		-	-	2,0x10 ⁻⁷ mmHg 25° C'den	2x10 ⁻⁹ atm- m ³ /mol	4,7	4,80
Heptaklor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373,32		145° C	95-96°C (saf); 46-74°C (teknik)	3x10 ⁻⁴ mmHg 20° C'den	2,94x10 ⁻⁴ atm-m ³ /mol	6,10	4,34

Çizelge 2.1 OCP bileşiklerinin kimyasal özellikleri (devamı)

Heptaklor epoksit	$C_{10}H_5Cl_7O$	389,40		-	160-161.5°C	$1,95 \times 10^{-5}$ mmHg 30° C'den	$3,2 \times 10^{-5}$ atm- m ³ /mol	5,40	3,34- 4,37
γ-HCH	$C_6H_6Cl_6$	290,83		760 mmhg'dan 323.4° C	112.5° C	$4,2 \times 10^{-5}$ mmHg 20° C'den	3.5×10^{-6}	3,72	3; 3,57
α-HCH	$C_6H_6Cl_6$	290,83		760 mmhg'dan 288° C	159-160° C	$4,5 \times 10^{-5}$ mmHg 25° C'den	6.86×10^{-6}	3,8	3,57
β-HCH	$C_6H_6Cl_6$	290,83		0.5 mmHg'dan 60° C	314-315° C	$3,6 \times 10^{-7}$ mmHg 20° C'den	4.5×10^{-7}	3,78	3,57

Çizelge 2.1 OCP bileşiklerinin kimyasal özellikleri (devamı)

Çizelge 2.1 OCP bileşiklerinin kimyasal özellikleri (devamı)

δ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83		0.36 mmHg'dan 60° C	141-142° C	3,5x10 ⁻⁵ mmHg 25° C'den	2.1x10 ⁻⁷	4,14	3,8
-------	---	--------	---	---------------------------	------------	---	----------------------	------	-----

Heptacklor

Binalarda böcekleri öldürmek ve tarım ürünlerini korumak için kullanılan pestisit türüdür. 1988 yılından beri kullanılmamaktadır. Heptaklor veya heptaklor epoksitin doğal kaynağı yoktur. Saf klordan beyaz toz halinde ve kamfor gibi kokuya sahiptir. Heptaklor bozunması sonucu meydana gelen ürün ve klordan pestisit bir parçasıdır (ağırlık olarak yaklaşık %10). Heptaklorun teknik türü bej rengi bir toz olup, saf heptaklorlara göre saflığı düşüktür. Heptaklor kolay yanmaz, patlamaz ve suda kolaylıkla çözünmez. Heptaklor epoksit saf heptaklor gibi kolayca yanmayan beyaz tozdur. Heptaklor epoksit insektisit olarak yapılmadı ve kullanılmadı. Bakteri ve hayvanlar sayesinde heptaklor parçalandığında heptaklor epoksit oluşur.

Alfa-, beta-, gama- ve delta- heksaklor sikloheksan (HCH)

Resmi benzen heksaklorür olarak bilinen heksaklor sikloheksan (HCH) izomerler olarak adlandırılan sekiz kimyasal formdan oluşan bir sentetik kimyasaldır. İzomerler, kimyasal yapısında hidrojen atomlarının yerleşimine göre adlandırılır. γ -HCH, α -HCH, β -HCH ve δ -HCH ticari öneme sahiptir. HCH, HCH'nin izomeri değil, birkaç izomerlerin karışımıdır. Yaklaşık %60-70 α -HCH, %5-12 β -HCH, %10-15 γ -HCH, %6-10 δ -HCH ve %3-4 ϵ -HCH izomerlerinin karışımından oluşmaktadır. Bu formlardan γ -HCH (lindan) meyve, sebze, orman bitkileri ve hayvan tesislerinde insektisit olarak kullanılması için üretilmiştir [3]. Lindan buharlaşma yoluyla havaya geçebilen katı maddedir. Buharı renksiz ve havada 12 ppm veya daha fazla HCH mevcut olduğunda hafif küf kokusu hissedilir.

2.3 PAH Bileşikleri ve Kimyasal – Fiziksel Özellikleri

PAH eksik yanma veya yüksek basınç işlemleri sonucunda üretilen organik bileşiklerin bir sınıfıdır. Kompleks organik maddeler, yüksek sıcaklıklara veya basınçlara maruz kaldığında PAHlar oluşur [21].

PAHlar genelde sadece karbon ve hidrojen (Çizelge 2.2) ihtiva eden, üç ya da daha çok kondense olan benzen halkalarından oluşmaktadır. Halkaların yapılandırma farklılıkları, özelliklerin değişmesine yol açabilir [18]. Değişime uğramamış PAHların yanı sıra, halkalı ya da yan zincirli çeşitli fonksiyonel gruplar içeren birçok polisiklik (çok halkalı) bileşikler mevcuttur [22].

Çevrede düşük konsantrasyonlarda mevcut olsalar bile, mutajen-kanserojen etki gösterme özellikleri, uçuculukları, NO_x ve O₃ gibi güneş ışığıyla reaksiyona girerek fotolitik ayrışma sonucu rüzgarla uzun mesafelere taşınımları ve birincil kirleticiden daha zararlı ikincil kirleticilere dönüşebilmeleri, PAHları önemli ve tehlikeli kirletici yapmaktadır [23].

PAHların oluşumu ve çevreye geçişi; doğadaki yüksek sıcaklıktaki prosesler (orman yangınları ve volkanik aktiviteler gibi) ve antropojenik faktörlerle (sanayi ve endüstri, fosil yakıtların eksik yanması, araçların egzoz gazları) ilişkilidir [21], [22].

Enerji üretiminden salınan PAHlara, yüksek uçuculuklarından dolayı partikül maddeye (PM) tutunmuş olarak veya gaz halinde rastlanır. İki ya da üç halkalı daha uçucu PAHlar gaz halinde iken, üç ve daha fazla halkalı PAHlar PM emisyonları ile bağlantılıdır. PAHların gaz/katı faz ayrımı, sıvı buhar basıncı, ortam sıcaklığı, PM'nin yüzey alanı, kimyasal yapısı ve boyutu gibi çeşitli değişkenlere bağlıdır. PAHlar genel olarak %70-90 ortam sıcaklığında PM üzerine adsorbe haldedir [23].

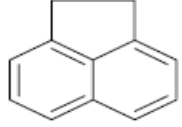
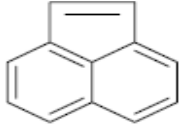
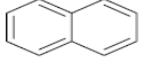
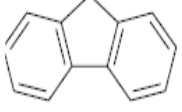
Çevredeki PAH hareketi suda çözünürlüğüne ve havaya nasıl buharlaştığına bağlıdır. Genelde PAHlar suda kolay çözünmezler. Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin (≥ 4 aromatik halka) düşük molekül ağırlıklı bileşiklere göre suda çözünürlüğü az ve daha az uçucudur [24]. PAHlar yere çökmeden önce uzun mesafelere taşınabilirler. Toprakta biriken PAHlar, buradan havaya da, suya da geçebilmektedir.

Yüksek toksisite, dayanıklılık özellikleri ve çevrede yaygın olarak bulunmalarından dolayı

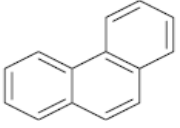
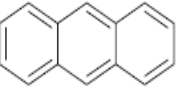
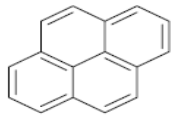
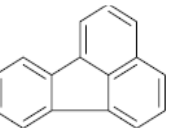
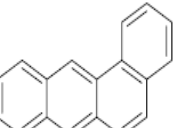
- Naftalen
- Asenaften
- Asenaftalen
- Floren
- Fenantren
- Antrasen
- Piren

- Floranten
- Benzo[a]antrasen
- Krisen
- Benzo[k]floranten
- Benzo[b]floranten
- Benzo[a]piren
- Dibenzo[a,h]antrasen
- Indeno[1,2,3-cd]piren
- Benzo[ghi]perilen

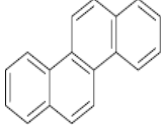
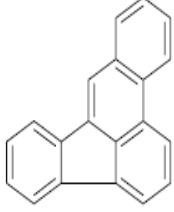
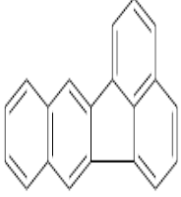
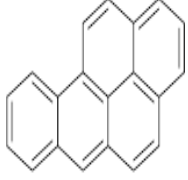
gibi 16 adet PAH türleri EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır.

Bileşikler	Formülü	Molekül ağırlığı	Kimyasal yapısı	Kaynama noktası	Erime noktası	Buhar basıncı	Henry sabiti	Log Kow	Log Koc
Asenaften	C ₁₂ H ₁₀	154,21		96.2° C	96.2° C	4.47x10 ⁻³ mm Hg ^m	7.91x10 ⁻⁵ atm- m ³ /mol	3.98	3.66
Asenaftalen	C ₁₂ H ₈	152,20		265-275° C	92-93° C	0.029 mm Hg 20° C'de	1.45x10 ⁻³ atm- m ³ /mol	4.07	1.40
Naftalen	C ₁₀ H ₈	128,17		217.97° C	78.2° C	0.087 mm Hg	4.6x10 ⁻⁴	3.29	2.97
Floren	C ₁₃ H ₁₀	166,2		295° C	116-117° C	3.2x10 ⁻⁴ mm Hg 20° C'de	1.0x10 ⁻⁴ atm- m ³ /mol	4.18	3.86

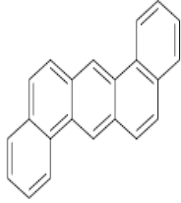
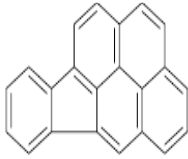
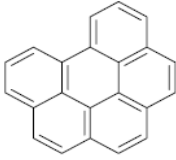
Çizelge 2.2 PAH bileşiklerinin kimyasal özellikleri

Fenantren	C ₁₆ H ₁₀	178,2		340° C	100° C	6.8x10 ⁻⁴ mm Hg 25° C'de	2.56x10 ⁻⁵ atm-m ³ /mol	4.45	4.15
Antrasen	C ₁₄ H ₁₀	178,2		342° C	218° C	1mm Hg 145 ° C'de	1.77x10 ⁻⁵ atm-m ³ /mol	4.45	4.15
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202,3		393° C	156° C	2.5x10 ⁻⁶ mm Hg	1.14x10 ⁻⁵ atm-m ³ /mol	4.88	4.58
Floranten	C ₁₆ H ₁₀	202,26		375° C	11° C	5.0x10 ⁻⁶ mm Hg 25° C'de	6.5x10 ⁻⁶ atm- m ³ /mol	4.90	4.58
Benzo[a]antrasen	C ₈ H ₁₂	228,29		400° C	158-159° C	2.2x10 ⁻⁸ mm Hg 20° C'de	1x10 ⁻⁶ atm- m ³ /mol	5.61	5.30

Çizelge 2.2 PAH bileşiklerinin kimyasal özellikleri (devamı)

Krisen	C ₁₈ H ₁₂	228,3		448° C	255-256° C	6.3x10 ⁻⁷ mm Hg	1.05x10 ⁻⁶ atm-m ³ /mol	5.16	5.30
Benzo[b]floranten	C ₂₀ H ₁₂	252,3		-	168.3° C	5.0x10 ⁻⁷ mm Hg 20-25° C'de	1.22x10 ⁻⁵ atm-m ³ /mol	6.04	5.74
Benzo[k]floranten	C ₂₀ H ₁₂	252,3		480° C	215.7° C	9.59x10 ⁻¹¹ mm Hg	3.87x10 ⁻⁵ atm-m ³ /mol	6.06	5.74
Benzo[a]piren	C ₂₀ H ₁₂	252,3		310-312° C	179-179.3° C	5.6x10 ⁻⁹ mm Hg	4.9x10 ⁻⁷ atm-m ³ /mol	6.07	6.74

Çizelge 2.2 PAH bileşiklerinin kimyasal özellikleri (devamı)

Dibenzo[a,h]ant rasen	C ₂₂ H ₁₄	278,35		-	262° C	1x10 ⁻¹⁰ mm Hg 20° C'de	7.3x10 ⁻⁸ atm- m ³ /mol	6.84	6.52
Indeno[1,2,3- cd] piren	C ₂₂ H ₁₂	276,3		530° C	163.6° C	1.0 x 10 ⁻¹⁰ mm Hg	6.95x10 ⁻⁸ atm- m ³ /mol	6.58	6.20
Benzo[ghi]peril en	C ₂₂ H ₁₄	276,34		550° C	273° C	1.03x10 ⁻¹⁰ mm Hg 25° C'de	1.44x10 ⁻⁷ atm- m ³ /mol	6.50	6.20

Çizelge 2.2 PAH bileşiklerinin kimyasal özellikleri (devamı)

2.4 OCP'lerin Kullanım Alanları

OCPlar 20. yüzyılın ortasından 1980 yıllarına kadar çok yaygın olarak kullanılmıştır [25]. Ancak günümüzde insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerinden ve kanserojen-mutajen tesirlerinden dolayı, OCPların EPA tarafından belirtilen türlerinin üretimi, sıtma hastalıkları çok yaygın olan bazı ülkeler dışında, tamamen durdurulmuştur. Eskiden DDT, malarya ve tifüs gibi hastalıkları taşıyan tarım böceklerini öldürmek için yaygın olarak kullanılmıştır. 1972 yılından sonra Amerika'da acil halk sağlığı durumunun dışında kullanımı durdurulmuştur. Sonrasında tamamen durduruldu. Günümüzde birkaç ülkede sıtma hastalığına neden olan böcekleri kontrol etmek için kısıtlı olarak yararlanılmaktadır. DDD de zararlıları kontrol etmek için kullanılmıştır. Fakat DDT ile kıyaslandığında daha az ölçüde kullanılmıştır. DDD (o,p'-DDD) bir türü adrenal bezi kanserinin tedavisinde tıbbi olarak kullanılmıştır. Aldrin ve dieldrin artık üretilmemekte ve kullanılmamaktadır. 1950 yılından 1970 yılına kadar mısır ve pamuk gibi tarım ürünlerini böceklerden koruma amacıyla bu bileşiklerden geniş şekilde faydalanılmıştır. ABD'nin Tarım Bakanlığı 1970 yılında aldrin ve dieldrinin tüm kullanımlarını yasaklamıştır. Fakat 1972 yılında EPA, termitleri öldürmek için aldrin ve dieldrine izin vermiş ve kullanımı 1987 yılına kadar devam etmiştir. 1987 yılı üretici şirket kendi isteğiyle aldrin ve dieldrinin üretimini durdurdu. Endrin böcekleri, kemirgenleri ve kuşları kontrol etmek için pestisit olarak kullanılmıştır. Endrin çevreye zarar verdiğinden dolayı Amerika Birleşik Devletleri'nde 1986 yılından itibaren üretilmemektedir. Binalarda ve evlerde böcekleri öldürmek için ve tarım ürünlerini korumak için kullanılan pestisit ve heptaklor, çevreye verdiği zararlardan dolayı 1988 yılından itibaren üretilmemektir. γ -HCH (lindan) meyve, sebze, orman bitkileri ve hayvan tesislerinde insektisit olarak kullanılması için üretilmiş ve sonrasında diğer zararlı olarak bilinen pestisitler gibi üretimi 1972 yılında durdurulmuştur. Ancak Amerika'da ithal γ -HCH toz, sıvı veya yoğunlaştırılmış halde insektisit olarak kullanılmaktadır. Ayrıca insanlarda baş biti ve uyuza neden olan akar kontrolünde ve tedavisinde ilaç (krem, losyon, şampuan) olarak kullanılmaktadır.

2.5 PAH'ların Kullanım Alanları

PAH bileşikleri ilaçlar, boyalar ve plastiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda yol yapımında kullanılan asfalt içinde de bulunmaktadır . Antrasin sentetik liflerin üretiminde, boya üretiminde ara ürün olarak ve ahşap koruyucu bir seyreltici olarak kullanılır. Ayrıca, sintilasyon sayacı kristaller olarak duman taranmasında da kullanılır. Asenaften ilaç ve plastiklerin üretiminde ara boya maddesi ve böcek, mantar öldürücüleri olarak kullanılmıştır. Floren reçinelerin poli radikalleri oluşumunda ve boya maddelerin üretiminde birçok kimyasal işlemlerinde bir kimyasal ara madde olarak kullanılır. Fenantren boya ve patlayıcı maddelerin imalatında ve biyolojik araştırmalarda kullanılmıştır. Floranten ise çelik ve demir içme suyu boruları ve depolama tanklarının içinin astar malzemesi olarak kullanılır.

2.6 Çevresel ve Sağlık Etkileri

KOKlar, kanserojen etki göstermesi, sinir sisteminin hasar görmesi, üreme bozuklukları ve bağışıklık sisteminin bozulması gibi insan sağlığı ve hayvanlar üzerinde olumsuz etkiler ile ilişkilidir. KOKlar insan sağlığı ve çevreye verdiği olumsuz etkilerinden dolayı en tehlikeli toksik kirleticilerin ilk sırasında yer almaktadır. KOKların her yerde bulunabilmesinin esas nedeni, onların atmosfer, okyanuslar ve diğer yollar vasıtasıyla küresel boyutta dolaşımda olması ve kaynağı olmayan yerlerde bile yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmesidir [3].

KOKların etkileme mekanizmaları çok karmaşık ve moleküler düzeyde süren ardışık etkinliklerden oluşmaktadır. Bu ardışık etkinlikler hücrelerin yaşamı ve genlerin işlevleri düzeninde değişiklikler getirmektedir. Hormon benzeri etkiye sahip olmas endokrin sisteminin işlevselliğini bozabilmektedir. KOKlar, bu etkilerinden dolayı endokrin bozucu (endocrine disrupting contaminants) olarak bilinmeye başladılar. KOKların endokrin sistemini bozma etkilerinin ana mekanizmaları olarak aşağıdakiler bilinir:

- Hormonların spesifik etkilerine benzeyebilmesi (özellikle östrojen, androjen, tiroid hormonları)
- Hormonların reseptörlerle etkileşimini engellemesi
- Hormonların metabolizmasına etki göstermesi

- Esas hormonların sentezine etki yapması
- Hormonların spesifik reseptörlerinin sayısının değişmesi.

Organik kökenli toksik etki yapan kirleticilere PAHlar, pestisitler gibi yarı uçucu organik birleşikler dâhil olup, kanserojen, terratojen, fitotoksik, genotoksik değişen seviyede etkilere sahip olarak insanlar ve hayvanlarda ciddi tehlikeli hastalıklara yol açabilmektedirler .

OCPlar çok uzun süre böceklerden arınmak ve tarım sektöründe parazitlerle savaşmak için kullanılmıştır. Ancak OCPlerin canlı organizmaların yağ dokusunda birikebildiği ve çeşitli biyolojik proseslere uğrama eğiliminde olduğu tespit edilince immünolojik değişiklikler, mutajen ve teratojen anomaliler olduğu gözlenmiştir [6], [19], [26].

OCPlar, kuşlar ve memelilerde üreme fonksiyonuna etkisi olduğundan çok tehlikelidir. OCPlere maruz kalan embriyodaki yavruların, hayatta kalabilme oranı azalır. Zira, genç organizmaların toksik maddelere hassaslığı vardır. Bazı OCPlerin türleri aynı zamanda genetik aparatının yapısını bozabilirler. Çevrede uzun süre kalıcı OCPnin etkisi, dioksin ve furanların etkisine oldukça benzerdir. Doğal koşullardaki gözlemlere ve toksikolojik deneylere göre, OCP ile yüksek derecede kirlenme sonucunda hayvanların ölümünün yanı sıra, iç organlarının (karaciğer, böbrek, kalp) patolojisine neden olabilir ve mutajenaz, gonadal ve embriyotoksik etkiler oluşturabilir [22].

PAHlar insanlarda kanserojen ve tümörojen etki yapmasının yanı sıra, endokrin sistemini bozabilme potansyalinde olduğu görünmektedir. Ayrıca, deri, akciğer, mesane kanserlerinin nedenleri hep PAHlar ile ilişkilendirilmiştir. Kanser ve çevre arasındaki ilişki büyük oranda PAH risklerini içeren araştırmalarda belirlenmektedir. Benzo[a]piren (BaP), krisen, indeno [1,2,3-c,d] piren ve benzo[b]floranten gibi PAHların birkaç türünün, hayvanlarla yapılan çalışmalarda kanserojen, mutajen ve genotoksik etkiler gösterdikleri görülmüştür. PAH konsantrasyonları yüksek olan kirli havaya maruz kalan farelerde kalıtsal (baba germ hattı) mutasyonlar görülmüştür. Günümüzde, sigara kullanan ya da iş yerlerinde veya dışarıda PAHlara maruz kalan insanlarda DNA adükleri ve mutasyonun seviyesinin artması, PAH ile ilişkilendirilmiştir. Üstelik PAH, insanın üremesini, yenidoğan çocuklarda DNA adüklerinin yanı sıra erken doğum ve intrauterin gelişme geriliğine sebep olduğu belirtilmiştir [27].

Polonya’da demir döküm işçileri hümorale bağışıklığı araştırılmak üzere izlenmiştir. Hümorale bağışıklık, bir canlıdaki hastalıklara karşı koruma yapan, patojenleri ve tümör hücrelerini tanıyıp onları yok eden işleyişlerin toplamıdır. Kok fırın işçileri ile soğuk haddehane işçileri karşılaştırılmıştır. Araştırma sonucunda floranten, perilen, piren, benzo[a]piren, krizen, benz[a]antrasen, dibenz[a,h]antrasen ve benzo[g,h,i]perilen gibi PAHların yüksek konsantrasyonlarına maruz kalan kok fırın işçilerinin, soğuk haddehane işçilerine göre humoral bağışıklık oluşumunda ürettikleri antikorların, yani imünoglobulinlerin, seviyelerinin azaldığı görülmüştür .

Türkiye’de Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından hazırlanan “Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmeliğinin” Ek 1’inde gösterilen jenerik kirlenici değerleri sınır listesi Çizelge 2.3 ve 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 OCP bileşiklerindeki sınır değerleri

Bileşikler	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)
Aldrin	309-00-2	0,03
DDD	72-54-8	2
DDE	72-55-9	1
DDT	50-29-3	2
Dieldrin	60-57-1	0,03
Endosülfan	115-29-7	367
Endrin	72-20-8	18
α -HCH (α -BHC)	319-84-6	0,08
β -HCH (β -BHC)	319-85-7	0,3

Çizelge 2.3 OCP bileşikleri sınır değerleri (devamı)

γ-HCH (Lindan)	58-89-9	0,5
Heptaklor	76-44-8	0,1
eptaklorepoksit	1024-57-3	0,05
Hekzaklorobenzen	118-74-1	0,3
Klordan	57-74-9	2
Metoksiklor	72-43-5	306
Toksafen	8001-35-2	0,4

Çizelge 2.4 PAH bileşiklerinin sınır değerleri

PAH Bileşikleri	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)
Naftalin	129-00-0	1720
Asenaften	83-32-9	3441
Floren	86-73-7	2294
Antrasen	120-12-7	17203
Florenten	206-44-0	2294
Piren	129-00-0	1720
Benzoaantrasen	56-55-3	0,6
Krisen	218-01-9	62

Çizelge 2.4 PAH bileşiklerinin sınır değerleri (devamı)

Benzo b florenten	205-99-2	0,6
Benzo k florenten	207-08-9	6
Benzo a Piren	50-32-8	0,06
Indeno 1.2.3.cd piren	193-39-5	0,6
Dibenz a,h antrasen	53-70-3	0,06

2.7 Atmosferik Konsantrasyonları

YUOBler, atmosferde gaz fazında ve PM’de adsorbe olarak bulunurlar ve, sıcaklığa, PM boyutuna , buhar basıncına bağlı olarak gaz ve PM fazları arasında dağılım gösterirler [28]. Partiküller atmosferden toprağa ve suya kuru ve ıslak çökme yolu ile çökmektedir. Uzun yıllar biriken YUOB kalıntılarının, topraktan ve yüzey sulardan havaya buharlaşmasıyla, OCP bileşikleri ise buharlaşmanın yanı sıra püskürtme işlemi sonucunda geçebilmektedir. Atmosfer toprak ve su arasındaki buharlaşma ve çökme proseslerinin tekrarlanması ile sıcak kaynak bölgelerinden soğuk kutuplara “küresel dağılım” olarak taşınabilmektedir. YUOBlerin buharlaşma ve çökme prosesleri, hava ve su arasında veya hava ve toprak arasında dağılımı, bu bileşiklerin taşınımını ve akıbetini etkileyen önemli mekanizmalardır.

Diğer YUOBler gibi PAH konsantrasyonları da havada gaz veya PM fazında bulunmaktadır. Gaz ve partikül fazların arasındaki dağılım, kirleticilerin akıbetini, taşınım ve değişimini etkileyen önemli proseslerdendir. Fazlar arasında dağılım, ıslak giderim, parçacıkların kuru çökmesi ve hava-su arayüzeyi arasındaki gaz değişimi sırasında oluşabilecek birikimin nisbi miktarını belirler. Yapılan çalışmalara göre, atmosferdeki PAH konsantrasyonları %90 gaz fazında bulunmaktadır [29].

PAHların gaz ve partikül maddeler arasında dağılımı, bileşiklerin molekül ağırlığına, sıcaklık, nem ve yağışlara bağlıdır. Genelde düşük uçuculuğu olan ağır PAH bileşikleri

PM üzerinde adsorbe olurlar. Bu bileşikler düşük taşınım, hızlı çökelme eğilimindedir [24]. Düşük molekül ağırlıklı PAH bileşikler çok hareketlidir ve kutup enlemlerine kadar taşınabilmektedirler. Bu bileşikler genel olarak gaz fazında bulunmaktadır. Mesela, iki halkalı naftalin genel olarak gaz fazında rastlanmaktadır. Halkaları 5 ya da fazla olan PAH bileşikler ise, PMLere tutunarak bulunmaktadır. Fakat 3-4 halkalı PAH türleri hem gaz fazında, hem de partikül fazında bulunabilmektedir [30].

PAHların havadaki seviyesi büyük kentsel yerleşimlerde halk sağlığı için endişe konusu olmuştur. Toksik maddeler ve Hastalık Tescil Ajansı toksikolojik profilinde öncelikli olarak 16 PAH türünün dış ortam havasında, kırsal bölgelerde $0.02 - 1.2 \text{ ng/m}^3$ ve kentsel alanlarda $15-19,3 \text{ ng/m}^3$ olması gerektiğini bildirmiştir [31].

