

**BURSA'DAKİ ZEYTİN ARAZİLERİNDE POLİKLORLU
BİFENİL (PCB) KONSANTRASYONLARI VE HAVA-
TOPRAK ARAKESİTİNDEKİ DEĞİŞİMLERİ
ŞEYMA NUR ERKUL**



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BURSA'DAKİ ZEYTİN ARAZİLERİNDE POLİKLORLU BİFENİL (PCB)
KONSANTRASYONLARI VE HAVA-TOPRAK ARAKESİTİNDEKİ
DEĞİŞİMLERİ**

Şeyma Nur ERKUL

Orcid no: 0000-0002-3686-9950

Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

(Danışman)

Orcid no: 0000-0002-7175-2942

YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Şeyma Nur ERKUL tarafından hazırlanan “Bursa’daki Zeytin Arazilerinde Poliklorlu Bifenil (PCB) Konsantrasyonları ve Hava-Toprak Arakestindeki Değişimleri” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

- Başkan:** Doc. Dr. Gizem EKER ŞANLI, İmza
Orcid no: 0000-0002-7175-2942
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- Üye** : Prof. Dr. Sıddık Cindoruk, İmza
Orcid no: 0000-0001-7536-0332
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- Üye** : Dr.Öğr. Üyesi Aşkın Birgül, İmza
Orcid no: 0000-0002-7718-0340
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve
Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü
.././.....

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.

22/08/2019

Şeyma Nur ERKUL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
**BURSA'DAKİ ZEYTİN ARAZİLERİNDE POLİKLORLU BİFENİL (PCB)
KONSANTRASYONLARI VE HAVA-TOPRAK ARAKESİTİNDEKİ
DEĞİŞİMLERİ**

Şeyma Nur ERKUL

Bursa Uludağ Üniveristesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI

Çalışmanın ilk aşamasında endüstriyel bir şehir olan Bursa'da farklı özellikteki zeytinlik arazilerden yüzeysel toprak örnekleri toplanarak PCB konsantrasyonlarının bölgesel ve mevsimsel değişiminin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda Nisan 2016 ile Aralık 2016 tarihleri arasında yüzey toprak örnekleri (0-5 cm) toplanmış ve poliklorlu bifeniller (PCB'ler) analiz edilmiştir. Toplam 59 ($\sum 59$) PCB türünün konsantrasyon değerleri belirlenmiş ve konsantrasyonlar 3 ile 21.6 ng/g KM (Katı Madde) aralığında değişim göstermiştir. Toprak örneklerinde belirlenen ortalama konsantrasyon değerleri endüstriyel, kentsel ve yarı-kırsal bölgeler için sırasıyla 13,8±5.8 ng/g KM, 5,7±2,6 ng/g KM ve 5,3±2,3 ng/g KM'dir. Tüm örnekleme noktalarında 5CB (%31) en baskın homolog grup olarak bulunmuştur. Ardından 6CB'ler (%14,7) ve 7CB'ler (%14,3) gelmektedir. Bölgelerde ölçülen PCB konsantrasyonları mevcut yönetmelik değerleri ile kıyaslanmıştır. Bursa zeytinliklerinde ölçülen PCB konsantrasyonları, yönetmelikteki sınır değerlerden düşük çıkmıştır. Endüstriyel bölgede bulunan zeytin topraklarında daha yüksek oranda PCB kirliliği olduğu tespit edilmiştir. Tüm bölgeler, mevsim ve sıcaklığa göre değerlendirilmiş ancak PCB seviyeleri ve sıcaklık arasında anlamlı bir korelasyon elde edilememiştir. Ayrıca, dioksin benzeri toksisitede kabul edilen 8 PCB (PCB 81, 126, 169, 114, 118, 123, 156, 167) bileşiğinin konsantrasyonu 1,5-3,7 ng/g KM arasındadır. Çalışmanın ikinci aşamasında hava-toprak arakesitindeki PCB değişimleri incelenmiş ve PCB'lerin net çökme akıları ve fugasite fraksiyonları kullanılarak geçiş yönlerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, eş zamanlı olarak 3 örnekleme noktasından hava ve toprak örnekleri alınmıştır. Bölgelerdeki dış ortam hava örneklerinde belirlenen ortalama konsantrasyon değerleri endüstriyel, kentsel ve yarı-kırsal bölgeler için sırasıyla 0.6±0.5 ng/m³, 0.07±0.03 ng/m³ ve 0.08±0.05 ng/m³ olarak bulunmuştur. Toprak örneklerinde olduğu gibi endüstriyel bölgedeki hava konsantrasyonu kentsel ve yarı-kırsal bölgelere göre daha yüksek çıkmıştır. Ortalama net gaz fazı akıları endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal bölgeler için sırasıyla 3,5 ± 1,5 ng/m²-gün, 0,6 ± 0,5 ng/m²-gün ve 2 ± 1,2 ng/m²-gün olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, tüm homolog grupların ortalama akıları pozitif ve ff değerleri 0,5'ten büyük (>0,5) çıkmış olup, PCB'lerin geçiş yönünün topraktan havaya olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Zeytin Toprakları, PCB, Homolog Gruplar, Mevsimsel Farklılık, Hava-Toprak Arakesiti, 2019, ix + 77 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

POLYCHLORINATED BIPHENYL (PCB) CONCENTRATIONS AND AIR-SOIL EXCHANGE IN OLIVE LANDS IN BURSA

Şeyma Nur ERKUL

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gizem EKER ŞANLI

In the first stage of the study, it was aimed to investigate the regional and seasonal variations of PCB concentrations from olive groves in Bursa. In this context, soil samples (0-5 cm) were collected between April 2016 and December 2016 and polychlorinated biphenyls (PCBs) were analyzed. Concentration values of a total of 59 (PCB59) PCB species were determined and the concentrations ranged from 3 to 21.6 ng/g DM (Dry Matter). The average concentration values determined in soil samples were 13.8 ± 5.8 ng/g DM, 5.7 ± 2.6 ng/g DM and 5.3 ± 2.3 ng/g DM for industrial, urban and semi-rural regions, respectively. At all sampling points, 5CB (31%) was the most dominant homologous group. Following were 6CBs (14.7%) and 7CB (14.3%). PCB concentrations were compared with the current regulation values. As a result, the PCB concentrations measured in Bursa olive groves were lower than the limit values. It was determined that the highest PCB pollution was obtained in olive soils in the industrial zone. All regions were evaluated according to season and temperature, but there was no significant correlation between PCB levels and temperature. In addition, the concentration of 8 PCBs (PCB 81, 126, 169, 114, 118, 123, 156, 167) which were accepted for dioxin-like toxicity were between 1.5-3.7 ng/g DM. In the second stage of the study, PCB changes in soil-air interface were investigated and it was aimed to determine the direction of transition of PCBs using net deposition fluxes and fugacity fractions. In this context, air and soil samples were also taken from 3 sampling points simultaneously. The mean PCB concentration values determined in outdoor air samples were 0.6 ± 0.5 ng/m³, 0.07 ± 0.03 ng/m³ and 0.08 ± 0.05 ng/m³ for industrial, urban and semi-rural regions, respectively. As in soil samples, the highest air PCB concentrations was obtained in the industrial sampling region. Average net gas phase fluxes were 3.5 ± 1.5 ng/m²-day, 0.6 ± 0.5 ng/m²-day and 2 ± 1.2 ng/m²-day for industrial, urban and semi-rural areas, respectively. In this study, the mean fluxes of all homologous groups were positive and the ff values were higher than 0,5 (>0,5) in all regions. The transition direction of PCBs were from soil to air during the sampling period.

Key Words: Olive Lands, PCB, Homologue Groups, Seasonal Changes, Air-Soil Exchange, 2019, ix + 77 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, bana güvenen ve destekleyen sayın danışmanım Doç. Dr. Gizem EKER ŞANLI'ya tezimin oluşması sürecinde verdiği katkılardan dolayı şükranlarımı sunarım.

Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünün değerli hocalarına, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca verdiği katkılardan dolayı teşekkürlerimi sunarım. Özellikle laboratuvar çalışmalarımnda, kendisine danışma fırsatı veren hocalarıma ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu süreçte manevi desteğiyle yanımda olan sevgili eşime ve eğitim hayatım boyunca bana her zaman destek olmuş aileme en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Şeyma Nur ERKUL
05/08/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. PCB'ler ve Genel Özellikleri	4
2.2. PCB'lerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	6
2.3. PCB'lerin Kullanım Alanları ve Yasal Düzenlemeler	8
2.4. PCB'lerin Hava, Su ve Topraklardaki Döngüsü	10
2.5. PCB'lerin Kaynakları.....	12
2.6. PCB'lerin Toprakta Bulunuşu ve Hava-Toprak Arakesiti Hesaplamaları.....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Örnek Alma Programı ve Noktaları	18
3.2. Toprak Örneklerinin Toplanması	22
3.3. Hava Örneklerinin Toplanması.....	23
3.5. Ön İşlemler ve PCB Ön Analiz İşlemleri.....	24
3.5.1. Toprak örneklerinin ekstraksiyonu	24
3.5.2. Hava örneklerinin ekstraksiyonu	24
3.5.3. Hacim azaltma.....	25
3.5.4. Temizleme ve fraksiyonlarına ayırma.....	26
3.5.5. Gaz Kromatograf-Elektron Yakalama Dedektörü (GK-EYD) analizi.....	28
3.5.6. Kalite kontrol ve kontrol güvenilirliği	29
4. BULGULAR.....	28
4.1. Topraklardaki PCB Seviyelerinin Bölgesel ve Mevsimsel Değişimleri	30
4.2. Topraklardaki PCB Tür Dağılımı.....	34
4.2.1. UU1 örnekleme noktası	35
4.2.2. UU2 örnekleme noktası	36
4.2.3. MK örnekleme noktası.....	37
4.2.4. MY örnekleme noktası.....	37

4.2.5. OA örnekleme noktası	38
4.2.6. GK örnekleme noktası	39
4.2.7. GA örnekleme noktası	39
4.3. Topraklardaki Dutch Σ 7 PCB Konsantrasyonu ve Karşılaştırılması.....	41
4.4. Sağlık Riski Analizi Değerlendirmeleri	44
4.5. Topraklardaki Homolog Grupların Bölgesel ve Mevsimsel Dağılımları.....	47
4.6. PCB'lerin Hava-Toprak Arakesitindeki Aylık Değişimleri.....	50
4.6.1. Atmosferik PCB konsantrasyonlarının tür bazında dağılımı	52
4.6.2. Hava ve toprak örneklerinde toplam PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri	56
4.6.3. Hava-toprak arakesitinde PCB dağılımı.....	58
4.6.4. Net akıların homolog grup profilleri	61
4.6.5. PCB'lerin yaz ve kış aylarında hava-toprak arakesitindeki değişimi	62
4.6.6. Yaz ve kış aylarında net akı değerleri ve homolog grup profilleri	65
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
KAYNAKLAR... ..	68
ÖZGEÇMİŞ.....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

±

μ

Açıklama

Artı-Eksi değeri

Mikro

Kısaltmalar

ACE

DCM

GK-EYD

HEX

KM

KOK

MeOH

NOSAB

PAH

PCB

PE

PUF

TEF

OA

MK

MY

GA

GK

UU1

UU2

Açıklama

Aseton

Diklorometan

Gaz Kromatograf- Elektron Yakalama Dedektörü

Hekzan

Katı Madde

Kalıcı Organik Kirleticiler

Metanol

Nilüfer Organize Sanayi Bölgesi

Polisiklik Aromatik Hidrokarbon

Poliklorlu Bifeniller

Petrol eter

Poliüretan Sünger

Toksik Eşit Değer

Orhangazi Asilzade

Mudanya Kurşunlu

Mudanya Yörükali

Gemlik Atatepe

Gemlik Kampüsü

Uludağ Üniversitesi 1

Uludağ Üniversitesi 2

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Poliklorlu Bifenil	4
Şekil 2.2. Atmosferik çökeltme süreci	11
Şekil 3.1. Örnekleme noktaları.....	20
Şekil 3.2. Toprak örneğinin alınması	22
Şekil 3.3. Ultrasonik ekstraktör.....	24
Şekil 3.4. Döner buharlaştırıcı	25
Şekil 3.5. Numune şişeleri	26
Şekil 3.6. Temizleme kolonu	27
Şekil 3.7. Azot gazı düzeneği.....	27
Şekil 3.8. Viale alınan örnekler.....	28
Şekil 4.1. Bölgelere göre ortalama $\Sigma 59$ PCB konsantrasyonu (ng/g KM)	32
Şekil 4.2. Örnekleme noktalarına göre PCB konsantrasyonları ve sıcaklık değerleri.....	34
Şekil 4.3. $\Sigma 59$ PCB türlerinin 9 aylık ortalaması.....	35
Şekil 4.4. UU1 örnekleme noktasında PCB tür dağılımı	36
Şekil 4.5. UU2 örnekleme noktasında PCB tür dağılımı	37
Şekil 4.6. MK örnekleme noktasında PCB tür dağılımı	38
Şekil 4.7. MY örnekleme noktasında PCB tür dağılımı	39
Şekil 4.8. OA örnekleme noktasında PCB tür dağılımı	39
Şekil 4.9. GK örnekleme noktasında PCB tür dağılımı	40
Şekil 4.10. GA örnekleme noktasında PCB tür dağılımı	41
Şekil 4.11. Ülkelere göre Dutch 7 konsantrasyonu.....	42
Şekil 4.12. Dioksin Benzeri PCB türlerin ortalama konsantrasyonu	48
Şekil 4.13. Homolog grupların dağılımı a) İlkbahar b) Yaz c) Sonbahar	50
Şekil 4.14. Bursa'da atmosferik örneklerde PCB konsantrasyonları a) Endüstriyel b) Kentsel c) Yarı-Kırsal	54
Şekil 4.15. Hava-Toprak konsantrasyonunun aylara göre değişimi a) Endüstriyel b) Kentsel c) Yarı-Kırsal	58
Şekil 4.16. 8 Aylık örnekleme periyodunda Fa, Fs, ff, Fnet a) Endüstriyel b) Kentsel c) Yarı-Kırsal.....	60
Şekil 4.17. Mevsimsel Fnet homolog grupları a) Endüstriyel b) Kentsel c) Yarı-Kırsal.....	62

Şekil 4.18. Atmosferde ve toprakta $\Sigma 59$ PCB konsantrasyonlarının bölgesel değişimi.....	63
Şekil 4.19. PCB'lerin hava-toprak arakesitindeki dağılımı a)fa b) fb c)ff d)Fnet.....	64
Şekil 4.20. Bölgesel net akı değerlerinde PCB homolog dağılımları a) Yaz b) Kış	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Klor dağılımına göre izomer sayısı.....	4
Çizelge 2.2. Bazı Aroclor'ların ortalama ağırlıkça % içerikleri	6
Çizelge 3.1. Örnekleme bölgeleri ve özellikleri.....	21
Çizelge 4.1. Farklı ülke topraklarında ölçülen PCB konsantrasyonları	31
Çizelge 4.2. Ülkelere/Şehirlere göre PCB'lerin toplam konsantrasyonu.....	43
Çizelge 4.3. Dutch 7 türlerinin mevsimlere ve bölge özelliklerine göre LOD karşılaştırılması.....	44
Çizelge 4.4. Dioksin Benzeri türlerin EPA'ya göre TEF değerleri.....	45
Çizelge 4.5. PCB'ler için risk değerleri	47
Çizelge 4.6. Bursa atmosferinde PCB konsantrasyonlarının diğer ülkelerle karşılaştırılması.....	56

1. GİRİŞ

Poliklorlu bifeniller (PCB'ler), iki benzen halkasına, 2-10 klor atomunun farklı konumlarda bağlanması sonucu oluşur (Manahan 1998). PCB'ler, Stockholm Sözleşmesi'nde çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinden dolayı, kullanılmasına yasaklama ve sınırlama getirilmiş kalıcı organik kirleticilerdendir (Dönmez 2012). PCB'lerin bazı türleri (Araklor), EPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunmaktadır.

Toprak birçok zararlı materyalin alıcısı durumundadır. Kirliliğe neden olan atıklar, toprağa farklı kaynaklardan ulaşabilmektedir. Bu kaynaklar; tarımsal, endüstriyel, kentsel ya da nükleer kökenli olabilmektedir. PCB'ler yaygın üretimleri, kullanımları ve yarı uçucu özellikleri dolayısıyla doğada her fazda bulunmaktadır. Bu kirleticiler için atmosfer en etkin taşıma ortamı sağlarken karasal topraklar en büyük alıcı ortam vazifesini görmektedir (Rapaport ve ark.1989). PCB'ler, toprak ve sedimente bağlanma özelliğinden dolayı kalıcıdır, hava-toprak, hava-su ortamları arasında sürekli çökme ve buharlaşma eğilimindedir ve atmosferik taşınım ile uzak mesafelere ulaşabilmektedir. Besin zincirinde birikim özelliği olan bu bileşikler canlılar açısından önem arz etmektedir (Halsall ve ark. 1995). Sindirim olmak üzere deri yoluyla ve solunumla insan vücuduna girmekte ve organizmalara zarar vererek birçok hastalığa sebep olmaktadır (Theelen ve ark. 1993). Bunların başında; kanser, merkezi sinir sistemi rahatsızlıkları ve bazı organlarda meydana gelen bozulmalar sayılabilir (Brouwer ve ark 1998).

Literatürde, farklı ülkelerdeki toprakların PCB kirlilik düzeylerini belirlemeye yönelik çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bunlar arasında; Brescia-İtalya (Baldassari ve ark. 2006), Nepalese (Yadav ve ark. 2017), Taiyuan- Çin (Fu ve ark. 2009), James Ross Adası-Antartika (Klanova ve ark. 2008) gibi sanayi ve yerleşim noktaları yer almaktadır. Nüfusun hızla arttığı ve endüstriyel faaliyetlerin yoğunlaştığı Türkiye'de ise, PCB'lerden kaynaklanan toprak kirliliği konusunda İzmir, Aliğa (Bozlaker ve ark. 2008) ve Bursa (Salihoğlu ve Taşdemir 2009, Taşdemir 2012) gibi çeşitli noktalarda çalışmalar vardır. Bunun yanında, Bursa'da yarı uçucu organik bileşiklerden

(YUOB'lerden) olan poliaromatik hidrokarbon (PAH) kaynaklı toprak kirliliği ile ilgili bir çalışma da mevcuttur (Eker 2017). Ülkemizde PCB, PAH gibi Yarı uçucu organik bileşiklerinin farklı çevresel ortamlardaki konsantrasyonlarını belirlemek, PCB'lerin insan sağlığı ve çevre için risk teşkil etmesini önlemek ve alınması gereken tedbirleri belirlemek adına önem arz etmektedir.

Ülkemizde bulunan zeytin ağacı sayısının %24'ü Marmara Bölgesinde ve bu bölgedeki zeytin ağaçlarının %37'si, Bursa ilinde bulunmaktadır (Kutkan 2002). Bursa yöresinde yaklaşık 334 bin ha tarım arazisi mevcuttur. 2016 yılı zeytin üretimi 56 325 ton olarak saptanmıştır (Anonim 2018). Zeytin topraklarında PCB bulunması, lipofilik yapıdaki PCB bileşiklerinin yağ oranı yüksek zeytin meyvesinin bünyesine girmeye neden olabilir. Bu da insanlar için sağlık riski oluşturabileceği için zeytin yetiştirilen topraklarda, zeytin ağacının yapraklarında, zeytinyağında ve zeytinde PCB miktarlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılması gerekmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara, Yunanistan'da zeytin ve zeytinyağında (Castopoulou ve ark. 2016), Arnavutluk Vlora'da zeytinyağında (Pine ve ark. 2016) yapılan çalışmalar örnek gösterilebilir. Bursa ilinde zeytinliklerin bulunması ve bünyesinde sanayi bölgelerini barındırmasından dolayı PCB seviyelerinin ölçülmesi önemlidir.

Atmosferik PCB'ler uzun mesafeler boyunca taşınabilir ve su, bitki yüzeyi ve toprak gibi alıcı ortamlara tutunabilirler. Bu kirleticiler için, atmosfer etkili bir transfer aracı olarak işlev görür ve topraklar bir rezervuar veya alıcı ortam işlevi görür (Cousins ve ark. 1999). Harrad ve ark. (1994), İngiltere'de bulunan PCB bileşiklerinin % 90'ının toprakta biriktiğini düşünmektedir. Meijer ve ark. (2003), küresel ölçekte üretilen 21.000 ton PCB'nin topraklarda biriktiğini vurgulamıştır.

Topraklardaki PCB konsantrasyonunun ve hava-toprak arakesitindeki dağılımların en büyük kaynağı atmosferik birikimdir. Hava ve topraklardaki konsantrasyonlar denge durumuna gelmek için, uzun süreler boyunca topraktan havaya ya da havadan toprağa geçiş yapmaktadırlar (Wania ve Mackay, 1993).

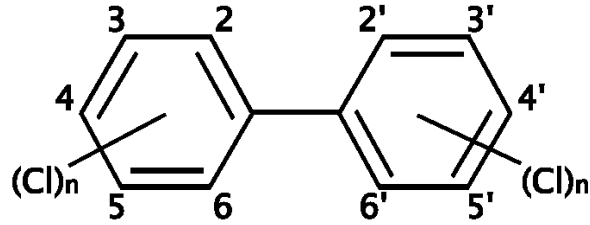
PCB'lerin hava ve toprak arakesiti geçiş yönleri ve net akıları, yerel meteorolojik koşullar, toprak özellikleri ve PCB emisyonlarına göre değişmektedir (Cabrerizo ve ark. 2011, Harner ve ark. 2001, Ruzickova ve ark. 2008, Wang ve ark. 2012, Tasdemir ve ark. 2012a). Literatürde atmosferik ve karasal ortamlardaki PCB konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik birçok çalışma bulunmaktadır (Trinh ve ark. 2008, Cindoruk ve ark. 2008, Sundqvist ve ark. 2004, Villanneau ve ark. 2013, Motaley-Massei ve ark. 2004). Bununla birlikte, PCB'lerin hava-toprak arakesitindeki değişimini inceleyen çalışmalar nispeten sınırlıdır (Wu ve ark. 2018, Pokhrel ve ark. 2018, Dumanoğlu ve ark. 2017, Salihoğlu ve ark. 2013, Bozlaker ve ark. 2008). Atmosferik okelme (kuru ve ıslak) bu bileşiklerin atmosferden toprağa taşınmasının en önemli yoludur (Backe ve ark. 2004).

Sunduğumuz araştırmanın ilk bölümünde, Bursa ilinde zeytin ağaçlarının bulunduğu topraklardaki PCB konsantrasyonlarının aylara ve bölgelere göre değişimi incelenmiştir. Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Ağustos, Eylül, Ekim, Kasım ve Aralık aylarında 7 zeytin toprağında PCB kirliliğinin homolog dağılımları ortaya konmuştur. Araştırmanın ikinci bölümünde ise Bursa'da endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal özellik taşıyan 3 nokta seçilmiştir. Bu noktalarda PCB kirliliğini saptamak, hava, toprak fugasitelerini, fugasite fraksiyonunu ve net akıları incelemek, PCB hareketinin yönünü ve miktarını belirlemek amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. PCB'ler ve Genel Özellikleri

Poliklorlu Bifenil'ler, uygun bir katalizör varlığında bifenil halkasının klorlanmasıyla üretilen aromatik kimyasal karışımlardır. Kimyasal formülleri $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ olarak gösterilir. Buradaki “n”, 1-10 arasında değişen klor atomlarını simgelemektedir. Teorik olarak 209 farklı PCB bileşiği bulunmaktadır ve bunlar “PCB bileşenleri/konjenerleri” olarak adlandırılmaktadır. İçerdiği klor atomlarının sayısına göre PCB grupları “homologlar” olarak nitelendirilir (Akduman ve ark. 2009).



Şekil 2.1. Poliklorlu Bifenil (Kaynak: http://tr.wikipedia.org/wiki/Poliklorlu_bifenil)

Klorların fenil halkası içinde bağlandığı noktaya göre yapılan isimlendirmeleri ise “izomer” olarak adlandırılır ve toplam 46 adettir (Manahan 1991).

Çizelge 2.1. Klor Dağılımına Göre İzomer Sayısı (Erickson 1997)

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

PCB'ler; toksik, bozulmaya dayanıklı, karasal ortamda biriken ve biyolojik birikme potansiyeli yüksek 12 kalıcı organik kirleticilerinden birdir. Kalıcı organik bileşiklerin (KOK) yarı uçucu olması ve yarılanma ömürlerinin uzun olmalarından dolayı, bu bileşikler uzun menzilli taşınım ile uzak noktalara taşınarak canlı yağ dokusunda, karasal ve sucul ortamlarda birikebilirler. KOK'ların meteorolojik olaylar ile birlikte hava, su ve toprak arasında döngüsü hızlıdır (UNEP 1999). Topraklar ve tortular birikme için birincil ortamdır (WHO 1993).

Poliklorlu bifenil bileşiklerin; yangına karşı dayanıklı, kimyasal ve termal kararlılığı yüksek, hidrokarbon ve yağ gibi organik kimyasallarda çözünürlüğü yüksek, elektrik iletkenliği düşük (dielektrik), kaynama noktalarının yüksek olması gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı; dünyanın birçok yerinde çeşitli endüstri kollarında kullanılmıştır (Hellman ve ark. 2008, Kuzu 2013). Ticari amaç için üretilen PCB bileşikleri, değişik konsantrasyonlardaki bileşiklerin karışımından oluşmaktadır (UNEP 1999, Dönmez 2012). Değişik ülkelerde, farklı ticari isimler altında üretilmiş olmalarına rağmen genel içerikleri benzerlik göstermektedir. Poliklorlu bifenil bileşikler; Aroclor (ABD), Chlorextol (ABD), Clophen (Almanya), Dykanol (ABD), Fenclor (İtalya), Inerteen (ABD), Kanechlor (Japonya), Noflamol (ABD), Phenoclor (Fransa), Pyralene (Fransa), Pyranol (ABD), Santotherm (Japonya), Sovol (SSCB), Therminol (ABD) ticari adı altında üretilmiş ve kullanılmışlardır (Sarı 2003). Dünya çapında en yaygın kullanıma sahip bu ticari bileşiklerden biri Aroclor bileşikler (1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260, 1262,1268)'dır. Bu aroclor bileşiklerinin sonundaki 4 hanenin ilk iki rakamı bifenil halkasındaki karbon atom sayısını belirtmektedir. Diğer iki rakam ise ağırlık olarak klor yüzdesini belirtmektedir (Sarı 2003).

