



T.C.
Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

**BURSA TOPRAKLARINDA PCB
KİRLİLİĞİNİN BÖLGESEL VE MEVSİMSEL
DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ VE GİDERİM
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI
BÜŞRA AVŞAR TANDOĞAN**

Yüksek Lisans Tezi

**BURSA TOPRAKLARINDA PCB
KİRLİLİĞİNİN BÖLGESEL VE MEVSİMSEL
DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ VE GİDERİM
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

BÜŞRA AVŞAR TANDOĞAN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BURSA TOPRAKLARINDA PCB KİRLİLİĞİNİN BÖLGESEL VE
MEVSİMSSEL DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ VE GİDERİM
OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

Büşra AVŞAR TANDOĞAN

Orcid no: 0000-0003-1629-7796

Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

Orcid no: 0000-0002-7175-2942

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA - 2019

TEZ ONAYI

Büşra AVŞAR TANDOĞAN tarafından hazırlanan "Bursa Topraklarında PCB Kirliliğinin Bölgesel ve Mevsimsel Değişiminin Belirlenmesi ve Giderim Olanaklarının Araştırılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI
Orcid no: 0000-0002-7175-2942

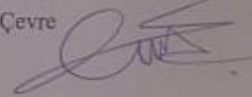
Başkan: Doç. Dr., Gizem EKER ŞANLI, Bursa
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği
Orcid no: 0000-0002-7175-2942

İmza



Üye : Prof. Dr., Sıddık CİNDORUK, Bursa Uludağ
Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre
Mühendisliği
Orcid no: 0000-0001-7536-0332

İmza



Üye : Dr. Öğr. Üyesi, Aşkın BİRGÜL, Bursa
Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa
Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Orcid no: 0000-0002-7718-0340

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

..../..../..

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ

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

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

beyan ederim.

28/08/2019

Büşra AVŞAR TANDOĞAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
BURSA TOPRAKLARINDA PCB KİRLİLİĞİNİN BÖLGESEL VE MEVSİMSEL
DEĞİŞİMİNİN BELİRLENMESİ VE GİDERİM OLANAKLARININ
ARAŞTIRILMASI

Büşra AVŞAR TANDOĞAN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

Bu tez çalışması, Bursa topraklarından alınan örneklerle uygulanan tespit çalışması, kaynak analizi, risk ve toksisite değerlendirmeleri ve arıtma çalışmalarını kapsamaktadır. Tezin ilk bölümünde, bölgesel ve mevsimsel olarak 5 farklı (yerleşim, endüstriyel, trafik, kırsal, trafik+mangal+yerleşim) bölge topraklarından alınan 19 örneğin PCB konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik yapılan bir tespit çalışmasıdır. Yaz ve kış mevsimlerinde en yüksek PCB konsantrasyonları endüstriyel örnekleme bölgesinde ölçülmüştür. Σ_{82} PCB konsantrasyonları bölgesel olarak yaz mevsiminde 0,67-17 ng/g KM, kış mevsiminde 1,13-85 ng/g KM arasında değişiklik göstermiş olup kış mevsiminde daha yüksek seviyelerde seyretmiştir. Çalışmanın devamında, homolog grupların dağılımı belirlenmiş ve Σ_{82} PCB türü için kirliliğin yüksek çıktığı nokta tespit edilmiş ve Dutch Σ_7 PCB konsantrasyonları karşılaştırılmıştır.

Tezin ikinci bölümünde, farklı bölgelerden alınan örneklerin kaynağını belirlemek için temel bileşen analizi yapılmış ve ham toprak örneklerinde kirliliğin en yüksek çıktığı bölgede sağlık riski ve toksisite değerlendirmeleri yapılmıştır. Kanserojen risk sınıflandırması yapılmış, kanser riski $R < 10^{-6}$ ile “çok düşük risk” grubunda olduğu belirlenmiştir. Toksikite çalışmasında, Bursa topraklarındaki PCB’lerin canlılar için sağlık sorunu oluşturmayacağı tespit edilmiştir. Ayrıca, kirleticilerin kaynağını belirlemeye yönelik PCA analizi SPSS (Version 25.0) programı ile yapılmış ve bu analiz sonucunda, Bursa topraklarında PCB kaynağının esas olarak trafik ve endüstriyel faaliyetler olduğu görülmüştür.

Tezin son bölümünde, en yüksek kirlilik konsantrasyonuna sahip bölge topraklarından alınan toprak örneğine iki farklı yöntemle PCB giderim uygulamaları yapılmıştır. Güneş ışığı varlığında gerçekleştirilen fotoparçalama uygulamalarında, Σ_{82} PCB türünün giderimi için en etkili doz TiO_2 katkı maddesinde %1 olarak hesaplanırken, DEA ve H_2O_2 ’de %10 olarak belirlenmiştir. UV ışığı varlığında gerçekleştirilen PCB giderim uygulamalarında, iki farklı sıcaklıkta (18 °C ve 30 °C) ve 3 farklı dozda H_2O_2 katkı maddesi kullanılmıştır. 18 °C sıcaklıkta %10 katkı maddesi ilave edilerek UV A ışınına maruz bırakılan toprakta Σ_{82} PCB türü için %82 verimle en iyi PCB giderimi elde edilmiştir. Sıcaklığın 30 °C’ye çıkarılmasıyla, giderim verimi %95’e çıkmış ve en etkili H_2O_2 dozu %10 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bursa, Toprak, PCB, UV, TiO_2 , DEA, H_2O_2 , Sağlık riski analizi, Toksikite, PCA

ABSTRACT

MSc Thesis

DETERMINATION OF REGIONAL AND SEASONAL VARIATION OF PCB POLLUTION IN BURSA SOILS AND INVESTIGATION OF PCB REMOVAL APPLICATIONS

BUSRA AVSAR TANDOĞAN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Doc. Dr. Gizem EKER SANLI

This thesis consists of determination study, source analysis, risk and toxicity assessments and treatment studies applied to samples taken from Bursa soil. In the first part of the thesis, it is a determination study to determine PCB concentrations of 19 samples taken from the soil of 5 different regions (settlement, industrial, traffic, rural, traffic + barbecue + settlement) regionally and seasonally. The highest concentrations in summer and winter seasons were detected in the soils of the industrial zone. Σ_{82} PCB type concentration ranged from 0.67-17 ng/g DM in summer season and the concentration ranged from 1.13-85 ng/g DM in winter season. In the continuation of the study, which homologous groups were more dominant were determined and comparison of Dutch Σ_7 PCB concentrations with high pollution points for PCB Σ_{82} type was made. In addition, correlation of light and heavy species with total organic carbon (TOC) was investigated. In the second part of the thesis, basic component analysis was conducted to determine the source of the samples and health risk and toxicity assessments were calculated in the region where the highest pollution was found in raw soil samples. Carcinogenic risk classification was made and cancer risk was found to be in “very low risk ile group with $R < 10^{-6}$. In the toxicity study, it was determined that PCBs in Bursa soil will not cause health problems for living things. In addition, PCA analysis was conducted with SPSS program to determine the source of pollutants and as a result of this analysis, it was found that PCB source was mainly traffic and industrial activities in Bursa soil. In the last part of the thesis, PCB removal applications have been applied to the soil sample taken from the soils with the highest pollution concentration by two different methods. In photo-degradation applications performed in the presence of sunlight, 3 doses of 3 different chemicals were studied. The most effective dose for removal of Σ_{82} PCB type was calculated as 1% in TiO_2 additive and 10% in DEA and H_2O_2 . In PCB removal applications in the presence of UV light, two different temperatures (18 °C and 30 °C) and 3 different doses of H_2O_2 additive were used under UV A light source. 10% H_2O_2 was added at 18 oC and the best PCB removal was achieved in 82% yield for Σ_{82} PCB type in soil exposed to UV A. By increasing the temperature to 30 °C, the highest removal efficiency increased to 95% and the most effective dose of H_2O_2 was determined to be 10%.

Keywords: Bursa, Soil, PCB, UV, TiO_2 , DEA, H_2O_2 , Health risk analysis, Toxicity, PCA, 2019, vii+111 pages

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Her geçen gün yeniliğe açık ve gelişen teknoloji, çevreye ve insana farklı olanaklar sağlamaktadır. Teknolojinin gelişmesiyle, yaşam biçimlerinin değişmesi ve nüfusun artması, yaşadığımız ortamı, soluduğumuz havayı ve dokunduğumuz toprağı etkilemekte, sürdürülebilir yaşam kalitesini düşürmektedir. Bu sebeple, farkında bile olmadığımız ancak sürekli maruz kaldığımız kirleticiler günden güne yeni hastalıkların türemesine ve yaşam kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır. Bu kirleticilerin tespiti, miktarı, kaynakları ve yok edilmesi aşamaları benim için her zaman merak konusu olmuştur. Bulduğumuz çevrede değişen kaynakları, bunlara neyin sebep olduğunu bilmek daha sonraki nesillere temiz bir ortam sunmak adına önemlidir. Araştırıp öğrenmenin, bilgi edinmenin kişiye kazandırdığı güç ve önemin gittikçe arttığı bir dönemde, bu çalışma ile bilime katkı sağlayacağımı düşünmekteyim. Bu vesileyle, çalışmamı destekleyen, her zaman motive edici sözleriyle beni ayakta tutan sevdiğime teşekkürü borç bilirim.

Yapılan bu çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve nihayete erdirilmesi aşamalarında yoluma ışık tutan, eksiklerimle hatalarımla daima yanımda duran, her düşüncemi dikkate alıp önemseyen, her görüşmemizde sonsuz güveniyle beni gururlandıran, yüreklendiren, samimiyetle beni motive ederek çalışmalarımı şevkle yapmamı sağlayan, her konuda tecrübelerini aktararak ufkumu açan ve en çok da hayata dair duruşuyla örneğim olan çok sevdiğim, hoşgörülü ve değerli hocam Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım süresince sık sık Ankara-Bursa yolculuğu yapmamı seve seve destekleyen, sadece tezimi yazma sürecinde değil de hayatımın her evresinde yanımda dimdik duran, beni güçlendiren hayata mutlu ve pozitif bakmamı sağlayan, bir an olsun bana sitem etmeden yoğun çalışmalar yapmama fırsat tanıyan, ahiretliğim, çok kıymetli eşime teşekkürlerimi sunarım.

Gerek makalelerim gerekse analiz çalışmalarım da kendilerinin uzmanlık alanları farklı olmasına rağmen özel zaman ayırıp çalışmalarımı inceleyen, objektif bakış açısıyla yorumlayıp yönlendiren, tecrübelerini daima samimiyetle aktaran değerli abim ve yengeme teşekkürlerimi sunarım.

Bursa'ya geldiğimde düzenli ve huzurlu çalışma ortamı hazırlayan, beni cesaretlendiren, tezimin her aşamasında endişeme, heyecanıma ortak olan değerli annem ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca hayr dualarını eksik etmeyen değerli kayınvalidem ve kayınpederime teşekkürlerimi sunarım.

Programları ve analiz çalışmalarını öğrenmeme yardımcı olan, farklı bakış açısı kazandıran arkadaşlarıma ve motivasyonumu arttıran değerli hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Büşra Avşar Tandoğan
28/08/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. PCB'ler.....	3
2.1.1. PCB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
2.1.2. PCB'lerin kullanım alanları	5
2.1.3. PCB'lerin kaynakları.....	5
2.1.4. PCB'lerin insan sağlığına olan etkileri	6
2.1.5. PCB'lerin çevresel döngüsü	8
2.2. Toprakta PCB'ler	9
2.2.5. Topraktaki PCB kaynakları.....	11
2.2.6. Topraktaki PCB kirliliği ile ilgili bilimsel çalışmalar.....	12
2.2.7. Topraktaki PCB'ler için yasal durum	20
2.2.8. Ülkemizde mevcut durum ve topraklarda uygulanan yasal yönetmelikler.....	21
2.2.9. Türkiye'deki ve diğer ülkelerdeki yasal durumun kıyaslanması	23
2.3. Toprakta PCB'lerin Giderimi.....	25
2.3.1. PCB giderimi için fotoparçalama yöntemi.....	31
2.3.2. Fotoparçalama mekanizması	33
2.3.3. Foto-katalizörler	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM	43
3.1. Araştırma Bölgesinin Tanımı.....	43
3.2. Örnek Alma Noktalarının Belirlenmesi ve Örnekleme Çalışmaları	44
3.3. PCB Gideriminde Kullanılan UV Düzenek ve Özellikleri	46
3.4. PCB Giderim Uygulamaları	47
3.4.1. Açık havada katkı maddeleriyle gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları ...	47
3.4.2. Düzenekte gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları	48
3.5. Temizleme Prosedürü.....	50
3.6. Toprak Örneklerinin Ekstraksiyonu.....	50
3.7. Toprak Örneklerinin Yoğunlaştırılması	51
3.8. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma.....	52
3.9. Gaz Kromatograf-Elektron Yakalama Dedektörü (GC-ECD) Analizi	54
3.10. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği	55
3.10.1. Örnek toplamadaki uygulamalar	55
3.10.2. Ekstraksiyondaki uygulamalar	56
3.10.3. Analitik standartlar	56
3.10.4. Belirlenme sınır değerleri.....	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1. PCB Konsantrasyonlarının Bölgesel ve Mevsimsel Değişimi.....	58
4.1.1. PCB konsantrasyonlarının farklı ülke topraklarıyla karşılaştırılması	58
4.1.2. Yaz-kış mevsimlerine ve toprak kullanım alanlarına göre PCB konsantrasyonlarının değişimi	60
4.1.3. PCB konsantrasyonları ve toplam organik karbon arasındaki ilişki	63

4.1.4. Toprakta PCB'lerin homolog dağılımları	64
4.1.5. Toprak kullanım alanlarında Dutch Σ_7 konsantrasyonu.....	66
4.2. Temel Bileşen Analizi (PCA)	67
4.2.1. Kış mevsiminde PCA çalışması	68
4.2.2. Yaz mevsiminde PCA çalışması	70
4.3. Sağlık Riski Analizi Değerlendirmeleri	72
4.3.1. Arıtma çalışmaları yapılan toprak için toksisite değerlendirmeleri	75
4.4. Açık Hava Koşullarında Katkı Maddesi Kullanılarak PCB'lerin Giderimi.....	78
4.4.1. TiO ₂ 'nin PCB giderimine etkisi	80
4.4.2. DEA'nın PCB giderimine etkisi	80
4.4.3. H ₂ O ₂ 'nin PCB giderimine etkisi	81
4.4.4. Katkı maddesi kullanımıyla PCB homolog gruplarının giderime etkisi.....	82
4.5. UV A Uygulaması ve H ₂ O ₂ Kullanımıyla Topraktaki PCB'lerin Giderimi.....	85
4.5.1. Topraklarda tür bazında PCB giderim verimleri.....	85
4.5.2. UV A uygulamalarıyla PCB'lerin giderimi	90
4.5.3. UV A- H ₂ O ₂ uygulamalarıyla PCB'lerin giderimi.....	91
4.5.4. UV A- H ₂ O ₂ kullanımı ile Dutch 7 indikatörlerinin giderimi.....	93
5. SONUÇ	95
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı	4
Şekil 2.2. PCB'lerin çevrede taşınım mekanizması	9
Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum	32
Şekil 2.4. Temel haldeki atomun uyarılamaması ve atomun birden fazla foton yayınlaması	34
Şekil 2.5. TiO ₂ formları.....	37
Şekil 2.6. TiO ₂ çalışma mekanizması.....	38
Şekil 3.1. Türkiye, marmara, araştırma bölgesi, örnek noktaların gösterimi.....	43
Şekil 3.2. Örnek alma.....	44
Şekil 3.3. PCB giderim uygulamalarında kullanılan düzenek	46
Şekil 3.4. Orbital çalkalayıcı.....	50
Şekil 3.5. Ultrasonik ekstraksiyon	50
Şekil 3.6. Döner buharlaştırıcı	51
Şekil 3.7. Azot gazı ile hacim azaltma.....	52
Şekil 3.8. Temizleme kolonu	52
Şekil 3.9. Gaz kromatografi-elektron yakalama dedektörü (GC-ECD).....	55
Şekil 4.1. Σ_{82} PCB konsantrasyonunun bölgesel ve mevsimsel değişimi.....	61
Şekil 4.2. Toprak kullanım alanlarında mevsimsel PCB konsantrasyonu	62
Şekil 4.3. PCB homolog gruplarının mevsimsel değişimi	64
Şekil 4.4. Kışın bileşen analizi.....	70
Şekil 4.5. Yazın bileşen analizi.....	72
Şekil 4.6. PCB giderim verimlerinin katkı maddesi kullanımıyla değişimi	78
Şekil 4.7. Katkı maddeleri dozlarının Dutch Σ_7 PCB türleri üzerine etkisi	79
Şekil 4.8. Katkı maddesi ilavesiyle homolog grupların PCB giderimine etkisi....	84
Şekil 4.9. UVA uygulamalarında H ₂ O ₂ kullanımının PCB giderimine etkisi	92
Şekil 4.10. H ₂ O ₂ doz ilavesiyle Dutch Σ_7 türlerinin giderimi	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Klor atomu sayısına göre PCB'lerin fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2. Çeşitli ülke topraklarındaki PCB konsantrasyonları.....	12
Çizelge 2.3. Topraklarda ulusal düzeyde uygulanan yasal yönetmelikler.....	23
Çizelge 2.4. Dünya çapında PCB üretim süreçleri ve miktarları.....	25
Çizelge 2.5. Çeşitli ülke topraklarında PCB'lerin giderimi	26
Çizelge 2.6. Literatürdeki toprak matriksi çalışmalarında kullanılan katkı maddeleri.....	36
Çizelge 3.1. Örnekleme noktalarının mevsimsel karakterizasyonu	45
Çizelge 3.2. Açık havada gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları.....	48
Çizelge 3.3. Düzenekte gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları.....	49
Çizelge 4.1. Dünya çapında farklı ülke topraklarında PCB konsantrasyonları.....	59
Çizelge 4.2. Toprak kullanım alanlarına göre Dutch Σ_7 PCB konsantrasyonları..	66
Çizelge 4.3. Kış mevsiminde temel bileşen analizi	68
Çizelge 4.4. Yaz mevsiminde temel bileşen analizi.....	71
Çizelge 4.5. PCB'lere kronik maruz kalma ve kanser riski değerleri.....	74
Çizelge 4.6. PCB'ler için toksisite parametreleri.....	76
Çizelge 4.7. Toprakta PCB giderim verimleri (%) - UVA yokken.....	86
Çizelge 4.8. Toprakta PCB giderim verimleri (%) - UVA varken.....	88
Çizelge 4.9. Sıcaklık ve UVA ışınının toplam PCB giderim verimlerine etkisi...	90

1. GİRİŞ

Bursa ili, Türkiye'nin 4. büyük şehri olup, nüfusu her geçen yıl artmaktadır. Hızla artan nüfusla beraber sanayi ve diğer faaliyetler de gelişmekte, buna bağlı olarak yaşam faaliyetleri azalmakta sağlık sorunları, zorlu yaşam koşulları, artan rekabet baş göstermektedir. Göç alan bir il olan Bursa'da gelişen teknoloji ve artan sanayileşme aynı zamanda iş olanaklarını da doğurmaktadır. Türkiye'nin sanayi bakımından önemli bir ili olan Bursa'da, otomotiv, tekstil ve gıda gibi alanlarda faaliyet gösterdiği endüstriler bulunmaktadır. Kontrolsüz olarak büyüyen Bursa, zamanla sanayi kuruluşlarını olumsuz etkilemekte, şehirde yaşayan insanlar ile sanayi bütünleşmektedir. Bu sebeple endüstriyel faaliyetler sonucu yayılan kirleticiler, insanlara, tarım alanlarına, çevreye ve doğada yaşayan diğer canlılara zarar vermektedir.

Canlılar ve doğa için hayati tehlike oluşturan bu kirleticiler, Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından belirlenen 12 grup kalıcı organik kirleticiler (KOK) olup bunlar; aldrin, dieldrin, chlordane, DDT, dioksinler, endrin, mireks, furanlar, heptaklor, toksafen, heksaklorobenzen ve PCB bileşiklerinden oluşmaktadır (Lopez 2003).

Endüstriyel faaliyetlerde kimyasal bileşiklerin kullanımı her geçen gün artarak çeşitli seviyelerde çevre sorunlarına neden olmaktadır (Taşdemir 2012). Çevre için ciddi tehdit oluşturan KOK grubunda yer alan bileşik grubundan biri de Poliklorlu Bifeniller (PCB)'dir. Hava, toprak, su ve sediment gibi matrislerde kalıcı özellik göstermeleri, zor bozunmaları ve sağlık sorunları oluşturmaları sebebiyle dikkat edilmesi gereken bir gruptur. Yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB'den) olan PCB'lerin tespiti, oluşturdıkları riskler sebebiyle bu bileşiklerin atmosferde taşınım, davranış, kalış süresi ve giderim proseslerini doğrudan etkilemektedir. (Falconer ve Harner, 2000, Taşdemir 1997, Simcik ve ark. 1998).

Çalışmanın amacı, Bursa'da farklı bölge topraklarında PCB kirliliğinin bölgesel ve mevsimsel konsantrasyon değişiminin incelenmesi ve giderim olanaklarının belirlenmesi, açık hava koşullarında katkı maddeleri (TiO₂, DEA, H₂O₂) kullanılarak PCB'lerin giderilmesi ve UV ışık kaynağı kullanılarak iki farklı sıcaklıkta (18 °C ve 30 °C) H₂O₂

katkı maddesinin etkisiyle PCB kirliliğinin giderimini sağlamak olup, bu bağlamda 3 farklı çalışmadan bahsedilmiştir.

Kalıcı organik kirleticiler grubunda yer alan PCB'ler, çevrede uzun süre bozunmadan kalmaları, uzak mesafelere taşınmaları ve kanserojenik özellik taşımaları sebebiyle tehlikeli kirleticiler olarak değerlendirilir. İnsan ve çevre sağlığı için bu derece öneme sahip kirleticilerin tespit edilmesi ve giderim çalışmalarının yapılması, alıcı ortamlardan bu kirleticilerin uzaklaştırılmasını kolaylaştırır.

Çalışmanın kapsamı aşağıda özetlenmiştir:

1. Bursa topraklarındaki PCB'lerin konsantrasyon dağılımının belirlenmesi,
2. PCB seviyelerinin, bölgesel ve mevsimsel farklılıklarının ortaya konması,
3. Açık hava koşullarında katkı maddeleri kullanılarak PCB'lerin topraktan giderilmesi,
4. Foto-parçalama uygulamalarıyla UV düzeneğinde PCB'lerin topraktan giderilmesi,
5. Deneyler sonucunda PCB'lerin GC-ECD cihazında analiz edilmesi ve verilerin değerlendirilmesi,
6. Elde edilen verilerin, mevcut bilimsel çalışmalar ve sınır değerler ile karşılaştırılması,
7. İnsan sağlığı açısından kanserojenik risk analizi çalışmaları ve toksisite değerlendirmelerinin yapılması,
8. Kirleticilerin kaynağını belirlemeye yönelik, temel bileşen analizinin yapılmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. PCB'ler

PCB'ler, iki benzen halkasının karbon bağı ile bağlanması, hidrojen atomları yerine 1-10 klor atomunun bağlanması durumunda oluşan aromatik hidrokarbonlardır. Diğer bir ifadeyle, bifenil yapısında değişik sayıda (1 ile 10 aralığında) klor iyonlarının farklı konfigürasyonlarda (orto, meta ve para) bağlanmasıyla oluşan aromatik bileşikler, PCB'lerdir (Hansen 1999). Her molekülünde en fazla 10 klor atomu olan 209 farklı PCB bileşeni bulunur (Carpenter ve ark. 1998, Anonim 2000, Anonim 2003). PCB bileşikleri klorlanma derecelerine göre sınıflandırılırsa "homolog" ismini alırken, klorlar fenil halkası içinde bağlandığı noktaya göre yapılandırılırsa "izomer" olarak nitelendirilir.

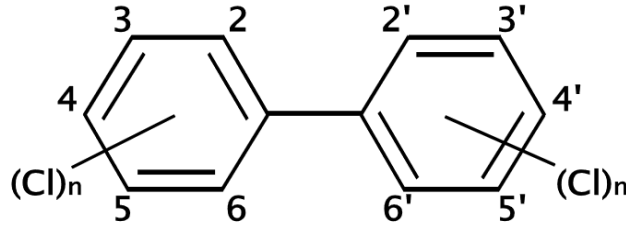
PCB bileşikleri bifenilin demir katalitinin varlığında anhidrous klor ile kesikli proseslerde rastgele klorlanması yoluyla sentezlenmiştir (Sarı 2003). Reaktörde klorla temas süresi, viskozite sağlanıp istenen özelliklere ulaşmaya kadar 12-36 saatte kontrol altına alınarak, ağırlığa bağlı klor yüzdelerinin ayarlandığı farklı PCB bileşikleri oluşur (Sarı 2003). PCB'ler, Stockholm Sözleşmesi altında kısıtlanmış bir grup ksenobiyotik klorlu organik bileşikler olup, bifenil yapısında farklı sayıda klor içerecek şekilde üretilir, her bir bileşik bir konjener olarak adlandırılır (Gedik ve İmamoğlu, 2010).

PCB'ler genellikle biyodegradasyona (biyolojik bozunma) karşı dirençli olan her yerde bulunan çevresel kirleticilerdir, ancak bunlar foto-parçalamaya uğrarlar. Çoğu PCB, 280 nm'nin üzerindeki dalga boylarında ultraviyole bölgesinde güneş spektrumunu kısmen örten zayıf emilim bantlarına sahiptir.

2.1.1. PCB'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

PCB'ler, klor içeriğine bağlı olarak renksiz yağimsı sıvılar, viskoz koyu yağlar ve sarı, siyah reçineler halinde bulunabilmektedir (Dönmez 2012). Yoğunluğu klor içeriğine bağlı olarak 1,15-1,6 gr/cm³ arasında değişir. PCB bileşikleri apolar özellik taşımakta olup, normal şartlar altında yüksek fiziksel, kimyasal ve termodinamik stabiliteye sahiptir. Ayrıca asit, baz ve oksidantlara karşı da oldukça mukavemetlidir (Sarı 2003). Bu bileşiklerin, düşük buhar basıncı, suda düşük çözünürlük ve yüksek dielektrik özellikleri vardır (Wu 1996). Aromatik halkadaki halojen sayısının artması, bileşiği daha lipofilik, termostabil, daha az uçucu ve oksidasyona karşı dayanıklı hale getirmektedir (Sarı 2003).

Yüksek fiziksel ve kimyasal dayanıklılığa sahip zenobiyotik, klorlu ve kalıcı organik bileşikler olarak sınıflandırılmışlardır (Dönmez 2012). PCB'ler yangına dayanıklı olup, düşük sıcaklıkta kristalleşme yapmazlar. Buhar halindeyken havadan ağır olmalarına rağmen hava ile karışıtklarında patlama riski oluşturmazlar (Sarı 2003). PCB'ler, atmosferde güneş ışığı etkisi ile oluşan fotokimyasal hidroksi radikalleri ile reaksiyona girerek transformasyona uğrarlar (Ogulmuş 2012). Örneğin, monoklorlu bifenillerin reaksiyonda yarı ömrü yaklaşık 10 gün iken, heptaklorlu bifenillerin 1,5 yıldır (Anonim 1993). PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. PCB bileşiklerinin kimyasal yapısı

PCB'lerin fiziksel özellikleri analitik, çevresel ve fizyolojik özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır (Cindoruk 2007). Bu konuda yapılan çalışmalarda bilinmesi gereken fiziksel özellikler PCB'lerin kaynama noktası, buhar basıncı ve çözünürlüğü olup, bu özelliklerin bilinmesi PCB kirliliğinin bertarafı için ön analiz yöntemi oluşturmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı topraklar, sulara göre dış etmenlere karşı daha fazla tamponlama gücüne sahiptir ve atmosferdeki PCB'lerin kaynağının büyük bölümünü topraklar oluşturmaktadır (Ogulmuş 2012). PCB'ler sıvı ve yağ görünümü fiziksel özellikleri sebebiyle, çevreye uzun vadede ve ciddi boyutta zararlar vermektedirler. Bundan dolayı, topraklar PCB'lerin küresel döngüsü içerisinde önemli bir rol oynamaktadır (Motelay-Massei ve ark. 2004).

PCB'lerin kaynama noktaları, buhar basınçları, çözünürlük ve buharlaşma değerleri klor atomu sayısına göre değişmekte olup, Çizelge 2.1'de gösterilmektedir (Dönmez 2012).

Çizelge 2.1. Klor atomu sayısına göre PCB'lerin fiziksel özellikleri

PCB	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (25°C,Pa)	Çözünürlük (g/m ³)	Buharlaştırma (g/m ² .h)
Mono	285	1,1	4,0	0,025
Di	312	0,24	1,6	0,065
Tri	337	0,054	0,65	0,017
Tetra	360	0,012	0,26	4E-03
Penta	381	3E-03	0,099	1E-03
Hegza	400	6E-03	0,038	3E-04
Hepta	417	2E-04	0,014	6E-05
Okta	432	3E-05	6E-03	2E-05
Nona	445	6E-06	2E-03	4E-06
Deka	456	2E-06	8E-04	9E-07

Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere; PCB'lerin türdeşlerinin klor sayısı artmasıyla, buhar basınçlarında düşme gözlenmektedir. Tek klorlu bifenil türünde, en yüksek buhar basıncı görülmekte olup, bu türde kaynama noktası düşük iken klor sayısının artmasıyla kaynama noktası da yükselmektedir. Çözünürlüğün klor içeriğiyle ilişkisine bakıldığında, çok klorlu türlerin hidrofobik özelliklerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Birim alan ve zamana bağlı buharlaştırma değerlerinde ise, klor atomunun sayısı arttıkça buharlaşmanın azaldığı anlaşılmaktadır. Bu durum, PCB'lerin yangına dayanıklı, suda çözünmeyen ve düşük sıcaklıkta kristalleşmeyen, yüksek kararlılığa sahip özellikte olduklarını göstermektedir.

2.1.2. PCB'lerin kullanım alanları

PCB'ler farklı kullanım alanlarında karşımıza çıkmakta olup, bu kullanım alanları; transformatörler, ısı iletimi ve hidrolik sistemleri, kapasitörler, dolgu malzemeleri (sızdırmazlık ürünleri), boya yapıştırıcı, karbonsuz kopya kağıdı, PVC kaplamada stabilize edici katkı maddeleri, ahşap ve çimento yüzeylerde sızdırmazlık ürünleri, makina yağlama malzemeleri olarak özetlenebilir (Edgar ve ark. 1999, Acara 2006, Anonim 2007, Rudel ve ark. 2008). PCB konjektörleri, transformatörlerde ve büyük kapasitörlerde, ısı transfer akışkanlarında ve hidrolik akışkanlarda olduğu gibi dielektrik sıvısı gibi çeşitli elektriksel uygulamalarda, mükemmel dielektrik ve korozif

olmamalarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Hsu ve ark. 2003, Fu ve ark. 2009, Jiang ve ark. 2011).

2.1.3. PCB'lerin kaynakları

Çevre, farklı matrislerin (hava, su, sediment, toprak) birleşimidir. Bu sebeple çevrede PCB'nin açığa çıkması, kazalar, dökülmeler, dağılım mekanizmaları ile taşınıp, bu matrislerde birikim yapması sonucu olur. Uygun olmayan bertaraf uygulamalarıyla beraber çevreye kirleticiler salınmaktadır. PCB'ler açıkta yakma, eksik yanma gibi yollarla boyalardan, plastiklerden ve döşemelerden buharlaşarak, kanalizasyon ya da akarsulara doğrudan giriş ile depolama sahalarına güvensiz boşaltım ve evsel bertaraf vasıtasıyla okyanusa boşaltma yollarla çevreye girmektedir (Dönmez 2012). Genellikle, çevrede PCB'lerin açığa çıkması, önceden var olan kirliliğin tekrar dağılımından kaynaklanmaktadır. Çevrede bulunan PCB'lerin tipik kaynakları, açık / kısmi açık ve kontrolsüz kullanımlar, yasadışı imha ve tesadüfi sürümlerdir (Erickson 2001). PCB'lerin temel kaynakları arasında karbonsuz kağıt imalatı, çelik ve alüminyum dökümü, kağıt hamuru ve kağıt imalathanelerinden yapılan deşarjlar, PCB içeren atıkların eksik yanması ve transformatör, kapasitörlerdeki sıvının kaza sonucu açığa çıkması olarak gösterilebilir (Cindoruk 2007, Taşdemir 1997, Anonim 1997, Erickson 1997).

2.1.4. PCB'lerin insan sağlığına olan etkileri

Çeşitli sağlık ve çevre sorunlarına sebep olan PCB'ler, son yıllarda hızlı ekonomik büyüme ve şehirleşme ile karasal ekosistemin önemli bir parçası olan toprağa zarar vermektedir (Fu ve ark. 2009). Endüstrileşme sonucunda üretilen zararlı kimyasallar, değişik derecelerde kirliliğe neden olarak çevreye yayılmaktadır (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Bu bileşikler, kalıcı organik kirleticiler olarak sınıflandırılan kimyasal grubunun en kalıcı ve toksik maddeleri arasındadır (Salihoğlu ve ark. 2011). PCB'ler, lipofilik yapıları ve kimyasal kararlılıkları sebebiyle, besin zincirinde birikim yaparak insan sağlığını olumsuz etkiler (Lilienthal ve ark. 2000, L1 ve ark. 2009). PCB'ler besin zincirinde birikme yaptığı gibi, partiküller üzerinde de birikme yaparak insan sağlığı ve çevreye ciddi tehdit oluşturmakta (Carpenter ve ark. 1998), kanserojenik ve mutajenik etkilere yol açmaktadır (Anonim 1992, Harner ve ark. 1995, Notarianni ve ark. 1998;

Taşdemir ve ark. 2004, Armitage ve ark. 2006, Ren ve ark. 2007, Kampa ve Castanas, 2008, Zhang ve ark. 2008, Fu ve ark. 2009; Cachada ve ark. 2009, Jiang 2011).

PCB'lerle kontamine olmuş gıda ve içecekler, tüketildiğinde veya bu maddeler teneffüs edildiğinde, yutulduğunda ya da deriye temas ettiğinde olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır (Dönmez 2012). PCB'ler bertaraf veya başka bir amaçla yakıldıklarında tam bir yanma meydana gelmezse, çok daha zararlı etkilere sahip poliklorlufuranlar (PCDF) ve poliklorludioksinler (PCDD) gibi toksik yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Dönmez 2012). İnsanlar ve çevre üzerinde toksik etkiler oluşturan PCB bileşikleri, toksisitesi ve kanserojen özellikleri, klorlu dibenzodioksinler ve klorlu dibenzofuranlarla kirletilmeleri halinde daha da karmaşık hale gelmektedir (Sarı 2003). Bu zararlı bileşiklere maruz kalma durumunda, deride tahriş, akne, burun tahrişi, akciğer ve karaciğerde tahriş ve tiroit bezi ile ilgili rahatsızlıklar, gelişme bozuklukları, kanser ve ölüme kadar ilerleyebilecek ciddi etkiler meydana gelebilmektedir (Orlinskii ve ark. 2001, Sarı 2003).

PCB'ler, hem insan hem de hayvanların üremesinde, hormon interferonu olarak olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Nie 2003). Tüm Arochlor karışımlarının, kanser üretiminde rol olarak karaciğer, safra kesesi ve safra kanalındaki kanser hastalıklarını teşvik etmenin yanı sıra farelerin karaciğerinde kansere neden olduğunu göstermektedir (Brawn ve ark. 1987). PCB'ler, pankreas üzerinde de olumsuz etkiler oluşturup, insülin salgılayan beta hücrelerinden morfolojik etkilerle insülin salınımını arttırdığı bildirilmektedir (Fischer ve ark. 1999). Ayrıca PCB'ler insan ve hayvanlarda toksik, kanserojenik, genotoksik, kronik etkiler yapmaktadır (Marabini ve ark. 2011, Robertson ve Ludwig, 2011).

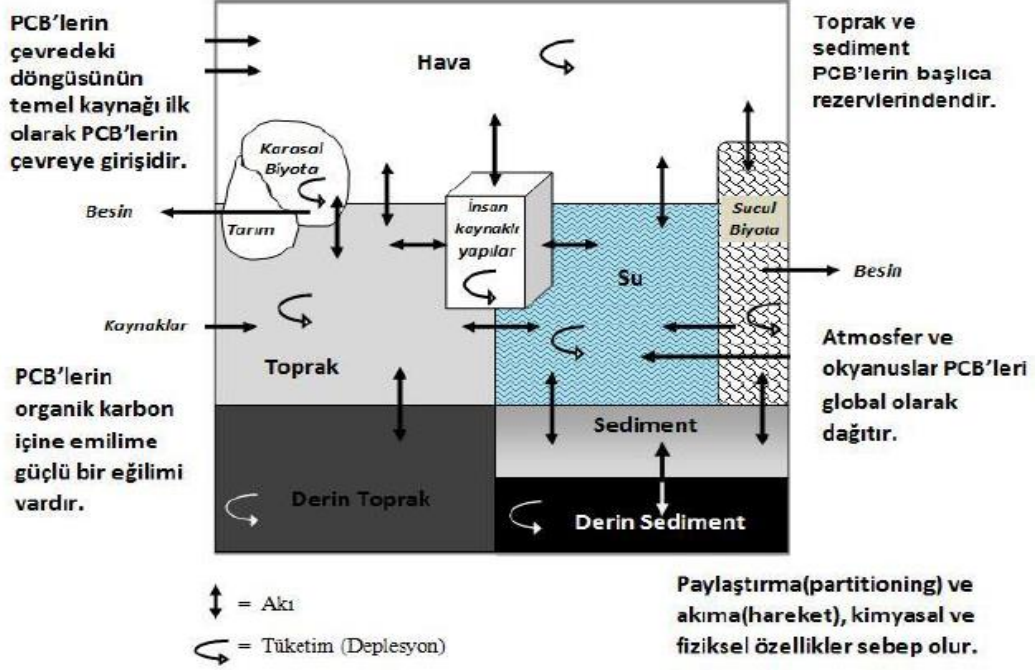
PCB'ye maruz kalınması sonucu vücutta çeşitli bozukluklar görülmektedir. Hem kadın hem de erkeklerde androjenik ve anti-androjenik etkiler oluşturmakta, endokrin bozucu etkilerinin östrojenik, anti-östrojenik ve anti-androjenik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Yılmaz 2003, Lauby-Secretan ve ark. 2013). PCB'lerin, östrojen ve androjen reseptörlerini uyararak veya bloke ederek bozukluklara sebep olduğuna inanılmaktadır (Massaad ve ark. 2002). Gelişme dönemi sürecinde erkeklerde, prostat sorunları ve kısırlık gibi patolojik etkilere neden olduğu düşünülmektedir (Schrader ve Cooke, 2003).

2.1.5. PCB'lerin çevresel döngüsü

Çevre, insanların ve diğer canlıların yaşam ortamlarını oluşturan hava, toprak, su gibi alanlardır. Çevre, düzenli bir döngü halindedir. Suyu karışan PCB'ler, buharlaşma yoluyla atmosfere ulaşmakta, çeşitli doğa olaylarıyla kuru/yağ çökelmeye uğrayarak sediment veya toprakta tutunmaktadır. Kirleticilerin sedimente tutunması sulak alandaki sucul canlıların yağ dokularında birikmesine, toprakta tutunması ise toprak üzerindeki bitkilerin dokularında birikmesine sebep olmaktadır. Nihai olarak tüm matrisleri olumsuz etkileyen ve çevre kirliliğine sebep olan kirleticiler, insan sağlığına da doğrudan zarar verir.