Türkiye'nin sanayi bölgelerinden biri olan İzmir'de yapılan bir çalışmada PAHların atmosferik konsantrasyonları ve kuru çökmesi araştırılmıştır. $\Sigma 15$ -PAH konsantrasyonu (partikül+gaz) yaz ve kış aylarında, sırasıyla $7.3 - 44.8 \text{ ng/m}^3$ (ortalama $\pm S.D.$, $25.2 \pm 8.8 \text{ ng/m}^3$) ve $10.2 - 71.9 \text{ ng/m}^3$ ($44.1 \pm 16.6 \text{ ng/m}^3$) arasında değiştiği görülmüştür. En yüksek konsantrasyonlar kış aylarında tespit edilmiştir. Ayrıca, PAH bileşiklerinin molekül ağırlığı arttıkça toplam atmosferik konsantrasyonlara katkısının azaldığı gözlenmiştir. Düşük molekül ağırlıklı PAH bileşikler kuru çökme akısında büyük bir fraksiyonda bulunarak atmosferik konsantrasyonlara katkısı olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, PAH bileşiklerinin molekül ağırlığı arttıkça çökme hızı azalmaktadır. Bununla beraber, dış ortamdaki PAHları, meteorolojik parametrelerin çok etkilediğini ve sıcaklık azaldıkça havada PAH konsantrasyonlarının arttığını tespit etmişlerdir [32].

Çizelge 2.5 Diğer çalışmalardaki PAH hava konsantrasyonları

Alan	Kategori	Ortalama	Aralık	Referans
İzmir	Sanayi, kentsel		$1.6-838 \text{ ng/m}^3$	Elife Kaya [33]
Bursa	Kentsel	(PM+gaz) $456 \pm 524 \text{ pg/m}^3$	-	Yücel Tasdemir [29]

Çizelge 2.5 Diğer çalışmalardaki PAH hava konsantrasyonları (devamı)

Kore	Kentsel, kırsal	139 ng/m ³	-	Soo Ya Bae
İzmir	Kentsel, yankent	(PM+gaz) 36±39 pg/m ³ (yankent); 144±163 pg/m ³ (kentsel)	-	Eylem Demircioglu [34]
Zaragoza (İspaniyol)	Kentsel	(PM+gaz) 14,3 ng/m ³	3,8-54 ng/m ³	M.S. Callén [35]
Tibet Platosu (Çin)	Dağlı	5,55 ng/m ³	-	Chuanfei Wang [36]
Fairbanks (Alaska)	Kentsel	Σ20 PAH 26 ng/m ³	-	Todd Gouin [37]
Çin	Kentsel	Σ PAH 100±94 ng/m ³	Σ PAH 6.3-340 ng/m ³	Wan-Li Ma [7]
Londrina, Breziya	Otobüs durağı	Σ PAH 84.5±8.3 ng/m ³	Σ PAH 612- 909.1 ng/m ³	Moacir Tavares Jr. [16]
Heraklion Yunanistan	Kentsel	Σ PAH 7.93 ng/m ³	Σ PAH 44.3- 129.2 ng/m ³	Manolis Tsapakis [38]
Şikago	Kentsel	(PM+ gaz) Σ14 PAH 1995 yıl)164 ng/m ³ 1997 yıl)214.8 ng/m ³	-	Nedim Vardar [15]

DDT ile kıyaslandığında, DDD ve DDE daha az oranda PM üzerinde adsorbe olmaktadır. Buhar fazında bulunan DDT, DDE ve DDD (tahmini yarı ömürleri sırasıyla, 37, 17 ve 30 saat) atmosferde fotokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleri ile reaksiyona girer. Ancak, uzun mesafeli küresel taşınımına uğraması DDT, DDD ve DDE'nin potansiyeline dayanmakta ve tahmin edilen bu yarı ömürleri atmosferdeki gerçek yaşam sürelerini yeterince yansıtmamaktadır [39].

Atmosferdeki OCP bileşiklerinin dağılımını ve seviyelerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmaların birinde; Bursa'daki hava numunelerinde alfa-, beta-, gama-, delta-hekzakloro sikloheksan, heptaklor epoksit, endrin, endosulfan beta, endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor gibi OCP bileşikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada 10 OCP'in toplam (gaz+partikül) konsantrasyon ortalamaları $550.9 \pm 277.6 \text{ pg/m}^3$ (kıyı), $1030.7 \pm 453.5 \text{ pg/m}^3$ (kentsel/trafik), $519.7 \pm 277.5 \text{ pg/m}^3$ (yarı kırsal) ve $722.8 \pm 351.8 \text{ pg/m}^3$ (kentsel /yerleşim) olarak tespit edilmiştir [40]. Araştırma sonucunda toplam (partikül+gaz) OCP bileşiklerinin incelenmesinde, HCH izomerleri (alfa, beta, gama) ve metoksiklor konsantrasyonları yüksek bulunmuştur. OCP bileşikleri, partikül fazı ile kıyaslandığında daha çok gaz fazında olduğu gözlenmiştir.

İzmir'de yapılan bir çalışmada, gaz fazındaki atmosferik OCP konsantrasyonlarının dış ortam sıcaklığıyla güçlü bir ilişkide olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça toprak, su, bitki gibi yüzeylerden buharlaşma neticesinde gaz fazındaki atmosferik konsantrasyonların arttığı tespit edilmiştir [41].

Pakistan'da, Pencap eyaletinde OCP bileşiklerinin havadaki konsantrasyonunu belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada, örnekler sanayi bölgelerinden ve pamuk üretim alanlarından numuneler alınmıştır. DDT, HCH ve klordan gibi OCP bileşikleri hava örneklerinde baskın olarak gözlenmiştir. DDT, HCH ve klordanın havada ortalama konsantrasyonları 350 , 55 ve 99 pg/m^3 olarak bulunmuştur [13]. OCP konsantrasyonlarının, endüstriyel alanlar haricinde, örnekleme bölgelerinin tümünde aynı dağılıma sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.6 Diğer çalışmalardaki OCP hava konsantrasyonları

Yer	Yer özelliği	Ortalama	Aralık	Referans
Pakistan	Kentsel, endüstriyel	-	DDT 1850- 90,700 pg/m ³ ; 1500-97,400 pg/m ³	Ambreen Alamdardar [20]
Kore	Kırsal, kentsel	-	HCH 41.2-344.3 pg/m ³ ; DDT 5.24 pg/m ³	Jin Soo Park [42]
Seul, Ansong (Kore)	Kırsal, kentsel	α -HCH 233 pg/m ³ ; DDT 24.5 pg/m ³	α -HCH ve endolsulfan 100-1000 pg/m ³	Hyun-Gu Yeo [25]
Pakistan	Tarımsal, sanayi	Σ DDT 350 pg/m ³ ; Σ HCH 55 pg/m ³	DDT45-890 pg/m ³ ; HCH 14-150 pg/m ³	Jabir Hussain Syed [13]
Bursa	Kırsal, kentsel	(PM+gaz) Σ OCP 1030.7 $\pm$ 453.5 pg/m ³ (kentsel); 519.7 $\pm$ 277.5 pg/m ³	-	S. Sıddık Cindoruk [40]
Mexico	Kırsal, kentsel	Σ DDT 239 $\pm$ 245 pg/m ³ (kırsal); 1200 $\pm$ 488 pg/m ³ (kentsel)	DDT 239-2360 pg/m ³	Henry A. Alegria [43]

Çizelge 2.6 Diğer çalışmalardaki OCP hava konsantrasyonları (devamı)

Mexico	Kırsal, kentsel, tarımsal	-	DDT 240-2400 pg/m ³	Fiona Wong [44]
--------	---------------------------------	---	-----------------------------------	-----------------

2.8 Topraktaki Seviyeleri

YUOBler için toprak büyük bir kapasiteye sahip rezervuar görevi görmektedir. Atmosfere yayılan PAH konsantrasyonlarının büyük bir kısmı kuru ve ıslak çökeltme yoluyla toprağa geçerek senelerce birikmektedir. İngiltere’de yapılan bir çalışmada toplam PAH’ın %90’dan fazlasının toprakta biriktiği tespit edilmiştir [45].

İzmir’de yapılan bir çalışmada, bölgenin 50 noktasından alınan topraklardaki PAH konsantrasyonları 11 - 4628 µg/kg KA arasında değiştiği görülmüştür. PAH konsantrasyonlarının mekansal dağılımında, kentsel Aliğa, çelik fabrikaları, petrol rafinerisi ve petrokimya tesislerinin Σ15 PAH’ın en önemli kaynakları olduğu belirtmiştir. Hava ve toprağın uçuculuk hesaplamalarından, yaz aylarında düşük moleküler ağırlıklı PAHların topraktan buharlaştığı ve toprağın atmosfer için ikincil kaynak olduğu tespit edilirken, yaz ve kış aylarında daha yüksek moleküler ağırlıklı PAHlar için alıcı nokta olarak davrandığı görülmüştür [32].

OCPlerin de önemli miktarda birikiminin olduğu yer toprak olarak belirtilmiştir. OCP konsantrasyonlarının topraklarda oluşumu, pestisitlerin tarımda yoğun kullanımı ve antropojenik kaynaklardan gelen atmosferik taşınımı ile bağlantılıdır. Ayrıca OCPlerin dağılımı toprağın mikrobiyolojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi faktörlerden etkilenmektedir. Çin’de yapılan bir çalışmada, topraktaki organik maddelerin OCPleri etkileyen esas faktör olduğu belirtilmiştir. Bu faktör DDT ve HCHyi toprakta arttırıcı yönde etkilerken, endosulfana azaltıcı etki göstermiştir. Dolayısıyla, DDT ve HCH gibi kirleticiler toprakta daha çok birikme eğilimindedir [46]. Fakat toprak bu kirleticiler için hep kalıcı ortam sunmaz. Sıcaklığın artması ile bu kirleticiler buharlaşarak topraktan havaya geçebilmektedir.

Brezilya’da yapılan bir çalışmada, OCPlerin mekansal dağılımına yağmur ormanı bölgelerinde bakılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, gelişmiş ülkelerde yasaklanan

insektisitlerin bazı türlerinin halen bu ülkede kullanıldığı bilinmesine rağmen, OCP konsantrasyonları oldukça düşük bulunmuştur. Yağmur ormanlarının sıcaklığı hep yüksektir ve dolayısıyla havaya buharlaşma olduğu belirtilmiştir [12]. Bununla beraber, ışık etkisiyle fotolitik ve biyolojik parçalanma da söz konusudur. DDT susuz ortam koşullarında DDE'ye, sulu ortamlarda ise DDD'ye ayrılmaktadır. Toprağa güçlü bağlanmasının bir sonucu olarak, DDD, DDE ve DDT çoğunlukla toprağın yüzey tabakaları üzerinde kalır; alt toprak katmanları ve yeraltı sularına sızma az olmaktadır. DDT bitkileri yiyen hayvanlar tarafından alınır ve öncelikle yağ dokusunda ve hayvanların sütünde yüksek seviyelerde birikir [39].

2.9 PAH'ların Kaynakları

PAHlar birkaç büyük kategoriye ayrılan çeşitli kaynaklardan üretilmektedir. Bunlar:

- Doğal kaynaklar
- Evsel kaynaklar
- Hareketli kaynaklar
- Endüstriyel kaynaklar
- Tarımsal kaynaklar

Orman yangınları ve potansiyel volkanik patlamalar pirojenik PAHların doğal kaynaklarıdır. Evsel kaynaklar olarak doğalgaz, kömür ya da petrol ile ısıtma ve ahşap yakması; hareketli kaynaklar ise, benzinli veya dizel motorların, uçak ve gemilerin emisyonları olarak bilinir. Endüstriyel kaynakları bacalar, kazanlar ve fırınlar oluşturmaktadır. Tarım yanması gibi açık yanmalar da PAHların başlıca kaynağıdır. Ayrıca, PAHlar asfalttan, kirlenmiş topraklardan ve diğer kentsel yüzeylerden buharlaşma yoluyla geçiş yapabilir [23], [47].

Yapılan bir çalışmada, PAHların en önemli kaynağı olarak antropojenik kaynakları gösterilmiş ve volkanik aktiviteler, orman yangınları gibi doğal kaynakların PAH emisyonlarını önemli ölçüde etkilemediğini belirtmiştir [24]. Aynı zamanda, antropojenik kaynakları enerji temini için malzemelerin (kömür, petrol, odun, gaz) yakılması ve atık azaltımı için yakma olarak iki kategoriye ayırmıştır. Birinci kategori, sanayi (kok ve

karbon üretimi, petrol işleme, alüminyum sinterleme), konut ısıtma (fırınlr, sobalar, gaz), elektrik ve ısı üretimi gibi sabit kaynaklar ve arabalar, trenler, kamyonlar ve uçaklar (benzin ve dizel motorlu) gibi hareketli kaynaklar; ikinci kategori ise endüstriyel ve evsel atıkların yakılması, tarım ve orman yangınları gibi düzensiz kaynaklar, ceset yakma ve sigara dumanını kapsamaktadır.

Çin’de kentsel bir bölgede PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimini araştırmak için yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre, PAHların ana kaynakları olarak kömür yakıtlı kazanlar, dizel motorlar, trafik emisyonları, toprak buharlaşması ve ısıtma sezonlarında taş kömürler gösterilmiştir [7].

İzmir’de yapılan çalışmaların birinde de, PAH konsantrasyonlarının kışın yüksek bulunmasını, konut ısıtma emisyonlarının artmasının sebep olduğunu tahmin edilmiştir [32].

Yunanistan’da kentsel alanda yapılan bir çalışmada ise, PAHların kaynağı olarak trafik emisyonları ve dizelli merkezi ısıtma olarak gösterilmiştir [48].

PAHların yüzlerce türleri mevcuttur. İçinde en iyi bilineni benzo(a)pirendir [49]. Bir sigara içildiğinde ortalama 20–40 ng benzo(a)piren solunmaktadır. Günde filtresiz bir paket sigara içildiğinde 0.7 µg/gün, filtreli bir paket sigara içildiğinde ise 0.4 µg/gün benzo(a)pirine maruz kalınmaktadır. Sigara tütününü benzo(a)piren gibi PAH çeşidi ve 40’tan fazla bilinen ya da şüphelenilen kanserojen maddeler içermektedir. Yan akım dumanı (yanan bir sigaradan yayılan duman) ana dumana (sigara içen tarafından solunan duman) göre PAH ve sitotoksik maddeleri daha çok miktarlarda içerir [31].

Petrol ve pirolitik kaynaklar PAHların çevreye salınmasına neden olan ana kaynaklardan biridir. Petrol kaynakları, petrol ürünleri ile (petrol sızıntıları, yol inşaat malzemeleri) bağlantılıken; pirolitik kaynaklar yanma prosesleri ile ilişkilidir. Petrol kaynakları 2-3 halkalı hafif PAH bileşikleri içerirken; 4-6 halkalı ağır PAH bileşikleri genelde pirolitik işlemlerden kaynaklanmaktadır. Antrasen/(antrasen+fenantren) oranı <0.10 olduğunda, kaynağı petrol iken; >0.10 olduğunda ise, yakma işlemlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir [50].

OCPlerin nokta kaynakları yoktur. OCP ler, daha önce kirlenmiş topraklardan, sudan ve bitki örtüsünden buharlaşma yoluyla atmosfere geçmektedir. OCPler hava içinde

dağıldığında, yarı uçucu organik birleşikler olmasının doğal bir sonucu olarak gaz ve partikül fazlara ayrılırlar. Bu nedenle, OCPlerin taşınması, depolanması, bozulması ve döngüsü atmosferik yollarındaki ayrılma oranını etkilemektedir [40].

DDT ve onun metabolitleri primerdir. DDE ve DDT kimyasallardan üretilmekte olduğu ve çevrede doğal olarak oluştuğu bilinmemektedir. Tarihsel olarak, DDT tarım alanlarında ve vektör kontrol uygulamalarında pestisit olarak geniş kullanıldığında, formülasyon ve üretimi sırasında çevreye yayılmıştır. DDT, DDD ile kıyaslandığında pestisit olarak çok büyük ölçüde kullanmıştır. Ancak DDT, 1972 yılından sonra Amerika Birleşik Devletleri'nde yasaklanmasına rağmen, halen dünyanın bazı bölgelerinde kullanılmaktadır. DDT ve onun metabolitleri ortamda biyolojik olarak birikir ve çok kalıcıdır [39].

2.10 Hava-Toprak Arası Dağılım

Toprak, karasal ortamda YUOBler için rezervuar görevindedir. Çoğu çalışmada toprağın YUOB'leri %90 içerdiği tahmin edilmektedir. Kalıcı ve hidrofobik özelliklerinden dolayı YUO'ler toprağa çöktükten sonra uzun zaman içerisinde toprakta birikme eğilimindedir. Fakat toprak, YUOBler için hep kalıcı ortamı sunmaz. Fizikokimyasal özelliklerine ve mikrobiyolojik parçalanabilirlikleri ile bu kirleticilerin akibeti belirlenir [51]. Bu faktörlerin yanı sıra, topraktaki kirleticiler yüzey akışları, sızma ya da buharlaşma yolu ile su, hava gibi diğer çevre katmanlarına geçebilmektedir. Böylece toprak YUOBlerin ikincil kaynağı haline gelebilmektedir [51].

OCPlar eskide kullanılmış tarım alanlarında, kullanımı kesildikten sonra da onlarca yıl kalabilmektedir. Hava-toprak arası dağılımı yıllar boyunca depolanmış PAH, OCP gibi YUOBlerin durumunu ve taşınımını etkileyen önemli proseslerdir. Hava-toprak arası dağılımını etkileyen esas prosesler olarak, kuru ve ıslak çökelmeler, buharlaşma bilinmektedir [32].

YUOBlerin bölgesel durumunu değerlendirmek için çalışmalarda kullanılan hava-toprak arası dağılım modelinde hava-toprak arası değişimin en önemli parametresi olarak hava-toprak dağılım katsayısı (K_{SA}) belirlenmiştir. Hava- toprak arasındaki kimyasalların

eş ağırlıklı bölünmesini hava-toprak dağılım katsayısı, K_{SA} açıklar ve aşağıdaki gibi tanımlanır [34], [52].

$$K_{SA} = \frac{C_S \rho_S}{C_A} \quad (2.1)$$

C_S , topraktaki kirletici konsantrasyonu (ng/g KA); C_A , havadaki kirletici konsantrasyonu (pg/L) ve ρ_S , toprak katı yoğunluğudur (g/L).

K_{SA} , sıcaklığa, neme ve toprağın kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin, K_{SA} kumsal balçıklı toprak için sıcaklık azaldıkça artmaktadır. Bunun haricinde, toprağın relatif nemi % 100 olduğu durumda toprak nem miktarı önemli ölçüde K_{SA} 'yı etkilememektedir.

Toprakta pestisit sorpsiyonu toprak nemine çok bağlı ve nem oranı az olan topraklarda sorpsiyon artışı olmaktadır. OCP ve başka KOKlar gibi hidrofobik kimyasallar toprakta organik karbon fraksiyonuna esas olarak birikmektedir. Sulu çözeltilerin içinde, sedimentlerde ve farklı topraklardaki hidrofobik kimyasalların sorpsiyonuna organik karbonun etkisini araştırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bazı organik madde türlerinin sorpsiyon prosesinin içeriğine etkisi olduğu gözlenmiştir [52].

Toprak-hava arasındaki dağılım ölçümleri ve proses kontrolü/değişkenliğinin incelenmesi ile yapılan çalışmalarda YUOBlerin K_{SA} değerlerini ölçmek için aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$K_{SA} = 0.411 \rho_S \phi_{OC} K_{OA} \quad (2.2)$$

ϕ_{OC} , toprağın organik karbon fraksiyonu; ρ , toprak yoğunluğu; K_{OA} , bileşiğin oktanol-hava katsayısıdır [53].

Hava-toprak arası dağılım katsayısı oktanal/su ve hava/su katsayıları doğrudan orantılıdır. Oktanol/hava dağılım katsayısı (K_{OA}), oktanol/su ve hava/su dağılım katsayılarının oranından bulunabilmektedir [51].

$$K_{OA} = \frac{K_{OW}}{K_{AW}} \quad (2.3)$$

Oktanöl/su dağılım katsayısı ise denklem (2.4) ile hesaplanmaktadır:

$$K_{AW} = \exp \left[- \Delta H_H / RT + \Delta S_H / R \right] \quad (2.4)$$

Burada, ΔH_H , ölçülmüş entalpi; ΔS_H , entropi; T ise toprak sıcaklığıdır [54].

Hava-toprak dağılım hesaplamaları fugasite fraksiyonu ile sonuçlanır. Eş zamanlı hava ve toprak konsantrasyonları net toprak-hava arabirimleri arasında bireysel KOKların değişim yönünü belirlemek için kullanılır. Toprak için hava fugasitesi oranları (f_s / f_A) aşağıda gibi hesaplanır [33]:

$$f_s / f_A = (C_s \rho_s / K_{SA}) / C_A \quad (2.5)$$

eğer toprak-hava fugasite oranı $f_s / f_A > 1$ olursa, topraktan havaya net buharlaşma olduğunu gösterir. Fakat toprak-hava fugasite oranı $f_s / f_A < 1$ gibi netice bulunursa, toprağın rezervuar görevinde ve havadan toprağa net çökeltme olduğu tahmin edilir [33].

2.11 Yasal Düzenlemeler

Stockholm Sözleşmesi, Birleşmiş Milletler Çevre Programı'nın (UNEP) Kalıcı Organik Kirleticilere (KOKlara) ilişkin sözleşmesi olup, 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Bu sözleşmenin amacı, insan sağlığını ve çevreyi Kalıcı Organik Kirletici Maddelerden korumaktır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) bünyesi altında KOK emisyonlarını azaltmak ya da ortadan kaldırmak amacıyla kabul edilen ve 22-23 Mayıs 2001 tarihlerinde 125 ülke tarafından imzalanan Stockholm Sözleşmesi'ne Türkiye de imza atmıştır. Türkiye'nin bu sözleşmedeki yükümlülüğü Ulusal Uygulama Planı'nı (NIP) geliştirmek ve yürütmektir.

Sözleşme,

- ülkelere KOKların üretimi, kullanımı, ithalat ve ihracatı, çevreye bırakılması ve bertaraf edilmesi hususlarında yükümlülükler getirmekte,
- ülkelerin birtakım yakma ve kimyasal prosesler ile istemeyerek ürettikleri KOKların azaltılması ve/veya ortadan kaldırılması için mevcut en iyi teknikleri (Best Available Technology, BAT) ve en iyi çevresel uygulamaları (BEP) kullanmaları hususlarında teşvik etmekte, bazı hallerde ise zorunlu kılmakta ve
- yeni KOKların geliştirilmesinin önlenmesi ve Sözleşmeye gelecekte diğer KOKların da dâhil edilebilmesi hususlarında hükümler içermektedir.

Sözleşme, 50 ülke tarafından onaylandıktan sonra 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Sözleşmenin zararlı atıklara ve bunların sınırlar ötesi taşınımına ilişkin yükümlülükler içeriyor olması nedeniyle, Zararlı Atıkların Sınırlar Ötesi Taşınımının ve Bertarafının Kontrolüne İlişkin Basel Sözleşmesi ve Bazı Tehlikeli Kimyasal Maddeler ve Pestisitlerin Uluslararası Ticaretinde Önbildirim Uygulanmasına İlişkin Rotterdam Sözleşmesi ile yakından ilişkisi bulunmaktadır [55].

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın KOKlara ilişkin Stockholm Sözleşmesi için Ulusal Uygulama Planı'nda pestisitlerin aşağıdaki türleri yasaklanmış ya da kısıtlanmış olarak belirtilmiştir.

Pestisitler:

- Aldrin – Termitleri (beyaz karıncalar), çekirgeleri, mısır kök solucanını ve diğer bazı zararlıları öldürmek için toprağa uygulanan bir zararlı öldürücü olup, kullanımı 1979 yılında yasaklanmıştır. CAS No.309-00-2 (*).
- Klordan – Termitlerin kontrol altında tutulması için ve çok etkin geniş spektrumlu bir zararlı öldürücü olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Kullanımı 1979 yılında yasaklanmıştır. CAS No.57-74-9.
- DDT – KOKların belki de en çok tanınanı olan DDT, İkinci Dünya Savaşı sırasında asker ve sivilleri sıtma, tifüs ve zararlılar tarafından yayılan diğer hastalıklara karşı korumak için yaygın olarak kullanılmıştır. DDT halen birkaç ülkede sıtma mücadelesinde sivrisineklere karşı kullanılmaktadır. Kullanımı 1978 yılında sınırlandırılmış olup, 1985 yılında yasaklanmıştır. CAS No.50-29-3.
- Dieldrin – Temel olarak termitlerin ve tekstil zararlılarının kontrolü için kullanılmış olan bu madde, zararlılar tarafından taşınan hastalıklarla ve tarım topraklarında yaşayan zararlılarla mücadele amacıyla da kullanılmıştır. Kullanımı 1971 yılında yasaklanmıştır. CAS No.60-57-1.
- Endrin – Bu madde, pamuk ya da tahıl bitkilerinin yapraklarına püskürtülerek kullanılmış olup, ayrıca fare, tarla faresi ve diğer zararlı kemirgenlerle mücadele amacıyla da kullanılmıştır. Kullanımı 1979 yılında yasaklanmıştır.

- Heptaklor – Esas itibarıyla toprakta yaşayan Zararlıların ve termitlerin yok edilmesinde kullanılan bu madde, pamuk zararlıları, çekirgeler, diğer ekin zararlıları ve sıtma sivrisinekleri ile mücadele etmekte de kullanılmaktadır. CAS No.72-20-8.
- Hekzaklorobenzen (HCB) – HCB ekinleri etkileyen mantarları öldürmektedir. Bu madde ayrıca bir sanayi kimyasalı olup, yakma proseslerinde de bir yan ürün olarak istenmeden ortaya çıkabilmektedir. CAS No.118-74-1.
- Mireks – Bu Zararlı öldürücü, temel olarak ateş karıncalarıyla ve ayrıca diğer karınca türleri ve termitlerle mücadelede kullanılmaktadır. Mireks de bir sanayi kimyasalı olup, Türkiye’de kullanımına izin verilmemiştir. CAS No.2385-85-5.
- Toksafen – Kamfeklor olarak da bilinen bu zararlı öldürücü, pamuk, tahıllar, meyveler, fındık ve sebzelerde uygulanmaktadır. Bu madde ayrıca hayvancılık sektöründe kene ve çekirgelerle mücadelede kullanılmaktadır. Kullanımı 1989 yılında yasaklanmıştır. CAS No.8001-35-2.

Brezilya’da, OCPlar tarım ürünleri verimlerini arttırmak amacıyla zararlılara karşı 1970’lere kadar kullanılmıştır. Kullanılan OCP türleri DDT, HCH, heptaklor, aldrin, dieldrin ve endrindir. Brezilya’da bunların kullanımı 1985 yılından itibaren durdurulmuş olmasına rağmen, birçok bölgelerin topraklarında hala kalıntıları mevcuttur. Günümüzde, Brezilya’da halk sağlığı programlarında etiyolojik vektörlere (sıtma ve leishmaniasis) karşı DDT kullanımına izin verilmiştir [3].

Brezilya’da pestisitlerin topraktaki izin verilen maksimum konsantrasyonu konusunda mevzuat eksikliği vardır. Fakat toprakların hasar görmesini önleme ve müdahale için CETESB (A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) tarafından belirlenen OCPlerin referans değerleri 0,001 ile 0,8 mg/kg arasında değişmektedir. Ayrıca, yerleşim bölgelerindeki topraklar için OCPlerin referans değerleri (maksimum risk ve müdahale değerleri) Holland Mevzuatına göre, DDT ve izomerleri için 9 ile 4000 mg/kg, ve HCH ve izomerleri için 230 ile 2000 mg/kg arasında belirlenmiştir [12].

