



**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİKLORLU BİFENİLLERİN (PCB'ler)  
KONSANTRASYONLARININ, KURU ÇÖKELME ve HAVA-SU  
ARAKESİT AKILARININ BELİRLENMESİ**

**S. Sıddık CİNDORUK**

**DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**Bursa, 2007**



**T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİKLORLU BİFENİLLERİN (PCB'ler)  
KONSANTRASYONLARININ, KURU ÇÖKELME ve HAVA-SU  
ARAKESİT AKILARININ BELİRLENMESİ**

**S. Sıddık CİNDORUK**

**Doç. Dr. Yücel TAŞDEMİR  
(Danışman)**

**DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**Bursa, 2007**



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİKLORLU BİFENİLLERİN (PCB'ler)  
KONSANTRASYONLARININ, KURU ÇÖKELME ve HAVA-SU  
ARAKESİT AKILARININ BELİRLENMESİ**

S. Sıddık CİNDORUK

DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez, 27/02/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yücel TAŞDEMİR      Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK      Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU  
Danışman

Doç. Dr. Feza KARAER      Yrd.Doç.Dr. Nedim VARDAR

Bursa, 2007

## ÖZET

Bu çalışmada, atmosferik çokklorlu bifenillerin (PCB) Bursa atmosferindeki konsantrasyonları, gaz/partikül dağılımları, gaz ve partikül faz kuru çökme akıları ve toplam çökme akıları belirlenmiştir. Akı ve konsantrasyon örnekleri, Temmuz-2004 ile Mayıs-2005 tarihleri arasında Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK), Butal-Merinos, Bursa Organize Sanayi Bölgesi (BOSB) ve Gülbahçe bölgelerinden toplanmıştır. Gaz ve partikül faz hava örnekleri modifiye yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) ile toplanmıştır. UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) kullanılarak gaz ve partikül faz kuru çökme akıları belirlenirken, BOSB ve Gülbahçe bölgelerinde ise toplam çökme akıları paslanmaz çelik kaplar kullanılarak bulunmuştur. Toplam (gaz+partikül) ortalama atmosferik  $\Sigma$ PCB konsantrasyonları UÜK, Butal-Merinos, BOSB ve Gülbahçe bölgeleri için sırasıyla 413,9  $\text{pg}/\text{m}^3$ , 434,3  $\text{pg}/\text{m}^3$ , 287,3  $\text{pg}/\text{m}^3$  ve 435,5  $\text{pg}/\text{m}^3$  olarak belirlenmiştir. Partikül faz PCB konsantrasyonu toplam konsantrasyonun ortalama %14'ünü teşkil etmiştir. Örneklerde 41 PCB türü araştırılmış ancak ortalama 30 PCB türüne rastlanmıştır. Tüm örneklerde 3-klorobifeniller (CB'ler) baskın homolog grup olarak bulunmuştur. Atmosferik konsantrasyon sonuçları literatürdeki değerlerle benzerlik göstermiştir. SYÖ ile ölçülen kuru çökme akıları ise UÜK ve Butal-Merinos için sırasıyla 46,3 ve 86,0  $\text{ng}/\text{m}^2\text{-gün}$  olarak tespit edilmiştir. Gaz faz kuru çökme veya hava-su arakesit geçiş akıları UÜK ve Butal-Merinos için sırasıyla 79,3 ve 112,4  $\text{ng}/\text{m}^2\text{-gün}$  olarak belirlenmiştir. Toplam çökme akıları ise BOSB ve Gülbahçe bölgeleri için sırasıyla 15,4 ve 36,2  $\text{ng}/\text{m}^2\text{-gün}$  şeklinde tespit edilmiştir. Kuru çökme hızları ( $V_d$ ), PCB'lerin kuru çökme akıları ve partikül faz konsantrasyonları kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama  $V_d$  değerleri UÜK ve Butal-Merinos için sırasıyla 1,55 ve 1,57  $\text{cm}/\text{s}$  olarak belirlenmiştir. Kütle transfer katsayıları ( $K_{TK}$ ,  $K_H$ ) PCB'lerin gaz faz kuru çökme akıları ve gaz faz konsantrasyonları kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama  $K_{TK}$  değerleri UÜK ve Butal-Merinos için sırasıyla 0,60 ve 0,71  $\text{cm}/\text{s}$  olarak hesaplanmıştır. Belirlenen  $K_{TK}$  değerleri ise daha önce SYÖ kullanılarak ölçülen değerlere yakın çıkmıştır.

**Key Words:** PCB'ler, konsantrasyon, gaz/partikül dağılımı, kuru çökme, akı, kuru çökme hızı, kütle transfer katsayısı, Bursa.

**ABSTRACT**

In this study, polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations, gas/particle partitioning, particle and gas phase dry deposition fluxes and bulk deposition fluxes were measured in the atmosphere of Bursa/Turkey. Samples were collected between July-2004 and May-2005 from the four different sites called Uludag University Campus (UUC), Bursa Organized Industrial District (BOID), Butal-Merinos and Gülbahçe. Air samples were collected using a modified high volume air sampler (HVAS) to measure particle and gas phase concentrations. Modified water surface samplers (WSSs) were employed in UUC and Butal-Merinos sites to collect particle and gas phase dry deposition samples while bulk deposition samples were collected using stainless steel pots in BOID and Gülbahçe sites. Atmospheric total (gas+particle)  $\Sigma$ PCB concentrations were 413.9  $\text{pg}/\text{m}^3$ , 434.3  $\text{pg}/\text{m}^3$ , 287.3  $\text{pg}/\text{m}^3$  and 435.5  $\text{pg}/\text{m}^3$  for UUC, Butal-Merinos, BOID and Gülbahçe sites, respectively. The average particle phase ratio was determined around 14% of the total concentration. Forty-one PCB congeners were targeted in the samples but the average of PCB congeners detected in the samples was 30. In all sampling sites, 3-chlorobiphenyls (CBs) was the dominant homolog group. These all results related to atmospheric PCB levels were in good agreement with reported values. Dry deposition fluxes measured with WSS were 46.3 and 86.0  $\text{ng}/\text{m}^2$ -day for UUC and Butal-Merinos, respectively. Gas phase dry deposition or air-water exchange fluxes were 79.3 and 112.4  $\text{ng}/\text{m}^2$ -day for UUC and Butal-Merinos, respectively. Bulk deposition fluxes determined for BOID and Gülbahçe were 15,4 and 36,2  $\text{ng}/\text{m}^2$ -day, respectively. Dry deposition velocities ( $V_d$ ) were calculated using dry deposition fluxes and particle phase concentrations of PCBs. Average dry deposition velocities were 1.55 and 1.57  $\text{cm}/\text{s}$  for UUC and Butal-Merinos, respectively. Mass transfer coefficients (MTC,  $K_G$ ) were calculated using gas phase dry deposition fluxes and gas phase concentrations of PCBs. The average MTC values were 0.60 and 0.71  $\text{cm}/\text{s}$  for UUC and Butal-Merinos sites, respectively. The MTC values were in agreement with previously reported values using WSS.

**Key Words:** PCBs, concentration, gas/particle distribution, dry deposition, flux, dry deposition velocity, mass transfer coefficient, Bursa.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
TABLolar DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	3
2.1. PCB'ler ve Genel Özellikleri .....	3
2.2. PCB'lerin Etkileri .....	4
2.3. PCB'lerin Kaynakları .....	6
2.4. PCB'lerle İlgili Yasal Düzenlemeler .....	11
2.5. PCB'lerin Atmosferik Reaksiyonları .....	12
2.6. PCB'lerin Atmosferik Konsantrasyonları .....	13
2.7. PCB'lerin Gaz/Partikül Dağılımları .....	16
2.7.1. Junge-Pankow Modeli .....	17
2.7.2. Log $K_p$ - Log $P_L^0$ .....	18
2.7.3. Log $K_p$ - Log $K_{OA}$ .....	19
2.8. PCB'lerin Çökelmeleri .....	21
2.8.1. Islak Çökeltme .....	22
2.8.2. Kuru Çökeltme .....	22
2.8.3. Kuru Çökeltme Hızı .....	24
2.8.4. Hava-Su Arakesitindeki Geçiş Akısı .....	25
2.8.5. Kütle Transfer Katsayısı (KTK) .....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEMLER .....	32
3.1. Örnekleme Programı .....	32
3.1.1. Örnekleme Noktaları .....	32
3.1.1.1. Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK) .....	33
3.1.1.2. BUTAL-Merinos Kavşağı .....	33
3.1.1.3. Bursa Organize Sanayi Bölgesi (BOSB) .....	33
3.1.1.4. Gülbahçe Örnekleme Noktası .....	34
3.1.2. Örnekleme Metodu ve Örnekleyciler .....	37
3.1.2.1. Yüksek Hacimli Hava Örnekleycisi (YHHÖ) .....	38
3.1.2.2. Su Yüzeyi Örnekleycisi (SYÖ) .....	39
3.1.2.3. Toplam Çökeltme Örnekleycisi (TÇÖ) .....	40
3.1.3. Örnekleme Periyodu ve Meteorolojik veriler .....	42
3.2. Temizleme Prosedürü .....	45
3.2.1. Cam Malzemeler .....	45
3.2.2. Cam Elyaf Filtre .....	46

3.2.3.Sodyum klorür (NaCl), Sodyum sülfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), Cam Boncuklar, Örnek Şişeleri.....	46
3.2.4.Poliüretan Köpük (PUF) ve XAD-2 Reçine.....	46
3.3. PCB Analizi .....	47
3.3.1.Örnek Ekstraksiyonu.....	47
3.3.1.1. YHHÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu .....	47
3.3.1.2. SYÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu .....	47
3.3.2.Örneklerin Yoğunlaştırılması (Konsantre hale getirilmesi).....	48
3.3.3.Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma.....	48
3.3.3.1. Silisik Asit'in Hazırlanması.....	49
3.3.3.2. Alümina'nın Hazırlanması.....	50
3.3.3.3. Fraksiyonlara Ayırma .....	50
3.3.4.Gaz Kromatograf-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) Analizi.....	51
4. KALİTE KONTROL ve KALİTE GÜVENİLİRLİĞİ.....	52
4.1. Örnek Toplamadaki Uygulamalar.....	52
4.2. Ekstraksiyon.....	53
4.3. Analitik Standartlar .....	53
4.3.1.Kalibrasyon Standartları .....	53
4.3.2.Verim (Surrogate) Standartları.....	55
4.3.3.Hacim Düzeltme (Internal) Standartları.....	56
4.4. Belirleme Sınır Değeri (LOD) .....	56
4.5. Veri Değerlendirme Yöntemleri.....	57
4.5.1.Konsantrasyon Verilerinin Değerlendirme Yöntemi .....	58
4.5.2.Kuru Çökeltme Akı Verilerinin Değerlendirilme Yöntemi .....	58
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	59
5.1. Atmosferik Konsantrasyonlar .....	59
5.1.1.Butal-Merinos Örnekleme Noktası .....	59
5.1.2.Gülbahçe Örnekleme Noktası .....	67
5.1.3.Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK) Örnekleme Noktası.....	70
5.1.4.BOSB Örnekleme Noktası .....	73
5.1.5.Atmosferik Konsantrasyonların Ortak Değerlendirmesi .....	76
5.2. Hava Sıcaklığı ile Gaz Faz PCB Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler....	79
5.3. Gaz/Partikül Dağılımları .....	83
5.3.1.Junge-Pankow Modeli Uygulamaları.....	83
5.3.2.log K <sub>p</sub> - logP <sub>L</sub> <sup>o</sup> Modeli .....	85
5.3.3.log K <sub>p</sub> - logK <sub>OA</sub> Modeli .....	93
5.4. Kuru Çökeltme Akıları.....	100
5.5. Kuru Çökeltme Hızları .....	107
5.6. Hava-Su Arakesiti Akıları.....	111
5.7. Kütle Transfer Katsayıları (KTK).....	118
5.8. Toplam Çökeltme Akısı (TÇA).....	123

5.9. Toplam çökelme hızları.....	128
6. SONUÇ.....	130
KAYNAKLAR .....	132
TEŞEKKÜR.....	154
ÖZGEÇMİŞ .....	155



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.1 PCB'lerin Genel Yapısı .....	3
Şekil 2.8.1 Atmosferik çökeltme süreci .....	22
Şekil 2.8.2 İki-film teorisi ile gaz transferinin şematik gösterimi .....	26
Şekil 3.1.1 Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK) Örnekleme Noktası.....	34
Şekil 3.1.2 BUTAL-Merinos Örnekleme Noktası .....	35
Şekil 3.1.3 Bursa Organize Sanayi Bölgesi (BOSB) Örnekleme Noktası .....	36
Şekil 3.1.4 Gülbahçe Örnekleme Noktası .....	37
Şekil 3.1.5 Yüksek hacimli hava örnekleycisi (YHHÖ) şematik gösterimi .....	38
Şekil 3.1.6 PUF kartuşu kesiti.....	39
Şekil 3.1.7 Su yüzeyi örnekleycisi (SYÖ) şematik gösterimi.....	41
Şekil 3.1.8 Toplam çökeltme örnekleycisi (TÇÖ) şematik görünümü .....	42
Şekil 3.3.1 Temizleme Kolonu.....	49
Şekil 5.1.1 Örnekleme bölgelerinde ölçülen toplam (Gaz+partikül) ΣPCB konsantrasyonları .....	63
Şekil 5.1.2 Rüzgar yönlerine göre toplam (Gaz+partikül) PCB konsantrasyon dağılımları (a) Butal-Merinos, (b) Gülbahçe, (c) UÜK, (d) BOSB (pg/m <sup>3</sup> ).....	65
Şekil 5.1.3 Butal-Merinos için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri .....	66
Şekil 5.1.4 Gülbahçe için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri (Δ: 500 m yükseklikteki hava hareketi, □: 10 m yükseklikteki hava hareketi) .....	69
Şekil 5.1.5 UÜK için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri (Δ: 500 m yükseklikteki hava hareketi, □: 10 m yükseklikteki hava hareketi) .....	72
Şekil 5.1.6 BOSB için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri (Δ: 500 m yükseklikteki hava hareketi, □: 10 m yükseklikteki hava hareketi) .....	75
Şekil 5.1.7 Toplam (Gaz+partikül) PCB konsantrasyonunun dört bölgedeki homolog dağılımı .....	77

Şekil 5.2.1 Butal-Merinos örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği .....	80
Şekil 5.2.2 UÜK örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği .....	81
Şekil 5.2.3 BOSB örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği .....	81
Şekil 5.2.4 Gülbahçe örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği .....	82
Şekil 5.3.1 Model ve deney sonuçları ile elde edilen $\phi$ değerleri arasındaki ilişki.....	84
Şekil 5.3.2 Junge-Pankow modeli ile deneysel olarak hesaplanan $\phi$ değerlerinin oranlarının PCB türlerine göre sınımları .....	85
Şekil 5.3.3 Butal-Merinos için oluşturulan $\log K_P$ - $\log P_L^0$ grafikleri .....	87
Şekil 5.3.4 UÜK için oluşturulan $\log K_P$ - $\log P_L^0$ grafikleri.....	89
Şekil 5.3.5 BOSB için oluşturulan $\log K_P$ - $\log P_L^0$ grafikleri .....	91
Şekil 5.3.6 Gülbahçe için oluşturulan $\log K_P$ - $\log P_L^0$ grafikleri .....	92
Şekil 5.3.7 Butal-Merinos için oluşturulan $\log K_P$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	94
Şekil 5.3.8 Deneysel $K_P$ ile modellenen $K_P$ ilişkisinin korelasyonu (Butal).....	95
Şekil 5.3.9 UÜK için oluşturulan $\log K_P$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	96
Şekil 5.3.10 Deneysel $K_P$ ile modellenen $K_P$ ilişkisinin korelasyonu (UÜK).....	97
Şekil 5.3.11 BOSB için oluşturulan $\log K_P$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	98
Şekil 5.3.12 Gülbahçe için oluşturulan $\log K_P$ - $\log K_{OA}$ grafikleri.....	99
Şekil 5.4.1 UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen partikül haldeki $\Sigma$ PCB'lerin kuru çökme akıları .....	102
Şekil 5.4.2 Kuru çökme akılarının ve partikül faz PCB konsantrasyonlarının homologlara göre dağılımı .....	105
Şekil 5.5.1 UÜK ve Butal-Merinos bölgeleri için belirlenen kuru çökme hızları .....	108
Şekil 5.5.2 Butal-Merinos ve UÜK için oluşturulan partikül faz regresyon grafikleri .....	109
Şekil 5.5.3 UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen PCB türlerine ait kuru çökme hızları .....	111
Şekil 5.6.1 UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen $\Sigma$ PCB'lerin gaz faz kuru çökme akıları .....	114

Şekil 5.6.2 UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen gaz faz PCB kuru çökelme akı ve konsantrasyonların homolog gruplara göre dağılımı .....	117
Şekil 5.7.1 UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen kütle transfer katsayıları.....	119
Şekil 5.7.2 UÜK ve Bursa-Merinos'da ölçülen PCB türlerine ait kütle tranfer katsayıları .....	121
Şekil 5.7.3 Butal-Merinos ve UÜK için oluşturulan partikül faz regresyon grafikleri.	122
Şekil 5.8.1 BOSB'de ölçülen $\Sigma$ PCB'lerin toplam çökelme akıları.....	124
Şekil 5.8.2 BOSB ve Gülbahçe'de ölçülen toplam çökelme akı değerleri ve partikül faz konsantrasyonlarının PCB türlerine göre dağılımı.....	125
Şekil 5.8.3 Gülbahçe'de ölçülen toplam çökelme akı değerleri.....	128
Şekil 5.9.1 BOSB'de ölçülen PCB'lerin toplam çökelme hız değerleri .....	129

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.1 Klor dağılımına göre izomer sayısı (Erickson 1997).....	3
Tablo 2.1.2 Bazı Aroclor'ların ortalama ağırlıkça % içerikleri (Erickson 1997) .....	4
Tablo 2.3.1 PCB homologlarının genel fiziksel özellikleri (Erickson 1997).....	8
Tablo 2.3.2 PCB'lerin bazı ortam veya canlılardaki ortalama konsantrasyon dağılımları (Taşdemir 1997).....	9
Tablo 2.3.3 Bazı izin verilebilir maksimum PCB seviyeleri (Taşdemir 1997).....	9
Tablo 2.3.4 ABD'deki bazı eyaletlerdeki kabul edilebilir dış ortam hava konsantrasyonları (Taşdemir 1997).....	10
Tablo 2.3.5 Potansiyel PCB atık kategorileri (www.basel.int).....	10
Tablo 2.6.1 PCB'lerin bazı bölgelerdeki atmosferik konsantrasyonları (pg/m <sup>3</sup> ).....	14
Tablo 2.6.2 PCB'lerin atmosferdeki gaz ve partikül faz yüzdeleri.....	15
Tablo 2.7.1 PCB'ler için elde edilen bazı m <sub>r</sub> ve b <sub>r</sub> değerleri .....	21
Tablo 2.8.1 PCB'lerin kuru çökme hızları .....	25
Tablo 2.8.2 PCB'lerin su-hava arakesit değişim akıları .....	27
Tablo 2.8.3 Hesaplanan bireysel kütle transfer katsayıları (Totten ve ark. 2001) .....	30
Tablo 3.1.1 UÜK ve BOSB için örnekleme tarihleri ve meteorolojik veriler .....	44
Tablo 3.1.2 Butal-Merinos ve Gülbahçe semtlerindeki örnekleme tarihleri ve meteorolojik veriler.....	45
Tablo 4.3.1 GC-MS analizinde kullanılan kalibrasyon standart konsantrasyon seviyeleri .....	54
Tablo 4.3.2 Örnekleme bölgelere ait verim standardı yüzdeleri (%).....	55
Tablo 4.4.1 PCB türlerinin örnek tipine göre belirleme sınırı (LOD) değerleri (ng).....	57
Tablo 5.1.1 Butal-Merinos'da ölçülen PCB'lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları (18 adet örnek).....	60
Tablo 5.1.2 Gülbahçe'de ölçülen PCB'lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları .....	68
Tablo 5.1.3 UÜK'de ölçülen PCB'lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları .....	71
Tablo 5.1.4 BOSB'de ölçülen PCB'lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları .....	74

Tablo 5.1.5 Dünyanın değişik bölgelerinde ölçülen toplam (Gaz+partikül) PCB konsantrasyonları .....	78
Tablo 5.2.1 Literatürdeki Clausius-Clapeyron eşitliği ile PCB'ler için elde edilen eğim (m) ve kesme noktası (b) değerleri .....	82
Tablo 5.4.1 UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde ölçülen PCB kuru çökeltme akıları .	104
Tablo 5.4.2 Değişik bölgelerde ölçülen PCB kuru çökeltme akıları.....	106
Tablo 5.6.1 UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde ölçülen gaz faz PCB kuru çökeltme akıları .....	116
Tablo 5.7.1 Organik bileşikler için verilen bazı KTK değerleri .....	120
Tablo 5.8.1 PCB'ler için verilen bazı toplam çökeltme akı değerleri (ng/m <sup>2</sup> -gün) .....	127
Tablo 5.8.2 Bursa'da PCB'ler için ölçülen ortalama akı değerleri .....	128

## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve üretimde artan çeşitlilik önemli çevre problemlerini de beraberinde getirmektedir. Özellikle endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıklar içinde insan ve diğer canlılar için hayati tehlike meydana getiren kimyasal bileşikler yer almaktadır. Genellikle sıvı ve gaz formda olan tehlikeli kirleticiler katı atıklara kıyasla kontrolü ve bertarafı daha zor olan bileşiklerdir.

Yalıtkan ve kıvamlaştırıcı özelliklerinden dolayı özellikle yalıtım, elektronik ve hidrolik yağları üretiminde sıkça kullanılan Çok Klorlu Bifeniller'in (Polychlorinated Biphenyls=PCB'ler), bazı türlerinin insan ve diğer canlılar için tehlikeli etkileri olduğu saptandıktan sonra üretimine ve kullanımına bazı ülkelerde son verilmiştir. Ülkemizde 25 Ağustos 1995 tarihinde Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği yürürlüğe girmiştir. Daha sonra AB Yönetmeliğine uyum da dikkate alınarak 14 Mart 2005 tarih ve 25755 nolu Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği çıkartılmıştır. Bu yönetmelik, PCB'ler ile PCB'ler tarafından kirletilmiş tüm sıvıları ve teçhizatı "*Tehlikeli Atık*" olarak tanımlamakta ve bu gibi maddelerin üretimini, toplanmasını, geçici olarak depolanmasını, nakliyesini, geri dönüşümünü ve uzaklaştırılmasını; ithalat ve ihracatlarına yönelik yasaklama, sınırlama ve yükümlülükleri; gerekli gözden geçirme işlemlerini; cezai hükümleri ve yasal yükümlülükleri düzenlemektedir.

PCB'ler yarı uçucu özellikleri, düşük buhar basınçları ve atmosferde uzun süre kalabilmelerinden dolayı atmosferdeki, topraktaki ve sudaki miktarları araştırmacılar tarafından hala dikkatle incelenen bileşikler arasında yer almaktadır. Ayrıca, PCB'lerin su-hava, hava-toprak ve su-toprak arasındaki geçişleri bilimsel literatürde de tercih edilen konular arasına girmiştir.

PCB'ler yarı uçucu özelliklerinden dolayı gaz ve/veya partikül fazda bulunabilirler. Böylece atmosferdeki reaksiyonları, dönüşümleri, taşınımları ve çökelmeleri meteorolojik şartlara da bağlı olarak değişim gösterebilir. Kararlı özellikleriyle atmosferde uzun süreler kalıp uzak mesafelere taşınabilirler. Temiz su kaynakları ve birçok yüzeysel alanlara çökerek bu yüzeylerin de kirlenmesine sebep olurlar. Deniz, göl, baraj ve nehir gibi doğal su kaynaklarının yüzeyiyle temas eden PCB'ler, sıvı-gaz değişim kapasiteleri, sıcaklık ve konsantrasyon eğilimlerine (Gradyanlarına) bağlı olarak kolaylıkla suya geçebilirler.

İlk defa 1881 yılında üretilen PCB'ler 1930 yılından beri fiilen kullanılmaktaydı (Jones ve ark. 1992). Bu bileşiklerin ilk defa 1966 yılında kirletici etkilerinin bulunduğu farkına varılmış ve canlı organizmalarda (Balıklarda) bunlara rastlanmıştır. Yapılan çalışmalar bunların fizyolojik etkilerinin DDT'nin (Diklor difenil triklor) etkilerine benzediğini ortaya koymuştur (Falconer ve Harner 2000). PCB'lerin üretimleri 1970'li yıllarda etkili bir şekilde yasaklanmasına rağmen, uzak bölgelerdeki atmosferik konsantrasyonlarının o yıllardan beri azalmadığı veya çok az miktarda düşüş gösterdiği tespit edilmiştir (Panshin ve Hites 1994b, Baker ve Eisenreich 1990, van Drooge ve ark 2001). Halen bu maddelerin büyük ölçüde çevreye yayıldıkları ve önemli bir çevre sorunu meydana getirdikleri bilinmektedir. Dolayısıyla bu kirletici türlerinin ülkemiz atmosferindeki konsantrasyonlarının ve çökeltme miktarlarının tespiti önem kazanmaktadır. Yarı uçucu organik bileşiklerden (YUOB) olan PCB'lerin gaz/partikül faz dağılımlarının tespiti ise bu bileşiklerin atmosferde taşınım, davranış, kalış süresi ve giderim proseslerini doğrudan etkilediği için önemli bir fayda sağlayacaktır (Falconer ve Harner 2000, Taşdemir 1997, Simcik ve ark. 1998).

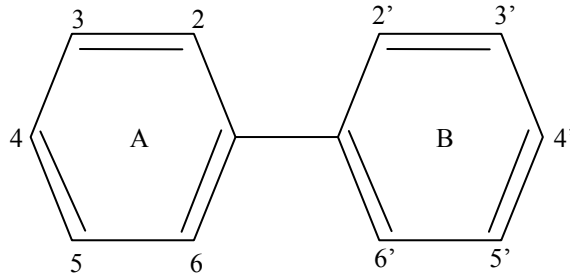
Bu çalışmanın amacı:

1. Bursa'nın 4 farklı bölgesinden (kentsel, endüstriyel, yarı-kırsal, evsel) 4 mevsim boyunca toplanan hava örneklerinde gaz ve partikül faz PCB konsantrasyonlarını belirlemek,
2. PCB'lerin gaz/partikül konsantrasyon dağılımlarını belirlemek ve bilimsel literatürde kabul görmüş modeller ile karşılaştırmak,
3. YUOB için literatürde verilen SYÖ'ni modifiye ederek deneysel hataları ve örnekleme sürelerini en aza indirerek PCB kuru çökeltmesini gerçekleştirmek,
4. Su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) kullanarak gaz faz ve partikül faz kuru çökeltme akılarını tespit etmek, ayrıca toplam (bulk) çökeltme örnekleyicisi kullanarak toplam çökeltme miktarını belirlemek,
5. Konsantrasyon değerleri ve kuru çökeltme akıları kullanılarak PCB'lerin kuru çökeltme hızlarını ( $V_d$ ) ve kütle transfer katsayılarını ( $K_H$ ) belirlemektir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. PCB'ler ve Genel Özellikleri

PCB (Polychlorinated biphenyl: Çokklorlu bifenil),  $C_{12}H_xCl_y$  (Burada,  $x=0\sim9$ ,  $y=10-x$ ) formundaki 209 bileşikten (congener) her birisi olup kanserojendirler (Taşdemir 1997, Jones ve ark. 1992). Şekil 2.1.1'de görüldüğü üzere PCB'ler, birbirlerine tek bağla bağlanmış iki benzen halkasına 2-10 Cl atomunun farklı konumlarda (polar olmayan) bağlanması sonucu oluşurlar (Manahan 1991). Klor sayısını veya derecesini gösteren ifade ise "homolog" diye geçmektedir ve toplam 10 adettir (1-10 klorobifeniller, CBs). Klorların fenil halkası içinde bağlandığı noktaya göre yapılan isimlendirme ise "izomer" olarak isimlendirilir ve toplam 46 adettir (Tablo 2.1.1).



Şekil 2.1.1 PCB'lerin Genel Yapısı

Tablo 2.1.1 Klor dağılımına göre izomer 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 düşük buhar basıncı, düşük çözünürlük ve yüksek dielektrik sabiti değerlerine sahip kararlı bileşikler olup bu özellikleriyle de endüstride yaygın olarak kullanılmışlardır (Cindoruk ve Taşdemir 2007a, Yeo ve ark. 2004, Gouin ve ark. 2002,



Sawyer ve ark. 1994). PCB'ler, çoğunlukla transformatör ve kondensatörlerde soğutucu ve yalıtım sıvısı olarak kullanılırlar (Mullin ve ark. 1984). Ticari olarak üretilen Aroclor karışımları değişik PCB homolog gruplarını içerirler. Değişik ülkelerde (ABD, Japonya, Almanya, Fransa) üretilmiş olmalarına rağmen genel içerikleri benzerlik gösterir. Tablo 2.1.2'de Aroclor tipleri ve ağırlıkça % PCB homologları özetlenmiştir. PCB'ler hidrofobik, yarı uçucu bileşikler olup yavaşça parçalanıp birikime yol açarlar (Pearson ve ark. 1996).

**Tablo 2.1.2** Bazı Aroclor'ların ortalama ağırlıkça % içerikleri (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'ler farklı klor içeren çoklu izomerler şeklinde piyasaya sürülmüşlerdir. Bunlardan bazıları 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) şeklindedir (Anonim 1993). Çoğu PCB türü renksiz, kokusuz kristallerden ibarettirler ve klor sayısına paralel olarak viskoz yapıları artar, örneğin, Aroclor 1260'ın klor içeriği yüksektir ve yapışkan reçine kıvamındadır. Klor içeriklerine göre fiziksel ve kimyasal yapıları değişmekle birlikte genellikle düşük çözünürlük ve düşük buhar basıncına sahiptirler. Çoğunlukla organik çözücülerde ve yağlarda iyi çözünürler. PCB'ler çok kararlı bileşikler olup kolayca parçalanmazlar.

## 2.2. PCB'lerin Etkileri

PCB'ler ilk defa 1929 yılında üretilmeye başlanmış, 1966 yılına kadar da konsantrasyonları hakkında herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu bileşikler çevrede

parçalanmaya karşı dirençli oldukları için bünyede biyolojik olarak kolayca birikirler (McConnell ve ark. 1998). Kanada ve Kuzey Amerika'da kullanımları 1970'lerde yasaklanmış olmasına rağmen şu an bile deniz memelileri ve kuşlar üzerinde olumsuz etkiye sebep olacak yeterlikte biyotada bulunmaktadır (Manodori ve ark. 2006, Erickson 1997, Jones ve ark 1992). Bu da daha önce buharlaşabilen bileşiklerle kirlenmiş toprak yüzeyinden olan buharlaşmaya, atmosferik taşınım ve çökelmeye bağlanmaktadır (McConnell ve ark. 1998).

PCB'ler, çok çeşitli sağlık ve çevresel problemlere sebep oldukları için son zamanlarda ilgi odağı olmaya başlamıştır. Canlılar, genellikle havanın solunması, PCB'lerle kirlenmiş olan sular ve yiyeceklerin vücuda alınması sonucu PCB'lere maruz kalırlar. PCB'ler, insanlar ve hayvanlarda ciddi sağlık problemleri meydana getirirler. Akciğerler, bağırsaklar ve doku yardımıyla kolayca absorbe edilirler (Anonim 1993). Vücuda girdiklerinde ilk olarak kanda, kaslarda ve karaciğerde görünürler. Eğer metabolize edilmeyip vücuttan atılmazlarsa, yağ dokularında depolanırlar ve yıllarca kalabilirler. Daha sonra klorakneye sebep olur ve karaciğer ve böbreklerde hasara yol açarlar. PCB'ler bağışıklık ve sinir sistemini olumsuz yönde etkiler ve çocuk düşürme, gelişim bozuklukları, prematüre doğumlar ve kanser gibi olumsuzlukların artmasına sebep olurlar (Anonim 1993). Sağlık problemleri arasında bir çok kanser çeşidi, merkezi sinir sistemi rahatsızlıkları, ters/yan etkiler ve bazı organlarda bozukluklar da gösterilebilir (Brouwer 1998). PCB'ler, kalıcı olmaları, hava-toprak ve hava-su ortamları arasında sürekli çökme ve buharlaşma eğiliminde olmaları, atmosferdeki göreceli kararlılıkları, atmosferik taşınım ile uzak mesafelere taşınabilmeleri ve besin zinciri ile canlılarda birikebilmelerinden dolayı canlılar açısından önem arz ederler (Halsall ve ark. 1995). PCB'ler çok çeşitli matrisler şeklinde buldukları için davranışları, etkileşimleri, taşınma ve parçalanma oranları da farklılık gösterir. Kalıcı oldukları için çevreden giderimleri oldukça yavaştır.

PCB'lerin veya diğer organiklerin sedimentlere adsorpsiyonu sucul ortamlardaki önemli bir prosesi oluşturur. Sedimentteki veya askıda maddedeki PCB konsantrasyonlarının su ortamındakinden daha yüksek miktarda olduğu belirtilmiştir (Erickson 1997). PCB türündeki klor miktarı düştükçe sorpsiyon da azalmaktadır, çünkü PCB'lerin sudaki çözünürlüğü artmakta ve oktanol-su ayrılma katsayısı düşmektedir (Taşdemir 1997).

PCB'ler atmosfere antropojenik aktiviteler sonucu verilmektedir. Uzun mesafelere taşınarak hiçbir PCB kaynağının bulunmadığı alanlara çökebilirler. Yağmur ve kar ile ıslak çökeltme, ince/kaba partiküllerin kuru çökeltmeleri ve gazların hava-su ara yüzeyindeki değişimi başlıca atmosferik taşınma mekanizmalarıdır (Taşdemir ve Holsen 2005, Jurado ve ark. 2004, Park ve ark. 2001, Eisenreich 2000, Franz ve ark. 1998).

### 2.3. PCB'lerin Kaynakları

PCB'lerin doğal sulardaki temel kaynakları arasında karbonsuz kağıt imalatı, demir, çelik ve alüminyum dökümü, kağıt hamuru ve kağıt imalathanelerinden yapılan deşarjlar, PCB içeren atıkların eksik yanması ve elektrik endüstrilerindeki transformatör veya kapasitörlerdeki sıvının kazalar sonucu açığa çıkması gösterilebilir (Taşdemir 1997, EIP 1997, Erickson 1997). Kapasitör ve transformatörlerin yanı sıra, hidrolik akışkanlarında, yağlayıcı maddelerde, plastikleştiricilerde, ahşap korumada, boyalarda ve mühürlerde üretim aşamasında kullanılırlar (Erickson 1997, EIP 1997).

Topraktaki veya doğal su kaynaklarındaki PCB'lerin havaya geçmesi atmosferdeki temel PCB kaynakları arasında gösterilebilir. Ayrıca çöp deponi sahaları da birer PCB kaynağı olarak kabul edilebilirler ki karbon dioksit ve metan gibi emisyonlar beraberlerinde PCB'leri ve diğer uçucu organik bileşikleri havaya taşıyabilirler. Evsel suların klorlanması ve klorlu organiklerin yakılması da bazı basit PCB'lerin oluşmasına yol açabilir (Taşdemir 1997). Atmosfere karışan PCB miktarı toprak ve/veya suya oranla daha az miktarda olsa bile, bu bileşiklerin yarı uçucu özelliklerinden dolayı partiküllerin tekrar havalanması ve buharlaşma sırasında atmosfere karışması havadaki PCB konsantrasyonunu arttırmaktadır (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 sahalarından meydana gelen buharlaşmalardan kaynaklanmaktadır (Biterna ve Voutsas 2005, Taşdemir ve ark. 2005a). Dolayısıyla kentsel alanlardaki havada ölçülen PCB konsantrasyonları kırsal kesimlerdekinden daha yüksek çıkmaktadır (Gambaro ve ark. 2004, Taşdemir ve ark. 2004a, Lohmann ve ark. 2000).

PCB'lerin genel fiziksel özellikleri Tablo 2.3.1'de verilmiştir. Bu özelliklerin bilinmesi PCB'lerin analitik, fizyolojik ve çevresel özelliklerinin de anlaşılmasında yardımcı olacaktır. PCB'lerin havadaki konsantrasyonları üzerinde etkili olan buhar basınçları, buharlaşma oranları, kaynama noktaları, su ve hava fazları arasındaki denge şartları, gaz ve partikül faz dağılımlarını açıklayan oktanol-hava dağılım katsayıları hakkında bilgi sahibi olmak PCB'ler üzerine yapılan çalışmalarda bilinmesi gereken önemli fiziksel özelliklerdir.

PCB'lerin çevresel boyutlardaki konsantrasyon dağılımları Tablo 2.3.2'de verilmiştir. Dış ortam, iç ortam, havadaki partiküllerde, göllerde, yeraltı suyunda, toprakta, sedimentte, yağmur suyunda, atık çamur yakma tesislerinde, canlı organizma ve insanlardaki muhtemel ortalama konsantrasyon değerleri PCB'lerin dağılımı hakkında kısaca bilgi vermektedir. Tablodan da anlaşıldığı üzere birikim ve geç parçalanma gibi temel özelliklerinden dolayı hemen hemen her ortamda ve canlıda PCB'ye rastlamak mümkündür. Bazı veriler eski yıllara ait olduğu için bu verilerin güncellenmesi şimdiki durum hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmemize yardımcı olacaktır.

ABD'deki bazı kuruluşlarca önerilen izin verilebilir maksimum PCB seviyeleri ve kabul edilebilir dış ortam konsantrasyonları Tablo 2.3.4 ve Tablo 2.3.5'de verilmiştir. Ancak Türkiye'de henüz bir sınırlama mevcut değildir. Sadece tehlikeli atık yönetmeliğinde bir sınırlama mevcut olup hava kalitesi ile ilgili bir seviye belirlenmemiştir. Ancak araştırmalar bilimsel düzeyde artarak devam etmektedir.