Bilim insanları ilk olarak, Jensen'in soruşturması yoluyla doğal çevrede PCB'lerin sürekliliğinin farkında olmuştur (Jensen 1966). O zamandan beri üretimleri devam ederken, 1977'de birleşik devletlerde ve 1993'te Rusya'da durmuştur (Breivik ve ark. 2007). Analitik tespit tekniklerindeki önemli gelişmeler sayesinde, bir zamanlar çevrede tamamen kararlı olduğuna inanılan PCB'lerin daha sonra aerobik veya anaerobik mikroorganizmalar yoluyla parçalanması (Brown ve ark. 1984, Abramowicz ve ark. 1990, Quensen ve ark. 1988) ve fizikokimyasal yollarla (Hom ve ark. 1974, Chiarenzelli ve ark. 1997) ayrılması için çalışmalar yapılmıştır. Bu gelişmeler, tüm dünyada çevrede bulunan PCB'lerin kaynakları, etkileri ve akıbetiyle ilgili daha derinlemesine çalışmalar ile sonuçlanmaktadır.

PCB'lerin çevresel döngüsü ile yüksek klorlu bifenillerin partiküllere bağlanması ve bazı uçucu özellikte olan PCB bileşiklerinin yeniden buharlaşmasına sebebiyet vermektedir (Dönmez 2012). Bu kirleticilerin çevrede taşınım mekanizması Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. PCB'lerin çevrede taşınım mekanizması (Dönmez 2012)

Çeşitli yollarla çevreye giren tarım topraklarını, soluduğumuz havayı da dahil olmak üzere etkisi altına alan PCB'ler toprak katmanlarında ve farklı alıcı ortamlarda (hava, su, toprak, sediment) yoğun şekilde karşımıza çıkmaktadır. Dolaylı yollarla insan hayatını ve diğer canlıları olumsuz etkileyen PCB'ler, besin zincirinde birikim yaparak konsantrasyonları artmakta daha da tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır. Sucul ve karasal ortamlara katılan PCB'ler hidrofobik özelliklerinden dolayı atmosfere kaçma veya katılar üzerine adsorbe olma eğilimindedir (Dönmez 2012). Nehir, göl veya denizin dip çamuruna tutunan PCB'ler sedimentlerin hareketlenmesi sonucu nehirde taşınım veya denizde akıntılar sebebiyle yeniden suya karışabilmekte ve uzun zamanda kirlilik kaynağı olabilmektedirler (Dönmez 2012).

2.2. Toprakta PCB'ler

Toprak, poliklorlu bifeniller (PCB) ve poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi yarı uçucu organik bileşiklerin miktarını ve dağılımını yansıtan çevresel bir belirteçtir. Aynı zamanda toprak, kirleticileri tutma kapasitesi nedeniyle PCB'ler için önemli bir rezervuardır (Harrad ve ark. 1994, Ockenden ve ark. 2003, Cousins ve Jones, 1998,

Armigate ve ark. 2006, Fu ve ark. 2009, Jiang ve ark. 2011). PCB'ler, parçalanması zor ve yüksek kalıcılık özelliği göstermesi sebebiyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Araştırmacılar, toksik kimyasal olan PCB'lerin, yasal kısıtlamalar getirilmeden önce yaygın üretilmesi ve kullanılmasının, ekolojik ve insan sağlığı açısından riskler ortaya çıkardığını, alıcı ortam olan toprağın kirlenmesine yol açtığını düşünmektedir (Breivik ve ark. 2007, Turrio-Baldassarri ve ark. 2009).

Klor içerikleri sebebiyle PCB'ler yağlı seven bileşikler olup, toprağa sızma durumunda ya da suya temas sonrası sediment ve toprak gibi katı matrislere geçmektedir. PCB'ler farklı matrisler üzerinde farklı davranış, etkileşim, taşınma ve parçalanma oranları göstermektedir (Cindoruk 2007). Yıllarca toprakta kalan bu bileşikler, konsantrasyonlarını ve olumsuz etkilerini zamanla arttırmaktadır. PCB'lerin doğada uzun süre kalmasının insan ve çevrede oluşturacağı zararları en aza indirebilmek için, toprağa PCB girişinin nasıl olduğunu, kaynağının nereden geldiğini ve konsantrasyonlarını öğrenmek fayda sağlamaktadır.

PCB'lerin toprağa adsorpsiyonu, diğer ortamlara göre farklı bir proses izlemektedir. PCB'ler lipofilik özellik taşımaları sebebiyle, toprakta organik atıklara bağlanarak bulunmaktadır (Oğulmuş 2012). Su gibi polar ortamlarda birikim yapmaları daha zordur. PCB'ler için birikim yaptıkları en kolay ve nihai ortam topraktır. Bu sebeple havada ve suda olduklarında bünyelerindeki klor içeriğine bağlı olarak çökme eğilimi göstermektedirler. Erickson (1997) yaptığı bir çalışmada, toprak ve sedimentteki PCB konsantrasyonlarını sucul ortamlardakinden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. PCB türündeki klor miktarı düştükçe sorpsiyon da doğru orantılı olarak azalmaktadır. Çünkü PCB'lerin sudaki çözünürlüğü artmakta olup, oktanol-su ayrılma katsayısı düşmektedir (Taşdemir 1997).

Yapılan çalışmalarda, günümüzde yasal kısıtlamaların üzerinden uzun zaman geçmesine rağmen, çevresel bölgelerde ana atmosferik PCB kaynaklarının hareketinin devam ettiği bildirilmektedir (Bozlaker ve ark. 2008, Halsall ve ark. 1995). Topraktaki PCB'lerin kökenini belirlemek ve tanımlamak, şehir planlaması için yararlı olup, bu bileşiklere düşük seviyelerde maruz kalındığında bile akut ve kronik etkiler ortaya çıkabilmektedir (Cachada ve ark. 2009).

2.2.1. Topraktaki PCB kaynakları

Yarı-uçucu organik bileşikler (YUOB) için atmosfer en etkili taşıma ortamı, topraklar ise önemli bir alıcı ortam vazifesi görmektedir (Hippelein ve Mclachlan, 1998). YUOB'lar grubundan olması nedeniyle PCB'ler çevre koşullarına bağlı olarak alıcı ortamlar (toprak, atmosfer, su) arasında devamlı bir döngü içerisinde dirler (Taşdemir ve ark, 2012). PCB'lerin yüksek emisyonları ve konsantrasyonları nedeniyle atmosferden toprağa çökdikleri gözlenmiştir (Lead ve ark. 1997). Topraktaki birikime bağlı olarak da topraktan atmosfere PCB geçişleri olmaktadır (Harner ve ark. 1995, Gedik ve İmamoğlu, 2010). PCB'lerin topraktaki tek kaynağı atmosferik taşınım olmayıp kazalar sonucu toprağa sızmalar, kaçak gömüler ve önlem alınmaksızın deponi sahalarına gönderilen PCB içeren hurdalar/atıklar gibi çeşitli sebepler PCB'lerin topraktaki kaynakları arasında sayılabilir (Taşdemir ve ark. 2012).

Çöp deponi sahaları karbondioksit, metan gibi gazları ve diğer uçucu organikleri atmosfere taşınması sebebiyle PCB kaynağı olarak kabul edilmektedir (Cindoruk 2007). Evsel suların klorlanması ve klorlu organiklerin yakılması da bazı PCB çeşitlerinin oluşumuna sebep olmaktadır (Taşdemir 1997).

En önemli PCB kaynakları, sanayi tesisleri yakınında bulunan topraklara, transformatör ve kondansatörlerin temizliği sırasında açığa çıkan atık malzemelerin patlaması veya aşırı ısınması ile sızıntıların geçmesidir (Oğulmuş 2012). Bu durumda yaklaşık 40 yıl ömrü olan transformatör ve kondansatörlerin, topraktan yok olana kadar toprağa ve çevreye zararı devam etmektedir.

Kirleticilerin nihai bertaraf yöntemi olan yakma sırasında çeşitli gazların yanında PCB emisyonlarıyla da karşılaşılmaktadır. Yakma fırınında kalış süresi, türbülans ve yanma sıcaklığı bakımından oluşan emisyonlarda farklı seviyelerdedir. Havaya verilen bu emisyonlar stabil hale geçmek için en yakın toprakta birikmektedir. Bu yolla, arıtma tesislerinden oluşan emisyonlar da PCB kaynakları arasında sayılabilmektedir.

Toprakta PCB seviyeleri, toprağın yapısı, organik madde içeriği, topraktaki bitki türleri, bitki yüzey alanları ve çevresel şartlar (rüzgarın yönü ve şiddeti, sıcaklık) gibi etkilerle

değişiklik göstermekte olup, topraktaki PCB kaynaklarını etkilemektedir (Backe ve ark. 2004). Örneğin, kar, dolu, yağmur gibi meteorolojik olaylar atmosferdeki PCB'lerin toprağa çökmesine ve kirlilik konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır.

2.2.2. Topraktaki PCB kirliliği ile ilgili bilimsel çalışmalar

PCB'lerin topraktaki konsantrasyonlarının belirlenmesi, bertarafının zor olması sebebiyle önem taşımaktadır. PCB'lerin topraktaki kalıcılığı, iklimsel faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Dönmez 2012). PCB'ler tehlikeli bileşikler olduğundan, gün geçtikçe araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Hem ülkemizde hem de Dünya'da, farklı toprak kullanım alanlarındaki PCB konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmakta olup, bu çalışmalarda ölçülen PCB konsantrasyonları Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Çeşitli ülke topraklarındaki PCB konsantrasyonları

Ülke	Örnek Sayısı	PCB Sayısı	Toplam PCB Konsantrasyonu (ng/g KM)	Kaynak
Stokholm, İsveç	11	44	2.3-332	(Backe ve ark. 2004)
İzmir, Türkiye	48	41	0.2-805	(Bozlaker ve ark. 2008)
Stokholm, İsveç	6	13	0.5-55	(Armitage ve ark. 2006)
Washington, ABD	34	65	260-23000	(Vorhees ve ark. 1999)
Trondheim, Norveç	41	31	0.05-22	(Meijer ve ark. 2002)
Shanghai, Çin	55	74	0.2-11	(Jiang ve ark. 2011)
Güney İngiltere	4	30	10-670	(Harner ve ark. 1995)
Birmingham, İngiltere	10	9	0.3-81	(Jamshidi ve ark. 2007)
İngiltere	39	209	14-670	(Alcock ve ark. 1993)
Catalonia, İspanya	191	27	0.03-97	(Meijer ve ark. 2003)
Gdansk, Polonya	12	7	2.5-12	(Melnyk ve ark. 2015)
Hong Kong, Çin	66	7	0.1-9.87	(Zhang ve ark. 2007)
Toronto, Kanada	52	51	0.1-1	(Ren ve ark. 2007)
Nepal, Güney Asya	39	12	0.4-44	(Aichner ve ark. 2007)
Taiyuan, Çin	15	144	0.1-4.7	(Fu ve ark. 2009)
Fransa	22	7	0.1-150	(M. Massei ve ark. 2004)
İngiltere	46	37	1.1-1600	(Lead ve ark. 1997)
Norveç	12	37	5.3-30	(Lead ve ark. 1997)
Birleşik Krallık	200	33	0.3-80.6	(Heywood ve ark. 2006)
Litvanya	5	7	0.6-24	(Milukaite ve ark. 2008)

Çizelge 2.2. Çeşitli ülke topraklarındaki PCB konsantrasyonları (devam)

Ülke	Örnek Sayısı	PCB Sayısı	Toplam PCB Konsantrasyonu (ng/g KM)	Kaynak
Hatay, Türkiye	20	41	0.003-0.18	(Odabaşı ve ark. 2010)
İzmir, Türkiye	6	36	4.9-66	(Cetin ve ark. 2007)
Bursa, Türkiye	43	82	0.2-5	(Taşdemir ve ark. 2012)
Bursa, Türkiye	43	83	0.2-5	(Salihoğlu ve ark. 2011)
Kathmandu, Nepal	60	6	0.01-9.7	(Pokhrel ve ark. 2018)
Kocaeli, Türkiye	276	41	0.83-239	(Yurdakul ve ark. 2019)
Sarı ve Bohai, Çin	153	7	0-385	(Li ve ark. 2018)
Natal, Güney Afrika	6	38	1-10	(Batterman ve ark. 2009)
Kocaeli, Türkiye	49	41	1.4-1676	(Cetin 2016)
Kütahya, Türkiye	82	41	Kış (0.5-8.3) Yaz (1.2-9.9)	(Dumanoğlu ve ark. 2017)

PCB'ler, oluşturdukları kalıcı ve zararlı etkiler sebebiyle bir çok araştırmacı tarafından çalışma konusu olarak seçilmektedir. En son alıcı ortam vazifesi gören toprak, PCB'lerin çokça rastlanıldığı bir ortamdır. Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi, farklı ülkelerde araştırmacılar PCB kirliliğini belirlemek üzere çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalarda başlıca hedef, seçilen farklı bölge topraklarında PCB kirliliklerini belirlemek, mevcut literatür değerleri ile karşılaştırmak ve PCB kirliliğinin kaynağını tespit etmektir. Çizelge 2.2'de verilen birkaç çalışma aşağıda detaylandırılmaktadır.

Salihoğlu ve ark. (2011) yaptığı bir çalışmada, demir-çelik fabrikası yakınından ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerden alınan toprak örneklerinde PCB kirlilik seviyeleri belirlenmiştir. Yüzeysel topraklardan alınan 43 farklı bölgeden 4 mevsim boyunca toplam 83 PCB türü analiz edilmiştir. Σ_{83} PCB türünün konsantrasyon aralığı 0.2-5 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Tüm bölgeler kıyaslandığında en yüksek kirliletiçi konsantrasyonu, her 4 mevsimde de endüstriyel bölgelerde (2 ng/g KM) çıkmıştır. Genel anlamda düşük klorlu homolog gruplar baskın görülmüştür. Dioksin benzeri PCB konsantrasyonları ile mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları arasında önemli bir korelasyon bulunmuştur ($r: 0.77, p<0.01$). Ayrıca düşük klorlu PCB'lerle toplam organik karbon arasında önemli bir korelasyon görülmezken, yüksek klorlu PCB'lerle toplam organik karbon arasında kayda değer bir korelasyon görülmüştür. Çalışmanın devamında diğer türlerle karşılaştırmak amacıyla indikatör türlere bakılmış,

Dutch toplam Σ_7 türlerinin ortalama konsantrasyonları, 0.018-1 ng/g KM olarak bulunmuştur. Daha sonra Σ_7 indikatör tür ile Σ_{83} PCB türünün korelasyonu incelenmiş, sonuç kayda değer görülmüştür (r: 0.732, p<0.01). Çalışmada PCB'lerin endüstriyel bölgede yüksek çıkmasını, çelik dökümhanesinde hurda-metal geri dönüşümü ve transformatör, kapasitör, dielektrik akışkanların yağlama maddelerinin oluşturduğu emisyonlardan kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Bu çalışma sonucunda, PCB'lerin miktarının toprakta daha fazla olduğunu, bu sebeple topraktan atmosfere doğru kirlilik akışı olduğunu öne sürmüşlerdir. Yine çalışmanın sonucu olarak, alınan her örneğin içinde bölgeye bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda kirleticiler bulunmakta olup, Bursa topraklarında genel olarak nadiren PCB kirliliği görülmektedir. Bursa'daki topraklarda PCB kirliliğinin kaynakları, trafik, topraktaki organik madde ve emisyon dağılımı olarak değerlendirilmiştir. Son olarak, atmosferde uzun mesafeler boyunca taşınan PCB'lerin bu yolla Bursa topraklarını kirlettiği düşünülmüştür.

Meijer ve ark. (2003) yaptığı bir çalışmada, PCB konsantrasyonlarına yönelik anket düzenlenmiş, İspanya'da 1998 yılında dünya çapında 191 bölgeden toprak numuneleri toplanmış ve bu bölgeler, nüfusu fazla, sanayisi gelişmiş alanlara yakın olacak şekilde seçilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada, şehirden uzak, yoğun yollardan 2 km mesafede olan küçük yerleşimler ve yollardan 500 m uzaktaki noktalardan numune alınması için kitler ve talimatlar, dünya çapındaki gönüllülere sağlanmıştır. Çalışmada, Σ_{27} PCB türünün analizi yapılmış olup, ortalama PCB konsantrasyonu 0.03-97 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Bu global çalışma sonucunda, topraktaki PCB konsantrasyonları kirlilik kaynağına yakınlık ve toprağın organik madde içeriğinden etkilendiğini düşünmüşlerdir. Organik madde içeriği fazla olan toprakların (ormanlar, turbalıklar, meraların sık olmasından dolayı) organik kalıcı kirleticilere ilgisi yüksektir.

Taşdemir ve ark. (2012) yaptığı bir çalışmada, endüstriyel bölgelerin yoğunlukta olduğu Bursa şehrinde bir yıl süreyle yüzeysel toprak örnekleri (0-5 cm) 43 numune noktasından toplanmış ve PCB'lerin analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda, ortalama Σ_{82} PCB konsantrasyon aralığı 0.2-5 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Bursa topraklarında hakim olan türlere bakıldığında, düşük klorlu türlerin baskın olduğunu görmüşlerdir. (%79 seviyesinde ≤ 5 Cl gruplar). Bu türleri sırasıyla 5-klorlular (%29), 4-klorlular (%26) ve 3-

klorlular (%18) takip etmiştir. Hafif türler ile toplam organik karbon arasında kayda değer bir korelasyon gözlenmemiştir fakat ağır türler ile toplam organik karbon arasında önemli bir korelasyon ($r = 0.36$, $p < 0.05$) bulunmuştur. Farklı bölgelerdeki toprakta kirlenme potansiyeli yönetmelik değerleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada sonuç olarak, Bursa'daki PCB seviyelerinin bazı Avrupa ve diğer hedeflenen ülke topraklarından daha düşük olduğu bulunmuştur. Literatür çalışmaları sonucunda, kanalizasyon sistemleri ve deponi sahalarında PCB gözlemlendiği için 18 yüzeysel toprak örneğini bu alanlara yakın 5 bölgeden seçilmiştir. Sonuç beklenilenin aksine, arıtma tesislerinin çevresinden toplanan toprak örneklerinin PCB'ler tarafından kirlenmediğini göstermiştir. Trafik kaynaklı PCB analizi yapmak için 10 bölgeden 40 toprak örneği alınmış ve trafik ile PCB arasında her bölgede farklı konsantrasyon gözlenmiş, makul bir korelasyon belirlenmemiştir. Çalışmanın devamında, hava-toprak arakesit analizi yapılmış, eş zamanlı olarak 4 noktadan örnekler alınmıştır. Belirlenen bölgelerdeki hava-toprak örneklerinin konsantrasyon değerleri verilmiş olup, ortalama gaz faz akı değerleri hesaplanmıştır. Hava-toprak değişim akıları belirlenmiş, bölgelere bağlı buharlaşma ve çökme değerleri gösterilmiştir.

Pokhrel ve ark. (2018) yaptığı bir çalışmada, Nepal'in başkenti Kathmandu şehrinden 39 toprak örneği ve ikinci büyük şehri olan Pokhara'dan 21 toprak örneği toplanmış, çeşitli kirleticilerin tespiti için toprak analiz edilmiştir. Topraklar 6 farklı kullanım alanından seçilmiş olup, bunlar tarım arazileri, endüstriyel bölgeler, turistik bölgeler, dini bölgeler, yerleşim bölgeleri ve yoğun trafik bölgeleridir. Bu bölgelerden alınan kirleticilerden biri PCB kirliliği olup, 6 tane PCB indikatör türü (PCB- 28, 52, 101, 138, 153, 180) seçilmiş ve bu iki şehirde karşılaştırma yapılmış. Kathmandu şehrindeki topraklarda indikatör türler için ortalama PCB konsantrasyon aralığı, 0.01-3 ng/g KM, Pokhara şehrinde ise 0.02-9.7 ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Bu durum, PCB'lerin Pokhara şehrindeki toprakları daha çok kirlettiğini göstermiştir. Çalışmada hava ve toprak konsantrasyonları eş zamanlı analiz edilerek, uçucu bileşiklerin değişimi ve bu değişimin yönleri, hava-toprak akı oranları model kullanılarak tahmin edilmiştir. Bu ülkede, düşük molekül ağırlıklı PCB'lerin ve PAH'ların ikincil emisyonları belirgin şekilde görüldüğünü belirtmişlerdir. Çalışmanın devamında, PCB'lerin konsantrasyonları Avrupa ülkeleriyle karşılaştırılmış ve Nepal'deki PCB konsantrasyonları daha düşük bulunmuştur. Bunun

sebebini, diğer ülkelere (Hindistan, Çin) nazaran Nepal’de sanayisinin daha az gelişmesine bağlamışlardır. Farklı kullanım alanlarındaki toprakların, Kathmandu ve Pokhara şehrinde hangi bölge topraklarında yüksek PCB konsantrasyonları olduğunu tespit etmişlerdir. Kathmandu şehrinde PCB-138 ve PCB-153 türleri baskın çıkmış, endüstriyel, turistik ve dini bölgeler diğer bölgelere oranla PCB’lerin konsantrasyonunun yüksek bulunduğu bölgeler olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, PCB’lerin endüstriyel kimyasallar olduğu ve bu nedenle endüstriyel sektörlerde konsantrasyonlarının daha yüksek olabileceğini düşündürmüştür. Ancak, turistik ve dini topraklarda PCB’lerin yüksek seviyelerde çıkması, bölgelerdeki toplam organik karbon miktarının yüksek olabileceği ve toprağın kirleticileri kolaylıkla adsorbe edebileceği şeklinde yorumlanmıştır. Çalışmanın sonucu, PCB’lerin havadan toprağa geçiş yaptığını göstermiştir. Ayrıca, analizi yapılan diğer kirleticilerden olan PAH’lar, PCB’lere göre Nepal topraklarında daha baskın kirleticiler olarak tespit edilmiştir. Bunun sebebi, petrolün yanmasıyla yayılan emisyonlar sonucu PAH’ların, potansiyel toprak kirliliğini oluşturması olarak açıklanmıştır. Nepal’de tüm kirleticilerin etkiledikleri bölgeler bazında bakıldığında; kullanım alanları bakımından tarım alanları, turistik ve dini bölgeler diğer bölgelere oranla daha yüksek kirlilik taşımaktadır.

Dumanoğlu ve ark. (2017) yaptığı bir çalışmada, Kütahya ilinden 41 farklı bölgeden atmosfer ve toprak ortamlarından alınan PAH ve PCB kirleticilerinin yaz ve kış mevsimlerinde değişim konsantrasyonlarını belirlemek ve hava-toprak değişimlerini gözlemlemek amaçlanmıştır. Toprakta Σ_{41} PCB türünün ortalama konsantrasyon aralığı yazın 1.2-9.9 ng/g KM, kışın 0.5-8.3 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Atmosferik ölçümler ve toprak ölçümleri sonucunda, her iki ortamda da konsantrasyonlar en yüksek kış mevsiminde olup, güç santralleri yakınında tespit edilmiştir. Ölçülen konsantrasyonların bölgesel dağılımı ve faktör analizi sonuçları PAH kirliliğinin, elektrik üretimi ve konut ısıtması için kömürün yanması ile trafikte egzoz emisyonlarının kaynağı olarak gösterilmiştir. PCB kaynakları ise termik santraller, konut ısıtma kaynaklı yakma, daha önce kullanılmış teknik cihazlardan buharlaşma yoluyla oluşan emisyonların olduğu düşünülmüştür. Mevsimler bazında kirliliğin değişim sürecine bakıldığında, kış mevsiminde PCB’ler, PAH’lara oranla daha çok toprakta birikime uğramışlardır. Ayrıca çalışmada, sağlık riski analizi de yapılmış, toprağın yutulması ve solunması gibi

durumlarda oluşabilecek kanser riskleri tahmin edilmiştir. Kışın kentsel ve endüstriyel bölgelerde PAH kirliliğine maruz kalınması nedeniyle solunmasındaki risk %32 olarak belirlenmiştir.

Yurdakul ve ark. (2019) yaptığı bir çalışmada, son derece sanayileşmiş alanlardaki topraklarda, PAH ve PCB kirletici kaynaklarının bölgesel ve mevsimsel değişimlerini ve seviyelerini araştırmışlardır. Çalışma kapsamında, Kocaeli'nin Dilovası bölgesinde bu iki kirletici kaynağının tespit edilmesi ve bu yolla 23 farklı noktadan 276 toprak örneğinin toplanması sağlanmıştır. PAH ve PCB konsantrasyonlarının her ikisinde de büyük değişiklikler gözlemlenmiştir. Σ_{15} PAH türünün konsantrasyonlarının değişim aralığı 49-10.5 ng/g KM ve Σ_{41} PCB türünün konsantrasyonlarının değişim aralığı ise 0.83-239 ng/g KM olarak bulunmuşlardır. Çalışma süresince, toprağın nemi ve sıcaklığı ile ortalama rüzgar hızı kaydedilmiştir. Bu süreçte, Dilovası bölgesinde rüzgar hızları düşük seviyelerde kaydedilmiş, bu durumun kalıcı organik kirleticilerin, daha yavaş ve daha az etkili şekilde taşınmasına yol açtığı düşünülmüştür. Örnekleme noktaları sektörlerine göre gruplandırıldığında, banliyö, kentsel ve endüstriyel alanlar şeklinde olup, her iki kirletici türü içinde endüstriyel bölgeler kirliliğin yüksek olduğu bölgeler olarak belirtilmiştir. Araştırmacılar, Dilovası topraklarındaki PAH kirlilik kaynağının trafik, evsel ısıtma ve endüstriyel faaliyetlerden dolayı oluştuğunu, endüstriyel faaliyetlerin ise PCB kaynaklarının sebebi olduğunu düşünmüşlerdir. PCB kirliliği homolog gruplar bazında bakıldığında, düşük klorluların bölgede baskın olduğu görülmüştür. Ölçülen PCB konsantrasyonları, Dilovası toprakları için sürdürülebilirlik göstergesi açısından Hollanda Çevre Politikası ile karşılaştırılmıştır. Dutch Σ_7 indikatör türlerinin ortalama konsantrasyon aralığı 0.07-76.5 ng/g KM olarak belirlenmiş, literatürdeki sürdürülebilir toprak kalitesi değerleri için sorun teşkil etmediği söylenmiştir. Ancak Dilovası'nda 5 bölge toprağından alınan örneklerde sık sık toprak kalite değerleri aşılmıştır. Bunun üzerine, Dilovası toprağında kanserojen madde tespiti yapılmış, benzoapiren kirliliğine eş değer PAH konsantrasyonu bulunmuş ve insan sağlığı açısından bu toprakların potansiyel bir risk oluşturduğunu düşünmüşlerdir. Diğer yandan, kirleticiler için TEQ konsantrasyonları belirlenmiş, toprak örneklerinin Kanada Toprak Kalite Standardı'na göre sınır değerlerin altında kaldığını söylemişlerdir.

Li ve ark. (2018) yaptığı bir çalışmada, 1945-1983 yılları arasında Çin'in, Dünya'nın en büyük PCB üretici olması sebebiyle üretim yapılan Sarı ve Bohai denizleri çevresindeki bölgelerde, PCB'lerin üretimi ve kullanımı sonucu o bölge topraklarındaki kirleticilerin kalıntı konsantrasyonlarını, dağılımlarını, risk seviyelerini ve zamana bağlı bozulmalarını analiz etmek için bu bölgeden 7 PCB indikatör türü belirlenmiştir. Σ_7 PCB kalıntısının konsantrasyon aralığı 0-385 ng/g KM olarak ölçülmüştür. PCB kalıntılarında tarım topraklarında daha fazla rastlanılmıştır. Sarı ve Bohai denizleri çevresinden toplanan 153 toprak örneğinde sağlık riski analizi yapılmıştır. PCB kalıntıları sonucunda, kanserojen olan ve olmayan PCB türlerinin yutulması, solunması ve deri teması yoluyla alınması riskleri, yüzey topraklarında düşük oranda oluşabileceğini göstermiştir. Çalışmanın devamında, PCB bileşikleri ile toplam organik karbon arasında anlamlı bir ilişki bulunmadığı söylenmiştir. Bohai denizinin kuzey kıyı topraklarındaki PCB kirlilikleri ile daha önce başka araştırmacılar tarafından yapılan çevre bölgesindeki topraklar karşılaştırılmış, Bohai'deki topraklar daha düşük PCB içerikli olduğu görülmüştür. Çalışmanın sonucunda, PCB kaynakları belirlenmiş, arazide en yüksek PCB kirliliği tespit edilmiştir. Bu toprakların sanayi bölgesine yakın olduğunu belirtmiş olup, PCB'lerin buradaki atıklarından kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Bohai çevresinde çocuk oyun parkı olması sebebiyle topraklarda sağlık riski analizi yapılmış, çocuklar için değerler sınır değerlerin altında görülmüştür. Bölgede toprağın yutulması veya deriye teması sonucu herhangi bir maruziyete rastlanılmamıştır. Çalışmanın sonucunda, PCB'lere düşük dozda da olsa maruz kalınmasının sebepleri, bölgeye atık su tahliyesi, sızma ve aerosol birikmesi şeklinde olabileceği belirtilmiştir.

Batterman ve ark. (2009) yaptığı bir çalışmada, Güney Afrika'da Kwazulu-Natal şehrinde kentsel ve endüstriyel topraklarda, seçilen 6 bölgeden, Σ_{38} PCB tür analizi yapılmıştır. Çalışmada, (0-5) cm toprak yüzeyinden toplanan örneklerde 1-10 ng/g KM seviyesinde PCB görülürken, (1-2) cm derinlikteki topraklardan alınan örneklerde 2,4 kat daha düşük PCB konsantrasyonları görülmüştür. Yüzey topraklarındaki PCB konsantrasyonlarının organik karbon değişikliğine bağlı olarak, zaman ve mekanda değişen atmosferik birikim miktarın değişmesi olarak açıklanmıştır. Süt fabrikası yakınından alınan bir toprak örneğinde de dahil olmak üzere genel olarak bu bölge topraklarının yüksek oranda PCB

içerdiği görülmüştür. Bu bölgedeki muhtemel PCB kaynakları yakınlarda bulunan ticari tıbbi atık yakma tesisinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bozlaker ve ark. (2008) yaptığı bir çalışmada, endüstriyel bölgelerde PCB analizi yapılmış ve PCB'lerin hava-toprak gaz değişimi tespit edilmiştir. Toplanan 48 toprak örneğinden Σ_{41} PCB türü belirlenmiş, bu türlerin ortalama konsantrasyon aralığı 0.2-805 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Σ_{41} PCB toprak konsantrasyonlarının mekansal değişimi gözlemlenmiş, bu değişimi etkileyen faktörlerin demir-çelik fabrikaları, gemi söküm tesisleri ve petrokimya rafineri olduğu düşünülmüştür. Çalışmada, hesaplanan hava-toprak değişim akıları, kirlenmiş toprağın daha hafif PCB'ler için atmosfere ikincil bir kaynak olduğunu göstermiştir. Çalışmanın devamında, yaz mevsiminde havada yüksek oranda PCB konsantrasyonları görülmüş olup, bu durum sıcaklığın artmasıyla karasal yüzeylerde birikim yapan PCB'lerin buharlaşması ve topraktaki konsantrasyonların havaya geçmesiyle açıklanmıştır. Ayrıca, havada PCB'lerin yüksek oranda çıkması, hava örnekleme sahasına yakın bulunan çelik tesislerinde hurda malzemelerin ısı işlem görmesi ile PCB'ler oluşabilir. Bu yolla, endüstrilerin PCB kirliliğini oluşturduğu düşünülmüştür. Yazın hem akı değişimleri hem de konsantrasyonlar kış mevsimine göre daha yüksek çıkmıştır.

Cetin (2016) yaptığı bir çalışmada, Kocaeli ilinde ağır sanayileşmiş bölge topraklarında kalıcı organik kirleticilerin seviyesini belirlemek hedeflenmiştir. Çalışmada, 49 toprak örneğinden alınan örneklerle olası kaynak analizi (PCA) yardımıyla kirletici kaynakları belirlenmiştir. Kirleticilerin mekansal dağılımı ve topraktaki kirleticilerin kontaminasyon dağılımları haritalanmıştır. 49 farklı toprak örneğinden alınan Σ_{41} PCB toprak konsantrasyonunun aralığı 1.4-1676 ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Ayrıca düşük molekül ağırlıklı PCB'ler (PCB-28, -31, -33) toprakta baskın olarak görülmüştür.

PCB'lerin en düşük ile en yüksek tür konsantrasyonları arasında büyük değişkenlikler olduğu için, bölgeler kırsal, banliyö, kentsel, endüstriyel-kentsel ve endüstriyel olarak sınıflandırılmıştır. Bu beş bölge arasından en yüksek konsantrasyonlara sahip alan, endüstriyel-kırsal bölge olarak tespit edilmiş, bu fark dolayısıyla antropojenik etkilerin önemini gösterdiği belirtilmiştir. Endüstriyel-kırsal bölgede, kalıcı organik kirleticilerin çevreye yayılmasını kolaylaştıran demir-çelik, boya ve kimya endüstrileri bulunmaktadır.

Bölgede PCB kirliliği, hem PAH kirliliğine hem de literatür değerlerine göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuş ve bunun sebebi antropojenik kökenler; trafik, yanma, demir-çelik üretimi olarak belirtilmiştir. PCB konsantrasyonları ile yanma kaynaklı kirlilik arasında anlamlı bir korelasyon bulunmuştur. Çalışmada, araştırmacılar PCB'lerin bölgede ciddi çevre ve sağlık sorununu teşkil ettiğini belirtmişlerdir.

2.2.3. Topraktaki PCB'ler için yasal durum

Türkiye'de toprak kirliliğini önlemeye yönelik yasal prosedür olan Stockholm sözleşmesi 2001 yılında imzalanmış, Ocak 2010 itibariyle tamamlanmıştır. Bu sözleşmenin amacı, doğada uzun süre kalan kimyasalların çevresel ortamlardan giderimini sağlamaktır (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Türkiye'de dahil 125 ülkenin onayladığı Stockholm Sözleşmesi kapsamında, PCB içeren ekipmanın kullanımının durdurulması, stokların hazırlanması, kirlenmiş alanların belirlenmesi ve nihayetinde atıkların çevreyi güvenli bir şekilde bertarafı ve kirlenme alanlarının iyileştirilmesi için harekete geçilmesi yeni ve önemli bir aşama olmaktadır. Yine bu sözleşme ile PCB'ler de dahil olmak üzere kalıcı organik kirleticilerin doğadaki konsantrasyonlarını azaltmak, bu kirleticileri yok etmek ve kaynaklarını engellemek konularında ortak kararlar alınmıştır. Sözleşmeyi kabul eden ülkeler, bu kalıcı organik kirleticileri 2025 yılına kadar gerekli teknolojileri kullanarak bertaraf etmesi gerekmektedir. Ayrıca, 2028 yılına kadar 50 ppm'den fazla PCB içeren atıkların çevresel olarak sağlıklı bir şekilde yönetilmesi için çalışmalar yapılması hedeflenmektedir (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Yine sözleşmeye göre, her ülke, PCB'lerin elden çıkarılmasında kaydettiği ilerlemeyle ilgili olarak, sözleşmenin yönetim organına her 5 yılda bir rapor sunması gerekmektedir (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Bu sözleşme bağlamında, kalıcı organik kirleticilerden olan PCB'lerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle kullanımı yasaklanmaktadır. Bu nedenle, hava, su ve toprak gibi her türlü alıcı ortamdan uzaklaştırılmaları gerekmektedir. İnsan sağlığı ve çevre için ciddi tehdit oluşturan bu kirleticileri içeren madde ve ekipmanların bertarafının sağlanması amacıyla 16.09.1996 tarihli ve 1996/59/EC sayılı Avrupa Komisyon Direktifi'nin Özel Atık Projesi kapsamında "Poliklorlu Bifenillerin ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik" 27.12.2007 tarihli 26739 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Yönetmelikte; Poliklorlu Bifenil ve

Poliklorlu Terfenillerin (PCB/PCT), kullanılmış PCB içeren madde ve ekipmanların envanterinin hazırlanması, geçici depolanması ile arındırma veya bertaraf için işletmecilerin yükümlülükleri belirlenmiştir. Bu kirleticilerin ortadan kaldırılmasını sağlamak amacıyla faaliyet gösterecek tesislere lisans verilmesi sayesinde bu tür atıkların oluşturacağı olumsuzlukların önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Bu yönetmelik kapsamında, PCB'lerin üretimi ve ithalatı yasak olup, bilimsel deneyler, laboratuvar analiz ve ölçümlerinde standart olarak kullanımları bu yasaklama dışındadır. Bu durum, PCB'lerin analizini kolaylaştırıp, kirleticinin daha iyi tanınmasına ve bertarafının en uygun şekilde yapılmasına olanak sağlamaktadır.

PCB'lerin üretimi ve kullanımı büyük oranda yasaklanmış olsa da, PCB içeren atıklar ve bu kirleticileri üreten sanayiler hala mevcut durumdadır. Ayrıca, PCB'lerin ortadan kaldırılması amacıyla yanlışlıkla üretilmesi ve hali hazırda çalışan ekipmanın içinde bu kirleticilerin bulunması durumunda miktarına bağlı olarak muafiyet tanınmaktadır. Toprağın korunması ve kirliliklerden arındırılması için 8 Haziran 2010 tarihli ve 27605 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan "Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik" oluşturulmuş, alıcı ortam olarak toprağın kirlenmesinin nlenmesi, PCB'ler dahil her türlü kirlenmenin mevcut olduğu veya olması muhtemel sahaların ve sektörlerin tespiti, kirlenmiş toprakların ve sahaların temizlenmesi ve izlenmesi çalışmalarının gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu yönetmelik kapsamında, mevcut kirlenmiş alanlar ve gelecekte kirlenecek alanların insan sağlığı için oluşturacağı riskler ile insanların kirleticiye maruz kaldıkları süre hesaplanarak, PCB'ler için jenerik kirletici sınır değerler ve toksikolojik değerler verilmiştir.

2.2.4. Ülkemizde mevcut durum ve topraklarda uygulanan yasal yönetmelikler

PCB'ler zararlı yarı-uçucu bileşikler olması sebebiyle Dünya çapında geniş yankı uyandırmaktadır. Bu bileşikler, Türkiye'de üretilmemiş, fakat 21. yüzyıla kadar çeşitli açık / kısmi açık uygulamalar için ekipman ya da yağ olarak ithal edilmiştir (Gedik ve İmamoğlu, 2010, Dönmez 2012). Ülkemizde, PCB'lerin üretim tarihini, enerji üretimi / iletimi ve yüksek enerji tüketen endüstrilerin talepleriyle birlikte ele alarak, PCB kullanımının 1960'lı yılların başında başladığı tahmin edilmektedir (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Bu durum, Türkiye'de PCB'ye maruz kalma sürecinin yaklaşık altmış yıllık bir

geçmişini olduğunu göstermektedir. Dünya’da ise ilk olarak 1930’larda üretilen PCB’ler, 1990’larda yasaklanana kadar 1.3 milyon ton PCB üretilerek, çevreye salınan on binlerce ton, kirliliğe sebep olmuştur (Breivik ve ark. 2007).