Çizelge 2.2. Bazı Aroclor'ların Ortalama Ağırlıkça % İçerikleri (Erickson 1997)

Homolog (Klor sayısı)	Aroclor						
	1221	1232	1016	1242	1248	1254	1260
0	10						
1	50	26	2	1			
2	35	29	19	13	1		
3	4	24	57	45	22	1	
4	1	15	22	31	49	15	
5				10	27	53	12
6					2	26	42
7						4	38
8							7
9							1

PCB'lerin doğal kaynağı bulunmamakla beraber tamamı sentetik olarak elde edilmektedir (EPA 1999). Ticari PCB'lerin (Askarel, Aroclor) genel kısmı kendiliğinden parçalanabilir özelliktedir. Ancak PCB bileşiklerinin daha küçük bir oranı, daha kararlı, biyolojik bozunmaya, metabolizmaya dayanıklı ve çok daha toksik olan "dioksin benzeri" PCB olmaya eğilimlidir (Dönmez 2012).

2.2. PCB'lerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

PCB'ler önemli sağlık riskleri teşkil ettikleri için özellikle son yıllarda araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Genelde havanın solunması, PCB ile kirlenen suların içilmesi ve yiyeceklerin yenmesiyle insan bünyesine girebilir ve çeşitli hastalıklara yol açabilir. Akciğerler, bağırsaklar ve doku yardımıyla kolayca absorbe edilirler (Anonim 1993). PCB'ler vücuda girdiklerinde ilk olarak kanda, kaslarda ve karaciğerde görülür. Eğer metabolize edilmeyip vücuttan atılmazlarsa, yağ dokularında depolanırlar ve yıllarca kalabilirler (Anonim 1993). PCB'ler klorakneye sebep olur, karaciğer ve böbreklerde hasara yol açabilirler. Yüksek dozda poliklorlu bifenillere maruz kalan insanlarda ve transformatör ile kondansatör üretim tesislerinde poliklorlu bifenillere mesleki maruziyeti olan çalışanlarda, klorakneye rastlanılmıştır. Başlarda yüzün çeşitli yerlerinde çıkmaya başlayan klorakneler, maruziyet arttıkça vücudun her yerine dağılır. PCB'ler bağışıklık ve sinir sistemini olumsuz yönde etkiler; çocuk düşürme, gelişim

bozuklukları, prematüre doğumlar ve kanser gibi olumsuzlukların artmasına sebep olurlar (Anonim 1993).

Sağlık problemleri arasında birçok kanser çeşidi, merkezi sinir sistemi rahatsızlıkları, ters/yan etkiler ve bazı organlarda bozukluklar da gösterilebilir (Brouwer 1998). Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC), poliklorlu bifenilleri karsinojenik Grup 1' de sınıflandırmıştır (Kraft ve ark. 2017). EPA'ya göre PCB'lerin hayvanlar için kansere neden olduğu kesin iken, insanlarda da kanserojenik etki gösterebileceği yönündedir (EPA 2017). Bertazzi ve ark. (1987), % 54 ve % 42'lik klor içeren PCB'lere maruz kalan işçilerin sindirim sistemlerine bağlı kanser insidansının arttığını vurgulamıştır. Brown (1987) tarafından ise Aroklor 1254, 1242 ve 1016'ya maruz kalan işçilerde; karaciğer, safra kesesi ve safra yollarındaki kanser vakalarında anlamlı bir artış olduğu bildirilmiştir. Ayrıca Bütün aroklor karışımlarının sıçan karaciğerinde kansere yol açtığı belirtilmiştir. Irigaray ve ark. (2007) PCB maruziyetinin, prostat kanseri riskini artırdığını vurgulamıştır. PCB'lerin bilişsel fonksiyonlarının gelişimini etkilediği, immün sistemi ve endokrin bozucu etkilerinin bulunduğu, pek çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir. Carpenter (1998) doğum öncesi PCB'lere maruz kalan çocuklarda, zeka kaybının bulunduğu bahsetmiştir. Gajewski ve ark. (1989) PCB'lerin immün sistemini baskıladığını ve bazı hayvan türlerinde hücrel immüniteye etkilerinin olduğunu belirtmiştir. PCB'lerin endokrin bozucu etkileri esas olarak östrojenik, anti-östrojenik ve antiandrojenik özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Yılmaz 2003). Ayrıca PCB'ler, insülin (Fischer ve ark. 2002) ve tiroid hormonlarının (Mc Kinney ve ark. 1994) salınımını değiştirmek suretiyle de endokrin bozucu etkiler gösterirler.

PCB'ler suda, sedimentlerde yaşayan organizmalarda birikir. Bu organizmalar balıklar tarafından yenerek, balıkların yağ dokusuna geçer. Bu yüzden balıklardaki PCB varlığı sudaki PCB düzeyinin göstergesi olarak kabul edilmektedir (Ross ve ark. 2004). Eisler ve ark. (1996)'a göre yüksek miktarda klor içeren PCB'ler, düşük miktarda klor içerenlere göre daha çok birikme eğilimindedirler ve klor oranı düştükçe metabolize olma hızlarıyla atılmaları da hızlı olmaktadır. Japonya'da 30 yıl önce PCB'ye kazara

maruz kalan insanların serumlarında, PCB'lerin hala yüksek konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir (Shimizu ve ark. 2003). Yani PCB maruziyeti insan sağlığı için, uzun süre risk teşkil eder.

2.3. PCB'lerin Kullanım Alanları ve Yasal Düzenlemeler

PCB'ler, KOK'ların önemli bir türü olup tamamen antropojenik faaliyetler sonucunda atmosfere salınmaktadır. Toksik etkilerinin fark edilmesi sonucu üretimleri yasaklanmıştır (Cabrerizo ve ark. 2011). Birleşmiş Milletler Çevre Programı tarafından PCB'lerin kalıcı organik kirleticiler olarak adlandırılan gruba dahil edilmesi ile birlikte çevrede oluşturdukları etkiler üzerinde daha detaylı araştırmalar yapılmaya başlanmıştır (Shunthirasingham ve ark. 2011). Yaklaşık 50 yıldır pek çok ülkede bu bileşikleri içeren ürünlerin kullanımı yasaklanmıştır (Usman ve ark. 2015). Ancak dünya çapında üretim ve kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen önceki yıllarda yoğun kullanımlarından ve doğada yarılanma ömürlerinin uzun sürmesi nedeniyle atmosferdeki varlıkları devam etmektedir (Guzzella ve ark. 2005, Baek ve ark. 2011, Gregoris ve ark. 2014, Dungen ve ark. 2015). Dünya'da PCB'lerin farkındalığı, ilk olarak 1973 yılında OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) tarafından PCB zararlarının gündeme gelmesiyle oluşmaya başlanmıştır (Who 1976, Iarc 1978, Oecd 1982). ABD'de PCB'lerin üretimi 1979 yılında durdurulmuş, 1988 yılında insanların bulunduğu yerlerde PCB bulundurulması yasaklanmıştır (Ross 2004). PCB içeren cihazların ithalatı İsveç'te 1978, Norveç'te 1980, Finlandiya'da 1985 ve İzlanda'da 1988 yıllarında yasaklanmıştır (Ahlborg ve ark. 1992).

Türkiye'de hiçbir zaman PCB üretilmemiştir ve 1993'te Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliğine göre ilk defa PCB kullanımı yasaklanmıştır (RoHC 1993, Nip 2006, Dağlı 2005). Bu Yönetmeliğe göre PCB'lerin kullanımı, transformatörler, hidrolik sıvılar, kondansatörler gibi özel uygulamalarla sınırlandırılmıştır (Dönmez 2012). Ancak, PCB içeren ekipmanlar ihraç edilmiştir ve Türkiye'deki trafoların çoğunun PCB içerdiği bilinmektedir (NIP 2006, Dağlı 2005). 2004 yılında yapılan bir ankete göre, 1972 kapasitör ve 290 PCB içeren transformatör (yaklaşık 5000 ton PCB) şu anda

Türkiye'de sanayide kullanılmaktadır. 1996 yılında ise kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Ayrıca Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından Kalıcı Organik Kirleticilere (KOK'lara) ilişkin Stockholm Sözleşmesi, 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Küresel nitelikli olan bu anlaşma ile insan sağlığı ve çevreyi koruması adına, taraf bir ülke olarak Türkiye'nin bir Ulusal Uygulama Planı geliştirmesi ve yürütmesi yükümlülüğü ortaya çıkmıştır. Bu sözleşmede kalıcı organik kirleticilerle ilgili maddeler, PCB'lere ilişkin yasaklamalar getirmiştir. Resmi Gazete'de 27.08.1995 tarihinde çıkan 22387 sayılı Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği ile PCB'lerin kontrol altına alınması amaçlanmıştır. İnsan sağlığına ve çevreye sağlığına karşı artan endişe ve Stockholm Sözleşmesi, Avrupa Birliği çevre düzenlemeleri gibi küresel girişimler sayesinde, Türkiye PCB'lerin yönetimi ile ilgili bir düzenlemeyi yürürlüğe koymuştur. 27 Aralık 2007 tarihli 26739 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe giren Poliklorlu Bifenillerin ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmeliği'nde bu tür atıkların insan sağlığı ve çevreye verebileceği olumsuzlukların önüne geçilmesi hedeflenmiştir. 8.10.2010 tarihli 25831 sayılı Toprak Kirliliği Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelikte de kısıtlamalar mevcuttur. Türkiye'de kirlenmiş alanların tespiti ve iyileştirilmesine yönelik bir başka yasal düzenleme de, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmeliktir. Bu yönetmelik 8 Haziran 2012 tarihinde ve 27605 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanmıştır. Türkiye'de farklı ortamlarda ölçülen, PCB veri eksikliği bulunmaktadır. Bu durum, PCB'lerin yönetimini zorlaştırır ve düzenlemelerin uygulanmasını engeller. Günümüzde sadece, tehlikeli atıklar kontrol yönetmeliğinin içerisinde kısıtlamalar mevcutken, 2007 yılında PCB ve PCT Kontrolü Hakkında Yönetmeliği yayınlanmıştır. Bu yönetmelikle PCT ve PCB içeren ekipmanların her türlü üretimi, taşınması, toplanması, geçici olarak depolanması, bertaraf edilmesi, ithalatı ve ihracatına ilişkin yasak, sınırlama ve yükümlülükler sınırlandırılmıştır (Cindoruk 2007, Baek ve ark. 2011).

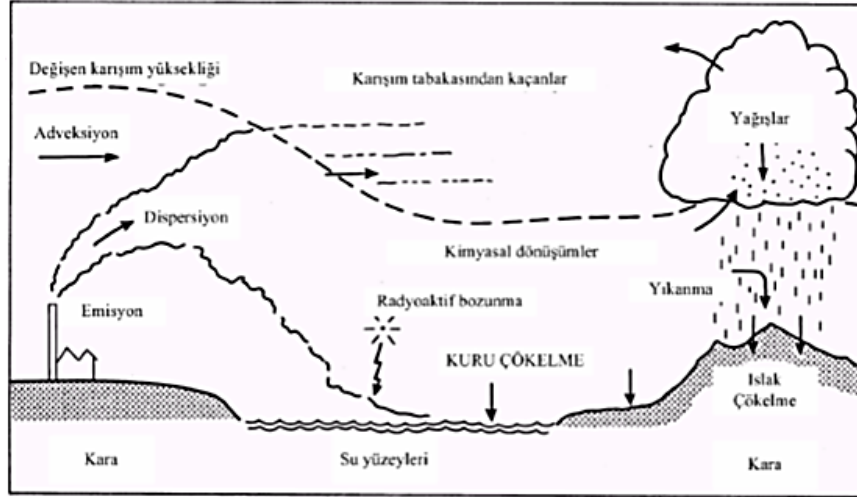
2.4. PCB'lerin Hava, Su ve Topraklardaki Döngüsü

PCB'lerin üretimi durmuş olmakla beraber, açık yakma, eksik yanma; boyalardan, plastiklerden ve döşemelerden buharlaşma ile; kanalizasyon ya da akarsulara doğrudan girişle veya sızma ile; depolama sahalarına güvensiz boşaltım ve evsel bertaraf gibi vasıtalarla halen çevreye salınmaktadır. Genellikle, çevrede PCB'lerin açığa çıkması, önceden bulunan PCB'lerin yeniden dağılımından kaynaklanmaktadır (Dönmez 2012). PCB'lerin doğada dolaşımı; havaya buharlaşma, taşınma, kuru-ıslak çökme (özellikle ağır klorlu PCB'lerin suya ya da toprağa çökmesi ve bazı hafif klorlu PCB'lerin havaya tekrar buharlaşması) ile olmaktadır. Poliklorlu bifeniller organik maddelere, sedimentlere ve toprağa absorbe olurlar. PCB bileşiklerinin absorpsiyonu; bu bileşiklerin molekül yapısına, klor sayısına ve absorbanın organik yapısına göre değişmektedir (Terzi 2011). Poliklorlu bifenil bileşiklerin hidrofobik özelliklerinden dolayı; klor atomu sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır. Düşük klorlu PCB bileşiklerinin buharlaşma ve suda çözünme eğilimi yüksektir (Cindoruk 2007). Suda çözünmeyen poliklorlu bifenil bileşikler; sucul ortamda bulunan katılara absorbe olurlar ya da buharlaşarak atmosfere karışırlar. Su ortamındaki PCB konsantrasyonları, genellikle insan aktivitesinin olduğu yerlerde ve kıyı şeritlerine yakın yerlerde daha fazladır. Yüzey sularında PCB'lerin önemli bir kaynağı çevresel döngüden (tortu, hava ve topraktan) gelmektedir. Bir su kütesinin altındaki tortular, serbest kalabilen PCB'lerin rezervuarı olarak suda hareket edebilir. PCB'ler su ortamına genellikle evsel ve endüstriyel atıkların deşarj yoluyla nehirler, göller ve okyanuslara girmesiyle meydana gelmektedir (Quingyu 2001).

Su ortamında olduğu gibi toprak ve hava ortamlarında da PCB kaynakları çeşitlilik gösterebilir. Atmosferde, taşınım sürecinde en etkili olan konu PCB'lerin hidroksil radikalleri (güneş ışığı ile fotokimyasal olarak oluşan) ile buhar faz reaksiyonu oluşturmalarıdır (Brubaker 1998). PCB'ler atmosferde güneş ışığı etkisi ile oluşan fotokimyasal hidroksil radikalleri ile reaksiyona girerek transformasyona uğrarlar. Bileşikteki klor sayısının artması ile reaksiyonun troposferik yarılanma ömürleri artmaktadır. Monoklorlubifeniller için bu yarılanma ömrü 5-11 gün iken,

diklorobifeniller için 8-17 gün, triklorobifeniller için 14-30 gün, tetraklorobifeniller için 25-60 gün ve pentaklorobifeniller için ise 60-120 gün (Atkinson 1987) ve heptaklorlu bifeniller içinse 1.5 yıl olarak tespit edilmiştir (WHO 1993).

Atmosfer için çöp deponi sahaları birer PCB kaynağı olarak kabul edilebilirken evsel suların klorlanması ve klorlu organiklerin yakılması da bazı basit PCB'lerin oluşmasına neden olabilir (Taşdemir 1997). Atmosfere karışan PCB miktarı toprak ve/veya suya oranla daha az miktarda olsa bile, bu bileşiklerin yarı uçucu özelliklerinden dolayı partiküllerin tekrar havalandırılması ve buharlaşma ile atmosfere karışması, havadaki PCB konsantrasyonunu arttırmaktadır (Halsall ve ark. 1995). Havada ölçülen PCB'ler genellikle PCB içeren materyallerin yanması, su/hava, toprak/hava arakesitlerinde meydana gelen kütle transferi, atık depolanmış alanlardan, çamur kurutma yataklarından, çöp depolama sahalarında meydana gelen buharlaşmalardan oluşmaktadır (Biterna ve Voutsas 2005, Taşdemir ve ark. 2005a). Dolayısıyla kentsel alanlarda havada ölçülen PCB konsantrasyonları, kırsal kesimlerde ölçülen konsantrasyonlardan daha yüksek çıkmaktadır (Gambaro ve ark. 2004, Taşdemir ve ark. 2004a, Lohmann ve ark. 2000).



Şekil 2.2. Atmosferik çökeltme süreci

Biyodegradasyon aerobik ve anaerobik olarak oluşmaktadır ve PCB'lerin bozunması en fazla toprak ve sedimentte meydana gelmektedir. Ayrıca toprak örtüsünde PCB'lerin fotolizi de gerçekleşmektedir. Higson (2012) çalışmasında bazı mikroorganizma kültürlerinin, çeşitli bileşikler üzerinde aerobik ortamda biyolojik bozunma meydana getirdiğini tespit etmiştir. Biyodegradasyon hızı klor miktarına, konsantrasyona, mikrobiyal nüfusa, nütrient ve sıcaklık gibi birçok nedene bağlı olabilir. PCB'lerin bakteriyal kültür ile aerobik olarak degradasyonu için en önemli prosesler iki adımda oluşmaktadır. Biri PCB'lerin klorlu benzoik asite dönüşmesi ve diğeri klorobenzoatların mineralizasyonu ile karbondioksit ve inorganik klorüre dönüşmesidir (Anonim 2011).

2.5. PCB'lerin Kaynakları

Poliklorlu bifeniller, endüstriyel ve ticari uygulamalar için termokimyasal stabilite özellikleri nedeniyle büyük ölçüde üretilmiştir ve bu da çevrede biyolojik olarak parçalanmaya zorlaştırır. PCB'ler kanser ve hayvanlarda üreme, nörolojik, immünolojik ve endokrin etkiler ile ilişkilendirilmiştir (ATSDR 2000). Ayrıca, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC 2015) tarafından 2013 yılında Grup 1 kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. Bu nedenle, PCB'lerin üretimi ve kullanımı, kalıcı organik kirleticilere ilişkin Stockholm Sözleşmesi (KOK) kapsamında sınırlandırılmıştır (UNEP 2010). Bununla birlikte, yaklaşık 40 yıllık kısıtlamadan sonra bile, uzun süreli kullanımları ve yüksek kalıcılıkları nedeniyle, dünyadaki çeşitli çevre ortamlarında önemli PCB kalıntıları tespit edilmiştir (Zhan ve ark. 2017, Casal ve ark. 2018, Wu ve ark. 2018a, Yadav ve ark. 2018). PCB'ler yakma fırınlarından çıkan atıklardan halen yayılabilmekte ya da endüstriyel tesislerden sızabilmektedir ve ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır (Lammel ve ark. 2016).

PCB'ler, kondansatörler ve transformatörler gibi elektrikli ekipmanlarda ve hidrolik sıvılar, alev geciktiriciler, plastikleştiriciler, ısı eşanjörleri veya pestisitlerde katkı maddeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Breivik ve ark. 2007, EA 2007). Büyük ölçüde sanayide elektrik ekipmanı için dielektrik sıvısı talebini gidermeye yönelik olarak transformatör ve kapasitör gibi ekipmanların üretiminde, diğer elektriksel

ekipmanlar, voltaj düzenleyiciler, elektrik düğmeleri, şalter, rakor ve elektromagnetlerde kullanılmışlardır. Bunların yanı sıra yalıtım malzemelerinde ve plastiklerde, mumlar, yapıştırıcılar, ısı değıştirci sıvılar, motorlar ve hidrolik sistemlerde kullanılan yağlar, vakum pompası yağları, yağlama maddeleri, kesme işleminde kullanılan yağlar, kalafatlama maddeleri, boyalar, tozdan arındırma maddeleri, matbaa mürekkepleri, mühür mumları, plastikleştirici maddeler, yağlı boyalar, kablo izolasyonları, karbonsuz kopya kâğıtları gibi ürünlerde kullanılmaktadır (Carpenter 1998). Bazı ekipmanlarda PCB bulunması nedeniyle bu ekipmanlardan çıkan atık yağ belirlenebilir düzeyde PCB içerebilir. Özellikle otomotiv ve endüstri kaynaklarından çıkan yağlar, PCB'lerle kontamine olur. Ayrıca, doğal gaz boru tesisatlarındaki kondensat (nem, yoğuşma), bu tür tesisatlardaki kompresörlerde kullanılan PCB içeren yağlarla temas ederek PCB ile kontamine olabilir. Transformator ve kondansatörlerin aşırı ısınması ya da patlaması ile PCB salınımı olmaktadır. Buna ek olarak, PCB içeren ekipmanın dışarı bırakılması sonucu, sızıntı ya da dökülme yoluyla da çevreye salınım olmaktadır. Bina yıkımı, çeşitli PCB içeren atıkların çevreye yayılmasına yol açar. PCB'ler bina yapımında kullanılan dolgu malzemelerinde, boyalarda, yalıtım malzemelerinde, tavan kaplamalarında ve dolgu macunları gibi malzemelerde bulunur (Dönmez 2012).

Organik pigment, pestisit, kimyasal ve alüminyum işleyen sanayilerin bir dizi endüstriyel süreçleri vardır ve bu süreçlerde kasıtsız (istemeden) PCB içeren malzeme üretilir. Klor, hidrokarbon ve yüksek sıcaklık (veya katalizör) bir araya geldiğinde PCB'ler ortaya çıkabilmektedir (Dönmez 2012). Atmosfere karışan PCB miktarı toprak veya suya oranla daha düşük miktarda olsa bile, bu bileşiklerin yarı uçuşu özelliklerinden dolayı PCB'lerin tekrar havalanması ve buharlaşma sırasında atmosfere karışması, havadaki PCB konsantrasyonunu arttırmaktadır (Halsall ve ark. 1995).

2.6. PCB'lerin Toprakta Bulunuşu ve Hava-Toprak Arakesiti Hesaplamaları

PCB'ler uzun veya kısa menzilli taşınım, buharlaşma ve çökelme ile toprakta, suda ve havada sürekli bir birikim ve dolaşım halindedir. Depolama sahalarına bilinçsizce

boşaltım, eksik yanma, plastikler, dolgu malzemeleri, kanalizasyon girdileri gibi sebeplerle çevreye PCB salınımları olmaktadır. PCB'lerin üretimi yasak olmakla beraber halen doğada bulunmaktadır. PCB'ler buharlaşma ile atmosfere karışırlar. Toprakdan atmosfere geçişin en önemli yolu difüze taşınımıdır ve difüze taşınım toprak hava arakesitindeki değişimi belirleyen temel süreçtir. (Harner ve ark. 1995). Bilindiği gibi atmosfere verilen kirleticiler, değişik mesafelere taşınırlar ve yüzeysel sulara veya karasal yüzeylere çökelirler (Baker ve Eisenreich 1990). Bu PCB'ler tamponlama gücü fazla olan toprak veya sedimentte birikirler. Backe ve ark. (2004) atmosferden toprağa geçişlerin kuru ve ıslak çökeltmeler yoluyla olduğunu bildirmiştir. PCB'ler sedimentte sucul canlıların yağ dokusunda birikirken, karasal ortamlarda bitkilerin bünyesine girerler. Nihai olarak besin zinciri ile insanlara geçerler.

Hava-toprak arakesiti değişiminin, ortamdaki PCB varlığını ve seviyelerini kontrol eden temel işlemlerden biri olduğu bilinmektedir (Jones 1994). YUOB'lerin toprak ve hava arasındaki dengeye doğru hareket ettiği ve sürekli geri dönüşüm yaptığı düşünülmektedir (Wania ve Mackay 1993, Backe ve ark. 2004). Bu kimyasalların hava-toprak dağılımını izlemek ve potansiyel sağlık etkilerini tahmin etmek için hareketlerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Organik kimyasalların organik maddede birikme eğilimi nedeniyle (Armitage ve ark. 2006, Sweetman ve ark. 2005, Cornelissen ve ark. 2005), organik madde içeriği gibi toprak özellikleri hava-toprak arasındaki geçişleri etkileyen önemli bir faktördür. Ayrıca kimyasalların seviyelerinin, mevsimsel sıcaklık değişimlerinden etkilendiği görülmüştür (Hillery ve ark. 1997, Wania ve ark. 1998, Lee ve Jones 1999, Sofuoğlu ve ark. 2004, Cabrerizo ve ark. 2011). Difüze taşınım toprak ve atmosfer arasındaki kimyasal potansiyel değişim derecesi ile yönetilmektedir. Bu potansiyel derecesi, hava-toprak kararlı halindeki dağılım katsayısı (K_{SA}) ile belirlenmektedir.

$$K_{SA} = C_S \rho_S / C_A \quad (\text{Denklem 2.1})$$

C_S ; topraktaki kirletici konsantrasyonu (ng/g kuru ağırlık), ρ_S ; toprak yoğunluğunu (g/m³), C_A gaz fazındaki kirletici konsantrasyonunu (ng/m³) ifade etmektedir. K_{SA}

sıcaklığa ve toprak özelliklerine bağlıdır (Meijer ve ark. 2003). Kalıcı organik bileşiklerin topraktaki dağılımları, organik karbon fraksiyonuna tutunmaları yoluyla gerçekleşir. Hippelein and McLachlan (1998) K_{SA} 'nın Oktanol-su dağılım katsayısı (K_{OW}), organik karbon fraksiyonu ve toprak yoğunluğu ile ilgili olduğunu belirtmiştir.

$$K_{SA} = 0.411 \rho_s f_{OC} K_{OA} \quad (\text{Denklem 2.2})$$

f_{OC} organik karbon (kuru ağırlık bazında) fraksiyonu, ρ_s toprak yoğunluğudur. 0,411 faktörü K_{SA} ve K_{OA} arasındaki korelasyona bağlı bulunan bir katsayıdır (Hippelein ve McLachlan 1998, Bidleman ve Leone 2004). Hansen ve ark. (1999) oktanol- su dağılım katsayılarını (K_{OW}), Bamford ve ark. (2000) ise her PCB bileşiği için Henry yasası sabit değerlerini (K_{AW}) hesaplariken kullanılan ΔH_H (ölçülmüş entalpi), ΔS_H (entropi) değerlerini rapor etmişlerdir. R (8,314 J/mol K) ideal gaz sabiti ve T (K) ise her bir örnek için toprak sıcaklığıdır. K_{AW} belirtilen denklem 2.3 yardımıyla hesaplanabilir:

$$K_{AW} = \exp (-\Delta H_H/RT + \Delta S_H/R) \quad (\text{Denklem 2.3})$$

Fugasite f, (Pa), kirletici maddenin kaçma eğiliminin bir ölçüsüdür ve anında denge durumunun açık bir ifadesini verir (Mackay 1991). Fugasite konsantrasyonlar ile doğru orantılıdır ve C/Z (C:kirletici konsantrasyonu Z:Fugasite kapasitesi) şeklinde tanımlanır. Fugacity fraksiyonu (ff), bir kirleticinin iki etkileşim fazı arasındaki (hava, toprak) denge durumunu değerlendirmek için kullanılır ve net hareket yönünü gösterir (Harner ve ark. 2001). YUOB'lerin farklı ortamlardaki davranışları, fugasite modelini, kullanan birkaç araştırmacı tarafından araştırılmıştır (Chakraborty ve ark. 2016, Backe ve ark. 2004, Koblizkova ve ark. 2009, McLachlan 1996, Cousins ve Jones 1998, Harner ve ark. 1997). ff değeri aşağıdaki denklem 2.4 ile hesaplanır.

$$ff = f_s / (f_s + f_a) \quad (\text{Denklem 2.4})$$

f_s toprak fugasitesini, f_a hava fugasitesini belirtir. $ff=0,5$ ise denge halinde olduğunu, $ff<0,5$ ise havadan toprağa birikim olduğunu, $ff>0,5$ ise topraktan havaya buharlaşma

olduğunu gösterir (Bidleman ve Leone 2004, Ruzickova ve ark. 2008, Li ve ark. 2010). Ff değerinin 0,3 ile 0,7 arasında olması denge haline yakın olduğunu gösterir (Wang ve ark. 2017, Bajwa ve ark. 2016).

$$F_{net} = K_{SA}(f_S - f_A) \quad (\text{Denklem 2.5})$$

Net hava-toprak gaz değişimi, hava ve yüzey toprağı arasındaki fugasite farkı ile yürütülür (Jaarsveld ve ark. 1997). Net akı K_{SA} kütle transfer katsayısı ($\text{mol/Pa m}^2\text{-sa}$) ile toprak-hava fugasite farkının bir fonksiyonudur. Hava ve topraktaki molar akıyı temsil eden gaz kirleticilerin K_{SA} 'ları, 3 direnç modeli kullanılarak belirlenebilir (Koblizkova ve ark. 2009).

$$K_{SA} = 1/(R_a + R_b + R_c) \quad (\text{Denklem 2.6})$$

Aerodinamik direnç (R_a) rüzgar hızı, atmosferik kararlılık ve yüzey pürüzlülüğüne bağlıdır. Atmosfer genellikle uzun örnekleme sürelerinde kararsız olarak alınır. Kararsız atmosferdeki aerodinamik direnci hesaplamak için aşağıdaki denklem 7 kullanılır (Hicks ve ark. 1987).

$$R_a = 9 / (U_{10} * \sigma_Q) \quad (\text{Denklem 2.7})$$

U_{10} yüzeyden 10 m yükseklikteki rüzgar hızı ve σ_Q ise radyan cinsindeki rüzgar yönünün standart sapmasıdır. Sınır tabaka direnci (R_b) laminar alt direnç tabakası ve moleküler difüzyona bağlıdır. Wesely ve Hicks (1977) tarafından geliştirilen denklem 2.8 ile R_b hesaplanır.

$$R_b = [2 / (K u^*)] [Sc / Pr]^{2/3} \quad (\text{Denklem 2.8})$$

Formüldeki Pr Prandtl sayısı (~ 0.72), Sc Schmidt sayısı (V / DA), V viskozite (cm^2/s), D_A havadaki kirleticilerin moleküler difüzyon sabiti (cm^2/s), K Karman sabiti (~ 0.4), u^* sürtünme hızı (cm/s)'dir. Örtü direnci (R_c) bitki örtüsüne birikim ile ilişkili olduğundan

yüzeysel topraklar için geçerli değildir. Hava-toprak net gaz değişim akısının 0'dan büyük olması, toprağın tamponlama gücünün yüksek, yani YUOB'ler için iyi bir alıcı ortam oluşturduğunu belirtmektedir. 0'dan küçük olması halinde ise toprağın kirleticiler için buharlaşmaya izin veren bir yapısının olduğunu gösterir (Taşdemir ve ark. 2012).