**Tablo 2.3.1** PCB homologlarının genel fiziksel özellikleri (Erickson 1997)

PCB homologları	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (25°C'de Pa)	Sudaki Çözünürlüğü (25°C'de g/m <sup>3</sup> )	Log Koa	Balıklardaki biyokonsantrasyon faktörü	Buharlaşma (25°C'de g/m <sup>2</sup> -sa)
Bifenil	71	259	4,9	9,3	4,3	1000	0,92
1-CB'ler	25-77,9	285	1,1	4,0	4,7	2500	0,25
2-CB'ler	24,4-149	312	0,24	1,6	5,1	6300	0,065
3-CB'ler	28-87	337	0,054	0,65	5,5	1,6x10 <sup>4</sup>	0,017
4-CB'ler	47-180	360	0,012	0,26	5,9	4,0x10 <sup>4</sup>	4,2x10 <sup>-3</sup>
5-CB'ler	76,5-124	381	2,6x10 <sup>-3</sup>	0,099	6,3	1,0x10 <sup>5</sup>	1,0x10 <sup>-3</sup>
6-CB'ler	77-150	400	5,8x10 <sup>-4</sup>	0,038	6,7	2,5x10 <sup>5</sup>	2,5x10 <sup>-4</sup>
7-CB'ler	122,4-149	417	1,3x10 <sup>-4</sup>	0,014	7,1	6,3x10 <sup>5</sup>	6,2x10 <sup>-5</sup>
8-CB'ler	159-162	432	2,8x10 <sup>-5</sup>	5,5x10 <sup>-3</sup>	7,5	1,6x10 <sup>6</sup>	1,5x10 <sup>-5</sup>
9-CB'ler	182,8-206	445	6,3x10 <sup>-6</sup>	2,0x10 <sup>-3</sup>	7,9	4,0x10 <sup>6</sup>	3,5x10 <sup>-6</sup>
10-CB'ler	305,9	456	1,4x10 <sup>-6</sup>	7,6x10 <sup>-4</sup>	8,3	1,0x10 <sup>7</sup>	8,5x10 <sup>-7</sup>

CB'ler: klorobifeniller

**Tablo 2.3.2** PCB'lerin bazı ortam veya canlılardaki ortalama konsantrasyon dağılımları (Taşdemir 1997)

Ortam / Canlı	Konsantrasyon aralığı
Balinalar ve yunuslar (1979)	0,012-147 µg/g
Temiz su balığı (1979)	0,1-15 µg/g
Okyanus balığı (1979)	0,03-190 µg/g
Avrupa Kuşlar (179)	0,5-9570 µg/g
İnsanlar (1979)	0,3-10 µg/g
Dış ortam havası (1990-1980)	0,002 (Arctic)-20 (Tokyo) ng/m <sup>3</sup>
İç ortam havası (Almanya bina içi, 1993)	40-1200 ng/m <sup>3</sup>
Baca gazı (Yakma tesisi, 1984)	12000-58000 ng/m <sup>3</sup>
Baikal Gölü (Sibirya, 1995)	0,018-59 ng/L
Kent yağmur suyu (ABD)	10-250 ng/L
Yer altı suyu (ABD)	60-1270 ng/L
Toprak (Büyük Britanya, 1990)	0,02-0,03 µg/g
Büyük göller sediment (Kanada, 1990)	0,03-0,2 µg/g
Peynir (1976)	250 mg/kg
Süt (1976)	2270 mg/kg

**Tablo 2.3.3** Bazı izin verilebilir maksimum PCB seviyeleri (Taşdemir 1997)

Kuruluş	Ortam	Seviye
EPA	İçme suyu	4 µg/L yetişkinler için
		1 µg/L çocuklar için
Gıda ve İlaç Yönetimi	Yumurta, süt, günlük ürünler, balık, kabuklu deniz ürünleri, kümes hayvanları	sırasıyla
		0,3; 1,5; 1,5; 2; 2; 3 ppm
Ulusal Sağlık ve Güvenlik Yönetimi	İşyeri	0,5 mg/m <sup>3</sup> (%54 klor)
		1,0 mg/m <sup>3</sup> (%42 klor) 8 sa işgünü

**Tablo 2.3.4** ABD'deki bazı eyaletlerdeki kabul edilebilir dış ortam hava konsantrasyonları (Taşdemir 1997)

Eyalet	Toplam PCB Konsantrasyon ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Kansas	0,0083
Massachusset	0,0081 (24 sa ortalama)
South Carolina	2,5 (24 sa ortalama)
Virginia	8,0 (24 sa ortalama)

**Tablo 2.3.5** Potansiyel PCB atık kategorileri (www.basel.int)

Kategori	Açıklama
Sulu Atıklar	Askıda maddelere bağlı olan PCB'lerle kirlenmiş atıklar
Askarel	Tri ve tetrachlorobenzene içerikli PCB karışımı. Orijinal PCB içerikli akışkan. 1,5 kg/L'lik yoğunluğa sahip ve %40-60 oranında PCB içerir.
Temizleme (dekontaminasyon) işleminde kullanılmış konsantre atıksular	Katı PCB atıkların yıkanmasında kullanılan çözücüler veya transformatörlerin temizlenmesinde kullanılan sular. PCB içeriği yaklaşık %1-10.
Kirlenmiş (kontamine olmuş) mineral yağlar	Dış ortamlarda ve genellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılan transformatörlerde kullanılan yağların PCB içerikleri genellikle %1'den düşüktür.
Geri doldurmalı (retrofilling) akışkanlarla kirlenmiş olanlar	Transformatörlerdeki PCB'lerin değiştirme uygulamalarında kullanılır. Bazen daha önce temizlenememiş PCB'lerin kalıntılarıyla kirlenebilir.
Temizleme sonucu oluşan atıksular	%1'den daha düşük miktarda PCB içerir
Drenaj kalıntıları	Nehirler, kent drenajları veya deniz drenajları sonucu çıkan PCB'ler binler düzeyinde ppm konsantrasyona ulaşırlar.
Büyük PCB kapasitörleri (kondansatörler)	0.5 kg'dan fazla PCB içeren kapasitörlerdir.
Bakım atıkları ve hurdaya çıkmış atıklar	Endüstriyel bakım işlemleri, küçük aletler, paçavralar, plastikler, kağıtlar, sorbentler ve bazı sıvılar
PCB transformatörleri, hidrolik ekipmanlar, elektromanyetikler, ısı transfer ekipmanları, buhar difüzyon pompaları	PCB veya PCB ile kirlenmiş akışkan içeren atıklardır.
Kalıntılar	Yakma külleri, sodyum bazlı yağların temizlenmesinden kalan organik çamurlar veya PCB ekipmanlarının temizlenmesi kalıntıları
Küçük PCB kapasitörleri	0.5 kg'dan az PCB içeren kapasitörler. Elektronik veya ısıma ekipmanları
Torpaklar	Katı atıklar
Yağ atıklar	PCB'lerle kirlenmiş yağlar
İnşaat ve yıkım kalıntıları	PCB içeren reçineli zemin materyalleri, sırlanmış maddeler ve kapasitörler
Üretim atıkları	Atık boyalar, cilalar, boya çamurları, PCB içeren sulu çamurlar, PCB içeren patlayıcı
Evsel atıklar	Floresan lamba gibi PCB içeren evsel atıklar

#### 2.4. PCB'lerle İlgili Yasal Düzenlemeler

PCB'ler veya PCB içeren atıklarla ilgili yasal düzenlemeler yeni yeni hayata geçirilmeye ve kanunlara dahil edilmeye başlanmıştır. Türkiye'de elektronik endüstrisinde PCB içeren hammaddelerin kullanımı 1980'lerde terkedilmiş olmasına rağmen daha önce ülkemize giren ve hala kullanımda olan elektronik ekipmanlar mevcuttur. Kullanım ömrünü tamamlayan ekipmanlar değişik şekillerde (hurdalıkta depolama, PCB yağlarının varillerle gömülmesi vb.) ülkemiz içinde bertaraf edilmiştir. 27.08.1995 tarihinde 22387 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği çerçevesinde kontrol altına alınmaya çalışılmıştır. Son olarak 14.03.2005 gün ve 25755 sayılı Resmi Gazete'de yönetmeliğin yeni düzenlenmiş hali yürürlüğe girmiştir. Ayrıca Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) Kalıcı Organik Kirleticilere (POP'lara) ilişkin Stockholm Sözleşmesi ([www.pops.int](http://www.pops.int)), 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe giren küresel nitelikli bir anlaşma ile insan sağlığını ve çevreyi Kalıcı Organik Kirletici (POP) Maddelerden korumak amacıyla sözleşmeye taraf bir ülke olarak Türkiye'nin 7. madde kapsamında bir Ulusal Uygulama Planı (NIP) geliştirmesi ve yürütmesi yükümlülüğü ortaya çıkmıştır. Buna göre her bir taraf ülke: (a) sözleşme kapsamındaki yükümlülüklerinin yerine getirilmesi için bir plan geliştirecek ve bu planı uygulamaya çalışacaktır; (b) Uygulama planını işbu Sözleşmenin yürürlüğe girmesini müteakip iki yıl içerisinde Taraf Ülkeler Konferansına ileticektir; (c) Uygulama planını dönemsel olarak ve Taraf Ülkeler Konferansı tarafından kararlaştırılacak bir mahiyette gözden geçirecek ve gerektiğinde güncelleyecektir. Bu sözleşmede Madde 3 (No 1 a i) Ek Cetvel A'da yer alan POP'lerin üretiminin yasaklanması ve (No:1 a ii) Ek Cetvel A'da yer alan POP'lerin ithalat ve ihracatının yasaklanması (No:1 b) Ek Cetvel B'de yer alan POP'lerin üretimin ve kullanımının sınırlandırılması başlıkları başta olmak üzere bir çok alt madde ile PCB'lere ilişkin yasaklamalar getirilmiştir. Bu sözleşmeye uygun olarak da Türkiye'de Dış Ticarete Standardizasyon Genel Tebliği (2004/6) Resmi Gazete 31 Aralık 2003 No: 25333 gibi yönetmelikler yayınlanmıştır. Son olarak özellikle PCB ve PCT (çokklorlu trifenil) İçeren Atıkların Kontrolü Yönetmeliği yayınlanma aşamasında olup taslak halindedir.



## 2.5. PCB'lerin Atmosferik Reaksiyonları

Bertaraf edildikleri veya depolandıkları bölgelerden buharlaşma, PCB içerikli materyallerin yakılması ve transformatör vb. maddelerin üretimi veya kullanımı esnasında meydana gelen kazalar gibi birçok yolla atmosfere karışabilen PCB'ler, taşınma, çökme ve giderim proseslerine maruz kalırlar. Ancak tabiatta birçok türde (congener) bulunabilen PCB'lerin hareketleri, taşınımları, etkileşimleri ve giderimleri türlerine göre farklılık gösterir. PCB'lerin atmosferik taşınımlarını etkileyen önemli faktörlerden biri bileşiğin parçalanmadan veya giderilmeden atmosferde geçirdiği süreyi ifade eden atmosferde kalış süreleridir (Panshin ve Hites 1994b).

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

$\tau$  : Atmosferik kalış süresi (yıl)

$\sigma_m$  : Karışım oranı ölçümlerinin standart sapması

Bu denklem, hava yoğunluğunun sabit olduğu ve iz gazların incelendiği durumlarda geçerlidir. Bu denklemin PCB'lere uygulanabilmesi için PCB'lerin troposferde tamamen dağıldığını kabul etmek ve en az bir yıl süre ile ölçüm yapmak gerekir çünkü PCB'ler suya, toprağa ve bitkilere çökelebildikleri gibi OH radikalleri ile homojen gaz-faz reaksiyonlarına da girebilirler. Panshin ve Hites (1994b) yaptıkları çalışmada PCB'leri atmosferde kalış sürelerinin 40-75 gün arasında değiştiğini belirtmişlerdir. PCB'ler kaynaklarından buharlaşıp atmosfere girdiklerinde gaz ve partikül faz arasında dengeye gelirler (Mandalakis ve ark. 2002, Panshin ve Hites 1994b).

PCB'ler diğer materyallerle temas ettiklerinde normal şartlarda kimyasal olarak inert özellik sergilerler. Ayrıca yüksek sıcaklık (300-400 °C), yüksek basınç ve sodyum hidroksit (NaOH) mevcudiyeti gibi sıra dışı şartlarda oksibifenillere hidrolize olurlar (Liu, 1991). Buna ek olarak, güçlü güneş ışınları PCB'leri parçalayarak fenolik materyallere ve çokklorlu dibenzofuranlara dönüştürebilirler (Erickson 1997). Yapılan

bir araştırmada hidroksil radikalleri reaksiyon kinetiklerine baskın olduğu durumlarda düşük moleköl ağırlıklı PCB'lerin yüksek moleköl ağırlıklı PCB'lerden daha fazla oranda giderildikleri belirlenmiştir (Sweetman ve Jones 2000).

PCB'ler polar olmayan hidrofobik bileşiklerdir (Pearson ve ark. 1996). Bu yapılarından dolayı suda az miktarda çözünürler. Genellikle PCB'lerin sudaki çözünürlükleri yapısında bulunan klor miktarına ters orantılı olarak azalır. Ancak bu kurala aykırı birkaç istisna durum vardır. Örneğin, dekaklorobifenil bileşiğı 2,2',3,3',4,4',5,5'-oktaklorobifenil bileşiğinden suda iki kat daha fazla çözünür. Aynı sayıda klor içeren PCB'ler bile bifenil halkasındaki dizilişlerine göre de farklı çözünürlüğe sahiptirler. Buna bağılı olarak PCB'lerin buharlaşma ısılarının da artan klor sayısı ile artması gerekirken bazı çalışmalarda bunun tersi durum gözlenmiştir (Panshin ve Hites 1994a).

Bazı araştırmacılar atmosferdeki PCB'lerin OH radikalleri ile tüketildiğini ileri sürmüşlerdir. Mandalakis ve ark. (2003), Yunanistan'ın Girit Adası'nda saatte bir yaptıkları örneklemede havadaki OH radikal konsantrasyonunun PCB konsantrasyonu ile ters orantılı olarak değıştığını tespit etmişlerdir. Buna benzer bir çalışma Totten ve ark. (2002) tarafından gerçekleştirilmiştir. Chicago, Baltimore ve Jersey City'de yapılan örneklemelemlerde düşük klor sayısına sahip PCB'lerin OH radikalleri ile daha çabuk tüketildiğini ortaya koymuşlardır.

## 2.6. PCB'lerin Atmosferik Konsantrasyonları

Atmosferik PCB konsantrasyonları uluslararası düzeyde 1970'lerden beri ölçülmektedir. Bazı araştırmacılar tarafından ölçülen atmosferik PCB konsantrasyonlarına göre yazın elde edilen değerler topraktaki veya diğer yer yüzündeki sorbentlerde bulunan PCB'lerin buharlaşmalarından dolayı kışın elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur (Taşdemir 1997). Ayrıca özellikle kentsel ve endüstriyel bölgelerdeki konsantrasyonlar da kırsal bölgelere göre oldukça yüksektir (Simcik ve ark. 1997). Tablo 2.6.1'de dünyanın bazı bölgelerinde ölçülen konsantrasyonlar özetlenmiştir. Kaynak farklılıklarına göre oldukça değişken değerler elde edilmiştir. Ayrıca atmosferdeki PCB konsantrasyonunun özellikle hava sıcaklığının yüksek olduğu

aylarda artış gösterdiği belirtilmiş ve bu da PCB içeren materyal ve ortamlardan meydana gelen buharlaşmaya bağlanmıştır (Carlson ve Hites 2005, Yeo ve ark. 2004).

**Tablo 2.6.1** PCB'lerin bazı bölgelerdeki atmosferik konsantrasyonları (pg/m<sup>3</sup>)

Bölge	Ölçüm Tarihi	Konsantrasyon (pg/m <sup>3</sup> )	Kaynak
Scania, Güney İsveç (Kentsel)	1992-1993	7	Backe ve ark. 2000
(Kırsal)		983	
Japonya (Kentsel)	1992 Yaz	0,67-1,22	Kurokawa ve ark. 1996
(Kırsal)	1992 Kış	0,92-2,68	
Atina, Yunanistan (Kentsel)	2000 Temmuz	344,9	Mandalakis ve ark. 2002
(Kıyı)		181,1	
Cumbria, UK (Kıyı)	1996-1997	318	Gevao ve ark. 1998
La Ferte J. Fransa (Kırsal)	1992-1993	280-5000	Chevreuil ve ark. 1996
Ontario, Kanada (Kırsal)	24-27 Nis. 2000	96-950	Gouin ve ark. 2002
Augsburg, Almanya (Kentsel)	1992-1993	86	Kaupp ve ark. 1996
	Temmuz 1999-	6,13-71,9	Yeo ve ark. 2003a
Ansung, Kore (Kırsal)	Haziran 2000		
Thessaloniki, Yunanistan (Kırsal)	Mart-Ekim 1999	0,5-29,2	Koimtzis ve ark. 2002
(Yarı kırsal)		0,5-15,6	
Girit Adası, Yunanistan (Akdeniz Kıyısı)	Nisan 1999-	35-163,8 (gaz)	Mandalakis ve
	Mart 2001	0,729-9,448 (partikül)	Stephanou, 2002
	1989-1990	2000-6000	Granier ve Chevreuil, 1997
Paris, Fransa (Kentsel)			
King George Island, Antartika (Yarı kırsal)	Aralık 1995-	37,4	Montone ve ark. 2003
	Şubat 1996		
Manchester, İngiltere (Kentsel)	Şubat 1998	370	Lohmann ve ark. 2000
(Kırsal)		85	
Madrid, İspanya (Kentsel)	Şubat 1998-	120-4300	Alonso ve Pastor 2003
	Haziran 1998		
Kattegat Denizi, İsveç (Kırsal)	Mayıs 1991	3300	Sundqvist ve ark. 2004
	Haziran 1996	6800	
Kap Arkona, Baltık Denizi, Almanya	Mart-Haziran 1999	8,99 (gaz+partikül)	Bruhn ve ark. 2003
Chicago, ABD (Kentsel)	1990-1998	1600 (ortalama)	Simcik ve ark. 1999
New York Harbor, ABD	Temmuz 1998	3145,5 (Gaz)	Totten ve ark. 2001
Raritan Körfezi, ABD		1036,33 (Gaz)	
Stokholm, İsveç (Kentsel)	1991-1996	3300-6800	Ishaq ve ark. 2003
	Ağustos-Eylül 2002	421 (gaz)	Gambaro ve ark. 2004
Venice Lagoon (Kentsel)	Ocak, 2001	11 (partikül)	
		0,04-103 (partikül)	Biterna ve Voutsas 2005
Eordea, Yunanistan (Endüstriyel)	Haziran, 2001		
	Nisan 1999-	252 (gaz+partikül)	Harrad ve Mao 2004
Elm Road, İngiltere (Yarı kırsal)	Temmuz 2000		
	Mart 2002-	62-250 (gaz+partikül)	Kim ve Masunaga 2005
Yokohama, Japonya (Kentsel)	Şubat 2003		
Atlantik Okyanusu (Okyanus hava örn.)	Kasım 1995	52,6-985 (gaz+partikül)	Montone ve ark. 2005
	Haziran 2001	1900 (gaz)	Wethington ve
Milwaukee, ABD (Kentsel)		50 (part.)	Hornbuckle 2005
	Ocak 2001- Şubat 2001	12-360 (gaz+partikül)	Jaward ve ark. 2004
Hollanda-G.Afrika (Okyanus)	Haziran 1995-	1820 (gaz)	Taşdemir ve ark. 2004a
Chicago, ABD (Kentsel)	Ekim 1995	90 (partikül)	

PCB'ler atmosferde gaz ve partikül fazlarda bulunabilmelerine rağmen çoğunlukla gaz fazda kalırlar. Bu durum yapılan bir çok çalışma ile tespit edilmiştir ve bazı çalışmalar Tablo 2.6.2'de özetlenmiştir.

**Tablo 2.6.2** PCB'lerin atmosferdeki gaz ve partikül faz yüzdeleri

Gaz (%)	Partikül (%)	Bölge	Kaynak
99	1	Atina, Yunanistan	Mandalakis ve ark. 2002
97	3	Venice Lagoon, İtalya	Gambaro ve ark. 2004
90	10	Ansung, Güney Kore	Yeo ve ark. 2003a
98	2	Milwaki, ABD	Wethington ve Hornbuckle 2005
95	5	Chicago, ABD	Taşdemir ve ark. 2004a
87	13	Michigan Gölü, ABD	Murphy ve Rzeszutko 1977
61	39	Güney Tayvan	Chen ve ark. 1996
92	8	Ontario, Kanada	Bidleman 1988

YUOB'lerin buldukları ortamlardan sıcaklık etkisiyle buharlaşmaları atmosferdeki konsantrasyon seviyelerinde rol oynar. Gaz fazdaki konsantrasyonların sıcaklık değişimi ile nasıl bir ilişki gösterdikleri genellikle Clausius-Clapeyron eşitliği ile araştırılır (Carlson ve Hites 2005, Sofuoğlu ve ark. 2001, Lee ve Jones 1999). Atmosferdeki YUOB'lerin büyük çoğunluğu özellikle PCB'ler gaz fazda olup genellikle kirli ortamlardan meydana gelen buharlaşmaya bağlı olarak artış göstermektedir (Kim ve Masunaga 2005, Taşdemir ve ark. 2004a, Simcik ve ark. 1997, Murphy ve ark. 1985). Buharlaşma miktarının ise hava sıcaklığı ile ilişkisinin olduğu beklenmektedir. “2” No'lu denklemde, sıcaklık ve gaz faz konsantrasyonunu ifade eden kısmi basınç kullanılmaktadır. Bu denklemde PCB'lerin gaz faz konsantrasyonları (P, atm) ve sıcaklık (T, °K) ile  $\ln P - \ln(1/T)$  şeklinde ilişkilendirilmiştir (Carlson ve Hites 2005, Sofuoğlu ve ark. 2001, Lee ve Jones 1999).

$$\ln P = \frac{m}{T} + b \quad (2)$$

Eğimi ifade eden “m” değeri ve kesme noktasını gösteren “b” değeri, incelenen yarı uçucu organik bileşiğin atmosferdeki denge durumu ve kaynakların mesafesi hakkında bilgi vermektedir (Sofuoğlu ve ark. 2001).

## 2.7. PCB'lerin Gaz/Partikül Dağılımları

YUOB'lerin gaz/partikül faz dağılımları, bu bileşiklerin atmosferde taşınım, davranış, kalış süresi ve giderim proseslerini doğrudan etkiler (Naumova ve ark., 2003, Falconer ve Harner 2000, Kömp ve McLachlan 2000). Bundan dolayı birçok araştırmacı gaz/partikül dağılımlarının modelleme ile tahmin edilmesi üzerine çalışmalar yapmıştır (Vardar ve ark. 2004, Halsall ve ark. 2001, Lazaridis 1999, Lee ve Jones 1999, Pankow 1998, Goss ve Schwarzenbach 1998, Simcik ve ark. 1998, Finizio ve ark. 1997, Pankow ve Bidleman, 1992).

YUOB'lerin gaz ve partikül fazlardaki dağılımları ya yüzeysel adsorpsiyonla ya da organik madde içine absorpsiyonla açıklanmaktadır (Simcik ve ark. 1998, Falconer ve ark.1995, Pankow 1994, Pankow ve ark. 1993). Her iki yaklaşım da toplam askıda katı madde (PM) ile normalize edilmiş dağılım katsayısı  $K_p$ 'yi soğutulmuş sıvı buhar basıncı  $P_L^o$  ile ilişkilendirir. Adsorpsiyon yaklaşımı aşağıdaki "3" No'lu denklem ile açıklanır (Lazaridis 1999, Pankow 1998, Simcik ve ark. 1998):

$$K_p = \frac{F / TSP}{A} = \frac{N_s a_{PM} T_e^{(Q_1 - Q_v) / RT}}{2133 P_L^o} \quad (3)$$

- $K_p$  : Gaz/partikül faz dağılım katsayısı ( $m^3/\mu g$ )  
 TSP : Toplam askıda katı madde konsantrasyonu ( $\mu g/m^3$ )  
 F : Filtrede tutulan ve PM ile ilişkili kirletici konsantrasyonu ( $ng/m^3$ )  
 A : Adsorplayıcı madde üzerinde tutulan kirletici konsantrasyonu ( $ng/m^3$ )  
 $N_s$  : Adsorpsiyon bölgesinin yüzey alanı konsantrasyonu ( $mol/cm^2$ )  
 $a_{PM}$  : PM'nin yüzey alanı ( $cm^2/\mu g$ )  
 T : Sıcaklık ( $^oK$ )  
 R : Molar gaz sabiti ( $8.314 \times 10^{-3} kJ/^oK.mol$ )  
 $Q_1$  : Desorpsiyon entalpisi ( $kJ/mol$ )  
 $Q_v$  : Buharlaşma entalpisi ( $kJ/mol$ )  
 $P_L^o$  : Aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (Pa)

Absorpsiyon yaklaşımı ise "4" No'lu denklem ile açıklanabilir (Vardar ve ark. 2004, Pankow 1998, Simcik ve ark. 1998):

$$K_p = \frac{F/TSP}{A} = \frac{f_{om} 760RT}{MW_{om} \zeta P_L^o 10^6} \quad (4)$$

- $f_{om}$  : PM üzerindeki organik madde fraksiyonu  
 $MW_{om}$  : Organik maddenin molekül ağırlığı (g/mol)  
 $P_L^o$  : Aşırı soğutulmuş sıvı buhar basıncı (Pa)  
 $\zeta$  : Organik madde içinde absorblanan kirleticinin aktivite katsayısı

### 2.7.1. Junge-Pankow Modeli

Gazların aerosol yüzeyine doğru gerçekleşen tersinir adsorpsiyonunu tahmin etmek üzere Junge-Pankow modeli geliştirilmiş ve aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir (Pankow ve ark. 1993, Pankow 1994, Falconer ve ark. 1995, Taşdemir 1997):

$$\phi = \frac{c\theta}{(P_L^o + c\theta)} \quad (5)$$

$\phi$ : Aerosol yüzeyine adsorbe olan kirleticinin toplam atmosferik konsantrasyon fraksiyonu

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

$\theta$ : Aerosol yüzeyindeki adsorpsiyona elverişli yüzey alanı (cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> hava)

Bu modelin temeli,  $\theta$  ve  $P_L^o$  ile ilişkili olan Langmuir izotermine dayanmaktadır (Cotham ve Bidleman 1992). Aynı araştırmacılar  $\theta$  değerinin kentsel havada  $1,1 \times 10^{-5}$ , ortalama ortam konsantrasyonu olarak (background)  $1,5 \times 10^{-6}$  ve temiz kıtasal havada ise  $4,2 \times 10^{-7}$  alınarak hesaplamalarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Falconer ve ark. (1995), partikül fraksiyonunu aynı zamanda “6” No’lu denklemdeki gibi gaz ve partikül fazdaki kirletici konsantrasyonlarını kullanarak ifade etmişlerdir:

$$\phi = \frac{C_p}{(C_p + C_g)} \quad (6)$$

Buna göre  $C_p$  partikül fazdaki kirletici konsantrasyonunu ( $\text{ng/m}^3$ ),  $C_g$  ise gaz fazdaki kirletici konsantrasyonunu ( $\text{ng/m}^3$ ) ifade etmektedir.

### 2.7.2. Log $K_p$ - Log $P_L^o$

YUOB'lerin herhangi bir zaman periyodunda partiküller üzerine sorpsiyonunu açıklamak üzere "7" No'lu denklem başarıyla uygulanmaktadır (Mandalakis ve ark. 2002, Simcik ve ark. 1998, Pankow ve Bidleman 1992).  $P_L^o$  değerleri araştırmacılar tarafından "8" No'lu denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir. Bu denklemde sıcaklığa bağlı basınç değeri elde edilirken  $m_L$  ve  $b_L$  değerlerine ihtiyaç duyulur ki bunlar da sırasıyla eğim ve kesme noktası değerlerini ifade ederler. Eğim ( $m_L$ ) ve kesme noktası ( $b_L$ ) değerleri ise Falconer ve ark. (1995) tarafından 180 PCB türü için hesaplanmış ve rapor edilmiştir (Ek I):

$$\log K_p = m_r \log P_L^o + b_r \quad (7)$$

$$\text{Log } P_L^o = m_L/T + b_L \quad (8)$$

Bu denklemin yanı sıra  $P_L^o$  değeri, kristalin katısının buhar basıncı ( $P_S^o$ ) kullanılarak da "9" No'lu denklem yardımıyla hesaplanabilir. Bu denklemde  $T_m$  erime sıcaklığını gösterirken  $T$  ortam sıcaklığını ( $^{\circ}\text{K}$ ) ifade eder.

$$P_L^o = P_S^o \exp(6,8(T_m - T)/T) \quad (9)$$

Denge durumunda "7" No'lu denklemden elde edilen  $m_r$  eğim değerinin aşağıdaki varsayımlar göz önünde bulundurularak -1'e yakın olduğu kabul edilir (Simcik ve ark. 1998):

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

### 2.7.3. Log $K_p$ - Log $K_{OA}$

Log $K_p$ -log $P_L^o$  ilişkisinin yaygın kullanımına ve  $K_p$ 'nin tahmin edilmesinde başarı ile kullanılabilecekleri belirtilse de kimi araştırmacılar tarafından bu ilişkinin bazı bileşik sınıfları için uyumsuz olabileceği ileri sürülmüş ve oktanol-hava katsayısının daha verimli bir şekilde kullanılacağı belirtilmiştir (Falconer ve Harner 2000, Harner ve Bidleman 1998). Bazı araştırmacılar oktanol-hava dağılım katsayısının ( $K_{OA}$ ) atmosfer ile organik fazlar arasında tanımlayıcı bir anahtar olduğunu ve bu modelin kalıcı organik kirleticilerin yüzey-hava arasında başarıyla uygulandığını belirtmişlerdir (Xiao ve Wania 1999, Chen ve ark. 2003).  $K_p$  ve  $K_{OA}$  arasında "10" No'lu denklemdeki ilişki kullanılarak PCB'lerin gaz/partikül dağılımı hakkında bilgi edinilebilmektedir:

$$\log K_p = m \log K_{OA} + b \quad (10)$$

Adsorpsiyon ve absorpsiyon gibi iki temel prosese dayandırılan dağılım katsayısının  $K_{OA}$  ile olan ilişkisinin araştırılması absorpsiyonun baskın olduğu durumda daha uygun sonuçlar vermiştir (Vardar ve ark. 2004).  $K_p$  dağılım katsayısının tahmininin "11" No'lu denklem yardımıyla da gerçekleştirilebileceği ifade edilmiştir (Finizio ve ark. 1997, Harner ve Bidleman 1998).

$$K_p = \frac{f_{OM} MW_{OCT} \zeta_{OCT}}{\rho_{OCT} MW_{OM} \zeta_{OM} \times 10_{12}} K_{OA} \quad (11)$$

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

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



$MW_{OM}$	: Organik maddenin mol ağırlığı (g/mol)
$\zeta_{OCT}$	: Oktanoldeki absorplayıcı bileşiğin aktivite katsayısı
$\zeta_{OM}$	: Organik madde içindeki bileşiğin aktivite katsayısı
$\rho_{OCT}$	: Oktanolün yoğunluğu (0,82 kg/l)

Yukarıdaki denklemde  $\zeta_{OCT}/\zeta_{OM}$  ve  $MW_{OCT}/ MW_{OM}$  oranlarının 1'e eşit oldukları kabul edilirse denklem aşağıdaki "12" No'lu denklem şeklinde ifade edilebilir.

$$\log K_P = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11,91 \quad (12)$$

$K_{OA}$  değerleri ise her PCB türü için daha önce belirlenmiş olan  $K_{OW}$  (oktanol-su katsayısı) kullanılarak "13" No'lu denklem vasıtasıyla veya A, B katsayıları kullanılarak "14" No'lu denklem yardımıyla hesaplanabilir.

$$K_{OA} = \frac{K_{OW} RT}{H} \quad (13)$$

$$\log K_{OA} = A + \frac{B}{T} \quad (14)$$

"13" No'lu denklemde R, ideal gaz sabiti, T, ortam hava sıcaklığı, H ise Henry katsayısını ifade etmektedir.  $K_{OW}$  katsayıları her PCB türü için Mackay ve ark. (1992) tarafından yayınlanmışken H değerleri ise Bamford ve ark. (2000) tarafından literatüre kazandırılmıştır. "14" No'lu denklemdeki A, B katsayıları için her PCB türüne ait katsayılar şu ana kadar mevcut olmayıp bazı PCB türleri için Harner ve Bidleman (1996) tarafından rapor edilmiştir.

PCB'ler için  $\log K_P$  &  $\log P_L^0$  ve  $\log K_P$  &  $\log K_{OA}$  denklemleri uygulanarak elde edilen  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri Tablo 2.7.1'de özetlenmiştir.

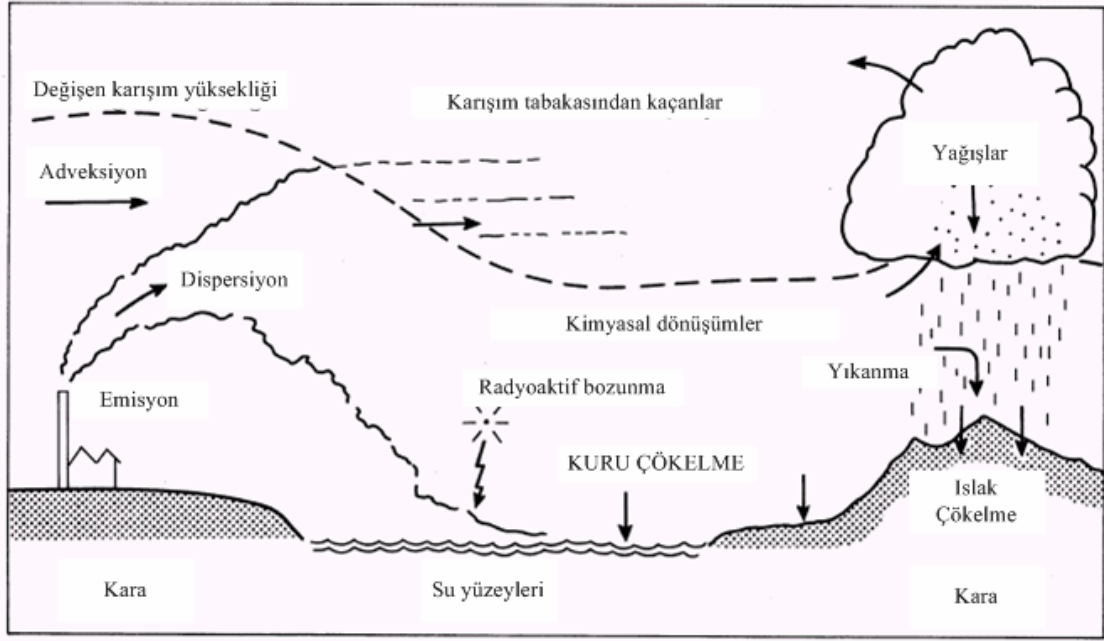
**Tablo 2.7.1** PCB'ler için elde edilen bazı  $m_r$  ve  $b_r$  değerleri

Log $K_p$ & Log $P_L^o$ (Adsorpsiyon)		Log $K_p$ & Log $K_{OA}$ (Absorpsiyon)		Kaynak
$m_r$	$b_r$	$m_r$	$b_r$	
-0,77	-5,1	0,65	-9,0	Lohmann ve ark. 2000
-0,72	-5,18	0,55	-8,23	Finizio ve ark. 1997
-0,51	-4,35	-	-	Simcik ve ark. 1998
-0,6	-5,16	0,64	-8,91	Kaupp ve McLachlan 1999
-0,97	-5,68	0,74	-9,95	Falconer ve Harner 2000
-0,32	-3,84	-	-	Mandalakis ve Stephanou 2002

## 2.8. PCB'lerin Çökelmeleri

Bilindiği gibi atmosfere verilen kirleticiler, değişik mesafelere taşınırlar ve yüzeysel sulara veya karasal yüzeylere çökürler (Baker ve Eisenreich, 1990). Kirleticilerin atmosferden yeryüzüne inmeleri ıslak ve kuru çökelden ibaret olan atmosferik çökelle meydana gelir. Atmosferik çökelle PCB'lerin uzak bölgelere ulaşır o bölgelerin kirlenmelerine sebep olan en önemli kaynaklardan biridir. Büyük molekül ağırlığına sahip bileşikler veya partiküllere tutunmuş bileşikler kuru çökelle ile atmosferden kolayca giderilirken, düşük molekül ağırlıklı bileşikler veya gaz fazdaki bileşikler ancak ıslak çökelle (yağmur, kar, sis) ile yeryüzüne inerler (Odabaşı ve ark. 1999). Ayrıca YUOB'ler su yüzeyine temas ederek absorpsiyona uğrar ve su ortamına geçerler (Taşdemir ve ark. 2005a, Jurado ve ark. 2004, Park ve ark. 2001, Franz ve ark. 1998). YUOB'ler çökelle miktarları maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, meteorolojik faktörlere ve temas edilen yüzey özelliklerine bağlı olarak değişim gösterir (Finlayson-Pitts ve Pitts 1986).

Atmosferik çökelle süreci temelde kuru ve ıslak çökelle olarak iki prosesten oluşsa da diğer etkili mekanizmalar Şekil 2.8.1'de özetlenmiştir. Bu çalışmada kuru çökelle esas alındığı için ıslak çökelden kısaca bahsedilmiştir.



Şekil 2.8.1 Atmosferik çökeltme süreci

### 2.8.1. Islak Çökeltme

Islak çökeltme kuru çökeltmeye oranla literatürde daha çok yer bulan konular arasındadır. Bunun sebebi kuru çökeltme çalışmalarına göre örnek toplamanın daha kolay olmasıdır. Islak çökeltme kirleticilerin yağış sırasında kar veya yağmur tarafından absorpsiyonu ve yüzeye çöken sis veya çığ bulutları aracılığıyla meydana gelen kütle transferini içine alan kombine bir süreçtir (Taşdemir 1997). Islak çökeltme mekanizması partikül ve gaz kirleticiler için farklılık gösterir. Reaktif özelliği bulunmayan gaz bileşikler yağmur içine Henry yasasının denge teorisi gereğince absorbe olurlar, ancak partikül kirleticilerin giderim mekanizması partikülün fiziksel ve kimyasal özelliğinin yanında meteorolojik şartlara da bağlılığından dolayı daha karmaşıktır (Gaga 2004).

### 2.8.2. Kuru Çökeltme

Kuru çökeltme, yağış, sis vb. çökeltici etkenlerin bulunmadığı hava koşullarında gaz ve/veya partikül haldeki kirleticilerin taşınıp yeryüzüne birikmesi sürecidir. Kuru çökeltme, kompleks ve tersinir bir süreçtir ve gaz transferi ve sorpsiyondan doğrudan

etkilenir (Taşdemir 1997). Kuru çökelmenin miktarı atmosferdeki kirletici konsantrasyonu ve karakteristikleri, atmosfer şartları ve çökeltme yüzeyiyle ilişkilidir (Taşdemir 1997, Gustafson ve Dickhut 1997, Hoff ve ark. 1992a).

Kuru çökeltme süreci üç basamağı kapsar: aerodinamik taşınma, sınır tabakası taşınması ve alıcı yüzeyler ile kirletici arasındaki etkileşimler. Birinci basamak, kirleticinin serbest atmosferden yüzeye yakın laminar benzeri alt tabakaya ani taşınmasını içerir; ikinci basamak ise alt tabaka içindeki hareketi açıklar; yüzey tabakası ile kirletici arasındaki kimyasal ve fiziksel etkileşim ise üçüncü basamağı teşkil eder (Lee ve ark. 1996).

Gaz/partikül dağılımı YUOB'lerin çökeltme davranışlarını doğrudan etkiler. Geniş bir buhar basıncı aralığına (  $10^{-4}$ - $10^{-11}$  atm) sahip olmaları ve kalıcı özellikte olmaları YUOB'lerin kaynaklarından çok daha uzak mesafelere taşınabildiklerini göstermektedir (Gevao ve ark. 1998). YUOB'ler atmosferik çökeltme ile temiz su ve toprak yüzeylerine çökeltmek bu ortamların da kirlenmesine sebep olurlar. Amerika'da yapılan bir araştırmada Büyük Göller'e (Great Lakes) giren toplam PCB miktarının %50'den fazlasının atmosferik taşınma ile gerçekleştiği belirtilmiştir (Taşdemir ve ark. 2005a, Jeremiason ve ark. 1994, Achman ve ark. 1993). Yüzeysel suların atmosferik çökeltmeye karşı savunmasız olmalarından dolayı kolayca kirlenebilecekleri ve besin zinciri yoluyla insan ve diğer canlılar için tehlikeli boyutlara ulaşabilecekleri kaçınılmazdır. Bunun öneminin daha iyi anlaşılmasıyla birlikte bilimsel literatürdeki PCB çökeltme verileri gün geçtikçe artış göstermektedir.

Kuru çökeltme, değerlendirme ve ölçüm bakımından zorluklar teşkil etmektedir. Kuru çökeltme akısı doğrudan ölçüm, kütle dengesi modeli veya çökeltim hızı ve konsantrasyon değeri kullanılarak "15" No'lu denklem uyarınca hesaplanabilir.

$$F = CxV_d \quad (15)$$

C: Kirletici konsantrasyonu (ng/m<sup>3</sup>)

F: Kuru çökeltme akısı (ng/m<sup>2</sup>-gün)

V<sub>d</sub>: Çökeltme hızı (m/gün)

Kütle dengesi modeli ile kuru çökeltme akısının tespiti bir su ortamına giren ve çıkan kirleticilere ait tüm değerler kullanılarak sağlanabilir. Nehirlerden, yer altı sularından, atmosferik ıslak ve kuru çökeltmeden, sedimentlerden ve bentik kaynaklardan gelen kirletici miktarları ile buharlaşma, gölden dışarı doğru gerçekleşen akışlar, kimyasal veya biyolojik parçalanma, sedimentasyon ve yer altı suyuna karışım ile ortamı terk eden kirletici miktarları arasındaki denge kullanılarak kuru çökeltme akısı tahmin edilebilir.