Türkiye’de 1995 yılında Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliğine göre PCB’lerin zararları fark edilmiş ve bu sebeple kullanımı yasaklanmıştır (Anonim 1993, Anonim 2006, Dağlı 2005). PCB’lerin 1973 yılında sanayide kullanımı kısıtlanmış, 1 Ocak 1996 tarihinde ise açık sistemlerde kullanımı tamamen yasaklanmıştır (Tehlikeli Kimyasal Maddelere İlişkin Yönetmelik 1993, Güvenç ve ark. 2007). Ancak, günümüzde halen PCB’lerin çeşitli ortamlarda tespit edildiği ve buna bağlı olarak önemli bir çevre sorunu meydana getirme riski olduğu bilinmektedir. PCB’lerin insanlarda oluşturabilecek riskleri belirlemek açısından bu kirletici türlerinin ülkemizdeki toprak konsantrasyonlarını belirlemesi ve buna bağlı olarak gerekli kontrolleri ilgili kurum tarafından yapılması önemli bir fayda sağlayacaktır.

Türkiye’de toprak kirliliğinin artmasını kontrol altına almak için Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından bir dizi yönetmelik yürürlüğe girmiş, PCB’lerin kullanımı ve bertarafı yönetilmiştir. PCB’lerin kullanımına ilişkin ilk sınırlama 1993 yılında Tehlikeli Kimyasalların ve Ürünlerin Kontrolü Yönetmeliği ile başlatılmıştır (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Bu düzenlemeye göre, 2005 yılının 25831 sayılı gazetede, PCB’lerin kullanımı sadece transformatörler, kondansatörler ve diğerlerinin yanı sıra, 1996 yılına kadar hidrolik akışkanlar olarak PCB’lerin sınırlarını açıkça belirleyen mevcut düzenlemeler listelenmiştir.

Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre toprak için sınır değeri 0.5 mg/kg’den küçük olması gerekmektedir. Türkiye, Avrupa Birliği ile uyum sürecinde olup, düzenlemeler, değiştirilmekte veya yürürlüğe konmaktadır. 2006 yılında Avrupa Birliği, tehlikeli maddelerle kirlenmiş alanları tespit etmek ve düzeltmek amacıyla toprak koruma konusunda tematik bir strateji benimsemiştir (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Bu teklif, Üye Devletleri toprak kirlenmesini önlemek, PCB’lerle kirlenmiş alanlar da dahil olmak üzere kirlenmiş alanların bir envanterini yapmak ve bu alanların iyileştirilmesini gerçekleştirmek için düzenlenmektedir (Gedik ve İmamoğlu, 2010). Türkiye’de kirlenmiş

alanların tespiti ve iyileştirilmesine yönelik çalışmalar ilgili bakanlık tarafından geliştirilmeye devam etmektedir.

Ülkemizde PCB'leri içeren madde ve ekipmanın niteliği ve miktarına ilişkin kesin veriler bulunmamakla beraber, PCB ve Poliklorlu Terfenillerin (PCT) Kontrolü Hakkında Yönetmeliğinin uygulamaya geçmesi ile birlikte yapılacak olan döküm ve etiketleme çalışması; PCB ve PCT içeren madde ve ekipmanların tespit edilmesini, kayıt altına alınmasını ve böylece nihai bertarafına kadar gerçekleştirilecek planları yapmak üzere miktarlarının belirlenmesini sağlamaktadır. PCB ve PCT Kontrolü Hakkında Yönetmelik'de 16. Madde kapsamında kirlenmiş toprakların bertarafı için sınır değer 50 ng/g olarak belirlenmiştir.

Ülkemizdeki topraklarda uygulanan yasal yönetmelikler Çizelge 2.3'de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Topraklarda ulusal düzeyde uygulanan yasal yönetmelikler

Yıl/Gazete No	Yönetmelik Adı	Sınır Değer
2005/25755	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	<1 mg/L
2007/26739	PCB ve PCT'lerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik	<50 ppm
2010/27605	Toprak Kirliliği Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik	
2018/30595	Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik	

Topraklarda PCB'lere yönelik ulusal düzeyde uygulanan yasal yönetmelikler (Çizelge 2.3) toprak kirliliğinin önlenmesi ve toprağın ıslahı için yönetmelikler çıkarılmakta olup, ülkemiz topraklarında olması gereken sınır değerler belirlenerek kirliliği kaynağında azaltma çalışmaları yapılmaktadır.

2.2.5. Türkiye'deki ve Diğer Ülkelerdeki Yasal Durumun Kıyaslanması

PCB'ler Türkiye'de üretilmemiştir. Bu kirleticiler, çeşitli madde ve ekipmanlar sebebiyle ülkemize giriş yapmıştır. Ancak diğer ülkelerde PCB'ler üretilmiş ve kullanılmıştır. Zararlı etkilerinin ortaya çıkmasından sonra, ABD'de 1979 yılında PCB'lerin ticari üretimleri durdurulmuş, 1988 yılından itibaren ise insanların bulunduğu yerlerde PCB

içeren cihazlar bulundurulması yasaklanmıştır (Ross ve ark. 2004). PCB içeren kapalı sistemlerde ise cihazların ekonomik ömrünün sonuna kadar kullanımda kalması kararlaştırılmıştır (Ross ve ark. 2004). Baltık ülkelerinden, İsveç'te 1972 yılından itibaren kapalı sistemler hariç PCB kullanımı yasaklanmıştır. PCB içeren yeni cihazların ülkeye girişi İsveç'te 1978, Norveç'te 1980, Finlandiya'da 1985, Danimarka'da 1986, İzlanda'da ise 1988 yılında yasaklanmıştır (Ogulmuş 2012). Bu ülkelerde 50 ppm'den fazla PCB içeren maddeler tehlikeli kabul edilip yok edilmektedir. Avrupa Birliği'nde PCB'ler ile ilgili çeşitli düzenlemeler ve kısıtlamalar getirilmiştir. Avrupa Birliği'nin 29 Nisan 1996 tarihinde yayınlamış olduğu 96/23/EC direktifinde, birlik ülkeleri, aday ülkeler ve birlikle ticaret yapılan diğer ülkelerde, gıdalarda kalıntı olarak bulunabilecek maddelerin belirli programlar kapsamında sürekli olarak taranması istenmiştir. Bu direktif kapsamında, PCB'lerde dahil olmak üzere organik klorlu bileşiklerin taranması gerektirmektedir (Taşdemir 2012). Çin'de, 1974 yılında PCB üretiminin yasaklandığı bildirilmektedir (Jiang ve ark. 2011). Xing ve ark. (2005) yaptığı çalışmada, PCB kontrollerinin uygulanmasının, Stockholm Sözleşmesi'nin onaylanmasını takiben Çin'de önemli bir görev haline gelmesine rağmen, ulusal düzeyde, PCB kirliliği ve emisyon kaynaklarının mevcut durumu ile ilgili olarak sadece sınırlı bir imge olduğunu göstermektedir. Her ne kadar PCB'lerin kullanımı birçok ülkede yasaklanmış olsa da, çevrede hala yaygın olarak bulunmaktadır (Jamshidi ve ark. 2007, Fu ve ark. 2008, Cachada ve ark. 2009, Wang ve ark. 2010). PCB'lerin üretimi, kullanımı ve ithalatı, 1970'lerden beri teratojenik, immünojenik veya kanserojenik etkileri ve kalıcı yapısı nedeniyle aşamalı olarak kaldırılmıştır (Breivik ve ark. 2002, Anonim 2003). Bunun sonucunda, atmosfere verilen emisyonlar 1970 ve 1980'lerin sonuna doğru azalmıştır (Harner ve ark. 1995). PCB'ler Türkiye'de üretilmemesine rağmen, 1960'lı yılların başında ilk olarak karşımıza çıkmaktadır. Ülkemizde PCB'lerin zararları anlaşıldıktan sonra, 1995 yılında kullanımı yasaklanmıştır. Dünya çapında pek çok ülkede PCB'lerin üretimi ve maruziyeti sonucu üretiminin sonlandırılması gerçekleşmekte olup, bu zaman aralığında üretilen PCB miktarı ise Çizelge 2.4'de verilmektedir.

Çizelge 2.4. Dünya çapında PCB üretim süreçleri ve miktarları

Üretici Firma	Ülke	Üretime başlangıç yılı	Üretimin bitiş yılı	Üretilen miktar (ton)
Monsanto	ABD	1930	1977	641246
Geneva Ind.	ABD	1971	1973	454
Kanegafuchi	Japonya	1954	1972	56326
Mitsubishi	Japonya	1969	1972	2461
Bayer AG	Almanya	1930	1983	159062
Prodelec	Fransa	1930	1984	134654
Orgsintez	Rusya	1972	1993	32000
Xi'an	Çin	1960	1979	8000
Toplam		1930	1993	1324131

Çizelge 2.4'de görüldüğü üzere, ABD, Japonya, Almanya, Fransa, Rusya ve Çin gibi ülkelerde PCB'lerle en erken 1930 yılında karşılaşarak üretimine başlanmakta ve 1993 yılında tehlikeli maddeler olması sebebiyle üretimine son verilmektedir. 63 yıllık bu süreçte, 1 milyon tonun üzerinde PCB üretimi gerçekleşmiş ve bu zararlı bileşiklere maruz kalınmıştır.

2.3. Toprakta PCB'lerin Giderimi

Toprakta PCB kirliliğinin miktarını bilmek, kirliliğin oluşturacağı olumsuzlukların etkisini tahmin etmeyi sağlamak ve kirliliğin ortadan kaldırılmasına yardımcı olmaktadır. Ancak, PCB'ler endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu yerlerde kullanıldığı ve yüksek oranda yağlı içerikler olduğu için bertarafı zor bileşiklerdir. Düşük oranlarda dahi kirliliğe sebep olmaları, kapsamlı giderim çalışmalarını gerektirmektedir. Her ne kadar teknoloji gelişiminden önce saklanma ve düzenli depolamaya gidilme yöntemleri kullanılsa da geçici çözüm olmuş, ancak sürdürülebilir kalkınma uygulamalarıyla beraber tamamen bertarafına yönelik çalışmalar yapıldığı düşünülmüştür. PCB'lerin giderim uygulamalarında amaç, hacimden çok toksik etkiyi minimum seviyelere indirmektir, bu yolla yapısal bir giderim sağlanabilir. PCB'ler klor sayısına bağlı olarak, sayı arttıkça bileşiğin molekül ağırlığı artmakta ve ağır klorlu türler olmaktadır. Ağır türlerin giderimi, hafif türlere nazaran daha zordur. Daha fazla klorlu PCB'ler için, son zamanlardaki emisyon invertörleri hava kaynaklı seviyelerin en büyük kategori katkısının bertaraf ve kontrolsüz yakma olduğunu gösterirken, daha az klorlu ve daha uçucu bileşikler esas

olarak kullanım aşamasında ortaya çıkmaktadır (Breivik ve ark. 2002). Hem ülkemizde hem de Dünya’da, PCB’lerin miktarını azaltmaya yönelik giderim metodları uygulanmakta ve bu alanda kapsamlı çalışmalar yapılmakta olup, bunlar Çizelge 2.5’de verilmektedir.

Çizelge 2.5. Çeşitli ülke topraklarında PCB’lerin giderimi

Ülke	PCB Tür Sayısı	Metot	ΣPCB Giderim Verimi (%)	Kaynak
Madison, ABD	7	Etanol ve Mg metali eklenmesi	87	Aluani ve ark. (2016)
Zhejiang, Çin	12	Mekanokimya ve termal desorpsiyon	99	Zhao ve ark. (2017)
Bohemya, Çek Cumh.	1	Mikroorganizma ile parçalama	50	Stella ve ark. (2017)
Hormozgan, İran	17	Mikroorganizma ile parçalama	56	Salimizadeh ve ark. (2018)
Zhejiang, Çin	18	Mikrodalga ile MnO ₂ uygulaması	96	Lin ve ark. (2013)
Simülasyon, ABD	-	Sıvı propan ile ekstraksiyon uyg.	99,4	Meckes ve ark. (1997)
Çin	-	NaOH ile termal desorpsiyon uyg.	99	Liu ve ark., (2015)
Çin	-	CuCl ₂ ile termal desorpsiyon uyg.	98,1	Liu ve ark., (2015)
Jiangxi, Çin	1	Toprağı yıkama ve TiO ₂ kullanımı	91,2	Zhu ve ark., (2012)

Aluani ve ark. (2016) yaptığı bir çalışmada, PCB’lerin Dünya çapında kalıcı bir sorun olduğuna değinilmiş, bu sebeple PCB’den etkilenen toprağı iyileştirmeye yönelik standart testler uygulanarak elde edilen sonuçları özetlemişlerdir. Çalışma, ABD’nin Wisconsin eyaletinin başkenti olan Madison’da yapılmıştır. Araştırmada, PCB Aroclor 1260 kirliliğinin klorsuzlaştırma yöntemiyle giderimi amaçlanmış, topraktan alınan örnekler, sıvı bir matrise aktırılarak, NASA tarafından geliştirilen aktif metal (Mg) arıtma sistemi yardımıyla giderimi sağlanmış. Kullanılan sıvı matris transfer sonuçlarının kolaylıkla belirlenmesini sağlayan etanol olarak belirlenmiştir. Örneklerin alındığı bölge, PCB’lerin etkilendiğini düşündükleri eski bir elektrik sanayi bölgesi olarak belirtilmiştir. İşlenmemiş toprakta Aroclor 1260 ölçümü yapılmış, konsantrasyon aralığı 4.7±0.15 mg/kg KM olarak bulunmuştur. Aroclor 1260, kullanılan etanol matrisi sonucu, parçalanarak daha az klorlu PCB’lerin oluşumu gözlemlenmiş olup, istenmeyen yan ürünlerin oluşumu da

azalmıştır. Çalışmanın devamında, Magnezyum (Mg) metalinden, PCB içeren topraklara 0,05 g, 0,25 g, 0,50 g olacak şekilde ilave edilmiş, aynı oranda etanol miktarı da arttırılmıştır. Etanol miktarı arttırıldıkça PCB giderimi düşmüştür. Bu durum toprağın susuz kalmasının PCB'lerin giderimini olumlu etkilediğini düşündürmüştür. pH'ın, magnezyum içerikli etanol sıvısına etkisi araştırılmış ve pH'ın artmasıyla, bu sıvıda pasivasyon oluşacağını görmüşlerdir. Ayrıca metal yüzey üzerinde magnezyum oksit ve hidroksit tabakası oluşarak, PCB ve etanol arasında teması engelleyici bir faktör oluşacağı tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucu, klorsuzlaştırma işleminin yan ürün oluşumuna sebep olmadığını ve Aroclor 1260 türünün giderimini sağladığını gösterir. Bu giderim bu türde %86-88 civarında belirlenmiştir. Bu giderime katkı maddeleri kullanılarak ulaşılmış olup, yan ürünler oluşmuştur. Ancak yan ürünler oluşmadan verim elde etmeye çalışan araştırmacılar, katkı maddesi kullanarak ve yan ürün oluşmadan %20'ye kadar giderim sağlamışlardır. Giderimin gerçekleşmesi için kullanılan Mg metali yanında etanol da kullanılmış olup, toprağa bu karışımın enjekte edilme oranı %93 olarak belirtilmiştir. pH artışının, PCB'lerin giderimi için yeterli olmadığı ve sistemin bu artışla beraber pasif olacağı düşünülmüştür. Bu pasifleşmeyi engellemek için asetik asit kullanımının etkili olabileceğini belirtmişlerdir.

Zhao ve ark. (2017) yaptığı bir çalışmada, Çin'in Zhejiang şehrinde PCB'lerle kirlenmiş topraklara, SiO₂ eklenerek termal ve mekanokimyasal giderim ile PCB'lerin topraktan bertarafı hedeflenmiştir. 2 saatlik öğütme işlemi ardından, toplam PCB konsantrasyonu ve toksik eşdeğer miktarı (TEQ), sırasıyla % 81,9 ve % 85,4 olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın devamında, homolog analizi yapılmış, 3 ve 4 klorlu türlerin baskın çıktığı görülmüştür. PCB'lerin topraktan giderimi için uygulanan termal sıcaklık değerleri 400, 500 ve 600 °C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber PCB'lerin giderim verimi % 99,85'e ulaşmıştır. Yakma sonucunda oluşan PCDD/F yan ürünleri, 400 °C'de ortaya çıkmış ve sıcaklık arttıkça oluşumlarının azaldığını belirtmişlerdir.

Zhao ve ark. (2017) yaptığı bir başka çalışmada, kirlenmiş topraktaki PCB'lerin giderimi için mekanokimyasal yöntem ve termal desorpsiyon kombinasyonunu test etmiştir. Öğütme süresi ve ısıtma süresinin PCB giderim verimliliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ağırlıkça 1:1 oranında Kalsiyum oksit (CaO) tozu ile karıştırılan PCB'li

toprak, ilk olarak bilyalı değirmen kullanılarak öğütülmüştür. 4 saatlik öğütmeden sonra, toplam PCB konsantrasyonu ve toksik eşdeğer miktarı (TEQ), sırasıyla % 74,6 ve % 75,8 olarak azalmıştır. Daha sonra, bu toprak 500 °C'de 60 dakika ısıtıldıktan sonra, mekanokimyasal ve ısıl işlem görmüş topraktan kalan PCB'ler 247 ng/g'ye düşürülerek % 99,95'lik bir giderim verimi sağlanmıştır. Etkisi daha uzun öğütme süresi ve ısıtma süresi olması durumunda verimin artacağını düşünmüşlerdir. Ancak, artan enerji tüketiminden kaçınmanın kolay olmayacağını da belirtmişler, öğütme ve ısıtma sürelerinin kombinasyonunun pratik bir remediasyon işleminde ile optimize edilmesi gerektiğini söylemişlerdir.

Stella ve ark. (2017) yaptığı bir çalışmada, PCB kirliliğinin sebep olduğu Bohemya şehrinden alınan topraklarda kirlenmenin Aroclor 1242'den kaynakladığını düşünmüşlerdir. Araştırmacılar, *Pleurotus ostreatus* ve *Irpex lacteus* türünden iki mantarın kirliliği oluşturan PCB'leri parçalayarak giderimi analizini yapmışlardır. PCB'lerin giderimi çalışmalarının yanı sıra toksisite değişiklikleri ve PCB'lerin dönüşüm ürünleri üzerinde de araştırma yapmışlardır. Bu amaçla, mantarların kullanılması mikrobiyal bir parçalama olacağından bakterilerin de PCB giderimine etkisini fosfolipid yağ asidi kullanarak tahmin etmeyi hedeflemişlerdir. Çalışma kapsamında, *P. Ostreatus* mantar türü 12 hafta boyunca analiz edilerek, yüzeysel toprakta PCB gideriminde %50 verime kadar ulaşılmıştır. Bu süreçte, hidrosilleşmiş ve metoksilleşmiş PCB'ler ile klorobenzoat ve klorobenzil alkol gibi çok sayıda dönüşüm ürünü tespit etmişlerdir. Çalışma, her iki mantarın da PCB'lerin aromatik kısmını okside ederek, parçaladığını göstermiştir. Çalışmanın sonucunda, araştırmacılar bu mantarların PCB'lerin gideriminde fayda sağlayacağını belirtmişlerdir.

Salimizadeh ve ark. (2018) yaptığı çalışmada, İran'ın Hormozgan İlinde transformatörlerin yağı ile kirlenmiş topraklarda, seçilen 17 PCB'nin giderimini değerlendirmeyi hedeflemiştir. Çalışma kapsamında, transformatörlerin yağıyla kirlenen topraklarda bulunan PCB'lerin dağılımının, bakteriyel büyüme üzerine etkisi değerlendirilmiştir. Bunun için küçük bir sera deneyi tasarlanmıştır. Deneyde, 3 kg toprak numuneleri kullanılmış, asetonla seyreltilen trafo yağı ile numuneler karıştırılmıştır. Toprak, ağzı kapalı kaplarda düzenli sulanarak 6 hafta bekletilmiştir. Ardından bu

toprağa, biyoagumentasyon teknolojisi uygulanmıştır. Bu uygulama 2 seviyede gerçekleşmiş, 1. Seviyede Pseudomonas bakterisinin aşılması yapılmış 2. Seviyede Zea mays'ın ekimi yapılmıştır. Biyo-büyümenin sağlanması için sabit nem ve yeterli oksijen içeriği olan toprak ortamına bakteriler karıştırılmıştır. Belli dozlarda toprağa ZnSO₄, MnSO₄, CuSO₄ gibi üreler verilmiştir. Belli sıcaklık ve sürelerde toprağın bu ürelere maruz kalması sağlanmıştır. 5 ve 10 haftalık arıtma çalışmaları sonrasında, GC-MS cihazında verimler değerlendirilmiştir. Araştırmacılar, PCB'nin parçalanmasında etkili olan mikroorganizmaların Pseudomonas ve faecalis olduğunu belirtmiş, ancak bunların doğrusal olarak etkilemediklerini gözlemlemiştir. Çalışma sonucunda, fitoremediasyon ve biyoagumentasyon (biyolojik büyüme) teknolojilerinin toprağa beraber uygulanması sonucu PCB'lerin giderimleri oldukça etkili seviyelerde gözlenmiş olup uygulama sonucunda toprakta PCB'lerin giderimi %56 seviyesinde görülmüştür.

Meckes ve ark. (1997) yaptığı bir çalışmada, EPA'nın yenilikçi teknoloji programı kullanılarak bir sistem tarafından gerçekleştirilen, solvent ekstraksiyon prosesi pilot ölçekli olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, topraktan, sedimentten ve tortudan organik kirleticileri gidermek için sıvılaştırılmış propan kullanılmıştır. 100 kiloluk kirlenmiş toprağa ekstraksiyon prosesi uygulanarak, değişkenlik gösteren değerler analiz edilmiştir. Bu proseste, PCB'lerin uzaklaştırılma verimleri % 91,4 ile % 99,4 arasında değişmiştir.

Lin ve ark. (2013) yaptığı çalışmada, kapasitör yağı ile kirlenmiş PCB kirliliği içeren topraklarda mikrodalga ışınları yardımıyla manganez dioksit (MnO₂) kullanılarak, farklı koşullar altında PCB'lerin topraktan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Çalışmada, 18 farklı PCB türü analiz edilmiş ve Σ_{18} PCB türü konsantrasyonu 1560 mg/kg olarak hesaplanmıştır. Oksidant olarak ilave edilen farklı MnO₂ tiplerinin yanı sıra başlangıçtaki su miktarı, MnO₂ ve sülfürik asit çözeltisinin etkileri de incelenmiştir. Çalışmada, farklı klor sayısına bağlı olarak giderilen PCB'ler sırasıyla, 2-klorlu türler %96 verimle, 3-klorlu türler %82,5 verimle, 4-klorlu türler %52 verimle, 5-klorlu türler %71,6 verimle giderilmiştir. En yüksek giderim 2-klorlu zayıf türlerde sağlanmıştır. Sürelerin değişmesi ve su ilaveleriyle yapılan çalışma kapsamında, MnO₂'nin sadece mikrodalga ışını emici özellikte olmadığı, aynı zamanda oksitleyici olarak da hareket ettiğini göstermiştir.

PCB'lerin topraktan giderilme verimlerinin su miktarının artmasıyla ve MnO₂ eklenmesiyle arttığını belirtmişlerdir. Toprağa suyun eklenmesiyle beraber mikrodalga ışınlarına maruz bırakılması sonucu reaksiyonlarda sıcaklık artışı olur ve suyun yüksek dielektrik kayıp faktörü olması sebebiyle PCB'lerin giderimine az da olsa katkı sağlar. PCB'lerin giderimi üzerinde sülfirik asidin etkisine bakıldığında, 1 mol/L'den az kullanılması durumunda giderimi olumlu etkilerken, fazla kullanıldığında giderimi negatif etkilediğini fark etmişlerdir. Çalışmada, toprağın mikrodalga ışınlarına maruz kalma süresinin PCB giderim verimliliğine etkisi de araştırılmış, artan sürenin PCB'lerin giderimini kolaylaştırdığı görülmüştür. Çalışmada, asidik koşullar altında PCB'lerin parçalanmasının etkili bir yöntem olmadığı ancak mikrodalga ışınları altında MnO₂ eklenmesiyle PCB kirliliğinin büyük oranlarda giderildiği ve bu yöntemin geliştirilmeye açık bir teknoloji olduğunu söylemişlerdir.

Liu ve ark. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, sodyum hidroksit (NaOH) kullanarak PCB'ler tarafından kirlenmiş toprağa termal desorpsiyon uygulaması yardımıyla mevcut kirliliğin giderimi hedeflenmiştir. Çalışmada, % 0,1, % 0,5 ve % 1 olarak 3 farklı dozda NaOH içeriği ile 300°C ve 600°C gibi farklı sıcaklıklarda araştırmalar yapılmıştır. Çalışma sonucunda, termal desorpsiyon ile PCB'lerin giderilmesi yönteminde detoksikasyonun (toksik etkilerin azaltılması) etkili olduğunu ve NaOH'in varlığının, prosesi belirgin bir klorsuzlaştırma ile arttırdığını göstermiştir. Öncelikle % 0,1 dozunda NaOH işleme tutulduğunda, 300°C'de giderim verimi % 84,8 iken, 600°C'de bu giderim veriminin % 98 olduğu belirlenmiştir. Ardından daha fazla doz kullanımına gidilerek çalışmadaki en yüksek doz denenmek istenmiş, % 1 dozunda NaOH ile 600°C'de giderim verimi % 99 olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar, NaOH içeriği ve sıcaklık arasındaki etkileşimin PCB bileşimini etkilediğini ve NaOH yardımıyla yüksek sıcaklığın 12 dioksin benzeri PCB'nin etkili oranda arttığını gözlemlemiştir.

Liu ve ark. (2015) tarafından yapılan bir başka çalışmada, bakır diklorürün (CuCl₂) hem klorlanmış aromatik bileşiklerin klorsuzlaştırılmasında hem de dioksin ve furanların oluşumunda önemli bir katalizör olması sebebiyle, PCB'ler, poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler) ve poliklorlu dibenzofuranlar (PCDF'ler) üzerindeki etkisi ve kirlenmiş toprakların farklı sıcaklıklara (300°C, 400°C, 500°C ve 600°C) maruz

kalmasıyla, termal desorpsiyon uygulaması incelenmiştir. PCB'lerin gideriminde CuCl_2 'ün varlığının, termal desorpsiyonu arttırdığı gözlemlenmiştir. 600 °C'de 1 saat süreyle ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra, PCB'ler için giderim verimi % 98,1'e ulaşmıştır. PCB'ler üzerindeki CuCl_2 'ün olumlu etkisi araştırılmış, CuCl_2 'ün 300°C'de, PCDF oluşumunu 2,35 konsantrasyon oranı ile katalize ettiği belirlenmiştir. CuCl_2 'ün PCDF formasyonu üzerindeki etkisinin, PCDF'lerin imhası yüksek sıcaklıkta baskın hale geldiğinden artan sıcaklıkla zayıfladığı görülmüştür.

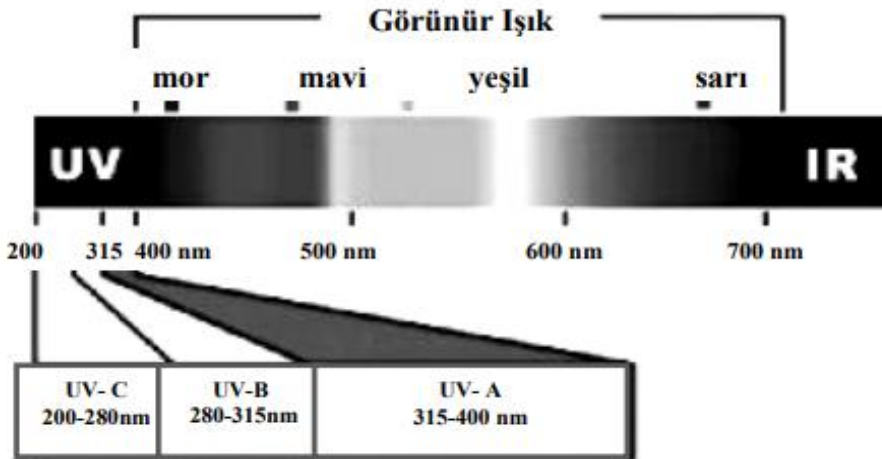
Zhu ve ark., (2012) yaptığı bir çalışmada, PCB'lerle kirlenmiş toprağın giderimi için TiO_2 katkı maddesi kullanılarak, fotokatalitik bozunma mekanizması araştırılmıştır. Toprak, Hidroksipropil-P-siklodekstrin (HPBCD) ve polioksietilen lauril eter (Brij35) ile yıkanarak, PCB'leri kirlenmiş topraktan çıkarmak için UV ışınları altında TiO_2 fotokataliziyle PCB ekstraktlarının toprak ekstraktlarında bozulması gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, yıkama süresini içeren yıkama koşulları, HPBCD/Brij35 konsantrasyonu ve topraktan PCB 28 türünü elde etmek için toprak kütlesinin çözelti hacmine oranı incelenmiştir. Çalışmada, hem HPBCD hem de Brij35'in iyi performans gösterdiğini belirtmişler ve HPBCD, genel olarak PCB'lerin fotokatalitik bozunma verimliliğini yavaşlattığını göstermiştir. Çalışmada, HPBCD ve Brij35 olarak kullanılan her iki solüsyonunda PCB'lerin giderimi üzerine etkileri, % 91,2 olarak hesaplanmıştır.

2.3.1. PCB giderimi için fotoparçalama yöntemi

Fotoparçalama, parçalanabilir moleküllerin doğal/yapay ışınları absorbe etmesiyle daha küçük parçalara ayrılması sürecini kapsamaktadır (Karaca 2013). Doğal bir arıtım yöntemi olan, güneş ışığıyla fotoparçalama bazı organik kirleticilerin gideriminde etkili olmaktadır (Sawney 1986). Diğer bir arıtım yöntemi olan ultraviyole (UV) ile PCB giderim yönteminde, PCB'lerin çoğu UV ışığı altında, güneş ışınlarının 280 nm'nin üzerindeki dalga boylarında kısmen örtüşmesiyle absorpsiyon gerçekleşmiş olmaktadır. Ancak, Hawari ve ark. (1992) çalışmasında, YUOB'lerin, 300 nm'nin üzerindeki dalga boyuna sahip ışınları absorblayamadığını ve tam parçalanma gerçekleşemediğini söylemektedir. Bu durum, bazı organik maddelerin büyük dalga boyuna sahip ışınlarla parçalanabilirken, bazılarının parçalanması için kısa dalga boyuna sahip yüksek enerjili ışınlar ihtiyacı duyulduğunu düşündürmektedir (Karaca 2013). YUOB'lerin dalga boyu

200-400 nm arasında değişen ve organiklerin parçalanması için kullanılan bu ışınım mor ötesi ışın (UV) olarak tanımlanmaktadır. Bu ışıma, 3 farklı kategoride değerlendirilmektedir. Yakın UV (320-380 nm), orta UV (200-320 nm) ve vakum UV'si (10-200 nm) olarak uygulanabilmektedir (Karaca 2013).

Fotoparçalama yönteminde farklı dalga boylarına göre yapılan ışımalar UV-A, UV-B ve UV-C ışınları kullanılarak, PCB'lerin giderimine katkı sağlanmaktadır. UV-A ışını, 320-400 nm dalga boyuna sahip olup, dalga boyu fazla, enerjisi ise az olan ışınlardandır. Dalga boyu fazla olduğu için ışınlar arasında sağlık açısından en zararlı ışın konumundadır. UV-B ışını, 280-320 nm dalga boyuna sahip olup, dalga boyu ve enerjisine bakıldığında UV bantından ortasında yer almaktadır. Bu ışına maruz kalan insanlarda bağışıklık sistemi hasarı görölmektedir. UV-C ışını, 200-280 nm dalga boyuna sahip, dalga boyu en az ancak enerjisi en fazla olan ışınlardandır. Deri ve göz teması sonucu ciddi hastalıklara yol açtığı için, maruz kalınması durumunda koruyucu önlemler alınmalıdır. Farklı dalga boylarına sahip 3 ışın Şekil 2.3'de görölmektedir.



Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrum

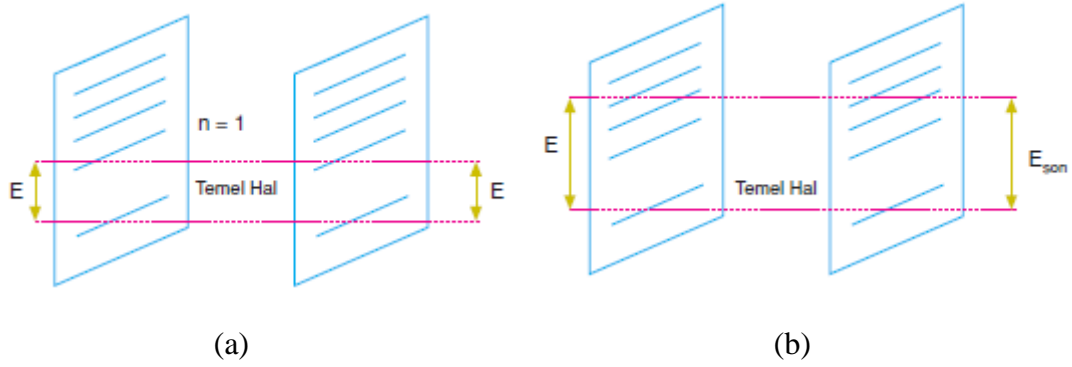
Elektromanyetik ışının özelliklerinin farklılaşmasıyla, dalga boyu ve frekansı değişmektedir. Frekanslar enerjiye bağlı olup, frekansın değişmesiyle enerjiler de farklılık göstermektedir. PCB'ler giderim yöntemleri, yukarıda bahsedildiği gibi açık hava koşullarında güneşin etkisiyle ve UV kullanımı ile etkili bir şekilde sağlanmakta olup, bazı katkı maddeleri ve foto-katalizörlerle de giderim yapılmaktadır.

2.3.2. Fotoparçalama mekanizması

Gıda, tarım, madencilik, tekstil sanayi, kozmetik, demir ve çelik sanayisi gibi pek çok alanda üretilen ürünlerin içindeki metallerin tayininde, emisyon ve absorpsiyon ilkelerinden faydalanılarak analizler yapılmaktadır. Absorpsiyon, ışınları etkilemektedir. Atomların oda sıcaklığında dışarıdan hiç enerji akışı olmamış hali “temel hal” olarak adlandırılmaktadır. Temel halde olan atomun belli yöntemler yardımıyla içindeki elektronları dışarıdan enerji alarak yüksek enerji düzeyine çıkarması olayına “uyarılma” denilmektedir. Işınlar katı, sıvı veya gaz fazından geçtiğinde, absorpsiyon yardımıyla ortamdan alınmakta ve ışının enerjisi atom, iyon veya moleküllere aktarılmaktadır. Absorpsiyondan etkilenen parçacıklar, temel halden uyarılmış hollere çıkarılmaktadır. Işının absorblanabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin, tam olarak absorpsiyon türlerinin temel hali ile uyarılmış hollerinden biri arasındaki enerji farkına eşit olması gerekir (March 1985).

Elektronlar, üst enerji düzeyine çıktığında kısa süre sonra aldıkları fazla enerjiyi foton (x ışını) olarak dışarı atmakta ve eski seviyelerine dönmektedirler. Atomların uyarılma yöntemleri, hızlandırılan elektronlarla, ısı enerjisiyle ve fotonlarla gerçekleşmektedir. Foton yardımıyla atomların uyarılması durumu, foton enerjisinin atomun uyarılma enerjisine eşit olması demektir (Karaca 2013). Sabit tutulan atoma belli mesafeden ard arda foton yani ışık demetleri gönderilmektedir. Atom, gelen foton enerjisini soğurmakta ve elektronlarını bir üst enerji seviyesine çıkartmaktadır. Eğer bu eşitlik söz konusu değilse, fotonun atom ile esnek çarpışması gerçekleşmekte ve foton enerji kaybetmeden atomdan ayrılmaktadır. Fotonun enerjisi atomun uyarılma enerjilerinden birine eşitse, esnek olmayan çarpışma gerçekleşmekte, buna fotonun kaybolması denilmektedir (Karaca 2013).

Şekil 2.4’de fotonun enerjisinin, atomun uyarılma enerjisine eşit olduğu ve olmadığı durumlar özetlenmektedir.



Şekil 2.4. (a) Temel haldeki atomun uyarılmaması (b) Atomun birden fazla foton yayınlaması (Anonim, 2019)

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi 1. durumda, atomun uyarılma enerji seviyesinden daha düşük enerjiye sahip elektronlar atomu uyarmaya yeterli olmamaktadır. Elektronlar esnek çarpışma yaparak aynı enerjiyle sistemi terk etmektedir. 2. durumda ise, üst enerji seviyelerinden birine uyarılan atom, iç enerji seviyelerinin farkına eşit birden fazla foton yayımlayabilir. Bu yayımlanan fotonun enerjisi, elektronun ilk ve son enerjilerinin farkını temsil etmektedir ($E_{\text{foton}} = E_{\text{ilk}} - E_{\text{son}}$).

Fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyon veren molekül önce ışık absorblayarak, elektronik olarak uyarılmış düzeye geçmekte ve uyarılmış durumda olan molekül, fazla enerjisini uzun süre uyarılmış şekilde tutamayacağından bırakması gerekmektedir (March 1985). Uyarılmış moleküller, etrafına enerji yayarak temel hale dönmek veya bir üst seviyeye çıkmak istemektedir. Moleküller enerji verme esnasında parçalanabilir. March (1985) yaptığı çalışmada, YUOB’lerin gideriminin bu şekilde olabileceğini düşünmüştür. Karaca (2013), uyarılan molekülün, ortamdaki çözelti ya da katalizör gibi katkı maddeleriyle elektron alışverişine girerek parçalanma sürecinin etkili hale gelebileceğini söylemiştir. Her bir fotonun enerjisi (E) şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$E = h \cdot \nu$$

h: Planck sabiti ($6,63 \cdot 10^{-34}$ j/s)

ν : ışık frekansı

PCB, PAH gibi YUOB'ların UV ve güneş ışınları yardımıyla parçalanmasına fotoparçalanma denilmektedir. Fotoparçalanmada verim, farklı değişkenlere bağlı olarak değişmekte olup, bunlar aşağıda sıralanmaktadır (Dhol 2005).

*Işığın dalga boyu ve şiddeti

*Katalizör kullanımı, kullanılan katalizörün tipi ve konsantrasyonu

*Kirleticinin fiziksel formu

Molekülün bir üst seviyeye uyarılması için gereken enerji miktarının fazla olması, ışığın frekansının da o derece fazla olmasını gerektirmektedir (Karaca 2013). Işığın dalga boyu ve frekans arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$\lambda = c / \nu$$

λ : Dalga boyu (nm)

c: Işık hızı ($3 \cdot 10^8$ m/sn)

ν : Işık frekansı (1/zaman)

Bazı YUOB bileşiklerinin parçalanması zor olduğundan, etkili parçalamanın gerçekleşmesi için frekansı büyük dalga boyu küçük olan yüksek enerjili ışınlar kullanılması gerekmektedir. PCB, PAH gibi organik maddeleri, yüksek enerjili UV ışınları kolaylıkla parçalayabilmektedir (Zhang ve ark. 2008, Ohura ve ark. 2008, Guieysse ve ark. 2004, Kubat ve ark. 2000).