Taşdemir ve ark. (2012) hava ve topraklardaki PCB bileşiklerinin oluşumlarındaki değişiklikleri, birbirleriyle etkileşimini, fugasite fraksiyonunu ve akı seviyelerinin değişimini mevsimsel olarak incelemiştir. Fugasite fraksiyonlarının 0,5'ten büyük olduğu ve akı değerlerinin pozitif olduğu günlerde topraktan havaya buharlaşma olduğunu tespit etmişlerdir. Pokhrel ve ark. (2018) yaptığı çalışmada, hava-toprak arakesitindeki yön ve akılar, fugasite modeli kullanılarak hesap edilmiştir. Katmandu'daki tüm akıların, Pokhora'da bulunanlardan yüksek olduğunu bildirmişlerdir ve bu yüksek akıların ise, Nepali topraklarının iyi bir kaynak olduğunu gösterdiğini tespit etmişlerdir. Casal ve ark. (2018)'de Kuzey Norveç'in Tramsø kentinde yaptığı çalışmada PCB geçiş yönü ve miktarı değerlendirilmiştir. Kışın genelde net birikim ya da denge durumuna yakın seviyede olduğu tespit edilmiş, yazın ise bunun tam tersi, buharlaşma görüldüğü tespit edilmiştir. Düşük oktanol-hava bölünmesi gösteren kimyasallar, yüksek buharlaşma eğilimine sahiptir (Casal ve ark. 2018).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Örnek Alma Programı ve Noktaları

Bursa zeytin arazilerindeki PCB konsantrasyonlarının belirlenmesi, bu seviyelerin bölgesel ve mevsimsel karşılaştırılması ve hava-toprak arakesitindeki PCB geçişlerinin hesaplanması kapsamında bir numune programı hazırlanmış ve uygulanmaya çalışılmıştır. Örnekler, 2016 yılının nisan ve aralık ayları arasında toplanmıştır. PCB seviyelerinin mevsimsel değişiminin araştırılması için endüstriyel, kentsel, kırsal ve yarı-kırsal özelliklere sahip 7 farklı noktada örneklemeler yapılmıştır. Bursa 2018 yılı verilerine bakıldığında yaklaşık 2 994 000 kişilik nüfusa sahip bir sanayi ve tarım şehridir ve Türkiye'nin en büyük dördüncü ilidir. Bursa ili 3,1 milyar TL'lik tarımsal geliri ile ülkemizin en önde gelen tarım illerindedir (Anonim 2012). 1 081 954 hektar alan üzerinde bulunup, bunun % 40'ı olan 429 323 hektar alanda tarımsal faaliyet yapılmaktadır (Anonim 2012). Türkiye'deki sofralık zeytin üretiminin % 40'ı Bursa ilinde gerçekleşmektedir (Anonim 2011). Bursa İli'nde 336 405 ha olan kültür arazisi içinde en büyük payı tarla arazisi almaktadır. Bunu sırasıyla sebzelik (%12.55), zeytinlik (%11.37), meyvelik (%9.07) ve bağlar (%2.12) izlemektedir (Anonim 2012). Bursa ilinde 2016 yılı zeytin üretimi 56 325 ton olarak saptanmıştır (Anonim 2018).

Yoğun olarak zeytin tarımının yapıldığı Bursa ilinde, artan sanayi profili göz önüne alındığında, PCB kirliliğinin topraklardaki düzeylerinin ölçülmesi önem taşımaktadır. Bu nedenle, Bursa'daki zeytin topraklarında PCB konsantrasyonlarını tespit etmek amacıyla 2016 yılının Nisan-Aralık aylarında, kırsal, yarı kırsal, kentsel ve endüstri alanı gibi özelliklere sahip 7 zeytinlik arazisinde örneklemeler yapılmıştır.

Uludağ Üniversitesi 1 (UU1)

Uludağ Üniversitesi 1 (UU1) noktası (Şekil 3.1.) tesis içi işletmelerin faaliyet gösterdiği kırsal bir bölgedir. Nilüfer Organize Sanayi bölgesine (NOSAB) yakındır. Bu sanayi bölgesinde gıda, otomotiv, tekstil, plastik ve kimyaboya gibi endüstriler bulunmaktadır. 40°15'9.45"K 28°53'27.15"D koordinatlarında yer alır.

Uludağ Üniversitesi 2 (UU2)

Uludağ Üniversitesi 2 (UU2) noktası 40°15'1.77"K 28°51'25.27"D konumunda bulunan yarı kırsal bir bölgedir. Bu bölgede kirletici kaynaklar trafik ve kampüs içi tesislerdir. Örnekleme noktası Bursa Uludağ Üniversitesi karayolu sınırındadır ve yaklaşık 100 m ilerisinde işlek bir şehirlerarası yol bulunmaktadır. Trafik yüküne bağlı olarak atmosfere PCB salınımı artabilmektedir. Kampüs yakınında küçük endüstriyel işletmeler mevcuttur. Bu işletmelerin bazıları proseslerinde düşük kaliteli fuel-oil kullanmaktadır. Bu da bir diğer PCB kaynağı olarak düşünülebilir. Ayrıca kampüs yakınında yer alan plastik enjeksiyon işletmelerinde plastiğe çeşitli ısıl işlemler uygulanmaktadır. Tüm bu unsurları bölgedeki lokal PCB kaynakları olarak değerlendirmek mümkündür.

Mudanya Kurşunlu (MK)

Mudanya Kurşunlu noktası, 40°35'56.94"K 28°94'89.19"D koordinatlarında bulunan, yerleşimin ve trafiğin yoğun olduğu bir bölgedir. Yaz sezonunda nüfusu artmaktadır. Marmara Denizinin kirletici etkisini bu bölgede görmek olasıdır.

Mudanya Yörükali (MY)

Mudanya Yörükali bölgesi 40°19'49.60"K 28°53'50.80"D koordinatlarında yerleşimin ve kirletici kaynaklarının bulunmadığı kırsal bir bölgedir.

Gemlik kampüsü (GK)

Limanın ve trafiğin bulunduğu bir bölgedir. 40°25'17.18"K, 29°8'30.11"D koordinatlarında yer alır. Gemlik, Marmara Denizi'nin yanında yer almaktadır. Hafif kirli bir deniz olarak bilinir ve çevresindeki atmosfer için bir kirlilik kaynağı olarak tanımlanabilir. Örnekleme noktası, işlek bir karayolu yakınındadır. Ayrıca Gemlik bölgesinin yakınlarında bir serbest bölge bulunmaktadır ve bu emisyonlardan etkilenme olasılığı yüksektir.

Gemlik Atatepe (GA)

Kırsal bir bölgedir. Çizelge 3.1.'de görüldüğü üzere 40°25'7.53"K 29° 8'9.98"D koordinatlarında yer alır. Depolama işletmeleri mevcuttur.

Orhangazi Asilzade (OA)

40°25'24.69''K 29°16'3.96''D koordinatlarında demir çelik fabrikasının bulunduğu ve ısıl işlemlerin yapıldığı endüstriyel bir bölgedir. Sanayi bölgesinde bulunan demir çelik fabrikası yıllık 410 000 ton üretim kapasitesine sahiptir. Demir çelik fabrikaları, çevrede PCB kirliliğine neden olan başlıca sanayi dalları arasındadır (Çetin ve ark. 2007, Motelay-Massei ve ark. 2004). Bu işletmelerdeki yüksek ısıl işlem atmosferik PCB kirliliğinin ana kaynağı olarak düşünülebilir. Çetin ve ark. (2007), elektrik ark ocağının ve demir-çelik üretim tesislerinin toz filtrelerindeki PCB konsantrasyonlarının oldukça yüksek olduğunu ve çevresindeki topraklar için PCB kaynağı olarak değerlendirilebileceğini bildirmiştir.



Şekil 3.1. Örnekleme Noktaları

Çizelge 3.1. Örnekleme Bölgeleri ve Özellikleri

Örnekleme Bölgeleri	Kategori	Nisan 2016			Mayıs 2016			Haziran 2016			Temmuz 2016			Ağustos 2016		Eylül 2016			Ekim 2016			Kasım 2016		
		Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	% KM	Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	% KM	Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	% KM	Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	% KM	pH	% KM	Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	% KM	Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	% KM	Toprak Sıcaklığı (°C)	pH	% KM
Uludağ Kampüs-Arıcılık (UU 1)	Kırsal	12,8	7,8	93	16,6	8	95	*	*	*				7,51	97,15	32,6	8,6	94,48	20	8,5	86,49	14,5	8,88	76,27
Uludağ Kampüs-Gölet (UU 2)	Yarı kırsal	13,3	7,7	96	19,5	8,8	96	26,2	6,9	97,9	35,6	7,48	99,63	6,7	98,25	29	7,9	97,63	21,4	7	90,45	13	7,44	89,64
Mudanya Kurşunlu (MK)	Yerleşim	17	7,7	95	18,9	8,1	97	24	7,5	97,8	30,9	8,06	98,4	7,45	97,74	30,6	8,6	90,1	18,7	7	90	12,2	8,16	90,89
Mudanya Yörükali (MY)	Kırsal	12,5	7,8	95	16,2	8,1	96	27,2	7,6	98,0	30,4	8,04	96,8	7,48	98,21	23,3	8,7	94,48	18	8	86,48	11,3	8,58	85,93
Gemlik Kampüs (GK)	Yerleşim	15,7	7,8	92	21,8	8,0	94	29,4	7,4	96,2	28,5	7,9	98,22	7,37	98,92	33,6	8,7	98,84	23,8	7	90,28	10,1	8,61	89,1
Gemlik Atatepe (GA)	Kırsal	18	7,7	94	25,6	7,8	98	28,4	7,4	98,6	29,2	7,86	98,56	7,13	98,75	33,7	8,7	97,2	21,8	7	94,51	7,8	7,92	87,2
Orhangazi Asilzade (OA)	Endüstri	13,6	7,7	92	21,7	8,0	98	23	7,6	97,6	25	7,9	98,23	7,37	98,02	41,9	8,5	95,74	22,3	7,9	93,37	16,4	8,23	81,1

3.2. Toprak Örneklerinin Toplanması

Toprak örnekleri, yüzeyden 0-5 cm derinlikteki (Meijer ve ark. 2003) 9 m²'lik bir alan içerisinde 4 veya daha fazla noktadan alınan örneklerin karıştırılması ile elde edilmiştir. Her noktadan yaklaşık 200 g toprak örneği alınmış ve içeriğindeki büyük taşlar ve bitkiler ayrıştırılarak analiz yapmak üzere laboratuvara getirilmiştir. 5 dakika boyunca paslanmaz çelikten yapılan spatulalarla 10 dakika kadar karıştırılarak homojenize edilmiştir. Örnekler 2 mm'lik çelik elekten geçirilerek taş ve bitkiler gibi maddelerden ayrılmıştır (Taşdemir 2012). Topraklara herhangi bir kurutma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 3.2. Toprak Örneğinin Alınması

Topraklardaki PH, 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 toplam organik karbon (TOK) ölçümleri standart metoda göre (Metod 5310B) belirlenmiştir. Bunun için SSM-5000 Shimadzu TOC Analizatörü (TOC-V CPN) cihazı kullanılmıştır. Örneklerin PCB konsantrasyonları gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresinde (GC-MS'te) ölçülmüştür.

3.3. Hava Örneklerinin Toplanması

Partikül ve gaz faz Yüksek Hacimli Hava Ölçekleyicileri (YUOB) filtre ve poliüretan sünger (PUF) ile toplanmıştır. Filtre ünitesinde 10,2 cm çapında cam elyaf filtre bulunmaktadır. Ardından PUF kartuşu konularak gaz fazdaki YUOB tutulmaktadır. Her PUF'un çapı 5,5 cm ve yüksekliği 5 cm'dir. PUF'lar üst üste konularak cam kartuş içine yerleştirilmiştir. YHHÖ'si her örnekleme sürecinden önce kalibre edilmiştir. Filtre ve PUF'lar folyoya sarılarak laboratuara getirilmiş ve kirlenmeye maruz bırakılmadan analiz yapılmak üzere buzdolabına kaldırılmıştır. Donmuş örneklerin çözünmesi sağlandıktan sonra analiz işlemlerine geçilmiştir (Taşdemir 2012).

3.5. Temizleme Prosedürü

Cam malzemeler, musluk suyuyla yıkandıktan sonra sırasıyla saf su ve aseton (ACE) ile çalkalanıp 110 °C'de 24 saat etüvde bekletilmiştir. Cam malzemeler kurutulduktan sonra alüminyum folyo ile sarılarak saklanmış ve her kullanımdan önce diklorometan (DCM) ile çalkalanmıştır. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve örnek şişeleri (vial) ayrı beherler içine konup ağzıları alüminyum folyo ile gevşek bir şekilde kapatıldıktan sonra 450 °C'lik fırında 1 gece bekletilmiştir. Sıcaklıkları oda sıcaklığına düştükten sonra teflon kapaklı şişelerde saklanmışlardır. Poliüretan Köpükler (PUF) ilk kullanımdan önce detaylı bir temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu temizleme işlemi şu şekilde özetlenebilir: PUF sokslet içine yerleştirildikten sonra sırasıyla saf su, MeOH, DCM ve ACE/HEX (hekzan) karışımı ile her biri 24 saat olmak üzere ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra PUF'lar alüminyum folyo ile sarılmış bir behere konularak 50°C'de kurutulmuştur. PUF'lar oda sıcaklığına geldikten sonra alüminyum folyoyla sarılarak buzdolabında saklanmıştır. Silisik asit, beher içine konup ağzıları alüminyum folyo ile gevşek bir şekilde kapatıldıktan sonra, 110 °C'lik fırında 1 gece bekletilmiştir. Sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra teflon kapaklı şişelerde saklanmışlardır.

3.5. Ön İşlemler ve PCB Ön Analiz İşlemleri

3.5.1. Toprak örneklerinin ekstraksiyonu

Toprak ve şahit örnekleri ultrasonik ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. Amber renkli şişeye 10 ml DCM ve 10 ml Petrol eteri (PE) ve 1 mL verim standardı (surrogate) ilave edilmiştir (Taşdemir 2012). Toprak örnekleri şişenin ağzı sıkıca kapatılarak 5 saat boyunca orbital çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Cam şişeler, 30 dakika ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Katı kısmın dibine çökmesi beklenilmiş ve ardından başka bir şişeye filtre yardımı ile süzülmüştür. Kalan katı kısmın üzerine 25 mL DCM/PE (1:1) eklenip tekrar 30 dakikalık ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyondan çıkan çözgen filtre kâğıdından süzülmüştür ve süzülen kısım, diğer kısım ile birleştirilmiştir. Hacim azaltma işlemine kadar derin dondurucuda -20 °C'de saklanmıştır.



Şekil 3.3. Ultrasonik ekstraktör

3.5.2. Hava örneklerinin ekstraksiyonu

YHHÖ'nin PUF kartuşları sokslet ile ekstrakte edilmiştir. PUF kartuşları, 800 mL 1:4 DCM/PE (Hacim/Hacim) karışım çözgen ve 1 mL verim (Surrogate) standardı (PCB#14, 65, 166) ilavesi ile 24 saat sokslet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Soğuması beklenen bu

çözelti teflon kapaklı bir şişeye alınmıştır. Örnek içerisindeki nemin engellenebilmesi için için 3 g sodyum sülfat (Na_2SO_4) içeren kolondan süzölmüştür (Taşdemir 2012).

3.5.3. Hacim azaltma

Hacim azaltmanın amacı; çözügen hacmini azaltarak PCB konsantrasyonunu arttırmak ve çözügeni PCB kaybı olmadan döner buharlaştırıcı kullanarak hekzana (HEX) dönüştürmektir. Süzölen çözügen döner buharlaştırıcıya (Laborota 4001 model, Heidolph, Almanya) konularak PCB'lerin HEX içine alınması sağlanmıştır. Ekstrakte edilmiş örnek DCM ile temizlenmiş döner buharlaştırıcı cam balonuna alınmıştır. Döner buharlaştırıcının su ve vakum giriş-çıkış vanalarının kapalı olduğundan emin olunduktan sonra döner buharlaştırıcı açılmış ve 30 dev/dak, 23-27 °C'de çalıştırılmıştır.



Şekil 3.4. Döner Buharlaştırıcı

Örnek hacmi ilk olarak 5 mL'ye indirilmiş ve üzerine 15 mL HEX ilave edilmiştir. Bu işlem ile solvent hekzana dönüştürölmüştür. Daha sonra örnek azot düzeneğine yerleştirilerek hafif azot (N_2) gazıyla hacim 2mL'ye düşürölmüştür. Ardından şişeler etiketlenerek derin dondurucuda bir sonraki aşamaya kadar bekletilmiştir.



Şekil 3.5. Örnek şişeleri

3.5.4. Temizleme ve fraksiyonlarına ayırma

Bu işlem temizleme kolonu ile gerçekleştirilmektedir. Deaktive edilen silika ve alümina ile Na_2SO_4 kolona sırasıyla koyulmuştur. Silisik asit (Fluka 60780, Silicic Acid Hydrate) (Silika jel) 300°C 'lik fırında 24 saat bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletildikten sonra tartılmış ve teflon kapaklı şişelerde saklanmıştır. Ağırlıkça %3 olacak şekilde (3 g silisik asite enjektör ile 100 μL) saf su ilave edilmiştir. Homojenize olması için karıştırılmış ve kullanılmak üzere saklanmıştır. Alümina (Fluka 17994 Aluminum Oxide for Chromatography) 450°C 'lik fırında bir gece bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde beklenerek kullanılmak üzere kapaklı şişelere alınmıştır. Ağırlıkça %6 olacak şekilde (2 g silisik asite enjektör ile 120 μL) saf su ilave edilmiştir. Deaktive edilen kimyasallar 12 saat içinde kullanılmıştır. Konsantre örnekler içerisindeki PCB ve PAH'ları diğer organik maddelerden ayırmak için 1,5 cm çapında cam çubuğa aşağıdan yukarıya sırasıyla cam yünü, 3 g silisik asit, 2 g alümina ve 1 cm yüksekliğinde sodyum sülfat konulmuştur. Olası bir kirlilik için, önce 20 mL DCM, ardından 20 mL PE geçirilerek, kolon temizlenmiştir. Bu işlemler sırasında kolonun üst ağzı alüminyum folyo ile kapalı tutulmuştur. Hacmi 2 mL'ye düşürülen örnek kolona damlatılmıştır ve tamamen süzülene kadar bekletilmiştir. Üzerine 5 mL PE ilave edilmiş ve emildiği anda üzerine tekrar 25 mL PE eklenerek çözelti PCB fraksiyonuna ayrılmıştır. Kolonun altına konulan 50 mL'lik şişede PCB'ler toplanmıştır



Şekil 3.6. Temizleme kolonu

Ayrılan PCB fraksiyonu şişelerde biriktirilmiş ve İlk aşamada, N₂ gazıyla örneklerin hacimleri yaklaşık 5 mL'ye indirilmiştir. Örnekler üzerine 15 mL HEX eklenerek hacim 5 mL'ye indirilmiş ve sonra örnek hacmi 1 mL'ye düşürülmüştür. Ardından santrifüj tüpüne alınmıştır. Üzerine sülfürik asit (>1 mL) ilave edilerek santrifüjlenmiştir. İşlem bittikten sonra üste çıkan 1 mL örnek temiz bir pipet ile alınıp viale aktarılmıştır. 6 g biobead ile hazırlanan jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kolonu, önce 35 mL HEX:DCM geçirilerek yıkanmıştır. 1 mL hacmindeki toprak örneği pastör pipet ile kolona damlatılmış ve emildiği anda 15 mL HEX:DCM (1:1) kolona eklenmiştir. Bu 15 mL atık solvent olup bir şişede toplanmıştır. Ardından 35 mL HEX:DCM (1:1) kolona eklenmiş ve solvent diğer bir şişede toplanmıştır. Bu şişedeki örnek azot gazı ile 1mL' ye indirilip viale alınmış ve GC- μ ECD'de okutulmuştur.



Şekil 3.7 Azot gazı düzeneği



Şekil 3.8 Viale alınan örnekler

3.5.5 Gaz kromatograf-mikro elektron yakalama dedektörü (GK-EYD) analizi

Bu çalışmada, EPA tarafından belirlenen öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 209 PCB bileşiğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ancak bu 209 bileşikten 59 tanesi rapor edilmiştir. Bu PCB'ler PCB#47, PCB#49/48, PCB#44, PCB#37/42, PCB#41/64/71, PCB#100, PCB#74, PCB#61/70, PCB#66/95, PCB#91, PCB#56/60, PCB#92, PCB#84, PCB#89/101, PCB#99, PCB#119, PCB#83, PCB#81/87, PCB#86, PCB#85, PCB#135/144, PCB#114/149, PCB#118, PCB#123, PCB#131, PCB#153, PCB#132/105, PCB#138/163, PCB#126, PCB#128, PCB#167, PCB#174, PCB#156/171/202, PCB#172, PCB#180, PCB#200, PCB#170/190, PCB#169, PCB#199, PCB#207, PCB#194, PCB#205, PCB#206 bileşikleridir. Örneklerin alınması, laboratuvara getirilmesi ve saklanması sırasında alüminyum folyo ve teflon malzemeler kullanılmıştır. Malzemelerin sterilizasyonu saf su, HEX ve DCM ile yapılmıştır. Etüvde kurutulan malzemeler alüminyum folyo ile sarılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. PCB okumalarında kullanılan sıcaklık programı: 70 °C (2 dk), 25 °C /dk ile 150 °C'ye, 3 °C /dk ile 200 °C'ye, 8 °C /dk ile 280 °C'ye çıkış ve 8 dk 280 °C'de bekletme, 10 °C /dk ile 300 °C'ye çıkış ardından 2 dk bekletme şeklindedir ve toplam 41,87 dakikadır. İnlet sıcaklığı 250 °C'de, dedektör sıcaklığı ise 320 °C'de tutulmuştur. Taşıyıcı gaz helyum (He) ve make-up gaz da azottur (N₂). Kolon olarak HP5-MS, 30mx0,32mmx0,25µm (Agilent 19091J-413) kullanılmıştır. Gaz kromatograf analizleri HP 7890A GK-µEYD (Mikro-Elektron Yakalayıcı Detektör (Electron Capture Detector)) (Hewlett-Packard, ABD) ile gerçekleştirilmiştir (Eker 2017). GK- µEYD kalibrasyonu için HEX içindeki 5 farklı konsantrasyon (0,05 - 0,5 - 1,0 - 5,0 - 25 ng/mL)

değerindeki standartlar kullanılmıştır. PCB konsantrasyon değerleri ng/g KM biriminde verilmiştir.

3.5.6 Kalite kontrol ve güvenilirliği

Örneklerin analitik verimini yani analiz işlemleri sırasında meydana gelebilecek kayıpları hesaba katmak amacıyla verim standardı kullanılmıştır. Şahit örneklerinin verim değerlerinin değişim aralığı %70 ile %95 aralığında bulunmuştur. PCB#14 (3,5diklorobifenil), PCB#65 (2,3,5,6-tetraklorobifenil) ve PCB#166 (2,3,4,4',5,6heksaklorobifenil) türleri örneklerde 4'er ng/mL olacak şekilde ilave edilmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). GK µ-EYD enjeksiyonu öncesinde ise her şişeye 2 ng/mL konsantrasyonda hacim belirleyici standart eklenmiştir. İçerisinde PCB#30 (2,4,6 triklorobifenil) ve PCB#204 (2,2',3,4,4',5,6,6'oktaklorobifenil) türleri bulunan bu standart örnek şişesindeki numune hacminin tespit edilmesi için kullanılmıştır. Deney aşamasında oluşabilecek kirlenmeleri tespit edebilmek için, şahit örnekleri alınmıştır. Toprak örneklerinin alınması sırasında 5 g aktive edilmiş Na₂SO₄ içeren arazi şahitleri hazırlanmıştır. Toprak örneklerinde uygulanan işlemler şahit ve PUF örneklerine de uygulanmıştır. Bu çalışmada kullanılan başlıca kimyasallar DCM (Merck, M106054), PE (Merck, M101769) ve HEX (Merck, M104371)'dır. Şahitlerdeki her PCB türünün ortalaması ile standart sapmalarının 3 ile çarpımını sonucunda belirleme sınır değeri (LOD) bulunmuştur. Örneklerdeki PCB türleri LOD değerinin üzerindeyse hesaplamalarda rapor edilmiştir. Ayrıca, her örnek şahit düzeltmesine tabi tutulmuştur.