Üçüncü yöntem ise belli bir alana belirli bir zaman aralığında çöken partiküllerin miktarının doğrudan ölçülerek kuru çökeltme akısını tespit etmektir. Kuru çökeltme akısını tespit etmek üzere yapılan çalışmalar tüm araştırmacıların üzerinde uzlaştığı bir örnekleme ve analiz yönteminin bulunmadığını göstermektedir (Lee ve ark. 1996). Kütle dengesini ve modellemeyi içine alan değişik kuru çökeltme yaklaşımlarına ek olarak yüzeylerin doğrudan atmosfere maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilen laboratuvar teknikleri de mevcuttur (Granier ve Chevreuil 1997). Bunların içinde en yaygın olanları toz toplama kapları, cam elyaf filtreler (glass fiber filters), Petri kapları, su yüzeyleri, frizbi şeklinde metal yapraklar (foils) ve gres yağı, mineral yağ, gliserin gibi YUOB'lerin tutulduktan sonra tekrar atmosfere kaçmasını önleyici materyaller sürülen alüminyum veya cam plakalardır (Franz ve ark. 1998). Doğal çökeltmeyi temsil etmesi açısından su yüzeyi diğer çoğu yapay yüzeylerden farklı olarak gaz fazındaki kirleticilerin de tutulmasını sağlar (Taşdemir 2000). Bu metotlar içinde en uygun olanların kirleticilerin tutulduğu yüzeyden rüzgar gibi etkilerle tekrar havalanma imkanının bulunmayacağı metotlar olduğu savunulmuştur (van Drooge ve ark. 2001, Granier ve Chevreuil 1997, Lee ve ark. 1996). Bunların dışında Ogura ve ark. (2001) ise, paslanmaz çelik kap kullanıp içine yaklaşık 3 L saf su ilave etmişler ve örnekleme bu şekilde yapmayı tercih etmişlerdir.

### **2.8.3. Kuru Çökeltme Hızı**

PCB'lerin kuru çökeltme hızlarının tespiti, eş zamanlı olarak ölçülen partikül faz konsantrasyonlarına ve akı miktarına dayanır. "15" No'lu denklem gereği ölçülen akı miktarının ölçülen konsantrasyon değerine bölümü ile kuru çökeltme hızı hesaplanabilir. Bazı araştırmacılar tarafından PCB'ler için kuru çökeltme hızları tespit edilmiştir

(Taşdemir ve Holsen 2005, Taşdemir ve ark. 2004b, Franz ve ark. 1998, Doskey ve Andren 1981) (Tablo 2.8.1). Kaba partiküllerin çökme hızları ağırlıkla çökelmelerinden dolayı daha kolay tespit edilirken ince partiküllerde bu durum zorlaşmaktadır. Çünkü küçük partiküller ( $<0.1\mu\text{m}$ ) için Brownian hareket çökme hızına baskındır, yani büyük partiküllerin ( $>1\mu\text{m}$ ) hareketi partikül boyutu ile artan çökme etkileri ile kontrol edilir. Orta boyuttaki partiküller ( $0.1 < d_p < 1\mu\text{m}$ ) ise belirlenmesi kolay olmayan sıkışma ve engelleme etkilerinin altındadır (Taşdemir, 1997). Bu orta boyuttaki partiküllerin çökelmeleri Brownian hareket ve ağırlıklı çökme etkilerinden dolayı kolayca tahmin edilemezler (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986). Kuru çökme hızı pürüzlülük, yükseklik, kararlılık, rüzgar hızı, bileşiğin türü, kesme ve ivme kuvvetleri, yüzeysel elektrik yükü ve partikül boyut dağılımı gibi faktörlere bağlı olduğu için güvenilir bir şekilde tespit edilmesi zordur; dolayısıyla da değişken çökeltim hızları literatürde yer almıştır (Taşdemir ve Holsen 2005, Pryor ve Barthelme 2000, Franz ve ark. 1998, Finlayson-Pitts ve Pitts 1986). Genel olarak, PCB'lerin kuru çökme hızlarının PCB türünün içerdiği klor seviyesiyle ilişkili olduğu yani klor sayısının artmasıyla çökme eğiliminin arttığı belirtilmiştir (Lee ve ark. 1996, Bidleman ve ark. 1981).

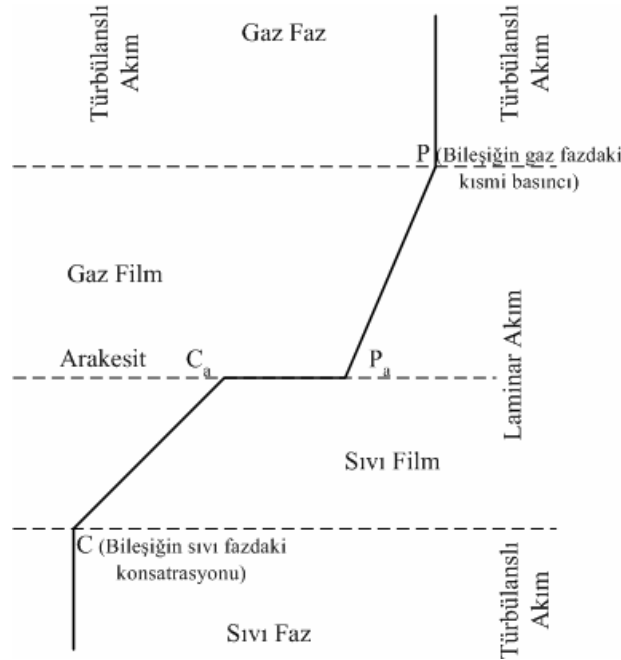
**Tablo 2.8.1** PCB'lerin kuru çökme hızları

$V_d$ (cm/s)	Bölge	Metot	Kaynak
5,2	Chicago, IL, ABD	Gresli yüzey	Taşdemir ve ark. 2004
4,2	Chicago, IL, ABD	Su yüzeyi örnekleyicisi	Taşdemir ve Holsen, 2005
4,4-7,2	Güney Havan, ABD	Gresli yüzey	Franz ve ark. 1998
0,09-0,58	Taynan, Tayvan	Silikon gresli alüminyum yüzey	Lee ve ark. 1996
0,12	Paris, Fransa	Hesaplama	Granier ve Chevreuil, 1997
5,0	Chicago, IL, ABD	Gresli yüzey	Holsen ve ark. 1991
0,5	Michigan Gölü, ABD	Hesaplama	Doskey and Andren, 1981

#### 2.8.4. Hava-Su Arakesitindeki Geçiş Akısı

YUOB'lerin su-hava ortamları arasındaki hareketi atmosferdeki konsantrasyonları ve giderimleri bakımında önemli bir prosestir. Kimyasalların su-hava arakesitindeki hareketi buharlaşma, absorpsiyon, partiküllerle birlikte kuru çökme,

yağmur veya karla ıslak çökme, spreyle taşınma ve doğal temizlenme gibi proseslerle gerçekleşir (Gustafson ve Dickhut 1997). Bu konuda önemli çalışmalar yapılmış ve göllerdeki kütle dengesinin büyük oranda bu geçişlere bağlı olduğu belirlenmiştir (Gevao ve ark. 1998). Hava-su arakesitinde meydana gelen net akı miktarı bileşiğin özellikleri ve sudaki ve havadaki konsantrasyonu ile ilişkilidir. Gaz fazdaki PCB'lerin kuru çökme prosesiyle su yüzeyine temas haline gelip, su yüzeyi tabakasında gerçekleşen gaz değişim prosesi sayesinde su ortamına girmesi iki-film modeli ile açıklanmış ve su ortamına doğru gerçekleşebilecek PCB akısı tahmin edilmeye çalışılmıştır (Şekil 2.8.2). "16" No'lu denklem iki-film modeli olarak bilinir ve hava/su arakesitinde durgun bir tabakanın olduğunu kabul eder (Totten ve ark. 2003, Park ve ark. 2001, Gevao ve ark. 1998, Taşdemir 1997). Bu modele göre, bileşiklerin hava-su ortamından moleküler difüzyonları iki ince film tabakası tarafından kontrol edilirken türbülanslı hacimsel karışımın geçiş etkisi olmaz (Schwarzenbach ve ark. 1993, Thibodeaux 1979). Ayrıca kirleticilerin hava-su ara yüzeyinin her iki tarafında bulunduğu kabul edilen tabakalardan geçişi veya difüzyon yeteneği de transferi kontrol eden diğer bir parametredir (Totten ve ark. 2003).



**Şekil 2.8.2** İki-film teorisi ile gaz transferinin şematik gösterimi

$$F = K_H (C_H - C_H^*) = K_S (C_S - C_S^*) \quad (16)$$

$$C_H^* = \frac{C_S H}{RT} \quad C_S^* = \frac{C_H RT}{H} \quad (17)$$

- F : Net akı (ng/m<sup>2</sup>-gün)  
 K<sub>H</sub> : Gaz (hava) fazdaki toplam kütle transfer katsayısı (m/gün)  
 K<sub>S</sub> : Sıvı (su) fazdaki toplam kütle transfer katsayısı (m/gün)  
 C<sub>H</sub><sup>\*</sup> : Sıvı fazdaki konsantrasyonun gaz fazda beklenen konsantrasyon değeri (ng/m<sup>3</sup>)  
 C<sub>H</sub> : Gaz fazdaki kirletici konsantrasyonu (ng/m<sup>3</sup>)  
 C<sub>S</sub><sup>\*</sup> : Gaz fazdaki kısmi basıncın sıvı fazda beklenen konsantrasyon değeri (ng/m<sup>3</sup>)  
 C<sub>S</sub> : Sıvı fazdaki kirletici konsantrasyonu (ng/m<sup>3</sup>)  
 R : Molar gaz sabiti (8.2x10<sup>-5</sup> atm.m<sup>3</sup>/mol- °K)  
 H : Henry katsayısı (atm.m<sup>3</sup>/mol)  
 T : Sıcaklık (°K)

Yukarıda verilen denklemler gereği atmosferik gaz faz PCB konsantrasyonu ve daha önce araştırmacılar tarafından tespit edilen kütle transfer katsayıları kullanılarak su yüzeyinde gerçekleşebilecek değişim akısı tahmin edilebilir (Taşdemir ve ark. 2005a, Park ve ark. 2001, Odabaşı ve ark. 2001, Totten ve ark. 2003, Gevao ve ark. 1998). Daha önce ölçülen veya hesaplama ile tahmin edilen PCB değişim akıları Tablo 2.8.2'de verilmiştir.

**Tablo 2.8.2** PCB'lerin su-hava arakesit değişim akıları

Akı (ng/m <sup>2</sup> -gün)	Bölge	Metot	Kaynak
-13 to -1300	Mişigan Gölü ABD	Su-hava ölçümü	Achman ve ark. 1993
-47	Baykal Gölü, Rusya	Su-hava ölçümü	McConnell ve ark. 1996
-76	Kattegat Denizi İsveç	Su-hava ölçümü	Sundqvist ve ark. 2004
-70 to -360	Esthwaite Nehri, İngiltere	Su-hava ölçümü	Gevao ve ark. 1998
-32 to +59	Mişigan Gölü ABD	Su-hava ölçümü	Zhang ve ark. 1999
-19 to -350	Baltimore Körfezi, ABD	Su-hava ölçümü	Bamford ve ark. 2002
+260 to -2700	Raritan Körfezi ABD	Su-hava ölçümü	Totten ve ark. 2001
830	Chicago, IL ABD	SYÖ	Taşdemir ve ark. 2005a

SYÖ: Su yüzeyi örnekleyicisi. Negatif değerler buharlaşmayı, pozitif değerler ise çökelmeyi ifade eder.



PCB'ler için su-hava değişimini tahmin edebilmek için kullanılacak olan Henry (H) katsayısının doğru seçilmesi ve çalışılan sıcaklıktaki düzeltmesinin yapılması gerekmektedir. Aksi halde hesaplanan değişim oranları yanlış sonuçlanabilir. H katsayısı, PCB'lerin içerdęi klor sayısına ve sıcaklığa göre değişim gösterir (Gevao ve ark. 1998). Bundan dolayı araştırmacılar, sıcaklığın etkisini ortaya koyabilmek için aşağıdaki "18" No'lu denklemini kullanmayı tercih etmişlerdir (Park ve ark. 2002):

$$\log H_T = \log H_{298} + \frac{\Delta H_w}{2,303R(298)} - \frac{\Delta H_w}{2,303RT} \quad (18)$$

$\Delta H_w$  : Buharlaşma entalpisi (kJ/mol)

R : İdeal gaz sabiti ( $8,314 \times 10^{-4}$  kJ/°K-mol)

Su-hava değişim akısını tahmin etmede kullanılacak kütle transfer katsayısının ( $K_H$ ) belirlenmesi zahmetli çalışmalar gerektirdiğinden modelleme ile belirlenen katsayıların kullanılması tercih edilmiştir. Bu konuyla ilgili ayrıntılı bilgiler kütle transfer katsayısı bölümünde verilmiştir.

### 2.8.5. Kütle Transfer Katsayısı (KTK)

Su-hava veya başka bir deyişle sıvı-gaz ortamlar arasındaki kütle hareketini açıklayan iki-film modeli temelde iki ortam arasındaki konsantrasyon farkına dayanır. Daha önce verilen "16" No'lu denkleme göre iki ortam arasında bileşiğin değişim akısı kütle transfer katsayısı (KTK) nispetinde gerçekteşir. KTK her iki faz için farklı ifade edilir ( $K_H$ ,  $K_S$ ) ve tekil KTK ( $k_h$  ve  $k_s$ ) değerlerinin kombinasyonundan oluşur (Schwarzenbach ve ark. 1993, Thibodeaux 1979). Su-hava değişim akısının hesabında bu katsayılardan birinin kullanılması yeterlidir. Ancak, daha önce de belirtildiği gibi her bileşik için bu katsayıların ölçümlerle ortaya konması güç olduğundan değişim akısının hesaplama yoluyla elde edilmesinde aşağıdaki denklemlerden yararlanır. Bu denklemlerde kullanılan gaz ve sıvıdaki bireysel kütle transfer katsayıları ( $k_h$  ve  $k_s$ ) sırasıyla su buharı konsantrasyonu ve oksijen konsantrasyonu ölçülerek tespit edilebilir. Buna ek olarak bazı araştırmacılar tarafından verilen ve rüzgar hızına ve moleküler

difüzyon katsayısı ve kinematik viskozite ile ilişkili olan Schmidt (Sc) sayısına bağlı olan formüllerle de hesaplanabilir (Gustafson ve Dickhut 1997).

$$\frac{1}{K_H} = \frac{1}{k_h} + \frac{H}{k_s RT} \quad (19)$$

$$k_h = 0.001 + 0.0462(U^*)(Sc_h)^{-0.67} \quad (20)$$

$$k_s = 1 \times 10^{-6} + 34.1 \times 10^{-4}(U^*)(Sc_s)^{-0.5} \quad (21)$$

$$k_s = 1 \times 10^{-6} + 144 \times 10^{-4}(U^*)(Sc_s)^{-0.5} \quad (22)$$

$$U^* = U_{10}(6.1 - 0.63U_{10})^{0.5} \times 10^{-2} \quad (23)$$

$k_h$  : Gaz (hava) fazdaki bireysel kütle transfer katsayısı (cm/s)

$k_s$  : Sıvı (su) fazdaki bireysel kütle transfer katsayısı (cm/s)

$U^*$  :  $>0.3$  ise “21” No’lu denklem,  $<0.3$  ise “22” No’lu denklem kullanılır

$U_{10}$  : 10 m yükseklikteki rüzgar hızı (m/s)

Totten ve ark. 2001 tarafından Raritan Körfezi ve New York Körfezi üzerlerinde yaptıkları çalışmadan elde ettikleri sonuçlarla “24” ve “25” No’lu denklemleri oluşturmuşlar ve  $k_h$  ve  $k_s$  bireysel kütle transfer katsayılarını hesaplamışlardır (Tablo 2.8.3).

$$k_h = 0,2U_{10} + 0,3 \quad (24)$$

$$k_s = 0,45U_{10}^{1,64} \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-0,5} \quad (25)$$

Hesaplama ile elde edilen  $k_h$  ve  $k_s$  katsayıları ise ilgilenilen kirletici ile (PCB) ilişkilendirilmek durumundadır. Bu da “26”, “27” veya “28” No’lu denklemler kullanılarak sağlanabilir (Hornbuckle ve ark. 1994, Schwarzenbach ve ark. 1993).

**Tablo 2.8.3** Hesaplanan bireysel kütle transfer katsayıları (Totten ve ark. 2001)

Parametre	Raritan Körfezi		New York Körfezi	
U (m/gün)	2,7		4,7	
T (° Kelvin)	295		294	
	$k_h$ (m/s)	$k_s$ (m/s)	$k_h$ (m/s)	$k_s$ (m/s)
2-klorlu PCB	296	0,31	432	0,75
3-klorlu PCB	288	0,3	420	0,73
4-klorlu PCB	281	0,3	410	0,72
5-klorlu PCB	275	0,29	401	0,70

$$k_h(PCB) = k_h(H_2O) \left[ \frac{D_{PCB,h}}{D_{H_2O,h}} \right]^{0.61} \quad (26)$$

$$k_s(PCB) = k_s(CO_2) \left[ \frac{Sc_{PCB,s}}{Sc_{CO_2,s}} \right]^{-0.5} \quad (27)$$

$$k_s(PCB) = k_s(O_2) \left[ \frac{D_{PCB,s}}{D_{O_2,s}} \right]^{0.5} \quad (28)$$

- $k_h(PCB)$  : PCB'lerin gaz faz bireysel kütle transfer katsayısı (cm/s)  
 $k_h(H_2O)$  : Su buharının gaz faz bireysel kütle transfer katsayısı (cm/s)  
 $k_s(CO_2)$  : Karbondioksitin sıvı faz bireysel kütle transfer katsayısı (cm/s)  
 $k_s(O_2)$  : Oksijenin sıvı faz bireysel kütle transfer katsayısı (cm/s)  
 $k_s(PCB)$  : PCB'lerin sıvı faz bireysel kütle transfer katsayısı (cm/s)  
 $D_{PCB,h}$  : PCB'lerin havadaki difüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/s)  
 $D_{H_2O,s}$  : Su buharının sıvıdaki difüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/s)  
 $D_{PCB,s}$  : PCB'lerin sıvıdaki difüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/s)  
 $D_{O_2,s}$  : Oksijenin sıvıdaki difüzyon katsayısı (cm<sup>2</sup>/s)  
 $Sc_{PCB,s}$  : PCB'lerin sudaki Schmidt sayısı  
 $Sc_{CO_2,s}$  : Karbondioksitin sıvıdaki Schmidt sayısı

PCB'lerin difüzyon katsayıları ise yine gaz ve sıvı fazda olmak üzere sırasıyla "29" No'lu Fuller denklemi ve yarı ampirik "30" No'lu Hayduk ve Laudie denklemi ile hesaplanabilir (Schwarzenbach ve ark. 1993, Lyman ve ark. 1990):

$$D_{PCB,g} = 10^{-3} \left\{ \frac{T^{1,75} [(m_h^{-1} + m^{-1})]^{1/2}}{P(V_h^{1/3} + V_{PCB}^{1/3})^2} \right\} \quad (29)$$

$$D_{PCB,s} = \frac{13,26 \times 10^{-5}}{(\mu^{1,14} V^{0,589})} \quad (30)$$

$m_h$  : Havanın ortalama moleküler ağırlığı (28,96 g/mol)

$m$  : PCB türünün molekül ağırlığı (g/mol)

$P$  : Buhar basıncı (atm)

$V_h$  : Gazın havadaki ortalama molar hacmi (20 cm<sup>3</sup>/mol)

$V_{PCB}$  : PCB türünün ortalama molar hacmi (cm<sup>3</sup>/mol)

$\mu$  : PCB'lerin bulunduğu sıvının viskozitesi (g/cm.s) (0,01 g/cm.s su için)

$V$  : Molar hacmi (cm<sup>3</sup>/mol) ( $D_{PCB,s}$  için PCB'nin,  $D_{O_2,s}$  için O<sub>2</sub>'nin)

### 3. MATERYAL ve YÖNTEMLER

#### 3.1. Örnekleme Programı

PCB'lerin Bursa atmosferindeki konsantrasyonlarını ve kuru çökeltme akıllarını tespit etmek amacıyla planlanan bu çalışma kapsamında bir örnekleme programı hazırlanmış ve uygulanmaya çalışılmıştır. PCB'lerin gaz/partikül faz konsantrasyonları ve kuru çökeltme akıllarının 1 yıl süre ile araştırılması için endüstriyel, trafik, kentsel ve yarı-kırsal özelliklere sahip 4 farklı noktada örneklemler yapılmıştır. Bu çalışma kuru atmosfer şartlarında yani yağış, sis, çığ gibi atmosferik olayların olmadığı veya olma riskinin bulunmadığı zamanlarda gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla örnekleme programında aksamlar veya gecikmeler meydana gelmiştir.

##### 3.1.1. Örnekleme Noktaları

Bursa, bilindiği gibi Türkiye'nin önemli büyük şehirlerinden biri olup nüfusu yaklaşık 1,5 milyondur. Tarihi ve doğal güzellikleri yönünden önemli özelliklere sahip olan Bursa daha çok tekstil, otomotiv metal, gıda ve deri gibi endüstrileriyle öne çıkmış bir endüstri kenti olarak kabul edilmektedir. Endüstri tesislerinin çoğunlukla 3 büyük organize sanayi bölgesi içinde toplanmış olmasına rağmen küçük ve orta ölçekli birçok endüstri de şehirde dağınık olarak yer almaktadır. Bursa aynı zamanda İzmir, Ankara ve İstanbul gibi Türkiye'nin 3 büyük kentinin kesişme noktasındadır.

Bursa'da hava kirliliğine sebep olan klasik kirleticiler ( $SO_2$ ,  $NO_x$ , PM, CO) ile iz kirleticilerin (Organik ve inorganik bileşikler) kaynakları organize sanayi bölgelerinin yanı sıra şehirde de dağınık olarak bulunabilmektedir. (Taşdemir ve ark. 2006, Esen ve ark. 2006, Taşdemir ve ark. 2005b, Taşdemir 2001). Örnek olarak, çöp deponi sahası, arıtma tesisleri, Nilüfer Çayı ve yakma tesisleri gibi hava kirliliğine sebep olabilen kaynaklar zamanla kentsel ortamlar içinde kalmıştır. Dolayısıyla örnekleme yerleri seçilirken mümkün olduğu kadar benzer özelliklere sahip olmayan noktalar belirlenmeye çalışılmışsa da Bursa kentinin özellikleri gereği noktalar arasında keskin hatlarla ayrılmış farklılıklara sahip noktaların bulunması mümkün olmamıştır. Seçilen 4 farklı noktadan birincisi, yarı-kırsal olarak kabul edilebilen Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK), ikincisi trafik yoğunluğu fazla olan BUTAL (Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı)-Merinos kavşağı, üçüncüsü endüstriyel özellikleri yansıtmaması bakımından

Bursa Organize Sanayi Bölge Müdürlüğü ve dördüncüsü ise kentsel özelliklere sahip Gülbahçe semtidir. Bu noktalara ait özellikler ve şekilsel gösterimleri aşağıda sırasıyla verilmektedir.

#### **3.1.1.1. Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK)**

Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK) şehir merkezinden 20 km uzaklıkta olup Bursa-İzmir otoyolu üzerinde ve Görükle Beldesi'ne 1,5 km mesafededir. Örnekleme noktası olarak N 40° 13' 41.7"-E 28° 52' 35.1" koordinatlarındaki 3 katlı (~10 m) İnşaat Mühendisliği Bölümü Binası'nın çatısı seçilmiştir (Şekil 3.1.1). Bu nokta aynı zamanda diğer araştırmalar için de kullanılmış ve yarı-kırsal özellikte bir bölge olarak kabul edilmiştir (Taşdemir ve Günez 2006a, Esen 2006).

#### **3.1.1.2. BUTAL-Merinos Kavşağı**

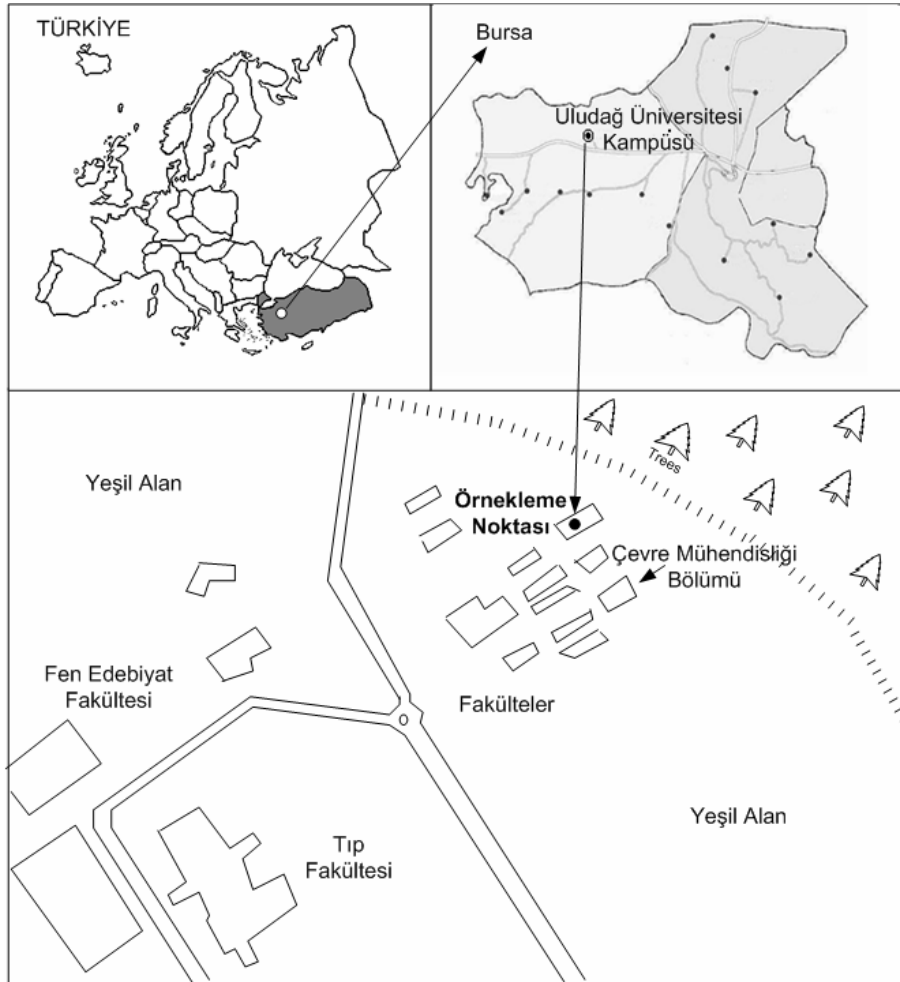
Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı-TÜBİTAK (BUTAL) İzmir-Ankara yolu üzerindeki Merinos kavşağında yer almaktadır. BUTAL'in bahçesine kurulan ve yaklaşık 2,5 m yüksekliğe sahip bir platform üzerinden örnekleme yapılmıştır (N 40° 11' 54", E 29° 02' 55"). Trafiğin oldukça yoğun olduğu bu bölge aynı zamanda kent merkezi içinde bulunmaktadır (Şekil Şekil 3.1.2). Bu örnekleme noktası daha önce diğer araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Taşdemir ve ark. 2006, Taşdemir ve Esen 2007a, Taşdemir ve Kural 2005).

#### **3.1.1.3. Bursa Organize Sanayi Bölgesi (BOSB)**

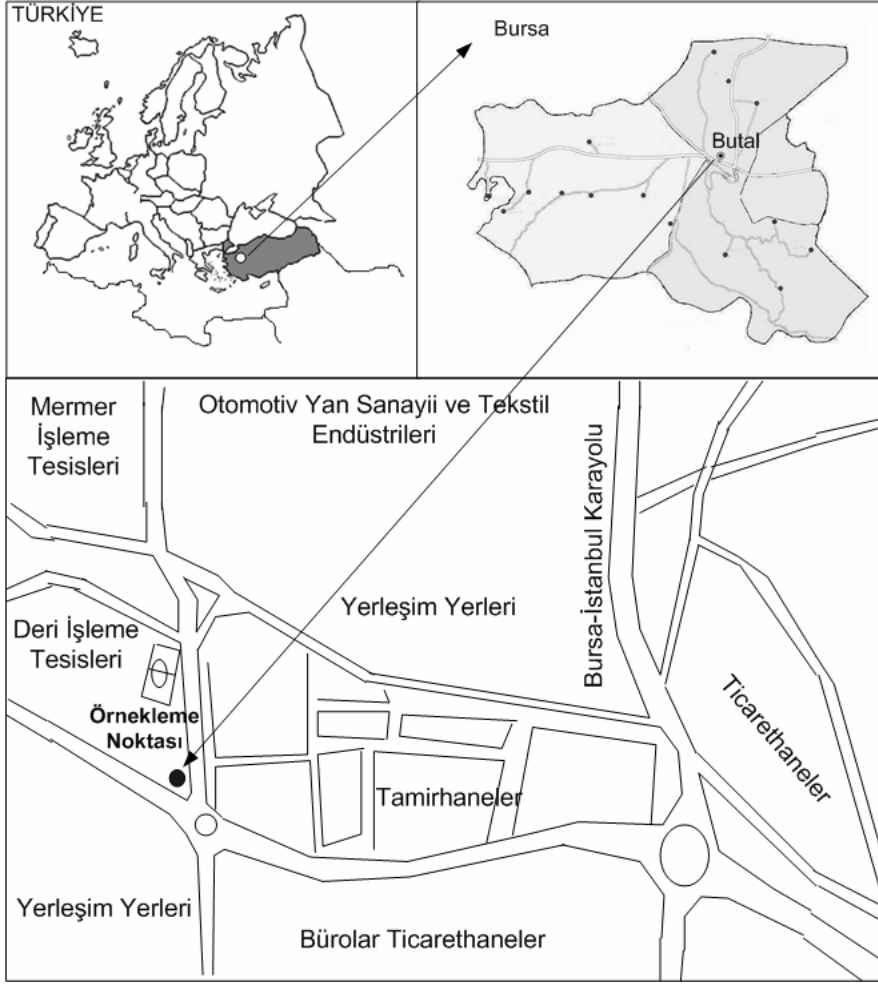
Üçüncü örnekleme noktası olarak Bursa Organize Sanayi Bölgesi (BOSB) seçilmiştir. İçerisinde tekstil, otomotiv, metal ve enerji santralleri bulunan BOSB N 40° 14' 41.7"- E 28° 57' 49.2" koordinatlarında ve Bursa-Mudanya otoyolunun yanında yer almaktadır (Şekil 3.1.3). Bursa Ticaret ve Sanayi Odası'na (BTSO) ait olan 3 katlı (~10 m) binanın çatısına yerleştirilen örnekleme ile numuneler toplanmıştır. Bu örnekleme noktası da diğer araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Esen ve ark. 2006).

### 3.1.1.4. Gülbahçe Örnekleme Noktası

Dördüncü örnekleme noktası olarak N 40° 12' 15.4"-E 29° 03' 52.0" koordinatlarındaki Gülbahçe semti seçilmiştir. İki katlı (~6 m) bir binanın teras katına yerleştirilen örnekleyciler ile numuneler toplanmıştır (Şekil 3.1.4). Trafiğin yoğun olduğu Bursa-Ankara karayolunun yanında yer alan semtte küçük işletmeler (Tekstil dokuma, tamirhane vb.) de mevcuttur. Örneklerin toplandığı bu kentsel bölgede genellikle iki katlı binalar bulunmakta olup doğalgaz kullanımı yaygınlaşmamıştır. Bu örnekleme noktası diğer bazı araştırmacılar tarafından da kullanılmıştır (Taşdemir ve Günez 2006b).

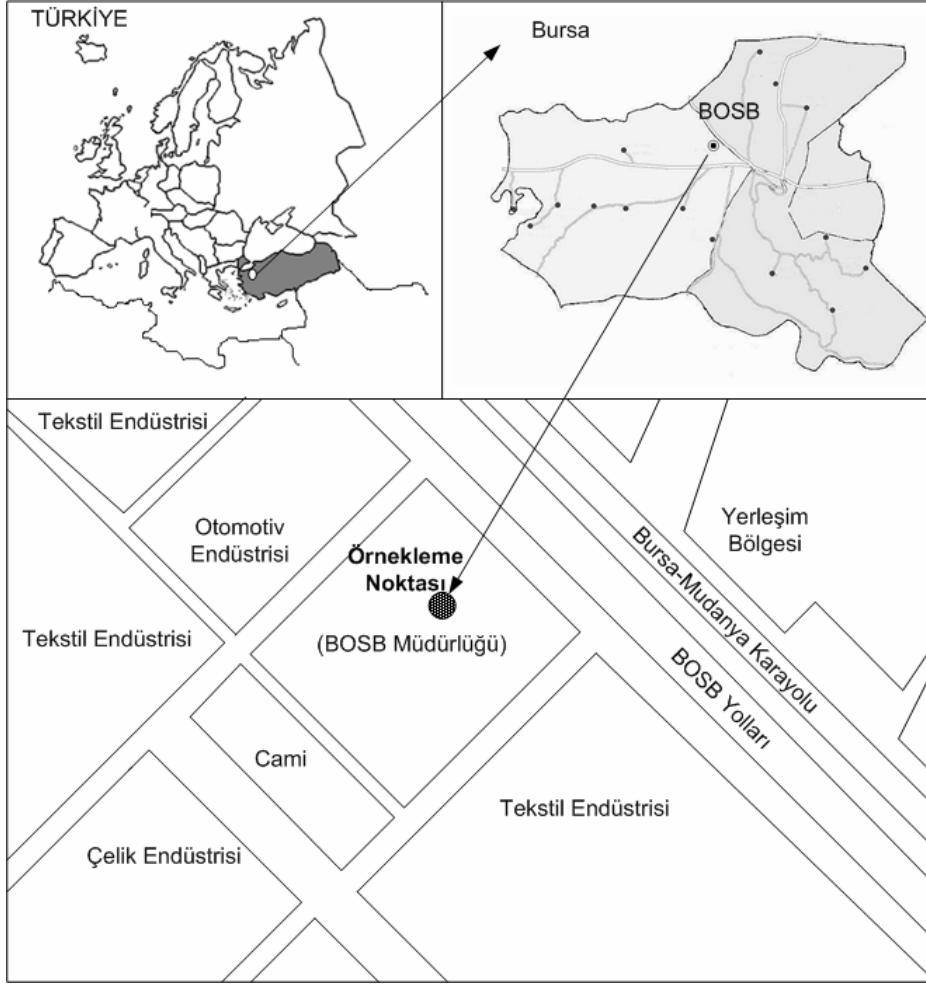


Şekil 3.1.1 Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK) Örnekleme Noktası

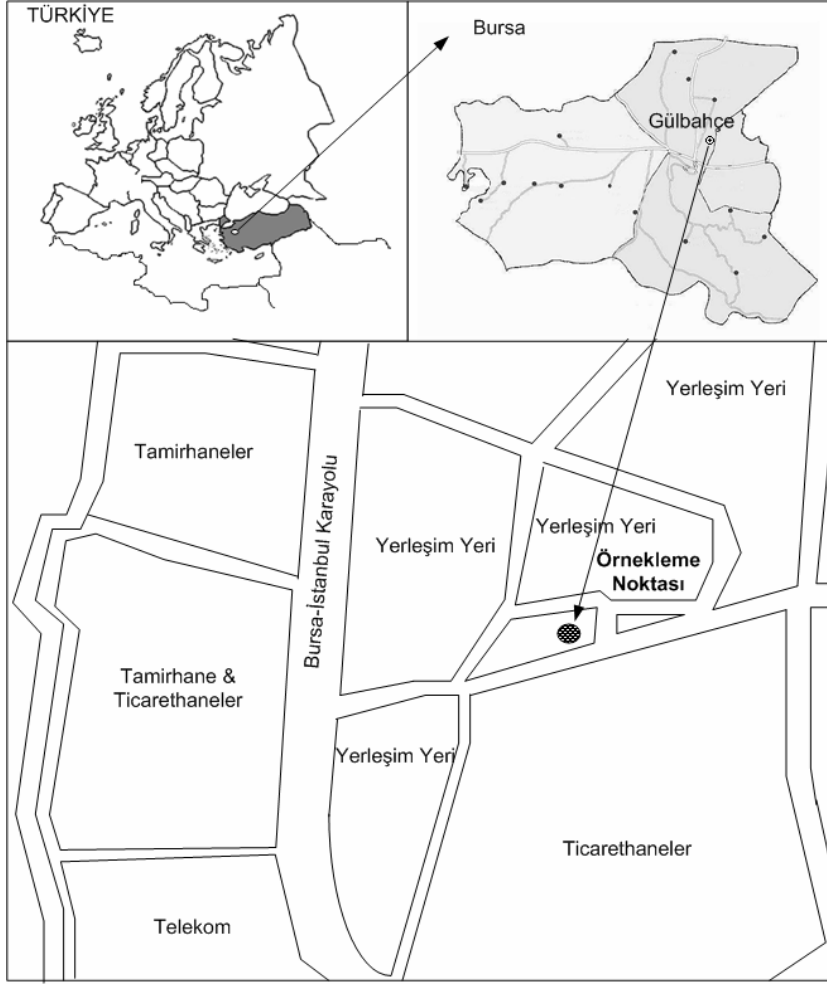


Şekil 3.1.2 BUTAL-Merinos Örnekleme Noktası





**Şekil 3.1.3** Bursa Organize Sanayi Bölgesi (BOSB) Örnekleme Noktası



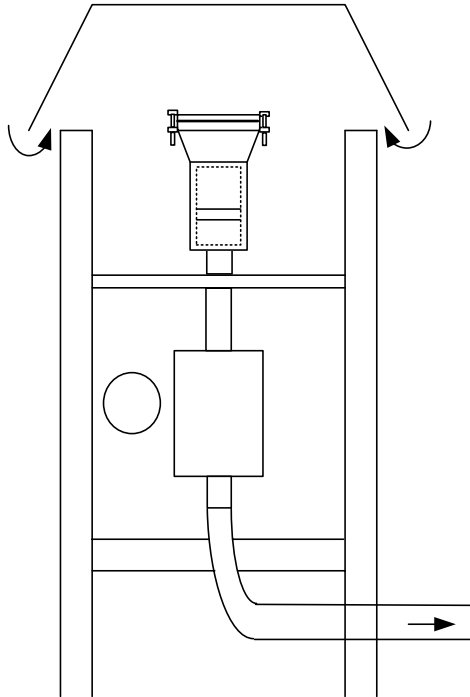
**Şekil 3.1.4** Gülbahçe Örnekleme Noktası

### 3.1.2. Örnekleme Metodu ve Örnekleyciler

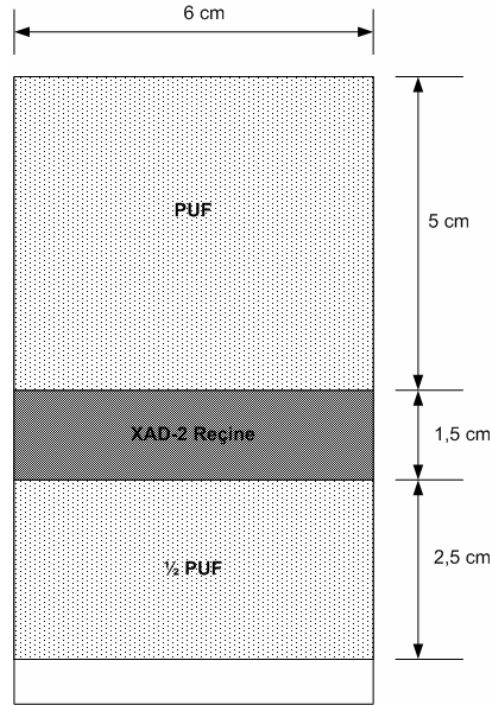
Kuru çökeltme akı örnekleri, gaz ve partikül faz konsantrasyon örnekleri ve toplam (bulk) çökeltme örnekleri toplamak için 3 farklı örnekleyci kullanılmıştır. Konsantrasyon ve çökeltme örnekleri eş zamanlı olarak toplanmıştır. Yağış, sis ve yoğunlaşma gibi kuru çökeltme sürecini olumsuz yönde etkileyecek zamanlarda örnekleme yapılmamıştır. Örneklemler genellikle sabah 08:00 ile akşam 18:00 saatleri arasında yapılırken hava koşullarının müsait olduğu durumlarda 24 saat sürekli örneklemler de yapılmıştır. Örneklemede kullanılan cihaz, ekipman ve düzenekler aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır:

### 3.1.2.1. Yüksek Hacimli Hava Örnekleyicisi (YHHÖ)

PCB'lerin atmosferik konsantrasyonlarını ölçmek amacıyla Thermo Andersen, ABD yapımı GPS11 model (PUF sampler) yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) kullanılmıştır (Şekil 3.1.5). Dört örnekleme noktasında da kullanılan bu örnekleyicide partikül ve gaz faz YUOB'leri aynı anda tutabilecek filtre ve PUF (poliüretan sünger) üniteleri mevcuttur. Filtre ünitesinde 10,2 cm çapında cam elyaf filtre bulunmaktadır. Bu üniteden sonra PUF kartuşu bulunmakta ve bu kartuş ile gaz faz YUOB'ler tutulabilmektedir. PUF kartuşu ise iki PUF tabakası arasına 10 g XAD-2 reçine yerleştirilerek oluşturulmuştur. Bu PUF tabakalarından alttaki 2,5 cm yüksekliğinde, üstteki ise 5 cm yüksekliğinde olup çapları 6 cm'dir. Bu sandviç şeklindeki örnekleme ortamı cam kartuş içine yerleştirilmiştir (Şekil 3.1.6). YHHÖ her örnekleme sürecinden önce kalibre edilmiştir. Kartuşta kullanılan XAD-2 reçine (Amberlite SUPELCO) hidrofobik adsorbant olup polistren kopolimerden imal edilmiştir. Tipik fiziksel özellikleri 0,42 mL boşluk/mL damla (kuru bazda) porozite, 300 m<sup>2</sup>/g (kuru bazda) yüzey alanı, 0,4 mm etkin boyut, 90 A° ortalama boşluk çapı ve 640 g/L toplam yoğunluk şeklindedir. Kullanılan kartuşlar ve örneklemeden önce uygulanan işlemler ile ilgili ayrıntılı bilgiler temizleme prosedürü ve kalite kontrol&kalite güvenilirliği bölümlerinde izah edilmiştir.