2.3.3. Foto-katalizörler

PCB'ler de dahil olmak üzere organik maddelerin fotoparçalanmasında etkili bir yöntem katkı maddesi kullanımı ile giderim sağlamaktır. Katkı maddeleri, elektron kaynağı gibi davranmakta ve ışığın PCB molekülüne geçmesini kolaylaştırmaktadır. 300 nm'den fazla dalga boyuna sahip ışının absorblanmasını katkı maddeleri sağlamaktadır (Karaca 2013).

Titanyum dioksit (TiO_2), Dietilamin (DEA) ve Hidrojen peroksit (H_2O_2) katkı maddelerinin kullanımı, organik maddelerin UV ve güneş ışığı ile parçalanmasına katkı sağlamaktadır. Topraktaki PAH ve PCB bileşikleri için, UV ve güneş ışığı çalışmalarında kullanılan katkı maddeleri ve kullanım biçimi Çizelge 2.6’da verilmektedir.

Çizelge 2.6. Literatürdeki toprak matriksi çalışmalarında kullanılan katkı maddeleri

Katkı Maddesi - Metot	Form	Kaynak
TiO_2 - UV	Toz	Higarashi ve Jardim (2002)
TiO_2 - UV	-	Shaban ve ark. (2016)
DEA - UV	Çözelti	Lin ve ark. (2004)
DEA - Güneş ışığı	-	Lin ve ark. (1995)
DEA - Güneş ışığı	-	Lin ve ark. (2004)
H_2O_2 - UV	Çözelti	Silva ve ark. (2009)
H_2O_2 - UV	Çözelti	Kawahara ve ark. (1995)

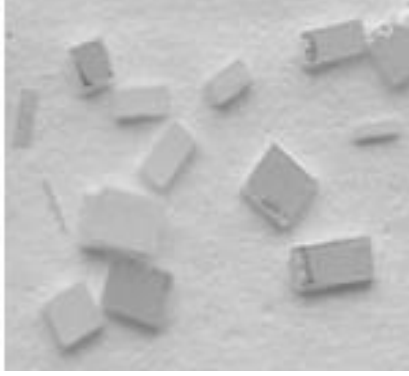
Çizelge 2.6’da görüldüğü gibi, güneş ışığı etkisi altında katkı maddesi yardımıyla giderim UV kullanımı ile giderime oranla araştırmacılar tarafından nadir çalışılmıştır. Genel olarak sentetik PCB’lerle kurulan UV düzeneği altında çeşitli katkı maddeleri kullanımıyla giderim çalışmaları yapılmıştır.

Katkı Maddesi Olarak TiO_2 ’nin Kullanımı:

TiO_2 gibi bazı fotokatalizörler, ışığı absorbe ederek klorlu organiklerin fotoparçalanma hızını arttırmaktadır. Titanyum dioksit ile ışınların absorblanması reaksiyon oluşumunu tetiklemekte ve PCB’lerin parçalanmasını hızlandırmaktadır (Karaca 2013). Bazı araştırmacılar, bu fotokatalistin toprakta PCB gibi kalıcı organik kirleticilerin fotoparçalanmasını sağladığını görmüştür (Huang ve Hong 2000, Borello ve Pramauro 1989, Zhang ve ark. 1993).

TiO_2 diğer katkı maddelerine oranla daha sık kullanılmaktadır. Bunun sebebi, yüzey alanının fazla olması, temininin kolay olması, toksik sonuçlar doğurmaması, asidik ve bazik ortamlarda kararlı kalması gibi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bazı araştırmacılar (Huang ve Hong 2000, Borello ve Pramauro, 1989, Zhang ve ark. 1993)

tarafından, diğerk katkı maddelerinden ayıran etkili bir özellik olarak TiO_2 fotokatalizörünün toprakta KOK'ların fotoparçalanmasını hızlandırdığını belirtmektedir. Kristal ve toz şeklinde olmak üzere TiO_2 'in iki formu gösterilmektedir (Şekil 2.5).



Kristal form

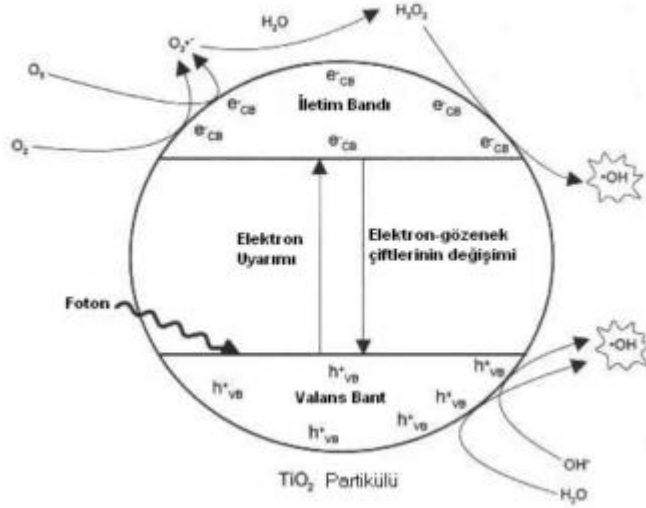


Toz form

Şekil 2.5. TiO_2 formları

Günümüzde de, titanyum dioksit malzemesi, farklı alanlarda (boya, kozmetik, gıda, kağıt, kaplama, plastik ürünleri vs.) yaygın olarak kullanılmaktadır. PCB'lerin bertarafında etkili olan bu katkı maddesinin, fotokatalitik özelliğinin fark edilmesiyle kullanım alanları artmıştır (Fujishima ve Honda 1972). TiO_2 , anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahip olup, yarı iletken özelliğiyle bilinen TiO_2 'in anatazı, en yüksek fotokatalitik aktivite yeteneğini göstermektedir (Fujishima ve ark. 2000). Bahsedilen fotokatalitik özellik kapsamında, katı matriks içerisindeki atom ya da moleküller, kısa mesafede kristalleri oluşturmakta olup, bu kristallerin içerisinde izinli ve izinsiz (yasak) enerji bantları bulunmaktadır (Karaca 2013). İzinli enerji bantları iki çeşit olup, değerlik elektronlarının bulunduğu enerji bantına valans bantı ve bu valans bantının üzerinde yer alan boş bir enerji bantına ise iletkenlik bantı denir (Anonim 1998). Valans bantındaki elektronların kopabilmesi için gerekli olan minimum enerji sebebiyle, hareketli yük taşıyıcılarının valans bantı ve iletim bantı arasındaki enerji bölgesinde bulunmaları mümkün olmamaktadır. Bu iki bant arasında kalan bölgeye yasak bölge, izinsiz banta ise yasak enerji bant aralığı denilmektedir (Karaca 2013).

TiO₂, yasak bant aralığı enerjisine eşit ya da daha fazla enerjiye maruz kalırsa valans bantındaki elektron iletkenlik bantına çıkmaktadır (Karaca 2013). Bu durumda valans bantında pozitif yüke sahip boşluk oluşmaktadır. Şekil 2.6'da TiO₂'in çalışma mekanizması görülmektedir.

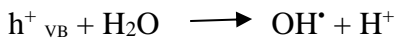
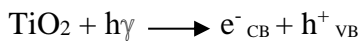


Şekil 2.6. TiO₂ çalışma mekanizması

TiO₂ yüzeyinde, OH⁻ iyonları ve H₂O moleküllerini tutmaktadır. Turchi ve Ollis (1990), asidik ve bazik ortamlarda TiO₂ yüzeyindeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile hidroksil radikali (OH•) oluşturmak üzere oksidasyon yaptığını belirtmişlerdir. Oluşan boşluklar ve hidroksi radikalleri güçlü oksidantlar olup, organik maddeyi ortadan kaldırmak için kullanılmaktadır (Fujishima ve ark. 1999).

Yukarıda TiO₂'in çalışma mekanizmasından her ne kadar bahsedilse de birincil basamak fotokatalitik mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Al-Ekabi ve Seprone 1988).

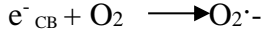
TiO₂ taneciği yüzeyindeki bant boşlukları H₂O ve OH⁻ ile reaksiyona girerek OH• radikalini oluşturmaktadır (Karaca 2013).



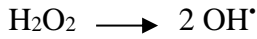
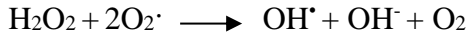
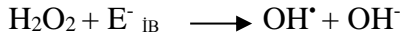
e^-_{CB} : İletim bantındaki elektron

h^+_{VB} : Valans bantındaki boşluk

Ayrıca iletim bantındaki elektron O_2 ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit ($O_2^{\cdot-}$) anyonik radikallerini oluşturmaktadır.



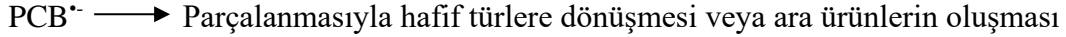
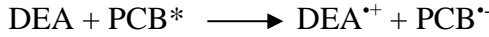
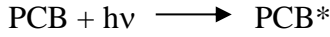
Oluşan H_2O_2 'nin parçalanmasıyla OH^- meydana getirmekte ve elektron alıcısı olarak davranmaktadır (Akbal ve Balkaya 2002).



TiO_2 'in karakteristik özelliklerinden birisi, boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların redükleme güçlerinden daha fazla olmasıdır (Şam ve ark. 2007). Katalistin yüzeyinde, adsorplanmış tek bir su molekülü tabakası olup, bu su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksi radikalleri oluşmaktadır (Karaca 2013). Bu radikaller, başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız moleküller) oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girmektedir (Şam ve ark. 2007). Ortamda moleküler oksijen olduğunda, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girmektedir. Bu radikaller, kısa zamanda organik bileşikleri tamamen parçalamakta ve karbondioksit ile suya dönüştürmektedir (Fujishima ve ark. 1999). Bu sırada elektron-boşluk çiftlerinde üretilen elektronlar, havada oksijeni redüklemek (elektronun artması) için kullanılmaktadır. Suyu göre oksijeni redüklemek nispeten kolay olması sebebiyle, oksijen, süperoksijen radikal anyonu ($O_2^{\cdot-}$) üretmektedir (Şam ve ark. 2007). Bu anyon peroksil radikale tutunmakta ve kararsız ürün oluşturmaktadır. Bu kararsız ürün, en az dört oksijen içerdiğinden, bir karbondioksit üretmek için klorlu yapıyı parçalama olayını gerçekleştirmektedir (Fujishima ve ark. 1999).

Katkı Maddesi Olarak DEA'nın Kullanımı:

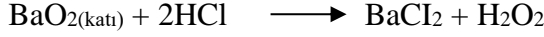
DEA bir elektron kaynağı olarak işlev gören etkili bir ışığa duyarlılaştırıcı olmaktadır. Bu fotokatalizör, elektron transferi yoluyla fotoparçalanma reaksiyon zincirini başlatmaktadır (Lin ve ark. 2004). PCB gibi organik maddelerin parçalanmasında elektron kaynağı görevi görmektedir. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, bileşiğin yapısındaki azotun, elektronlarını serbest bırakması için uyarılması gerekmektedir. PCB bileşiği ışınla uyarıldığında (PCB*) haline gelmekte ve uyarılmış haldeki (PCB*) yüksek enerjili ve kararsız bir enerji seviyesine sahip olduğu için ortamdaki fotokatalizörle etkileşime girmek istemektedir. Lin ve ark. (2004) yaptığı bir çalışmada, PCB'lerin, DEA'deki bağ yapmamış elektronlardan aldıktan sonra anyonik PCB radikallerine dönüştürüldüğünü ve bu esnada katyonik DEA radikallerinin oluşturulduğunu belirlemektedir. PCB'lerin DEA katkı maddesi ile giderim reaksiyonları aşağıda belirtilmektedir.



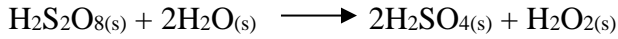
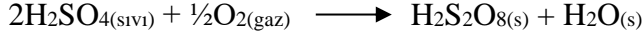
PCB radikali yüksek enerjili ve kararsız olması sebebiyle, molekül içerisinde parçalanmakta ve ağır türlerin hafif türlere dönüşmesine neden olmaktadır. Hafif PCB türlerinin buhar basınçları yüksek olduğu için, buharlaşma eğilimi göstermektedir (Karaca 2013). Parçalanma reaksiyonları tamamlandığında DEA fotokatalizör olduğundan, ortamdaki su vb. bileşiklerden elektron alarak başlangıçtaki haline dönmekte ve bu prosten herhangi bir değişime uğramadan çıkmaktadır.

Katkı Maddesi Olarak H₂O₂'nin Kullanımı:

H₂O₂ ilk kez 1818 yılında Thennard tarafından yaş kimyasal metot yardımıyla, baryum peroksit ve nitrik asidin tepkimesinden üretilmektedir. Zaman içerisinde hidroklorik asit, hidroflorik asit gibi asitlerle de aynı tepkimeler denenmekte ve başarılı olmaktadır (Dişlen ve Serin 2008). H₂O₂, kimyasalını oluşturma tepkimelerinin reaksiyonları aşağıda verilmektedir.



Bu reaksiyonla H₂O₂ üretilmekte ardından reaksiyon kaplarında aşınma olması sebebiyle, ilerleyen yıllarda suyun elektrolizi üzerinden H₂O₂ üretimi denenmekte ve 1878 yılında ilk üretimi gerçekleşmekte olup, bu reaksiyon aşağıda verilmektedir.



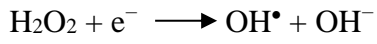
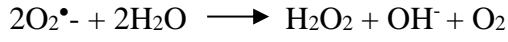
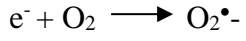
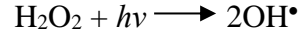
Bu yöntemde sülfürik asitin, platin anotlu ve kurşun katotlu bir elektroliz cihazından geçerken katoda uygulanan 70 amp/dm²'lik akım ve reaksiyon ortamından 8°C'dan düşük sıcaklıkla geçmesi sağlanmakta ve o sırada oksijen bağlanmaktadır (Dişlen ve Serin 2008). Elde edilen ürünlerden H₂S₂O₈ 100°C'de distile edilmekte ve ortamdaki H₂O₂ ayrılmaktadır (Terem, 1968).

H₂O₂, maliyeti düşük olması sebebiyle organiklerin gideriminde sıklıkla kullanılan bir kimyasal görevi görmektedir. Doğası gereği güneş ışığı tarafından uyarıldığında elektron alıcısı olup, ortamdaki elektronlarla reaksiyona girerek hidroksil radikalleri oluşturmaktadır. Bu hidroksil radikalleri, organik kirleticilerin mineralleşmesini meydana getirmektedir. 300 nm'nin altındaki dalga boylarında, H₂O₂ iki hidroksil radikaline bölünmekte ve fotoparçalanma sürecine katkıda bulunmaktadır.

UV-H₂O₂ Uygulaması:

H₂O₂, UV ışınlanmasıyla ışık enerjisini (*hν*) absorbe ederek O-O bağlarını koparır. Bu durum, reaksiyon hızının kritik adımlarından olan aktive edilmiş OH•'ın (OH• radikali) üretilmesine yol açmaktadır (Chiou ve ark., 2007). H₂O₂, bu üretim sürecini oluşturan ve fotoparçalanmaya katkı sağlayan bir kimyasaldır. Barkat ve ark. (2005) yaptığı bir çalışmada, H₂O₂'nin, elektron rekombinasyon şansını azaltması açısından oksijenden daha iyi bir elektron alıcısı olduğunu öne sürmektedir. UV ışığı etkisiyle H₂O₂'nin fotolize uğraması sonucu oluşan hidroksil radikalleri, uyarılma sırasında oluşturulan elektronlarla reaksiyona girmekte olup, elektron rekombinasyonuna maruz kalma olasılığını azaltır (Qin ve ark., 2006). Oluşan süperoksit radikali (O₂•-) hidroksil

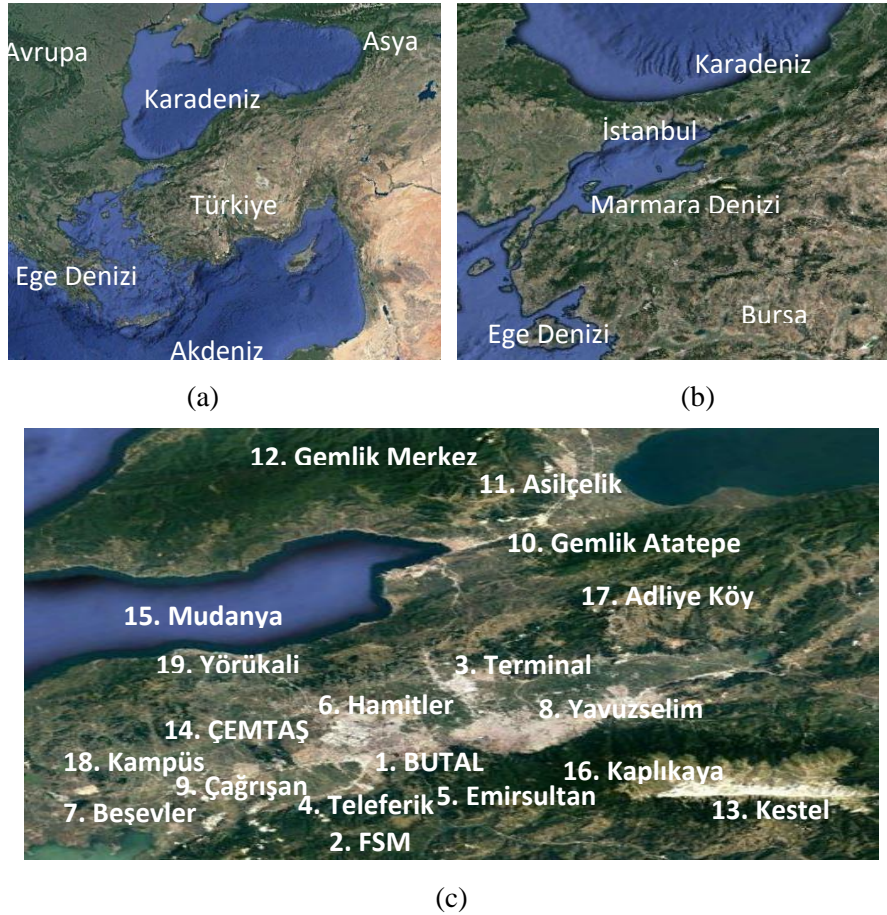
radikallerine kıyasla fotokatalitik reaksiyon oranını etkilemekte daha az baskındır (Bekbölet, 2010; Dasary ve ark., 2010). Smith ve ark. (2004) H₂O₂'nin süperoksitin reaktivitesini arttırması açısından etkili bir kimyasal olduğunu ifade etmektedir. Fotokatalitik reaksiyonla radikal oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir:



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Araştırma Bölgesinin Tanımı

Bursa, 2018 yılı Türkiye İstatistik Kurumu verisine göre 2.994.521 kişilik nüfusa sahip bir sanayi kenti konumundadır. Aynı zamanda, tarihi ve doğal yapısı bakımından önemli değerlere sahip olan Bursa, tekstil, otomotiv, demir-çelik, gıda ve deri endüstrileriyle de bir endüstri kenti olarak kabul edilmektedir. Küçük ve orta ölçekli birçok endüstri tesisleri bulunmakta ve bu tesisler şehirde dağınık olarak yer almaktadır. Endüstrileşmeyle birlikte nüfusu hızla artan Bursa, İzmir, Ankara ve İstanbul gibi şehirlerin kesişim noktasında bulunmaktadır. Araştırmacılar, Marmara Bölgesi'nin, Türkiye imalat sanayi katma değerinin ve sanayi istihdamının yaklaşık yarısını oluşturduğunu söylemektedir (Akgüngör 2003, Salihoğlu 2010).



Şekil 3.1. Türkiye (a), Marmara bölgesi (b), Araştırma bölgesi (c), Örnek alınan noktaların gösterimi

Bursa'da hava kirliliğine sebep olabilen klasik kirleticiler (SO_2 , NO_x , PM, CO) ve iz kirleticilerin (Organik ve inorganik bileşikler) kaynakları, organize sanayi bölgelerinde yoğun olmakla beraber şehirde de dağınık olarak bulunabilmektedir (Taşdemir ve ark. 2006, Esen ve ark. 2006). PCB'lerin hava yoluyla uzun mesafeler kat etmesi sebebiyle tahmin edilmeyen noktalarda da toprakta PCB kirliliğine rastlanılmaktadır. Ayrıca nüfusun artması ve çarpık kentleşmenin bir getirisi olarak Bursa'da, çöp deponi sahası, arıtma tesisi, yakma tesisi, endüstriyel tesisler gibi çevre kirliliğine sebep olabilecek kaynaklar kentin içerisinde kalmaktadır. Dolayısıyla örnekleme yerleri seçilirken her ne kadar benzer özellikte olmayan noktalar seçilmeye çalışılsa da kentin yapısı gereği keskin bir ayırım yapmak oldukça güçtür.

3.2. Örnek Alma Noktalarının Belirlenmesi ve Örnekleme Çalışmaları

Yüzey topraklarında biriken PCB miktarlarının tespit edilmesi amacıyla, toprak örnekleri yaklaşık 10 m^2 'lik bir alan içerisinde, dört farklı noktadan alınan yüzeysel toprakların (0-5 cm) karıştırılması ile elde edilmiştir. Alınan 100-150 g toprak örneğinden büyük taşlar ve bitkiler ayıklanıp alüminyum folyoya sarılarak laboratuvara getirilmiştir. Örnekleme çalışmaları esnasında toprak sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Örnekler 2 mm'lik elekten elendikten sonra 10 g tartılarak PCB ön işlemleri için amber renkli şişeye alınmıştır. Toprakların pH'ı 2 g toprağa 5 mL saf su ilave edilip (1/2,5) 5 dakika karıştırıldıktan sonra Metler Toledo Marka pH metre ile ölçülmüştür. Toprak örnekleri 105°C 'de 24 saat bekletilerek katı madde (KM) değerleri belirlenmiştir. Örneklerin TOK içerikleri standart metoda göre (Metod 5310B) tespit edilmiş olup, SSM-5000 Shimadzu TOC Analizatörü (TOC-V CPN) cihazı kullanılmıştır. Örnekleme çalışması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Örnek alma

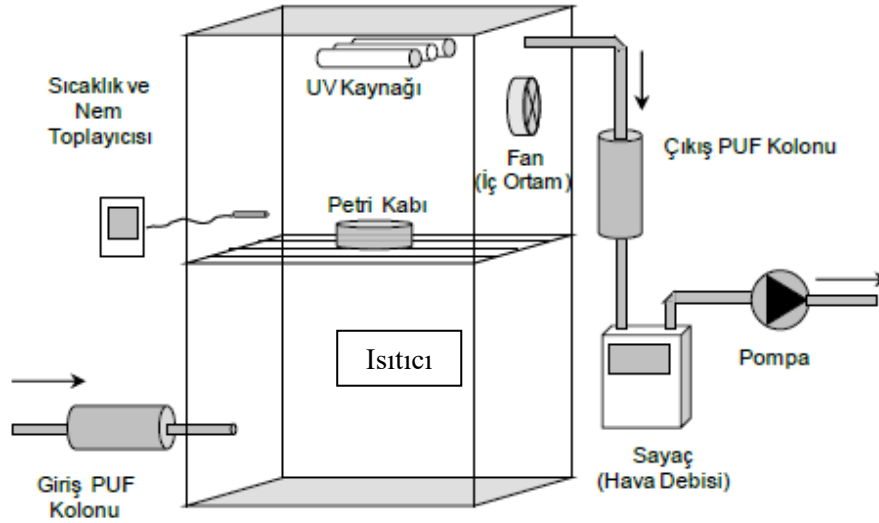
Bursa'daki kirletici kaynaklar göz önünde bulundurularak yoğun kirliliğe maruz kalması muhtemel bölgeler (endüstriyel, yerleşim, trafik) ve nispeten temiz olması beklenen bölgelerden (kırsal) toprak örnekleri alınmıştır. Bu projede, toprak kullanım amaçlarına göre 5 farklı alandaki PCB kirliliğinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, 2015 yılının kış ve yaz mevsiminde Bursa ili sınırlarında yer alan endüstriyel alanlardan (5 adet örnek), yerleşim alanlarından (5 adet örnek), trafiğin yoğun olduğu alanlardan (3 adet örnek) ve kırsal alanlardan (6 adet örnek) örnek alınmıştır. Ayrıca, birçok PCB kirlilik kaynağının etkisinde kalan (trafik-yerleşim-kömür kullanımı) 1 noktadan da yüzeysel toprak örneği alınmıştır. Örnekleme noktalarının özellikleri ve mevsimsel karakterizasyonu Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Örnekleme noktalarının mevsimsel karakterizasyonu

Örnekleme Noktası	Sıcaklık(°C)		pH		Katı Madde(%)		TOK(%)	
	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz	Kış	Yaz
1.Trafik	17	33	9,1	8,5	88	88	1,3	4,2
2.Endüstriyel	15	32	8,9	8,4	83	91	2,9	3,9
3.Trafik	6	34	9,5	8,7	93	98	0,6	0,8
4.Yerleşim	6	19	8,6	8,2	78	87	2,7	2,4
5.Yerleşim	8	24	8,2	8,5	85	88	2,6	2,4
6.Yerleşim	12	33	8,4	8,1	86	94	2,5	2,1
7.Yerleşim	12	27	8,5	6,5	87	91	1,0	1,3
8.Trafik	12	34	9,3	8,5	92	90	6,0	1,8
9.Trafik-Mangal-Yerleşim	16	32	9,4	6,4	94	98	4,8	5,8
10.Endüstriyel	7	30	9,4	8,1	88	93	3,1	4,1
11.Endüstriyel	15	24	8,9	8,6	87	91	2,1	2,8
12.Yerleşim	17	25	8,7	9,0	91	93	1,1	0,8
13.Endüstriyel	16	27	10,1	9,7	88	92	2,7	3,8
14.Endüstriyel	14	29	8,6	9,1	87	93	2,4	1,7
15.Kırsal	14	35	8,5	8,2	84	97	1,1	0,8
16.Kırsal	9	28	8,9	9,0	89	92	0,1	0,9
17.Kırsal	2	21	8,9	8,0	81	93	1,2	1,9
18.Kırsal	16	23	8,8	7,5	81	95	1,6	1,9
19.Kırsal	18	27	8,5	8,3	75	93	6,0	5,5

3.3. PCB Gideriminde Kullanılan UV Düzeneği ve Özellikleri

PCB giderim çalışması kapsamında kullanılan düzenek Şekil 3.3’de görülmektedir. Düzenek, UV ışınlarının ve sıcaklığın PCB bileşikleri üzerindeki etkilerini belirlemek için tasarlanmış ve paslanmaz çelikten dizayn edilmiştir. PCB girişini önlemek ve konsantrasyonun değişmemesi amacıyla düzenekte organik içeriği olmayan malzemeler kullanılmış olup, bu düzeneğin boyutları 45*30*55 (en*boy*yükseklik) cm olarak tasarlanmıştır. İç ortam havasını homojen hale getirmek için sağ yan yüzeye metal fan yerleştirilmiştir. Hazırlanan toprak örnekleri 8 cm çaplı cam petri kaplarına serilmiş ve ızgara şeklindeki bölüme (raf) yerleştirilmiştir. Raf ile UV kaynağı arasında 18 cm mesafe bulunmaktadır.



Şekil 3.3. PCB giderim uygulamalarında kullanılan düzenek

Tasarlanan düzenekte literatürdeki ilgili diğer çalışmalardan (Zhang ve ark. 2008, Zhao ve ark. 2004) farklı olarak UV uygulamalarında iç ortam havası PCB’lerden arındırılmaktadır. Düzenek dışında da PCB konsantrasyonunu etkileyen ortam havası olabileceğinden dolayı, düzeneğe giren havanın PCB’lerden arındırılması için bu şekilde bir önlem alınmaktadır. Her ne kadar önlem alınsa da düzenek içerisine giren PCB kirliliği olabileceği düşünülüp, UV düzeneğinin girişine PUF kolonu yerleştirilmektedir. Bu sayede, topraktan buharlaşan PCB’lerin tutulduğu PUF kolonuna dış ortam havasındaki PCB’lerin girmesi önlenmektedir. Böylece, havadaki mevcut PCB’lerin

toprağa geçişi engellenmektedir. Düzenekte, iç ortam sıcaklığı düzenli olarak kontrol edilmiş, nem ve sıcaklık takibi HOBOS-THB M002 marka sensörlerle sağlanmıştır. Bu veriler H21-002 HOBOS marka veri derleyicide toplanmış olup, devamlı olarak kayıt altına alınmıştır.

3.4. PCB Giderim Uygulamaları

PCB kirliliğinin en yüksek çıktığı noktalardan olan 11 nolu (Asilçelik-Endüstriyel) örnekleme noktasından alınan toprak örneklerinde PCB giderim uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda açık havada ve UV düzeneğinde PCB giderim çalışmaları yapılmıştır. Her bir PCB giderim uygulaması sonunda toprakta kalan PCB konsantrasyonu ve toprakta başlangıçtaki PCB konsantrasyonu dikkate alınarak % PCB giderim verimleri hesaplanmıştır. % PCB giderim verimlerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik (Eşitlik 1.1) aşağıdaki gibidir:

$$\% \text{PCB Giderim Verimi} = \frac{\text{Giriş PCB}_{\text{toprak}} (\text{ng/g KM}) - \text{Kalan PCB}_{\text{toprak}} (\text{ng/g KM})}{\text{Giriş PCB}_{\text{toprak}} (\text{ng/g KM})} \times 100$$

(Eşitlik 3.1)

% PCB Giderim verimi: 24 saat PCB giderim uygulaması sonundaki PCB giderim verimi
Giriş PCB_{toprak}: PCB giderim uygulaması öncesi toprakta PCB konsantrasyonu
Kalan PCB_{toprak}: PCB giderim uygulaması sonrası toprakta kalan PCB konsantrasyonu

3.4.1. Açık hava koşullarında katkı maddeleriyle gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları

Açık hava koşullarında çimento fabrikası yakınından alınan örnekler öncelikle herhangi bir katkı maddesi içermeden analiz edilmiş, ardından TiO₂, H₂O₂ ve DEA katkı maddeleri içeren 4 örnek grubu hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan TiO₂'in yüzey alanı $\approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$ olup ortalama partikül çapı 20 nm, yoğunluğu 0,1 g/cm³ ve pH'ı 4'tür. DEA'in yoğunluğu 0,7 g/cm³ (20 °C'de) ve pH değeri 13'tür. H₂O₂ %35'lik olup yoğunluğu (20 °C) 1,11 g/cm³'tür. Katkı maddesi ilave edilen ve edilmeyen toprak örneklerinde açık hava uygulamaları eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler 24 saat boyunca açık

havada bekletilmiştir. İlk grupta, topraklar cam petri kabına serilmiş ve herhangi bir katkı maddesi ilave edilmemiştir. Diğer örnek gruplarında ise toprak kuru ağırlığının sırasıyla %1, %10 ve %20'si kadar TiO₂, DEA ve H₂O₂ eklenen topraklar aynı koşullara (açık hava, 24 saat) maruz bırakılmıştır. Her bir PCB giderim uygulaması sonunda toprakta kalan PCB konsantrasyonu ve toprağın başlangıçtaki PCB konsantrasyonu dikkate alınarak % PCB giderim verimleri hesaplanmıştır. Test edilen değişkenler ve dozlar Çizelge 3.2'de verilmiştir. Tüm PCB giderim uygulamaları 2 tekrarlı yapılmış ve hesaplamalarda ortalama değerler kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Açık havada gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları

Amaç	TiO ₂ Dozu (%)	DEA Dozu (%)	H ₂ O ₂ Dozu (%)
Açık Hava Etkisinin Belirlenmesi	0	0	0
TiO ₂ 'nin Etkisinin Belirlenmesi	1	0	0
	10	0	0
	20	0	0
DEA'nin Etkisinin Belirlenmesi	0	1	0
	0	10	0
	0	20	0
H ₂ O ₂ 'nin Etkisinin Belirlenmesi	0	0	1
	0	0	10
	0	0	20

3.4.2. Düzenekte gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları

Yapılan UV çalışmasında, sıcaklık ve kimyasal kullanımı ile UV etkisi altında PCB'lerin giderimi hedeflenmiştir. Sıcaklık - UV uygulamalarında; Karıştırılarak homojen hale getirilen toprak örneğinden 10 g alınıp, cam petri kabına metal kaşık yardımıyla sıkıştırma işlemi yapılmadan 5 mm kalınlığında serilmiştir. UV ışınlarının etkili bir şekilde toprak örneğine ulaşabilmesi için sıkıştırma yapılmamakta olup, aynı zamanda toprağa herhangi bir sıvı girişi olmadan, toprak doğal halinde bırakılmaktadır.

H₂O₂ - UVA uygulamalarında; Homojen hale getirilen toprak örneği, petri kabına 5 mm kalınlığında 10 g olacak şekilde serilmiştir. Belli dozlarda (%0, %1, %10, %20) H₂O₂ kimyasalı petri kabındaki toprağa ilave edilip homojen karışım sağlanmıştır. Mor ötesi ışık kaynağı olarak UVA lambaları kullanılmıştır. TiO₂ - UVC uygulamalarında; Homojen karışım sağlanan toprak örneği, petri kabına 5 mm kalınlığında 10 g olacak şekilde serilmiştir. %0, %1, %10 ve %20 dozlarında TiO₂ kimyasalı ilave edilerek toprak homojen olana kadar karıştırılmıştır. Bu çalışmayla, sıcaklığın ve UVC ışınlarının farklı dozlarda TiO₂ kullanımıyla PCB'lerin giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Düzenekteki PCB giderim uygulamalarının gösterimi aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.3). Çalışmalarda UVA ve UVC ışık kaynağı olmadan 18 °C ve 30 °C'de PCB'lerin gideriminin belirlenmesi, ardından UVC-TiO₂ ve UVA-H₂O₂ uygulamaları kapsamında farklı dozların kullanılması ve sıcaklığın arttırılmasıyla PCB'lerin giderimine etkisini belirlemek hedeflenmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Düzenekte gerçekleştirilen PCB giderim uygulamaları

	UVA	UVC	Sıcaklık (°C)	TiO ₂ Dozu (%)	H ₂ O ₂ Dozu (%)
UVA Uygulamaları	+	-	18	-	-
	+	-	30	-	-
UVC Uygulamaları	-	+	18	-	-
	-	+	30	-	-
UVC-TiO ₂ Uygulamaları	-	+	18	1	-
	-	+	18	10	-
	-	+	18	20	-
	-	+	30	1	-
	-	+	30	10	-
	-	+	30	20	-
UVA-H ₂ O ₂ Uygulamaları	+	-	18	-	1
	+	-	18	-	10
	+	-	18	-	20
	+	-	30	-	1
	+	-	30	-	10
	+	-	30	-	20

3.5. Temizleme Prosedürü

Deneyle sırasında kullanılan cam malzemeler, birkaç kez musluk suyuyla yıkanmıştır. Ardından sırasıyla malzemeler, metanol (MeOH) ve Diklorometan (DCM) ile çalkalanıp etüvde 110 °C’de 4 saat kurutulmuştur. Kurutulan cam malzemeler, alüminyum folyoyla sarılmış, hava ile teması engellenmiştir. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) behere konulup ağızları alüminyum folyo ile gevşek bir şekilde kapatıldıktan sonra 450 °C’lik fırında 24 saat bekletilmiştir. Desikatörde soğutulan Na₂SO₄ cam şişede bulundurulmuştur. Örnek şişeleri, cam yünü ve vialler Na₂SO₄ kullanımından önce 450 °C’de 4 saat boyunca kül fırınında yakılmış, soğuma işleminden sonra folyoya ile sarılı bir şekilde saklanmıştır.

3.6. Toprak Örneklerinin Ekstraksiyonu

Örnek alma sonrasında laboratuara getirilen toprak örnekleri, derin dondurucuda saklanmıştır. Oda sıcaklığında çözünerek çeşitli çöp ve iri taşlardan ayıklanan toprak örneklerinden 10’ar gram alınıp tartıldıktan sonra, kahverengi cam şişelere konularak, üzerine hacimce (1/1:v/v) oranında diklorometan/petroleteri (DCM/PE)’den oluşan 30 mL’lik solvent karışımı ilave edilmiştir. Bu karışımın üzerine 1 mL verim standardı (surrogate) eklenerek, orbital çalkalayıcıya hazır hale getirilmiştir. Surrogate, PCB 14, PCB 65 ve PCB 166’yı içerir. Örnekler, orbital çalkalayıcıda 200 rpm’de 5 saat çalkalanmıştır. Orbital çalkalayıcı, toprak örnekleri ile DCM/PE karışımının homojen dağılımını sağlamıştır. Orbital çalkalayıcıdan alınan toprak örnekleri, 35 kHz Bandelin Sonorex Digitec marka ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Çalışmada kullanılan orbital çalkalayıcı ve ekstraktör aşağıdaki gibidir (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5).



Şekil 3.4. Orbital çalkalayıcı



Şekil 3.5. Ultrasonik ekstraksiyon

Ekstrakte edilen örnekler, 110 mm çaplı Sartorius Stedim marka cam elyaf filtreden toprak şişede kalacak şekilde süzölmüştür. Daha sonra kahverengi cam şişe dibinde kalan toprak üzerine tekrar 25 mL DCM/PE (1/1:v/v) eklenip ikinci kez 30 dakikalık ekstraksiyona tabi tutulmuş ve filtrasyon işlemleri tekrarlanarak filtratlar birleştirilmiştir. Ultrasonik banyoda yapılan ekstrakte işlemleri, toprakta bulunan organikleri çözelti içine almak için uygulanmıştır. Bu aşamadan sonra toprak yerine içinde organiklerin bulunduğu sıvı çözelti ile deneylere devam edilmiştir.

3.7. Toprak Örneklerinin Yoğunlaştırılması

Ekstraksiyon işleminin ardından örnekler, döner buharlaştırıcıda (30 rpm, 25°C) buharlaştırılarak hacimleri 5 mL'ye düşürülmeye kadar bekletilmiştir. Burada, solvent hacmi azaltılıp PCB konsantrasyonu artırılmış, döner buharlaştırıcı ile solvent değişimi yapılarak örnekler HEX içine alınmıştır.



Şekil 3.6. Döner buharlaştırıcı

Buharlaştırıcı balonuna alınan ve hacmi 5 mL'ye düşürülen örneklerin içine, 15 mL HEX ilave edilir, hacim döner buharlaştırıcı veya azot gazı yardımıyla 2 mL'ye düşürülür. Bir sonraki aşamaya geçene kadar şişeler etiketlenip dondurucuda saklanmıştır.

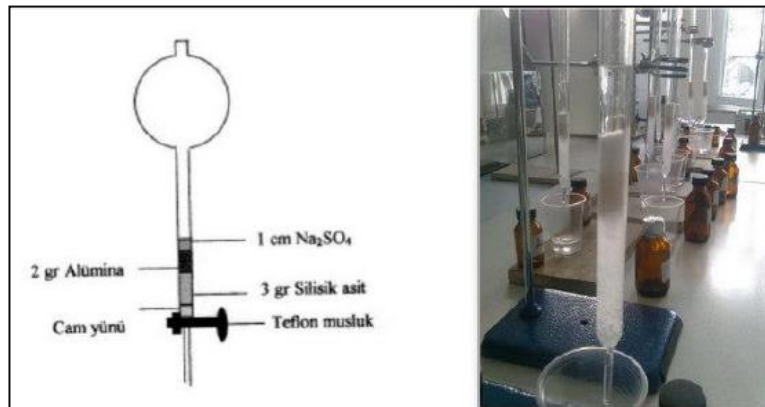
Şekil 3.7.'de döner buharlaştırıcıdan çıkan örneklerin azot gazı ile miktarının azaltıldığı deney görülmektedir.