KOKlar grubuna dâhil olan toksafen, DDT, hekzaklorobenzen, HCH ve izomerleri (alfa, beta, gama-HCH) gibi organoklorlu pestisitler Sovyetler Birliği’nde yaygın olarak kullanılmıştır. Ayrıca Sovyetler Birliği’nde en çok kullanılan pestisit türü DDT’dir. Fakat

bu ülkede 1970 yılında DDT'nin tarımda kullanımı yasaklanmıştır. Ancak üretimi 1988 yılına kadar devam etmiş ve özel bir izinle hastalık vektör kontrolünde (bulaşabilen ensefalit) kullanılmıştır.

Çizelge 2.7 Sovyetler Birliğinde kullanılmış pestisit türleri

OCP türleri	Rusya'da (Sovyet Birliği) üretimi, yıllar
Aldrin, Hlordan, Dieldrin, Endrin, Mirex, Heptaklor	Üretilmedi
Hexachlorbenzen	Üretildi, 1967-1993
Taksofen	Üretildi, 1957-1988
DDT	Üretildi, 1957-1988
Alpha-, Beta-, Gamma- ve Delta Hexachlorocyclohexane (HCH)	Teknik HCH'nın üretiminde kullanılmıştır

HCB, HCH ve izomerleri (alfa, beta, gama-HCH) gibi insektisitler, zararlılar ve parazitleri kontrol etmek için büyük miktarda çeşitli preparatlarda kullanılmıştır. Günümüzde, Rusya'da da HCB ve HCH izomerlerini içeren tüm preparatlar yasaklanmıştır. Rusya da Stockholm Sözleşmesi'ni 22 Mayıs 2002 tarihinde imzalamıştır.

Stockholm Sözleşmesi'ne göre, KOKların kullanımının kısıtlanması, üretiminin durdurulması ve en zararlı olarak bilinen türlerinin tamamen yok edilmesi, aynı zamanda istenmeden oluşan KOKların kaynaklarının azaltılması gerekmektedir [56].

20. yüzyılında Çin'de de tarım sektöründe EPA tarafından yasaklanan pestisit türleri yaklaşık 30 yıl zararlıları kontrol etmek için çok yaygın olarak kullanılmıştır. 1983 yılında DDT ve HCH için kullanım yasağı çıkmasına rağmen, HCH 1991 - 2000 yılları arasında üretimi devam etmiş ve taleplerin olmasından dolayı DDT de ihracat için üretilmiştir. Endosulfan ise, tarımda kullanımı için izin verilen pestisitler listesinde yer almaktadır [57]. Ayrıca Çin'de klordan da halen üretimde ve genel olarak termitlerin kontrolünde ve inşaatların korumasında kullanılmaktadır [42].

Türkiye ile komşu ülke olan Bulgaristan'da da OCPlar 1960 yıllarında zararları ve termitleri kontrol etmek amacıyla kullanıma girmiştir. Fakat bu ülkede OCPlerin üretimi mevcut olmamış ve zararları bilindiğinden, daha sonra kullanımı da durdurulmuştur.

Çizelge 2.8 Bulgaristan'da kullanılmış pestisit türleri

OCP türleri	İthalatı ve kullanımı
Hlordan, Heksaklorobenzen, mirex	Kullanımına izin verilmemiştir
Aldrin, dieldrin, endrin, DDT	1969
Toksafen	1985
Heptaklor	1991

Türkiye'de pestisitlerin kullanımı Tarım ve Köyşleri Bakanlığı tarafından kontrol edilmektedir. Stockholm Sözleşmesi'yle KOK grubunda yer alan yasaklanmış pestisitlerin ihracatı ve ithalatı gerçekleştirilmemiştir. Diğer ülkelerdeki gibi, KOK grubuna dâhil olan OCP bileşiklerinin olumsuz etkileri ortaya çıkınca en zararlı olarak bilinen insektisit türleri Türkiye'de de 1970 yılından itibaren yasaklanmaya başlandı [58]. Kullanımı durdurulan OCP türlerinin içinde aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, HCHler ve lindan yer almaktadır [32]. Fakat klorpirifos ve endosulfan gibi organoklorlu pestisit türleri yaygın olarak kullanılmaktadır [28].

MATERYAL VE METOT**3.1 Çalışma Programı**

PAH ve OCPlerin İstanbul topraklarındaki konsantrasyonlarını ve bu KOKların İstanbul topraklarındaki mekânsal dağılımını tespit etmek amacıyla yapılan bu çalışmada bir örnekleme planı hazırlanmıştır. OCP ve PAHların toprak fazı konsantrasyonlarının araştırılması için Şubat 2013 – Ağustos 2014 tarihleri arasında İstanbul’un iki yakasından kentsel ve kırsal özelliklere sahip 35 farklı noktasından örnekler alınmıştır (Şekil 3.1). Örnekler yağışlı olmayan günlerde toplanmıştır. Kentsel ve kırsal özelliklere göre seçilen örnek alma noktaları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Örnekleme noktaları

Çizelge 3.1 Örnek alma noktalarının yerleri ve özellikleri

No	İlçe	İsim	Özellik
1	Kadıköy	Demirspor Tes.	Kentsel
2	Üsküdar	Nakkaştepe Mez.	Kentsel
3	Üsküdar	Kandilli Mez.	Kentsel
4	Beykoz	Kavacık/Çavuşbaşı Cd.	Kentsel
5	Beykoz	Riva	Kırsal
6	Beykoz	Polonezköy/Dere Tes.	Kırsal
7	Çekmeköy	Ömerli/Merkez	Kırsal
8	Çekmeköy	Alemdağ Çıkışı	Kentsel
9	Çekmeköy	Ömerli Barajı(Otoban)	Kırsal
10	Pendik	Kurtköy/Havaalanı	Kentsel
11	Tuzla	Tuzla Ter./Gemi San. Der.	Kentsel
12	Kartal	Aydos Ormanı	Kırsal
13	Kartal	Sahil Yolu	Kentsel
14	Maltepe	İdealtepe Trafo Yanı	Kentsel
15	Ataşehir	Kayışdağı	Kentsel
16	Ümraniye	İMES/Dudullu OSB	Kentsel
17	Beykoz	Elmalı Barajı	Kırsal
18	Esenler	YTU Davutpaşa Kam.	Kentsel

Çizelge 3.1 Örnek alma noktalarının yerleri ve özellikleri (devamı)

19	Bağcılar	İSTOÇ Yanı	Kentsel
20	Başakşehir	Burç Koleji Önü	Kentsel
21	Başakşehir	Metal San. Sitesi	Kentsel
22	Küçükçekmece	Şeh. Rafet Uçankuş Parkı	Kentsel
23	Küçükçekmece	Sosyal Tes. Göl Kenarı	Kentsel
24	Avcılar	Ambarlı	Kentsel
25	Büyükçekmece	Yurt Konserve Yanı	Kentsel
26	Büyükçekmece	Ahmediye Köyü	Kırsal
27	Büyükçekmece	Hadımköy	Kentsel
28	Arnavutköy	Durusu Park Karşısı	Kırsal
29	Arnavutköy	İhsaniye köyü	Kırsal
30	Eyüp	Odayeri Düz. Depo Al.	Kırsal
31	Eyüp	Kemberburgaz	Kentsel
32	Eyüp	Belgrad Ormanı	Kırsal
33	Sarıyer	Yeniköy	Kentsel
34	Beşiktaş	YTU Yıldız Kampüsü	Kentsel
35	Arnavutköy	Fenertepe	Kırsal

3.2 Çalışma Alanı

Çalışma alanı olarak seçilen İstanbul şehri, Boğaz'ı ile Karadeniz'i Marmara Denizi'yle birleştirirken; Asya Kıtası'yla Avrupa Kıtası'nı birbirinden ayırmakta ve İstanbul kentini de ikiye bölmektedir. İstanbul 280 01' ve 290 55' doğu boylamlarıyla 410 33' ve 400 28' kuzey enlemleri arasında bulunur ve il toprakları toplam 5.512 km²'lik bir alanı kaplamaktadır. İl alanı, idari bakımdan doğu ve güneydoğudan Kocaeli'nin Karamürsel, Gebze Merkez ve Kandıra ilçeleriyle, güneyden Bursa'nın Gemlik ve Orhangazi ilçeleriyle, batı ve kuzeybatıdan Tekirdağ'ın Çorlu, Çerkezköy ve Saray ilçelerinin yanı sıra, Kırklareli'nin de Vize ilçesi topraklarıyla çevrilidir. Türkiye topraklarının % 9,7'sini kaplayan İstanbul, yaklaşık 14 milyon nüfusu ve ekonomik varlığı açısından ülkenin en önemli ili durumundadır. İstanbul ili sınırları içerisinde 39 ilçe bulunmaktadır. Bunlar, Adalar, Arnavutköy, Ataşehir, Avcılar, Bağcılar, Bahçelievler, Bakırköy, Başakşehir, Bayrampaşa, Beşiktaş, Beykoz, Beylikdüzü, Beyoğlu, Büyükçekmece, Çatalca, Çekmeköy, Esenler, Esenyurt, Eyüp, Fatih, Gaziosmanpaşa, Güngören, Kadıköy, Kağıthane, Kartal, Küçükçekmece, Maltepe, Pendik, Sancaktepe, Sarıyer, Silivri, Sultanbeyli, Sultangazi, Şile, Şişli, Tuzla, Ümraniye, Üsküdar, Zeytinburnu ilçeleridir [59].

İstanbul iklimini belirgin bir iklim tipi içinde değerlendirme imkânı yoktur. Coğrafi konumu ve fiziki coğrafya özellikleri nedeniyle aynı enlemde yer alan birçok yerleşimlerin ikliminden daha farklı iklim özelliklerine sahiptir.

Yerküre üzerinde ekvator'dan başlayıp sırasıyla ikişer kez yinelenen alçak ve yüksek basınç kuşakları içinde, İstanbul subtropikal yüksek basınç kuşağı ile soğuk - ılık bölgenin alçak basınçlarının, ya da karasal (nemsiz) alize rüzgarları ile denizsel (nemli ve yağışlı) batı rüzgarlarının sınırındadır. Yerkürenin hareketleriyle kış ve yaz mevsimlerinde farklı iklim şartları oluşur.

İstanbul'da yıl boyunca üç hava tipi egemendir. Bunlar kuzeyden ve güneyden sokulan hava tipleri ile sahin hava tipidir. Doğru ve batı yönlü rüzgârlara bağı olan hava tipleri ise önemsizdir. Üç hava tipi arasında, en yüksek frekansı (en çok esme sayısını) gösteren kuzey rüzgârlarının egemen olduğı sırada görülen hava tipidir. Mevsimlere

göre, soğuk ve sıcak devrelerle biri uzun diğeri kısa süren iki geçiş devresi olarak dört devre vardır [60].

Böylece İstanbul'un büyük bir kent olması ve nüfusunun gün gittikçe artması, sanayinin ve buna bağlı olarak çevre kirliliğinin artmasının ana nedenidir. 2011 verilerine göre, Türkiye sanayi sektörü varlığının yaklaşık % 52'si Marmara Bölgesi'ndedir. Gerek bölge içinde gerekse ülke içinde en büyük pay İstanbul'dadır. Ülke içindeki toplam işyerlerinin % 32'si, çalışanların % 24,4'ü, yatırım teşvik belgelerinin % 33,8'i İstanbul'da yer almaktadır. Ayrıca gerçekleşen katma değerin % 23'ü, ithalatın % 49'u, ihracatın % 45'i de İstanbul tarafından gerçekleştirilmektedir [61].

3.3 Numunelerin Toplanması

Her bir örnekleme noktasında (3 x 3) m² alan içerisinde birden fazla noktadan toprak numunesi alınarak karışım elde edilmiştir. Yaklaşık 300 gr toprak örnekleri toprak yüzeyinden (0 – 5) cm derinlikte alınmış ve içerisindeki taşlar ve bitkiler 2 mm çaplı bir elekten elenerek atılmıştır. Elenen toprak numuneleri alüminyum folyoya sarılıp hava geçirmez plastik poşetlere konularak laboratuara getirilmiş ve analize kadar buzdolabında (-20°C) saklanmıştır. Sıcaklık probu numune alma derinliği ile aynı (0 – 5 cm) derinliğe yerleştirilmiş ve sıcaklık değerleri de ölçülmüştür. Toprak örneklerini alma sırasında meteoroloji verileri (atmosfer sıcaklığı, rüzgâr hızı ve yönü) de elde edilmiştir.

3.4 Numunelerin Ekstraksiyonu

Derin dondurucuda saklanan toprak numuneleri, alüminyum kaplar içinde yaklaşık 10 gr olarak hassas terazide (AND GR-202) tartıldıktan sonra önceden temizlenmiş teflon kapaklı kavanozlara konuldu. Numunelerin üzerine (1:1) oranında aseton/ hekzan (ACE/HEX) karışımı olarak hazırlanan solventten 20 ml ve 1 ml de verim belirleyici (surrogate) standart ilave edilerek (Şekil 3.2) 30 dak süre ile ultrasonik banyoda (Protech) ekstraksiyona tabi tutuldu (Şekil 3.3).



Şekil 3.2 Solventleri ilave edilen toprak numuneleri

30 dak ekstraksiyon sonrası numunelerin üzerine aynı oranda tekrar 20 mJ ACE/HEX karışımı eklendi ve toprakta bulunan kirleticilerin solvante geçişini sağlamak amacıyla ultrasonik banyoda daha 30 dak daha işleme tabi tutuldu.



Şekil 3.3 Numunelerin ultrasonik banyoda ekstraksiyonu

Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra solvent karışımını katı fazdan ayırmak için, NS 29/32 boyunlu 250 ml'lik cam balonların içine, varsa örnek içindeki nemin tutulması için dibine cam yünü konularak üzerine sodyum sülfat eklenmiş filtre katlanarak konulan huniler yardımıyla, süzüldü. Kavanozlarda numune kalma ihtimaline karşılık

kavanoz 15 ml ACE/HEX karışımı ile tekrar yıkanıp numuneye eklendi ve cam balonda 55 ml numune elde edildi (Şekil 3.4).

3.1 Numunelerin Yoğunlaştırılması

Bu aşamada solvent hacmini azaltarak PAH ve OCP konsantrasyonlarını arttırmak ve numunelerin solventini değiştirmek için 55 ml numune, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi döner buharlaştırıcıda (Heidolph) 60°C'de ve 30-50 rpm arası bir dönüş hızı ile döndürülerek solvent uçuruldu ve hacmi 5 ml'ye indirildi. Böylece numune ACE/HEX karışımından HEX içine alındı. 5 ml'ye indirilen numune teflon kapaklı şişeye alındı ve ardından, PAH ve OCP kaybını önlemek amacıyla cam balon da 15 ml HEX ile çalkalanıp numune üzerine eklendi. 20 ml'lik numune azot gazı akımı altında Şekil 3.6'da gösterilen sistemde solvent uçurularak hacmi 2 mL'ye indirildi.



Şekil 3.4 Numunelerin süzülmesi



Şekil 3.5 Numunelerin döner buharlaştırıcı ile hacminin indirilmesi



Şekil 3.6 Numune solventinin azot gazı ile uçurulması

3.2 Temizleme ve Fraksiyonlama

Numuneler, içindeki kirleticilerden sadece PAH ve OCP fraksiyonlarını elde etmek için, 15 mm çapında ve 35 cm uzunluğundaki cam kolonlara alındı (Şekil 3.7). Cam kolonun en altına, üzerine eklenecek kimyasalları tutması için cam yünü konulmuştur. Cam kolondaki cam yününün üzerine işleme hazır hale getirilen kimyasallar sırasıyla 3 gr silisik asit, 2 gr alümina ve 3 gr sodyum sülfat olacak şekilde konulmuştur. Cam kolona konulmadan önce silisik asidin ve alüminanın aktivasyon ve deaktivasyon işlemleri

yapılmıştır. Aktivasyon işleminde silisik asid ve alümina behere alınıp folyo ile ağzı kapatılarak 105°C'deki etüvde bir gece bekletildikten sonra oda sıcaklığına gelmesi için desikatörde tutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra tartılmış ve teflon kapaklı cam şişelere konulmuştur. Daha sonra her iki kimyasalın deaktivasyonu yapılmıştır. Deaktivasyon işleminde ağırlıkça %3 olacak şekilde 3 gr silisik aside 100 µL saf su enjekte edilmiş ve ağırlıkça %6 olacak şekilde 2 gr alüminaya 120 µL saf su enjekte edilmiştir. İyi bir karışım sağlanana kadar karışımlar çalkalanmıştır.



Şekil 3.7 Fraksiyonlama işleminde kullanılan düzenek

Fraksiyonlama işleminde hazırlanan cam kolonların altına PAH ve OCP fraksiyonlarını toplayacak olan teflon kapaklı şişeler konulduktan sonra, herhangi bir kirlilik olmaması için ilk başta kolondan sırasıyla 20 ml diklorometan (DCM) ve 20 mL petrol eteri (PE) geçirilerek temizlendi. Solventler süzöldükten sonra döküldü ve boşaltılan şişeler tekrar yerleştirildikten sonra 2 ml numune kolona eklendi. Numuneler süzöldükten hemen sonra 2 ml'lik hekzan ile yıkanan numune şişesi içindeki hekzan döküldü. Önce 25 ml PE

eklenip PCB bileşikleri ekstrakte edildi, sonra PAH ve OCP fraksiyonlarını toplamak amacıyla kolona 25 ml DCM eklenerek ikinci ekstraksiyon yapıldı.

Elde edilen PAH ve OCP numuneleri Şekil 3.6'da görülen düzenele azot gazı altında, her seferinde de numunelerin üzerine 15 ml hekzan ilave edilerek, hacimleri iki kere 5 ml'ye düşürüldü. Numune hacimleri son olarak 2 ml'ye düşürüldü. 2 ml'lik numuneler pastör pipeti yardımıyla alınarak teflon kapaklı viallere alındı. Şişe içinde PAH ve OCP bırakmamak için şişeye 1 ml daha hekzan eklenip tekrar karıştırılarak vialle aktarıldı. Alınan numune hacmi azot gazı altında uçurularak 1 ml'ye indirildi ve vialler etikenler gaz kromatografisinde (GC) analize hazır olarak derin dondurucuda saklandı.

3.3 GC-MS ve GC-ECD Analizleri

Gaz kromatografisi (GC), organik kirleticilerin analizinde yaygın olarak kullanılan bir analitik yöntemdir. Yöntemin esası, maddelerin hareketli ve sabit iki faz arasında dağılımına dayanmaktadır. Hareketsiz faz sıvı (enjekte edilen numune), hareketli faz ise hidrojen, azot veya helyum (taşıyıcı gazlar) gazlarından biridir. Örnekler ayırsız moda taşıyıcı gaz akımına enjekte edilerek karışım bileşenleri gaz ya da sıvı karışımına ayrılır. Enjeksiyon bloğuna akışkan (sıvı) halde enjekte edilen numune, belirli kaynama noktasında buharlaşana kadar ısıtılır. Daha sonra numune karışımı taşıyıcı gaz tarafından ayırma kolonu içerisine taşınır. GC'de karışım bileşenleri hareketli faz ile iç yüzeyi genişletmek amacıyla silika jeli gibi gözenekli inert maddeyle doldurulmuş sabit fazla kaplanan kolondan geçer. Karışım bileşenleri ayırma kolonundan farklı hızlarda akarlar ve bu bileşenlerin kolondan çıkışı farklı zaman anlarında gerçekleşir. Daha sonra bu bileşenler detektörden geçtiğinde, konsantrasyonları tek tek belirlenir. Detektörün sinyalleri her konsantrasyonu pikler şeklinde kaydeder. Hareketli ve sabit faz arasında bitişik maddelerin eşit ayrımı sıcaklığa bağlıdır.

GC-MS'in esas prensibi tanımlanan bileşiklerin kromatografik ayrışmasından, iyonlaşmasından ve kütle spektrometresinde gerçekleşen kütle/yük oranının büyüklüğüne göre iyonların belirlenmesinden oluşmaktadır [62].

OCPlerin tayininde genelde, çalışma prensibi elektronların tanımlanan madde tarafından yakalanması nedeniyle iletkenliğin azaltılmasına dayanır, Bu işlem elektron yakalama dedektörü (ECD) ile gerçekleştirilir..

PAHların ve OCPlerin tayinini PerkinElmer marka Clarus 500 model GC sisteminde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde, kütle spektrometresi (MS) ve elektron yakalama dedektörü (ECD) olmak üzere iki farklı dedektör kullanılmıştır. Şekil 3.8'de gaz kromatografi sistemi görülmektedir.

PAH ve OCP türlerinin ayrımı için 30 m uzunluğunda iç çapı 0,25 mm ve dolgu kalınlığı 250 µm olan HP-5MS kolon kullanıldı. Örnekler ayrımsız (splitless) moda taşıyıcı gaz akımına enjekte edildi. Taşıyıcı gaz olarak 1,2 ml/dak debide yüksek saflıkta helyum gazı ve ECD hazırlama gazı olarak 25 ml/dak debide yüksek saflıkta azot gazı kullanıldı.



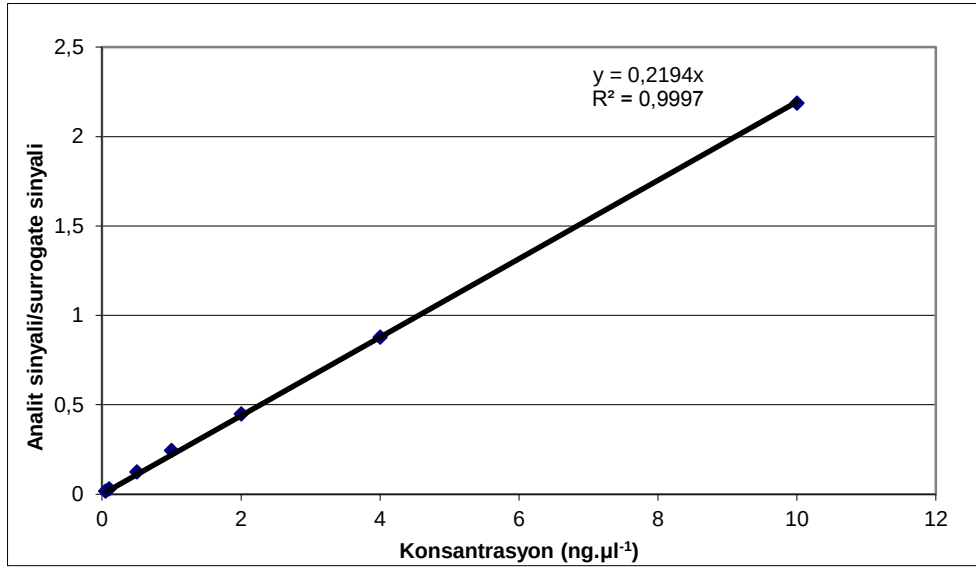
Şekil 3.8 Analizlerin gerçekleştirildiği GC-MS cihazı

PAH ve OCP okumalarında kullanılan sıcaklık programları: başlangıç fırın sıcaklığı 50°C'de 1 dakika bekletme, 25°C/dak artış ile 200°C'ye yükselme, 8°C/dak artış ile 200°C'den 300°C'ye yükselme ve 300°C'de 5,5 dak bekleme şeklinde gerçekleştirildi. Bu program sonunda 16 PAH türü olan naftalen (NAP), asenaften (ACT), acenaften (ACE), floren (FLN), fenantren (PHE), antrasen (ANT), floranten (FL), piren (PY), benzo(a)antrasen (BaA), krisen (CHR), benzo(b)floranten (BbF), benzo(k)floranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-cd)piren (IcdP), dibenz(a,h)antrasen (DahA) ve

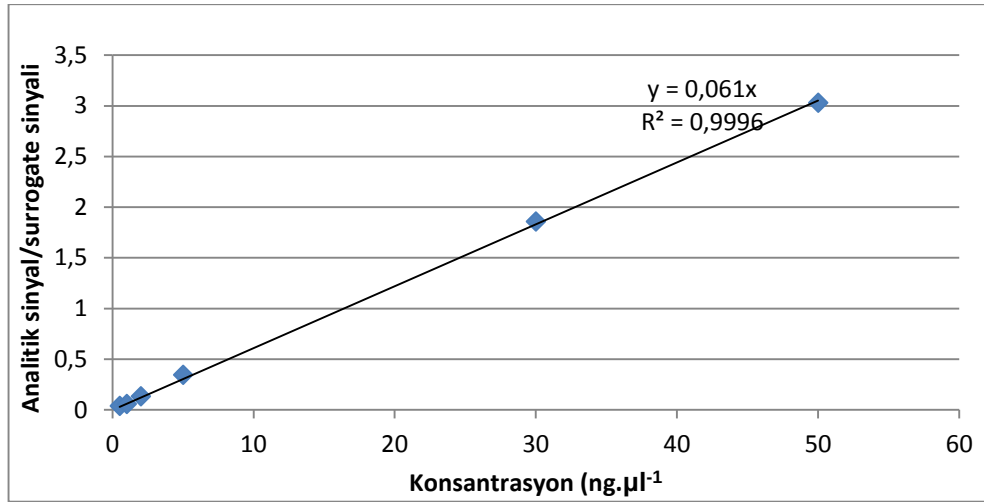
benzo(g,h,i)perilen (BghiP) için GC-MS ve 18 OCP türü olan alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH, delta-HCH, heptaklor, aldrin, heptaklor-endo-epoksi, alfa-endosulfan, dieldrin, 4.4.DDE, endrin, beta-endosulfan, 4.4.DDD, endrinaldehit, endosulfan sulfat, 4.4.DDT, ketone ve metoksiklor için GC-ECD cihazları kullanılarak analiz edildi.

3.4 PAH ve OCP Türlerinin Tayininde GC Cihazının Kalibrasyonu

PAHların konsantrasyonları için 0.05, 0.01, 0.5, 1, 2, 4 ve 10 ng/μl konsantrasyonlarında 7 standart, ve OCPlerin konsantrasyonları için 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 30 ve 50 pg/μl konsantrasyonlarında 7 standart hazırlandı. Kalibrasyon eğrileri bu 7 standardın en az 5 tanesini kapsayacak şekilde çizildi. Bu standartlarda kalibrasyon eğrilerinde R² değerleri tüm türler için 0,99 olarak elde edildi ve bu değerlerin altına inildiğinde kalibrasyon tekrarlandı. Şekil 3.9 ve 3.10'da örnek kalibrasyon grafikleri görülmektedir. Her 10 numune analizinden sonra standart analiz edilerek kalibrasyon kontrolü yapıldı.