Şekil 3.1.5 Yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) şematik gösterimi



**Şekil 3.1.6** PUF kartuşu kesiti

### 3.1.2.2. Su Yüzeyi Örnekleyicisi (SYÖ)

Su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) partikül fazdaki PCB'lerin kuru çökeltme akıllarını ve gazdaki PCB'lerin su-hava değişim akıllarını örneklemek üzere kullanılmıştır. Bu örnekleyicinin benzerleri daha önce diğer araştırmacılar tarafından PCB ve poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi YUOB'lerin ve inorganik bileşiklerin kuru çökeltme akıllarının tespitinde başarıyla kullanılmıştır (Taşdemir ve ark. 2007, Taşdemir ve Holsen 2005, Şahin ve ark. 2002, Odabaşı ve ark. 1999, Yi ve ark. 1997). Bu çalışmada UÜK ve Butal-Merinos kavşağı noktalarında kullanılan SYÖ üzerinde yapılan modifikasyonlar ile daha önce kullanılan SYÖ'lerindeki bazı dezavantajlar ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır. Yeniden düzenlenerek bu çalışmada kullanılan SYÖ'ye ait şematik gösterim Şekil 3.1.7'de verilmiştir.

Bu örnekleyicide 59,5 cm çapında bir tepsi üzerinde 0,5 cm derinliğinde sürekli su temini sağlayacak şekilde suyun devir daim edilmesi esas alınmıştır. Hava ile yaklaşık 2,5-3 dakika teması sağlanan su, 5 L hacmindeki rezervuarda toplandıktan sonra 14 cm çapındaki filtre düzeneğine daha sonra da reçine düzeneğine iletilmektedir.

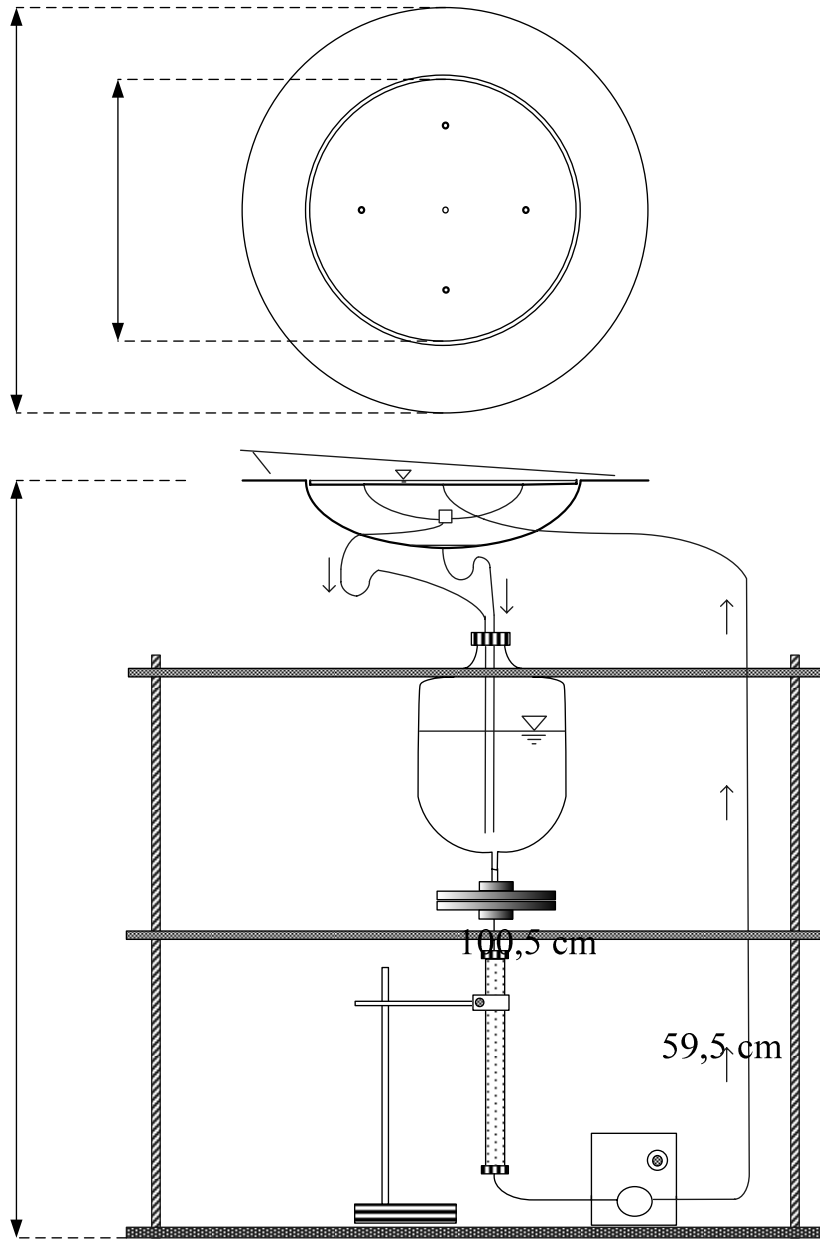
Rezervuarda güneş ışığının etkisiyle oluşabilecek fotokimyasal reaksiyonları önlemek amacıyla rezervuarın etrafı alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Adsorplayıcı reçine olarak Amberlite XAD-2 kullanılmıştır ki bu reçineye ait kimyasal ve fiziksel özellikler PUF kartuşundan bahsedilirken verilmiştir. Toplam 80 g XAD-2 reçinenin kullanıldığı kolon 38 cm uzunluğunda ve 2,5 cm çapındadır. Daha önce kullanılan SYÖ'de tepsideki suyun toplanması için savaklama sistemi kullanılmış olmasına rağmen bu çalışmada kullanılan SYÖ'de 4 adet toplama kanalı (0,5 cm çap) oluşturulmuştur. Tepsinin ortasından verilen suyun bekleme süresi sonunda bu kanallar vasıtasıyla teflon hortumlar kullanılarak doğrudan rezervuara iletilmesi sağlanmıştır. Ayrıca bu SYÖ'de tepsinin oturtulduğu haznenin alt kısmında muhtemel taşmalar (örneğin rüzgar etkisiyle) sonucu oluşan birikintiler de teflon hortumlarla rezervuara iletilmiştir. Bu sayede, suyun hava ile temasının sadece tepsi üzerinde gerçekleşmesi sağlanmıştır. PCB'leri içeren suyun filtre ve reçine kolonundan geçtikten sonra tamamen temizlendiği kabul edilmiş ve bu su tekrar döngüye katılmıştır. Su döngüsünün sabit, sürekli ve salınımsız bir şekilde devam ettirilmesi Cole Parmer marka dişli-çarklı pompa (gear-pump) kullanılarak sağlanmıştır. 1,5 m yükseklikte bulunan tepsi yüzeyine iletilen suyun debisi 0,31-0,57 L/dak ( $0,49 \pm 0,06$  L/dak) arasında değişmiştir.

Tepsi yüzeyinde rüzgar etkisiyle oluşabilecek türbülans minimuma indirmek amacıyla 20 cm uzunluğunda rüzgar kenarlıkları yapılmıştır. Hsu (1997) yaptığı çalışmada bu uzunluğun 60 cm'den 6 cm'ye düşürülmesi durumunda toplanan kuru çökeltme akısının da %10-15 oranında arttığını ortaya koymuştur. Örnekleme süresi yeterli miktarda PCB toplanabilecek şekilde ayarlanmış olup PCB'lerin belirleme limiti (Limit of Detection=LOD) problemlerine yol açmayacak şekilde ayarlanmıştır.

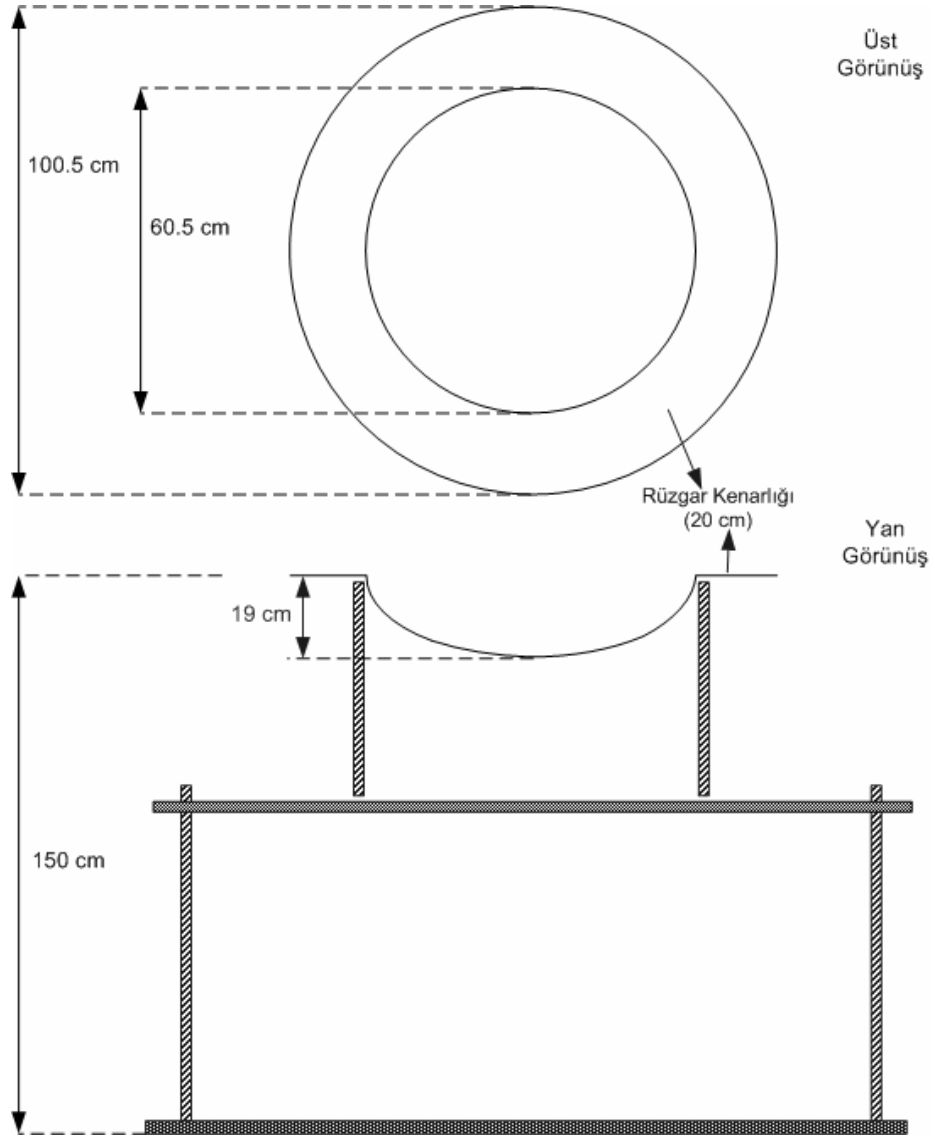
### 3.1.2.3. Toplam Çökeltme Örnekleyicisi (TÇÖ)

Toplam çökeltme örnekleyicisi (TÇÖ), ıslak ve kuru çökeltmenin toplamı (bulk) olarak ifade edilen akı miktarının tespitinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Rossini ve ark. 2001, Ogura ve ark. 2001, Park ve ark. 2001). Literatürde TÇÖ olarak saf su, değişik çözügenlerle doldurulmuş kapların yanında boş kaplar da kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan TÇÖ, 60,5 cm çapında ve 19 cm derinliğinde paslanmaz çelikten imal edilmiş bir tencere olup hiçbir çözügen ve saf su ilavesi yapılmadan kullanılmıştır (Şekil 3.1.8). SYÖ'deki gibi 20 cm uzunluğunda rüzgar kenarlıkları eklenen

örnekleyiciler sadece Gülbahçe ve BOSB örnekleme noktalarında kullanılmıştır. Bu çalışmada TÇÖ belli bir örnekleme süresince boş halde atmosfere maruz bırakılmış ve PCB'lerin çökmesi beklenmiştir. Örnekleme sonunda, TÇÖ yüzeyi önce saf su daha sonra metanol (MeOH) ile yıkanarak çökelen kirleticilerin çözen içine alınması sağlanmıştır. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak toplanan örnek teflon kapaklı şişe içinde muhafaza edilmiştir. Son olarak TÇÖ kağıt havlu ile silinerek TÇÖ'deki bütün kirleticiler alınmaya çalışılmış ve kağıt havlular da örnek şişesine konmuştur.



Şekil 3.1.7 Su yüzeyi örnekleycisi (SYÖ) şematik gösterimi



**Şekil 3.1.8** Toplam çökeltme örnekleyicisi (TÇÖ) şematik görünümü

### 3.1.3. Örneklemeye Periyodu ve Meteorolojik veriler

Bursa atmosferindeki PCB'lerin konsantrasyonu ve çökeltme akıllarını tespit etmek amacıyla dört farklı nokta düşünülmüş ve bu noktalardan dört mevsim boyunca örneklemeye yapılmıştır. Bu çalışma bir kuru çökeltme yani kuru hava koşullarının mevcut olduğu durumlarda örneklemeye yapılan bir araştırma olduğu için yağış, sis ve çiğlenmenin olmadığı günlerde örneklemeye yapılmıştır. Dolayısıyla hava koşulları örneklemeye periyodunu doğrudan etkileyen bir parametre olmuştur. Bu dört örneklemeye noktasından Butal/Merinos ve Gülbahçe örneklemeye noktaları ile UÜK ve BOSB

örnekleme noktalarında eş zamanlı örneklemler yapılmıştır. Dolayısıyla Butal/Merinos ve Gülbahçe bölgeleri için Bursa Büyükşehir Belediyesi'ne ait meteorolojik istasyondan alınan veriler kullanılırken UÜK ve BOSB noktaları için de Yunuseli semtinde bulunan meteoroloji istasyonundan temin edilen veriler kullanılmıştır. Her bölgeye ait örnekleme tarihleri ve meteorolojik veriler UÜK-BOSB ve Butal/Merinos-Gülbahçe noktaları için sırasıyla Tablo 3.1.1 ve Tablo 3.1.2'de verilmiştir.

UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde SYÖ ve YHHÖ birlikte kullanılırken, BOSB ve Gülbahçe örnekleme noktalarında YHHÖ ile TÇÖ kullanılmıştır. Bu iki bölgede (BOSB ve Gülbahçe) YHHÖ ile eş zamanlı toplam çökme örnekleri toplanırken genellikle gündüz periyotları tercih edilmiştir. Bu nedenle YHHÖ çalıştırılırken TÇÖ'nin kapağı açılmış YHHÖ kapatıldığında ise TÇÖ'nin kapağı kapatılmıştır. Ancak YHHÖ ile örnekleme yapılmadığı zamanlarda BOSB'de TÇÖ sürekli olarak açık tutulmuş ve yaklaşık 15 günlük periyotlarda örnekler toplanmıştır. Gülbahçe bölgesinde ise sadece YHHÖ ile örnek toplanırken toplam çökme örnekleri ayrı ayrı toplanmış ve daha sonra birleştirilerek 3 periyodu temsil eden 3 adet örnek haline getirilmiştir.



**Tablo 3.1.1** UÜK ve BOSB için örnekleme tarihleri ve meteorolojik veriler

No	Tarih	Rüzgar Hızı (m/s)	Hakim Rüzgar Yönü	Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)
1	07-08/07/2004	2,3	DKD	23,1	67,7
2	08-09/07/2004	2,7	DKD	24,7	66,0
3	11-12/07/2004	1,3	DKD	24,9	48,0
4	12-13/07/2004	1,6	DKD	26,1	55,0
5	13-15/07/2004	2,4	DKD	26,5	83,0
6	20-21/07/2004	2,6	DKD	24,1	55,0
7	21-22/07/2004	2,3	DKD	23,8	53,5
8	22-23/07/2004	1,9	KKD	24,5	51,7
9	28-30/07/2004	1,9	BGB	26,8	69,5
10	02-05/08/2004	1,4	KKD	24,5	61,4
11	12-15/08/2004	1,6	DKD	24,5	65,7
12	18-22/08/2004	1,2	D	23,8	63,0
13	28-29/10/2004	0,6	D	16,6	66,4
14	30-31/10/2004	0,5	K	16,8	69,2
15	01-02/11/2004	1,8	KKB	21,0	72,2
16	03-04/11/2004	4,2	DKD	19,0	60,5
17	05-07/11/2004	2,1	DGD	15,2	59,5
18	01/12/2004	1,9	DKD	16,5	62,3
19	02-06/12/2004	0,7	DGD	8,7	73,0
20	08-09/12/2004	0,7	KD	4,0	72,0
21	10-11/12/2004	1,4	D	3,9	67,0
22	12-13/12/2004	0,5	KB	2,1	75,0
23	14-15/12/2004	1,5	DKD	2,5	65,0
24	16-17/12/2004	1,2	DGD	2,0	57,0
25	08-10/01/2005	0,7	D	4,2	78,2
26	11-12/01/2005	0,9	B	4,3	72,0
27	20-21/04/2005	2,6	B	17,7	47,5
28	21-22/04/2005	1,3	KB	16,6	64,5
29	24-25/04/2005	1,3	KKB	12,1	63,5
30	26-27/04/2005	1,6	BGB	17,0	57,7
31	04-05/05/2005	1,3	BGB	17,5	57,2
32	06-07/05/2005	3,2	B	23,0	51,0
33	10-11/05/2005	1,3	KKB	18,6	58,5
34	12-13/05/2005	1,7	KKB	17,5	70,4
35	16-17/05/2005	1,6	KB	17,3	64,4
36	18-19/05/2005	1,2	BGB	21,3	59,0
37	19-20/05/2005	1,8	BGB	22,0	64,0
38	20-21/05/2005	2,4	GB	18,0	74,4
39	24-26/05/2005	1,8	BGB	17,4	78,2

**Tablo 3.1.2** Butal-Merinos ve Gülbahçe semtlerindeki örnekleme tarihleri ve meteorolojik veriler

No	Tarih	Rüzgar Hızı (m/s)	Hakim Rüzgar Yönü	Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)
1	24-26/08/2004	0,58	KD	24,3	65,4
2	26-28/08/2004	0,61	GB	30,0	62,3
3	30/08-1/09/2004	0,62	KB	23,1	65,4
4	1-2/09/2004	0,57	KKD	24,1	63,2
5	2-3/09/2004	1,35	KD	24,9	58,4
6	3-5/09/2004	1,55	KD	24,7	55,7
7	6-7/09/2004	1,60	KD	20,4	56,1
8	7-8/09/2004	1,35	KD	19,9	51,3
9	14-17/10/2004	0,95	KD	20,3	54,5
10	18-19/10/2004	0,92	B	23,4	51,6
11	20-21/10/2004	0,68	B	20,4	49,6
12	22-23/10/2004	0,54	BGB	18,4	51,1
13	23-24/10/2004	0,67	KD	16,6	55,7
14	24-26/10/2004	0,55	B	17,9	54,4
15	15-16/03/2005	0,71	KKD	15,4	50,8
16	17-18/03/2005	1,10	BKB	16,9	42,6
17	25-28/03/2005	1,64	B	18,1	34,9
18	4-5/04/2005	1,79	KD	10,9	38,5
19	6-7/04/2005	0,72	BKB	14,3	50,2
20	9-10/04/2005	0,81	B	24,2	33,9
21	11-12/04/2005	0,67	KKB	24,3	38,2
22	16-17/04/2005	1,61	BGB	22,4	34,3
23	4-5/05/2005	0,60	BKB	19,4	37,1
24	5-6/05/2005	1,72	B	24,2	40,8

### 3.2. Temizleme Prosedürü

Örneklemeye başlamadan önce örneklemede kullanılacak tüm cam malzemeler, kimyasallar ve ekipmanlar ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemler aşağıda izah edilmiştir.

#### 3.2.1. Cam Malzemeler

Tüm cam malzemeler birkaç kez sıcak musluk suyuyla yıkanmıştır. Daha sonra sırasıyla saf su, metanol (MeOH) ve aseton (ACE) ile çalkalanıp 110 °C'de 1 gece

kurumaya bırakılmıştır. Cam malzemeler kurutulduktan sonra alüminyum folyoda saklanmış ve her kullanımdan önce diklorometan (DCM) ile çalkalanmıştır.

### **3.2.2. Cam Elyaf Filtre**

SYÖ ve YHHÖ'nde kullanılacak olan cam elyaf filtreler önce gevşek bir şekilde alüminyum folyoya sarılmış ve 450 °C'lik fırında 1 gece bekletilmiştir. Daha sonra 110 °C'ye kadar fırın içinde soğuması beklenen filtreler dışarıya alınmış ve buzdolabında örnekleme kadar saklanmıştır.

### **3.2.3. Sodyum klorür (NaCl), Sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Cam Boncuklar, Örnek Şişeleri**

Sodyum klorür (NaCl), sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), cam boncuklar ve örnek şişeleri (vial) ayrı beherler içine konup ağızları alüminyum folyo ile gevşek bir şekilde kapatıldıktan sonra 450 °C'lik fırında 1 gece bekletilmiştir. Sıcaklıkları oda sıcaklığına düştükten sonra teflon kapaklı şişelerde saklanmışlardır.

### **3.2.4. Poliüretan Köpük (PUF) ve XAD-2 Reçine**

PUF ve XAD-2 reçinenin ilk kullanımdan önceki temizleme işlemi şu şekilde özetlenebilir: PUF ve XAD-2 reçine sokslet içine yerleştirildikten sonra sırasıyla saf su, MeOH, DCM ve ACE/HEX (hekzan) karışımı ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. PUF ve reçine ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra XAD-2 reçine bulamaç halinde temiz bir behere konmuş ve ağzı alüminyum folyo ile kapatıldıktan sonra 60 °C'de kurutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra temiz, teflon kapaklı bir şişeye alınıp derin dondurucuda saklanmıştır. Ekstraksiyondan alınan PUF ise alüminyum folyo ile sarılmış bir behere konularak 50 °C'de kurutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra cam bir kavanoza alınmış ve buzdolabında saklanmıştır.

### 3.3. PCB Analizi

SYÖ filtre ve reçinesi ile YHHÖ filtre ve PUF kartuşunda tutulan PCB'ler bu tutuldukları ortamdan çözümler yardımıyla geri alınabilirler. PCB'lerin analiz yöntemi Minnesota Üniversitesi ve Kanada Atmosferik Çevre Servisi (AES in Canada) tarafından geliştirilen bir kombine yöntem olup ekstraksiyon, yoğunlaştırma, temizleme ve fraksiyonlarına ayırma işlemlerini içermektedir (Cotham ve Bidleman 1995, Taşdemir 1997, Odabaşı ve ark. 1999, Dickhut ve ark. 2000).

#### 3.3.1. Örnek Ekstraksiyonu

YHHÖ'ye ait filtre, PUF kartuşu ve SYÖ'ye ait filtre, XAD-2 reçine örnekleri ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. Örnekleme sonunda örnekleycilerden çıkarılan örnekler, teflon kapaklı kaplarda laboratuara getirilmiş ve ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işleminde sokslet ve sıcak yüzey kullanılmıştır. Ekstraksiyon sıcaklığı yaklaşık 45-60 dakikada bir döngü yapacak şekilde ayarlanmıştır.

##### 3.3.1.1. YHHÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu

YHHÖ'den alınan filtreler ve PUF kartuşları verim (Surrogate) standardı (PCB#14, 65, 166) ve iki döngü yapacak kadar DCM/PE (petrolüm eter) ¼ (Hacim/Hacim) karışım çözgeni ilavesi ile 24 saat ekstraksiyon yapılmıştır. Soğuması beklenen bu çözelti daha sonra teflon kapaklı bir şişeye alınmış ve etiketlendikten sonra derin dondurucuda yoğunlaştırma işlemine kadar saklanmıştır.

##### 3.3.1.2. SYÖ Örneklerinin Ekstraksiyonu

SYÖ'den alınan filtre ve XAD-2 reçine iki kademeli ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Verim standardı ilavesi yapılan örnekler sokslet içine yerleştirildikten sonra önce MeOH ile 24 saat, ardından DCM ile 24 saat ekstraksiyon yapılmıştır. XAD-2 reçineler örnek kolonundan çıkarıldıktan sonra temizleme prosedürü uygulanmış bir bez torba içine konup sokslete yerleştirilmiştir. 24 saat ara ile elde edilen MeOH ve DCM fraksiyonları ayrı ayrı teflon kapaklı şişelerde saklanmış ve sonradan aşağıda anlatılan şekilde birleştirilmiştir.

MeOH fraksiyonuna aynı hacimde doymuş tuz çözeltisi ve aynı hacimde saf su eklendikten sonra 50 mL DCM ilave edilmiş ve 2 L'lik ayırma hunisinin teflon veya

cam kapağı kapatılarak bir kez çalkalanmıştır. Daha sonra kapak açılarak gaz çıkışı sağlandıktan sonra güçlü bir şekilde tekrar çalkalanmış ve tekrar gaz çıkışı sağlanmıştır. Bu işlem gaz çıkışı kesilene kadar yaklaşık 3 kez tekrar edilmiştir. Daha sonra ayırma hunisi dairesel halkaya oturtulmuş ve kapağı çıkarılarak huninin ağzı alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Yaklaşık 15 dakika sonra alta çöken DCM fraksiyonu aynı örneğin sokslet ekstraksiyonundan elde edilen DCM fraksiyonunun içine süzülmüştür. Tüm bu işlemler 3 kez tekrarlanmış ve üçüncü 50 mL'lik DCM ilavesinden sonraki bekleme süresi 1 saat olarak tutulmuş ve son DCM fraksiyonu alınmıştır. Üstte kalan kısım tehlikeli atık olarak kabul edilmiştir. Ayırma hunisi DCM ile yıkandıktan sonra huniye DCM fraksiyonu eklenmiş ve üzerine 250 mL saf su eklenerek tekrar çalkalanıp kapak yardımıyla gaz çıkışı sağlanmıştır. Daha sonra 15 dakika beklemeye bırakılmış ve alttan DCM fraksiyonu alınmıştır. Üstte kalan MeOH/su karışımı atılmış ve bu işlem 100 mL saf su ile 2 kez daha tekrar edilmiştir. Sonra DCM fraksiyonu 25 gr anhidrit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içeren cam kolondan süzülerek içindeki muhtemel su kalıntısı giderilmiştir.

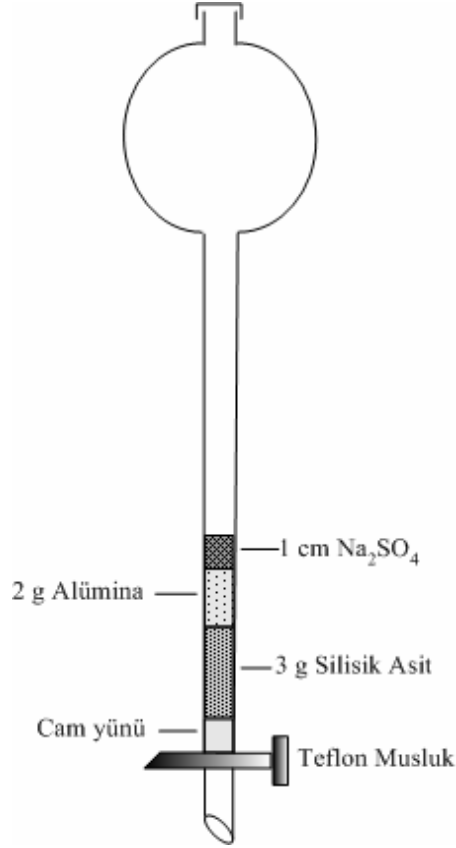
### 3.3.2. Örneklerin Yoğunlaştırılması (Konsantre hale getirilmesi)

PCB analizinin bu basamağının amacı; çözen hacmini azaltarak PCB konsantrasyonunu arttırmak ve çözeni PCB kaybı olmadan döner buharlaştırıcı kullanarak hekzana dönüştürmektir. DCM ve DCM/PE çözenleri döner buharlaştırıcı vasıtası ile buharlaştırılarak hacimleri yaklaşık 5 mL'ye kadar azaltılmıştır. Kalan hacmin üzerine 15 mL hekzan eklenerek tekrar 5 mL'ye kadar hacim azaltılmıştır. Bu işlem 3 kez tekrarlanmış ve örnek, hekzan içine alınmıştır. Örneği içeren 5 mL'lik hekzan çözeltisi ve döner buharlaştırıcı balonunun çalkalanmasında kullanılan 15 mL hekzan 40 mL'lik örnek şişesine aktarılmıştır. Yaklaşık 20 mL olan örnek hacmi, yavaş bir azot gazı akımı ile 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Bir sonraki aşamaya kadar şişeler etiketlenip derin dondurucuda saklanmıştır.

### 3.3.3. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma

Hacimleri 2 mL'ye düşürülen örnekler, içerisinde sırasıyla 3 g Silisik asit, 2 g Alümina ve 1 cm yüksekliğinde sodyum sülfat bulunan ve iç çapı 1,5 cm olan cam kolondan geçirilerek temizlenmiş ve fraksiyonlarına (PAH, PCB) ayrılmıştır (Şekil

3.4.1). Temizleme kolonunda kullanılan kimyasalların deaktivasyon ve aktivasyonları aşağıda belirtilen şekilde yapılmıştır.



**Şekil 3.3.1** Temizleme Kolonu

### 3.3.3.1. Silisik Asit'in Hazırlanması

Aktivasyon: Silisik asit (Fluka 60780, Silicic Acid Hydrate) (Silika jel)  $300 \pm 20$  °C'lik fırında ağzı alüminyum folyo ile kaplı beherde bir gece bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar beklendikten sonra tartılmış ve teflon kapaklı şişelerde saklanmıştır.

Deaktivasyon: Ağırlıkça %3 olacak şekilde (3 g silisik asite enjektör ile 100  $\mu\text{L}$ ) saf su ilave edilmiştir. İyi karışım sağlanana kadar kapağı kapatılıp karıştırılmış ve teflon kapaklı şişelerde saklanmıştır.

### 3.3.3.2. Alümina'nın Hazırlanması

Aktivasyon: Alümina (Fluka 17994 Aluminum Oxide for Chromatography) ağız alüminyum folyo ile sarılı beherde  $450\pm 20$  °C'lik fırında bir gece bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar beklendikten sonra tartılmış ve teflon kapaklı şişelerde saklanmıştır.

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

### 3.3.3.3. Fraksiyonlara Ayırma

Temizleme kolonu önce 20 mL DCM ardından 20 mL PE ile yıkanarak olası kirliliklere karşı temizlenmiştir. Ardından 2 mL hekzanın içinde bulunan örnek kolona boşaltılmıştır. Kolonun altına PCB fraksiyonunu toplayacak 40 mL'lik şişe konulmuştur. 2 mL'lik örnek süzöldükten sonra 25 mL PE kolona ilave edilmiş ve aynı şişede toplanmıştır. PE tamamen süzöldükten sonra kolonun altındaki şişe değiştirilmiş ve kolona 20 mL DCM eklenmiştir. DCM ile toplanan örnek ise PAH bileşiklerini içeren fraksiyondur. Yaklaşık 25 mL olan PCB fraksiyonunun hacmi döner buharlaştırıcı ile 5 mL'ye indirilmiş ve üzerine 15 mL hekzan ilave edilmiştir. Bu işlem 3 kez tekrar edilmiştir. Döner buharlaştırıcıdan alınan örnek, saf azot gazı ile 2 mL'ye indirilmiştir.

Çözgeni hekzana çevrilen 2 mL'lik örnek, sülfürik asitle yıkamaya tabi tutulmuştur. Bunun için 1 mL sülfürik asit 2 mL'lik örneğe ilave edilmiş ve iyice çalkalandıktan sonra 1-3 dakika santrifüjlenmiştir. Üstte kalan örnek kısmı dikkatli bir şekilde pipetle alınıp başka temiz bir şişeye alınmıştır. Daha sonra, asit içindeki muhtemel PCB kalıntılarını tutmak için 0,5 mL HEX şişeye eklenmiş ve çalkalandıktan sonra tekrar pipet yardımıyla alınmıştır. Saf azot gazı ile 1 mL'ye indirilen örnekler gaz kromatografıta (GC) analiz edilmek üzere teflon kapaklı şişelere (vial) alınmış ve etiketlenerek derin dondurucuda saklanmıştır.

### 3.3.4. Gaz Kromatograf-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) Analizi

PCB'lerin miktarlarının tayin edilmesi için gaz kromatograf-kütle spektrofotometresi (GC-MS) kullanılmıştır. Agilent marka HP 6890N model GC yine Agilent marka 5973 inert MSD model kütle seçicili dedektör ile donatılmıştır. Kılcal kolon olarak Agilent 19091s-433 marka ve HP5-MS model (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) kolon kullanılmıştır. Cihaz her 48 saatte bir perfluorotributylamine (PFTBA) ayarlama bileşiği ile ayarlanmıştır (Odabaşı, 2005). Bileşikler bekleme süreleri, hedef ve nitelik iyonlarına göre tanımlanmışlardır. Miktar tespiti ise hacimsel düzeltme (internal) standartları kullanılarak ölçülmüştür. İşletme şartları ise şu şekilde gerçekleştirilmiştir (Odabaşı, 2005): fırın sıcaklık programı 70 °C (2 dak), 25 °C/dak ile 150 °C'ye, 3 °C/dak ile 200 °C'ye, 8 °C/dak ile 280 °C'ye çıkış ve 10 dak 280 °C'de bekletme; taşıyıcı gaz (Helyum), 1,2 mL/dak ayırmsız (splitless) (1 dak sonra ayırım vanası açılır) 25 mL/dak tasfiye debisi (Odabaşı 2005). İyonlar iki grupta izlenmiştir: Grup 1: 152.0, 186.0, 220.0, 222.0, 224.0, 254.0, 256.0, 258.0, 290.0, 292.0, 326.0, 328.0, 360.0, 362.0. Grup 2: 326.0, 328.0, 360.0, 362.0, 394.0, 396.0, 428.0, 430.0, 462.0, 464.0, 498.0, 500.0. Tüm PCB türleri hedef ve nitelik iyonlarına göre ayrılmıştır. Cihazın belirleme sınırı 1 µL'lik ayırmsız enjeksiyonlar için 0,15 pg olarak belirlenmiştir.



#### 4. KALİTE KONTROL ve KALİTE GÜVENİLİRLİĞİ

Bu çalışmada atmosferik PCB'lerin gaz ve partikül konsantrasyonları ve kuru çökeltme akıplarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada izlenen yöntemin ve elde edilen sonuçların doğru ve güvenilir olması için uluslararası literatürde kabul görmüş uygulamalar gerçekleştirilmiştir (Taşdemir 1997, Cotham ve Bidlemann 1995, Franz 1994). Bu uygulamaların temeli ABD-Çevre Koruma Kuruluşu (US-EPA) tarafından yayınlanan "Green Bay Kütle Dengesi Çalışması Kalite Güvenilirlik Planı"na dayanmaktadır (Swackhammer 1988). Bu çerçevede örnek toplama, ekstraksiyon, standartlar, bulunma sınır değerleri ve şahitler ile ilgili yapılan uygulamalar aşağıda ayrıntılı şekilde izah edilmiştir.

##### 4.1. Örnek Toplamadaki Uygulamalar

Örnek toplama şekli YHHÖ ve SYÖ düzeneklerine göre farklılık göstermiştir. YHHÖ filtre ve PUF kartuşları için yapılan ön işlemler ve örnek toplama şekilleri daha önce bölüm 3.1'de izah edilmiştir. YHHÖ ve SYÖ filtreleri herhangi bir organik kirlenmenin ortadan kaldırılması amacıyla 450°C'lik fırında 1 gece bekletilmişlerdir. PUF'lar ve XAD-2 reçine ön temizleme işlemine tabi tutulmuş ve derin dondurucuda saklanmışlardır. Örneklerin alınması, laboratuara taşınması ve saklanması sırasında tamamen alüminyum folyo ve teflon malzemeler kullanılmıştır. YUOB'ler atmosferde genellikle çok düşük konsantrasyonlarda buldukları için bu bileşiklerin örneklenebilmesi için yüksek hacimde hava örneğine ihtiyaç duyulmaktadır (Cotham ve Bidleman 1995, Taşdemir 1997, Odabaşı ve ark. 1999, Dickhut ve ark. 2000, Taşdemir ve Esen 2007a, Cindoruk ve Taşdemir 2007a-b). Bu çalışmada örneklenen hava hacmi 73 – 766 m<sup>3</sup> arasında değişmiştir. YHHÖ her örnekleme bölgesine götürüldükten sonra kalibre edilmiştir.