Şekil 3.7. Azot gazı ile hacim azaltma

3.8. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma

Azot gazıyla hacmi 2 mL'ye düşürülen örnekler, fraksiyonlarına ayrılmak üzere kolona yerleştirilmiştir. Temizleme kolonunun en altında cam yünü bulunur ve örnekler, içerisinde sırasıyla 3 g deaktive silisik asit, 2 g deaktive alümina, 1 g aktive Na_2SO_4 bulunan ve iç çapı 1,5 cm olan cam kolondan geçirilerek temizlenmiş ve fraksiyonlarına (PAH, PCB) ayrılmıştır (Taşdemir ve ark. 2005; Cindoruk ve ark. 2007). Temizleme kolonu, çözelti içine geçen diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Temizleme kolonu

Silika ve alümina hazırlığında Taşdemir ve ark. (2009)'un tanımladığı prosedür uygulanmıştır.

Silika için;

Aktivasyon: Silisik asit (Fluka 60780, Silicic Acid Hydrate) (Silika jel) 300±20 °C'lik fırında ağzı alüminyum folyo ile kapalı beherde bir gece bekletilir. Oda sıcaklığına gelene kadar beklendikten sonra tartılır ve teflon kapaklı şişelerde saklanır. Hazırlanan preparat 12 saat içinde kullanılır.

Deaktivasyon: Ağırlıkça % 3 olacak şekilde (3 g silisik asite enjektör ile 100 µL) saf su ilave edilir. İyi bir karışım sağlanana kadar kapağı kapatılıp karıştırılır ve teflon kapaklı şişelerde saklanır.

Alümina için;

Aktivasyon: Alümina (Fluka 17994 Aluminum Oxide for Chromatography) ağzı alüminyum folyo ile sarılı beherde 450±20 °C'lik fırında bir gece bekletilir. Oda sıcaklığına gelene kadar beklendikten sonra tartılır ve teflon kapaklı şişelerde saklanır.

Deaktivasyon: Ağırlıkça % 6 olacak şekilde (2 g silisik asite enjektör ile 120 µL) ile saf su ilave edilir. İyi karışım için kapağı kapatılıp çalkalanır ve teflon kapaklı şişelerde saklanır. Deaktive edilen kimyasallar 12 saat içinde kullanılır.

Fraksiyonlara ayırma işleminde, temizleme kolonu kullanılmadan önce 20 mL DCM ve ardından 20 mL PE ile yıkanarak herhangi bir kirliliğe karşı temizlenmiştir (Taşdemir ve Holsen, 2005). Kolonun altına PCB fraksiyonunu toplayacak şekilde şişe konulmuş ve ardından 2 mL örnek kolona boşaltılmıştır, bu esnada uçuculuğun önlenmesi için kolonun başı alüminyum folyo ile sarılmıştır. Örnek süzülüp, kolon içerisinde Na₂SO₄ seviyesine geldiğinde üzerine 25 mL PE ilave edilmiş ve aynı şişede PCB'ler toplanmıştır (Taşdemir ve ark., 2009). PCB örnekleri azot gazı ile 5 mL'ye düşürülmüş, üzerine 15 mL HEX ilave edilmiş, tekrar 5 mL'ye düşürülüp 15 mL HEX ilavesi yapılarak saf azot gazı ile hacmi 2 mL'ye indirilmiştir. 2 mL'lik PCB örneklerine sülfürik asit yıkaması yapılmıştır (Cindoruk ve ark. 2007). 2 mL'lik örnek şişeye pastör pipet ile alınmış ve içerisine 5 mL sülfürik asit (H₂SO₄) ilave edilip çalkalanarak faz ayrımı görülünceye kadar beklenmiştir.

Üstte kalan numune şişeye alınmıştır. Asit içindeki muhtemel PCB kalıntılarını almak için örneğe 1 mL HEX ilave edilmiş ve tekrar bekletilerek üstte kalan kısım numune şişesine alınmıştır. Sonrasında numunenin hacmi, azot gazı ile 1 mL'ye düşürülmüştür. Saf azot gazı ile 1 mL'ye indirilen örnekler analiz edilinceye kadar viallere alınmış ve etiketlenerek -16 °C'de muhafaza edilmiştir.

3.9. Gaz Kromatograf-Elektron Yakalama Dedektörü (GC-ECD) Analizi

PCB'lerin konsantrasyonlarının belirlenebilmesi için gaz kromatograf-elektron yakalama dedektörü (GC-ECD) kullanılmıştır. 82 adet PCB bileşiğinin belirlenmesi hedeflenmiş olup bu türler şu şekilde sıralanabilir: PCB #4/10, #9/7, #6, #8/5, #19, #12/13, #18, #15/17, #16/32, #26, #31, #28, #21/53, #22, #45, #52, #47, #49/48, #44, #37/42, #41/64/71, #100, #74, #61/70, #66/95, #91, #56/60, #92, #84, #89/101, #99, #119, #83, #81/87, #86, #85, #135/144, #118, #114/149, #123, #131, #153, #132/105, #138/163, #126, #128, #167, #174, #156/171/202, #172, #180, #200, #170/190, #169, #199, #207, #194, #205, #206. Analiz sırasında kullanılan sıcaklık programı: fırın sıcaklığı 70 °C'de (2 dak), rampa hızı 25 °C/dk ile 150 °C'ye, 3 °C/dk ile 200 °C'ye, 8 °C/dk'da 280 °C'ye yükseltilir ve 8 dk. 280 °C'de bekletilir. Rampa hızı 10 °C/dk ile 300 °C'ye yükseltilir ve 2 dk. 300 °C'de bekletilir. Enjektör giriş sıcaklığı 250 °C ve dedektör sıcaklığı ise 320 °C'de tutulmuştur. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı ve yüksek saflıkta azot gazı, helyum ile birlikte temel bir gaz olarak kullanılmıştır. Bu gazın akış hızı 1,9 mL/dakika olarak belirlenmiştir. Kolon olarak DB5-MS, (30 m x 0,250 mm x 0,25 um) kullanılmıştır (Sakin ve Taşdemir, 2016). GC-ECD kalibrasyonu için HEX içindeki 5 farklı konsantrasyon (0,05 - 0,5 - 1,0 - 5,0 - 25 ng/mL) değerindeki standartlar kullanılmıştır.

Örneklerin ölçümlerine yönelik gaz kromatograf analizleri, Agilent marka HP 7890A GC- μ ECD (Mikro-Electron Capture Detector) (Hewlett-Packard, ABD) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Gaz kromatografi-elektron yakalama dedektörü (GC-ECD)

Kalibrasyon eğrileri yardımı ile elde edilen değerden hangi maddelerin var olduğu ve değerlerinin neler olduğu belirlenmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). Numunelere analiz öncesinde enjekte edilmiş olan standartlar yardımıyla dedeksiyon sistemi, numuneler içerisindeki türlerin konsantrasyonlarını tespit edebilmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). GC-ECD cihazının yaptığı analiz sonucu kontrol edilmiş, manuel yolla integrasyon yapılmış olup, çalışmalarda hacim düzeltmesi, LOD (dedeksiyon limiti) düzeltmesi ve şahit düzeltmesi yapılarak sonuçlar raporlanmıştır.

3.10. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

Bu tez çalışmasında, örnek alma, ekstraksiyon, standartlar ve şahitler, bulunma sınır değerleri ile ilgili uygulamalar aşağıdaki bölümde detaylandırılmıştır.

3.10.1. Örnek toplamadaki uygulamalar

Alınan örneklerin taşınması ve saklanması esnasında alüminyum folya ile teflon malzemeler kullanılmış olup, laboratuvara getirilene kadar soğuk ortamda bekletilmiştir. Laboratuvarda kullanılan cam malzemeler ise musluk suyuyla yıkanmış ardından

sırasıyla saf su ve DCM'den geçirilerek kurutulmuştur. Kuruma sonrası alüminyum folyo ile ağızları kapatılarak hava ile teması kesilmiştir. Toprak örneklerine uygulanan adımların hepsi şahitlere de uygulanmıştır. Şahitler örnek alımı sonrasında herhangi bir kirlenmenin meydana gelip gelmediğini tespit etmek için alınmıştır. Laboratuvarında kullanılan tüm cam malzemeler her işlem sonrasında, HEX ile yıkanarak kirlenmelere karşı önlem alınmıştır. Örnekleme sırasında tüm malzemeler diklorometan (DCM) ile yıkanmıştır. Örnekler alındıktan sonra yapılan deneylerde kullanılan filtreler herhangi bir organik kirlenmeye maruz kalmadan 450°C sıcaklıktaki fırında 24 saat bekletilmiştir. Örnek sayısının %10'u kadar şahit alınmış, örnekleme ve ön işlemler sırasında PCB türlerinin LOD değerleri hesaplanmıştır. Toprak örneklerinin alındığı sırada 10 g NaSO₄ içeren amber renkli şişenin ağzı açık bırakılarak arazi şahitleri toplanmıştır. Düzenekte gerçekleştirilen deneylerde her kullanımda düzenek içi DCM ile temizlenmiştir. İçerisine örnek konulana kadar düzeneğin kapağı kapatılmış, hava ile teması kesilmiştir. Deneylerin sonunda cam şişeye alınan örnekler, derin dondurucuda saklanmıştır.

3.10.2. Ekstraksiyondaki uygulamalar

Ultrasonik banyoda toprak örneklerinin, Soxhlet düzeneğinde ise PUF örneklerinin ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyon uygulamaları yapılmadan önce Soxhlet düzeneğindeki ekstraktör, cam balon ve boncuklar, şişeler kirlenmenin engellenmesi için her kullanımdan sonra DCM ile çalkalanmıştır. Her bir örneğe verim standardı eklenerek ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstraksiyon 24 saatte tamamlanmış ve sürenin bitiminde örnekler, teflon kapaklı şişelere alınarak derin dondurucuda bekletilmiştir.

3.10.3. Analitik standartlar

Verim standardı: Örneklerin ekstraksiyon, yoğunlaştırma, temizleme, fraksiyonlarına ayırma ve ölçüm öncesi teflon kapaklı şişelere alma sırasında oluşabilecek kayıpları hesaplamak için verim (Surrogate) standardı kullanılmıştır. Bu çalışmadaki verim standartları 3 tür olup bunlar, PCB#14 (3,5- diklorobifenil), PCB#65 (2,3,5,6-tetraklorobifenil) ve PCB#166 (2,3,4,4',5,6- heksaklorobifenil) türleridir. Bu türler, Hegzan (HEX) içinde 5'er ng/mL olacak şekilde ilave edilmiştir. Bu standartlar 82 PCB türünün analitik verimlerinin hesaplanmasında kullanılmış olup, PCB#14 standardı PCB

#4/10, 9/7, 6, 8/5, 19, 12/13, 18, 15/17, 16/32, 26, 31, 28, 21/53, 22, 45, 52, 47, 49/48 türlerini, PCB#65 standardı PCB#44, 37/42, 41/64/71, 100, 74, 61/70, 66/95, 91, 56/60, 92, 84, 89/101, 99, 119, 83, 81/87, 86, 85, 135/144, 118, 114/149, 123, 131, 153, 132/105, 138/163, 126 türlerini ve PCB#65 standardı PCB#128, 167, 174, 156/171/202, 172, 180, 200, 170/190, 169, 199, 207, 194, 205, 206 türlerini kontrol eder. Verim (recovery) değerlerinin ortalama değişim aralığı 3,32-7,75 ng/L olarak belirlenmiştir. Surrogate'lerin verim değerleri, PCB14 için 82 ± 69 , PCB65 için 67 ± 31 ve PCB166 için 15 ± 8 olarak hesaplanmıştır.

Hacim düzeltme (internal) standardı: Bu standart, PCB#30 (2,4,6-triklorobifenil) ve PCB#204 (2,2',3,4,4',5,6,6'-oktaklorobifenil) türlerini içermektedir. GC-ECD enjeksiyonundan önce her örnek şişesine 5 ng/mL bu standartlardan eklenmiştir. Bu standart, örnek şişesindeki numune hacmini doğru belirlemek için kullanılmıştır.

3.10.4. Belirlenme sınır değerleri

PCB konsantrasyonları toprak örneklerinin katı maddesine göre düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g katı madde (KM) biriminde verilmiştir. Her örnekte her PCB türüne ait belirlenme sınır değerleri (LOD) hesaplanmıştır. Şahitlerde ölçülen PCB değerinin ortalamasına standart sapmalarının 3 katı eklenerek LOD değeri bulunmuştur (Stevens ve ark. 2003, Taşdemir ve ark. 2004, Eker 2016). LOD'den küçük olan PCB konsantrasyonları hesaplamalara katılmamıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, Bursa topraklarında mevsimsel ve bölgesel olarak PCB kirliliğinin tespit çalışmasına değinilmiştir. Ardından bu kirleticilerin kaynağını belirlemeye yönelik temel bileşen analizi yapılmıştır. Yapılan çalışmada 19 örnekleme noktası arasından kirliliğin en yüksek olduğu nokta baz alınarak ham toprak örneğine sağlık riski analizi ve toksisite değerlendirmeleri yapılmıştır. Son olarak bu bölge topraklarından alınan örneklere arıtma uygulaması yapılmış, hem açık havada hem de UV düzeneği kullanılmasıyla PCB'lerin giderimi için bertaraf çalışmaları yapılmıştır. Tüm bu çalışmalar aşağıda detaylandırılmıştır.

4.1. PCB Konsantrasyonlarının Bölgesel ve Mevsimsel Değişimi

Bu bölümde, toprak kullanım amaçlarına göre 5 farklı örnekleme alanındaki (trafik, endüstriyel, yerleşim, kırsal, trafik + mangal) PCB kirliliğinin ortaya konması amaçlanmıştır. Örnekleme çalışmaları, 2015 yılının kış ve yaz mevsimlerinde yapılmıştır. Örnekler 19 noktadan alınmış olup, tekrarlanabilirliği sağlamak amacıyla tüm PCB ölçümleri 2 tekrarlı yapılmıştır. Bu çalışmada, diğer ülkelerde ve Bursa topraklarında PCB konsantrasyonlarının karşılaştırması, PCB konsantrasyonlarının bölgesel ve mevsimsel olarak değişimi, PCB konsantrasyonları ve toplam organik karbon (TOK) arasındaki ilişki, toprakta PCB'lerin homolog dağılımı ve farklı toprak kullanım alanlarında Σ_7 Dutch konsantrasyonları incelenmiştir.

4.1.1. PCB konsantrasyonlarının farklı ülke topraklarıyla karşılaştırılması

Çeşitli ülkelerde, farklı toprak kullanım alanlarındaki PCB konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmış olup bu çalışmalarda ölçülen PCB konsantrasyonları Çizelge 4.1'deki gibidir. Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere en yüksek PCB kirliliği Washington - ABD'de (Vorhees ve ark. 1999) ölçülmüştür. Kirliliğin en az olduğu ülke ise Hatay-Türkiye olup Σ_{41} PCB için konsantrasyon değeri 0,18 ng/g KM'yi aşmamıştır (Odabaşı ve ark., 2008). Sunulan çalışmada, Bursa topraklarındaki Σ_{82} PCB konsantrasyonlarının bölgesel değişim aralığının 0,03 - 85 ng/g KM olduğu tespit

edilmiştir. Bu çalışmadaki, toplam PCB konsantrasyonu Dünya'daki diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir seviyede olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Dünya çapında farklı ülke topraklarında PCB konsantrasyonları

Şehir, Ülke	Örnek Sayısı	PCB Sayısı	Toplam PCB Konsant. (ng/g KM)	Kaynak
Stokholm,İsveç	11	44	2,3-332	(Backe ve ark. 2004)
İzmir,Türkiye	48	41	0,2-805	(Bozlaker ve ark. 2008)
Stokholm,İsveç	6	13	0,5-55	(Armitage ve ark. 2006)
Washington,ABD	34	65	260-23000	(Vorhees ve ark. 1999)
Trondheim,Norveç	41	31	0,05-22	(Meijer ve ark. 2002)
Shanghai,Çin	55	74	0,2-11	(Jiang ve ark. 2011)
Güney İngiltere	4	30	10-670	(Harner ve ark. 1995)
Birmingham,İngiltere	10	9	0,3-81	(Jamshidi ve ark. 2007)
İngiltere	39	209	14-670	(Alcock ve ark. 1993)
Catalonia,İspanya	191	27	0,03-97	(Meijer ve ark. 2003)
Gdansk,Polonya	12	7	2,5-12	(Melnyk ve ark. 2015)
Hong Kong,Çin	66	7	0,1-9,87	(Zhang ve ark. 2007)
Toronto,Kanada	52	51	0,1-1	(Ren ve ark. 2007)
Nepal,Güney Asya	39	12	0,4-44	(Aichner ve ark. 2007)
Taiyuan,Çin	15	144	0,1-4,7	(Fu ve ark. 2009)
Fransa	22	7	0,1-150	(M. Massei ve ark. 2004)
İngiltere	46	37	1,1-1600	(Lead ve ark. 1997)
Norveç	12	37	5,3-30	(Lead ve ark. 1997)
Büyük Britanya	200	33	0,3-80,6	(Heywood ve ark. 2006)
Litvanya	5	7	0,6-24	(Milukaite ve ark. 2008)
Hatay,Türkiye	20	41	0,003-0,18	(Odabaşı ve ark. 2008)
İzmir,Türkiye	6	36	4,9-66	(Cetin ve ark. 2007)
Bursa,Türkiye	4	41	0,03-0,690	(Salihoğlu ve ark. 2009)
Bursa,Türkiye	43	83	0,8-3	(Taşdemir ve ark. 2012)
Bursa,Türkiye	19	82	0,03-85	Bu çalışma

Bu çalışmadaki PCB kirliliği, Birmingham-İngiltere (Jamshidi ve ark. 2007), Büyük Britanya (Heywood ve ark. 2006) ve Katalonya-İspanya (Meijer ve ark. 2003) topraklarındaki kirlilik seviyelerine yakın düzeydeyken İngiltere, ABD, Fransa, İspanya ve İsveç ülkelerindekinden daha azdır (Lead ve ark. 1997; Vorhees ve ark. 1999; M. Massei ve ark. 2004; Meijer ve ark. 2002; Backe ve ark. 2004). Bursa'da Σ_{82} PCB türü için konsantrasyon 85 ng/g KM'ye ulaşmıştır. Ancak sadece 11 no'lu noktada (endüstri

bölgesi) PCB kirliliği bu kadar yüksek çıkmış, diğer noktalarda konsantrasyonların 20 ng/g KM'nin altında olduğu görülmüştür. Taşdemir ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada 2008 yılında Bursa topraklarındaki 82 PCB türü incelenmiş ve maksimum Σ_{82} PCB miktarı 5 ng/g KM olarak bulunmuştur. Bu çalışma ile Taşdemir ve ark. (2012)'de yapılan çalışma arasında PCB sayısı ve bazı örnekleme noktaları benzerlik gösterirken (17 nokta), bazı örnekleme noktaları (2 nokta) ise farklılık göstermektedir.

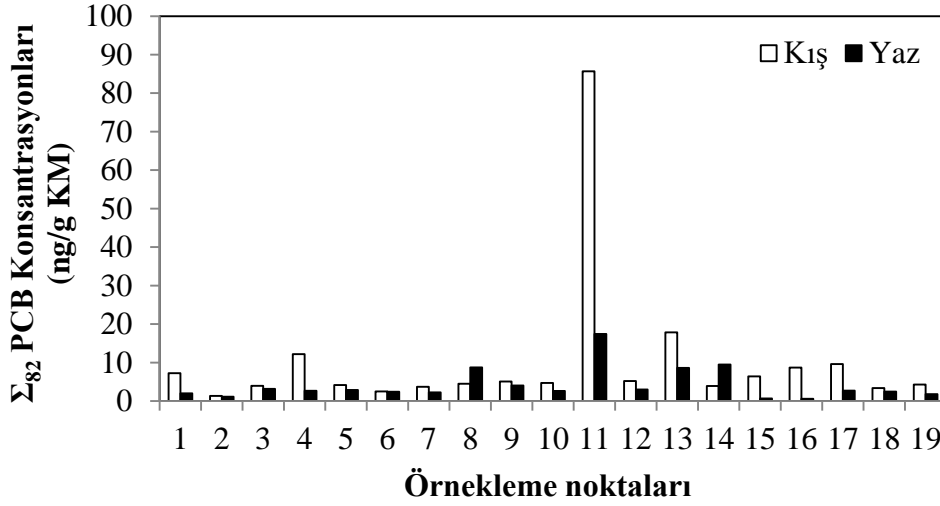
Yedi yıllık süreçte Bursa topraklarındaki PCB konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir. Taşdemir ve ark. (2012)'nin yaptığı çalışmada ölçülen max. Σ_{82} PCB konsantrasyonu, sunulan çalışmadaki max. Σ_{82} PCB konsantrasyonunun 17 katı kadardır. yedi yılda bu denli artış sadece 1 noktada gerçekleşmiş olup, genel olarak 4-5 kat artış gözlenmiştir. Anlık bir PCB salınımı bir noktada konsantrasyonların pik yapmasına neden olmuş olabilir. Kirliliğin zamanla yükselmesinde hızlı nüfus artışının ve şehirleşmenin etkili olduğu düşünülmektedir.

Toprak kirliliği kontrolü ve Türkiye'deki noktasal kaynak kirlenmiş arazi yönetmeliğinde insan sağlığı üzerindeki riskler dikkate alınarak, insanların kirleticiye makul bir süre azami düzeyde maruz kaldığı varsayılarak hesaplanan veya belirlenen kirletici sınır değerleri listesinde PCB'ler için iki sınır değeri vardır (TKKY, 2012). Mevcut sonuçlar, yönetmelikteki "toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim" için sınır değerler 0,2 ve 6 mg/kg'ı aşmamıştır. Bununla birlikte, "yeraltı suyuna taşıma yolu" için verilen değer (seyreltme faktörü=1 ve Arochlor 1016 dışındaki karışımlar) 0,003 mg/kg'ı aşmıştır. Bu sebeple, seyreltmenin düşük olmasının beklendiği ve yeraltı suyunun toprağa yakın olduğu yerlerde sağlık açısından risk oluşturduğu düşünülmüştür.

4.1.2. Yaz-kış mevsimlerine ve toprak kullanım alanlarına göre PCB konsantrasyonlarının değişimi

Yaz ve kış mevsimlerinde ölçülen Σ_{82} PCB konsantrasyonunun bölgesel ve mevsimsel değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Beklenildiği gibi, farklı örnekleme noktalarındaki PCB konsantrasyonları mevsimsel olarak değişmiştir. Σ_{82} PCB türü için konsantrasyon değerleri, yaz ve kış mevsimleri için sırasıyla 0,59-17,42 (min.-maks.) ng/g KM ve 1,13-85 (min.-maks.) ng/g KM arasında değişmiştir. Σ_{82} PCB konsantrasyonu için her iki

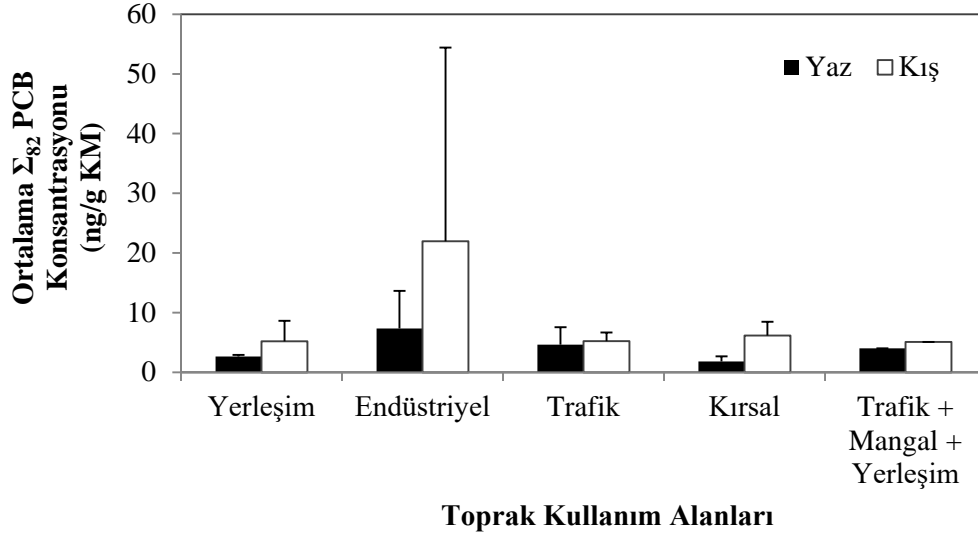
mevsimde de en yüksek kirlilik miktarı 11' nolu örnekleme noktasında ölçülmüştür (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Σ_{82} PCB konsantrasyonunun bölgesel ve mevsimsel değişimi

11 no'lu örnekleme noktası sanayi bölgesinden alınmış örnek olup bu noktada kirliliğin yüksek çıkması, demir-çelik fabrikasında yanma faaliyetlerinin PCB kirliliğinin artırılmasında etkili olduğu ve döküm tesisinde dielektrik akışkanların, parça metallerin, kondansatörlerin, yumuşatıcıların geri dönüşüm aşamalarında oluşan emisyonların atmosferik olarak toprağa aktarılmış olabileceği düşünülmüştür. Kış aylarında 13 no'lu (Kestel) bölge ve yaz aylarında 14 no'lu (Çemtaş) bölgede PCB konsantrasyonları yüksek olan diğer bölgelerdir. Bu örnekleme noktalarında PCB kirliliğinin yüksek olması, endüstriyel faaliyetlerin PCB konsantrasyonlarını arttırmada etkili olduğunu düşündürmüştür. Bu alanda yapılan çalışmalar araştırıldığında, PCB kirliliği ve sanayi bölgelerine yakın topraklarda PCB'lere maruz kalma riskinin özellikle demir-çelik fabrikalarının yakınında yüksek oranda olduğunu göstermiştir (Motelay-Massei ve ark., 2004; Bozlaker ve ark., 2008; Kaya ve ark., 2012). Benzer şekilde, termik santraller çevresinde yapılan çalışmalarda yüksek PCB konsantrasyonları ölçülmüştür (Dumanoglu ve ark., 2017; Zhao ve ark., 2015).

Örnekleme noktaları toprak kullanım alanları açısından 5 farklı kategoriye ayrılmış olup ortalama Σ_{82} PCB konsantrasyonları ile standart sapma değerleri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Toprak kullanım alanlarında mevsimsel PCB konsantrasyonu

Tüm arazi kullanım alanlarında yaz aylarında PCB konsantrasyonları kış mevsimindekinden daha düşük çıkmıştır. Bu durumda, yüksek buhar basıncına sahip YUOB bileşiklerinin artan sıcaklıkla buharlaşması beklenmiştir. Ayrıca, yüzeydeki PCB bileşiklerinin güneş ışığı ile fotoparçalama yapmış olabileceği düşünülmüştür. Nitekim benzer durum sonucunda, Lin ve ark. (2004) yaptığı çalışmada aynı kanıya varmışlardır. Yine benzer şekilde, Kurokawa ve ark. (1996) yaptığı araştırmada, kışın PCB konsantrasyonlarının yazı göre daha yüksek olduğunu bulgulamıştır. Taşdemir ve ark. (2012) yaptığı çalışmada ise, bu çalışmadan farklı olarak topraktaki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel olarak değişmediğini ifade etmiştir.

Yaz aylarında yerleşimde kırsala göre PCB kirliliği yüksek değerler almış, kış aylarında tersi bir durum gözlenmiştir. Kışın hakim rüzgar yönündeki olası PCB kaynakları kırsal alanlarda beklenenden daha yüksek konsantrasyonlara neden olmuş olabilir. Ayrıca, kış mevsiminde kırsal topraklardaki PCB’lerin yüksek çıkmasında, çevrelerinde bulunan endüstriyel bölgeler veya kentsel bölgelerdeki atmosferik taşınımların oluşturduğu düşünülmektedir. (Kurokawa ve ark., 1996; Taşdemir ve ark., 2012). Çeşitli

araştırmacılar yerleşim topraklarındaki PCB konsantrasyonlarının, kırsal topraklardaki seviyelerden daha yüksek olduğunu bulgulamıştır (Creaser ve ark. 1989, Zhang ve ark. 2007, Wang ve ark. 2008). Her iki mevsimde de en fazla PCB kirliliği endüstriyel bölgelerde gözlemlenirken, en az PCB konsantrasyonuna sahip topraklar yaz mevsiminde kırsal bölgelerde (1,8 ng/g KM), kış mevsiminde ise trafik+mangal+yerleşim bölgesindedir (5,1 ng/g KM). Yaz ve kış mevsiminde endüstriyel bölgede, ortalama PCB konsantrasyonu kış mevsiminde 22 ng/g KM, yaz mevsiminde ise 7,3 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Trafik+mangal+yerleşim bölgesinde özellikle kış mevsiminde konsantrasyonlar yüksek görölmüş olup, egzozdan çıkan emisyonlar toprakların PCB kirliliğini arttırdığına yönelik başka bir kaynak olarak gösterilebilir (Granier ve Chevreuil, 1991; Benfenati ve ark., 1992; Broz ve ark., 2000; Capuano ve ark., 2005; Tian ve ark., 2008).

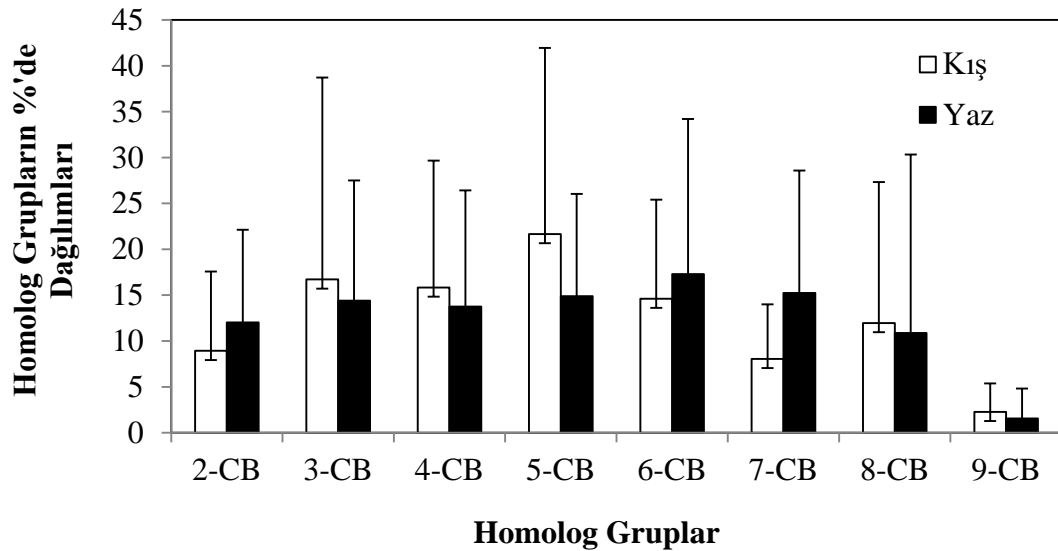
4.1.3. PCB konsantrasyonları ve TOK arasındaki ilişki

Toprak örneklerinin mevsimsel TOK değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kış mevsiminde TOK değerleri %0,1'den (16 no'lu örnekleme noktası) %6'ya (8 ve 19 no'lu örnekleme noktası) değişmekte olup, ortalama değer %2,41'dir. Bu değerler yaz boyunca %0,8 (örnekleme noktaları 3,12 ve 15) ile %5,8 (örnekleme noktası 9) arasında değişmiştir. Çevresel ortamdaki PCB konsantrasyonlarının TOK içeriği tarafından etkilendiği, yüksek konsantrasyonların da yüksek TOK değerlerinde olduğu görölmüştür. Bu çalışmada, PCB konsantrasyonları ile TOK arasındaki ilişki incelenmiş, korelasyon analizi yapılmıştır. PCB konsantrasyonları ve TOK değerleri arasında anlamlı bir korelasyon ($r = 0,04$, $p > 0,05$) bulunmamasına rağmen yaz aylarında bu ikili arasında anlamlı bir ilişki ($r = 0,20$, $p < 0,05$) bulunmuştur. Ek olarak, Dutch Σ_7 ile TOK arasında her iki mevsim için de anlamlı bir ilişki bulunmuştur (kış: $r = 0,23$, $p < 0,05$, yaz: $r = 0,25$, $p < 0,05$). Yaz ve kış mevsimlerinde hafif klorlu (<5-CB) türlerle TOK arasında anlamlı bir ilişki olmazken, ağır klorlu (>5-CB) türlerle TOK arasında anlamlı bir ilişki (yaz: $r = 0,26$, $p < 0,05$ kış: $r = 0,12$, $p < 0,05$) bulunmuştur. Elde edilen bu bulgular, Bursa topraklarında TOK içeriğinin ağır klorlu PCB türlerinin birikimini etkilediğini göstermiştir. Ayrıca bu durum, toprağın organik fraksiyonları tarafından PCB yükünün adsorpsiyonunun kısmen gerçekleştiğini göstermiştir (Taşdemir ve ark., 2012). Bu

çalışmadaki sonuçlara benzer şekilde, Heywood ve ark., (2006) yaptığı araştırmada, hafif klorlu PCB türleriyle TOK arasında anlamlı olmayan ancak ağır klorlu PCB türleri ve TOK arasında anlamlı bir ilişki bulmuşlardır. Bunu, ağır klorlu türlerin daha fazla organik karbon potansiyeline sahip olmasına bağlamışlardır. Benzer şekilde, Meijer ve ark., (2003) yaptığı çalışmada, PCB konsantrasyonu ile toprağın organik içeriği arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulmuşlardır. Öte yandan, bazı araştırmacılar ise organik karbon ile PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişki bulamamışlar ve bunu toprak örneklerinde %0,09 ile %0,34 arasında değişen son derece düşük organik karbon seviyeleri ile açıklamışlardır (Wilcke ve ark., 2006; Klanova ve ark., 2008).

4.1.4. Toprakta PCB'lerin homolog dağılımları

Toprak örneklerinden elde edilen PCB türlerinin yüksek oranda, orta moleküler ağırlıklı PCB bileşikleri olduğu belirlenmiştir. Bursa topraklarında PCB homolog gruplarının mevsimsel değişimi Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.6'ya göre, kış aylarında 5-CB'li türler, yaz aylarında 6-CB'li türler baskın olup, kışın 22 ± 20 ng/g KM değerinde iken, yazın 17 ± 16 ng/g KM değerini almıştır.



Şekil 4.3. PCB homolog gruplarının mevsimsel değişimi

Bursa topraklarında PCB homolog gruplarının mevsimsel değişimine bakıldığında, kış aylarında 3-, 4-, 5-CB'li türler baskınken, yaz aylarında 6-, 7-CB'li türler baskın olmuştur. Literatürdeki çalışmalarda PCB tür dağılımlarının farklılık gösterdiği görülmüştür. Harbin-Çin topraklarında Zhang ve ark., (2008) yaptığı çalışmada, 3- ve 4-CB'li grupların baskın olduğu rapor edilmiştir. Breivik ve ark. (2002) yaptığı araştırmada, 3-, 4- ve 5- CB'li türlerin PCB konsantrasyonlarının %70'ini oluşturduğunu belirtmişlerdir. Wendy ve ark. (1997) yaptığı bir çalışmada ise İngiltere topraklarında 5- ve 6- CB'li gruplar baskın bulunmuştur. Buna benzer şekilde, İspanya'da Meijer ve ark. (2003) yaptığı çalışmada, 5- ve 6- CB'li türleri baskın bulmuştur. Aynı şekilde, İzmir-Türkiye topraklarında yapılan çalışmada 5- ve 6- CB'li gruplar baskın çıkmıştır. Taiyuan-Çin topraklarında yapılan bir diğer çalışmada ise 2-, 3- ve 4- CB'li PCB konsantrasyonlarının diğer türlere nazaran daha yüksek olduğu ortaya konmuştur (Fu ve ark., 2009).

Her iki mevsimde en az yüzde homolog dağılım gösteren grup 9-CB olmuştur. 19 örnekleme noktasından yaz aylarında 9-CB'nin sadece 3 türü, kış aylarında ise 4 türü tespit edilmiştir. Taşdemir ve ark. (2012) yaptığı çalışmada, 2008 yılında 43 örnekleme noktasının 8 tanesinde 9-CB'li türler gözlemlenmiştir.

Yaz aylarında 3-, 4- ve 5-CB'li hafif PCB türlerinin oranı kış aylarındakinden daha düşük çıkmıştır. Bu türlerin topraktan buharlaşma ve sıcaklık arttıkça fotolizle giderildiği tahmin edilmektedir (Salihoğlu ve ark., 2009; Halsall ve ark., 1999). Bazı araştırmacılar tarafından PCB ve PAH gibi YUOB konsantrasyonlarının, güneş ışığı varlığında foto parçalanma ile kısmen giderildiği vurgulanmıştır (Oleszczuk ve Baran, 2003; Karaca ve Taşdemir, 2013). Bu çalışmada, bazı organik bileşiklerin ve toprak yapısındaki hedeflenen PCB türleri dışında PCB'lerin fotoparçalama yoluyla 2-CB'lilere dönüştüğü düşünülmüştür. Arazi kullanım alanlarına göre homolog dağılımları incelendiğinde, kışın sanayi bölgelerinde ağırlıklı olarak 3-,4-,5-,6-,8- ve 9-CB türleri, trafik bölgesinde ise 2- ve 7-CB'li türler tespit edilmiştir. Yaz aylarında ise 3-,4-,6-,8-,9-CB'li türlerin endüstriyel bölgelerde baskın, 2-,5- ve 7-CB'li türlerin de trafik bölgelerinde baskın olduğu belirlenmiştir. Broz ve ark. (2000) yaptığı çalışmada, trafik bölgesine 3- ve 4-CB'li türlerin daha fazla katkı sağladığını göstermiştir. Sanayi bölgesindeki topraklarda

ağır PCB türlerinin biriktiği anlaşılmıştır. Benzer şekilde, Ren ve ark. (2007), hafif PCB'lerin uzun mesafelere taşınırken, ağır klorlu türlerin endüstriyel alanların yakınında biriktiğini bulgulamıştır.

4.1.5. Toprak kullanım alanlarında Dutch Σ_7 konsantrasyonu

Dutch Σ_7 konsantrasyonlarının endüstriyel, kırsal, yerleşim, trafik, yerleşim+ trafik+ mangal (Y+T+M) olarak farklı toprak kullanım alanlarında mevsimsel olarak değişimi Çizelge 4.2'de verilmiştir. Dutch Σ_7 PCB'lerin (PCB-28,52,101,118,138,153 ve 180) molekül ağırlıkları 257,54 - 291,99 - 326,43 - 326,43 - 360,88 - 360,88 - 395,32 g/mol'dür (Analitik standart-Sigma Aldrich). Kış mevsiminde ortalama Dutch Σ_7 PCB konsantrasyonu $0,735 \pm 1,05$ ng/g KM iken, yaz mevsiminde $0,462 \pm 0,72$ ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Dutch Σ_7 miktarı, Σ_{82} PCB miktarının kışın %7'sini yazın %11'ini oluşturmuştur. Σ_{82} PCB konsantrasyonu kış mevsiminde yazdan daha yüksek çıkmasına rağmen, Dutch Σ_7 konsantrasyonunun kışın daha düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler, örneklerin alındığı yaz mevsiminde buharlaşmanın düşük seviyelerde olduğunu düşündürmüştür. Ayrıca, molekül ağırlığı fazla olan türler Dutch 7 konsantrasyonunu etkilemiş, kışın hafif türlere nazaran daha zor buharlaşarak toprağa çökmüş olabileceğini düşündürmüştür.