Şekil 3.9 Asenaftalin için kalibrasyon grafiği



Şekil 3.10 HCH-α için kalibrasyon grafiği

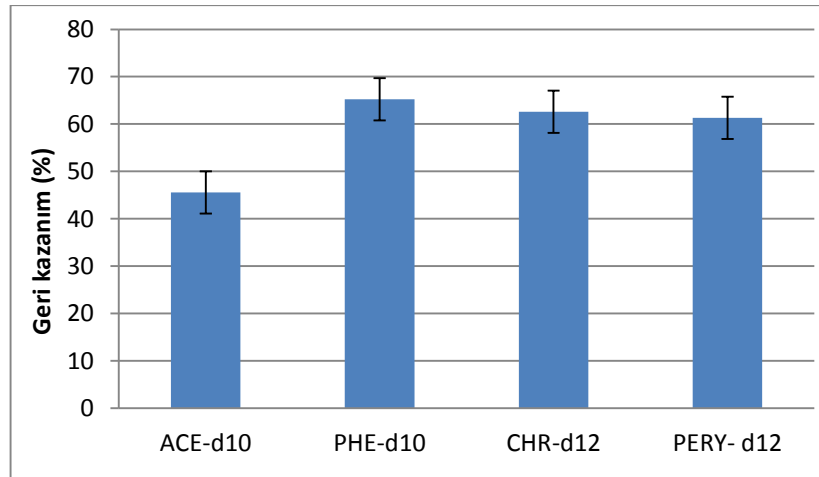
3.5 Kalite Güvence/Kalite Kontrol (QA/QC)

Analiz için kullanılan cam kavanozlar önce deterjanlı sıcak suyla yıkandıktan sonra saf su ile durulandı ve 105°C'de etüvde kurutuldu. Soğutulduktan sonra 1:1 oranında 30 ml ACE/HEX karışımı konulup temizlemek amacıyla ultrasonik banyoda 1 saat süre ile muamele edildi. İşlem sonrası solvent dökülüp kurutuldu ve metanol ile yıkama yapıldı. Son olarak kurutma yapıldı ve kapakları kapatılarak tekrar kullanılmak üzere saklandı. Diğer cam malzemeler de saf suyla yıkanıp 105°C'de etüvde kurutuldu. Hassas olmayan cam malzemeler ise, organik madde ile kontaminasyon seviyesini azaltmak için kül fırınında 400°C'de 6 saat süre ile organik kirlilikten arındırma işlemine tabi tutuldu. Kül fırınından sonra, diğer hassas cam malzemeleri dâhil, sırasıyla DCM ve HEX ile yıkandı ve alüminyum folyoyla sarılarak saklandı.

Silisik asit ve alümina behere konularak ağzı folyo ile kapatılıp etüvde 105°C'de bekletildi. Kullanılmadan önce desikatörde 20±20°C ve %50±5 relatif nem şartları altında şartlandırıldı. Toprak numunelerinin saklanacağı alüminyum folyolar kullanılmadan önce aseton ve hekzan ile yıkandı. Elekler ise, saf suyla yıkanıp etüvde kurutulduktan sonra asetonla yıkandı.

Laboratuara getirilip ekstraksiyona kadar derin dorucuda saklanan elenmiş toprak numuneleri tartıldıktan sonra ön işlemleri başlatıldı. Ekstraksiyona başlamadan önce, PAH ve OCP türleri için ön işlemlerde meydana gelebilecek kayıpları tespit etmek maksadıyla, örneklerin tümüne geri kazanım standartları eklendi. Geri kazanım

standartları, asenaften-d10, fenantren-d10, krisen-d12, perilen-d12 türlerinden oluşmaktadır. OCPlar kromatogramda bu türlerden kendilerine yakın zamanda çıkan geri kazanım standartlarına bağlanarak her bir tür için geri kazanım hesapları yapıldı. Alfa-HCH, beta-HCH, gama-HCH, delta-HCH, heptaklor gibi OCP türleri asenaften-d10'na; aldrin, heptoklor endo-epoksit, endosulfan, dieldrin, DDE, endrin, endrin aldehit, DDD fenantren-d10'na; endosülfan-sulfat, DDT, endrin keton, metoksiklor krisen-d12'ye bakarak geri kazanımlar hesaplandı. Tüm numunelere 1 ml olarak enjekte edilen karışım, standarttaki türler 4 ng/μl olacak şekilde hazırlandı. Geri kazanım verimleri %50 ila %120 arasında olan örneklerin sonuçları dikkate alınarak PAH bileşiklerinin hesaplanmasında kullanıldı. Elde edilen geri kazanım verimleri Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Belirleme limiti (limit of detection, LOD) değeri, şahit ortalaması ile 3 standart sapma değerinin çarpılmasıyla elde edildi [63], [64]. LOD değerinin altında kalan örneklerin numune olmadığı kabul edilmiştir. Ayrıca, her ekstraksiyon işleminde, ekstraksiyon sırasında oluşabilecek kirlilikleri görebilmek amacıyla bir şahit kullanıldı ve örneklerin sonuçlarından şahit değerleri çıkartılarak şahit düzeltmesi yapıldı.



Şekil 3.11 7 Aylık toprak geri kazanım verimleri

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Toprak Fazındaki OCP ve PAH Konsantrasyonları

Bu çalışma, Şubat 2013 – Ağustos 2014 tarihleri arasında İstanbul’da kentsel ve kırsal özelliklerdeki 35 farklı bölgeden dört mevsimi kapsayacak şekilde toplanan toprak örneklerindeki PAH ve OCP kirleticilerinin, İstanbul topraklarında mekânsal dağılımlarını ve hava-toprak arası geçişlerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

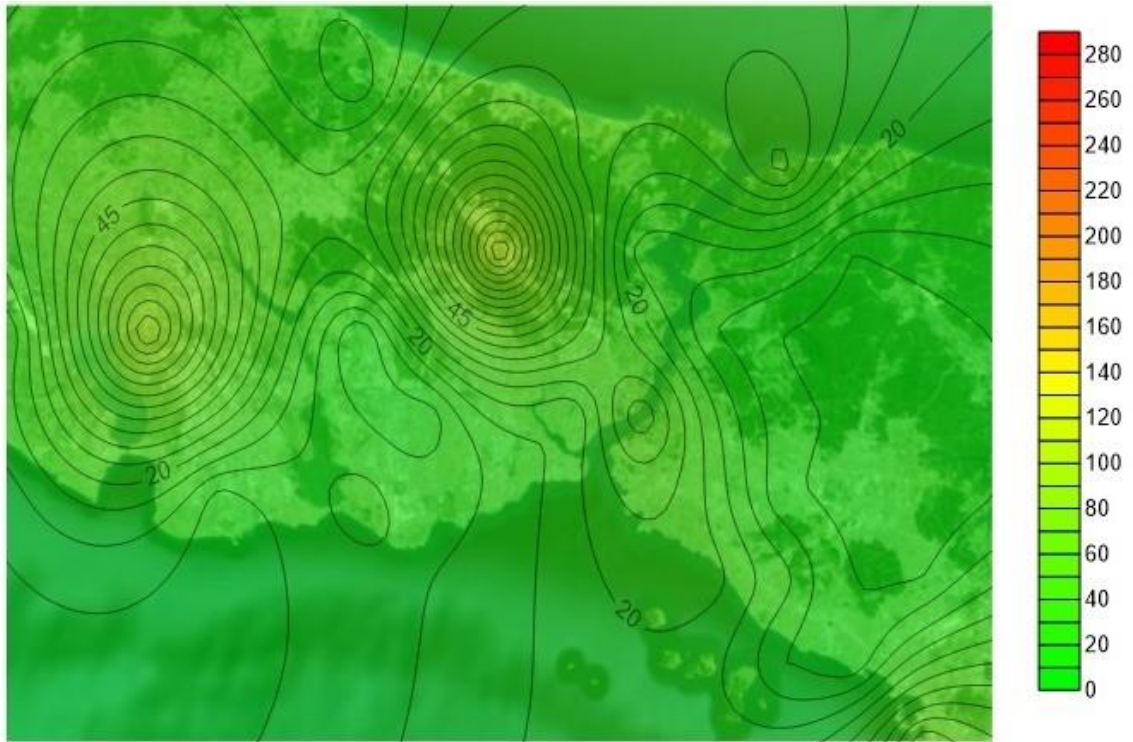
Toprak örnek alma noktaları olarak seçilmiş Anadolu yakasından 17 bölge ve Avrupa yakasından 18 bölgeden toplanan numunelerin analizleriyapıldıktan sonra, elde edilen sonuçlar bölgesel, aylık ve mevsimsel olarak değerlendirilmiştir.

2013 yılının Şubat ayı için elde edilen PAH ve OCP ortalama konsantrasyonlarının İstanbul topraklarındaki mekansal dağılımları Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir. Şekil 4.1’de PAHların mekânsal dağılımına bakıldığında, Şubat ayında genel olarak şehrin merkezi olmayan bölgelerinde PAH konsantrasyonların yüksek çıktığı görülmüştür. Genellikle, şehir merkezlerinde doğal gaz, diğer bölgelerinde ise çoğunlukla kömür kullanılmaktadır. Bu yüzden daha yüksek PAH kirliliği görünen yerler kömür yanması kaynaklı emisyonlardan etkilendiği düşünülmektedir. Bununla beraber, İstanbul’un batı ilçeleri sanayi bölgesi ağırlıklıdır. Şekil 4.1’de sarı olarak görülen İstanbul’un kuzey bölgesi ve Boğaz kısmındaki kirliliğin ise deniz trafiğinden etkilendiği tahmin edilmektedir.

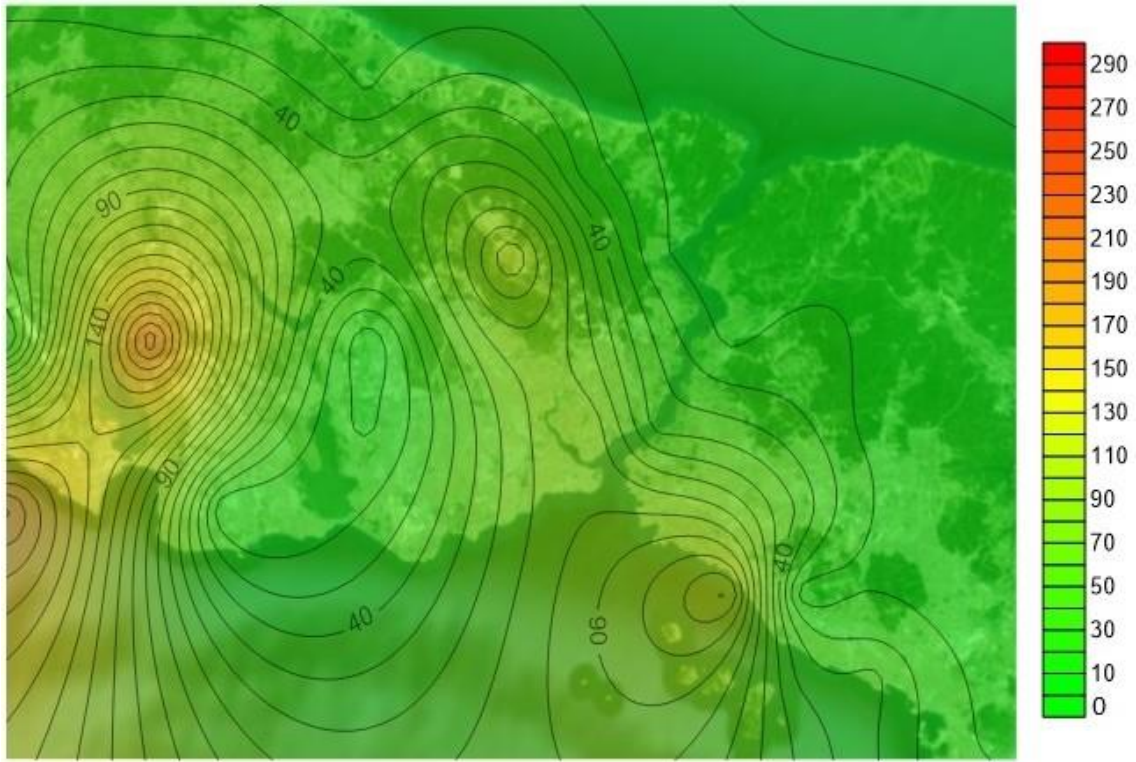
Şekil 4.2’de OCPlerin dağılımına bakıldığında, genel olarak İstanbul’un güney-batı bölgelerinde ve güney kıyılarında diğer bölgelere kıyasla daha yüksek toprak kirliliği

seviyeleri görülmüştür. İstanbul'un bu bölgeleri sanayi bölgeleri olması ile beraber, buralarda tarım alanları da bulunmaktadır. Bu nedenle eskiden kullanılan OCPlerin kalıntılarının olması mümkündür.

PAH ve OCP toplam konsantrasyonlarının sonuçlarına göre, Anadolu yakasında en yüksek değerler 123,33 ng OCP/g kuru ağırlık (KA) değeri ile 14 nolu Maltepe (İdealtepe trafo yanı) bölgesinde ve 39,63 ng PAH/g KA değeri ile 2 nolu Üsküdar (Nakkaştepe mezarlığı) bölgesinde görülmüştür. Avrupa yakasında ise en yüksek değer PAHlar için 31 nolu Eyüp (Kemerburgaz) bölgesinde 96,76 ng/g KA, OCPler için 27 nolu Çekmeköy'de (Hadımköy) 210,19 ng/g KA olarak elde edilmiştir. Şubat ayı için elde edilen ortalama PAH konsantrasyonu 16,36 ng/g KA ve ortalama OCP konsantrasyonu ise 36,92 ng/g KA'dır.

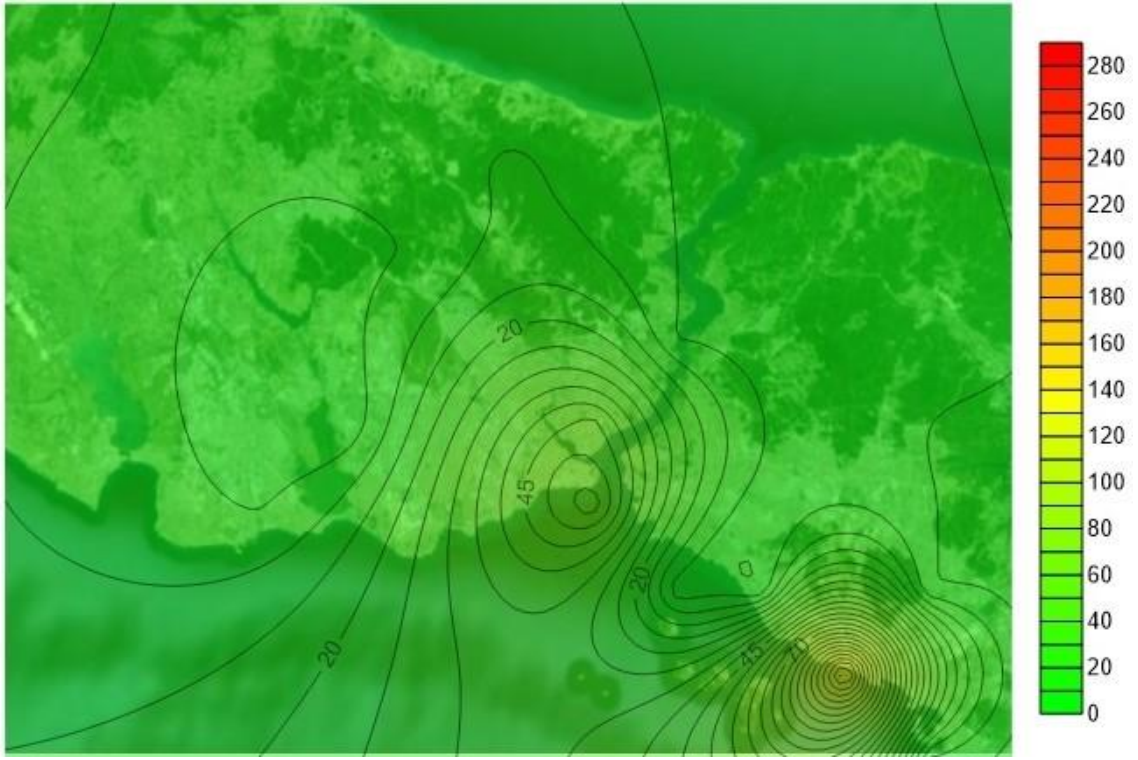


Şekil 4.1 2013 Şubat ayı toplam PAH konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA)

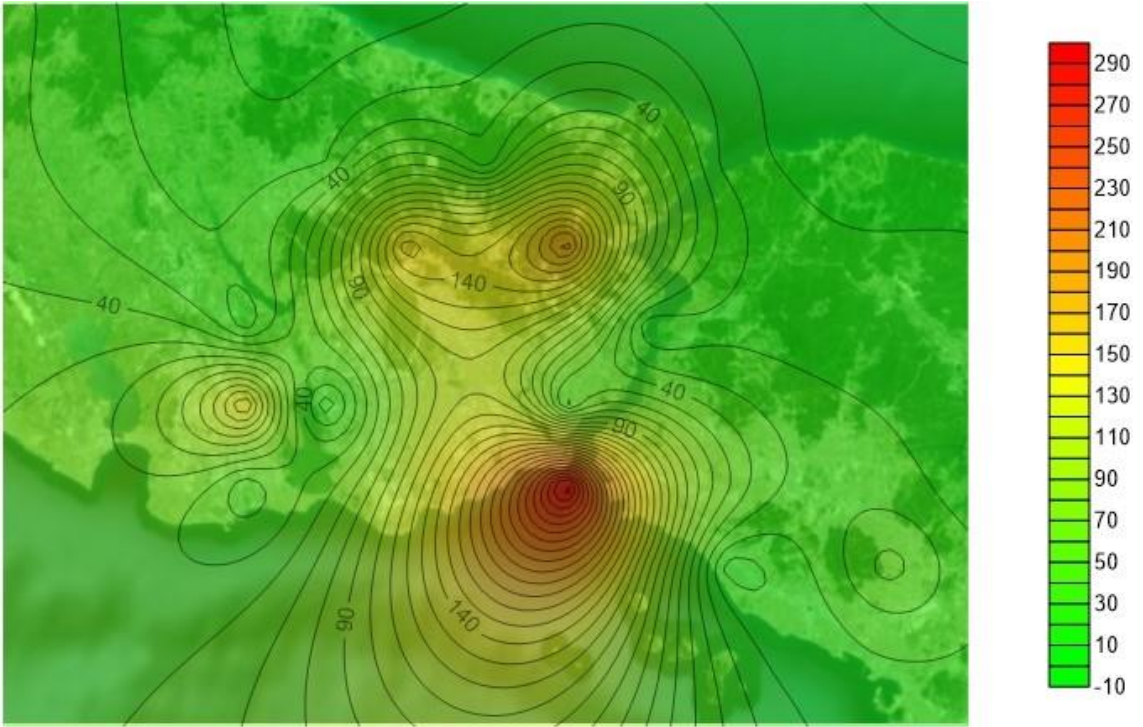


Şekil 4.2 2013 Şubat ayı toplam OCP konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA)

2013 Mayıs ayı için Anadolu ve Avrupa yakalarındaki toplam PAH ve OCP konsantrasyonları dağılımları Şekil 4.3 ve 4.4'te verilmiştir. 2013 Mayıs ayında ortalama PAH konsantrasyonu 13,20 ng/g KA ve ortalama OCP konsantrasyonu 54,99 ng/g KA olarak elde edilmiştir. Anadolu yakasında görülen en yüksek toplam PAH konsantrasyon değeri 12 nolu Kartal sahil bölgesinde 125,46 ng/g KA olarak ölçülürken, OCP'lerin en yüksek toplam değeri 1 nolu Kadıköy bölgesinde 292,90 ng/g KA olarak elde edilmiştir. Avrupa yakasında OCP'lerin en yüksek toplam değeri 33 nolu Sarıyer (Yeniköy) bölgesinde 199,31 ng/g KA olarak elde edilirken, en yüksek toplam PAH değeri 12,42 ng/g KA olarak 28 nolu Arnavutköy (Durusu Park karşı) bölgesinde bulunmuştur. Bu ayda PAH konsantrasyonları İstanbul'un güneydoğu kıyılarında yüksek dağılım göstermiştir. Bu bölgelerde PAHların ana kaynağının tersane emisyonları olduğu düşünülmektedir. OCPlar ise güney Boğaz kısmı ile İstanbul'un kuzey tarafında ve kısmen de batı bölgelerinde yüksek dağılım göstermiştir. Ayrıca, çalışma takvimi içerisinde en yüksek konsantrasyon değerleri bu ayda görülmüştür.

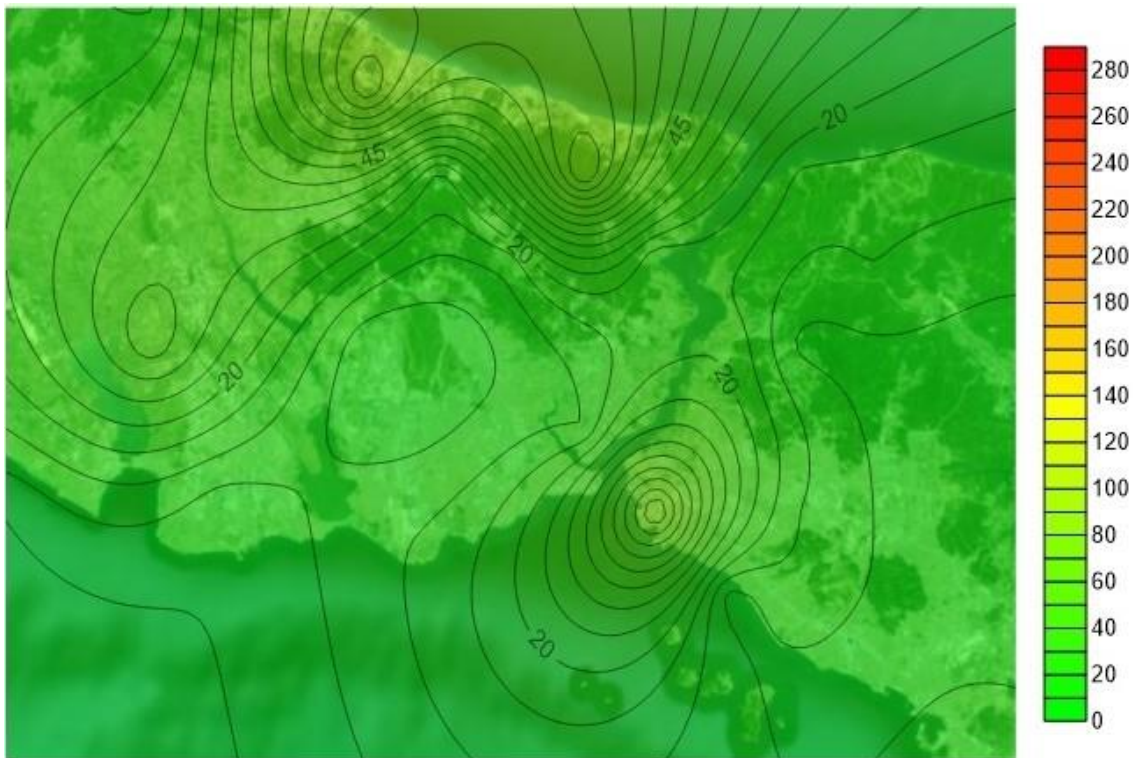


Şekil 4.3 2013 Mayıs ayı toplam PAH Konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA)

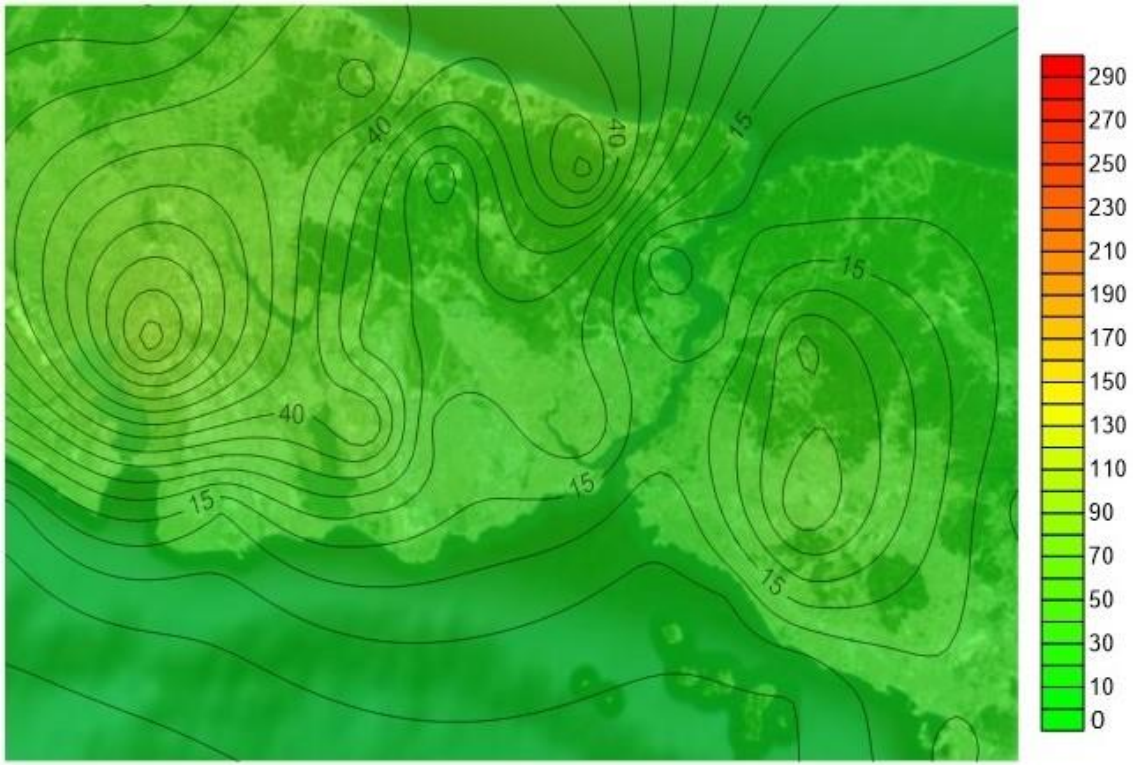


Şekil 4.4 2013 Mayıs ayı toplam OCP Konsantrasyonlarının dağılımı (ng/g KA)

2013 Temmuz toplam PAH ve toplam OCP konsantrasyonlarının dağılımları Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir. 2013 Temmuz ayında Anadolu yakasında en yüksek toplam PAH değeri 1 nolu Kadıköy bölgesinde 66,68 ng/g KA ve en yüksek toplam OCP değeri de 16 nolu Ümraniye'de (İMES/Dudullu OSB) 36,64 ng/g KA olarak tespit edilmiştir. Avrupa yakasında ise, en yüksek toplam PAH değeri 79,48 ng/g KA ile 29 nolu Arnavutköy (İhsaniye köyü) noktasında ve en yüksek toplam OCP değeri de 79,61 ng/g KA ile 19 nolu Bağcılar (İSTOÇ yanı) bölgesinde tespit edilmiştir. İstanbul için Temmuz ayında ortalama PAH konsantrasyonu 17,206 ng/g K ve ortalama OCP konsantrasyonu da 22,75 ng/g KA olarak belirlenmiştir. PAHlar İstanbul'un kuzey tarafında ve Boğaz kısımlarında nispeten yüksek dağılım göstermiştir. İstanbul'un kuzey kıyılarının gemilerin bekleme alanı ve Boğaz kısmı da gemilerin seyir güzergahı olmasının, bu dağılımın önemli sebebi olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla, topraktaki PAH kirliliğinin genel olarak gemilerden kaynaklandığı düşüncesi ağırlık kazanmaktadır. OCPlar bu ayda kaydadeğer yüksek dağılım göstermemiştir. Görülen nispeten yüksek değerler İstanbul'un batı ilçelerinde tespit edilmiştir.