SYÖ'den reçine kolonları alınırken ıslak tutulmasına yani tamamının su ile dolu olmasına dikkat edilmiş ağız teflon kapakla kapatılıp laboratuara taşınmıştır. Bekletilmeden ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

PCB'lerin adsorpsiyonunun gerçekleştiği PUF kartuşlarının tutma verimlerinin artırılması amacıyla daha önce ayrıntısı verilen dizayn şekli kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarda kartuşta kullanılan PUF'un tek başına yeterli olabileceği belirtilmişse de

bu çalışmada verimi arttırmak amacıyla XAD-2 reçine ilave edilmiştir (Taşdemir ve ark. 2004a, Cotham ve Bidleman 1995). Ayrıca örneklerin PUF kartuşundan kaçıp kaçmadığını kontrol etmek amacıyla 2 adet PUF arka arkaya konmuş ve ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. İkinci yani alttaki PUF'ta tespit edilen PCB miktarı kartuşta toplanan toplam PCB miktarının yaklaşık %15-17'si kadar tespit edilmiştir.

SYÖ'de reçine kullanılan reçine kolonu için de toplama verimi ve reçinede tutulmadan kaçabilecek PCB miktarını belirlemek amacıyla bazen (n=3) iki adet reçine kolonu art arda bağlanmış ve ayrı ayrı ekstrakte edilmiştir. İkinci kolonda ölçülen PCB miktarı şahit örneklerinde tespit edilen miktara yakın olup bulunma sınır değerinin (LOD) altında kalmıştır.

## **4.2. Ekstraksiyon**

Örneklerin ekstraksiyon işlemleri başlatılmadan önce sokslet ekstraktör, cam balonlar ve cam boncuklar herhangi bir bulaşmayı önlemek için DCM ile çalkalanmıştır. Verim standardı ilavesi yapılan örneklere yeterli hacimde çözügen ilave edildikten sonra ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Çözügen olarak DCM/PE ve DCM kullanıldığında ısıtıcı 110°C sıcaklığa ayarlanmış, MeOH kullanıldığında ise 250-300°C sıcaklık tercih edilmiştir. 24 saat süren ekstraksiyon işleminde 45-60 dakikada bir sifonlama yapacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Daha sonra dikkatli bir şekilde alınan örnekler teflon kapaklı koyu renkli şişelere konarak derin dondurucuda saklanmıştır.

## **4.3. Analitik Standartlar**

### **4.3.1. Kalibrasyon Standartları**

Bu çalışmada 41 PCB türü incelenmiştir. GC-MS analizinde kalibrasyon işlemi hekzan içindeki standart çözeltinin 1 µL'lik enjeksiyonları ile 5 farklı konsantrasyon (1-100 ng/mL) değerinde ve 4 grup halinde gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.3.1) Tüm standartlar HEX içinde hazırlanmıştır.

**Tablo 4.3.1** GC-MS analizinde kullanılan kalibrasyon standart konsantrasyon seviyeleri

PCB	Component	Concentration (ng/ml)					
		Standard	Cal 1	Cal 2	Cal 3	Cal 4	Cal 5
17	2,2',4-Trichlorobiphenyl ✓	500	1	2.5	10	15	25
18	2,2',5-Trichlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
31	2,4',5-Trichlorobiphenyl ✓	1500	3	7.5	30	45	75
33	2',3,4-Trichlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
44	2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
49	2,2',4,5'-Tetrachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
70	2,3',4',5-Tetrachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
74	2,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
82	2,2',3,3',4-Pentachlorobiphenyl ✓	500	1	2.5	10	15	25
87	2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
96	2,2',3,5',6-Pentachlorobiphenyl ✓	1000	2	5	20	30	50
99	2,2',4,4',5-Pentachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
105	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl ✓	500	1	2.5	10	15	25
110	2,3,3',4',6-Pentachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
128	2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
132	2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphenyl ✓	1000	2	5	20	30	50
138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
149	2,2',3,4',5,6-Hexachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
151	2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
158	2,3,3',4,4',6-Hexachlorobiphenyl ✓	500	1	2.5	10	15	25
169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
171	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
177	2,2',3,3',4',5,6-Heptachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
191	2,3,3',4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
195	2,2',3,3',4,4',5,6-Octachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
199/201	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorobiphenyl ✓	1500	3	7.5	30	45	75
205	2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl ✓	2000	4	10	40	60	100

### 4.3.2. Verim (Surrogate) Standartları

Örneklerin analitik verimini yani ekstraksiyon, yoğunlaştırma, temizleme, fraksiyonlarına ayırma ve şişeleme işlemleri sırasında meydana gelebilecek kayıpları hesaba katmak amacıyla verim (Surrogate) standardı kullanılmıştır. PCB#14 (3,5-diklorobifenil), 65 (2,3,5,6-tetraklorobifenil) ve 166 (2,3,4,4',5,6- heksaklorobifenil) türleri HEX içinde 5'er ng/mL olacak şekilde ilave edilmiştir. Bu surrogate standartlar diğer 41 PCB türünün analitik verimlerinin hesaplanmasında şu şekilde kullanılmışlardır: PCB#18, 17, 31, 28, 33, 52 ve 49 türleri için PCB#14, PCB#44, 74, 70, 95, 101, 99, 87, 110, 82, 151, 149, 118, 153, 132, 105, 138 ve 158 türleri için PCB#65 ve PCB#187, 183, 128, 177, 171, 156, 180, 191, 169, 170, 199, 208, 195, 194, 205, 206 ve 209 türleri için PCB#166. Örnekleme bölgelerindeki YHHÖ filtre ve PUF kartuşu, SYÖ filtre ve XAD-2 reçine kolonlarından elde edilen verimlerin ortalama değerleri Tablo 4.3.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.3.2** Örnekleme bölgelere ait verim standardı yüzdeleri (%)

Uludağ Üniversitesi Kampüsü					Butal-Merinos			
PCB türü	YHHÖ- Filtre	YHHÖ- PUF	SYÖ- Filtre	SYÖ- reçine	YHHÖ- Filtre	YHHÖ- PUF	SYÖ- Filtre	SYÖ- reçine
14	68±18	56±17	47±09	51±12	71±14	61±23	62±44	50±10
65	86±18	75±15	71±17	73±20	92±15	75±24	74±14	64±11
166	91±22	99±29	89±18	88±27	88±23	99±21	98±32	89±15
BOSB					Gülbahçe			
PCB türü	YHHÖ- Filtre	YHHÖ- PUF	TÇÖ		YHHÖ- Filtre	YHHÖ- PUF	TÇÖ	
14	73±31	54±31	58±16		79±15	61±20	53±05	
65	84±38	82±29	71±18		98±21	73±16	62±15	
166	88±36	96±36	94±28		92±19	97±24	81±0,6	

### 4.3.3. Hacim Düzeltme (Internal) Standartları

Hacim düzeltme (internal) amacıyla kullanılan bu standart içinde PCB#30 (2,4,6-triklorobifenil) ve 204 (2,2',3,4,4',5,6,6'-oktaklorobifenil) türlerini içermektedir. Bu standart da 5'er ng/mL konsantrasyonda GC-MS enjeksiyonundan hemen önce her şişeye ilave edilmiştir. Örnek şişesindeki numune hacminin tespit edilmesi için kullanılmıştır.

### 4.4. Belirleme Sınır Değeri (LOD)

Şahitlerde ölçülen PCB miktarının (ng) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile bulunmuştur ( $LOD = Ort. + 3 \times std.sapma$ ). Her örnekte her PCB türüne ait miktar belirlendikten sonra bu değer LOD değeri ile kıyaslanmıştır. PCB miktarının LOD değerinden küçük olduğu durumlarda ihmal edilmiş ve hesaplamalara katılmamıştır. Örneklere göre her PCB türü için elde edilen LOD değerleri Tablo 4.4.1'de verilmiştir. Butal-Merinos bölgesinde elde edilen şahitlerde ölçülen ortalama PCB miktarının örneklerde ölçülen toplam PCB miktarına olan oranı filtreler için  $4,2 \pm 3,2$  ve PUF için  $0,2 \pm 0,1$  olarak bulunmuştur. Bu değerler sırasıyla UÜK için  $5,9 \pm 5,9$  ve  $0,7 \pm 1,8$ , BOSB için  $5,9 \pm 3,3$  ve  $0,5 \pm 0,7$  ve Gülbahçe için  $6,1 \pm 3,9$  ve  $0,2 \pm 0,1$  olarak tespit edilmiştir.

**Tablo 4.4.1** PCB türlerinin örnek tipine göre belirleme sınırı (LOD) değerleri (ng)

PCB Türü	YHHÖ-Filtre	YHHÖ-PUF	SYÖ-Filtre	SYÖ-Reçine	TÇÖ
PCB-18	0,863	0,867	0,599	0,479	0,437
PCB-17	0,910	0,600	0,310	0,610	0,478
PCB-31	0,601	0,000	0,551	0,620	0,587
PCB-28	0,493	0,000	0,775	0,551	0,669
PCB-33	0,320	0,000	0,508	0,838	0,558
PCB-52	0,000	0,000	1,003	0,720	0,620
PCB-49	0,000	0,000	0,817	0,840	0,960
PCB-44	0,000	0,000	0,824	0,647	0,000
PCB-74	0,000	0,000	0,000	0,625	0,000
PCB-70	0,000	0,000	0,742	0,679	0,271
PCB-95	0,000	0,000	0,893	0,534	0,508
PCB-101	0,000	0,000	0,719	0,575	0,374
PCB-99	0,000	0,000	0,487	0,531	0,000
PCB-87	0,000	0,000	0,892	0,598	0,000
PCB-110	0,000	0,000	0,685	0,661	0,640
PCB-82	0,000	0,000	0,000	0,285	0,000
PCB-151	0,000	0,000	0,568	0,486	0,000
PCB-149	0,000	0,000	0,964	0,802	0,490
PCB-118	0,000	0,000	0,635	0,851	0,000
PCB-153	0,000	0,000	0,772	0,909	0,831
PCB-132	0,000	0,000	0,726	0,668	0,000
PCB-105	0,000	0,000	0,504	0,472	0,000
PCB-138	0,000	0,000	1,076	0,956	0,000
PCB-158	0,000	0,000	0,000	0,178	0,000
PCB-187	0,000	0,000	0,709	0,552	0,139
PCB-183	0,000	0,000	0,564	0,532	0,000
PCB-128	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-177	0,000	0,000	0,443	0,361	0,000
PCB-171	0,000	0,000	0,310	0,311	0,000
PCB-156	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-180	0,000	0,000	0,578	0,780	0,000
PCB-191	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-169	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-170	0,000	0,000	0,536	0,239	0,000
PCB-199	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-208	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-195	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-194	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-205	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-206	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PCB-209	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

#### 4.5. Veri Değerlendirme Yöntemleri

Bursa'da dört farklı bölgede yapılan konsantrasyon ve kuru çökeltme akısı ölçümleri sonucunda elde edilen veriler iki temel şekilde değerlendirilmiştir. Bunlar konsantrasyon ve kuru çökeltme akısıdır. Ayrıca elde edilen bu iki sonuca göre kuru

çökme hızları ve kütle transfer katsayıları hesaplanmış ve literatürdeki modellerle karşılaştırılmıştır.

#### 4.5.1. Konsantrasyon Verilerinin Değerlendirme Yöntemi

Yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) ile toplanan konsantrasyon örneklerinde sonuçlar “37” no’lu denkleme göre hesaplanmıştır:

$$C = \frac{m}{V} \quad (37)$$

C : Havadaki konsantrasyon (pg/m<sup>3</sup>)

m : Gaz kromatografi analizi sonucu elde edilen PCB türüne ait kütle miktarı (pg)

V : YHHÖ’den örnekleme sırasında geçirilen hava hacmi (m<sup>3</sup>)

#### 4.5.2. Kuru Çökme Akı Verilerinin Değerlendirilme Yöntemi

Su yüzeyi örnekleyicisi (SYÖ) ile toplanan akı örneklerinde ise akı değerleri “38” no’lu denkleme göre hesaplanmıştır:

$$F = \frac{m}{Axt} \quad (38)$$

F : SYÖ’de örnekleme süresince ölçülen kuru çökme akısı (ng/m<sup>2</sup>-gün)

A : SYÖ toplama yüzeyi alanı (m<sup>2</sup>)

t : Örnekleme süresi (gün)

## 5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 5.1. Atmosferik Konsantrasyonlar

Örnekleme noktalarında ölçülen konsantrasyon değerleri gaz faz, partikül faz ve toplam (gaz+partikül) olarak elde edilmiştir. Her bir gaz ve partikül faz örneğinde PCB türüne ait konsantrasyon değerlerinin yanı sıra her örnekleme gününde elde edilen toplam PCB konsantrasyonları değerlendirilerek zamana bağlı değişimleri belirlenmiştir. Ayrıca PCB konsantrasyonları ile meteorolojik veriler (Rüzgar hızı, rüzgar yönü, bağıl nem, sıcaklık ve basınç) arasında korelasyon analizi yapılmıştır. Korelasyon analizinin amacı hem PCB türlerinin kendi içinde hem de meteorolojik parametrelerle olabilecek ilişkileri ortaya koyarak muhtemel kaynak tayini yapmaktır. Meteorolojik parametrelere ek olarak, örnekleme sırasında ve örneklemeden 1 gün önce örnekleme noktasına doğru meydana gelen hava hareketi/taşınımı HYSPLIT model (NOAA Air Resources Laboratory, 2006) ile tespit edilmiştir. Bu harekete bağlı olarak meydana gelen muhtemel PCB taşınımı ortaya konmaya çalışılmıştır. Ayrıca rüzgar esiş yönüne göre kaydedilen konsantrasyon değerlerinin ortalaması kullanılarak rüzgar yönüne bağlı konsantrasyon değişimi tespit edilmiştir. Bu kapsamda Butal-Merinos, UÜK, BOSB ve Gülbahçe örnekleme noktalarından elde edilen sonuçlar sırasıyla incelenmeye ve değerlendirilmeye çalışılmıştır.

#### 5.1.1. Butal-Merinos Örnekleme Noktası

Her PCB türüne ait ortalama partikül ve gaz faz konsantrasyonları Tablo 5.1.1'de verilmiştir. Ortalama partikül faz konsantrasyonu her bir PCB türü için  $0,04 \text{ pg/m}^3$ 'dan  $9,86 \text{ pg/m}^3$ 'e kadar değişim göstermiştir. Ortalama gaz faz konsantrasyon ise  $0,03\text{-}76,99 \text{ pg/m}^3$  aralığında değerler almıştır. Kalibrasyon standardında bulunan 41 PCB türünden 37 adedi örneklerde tespit edilmiştir. Tablo 5.1.1'de görüldüğü gibi bazı PCB türleri partikül fazda bazı PCB türleri gaz fazda tespit edilememiştir. PCB türlerinin toplamının ( $\Sigma\text{PCB}$ 'lerin) ortalama partikül faz konsantrasyonu  $73,9\pm 53,5 \text{ pg/m}^3$  olarak ölçülmüş olup gaz faz için bu değer  $434,3\pm 162,0 \text{ pg/m}^3$ 'dür.  $\Sigma\text{PCB}$ 'lerin toplam (Gaz+partikül) konsantrasyonlarının ortalama değeri  $491,4\pm 189,4 \text{ pg/m}^3$  olarak belirlenmiştir.



**Tablo 5.1.1** Butal-Merinos'da ölçülen PCB'lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları (18 adet örnek)

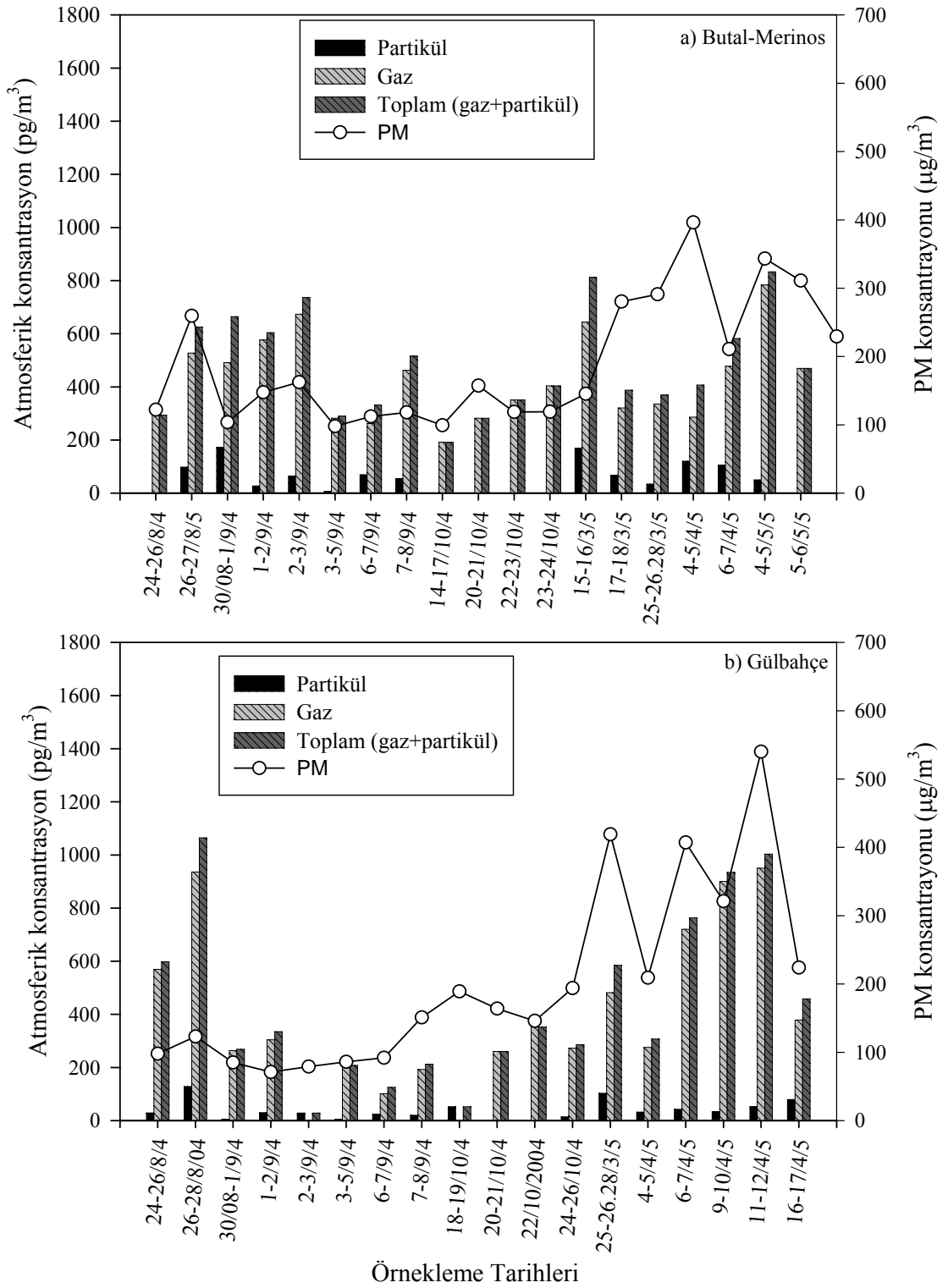
PCB Türleri	Partikül Faz (pg/m <sup>3</sup> )		Gaz Faz (pg/m <sup>3</sup> )	
	Ortalama	SS	Ortalama	SS
PCB-17	7,33	5,01	41,58	17,54
PCB-18	9,86	7,23	60,65	25,16
PCB-28	9,7	6,94	72,06	42,88
PCB-31	7,36	5,99	33,76	10,13
PCB-33	8,56	7,73	76,99	36,45
PCB-44	B	-	13,18	13,39
PCB-49	9,68	7,53	37,3	14,99
PCB-52	8,74	6,35	33,39	16,39
PCB-70	2,22	3,29	11,28	6,62
PCB-74	0,48	1,8	B	B
PCB-82	1,75	6,55	B	B
PCB-95	1,33	1,67	6,92	3,27
PCB-99	0,13	0,48	2,59	2,26
PCB-101	0,6	1,23	7,12	4,46
PCB-105	B	-	0,06	0,27
PCB-110	1,03	1,5	6,79	5,83
PCB-118	0,89	1,51	6,89	6,49
PCB-132	B	-	2,07	3,11
PCB-138	1,21	2,85	3,12	4,76
PCB-149	0,38	-	5,56	3,3
PCB-151	B	-	1,12	1,37
PCB-153	1,49	1,9	7,63	4,37
PCB-156	B	-	0,45	1,35
PCB-169	B	-	0,34	1,45
PCB-171	B	-	0,1	0,28
PCB-177	0,04	0,15	0,08	0,23
PCB-180	B	-	0,68	1,21
PCB-183	B	-	0,2	0,58
PCB-187	B	-	0,98	1,02
PCB-191	0,09	0,34	0,09	0,36
PCB-194	B	-	0,3	1,25
PCB-195	B	-	0,25	1,04
PCB-199	B	-	0,15	0,64
PCB-205	B	-	0,48	2,03
PCB-206	B	-	0,03	0,14
PCB-208	B	-	0,09	0,39
PCB-209	B	-	0,03	0,11
Toplam	72,87	-	434,31	-

B: Bulunamadı, SS: Standart sapma, N=18 adet örnek.

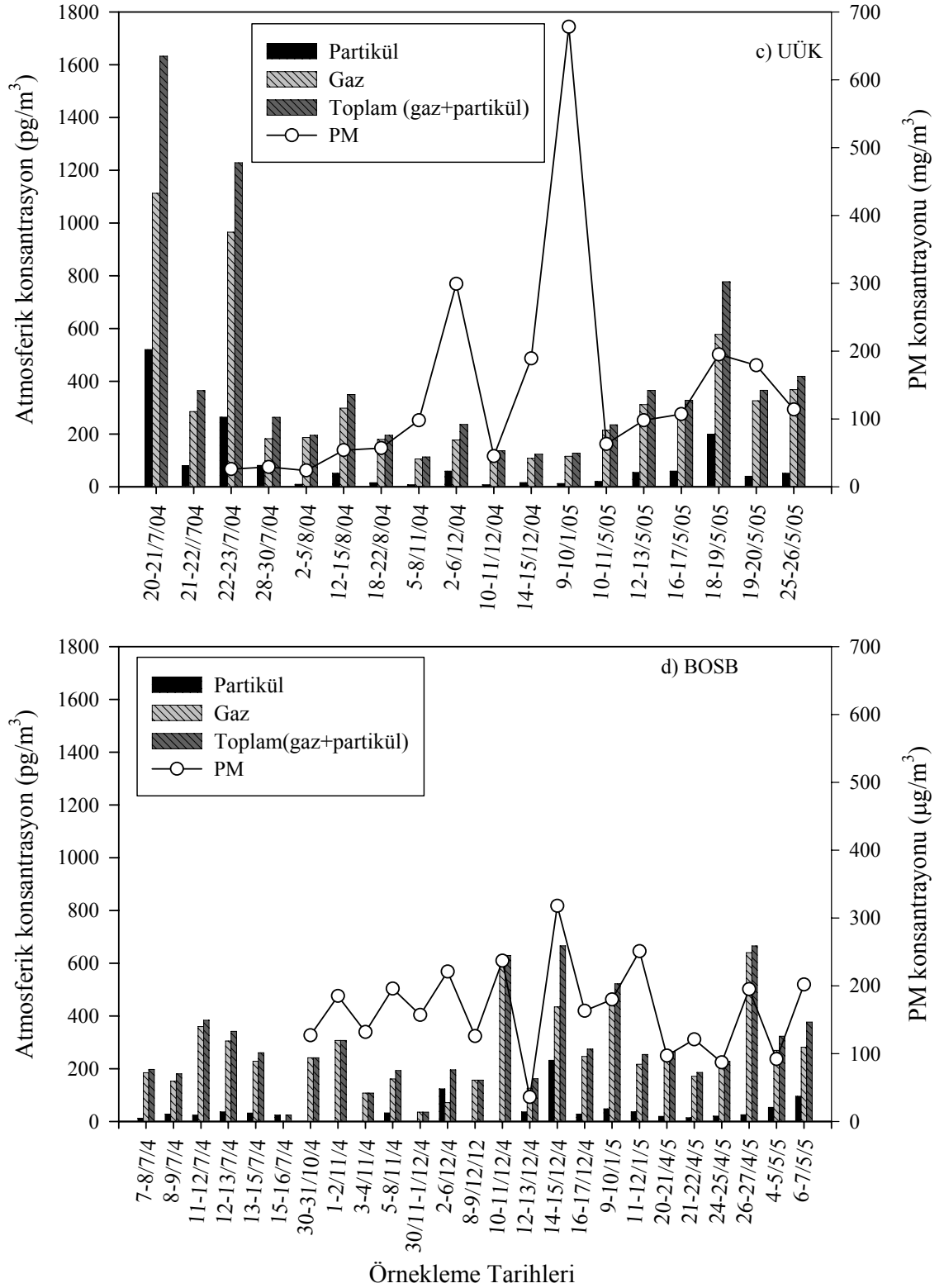
Şekil 5.1.1-a'da  $\Sigma$ PCB'lerin toplam konsantrasyon dağılımları ve partikül madde (PM) değerleri verilmiştir. PM değerleri ile partikül faz konsantrasyonları arasında yapılan korelasyon analizinde önemli bir istatistiksel ilişki tespit edilmemiştir ( $p>0,2$ ). Toplam PCB konsantrasyon değeri literatürde kentsel atmosferler için verilen değerlere yakın olup temiz bölgeler için verilen değerlerden yüksek çıkmıştır (Gambaro ve ark. 2005, Gambaro ve ark., 2004, Mandalakis ve ark. 2002). Ortalama partikül faz oranı %15 ve gaz faz oranı %85 olarak tespit edilmiştir. PCB'lerin atmosferdeki gaz faz yüzdeleri genellikle literatürde %90'ın üzerinde gösterilirken bu çalışmada daha düşük değerler elde edilmiştir (Gambaro ve ark. 2004, Taşdemir ve ark. 2004a, Lohmann ve ark. 2000, Simcik ve ark. 1997). Ancak Chen ve ark. (1996) %60'a varan gaz faz oranı tespit ederken Kaupp ve McLachlan (1999) bu değeri %80 olarak belirtmişlerdir. Partikül faz oranının yüksek olması, bölge atmosferindeki PM'nin fiziksel ve kimyasal karakteristiklerine, PCB'lerle olan etkileşimlerine ve atmosferdeki konsantrasyon seviyelerine bağlanmıştır. Elde edilen PCB türleri içinde genellikle düşük molekül ağırlıklı PCB türleri ağırlıkta çıkmıştır. Özellikle 3-, 4- ve 5 klorlu bifeniller (CB'ler) hemen hemen tüm örneklerde baskın halde bulunmuştur. Homolog grupları içinde en büyük grubu %64,6 oranla 3-CB'ler oluşturmuş, diğerleri ise sırasıyla 4-CB'ler (%22,9), 5-CB'ler (%7,1), 6-CB'ler (%4,6), 7-CB'ler (%0,4), 8-CB'ler (%0,2), ve 9-CB'ler (%0,02) olarak belirlenmiştir. Bu homolog dağılımı genellikle literatürdeki verilerle de uygunluk göstermektedir (Manodori ve ark. 2006, Gouin ve ark. 2005). Atmosferde düşük molekül ağırlıklı PCB'lerin baskın olması gaz/partikül faz dağılımları, fiziko-kimyasal özellikleri ve çökeltme karakteristiklerine bağlanmıştır (Yeo ve ark. 2003a).

Bölgeye doğru gerçekleşen hakim rüzgarlar ve toplam (Gaz+partikül) ortalama konsantrasyonlar kullanılarak PCB'lerin rüzgar esiş yönlerine göre dağılımları belirlenmiştir (Şekil 5.1.2a). Aynı zamanda HYSPLIT modeli (NOAA Air Resources Laboratory, 2006) kullanılarak bölge üzerine doğru gerçekleşen hava akımının yönü belirlenmiştir. Bunun için örnekleme tarihlerinden 24 saat önceki hava hareketi 6 saatlik periyotlarla belirlenmiştir. Örnekleme tarihlerinde bölgeye doğru gerçekleşen hava akımının genellikle güneybatı (GB)-kuzey-kuzeydoğu (KKB) yönlerinden olduğu görülmüştür (Şekil 5.1.3). Yüksek konsantrasyon değerleri genellikle rüzgarın bu yönlerden estiği günlerde kaydedilmiştir. Butal-Merinos örnekleme bölgesinin K-KB

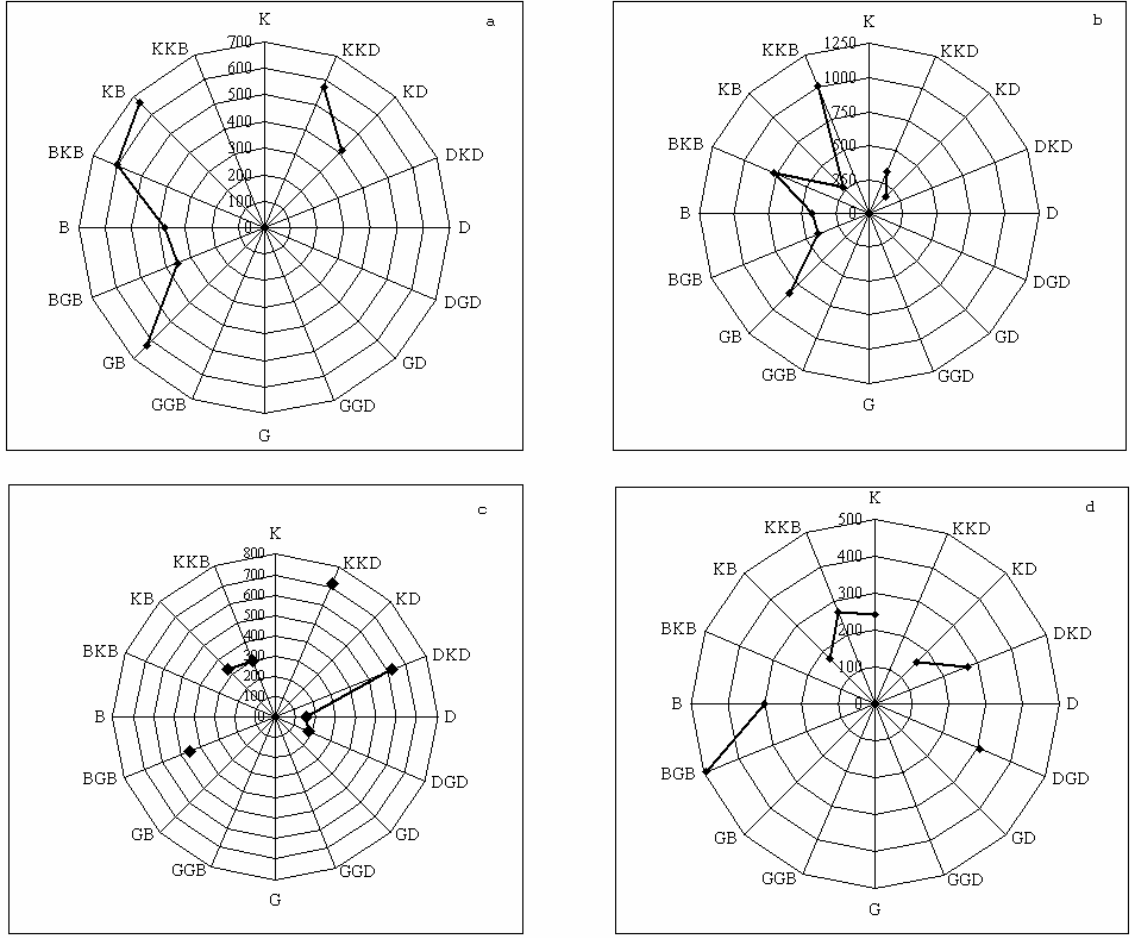
yönlerinde tekstil, otomotiv ve deri endüstrileri mevcut olduğundan, bu bölgelerden gelen havanın kirletici içerme ihtimali yüksektir. Ayrıca birçok endüstriyel ve evsel atıksuyun deşarj edildiği Nilüfer Çayı da örnekleme bölgesini bir yay gibi çevrelemektedir. Nilüfer Çayı'ndan meydana gelen buharlaşmanın da havadaki PCB seviyelerine katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir (Wethington ve Hornbuckle 2005, Sundqvist ve ark. 2004, Bruhn ve ark. 2003, Totten ve ark. 2001, McConnell ve ark. 1996, Hornbuckle ve ark. 1994). Ülkemizdeki kanalizasyon sularının PCB içerdiği (Aydın ve ark. 2004) ve maalesef Nilüfer Çayı'nın da açık bir kanalizasyon gibi olması bu düşüncemizi desteklemektedir. Bursa'daki atıksularda PCB'lerle ilgili herhangi bir çalışma bulunmadığı için buna örnek olarak Konya şehrinde yapılan çalışma gösterilebilir. Mesela Bursa'dan daha az endüstrileşmeye sahip olan Konya'daki kanalizasyon sularında 1 µg/L PCB ölçülmüştür (Aydın ve ark. 2004). Buna ek olarak uzak mesafelerden olan atmosferik taşınmanın da bölgede ölçülen PCB konsantrasyonlarını etkilediği hava hareketi incelemelerinden de anlaşılabilmektedir (Mandalakis ve Stephanou 2002, Wania ve ark. 1998). Şekil 5.1.3'de görüldüğü gibi 24 saatlik bir sürede Karadeniz üzerindeki hava kütlesi, Bursa'ya kadar taşınabilmektedir. Havanın geçtiği güzergahta sanayileşmiş Kocaeli, Adapazarı gibi şehirler yer almaktadır. Bu örnekleme noktası ile ilgili daha detaylı konsantrasyon değerlendirmeleri Cindoruk ve Taşdemir (2007a) tarafından yapılan araştırmada mevcuttur.



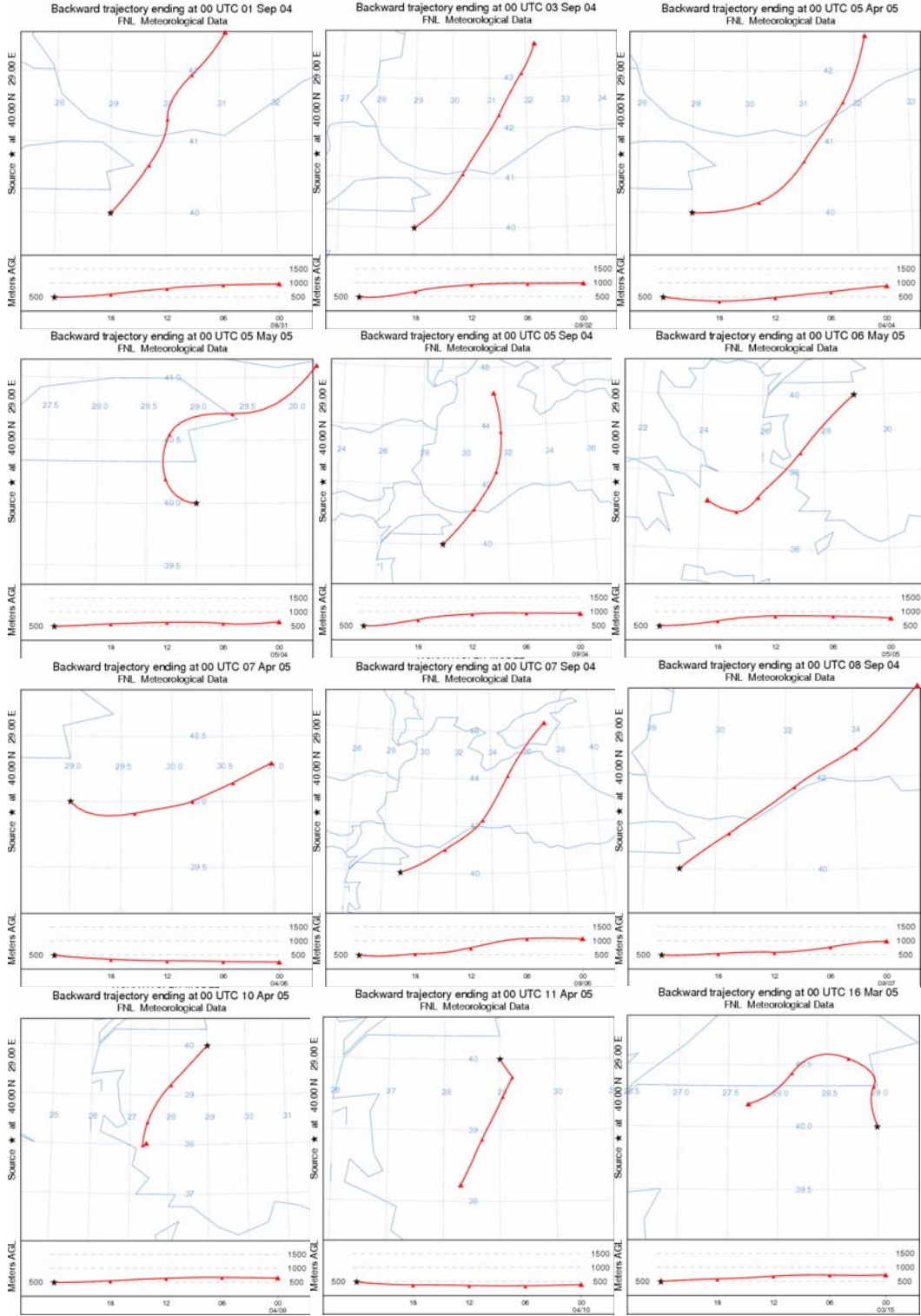
**Şekil 5.1.1** Örneklem bölgelerinde ölçülen toplam (Gaz+partikül)  $\Sigma$ PCB konsantrasyonları



**Şekil 5.1.1** Örneklenme bölgelerinde ölçülen toplam (Gaz+partikül)  $\Sigma$ PCB konsantrasyonları (devam)



**Şekil 5.1.2** Rüzgar yönlerine göre toplam (Gaz+partikül) PCB konsantrasyon dağılımları (a) Butal-Merinos, (b) Gülbahçe, (c) UÜK, (d) BOSB ( $\text{pg}/\text{m}^3$ )



**Şekil 5.1.3** Butal-Merinos için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri

### 5.1.2. Gülbahçe Örnekleme Noktası

Gülbahçe semtinde belirlenen 27 PCB türüne ait partikül ve gaz faz konsantrasyonları Tablo 5.1.2’de verilmiştir. PCB türlerine ait ortalama partikül faz konsantrasyonu  $0,06 \text{ pg/m}^3$ ’den  $6,24 \text{ pg/m}^3$ ’e değişim gösterirken gaz faz konsantrasyonu ise  $0,31 \text{ pg/m}^3$  ile  $89,68 \text{ pg/m}^3$  aralığında kalmıştır.  $\Sigma\text{PCB}$ ’lerin ortalama partikül faz konsantrasyonu  $42,4 \pm 34,5 \text{ pg/m}^3$  ölçülmüş olup gaz faz için bu değer  $447,6 \pm 282,3 \text{ pg/m}^3$ ’tür. Bu bölgede de Butal-Merinos örnekleme bölgesine paralel olarak partikül faz konsantrasyonları ile PM konsantrasyonları arasında önemli bir istatistiksel ilişki tespit edilmemiştir ( $p > 0,1$ ).  $\Sigma\text{PCB}$ ’lerin toplam (Gaz+partikül) konsantrasyonları  $28,2\text{--}1064,3 \text{ pg/m}^3$  aralığında değişim gösterirken ortalama değer  $435,5 \pm 320,7 \text{ pg/m}^3$  olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.1.1-b). Diğer bölgelerden farklı olarak bu bölgedeki partikül ve gaz faz değerleri %9 ve %91 şeklinde gerçekleşmiştir. Diğer bölgelere paralel olarak bu örnekleme bölgesinde de düşük molekül ağırlıklı PCB türleri baskın halde bulunmuştur. Buna göre homolog grupların bulunma oranları 3-CB’ler (%63,9), 4-CB’ler (%22,4), 5-CB’ler (%7,1), 6-CB’ler (%5,4) ve 7-CB’ler (%1,1) şeklinde tespit edilmiştir.