Çizelge 4.2. Toprak kullanım alanlarına göre Dutch Σ_7 PCB konsantrasyonları

7 Dutch Türleri	PCB Konsantrasyonu (ng/g KM) (KIŞ)				
	Endüstriyel	Kırsal	Yerleşim	Trafik	Y+T+M
PCB 28	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PCB 52	$0,02 \pm 0,04$	$0,4 \pm 0,6$	$0,12 \pm 0,21$	$0,2 \pm 0,21$	< LOD
PCB 101	< LOD	$0,1 \pm 0,25$	< LOD	< LOD	< LOD
PCB 118	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PCB 138	$0,4 \pm 0,8$	$0,09 \pm 0,16$	$0,15 \pm 0,33$	$0,26 \pm 0,29$	< LOD
PCB 153	< LOD	$0,27 \pm 0,45$	$0,07 \pm 0,16$	$0,61 \pm 0,55$	< LOD
PCB 180	$0,6 \pm 1,06$	$0,07 \pm 0,14$	$0,11 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,22$	$0,04 \pm 0$
7 Dutch Türleri	PCB Konsantrasyonu (ng/g KM) (YAZ)				
	Endüstriyel	Kırsal	Yerleşim	Trafik	Y+T+M
PCB 28	$0,01 \pm 0,02$	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PCB 52	$0,19 \pm 0,34$	$0,004 \pm 0,006$	< LOD	$0,02 \pm 0,016$	< LOD

Çizelge 4.2. Toprak kullanım alanları Dutch Σ_7 PCB konsantrasyonları (devam)

7 Dutch Türleri	PCB Konsantrasyonu (ng/g KM) (KİŞ)				
	Endüstriyel	Kırsal	Yerleşim	Trafik	Y+T+M
PCB 101	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PCB 118	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
PCB 138	0,2 ± 0,24	< LOD	0,06 ± 0,13	0,34 ± 0,41	< LOD
PCB 153	0,16 ± 0,19	0,02 ± 0,05	0,16 ± 0,26	0,12 ± 0,11	< LOD
PCB 180	0,63 ± 0,54	0,02 ± 0,04	0,14 ± 0,27	0,50 ± 0,49	< LOD

<LOD : Bulunma limitinin altındaki değerler

Kış ve yaz aylarında Σ_7 PCB aralığı sırasıyla, 0,043-3,87 ng/g KM ve 0,02-1,97 ng/g KM olarak değişir. Önceki yıllarda, Taşdemir ve ark. (2012) tarafından Bursa topraklarında yapılan çalışmada, Σ_7 PCB aralığı 0,2-1 ng/g KM olarak değişmiştir. Başka bir çalışmada ise Bozlaker ve ark. (2008) yaptığı bir çalışmada, İzmir’de endüstriyel bölge topraklarından alınan örneklerde, ölçülen Σ_7 PCB aralığı 0,23-805 ng/g KM olarak belirtilmiştir. Wang ve ark. (2008) yaptığı bir çalışmada ise Çin topraklarında ölçülen Σ_7 PCB aralığı 0,14-1 ng/g KM ve ortalama konsantrasyon 0,57 ng/g KM olarak ifade edilmiştir. Orta Almanya’da ölçülen Σ_6 PCB türü için konsantrasyon değeri 0,9-3 ng/g KM arasında değişmiş ve bu değer bu çalışmadaki her iki mevsimde elde edilen konsantrasyonlardan yüksek olduğu görülmüştür (Manz ve ark., 2001). Avrupa şehirlerinden Glasgow ve Torino’daki 5 PCB türünün ortalama konsantrasyon değeri 43-86 ng/g KM arasında ölçülmüş (Cachada ve ark., 2009) ve bu şehirlerdeki PCB kirliliğinin, Bursa topraklarından çok daha yüksek olduğu kanaatine varılmıştır.

4.2. Temel Bileşen Analizi (PCA)

Temel bileşen analizi (PCA) kirleticilerin kaynağını belirlemek için kullanılan bir çeşit analiz metodudur. Bu tez çalışmasında, toprağın PCB’ler için bir kaynak görevi gördüğü düşünülerek, yaz ve kış mevsimlerinde PCB’lerin konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik tespit çalışması yapılmasının ardından miktarı belli olan türlerin kaynağını belirlemek amaçlanmıştır ve her iki mevsim için de ayrı ayrı PCA analizi yapılmıştır.

4.2.1. Kış mevsiminde PCA çalışması

Kış aylarında, Σ_{82} türün Σ_{71} 'i PCA analizine katkı sağlamıştır. Çizelge 4.3'de kış mevsimine ait temel bileşen analizi gösterilmiştir. 3 farklı bileşen tespit edilmiş ve her bir bileşenin tür dağılımı farklılık göstermiştir. PC1'de homojen tür dağılımı görülürken, PC2'de 3-,4- ve 5-CB'li türler baskın, PC3 de ise 5-, ve 6-CB'li türler baskın çıkmıştır.

Çizelge 4.3. Kış mevsiminde temel bileşen analizi

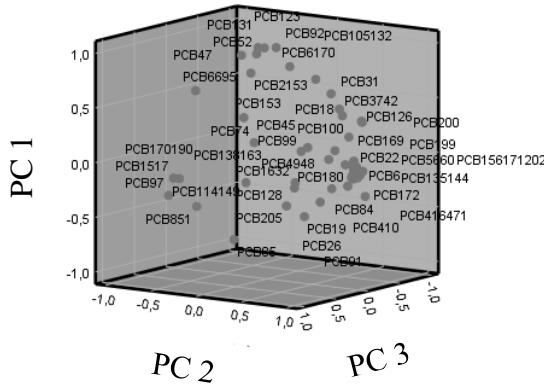
Türler	Bileşen 1 (PC1)	Bileşen 2 (PC2)	Bileşen 3 (PC3)
PCB410	,929	-,295	-,219
PCB97	-,545	-,292	,771
PCB6	,994	-,060	,080
PCB85	-,431	-,809	-,096
PCB19	,764	-,393	,503
PCB1517	-,639	-,174	,558
PCB1632	-,279	-,428	-,831
PCB18	,841	,536	,063
PCB26	,871	-,263	,406
PCB31	,743	,665	,054
PCB2153	-,488	,658	-,443
PCB22	,997	,018	,017
PCB45	-,216	-,069	-,949
PCB52	-,364	,859	-,356
PCB47	-,312	,896	-,044
PCB4948	,936	,194	,267
PCB3742	,875	,479	,064
PCB416471	,989	-,076	,078
PCB100	,953	,293	,073
PCB74	-,657	-,038	-,735
PCB6170	,250	,856	-,002
PCB6695	-,416	,645	,530
PCB91	,967	-,150	,111
PCB5660	,992	-,002	,057
PCB92	-,007	,982	-,155
PCB84	,746	-,205	,046
PCB99	,142	,021	-,334
PCB83	,994	-,059	,080

Çizelge 4.3. Kış mevsiminde temel bileşen analizi (devam)

Türler	Bileşen 1 (PC1)	Bileşen 2 (PC2)	Bileşen 3 (PC3)
PCB86	,988	-,079	,078
PCB851	-,205	-,352	,812
PCB135144	,996	-,086	-,003
PCB114149	,349	-,076	,829
PCB123	-,038	,996	-,013
PCB131	-,112	,990	-,019
PCB153	-,454	,277	-,284
PCB105132	,594	,786	,081
PCB138163	,707	,057	,038
PCB126	,899	,381	-,213
PCB128	,761	-,062	,644
PCB167	,992	-,068	,079
PCB174	,994	-,062	,080
PCB156171202	,995	,052	,079
PCB172	,975	-,074	-,074
PCB180	,910	,034	,067
PCB200	,853	,378	-,269
PCB170190	-,306	-,089	,942
PCB169	,887	-,072	-,239
PCB199	,996	,075	,055
PCB194	,990	-,090	,055
PCB205	,657	-,287	,633
PCB206	,996	,032	,080
Toplam	28,948	9,747	7,738
Varyans (%)	56,762	19,112	15,172
Kümülatif (%)	56,762	75,874	91,046

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi PC1’de her homolog gruptan farklı türler analize katkı sağlamıştır. Ayrıca PC1’de bu çalışmaya benzer şekilde PCB-22, -41/64/71, -172, -180, -194 ve -199 gibi türlerin kömür ve odun yakılması sonucu çıkan emisyonlardan kaynaklanabileceği Cetin ve ark. (2018) tarafından belirtilmiştir. Lee ve ark. (2005)’da çalışmasında benzer verileri bulgulamışlardır. Başka bir çalışmada ise, Kim ve ark. (2004) çalışmasında, PCB-206 türünün ana kaynağının kömürün yanması olduğunu

söylemişlerdir. Bu sebeple, PC1 faktörünün ana kaynağı kömür-biyokütle yanması olarak belirlenmiştir. PC2’de orta moleküler ağırlıklı PCB’ler katkı sağlamış ve bu da toplam varyansın %19’unu açıklamıştır. PC2’de düşük ve orta molekül türlerin toplam varyansın %19’unu karşıladığı görülmüştür. Odabaşı ve ark. (2009) ve Aydın ve ark. (2014) çalışmalarında düşük ve orta molekül türlerin hakim olmasını, demir-çelik tesisi emisyonlarının PCB kaynağı oluşturabileceğine bağlamışlardır. PC3’de net bir tür dağılımı olmamıştır. Cetin ve ark. (2018) yaptığı çalışmada, mevsimsel değişimin ve tür dağılımının kesin sonuçlar vermediği durumda, bunun endüstriyel faaliyetlerin yoğunluğundan kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 4.4. Kışın bileşen analizi

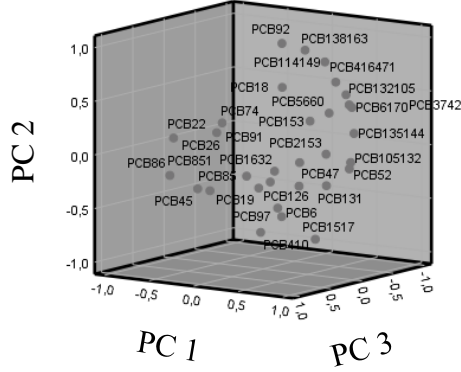
4.2.2. Yaz mevsiminde PCA çalışması

Bu çalışmada, yaz mevsiminde kirleticilerin faktörlere katkısı ve her faktörün yüzde varyans değerleri belirtilmiştir. PCA çalışması sonucunda, kirleticiler toprakta kışın yazıya göre daha yoğun olarak tespit edilmiştir. Varyans analizi incelendiğinde, yazın PC1 faktörü kışa göre düşükken, PC2 ve PC3 faktörü yüksek çıkmıştır. PC1 ve PC2’de ağır klorlu türler baskın çıkıp, kirlilik kaynağı endüstriyel faaliyetler olurken, PC3’de hafif klorlu türler baskın çıkmış ve kirlilik kaynağı trafik olarak tespit edilmiştir. Tatil dönemi olması sebebiyle araçların yakıtlarından kaynaklanan emisyonlar bu türlerin oluşmasına sebep olmuş olabilirler. Yaz mevsiminde temel bileşen analizi Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Yaz mevsiminde temel bileşen analizi

Türler	Bileşen 1 (PC1)	Bileşen 2 (PC2)	Bileşen 3 (PC3)
PCB410	-,303	-,857	-,394
PCB97	-,057	-,684	-,379
PCB6	-,194	-,638	-,512
PCB85	-,070	-,281	,751
PCB19	,522	-,186	,815
PCB18	,092	,566	-,176
PCB1517	,301	-,862	-,407
PCB1632	,645	-,028	,737
PCB26	,132	,307	,931
PCB2153	,937	,101	,329
PCB22	-,374	,202	,900
PCB45	-,076	-,236	,940
PCB52	,998	-,015	,021
PCB47	,782	-,241	,101
PCB3742	,841	,478	-,180
PCB416471	,647	,661	-,240
PCB74	,568	-,030	,225
PCB6170	,871	,456	-,178
PCB91	-,194	,286	,380
PCB5660	,859	,453	,169
PCB92	,069	,969	-,204
PCB86	-,501	-,177	,778
PCB851	-,095	-,237	,128
PCB135144	,955	,235	-,093
PCB114149	,477	,822	-,310
PCB131	,492	-,271	,127
PCB153	,469	,302	-,083
PCB132105	,783	,562	-,210
PCB105132	,983	-,076	,021
PCB138163	,239	,905	-,331
PCB126	,588	-,136	,724
Toplam	10,406	7,291	7,024
Varyans (%)	33,568	23,518	20,256
Kümülatif (%)	33,568	57,086	79,744

Bu çalışmada, 3 ana bileşen elde edilmiş ve varyans değerleri PC1 için %34, PC2 için %24 ve PC3 için %22 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Yazın bileşen analizi

Yaz mevsimine ait bileşen analizine katkı sağlayan türlerin kış mevsimine nazaran daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum, yaz mevsiminde hafif türdeki kirleticilerin buharlaştığını düşündürmüştür. Benzer şekilde, Cetin ve ark. (2018) yaptığı çalışmada, yaz aylarında türlerin oluşturduğu yüzde varyans değerlerinin kıştan daha yüksek olduğunu ve bu duruma buharlaşma kaynaklı teknik PCB karışımlarının sebep olduğunu belirtmişlerdir.

4.3. Sağlık Riski Analizi Değerlendirmeleri

Nüfusun artması ve ekonomik nedenlerle yerleşim yerleri ile sanayi bölgeleri birbirine yaklaşmakta olup, o bölgede yaşayan insanlar sağlık açısından risk teşkil eden PCB kirleticilerine maruz kalmaktadır. PCB'ler çevrede yaygın bileşikler olup, insanlara bu kirleticiler çeşitli yollarla ulaşmaktadır (Syed ve ark., 2013). Bu kirletici türlere, kısa ve orta vadede maruz kalma konsantrasyonları, uzun vadede ise akut ve kronik sağlık etkilerinin değerlendirilmesi ve risk analizinin yapılması açısından önem taşımaktadır. Solunum ve kaza ile toprağın yutulması sonucu PCB'lerin kanser riski oluşturabileceği tahmin edilmektedir (Wu ve ark., 2018). PCB'ler için kanserojenik risk, dioksin benzeri ve nondioksin benzeri PCB'lere bağlı risk seviyelerinin toplamı olarak hesaplanmaktadır (Ugranlı ve ark., 2016; Dumanoglu ve ark., 2017). Kirleticinin kanserojen riskini sınıflandırmak için kanser riski (R) hesaplandığında, eğer $R < 10^{-6}$ ise "çok düşük risk",

$10^{-6} < R < 10^{-4}$ aralığında ise “nispeten düşük risk”, $10^{-3} < R < 10^{-1}$ aralığında ise “yüksek risk”, $R > 10^{-1}$ ise “çok yüksek risk” olarak değerlendirilmektedir (Wu ve ark., 2018).

PCB'lere kronik maruz kalma hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 4.1) kullanılmıştır. Eşitlik 4.1'deki IR, ED, EF, BW ve AT değerleri (Birgül ve ark., 2017) kaynağından alınmıştır.

$$CDI = \frac{C \times IR \times ED \times EF}{BW \times AT} \quad (4.1)$$

CDI : Kronik günlük maruz kalma (ng/g/gün)

C : Σ_{82} PCB tür konsantrasyonu (ng/g)

IR : Soluma oranı (21,6 ng/gün)

ED : Maruz kalma süresi (70 yıl)

EF : Maruz kalma sıklığı (365 gün/yıl)

BW : Ortalama vücut ağırlığı (65 kg)

AT : Ortalama maruz kalma süresi (25550 gün)

PCB'lerin çeşitli yollarla oluşturduğu, kanser riski aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 4.2) ile hesaplanmıştır. PCB türlerinin kanserojenik potansiyeli CDI ile SF değerleri (SF: 1.5×10^{-4}) referans alınarak belirlenmiştir (Birgül ve ark., 2017). Eşitlik 4.2'deki SF değeri Birgül ve ark., (2017) kaynağından alınmıştır.

$$R = CDI \times SF \quad (4.2)$$

R: Kanser riski

SF: PCB bileşiklerinin eğim faktörü ($0,00015 \text{ (ng/g/gün)}^{-1}$)

Dioksin benzeri PCB türlerinin (PCB 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 167, 169) arıtma uygulamalarından önce ham topraktaki konsantrasyonları EPA (2010)'un önerdiği Toksik Eşdeğerlik Faktörü (TEF) değerlerine göre düzenlenmiş olup, Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PCB'lere kronik maruz kalma (CDI, ng/g/gün) ve kanser riski değerleri

Dioksin benzeri PCB türleri	TEF Değerleri	CDI	Risk
PCB#81	0,0003	0	0
PCB#105	0,00003	1,67E-06	2,51E-10
PCB#114	0,00003	6,4E-06	9,59E-10
PCB#118	0,00003	0	0
PCB#123	0,00003	0	0
PCB#126	0,1	0	0
PCB#156	0,00003	7,29E-07	1,09E-10
PCB#167	0,00003	0	0
PCB#169	0,03	0,005223	7,83E-07
Toplam	-	0,005231	8,71885E-08

Çizelge 4.5'e göre topraktaki kirleticilerden PCB 169 en yüksek kanser oluşturma potansiyeli taşıyan tür olup, topraktaki kanser riski $7,83 \times 10^{-7}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca toprakta tespit edilen (PCB 81, 118, 123, 126 ve 167) türlerinin sağlık açısından risk teşkil etmediği gösterilmiştir (Çizelge 4.5.). USEPA tarafından kabul edilebilir kanserojen risk seviyesi, 10^{-6} ve üstüdür (USEPA, 2007). Bu durum, elde edilen verilere göre Bursa topraklarındaki PCB'lerin sağlık açısından risk oluşturmadığını göstermiştir. Bazı araştırmacılar ise PCB'lerin dermal, yutma ve soluma gibi çeşitli yollarla (Syed ve ark., 2013), östrojen hormonunu (Petrik ve ark., 2006) etkilediğini ayrıca lenfoma, meme kanseri, beyin ve karaciğer hastalıklarının da PCB'lerle bağlantılı olduğunu belirtmektedir (IARC, 2016; Çakmak ve Atak, 2017).

Çizelge 4.5'deki verilere göre, PCB'ler için ortalama risk seviyesi $8,7 \times 10^{-8}$ olarak hesaplanmıştır. Skrbic ve ark. (2017), yaptığı sağlık riski analizi çalışmasında, PCB'lerin en yüksek riskleri yutmayla olup, bunu takiben dermal temas ve soluma ile maruziyetin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar, Sırbistan topraklarındaki PCB'ler için ortalama kanser riski seviyesini $2,4 \times 10^{-8}$ olarak hesaplamıştır. Cachada ve ark. (2012)'nin yaptığı bir sağlık riski değerlendirme çalışmasında, Portekiz'in Lizbon ($3,2 \times 10^{-8}$) ve Viseu ($2,1 \times 10^{-8}$) şehirlerinde ortalama risk seviyelerini bildirmişlerdir. Yapılan

bu çalışmalarda, araştırmacılar ilgili bölgelerin “yerleşim yeri olarak uygun” olduğunu ifade etmişlerdir. Dumanoğlu ve ark. (2017), yaptığı bir çalışmada, Σ_{41} PCB türü için risk seviyeleri analizi yapmış ve teneffüs etme ile PCB'lere maruz kalma seviyesini $5,37 \times 10^{-8}$, kaza ile toprağın yutulmasını ise $1,16 \times 10^{-8}$ olarak hesaplamıştır. Çin'in Xi'An şehrinde Lu ve Liu (2015) tarafından yapılan çalışmada, 23 şehir parkının topraklarından alınan örneklerde solunum ile taşınabilecek kanserojen madde riski $0,025 \times 10^{-8}$ olarak rapor edilmiştir. Bahsedildiği üzere, yapılan çalışmaların çoğu kabul edilebilir 10^{-6} risk seviyesinden düşüktür. Kanser riski sınıflandırmasına göre, bu çalışmadaki ilgili bölge toprakları kanser riski $R < 10^{-6}$ olup, “çok düşük risk” grubunda yer alır.

Aritma uygulamalarından sonra 30 °C'de en etkili doz %10 H₂O₂ ilavesiyle sağlanmış olup, toprakta kalan PCB'ler için risk analizi yapıldığında 1,55E-08 olarak kanser riski değeri bulunmuştur. Aritma uygulamalarında giderimin en az olduğu 18 °C'de %1 H₂O₂ ilavesi sonucunda toprakta kalan PCB'lerin risk değeri 8,18E-09 olarak hesaplanmıştır. Aritma uygulaması sonrasında PCB gideriminin az olduğu topraklarda risk değerinin de az olması, o bölgedeki topraklarda PCB'lerin dışında farklı kirleticiler olabileceğini düşündürmüştür.

4.3.1. Aritma çalışmaları yapılan toprak için toksisite değerlendirmeleri

Dioksin benzeri kanserojenik PCB türlerinin yutma, solunum ve deri temasıyla oluşturacağı maruziyet değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Hesaplamalarda kullanılan formüller Eş. (4.3), Eş. (4.4) ve Eş. (4.5)'de belirtilmektedir. Her bir kanserojenik PCB türü için toplam maruziyet hesabı (TKR) da yapılmış olup Çizelge 4.6'da verilmiştir. Eşitlikler (4.3,4.4,4.5) için Perez-Maldonado ve ark. (2017)'nin yaptığı çalışmadan faydalanılmış olup, sabit değerler USEPA (2007)'dan alınmıştır.

$$CR_{\text{yutma}} = \frac{C \times EF \times IRS \times ED \times CF \times SF}{AT \times BW} \quad (4.3)$$

IRS : Toprak yutma oranı (mg/gün)

CF : Dönüştürme faktörü (kg/mg)

SF : Eğim faktörü (ng/g/gün)⁻¹

$$CR_{\text{dermal}} = \frac{C \times EF \times SA \times ED \times AF \times ABS \times CF \times SF \times GIABS}{AT \times BW} \quad (4.4)$$

SA: Yüzey alanı (cm²)

AF : Toprağa tutunma faktörü (mg/cm²)

ABS : Absorbans faktörü (birimsiz)

GIABS : Gastrointestinal kanaldan emilen kimyasal bileşiklerin (PCB) oranı (birimsiz)

$$CR_{\text{soluma}} = \frac{C \times InhR \times EF \times ED \times IUR \times AF}{AT \times PEF} \quad (4.5)$$

InhR : Soluma oranı (m³/gün)

IUR : Solunum ünitesi riski (mg/m³)⁻¹

PEF : Partikül emisyon faktörü (m³/kg)

PCB'lere maruz kalma yolları (yutma, dermal, soluma) olarak bulunan değerlerin tamamı "toplam kanserojenik risk" adını almaktadır. Kirleticiye ömür boyu maruziyet sonucu, kanser olma riskini simgeler. Eşitlik (Eş. 4.6) kullanılarak toplam kanserojenik risk hesaplamaları yapılmıştır (Toan ve Quy, 2015).

$$\text{Toplam kanserojenik risk (TKR)} = CR_{\text{yutma}} + CR_{\text{dermal}} + CR_{\text{soluma}} \quad (4.6)$$

Kanser yapıcı PCB türlerinin yutma, dermal ve soluma yoluyla insan vücuduna taşınması durumunda canlılar için ciddi sağlık sorunları oluşturabilir. Kirliliği yüksek olduğu bilinen ham toprak örneğinde toksisite çalışması yapılmış ve elde edilen veriler Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. PCB'ler için toksisite parametreleri

Kanserojenik PCB türleri	CR_{yutma}	CR_{dermal}	CR_{soluma}	TKR
PCB#81	0	0	0	0
PCB#105	0	0	0	0
PCB#114	3,22E-12	3,31E-09	9,56E-10	4,27E-09
PCB#118	1,03E-12	1,06E-09	3,06E-10	1,37E-09
PCB#123	3,95E-12	4,05E-09	1,17E-09	5,22E-09

Çizelge 4.6. PCB'ler için toksisite parametreleri (devam)

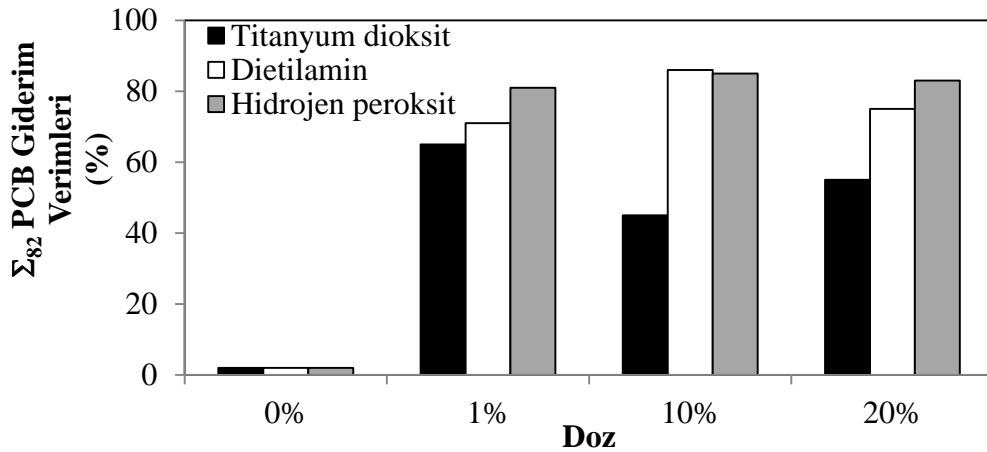
Kanserojenik PCB türleri	CR_{yutma}	CR_{dermal}	CR_{soluma}	TKR
PCB#126	0	0	0	0
PCB#156	0	0	0	0
PCB#167	4,50E-13	4,62E-10	1,33E-10	5,95E-10
PCB#169	0	0	0	0
Toplam	9,61E-12	9,86E-09	2,85E-09	1,27E-08

Çizelge 4.6'ya göre, yeme yoluyla ortalama günlük maruziyet değeri 9,61E-12, deri temasıyla ortalama günlük maruziyet 9,86E-09 olup, soluma yoluyla bu maruziyet değeri 2,85E-09 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda Σ_{82} PCB türü için maruziyet, deri teması yoluyla %77 olup, soluma yoluyla %22 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, PCB kirleticilerinin deride kolay emilmesinden kaynaklanabilir. Benzer şekilde, Başaran (2018)'in yaptığı çalışmada, deri temasıyla PCB maruziyetini %99 olarak belirtmiş olup, soluma ve yutma yoluyla maruziyet seviyelerinin ihmal edilecek kadar düşük olduğunu ifade etmiştir. Farklı olarak, bazı araştırmacılar yutma yolunun kanserojen olmayan ve kanserojen risklerin büyük bir kısmını oluşturduğu sonucuna varmıştır (Toan ve Quy, 2015; Perez-Vazquez ve ark., 2016; Sun ve ark., 2016). PCB izomerlerinin üç ana yolla maruziyetlerinin bütün PCB izomerlerine oranı incelendiğinde en fazla katkıyı %45 ile PCB 123 ve bu izomeri %37 ile PCB 114 ve %12 ile PCB 118 takip etmiştir. Kanseri taşıyan PCB 167 ise %5'lik bir katkı sağlamaktadır. Ayrıca, PCB'lerin kanser riskinde artış eğilimi yutma<soluma<dermal şekilde olmuştur. Perez-Vazquez ve ark. (2016) yaptığı çalışmada, yutma yoluyla PCB'lerin maruziyetini yüksek seviyelerde bulmuş ve fizyolojik özelliklerden dolayı yutma yolunun özellikle çocuklarda farklı bileşiklere maruz kalmaya sebep olduğunu düşünmüşlerdir.

USEPA (2007)'ye göre kanser riski beş farklı kategoride sınıflandırılmış olup, çok yüksek ($CR \geq 10^{-1}$), yüksek ($10^{-3} \leq CR < 10^{-1}$), orta ($10^{-4} < CR \leq 10^{-3}$), düşük ($10^{-6} < CR \leq 10^{-4}$), çok düşük ($CR \leq 10^{-6}$) şeklindedir. Bu beş kategoriye göre yapılan bu tez çalışmasında ilgili bölge topraklarında PCB'lere maruziyet sonucunda çok düşük kanser riski oluşturabileceği ve yerel halk için sağlık riski teşkil etmeyeceğini göstermiştir.

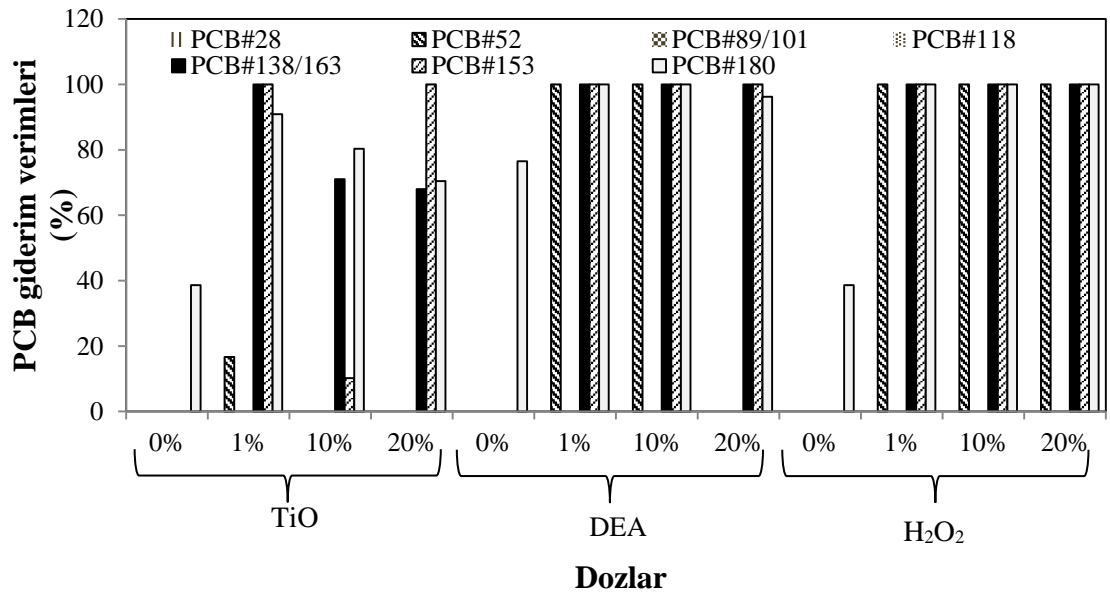
4.4. Açık Hava Koşullarında Katkı Maddesi Kullanılarak PCB'lerin Giderimi

Bu kısımda, kirliliğin en yüksek olduğu noktada açık hava koşullarında giderim uygulamaları yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, katkı maddeleri ilavesi olmadan açık hava koşulları altında (24 saat) bekletilen toprak örneklerinin konsantrasyonu %2 azalmıştır. Deney sırasında kümülatif UV-A, UV-B ve global radyasyon değerleri sırasıyla 198,13 ve 15,030 kWs/m² olarak ölçülmüştür. Bu radyasyon değerinin topraktaki PCB'leri parçalamak için yeterli olmadığı görülmüştür. Bu çalışmaya benzer şekilde, Karaca ve Taşdemir, (2015) yaptığı çalışmada, açık hava koşullarında katkı maddesi kullanmadan PAH'ların gideriminin gerçekleşmediğini bulgulamışlardır. Fotokatalistlerin (TiO₂, DEA ve H₂O₂) PCB giderimine etkileri Şekil 4.1'de verilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, ham toprağa %1, %10 ve %20 dozunda TiO₂, DEA ve H₂O₂ ilave edilmiş, Σ₈₂ PCB türünün giderimi incelenmiştir. Σ₈₂ PCB türü için en yüksek giderim oranları hesaplanmış, %10 DEA ilavesiyle PCB giderim verimi %86 olarak belirlenmiştir. DEA ve H₂O₂ içeren örneklerde, en etkili doz %10 iken, TiO₂ içeren örneklerde %1 idi. Katkı maddeleri (TiO₂, DEA ve H₂O₂) %1 dozunda kullanıldığında, Σ₈₂ PCB giderim verimi sırasıyla %65, %71 ve %81 olarak hesaplanmıştır. %10'luk doz için Σ₈₂ PCB giderim verimi sırasıyla %45, %86 ve %85 olarak hesaplanırken, %20'lik doz için verim değerleri sırasıyla %55, %75 ve %83 olmuştur. H₂O₂ içeren örneklerde giderim verimleri %80'den yüksektir.



Şekil 4.6. PCB giderim verimlerinin katkı maddesi kullanımıyla değişimi

Fotokatalistlerin dozlarının Dutch Σ_7 PCB türlerinin giderimi üzerine etkisi Şekil 4.7’de verilmiştir. TiO₂ kullanıldığında, Dutch Σ_7 PCB’ler için maksimum giderim verimi %20 TiO₂ dozunda %48 giderim ile elde edilmiştir. DEA içeren örneklerde, Dutch Σ_7 PCB giderimi %1 ve %10 dozlarında aynı maksimum verimle (%57) elde edilmiştir. H₂O₂ içeren örneklerde ise %1, %10 ve %20 dozlarının tamamında aynı maksimum verimlilik değeri (%57) gözlenmiştir. Yapılan araştırmada, Dutch Σ_7 PCB gideriminde en etkili fotokatalist H₂O₂ olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Katkı maddeleri dozlarının Dutch Σ_7 PCB türleri üzerine etkisi

Dutch Σ_7 PCB türlerinin ortalama giderim oranları dikkate alındığında, %83’lük giderim ile PCB#180 en fazla giderilen tür olmuştur. Bu türü takiben giderim oranları yüksek diğer türler PCB#138/163 ve PCB#153 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere PCB#(28,89/101,118) türleri herhangi bir fotokatalist ile giderilememiştir. Bazı araştırmacılar Dutch Σ_7 PCB türlerinin giderim verimlerini araştırmışlar ve bu çalışmaya benzer sonuçlar elde etmişlerdir (Salihoğlu ve ark., 2013; Meijer ve ark., 2003). Örneğin, (Salihoğlu ve ark., 2013) yaptığı çalışmada, PCB#138/163 ve PCB#153 türleri için en yüksek giderim verimlerini elde etmiştir.

Genel olarak, Σ_{82} PCB türlerinde elde edilen giderim verimi, Dutch Σ_7 PCB türlerinde elde edilenden daha yüksektir. Elde edilen bu bulgular, güneş ışığının Dutch Σ_7 PCB gideriminde Σ_{82} PCB gideriminden daha az etkili olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, YUOB'lar tarafından maksimum seviyede absorbe edilen ışık dalga boyu değişebileceğini belirtmişlerdir (Fasnacht ve Blough, 2003; Miller ve Olejnik, 2001). Dutch Σ_7 PCB türü muhtemelen diğer türlerden daha az miktarda güneş ışığı absorbe etmiş ve bu durum giderim verimlerinin diğer türlerden nispeten daha düşük olmasına neden olmuş olabilir.

4.4.1. TiO₂'nin PCB giderimine etkisi

%1, %10 ve %20 düzeyinde TiO₂ katkı maddesi eklenerek açık hava koşullarda bekletilen toprak örneklerinde giderim verimleri sırasıyla %65, %45 ve %55 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6). TiO₂ fotokatalizörünün eklendiği örneklerde PCB miktarının %50'den fazla giderildiği tespit edilmiştir. Toprağa eklenen TiO₂ miktarının %10'dan %20'ye çıkarılmasıyla PCB'lerin giderim verimlerinin arttığı belirlenmiş, fakat %1'lik doz ile bu verim değerleri %65'i aşmamıştır. Bu çalışmaya benzer olarak, Salihoğlu ve ark (2012) tarafından yapılan çalışmada YUOB grubunda yer alan PAH'ların çamurdan gideriminde TiO₂ dozunun %0,5'ten %20'ye çıkmasıyla PAH giderim verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir. Bu durumun, TiO₂ kütlesinin artışının UV ışınlarının saçılmasına ve ışığın reaksiyon ortamı tarafından absorpsiyonunun azalmasına sebep olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir (Salihoğlu ve ark., 2012). Krauss ve Wilcke (2002) tarafından yapılan çalışmada ise, siltli, alüvyonlu kum gibi toprak türlerine göre giderilen PCB miktarındaki değişim incelenmiş, TiO₂ eklenmesiyle gideriminin arttığı belirlenmiştir.

4.4.2. DEA'nın PCB giderimine etkisi

Toprağa %1, %10 ve %20 oranında DEA eklenerek açık havada yapılan çalışmalar sonunda elde edilen toplam PCB giderim verimleri Şekil 4.6'daki gibidir. %1, %10 ve %20 DEA içeren örneklerde Σ_{82} PCB giderim verimleri sırasıyla %71, %86 ve %75'dir. DEA katkı maddesi ilave edilen örneklerde PCB konsantrasyonlarında önemli ölçüde azalma sağlanmış ve kullanılan 3 katkı maddesinden (TiO₂, DEA ve H₂O₂) en etkili

olanın %10 doz ile DEA olduğu ortaya konmuştur. Herhangi bir katkı maddesi içermeyen toprak örneklerinde toplam PCB giderimi %2 iken DEA ilavesiyle bu değerin %86'lara ulaşmış olması PCB gideriminde sıcaklığa bağlı buharlaşmadan ziyade fotosensitizör (DEA) varlığında gerçekleşen fotoparçalanmanın etkili olduğunu göstermiştir. Nitekim Lin ve ark., (2004) yaptığı çalışmada, DEA'in elektron transferiyle zincirleme fotoparçalanma reaksiyonlarını başlatan bir bileşik olduğunu öne sürmüştür ve bu durumu çalışmasında açıklamıştır. Elektron transferinin gerçekleşebilmesi için bileşiğin yapısındaki azotta bulunan elektronun koparılmasını sağlayacak bir enerjiyle uyarılması gerekir. PCB'lerin, DEA'deki bağ yapmamış elektronları alarak (-) yüklü PCB radikaline dönüştüğünü, bu sırada (+) yüklü DEA radikalinin oluştuğunu düşünmüşlerdir. Bu tez çalışmasına benzer olarak, DEA dozunun artmasıyla PCB gideriminin olumsuz etkilendiği vurgulanmış ve en etkili dozun %10 olduğu ifade edilmiştir (Lin ve ark., 2004). Lin ve ark. (1995) ise PCB fotoparçalanmasının DEA konsantrasyonundan bağımsız olarak gerçekleştiğini rapor etmiştir. PCB'lerin güneş ışınları varlığında UV ışınlarının da etkisiyle (PCB*) haline dönüştüğü düşünülmektedir. Uyarılmış durumdaki PCB*, enerjisi yüksek ve kararsız olduğu için ortamda bulunan DEA ile reaksiyona girerek (-) yüklü PCB radikalinin oluştuğu ve akabinde fotoparçalanma ürünlerine dönüştüğü kanaatine varılmıştır. PCB gideriminde %10 DEA dozu %20'ye nazaran daha etkili olmuştur. %20 DEA içeren örneklerdeki giderim verimlerinin daha düşük çıkması doz aşımından kaynaklandığını düşündürmüştür. DEA gibi kimyasalların belli oranda artan dozlarda daha verimli çalıştığı ancak maksimum verimli olduğu dozun üzerinde kullanıldığında etkinliğinin azaldığı bilinmektedir (Lin ve ark 2004; Karaca ve Taşdemir, 2011; Cebe, 1995). Bu çalışmada elde edilen bulgular, Karaca ve Taşdemir (2011)'in çalışmasındaki ile uyumludur. Karaca ve Taşdemir (2011), kentsel çamurda DEA dozunun %0,5'ten %5'e çıkarılmasıyla PAH giderim verimlerinin düştüğünü vurgulamıştır. Bu veriler ışığında, çalışılan matrikse bağlı olarak, en yüksek PCB gideriminin sağlandığı DEA dozunun farklılık gösterdiği anlaşılmaktadır.