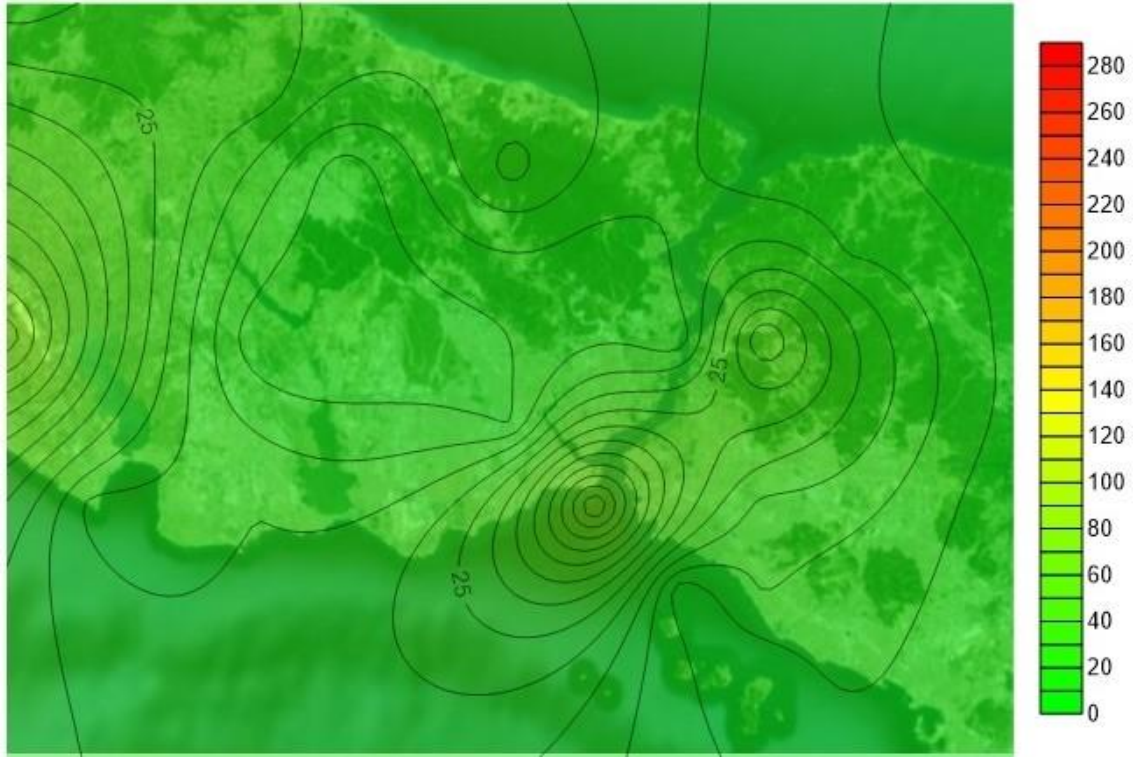
Şekil 4.5 2013 Temmuz ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)



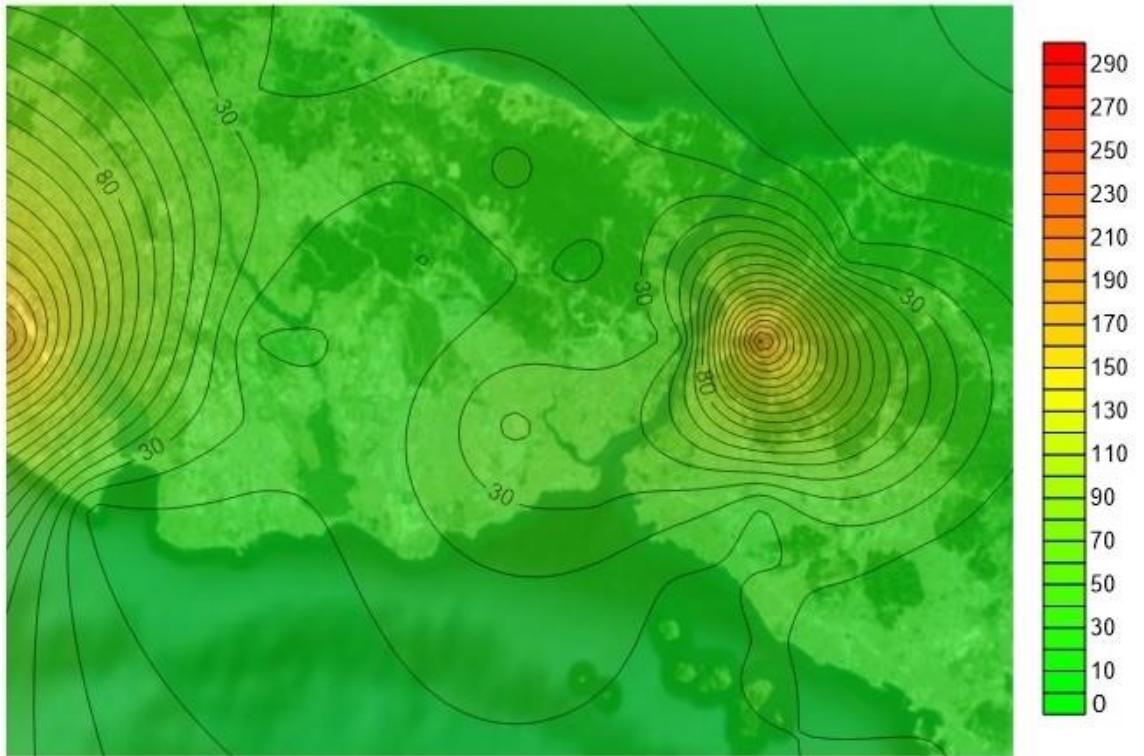
Şekil 4.6 2013 Temmuz ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)

2013 yılı Kasım ayında toplam PAH ve toplam OCP konsantrasyonlarının İstanbul topraklarındaki dağılımları Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmiştir. PAHlar Kasım ayında diğer aylar ile kıyaslandığında daha düşük çıkmıştır. Bu ayda da, PAHlar batı bölgelerinde ve Boğaz kıyılarında nispeten yüksek dağılım göstermiştir. OCPlar ise Avrupa yakasında batı ve güney bölgelerinde ve Anadolu yakasında Boğaz’a yakın olan batı kısmında yüksek dağılıma sahiptir.

Bu ayda 35 bölge için ölçülen ortalama toplam PAH ve OCP konsantrasyonları ise sırasıyla 14.33 ng/g KA ve 28.91 ng/g KA olarak elde edilmiştir. Anadolu yakasında en yüksek toplam PAH konsantrasyon değeri 1 nolu Kadıköy bölgesinde 65,91 ng/g KA ve OCP’lerin en yüksek toplam konsantrasyonu 197,88 ng/g KA olarak 17 nolu Beykoz’da (Elmalı baraj) bölgesinde görülmüştür. Avrupa yakasında en yüksek toplam konsantrasyon değerleri, PAH için 63,38 ng/g KA ve OCP için 189,56 ng/g KA olarak 27 nolu Çekmeköy (Hadımköy) bölgesinde tespit edilmiştir.



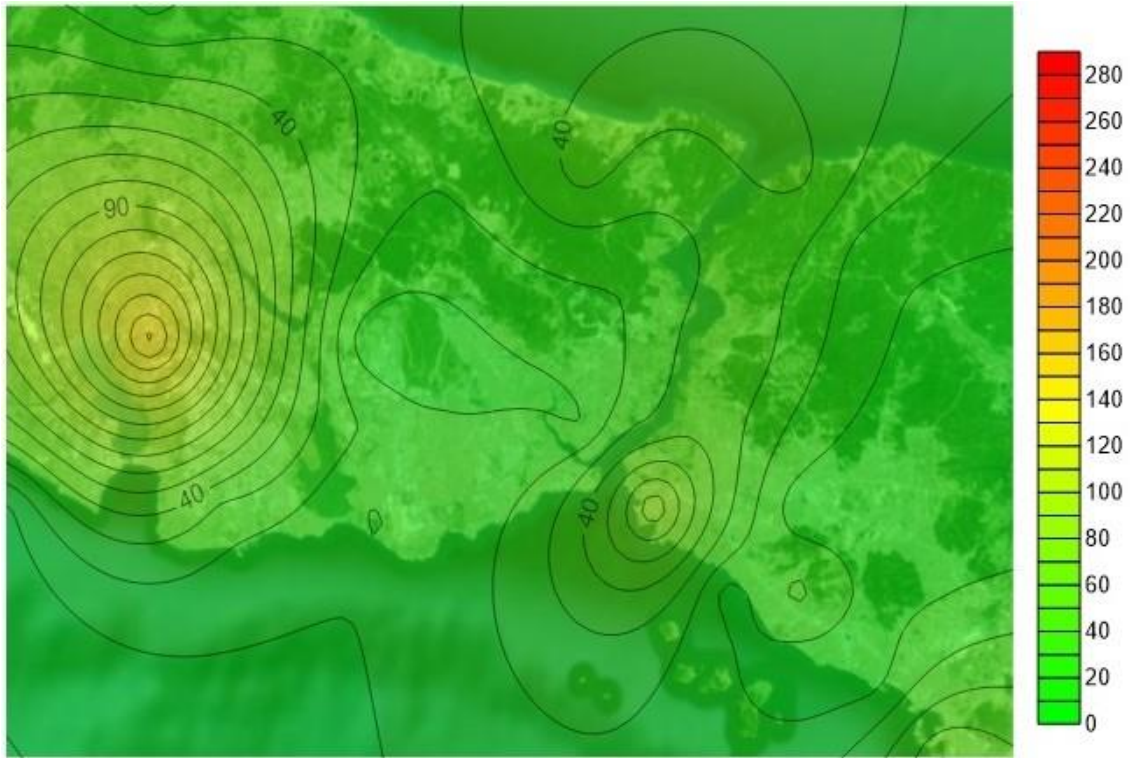
Şekil 4.7 2013 Kasım ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)



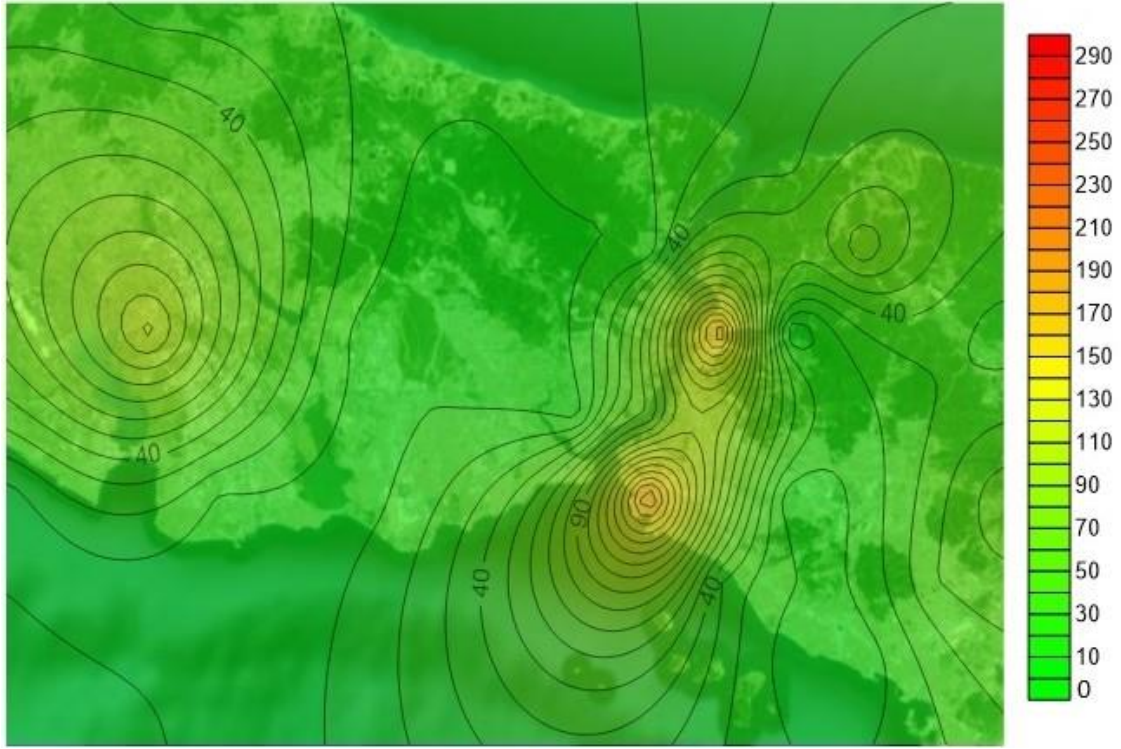
Şekil 4.8 2013 Kasım ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)

2014 Şubat ayı için toplam PAH ve toplam OCP konsantrasyonlarının dağılımları Şekil 4.9 ve 4.10'da gösterilmiştir. 2014 yılı Şubat ayında tespit edilen toplam PAH ve toplam

OCP konsantrasyonlarının İstanbul geneli için ortalama değerleri, sırasıyla 24,29 ng/g KA ve 33,57 ng/g KA olarak ölçülmüştür. Anadolu yakasında en yüksek toplam konsantrasyon değeri PAH için 78,77 ng/g KA ve OCP için 184, 71 ng/g KA olarak 1 nolu Kadıköy bölgesinde ölçülmüştür. Avrupa yakasında en yüksek toplam konsantrasyon değeri PAH için 154,29 ng/g KA ve OCP için 113,80 ng/g KA olarak 27 nolu Büyükçekmece (Hadımköy) bölgesinde tespit edilmiştir. PAHlar yine sanayi bölgesi olarak bilinen İstanbul'un batı ilçeleri ve gemilerin her zaman geçtiği Boğaz kısımlarında yüksek değerlerde bulunmuştur. Bununla beraber, İstanbul'un kuzey kısmında gemilerin bekleme yerlerinde de PAHların az da olsa yüksek değerler gösterdiği söylenebilir. OCPlar de genel olarak İstanbul'un batı kısmında ve Boğaz kısmında yüksek dağılım göstermiştir.

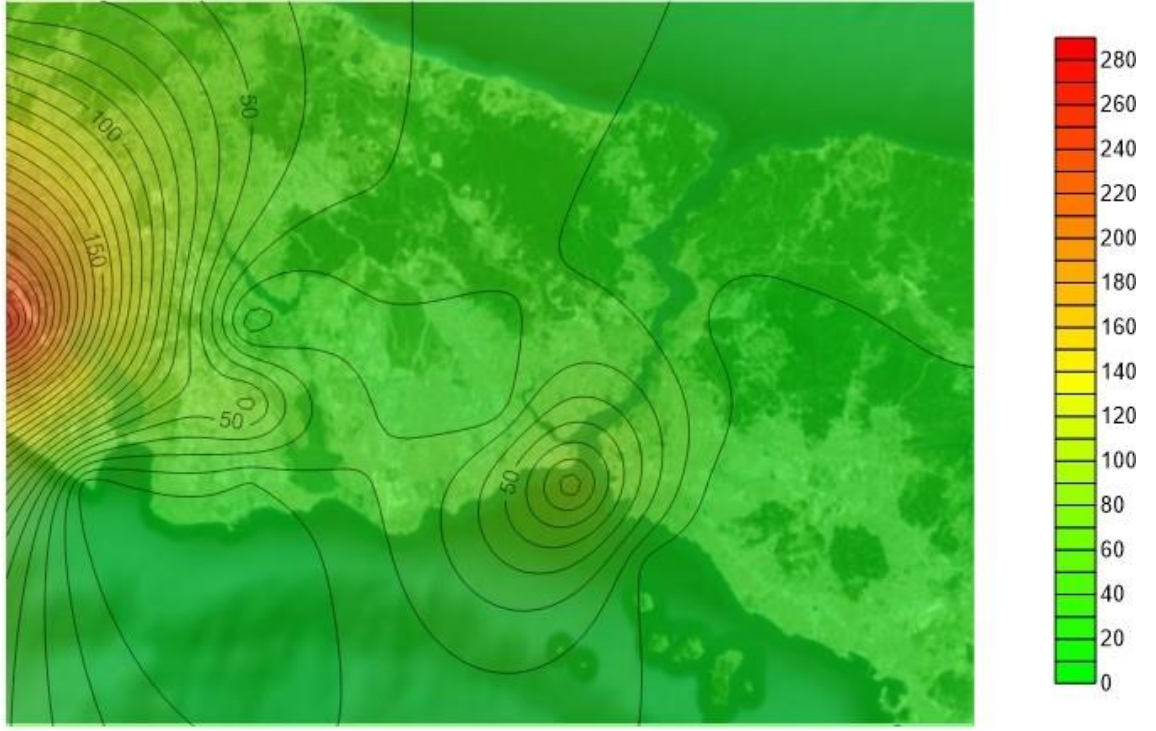


Şekil 4.9 2014 Şubat ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)

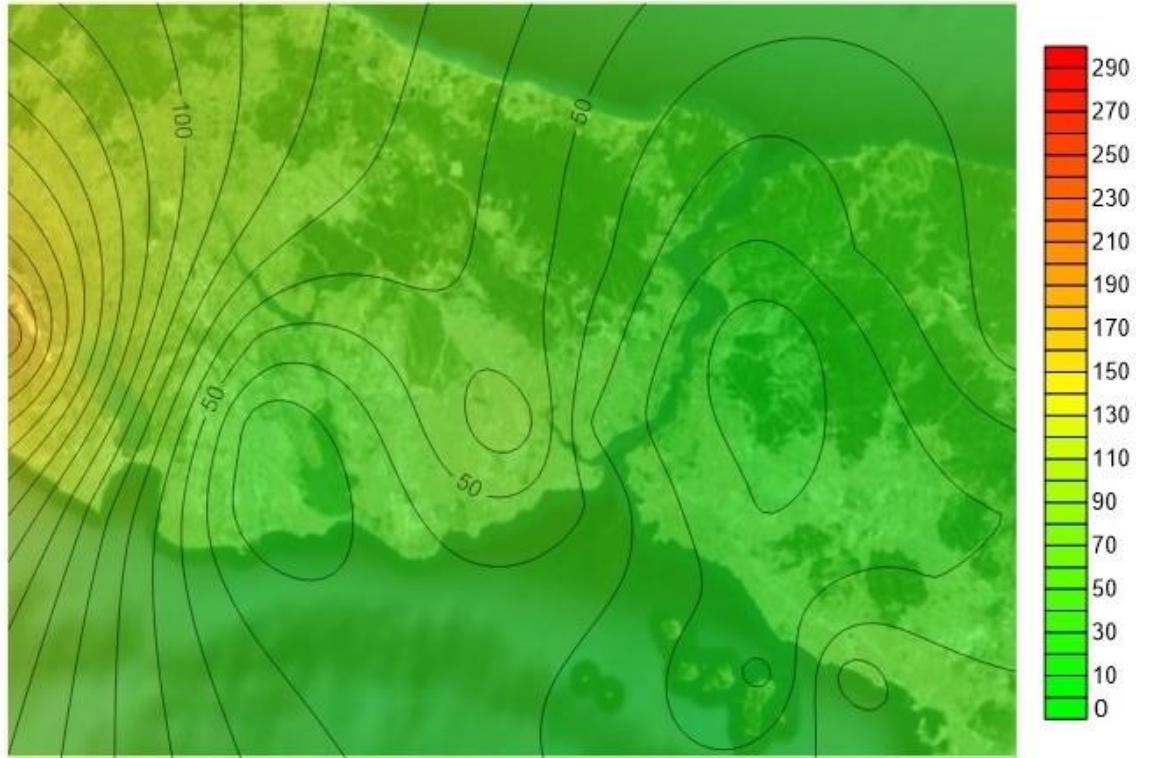


Şekil 4.10 2014 Şubat ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)

PAH ve OCPlerin toplam konsantrasyonlarının 2014 Mayıs ayındaki dağılımları Şekil 4.11 ve 4.12’de gösterilmiştir. 2014 yılı Mayıs ayında İstanbul geneli ortalama toplam PAH konsantrasyonu 30.75 ng/g KA ve ortalama toplam OCP konsantrasyonu 47.05 ng/g KA olarak ölçülmüştür. Anadolu yakasında 1 nolu Kadıköy bölgesinde 87,95 ng/g KA ile toplam PAHların ve 7 nolu Çekmeköy (Ömerli/Merkez) bölgesinde 45,96 ng/g KA ile toplam OCPlerin en yüksek konsantrasyonları elde edilmiştir. Avrupa yakasında en yüksek toplam konsantrasyon PAHlar için 279,45 ng/g KA ve OCPler için 188,93 ng/g KA olarak 27 nolu Büyükçekmece (Hadımköy) bölgesinde tespit edilmiştir. Mayıs ayında PAHlar en yüksek değerlerde tespit edilmiştir. PAHlar en yüksek konsantrasyonlarda İstanbul’un güneybatı bölgelerinde ve daha az seviyelerde Boğaz kısmında dağılmıştır. OCPler de genel olarak İstanbul’un batı bölgelerinde dağılım göstermiştir.



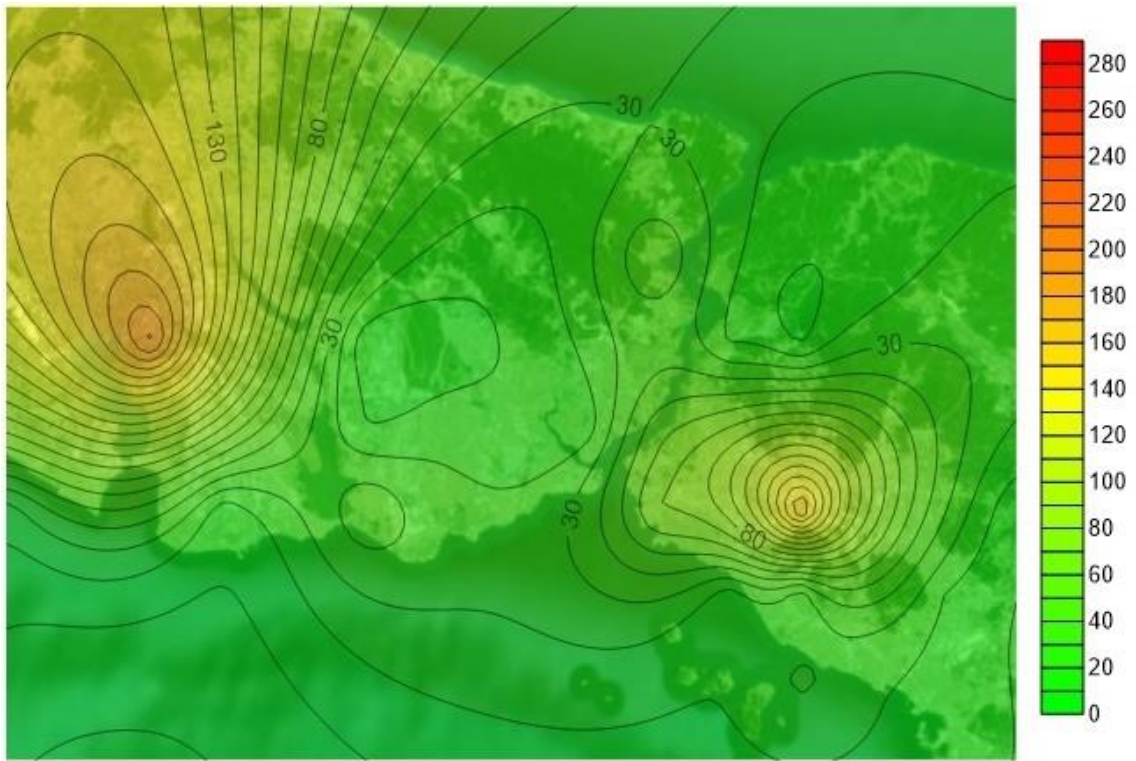
Şekil 4.11 2014 Mayıs ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)



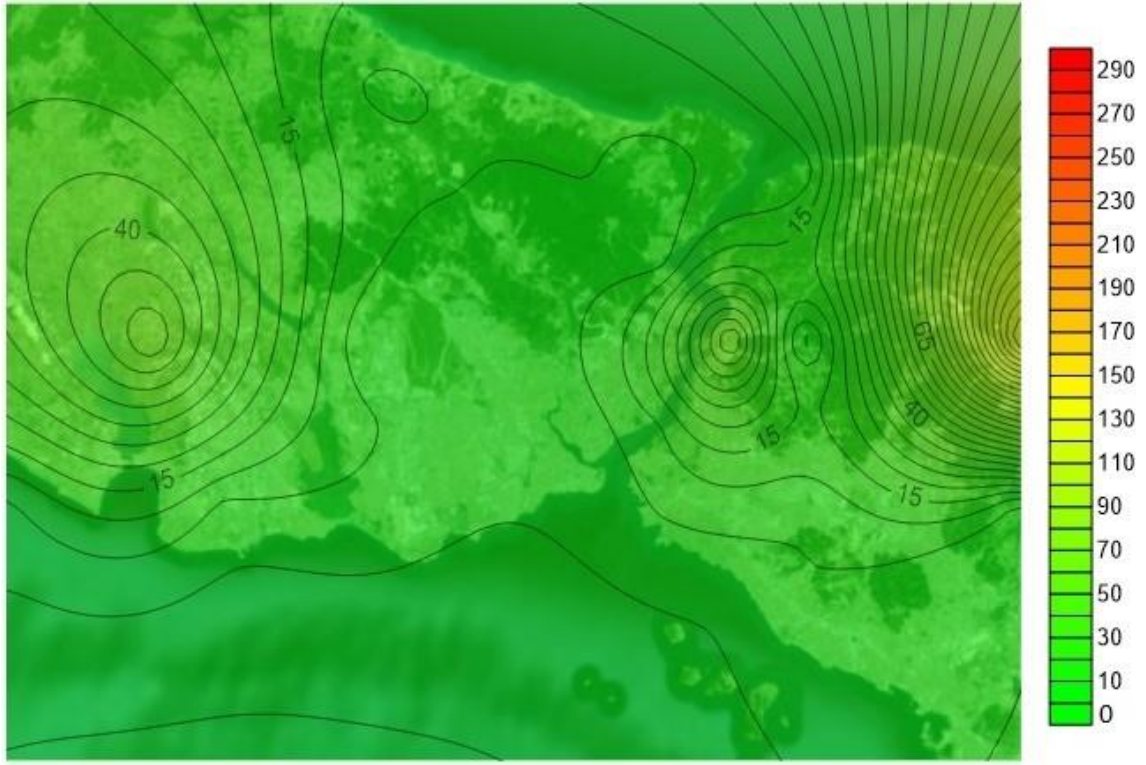
Şekil 4.12 2014 Mayıs ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)

2014 Ağustos ayı için elde edilen toplam PAH ve OCP konsantrasyonlarının dağılımları Şekil 4.13 ve 4.14'te gösterilmiştir. 2014 Ağustos ayından elde edilen ortalama toplam

PAH ve toplam OCP konsantrasyonları sırasıyla 36.19 ng/g KA ve 13.39 ng/g KA olarak elde edilmiştir. Anadolu yakasında görülen en yüksek toplam konsantrasyon PAHlar için 163,22 ng/g KA olarak 16 nolu Ümraniye (İMES/Dudullu OSB) bölgesinde ve OCPlar için 136,96 ng/g KA olarak 7 nolu Çekmeköy (Ömerli/Merkez) bölgesinde tespit edilmiştir. Avrupa yakasında ise en yüksek konsantrasyon değeri PAHlar için 203,24 ng/g KA ve OCPlar için 55,05 ng/g KA olarak 27 nolu Büyükçekmece (Hadımköy) bölgesinde görülmüştür. PAHların bu ayda da yüksek miktarda görüldüğü yer İstanbul'un sanayi bölgeleri olarak bilinen batı kısmıdır. Bununla beraber, Anadolu yakasının güney bölgelerinde de orta seviyede dağılım göstermiştir. Bu bölgelerin, TEM otoyolu trafiği ve organize sanayi bölgesinde gerçekleşen yakma işlemleri kaynaklı PAH emisyonlarının etkisi altında olduğu tahmin edilmektedir. OCPlar ise Ağustos ayında kuzeydoğu tarafında nispeten yüksek dağılım göstermiştir.