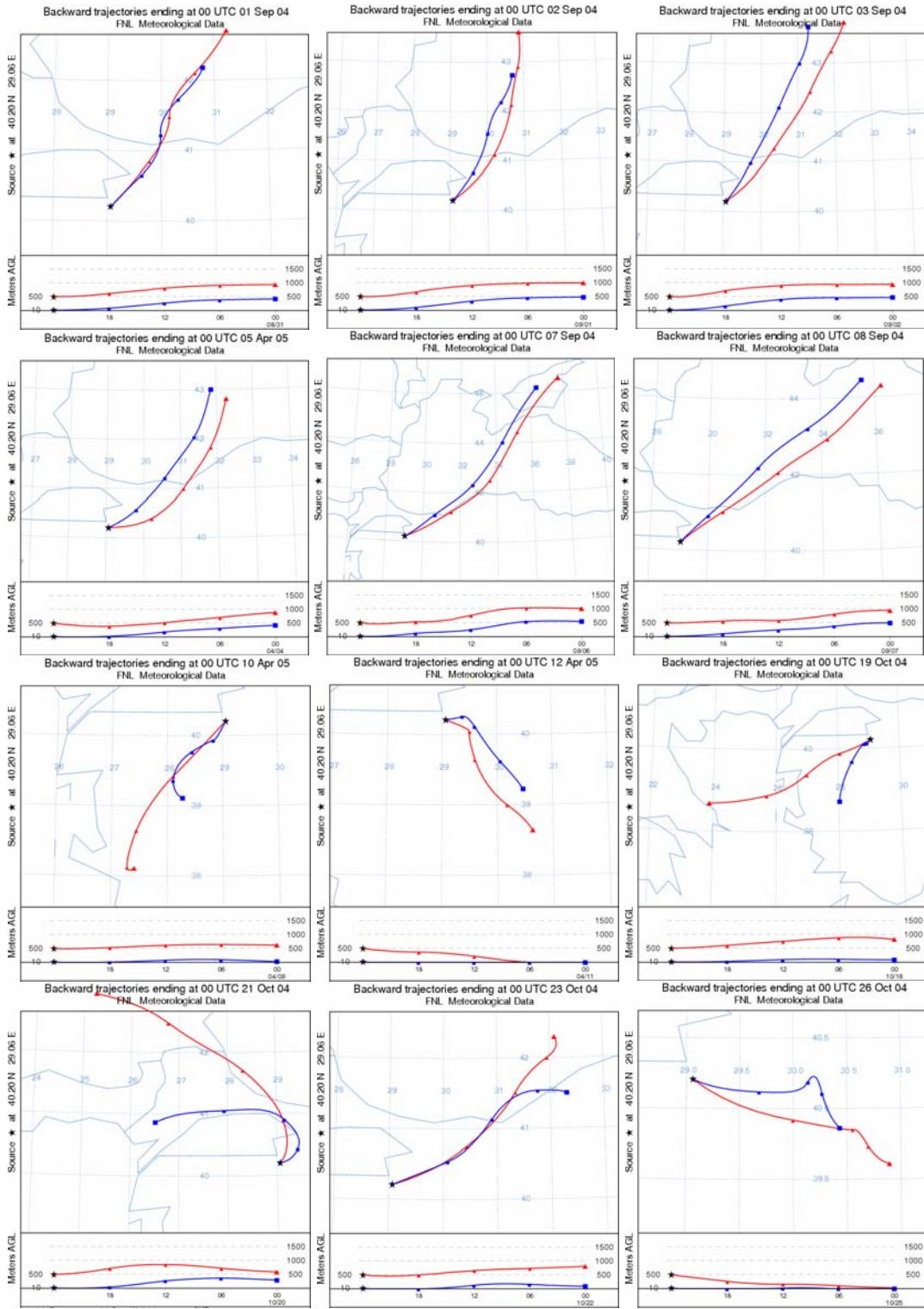
Bölgede ölçülen en yüksek konsantrasyonlar rüzgarın GB-KKB yönlerinden estiği günlerde ölçülmüştür (Şekil 5.1.2-b). Gülbahçe’nin KKB-GB yönünde bulunan endüstri bölgesi, otomotiv sanayi ve yan sanayileri, tekstil endüstrileri, çamur yakma tesisi ve daha önce kirlilik derecesi belirtilen Nilüfer Çayı’nın kolları PCB kaynakları arasında gösterilebilir. Bu kaynaklardan bölgeye doğru taşınan kirli havanın ölçülen PCB seviyelerini etkilediği düşünülmektedir (Şekil 5.1.4). Bu örnekleme noktası ile ilgili daha detaylı konsantrasyon değerlendirmeleri Cindoruk ve Taşdemir (2007c) tarafından yapılan araştırmada mevcuttur.



**Tablo 5.1.2** Gülbahçe’de ölçülen PCB’lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları

PCB Türleri	Partikül Faz (pg/m <sup>3</sup> )		Gaz Faz (pg/m <sup>3</sup> )	
	Ortalama	SS	Ortalama	SS
PCB-18	5,31	4,95	53,94	31,72
PCB-17	4,34	3,67	40,28	24,14
PCB-31	4,34	3,69	35,58	23,13
PCB-28	6,10	5,24	70,09	54,37
PCB-33	3,84	7,50	89,68	60,97
PCB-52	5,54	4,57	34,68	26,09
PCB-49	6,24	5,50	41,24	25,59
PCB-44	B	-	8,97	14,44
PCB-70	B	-	12,94	11,70
PCB-95	0,20	0,57	7,31	4,45
PCB-101	0,48	0,87	7,84	5,23
PCB-99	B	-	3,22	2,85
PCB-110	0,70	-	8,84	6,36
PCB-82	0,46	1,86	B	-
PCB-151	0,06	0,25	1,84	-
PCB-149	0,80	1,14	4,57	4,28
PCB-118	0,47	1,03	5,48	6,84
PCB-153	1,25	1,57	8,80	9,20
PCB-132	0,36	1,13	2,30	3,29
PCB-138	0,81	1,82	4,69	7,46
PCB-158	B	-	0,31	1,25
PCB-187	0,36	-	1,49	2,04
PCB-183	0,21	0,60	0,86	1,57
PCB-128	B	-	0,25	0,99
PCB-177	B	-	0,57	1,45
PCB-156	B	-	0,62	2,46
PCB-180	0,51	2,04	1,20	1,80
Toplam	42,39	-	447,59	-

B: Bulunamadı, SS: Standart sapma, N=18 adet örnek.



**Şekil 5.1.4** Gülbahçe için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri ( $\Delta$ : 500 m yükseklikteki hava hareketi,  $\square$ : 10 m yükseklikteki hava hareketi)

### 5.1.3. Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK) Örnekleme Noktası

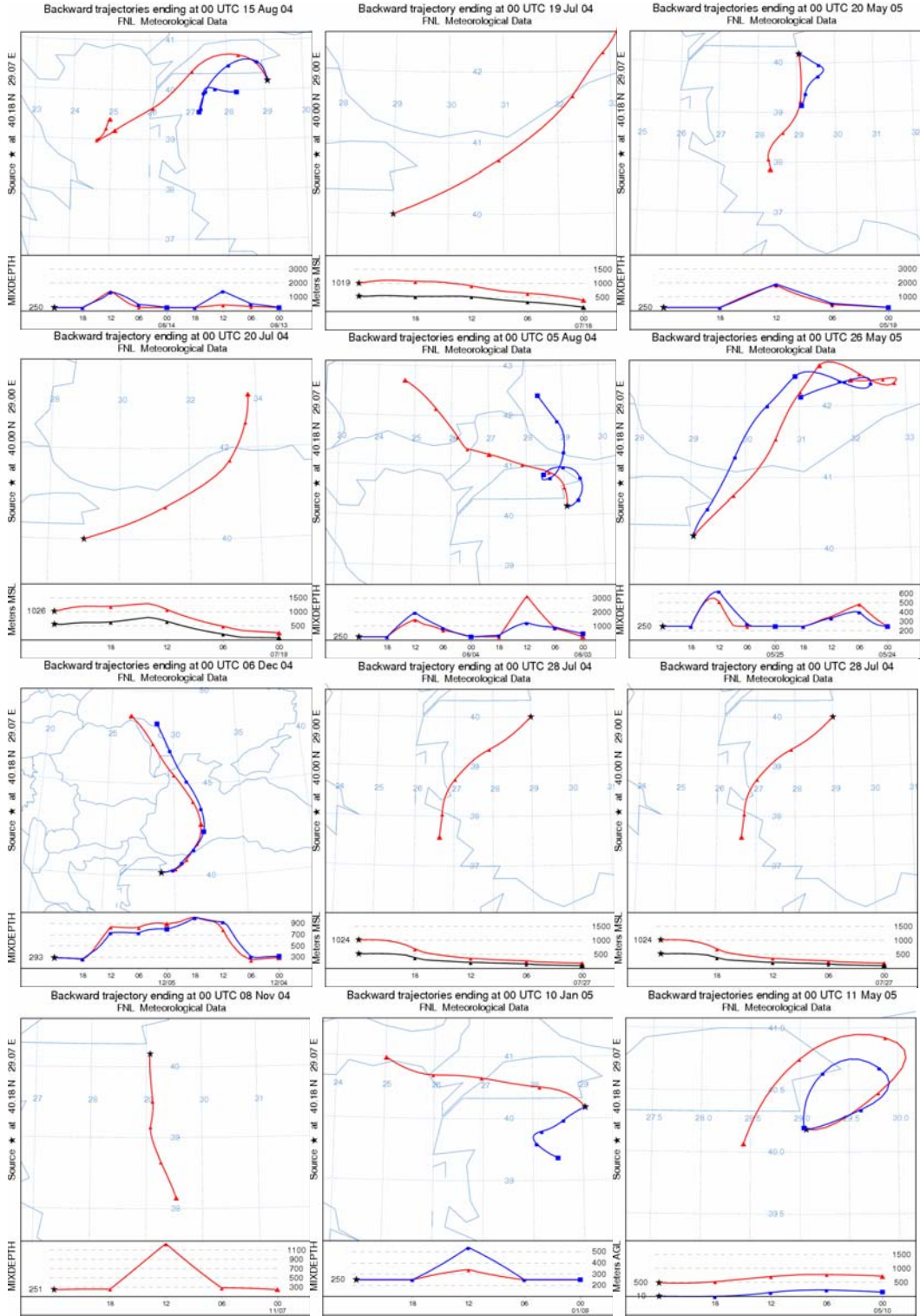
UÜK’de ölçülebilen 29 adet PCB türüne ait ortalama partikül ve gaz faz konsantrasyonları Tablo 5.1.3’de sunulmuştur. Her bir PCB türü için ortalama partikül faz konsantrasyonu  $0,01 \text{ pg/m}^3$ ’den  $13,75 \text{ pg/m}^3$ ’e kadar değişim gösterirken ortalama gaz faz konsantrasyonu ise  $0,1-52,59 \text{ pg/m}^3$  aralığında değerler almıştır.  $\Sigma\text{PCB}$ ’lerin toplam (Gaz+partikül) konsantrasyonları  $112,8-1632,2 \text{ pg/m}^3$  aralığında değişim gösterirken ortalama değer  $413,9\pm 406,9 \text{ pg/m}^3$  olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.1.1-c). Partikül fazın ortalama konsantrasyonu  $85,8\pm 127,8 \text{ pg/m}^3$  iken bu değer gaz faz için  $328,1\pm 284,2 \text{ pg/m}^3$  değerini almıştır. Butal-Merinos örnekleme noktasında olduğu gibi bu bölgede de PM konsantrasyonları ile partikül faz PCB konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmemiştir ( $p>0,1$ ). Bu bölgede de partikül ve gaz faz değerleri %16 ve %84 olarak hesaplanmış ve ölçülen PCB homolog grupları içinde en yüksek oranı %57,4 ile 3-CB’ler daha sonra sırasıyla 4-CB’ler (%27,1), 5-CB’ler (%8,6), 6-CB’ler (%6,5) ve 7-CB’ler (%0,5) grupları almışlardır.

Bölgeye doğru gerçekleşen hava akımı sonuçları ise ölçülen PCB’lerin muhtemel kaynakları hakkında kesin olmamakla birlikte fikir vermektedir (Şekil 5.1.5). Rüzgarın KKD-DKD yönlerinden estiği periyotta ölçülen ortalama PCB konsantrasyonlarının rüzgarın D-DGD yönlerinden estiği sırada ölçülen ortalama PCB konsantrasyonlarından yaklaşık 4 kat fazla olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.1.2-c). UÜK’ne göre KKD-DKD yönünde bulunan endüstri bölgesinin, şehir katı atık depolama sahasının ve sızıntı suyu arıtma tesisinin üzerindeki havanın taşınmasının bölgedeki PCB konsantrasyonları üzerinde etkisi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, yine aynı yönde bir atık çamur yakma tesisi bulunması ve hakim rüzgar yönünün bu noktadan UÜK’ne doğru olması da diğer önemli bir faktör olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte, 24 saatlik hava hareketi sonucu KD yönündeki İzmit ve Sakarya gibi endüstrilermiş kentlerin de Bursa atmosferinde ölçülen PCB konsantrasyonlarında etkisi olduğu kanaatine varılabilir. Bu örnekleme noktası ile ilgili daha detaylı konsantrasyon değerlendirmeleri Cindoruk ve Taşdemir (2007b) tarafından yapılan araştırmada mevcuttur.

**Tablo 5.1.3** UÜK’de ölçülen PCB’lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları

PCB Türleri	Partikül Faz (pg/m <sup>3</sup> )		Gaz Faz (pg/m <sup>3</sup> )	
	Ortalama	SS	Ortalama	SS
PCB-18	11,99	19,05	52,59	37,68
PCB-17	6,60	10,29	27,61	16,62
PCB-31	9,37	13,46	36,39	43,05
PCB-28	13,75	19,90	52,38	61,89
PCB-33	12,70	20,08	50,69	48,35
PCB-52	9,17	9,91	25,56	20,94
PCB-49	10,37	11,95	28,39	20,01
PCB-44	2,43	6,68	14,18	14,85
PCB-74	0,80	-	2,81	7,63
PCB-70	1,68	4,15	9,14	9,51
PCB-95	1,15	2,06	4,51	2,72
PCB-101	0,86	1,76	4,18	2,38
PCB-99	0,27	-	2,08	1,59
PCB-87	0,00	-	1,04	1,95
PCB-110	1,27	3,27	4,47	3,18
PCB-151	B	-	0,84	0,94
PCB-149	0,35	1,15	2,81	1,41
PCB-118	0,84	2,87	3,50	2,95
PCB-153	1,01	2,44	2,97	2,42
PCB-132	B	-	0,26	0,62
PCB-105	B	-	0,13	0,53
PCB-138	0,56	-	0,95	2,50
PCB-187	0,05	0,15	0,30	0,51
PCB-183	0,01	-	0,11	0,28
PCB-128	0,49	-	B	-
PCB-177	0,02	-	B	-
PCB-171	0,05	-	B	-
PCB-180	B	-	0,10	0,41
PCB-170	B	-	0,14	0,54
Toplam	85,8	-	328,1	-

B: Bulunamadı, SS: Standart sapma, N=19 adet örnek.



**Şekil 5.1.5** UÜK için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri ( $\Delta$ : 500 m yükseklikteki hava hareketi,  $\square$ : 10 m yükseklikteki hava hareketi)

#### 5.1.4. BOSB Örnekleme Noktası

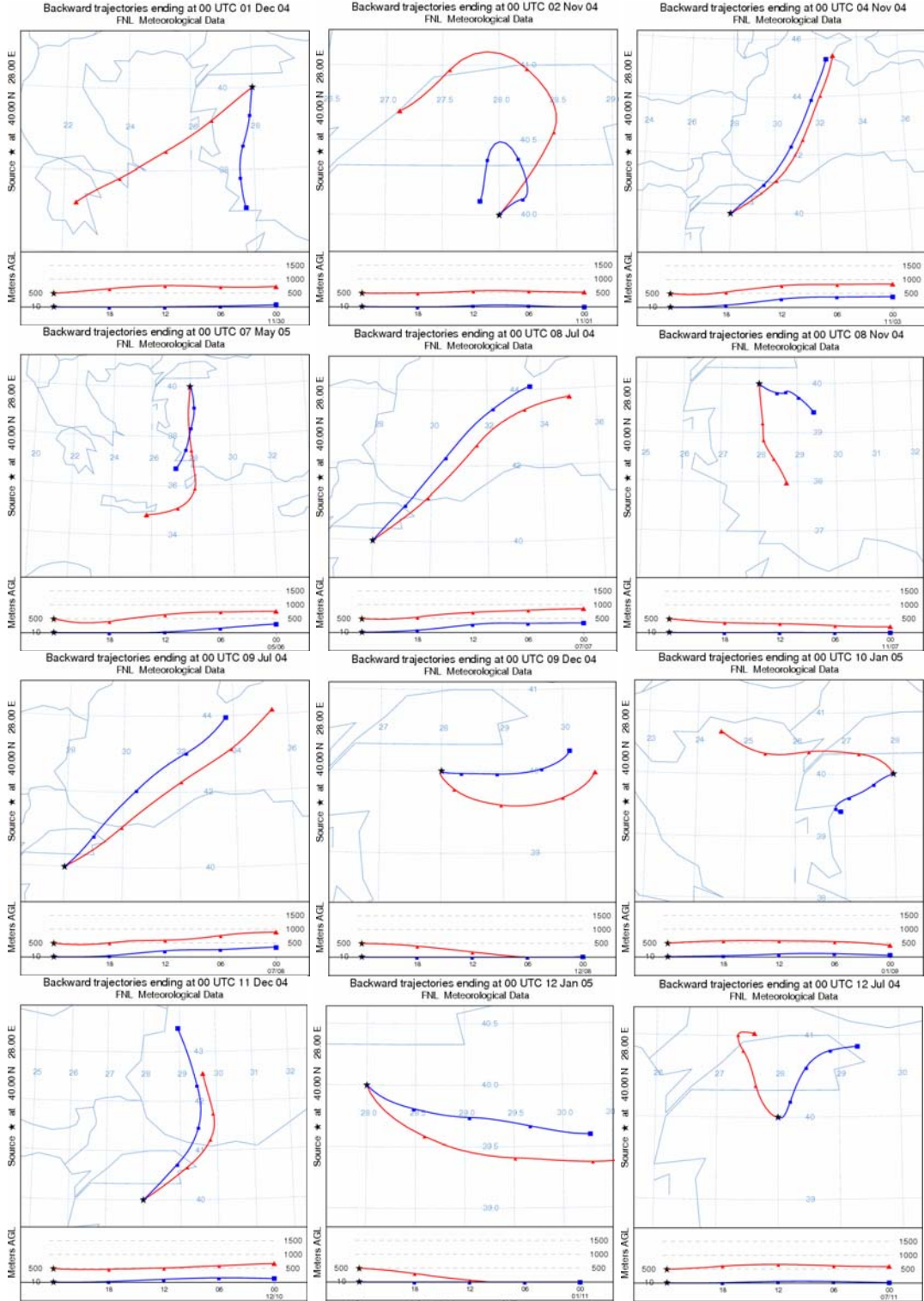
Ölçülen 28 PCB türüne ait partikül ve gaz faz ortalama konsantrasyonları Tablo 5.1.4'de verilmiştir. Ortalama partikül faz konsantrasyonu  $0,10 \text{ pg/m}^3$ 'den  $6,86 \text{ pg/m}^3$ 'e kadar değişim gösterirken gaz faz konsantrasyonu ise  $0,01-47,23 \text{ pg/m}^3$  aralığında değerler almıştır.  $\Sigma\text{PCB}$ 'lerin ortalama partikül faz konsantrasyonu  $48,5\pm 2,4 \text{ pg/m}^3$  ölçülmüş olup gaz faz için bu değer  $260,6\pm 9,3 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Bu bölgede diğer bölgelerden farklı olarak partikül faz PCB konsantrasyonu ile PM konsantrasyonu arasında önemli bir ilişki tespit edilmiştir ( $r^2=0,47$ ,  $p<0,05$ ). Bu sonuç örnekleme bölgesinin muhtemel PCB kaynaklarına olan yakınlığına bağlanmıştır. PCB#44, 74, 82, 87, 105, 138, 158 ve 180 türleri partikül faz örneklerinde tespit edilmemiştir.  $\Sigma\text{PCB}$ 'lerin toplam (Gaz+partikül) konsantrasyonları  $24,3-666,2 \text{ pg/m}^3$  aralığında değişim gösterirken ortalama değer  $287,3\pm 174,8 \text{ pg/m}^3$  olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.1.1-d). Bu değer, diğer kentsel ve endüstriyel bölgelerde ölçülen konsantrasyon değerleri ile nispeten yakınlık gösterirken temiz bölgelerde ölçülenlerden yüksek çıkmıştır (Gouin ve ark. 2005, Montone ve ark. 2003). Partikül ve gaz faz değerleri %15 ve %85 şeklinde olup Bursa'daki diğer bölgelerle paralellik göstermiştir. Bu bölgede de en büyük homolog grubunu %65,7 oranıyla 3-CB'ler oluşturmuş ve diğer gruplar sırasıyla 4-CB'ler (%25,1), 5-CB'ler (%5,7), 6-CB'ler (%3,2) ve 7-CB'ler (%0,3) değerlerini almışlardır.

BOSB'nin GB ve KB yönlerinde bulunan atık çamur yakma tesisinin ve kent çöp depolama sahasının bu bölgede ölçülen PCB konsantrasyon seviyelerine de katkıda bulunduğu düşünülmektedir (Şekil 5.1.2-d). Bölgeye doğru gerçekleşen hava hareketleri bunu desteklemektedir (Şekil 5.1.6). Bu örnekleme noktası ile ilgili daha detaylı konsantrasyon değerlendirmeleri Cindoruk ve ark. (2007) tarafından yapılan araştırmada mevcuttur.

**Tablo 5.1.4** BOSB’de ölçülen PCB’lerin ortalama gaz ve partikül faz konsantrasyonları

PCB Türleri	Partikül Faz (pg/m <sup>3</sup> )		Gaz Faz (pg/m <sup>3</sup> )	
	Ortalama	SS	Ortalama	SS
PCB-18	6,69	6,90	37,84	22,77
PCB-17	4,93	5,01	24,85	14,89
PCB-31	4,99	5,07	23,89	14,42
PCB-28	6,58	6,78	40,81	34,67
PCB-33	5,38	9,88	47,23	37,74
PCB-52	6,46	5,57	22,66	13,77
PCB-49	6,86	5,13	24,18	13,30
PCB-44	B	-	8,53	10,16
PCB-74	B	-	0,32	1,55
PCB-70	1,34	2,48	7,25	6,05
PCB-95	0,57	1,38	3,76	2,58
PCB-101	0,72	1,62	3,54	2,23
PCB-99	0,29	0,86	0,87	1,35
PCB-87	B	-	0,29	1,41
PCB-110	0,95	1,67	3,12	3,28
PCB-82	B	-	0,06	0,30
PCB-151	0,10	0,44	0,89	1,64
PCB-149	0,53	1,15	3,14	2,34
PCB-118	0,45	1,96	2,75	3,62
PCB-153	1,10	2,00	2,99	2,82
PCB-132	0,28	1,24	0,24	0,83
PCB-105	B	-	0,19	0,92
PCB-138	B	-	0,61	2,19
PCB-158	B	-	0,05	0,25
PCB-187	0,14	0,44	0,32	0,72
PCB-183	0,08	0,35	0,07	0,35
PCB-180	B	-	0,17	0,83
PCB-209	0,10	0,41	0,01	0,07
Toplam	48,51	-	260,63	-

B: Bulunamadı, SS: Standart sapma, N=25 adet örnek

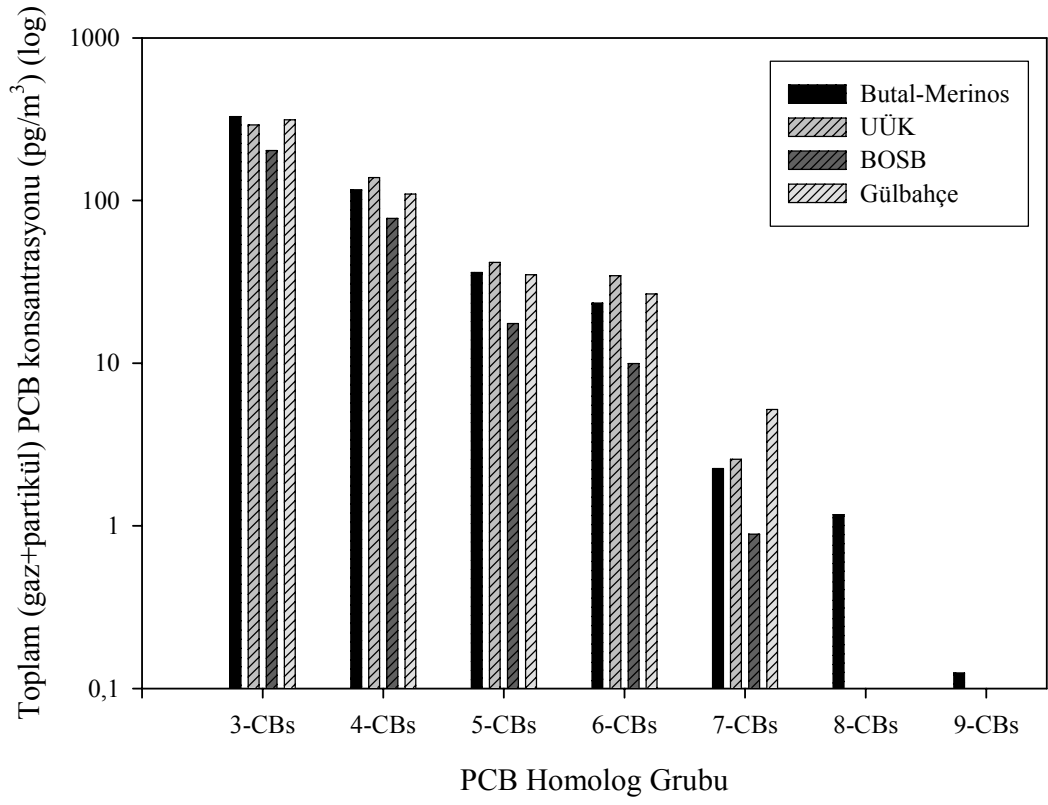


**Şekil 5.1.6** BOSB için HYSPLIT model sonucu elde edilen 1 günlük periyotlar için belirlenen hava hareketleri ( $\Delta$ : 500 m yükseklikteki hava hareketi,  $\square$ : 10 m yükseklikteki hava hareketi)



### 5.1.5. Atmosferik Konsantrasyonların Ortak Değerlendirmesi

Bursa'nın dört farklı bölgesinde ölçülen toplam (Gaz+partikül) PCB konsantrasyonlarının 24,3-1632,2 pg/m<sup>3</sup> değerleri arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Gülbahçe dışındaki örneklerde gaz ve partikül faz yüzde değerleri sırasıyla ortalama %84-85 ve %16-15 şeklinde gerçekleşirken Gülbahçe noktası için bu değer %91 ve %9 şeklinde belirlenmiştir. Tüm örneklerde düşük molekül ağırlıklı PCB türleri baskın halde olup ölçülen PCB'lerin büyük kısmını 3-CB'ler (>%60) teşkil etmiştir (Şekil 5.1.7). Bunu diğer homolog gruplar 4-CB'ler, 5-CB'ler ve 6-CB'ler takip etmişlerdir. Butal-Merinos dışındaki üç bölgede 7-CB'ler'e kadar PCB türleri tespit edilirken, Butal-Merinos'da 8- ve 9-CB'ler çok düşük miktarda da olsa belirlenmiştir. Bu homolog gruplar sırasıyla %0,07 ve %0,007 oranlarında tespit edilmişlerdir. Yüksek homolog gruplarının özellikle Butal-Merinos bölgesinde ortaya çıkması diğer bölgelerden farklı olarak trafik yoğunluğunun çok fazla olmasına ve kuzeyinde bulunan sanayilere yakın olmasına bağlanmıştır. Bölgelerde tespit edilen PCB türleri ve meteorolojik parametreler arasındaki muhtemel ilişkiyi belirlemek üzere korelasyon analizi yapılmış ancak meteorolojik parametrelerle önemli bir ilişki tespit edilememiştir ( $p>0,25$ ). PCB türlerinden sadece 3- ve 4- CB'ler arasında önemli bir ilişki ( $r^2>0,6$ ,  $p<0,05$ ) tespit edilmiştir. Bu sonuç kaynakların dağınık olmasına, örnekleme sırasında değişen meteorolojik şartlara, partikül madde seviyelerine ve kaçaklara bağlanmıştır (Cindoruk ve Taşdemir 2007a, Yeo ve ark. 2003b). Gaz faz PCB konsantrasyonlarının hava sıcaklığı ile olan ilişkisi ileride izah edilmiştir. Tüm bölgelerde ölçülen değerler meteorolojik şartlara, bölgesel kaynaklara ve atmosferik taşınmaya bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Ancak, bölgeler arasındaki konsantrasyonlarda büyük farklar kaydedilmemiş olup literatürdeki değerlerle uygunluk göstermiştir (Tablo 5.1.5). Örnekleme bölgesinin kaynaklara yakınlığı veya bölgeye doğru gerçekleşen hava hareketi ölçülen PCB konsantrasyonlarını etkilemiştir. Buna göre, örnekleme bölgeleri genellikle endüstri tesisleri, atık çamur yakma tesisi, çöp deponi sahaları ve Nilüfer Çayı gibi kaynakların yanı sıra kirlenmiş ortamlardan meydana gelen buharlaşmanın da etkisi altındadır.



**Şekil 5.1.7** Toplam (Gaz+partikül) PCB konsantrasyonunun dört bölgedeki homolog dağılımı

**Tablo 5.1.5** Dünyanın değişik bölgelerinde ölçülen toplam (Gaz+partikül) PCB konsantrasyonları

Konsantrasyonlar (pg/m <sup>3</sup> )	n	Bölge	Ortam	Yöntem	Periyot	Kaynak
349	38	Atina, Yunanistan	Kentsel	YHHÖ (GFF+PUF)	Temmuz 2000	Mandalakis ve ark. 2002
432	53	Venice Lagün, İtalya	Kentsel	YHHÖ (QFF+PUF)	Ağustos-Eylül 2002	Gambaro ve ark. 2004
69	24	Ansung, Güney Kore	Kırsal	YHHÖ (GFF+PUF)	Eylül 2001- Temmuz 2002	Yeo ve ark. 2003a
1950	88	Milwakuee, ABD	Kentsel	YHHÖ (GFF+XAD2)	Haziran 2001	Wethington ve Hornbuckle, 2005
340	54	Venice Lagün, İtalya	Endüstriyel	YHHÖ (QFF+PUF)	Mart 2002- Haziran 2003	Manodori ve ark. 2006
1910	50	Chicago, ABD	Kentsel	YHHÖ (GFF+PUF)	Haziran 1995- Ekim 1995	Taşdemir ve ark. 2004a
252	41	Birmingham, İngiltere	Kentsel	YHHÖ (GFF+PUF)	Nisan 1999- Temmuz 2000	Harrad and Mao, 2004
76	100	Brule nehri, ABD	Kırsal	YHHÖ (QFF+XAD2)	1996-1998	Buehler ve ark., 2001
37 (gas)	10	King George Adası, Antartika	Kutup	YHHÖ (PUF)	Aralık 1995- Şubat 1996	Montone ve ark. 2003
1 (gas)	77	Terra Nova, Antartika	Kutup	YHHÖ (PUF)	Kasım 2003- Ocak 2004	Gambaro ve ark. 2005
434,3±162,0	37	Butal-Merinos	Trafik/Kentsel	YHHÖ (GFF+PUF)	Ağustos 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma
413,9±406,9	29	UÜK	Yarı-kırsal	YHHÖ (GFF+PUF)	Temmuz 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma
287,3±174,8	28	BOSB	Kentsel/Endüstriyel	YHHÖ (GFF+PUF)	Temmuz 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma
435,5±320,7	27	Gülbahçe	Kentsel	YHHÖ (GFF+PUF)	Ağustos 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma

GFF: Cam elyaf filtre, QFF: Kuartz elyaf filtre, n: PCB tür sayısı

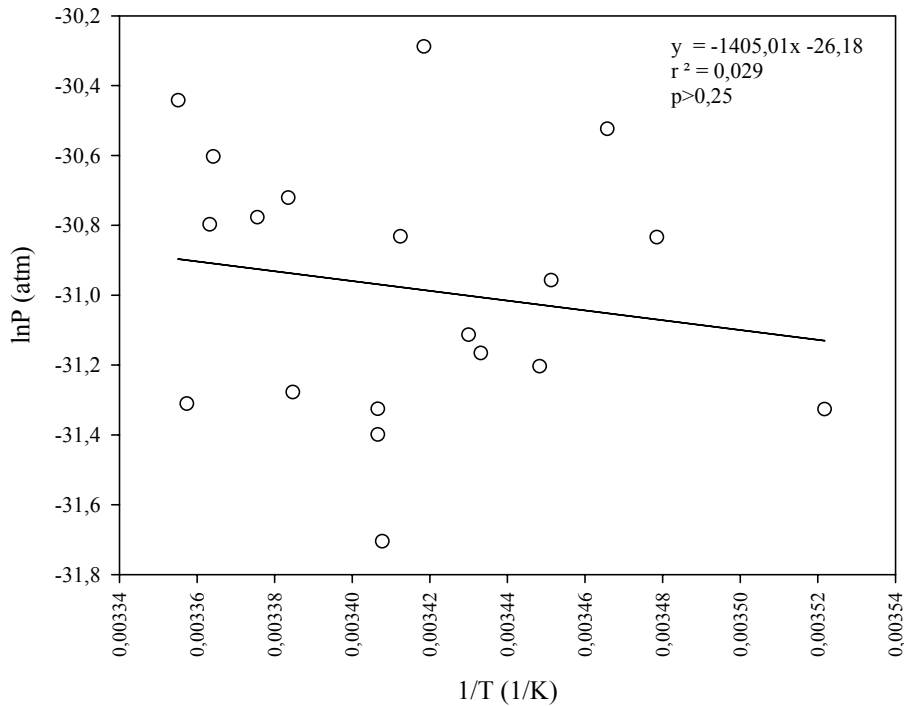
## 5.2. Hava Sıcaklığı ile Gaz Faz PCB Konsantrasyonları Arasındaki İlişkiler

PCB'lerin kirlenmiş toprak, su kütleleri, kirlenmiş materyaller ve çöp deponi sahalarından meydana gelen buharlaşma ile atmosfere karıştıkları birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Kim ve Masunaga 2005, Carlson ve Hites 2005, Simcik ve ark. 1997, Murphy ve ark. 1985). YUOB'lerin genellikle yükselen hava sıcaklığı ile atmosferdeki konsantrasyonlarının buharlaşma etkisiyle artacağı beklenmektedir ve bu da Clausius-Clapeyron eşitliği ile izah edilmiştir (Cindoruk ve Taşdemir 2007a, Carlson ve Hites 2005, Sofuoğlu ve ark. 2001, Halsall ve ark. 1998). Aşağıda verilen denklem gereği gaz faz konsantrasyonlar kısmi basınç (P, atm) olarak ifade edilmiş olup bu konsantrasyona karşılık gelen hava sıcaklığı (T, °K) ile ters orantılı olarak ilişkilendirilmiştir. Eğim değeri (m) ve kesme noktası değeri (b) bu lineer ilişki kullanılarak belirlenmiştir.

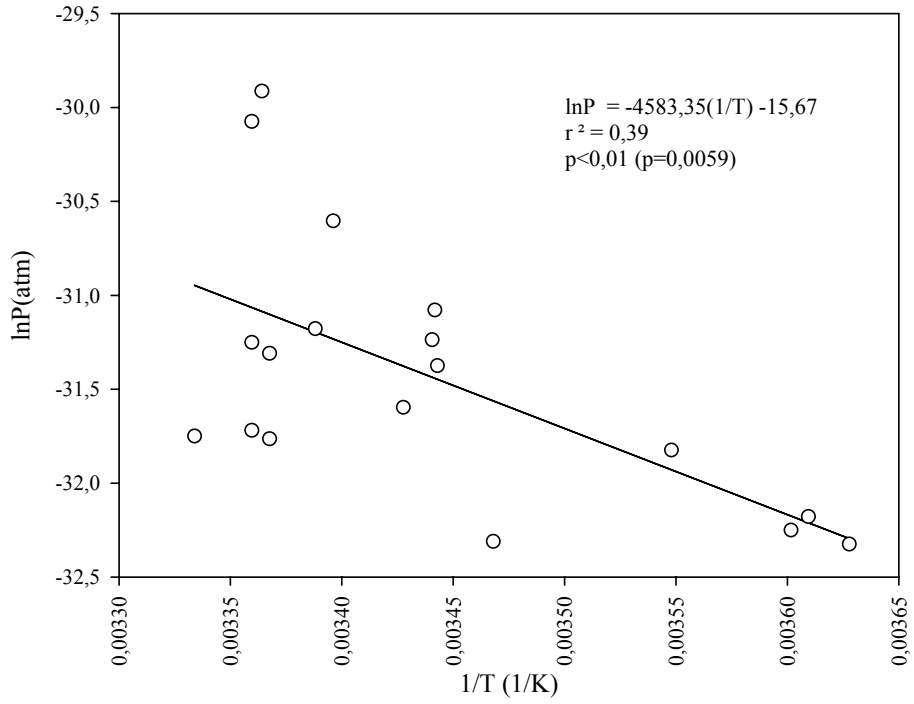
$$\ln P = m(1/T) + b \quad (39)$$

Clausius-Clapeyron eğrileri dört örnekleme bölgesi için oluşturulmuştur. Butal-Merinos bölgesinde -1405,01'lik bir eğim değeri belirlenirken gaz faz PCB konsantrasyonları ile hava sıcaklığı arasında önemli bir ilişki tespit edilememiştir (Şekil 5.2.1). UÜK bölgesinde ise tam tersi bir durum ortaya çıkmıştır. Eğim değeri olarak -4583,35 hesaplanmış ve ölçülen gaz faz PCB konsantrasyonları ile hava sıcaklığı arasında önemli bir ilişki belirlenmiştir (Şekil 5.2.2). BOSB ve Gülbahçe örnekleme noktaları için ise sırasıyla -567,85 ve -3486,81 eğim değerleri belirlenmiştir (Şekil 5.2.3 ve Şekil 5.2.4). Bu bölgeler için de sıcaklık ve gaz faz PCB konsantrasyonu arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmemiştir. Butal-Merinos, BOSB ve Gülbahçe örnekleme noktalarında yerel etkiler ve gaz/partikül dağılımındaki değişimlerden dolayı gaz faz PCB konsantrasyonları ile hava sıcaklığı arasındaki muhtemel ilişkinin maskelendiği düşünülmektedir. Örnekleme noktalarında ölçülen PCB'lerin sıcaklıkla ilişkisine yönelik ayrıntılı değerlendirmeler diğer yayınlarda mevcuttur (Cindoruk ve Taşdemir 2007a-b-c, Cindoruk ve ark. 2007). Tablo 5.2.1'de görüldüğü gibi araştırmacılar tarafından farklı eğim değerleri verilmiştir. Ancak bu çalışmada bulunan eğim değerleri literatürde PCB'ler ve organoklorlu pestisitler için

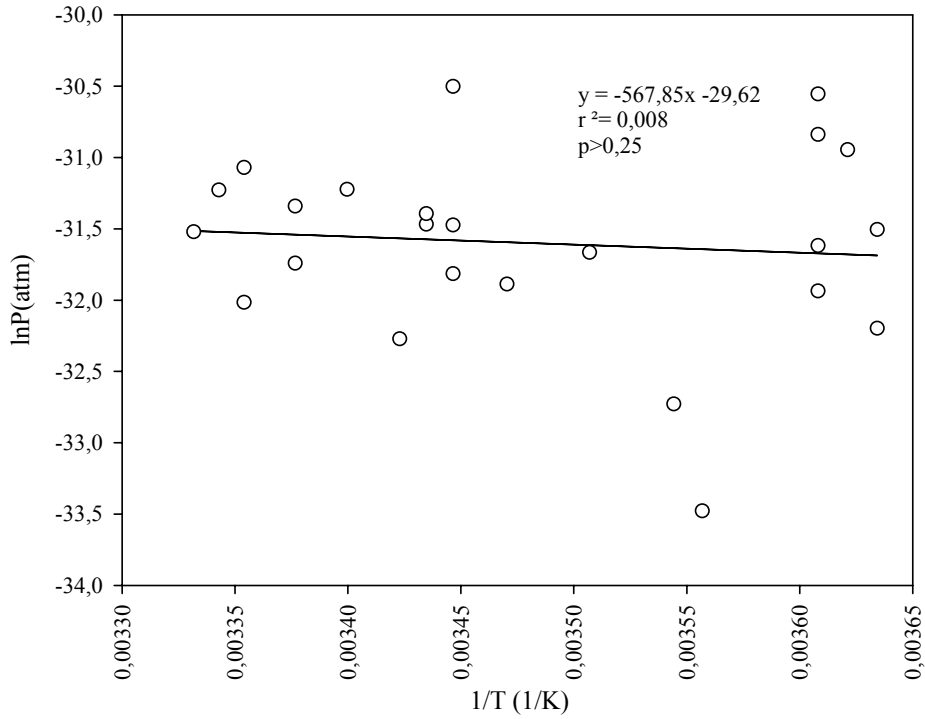
verilen eğim değerleri ile benzerlik göstermektedir (Manodori ve ark. 2006, Carlson ve Hites 2005, Sofuoğlu ve ark. 2001). Ancak BOSB için elde edilen küçük eğim değeri Agrell ve ark. (1999) tarafından belirtilen eğim değerine yakın çıkmıştır. Bu derece düşük eğim değerinin başlıca sebepleri, bölgesel kaynaklara, kaçaklara ve atmosferik taşınmaya bağlanmıştır. Düşük eğim değerleri genellikle atmosferik taşınmaya bağlanırken yüksek eğim değerleri ise kirlenmiş ortamlardan buharlaşmaya dayandırılmıştır (Carlson ve Hites 2005, Yeo ve ark. 2003b, Sofuoğlu ve ark. 2001, Cortes ve ark. 1998). Ayrıca, sıcaklıkla olan muhtemel ilişkinin her bölgede ortaya çıkmaması bazı faktörlere bağlanmıştır. Bunlar, sıcaklık değişiminin örnekleme süresince çok fazla değişmemesi, PCB'lerin gaz/partikül dağılımlarının örnekleme sırasında değişkenlik göstermesi ve ilişkiyi ortaya koyacak kadar verinin bulunmaması olarak gösterilmiştir (Carlson ve Hites 2005, Taşdemir ve ark. 2004a).