4.4.3. H₂O₂'nin PCB giderimine etkisi

H₂O₂ ilave edilen örneklerin tamamında PCB giderim verimlerinin %80'in üzerinde çıkmıştır (%81, %85, %83) (Şekil 4.6). Çin topraklarında %0-30 arasında H₂O₂

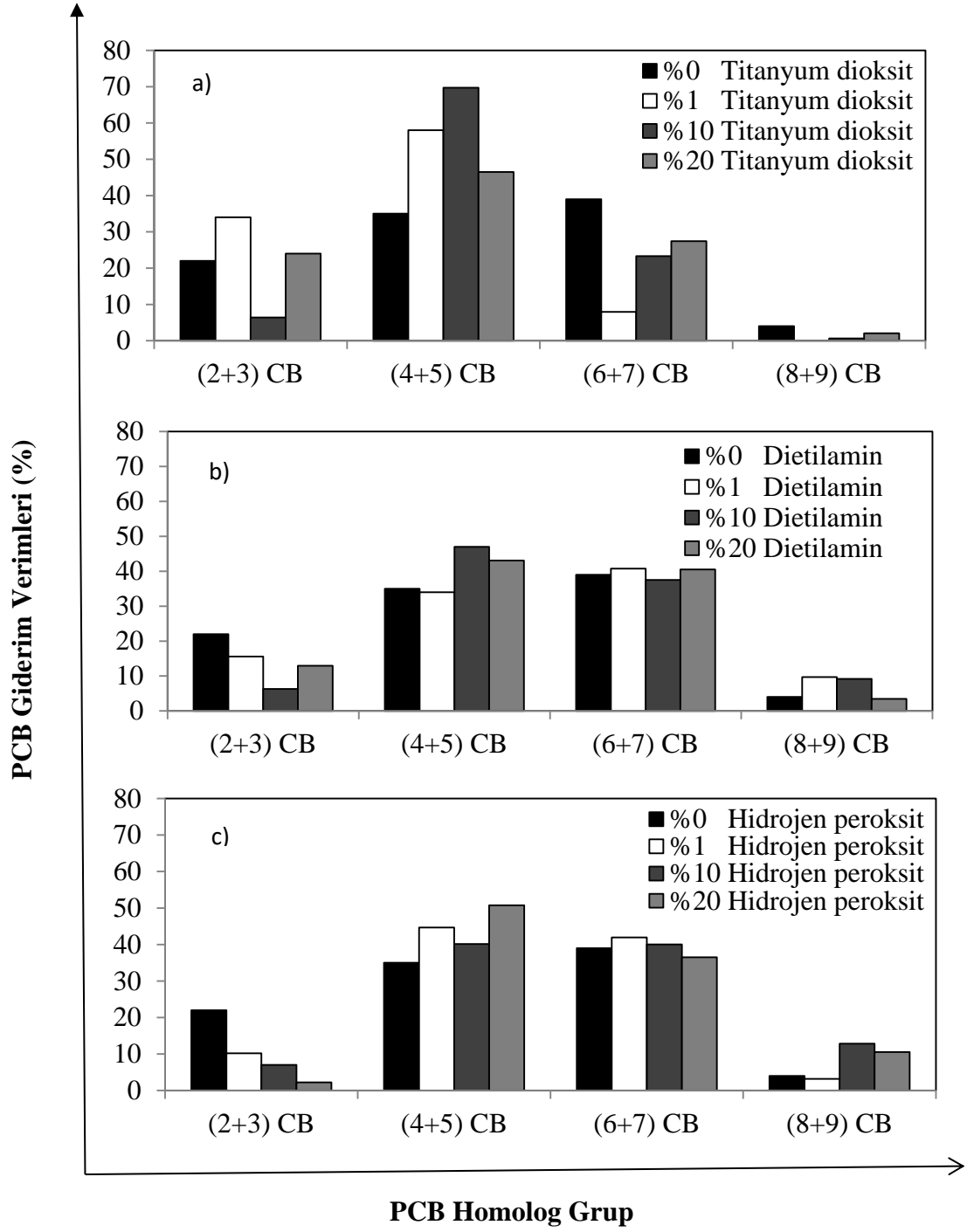
kullanılarak yapılan bir araştırmada 2 farklı PAH türü (fenantren, piren) için 25 saat sonunda konsantrasyonların ortalama %33 azaldığı tespit edilmiştir (Dong ve ark., 2010). Ahmad ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada phytate ile birlikte %2-50 oranında H₂O₂ kullanımının PCB giderimine etkisi araştırılmış giderim veriminin maksimum %48 olduğu görülmüştür. Yapılan bir başka çalışmada, kentsel çamurlarda 4,9 M H₂O₂ ilavesiyle Σ₁₁ PAH türü için %71 giderim sağlanmıştır (Karaca ve Taşdemir, 2015). Farklı çalışmaların bulgularına dayanarak PAH, PCB gibi YUOB'lerin H₂O₂ ile belli oranlarda giderilebildiği ve giderim oranlarının atık tipine, kirletici türüne göre farklılık gösterdiği görülmüştür. DEA uygulamalarında olduğu gibi H₂O₂ ilave edilen örneklerde de PCB giderimi için en uygun doz %10 olarak belirlenmiştir. H₂O₂ dozundaki artış PCB giderim verimlerinde kayda değer bir değişime neden olmamıştır.

4.4.4. Katkı maddesi kullanımıyla PCB homolog gruplarının giderime etkisi

%1, %10 ve %20 TiO₂ içeren ve TiO₂ içermeyen toprak örnekleri (2-3), (4-5), (6-7) ve (8-9) CB'li PCB homolog grupları için giderim verimleri Şekil 4.8'de verilmiştir. (4-5) klorlu homolog gruplarının fotoparçalama reaksiyonlarında katkısı en fazla olan fotokatalist TiO₂ ve en etkili dozu ise %10 olmuştur. Bu homolog grup, diğer homolog gruplara kıyasla daha kolay güneş ışınlarını absorbe etmiş olabilir ve bu nedenle TiO₂'in kataliz etkinliği artmış olabilir. Bu çalışmaya benzer olarak, Weber ve Sakurai (2001) yaptığı çalışmada, 3- ve 4- klorlu hafif türlerin, TiO₂ katkı maddesi kullanılmasıyla maksimum oranda giderildiğini, (8-9) klorlu ağır türlerin ise gideriminin çok düşük oranda olduğunu bulgulamış ve atmosferik çökeltmenin bu gruba ait giderim oranlarını düşürmesine neden olduğunu belirtmişlerdir.

Farklı dozlarda DEA içeren toprak örneklerinde (2-3), (4-5), (6-7) ve (8-9) CB'li PCB homolog gruplarına ait türler için giderim verimleri Şekil 4.8'de verilmiştir. En yüksek giderim verimine sahip türler (4-5) ve (6-7) klorlu homolog gruplarında yer almaktadır. Şekil 3'e göre, DEA dozunun farklı PCB homolog gruplarının giderimindeki etkisinin değişkenlik gösterdiği anlaşılmaktadır. Toprağa DEA ilavesiyle (2-3) klorlular dışındaki tüm homolog gruplarında giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. DEA'nın hafif PCB türlerinin gideriminde etkili olmadığı görülmüştür.

%1, %10 ve %20 H₂O₂ içeren toprak örneklerinde (2-3), (4-5), (6-7) ve (8-9) CB'li PCB homolog gruplarına ait türler için giderim verimleri Şekil 4.8'de verilmiştir. H₂O₂ kullanımının (2-3) klorlu homolog grubunun giderim oranlarının azalmasına sebep olduğu anlaşılmıştır. DEA içeren örneklerde de benzer durumla karşılaşılmıştır. Bu dikkat çekici bir sonuçtur. (2-3) CB'li türlerin uçuculuğunun nispeten fazla olduğu göz önünde bulundurulduğunda, sunulan çalışmada buharlaşma etkisiyle daha yüksek oranda giderimin sağlanması beklenirdi. Ancak tam tersi bir sonucun elde edilmiş olması fotoparçalanma mekanizmasıyla yüksek klorlu PCB türlerinin düşük klorlu PCB'lere dönüşmüş olabileceğini düşündürmüştür. Benzer şekilde, bir diğer YUOB bileşiği olan PAH'ların bazı ağır türlerinin fotoparçalanmayla hafif türlere dönüştüğü çeşitli araştırmacılar tarafından bulgulanmıştır (Karaca ve ark. 2014, Guieysse ve ark. 2004, Ireland ve ark. 1995). H₂O₂ dozunun artmasıyla PCB homolog gruplarının konsantrasyonları değişkenlik göstermiştir. (4-5) CB ve (8-9) CB'li türlere ait giderim verimleri H₂O₂ dozunun %1'den %20'ye çıkmasıyla artarken, %10'da azalmıştır. (6-7) CB'li türlerde de doz artışıyla giderim verimlerinde bir miktar azalma olmuştur. TiO₂ ve DEA uygulamalarında olduğu gibi H₂O₂ varlığında gerçekleşen fotoparçalanma reaksiyonlarıyla en çok giderilen PCB grubunun (4-5) klorlular olduğu görülmüştür. Bu homolog grup için giderim verimleri %45-51 arasında değişim göstermiştir.



Şekil 4.8. Katkı maddesi ilavesiyle homolog grupların PCB giderimine etkisi
a) TiO₂ b)DEA c) H₂O₂

4.5. UV A Uygulaması ve H₂O₂ Kullanımıyla Topraktaki PCB'lerin Giderimi

Arıtma uygulamaları kapsamında güneş ışığı altında PCB'lerin giderimi çalışmaları ardından tasarlanan düzenekte UV A ışını ile de giderim uygulamaları yapılmıştır. PCB giderim uygulamaları yapılmadan önce toprakta ölçülen kirlilik konsantrasyonu Σ_{82} PCB türü için 10,9 ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, endüstriyel bölgelere yakın topraklarda PCB kirliliğine maruz kalma olasılığının yüksek olduğu görülmüştür (Dönmez 2012, Cetin ve ark. 2007, Salihoğlu ve ark. 2011). Dönmez (2012)'nin yaptığı çalışmada endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu bölgelerde fabrikaların torba filtrelerinden alınan örneklerde yüksek oranda PCB kirliliğine rastlanmış ve demir-çelik tesisi ve etrafındaki topraklarda olabilecek PCB kaynağını düşünmüşlerdir. Bazı araştırmacılar da endüstriyel bölgelerde PCB kirliliğinin üretim sürecinde ısıl işlem uygulaması esnasında ortaya çıkabileceğini ifade etmişlerdir (Cetin ve ark. 2007, Oğulmuş 2012). Özetle, yapılan çalışmalar endüstriyel bölgelerin yüksek PCB kirliliğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu bölümde, tasarlanan UV düzeneğinde farklı H₂O₂ dozu etkisiyle PCB'lerin giderimi incelenmiştir.

4.5.1. Topraklarda tür bazında PCB giderim verimleri

PCB türlerinin giderim verimlerini gösteren Çizelgeler (Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8) aşağıda verilmiştir. PCB içeren toprakların, UV ışık kaynağının kapatılmasıyla (Çizelge 4.7) ve UV kaynağının kullanılmasıyla (Çizelge 4.8) 18 °C ve 30 °C sıcaklıktaki giderim verimleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.7 ve 4.8'de görüldüğü üzere giderim verimleri yüksek olan türler, molekül ağırlığı fazla olan türlerdir. Çalışmada, sıcaklık artışının türler üzerindeki etkisinin farklılık arz ettiği görülmüştür. Literatürde yüksek sıcaklıklarda, UV-H₂O₂ kullanımıyla PAH ve PCB içeren KOK'lar gibi zararlı bileşiklerin yapısının bozulup miktarının azaldığını ortaya koyan araştırmacılar vardır (Ahmad ve ark. 2011). Bazı araştırmacılar ise UV-H₂O₂ uygulamalarında KOK'ların yapısının yeterince bozulmadığını ifade etmiştir (Hu ve ark. 2008, Saquib ve ark. 2008).

Çizelge 4.7. Toprakta PCB giderim verimleri (%) (UV A yokken)

PCB Türü	PCB Giderim verimi (18 °C)				PCB Giderim verimi (30 °C)			
	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂
PCB#4/10	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#9/7	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#6	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#8/5	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#19	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#12/13	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#18	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#15/17	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#16/32	-	100	100	73	79	88	18	60
PCB#26	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#31	48	50	62	76	68	78	100	25
PCB#28	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#21/53	100	100	100	100	100	100	100	53
PCB#22	30	100	100	75	-	96	96	6
PCB#45	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#52	11	1	100	4	26	17	14	9
PCB#47	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#49/48	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#44	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#37/42	76	39	100	8	100	13	24	63
PCB#41/64/71	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#100	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#74	29	-	45	90	76	-	-	-
PCB#61/70	60	5	100	3	-	2	6	7
PCB#66/95	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#91	94	100	100	100	100	100	95	100
PCB#56/60	54	30	100	56	-	16	1	21
PCB#92	100	100	100	25	-	100	100	100
PCB#84	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#89/101	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#99	33	100	100	100	100	100	7	21
PCB#119	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.7. Toprakta PCB giderim verimleri (%) (UV A yokken) (devam)

PCB Türü	PCB Giderim verimi (18 °C)				PCB Giderim verimi (30 °C)			
	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂
PCB#83	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#81/87	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#86	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#85	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#135/144	96	100	100	86	100	85	96	93
PCB#118	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#114/149	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#123	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#131	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#153	100	100	29	40	4	100	100	45
PCB#132/105	66	100	100	13	-	22	67	34
PCB#105/132	90	100	100	81	100	100	88	72
PCB#138/163	100	100	53	87	87	77	100	100
PCB#126	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#128	96	100	100	84	100	64	95	94
PCB#167	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#174	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#156/171/202	96	100	100	87	100	100	97	97
PCB#172	30	100	100	68	100	100	72	86
PCB#180	71	85	100	74	92	78	92	87
PCB#200	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#170/190	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#169	95	100	100	86	86	84	94	90
PCB#199	100	100	100	95	100	100	100	98
PCB#207	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#194	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#205	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#206	100	100	100	100	100	100	100	100
Toplam giderim	88	87	90	73	46	76	85	63

Çizelge 4.8. Topraklarda PCB giderim verimleri (%) (UV A varken)

PCB Türü	PCB Giderim verimi (18 °C)				PCB Giderim verimi (30 °C)			
	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂
PCB#4/10	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#9/7	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#6	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#8/5	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#19	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#12/13	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#18	100	44	100	100	100	100	100	100
PCB#15/17	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#16/32	-	100	100	75	85	90	40	100
PCB#26	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#31	56	60	71	100	100	100	100	100
PCB#28	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#21/53	100	37	2	30	39	-	-	-
PCB#22	55	100	58	15	29	-	100	100
PCB#45	100	-	100	100	100	100	100	100
PCB#52	6	55	-	33	8	35	100	58
PCB#47	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#49/48	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#44	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#37/42	78	43	85	76	30	34	100	76
PCB#41/64/71	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#100	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#74	43	100	50	70	85	-	100	58
PCB#61/70	9	100	36	59	2	16	100	25
PCB#66/95	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#91	95	93	99	100	92	83	100	100
PCB#56/60	39	96	41	90	35	22	100	25
PCB#92	100	100	100	100	91	100	100	100
PCB#84	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#89/101	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#99	7	-	77	100	9	32	100	23
PCB#119	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#83	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.8. Topraklarda PCB giderim verimleri (%) (UV A varken) (devam)

PCB Türü	PCB Giderim verimi (18 °C)				PCB Giderim verimi (30 °C)			
	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂	%0 H ₂ O ₂	%1 H ₂ O ₂	%10 H ₂ O ₂	%20 H ₂ O ₂
PCB#81/87	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#86	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#85	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#135/144	94	85	96	96	100	83	100	100
PCB#118	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#114/149	100	72	100	100	100	100	100	100
PCB#123	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#131	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#153	49	5	30	100	44	15	100	58
PCB#132/105	42	37	69	28	70	17	100	100
PCB#105/132	79	69	74	65	77	35	100	100
PCB#138/163	86	74	92	100	93	44	100	88
PCB#126	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#128	95	76	96	93	95	88	100	96
PCB#167	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#174	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#156/171/202	96	89	97	100	94	90	100	100
PCB#172	48	25	74	100	100	-	100	100
PCB#180	87	74	83	89	87	75	100	78
PCB#200	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#170/190	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#169	89	69	90	92	93	82	100	95
PCB#199	98	73	100	100	100	100	100	100
PCB#207	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB#194	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#205	100	100	100	100	100	100	100	100
PCB#206	100	100	100	100	100	100	100	100
Toplam giderim	83	58	82,2	82	77	65	95	82

Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de görüldüğü üzere, tasarlanan düzenekteki toprağa farklı H₂O₂ dozları eklenmesiyle PCB türlerinin giderim verimleri hesaplanmıştır. UV ışık kaynağının etkisi altında kalan toprak örnekleri dozların değişmesiyle farklı reaksiyon göstermiştir. UV kaynağına maruz kalan topraklarda 18 °C’de PCB giderim verimleri azalırken, 30 °C sıcaklıkta PCB giderim verimleri artış göstermiştir. Bu durumda, sıcaklığın reaksiyonları hızlandırmasıyla PCB’lerin parçalanmasını kolaylaştırdığı düşünülmüştür.

4.5.2. UV A uygulamalarıyla PCB’lerin giderimi

Fotokimyasal oksidasyon uygulamalarında kullanılan UV ışık kaynağı organik kirleticilerin gideriminde önemli rol oynamaktadır. Bazı araştırmacılar, PCB’lerin gideriminde UV ışınlarının etkili olduğunu belirtmişlerdir (Chang ve ark. 2003). PCB bileşiklerinin parçalanabilmesi için düşük dalga boylu UV ışınlarına ihtiyaç duyulmaktadır (Lin ve ark. 2004). Chang ve ark. (2003) yaptığı bir çalışmada, UV ışınlarının PCB’lerin giderimini arttırdığını tespit etmiş ve bu durumu klorlu karbonun yük dağılımı ile ilişkilendirmiştir. Klor bağlı karbonun yük dağılımı ne kadar yüksekse fotoparçalanma olayının o kadar kolay olacağını ileri sürmüşlerdir. 18 °C ve 30 °C’de (UV yokken) Σ₈₂ PCB türü için giderim verimleri sırasıyla %88 ve %46 dir (Çizelge 4.9). Ancak UV uygulaması sonrasında giderim verimleri sırasıyla %83 ve %77 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9. Sıcaklık ve UVA ışınlarının toplam PCB giderim verimlerine etkisi

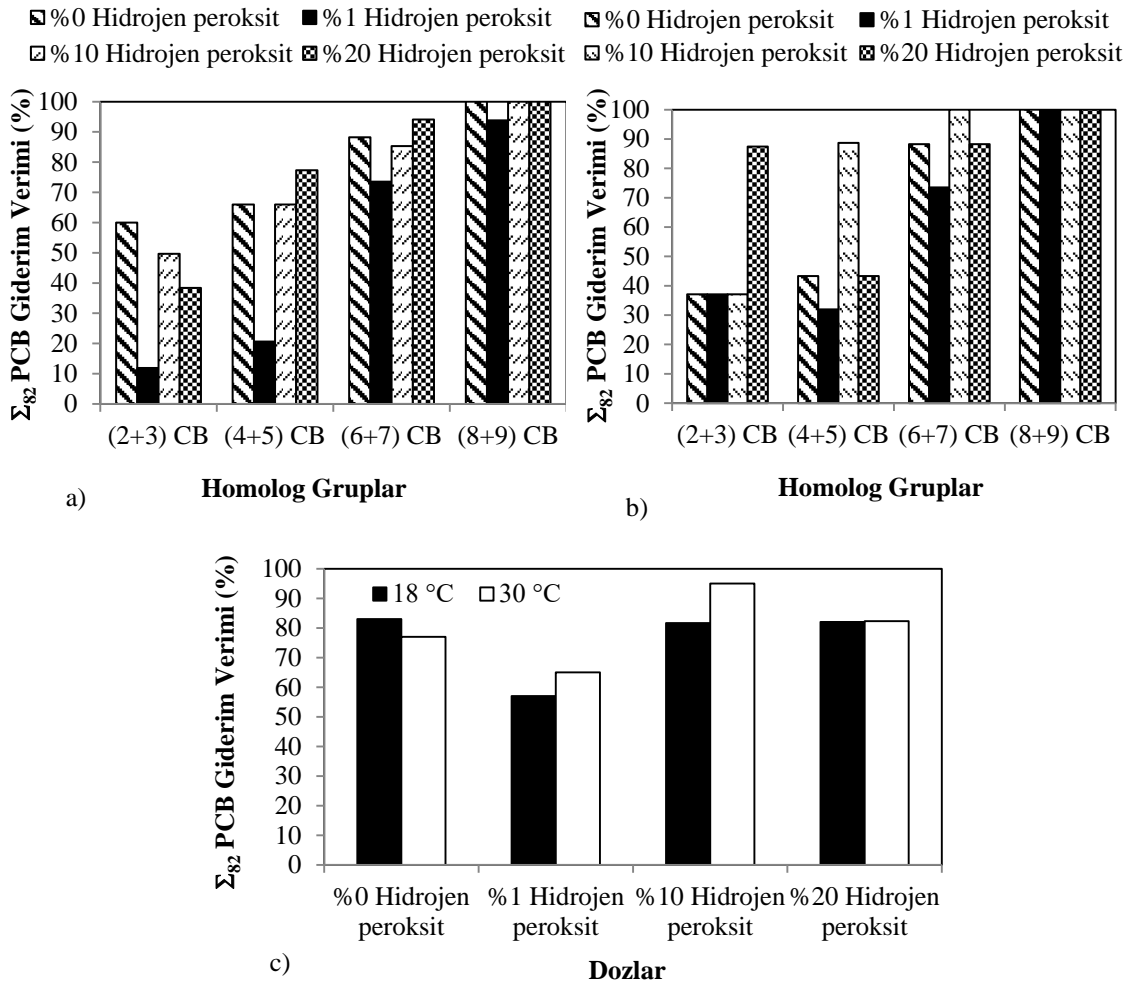
18 °C		30 °C	
UV yok	UV var	UV yok	UV var
%88	%83	%46	%77

Elde edilen bu veriler, 18 °C’de UV A ışınlarının PCB giderimine yeterince etkisi olmadığını göstermiştir. Bunun yanında ikinci bir durum da söz konusu olabilir. 18 °C’deki UV uygulamaları sonrasında ölçülemeyen bazı PCB türleri (82 tür dışındaki PCB’ler) ölçülmüş olan türlere dönüşmüş olabilir. Bu dönüşüm, toplam PCB verimlerinin bir miktar düşmesine sebep olmuş olabilir (Salihoğlu ve ark. 2012). Ancak 30 °C’de UV

A varlığıyla PCB'lerin gideriminin arttığı görülmekte olup, sıcaklığın artmasıyla beraber PCB'lerin bozunumunun kolaylaştığı ve bununla birlikte buharlaşma oranlarının arttığı düşünülebilir (Özcan 2009). Nitekim, UV uygulamaları sonrasında sıcaklık artışına bağlı olarak reaksiyonların hızlandığı ve YUOB giderim verimlerinin arttığı literatürden bilinmektedir (Cebe 1995, Nadal ve ark. 2006).

4.5.3. UV A - H₂O₂ uygulamalarıyla PCB'lerin giderimi

Farklı sıcaklıklarda (18 °C ve 30 °C) UV/H₂O₂ uygulamaları ile farklı dozların PCB giderimine etkileri, Şekil 4.9'da verilmiştir. 18 °C'de toprağa eklenen doz miktarı arttıkça çoğunlukla PCB'lerin gideriminin de arttığı görülmekte olup, 30 °C'de PCB'lerin giderim verimlerinin H₂O₂ kullanımıyla artması durumu kısmen yaşanmaktadır. Literatürde çoğunlukla toprağa verilen katkı maddesindeki doz artışıyla beraber PCB'lerin gideriminde de artış olduğu vurgulanmıştır (Macawıle ve ark. 2011). Ahmad ve ark. (2011)'in yaptığı bir çalışmada, toprağa eklenen H₂O₂ dozu arttıkça PCB'lerin daha çok bozunuma uğradığını belirtmiştir. Şekil 4.9'da doz artışıyla beraber lineer bir giderim gözlemlenmemekte, ancak her iki sıcaklıkta da aynı doza aynı tepki verilmektedir.



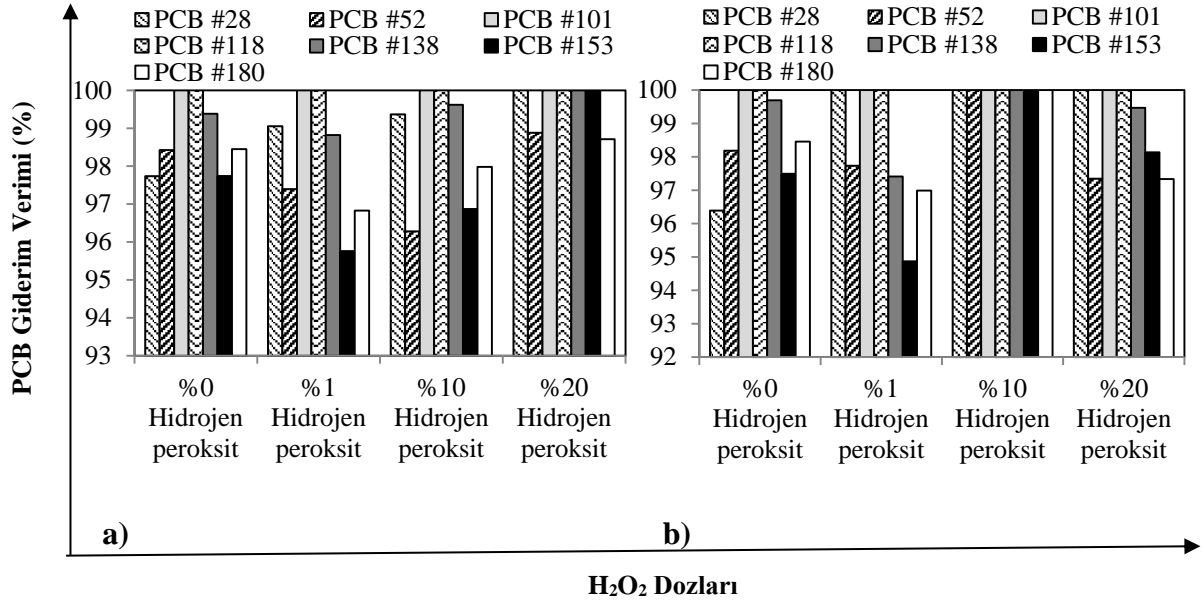
Şekil 4.9. UV A uygulamalarında H₂O₂ kullanımının PCB giderimine etkisi a) 18°C b) 30°C c) Σ₈₂ PCB giderimi

Şekil 4.9’da sıcaklığın değişmesi ve H₂O₂ ilavesinin PCB giderimine etkisi, homolog gruplar ve dozlar bazında değerlendirilmiştir. Şekil 4.9’a bakıldığında (Şekil 4.9c), H₂O₂ katkı maddesi içeren Σ₈₂ tür için 18 °C’de PCB giderim verimleri %58 ile %83 arasında değişirken, 30 °C’de bu verim değerleri %65 ile %95 arasındadır. Sıcaklığın 18 °C’den 30 °C’ye çıkması sonucunda, reaksiyonların hızlandığı ve buna bağlı olarak PCB’lerin gideriminin arttığı düşünülebilir. İki sıcaklıkta da %20 H₂O₂ katkı maddesi ilavesi sonucunda Σ₈₂ tür için PCB giderim verimleri aynı değerdedir ve %10 H₂O₂ dozundakine nazaran artış göstermemiştir (Şekil 4.9c). Bu durum, %20 H₂O₂ ilavesinin PCB’lerin giderimine katkı sağlamadığını göstermiştir. Sıcaklığın artışıyla H₂O₂’nin muhtemel

parçalanmasına bağlı olarak giderim veriminin düşmüş olması mümkündür (Rivas ve ark., 2001). Nitekim araştırmacılar katkı maddelerinin belli dozların üzerinde kullanıldığında PAH ve PCB'lerin giderim verimlerini azalttığını ortaya koymuşlardır (Zhang ve ark. 2008, Salihoğlu ve ark. 2012, Macawile ve ark. 2011, Dong ve ark. 2010). 18 °C ve 30 °C sıcaklıkta UV-H₂O₂ uygulamasında PCB giderimi için etkili olan doz %10 olarak tespit edilmiştir. Her iki sıcaklıkta da ağır klorlu türlerin giderimi fazladır. Benzer şekilde, bazı araştırmacılar UV uygulamalarında katkı maddesi kullanımıyla ağır klorlu KOK türlerinin giderim verimini yüksek bulmuşlardır (Zhang ve ark. 2008, Guieysse ve ark. 2004, Hanedar ve ark. 2018). Bu durumu, ağır klorlu türlerin UV ışığını daha kolay absorbe etmesine bağlamışlardır. Bazı araştırmacılar ise hafif klorlu türlerin gideriminin fazla olduğunu ifade etmiştir (Lin ve ark. 2013, Matafonova ve ark. 2012).

4.5.4. UVA-H₂O₂ kullanımı ile Dutch 7 indikatörlerinin giderimi

UV ışınlarıyla ve katkı maddesi ilavesiyle Dutch 7 türlerinin giderim uygulamaları sonrasında verim değerleri %90'ın üzerinde çıkmış olup, Şekil 4.10'da gösterilmiştir. 18 °C sıcaklıkta indikatör türlerin genelinde doz artışıyla beraber önce giderim oranlarında azalma ardından artma gözlemlenmiştir. Bu şekilde türlerin giderim verimlerinde dalgalanma olmasının sebebi, H₂O₂ katkı maddesiyle karşılaşan güçlü PCB bileşiklerinin parçalanmasının güç olmasından kaynaklanabilir. Katkı maddesi ilavesi olmadan yüksek giderim verimine sahip türler %1 ve %10 katkı maddesi ilavesiyle giderim verimlerinin azalması bu şekilde açıklanabilir. Ancak %10'dan %20'ye dozun artmasıyla beraber PCB bileşikleri arasındaki güçlü bağlar azalarak giderim verimleri artabilir. Ancak, 30 °C'de çoğu PCB indikatörlerinin H₂O₂ dozuna bağlı gösterdiği tepki, önce giderim verimlerinin azalması sonra artıp yeniden azalmasıdır. İki sıcaklık arasındaki fark %20 katkı maddesi ilavesinde yaşanmıştır. 18 °C'de %20 H₂O₂ ilavesinde giderim verimleri artan PCB'lerin, sıcaklığın 12 °C'lik artışıyla aynı dozdaki katkı maddesine gösterdiği reaksiyonlar farklı olup, giderim verimlerinde azalma gözlenmiştir. Aradaki bu fark, 18 °C'nin Dutch 7 PCB türlerinin giderimi için etkin sıcaklık olduğunu ve sıcaklığın artmasının bu türleri olumsuz etkilediğini düşündürmüştür.



Şekil 4.10. H₂O₂ doz ilavesiyle Dutch 7 türlerinin giderimi a) 18 °C b) 30 °C

Σ_{82} PCB türü için 18 °C’de %76 PCB giderimi sağlanırken, Dutch Σ_7 PCB türü için elde edilen giderim verimi %64 olarak tespit edilmiştir. 30 °C’deki Σ_{82} PCB türü için ise %80 PCB giderimi olurken, Dutch Σ_7 PCB türü için %67’lik giderim verimi elde edilmiştir. Dutch Σ_7 PCB türlerine ait giderim verimlerinin yüksek olması topraktaki PCB’lerin buharlaşıp atmosfere taşındığının göstergesi olup, bazı araştırmacılar da çalışmalarında PCB’lerin buharlaşarak katı matrislerden uzaklaştığını savunmuşlardır (Cetin ve ark. 2007, Holoubek ve ark. 2009).

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, Bursa’da PCB kirliliğinin belirlenmesi, kirlilik kaynaklarının tespiti, kanser riski ve toksisite çalışmaları ve toprakların kirlenmesini önlemek amacıyla kirliliği giderme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- ❖ Yaz ve kış mevsimlerinde farklı bölge topraklarından alınan örneklerle PCB kirliliğinin tespit çalışması sonucunda,
 - Topraktaki PCB konsantrasyonları 0,03 ile 85 ng/g KM arasında değişmiş olup, yaz ve kış aylarında en yüksek Σ_{82} PCB konsantrasyonu, demir-çelik fabrikasının yakınında ölçülmüştür. Diğer sanayi bölgelerindeki PCB konsantrasyonları da yüksek değerlerde çıkmıştır.
 - Tüm örnekleme noktalarında Σ_{82} PCB tür konsantrasyonu yaz mevsiminde kış mevsiminden daha düşük olarak tespit edilmiştir.
 - Yaz aylarında 6-, 7-, 8- CB’li türler, kış aylarında ise 3-, 4-, 5- CB’li türler hakim olmuştur. Bunun sebebinin, yaz aylarında daha az klorlu türlerin buharlaştığı ve toprakta düşük konsantrasyonlarda bulunduğu düşünülmüştür.
 - 11’ nolu örnekleme noktasında (endüstriyel bölge) hesaplanan Dutch Σ_7 PCB bileşikleri, Σ_{82} PCB konsantrasyonunun yaklaşık % 20’sini oluşturmuştur. Kışın, 13 no’lu örnekleme noktasında en fazla Dutch Σ_7 PCB %24 idi. Yaz aylarında ise 11 no’lu örnekleme noktasında en fazla Dutch Σ_7 PCB %19 olarak ölçülmüştür.
 - Her iki mevsim için hafif PCB türleri (<5-CB) ve TOK arasında anlamlı bir ilişki bulunmamıştır. Ancak, ağır PCB türleri (>5-CB) ve TOK arasında anlamlı bir korelasyon olduğu saptanmıştır.
 - Elde edilen veriler PCB seviyelerinin, "toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim" için belirtilen 0,2 ve 6 mg/kg’lık yasal sınır değerlerini aşmadığını, ancak "yeraltı suyuna taşınması yoluyla" verilen 0,003 mg/kg’lık sınır değerini aştığını göstermiştir. Bu nedenle, seyreltmenin düşük olması beklenen yerler ve ölçülen en yüksek değer dikkate alınarak yeraltı suyunun toprağa yakın olması risk faktörü olarak değerlendirilmiştir.
- ❖ Tespit çalışması sonrasında yapılan temel bileşen analizi çalışmasında, kaynak belirlemeye katkı sağlayan türler kış mevsiminde yazı göre daha fazla çıkmıştır. Kışın yanma sonucu emisyonlardan kaynaklı ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklı, yazın ise trafik ve endüstriyel faaliyetler sebebiyle PCB oluşumu olduğu düşünülmüştür.

❖ Kirliliğin en yüksek olduğu noktada sağlık riski analizi çalışması yapılmış ve bu bağlamda, kanserojen risk sınıflandırmasına göre, sanayi bölgesi topraklarında kanser riski $R < 10^{-6}$ olup, “çok düşük risk” grubunda yer aldığı ortaya konulmuştur. Toksikite çalışmasında ise, PCB maruziyetinin çok düşük kanser riski taşımakta olduğunu ve yerel halk için sağlık riski teşkil etmediği gösterilmektedir.

❖ Analiz çalışmalarından sonra PCB kirliliği fazla olan noktada giderim çalışmaları yapılmıştır. Bu giderim çalışmalarından biri güneş ışığı altında diğeri de UV A ışık kaynağı altında gerçekleştirilmiştir. Açık hava koşullarında (güneş ışığı altında) çeşitli katkı maddelerinin (TiO_2 , DEA ve H_2O_2) kullanılmasıyla PCB'lerin giderimi çalışmaları sonucunda,

- Katkı maddesi kullanılmadan topraktaki PCB'lerin gideriminde güneş ışığının yeterince etkili olmadığı belirlenmiştir. Katkı maddesi olmadan açık hava koşullarına maruz bırakılan toprak örneklerinde Σ_{82} PCB konsantrasyonunun sadece % 2'si giderilmiştir.

- %1, %10 ve %20 TiO_2 ilavesiyle Σ_{82} PCB konsantrasyonu sırasıyla %65, %45 ve %55 oranında azalmıştır. En uygun TiO_2 dozunun %1 olduğu ve dozun artmasıyla ışık saçılması olduğu ve PCB giderim veriminin azalmasına neden olduğu düşünülmüştür.

- DEA ve H_2O_2 uygulamalarında, PCB giderimi için en etkili dozun %10 olduğu ve katkı maddelerinin yüksek oranda kullanılmasının gerekmediği belirlenmiştir.

- Açık hava uygulamalarında PCB giderimi için en etkili katkı maddesinin, DEA (%10) olduğu sonucuna varılmıştır. Bu katkı maddesi, Σ_{82} PCB konsantrasyonlarını %86 oranında azaltmıştır.

- Açık hava koşullarında, tüm katkı maddeleri uygulamalarda, (4-5) klorlu homolog grubun etkili bir şekilde giderildiği (en fazla %70) ve (8-9) klorlu grubun minimum giderim oranlarına sahip olduğu görülmüştür.

❖ Tezde kullanılan diğeri bir arıtma yöntemi UV A ışın kaynağı altında PCB'lerin giderimi olmuştur. Sıcaklığın, UV A ışınlarının ve katkı maddesi kullanımının, endüstriyel bölge topraklarındaki PCB giderim sürecine etkilerinin araştırıldığı çalışma sonucunda,

- 18 °C'de H_2O_2 kullanılmadan gerçekleştirilen UVA uygulamalarında yüksek (%83) Σ_{82} PCB giderim verimi elde edilmiş ancak bu verim değerini takiben katkı maddesi

kullanımıyla beraber %82 verimle en yüksek giderim %10 H₂O₂ dozuyla sağlanmıştır. Bu durum, UVA ışınının PCB'lerin gideriminde etkisinin az olduğunu göstermiştir.

- 30 °C'de UVA uygulamasıyla beraber %1 ve %10 H₂O₂ katkı maddeleri ilavesiyle giderim verimleri artmış olup, en etkili doz %10 olarak tespit edilmiş ve %95 verimle PCB giderimi elde edilmiştir.

- UVA-H₂O₂ uygulamasında, 18 °C ve 30 °C sıcaklıkta PCB'lerin giderimi için etkili olan doz %10 olarak tespit edilmiş olup, her iki sıcaklıkta da H₂O₂ kullanımının yüksek klorlu PCB türlerinin giderimine daha fazla katkı sağladığı görülmüştür.

- UV A-H₂O₂ uygulamasında indikatör türlerin giderimi belirlenmiş ve Σ_{82} PCB türü için 18 °C (%76 PCB giderimi), Dutch Σ_7 PCB türü (%64 PCB giderimi) ve Σ_{82} PCB türü için 30 °C (%80 PCB giderimi) sağlanırken, Dutch Σ_7 PCB türü için giderim (%67 PCB giderimi) elde edilmiştir.