4. BULGULAR

4.1. Topraklardaki PCB Seviyelerinin Bölgesel ve Mevsimsel Değişimleri

Bursa'daki 7 zeytin arazisinde, PCB'lerin belirlenmesi için ölçümler yapılmıştır. Toplam PCB'lerin bölgelere göre konsantrasyonları Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Bursa ilinin farklı noktalarındaki zeytinliklerden alınan toprak örneklerinde, toplam 59 (Σ_{59}) PCB türünün konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. 3 ile 21,6 ng/g KM aralığında bulunan çalışmada en yüksek PCB konsantrasyonu OA bölgesinde tespit edilmiştir. OA noktasında bulunan demir-çelik fabrikası, yakma fırını ve endüstriyel faaliyetler PCB kaynağı olarak değerlendirilebilir. Bursa'daki 7 zeytin arazisinden, 9 ay boyunca alınan topraklarda ortalama PCB konsantrasyonu $8,2\pm 3,6$ ng/g KM'dir. Meijer ve ark. (2003) küresel temiz topraklardaki bir çalışmada PCB konsantrasyonunu ortalama 5,41 ng/g KM olarak tespit etmiştir. Sunulan çalışmada ise endüstriyel, kırsal ve yarı-kırsal özellik gösteren bölgelerde genelde daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir.

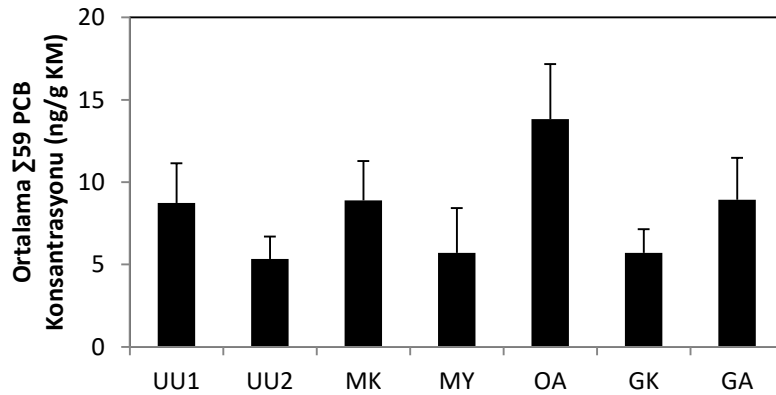
Grönland (0,026 ng/g KM) ve Avrupa'da (97 ng/g KM) ölçülen PCB kirlilikleri göstermektedir ki çevreye yayılan PCB yükünün çoğu genel olarak kaynak bölgelerinin yakınlarına yayılmaktadır (Meijer ve ark. 2003). Düşük konsantrasyonlardan birinin kirlenici kaynaklardan uzak, kırsal bir bölge olan MY noktasında ölçülmüş olması da beklenen bir sonuçtur. Fransa'da yapılan bir çalışmada endüstriyel bölgelerdeki (Σ_7) PCB konsantrasyonu, kirlenici kaynak bulunmayan bölgelerdeki konsantrasyonlardan 100 kat fazla çıkmıştır (Motelay-Massei 2004). Öte yandan diğer bir kırsal nokta olan UU1 noktasında PCB konsantrasyonu, ortalama PCB konsantrasyonundan ($8,1\pm 3,6$) yüksek çıkmıştır. Bu bölge atmosferik taşınım yoluyla PCB kirliliğine maruz kalmış olabilir. UU1 ve MK noktalarında PCB konsantrasyonlarının yüksek çıkması trafik yükünün fazla olması ile ilişkili olabilir. Yapılan çalışmalarda PCB'lerin petrol, benzin ve diğer yakıtlarda mevcut olabileceği ve trafik yükünün fazla olduğu yerlerde PCB seviyelerinin diğerlerine nazaran daha yüksek miktarlarda olduğu bildirilmiştir (Aichner ve ark. 2007, Granier ve

ark. 1991). Ek olarak UU1 noktasının yakınlarında bulunan sanayi bölgesi ve MK noktasının yakınındaki Marmara Denizi atmosferik taşınım ile bu noktalara kirletici etki göstermiş olabilir.

Çizelge 4.1. Farklı Ülke Topraklarında Ölçülen PCB Konsantrasyonları

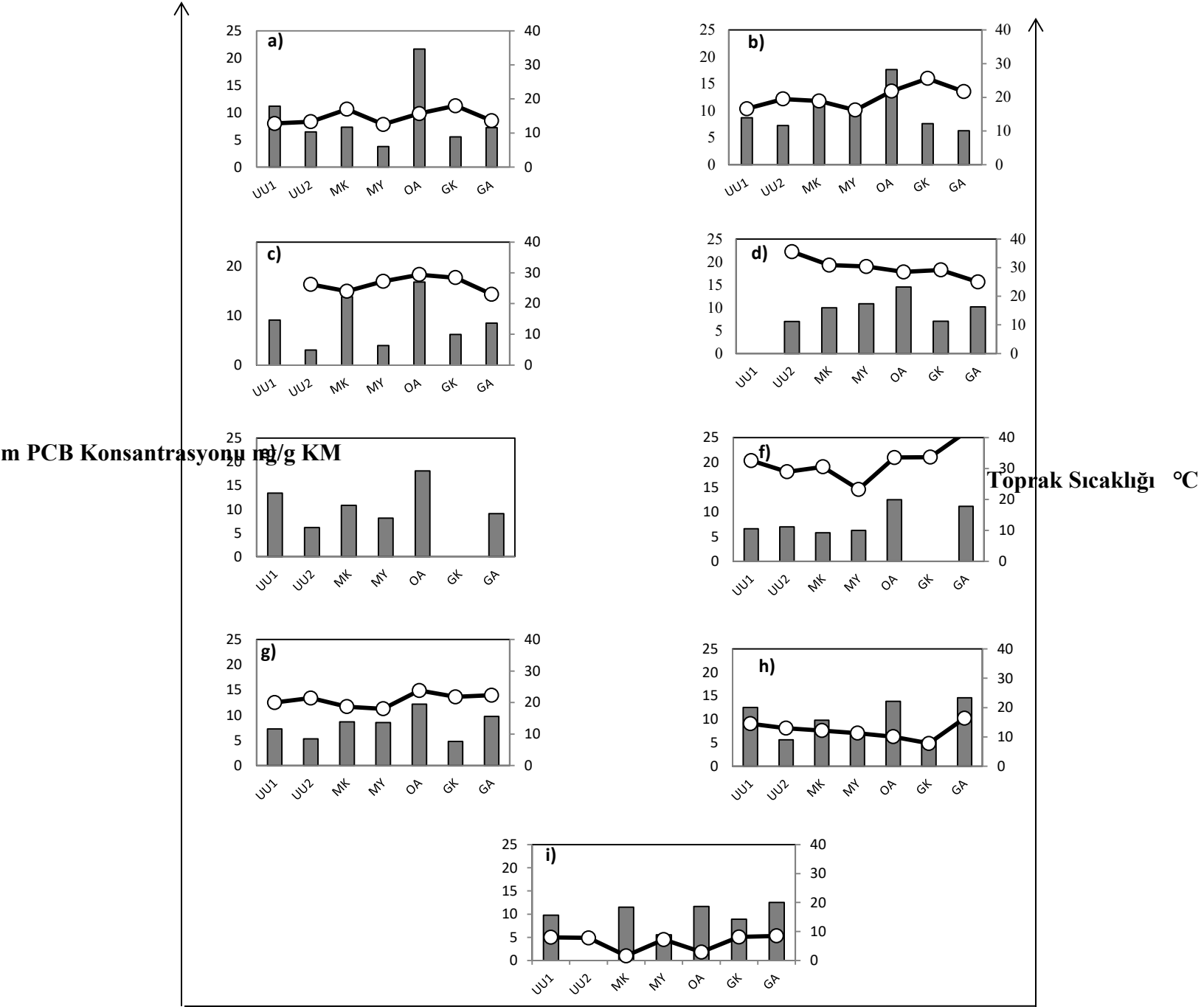
Şehir, Ülke	Örnekleme Noktası Özellikleri	Toplam PCB Sayısı	Toplam Konsantrasyon (ng/g DM)	Referanslar
Doğu Romanya	Sediment	23	24-158	Dragan ve ark. 2006
Doğu Romania	Atık Sahası	23	34-1132	Dragan ve ark. 2006
Tayvan, Çin	Kırsal	144	4,7-51	Fu 2009
Shanghai, Çin	Kırsal/kentsel/Arka plan	51	0,138-1,840	Ren ve ark. 2007
Hong Kong, Çin	Kırsal	7	1,6-9,8	Zhang 2007
Dalian, Çin	Kırsal/Kentsel	84	1,300-4,800	Wang ve ark. 2008
Sarı Nehir/Çin	Atıksu ile sulanmış	12	0,110-2,150	Liu ve ark. 2009
Kathmandu, Nepal	Yerleşim	30	10,9-40,1	Yadav ve ark. 2017
Pokhara, Nepal	Yerleşim	30	10,4-21,3	Yadav ve ark. 2017
Birgunj, Nepal	Yerleşim	30	10,2-44,5	Yadav ve ark. 2017
Biratnagar, Nepal	Endüstriyel/Yerleşim	30	10,6-21,2	Yadav ve ark. 2017
Glasgow, İskoçya	Endüstriyel	5	43	Cachada 2009
Bahia Blanca, Arjantin	Kentsel	7	0,3-1,7	Tombesi 2017
Moscova, Rusya	Arka Alan	17	5-31	Wilcke 2006
İngiltere	Kırsal	nm	0,270-80,600	Jamshidi ve ark. 2007
İzmir, Türkiye	Endüstriyel	41	0,230-81	Bozlaker ve ark. 2008
Bursa, Türkiye	Yerleşim/ Endüstriyel/ Kırsal	82	0,208-5,462	Tasdemir ve ark. 2012
Bursa, Türkiye	Yerleşim/ Endüstriyel/ Kırsal	43	3-21,6	Bu çalışma

Topraklardaki PCB seviyeleri, dünyanın çeşitli bölgelerinde ölçülmüştür. Bursa topraklarında PCB seviyeleri, küresel noktadaki PCB seviyeleri ile karşılaştırılmak üzere Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Genel olarak sunulan çalışmada ölçülen PCB konsantrasyonları literatürle kıyaslanabilir seviyededir. Bu çalışmada endüstriyel bir bölgede (OA) belirlenen ($\sum_{59}:11,6-21,6$ ng/g KM) konsantrasyonlara bakıldığında, Kathmandu (Yadav ve ark. 2017), Glasgow (Cachada 2009), İzmir, Aliğa (Bozlaker ve ark. 2008) ve Romanya'ya (Dragan ve ark. 2006) göre daha küçük PCB konsantrasyonları tespit edilmiştir. Kathmandu'nun, Nepalese'de bulunan en büyük endüstriyel ve ticari kent olması, İzmir'in sanayi bölgesi olan Aliğa'da demir-çelik tesisleri, gemi söküm tesisleri ve rafinerilerin bulunması ve Glasgow, Scotland'da ise uzun yıllar endüstriyel aktiviteler yapılması bu noktaların Orhangazi Asilzade noktasına göre yüksek seviyelerde PCB çıkmasına neden olmuştur (Yadav ve ark. 2017, Bozlaker ve ark. 2008, Cachada ve ark. 2009). Kırsal bir bölge olan Mudanya Yörükali'de bulduğumuz sonuçlar ise ($5,7\pm 2,8$ ng/g KM) Çin, Shangang (Ren ve ark. 2007), Çin Dalian (Wang ve ark. 2008)'da kırsal bölgelerde yapılan çalışmalara göre daha yüksektir. Moskova'da (Wilcke 2006) uzak alanda yapılan bir çalışmada 17 türe bakılmış olup, bu çalışmaya nazaran yüksek PCB kirliliği gözlenmiştir. Bursa'da kırsal, yerleşim ve endüstriyel bölgelerde daha önce yapılan başka bir çalışmada ise, PCB konsantrasyonları bu çalışmaya göre bir hayli düşük bulunmuştur (Taşdemir ve ark. 2012). Bunun sebebi olarak; küresel atmosferik taşınım ile topraklarda PCB birikimi olduğu söylenilebilir.



Şekil 4.1. Bölgelere Göre Ortalama \sum_{59} PCB Konsantrasyonu (ng/g KM)

OA noktası genel olarak PCB kirliliğinin en yoğun olduğu (ort. 15,4±3,4 ng/g KM) noktadır. Ardından MK (ort. 9,9±2,4 ng/g KM), UU1 (9,8±2,4 ng/g KM) ve GA (8,9±2,6 ng/g KM) gelmektedir. MK yerleşimin yoğun olduğu bir noktadır. Kıyı kesimini temsil etmekle beraber bünyesinde ağır sanayi bulundurmamaktadır. UU1 noktası Nilüfer Organize Sanayi Bölgesine yakındır ve olası emisyonlardan etkilenmiş olabilir. GA noktası kırsal bir bölge olmakla beraber yakınında sanayi tesisleri bulunmamaktadır. GA ve MK noktasının yanında Marmara Denizi'nin bulunması bu bölgede PCB'lerin, denizden buharlaşma ile kirlenici etki göstermesine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Ek olarak, PCB'lerin atmosferik taşınım ile toprakta birikmesi de PCB kirliliğine yol açabilir. Bu bölgedeki taşınım etki eden faktörler olarak rüzgar hızı, rüzgar yönü, bağıl nem, sıcaklık ve basınç gösterilebilir. Bursa zeytin arazilerindeki her örnekte, PCB kirlenmesi görülmüştür. PCB'lerin endüstriyel kaynaklara yakınlığı, uzun menzilli taşınım ve sonrasında topraklara çökme, trafik yüküne maruziyet ve kısmen toprak organik madde içeriği topraklardaki PCB kirliliğinin nedenleri arasında sayılabilir (Taşdemir 2012). Bursa'da yapılan başka bir çalışmada da örnekleme bölgelerinin kaynaklara yakınlığı veya bölgeye doğru gerçekleşen hava hareketinin ölçülen PCB konsantrasyonlarını etkilediği vurgulanmıştır (Taşdemir 2012). 9 aylık PCB konsantrasyonları ve toprak sıcaklık verileri Şekil 4.2'de görülmektedir. Toprak sıcaklıklarının beklenildiği üzere en yüksek yaz aylarında olduğu, daha sonra sırasıyla ilkbahar ve sonbahar aylarında gözlendiği görülmüştür. Genellikle Mayıs ayından Ekim ayına kadar hava sıcaklıkları nispeten yüksek seviyelerdedir. Özellikle Haziran, Temmuz ve Eylül aylarında hava sıcaklığı ortalaması 29,5 °C'dir. Sıcaklığın artmasıyla topraktan atmosfere buharlaşma yoluyla PCB geçişi, dolayısıyla PCB kirliliğinin azalması beklenebilir ancak sunulan çalışmadaki sonuçlar bunu desteklememektedir. İlkbahar (17 °C), yaz (27 °C) ve sonbahar (22 °C) aylarında PCB konsantrasyonları sırasıyla 9,4±4,7 ng/g KM, 9,4±4,2 ng/g KM ve 8,7±3,1 ng/g KM'dir. Yapılan istatistiksel çalışma neticesinde PCB konsantrasyonlarının, sıcaklıkla bir korelasyon göstermediği saptanmıştır (r=0,1 p>0,05). Ren ve ark. (2007) daha ağır PCB'lerin kaynakların yakınında çökeldiğini ve daha hafif PCB'lerin ise uzak mesafeler boyunca taşındığını bildirmişlerdir.



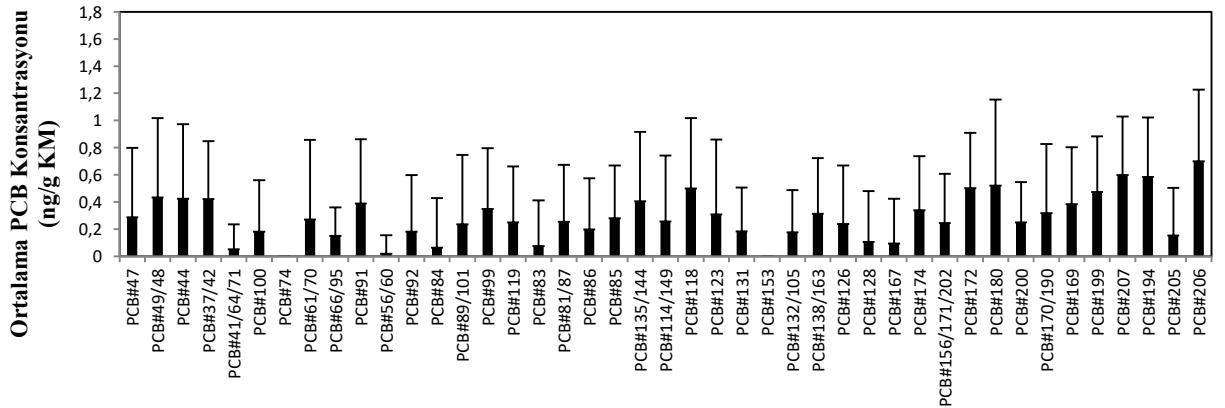
Şekil 4.2. Örneklem noktalarına göre PCB Konsantrasyonları ve Sıcaklık Değerleri

a) Nisan b) Mayıs c) Haziran d) Temmuz e) Ağustos f) Eylül g) Ekim h) Kasım i) Aralık

Nisan ayında OA noktasında gözlenen değer, kirletici kaynaklardan uzak, kırsal bir bölge olan MY noktasından neredeyse 7 katıdır. Bu farklılık büyük ihtimalle serbest sanayi bölgesindeki endüstriler tarafından yapılan; çelik dökümhanesinde parça metal, kayganlaştırıcıların çeşitleri, dielektrik sıvıları, dönüştürücüler, kondansatörler, yumuşatıcıların geri dönüşümü gibi emisyonlardan kaynaklanmaktadır. Mayıs, Haziran ve Aralık ayında MK ve OA noktasında yüksek değerler gözlenmiştir. Yerleşimin ve trafiğin bulunması bu bölgede yüksek PCB seviyelerine neden olmuş olabilir. Trafik yükünün, PCB seviyesini arttırdığı çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Granier ve Chevreuil 1991, Benfenati ve ark. 1992, Broz ve ark. 2000, Capuano ve ark. 2005, Tian ve ark. 2008). Ekim ve Kasım aylarında OA ve GA noktalarında yüksek seviyeler tespit edilmiştir. GA noktasında depolama işletmeleri mevcuttur. Bu bölgede düşük konsantrasyonlar beklenirken yüksek çıkmasının nedeni atmosferik taşınım olabilir. Tarımsal alanlarda PCB türlerinin bulunması çevrelerinde bulunan endüstriyel bölgeler veya kentsel bölgelerdeki atmosferik taşınımların sonucudur (Toan ve ark. 2007).

4.2. Örneklem Bölgelerinde PCB'lerin Tür dağılımı

Şekil 4.3'de görüldüğü üzere incelenen 59 türde en çok bulunan türlerin (PCB#180, PCB#118, PCB#207, PCB#194, PCB#206) olduğu görülmüştür. Bu türlerin toplam türlere oranı %22'dir. PCB#74 ve PCB#153 ise tespit edilememiş ya da ihmal edilmiştir.

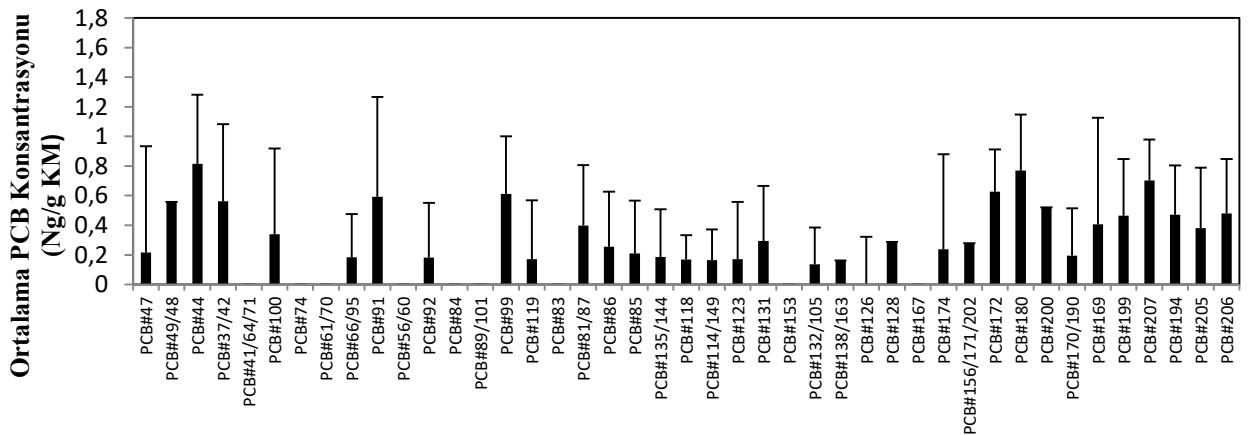


Şekil 4.3. \sum_{59} PCB Türlerinin 9 Aylık Ortalaması ve Standart Sapması

Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirilenmiş Sahalara Dair Yönetmelik'te, jenerik kirleticilere ait sınır değerler listesinde PCB'ler için iki tip sınır değer yer almaktadır (TKKY 2012). Sunulan çalışmadaki sonuçların yönetmelikte "toprağın yutulması-deri teması taşınım yolu" için yer alan limit değerler olan 0,2 ve 6 mg/kg'ı aşmamış olduğu görülmüştür. Bunun yanında "yeraltı suyuna taşınım yolu" (seyrelme faktörü=1 ve Aroklor 1016 dışındaki karışımlar için) için verilen 0,003 mg/kg sınır değerinin ise aşıldığı görülmektedir. Dolayısıyla, ölçülen en düşük değer göz önüne alındığında yeraltı suyunun yeryüzeyine yakın olduğu ve seyrelmenin düşük düzeyde beklendiği alanlar için PCB'ler risk oluşturabilir sonucu ortaya çıkmaktadır.

4.2.1. UU1 örnekleme noktası

UU1 örnekleme noktasında PCB#47, PCB#41/64/71, PCB#74, PCB#61/70, PCB#56/60, PCB#84, PCB#89/101, PCB#83, PCB#153, PCB#126, PCB#167 türleri çıkmamıştır ya da ihmal edilmiştir. Maksimum bulunan türler ise PCB#44, PCB#180, PCB#207'dir (Şekil 4.4). Bunlar toplam konsantrasyonun %18,7'sini oluşturur. 59 türün ortalaması 0,28 ng/g KM'dir ve 0,13-0,81 ng/g KM aralığındadır.

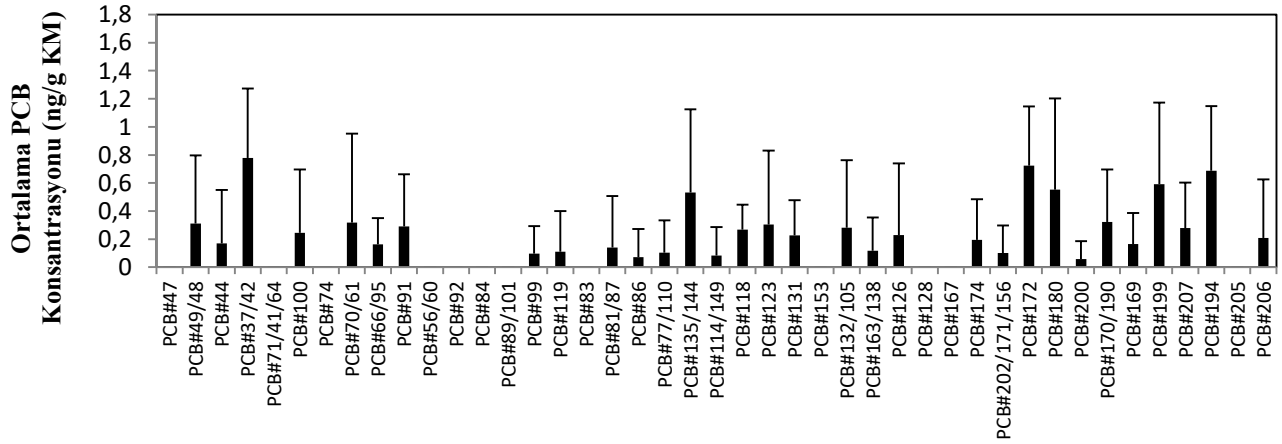


Şekil 4.4. UU1 Örnekleme Noktasında PCB Tür Dağılımı

Taşdemir ve ark. (2012) BUTAL’da yaptığı çalışmada da PCB#180 en çok bulunan türler arasındadır ve BUTAL’deki PCB türleri içerisinde sadece PCB# 16/32, 131, 135/144, 167, 205 ve 207 türleri tespit edilememiştir. Bu çalışmada da PCB#167 tespit edilmemiştir. PCB#207 bileşiği ise bu çalışmada yüksek bir konsantrasyonda (0,70 ng/g KM) bulunmuş iken Taşdemir ve ark. (2012) BUTAL’da tespit etmemiştir.

4.2.2. UU2 örnekleme noktası

En yüksek bulunan PCB’ler PCB#37/42, PCB#61/70, PCB#172, PCB#180, PCB#199, PCB#194, PCB#135/144 türleridir. Tüm türlere oranı %31’dir. PCB#41/64/71, PCB#56/60, PCB#92, PCB#84, PCB#89/101, PCB#83, PCB#153, PCB#128, PCB#167, PCB#205 türleri tespit edilmemiştir (Şekil 4.5). Taşdemir ve ark. (2012) Uludağ Üniversitesi Kampüsü toprak örneklerinde en yüksek konsantrasyona sahip 10 PCB türünü (PCB#4/10, PCB#19, PCB#44, PCB#45, PCB#66/95, PCB#70/61, PCB#74, PCB#84, PCB#91, PCB#100) bulmuştur (Taşdemir 2012). Bu çalışmada da PCB#61/70 yüksek bulunmuştur.