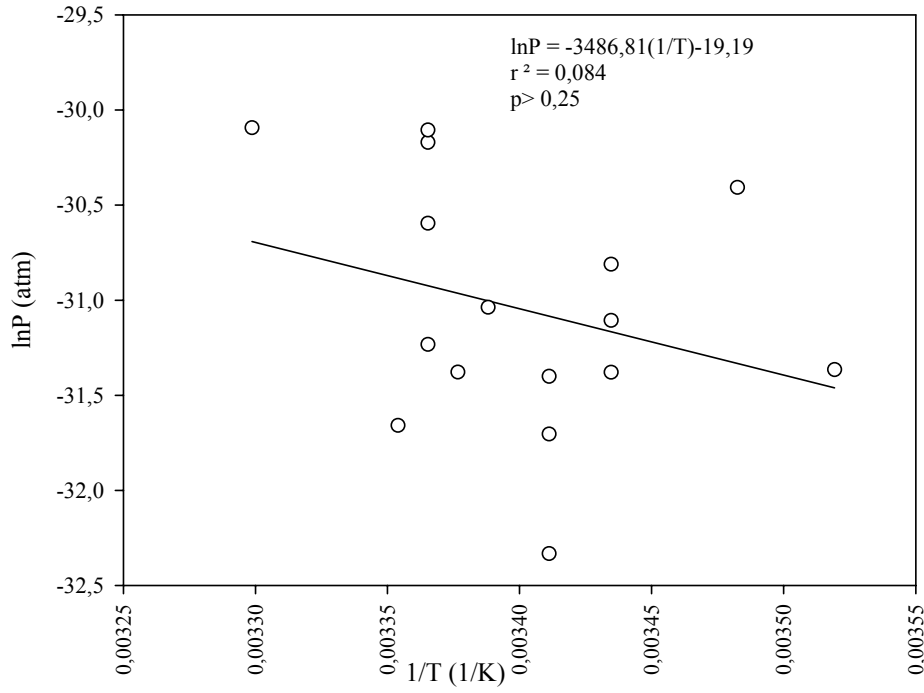
**Şekil 5.2.1** Butal-Merinos örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği



Şekil 5.2.2 UÜK örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği



Şekil 5.2.3 BOSB örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği



**Şekil 5.2.4** Gülbahçe örnekleme noktası verileri için oluşturulan Clausius-Clapeyron grafiği

**Tablo 5.2.1** Literatürdeki Clausius-Clapeyron eşitliği ile PCB'ler için elde edilen eğim (m) ve kesme noktası (b) değerleri

m	b	Kaynak
-7300	-1,49	Harrad ve Mao 2004 (1. Bölge)
-4773	-10,51	Harrad ve Mao 2004 (2. Bölge)
-2950	-14,81	Yeo ve ark. 2003b
-3870	-	Halsall ve ark. 1999
-3740	-	Alonso ve ark. 2003
-680	-	Agrell ve ark. 1999
-5060	-	Carlson ve Hites 2005
-3314	-	Manodori ve ark. 2003

### 5.3. Gaz/Partikül Dağılımları

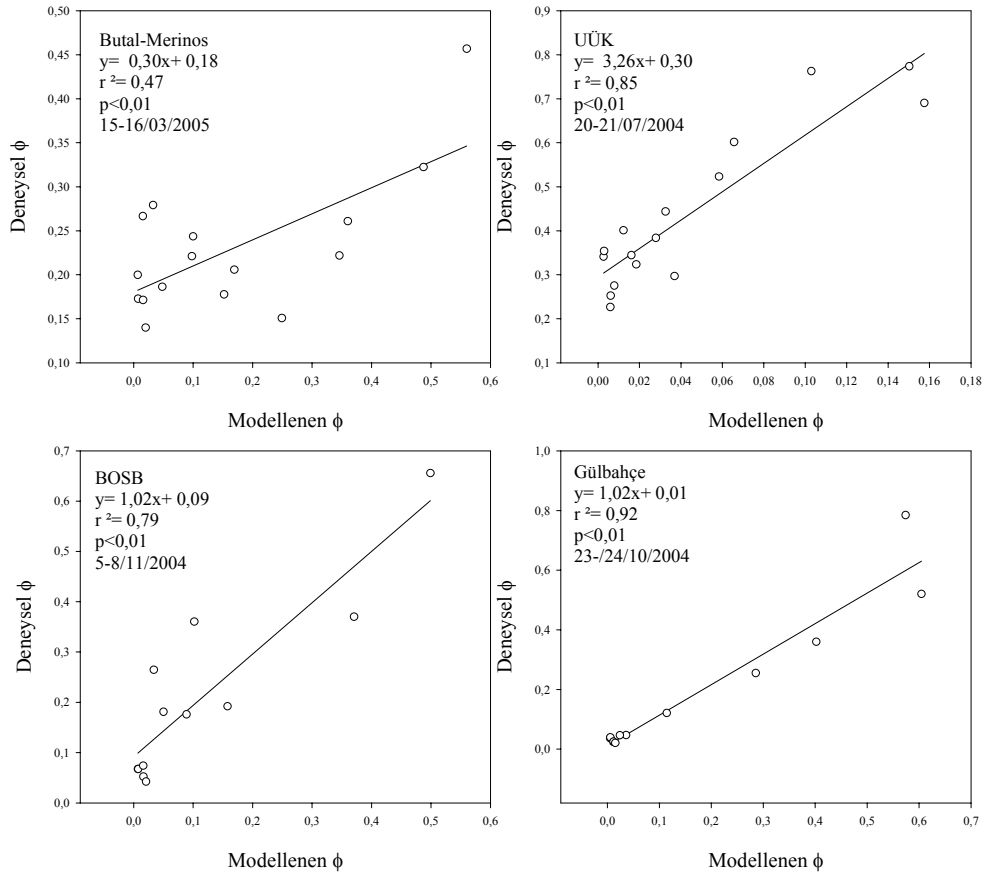
YUOB'lerin gaz/partikül faz dağılımları, bu bileşiklerin atmosferde taşınım, davranış, kalış süresi ve reaksiyonlarını doğrudan etkilediği gibi ıslak/kuru çökelme ve hava-su arakesitindeki geçişleri üzerinde de etkili olur (Falconer ve Harner 2000, Simcik ve ark. 1998, Finizio ve ark. 1997). Bu nedenle, dört bölgede ölçülen PCB'lerin gaz ve partikül fazlardaki konsantrasyonları araştırılmıştır. Bu konuyla ilgili literatürde ayrıntılı çalışmalar mevcuttur (Falconer ve Harner 2000, Simcik ve ark. 1998, Goss ve Schwarzenbach 1998, Pankow 1998, Pankow ve Bidleman 1992). Daha önce kaynak araştırması bölümünde ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı gibi adsorpsiyonu ve absorpsiyonu temel alan değişik yaklaşımlar gaz/partikül dağılımını açıklamada kullanılmıştır. Bu modellerden temel olan 3 tanesi bölgelerden elde edilen sonuçlara uygulanmıştır.

#### 5.3.1. Junge-Pankow Modeli Uygulamaları

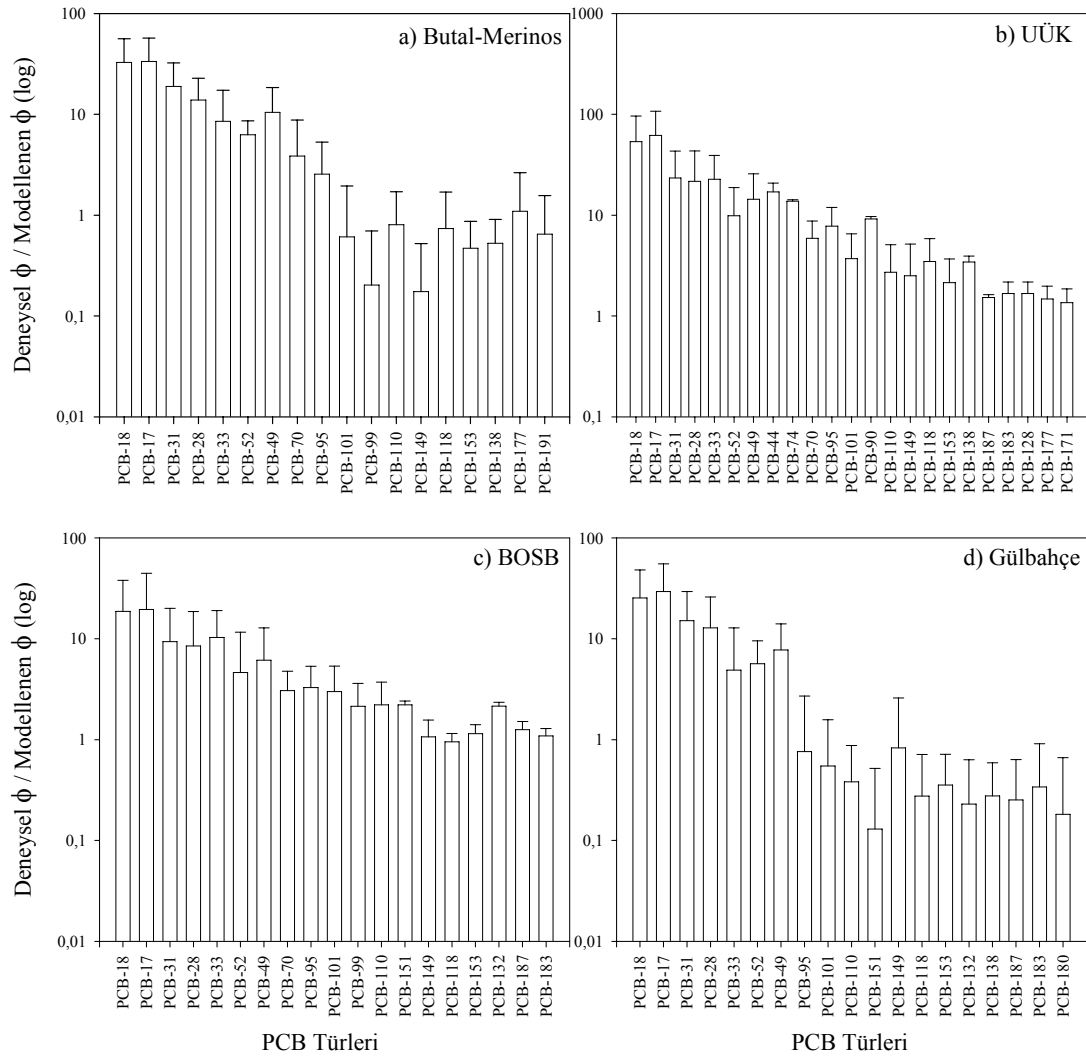
Bölüm 2.7.1'de açıklanan Junge-Pankow modeli, bu çalışmada dört farklı bölgeden elde edilen konsantrasyonlara uygulanmıştır. Junge-Pankow modeli olarak bilinen ve "5" No'lu denklem ( $\phi=(c\theta)/(P_L^0+ c\theta)$ ) yardımıyla hesaplanan  $\phi$  değerleri ile "6" No'lu denklem ( $\phi=C_p/(C_p+C_g)$ ) gereği deneysel olarak hesaplanan  $\phi$  değerleri birbirleriyle ilişkilendirilmiş ve Şekil 5.3.1'de dört bölgeden birer örnek gösterilmiştir. Tüm bölgelerde her iki  $\phi$  değeri arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki ortaya çıkmıştır ( $r^2=0,47-0,92$  ve  $p<0,01$ ). Bu sonuçlara göre Junge-Pankow modeli ile elde edilen  $\phi$  değerlerinin bölgedeki gaz/partikül dağılım davranışını iyi bir şekilde açıkladığı kanaatine varılabilir. Ancak, her PCB türü için hesaplanan ve modellenen  $\phi$  değerlerinin birbirlerine oranlanmasından (Deneysel  $\phi$ /Modellenen  $\phi$ ) elde edilen sonuçlar ilişkiyi daha verimli ortaya koymuştur. Her PCB türü için örnek sayısı kadar elde edilen bu oranların ortalaması Şekil 5.3.2'nin oluşturulmasında kullanılmıştır. Şekil 5.3.2'de sırasıyla a, b, c ve d grafikleri Butal-Merinos, UÜK, BOSB ve Gülbahçe için elde edilen dağılım oranlarını ifade etmektedir. Tüm örnekleme bölgeleri için bazı PCB türlerinde değişim gözlenmesine rağmen genel olarak düşük molekül ağırlıklı PCB türlerinde 1'in üzerinde oranlar tespit edilmiştir. Bu sonuç, modellenen  $\phi$  değerlerinin



gerçek değerlerin altında sonuçlar verdiğini göstermektedir. Model ile deneysel veriler arasındaki fark Junge-Pankow modelinde kullanılan ve bölgenin karakteristiğine göre değişim gösteren 'c' ve 'θ' değerlerine bağlanmaktadır. Dolayısıyla Cotham ve Bidleman (1992) tarafından bildirilen değerlerin örnekleme bölgelerimizin tüm karakteristiğini yansıtmadığı düşünülmekte ve bu değerlerin sonuçlar üzerinde etkili olduğu tahmin edilmektedir (Lee ve Jones 1999). Ayrıca, Harner ve Bidleman (1998) bu oranın 1 değerinden uzaklaşmasına sebep olarak adsorpsiyon mekanizmasını göstermiştir çünkü Junge-Pankow modeli (Bölüm 2.7.1) adsorpsiyon yaklaşımını esas almaktadır. Ancak Harner ve Bidleman (1998) adsorpsiyon (Bölüm 2.7.3) yaklaşımının özellikle YUOB'lerin gaz/partikül dağılımlarını açıklamada daha kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir. Bu kabul bu çalışmada elde edilen sonuçlarla da desteklenmiştir. Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi sorpsiyon mekanizmasına katkıda bulunmak amacıyla bölgedeki partikül maddenin organik madde fraksiyonunun ( $f_{OM}$ ) ölçülüp hesaba katılmasıyla daha güvenilir sonuçlar elde edileceği aşikardır.



**Şekil 5.3.1** Model ve deney sonuçları ile elde edilen  $\phi$  değerleri arasındaki ilişki



**Şekil 5.3.2** Junge-Pankow modeli ile deneysel olarak hesaplanan  $\phi$  değerlerinin oranlarının PCB türlerine göre salınımları

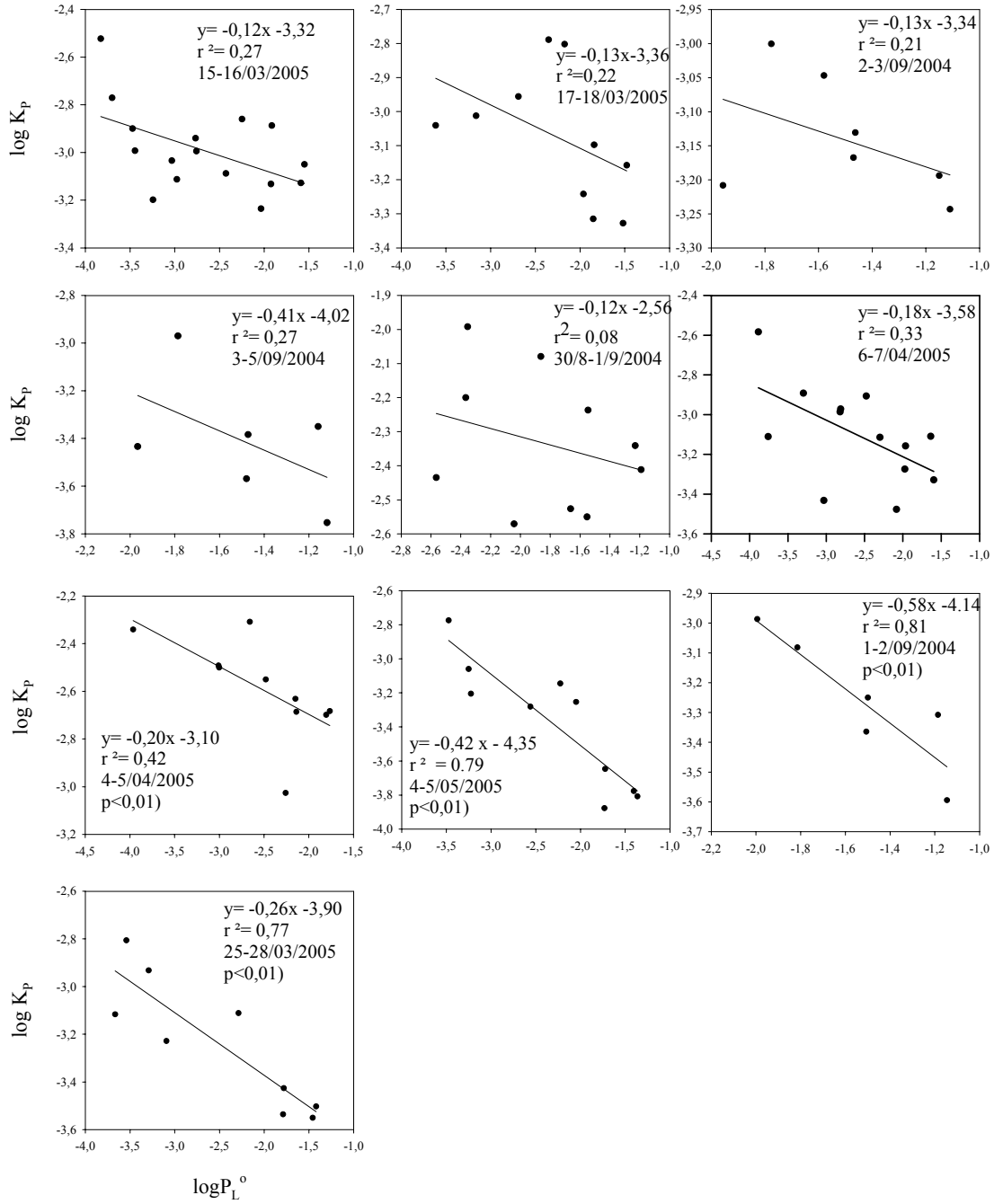
### 5.3.2. $\log K_p$ - $\log P_L^0$ Modeli

Daha önce Bölüm 2.7.2’de açıklandığı gibi literatürdeki  $m_L$  ve  $b_L$  değerleri kullanılarak “8” No’lu denkleme ( $\log P_L^0 = m_L/T + b_L$ ) göre hesaplanan  $P_L^0$  değerlerinin logaritmik sonuçlarına karşılık “3” No’lu denkleme ( $K_p = F/PM/A$ ) göre hesaplanan  $K_p$  değerlerinin logaritmik sonuçları grafik haline getirilmiş ve “7” No’lu denklem ( $\log K_p = m_r \log P_L^0 + b_r$ ) gereği eğim ( $m_r$ ) ve kesme noktası ( $b_r$ ) değerleri hesaplanmıştır.

Bu hesaplamalar dört bölgeden elde edilen sonuçlara uygulanmış ve sonuçlar grafik halinde gösterilmiştir. Şekil 5.3.3’de Butal-Merinos bölgesi için elde edilen log  $K_p$ -log  $P_L^0$  grafikleri verilmiştir. Eğim değerleri -0,12 ile -0,58 (-0,26±0,16) değerleri arasında değişim gösterirken kesim noktası değerleri ise -2,56 ile -4,35 (-3,57±0,54) değerleri arasında salınım göstermiştir. Örneklerde ölçülen PCB türlerinin eşit sayıda olmamasına ve gaz/partikül dağılımının farklılığına bağlı olarak ilişki seviyelerinde farklılıklar gözlenmiştir. Ayrıca ölçülen PM konsantrasyonu da hesaplamalarda önem taşımaktadır. Elde edilen ortalama eğim (-0,26±0,16) ve kesme noktası (-3,57±0,54) değerleri literatürdeki değerlerle yakınlık göstermektedir (Taşdemir ve ark. 2004a, Mandalakis ve Stephanou 2002, Simcik ve ark. 1998). Bu konuya ilişkin ayrıntılı değerlendirme Cindoruk ve Taşdemir (2007a)’da mevcuttur.

Bölüm 2.7.2’de denge durumu için gereken şartlar ve eğim değerinin -1’e yakın olması için kabul edilen varsayımlardan bahsedilmiştir. Ancak, bu varsayımlar aynı atmosferik şartlarda bile atmosferik partiküller için her zaman doğru değildir. Pankow (1998)’e göre eğim değerinin denge durumunda -1 olabilmesi için,

- Örneklemenin tek bir üniform hava kütleğinde yapılması
- Örneklemedeki hataların veri noktalarını etkilememesi, dolayısıyla log  $(F/PM)/A = \log K_p$  olması
- Eğrinin oluşturulması için kullanılan log  $P_L^0$  değerlerinin doğru olması
- Atmosferik aerosolün tek bir örneklemesinden veri noktalarının belirlenmesi, dolayısıyla sadece tek bir  $f_{OM}$  değerinin dikkate alınması
- İlgilenilen tüm bileşiklerin, aerosol-organik madde fazında aynı aktivite katsayısı ( $\zeta$ ) değeri ile karakterize edilmeleri gerekir.



Şekil 5.3.3 Butal-Merinos için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log P_L^0$  grafikleri

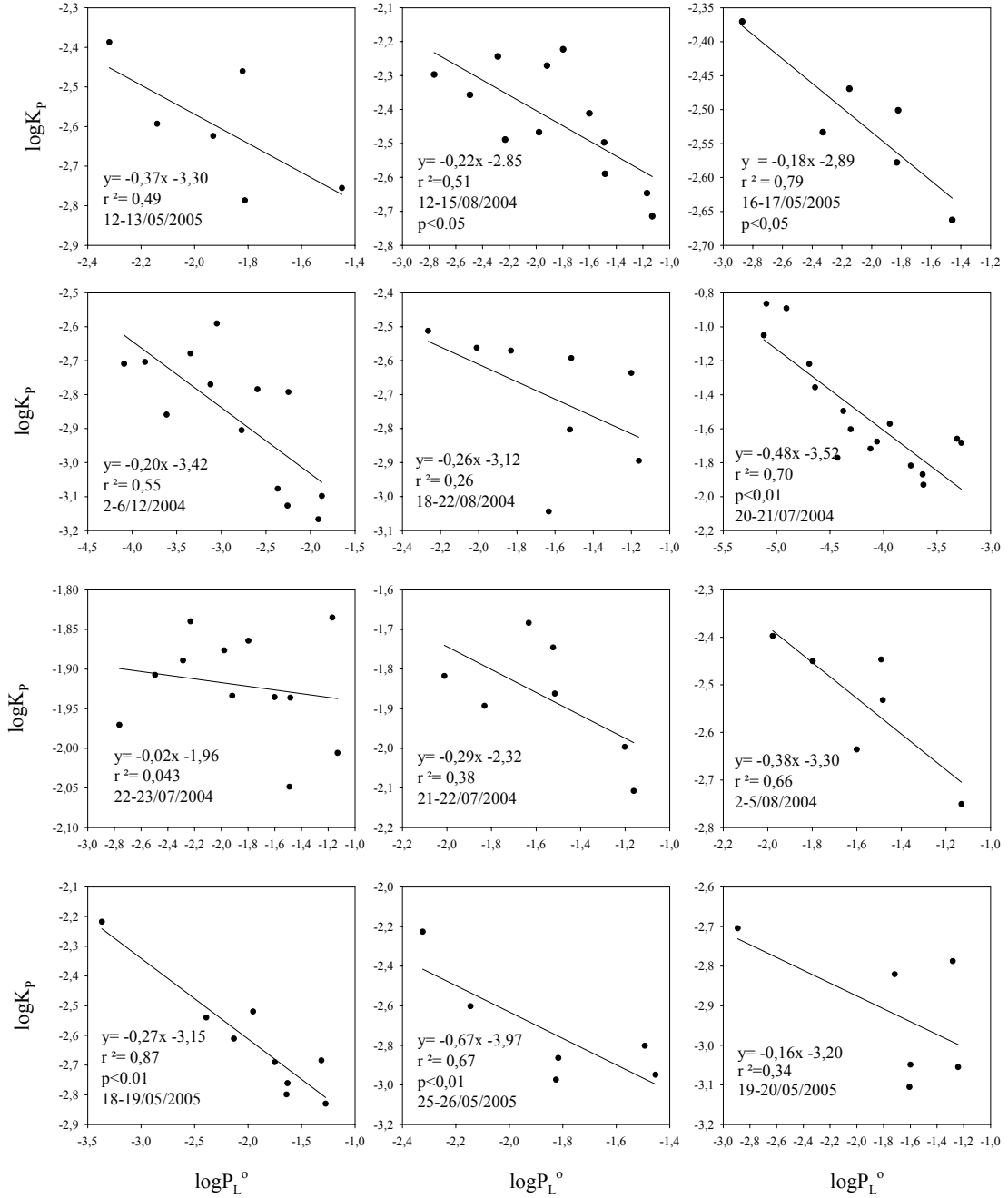
Ancak son zamanlarda yapılan araştırmalar göstermiştir ki eğim değerinin  $-1$ 'den farklı olduğu durumlarda da dengeden söz edilebilmektedir (Taşdemir ve ark.

2004a, Mandalakis ve ark. 2002, Oh ve ark. 2001, Finizio ve ark. 1997). Bu da aşağıda belirtilen faktörlere bağlanmıştır:

- Sorpsiyon dengesi her zaman atmosferde sonuca ulaşmaz ve sorpsiyon her zaman tersinir değildir
- Örnekleme noktasındaki PCB konsantrasyonları örnekleme periyodunda değişebilir
- Toplam askıda katı madde konsantrasyonu ve karakteristiğinde salınımlar olabilir
- Filtrasyon sırasında meydana gelen hatalar sonucu etkileyebilir
- PCB türleri arasındaki termodinamik oranlarda ( $Q_l-Q_v$ ) değişkenlik görülebilir
- Atmosferik şartlarda özellikle sıcaklıkta değişimler gözlenebilir. Adsorpsiyon prosesinde adsorbanın yüzeyindeki küçük kısımların büyük molekülleri tutamaması gibi yüzey düzensizlikleri prosesi etkileyebilir.
- Bölgedeki havanın su buharı içeriği ve PCB içermeyen partiküllerin varlığı gibi bölgesel faktörler de önemli etkindir.

UÜK'nden elde edilen sonuçlardan oluşturulan  $\log K_p - \log P_L^\circ$  eğrileri Şekil 5.3.4'de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen eğim değerleri -0,02 ile -0,67 (-0,29±0,17) değerleri arasında değişim gösterirken kesim noktası için bu değerler -1,96 ile -3,97 (-3,08±0,53) şeklinde hesaplanmıştır. Elde edilen eğriler içinde önemli ilişkiye sahip olanlarında istatistiki 'p' değerleri şekil üzerinde verilmiştir. Bu eğim değerleri literatürdeki eğim değerleri ve Butal-Merinos'dan elde edilen değerlerle benzerlik göstermektedir (Cindoruk ve Taşdemir 2007a, Mandalakis ve Stephanou 2002, Mandalakis ve ark. 2002). Düşük eğim değerlerinden dolayı gaz/partikül dengesine henüz ulaşılmadığı düşünülebilir ancak, gaz/partikül dağılım kinetiği hızlıdır ve dengeye ulaşmak için birkaç saat yeterlidir (Taşdemir ve ark. 2004a). Dolayısıyla düşük eğim değerleri için yukarıda bahsedilen faktörler bu bölge için de geçerlidir. Ancak atık çamur yakma tesisi ve çöp deponi alanı gibi bazı PCB kaynaklarının bölgeye yakın (6-7 km) olmasından dolayı PCB'lerin dengeye ulaşacak yeterli zamana sahip olamayabilecekleri düşünülmektedir. Dolayısıyla denge dışı bir durumdan bu bölge için

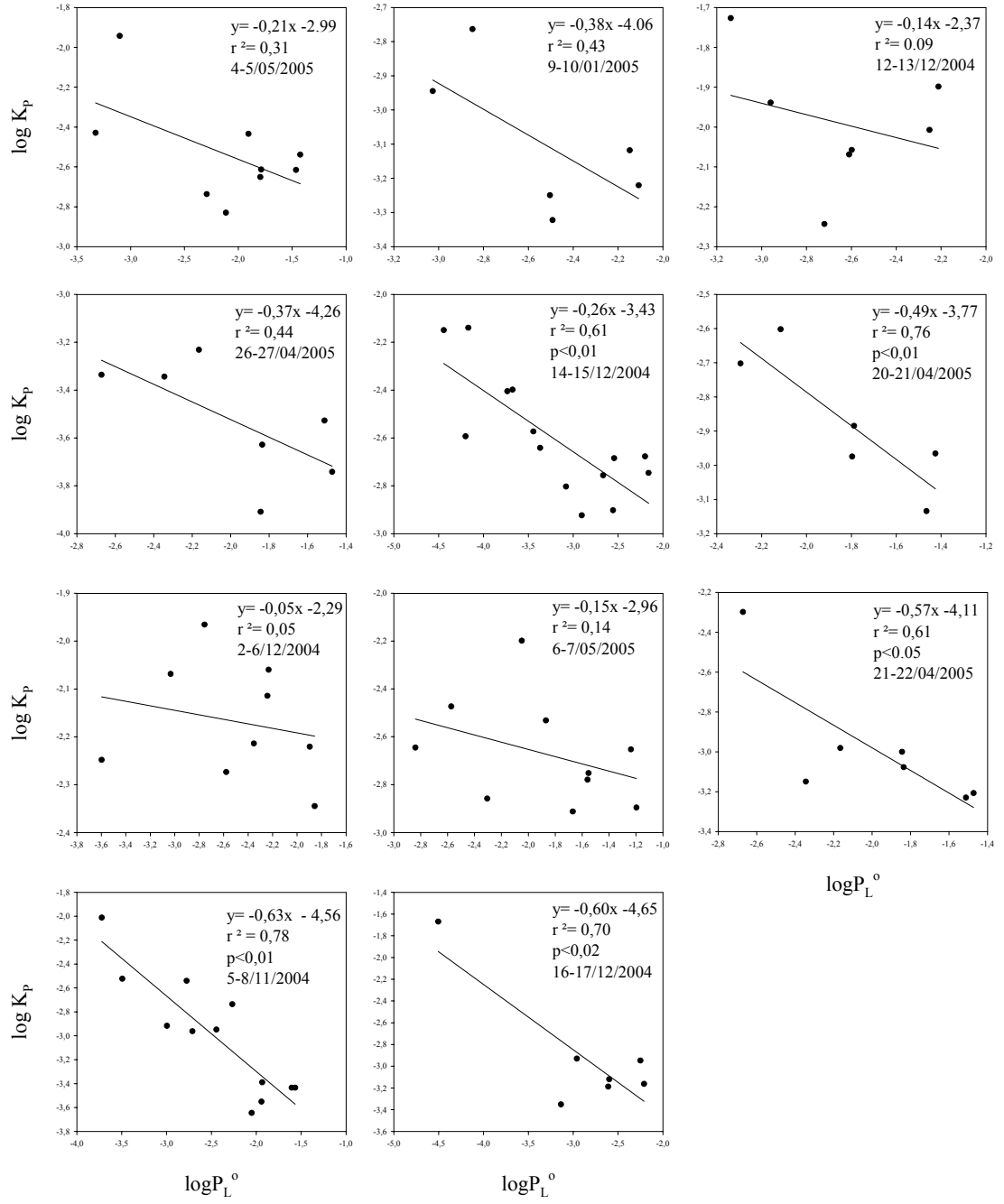
bahsedilebilmektedir. Bu konuya ilişkin değerlendirmeler Cindoruk ve Taşdemir (2007b)'de mevcuttur.



Şekil 5.3.4 UÜK için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log P_L^{\circ}$  grafikleri

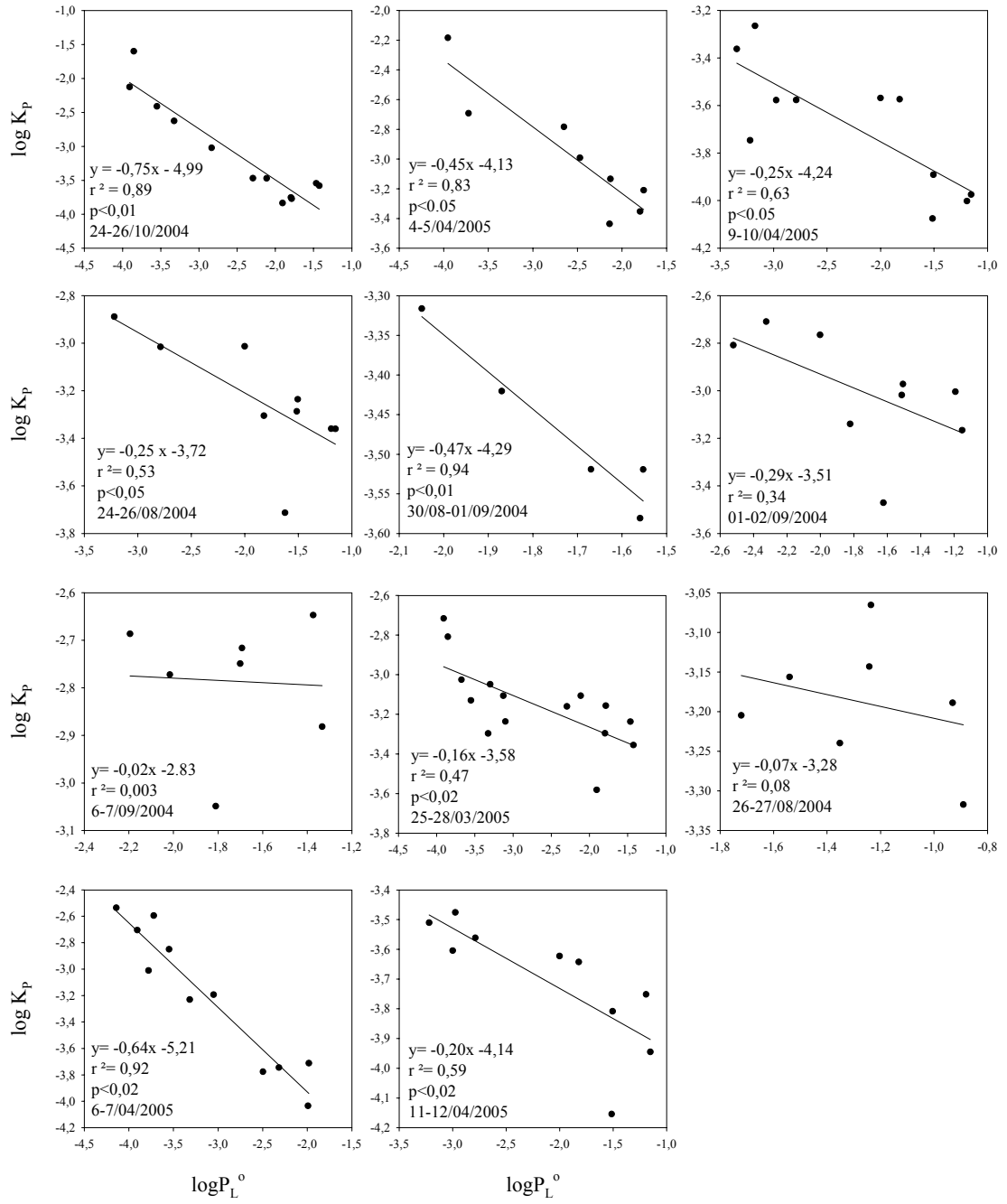
BOSB örnekleme noktası için elde edilen  $\log K_p$ - $\log P_L^0$  eğrileri Şekil 5.3.5’de verilmiştir. Elde edilen eğim değerleri -0,05 ile -0,63 ( $-0,35 \pm 0,20$ ) arasında değişim gösterirken kesme noktası değerleri -2,29 ile -4,65 ( $-3,59 \pm 0,84$ ) arasında salınım göstermiştir. İstatistiksel olarak önemli bir ilişki arz eden eğrilerde ‘p’ değeri şekil üzerinde verilmiştir. Bölgenin konumu itibariyle çöp deponi sahasına, atık çamur yakma tesisine ve endüstrilere yakın olması PCB konsantrasyonunda salınımlara sebep olmuş, dolayısıyla dağılım modelinde aranan ilişkiyi maskeleyiği gözlenmiştir. Elde edilen eğim değerleri literatürde verilen değerlerle benzerlik göstermektedir (Yeo ve ark. 2003a, Mandalakis ve ark. 2002, Simcik ve ark. 1998). Bu konuya ilişkin ayrıntılı değerlendirme Cindoruk ve ark. (2007)’de mevcuttur.

Gülbahçe örnekleme noktası için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log P_L^0$  eğrileri Şekil 5.3.6’da verilmiştir. Bu bölgedeki eğim değerleri -0,004 ile -0,75 ( $-0,30 \pm 0,24$ ) arasında geniş bir aralıkta salınım göstermiştir. Kesim noktası değerleri ise -2,83 ile -4,99 ( $-3,91 \pm 0,74$ ) arasında değişmiştir. Eğim ve kesme noktası değerleri diğer bölgelerle ve literatürdeki değerlerle paralellik göstermiştir (Cindoruk ve Taşdemir 2007a-b, Mandalakis and Stephanou 2002, Simcik et al. 1998, Cotham and Bidleman 1995). Ancak daha önce de belirtildiği gibi eğim değerinin -1’den küçük olması denge durumundan sapıldığını göstermemektedir. Bu konuya ilişkin ayrıntılı değerlendirme Cindoruk ve ark. (2007c)’de mevcuttur.