Çalışmanın uygulanabilirliği açısından giderim çalışmaları karşılaştırıldığında, en iyi sonucun açık hava koşullarında %1 dozundaki H₂O₂ katkı maddesi kullanımıyla olup, maliyetin nispeten düşük olması ve PCB'lerin kararlı yapılarının parçalanması açısından fayda sağlayacağı kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abramowicz, D.A. 1990.** Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: A review. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 10 (3): 241.
- Acara, A. 2006.** Türkiye'nin kalıcı organik kirletici maddelere (POP'ler) ilişkin Stockholm sözleşmesi için taslak ulusal uygulama planı. UNIDO-POP'ler Projesi (Proje No. GF/TUR/03/008). http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler3/nip_plan.doc, (Erişim Tarihi 11.05.2010).
- Ahmad, M., Simon, M.A., Sherrin, A., Tuccillo, M.E., Ullman, J.L., Teel, A.L., Watts, R.J. 2011.** Treatment of polychlorinated biphenyls in two surface soils using catalyzed H₂O₂ propagations. *Chemosphere*, 84: 855-862.
- Aichner, B., Glaser B., Zech W. 2007.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Urban Soils from Kathmandu, Nepal. *Organic Geochemistry*, 38: 700-15.
- Akbal, F., Balkaya, N. 2002.** Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Derleme Yazısı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kurupelit-Samsun.
- Akgüngör, S. 2003.** Exploring regional specializations in Turkey's manufacturing industry, in proceedings of regional studies association international conference, Pisa, Italy, April 12-15.
- Alcock, R.E., Johnston, A.E., McGrath, S.P., Berrow, M.L., Jones, K.C., 1993.** Long-term changes in the polychlorinated biphenyl content of United Kingdom soils. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1918-1923.
- Aluani, S., Spilborghs, M., Kim, R. 2016.** Remediation of PCB-contaminated soil using extraction and destruction: bench-scale test. *Remediation Journal.*, 26(4):117-125.
- Anonim, 1992.** United nations environmental program Decision guidance documents. Polychlorinated Biphenyls, Rome-Geneva.
- Anonim, 1993.** Regulations for the control of hazardous chemicals official gazete number: 21634, Issued on 11.07.1993.
- Anonim, 1997.** Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Source Identification. (EIP Associates) Prepared for the Palo Alto Regional Water Quality Control Plant. Palo Alto, CA.
- Anonim, 1998.** Advanced photochemical oxidation process, Handbook, US. EPA, Washington, DC.
- Anonim, 2000.** Toxicological profile for chlorinated Biphenyls (PCBs). Agency for toxic substances and disease registry, Atlanta, Georgia, USA.
- Anonim, 2003.** Polychlorinated biphenyls: human health aspects. Concise international chemical assessment. Geneva, WHO.
- Anonim, 2006.** National implication plan for Turkey's agreement for stockholm convention of persistent organic pollutants (Draft Report in Turkish), Project No: GF/TUR/008, Turkey.
- Anonim, 2007.** Environmental Agency, environmental concentrations of polychlorinated biphenyls in UK soil and herbage. UK soil and pollutant survey. UKSHS Report No. 8.
- Anonim, 2012.** Çevre ve şehircilik bakanlığı, çevre yönetimi genel müdürlüğü, toprak kirliliği kontrolü yönetmeliği, noktasal kaynaklı kirlenmiş alanlar (TKKY).
- Anonim, 2019.** <https://www.bilgicik.com>.

- Armigate, J.M., Hanson, M., Axelman, J., Cousins, I.T. 2006.** Levels and vertical distribution of PCBs in agricultural and natural soils from Sweden. *Science of the Total Environment*, 371: 344-352.
- Aydın, Y.M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabaşı, M., Elbir, T. 2014.** Source apportionment of PAHs and PCBs in ambient air of an industrial region in Turkey, *Atmos. Environ.*, 97: 271-285.
- Backe, C., Cousins, I.T., Larsson, P. 2004.** PCB in soil and estimated soil-air exchange fluxes of selected PCB congeners in the south of Sweden. *Environmental Pollution*, 128: 59-72.
- Barkat M.A., Tseng J.M., Huang C.P. 2005.** Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59: 99-104.
- Batterman, S., Chernyak, S., Gouden, Y., Hayes, J., Robins, T., Chetty, S. 2009.** PCBs in air, soil and milk in industrialized and urban areas of KwaZulu-Natal, South Africa. *Environmental Pollution*, 157: 654-663.
- Bekbölet, M. 2010.** Fundamentals of advanced oxidation processes, in water. *Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes*, 13-21.
- Benfenati, E., Valzacchi, S., Mariani, G., Airoidi, L., Fanelli, R. 1992.** PCDD, PCDF, PCB, PAH, cadmium and lead in roadside soil: Relationship between road distance and concentration. *Chemosphere*, 24:1077-83.
- Birgül, A., Kurt-Karakus, P.B., Alegria, H., Celik, H., Cicek, T., Güven, E. 2017.** Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa-Turkey: Spatial and temporal variations and health risk assessment. *Chemosphere*, 168: 1345-1355.
- Borello, M.C., Pramauro, E. 1989.** Photocatalytic degradation of DDT mediated in aqueous semiconductor slurries by simulated sunlight. *Environ Toxicol Chem.*, 8: 997-1002.
- Bozlaker, A., Odabaşı, M., Müezzinoğlu, A. 2008.** Dry deposition and air-soil gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area. *Environ. Pollut.*, 156: 784-793.
- Brawn, J. F., B.D.L., Brennan, M. J., Carnahan, J.C., Feng, H., Wanger, R. E. 1987.** Polychlorinated biphenyl dechlorination in aquatic sediment. *Science*, 236: 709-711.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C. 2002.** Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.*, 290: 181-198.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C. 2007.** Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners- a mass balance approach 3. An update. *Sci. Total Environ.*, 377: 296-307.
- Brown, J.F. 1984.** PCB transformations in upper hudson sediments, *Northeastern Environ. Sci.*, 3: 167.
- Broz, J., Grabic, R., Kilian, J., Lojkasek, M., Marklund, S., Ocelka, T., Pekarek, V., Pribyl, J., Tydlit, V., Vyska, J. 2000.** The effects of oils on PAH, PCDD, PCDF, and PCB Emissions from a Spark Engine Fuled with Leaded Gasoline. *Chemosphere*, 41:1905-11.
- Cachada, A., Lopes, L. V., Hursthouse, A. S., Biasioli, M., Grcman, H., Otabbong, E., Davidson, C. M., Durte, A. C. 2009.** The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soil from five european cities. *Environ. Pollut.*, 157: 511-518.

- Capuano, F., Cavalchi, B., Martinelli, G., Pecchini, G., Renna, E., Scaroni, I., Bertacchi, M., Bigliardi, G. 2005.** Environmental prospection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads. *Chemosphere*, 58: 1563-69.
- Carpenter, D.O. 1998.** Polychlorinated biphenyls and human health. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*, 11: 291-303.
- Cebe, M. 1995.** Physicochemistry Volume II: Fundamental Concepts in Reaction Kinetics. Uludag University Press, Turkey.
- Cetin, B. 2016.** Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of the Total Environment*, 560-561: 160-169.
- Cetin, B., Yurdakul, S., Gungormus, E., Ozturk, F., Sofuoglu, S.C. 2018.** Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived PAHs and PCBs in a heavily industrialized region. *Science of the Environment*, 633: 30-41.
- Cetin, B., Yarkin, S., Bayram, A., Odabasi, M. 2007.** Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in İzmir, Turkey. *Chemosphere*, 69: 1267-1277.
- Chang, F., Chiu, T., Yen, J., Wang, Y. 2003.** Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom. *Chemosphere*, 51 (8): 775-784.
- Chiarenzelli, J.R., Scudato, R.J., Wunderlich, M.L. 1997.** Volatile loss of PCB aroclors from subaqueous sand. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (2): 597.
- Chiou C.H., Wu C.Y., Juang R.S. 2007.** Influence of operating parameters on the photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal*, 139: 322-329.
- Cindoruk, S., 2007.** Poliklorlu bifenillerin (PCB'ler) konsantrasyonlarının, kuru çökme ve hava-su arakesit akılarının belirlenmesi. *Doktora tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Cindoruk, S., Esen, F., Taşdemir, Y. 2007.** Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*, 85: 338-350.
- Cousins, I.T., Jones, K.C., 1998.** Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environ. Pollut.* 102:105-118.
- Creaser, C.S., Fernandes, A.R., Harrad, S.J., Hurst, T., Cox, E.A. 1989.** Background levels of polychlorinated biphenyls in British soils-II. *Chemosphere*, 19: 1457-1466.
- Çakmak, H., Atak, N. 2017.** Dioxins ve health impacts, SDÜ, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Isparta, *Tip Fakültesi Dergisi*, 24 (4): 188-197.
- Dağlı, S., 2005.** Stockholm convention and current situation on POPs in Turkey. In: The fate of persistent organic pollutants in the environment. *Springer*, 20-29.
- Dasary, S.S.R., Saloni, J., Fletcher, A., Anjaneyulu, Y., Yu, H. 2010.** Photodegradation of selected PCBs in the presence of nano-TiO₂ as catalyst and H₂O₂ as an oxidant. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7: 3987-4001.
- Dhol, A.S. 2005.** An investigation of a photochemical approach for the remediation of PCB-contaminated soils, Degree of Master of Science in Engineering, University of Calgary, Canada.

- Dong, D.B., Li, P.J., Li, X.J., Xu, C.B., Gong, D.W., Zhang, Y.Q., Zhao, Q., Li, P. 2010.** Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO₂ under UV-irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 158: 378-383.
- Dönmez, B.G. 2012.** Toprak örneklerinde poliklorlubifenil (PCB) kirliliğinin araştırılması ve yasal sınır değerlerin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dumanoğlu, Y., Gaga, E., Gungormus, E., Sofuoğlu, S., Odabası, M. 2017.** Spatial and seasonal variations, sources, air-soil exchange, and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya, Turkey, the province of thermal power plants. *Science of the Total Environment*, 580: 920-935.
- Edgar, P.J., Davies, I. M., Hursthouse, A.S., Matthews, J.E., 1999.** The biogeochemistry of PCBs in the Clyde: distribution and source evaluation. *Marine Pollution Bulletin*, 38 (6): 486-496.
- Eker, G., 2016.** Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentration in soils from Bursa, Turkey. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 70: 406 - 417.
- EPA, 2010.** Decontamination Research and Development Conference. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-11/052.
- Erickson, M.D. 1997.** Analytical chemistry of PCBs, second ed. Lewis publishers, Boca Raton, New York, 12-70.
- Erickson, M.D. 2001.** PCB properties, uses, occurrence, and regulatory history, in PCBs, Recent Advances in environmental toxicology and health effects, the university press of Kentucky, Lexington, KY, p.11.
- Esen, F., Cindoruk, S.S., Taşdemir, Y., 2006.** Ambient concentrations and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban site in Turkey. *Environmental Forensics*, 7:1-10.
- Falconer, R.L., Harner, T. 2000.** Comparison of the octanol-air partition coefficient and liquid-phase vapor pressure as descriptors for particle/gas partitioning using laboratory and field data for PCBs and PCNs. *Atmospheric Environment*, 34: 4043-4046.
- Fasnacht, M.P., Blough, N.V. 2003.** Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 37:5767-5772.
- Fischer, L. J., Wagner, M. A., Madhukar, B. V. 1999.** Potential involvement of calcium, CaM kinase II, and MAP kinases in PCB stimulated insulin release from RINm5F cells. *Toxicol Appl Pharmacol*, 159: 194-203.
- Fu, S., Cheng, H., Liu, Y., Yang, Z., Xu, X. 2009.** Spatial character of polychlorinated biphenyls from soil and respirable particulate matter in Taiyuan, China. *Chemosphere*, 74: 1477-1484.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. 1999.** TiO₂ Photocatalysis, *Fundamentals and Applications*, BKC, Inc Publishers, Japan.
- Fujishima, A., Honda, K. 1972.** Electrochemical photolysis of water at a semiconductor.
- Gedik, K., İmamoğlu, İ., 2010.** An assessment of the spatial distribution of polychlorinated biphenyl contamination in Turkey. *Clean*, 38 (2): 117-128.
- Granier, L., Chevreuil, M. 1991.** Automobile traffic: A source of PCBs to the atmosphere. *Chemosphere*, 23: 785-88.
- Guieysse, B., Viklund, G., Toes, A.C., Mattiasson, B. 2004.** Combined UV-biological degradation of PAHs. *Chemosphere*, 55: 1493-1499.

- Güvenç, D., Aksoy, A. 2007.** Poliklorlu bifenillerin toksikolojisi. *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, 78 (2): 17-25.
- Halsall C.J., Lee R.G.M., Coleman P.J., Burnett V., Hardingones P., Jones K. C. 1995.** PCBs in UK urban air. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2368-2376.
- Halsall, C.J., Gevao, B., Howsam, M., Lee, R.G.M., Ockenden, W.A., Jones, K.C. 1999.** Temperature dependence of PCBs in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33: 541-52.
- Hanedar, A., Güneş, E., Kaykioğlu, G., Çelik, S., Cabi, E. 2018.** Presence and distributions of POPs in soil, atmospheric deposition, and bioindicator samples in an industrial-agricultural area in Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(1): 42.
- Hansen, L.G. 1999.** The ortho side of PCBs: occurrence and disposition. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Harner, T., Mackay, D., Jones, K.C. 1995.** Model of the long-term exchange of PCB between soil and the atmosphere in the southern UK. *Environmental Science and Technology*, 34: 3109-3114.
- Harrad, S. Mao, H.J. 2004.** Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 38: 1437-1445.
- Hawari, J., Demeter, A., Samson, R. 1992.** Sensitized Photolysis of PCBs in Alkaline 2 propanol: Dechlorination of Aroclor 1254 in soil samples by solar radiation. *Env. Sci. Technol.*, 2(26): 2022-2027.
- Heywood, E., Wright, J., Wienburg, C.L., Black, H.I.J., Long, S.M., Osborn, D., Spurgeon, D.J. 2006.** Factors influencing the national distribution of PAH and PCB in british soils. *Environmental Science and Technology*, 40(24): 7629-35.
- Hippelem, M., McLachlan, M.S. 1998.** Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 310-316
- Higarashi, M.M., Jardim, F.W. 2002.** Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light. *Catalysis Today*, 76: 201-207.
- Holoubek, I., Dusek, L., Sanka, M., Hofman, J., Cupr, P., Jarkovský, J., Zbírál, J., Klanova, J. 2009.** Soil burdens of persistent organic pollutants e their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations. *Environmental Pollution*, 157: 3207-3217.
- Hom, W., Risebrough, R.W. Soutar, A., Young, D.R. 1974.** Deposition of DDE and polychlorinated biphenyls in dated sediments of the Santa Barbara Basin. *Science*, 184: 1197.
- Hsu, Y.K., Holsen, T.M., Hopke, P.K., 2003.** Locating and quantifying PCB sources in Chicago: receptor modeling and field sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 681-690.
- Hu, Q., Zhang, C., Wang, Z., Chen, Y., Mao, K., Zhang, X., Xiong, Y., Zhu, M. 2008.** Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal Hazardous Materials*, 154: 795-803.
- Huang, Q., Hong, C.S. 2000.** Photocatalytic degradation of PCBs in soil-water systems containing surfactant. *Chemosphere*, 41: 871-879.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) 2016.** Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls, Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Lyon, France, 107: 439-440.

- Ireland, J.C., Davila, B., Moreno, H., Fink, S.K., Tassos, S. 1995.** Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide. *Chemosphere*, 30: 965-984.
- Jamshidi, A., Hunter, S., Hazrati, S., Harrad, S., 2007.** Concentrations and chiral signatures of polychlorinated biphenyls in outdoor and indoor air and soil in a major UK conurbation. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 2153-2158.
- Jensen, S. 1966.** Report of a new chemical hazard, *New Sci.*, 32: 612.
- Jiang, Y., Wang, X., Zhu, K., Wu, M., Sheng, G., Fu, J. 2011.** Polychlorinated biphenyls contamination in urban soil of Shanghai: Level, compositional profiles and source identification. *Chemosphere*, 83: 767-773.
- Kampa, M., Castanas, E., 2008.** Human health effects of air pollution. *Environ. Pollut.*, 151: 362-367.
- Karaca, G. 2013.** Arıtma çamurları ve nilüfer çayı sedimentindeki poliaromatik hidrokarbon (PAH) seviyelerinin belirlenmesi ve giderimlerinin araştırılması, *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Karaca, G., Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2014.** Migration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban treatment sludge to the air during PAH removal applications. *J Air Waste Manage*, 64:568-577.
- Karaca, G., Tasdemir, Y. 2011.** Effect of Diethylamine on Pah Removal from Municipal Sludge under Uv Light. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20(7A): 1777-1784.
- Karaca, G., Taşdemir, Y. 2013.** Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from industrial sludges in the ambient air conditions: Automotive industry. *Journal of Environmental Science and Health: Part A*, 48: 855-61.
- Karaca, G., Taşdemir, Y. 2015.** Application of advanced oxidation processes for polycyclic aromatic hydrocarbons removal from municipal treatment sludge. *Clean-Soil Air Water*, 43(2): 191-196.
- Kawahara, F.K., Davila, B., Abed, S.R., Vesper, S.J., Ireland, J.C., Rock, S. 1995.** Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 31: 4131-4142.
- Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, M. 2012.** Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmospheric Pollution Research*, 3: 435-49.
- Kim, K.S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K., Masunaga, S. 2004.** Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). *Chemosphere*, 55: 539-553.
- Klanova, J., Matykiewiczova, N., Macka, Z., Prosek, P., Laska, K., Klan, P. 2008.** Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Environ. Pollut.*, 152: 416-423.
- Krauss, M., Wilcke, W. 2002.** Photochemical oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils - a tool to assess their degradability. *J. Plant Nutr. Soil Sc.*, 165:173-178.
- Kubat, P., Civis, S., Muck, A., Barek, J., Zima, J. 2000.** Degradation of Pyrene by UV radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 132: 33-36.
- Kurokawa, Y., Matsueda, T., Nakamura, M., Takada, S., Fukamachi, K. 1996.** characterization of non-ortho coplanar PCBs, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere. *Chemosphere*, 32: 491-500.

- Lauby-Secretan, B., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K., Workin, I. A. R. C. M. 2013.** Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *Lancet Oncology*, 14: 287-288.
- Lead, W.A., Steinnes, E., Bacon, J.R., Jones, K.C. 1997.** Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: spatial and temporal trends. *Science of the Total Environment*, 193: 229-236.
- Lee, R.G.M., Coleman, P., Jones, J.L., Lohmann, R. 2005.** Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the U.K. *Environ. Sci. Technol.*, 39(6): 1436-1447.
- Li, Q., Lu, Y., Wang P., Wang T., Zhang Y., Suriyanarayanan, S., Liang, R., Baninla, Y., Khan, K. 2018.** Distribution, source, and risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban and rural soils around the Yellow and Bohai Seas, China. *Environmental Pollution*, 239: 233-241.
- Lilienthal, H., Fastabend, A., Hany, J., Kaya, H., Roth-Harer, A., Dunemann, L., Winneke, G. 2000.** Reduced levels of 1,25-dihydroxyvitamin D3 in rat dams and offspring after exposure to a reconstituted PCB mixture. *Toxicol. Sci.*, 57: 292-301.
- Lin, X., Jin, Y., Wu, H., Chen, T., Li, X., Lu, S., Jiang, X., Yan, J. 2013.** Removal of PCDD/Fs and PCBs from flue gas using a pilot gas cleaning system. *Journal of Environmental Sciences*, 25(9): 1833-1840.
- Lin, Y.J., Gupta, G., Baker, J. 1995.** Photodegradation of polychlorinated biphenyl congeners using simulated sunlight and diethylamine. *Chemosphere*, 31: 3323-3344.
- Lin, Y.J., Teng, L.S., Lee, A., Chen, Y.L. 2004.** Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, 55(6): 879-884.
- Lin, Z., Zhao, L., Donga, Y. 2013.** Application of microwave-irradiated manganese dioxide in the removal of polychlorinated biphenyls from soil contaminated by capacitor oil. *Environmental Technology*, 34(5): 637-644.
- Liu, J., Qi, Z., Zhao, Z., Li, X., Buekens, A., Yan, J., Ni, M. 2015.** Thermal desorption of PCB-contaminated soil with sodium hydroxide. *Environmental Science and Pollution Research.*, 22(24): 19538-19545.
- Lopez, M. C.C. 2003.** Determination of potentially bioaccumulating complex mixtures of organochlorine compounds in wastewater: A Review. *Environmental International*, 28: 751-759.
- Lu, H., Liu, W. 2015.** Characterization and risk assessment of polychlorinated biphenyls in city park soils of Xi'an, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 94: 393-398.
- Macawile, M., Centeno, C., Abella, L., Gallardo, S., Suzuki, M. 2011.** Effect of light intensity on the photodegradation of PCB 153 in aqueous solution using UV and UV/H₂O₂. *Journal of Water and Environmental Technology*, 9(1): 69-77.
- Manz, M., Wenzel, K.D., Dietze, U., Schüürmann, G. 2001.** Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *Science of the Total Environment*, 277: 187-98.
- Marabini, L., Calo, R., Fucile, S., 2011.** Genotoxic effects of polychlorinated biphenyls (PCB 153, 138, 101, 118) in a fish cell line (RTG-2). *Toxicol. In Vitro*, 25(5): 1045-1052.
- March, J., 1985.** Advanced organic chemistry, reactions, mechanisms and structures, chapter 7. *Photochemistry*, 3rd edition, 202-217.

- Massaad, C., Entezami, F., Massade, L. 2002.** How can chemical compounds alter human fertility, *Eur. J. Obstet. Gynecol. Reprod. Biol.*, 100: 127-137.
- Matafonova, G., Batoev, V. 2012.** Comparison of UV and UV/H₂O₂ treatments using excilamps for removal of monochlorophenols in the molecular and anionic form. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(13): 2077-2083.
- Meckes, M., Tillman, J., Drees, L., Saylor, E. 1997.** Removal of PCBs from a contaminated soil using CF-Systems® solvent extraction process. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47(10): 1119-1124.
- Meijer, N.S., Steinnes E., Ockender A., Jones K. 2002.** Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and U.K. soils: Implications for global cycling. *Environmental Science & Technology*, 36: 2146-53.
- Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J.O., Jones, K.C. 2003.** Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes. *Environmental Science & Technology*, 37: 667-72.
- Melnyk, A., Dettlaff, A., Kuklinska, K. 2015.** Concentration and sources of PAHs and PCBs in surface soil near a municipal soil waste landfill. *Science of the Total Environment*, 18-27: 530-31.
- Miller, J.S., Olejnik, D. 2001.** Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Water Res.*, 35:233-243.
- Milukaite, A. 2008.** Persistent organic pollutants in Lithuania: Assessment of air and soil contamination. *Lithuanian Journal of Physics*, 48(4), 357-66.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M. 2004.** Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River Basin, France. *Chemosphere*, 55: 555-65.
- Nadal, M., Wargent, K.C., Jones, N.D., Paul, M., Schuhmacher, J.L. 2006.** Influence of UV-B radiation and temperature on photodegradation of PAHs: preliminary results. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55: 241-252.
- Nie, X. P., 2003.** The advance in environmental ecotoxicology of polychlorinated biphenyls. *Ecol. Sci.*, 22: 171-176.
- Notarianni, V., Calliera, M., Tremolada, P., Finizio, A., Vighi, M., 1998.** PCB distribution in soil and vegetation from different areas in northern Italy. *Chemosphere*, 37 (14-15): 2839-2845.
- Ockenden, W.A., Breivik, K., Meijer, S.N., Steinnes, E., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2003.** The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environ. Pollut.*, 121: 75-80.
- Odabaşı, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioğlu, R., Dumanoğlu, Y., Bozlaker, A., Demircioğlu, H., Altıok, H., Yatkin, S., Cetin, B. 2009.** Electric arc furnaces for steel-making: hotspots for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 5205-5211.
- Oğulmuş, R., 2012.** Bursa Topraklarındaki Poliklorlu bifenillerin (PCB'ler) Bölgesel ve mevsimsel değişimleri. *Yüksek lisans tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Ohura, T., Amagai, T., Makino, M. 2008.** Behaviour and prediction of photochemical degradation of chlorinated PAHs in cyclohexane. *Chemosphere*, 70: 2110-2117.
- Oleszczuk, P., Baran, S. 2003.** Optimization of ultrasonic extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sewage sludge samples. *Chemia analityczna*, 48(2): 211-21.

- Orlinskii, D., Pripulina, I., Popova, A., Shalanda, A., Tsongas, T., Hinman, G., Butcher, W., 2001.** Influence of environmental contamination with PCBs on human health. *Environmental Geochemistry and Health*, 23: 317-332.
- Özcan, E. 2009.** Fotolitik oksidasyon ve fotolitik peroksidasyon ile bazı organik ve inorganik kirleticilerin parçalanmasında UV-A ve UV-C ışınlarının kıyaslanması, *Master Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Perez-Maldonado, I.N., Martinez, O.C.A., Ruiz-Vera, T., Orta-Garcia, S.T., Varela-Silva, J.A. 2017.** Human health risks assessment associated with polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil from different cont. areas of Mexico. *Bull. of env. contamin. and tox.*, 99: 338-343.
- Perez-Vazquez, F.J., Flores-Ramirez, R., Ochoa-Martinez, A.C., Carrizales-Yanez, L., Ilizaliturri-Hernandez, C.A., Moctezuma-Gonzalez, J., Pruneda-Alvarez, L.G., Ruiz-Vera, T., Orta-Garcia, S.T., Gonzalez-Palomo, A.K., Perez-Maldonado, I.N. 2016.** Human health risks associated with heavy metals in soil in different areas of San Luis Potosí, México. *Human and ecological risk assessment: An International Journal*, 22(2): 323-336.
- Petrik, J., Drobna, B., Pavuk, M., Jursa, S., Wimmerova, S., Chovancova, J. 2006.** Serum PCBs and organochlorine pesticides in Slovakia: age, gender, and residence as determinants of organochlorine concentrations. *Chemosphere*, 65 (3): 410-418.
- Pokhrel, B., Gong, P., Wang, X., Chen, M., Wang, C., Gao, S. 2018.** Distribution, sources, and air-soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal. *Chemosphere*, 200: 532-541.
- Qin, H., Bao, H., Liu, A., Hou, X. 2006.** Photodegradation of 4-chlorobiphenyl in hexane by UV irradiation. *Chinese Journal of Chemistry*, 24(3): 355-359.
- Quensen, III J.F., Tiedje, J.M., Boyd, S.A. 1988.** Reductive dechlorination of PCBs by anaerobic microorganisms from sediments. *Science*, 242: 752.
- Ren, N., Que, M., Li, Y.F., Liu, Y., Wan, X., Xu, D., Sverko, E., Ma, J., 2007.** PCBs in Chinese surface soils. *Env. Sci. Technol.*, 41(11): 3871-3876.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J., 2001.** Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1873-1880.
- Robertson, L.W., Ludewig, G., 2011.** Polychlorinated Biphenyl carcinogenicity with special emphasis on airborne PCBs. *Gefahrst Reinhalt Luft.*, 71 (1-2): 25-32.
- Ross, G. 2004.** The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59: 275-291.
- Rudel, R.A., Seryak, L.M., Brody, J.C., 2008.** PCB containing wood floor finish is a likely source of elevated PCBs in resident's blood household air and dust; a case study of exposure. *Environmental Health*, 7:2.
- Sakin, E., Tasdemir, Y. 2016.** Determination of atmospheric PCB level variations in continuously collected samples. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 71:235-245.
- Salihoglu, N.K., Karaca, G., Salihoglu, G., Tasdemir, Y. 2012.** Removal of PAHs from municipal sludge using UV light. *Desalination and Water Treatment*, 44:324-333.
- Salihoglu, G. 2010.** Industrial hazardous waste management in Turkey: Current state of the field and primary challenges. *J. Hazard. Mater.*, 177: 42-56.
- Salihoglu, G., Salihoglu, N. K., Aksoy, E., Tasdemir, Y. 2011.** Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. *Journal of Environmental Management*, 92: 724-732.

- Salihoğlu, G., Tasdemir, Y., Salihoğlu, N.K., Baskaya, H.S., Aksoy, E. 2013.** Seasonal variations of polychlorinated biphenyl in surface soils and air-soil exchange in Bursa, Turkey. *Environmental Contamination and Toxicology*, 65:619-634.
- Salihoğlu, G., Taşdemir, Y. 2009.** Prediction of the PCB Pollution in the Soils of Bursa, an Industrial City in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 164:1523 - 1531.
- Salimizadeh, M., Shirvani, M., Shariatmadari, H., Nikaeen, M., Nozar, S. 2018.** Coupling of bioaugmentation and phytoremediation to improve PCBs removal from a transformer oil-contaminated soil. *International Journal of Phytoremediation*, 20(7): 658-665.
- Saqib, M., Abu, T.M., Haque, M.M., Muneer, M. 2008.** Photocatalytic degradation of dispersed blue 1 using UV/TiO₂/ H₂O₂. *Jornal Environ. Manag.*, 88: 300-306.
- Sarı, S. 2003.** Konya Kanalizasyon Sisteminde Poliklorlu bifenillerin (PCBs) İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk üniversitesi, Konya.
- Sawney, B.L. 1986.** Chemistry and properties of PCB in relation to environmental effects. In: PCB and the environment. *Waid Js 8ed.*, CRC Pres, Boca Raton, FL. 56-58.
- Schrader, J.T, Cooke, M.G. 2003.** Effects of Aroclors and individual PCB congeners on activation of the human androgen receptor in vitro. *Reproductive Toxicology*, 17: 15-23.
- Shaban, Y. A.; El Sayed, M. A., El Maradny, Amr A., Al Farawati, R., Al Zobidi, M., Khan, U. M. 2016.** Photocatalytic removal of polychlorinated biphenyls (PCBs) using carbon-modified titanium oxide nanoparticles. *Applied Surface Science*, 365: 108-113.
- Şımcık, M.F., Franz, T.P., Zhang, H., Eisenreich, S.J. 1998.** Gas/particle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: States of equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 32: 251-257.
- Silva, P.T.S., Silva, V.L., Neto, B.B. 2009.** Marie-Odile Simonnot, phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 967-973.
- Skrbic, B., Marinkovic, V., Antic, I., Gegic, A.P. 2017.** Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere*, 181: 101-110.
- Smith, B.A., Teel, A.L., Watts, R.J. 2004.** Identification of the species responsible for the degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Environmental Science Technology*, 38: 5465-5469.
- Stella, S., Covino, S., Carova, M., Filipova, A., Petruccioli, M., D'annibale, A., Cajthaml, T. 2017.** Bioremediation of long-term PCB-contaminated soil by white-rot fungi. *Journal of Hazardous Materials*, 324: 701-710.
- Stevens, J., Northcott, G., Stern, G., Tomy, G., Jones, K., 2003.** PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks, and polychlorinated *n*-alkanes in U.K. Sewage sludge: survey results and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 462-467.
- Sun, H., Qi, Y., Zhang, D., Li, Q.X., Wang, J. 2016.** Concentrations, distribution, sources and risk assessment of organohalogenated contaminants in soils from Kenya, Eastern Africa. *Environmental Pollution*, 209: 177-185.
- Syed, J.H., Malik, R.N., Li, J., Zhang, G., Jones, K.C. 2013.** Levels, distribution and airsoil exchange fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment of Punjab province. Pakistan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 97:189-195.

- Şam, D.E., Ürgen, M., Tepehan, F. 2007.** TiO₂ fotokatalistleri. *İtü müh. dergisi*, 6 (5-6): 81-92.
- Taşdemir, Y. 1997.** Modification and evaluation of water surface sampler to investigate the dry deposition and air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Doktora Tezi*, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, ABD.
- Taşdemir, Y., Aksoy, E., Salihoglu, G., Salihoglu, K., Yolsal, D. 2012.** Bursa Topraklarındaki PCB Dağılımları ve Hava/Toprak Arakesitindeki Değişim Miktarlarının Bölgesel ve Mevsimsel Olarak Belirlenmesi. Proje no: 108Y084, Proje kesin raporu, Bursa.
- Taşdemir, Y., Holsen, T.M. 2005.** Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, 39:1845-1854.
- Taşdemir, Y., Kural C., Cindoruk S., Vardar N., 2006.** Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, 81:17-35.
- Taşdemir, Y., Odabaşı, M., Holsen, T.M. 2005.** Measurement of vapor phase deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, 39: 885-897.
- Taşdemir, Y., Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Murphy, T.J., Holsen, T. M., 2004.** Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls measured associated with particles. *Atmos. Environ.*, 38: 2447-2456.
- Taşdemir, Y., Vardar, N., Odabaşı, M., Holsen, T.M. 2004.** Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution*, 131: 35-44.
- Terem, H. N., 1968.** Anorganik Sınai Kimya 2. Baskı Bölüm 4: Oksijen ve oksijen veren maddeler.
- Tian, F., Chen, J., Oiao, X., Cai, X., Yang, P., Wang, Z., Wang, D. 2008.** Source identification of PCDD/Fs and PCBs in Pine (Cedrus Deodara) Needles: A case study in Dalian, China. *Atmospheric Environment*, 42: 4769-77.
- Toan, V.D, Quy, N.P. 2015.** Residues of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment from caubay river and their impacts on agricultural soil, human health risk in kieuky area, Vietnam. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 95: 177-171.
- Başaran, B. 2018.** Kocaeli’de evlerin iç ortam tozunda PBDE, PCB ve PAH kaynaklarının belirlenmesi ve risk tahmini, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Turchi, C.S., Ollis, D.F. 1990.** Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, 122: 178-192.
- Turrio-Baldassarri, L., Alivernini, S., Carasi, S., Casella, M., Fuselli, S., Lacovella N., Lamiceli A. L., La Rocca, C., Scarcella, C., Battistelli, C.L. 2009.** PCB, PCDD and PCDF contamination of food of animal origin as the effect of soil pollution and the cause of human exposure in Brescia. *Chemosphere*, 76: 278-285.
- Ugranli, T., Gungormus, E., Kavcar, P., Demircioglu, E., Odabasi, M., Sofuoglu, S.C., Lammel, G., Sofuoglu, A., 2016.** POPs in a major conurbation in Turkey: ambient air concentrations, seasonal variation, inhalation and dermal exposure, and associated carcinogenic risks. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23: 22500-22512.
- Vorhees, D.J., Cullen, A.C., Altshul, L.M. 1999.** Polychlorinated biphenyls in house dust and yard soil near a superfund site. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2151-2156.

- Wang, D., Yang, M., Jia, H., Zhou, L. 2008.** Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China. *Chemosphere*, 73(1):38-42.
- Wang, H., An Q., Dong, Y.H., Li, D.C., Velde, B. 2010.** Contamination and congener profiles of polychlorinated biphenyls from different agricultural top soils in a county of the Tailake Region. China. *J. Hazard. Mater.*, 176: 1027-1031.
- Weber, R., Sakurai, T. 2001.** Low temperature decomposition of PCB by TiO₂-based V₂O₅/WO₃ catalyst: evaluation of the relevance of PCDF formation and insights into the first step of oxidative destruction of chlorinated aromatics. *Appl Catal B-Environ*, 34:113-127.
- Wendy, A., Lead, Steinnes, E., Bacon, J., Jones, K. 1997.** Polychlorinated biphenyls in UK and Norwegian soils: spatial and temporal trends. *The Science of the Total Environment*, 193: 229-236.
- Wilcke, W., Krauss, M., Safronov, G., Fokin, A.D., Kaupenjohann, M. 2006.** Polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils of the Moscow region: concentrations and small-scale distribution along an urban-rural transect. *Environ. Pollut.*, 141: 327-335.
- Wu, X., Chena, A., Wang, S., Zoub, J., Liua, H., Xiao, S. 2018.** Polychlorinated biphenyls in two typical landforms of Southern Anhui province, China: Sources, air-soil exchange, and risk assessment. *Atmospheric Pollution Research*, 9: 569-576.
- Xing, Y., Lu Y., Dawson, R. W., Shi, Y., Zhang, H., Wang, T., Liu, W., Ren, H. A. 2005.** spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China. *Chemosphere*, 60: 731-739.
- Yılmaz, B. 2003.** Endokrin bozucu kimyasal kirleticiler. Türk Fizyolojik Bilimler Derneği, 29. Ulusal Kongresi Bildiri Kitabı. GATA. Ankara, Türkiye, 28.
- Yurdakul, S., Çelik, I., Çelen, M., Öztürk, F., Cetin, B. 2019.** Levels, temporal/spatial variations and sources of PAHs and PCBs in soil of a highly industrialized area. *Atmospheric Pollution Research*, 10: 1227-1238.
- Zhang, H.B., Luo, Y.M., Wong, M.H., Zhao, Q.G., Zhang, G.L. 2007.** Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the soils of Hong Kong. *Geoderma*, 138: 244-51.
- Zhang, L., Li, P., Gong, Z., Xuemei, Li. 2008.** Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *Journal of Hazardous Materials*, 158: 478-484.
- Zhang, Z., Liu, L., Li, Y., Wang, D., Jia, T. H., Sverko, E., Wan, Q., Xu, D., Ren, N., Ma, J. ve Pozo, K. 2008.** Analysis of polychlorinated biphenyls in concurrently sampled chinese air and surface soil. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 6514-6518.
- Zhao, X., Zhu, W., Huang, J., Li, M., Gong, M. 2015.** Emission characteristics of PCDD/Fs, PAHs and PCBs during the combustion of sludge-coal water slurry. *Journal of the Energy Institute*, 88(2): 105-11.
- Zhao, Z., Li X., Ni M., Chen T., Yan J. 2017.** Remediation of PCB-contaminated soil using a combination of mechanochemical method and thermal desorption. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(12): 11800-11806.
- Zhu, X., Zhou, D., Wang, Y., Cang, L., Fang, G., Fan, J. 2012.** Remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil by soil washing and subsequent TiO₂ photocatalytic degradation. *J. Soils Sediments*, 12: 1371-1379.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Büşra AVŞAR TANDOĞAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Beyoğlu - 19.06.1992
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Mezun Yılı)

Lise : Süleyman Çelebi Lisesi, 2006 - 2010
Lisans : Uludağ Üniversitesi, 2011 - 2016
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, 2016 - 2019

İletişim (e-posta) : bbusra.avsar@gmail.com

Yayınları :

Sanlı, E.G., Tandoğan, B. 2019. Determination of soil pollution derived from polychlorinated biphenyls (PCBs) in Bursa: spatial and temporal variations. *Manas Journal of Engineering*, 7(1): 42-51.

Tandoğan, B., Sanlı, E.G. 2019. Removal of Polychlorinated Biphenyls (PCBS) From Soils Using Additives: Ambient Air Applications. *J. Biol. Environ. Sci.*, 13(37): 1-8.

Tandoğan, B., Sanlı, E.G. (İncelemede). UV uygulamalarıyla topraktaki PCB'lerin gideriminde H₂O₂ kullanımı. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Büşra Tandoğan
Tez Adı	Bursa Topraklarında PCB Kirliliğinin Bölgesel ve Mevsimsel Değişiminin Belirlenmesi ve Giderim Olanaklarının Araştırılması
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği
Tez Türü	Yüksek Lisans
Tez Danışmanı	Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 28.08.2019

İmza : 