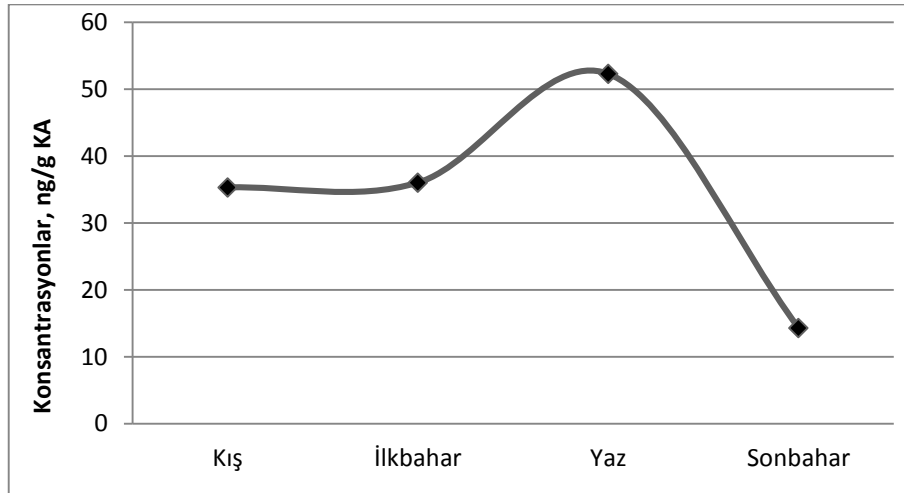
Şekil 4.13 2014 Ağustos ayı toplam PAH konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)



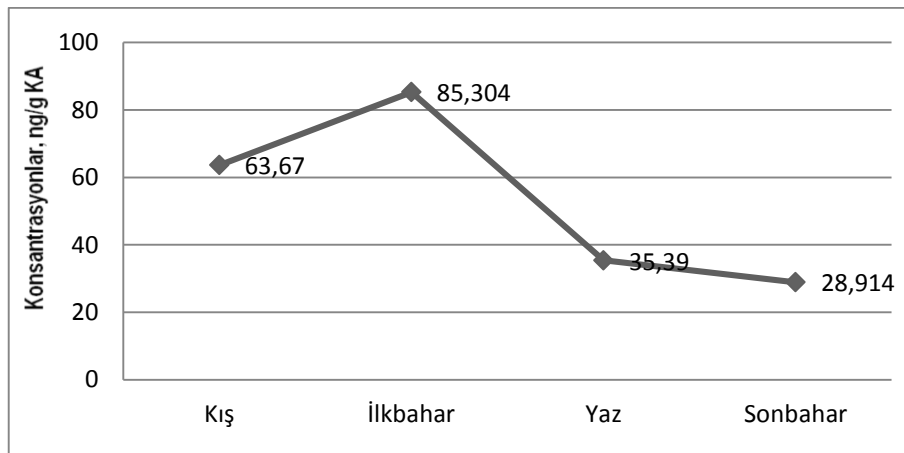
Şekil 4.14 2014 Ağustos ayı toplam OCP konsantrasyonları dağılımı (ng/g KA)

Alınan toprak örneklerinde mevsimlere göre ortalama PAH konsantrasyonları Şekil 4.15'te ve OCPlerin ise Şekil 4.16'da gösterilmektedir. PAHların kışın ortalama konsantrasyonu 35,32 ng/g KA, ilkbaharda 36,04 ng/g KA, yazın 52,2 ng/g KA ve sonbaharda 14,3 ng/g KA olarak tespit edilmiştir. Bilhassa yaz örneklemelerinden önce karşılaşılan yağışlar sonrasında atmosferde bulunan PAH kirleticileri ıslak birikim mekanizmasıyla toprakta birikmiştir. Bu sebeple, yazın topraktan buharlaşma ile daha düşük olması gereken PAH konsantrasyonları daha yüksek görülmüştür. Normal şartlarda sıcaklık arttıkça (yazın), topraktan gerçekleşen buharlaşmadan ötürü yarı uçucu organik kirleticilerin konsantrasyonlarının yazın toprak ortamında düşük olması beklenmektedir. Fakat yapılan ölçümlerde, en yüksek toprak konsantrasyonlarının yaz mevsimlerinde olduğu görülmüştür. Bunun sebebi araştırıldığında, Hadımköy'de bulunan sanayi bölgelerinin etrafındaki iki noktada yaz konsantrasyonlarının diğer mevsimlere göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu noktalar veri setinden çıkarıldığında, beklendiği gibi PAHların yaz ortalama konsantrasyonu düşmekte ve kış ortalama konsantrasyonu daha yüksek olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple, bölgesel

endüstriyel emisyonlar önemli katkı yapmakta ve mevsimsel konsantrasyon beklentilerini değiştirmektedir.



Şekil 4.15 Toplam PAHların mevsimsel ortalama konsantrasyonları



Şekil 4.16 Toplam OClerin mevsimsel ortalama konsantrasyonları

İstanbul'da elde edilen aylık konsantrasyon değerlerinin her bir PAH türü için dağılımı Çizelge 4.1'de ve OCP türleri için Çizelge 4.2'de verilmektedir. PAHların her türe göre İstanbul genelindeki ortalamaları incelendiğinde, 2013 yılı Şubat ayında en yüksek konsantrasyon benzo-a-antrasen ve benzo-k-florenten türlerinde, sırasıyla 2.233 ng/g KA ve 2.178 ng/g KA olarak bulunmuştur. Mayıs ayında (2013) da benzo-k-florenten türü yüksek değerde görülmüştür. Ayrıca bu ayda, benzo-a-piren ve indeno 1.2.3.cd piren de yüksek değerlerde bulunmuştur. 2013 Temmuz ayından 2014 Ağustos ayına kadar en yüksek konsantrasyon asenaftalin türünde görülmüştür. Özellikle, 2014 Mayıs ve Ağustos aylarında florenten, piren, benzo-k-florenten gibi türlerin konsantrasyonları

2 ng/g KA değerinin üzerindedir. Ağır moleküllü PAH türleri (halka sayısı >3), düşük moleküllü PAH türleri ile kıyaslandığında daha az uçucu ve kalıcıdır.

Çizelge 4.1 PAH türlerinin İstanbul geneli aylık ortalama konsantrasyonları

PAH türleri	Şubat 2013	Mayıs 2013	Temmuz 2013	Kasım 2013	Şubat 2014	Mayıs 2014	Ağustos 2014
Naftalin	0	0	0,294	1,005	1,534	0,513	5,739
Asenaftalin	1,34	0,69	5,211	2,497	11,54	7,113	7,489
Asenaften	0	0,025	0,078	0,108	0,041	0,025	0,543
Floren	0,377	0,744	0,398	0,376	0,372	0,606	1,895
Fenantren	0,515	0,204	0,689	0,674	0,52	0,843	1,743
Antrasen	0,629	0,026	0,123	0,074	0,084	0,155	0,278
Florenten	1,79	0,552	1,615	1,25	1,489	2,709	3,166
Piren	0,94	0,338	1,073	0,88	1,164	2,031	2,405
Benzoaantrasen	2,23	0,469	0,744	0,605	0,822	1,15	3,496
Krisen	1,34	0,627	0,805	0,747	0,877	1,26	1,413
Benzo b florenten	1,29	0,864	1,494	1,251	1,963	3,49	1,201
Benzo k florenten	2,18	2,412	1,197	1,21	0,826	4,006	2,858
Benzo a Piren	0,99	2,33	0,701	0,499	0,987	1,927	1,077
Indeno 1.2.3.cd piren	0,908	2,19	1,056	1,265	0,849	2,062	1,322

Çizelge 4.1 PAH türlerinin İstanbul geneli aylık ortalama konsantrasyonları (devamı)

Dibenz antrasen	0,315	0,12	0,536	0,463	0,282	0,609	0,257
Benzo ghi perilen	1,51	1,61	1,19	1,422	0,933	2,237	1,306

7 aylık toprak örneklerinde OCPlerin her türüne göre ortalama konsantrasyonları incelendiğinde, alfa-HCH ve DDT diğer türlere göre daha yüksek değerlerde görülmüştür. Ayrıca alfa-HCH Temmuz (2013) ayında, DDT ise Mayıs (2013) ayında yüksek konsantrasyon göstermiştir. 7 aylık Σ HCH'nin ortalama değeri 50,43 ng/g KA olarak bulunmuştur. Literatürdeki bir çalışmada, alfa-HCHnin topraktaki konsantrasyonunun diğer HCH izomerlerinden yüksek çıkmasını, alfa- izomerinin Henry sabiti ve buhar basıncının HCH'in diğer izomerlerinden yüksek olması sebebiyle atmosferik taşınımında daha etkili olduğunu ve yüksek değerde bulunduğunu öngörmüşlerdir [3]. Teknik HCH α -HCH (%67), β -HCH (%10), γ -HCH (%15) ve δ -HCH (%8) içermektedir [46]. Türkiye'de teknik HCH 1980 yılından itibaren kullanılmamaktadır. Sadece lindanın kullanımı Avrupa'nın bazı ülkelerinde söz konusudur [41]. Bununla beraber, α -HCH ve γ -HCH izomerlerinin oranı 4 ile 7 arasında bulunduğunda, ana kaynağın teknik HCH olduğunu bildirilmiştir [25]. Ancak, α -HCH ve γ -HCH izomerlerinin oranı 23.72 olarak elde edilmek üzere, teknik HCH'nin yeni bir girişi olmadığı düşünülmektedir.

Σ DDT'nin ortalama konsantrasyon değeri ise 65,49 ng/g KA olarak tespit edilmiştir. DDT'nin suda çok düşük çözünürlüğü, her türlü bozunmalara karşı direnci ve kalıcılık özellikleri, konsantrasyonunun yüksek olmasının ana sebebi olarak gösterilebilir [3].

DDT'nin çevresel ortama giriş yaşı DDE/DDT oranından izafi olarak tespit edilebilmektedir. Bu oranda payda değerinin yüksek olması durumu, güncel bir kaynaktan ortama DDT kontaminasyonunun olduğunu gösterirken, pay değerinin yüksek olduğu durumlar eskiden gerçekleşmiş DDT katkılarına işaret etmektedir. Elde edilen DDE/DDT oranı 0,094 olarak elde edilerek DDT'nin son zamanlarda kullanıldığını göstermektedir.

Metoksiklorun aylık ortalamaları 0.42 – 7.2 ng/g KA arasında değişim göstermiş ve en yüksek konsantrasyon olarak 2014 Mayıs ayında 7.258 ng/g KA değeri bulunmuştur. Fakat 2014 Ağustos ayında, 0.42 ng/g KA değerine kadar düşüş de tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2 OCP türlerinin İstanbul geneli aylık ortalama konsantrasyonları

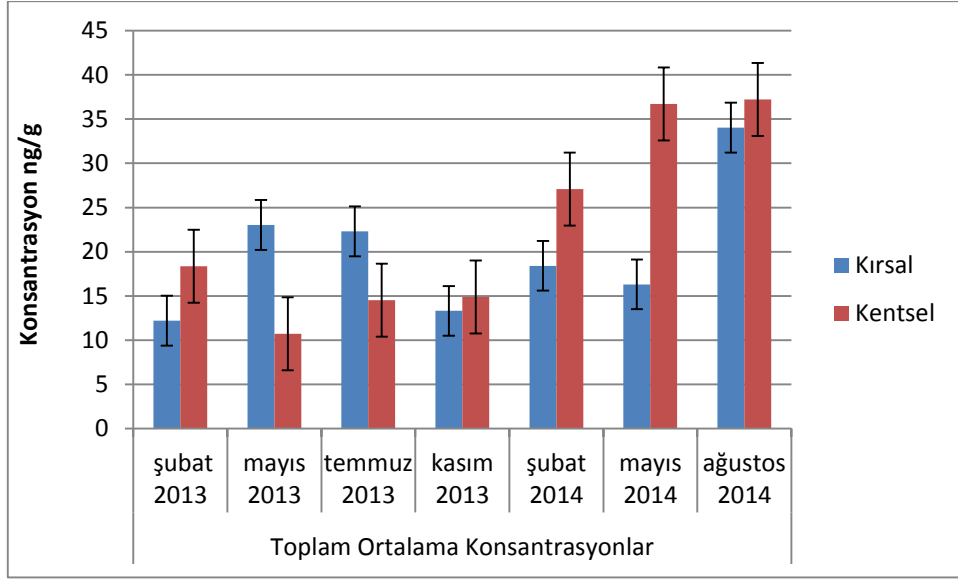
OCP türleri	Şubat	Mayıs	Temmuz	Kasım	Şubat	Mayıs	Ağustos
alfa-HCH	5,44	4,14	7,988	9,51	3,489	6,12	7,872
beta-HCH	1,92	1,49	0	1,88	0	0	0
gama-HCH	0,233	0,344	0,294	0,16	0,272	0,378	0,194
delta-HCH	0,046	0,165	1,77	0,858	2,132	3,798	0,518
heptaklor	0,76	1,049	1,11	0,52	1,296	2,607	0,329
aldrin	1,21	1,344	1,42	2,647	2,33	5,74	0,657
heptachlor-endo-epox	0,477	1,075	0,62	0,738	0,801	2,17	0,291
alfa-endosulfan	0,063	0,257	0,246	0,184	0,439	1,09	0,121
dieldrin	0,21	0,596	0,602	0,76	5,036	1,069	0,309
4.4.DDE	0,82	0,797	0,203	0,309	2,623	0,861	0,092
endrin	0,22	0,509	0,831	0,86	0,748	1,374	0,221
beta-endosulfan	0,993	0,708	1,002	1,419	0,994	3,304	0,431
4.4.DDD	2,93	8,743	0,05	1,423	0,078	0,265	0,0438
endrin aldehyde	0,59	1,329	0,27	0,62	0,827	1,433	0,148

Çizelge 4.2 OCP türlerinin İstanbul geneli aylık ortalama konsantrasyonları (devamı)

endosulfan sulfate	0,816	1,033	0,68	0,58	0,662	1,548	0,419
4.4.DDT	17,19	24,97	2,009	8,31	2,956	4,13	0,92
endrin ketone	0,629	1,56	1,312	0,586	2,023	3,89	0,498
methoxychlor	2,33	4,85	2,324	2,17	2,201	7,25	0,428

Toprak örneklerinden elde edilen sonuçlara göre, hem OCPlerin ve hem de PAHların 7 aylık konsantrasyonları, kırsal ve kentsel özelliklerinden dolayı ikiye ayrıldı ve, ortalama, en düşük, en yüksek konsantrasyonlar değerlendirildi. Bölgelerin kentsel ve kırsal özelliklerine göre ortalama PAH konsantrasyonları Şekil 4.17’de verilmektedir. PAHların ortalama konsantrasyonlarına bakıldığında, 7 aylık ölçüm periyodunun tamamında kentsel bölge değerlerinin kırsal bölge değerlerinden yüksek çıktığı görülmüştür. Kentsel bölgelerde PAH konsantrasyonları, 2013 Mayıs ayında en düşük iken, 2014 Mayıs ve Ağustos aylarında en yüksek seviyelerde tespit edilmiştir. Kırsal bölgelerde en yüksek PAH ortalama değerleri 2014 Ağustos ayında 34,03 ng/g KA olarak gözlenmişken, en düşük değer 12.19 ng/g KA olarak 2013 Şubat ayında tespit edilmiştir. Ayrıca, ortalama PAH konsantrasyonlarının yanı sıra kırsal ve kentsel bölgelerin minimum ve maksimum değerleri Çizelge 4.3’te verilmektedir.

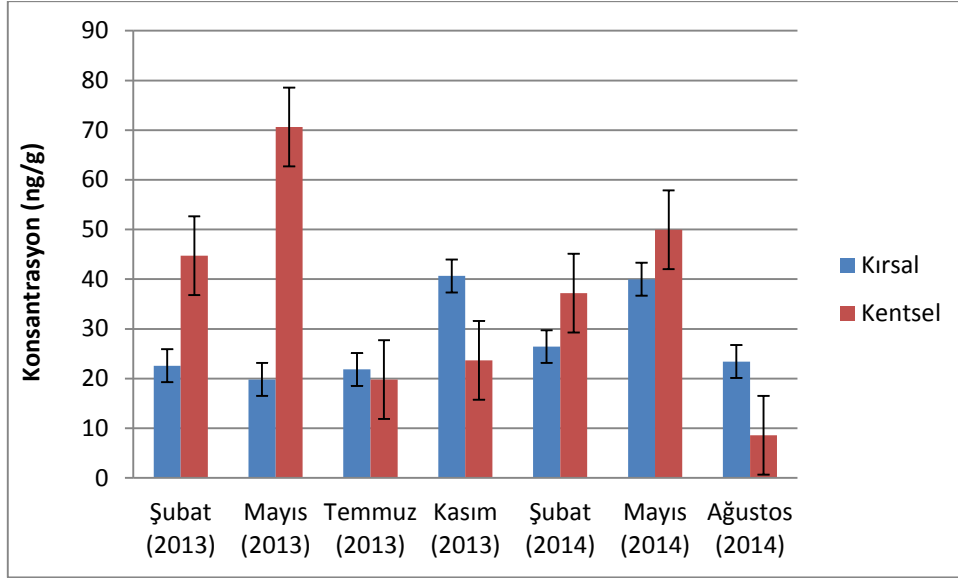
OCPlerin ortalama konsantrasyonları ise Şekil 4.18’de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kırsal bölgeler için en yüksek konsantrasyon 2013 Kasım ve 2014 Mayıs aylarında oluşurken, en düşük konsantrasyon ortalaması 2013 Mayıs ayında bulunmuştur. Kentsel bölgelerde ise en yüksek ortalama konsantrasyon 2013 Mayıs ayında 70,63 ng/g olarak tespit edilirken, en düşük konsantrasyonlar 2013 yılı Kasım ve Temmuz aylarında görülmüştür. OCPlerin, bölgelerin kırsal ve kentsel özelliklerine göre en düşük ve en yüksek konsantrasyonları Çizelge 4.4’te verilmektedir. Çizelgeden görüleceği üzere, OCPlerin en düşük konsantrasyonu kırsal bölgelerde 2014 Şubat ayında ve kentsel bölgelerde 2014 Ağustos ayında tespit edilmiştir.



Şekil 4.17. PAHların kentsel ve kırsal özelliklere göre ortalama değerleri

Çizelge 4.3 PAHların kırsal ve kentsel özelliklere göre min ve maks değerleri (ng/g KA)

	Özelliği	Şubat 2013	Mayıs 2013	Temmuz 2013	Kasım 2013	Şubat 2014	Mayıs 2014	Ağustos 2014
En yüksek	Kırsal	41,82	125,4	79,48	40,22	44,18	59,96	142,88
	Kentsel	96,76	58,17	66,68	65,91	154,2	279,4	203,24
En düşük	Kırsal	0	0,738	2,12	1,008	2,25	1,679	2,104
	Kentsel	0	0,287	0,276	0,94	2,899	2,376	1,57



Şekil 4.18 OClerin kırsal ve kentsel özelliklere göre ortalama değerleri

Çizelge 4.4 OClerin kırsal ve kentsel özelliklere göre min ve maks değerleri (ng/g KA)

	Özelliği	Şubat 2013	Mayıs 2013	Temmuz 2013	Kasım 2013	Şubat 2014	Mayıs 2014	Temmuz 2014
En düşük	Kırsal	1,25	11,4	3,67	5,084	0,053	0,74	2,35
	Kentsel	1,27	4,95	0,65	1,24	2,208	6,92	0,32
En yüksek	Kırsal	61,26	34,1	52,66	197,8	77,91	113,4	136,9
	Kentsel	210,19	292,9	79,61	189,56	184,71	188,9	55,05

Na, Acy, Ace, Fl, Ph gibi 2-3 halkalı hafif PAH bileşiklerinin ortalaması 1,35 ng/g olarak bulunmuştur. Flu, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DBA ve BghiP gibi 4-6 halkalı ağır PAH bileşiklerinin ise ortalaması 1,36 ng/g olarak görülmektedir. Araç emisyonları kaynaklı BaA, BaP, BbF, BkF, Chr, DBA ve InP gibi PAH bileşiklerinin ortalaması 1,29 ng/g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.6).

An/(An+Phe) oranı <0,10 olduğunda kaynağı petrol iken, >0,10 olduğunda yakma işlemlerinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır [50]. An/(An+Phe) oranı 0,5 değerinde bulunmuş ve ana kaynağın yakma işlemleri olduğu sonucuna varılmıştır. BaP/BghiP

oranı trafik egzozları ve kömür yakma gibi kaynakları bir birinden ayırt etmek için kullanılmaktadır.

BaP/BghiP oranı 0,3-0,44 arasında olduğunda kaynağın trafik olduğu belirtilirken, 0,9-6,6 arasında bulunduğunda kömür yakılması kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır [50]. BaP/BghiP oranı 0,83 olarak bulunmuş ve bu PAHların kömür yakılması kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat diğer bir çalışmada BaP/BghiP oranının 0,3-0,78 arasında trafikten kaynaklandığı ve, <0,4 iken benzin motorlu araçların baskın ve >0,4 iken de dizel motorlu araçların baskın olduğu ayrımı yapılmıştır [35]. Buna göre, elde edilen değer 0,83 olduğundan dizel motorlu araçların baskın kaynak olduğu ifade edilebilir.

Bununla beraber, hangi yakıtın kullanıldığını belirlemek için IcdP/BghiP oranının da kullanıldığı ve, yakıt olarak benzin kullanımı daha baskınsa 0,4 oranı, dizel baskın ise 1 oranı rapor edilmiştir [35]. Bu çalışmada IcdP/BghiP oranı 0,95 olarak oluşmakta ve bu değerlendirmeye göre dizel motorlu araçların baskın kaynak olduğu anlaşılmaktadır.

Ayrıca Flu/(Flu+Pyr) oranı 0,40-0,50 arasında bulunduğunda, sıvı fosil yakıt yakılmasının (petrol türevli sıvı yakıtlar) baskın olduğu ifade edilirken, oran >0,50 olduğunda çim, ağaç ve kömür yakımı ile ilişkilendirilmiştir [50]. Bu çalışmada Flu/(Flu+Pyr) oranı 3,21 değerinde bulunmuş olup kömür yakılmasının baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.5 PAH kaynakları

Bileşik oranları	Anlamı	Elde edilen değerler	Kaynakları	Referans
An/ An+ Phe	Petrol (<0,1), yakma işlemleri (>0,1)	0,5	Yakma işlemleri	LI Xing-hong' [50]
BaP/ BghiP	Trafik egzozu (0,3-0,44); kömür yakımı (0,9-6,6)	0,83	Kömür yakımı	LI Xing-hong' [50]
BaP/ BghiP	Benzin (<0,4), dizel (>0,4)	0,83	Dizel motorlu araçlar	M.S. Callén [35]

Çizelge 4.5 PAH kaynakları (devamı)

İcdP/ BghiP	Benzin (0,4), dizel (1)	0,95	Dizel motorlu araçlar	M.S. Callén [35]
Flu/ Flu+ Pyr	Sıvı fosil yalıtı (<0,4); (>0,4) kömür yakımı	3,21	Kömür yakımı	LI Xing-hong' [50]

Çizelge 4.6 PAHların her türüne göre istatistik değerleri

Bileşikler	Min	Maks	Ortalama	Ortanca	Std Sapma
Naftalin	0	5,738	1,29	0,512	2,035
Asenaftalin	0,687	11,543	5,12	5,211	3,909
Asenaften	0	0,543	0,117	0,041	0,191
Floren	0,372	1,894	0,68	0,398	0,554
Fenantren	0,204	1,742	0,741	0,67	0,484
Antrasen	0,025	0,628	0,195	0,122	0,207
Florenten	0,552	3,166	1,795	1,614	0,883
Piren	0,338	2,404	1,262	1,072	0,712
Benzoaantrasen	0,469	3,496	1,36	0,822	1,11
Krisen	0,626	1,413	1,011	0,877	0,32
Benzo b florenten	0,864	3,493	1,651	1,291	0,878
Benzo k florenten	0,826	4,006	2,098	2,178	1,121
Benzo a Piren	0,499	2,331	1,216	0,987	0,665
Indeno 1.2.3.cd piren	0,84	2,192	1,379	1,265	0,54

Çizelge 4.6 PAHların her türüne göre istatistik değerleri (devamı)

Dibenz antrasen	0,115	0,609	0,368	0,315	0,174
Benzo ghi perilen	0,933	2,237	1,459	1,422	0,409
Σ2-3 halkalı PAH	1,686	17,68	8,15	6,794	5,927
Σ4-6 halkalı PAH	9,598	21,49	13,603	11,51	4,63
Σ7 araç emisyonlu PAH	6,043	14,52	9,085	9,011	3,107
Σ16 Toplam PAH	13,201	36,19	21,76	17,2	8,88

4.2 Literatürler ile Karşılaştırma

Breziya’da OCP konsantrasyonlarının topraktaki dağılımını araştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada elde edilen sonuçların tümünde HCH izomerleri ve DDT, DDE bileşikleri baskınlık göstermiştir. HCH izomerlerinin içinde en yüksek olarak α -HCH ve en düşük seviyede δ -HCH tespit edilmiştir. α -HCH izomerinin yüksek bulunmasının sebebi, bu izomerin Henry sabiti ve buhar basıncı değerlerinin diğer HCH izomerlerinden yüksek olması sonucu olarak atmosferik taşınımının daha etkin olması ile açıklanmıştır. Ayrıca DDT ve DDE de yüksek çıkmıştır. DDE'nin yüksek bulunması DDT parçalanma sonucu meydana gelmesi ile ilişkilendirilmiştir. DDTnin suda çok düşük çözünürlüğü her türlü bozunumlara karşı dirençli olması sebebiyle, konsantrasyonunun yüksek olabileceği öngörülmüştür. Bu çalışmada HCH konsantrasyonları DDT ile kıyaslandığında, daha az bulunmuş ve iki türün farklı fiziksel, kimyasal özellikleri ile ilişkilendirilmiştir. Endrin, dieldrin, endosulfan, endosulfan sulfat ve mireks gibi kullanılan insektisitler farklı konsantrasyonlarda yaygın olarak bulunmuştur [8].