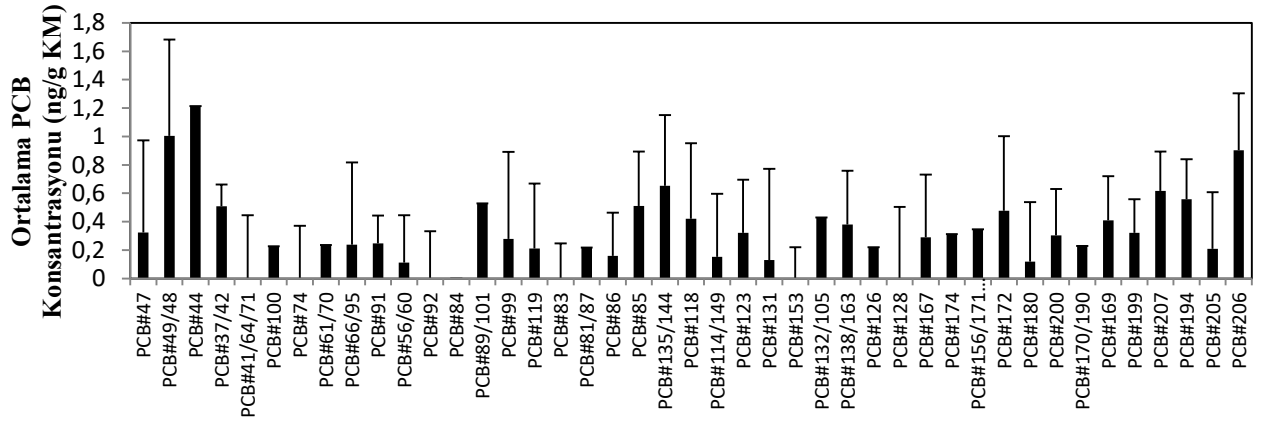


Şekil 4.5. UU2 Örnekleme Noktasında PCB Tür Dağılımı

4.2.3. MK örnekleme noktası

MK noktasında PCB#49/48, PCB#44, PCB#37/42, PCB#89/101, PCB#85, PCB#135/144, PCB#118, PCB#132, PCB#172, PCB#207, PCB194, PCB#206 türleri baskın bulunmuştur

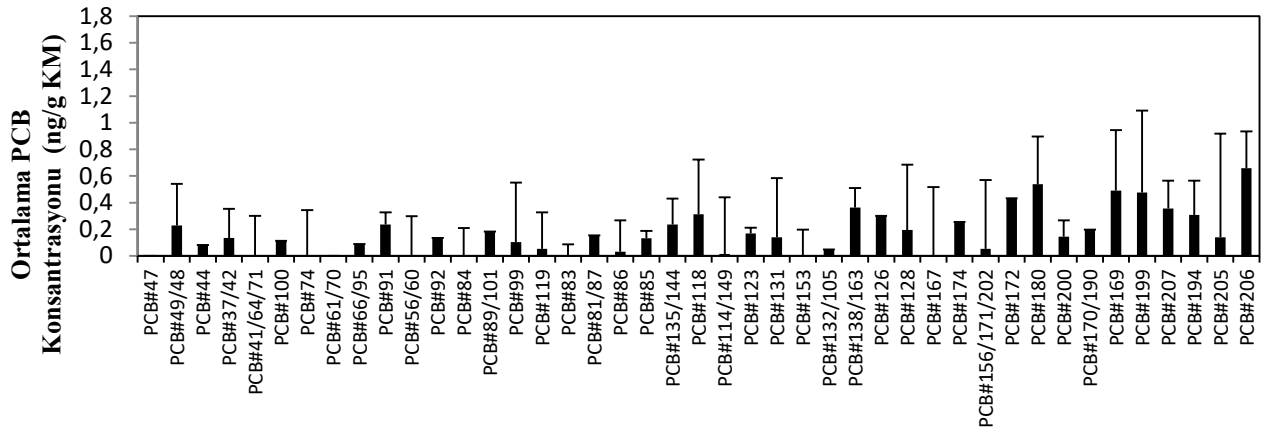
ve tüm türlere oranı % 22,6'dır. PCB#41/64/71, PCB#74, PCB#92, PCB#84, PCB#83, PCB#153, PCB#128, PCB#167 türleri tespit edilmemiştir (Şekil 4.6). Tüm türlerin ortalaması 0,21 ng/g KM'dir ve 0,11-1,21 ng/g KM arasındadır. Yavuz Selim Bölge topraklarında en fazla rastlanan PCB türleri/çiftleri (PCB#66/95, 86, 114/149, 118, 126, 153, 163/138, 169, 174, 180) toplam konsantrasyonun %38'ini oluştururken, bölgede en az rastlanan 10 PCB türleri/çiftleri ise (PCB#6, 12/13, 26, 53, 135/144, 167, 172, 199, 200, 206) % 3,95'lik kısmını oluşturmuştur (Taşdemir 2012). PCB#118 bu çalışmada da yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.6. MK Örnekleme Noktasında PCB Tür Dağılımı

4.2.4. MY Örnekleme Noktası

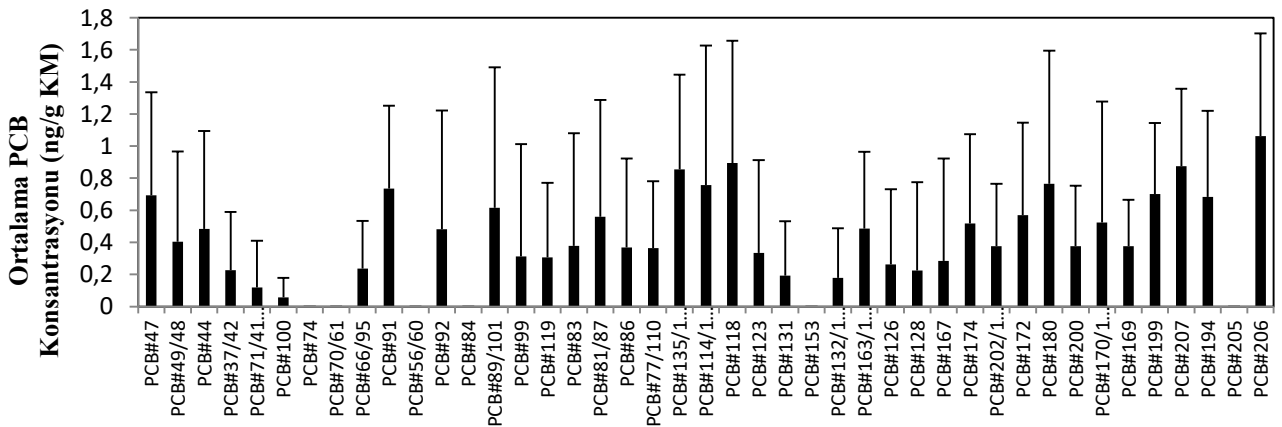
MY noktasında PCB#180, PCB#206, PCB#169, PCB#199, PCB#172 en yüksek bulunan türlerdir (Şekil 4.7). Toplam türlere oranı % 34,6'dır. Adayinka ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada kışın sedimentlerde bulunan dominant bileşenlerin sırasıyla PCB#138 (heksaCB), PCB#180 (heptaCB) ve PCB#77 türleri olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışmada PCB#47, PCB#41/64/71, PCB#74, PCB#61/70, PCB#56/60, PCB#84, PCB#83, PCB#153, PCB#167 türleri ise tespit edilememiştir.



Şekil 4.7. MY Örnekleme Noktasında PCB Tür Dağılımı

4.2.5. OA Örnekleme Noktası

OA noktasında PCB#135/144, PCB#118, PCB#207, PCB#206 türleri, en baskın tür bulunmuştur ve tüm türlere oranı % 20,6'dır. PCB#74, PCB#61/70, PCB#56/60, PCB#84, PCB#153, PCB#205 türleri tespit edilmemiştir (Şekil 4.8). Ortalama PCB konsantrasyonu 0,41 ng/g KM'dir. PCB#138/163 (0,48 ng/g KM) ortalama konsantrasyondan yüksek bulunmuştur. Xu ve ark. (2019) yaptığı çalışmada AA ve EIP olarak adlandırılan iki bölgede en baskın PCB türünü PCB#138 bulmuşlardır. PCB#138, ticari olarak üretilen aroklor 1254 içindeki en büyük PCB bileşenlerinden biridir (Zhang ve ark. 2008).

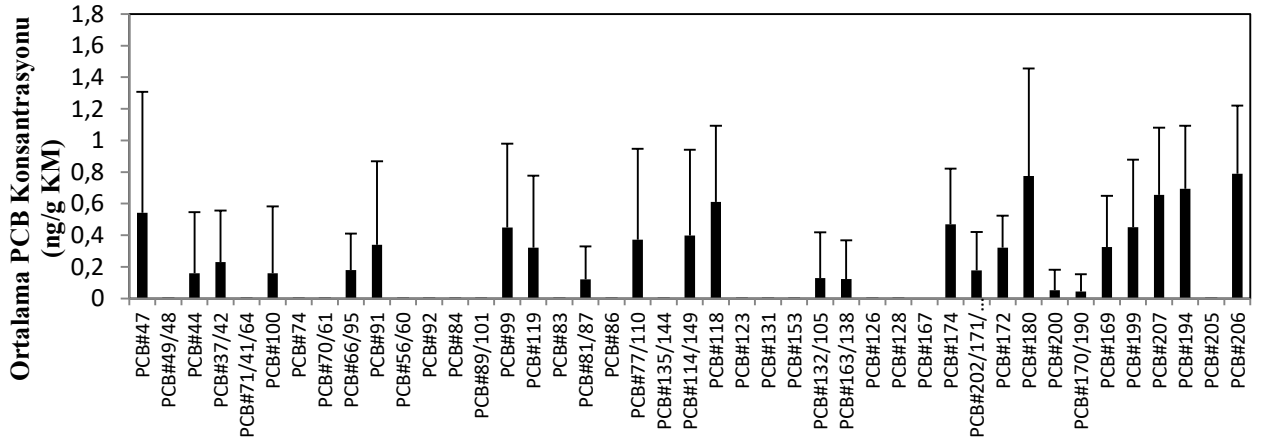


Şekil 4.8. OA Örnekleme Noktasında PCB Tür Dağılımı

Bu çalışmada OA noktası tüm türler arasında PCB#118 en yüksek konsantrasyonlu konjenerdir. Toksisitesi ve yapısal özelliğinden dolayı, bu konjener en tehlikeli PCB sayılabilir (US Environmental Protection Agency 2000). Stella ve ark. (2015)'te yaptıkları çalışmada da PCB#118 Slovakya topraklarında baskın bulmuşlardır.

4.2.6. GK Örnekleme Noktası

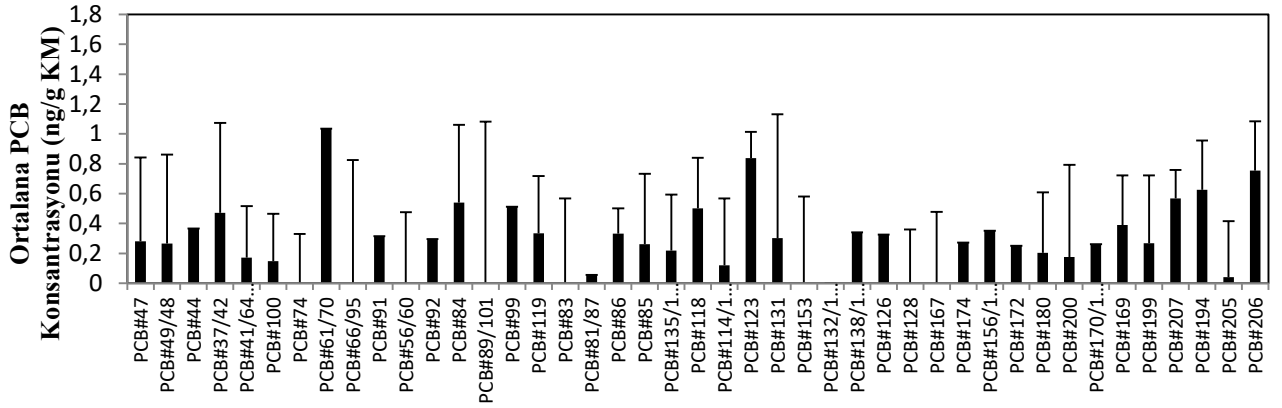
GK noktasında PCB118, PCB#180, PCB#207, PCB#194, PCB#206 en yüksek bulunan türlerdir (Şekil 4.9). Toplam türlere oranı % 17,6'dır. PCB#49/48, PCB#41/64/71, PCB#74, PCB#61/70, PCB#56/60, PCB#92 PCB#84, PCB#83, PCB#86, PCB#144, PCB#123, PCB#131, PCB#153, PCB#126, PCB#128, PCB#167, PCB#205 türleri ise tespit edilmemiştir. Bursa'da 43 bölgede yapılan örneklerde de PCB#167 hiçbir noktada tespit edilmemiştir (Taşdemir ve ark. 2012).



Şekil 4.9. GK Örnekleme Noktasında PCB Tür Dağılımı

4.2.7. GA Örnekleme Noktası

PCB#61/70, PCB#123, PCB#206 türleri GA noktasındaki en baskın bulunan türlerdir. Toplam türlere oranı % 21,5'dir. PCB#74, PCB#66/95, PCB#56/60, PCB#89/101, PCB#83, PCB#153, PCB#132/105, PCB#128, PCB#167 türleri ise tespit edilmemiştir (Şekil 4.10).

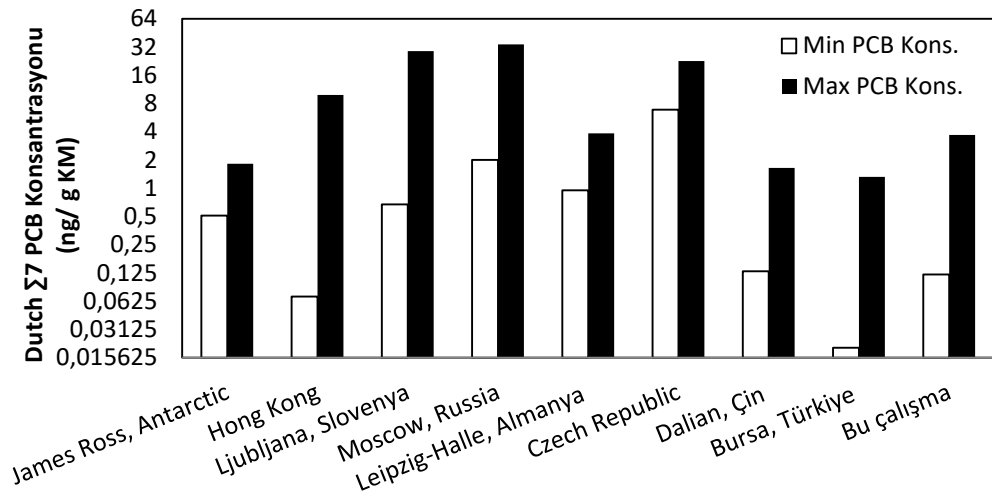


Şekil 4.10. GA Örnekleme Noktasında PCB Tür Dağılımı

4.3. Topraklardaki Dutch $\Sigma 7$ PCB Konsantrasyonu ve Karşılaştırılması

PCB'lerin varlığı ve dağılımının izlenmesinde indikatör bileşikleri (Dutch 7) olarak 7 PCB türü (IUPAC numaraları 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) seçilmiştir (Wang ve ark. 2008, Motelay-Massei ve ark. 2004, Salihoğlu ve Taşdemir 2009, Jartun 2009, Zhang ve ark. 2007, Zhang ve ark. 2008). Dutch 7 PCB türleri çeşitli araştırmacılar tarafından ölçülmüştür (Şekil 4.11). Sunulan çalışmada 7 indikatör türde 5 tane (PCB#101, 118, 138, 153, 180) tür ölçülmüş olup, toplam tür sayısına oranı % 12,8 olarak tespit edilmiştir. 0,12 ile 3,69 ng/g KM arasında salınım gösteren konsantrasyonlar, Almanya'daki tarımsal bir bölge (Σ_6) (Granier ve ark. 1991) ve kentsel-kırsal özellik gösteren Dalian, Çin (Lam N.S.N., 1983) ile karşılaştırılabilir düzeyde bulunmuştur. Rusya (Ockenden ve ark. 2003),

Çek Cumhuriyeti (Wilcke ve ark. 1999) ve Slovenya (Manz ve ark. 2001) ülkelerinin maksimum değerlerine bakıldığında bu çalışmada daha düşük sonuçlar tespit edilmiştir. Yerel antropojenik kaynaklar ve bunlara ek olarak küresel atmosferik taşınım topraklardaki seviyeleri etkilemektedir (Broz ve ark. 2000). Kirlenici kaynaklardan bir hayli uzakta bulunan James Ross adası, Antartika ile Bursa'da ölçülen konsantrasyonlar (Taşdemir ve ark. 2012) yakın seviyelerde bulunmuş ve sunulan çalışmadaki konsantrasyonlardan daha düşük seviyede tespit edilmiştir.



Şekil 4.11. Ükelere göre Dutch 7 konsantrasyonu (Dutch 7 concentration by countries)

Sürdürülebilir toprak kalitesi için toplam 7 indikatörün (Dutch 7) hedef değeri 20 µg/kg olarak belirlenmiştir (Vrom 2000). Bu çalışmadaki 5 PCB'nin maksimum değeri (3,17 ng/g KM), hedef değerinin altında kalmıştır. 2 tür ölçülemediği olmakla birlikte bu türlerin ilave edilmesiyle sınır değerinin üzerine çıkılmayacağı tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.2. Ülkelere/Şehirlere göre PCB'lerin Toplam Konsantrasyonu

Şehir, Ülke	Örnekleme Noktalarının Özellikleri	Toplam Konsantrasyon (ng/g DM)	Referanslar
Sarı Nehir/Çin	Atıksu ile sulanmış topraklar	0,110-2,150	Liu ve ark. 2009
Nepalese /Kathmandu	Yerleşim	10,9-40,1	Yadav ve ark. 2017
Torino, İtalya	Kentsel	0,72-86 ²	Manz ve ark. 2001
Uppsala, İsveç	Kentsel	0,54-47 ²	Manz ve ark. 2001
Seine Basın, Fransa	Kentsel	0,09-21,5	VROM 2000
Seine Basın, Fransa	Endüstriyel	50,3-150	VROM 2000
Kathmandu, Nepal	Kentsel	0,307-40,316	Holoubek ve ark. 2009
Bursa, Türkiye	Kentsel	0,12-3,69	Bu çalışma

^a Toprakta bulunan 7 indikatör türün toplam konsantrasyonu (Dutch 7'lisi: 28, 52, 101, 118, 138, 153,180).

^b 5 PCB türünün toplamı (52, 101, 138, 153, 180).

^c 6 PCB türünün toplamı (28, 52, 101, 138, 153, 180).

Atıksular ile sulanan Çin, Sarı Nehir'de 7 tür ölçülmekle beraber sunulan çalışmadakinden daha düşük sonuç gözlenmiştir. Torino'da uzun yıllar endüstriyel aktivite yapılması sonucunda daha yüksek değerler gözlenmiştir (Liu ve ark. 2009). Tibet Platosu Mt. Sygera'da PCB'ler için, 7 indikatör bileşeni tüm örneklerde saptanmıştır. Σ_{19} PCB için indikatör türler %95'ten fazlasını oluşturmaktadır. PCB#28 (ortalama %60) dominant bir bileşiktir. Düşük klorlu bileşenlerin toplam PCB'lere oranı %70'ten fazladır (Meng ve ark. 2018). Napoli metropol bölgesi, Güney İtalya'da yapılan çalışmada ise sırasıyla %37.4, PCB#180, %27.6 PCB#153, %26.9 PCB#138, %6.57 PCB#101, %0.98 PCB#52, ve %0.53 PCB#28 bileşikleri bulunmuştur (Qu ve ark. 2019). Bursa'da kırsal bölgede yapılan çalışmada 7 bileşiğin toplamı 0,019-1,321 ng/g KM arasında değişmektedir (Salihoğlu ve ark. 2011). Şahitler örnek alımı sonrasında herhangi bir kirlenmenin meydana gelip gelmediğini tespit etmek için alınmıştır. Toplanan örnek sayısının %10'u kadar şahit örnek alınarak numune sırasında kirlenme seviyeleri tespit edilmiştir. Şahitlerde ölçülen PCB miktarının (ng) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile belirleme sınır değeri (LOD) her bir PCB türü için bulunmuştur (LOD = Ort.+3xstd.sapma). Her örnek şahit düzeltmesine tabi tutulduktan sonra rapor edilmiştir. Çizelge 4.2.9'da endüstriyel bölge OA, kentsel bölge MK ve GK, kırsal bölge UU1, MY ve GA, yarı-kırsal

bölge ise UU2 noktasıdır. İlkbahar ayları Nisan ve Mayıs, yaz ayları Haziran, Temmuz ve Ağustos'u, sonbahar ayları Eylül, Ekim ve Kasım'ı içermektedir.

Çizelge 4.3. Dutch 7 Türlerinin Mevsimlere ve Bölge Özelliklerine göre LOD Karşılaştırılması

7 Dutch Türü	PCB Konsantrasyonu (ng/g KM) (İlkbahar)				PCB Konsantrasyonu (ng/g KM) (Yaz)				PCB Konsantrasyonu (ng/g KM) (Sonbahar)			
	Endüstriyel	Kırsal	Kentsel	Yarı-kırsal	Endüstriyel	Kırsal	Kentsel	Yarı-kırsal	Endüstriyel	Kırsal	Kentsel	Yarı-kırsal
PCB# 101	1,86	<LOD	1,34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PCB# 118	<LOD	0,14±0,1	0,79±0,5	0,25±0,3	0,4±0,6	0,07±0,2	0,17±0,3	<LOD	1,79±0,3	0,14±0,2	<LOD	<LOD
PCB# 138	0,4	<LOD	<LOD	<LOD	1,03±0,14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PCB# 153	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PCB# 180	1,5±0,16	<LOD	<LOD	0,95	0,65±0,9	0,47±0,8	0,58±0,6	1,25	0,57±1	0,57±0,6	0,52±0,7	<LOD

4.4. Sağlık Riski Analizi Değerlendirmeleri

Bursa'nın güçlü sanayi profili gözönüne alındığında, PCB kirlenmesiyle ilgili potansiyel ekolojik ve insan risklerini tahmin etmek için kent genelinde toprak kirliliğini bilmek önem taşımaktadır. PCB'ler toksik özelliklerine göre 2 gruba ayrılır. Bunlardan biri dioksin benzeri PCB'lerdir (PCB#77, PCB#81, PCB#105, PCB#114, PCB#118, PCB#123, PCB#126, PCB#156, PCB#157, PCB#167, PCB#169, PCB#189) TEF (toksik eşdeğerlik faktörü) değeri ile belirlenmiştir (Van den Berg ve ark. 2006).

Dioksin benzeri kabul edilen PCB bileşikleri, canlılarda oluşturacağı risk gereği izlenmelidir. Birgül ve ark. (2016) Bursa'da özellikle dış mekanlarda çalışan insanlarda soluma maruziyetinin belirlenmesinin önemli olacağını vurgulamışlardır. Sunulan çalışmada 8 dioksin benzeri tür (PCB#81, PCB#126, PCB#169, PCB#114, PCB#118, PCB#123, PCB#156, PCB#167) incelenmiştir. PCB'ler için risk topraklarda; deri ile temas,

yutma ve soluma ile maruziyet için araştırılmıştır. Kanserojenik PCB türleri, dioksin-benzeri (DL-PCB) risk seviyeleri olarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'te özetlenmiştir. DL-PCB'lerin TEQ'u, ölçülen DL-PCB konsantrasyonları ve EPA (2010) tarafından insan ve memeliler için bildirilen TEF değerleri (Çizelge 4.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplama formülü şu şekilde ifade edilir:

$$\sum TEQ = (C_i \times TEF_i) \quad (\text{Denklem 4.1})$$

Çizelge 4.4. Dioksin Benzeri Türlerin EPA'ya Göre TEF Değerleri

Bileşik	TEF (EPA 2010)
PCB#81	0,0003
PCB#126	0,1
PCB#169	0,03
PCB#114	0,00003
PCB#118	0,00003
PCB#123	0,00003
PCB#156	0,00003
PCB#167	0,00003

DL-PCB'lerin insan sağlığı riski, ABD, EPA sağlık riski modeline dayanarak hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. İnsan vücudu tarafından kronik günlük alım (CDI) olarak temsil edilir. CDI değeri, günlük vücut ağırlığının kilogramı başına vücuda alınan, solunan veya emilen kimyasal madde miktarını belirtir (mg / kg / gün). Örneklerdeki CDI, denklem 4.2, 4.3, 4.4 kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$CDI_{\text{yutma}} = [(C_s \times IR \times CF \times ED \times EF)] / (BW \times AT) \quad (\text{Denklem 4.2})$$

$$CDI_{\text{deri}} = [(C_s \times CF \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED)] / (BW \times AT) \quad (\text{Denklem 4.3})$$

$$CDI_{\text{soluma}} = [(C_s \times HR \times EF \times ED)] / (PEF \times BW \times AT) \quad (\text{Denklem 4.4})$$

Denklemlerde CR_{yutma} : Yutmaya bağlı kanser riski anlamına gelmektedir. IR, günlük toprak alma oranı (100mg/gün), C_s topraklarda DL-PCB'lerin konsantrasyonu (mg/kg), CF dönüşüm katsayısı (10^{-6}), BW vücut ağırlığı (65 kg), AT ortalama yaşam süresi (25 550gün), EF maruz kalma sıklığı (365 gün), ED maruz kalma süresidir (70 yıl). HR soluma oranı ($20 \text{ m}^3/\text{gün}$), SA dermal yüzey maruziyeti ($\text{cm}^2/\text{gün}$), AF dermal adherans faktörüdür ($0,2 \text{ mg}/\text{cm}^2$). ABS dermal adsorpsiyon fraksiyonudur (0,1). PEF toprak tozu üretim faktörüdür ($1,36 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{kg}$). Kanserojenik risk, bireyin toksik bir maddeye maruz kalarak kanser olma potansiyeli olarak belirtilmiştir. DL-PCB'ler için kanserojen risk, çeşitli maruz kalma yollarıyla farklı kanser eğim faktörü seviyelerine bağlı olan kademeli bir yaklaşımla belirlenmiştir.

$$\text{Kanserojenik risk} = CDI \times CSF \quad (\text{Denklem 4.5})$$

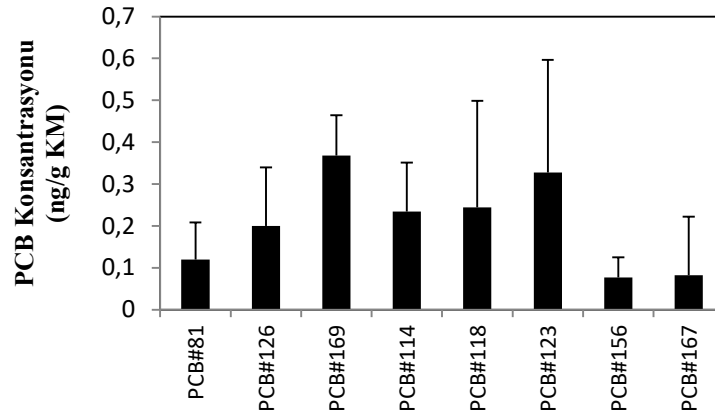
Denklem 4.5'de CDI kronik günlük alım miktarı (mg / kg / gün), ve CSF ise kanser eğim faktörüdür (kg-gün/mg). Yutma, dermal ve inhalasyon yolu için kanserojen risk, bir milyonun altındaki 10^{-6} altındaki riskler için göz ardı edilmemektedir. Kanserojenik PCB'ler az riskli ($<10^{-6}$), nispeten az riskli ($10^{-6} < R < 10^{-4}$), orta riskli ($10^{-4} < R < 10^{-3}$), yüksek riskli ($10^{-3} < R < 10^{-1}$) ve çok yüksek riskli ($R > 10^{-1}$) olarak sınıflandırılırlar (USEPA 2009).