Breziya’da yapılan diğer çalışmada ise, topraktaki OCP konsantrasyonları oldukça düşük seviyede tespit edilmiştir. Buna, yağmur ormanlarının sıcaklığı ve topraktan havaya buharlaşma olması neden olarak gösterilmiştir. DDT ve HCH toplam konsantrasyonlarının yüksek çıkmasını, eskiden kalan kalıntılarla beraber kaçak kullanımın da mümkün olabileceği ile açıklamıştır [12].

Beijing’de (Çin) PAH konsantrasyonlarının topraktaki dağılımını araştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada Na, Acy, Ace, Fl, Ph gibi 2-3 halkalı hafif PAH bileşiklerin toplam konsantrasyonları 0.323 pg/g ortalaması ile 0.088 - 1.288 pg/g arasında bulunmuştur. Flu, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DBA ve BghiP gibi 4-6 halkalı PAH bileşikleri ise 1.315 pg/g ortalaması ile 0,325 – 4,683 pg/g arasında görülmüştür. Araç emisyonları kaynaklı BaA, BaP, BbF, BkF, Chr, DBA ve InP gibi PAH bileşikleri 0.677 pg/g ortalamasıyla 0.151 - 2.200 pg/g aralığında tespit edilmiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre Pekin toprağındaki PAHların her türüne göre ortalaması şehir dışındaki topraklar ile kıyaslandığında oldukça yüksek çıkmıştır. Sonucunda örnekleme noktaların çoğusunun kaynağı aynı olarak tespit edilmiştir. Genel olarak PAHların kaynaklarının kömür yakması ve araç emisyonları olduğu belirtilmiştir [50].

Çin’de yapılan bir başka çalışmada fenantren, piren, Flu, Bbf ve BaA gibi PAH bileşikleri baskın olarak bulunmuş ve PAHların ana kaynağı kömür ve sıvı fosil yakıtların yakılması olduğu belirtilmiştir [65].

İzmir’de yapılan çalışmada PAH bileşiklerin hava – toprak arası dağılımı hesaplanmış ve kış aylarında floren, fenantren, antrasen gibi türlerinin toprakta biriktiği ve yazın buharlaştığı belirtilmiştir. Florenten ve benzo(ghi)perilen yazın da, kışın da toprakta biriktiğini tespit etmiştir [34].

İzmir’de yapılan bir başka çalışmada da, toprakta floranten, krisen, piren, benzo[b]floranten ve benzo[k]floranten gibi ağır moleküllü PAH bileşiklerinin baskın olduğu görülmüştür [33].

Çizelge 4.7 Diğer yapılan çalışmalardaki PAH konsantrasyonları

Alan	Kategori	Ortalama	Aralık	Referans
Romanya	Kentsel, kırsal, sanayi	214±307 ng/g	ΣPAH 9-25.352 ng/g	Antoaneta Ene [66]
Çek Cumhuriyeti	Tarımsal	ΣPAH 729.9 µg/kg	-	Ivan Holoubek [67]

Çizelge 4.7 Diğer yapılan çalışmalardaki PAH konsantrasyonları (devamı)

Nepal	Kentsel	-	$\Sigma 20\text{PAH}$ 184-10279 $\mu\text{g/kg}$	B. Aichner [68]
Hindistan	Kentsel, kırsal	ΣPAH (trafik alanı) 4694 ± 30 $28 \mu\text{g/kg}$; (kırsal) 886 ± 30 $3 \mu\text{g/kg}$	ΣPAH 1062-9652 $\mu\text{g/kg}$	Tripti Agarwal [69]
Delhi (Hindistan)	Tarımsal	$\Sigma 16\text{PAH}$ 1910 ± 1020 $\mu\text{g/kg}$	$\Sigma 16\text{PAH}$ 830-3880 $\mu\text{g/kg}$	Tripti Agarwal [70]
Çin	Kentsel	1) 123.09 $\mu\text{g/kg}$ 2) 552.82 $\mu\text{g/kg}$	1) 35.4-534.5 $\mu\text{g/kg}$ 2) 9.5-6618 $\mu\text{g/kg}$	Jin Ma [65]
Tibet Platosu (Çin)	Dağlı	59.9 ng/g	554-389 ng/g	Chuanfei Wang [36]
Batı Kanada	Dağlı	$\Sigma 16 \text{ PAH}$ 16 ng/g	$\Sigma 16 \text{ PAH}$ 2-789 ng/g	Sung-Deuk Choi [45]
Toronto, Ontaria, Kanada	Kırsal, kentsel	Kentsel 3200 ng/g; Kırsal 58 ng/g	-	F. Wong [71]
İzmir	Sanayi, kentsel	-	$\Sigma 16 \text{ PAH}$ 1-1166 $\mu\text{g/kg}$	Elife Kaya [33]

Çizelge 4.7 Diğer yapılan çalışmalardaki PAH konsantrasyonları (devamı)

Hong Kong	Tüm özellikli	$\Sigma 16$ PAH 140 $\mu\text{g/kg}$	-	M.K. Chung [72]
İzmir	Kentsel, yankent	$\Sigma 14$ PAH 55.9 $\pm$ 14.4 ng/g	-	Eylem Demircioglu [34]
Antarktika	Kırsal	-	41-8105 ng/g	Jackie Aislabie [73]
Çin	Kentsel, kırsal	$\Sigma 16$ PAH 1.637 $\mu\text{g/g}$	-	Li Xing -hong vd. [50]

Çizelge 4.8 Diğer yapılan çalışmalardaki OCP konsantrasyonları

Yer	Yer özelliği	Ortalama	Aralık	Referans
Pakistan	Sanayi, kentsel	-	DDT 77-212,2 HCH 43-4090	Ambreen Alamdar vd. [20]
Çin	Sanayi	-	HCH 0.248-42.838 mg/kg DDT 0.775- 226.7 mg/kg	Congcong Z. vd.. [46]
Brezilya	Yağmur ormanları	1) Σ HCH 31.5; Σ DDT 17.1 2) Σ HCH 7.7 Σ DDT 8.6	-	Nataliya S. Quinete vd. [12]

Çizelge 4.8 Diğer yapılan çalışmalardaki OCP konsantrasyonları (devamı)

Brezilya	Kentsel, tarımsal, sanayi	-	Σ DDT 0.12-11.01 Σ HCH 0.05-0.92	Sandra R. Risatto vd. [3]
Hindistan	Kentsel, tarımsal	Σ HCH 825 Σ DDT 903	Σ HCH 98-1945; Σ DDT 166-2288	K. Mishra vd. [74]
Çin	Kentsel, yankent, kırsal	Σ DDT 5425 pg/g Σ HCH 7120 pg/g	-	Wang Xu vd. [75]
Çin	Kıyı	-	Σ OCP 1.85 -54.73; 4.66–38.07	Jiaquan Zhang vd. [57]
Mexico	Kentsel, kırsal, tarımsal	-	DDT 0.057-360	Fiona Wong vd. [44]
Pakistan	Tarımsal, sanayi	Σ DDT 40±60 Σ HCH 7.8±5.5	DDT 8.6-210 HCH 1.7-20	Jabir H. Syed vd. [13]
Beijing (Çin)	Kentsel	-	HCH 0.2490-197 ng/g; DDT 5.942- 1039 ng/g	Xing-hong Li vd. [76]
Romanya	Kentsel, kırsal, sanayi	Σ HCH 0.07±0.02 ng/g Σ DDT 35.5±42.9 ng/g	Σ HCH t.e.-0.18 ng/g Σ DDT 3.5-119.5 ng/g	Adrian Covaci vd. [77]

Çizelge 4.8 Diğer yapılan çalışmalardaki OCP konsantrasyonları (devamı)

Romanya	Kentsel, kırsal, sanayi	-	Σ OCP 58-1662 ng/g	Antoaneta Ene vd. [66]
Çek Cumhuriyeti	tarımsal	Σ HCH 3.45 ng/g Σ DDT 113.7 ng/g	Σ HCH 0.65-4 ng/g Σ DDT4-1018.3 ng/g	Ivan Holoubek vd. [67]

4.3 Toprak- Hava Arası Dağılım

Topraklardan elde edilen PAH ve OCP konsantrasyonlarının sonuçlarına göre daha önce belirtilen Denklem (2.2) yardımıyla hesaplanan K_{SA} değerleri Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmektedir. Elde edilen K_{SA} değerleri ile toprak - hava arakesit akılarının yönünü belirlemek amacıyla Denklem 2.5 kullanılarak PAH ve OCP fugasiteleri hesaplanmıştır.

PAH'lar	Şubat (2013) Kırsal	Mayıs (2013) Kırsal	Temmuz (2013) Kırsal	Kasım (2013) Kırsal	Şubat (2013) Kırsal	Mayıs (2013) Kırsal	Ağustos (2013) Kırsal	Şubat (2013) Kentsel	Mayıs (2013) Kentsel	Temmuz (2013) Kentsel	Kasım (2013) Kentsel	Şubat (2013) Kentsel	Mayıs (2013) Kentsel	Ağustos (2013) Kentsel
Naftalin	3610	5384	5168	4026	3191	6017	6279	5557	5847	5649	7068	3493	4981	5539
Asenaftalin	45456	67788	65068	50694	40176	75751	79059	69970	73616	71126	88992	43983	62714	69742
Asenaften	51003	76059	73007	56880	45078	84994	88706	78508	82598	79804	99851	49349	70366	78252
Floren	101765	151759	145669	113490	89943	169587	176992	156645	164805	159231	199230	98465	140399	156133
Fenantren	572269	853403	819158	638205	505791	953656	995299	880881	926770	895424	1120353	553713	789525	878002
Antrasen	329306	491082,6	471376	367249,2	291052	548772	572735	506894	533300,9	515263	644695,6	318629	454324,4	505237,8
Florenten	5592426	8339780	8005116	6236786	4942777	9319484	9726431	8608301	9056749	8750419	10948502	5411092	7715535	8580168
Piren	7204440	10743718	1E+07	8034537	6367530	1,2E+07	1,3E+07	1,1E+07	11667353	1,1E+07	14104402	6970837	9939535	11053398
Benzoaantrasen	3,4E+07	50252143	4,8E+07	37580352	3E+07	5,6E+07	5,9E+07	5,2E+07	54572312	5,3E+07	65971246	3,3E+07	46490697	51700627

Çizelge 4.9 PAHların aylık değerlerine göre K_{sa} değerleri

Krisen	6,7E+07	1E+08	9,6E+07	74982660	5,9E+07	1,1E+08	1,2E+08	1E+08	1,09E+08	1,1E+08	1,32E+08	6,5E+07	92761136	1,03E+08
Benzo b florenten	1,3E+09	1,91E+09	1,8E+09	1,43E+09	1,1E+09	2,1E+09	2,2E+09	2E+09	2,07E+09	2E+09	2,51E+09	1,2E+09	1,77E+09	1,97E+09
Benzo k florenten	1,4E+09	2,14E+09	2,1E+09	1,6E+09	1,3E+09	2,4E+09	2,5E+09	2,2E+09	2,33E+09	2,2E+09	2,81E+09	1,4E+09	1,98E+09	2,21E+09
Benzo a Piren	1,9E+09	2,89E+09	2,8E+09	2,16E+09	1,7E+09	3,2E+09	3,4E+09	3E+09	3,14E+09	3E+09	3,8E+09	1,9E+09	2,68E+09	2,98E+09
Indeno 1.2.3.cd piren	9,7E+09	1,45E+10	1,4E+10	1,08E+10	8,6E+09	1,6E+10	1,7E+10	1,5E+10	1,57E+10	1,5E+10	1,9E+10	9,4E+09	1,34E+10	1,49E+10
Dibenz a,h antrasen	1,3E+12	1,87E+12	1,8E+12	1,4E+12	1,1E+12	2,1E+12	2,2E+12	1,9E+12	2,03E+12	2E+12	2,45E+12	1,2E+12	1,73E+12	1,92E+12
Benzo ghi perilen	1,6E+10	2,35E+10	2,3E+10	1,76E+10	1,4E+10	2,6E+10	2,7E+10	2,4E+10	2,55E+10	2,5E+10	3,09E+10	1,5E+10	2,17E+10	2,42E+10

Çizelge 4.9 PAHların aylık değerlerine göre Kısa değerleri (devamı)

OCP bileşikleri	1. ay Kırsal	2. ay Kırsal	3. ay Kırsal	4. ay Kırsal	5. ay Kırsal	6. ay Kırsal	7. ay Kırsal	1. ay Kentsel	2. ay Kentsel	3. ay Kentsel	4. ay Kentsel	5. ay Kentsel	6. ay Kentsel	7. ay Kentsel
alfa-HCH	1090436, 2	1626127	1560873	1216076	963764,7	1817155	189650 3	1678485	1765925	170619 6	2134788	1055079	150440 9	167300 0
beta-HCH	20304872	3027991 0	2906482 0	2264440 1	1794613 9	3383700 2	3,5E+07	3125485 2	3288307 0	3,2E+07	3975160 7	1964648 7	2,8E+07	3,1E+07
gama-HCH	1894960, 9	2825886	2712487	2113298	1674831	3157853	329574 4	2916873	3068827	296502 8	3709836	1833517	261436 4	290734 0
delta-HCH	18518263	2761560 6	2650743 1	2065193 9	1636707 3	3085971 3	3,2E+07	2850476 4	2998971 6	2,9E+07	3625389 6	1791780 9	2,6E+07	2,8E+07
heptachlor	1168423, 4	1742427	1672506	1303049	1032693	1947116	203213 9	1798529	1892223	182822 2	2287466	1130537	161200 4	179265 1
aldrin	3218105, 4	4799042	4606464	3588896	2844271	5362803	559697 7	4953560	5211615	503534 0	6300205	3113758	443982 7	493737 2
heptachlor-endo- epox	14047539	2094858 0	2010794 3	1566609 8	1241569 5	2340948 6	2,4E+07	2162307 5	2274952 6	2,2E+07	2750139 3	1359204 8	1,9E+07	2,2E+07

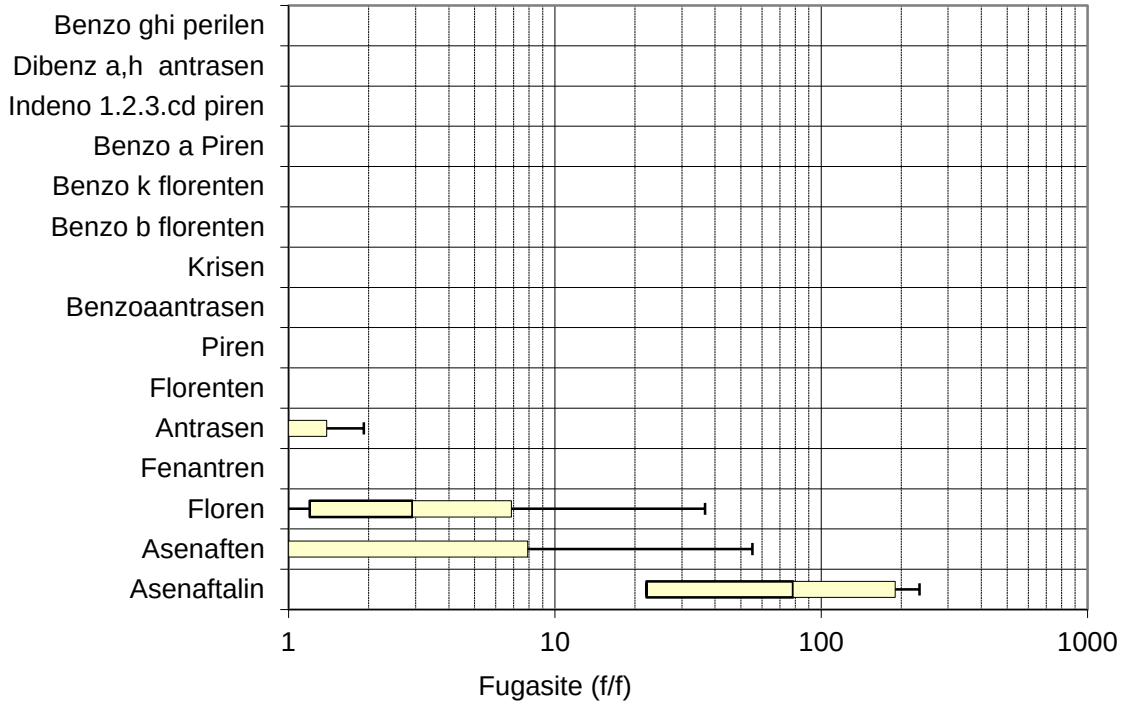
Çizelge 4.10 OCPlerin aylık değerlerine göre K_{sa} değerleri

alfa-endosulfan	11418269	1702764 5	1634434 9	1273388 3	1009185 6	1902794 5	2E+07	1757589 5	1849150 9	1,8E+07	2235397 1	1104803 2	1,6E+07	1,8E+07
dieldrin	21261811	3170695 9	3043460 3	2371159 9	1879191 5	3543169 1	3,7E+07	3272784 8	3443280 1	3,3E+07	4162504 2	2057239 8	2,9E+07	3,3E+07
4.4.DDE	12811508 2	1,91E+08	1,83E+08	1,43E+08	1,13E+08	2,13E+08	2,2E+08	1,97E+08	2,07E+08	2E+08	2,51E+08	1,24E+08	1,8E+08	2E+08
endrin	3610773,6	5384614	5168537	4026807	3191325	6017164	627991 1	5557986	5847529	564974 5	7068946	3493694	498156 8	553982 2
beta-endosulfan	11418269	1702764 5	1634434 9	1273388 3	1009185 6	1902794 5	2E+07	1757589 5	1849150 9	1,8E+07	2235397 1	1104803 2	1,6E+07	1,8E+07
4.4.DDD	33697699 8	5,03E+08	4,82E+08	3,76E+08	2,98E+08	5,62E+08	5,9E+08	5,19E+08	5,46E+08	5,3E+08	6,6E+08	3,26E+08	4,6E+08	5,2E+08
endrin aldehyde	78995119	1,18E+08	1,13E+08	8809694 3	6981858 3	1,32E+08	1,4E+08	1,22E+08	1,28E+08	1,2E+08	1,55E+08	7643370 4	1,1E+08	1,2E+08
endosulfan sulfate	12811508 2	1,91E+08	1,83E+08	1,43E+08	1,13E+08	2,13E+08	2,2E+08	1,97E+08	2,07E+08	2E+08	2,51E+08	1,24E+08	1,8E+08	2E+08

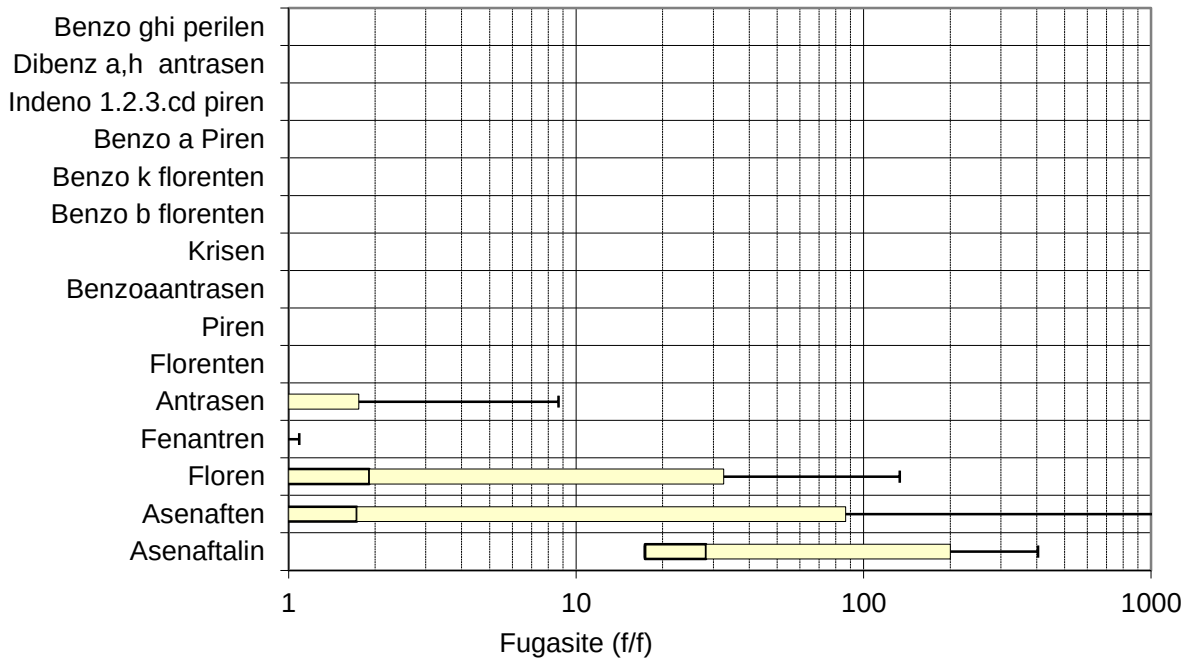
Çizelge 4.10 OCPlerin aylık değerlerine göre Kısa değerleri (devamı)

4.4.DDT	10656148 3	1,59E+08	1,53E+08	1,19E+08	94182677	1,78E+08	1,9E+08	1,64E+08	1,73E+08	1,7E+08	2,09E+08	1,03E+08	1,5E+08	1,6E+08
endrin ketone	34482620 1	5,14E+08	4,94E+08	3,85E+08	3,05E+08	5,75E+08	6E+08	5,31E+08	5,58E+08	5,4E+08	6,75E+08	3,34E+08	4,8E+08	5,3E+08
methoxychlor	99448962 7	1,48E+09	1,42E+09	1,11E+09	8,79E+08	1,66E+09	1,7E+09	1,53E+09	1,61E+09	1,6E+09	1,95E+09	9,62E+08	1,4E+09	1,5E+09

PAH bileşiklerinin fugasite oranlarının hesaplaması sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmektedir.



Şekil 4.19 Kırsal bölgelerdeki PAH bileşiklerin fugasite oranları



Şekil 4.20 Kentsel bölgelerdeki PAH bileşiklerin fugasite oranları

Uçuculuk hesaplamaları sonucunda, asenaftalin hem kırsal hem de kentsel bölgelerde 2013 Mayıs ayında <1 neticesi ile havadan toprağa geçiş olduğunu göstermiştir. Diğer aylarda ise net topraktan havaya geçiş olduğu tespit edilmiştir.

Asenaften kırsal bölgelerde örneklemenin ilk dört ayında havadan toprağa net geçiş olduğunu gösterirken, 2013 Temmuz, 2014 Mayıs ve 2014 Ağustos aylarında topraktan havaya geçiş söz konusu olmuştur. Kentsel bölgelerde sadece 2013 ve 2014 Şubat aylarında havadan toprağa geçiş olduğu, diğer aylarda topraktan havaya geçiş olduğu görülmüştür.

Floren de ise kırsal bölgelerde 2013 Şubat ayında ve 2013 Kasım'dan 2014 Ağustos'a kadar >1 olarak toprağın ikincil kaynak olduğu bulunmuştur. Kentsel bölgelerde ise, 2013 ve 2014 Şubat aylarında havadan toprağa, diğer aylarda topraktan havaya geçiş olduğu tespit edilmiştir.

Antrasen kırsal bölgelerde 2013 Temmuz ve örneklemenin son iki ayı, kentsel bölgelerde de son iki ay topraktan havaya net buharlaşma olduğu görülmüştür. Diğer aylarda ise hem kentsel hem de kırsal bölgeler için havadan toprağa salınım olduğu bulunmuştur.

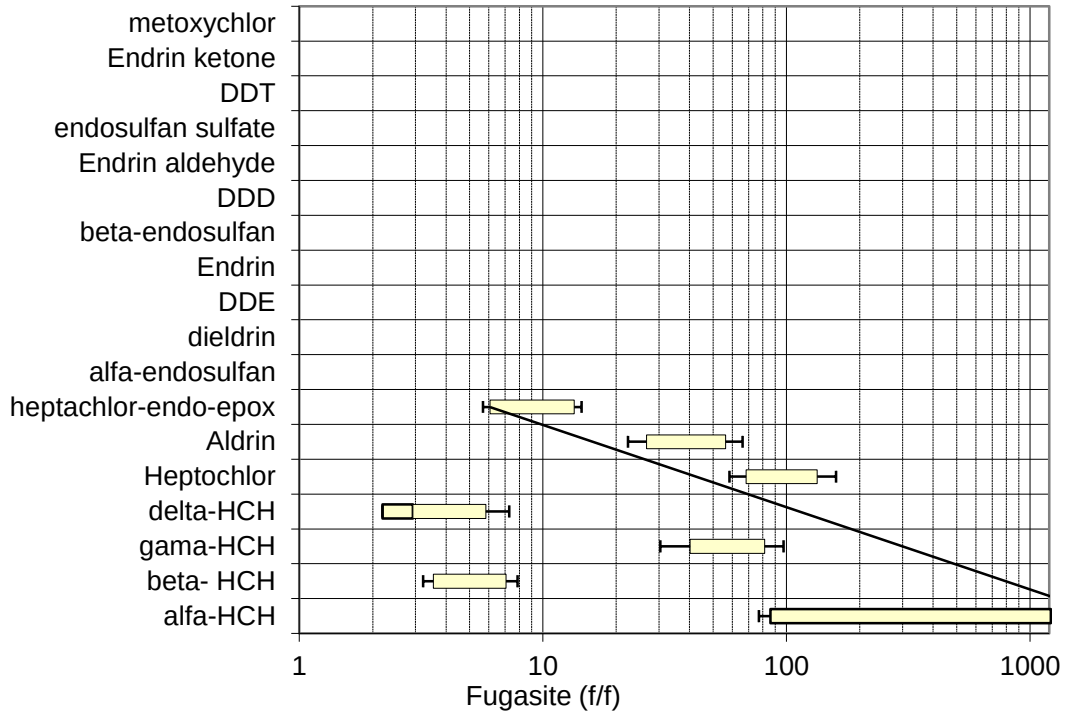
Florenten, piren, krisen, benzo(b)florenten, benzo(k)florenten, benzo(a)piren gibi PAH bileşiklerinde kentsel ve kırsal bölgelerde 7 ayın tümünde havadan toprağa net geçiş olduğu ve toprakta biriktiği tespit edilmiştir.

Kentsel bölgelerde benzo(a)antrasen için 2014 Şubat ayında ve fenantren için 2014 Mayıs ayında topraktan havaya buharlaşma olduğu, diğer aylarda ise kırsal bölgelerin 7 aylık sonuçları dâhil (<1 değeri ile) havadan toprağa geçiş olduğu gözlenmiştir.

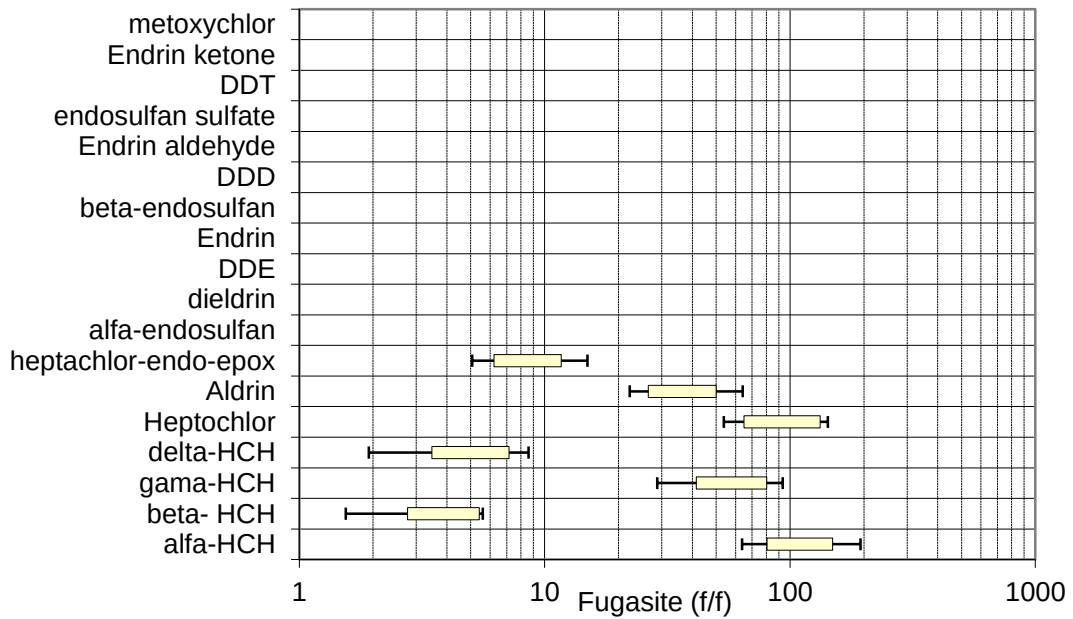
Kırsal bölgeler için yapılan fugasite hesaplamalar sonucunda, indeno-1.2.3(c,d)piren için 2013 Temmuz ayında, dibenzo(a,h)antrasen için 2013 Mayıs ve Temmuz ile 2014 Şubat ve Mayıs aylarında, benzo(ghi)perilen için 2013 Mayıs ve Temmuz aylarında topraktan havaya net buharlaşma, diğer aylarda ise PAH bileşiklerinin toprakta biriktiği tespit edilmiştir.

Kentsel bölgelerde, indeno-1.2.3(c,d)piren için 2013 Mayıs ve Temmuz aylarında, dibenz(a,h)antrasen için 2013 Mayıs ayından 2014 Mayıs ayına kadar,

benzo(g,h,i)perilen için 2013 Şubat, Mayıs ve Temmuz aylarında topraktan havaya geçiş olduğu tespit edilmiştir. Diğer aylarda ise havadan toprağa net geçiş olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.21 Kırsal bölgeleri OCP bileşiklerinin uçuculuk oranları



Şekil 4.22 Kentsel bölgelerdeki OCP bileşiklerin uçuculuk oranları

OCP bileşiklerin kırsal ve kentsel özellikli bölgeler için yapılan uçuculuk hesaplamaları sonucu elde edilen veriler şekil 4.21 ve şekil 4.22’de verilmiştir. Hem kırsal bölgelerde, hem kentsel bölgelerde diğer bileşiklere göre uçuculuğu daha az olan DDT ve metabolitleri, metoxychlor türleridir. Diğer bileşikler ise fügasite hesaplamalar sonucu >1 bulunarak topraktan buharlaşarak havaya salınım gösterdiği tespit edilmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

2013 Şubat - 2014 Ağustos tarihleri arasında, İstanbul'un Anadolu ve Avrupa yakalarında 35 noktada yapılan toprak örneklemleri ile elde edilen PAH ve OCP kirleticilerinin mekânsal dağılımları, mevsimsel değişimleri ve fugasiteleri incelenmiştir. PAH ve OCP konsantrasyonlarının mekânsal dağılımını net görebilmek için kirlilik haritaları çizilmiştir.

PAH konsantrasyonları genel olarak İstanbul'un sanayi bölgesi olarak bilinen Avrupa yakasının batı kısmında, Boğaz'a girmek için gemilerin bekleme yaptığı yer olan Avrupa yakasının kuzey kısmında, gemilerin geçtiği Boğaz kısmında ve tersanenin bulunduğu Anadolu yakasının güneydoğu kısmında yüksek dağılım göstermiştir. PAHlar 280 ng/g değeri ile 2014 Mayıs ayında en yüksek toprak konsantrasyonunun oluşturmuştur. OCPlar ise her ayda değişim göstermiştir.

OCP'ler de, çoğunlukla Avrupa yakasının batı ve güneybatı kısımlarında yüksek değerlerde bulunmuştur. Genel olarak, OCPlerin her ayda dağılımı değişiklik göstermiş, çoğunlukla Boğaz'a ve kıyılara yakın yerlerde rastlandığından taşıma maruz kaldığı tahmin edilmiştir. OCPlerin en yüksek konsantrasyonu 290 ng/g KA değeri ile 2013 Mayıs ayında tespit edilmiştir.

16 PAH bileşiğinin ortalama konsantrasyonu 21,76 ng/g KA olarak bulunmuştur. PAH türlerinde 5,12 ng/g KA ortalama konsantrasyonu ile asenaftalin baskınlık göstermiştir. Na, Acy, Ace, Fl ve Ph gibi 2-3 halkalı hafif molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin toplam konsantrasyonu 1,35 ng/g olarak bulunmuştur. Flu, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP,

DBA ve BghiP gibi 4-6 halkalı yüksek molekül ağırlıklı PAH bileşiklerinin ortalaması 1,36 ng/g olarak elde edilmiştir.

Araç emisyonları kaynaklı BaA, BaP, BbF, BkF, Chr, DBA ve InP gibi PAH bileşikleri ortalaması 1,29 ng/g olarak tespit edilmiştir.

OCP türlerinde α -HCH ve DDT bileşikleri baskınlık göstermiştir. 7 aylık toplam HCH ortalama konsantrasyonu 50,43 ng/g KA ve toplam DDT konsantrasyonu 65,49 ng/g KA olarak elde edilmiştir. Araştırma neticesinde α -HCH yüksek bulunmasına teknik HCH kullanımının sebep olmadığı tespit edilmiştir. Hem HCH, hem de DDT'nin eskiden yoğun kullanıldığı için ve fotolitik ve biyolojik bozunmalara dirençli olmaları sebebiyle yüksek bulunduğu öngörülmüştür.

Elde edilen PAH konsantrasyonları değerlendirildiğinde, kentsel bölge değerlerinin kırsal bölge konsantrasyonlarından daha yüksek çıktığı görülmüştür. Tersine olarak OCPlar kırsal bölgelerde daha yüksek değerlerde tespit edilmiştir.

PAHların kaynaklarının belirlenmesi için yapılan hesaplamalar sonucu: $An/(An+Phe)$ oranı neticesi 0,5 bulunarak baskın kaynağın yakma işlemleri olduğu; $BaP/BghiP$ oranından kömür yakılması ve dizel motorlu araçların baskın kaynak olduğu ve $Flu/(Flu+Pyr)$ oranından ise kömür yakılmasının baskın kaynak olduğu tespit edilmiştir.

PAHların fûgasite hesaplamaları sonucunda antrasen, floren, asenaften ve asenaftalin gibi hafif ve orta molekül ağırlıklı PAHların havaya net buharlaştığı tespit edilirken, yüksek molekül ağırlıklı PAH türleri için <1 bulunarak havadan net çökme olarak toprakta biriktiği tahmin edilmiştir.

OCP bileşikleri için yapılan fûgasite hesaplamaları neticesinde ise, hem kırsal hem de kentsel özellikli bölgelerde >1 bulunarak topraktan havaya net buharlaşma olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Yuan, G.-L. Wu, H.-Z. Fu, S. Han, P. ve Lang, X.-X., (2014). "Persistent Organic Pollutants (Pops) in the Topsoil of Typical Urban Renewal Area in Beijing, China: Status, Sources and Potential Risk", *Journal of Geochemical Exploration*, 138: 94-103.
- [2] El-Shahawi, M. Hamza, A. Bashammakh, A. ve Al-Saggaf, W., (2010). "An Overview on the Accumulation, Distribution, Transformations, Toxicity and Analytical Methods for the Monitoring of Persistent Organic Pollutants", *Talanta*, 80: 1587-1597.
- [3] Rissato, S.R. Galhiane, M.S. Ximenes, V.F. De Andrade, R.M. Talamoni, J.L. Libânio, M. De Almeida, M.V. Apon, B.M. ve Cavalari, A.A., (2006). "Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Soil and Water Samples in the Northeastern Part of São Paulo State, Brazil", *Chemosphere*, 65: 1949-1958.
- [4] Chrysikou, L. Gemenetzi, P. Kouras, A. Manoli, E. Terzi, E. ve Samara, C., (2008). "Distribution of Persistent Organic Pollutants, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Trace Elements in Soil and Vegetation Following a Large Scale Landfill Fire in Northern Greece", *Environment International*, 34: 210-225.
- [5] Khan, S.U., (1980). *Pesticides in the Soil Environment. Fundamental Aspects of Pollution Control and Environmental Science 5*. Elsevier Sci. Pub. Com. Amsterdam, Oxford.
- [6] ЦЫГАНКОВ, В.Ю., (2012). "Хлорорганические Пестициды И Тяжелые Металлы В Органах Серого Кита Из Берингова Моря", *Известия ТИНРО (Тихоокеанского научно-исследовательского рыбохозяйственного центра)*, 170.
- [7] Ma, W.-L. Li, Y.-F. Qi, H. Sun, D.-Z. Liu, L.-Y. ve Wang, D.-G., (2010). "Seasonal Variations of Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) to a Northeastern Urban City, China", *Chemosphere*, 79: 441-447.
- [8] Rathore, H.S. ve Nollet, L.M., (2012). *Pesticides: Evaluation of Environmental Pollution*: CRC Press.

- [9] Chaves, R. López, D. Macías, F. Casares, J. ve Monterroso, C., (2013). "Application of System Dynamics Technique to Simulate the Fate of Persistent Organic Pollutants in Soils", *Chemosphere*, 90: 2428-2434.
- [10] Gui-Tao, S. Zhen-Lou, C. Shi-Yuan, X. Chun-Xia, Y. Chun-Juan, B. ve Li, W., (2009). "Salinity and Persistent Toxic Substances in Soils from Shanghai, China", *Pedosphere*, 19: 779-789.
- [11] Gonzalez, M. Miglioranza, K.S. de Moreno, J.E.A. ve Moreno, V.J., (2005). "Evaluation of Conventionally and Organically Produced Vegetables for High Lipophilic Organochlorine Pesticide (Ocp) Residues", *Food and chemical toxicology*, 43: 261-269.
- [12] Quinete, N.S. de Oliveira, E.d.S. Fernandes, D.R. de Souza Avelar, A. ve Santelli, R.E., (2011). "Assessment of Organochlorine Pesticide Residues in Atlantic Rain Forest Fragments, Rio De Janeiro, Brazil", *Environmental Pollution*, 159: 3604-3612.
- [13] Syed, J.H. Malik, R.N. Liu, D. Xu, Y. Wang, Y. Li, J. Zhang, G. ve Jones, K.C., (2013). "Organochlorine Pesticides in Air and Soil and Estimated Air–Soil Exchange in Punjab, Pakistan", *Science of the total environment*, 444: 491-497.
- [14] Škrbić, B. ve Đurišić-Mladenović, N., (2007). "Principal Component Analysis for Soil Contamination with Organochlorine Compounds", *Chemosphere*, 68: 2144-2152.
- [15] Vardar, N. Tasdemir, Y. Odabasi, M. ve Noll, K.E., (2004). "Characterization of Atmospheric Concentrations and Partitioning of Pahs in the Chicago Atmosphere", *Science of the total environment*, 327: 163-174.
- [16] Tavares, M. Pinto, J.P. Souza, A.L. Scarmínio, I.S. ve Solci, M.C., (2004). "Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Engine in a Bus Station, Londrina, Brazil", *Atmospheric Environment*, 38: 5039-5044.
- [17] Esen, F., (2006). Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (Pah'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları Ve Kuru Çökeltme Miktarları. Fen Bilimleri Enstitüsü. Uludağ Üniversitesi, 158.
- [18] Substances, A.f.T. ve Registry, D., (2009). Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atlanta, USA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 68.
- [19] Мотузова, Г.В. Карпова, Е.А. Motuzova, G. ve Karpova, E., (2013). Химическое Загрязнение Биосферы И Его Экологические Последствия: Издательство Московского Университета.
- [20] Alamdar, A. Syed, J.H. Malik, R.N. Katsoyiannis, A. Liu, J. Li, J. Zhang, G. ve Jones, K.C., (2014). "Organochlorine Pesticides in Surface Soils from Obsolete Pesticide Dumping Ground in Hyderabad City, Pakistan: Contamination Levels and Their Potential for Air–Soil Exchange", *Science of the total environment*, 470: 733-741.
- [21] Augusto, S. Máguas, C. Matos, J. Pereira, M.J. ve Branquinho, C., (2010). "Lichens as an Integrating Tool for Monitoring Pah Atmospheric Deposition: A

Comparison with Soil, Air and Pine Needles", *Environmental Pollution*, 158: 483-489.

- [22] Майстренко, В.Н. Хамитов, Р.З. ve Будников, Г.К., (1996). *Эколого-Аналитический Мониторинг Супертоксикантов: Химия М.*
- [23] Liu, Y. Liu, L. Lin, J.-M. Tang, N. ve Hayakawa, K., (2006). "Distribution and Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds in Airborne Particulates of East Asia", *China Particuology*, 4: 283-292.
- [24] Maliszewska-Kordybach, B., (1999). "Sources, Concentrations, Fate and Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in the Environment. Part A: Pahs in Air", *Polish Journal of Environmental Studies*, 8: 131-136.
- [25] Yeo, H.-G. Choi, M. ve Sunwoo, Y., (2004). "Seasonal Variations in Atmospheric Concentrations of Organochlorine Pesticides in Urban and Rural Areas of Korea", *Atmospheric Environment*, 38: 4779-4788.
- [26] Guzzella, L. Roscioli, C. Vigano, L. Saha, M. Sarkar, S. ve Bhattacharya, A., (2005). "Evaluation of the Concentration of Hch, Ddt, Hcb, Pcb and Pah in the Sediments Along the Lower Stretch of Hugli Estuary, West Bengal, Northeast India", *Environment International*, 31: 523-534.
- [27] Chen, S.-C. ve Liao, C.-M., (2006). "Health Risk Assessment on Human Exposed to Environmental Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution Sources", *Science of the total environment*, 366: 112-123.
- [28] Odabasi, M. ve Cetin, B., (2012). "Determination of Octanol–Air Partition Coefficients of Organochlorine Pesticides (Ocps) as a Function of Temperature: Application to Air–Soil Exchange", *Journal of environmental management*, 113: 432-439.
- [29] Tasdemir, Y. ve Esen, F., (2007). "Urban Air Pahs: Concentrations, Temporal Changes and Gas/Particle Partitioning at a Traffic Site in Turkey", *Atmospheric Research*, 84: 1-12.
- [30] McGowin, A.E., (2006). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons".
- [31] Registry), A.A.f.T.S.a.D., (2009). *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs)*. Atlanta, USA, 68.
- [32] Bozlaker, A. Muezzinoglu, A. ve Odabasi, M., (2008). "Atmospheric Concentrations, Dry Deposition and Air–Soil Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in an Industrial Region in Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 153: 1093-1102.
- [33] Kaya, E. Dumanoglu, Y. Kara, M. Altioek, H. Bayram, A. Elbir, T. ve Odabasi, M., (2012). "Spatial and Temporal Variation and Air-Soil Exchange of Atmospheric Pahs and Pcb in an Industrial Region", *Atmospheric Pollution Research*, 3.
- [34] Demircioglu, E. Sofuoglu, A. ve Odabasi, M., (2011). "Particle-Phase Dry Deposition and Air–Soil Gas Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Izmir, Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, 186: 328-335.

- [35] Callén, M. De la Cruz, M. López, J. ve Mastral, A., (2011). "Pah in Airborne Particulate Matter.: Carcinogenic Character of Pm10 Samples and Assessment of the Energy Generation Impact", *Fuel Processing Technology*, 92: 176-182.
- [36] Wang, C. Wang, X. Gong, P. ve Yao, T., (2014). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil across the Tibetan Plateau: Spatial Distribution, Source and Air–Soil Exchange", *Environmental Pollution*, 184: 138-144.
- [37] Gouin, T. Wilkinson, D. Hummel, S. Meyer, B. ve Culley, A., (2010). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air and Snow from Fairbanks, Alaska", *Atmospheric Pollution Research*, 1: 9-15.
- [38] Tsapakis, M. ve Stephanou, E.G., (2005). "Occurrence of Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: Study of Sources and Ambient Temperature Effect on the Gas/Particle Concentration and Distribution", *Environmental Pollution*, 133: 147-156.
- [39] (ATSDR), A.f.T.S.a.D.R., (2002). *Toxicological Profile for Ddt, Dde, Ddd*. Atlanta, USA.
- [40] Cindoruk, S.S., (2011). "Atmospheric Organochlorine Pesticide (Ocp) Levels in a Metropolitan City in Turkey", *Chemosphere*, 82: 78-87.
- [41] Sofuoglu, A. Cetin, E. Bozacioglu, S.S. Sener, G.D. ve Odabasi, M., (2004). "Short-Term Variation in Ambient Concentrations and Gas/Particle Partitioning of Organochlorine Pesticides in Izmir, Turkey", *Atmospheric Environment*, 38: 4483-4493.
- [42] Park, J.S. Shin, S.K. Kim, W.I. ve Kim, B.H., (2011). "Residual Levels and Identify Possible Sources of Organochlorine Pesticides in Korea Atmosphere", *Atmospheric Environment*, 45: 7496-7502.
- [43] Alegria, H.A. Wong, F. Jantunen, L.M. Bidleman, T.F. Figueroa, M.S. Bouchot, G.G. Moreno, V.C. Waliszewski, S.M. ve Infanzon, R., (2008). "Organochlorine Pesticides and Pcb's in Air of Southern México (2002–2004)", *Atmospheric Environment*, 42: 8810-8818.
- [44] Wong, F. Alegria, H.A. Jantunen, L.M. Bidleman, T.F. Salvador-Figueroa, M. Gold-Bouchot, G. Ceja-Moreno, V. Waliszewski, S.M. ve Infanzon, R., (2008). "Organochlorine Pesticides in Soils and Air of Southern Mexico: Chemical Profiles and Potential for Soil Emissions", *Atmospheric Environment*, 42: 7737-7745.
- [45] Choi, S.-D. Shunthirasingham, C. Daly, G.L. Xiao, H. Lei, Y.D. ve Wania, F., (2009). "Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Canadian Mountain Air and Soil Are Controlled by Proximity to Roads", *Environmental Pollution*, 157: 3199-3206.
- [46] Zhao, C. Xie, H. Zhang, J. Xu, J. ve Liang, S., (2013). "Spatial Distribution of Organochlorine Pesticides (Ocps) and Effect of Soil Characters: A Case Study of a Pesticide Producing Factory", *Chemosphere*, 90: 2381-2387.
- [47] Shields, W.J.A., Sungwoo; Pietari, Jaana; Robrock, Kristin; Royer, Laurel, (2014). *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*, G. O'Sullivan,

- ed. Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants. Elsevier B.V., 199-289.
- [48] Valavanidis, A. Fiotakis, K. Vlahogianni, T. Bakeas, E.B. Triantafillaki, S. Paraskevopoulou, V. ve Dassenakis, M., (2006). "Characterization of Atmospheric Particulates, Particle-Bound Transition Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Urban Air in the Centre of Athens (Greece)", Chemosphere, 65: 760-768.
- [49] Organization, W.H., (2000). Air Quality Guidelines for Europe. European Series. Copenhagen, 92-97.
- [50] LI, X.-h. LIU, X.-f. Shan, F. CHENG, H.-x. ve XU, X.-b., (2006). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Urban Soil from Beijing, China", Journal of Environmental Sciences, 18: 944-950.
- [51] Cousins, I.T. Beck, A.J. ve Jones, K.C., (1999). "A Review of the Processes Involved in the Exchange of Semi-Volatile Organic Compounds (Svoc) across the Air–Soil Interface", Science of the total environment, 228: 5-24.
- [52] Meijer, S.N. Shoeib, M. Jones, K.C. ve Harner, T., (2003). "Air-Soil Exchange of Organochlorine Pesticides in Agricultural Soils. 2. Laboratory Measurements of the Soil-Air Partition Coefficient", Environmental science & technology, 37: 1300-1305.
- [53] Hippelein, M. ve McLachlan, M.S., (1998). "Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties", Environmental science & technology, 32: 310-316.
- [54] Kuzu, S.L., (2013). Kentsel Atmosferde Pcb Konsantrasyonlarının Gaz Ile Partiküllerde Fraksiyonel Değişiminin İncelenmesi. Çevre Mühendisliği. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, 196.
- [55] Acara, A., (2008). Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi İçin Ulusal Uygulama Planı, T.Ç.v.O. Bakanlığı. Ankara, 237.
- [56] Тререр, Ю., (2011). "Стойкие Органические Загрязнители", Вестник МИТХТ, 6.
- [57] Zhang, J. Xing, X. Qi, S. Tan, L. Yang, D. Chen, W. Yang, J. ve Xu, M., (2013). "Organochlorine Pesticides (Ocps) in Soils of the Coastal Areas Along Sanduao Bay and Xinghua Bay, Southeast China", Journal of Geochemical Exploration, 125: 153-158.
- [58] Mehmetli, E. ve Koumanova, B., (2008). The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment:[Proceedings of the Nato Advanced Research Workshop on the Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment, Istanbul, Turkey, 25-27 April 2007]: Springer Science & Business Media.
- [59] Valiliği, T.C.İ., (2014). "İstanbul Büyükşehir Belediyesi İlçeleri", <http://www.istanbul.gov.tr/Default.aspx?pid=103&mid=2&sid=17>. Erişim Tarihi: (03 Nisan 2014)

- [60] Belediyesi, İ.B., (2014). "Coğrafi Konum Ve Stratejik Önem", http://www.ibb.gov.tr/sites/ks/tr-TR/0-Istanbul-Tanitim/konum/Pages/Cografi_Konum_ve_Stratejik_Onem.aspx. Erişim Tarihi: (03 Nisan 2014)
- [61] Doğan, M., (2013). "Geçmişten Günümüze İstanbul'da Sanayileşme Süreci Ve Son 10 Yıllık Gelişimi".
- [62] Tuzimski, T.H.D.a.T., (2008). Chambers, Sample Application, and Chromatogram Development, M. Waksmundzka-Hajnos Sherma, J. ve Kowalska, T., ed. Thin Layer Chromatography in Phytochemistry. CRC Press.
- [63] EPA, U., (1999). Compendium Method to-13a, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Gc/Ms). US Environmental Protection Agency Cincinnati, OH, USA.
- [64] Birgül, A., (2013). Bursa Atmosferindeki Poliaromatik Hidrokarbonların (Pah'ların) Seviyeleri Ve Çökelme Mekanizmaları. Fen Bilimleri Enstitüsü. Bursa: Uludağ Üniversitesi
- [65] Ma, J. ve Zhou, Y., (2011). "Soil Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Comparison of Two Chinese Cities", Journal of Environmental Sciences, 23: 1518-1523.
- [66] Ene, A. Bogdevich, O. ve Sion, A., (2012). "Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides (Ocps) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Topsoils from Se Romania", Science of the total environment, 439: 76-86.
- [67] Holoubek, I. Dušek, L. Sáňka, M. Hofman, J. Čupr, P. Jarkovský, J. Zbírál, J. ve Klánová, J., (2009). "Soil Burdens of Persistent Organic Pollutants—Their Levels, Fate and Risk. Part I. Variation of Concentration Ranges According to Different Soil Uses and Locations", Environmental Pollution, 157: 3207-3217.
- [68] Aichner, B. Glaser, B. ve Zech, W., (2007). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Urban Soils from Kathmandu, Nepal", Organic Geochemistry, 38: 700-715.
- [69] Agarwal, T., (2009). "Concentration Level, Pattern and Toxic Potential of Pahs in Traffic Soil of Delhi, India", Journal of Hazardous Materials, 171: 894-900.
- [70] Agarwal, T. Khillare, P. Shridhar, V. ve Ray, S., (2009). "Pattern, Sources and Toxic Potential of Pahs in the Agricultural Soils of Delhi, India", Journal of Hazardous Materials, 163: 1033-1039.
- [71] Wong, F. Robson, M. Diamond, M. Harrad, S. ve Truong, J., (2009). "Concentrations and Chiral Signatures of Pops in Soils and Sediments: A Comparative Urban Versus Rural Study in Canada and Uk", Chemosphere, 74: 404-411.
- [72] Chung, M. Hu, R. Cheung, K. ve Wong, M., (2007). "Pollutants in Hong Kong Soils: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", Chemosphere, 67: 464-473.

- [73] Aislabie, J. Balks, M. Astori, N. Stevenson, G. ve Symons, R., (1999). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fuel-Oil Contaminated Soils, Antarctica", *Chemosphere*, 39: 2201-2207.
- [74] Mishra, K. Sharma, R.C. ve Kumar, S., (2012). "Contamination Levels and Spatial Distribution of Organochlorine Pesticides in Soils from India", *Ecotoxicology and environmental safety*, 76: 215-225.
- [75] Xu, W. Nanqi, R. Hong, Q. Wanli, M. ve Yifan, L., (2009). "Levels, Distributions, and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Topsoils in Northeastern China", *Journal of Environmental Sciences*, 21: 1386-1392.
- [76] Li, X.-h. Wang, W. Wang, J. Cao, X.-l. Wang, X.-f. Liu, J.-c. Liu, X.-f. Xu, X.-b. ve Jiang, X.-n., (2008). "Contamination of Soils with Organochlorine Pesticides in Urban Parks in Beijing, China", *Chemosphere*, 70: 1660-1668.
- [77] Covaci, A. Hura, C. ve Schepens, P., (2001). "Selected Persistent Organochlorine Pollutants in Romania", *Science of the total environment*, 280: 143-152.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aigerim Kistaubayeva
Doğum Tarihi ve Yeri : 01 Temmuz 1989, Aktobe, Kazakistan
Yabancı Dili : İngilizce, Rusça, Türkçe
E-posta : a.kistaubayeva@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Çevre Koruma ve Yaşam Güvenliği	M. Tınışbayev Kazak Ulaşım ve İletişim Akademisi	2011

İŞ TECRÜBE/STAJ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-2014	Yıldız Teknik Üniversitesi TUBİTAK Projesi	Bursiyer
2008-2009	Genetik Enstitüsü (Almatı/Kazakistan)	Stajyer