Çizelge 4.5. PCB'ler için risk değerleri

Örnekleme Noktaları	Dermal (mg/kg.gün)	Yutma (mg/kg.gün)	Soluma (mg/kg.gün)
UU1	8,32968E-08	1,7049E-07	2,95434E-14
UU2	2,30579E-07	4,7195E-07	8,17811E-14
MK	2,33631E-07	4,7819E-07	8,28633E-14
MY	3,03686E-07	6,2158E-07	1,0771E-13
OA	2,55742E-07	5,2345E-07	9,07055E-14
GK	6,63983E-08	1,359E-07	2,35499E-14
GA	3,0153E-07	6,1717E-07	1,06946E-13

Dermal, yutma ve soluma yoluyla kanser riski sırasıyla $6,63 \times 10^{-8}$ ve $3,03 \times 10^{-7}$, $1,35 \times 10^{-7}$ ve $6,17 \times 10^{-7}$, $2,35 \times 10^{-14}$ ve $1,07 \times 10^{-13}$ aralığındadır. 10^{-6} 'nın üzerinde bir değer tespit edilmediği için kanser riski düşüktür. PCB'ler için kanser riskindeki artış eğilimi, soluma, dermal ve yutma şeklinde sıralanır. Özellikle çocuklarda, çeşitli kimyasal bileşiklere maruziyetin en önemli bölümünü, yutma yolu ile maruziyet (ör: elden ağıza) oluşturur (Pérez-Vázquez ve ark. 2015). Bununla beraber bizim çalışmamızda olduğu gibi diğer çalışmalar da, yutma yolu ile maruziyetin, kanserojenik ve non-kanserojenik risklerin yüksek bir yüzdesini oluşturduğunu belirtilir (Liang ve ark. 2013, Pérez-Vázquez ve ark. 2015, Toan and Quy 2015, Sun ve ark. 2016, Perez-Vazquez ve ark. 2016). Soluma ile maruziyette ise kanser riski oldukça düşüktür. 8 dioksin benzeri PCB konsantrasyonu 1,5-3,7 ng/g KM arasında değişmektedir. Yadav ve ark. (2017) 7 Dioksin benzeri PCB bileşimini, Pokhara'da 4.47–5.44 ng/g KM (Yadav ve ark. 2017) ve Birgunj'de 4.45–6.17 ng/g KM olarak bulmuştur. Bu sonuçlar, sunulan çalışmada belirlenen DL-PCB'lere göre daha yüksektir. China, Liaohe'de 12 DL-PCB, 0.36–1.36 ng/g KM (Lang ve ark. 2014) ve China, Shandong'ta 12-DL PCB, 0,097-0,074 ng/g KM (Wu ve ark. 2018) aralığında bulunmuştur ve sunulan çalışmaya göre daha düşük sonuçlar görülmüştür. Salihoğlu ve ark. (2011) Bursa'da 7 dioksin benzeri PCB (PCB#77, 81, 105, 114, 118, 123 ve 126) tespit etmiş ve bunların tüm lokasyon ve mevsim için ortalama toplam konsantrasyonunu, 0,259

ng/g km bulmuştur. Bursa bölge topraklarındaki PCB'lerin %17'lik kısmını DL-PCB türleri oluşturmaktadır. En yüksek konsantrasyon PCB#169 (0,36 ng/g KM) olarak belirlenmiştir. PCB#169'un toksik özelliği (0.03) yüksektir (Çizelge 4.3.) Bunu sırasıyla PCB#123 (0,32 ng/g KM) ve PCB#118 (0,24 ng/g KM) takip etmiştir (Şekil 4.12).

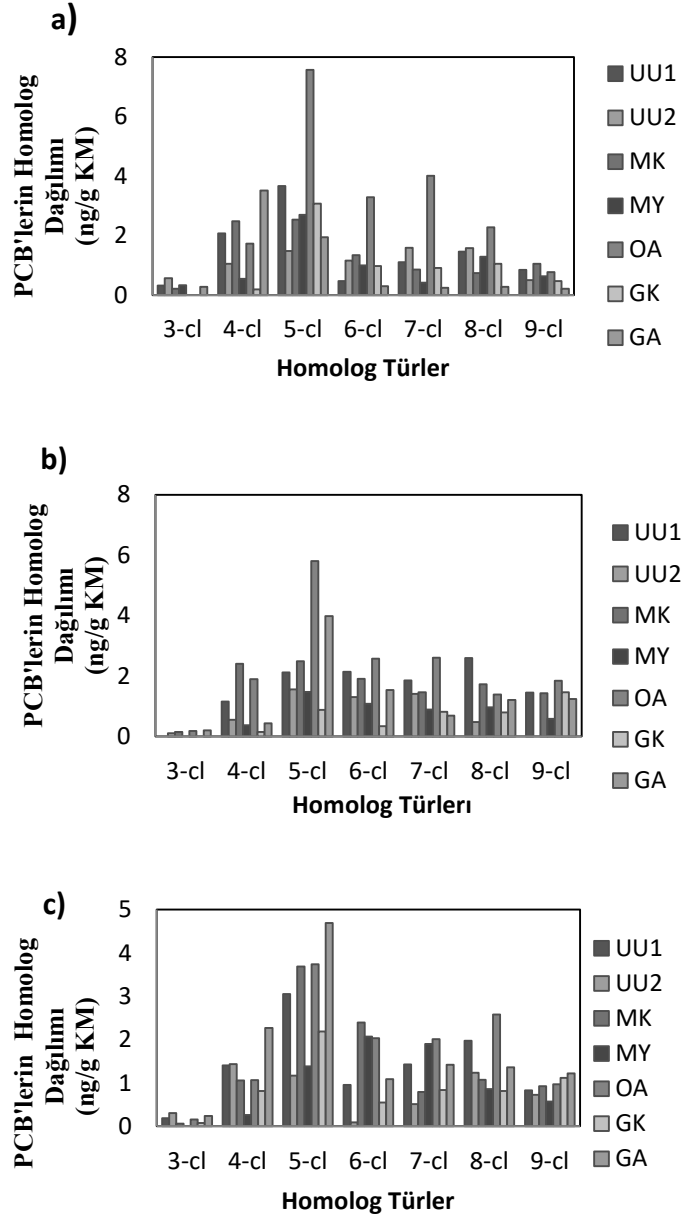


Şekil 4.12. Dioksin Benzeri PCB Türlerin Ortalama Konsantrasyonu

4.5. Topraklardaki Homolog Grupların Bölgesel ve Mevsimsel Dağılımları

İlkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde 5 klorlu homolog gruplar (%34, %28, %31) en baskın grup olarak belirlenmiştir. Daha önce Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde ve Mudanya'da yapılan çalışmada 5CB'ler (%30,4,-47,1) baskın bulunmuştur (Taşdemir 2012). Bursa-Türkiye'de, Dalian-Çin'de ve Romanya'daki kırsal, endüstriyel ve çöp sahalarındaki tüm örneklerde 5CB (sırasıyla %79,3; %44; %37)'lerin baskın olduğu tespit edilmiştir (Taşdemir ve ark. 2012, Wang ve ark. 2008, Dragan ve ark. 2006). İzmir-İzmir-İzmir'de 5CB ve 6CB yüksek oranda bulunmuştur (Bozlaker ve ark. 2008). Avrupa'nın merkezi ve batısındaki kentsel ve yarı-kentsel topraklarda daha çok 4CB ve 5CB ile düşük seviyelerde 6CB'lerin olduğu bildirilmiştir. Dünya çapında yapılan bir çalışmada, üretilen PCB'lerin %70'inin; 3CB, 4CB ve 5CB'ler olduğu bildirilmiştir (Breivik ve ark. 2002). Meijer ve ark. (2003), küresel zemin toprağı içindeki ana PCB homolog grupların, % 46

oranında altı klorlu bifeniller ve % 27 oranında ise beş klorlu bifenillerden oluştuğunu bildirmiştir. Xu ve ark. (2019) tüm türlerin içinde en baskın homolog grupları 5CB ve 6CB bulmuşlardır. Bursa, Butal'da yapılan çalışmada 5CB (%28,4) ve 6CB (%23)'ler baskın grup olarak tespit edilmiştir (Taşdemir 2012). Bulunan sonuçlar, bu tez çalışmasındaki bulgularla paralellik gösterir. Öyle ki, örnekleme noktası içinde 5CB homolog grubunun 9 ay için ortalaması, yaklaşık %31'dir. Bu değeri sırasıyla; 6CB (%14,7), 7CB (%14,3), 8CB (%14,3), 4CB (%13,7), 9CB (%9,7) ve 3CB (%1,7) grupları takip etmektedir. Motelay ve Massei (2004) kentsel bölgelerde yüksek molekül ağırlıklı PCB'lerin daha fazla oranda bulunduğunu bildirmiştir. Öte yandan, Pozo ve ark. (2006)'a göre, küresel havadaki ana PCB homologları üç ve dört klorlu bifenillerdir. Kentteki homologların dağılımı, çoğunlukla uzun mesafeli atmosferik taşınım işareti olmasına rağmen, yüksek seviyeli 6CB'ler yerel katkıyı göstermektedir. Cachada ve ark. (2009), Portekiz ve İsviçre'deki toprak örneklerinde PCB'lerin dağılımını incelemişlerdir. Bu dağılımın toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değil de yerel meteorolojik koşullar ve kaynaklara yakınlık gibi özelliklerle açıklanabileceğini ortaya koymuştur.



Şekil 4.13. Homolog Grupların Dağılımı **a)** İlkbahar **b)** Yaz **c)** Sonbahar

Homolog türlere bakıldığında (Şekil 4.13) 3 mevsimde de genel olarak benzer bir dağılım sergilendiği görülmektedir. Ancak bölgesel olarak oldukça farklı değerler tespit edilmiştir.

PCB profillerinde görülen farklılıkların sebepleri; toprak türü, kaynak türleri, kaynağa yakınlık ve atmosferik birikim olabilir. Dolayısıyla homolog gruplar ile kirletici kaynaklar arasında doğrudan bir ilişki kurmak oldukça zordur. Bazı çalışmalarda PCB homolog baskın gruplarının farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu farklı PCB profillerinin nedeninin, uzun mesafeli atmosferik taşınım, sanayi bölgesinden çıkan emisyonlar, büyük çelik dökümhaneleri, meteorolojik farklar veya trafik olabileceği düşünülmektedir. Broz ve ark. (2000) sentetik yağ emisyonlarındaki dört ve beş klorlu bifenillerin yüksek değerleri ve 10 000 km operasyon sonrasında mineral yağ emisyonlarındaki 3, 4, 5, ve 6CB'lerin yüksek seviyelerini bulmuşlardır. Ek olarak, 3CB'lerin, 4CB'lerin ve 5CB'lerin, geri kazanılmış sulak alanlardaki ana PCB kaynağının atmosferik taşıma olduğunu ve atmosferik taşınmanın, daha az klorlu PCB bileşiklerinin (3-5 klorin) birikmesine yol açtığını göstermiştir (Shang ve ark. 2013, Li ve ark. 2012). Portekiz ve İsviçre'deki toprak örneklerinde PCB'lerin dağılımı incelenmiş ve bu dağılımın toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değil de yerel meteorolojik koşullar ve kaynaklara yakınlık gibi özelliklerle açıklanabileceği ifade edilmiştir (Meijer ve ark. 2003). Aynı zamanda, kontrolsüz geri dönüşüm ve e-atıkların imhası (boşaltma, sökme ve yakma) çevreye giren yeni PCB'lerin kaynakları haline gelmiştir (Wang ve ark. 2011, Li ve ark. 2012).

Yedi noktanın homolog gruplarının 3 ay için ortalamaları 4.13'te verilmektedir. 5CB'li türlerin tüm örnekleme noktaları içinde en yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu tespit edilmiştir. İlkbaharda en baskın homolog gruplar; 5CB (%34), 4CB (%17) ve 7CB (%13)'dir. Çin'de 3 farklı sulak alanda ise 4 ve 5 klorlu PCB'ler baskın çıkmıştır (Zhao ve ark. 2016). Yazın baskın olan homolog gruplar 5CB (%28), 6CB (%17), 7CB (%15)'dir. Güney İtalya'da ölçülen PCB'lerde yüksek molekül ağırlıklı (HMW) konjenerler bol miktarda bulunmakta ve çoğunlukla toplam PCB'lerde 6CB (% 35)'i, 7CB (% 29.3) ve 5CB (% 13.6) grupları baskın gelmektedir (Qu ve ark. 2019). Bu sonuçlar Heywood ve ark. (2006) ve Meijer ve ark. (2003)'in yaptıkları çalışmalarla da paralellik göstermektedir. Sonbaharda ise en baskın gruplar sırasıyla, 5CB (%31), 8CB (%15), 6CB (%14)'dir. Ren ve ark. (2007) Çin'deki kentsel topraklarda bulunan ana PCB homolog grubun, %31

oranında 6CB'ler olduğunu bildirmiştir. Bursa, Yavuz Selim noktasında da (Taşdemir 2012) bu çalışmada olduğu gibi yaz, sonbahar ve ilkbahar aylarında 5CB'ler baskın bulunmuştur.

Sunulan çalışmada çoğunlukla hafif türler ihmal edilmekle beraber, daha çok ağır türler baskın bulunmuştur. Qu ve ark. (2019) da çoğunlukla ağır klorlu türleri baskın bulmuşlardır ve sırasıyla 6CB, 7CB ve 5CB'yi tüm türlere oranla ~%35.0, %29.3 ve %13.6 bulmuşlardır. Zhao ve ark. (2016) ise, Pearl Halici'nde (Çin) tüm örnekleme alanlarındaki baskın PCB'lerin, hafif PCB homologları olduğunu (4CB'ler ve 3CB'ler) tespit etmiştir. Salihoğlu ve ark. (2011) genel olarak, düşük klorlu homolog grupları (% 79 seviyesinde ≤ 5 Cl grupları) tespit etmiştir ve Bursa topraklarında baskın homolog grupları sırasıyla, 5CB (% 29,1), 4CB (% 25,5) ve 3CB (% 17,6) bulmuştur.

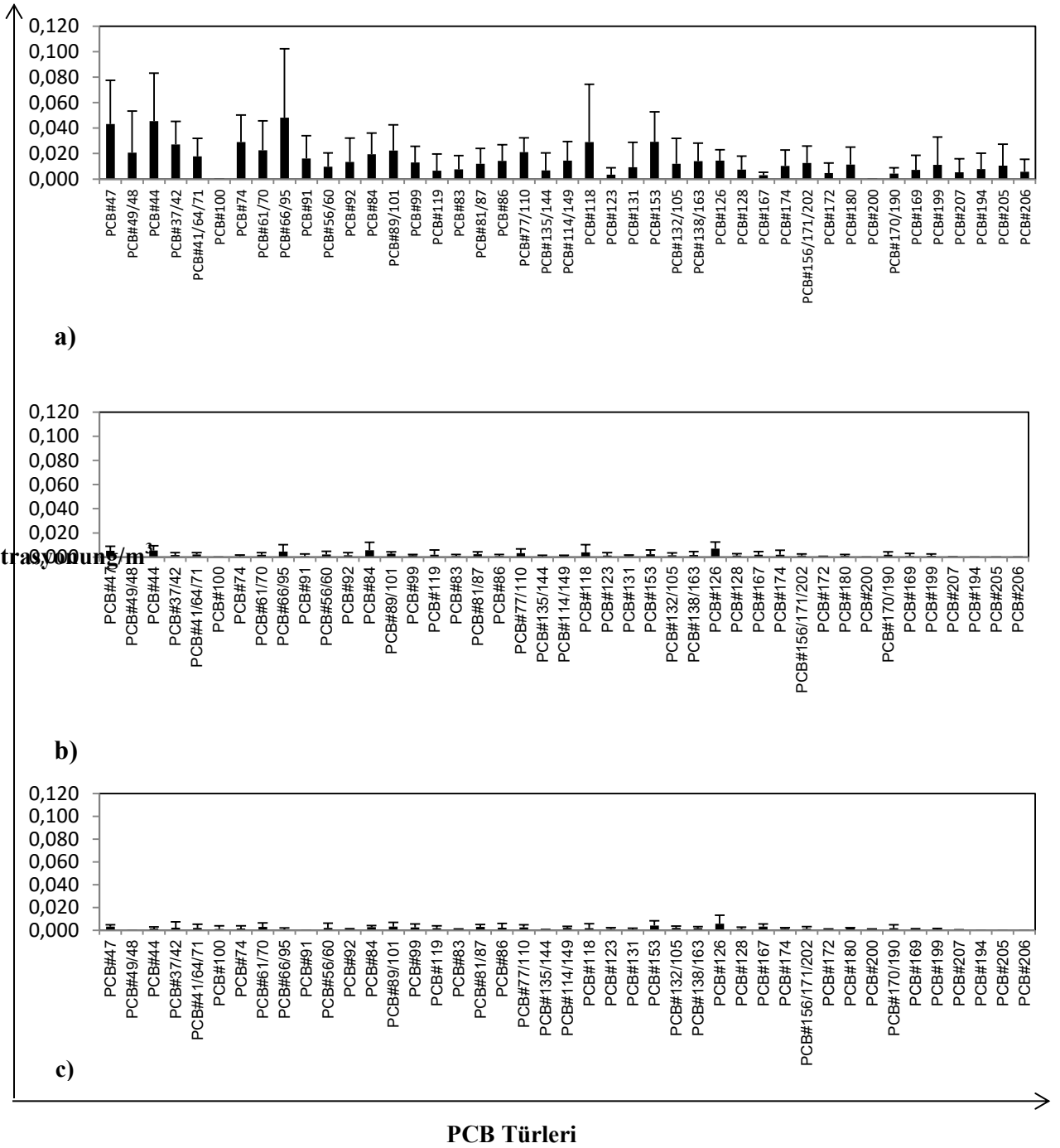
4.6. PCB'lerin Hava-Toprak Arakesitindeki Aylık Değişimleri

Hava-toprak arakesitindeki değişimleri incelemek adına endüstriyel (OA), kentsel (GK) ve yarı-kırsal (UU2) özellik taşıyan 3 bölge seçilmiştir. Seçilen üç bölgede gaz faz ile toprak örneklerindeki PCB konsantrasyonları belirlenmiştir. Fazların arasındaki geçişleri hesaplamak amacıyla hava-toprak arakesit dağılım katsayısı (K_{SA}) (Denklem 2.1 ve 2.2) hesaplanmıştır. Bu sayede denge durumunda olması gereken değer ile topraklarda ölçülen konsantrasyonlar karşılaştırılabilmiştir. PCB'nin geçiş yönünü bulmak için kütle transfer katsayısı (KTK) hesaplanmıştır. Bu kapsamda UU2 (yarı-kırsal), GK (kentsel) ve OA (endüstriyel) bölgelerindeki hava (Şekil 4.14) ve toprak konsantrasyonları (Şekil 4.8), (Şekil 4.5), (Şekil 4.9.) belirlenmiştir. Öncelikli olarak hava ve toprak örneklerinin Nisan'dan Kasım ayına kadar, fa, fs, ff, Fnet ve Fnet homolog grup dağılımları tespit edilmiştir. Ardından bu değerler yaz ve kış mevsimleri için belirlenmiştir. Endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal bölgelerdeki topraklar için toplam PCB konsantrasyonları 17,6-21,6, 5,5-7,6 ve 6,4-7,3 ng/g KM (bahar), 13,9-18,1, 6,2-7 ve 3-8,9 ng/g KM (yaz), 11,2-12,4, 4,8-5,5 ve 5,3-7 ng/g KM (sonbahar) arasında değişmiştir. İlkbahar, yaz ve sonbahar

mevsimlerinde ortalama konsantrasyon sırasıyla 11 ± 6.8 ng/g KM, 8.9 ± 6 ng/g KM ve 7.1 ± 4 ng/g KM'dir. 8 aylık örnekleme döneminde, Dutch 7 tür toplamının konsantrasyonu, endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal bölgeler için sırasıyla 0-1,0 ng/g KM, 0-1,0 ng/g KM ve 0-0,5 ng/g KM arasında değişmiştir. Bu bölgeler için ortalama konsantrasyonlar sırasıyla $0,6 \pm 0,4$ ng/g KM, $0,4 \pm 0,5$ ng/g KM ve $0,2 \pm 0,2$ ng /g KM hesaplanmıştır. Bu Dutch 7 PCB konsantrasyonları sanayi, kentsel ve yarı kırsal bölgeler için toplam PCB seviyelerinin sırasıyla %30, %29 ve %18'ini oluşturmaktadır. Tür konsantrasyonlarına bakıldığında PCB#206'nın (0.9 ng/g DM) hem endüstriyel hem de kentsel bölgeler için baskın tür olduğunu ve PCB#37/42 türünün yarı kırsal bölge için baskın olduğunu göstermiştir.

4.6.1. Atmosferik PCB Konsantrasyonlarının Tür Bazında Dağılımı

Endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal alanların atmosferindeki ortalama PCB konsantrasyonları sırasıyla $0,6 \pm 0,5$ ng/m³, $0,07 \pm 0,03$ ng/m³ ve $0,08 \pm 0,05$ ng/m³ olarak bulunmuştur. PCB#200 bileşiği 3 bölgede toplanan hava örneklerinde tespit edilememiştir (Şekil 4.14). Ayrıca, kentsel ve yarı-kırsal bölgelerden alınan hava örneklerinde PCB#207, PCB#194, PCB#205, PCB#206 gibi yüksek klorlu bileşikler tespit edilmemiştir. Örneklerde en yüksek konsantrasyona sahip PCB bileşikleri, endüstriyel bölgede PCB#66/95 ve PCB#44, kentsel bölgede PCB#126 ve PCB#118, yarı kırsal bölgede ise PCB#85 ve PCB#126 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Bursa'da Atmosferik Örneklerde PCB Konsantrasyonları
a) Endüstriyel b) Kentsel c) Yarı-Kırsal

Örnekleme bölgelerinde 59 PCB türünün tamamına rastlanmamıştır. Tespit edilen PCB tür sayıları bölgesel olarak farklılık göstermiş olup 21-41 arasında değişen sayıda PCB türü analiz edilmiştir.

En yüksek PCB konsantrasyonu sanayi bölgesinden alınan hava ve toprak örneklerinde tespit edilmiştir. Bu sanayi bölgesinde bulunan demir çelik endüstrisi ve bu endüstrilerde yapılan ısıtma işlem faaliyetlerinin PCB kirliliğine yol açtığı düşünülmektedir.

Kentsel bölge Marmara Denizi'nden kaynaklanan olası kirlenmelere açıktır. Yakınında sanayi bölgenin bulunması ve işlek bir otoyola yakın olması bu kirliliğe neden olabilmektedir. Trafik yüküne bağlı olarak yerel sanayi emisyonları ile atmosferik PCB konsantrasyonlarının arttırılabileceği bilinmektedir. Bu işletmelerden bazıları proseslerinde düşük kaliteli akaryakıt kullanmıştır. Ayrıca, bu noktaya yakın, plastik enjeksiyon endüstrisi de mevcuttur. Bunların tümü, örnekleme bölgesinde yerel PCB kaynağı olarak düşünülebilir. Toprak ve atmosferde PCB konsantrasyonları endüstriyel bölgede yüksek bulunmuştur. Kentsel bölgenin atmosferinde ve topraklarında PCB#118 türü yüksek bulunmuştur.

Bursa'daki atmosferik PCB seviyeleri diğer ülkelerdeki/şehirlerdeki PCB konsantrasyonlarıyla karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.6'da kaynaklara bağlı olarak farklı PCB değerleri bildirilmiştir. Bu çalışmada PCB konsantrasyonları Japonya ve Yunanistan'daki konsantrasyonlardan oldukça yüksek iken, sonuçlar İzmir-Türkiye, Fransa ve İspanya'daki konsantrasyonlardan daha düşüktür. Yarı kırsal ve kentsel bölgelerdeki PCB konsantrasyonları Japonya-Yokohama'dakiler ile yakın seviyededir. Odabaşı ve ark. (2008), çelik endüstrisinin kirlilik noktalarına katkısını vurgulamıştır. Cindoruk ve ark. (2008), Bursa'nın kentsel/endüstriyel bölgelerindeki yerel kaynakların ve uzun menzilli atmosferik taşımacılığın PCB seviyelerinin artmasına neden olduğunu bildirmiştir.

Çizelge 4.6. Bursa Atmosferinde PCB Konsantrasyonlarının Diğer Ülkelerle Karşılaştırılması

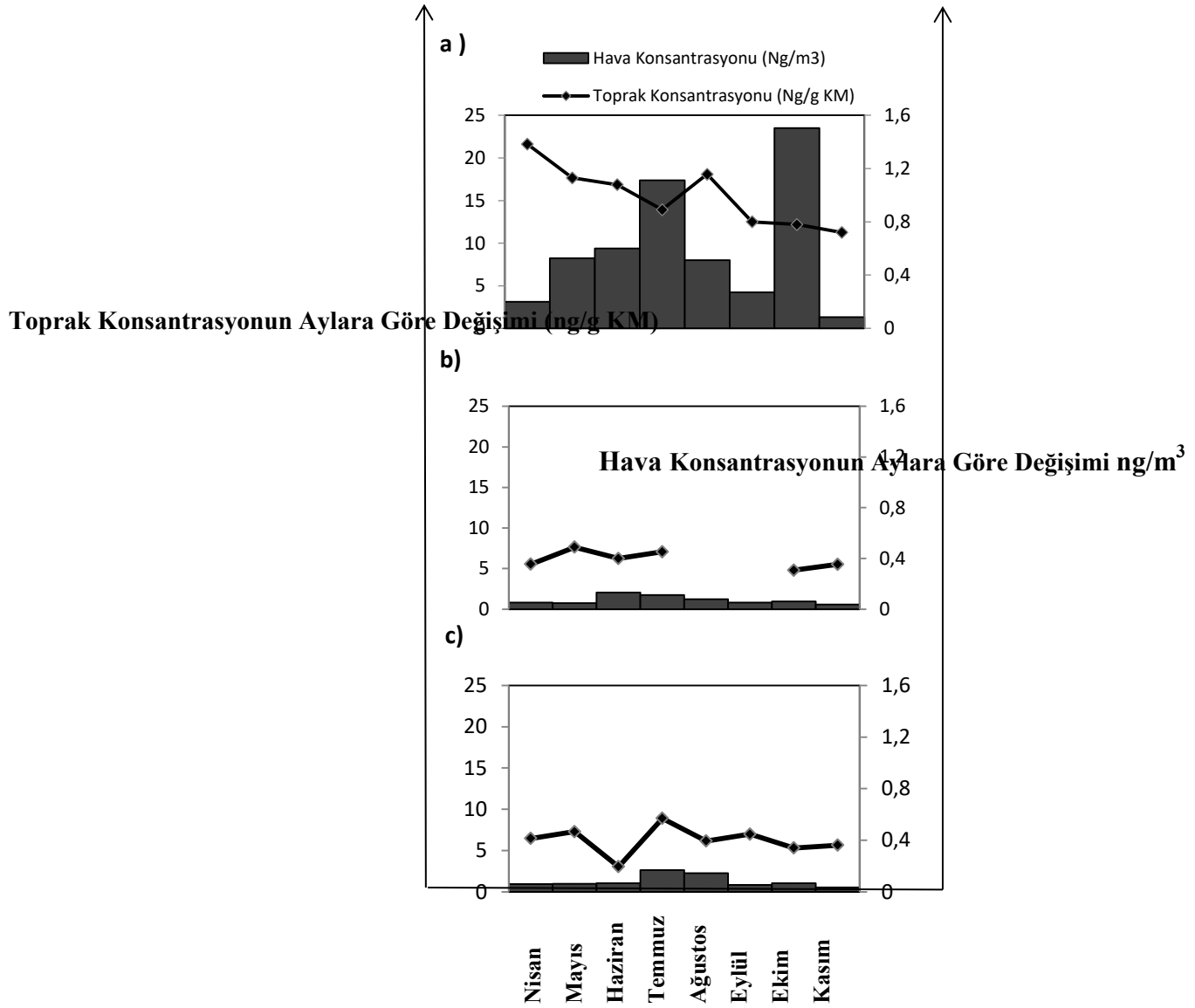
Şehir, Ülke	Bölge Özellikleri	Toplam PCB Konsantrasyonu (ng/m ³)	Referanslar
La Ferte J., Fransa	Kırsal	0.28-5.00	Chevreuil ve ark. 1996
Madrid, İspanya	Kentsel	0.12-4.30	Alonso and Pastor 2003
Yokohama, Japonya	Kentsel	0.062-0.25	Kim and Masunaga 2005
Thessaloniki, Yunanistan	Yarı-Kırsal	0.0005-0.015	Koimtzis ve ark. 2002
Japonya	Kentsel	0.00067-0.0122	Kurokawa ve ark. 1996
	Kırsal	0.00092-0.0026	
Paris, Fransa	Kentsel	2-6	Granier ve Chevreuil 199
İzmir, Türkiye	Kentsel,	1.16-3.37	Bozlaker ve ark. 2008
	Endüstriyel		
Bursa, Türkiye	Kentsel,	0.02-1.60	Cindoruk ve ark. 2008
	Endüstriyel		
Bursa, Türkiye	Yarı-Kırsal	0.03-0.35	Bu çalışma

4.6.2. Hava-Toprak Toplam PCB Konsantrasyonlarının Mevsimsel Değişimleri

Hava örneklerindeki toplam \sum_{59} PCB konsantrasyonunun zamana bağlı değişimleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal bölgelerden alınan hava örneklerindeki PCB miktarı 0,08-1,5, 0,03-0,13 ve 0,03- 0,16 ng/m³'tür. PCB hava konsantrasyonlarında bazı mevsimsel değişiklikler belirlenmiştir. Yaz mevsiminde 0,5-1,1, 0,08-0,13 ve 0,06-0,16 ng/m³ arasında değişen toplam PCB seviyelerinin sonbaharda, 0,08-1,5, 0,03-0,06 ve 0,03-0,06 ng/m³ arasında değiştiği, ve ilkbahar aylarında sırasıyla 0,2 - 0,5, 0,04-0,05, 0,06-0,61 ng/m³ değiştiği görülmektedir. Sıcak aylarda örnekleme noktalarında toplam PCB konsantrasyonları yüksek seviyelerde gözlenirken, soğuk aylarda daha düşük seviyelerde gözlenmiştir. Birkaç araştırmacı tarafından (Monosmith ve Hermanson 1996, Hillery ve ark. 1997, Manodori ve ark. 2006, Yeo ve ark. 2003) havadaki en yüksek konsantrasyonların daha sıcak aylarda gerçekleştiği, düşük konsantrasyonların ise daha soğuk aylarda tespit edildiği bildirilmiştir. Taşdemir ve ark. (2012b) çalışmasında da Ağustos ve Eylül gibi sıcak aylarda PCB konsantrasyonlarının yüksek çıkması, sunulan

çalışma ile uyum göstermektedir. Hava sıcaklığı ile atmosferik PCB konsantrasyonları arasında zayıf bir korelasyon olduğu belirlenmiştir ($r^2 = 0,032$, $p > 0,05$). Toprak sıcaklığı ile toplam PCB konsantrasyonu arasındaki korelasyon da düşük bulunmuştur ($r = 0,1$, $p > 0,05$).

En düşük toprak (8-13 °C) ve hava (8-12 °C) sıcaklıkları Kasım ayında ölçülmüştür ve tüm bölgelerde bu ayda \sum_{59} PCB konsantrasyonunda bir azalma görülmüştür. Salihoğlu ve ark. (2013), hava ve toprak sıcaklıklarının düşük olduğu kış mevsiminde, ortamdaki hava konsantrasyonlarına bağlı olarak toprakta daha az PCB kirliliği bulunduğunu vurgulamıştır. Bununla birlikte, Dumanoğlu ve ark. (2017) ve Ma ve ark. (2007), topraklardaki PCB konsantrasyonlarının kış aylarında maksimum seviyeye ulaştığını bildirmişlerdir. Buharlaşma ve biriktirme mekanizmaları, rüzgar dahil atmosferik olaylarla konveksiyon ve kirlenici kaynaklara yakınlık gibi birçok faktör, topraklardaki PCB kirlilik seviyelerinde etkili olmuştur (Backe ve ark. 2004). Bu nedenle, çeşitli coğrafi bölgelerde/ülkelerde topraklardaki PCB kirlilik seviyesinin, sıcaklık, rüzgâr yönü ve diğer faktörler gibi iklim koşullarının etkileri nedeniyle değişmesi de mümkündür.



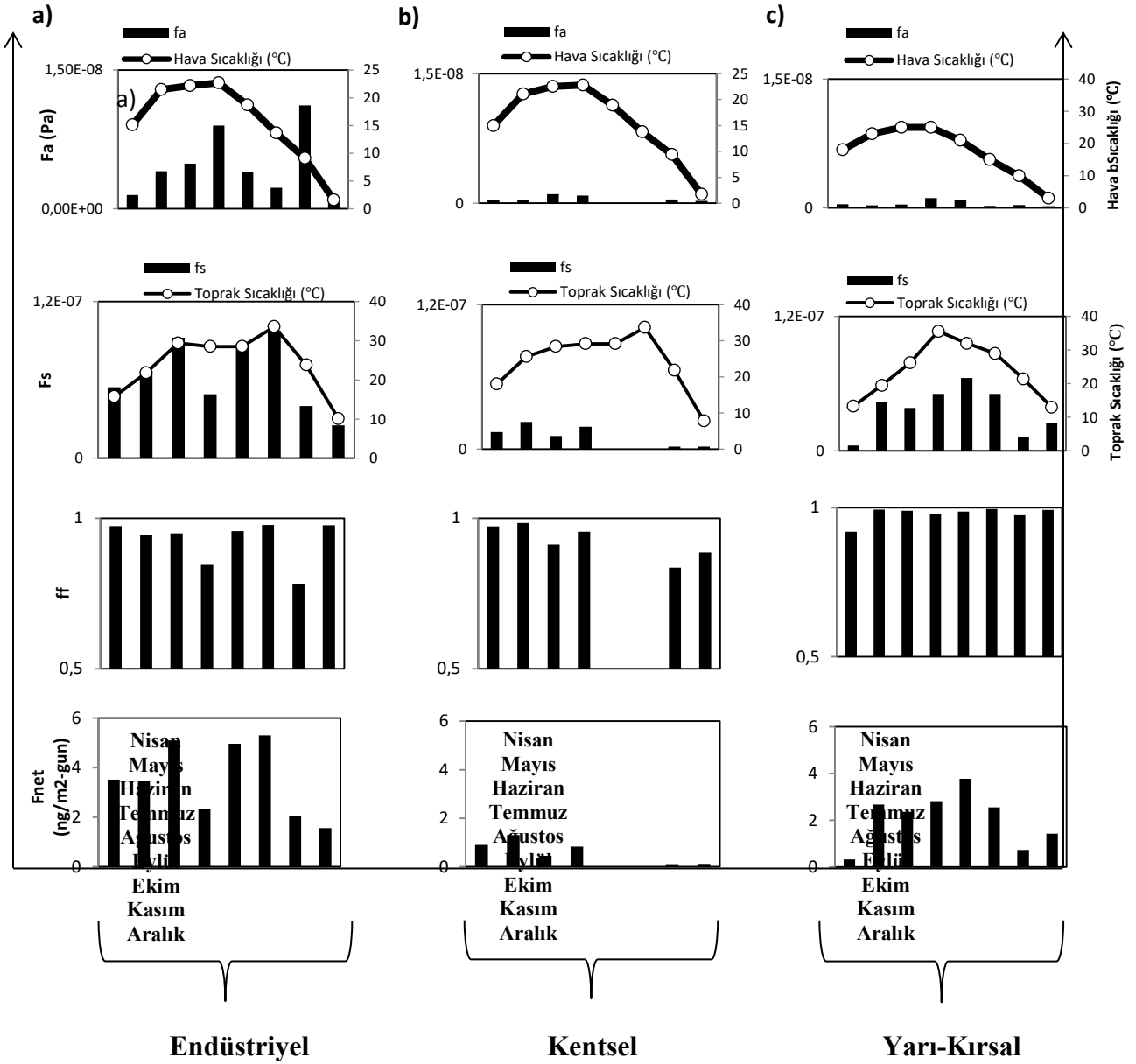
Şekil 4.15. Hava-Toprak Konsantrasyonunun Aylara Göre Değişimi a)Endüstriyel b)Kentsel c)Yarı-Kırsal

4.6.3. Toprak-Hava Arakesitinde PCB Dağılımı

PCB bileşiklerinin hava fugasitesi (fa), toprak fugasitesi (fs), fugasite fraksiyonları (ff) ve net akı değerleri (fnet) Şekil 4.16'da verilmiştir. fs ve toprak sıcaklığı değerleri arasındaki

korelasyon incelenmiş ve yüksek bulunmuştur (endüstriyel: $r = 0.78$, $p > 0.05$, kentsel: $r = 0.6$, $p > 0.05$, yarı kırsal: $r = 0.99$, $p > 0.05$). fa ve fs değerlerinin yaz sezonunda maksimum değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. ff değerleri ve Fnet değerleri (Şekil 4.16) birlikte değerlendirilmiştir. Bu çalışma, PCB bileşiklerinin arakesit değişimini tamamen anlamamız için fugasite fraksiyonunu ve net akı değerlerini birlikte değerlendirmemiz gerektiğini savunmaktadır ve çıkan sonuçlar göstermektedir ki tüm örnekleme bölgelerinde, PCB'ler topraktan havaya geçmektedir. Toplam Fnet değerleri endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal bölgeler için sırasıyla $1,5-5,3 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$, $0,1-1,3 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$ ve $0,30-3,7 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$ aralığında bulunmuştur. En yüksek akı değerleri Ağustos ve Eylül aylarında sanayi ve yarı kırsal bölgeler için bulunmuştur, maalesef toprak konsantrasyonu verileri bulunmadığından kentsel bölge için akı değeri hesaplanamamıştır. Benzer şekilde, Salihoğlu ve ark. (2013) en yüksek Fnet değerlerini Ağustos ve Eylül aylarında Bursa, Türkiye'de elde etmiştir. Cabrerizo ve ark. (2011) ve Ruzickova ve ark. (2008) ise genellikle sıcak mevsimlerde buharlaşmanın olduğunu, kış mevsiminde ise birikimin olduğunu bildirmişlerdir. Bu da sıcaklığın PCB hareketinde en temel faktör olmadığını, diğer faktörlerin de etki ettiğini göstermektedir.

Akı değerleri hava sıcaklığının yüksek olduğu aylarda, daha yüksek bulunmuştur. Tian ve ark. (2016) ve Taşdemir ve ark. (2012) bu verilere paralel sonuçlar tespit etmişlerdir. Ancak sıcaklık ile Fnet arasındaki korelasyon anlamlı değildir (endüstriyel: $r = 0.64$, $p > 0.05$, kentsel: $r = 0.47$, $p > 0.05$, yarı kırsal: $r = 0.76$, $p > 0.05$). ff ile Fnet arasındaki korelasyon da anlamlı bulunmamıştır (endüstriyel: $r = 0.51$, $p > 0.05$, kentsel: $r = 0.94$, $p > 0.05$, yarı kırsal: $r = 0.66$, $p > 0.05$).



Şekil 4.16. 8 Aylık Örnekleme Periyodunda fa, fs, ff, Fnet a)Endüstriyel b)Kentsel c)Yarı-Kırsal

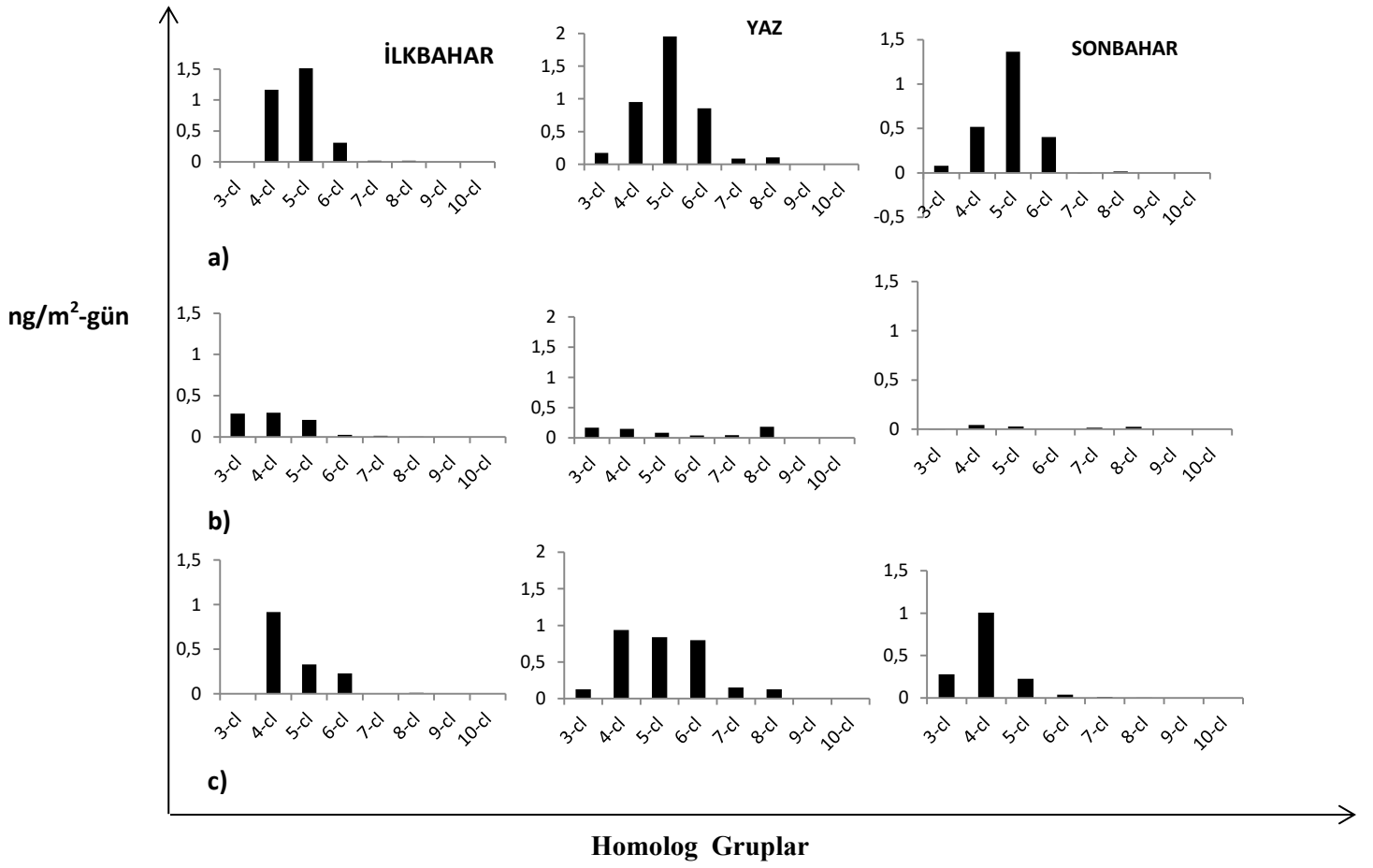
Net akı sonuçları, soğuk aylara göre sıcak aylarda daha fazla hava-toprak arakesitinde geçişler meydana geldiğini göstermektedir. Soğuk aylarda topraktaki PCB seviyeleri düşükken (Ekim, Kasım), aynı zamanda havadaki PCB seviyeleri de düşük bulunmuştur.

Bu sonuçlar göstermektedir ki soğuk aylarda hava-toprak arakesitindeki geçişler yavaşlamıştır.

4.6.4. Net Akıların Homolog Grup Profilleri

Net gaz faz akı değerlerinin homolog gruplara göre dağılımı Şekil 4.17.'de verilmiştir. Ortalama PCB akılarının homolog dağılımları mevsimsel olarak değişmiştir. 3 mevsimde de 4CB ve 5CB baskın homolog gruplardır. Tüm örneklerde ağır PCB homolog grupları doğru şekilde tespit edilememiştir. Örneğin, 8CB homologunun akı değerleri bazı mevsimlerde hesaplanabilir, ancak 9CB ve 10CB homologunun ortalama çökeltme akısı tespit edilememiştir.

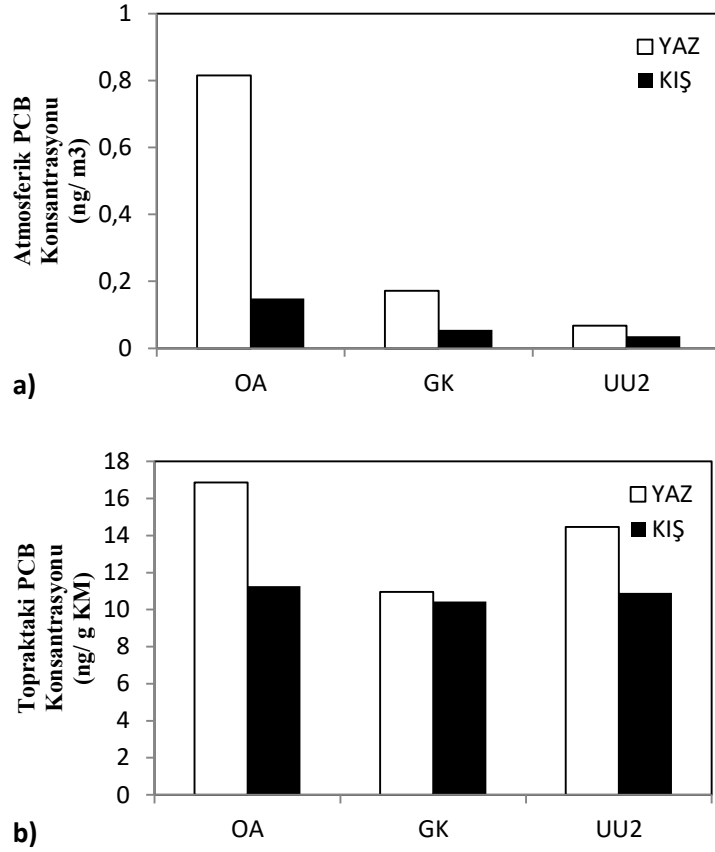
Ortalama net gaz faz akışları endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal bölgeler için sırasıyla $3,5 \pm 1,5$ ng/m²-gün, $0,6 \pm 0,5$ ng/m²-gün ve $2 \pm 1,2$ ng/m²-gün olmuştur. Bu çalışmada 8 ay boyunca tüm homolog grupların ortalama akılarının pozitif olduğu ve her grubun topraktan havaya geçtiği görülmüştür. 3CB'lerin akı değerlerinin, sıcak hava koşulları nedeniyle muhtemelen düşük bulunduğu görülmüştür. Taşdemir ve ark. (2012) 3CB'lerin homolog grupları için, Bozlaker ve ark. (2008) Aliğa sanayi bölgesinde toprağın özellikle yaz aylarında atmosfere düşük moleküler ağırlıklı PCB verdiğini ve kışın yüksek moleküler ağırlıklı PCB'ler için alıcı bir ortam yarattığını bildirmiştir. Soğuk tarihler için akı seviyeleri (Şekil 4.16.) hava ile toprak arasındaki sınırlı değişimi yansıtmaktadır.



Şekil 4.17. Mevsimsel Fnet Homolog Grupları a)Endüstriyel b)Kentsel c)Yarı-Kırsal

4.6.5. PCB'lerin Yaz ve Kış Aylarında Hava-Toprak Arakesitindeki Değişimi

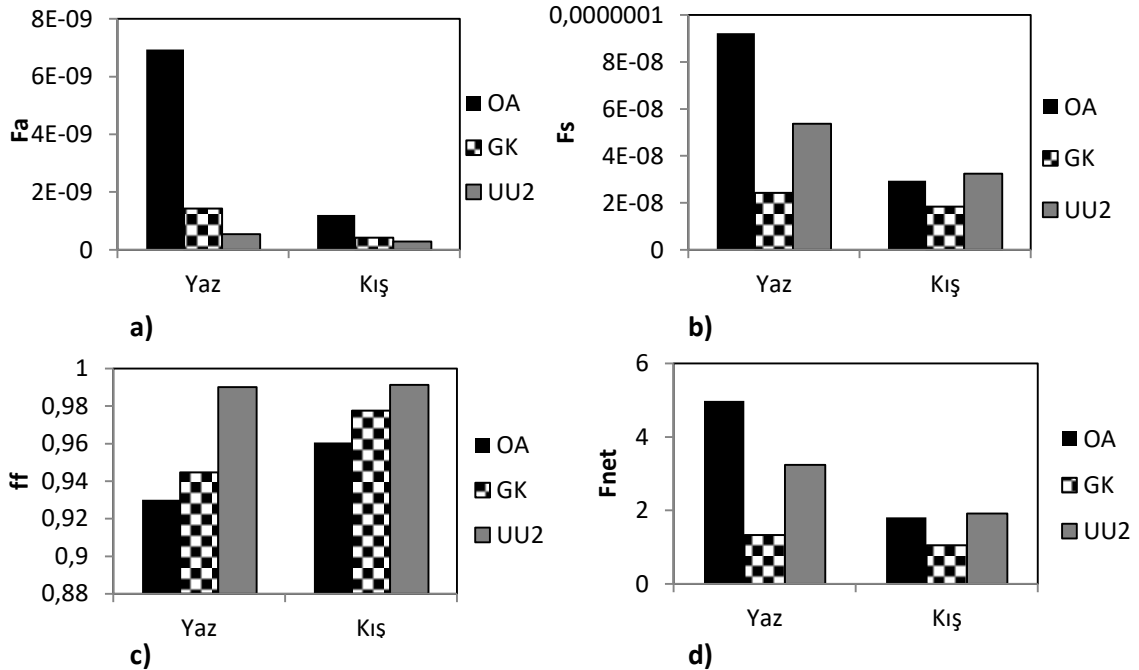
Ölçülen 59 PCB türüne ait hava ve toprak konsantrasyonlarının yaz-kış mevsimsel dağılımlarına bakıldığında (Şekil 4.18) her iki mevsimin ortalama değerleri, topraklarda kış ve yaz için sırası ile $10,8 \pm 0,4$ ve $14,1 \pm 12,9$ ng/g KM tespit edilmiştir.



Şekil 4.18. Atmosferdeki ve Topraktaki Σ_{59} PCB Konsantrasyonlarının Bölgesel Değişimi
a) Atmosferik PCB Konsantrasyonları **b)** Topraktaki PCB Konsantrasyonları

PCB konsantrasyonlarının meteorolojik şartlara, bölgesel kaynaklara ve atmosferik taşınmaya bağlı olarak değişkenlik gösterdiği düşünülmektedir (Cindoruk 2007). En yüksek PCB konsantrasyonu, endüstriyel bölgede ölçülmüştür Motelay-Massei ve ark. (2004) endüstriyel bölgelerdeki PCB konsantrasyonlarının diğer bölgelere göre daha yüksek olduğunu bildirmiştir. Endüstriyel bölge yakınında bulunan atmosferdeki PCB kirliliği kışın, diğer bölgelerde bulunan değerden oldukça yüksektir. Bu farklılık büyük ihtimalle sanayi bölgesindeki çelik dökümhanesinde parça metal, kayganlaştırıcıların çeşitleri, dielektrik sıvıları, dönüştürücüler, kondansatörler vb. sebebiyle oluşan emisyonlardan kaynaklanmaktadır. Çalışmada ölçülen atmosferik konsantrasyonların Türkiye’de yapılan diğer çalışma sonuçlarıyla kıyaslanabilir seviyede olduğu söylenebilir. Örneğin; Bursa’da

yapılan bir araştırmada ortalama PCB konsantrasyonları $0,33\pm0,2 \text{ ng/m}^3$ (0,09 ile $0,86 \text{ ng/m}^3$ arasında) olarak bulunmuş olup sunulan çalışmada ölçülen konsantrasyonlarla yakın çıkmıştır (Salihoğlu ve ark. 2013). Dumanoğlu ve ark. (2017) Kütahya- Termik Santral bölgesinde bir çalışma yapmış ve yaz ile kış mevsimlerinde \sum_{41} PCB konsantrasyonlarını sırasıyla $0,18\pm0,13 \text{ ng/m}^3$ ve $0,12\pm0,03 \text{ ng/m}^3$ olarak bildirmiştir. Çetin ve ark. (2017) megakent İstanbul'da \sum_{41} PCB seviyesinin kış mevsimi ortalamasını $0,18\pm0,09 \text{ ng/m}^3$ olarak hesaplamıştır. Hava-toprak arakesitindeki değişim PCB'lerin bölgesel ve küresel taşınımında ve dağılımında önemli rol oynamaktadır. PCB bileşiklerinin fa, fs, ff ve net akı değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir. fs değeri ile toprak sıcaklığı arasındaki korelasyon incelenmiş ve düşük çıkmıştır ($R:0,37 \text{ p}>0,05$). fa ve fs değerlerinde bölgesel olarak farklılıklar tespit edilmiştir. Özellikle yaz ayında OA örnekleme bölgesinde fugasite değerleri pik yapmış ve diğer tüm bölgelerde hesaplanan değerlerin oldukça üzerinde sonuçlar elde edilmiştir. ff değerleri yaz aylarında kış aylarından biraz daha düşüktür ve bu veriler literatürle uyumludur.

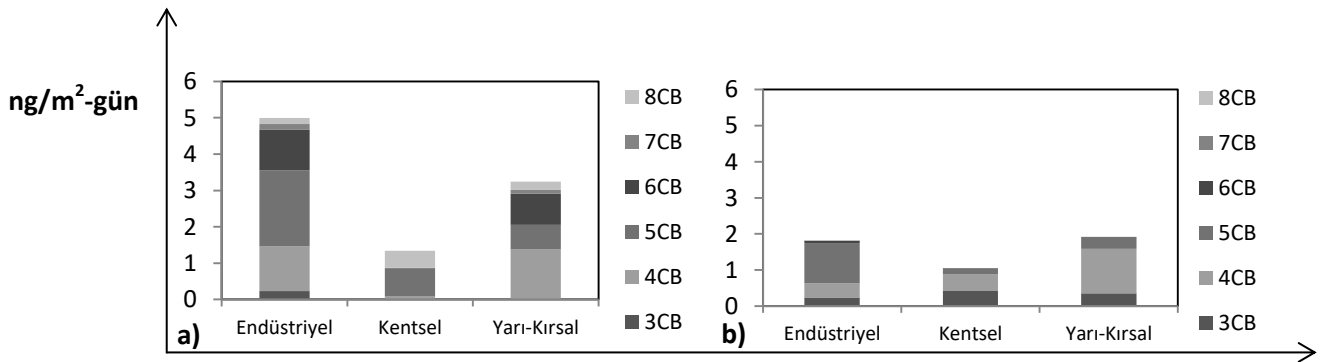


Şekil 4.19. PCB'lerin Hava-Toprak Arakesitindeki Dağılımı a) fa b) fs c) ff d) Fnet

Hava-toprak net gaz faz akı değerleri yaz ve kış mevsimlerinde sırasıyla 1,3-4,9 ng/m²-gün ve 1,05- 1,8 ng/m²-gün aralığında değişmiştir. Kışın akıların yazıya göre düşük olması, arakesitteki geçişlerin az olduğunu göstermektedir. Yazın arakesitteki değişimler artmış ve daha yüksek akılar elde edilmiştir. Yazın en düşük çökeltme akısı kentsel bölgede, en yüksek akı ise endüstriyel bölge olan OA'da hesaplanmıştır. Kentsel bölgede ağır sanayinin bulunmaması endüstriyel bölgeye göre nispeten daha az kirlilik çıkmasını sağlamıştır. Bu veriler topraktaki toplam PCB konsantrasyonlarıyla da uyumludur. Beklenildiği üzere PCB kirliliğinin az olduğu bölgede çökeltme akısı düşük, fazla olduğu yerde ise yüksek çıkmıştır. Endüstriyel bölgedeki yaz konsantrasyonunun ve akısının yüksek çıkması bunu desteklemektedir.

4.6.6. Yaz ve Kış Aylarında Net Akı Değerleri ve Homolog Grup Profilleri

Hava-toprak arakesiti değişim akılarının mevsimlere göre değişimleri Şekil 4.20'de verilmektedir. Pozitif değerlerdeki homolog gruplar toprağın bir kaynak ortam olduğunu ve topraktan havaya geçişi göstermektedir. Tüm bölgelerde topraktan havaya doğru bir geçiş olduğu görülmektedir. Bursa'da Mudanya, Yavuzselim'de (Taşdemir 2012) ve Kütahya'da Dumanoğlu ve ark. (2017) yapılan çalışmalarda PCB değişim akılarında benzer sonuçlar elde edilmiştir. İzmir, Türkiye'de yapılan çalışmada yaz aylarında toprağın düşük klorlu PCB'leri atmosfere verdiği bir ortamken, kış aylarında ise yüksek klorlu PCB'lerin toprak için alıcı ortam oluşturduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 4.20. Bölgesel Net Akı Değerlerinde PCB Homolog Dağılımları a) Yaz b) Kış

Ortalama akı değerlerinin homolog dağılımları, bölgelere ve mevsimlere göre farklılık göstermiştir. Yaz ayında 3 CB'li türlerin çökeltme akıları sıfırdır. Sıcaklığın artmasıyla hafif CB'li PCB'lerin buharlaşma eğiliminde olduğu dikkate alındığında bu beklenen bir sonuçtur. Kış ayında ise sadece kentsel bölgede 3CB'li tür (0,4 ng/m²-gün) çıkmıştır. Her iki mevsimde de 4 ve 5CB'li PCB'ler baskın çıkmıştır. Kış ayında 7 ve 8CB'li türlerin akı değerlerinin sıfır olduğu dikkat çekmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bursa'nın zeytinlik arazilerindeki yüzey topraklarında PCB seviyelerinin bölgesel ve mevsimsel değişimi araştırılmış ve hava-toprak araksitindeki değişimleri incelenmiştir. Endüstriyel, kentsel, yarı-kırsal ve kırsal özellik taşıyan 7 bölge üzerinde ortalama $\Sigma 59$ PCB konsantrasyonu $8,2 \pm 3,6$ ng/g KM'dir ve 3-21,6 ng/g KM aralığında bulunmuştur. Sanayi bölgeleri ve büyük çelik dökümhanelerinin çevresindeki bu topraklarda, diğer topraklardan daha yüksek PCB konsantrasyonları ölçülmüştür. Kent içindeki en yüksek seviyeler dikkate alındığında bile, 7 indikatör toplamı için (0,12 ile 3,69 ng/g KM), Dutch kılavuzlarında 20 µg/kg olarak tanımlanan (Vrom 2000) sınır değerinden daha düşük çıkmıştır.

Her örnek noktasında sekiz dioksin benzeri PCB türüne bakılmıştır. Toplam 59 PCB'nin %17'si olarak hesaplanan dioksin benzeri PCB'lerin miktarı, 1,5-3,7 ng/g KM aralığında tespit edilmiştir. Tüm bölgelerde dermal yolla, solunum yoluyla ve yutma yoluyla PCB riski 10^{-6} 'dan düşüktür. Bu sonuç göstermektedir ki, Bursa topraklarında bu 3 yolla maruziyet için ciddi bir kanser riski yoktur.

Bursa'da endüstriyel bölgede bulunan zeytin topraklarında, PCB seviyesi diğer bölgelere nazaran yüksektir. Bu endüstriyel bölgedeki PCB profili, dünya ölçeğinde belirtilen topraklardaki PCB profiliyle uyum göstermektedir. Bu bölgedeki sonuçlar, örnek noktasının yakınında bulunan demir-çelik fabrikası, atmosferik taşınım, trafik yükü gibi kaynaklarla ilişkilendirilmiştir.

Bursa'nın kentsel topraklarındaki baskın homolog grup %31 ile 5CB'lerdir; bunu %14,7 ile 6CB'ler ve %14,3 ile 7CB'ler izlemiştir. PCB homolog grupları ile kirletici kaynaklar incelenmiş fakat Bursa'daki PCB profilleri ile kirletici kaynaklar arasında net bir ilişki kurulamamıştır.

Bölgelerdeki dış ortam hava örneklerinde belirlenen ortalama $\sum 59$ PCB konsantrasyon değerleri endüstriyel, kentsel ve yarı-kırsal bölgeler için sırasıyla $0,6 \pm 0,5 \text{ ng/m}^3$, $0,07 \pm 0,03 \text{ ng/m}^3$ ve $0,08 \pm 0,05 \text{ ng/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Toprak örneklerinde olduğu gibi hava örneklerinde de endüstriyel bölgedeki konsantrasyonlar, kentsel ve yarı-kırsal bölgelere göre daha yüksek çıkmıştır. Ortalama net gaz faz akıları endüstriyel, kentsel ve yarı kırsal bölgeler için sırasıyla $3,5 \pm 1,5 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$, $0,6 \pm 0,5 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$ ve $2 \pm 1,2 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, tüm homolog grupların ortalama akıları pozitif ve ff değerleri 0,5'ten büyük ($>0,5$) çıkmış olup, PCB'lerin geçiş yönünün topraktan havaya olduğu görülmüştür. fa ve fs değerlerinin yaz sezonunda maksimum değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. ff değerleri ve Fnet değerleri birlikte değerlendirilmiştir. PCB bileşiklerinin arakesit değişimini tamamen anlamak için fugasite fraksiyonunu ve net akı değerlerini birlikte değerlendirmek gerektiği düşünülmektedir. Net akı sonuçları, soğuk aylara göre sıcak aylarda daha fazla hava-toprak arakesitinde geçişler meydana geldiğini göstermiştir.

Kentsel bölgede ağır sanayinin bulunmaması endüstriyel bölgeye göre nispeten daha az kirlilik çıkmasını sağlamıştır. Bu veriler topraktaki toplam PCB konsantrasyonlarıyla da uyumludur. Beklenildiği üzere PCB kirliliğinin az olduğu bölgede çökeltme akısı düşük, fazla olduğu yerde ise yüksek çıkmıştır. Endüstriyel bölgedeki yaz konsantrasyonunun ve akısının yüksek çıkması bunu desteklemektedir. Bursa toprakları PCB'ler tarafından ağır bir şekilde kirletilmemiştir. Bunun yanısıra, PCB kirlenmesi şehir içindeki her numune noktasında açıkça görülmüştür. Buradan da; Bursa topraklarının profillerinin endüstriyel kaynaklara yakınlığı, emisyonların etkin rüzgar yönü, trafik kaynakları ve kısmen toprak organik maddelerinden etkilenmiş olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Bu çalışmada, büyük olasılıkla atmosferden PCB geçişinin toprakki PCB seviyelerini etkilemiş olabileceği ve uzun mesafeli atmosferik taşınımların da Bursa topraklarındaki kirlenmeye katkı koyduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahlborg, G.U., Hanberg, A., Kene, K. 1992.** Risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs). Nord, Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet, Stockholm, Sweden. 26:1-121.
- Akduman, N. 2009.** Investigation of PCB Pollution: Method Validation and Case Studies from Ankara. *Yüksek Lisans Tezi*, Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Ankara.
- Anonim, 2011.** Green Facts, Scientific Facts on PCBs, www.greenfacts.org/en/pcbs/index.htm#1, (Erişim Tarihi: 10 Haziran 2019)
- Anonim, 2018.** Gıda Tarım Ve Hayvancılık Bakanlığı Strateji Geliştirme Başkanlığı, Bursa İli Tarımsal Yatırım Rehberi, https://www.tarim.gov.tr/SGB/TARYAT/Belgeler/il_yatirim_rehberleri/bursa.pdf, (Erişim: 19.06.2018)
- Atkinson, R. 1987.** Estimation of OH radical reaction rate constants and atmospheric lifetimes for polychlorobiphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans. *Environ Science Technol.*, 21:305-307.
- 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.
- Bajwa, A., Ali, U., Mahmood, A., Chaudhry, M.J.I., Syed, J.H., Li, J., Zhang, G., Jones, K.C., Malik, R.N. 2016.** Organochlorine pesticides (OCPs) in the Indus River catchment area, Pakistan: status, soil-air exchange and black carbon mediated distribution. *Chemosphere*, 152: 292–300.
- Baldassarri L. T., Abate V., Alivernini S. 2006.** A study on PCB, PCDD/PCDF industrial contamination in a mixed urban-agricultural area significantly affecting the food chain and the human exposure. Part I: Soil and feed, *Chemosphere*, 69(9): 1822-1830.
- Bamford, H.A., Poster, D.L., Baker, J.E. 2000.** Henry's law constants of polychlorinated biphenyl congeners and their variation with temperature. *Journal of Chemical Engineering Data*, 45: 1069-1074.
- Bidleman, T.F., Leone, A.D. 2004.** Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States. *Environmental Pollution*, 128(49):5749-57.
- Birgul, A., Kurt-Karakus, P. B., Alegria, H., Gungormus, E., Celik, H., Cicek, T., Guven, E.C., 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.

Bozlaker, A., Odabasi, M., Muezzinoglu, A. 2008. Dry deposition and soil-air gas exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an industrial area, *Environ. Pollut.*, 156 (3): 784.

Brouwer, A., Ahlborg, U.G., Leeuwen, F.X.R. ve Feeley, M.M. 1998. Report of the WHO working group on the assessment of health risks for human infants from exposure to PCDDs, PCDFs and PCBs. *Chemosphere*, 37(9): 1627-1643.

Broz, J., Grabic, R., Kilian, J., Lojkasek, M., Marklund, S., Ocelka, T., Pekarek, V., Pribyl, J., Tydlitat, V., Vyska, J. 2000. The effects of oils on pAH, PCDD, pCDF, and PCB emissions from a spark engine fueled with leaded gasoline, *Chemosphere*, 41: 1905-1911.

Brubaker, WW. ve Hites, RA. 1998. Gas-phase oxidation products of biphenyl and polychlorinatedbiphenyls. *Environmental Science Technology*, 32: 3913-3918.

Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.J., Caballero, G., Barcelo, D., Jones, K.C. 2011. Factors influencing the soil-air partitioning and the strength of soils as a secondary source of polychlorinated biphenyls to the atmosphere. *Environmental Sscience & Ttechnology*, 45:4785–4792.

Chakraborty, P., 2016. Zhang, G., Li, J., Selvaraj, S., Breivik, K., Jones, K.C. 2016. Soil concentrations, occurrence, sources and estimation of air–soil exchange of polychlorinated biphenyls in Indian cities. *Science of the Total Environment Environment*, 562: 928–934.

Cindoruk S.S. 2007. Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) konsantrasyonlarının, kuru çökeltme ve hava-su arakesit akılarının belirlenmesi. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Bursa

Cindoruk, S.S., Esen, F., Vardar, N., Tasdemir, Y. 2008. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated biphenyls and their dry deposition velocities in an urban/industrial site in Turkey. *J. Environ.Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 43: 1252.

Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2007. The determination of gas phase dry deposition fluxes and mass transfer coefficients (MTCs) of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a modified water surface sampler (WSS). *Science of the Total Environment*. 381: 212-221.

Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y., 2010. Ambient Air Levels and Trends of Polychlorinated Biphenyls at Four Different Sites. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59: 542-554.

Cousins, I.T. Beck, A.J., Jones, K.C. 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOCs) across the air–soil interface. *Science of the Total Environment*, 228: 5-24.

Cousins, I.T., Jones, K.C. 1998. Air–soil exchange of semivolatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environmental Pollution*, 102: 105–118.

Dönmez B. G. 2012. Toprak örneklerinde Poliklorlubifenil (PCB) kirliliğinin araştırılması ve yasal sınır değerlerin uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Dumanoglu, Y., Gaga, E.O., Gungormus, E., Sofuoglu, S.C., Odabasi, 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.

Eisler, R., Belisle, A.A. 1996. Planar PCB hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review: Contaminant Hazard Reviews. Report 31. US Department of the Interior, Washington, DC.

Eker Şanlı, G., Tandoğan B. 2019. Determination of soil pollution derived from Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Bursa: Spatial and temporal variations. *MANAS Journal of Engineering*, In Press.

Eker, G. 2017. Regional change of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in soils of olive groves in Bursa. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32: 607-616.

Eker, G., Tasdemir, Y. 2016. Regional change of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations in receiver water environments: Nilüfer creek. *Uludağ University Journal of Engineering Faculty*, 21:189-202.

Eker, G. 2017. Bursa'nın zeytinlik arazilerindeki topraklarda poliaromatik hidrokarbon (pah) konsantrasyonlarının bölgesel değişimi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(2): 607-616.

Eker, G. Hatipoğlu M. 2018. Effect of UV wavelength, temperature and photocatalyst on the removal of PAH from industrial soil with photodegradation application. *Environmental Technology*, doi.org/10.1080/09593330.2018.1491635.

Erickson, M.D. 1997. Analytical Chemistry of PCBs. Lewis Publishers, CRC press, USA, 667 pp.

Fu, S., Cheng, H.X., Liu, Y.H., Yang, Z.Z., Xu, X.B. 2009. Spatial character of polychlorinated biphenyls from soil and respirable particulate matter in Taiyuan, China. *Chemosphere*, 74: 1477–1484.

Halsall, C.J., Lee, R.G.M., Coleman, P.J., Burnett, V., Jones, P.H., Jones, K.C. 1995. PCBs in U.K. Urban Air, *Environmental Science and Technology*, 29(9): 2368-2376.

Hansen, B.G., Perez, A.B.P., Rahman, M., Larsen, B.R. 1999. QSARs for KOW and KOC of PCB congeners: a critical examination of data, assumptions and statistical approaches. *Chemosphere*, 39: 2209-2228.

Harner, T., Bidleman, T.F., Jantunen, L.M.M., Mackay, D. 2001. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the US cotton belt. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20:1612-1621.

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.

Harner, T., Pozo, K., Gouin, T., Macdonald, A.M., Hung, H., Cainey, J., Peters, A. 2006. Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers, *Environmental Pollution*, 144: 445-452.

Harrad, S.J., Sewart, A., Alcock, R., Boumphrey, R., Burnett, V., Duarte- Davidson, R., Halsall, C., Sanders, G., Waterhouse, K., Wild, S.R., Jones, K.C. 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: Sinks, sources and temporal trends. *Environmental Pollution*, 85: 131-146.

Hellman, S. J., Lindroos, O., Palukka, T., Priha, E., Rantio, T., ve Tuhkanen, T. 2008. PCB contamination in indoor buildings. *WIT Trans. Ecol. Environ.*, 116:491-498.

Higson, F.K. 2012. *Advances in Applied Microbiology*, 80, First Edition, Academic Press, USA.

Hillery, B.R., Basu, I., Sweet, C.W., Hites, R.A. 1997. Temporal and spatial trends in a long term study of gas-phase PCB concentrations near the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 27: 87-98.

Hippelein, M., McLachlan, M.S. 1998. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical- chemical properties. *Environmental Science and Technology*. 32: 310-316

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.

Koblizkova, M., Ruzickova, P., Cupr, P., Komprda, J., Holoubek, I., Klanova, J. 2009. Soil burdens of persistent organic pollutants: their levels, fate, and risks. Part IV. Quantification of volatilization fluxes of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from contaminated soil surfaces. *Environmental Science and Technology*, 43:3588-3595.

Kraft, M., Rauchfuss, K., Sievering, S., Wöckner, M., Neugebauer, F. ve Fromme, H. 2017. Quantification of all 209 PCB congeners in blood—Can indicators be used to calculate the total PCB blood load?. *Int. J. Hyg. Environ. Health.*, 220(2): 201-208.

Kutkan, F. 2002. Zeytin ve zeytinyağı raporu. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Araştırma Planlama ve Koordinasyon Kurulu Başkanlığı yayınları, 19 s.

Kuzu, S.L., Saral A. 2017. Air and Soil Concentrations and Source Identification of Ambient Polychlorinated Biphenyls in the Northeastern Mediterranean Region. *Clean Soil Air Water*, 45 (5):1-7.

Li, Y.F., Harner, T., Liu, L., Zhang, Z., Ren, N.Q., Jia, H., Ma, J., Sverko, E. 2010. Polychlorinated biphenyls in global air and soil: distributions, air-soil exchange, and

fractionation effect. *Environ. Sci. and Technol. Environmental Science and Technology*, 44:2784-2790.

Ma J., Cheng J., Xie H., Hu X., Li W., Zhang J. 2007. Seasonal and spatial character of PCBs in a chemical industrial zone of Shanghai, China. *Environmental Geochemistry and Health*, 9:503-511.

Mackay, D., 1991. Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach. Lewis, Boca Raton, FL.

Manahan, S.E. 1991. Environmental Chemistry, Eighth Edition, CRC Press, USA.

Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W.R.L., Cescon, P. 2006. Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area. *Chemosphere*, 62:449-458.

McLachlan, M.S. 1996. Bioaccumulation of hydrophobic chemicals in agricultural food chains. *Environmental Science and Technology*, 30: 252–259.

Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A.J., 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 and Technology*, 37: 667-672.

Monosmith, C.L., Hermanson, M.H. 1996. Spatial and temporal trends of atmospheric organochlorine vapors in the central and upper Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, 30:3464-3472.

Motelay-Massei, D. Ollivon, B. Garban, M.J. Teil, M. Blanchard, M. 2004. Chevreuil, Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France A. *Chemosphere*, 55:555–565.

Pine O., Nuro A. 2016. Organochlorine pesticides and PCB in meat and by-products from Albanian markets, *Journal of International Environmental Application & Science*, 11(4): 401-408.

Pokhrel, B., Ping Gong , Xiaoping Wang, Mengke Chen, Chuanfei Wang, 2018. Shaopeng Gao Distribution, sources, and air-soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal. *Chemosphere*, 200: 532-541.

Quingyu, M., Shaogang, C. ve Xiaobai, X. 2001. Sorption Phenomena of PCBs in Environment. *Chinese Science Bulletin*, Vol 46, Issue 2.

Rapaport, R.A., Eisenreich, S.J. 1989. Historical atmospheric inputs of high molecular weight chlorinated hydrocarbons to eastern North America. *Environmental Science and Technology*, 22: 931-941.

Ross, G. 2004. The public health implications of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59: 275-291.

- Ruzickova, P., Klanova, J., Cupr, P., Lammel, G., Holoubek, I. 2008.** An assessment of air- soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe. *Environmental Science and Technology*, 42, 179-185.
- Salihoglu, G., Taşdemir, Y., Salihoglu, N.K. 2013.** Seasonal Variations of PCBs in Surface Soils and Air-Soil exchange in Bursa, Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 65: 619–634.
- Salihoglu, G., Taşdemir, Y., 2009.** Prediction of the PCB pollution in the soils of Bursa, an industrial city in Turkey. *J. Hazard. Mater*, 164:1523-1531.
- Sarı, S., 2003.** Konya Kanalizasyon Sistemlerinde Poliklorlu Bifenillerin (PCBs) İncelenmesi, s. 63.
- Shimizu, E., Hashimoto, K., Okamura, N., Koike, K., Komatsu, N., Kumakiri, C., Nakazato, M., Watanabe, H., Shinoda, N., Okada, S., Iyo, M., 2003.** Alterations of serum levels of brain-derived neurotrophic factor (BDNF) in depressed patients with or without antidepressants. *Biol Psychiatry*, 54: 70–75.
- Shunthirasingham C., Barra R., Mendoza, G., Montory, M., Oyiliagu, C.E., Lei, Y.D., Wania, F., 2011.** Spatial variability of atmospheric semivolatile organic compounds in Chile. *Atmospheric Environment*, 45:(2), 303-309.
- Sundqvist, K.L., Wingfors H., Lunden E.B., Wiber G.K., 2004.** Air-sea gas exchanges of HCHs and PCBs and enantiomers of α -HCH in the Kattegat Sea region. *Environ.mental Pollution*, 128:73-83.
- Taşdemir, Y., Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Birgül A. 2012a.** Air-soil exchange of PCBs: Seasonal variations in levels and fluxes with influence of equilibrium conditions, *Environmental Pollution*, 169:90-97.
- Taşdemir, Y., Aksoy, E., Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Yolsal, D. 2012b.** Bursa Topraklarındaki PCB Dağılımları ve Hava/Toprak Arakesitindeki Değişim Miktarlarının Bölgesel ve Mevsimsel Olarak Belirlenmesi, TÜBİTAK Proje No. 108Y084, Proje Nihai Raporu, 2012b.
- Taşdemir, Y., Esen, F. 2007.** Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, 84: 1-12.
- Theelen, R.M.C., Liem, A.K.D., Slob, W., van Wijnen, J.H., 1993.** Intake of 2,3,7,8, chlorine substituted dioxins, furans and planar PCBs from food in The Netherlands: median and distribution. *Chemosphere*, 27:1625-1635.
- Tian, Y., Nie, Z., He, J., Die, Q., Fang, Y., Liu, F., Yang, Y., Gao X., Huang, Q. 2016.** Seasonal variations in concentrations, distributions, and air–soil exchange fluxes of dioxin-like polychlorinated biphenyls in Shanghai, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 23: 3376–3384.

- Trinh, M.M., Tsai, C.L., Hien, T.T., Thuan, N.T., Chi, K.H., Lien, C.G., Chang, M.B. 2018.** Atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around Hochiminh city. *Chemosphere*, 202:246-254.
- UNEP 1999.** Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs, United Nations Environ. Program., sayı August, s. 40.
- Usman, M., WanDaud, W.M.A., Abbas, H.F., 2015. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45:710-744.
- Wang, S.Q., Wu, X.G., Zou, J.L., Chen, A.F., Tao, X.C., Cao, Y.H. 2017.** Survey of organochlorine pesticides in the atmosphere and soil of two typical landforms of Southern Anhui Province, China: sources and air-soil exchange. *Atmos. Pollut. Res.*, 8: 619–627.
- Wang, X.P., Sheng, J.J., Gong, P., Xue, Y.G., Yao, T.D., Jones, K.C. 2012.** Persistent organic pollutants in the Tibetan surface soil: spatial distribution, air-soil exchange and implications for global cycling. *Environmental Pollution*, 170: 145–151.
- Wania, F., Mackay, D. 1993.** Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio* 22:10–18.
- WHO, World Health Organization. 1993.** Environmental Health Criteria No:682: Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (Second edition).World Health Organisation, Geneva.
- Yadav, I. C., Devi, N. L., Li, J., 2017.** Polychlorinated biphenyls in Nepalese surface soils: Spatial distribution, air-soil exchange, and soil-air partitioning. *Environmental science & technology*, 44:2784-2790.
- Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Sunwoo, Y. 2003.** Concentration distribution of polychlorinated biphenyls and organochlorinepesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea. *Atmospheric Environment*. 37:3831–3839.
- Zhang, J.Y., Qui, L.M., He, J., Liao, Y., Luo, Y.M. 2007.** Occurrence and congeners specific of polychlorinated biphenyls in agricultural soils from Southern Jiangu, China. *J Environ Sci*. 19 (3): 338-342.
- Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X. 2008.** Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy through fall., *Environmental Pollution*. 153: 594–601.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyma Nur ERKUL
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 14/09/1992
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Özel Tan Fen Lisesi
Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar :

İletişim (e-posta) : seymakpinarr@gmail.com

Yayımları :

Erkul, Ş.N., Şanlı E.G., 2019. İlkbahar Mevsiminde Zeytinlik Arazilerde Poliklorlu Bifenil (PCB) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Basımda.

Sanli E.G., Erkul S.N., Bukler B., Tasdemir Y., Temporal Variations in PCB Levels, Fugacity Fractions and Air-Soil Exchange Fluxes for Industrial, Urban and Semi-Rural Regions in Bursa, Turkey, *Environmental Pollution*, İncelemede.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Şeyma Nur ERKUL
Tez Adı	Bursa'daki Zeytin Arazilerinde Poliklorlu Bifenil (PCB) Konsantrasyonları ve Hava-Toprak Arakeşindeki Değişimleri
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği
Tez Türü	Tezli
Tez Danışman(lar)ı	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 :