Şekil 5.3.5 BOSB için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log P_L^0$  grafikleri





Şekil 5.3.6 Gülbahçe için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log P_L^\circ$  grafikleri

### 5.3.3. log K<sub>P</sub>- logK<sub>OA</sub> Modeli

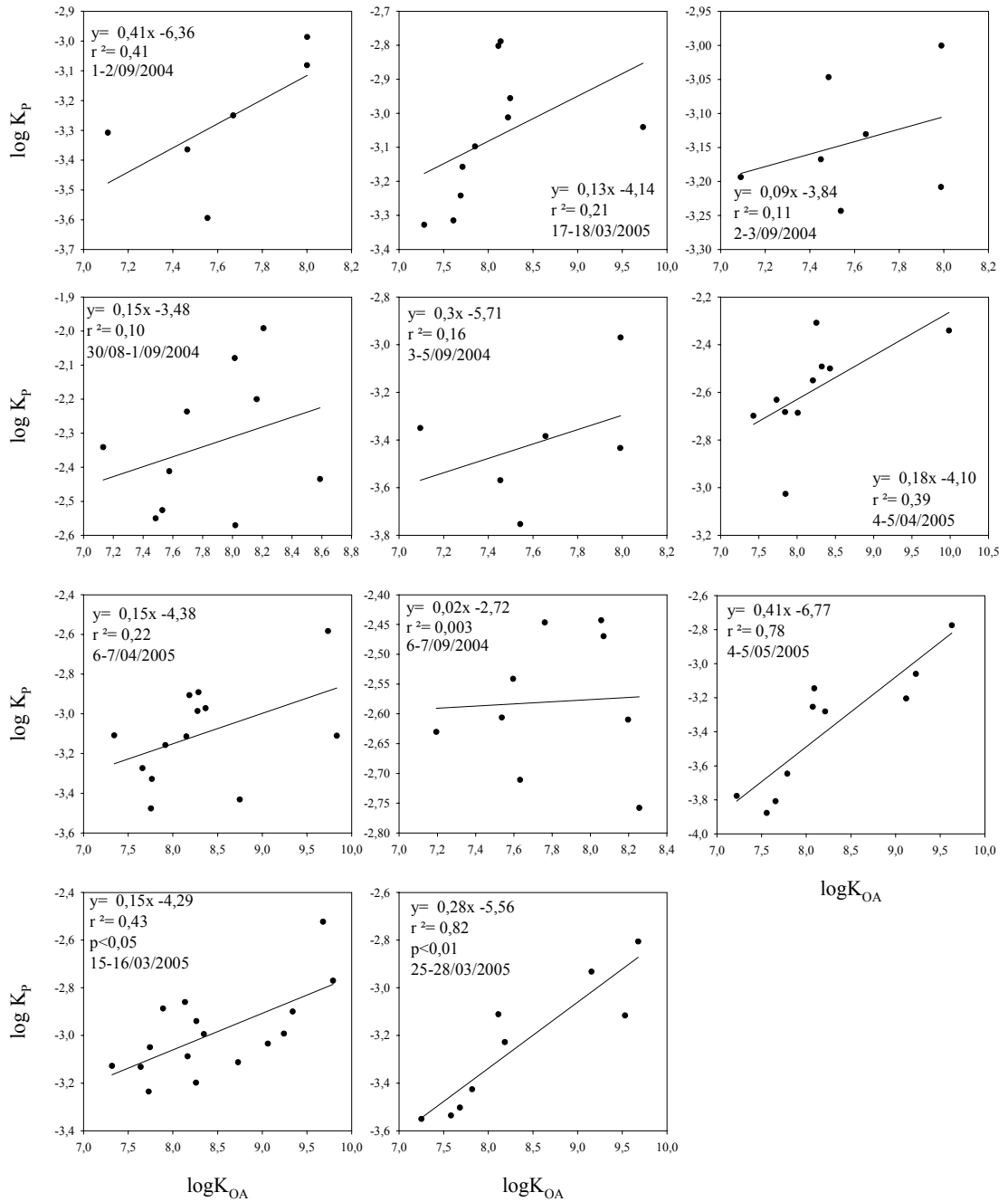
Bölüm 2.7.3’de PCB’lerin gaz/partikül dağılım davranışlarının absorpsiyon mekanizmasına dayalı oktanol-hava katsayısı ile de açıklanabileceği belirtilmiştir (Falconer ve Harner 2000, Harner ve Bidleman 1998). Bu çalışmada dört bölgeden elde edilen gaz ve partikül faz konsantrasyon sonuçları kullanılarak K<sub>P</sub> ile oktanol-hava katsayısı (K<sub>OA</sub>) arasında “10” No’lu denklem gereği oluşturulan ilişki araştırılmıştır. Eğrilerden elde edilen eğim (m) ve kesme noktası (b) değerleri literatürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır.

K<sub>OA</sub> yaklaşımı absorpsiyon temelli bir model olup P<sub>L</sub><sup>0</sup> modeli ile ilişkili bazı dezavantajları ortadan kaldırır; çünkü P<sub>L</sub><sup>0</sup> modeli düşük molekül ağırlıklı orto-klorlu PCB’lerin partiküllere tercihli sorpsiyonunu izah eder (Falconer ve Harner 2000).

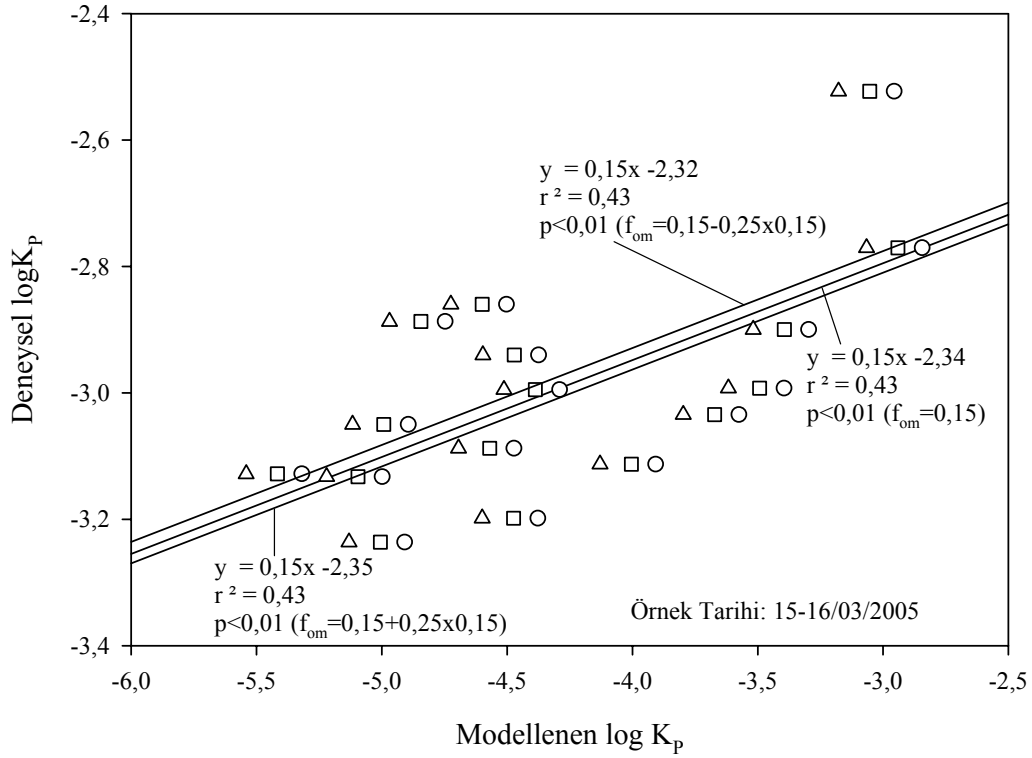
Butal-Merinos bölgesi için oluşturulan logK<sub>P</sub>-logK<sub>OA</sub> eğrileri Şekil 5.3.7’de verilmiştir. Oktanol-hava katsayısının YUOB’lerin gaz/partikül davranışlarını açıklamada başarılı bir şekilde kullanıldıkları daha önce de belirtilmiştir (Falconer ve Harner 2000, Harner ve Bidleman 1998). Bu çalışma kapsamında, eğim değerleri 0,02 ile 0,41 (0,21±0,13) değerleri arasında değişim gösterirken kesim noktası değerleri ise -2,72 ile -6,77 (-4,67±1,26) arasında salınım göstermiştir. Elde edilen ortalama eğim değeri literatürde kentler için verilen değerlerden düşük çıkmıştır (Helm ve Bidleman 2005, Lee ve Jones 1999, Cotham ve Bidleman 1995). Bu sonuç bazı PCB türlerinin partikül fazda tespit edilmemesi ve henüz denge durumuna ulaşılmamış olmakla izah edilmiştir (Lohman ve ark. 2000). Buna rağmen eğriler içinde istatistiksel olarak önemli ilişkiler tespit edildiğinden K<sub>OA</sub> katsayısının PCB’ler için K<sub>P</sub> tespitinde güvenilir bir şekilde kullanılacağı belirlenmiştir (Harner ve Bidleman 1998, Finizio ve ark. 1997)

K<sub>P</sub> katsayısı Bölüm 2.7.3’de belirtilen “12” No’lu denklem yardımıyla da tespit edilebilmektedir. PCB’lerle ilişkili olan partikülün organik madde fraksiyonunun K<sub>OA</sub> ile birlikte kullanılması durumunda K<sub>P</sub>’nin daha güvenilir bir şekilde tahmin edilebileceği savunulmuştur (Vardar ve ark. 2004, Falconer ve Harner 2000, Harner ve Bidleman 1998). Bu denklemde kullanılan f<sub>OM</sub> değerleri bölge ve partikül karakteristiklerine göre değişim göstermektedir. Bursa atmosferindeki partiküllerin organik madde fraksiyonu üzerine herhangi bir çalışma bulunmadığından daha önce Vardar ve ark. (2004) tarafından kullanılan f<sub>OM</sub> =0,15 değeri kullanılmıştır. Ayrıca karşılaştırma sonucu verilirken güven aralığında kalmak amacıyla bu değer %25

oranında arttırılıp eksilti olarak kullanılmıştır. Şekil 5.3.8’de görüldüğü gibi tüm  $f_{OM}$  değerlerinde deneysel ve modelleme  $K_P$  değerleri arasında önemli bir ilişki tespit edilmiştir ( $r^2=0,43$ ,  $p<0,01$ ). Bu durumda  $K_P$  değerlerinin tahmininde “12” No’lu denklemin başarıyla kullanılabileceği belirlenmiştir.

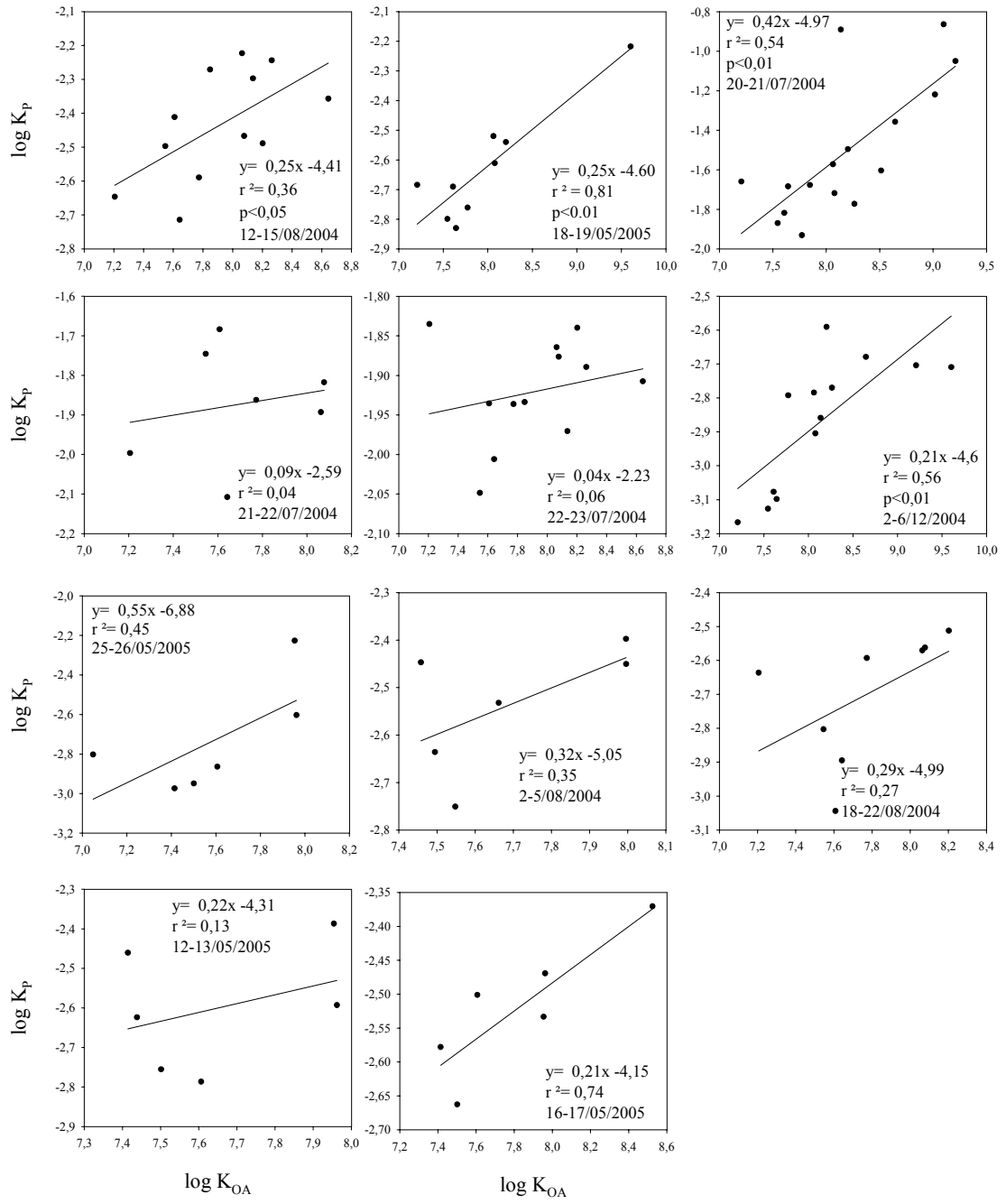


Şekil 5.3.7 Butal-Merinos için oluşturulan  $\log K_P$ - $\log K_{OA}$  grafikleri

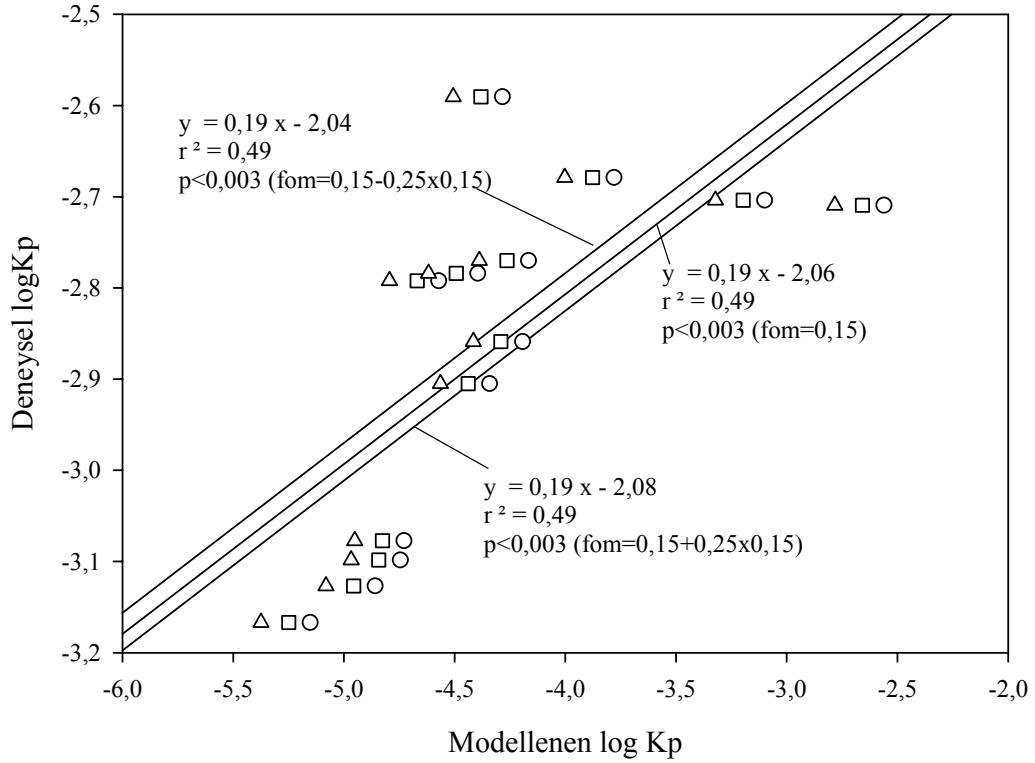


**Şekil 5.3.8** Deneysel  $K_p$  ile modellenen  $K_p$  ilişkisinin korelasyonu (Butal)

UÜK örnekleme bölgesi için oluşturulan  $\log K_p - \log K_{OA}$  eğrileri Şekil 5.3.9’da verilmiştir. Elde edilen eğim değerleri 0,04 ile 0,55 ( $0,26 \pm 0,14$ ) arasında değişim gösterirken kesim noktası değerleri ise -2,23 ile -6,88 ( $-4,43 \pm 1,24$ ) arasında salınım göstermiştir. Bu değerler Butal-Merinos’a benzer şekilde literatürde verilen değerlerden düşük çıkmıştır (Mandalakis ve Stephanou 2002, Lohman ve ark. 2000, Kaupp ve McLachlan 1999, Finizio ve ark. 1997). Butal-Merinos bölgesindeki gibi deneysel olarak elde edilen  $K_p$  değerleri ile modelleme sonucu elde edilen  $K_p$  değerleri Şekil 5.3.10’da karşılaştırılmış ve önemli bir ilişki tespit edilmiştir ( $r^2 = 0,49$ ,  $p < 0,003$ ).



Şekil 5.3.9 UÜK için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log K_{OA}$  grafikleri

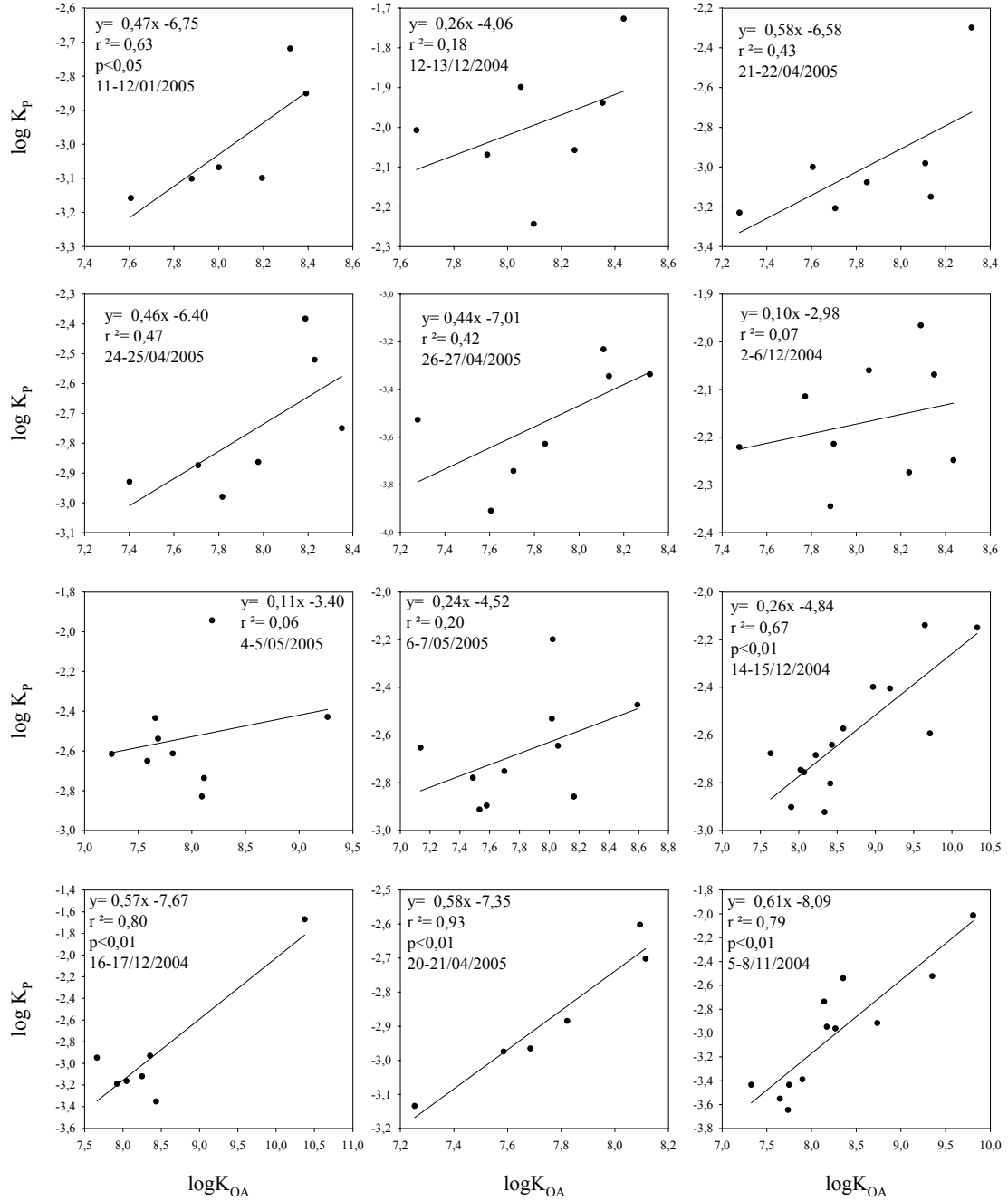


**Şekil 5.3.10** Deneysel  $K_p$  ile modellenen  $K_p$  ilişkisinin korelasyonu (UÜK)

BOSB için elde edilen  $\log K_p$ - $\log K_{OA}$  eğrileri Şekil 5.3.11'de verilmiştir. Hesaplanan eğim değerleri 0,10 ile 0,61 ( $0,39 \pm 0,19$ ) arasında değişim gösterirken kesme noktası değerleri ise -2,98 ile -8,09 ( $-5,80 \pm 1,75$ ) arasında salınım göstermiştir. Elde edilen eğim ve kesme noktası değerleri literatürde verilen aralıkla uyum göstermektedir (Helm ve Bidleman 2005, Yeo ve ark. 2003a, Lohman ve ark. 2000, Finizio ve ark. 1997). Eğim değerlerinin düşük olması bölgede kaynakların yakınlığından dolayı partiküller tarafından sorpsiyon mekanizmasının tamamlanmamış olabileceğine bağlanmıştır (Lohman ve ark. 2000). Bu bölgede de deneysel ve modellenen  $K_p$  değerleri arasında istatistiksel bir ilişki tespit edilmiştir ( $r^2=0,79$ ,  $p < 0,001$ ).

Gülbahçe örnekleme noktası için elde edilen  $\log K_p$ - $\log K_{OA}$  eğrileri Şekil 5.3.12'de verilmiştir. İstatistiksel olarak önemli ilişkilerin yanında ilişki bulunamayan örnekler de mevcuttur. Bu durum bazı örneklerdeki partikül ve gaz fazdaki konsantrasyonların karşılıklı olmamasına yani veri eksikliğine veya bölgede örnekleme sırasında oluşan meteorolojik şartlar ve kaçaklara bağlanmıştır. Hesaplanan eğim

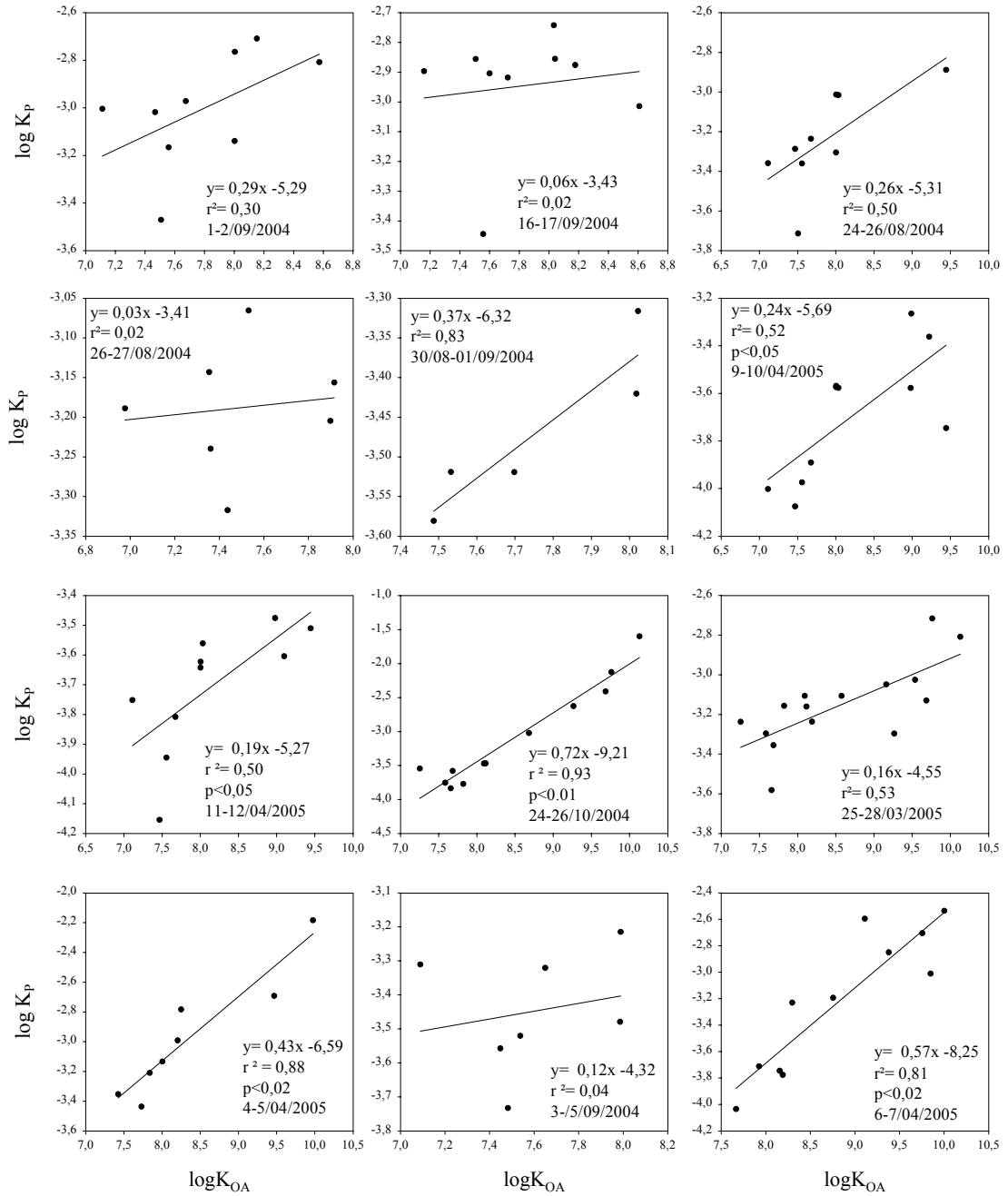
değerleri 0,03 ile 0,72 ( $0,29 \pm 0,21$ ) arasında değişim gösterirken kesme noktası değerleri ise -3,41 ile -9,21 ( $-5,64 \pm 1,76$ ) arasında salınım göstermiştir.



Şekil 5.3.11 BOSB için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log K_{OA}$  grafikleri

Elde edilen eğim ve kesme noktası değerleri literatürde verilen aralıkla uyum göstermiş ancak ortalama değer düşük çıkmıştır (Helm ve Bidleman 2005, Yeo ve ark.

2003a, Lohman ve ark. 2000, Finizio ve ark. 1997). Eğim değerlerinin düşük olması sorsiyon işleminin tam olarak gerçekleşmemiş olabileceğine bağlanmıştır (Lohman ve ark. 2000). Bu bölgede de deneysel olarak bulunan ve modelleme ile hesaplanan  $K_p$  değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmiştir ( $r^2=0,5$ ,  $p<0,01$ ).



Şekil 5.3.12 Gülbahçe için oluşturulan  $\log K_p$ - $\log K_{OA}$  grafikleri



Tüm bölgedeki gaz ve partikül konsantrasyonların model sonuçları ile değerlendirilmesi sonunda literatürdeki adsorpsiyon, absorpsiyon ve her ikisini de içeren modellerin bu çalışmada elde edilen verilerle (Bölüm 5.3.1, 5.3.2 ve 5.3.3) de uyumlu sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Ancak absorpsiyon yaklaşımının organik madde fraksiyonu ile desteklenmesi ile bölgedeki gaz/partikül dağılımının açıklanmasında daha güvenilir sonuçlar elde edileceği kanaatine varılmıştır.

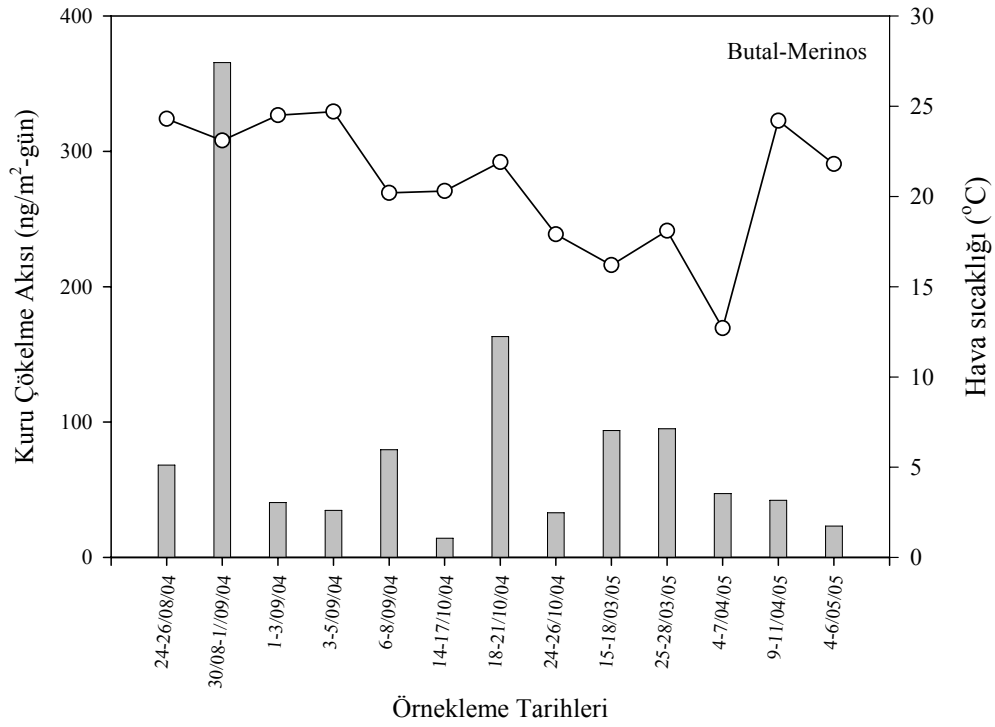
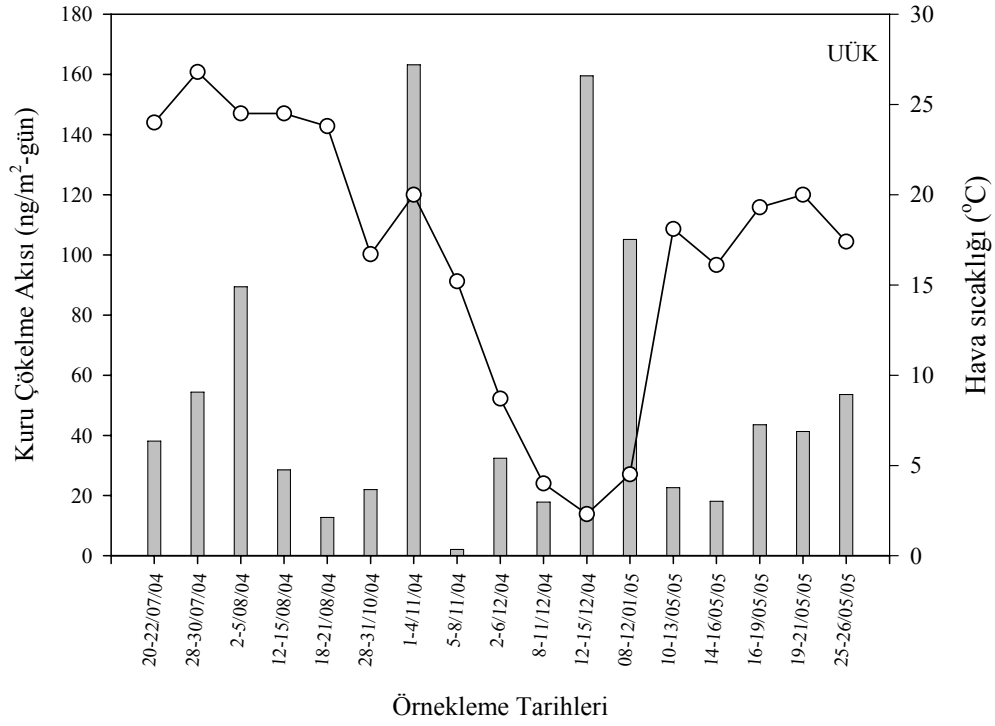
#### 5.4. Kuru Çökme Akıları

Fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinden dolayı atmosferde uzun süreler kalıp, uzak mesafelere taşınabilen ve çökebilen PCB'lerin Bursa'daki partikül fazdaki kuru çökme akılarının tespit edilmesi amacıyla SYÖ ile ölçüm yapılmıştır. SYÖ üzerinde sürekli devir daim edilen su üzerine çökelen partikül fazdaki PCB'ler filtre düzeneğinden geçirilerek tutulmaları sağlanmıştır. Partikül haldeki PCB'lerin filtreden geçerken bir miktar çözülmeye uğramış olabilecekleri düşünülmektedir. Elde edilen akı sonuçları daha önce Bölüm 2.8.2, 3.1.2.2 ve 4.5.2'de izah edildiği üzere maksimum çökme miktarını vermektedir. Yani dizayn edilen SYÖ ile çökelen partikül haldeki PCB'lerin geri havalanması engellendiğinden çökebilen tüm miktarın ölçüldüğü kabul edilmiştir. Kuru çökme hızı ve atmosferik konsantrasyon ile "15" No'lu denklem gereği kuru çökme akısı tespit edilebilse de kuru çökme hızına ait yeterli veri bulunmadığı için doğrudan akı ölçümü tercih sebebi olmuştur. Bu çalışmada su yüzeyi toplama alanı olarak kullanılmış ve doğrudan kuru çökme akısı tespit edilmiştir. Birim zamanda yüzey alanı belli olan SYÖ'ne çöken partikül haldeki PCB miktarı ölçülerek kütle/alan-zaman şeklinde akı değeri belirlenmiştir. Kuru çökme akıları UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde ölçülmüştür.

UÜK'de örnekleme tarihlerine göre ölçülen  $\Sigma$ PCB kuru çökme akılarının değişimi Şekil 5.4.1'de verilmiştir. Akı değerleri 2,1 ile 163,2 ng/m<sup>2</sup>-gün arasında değişirken ortalama kuru çökme akısı 46,3±40,6 ng/m<sup>2</sup>-gün olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar partikül faz PCB'lerin meteorolojik şartlar (rüzgar, yağış vb.) ve atmosferik PCB ve PM konsantrasyonlarının etkisini ortaya koymasından önemlidir.

Butal-Merinos'ta ölçülen  $\Sigma$ PCB kuru çökme akıları Şekil 5.4.1'de görülmektedir. Bu bölgedeki kuru çökme akı değerleri 14,1 ng/m<sup>2</sup>-gün ile 365,5

ng/m<sup>2</sup>-gün arasında değişim göstermiştir. Butal-Merinos'ta ölçülen en yüksek değer olan 365,5 ng/m<sup>2</sup>-gün'lük akı değeri 30/08-01/09/2004 tarihli yaz örneğinde ölçülmüş olup ortalama akı değeri olan 86,0±97,4 ng/m<sup>2</sup>-gün'den yaklaşık 4 kat fazladır. Butal-Merinos bölgesinde ölçülen ortalama PCB kuru çökeltme akı değeri ise UÜK'de ölçülen değerden yaklaşık 2 kat fazla çıkmıştır.



**Şekil 5.4.1** UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen partikül haldeki  $\Sigma$ PCB'lerin kuru çökeltme akıları

Bu sonuç örnekleminin farklı tarihlerde yapılmasına ve PCB'lerin bağlı olduğu partiküllerin farklı boyutlarda olabileceğine bağlanmıştır. Bilindiği gibi kaba partiküller genellikle kentsel ortamlarda daha yüksektir (Taşdemir ve ark. 2004b, Franz ve ark. 1998).

Her iki bölgede ölçülen kuru çökeltme akılarının hava sıcaklığı ile olan ilişkisi araştırılmış ancak istatistiksel olarak önemli bir ilişki her iki bölgede de tespit edilmemiştir ( $p>0,1$ ). Aynı şekilde kuru çökeltme akı değerleri ile PM konsantrasyonları arasında yapılan korelasyon analizinde de önemli bir ilişki tespit edilmemiştir. UÜK'nün yarı-kırsal bir bölge olması ve ormanlık alana yakın olması sebebiyle ortamda fazla miktarda bulunan polenler vb. atmosferik partiküllerin PM ile kuru çökeltme akısı arasında ortaya çıkabilecek muhtemel bir ilişkiyi engellemiş olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca gaz/partikül faz konsantrasyon değişimleri ve meteorolojik şartlar da bu sonuca etki eden faktörler arasında gösterilebilir (Taşdemir ve ark. 2004b, Dammgen ve ark. 2005).

UÜK ve Butal-Merinos'da PCB türlerine ait ortalama kuru çökeltme akı değerleri Tablo 5.4.1'de verilmiştir. UÜK'de PCB#74, 177 ve 187 türleri için kuru çökeltme akısı tespit edilemezken PCB-49 için  $5,75 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  ile en yüksek akı değeri belirlenmiştir. Butal-Merinos'da UÜK'de tespit edilemeyen PCB#74, 177 ve 187 türleri için belirlenen kuru çökeltme akı değerleri sırasıyla  $0,37$ ,  $0,16$  ve  $0,18 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$ 'dür. Butal-Merinos'da ölçülen en yüksek akı değeri ise  $12,10 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  ile yine PCB#49'a aittir. Butal-Merinos'da 24 adet PCB türü SYÖ filtre örneklerinde tespit edilirken UÜK'de 21 adet PCB türü ölçülmüştür. PCB-74, 177 ve 187 türleri UÜK'de toplanan örneklerde tespit edilmemiştir.

Şekil 5.4.2'de PCB homolog gruplarına göre kuru çökeltme akı ve konsantrasyon dağılımları her iki bölge için verilmiştir. Homolog grupların kuru çökeltme akıları ile partikül faz PCB konsantrasyonları arasında yapılan korelasyondan önemli bir ilişki çıkmıştır. UÜK için  $r^2=0,89$ ,  $p<0,05$  değerleri elde edilirken Butal-Merinos için  $r^2=0,99$ , ve  $p<0,01$  değerleri hesaplanmıştır. Lee ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada hem konsantrasyon hem de kuru çökeltme akı sonuçlarından aynı homolog dağılımını tespit etmişlerdir. UÜK'de ölçülen kuru çökeltme akı değerleri içinde en yüksek değeri  $20,97 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  ile 3-CB'ler alırken diğer homolog gruplar sırasıyla  $11,02 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  (4-CB'ler),  $8,23 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  (5-CB'ler),  $5,26 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  (6-CB'ler) ve  $0,90 \text{ ng/m}^2\text{-gün}$  (7-

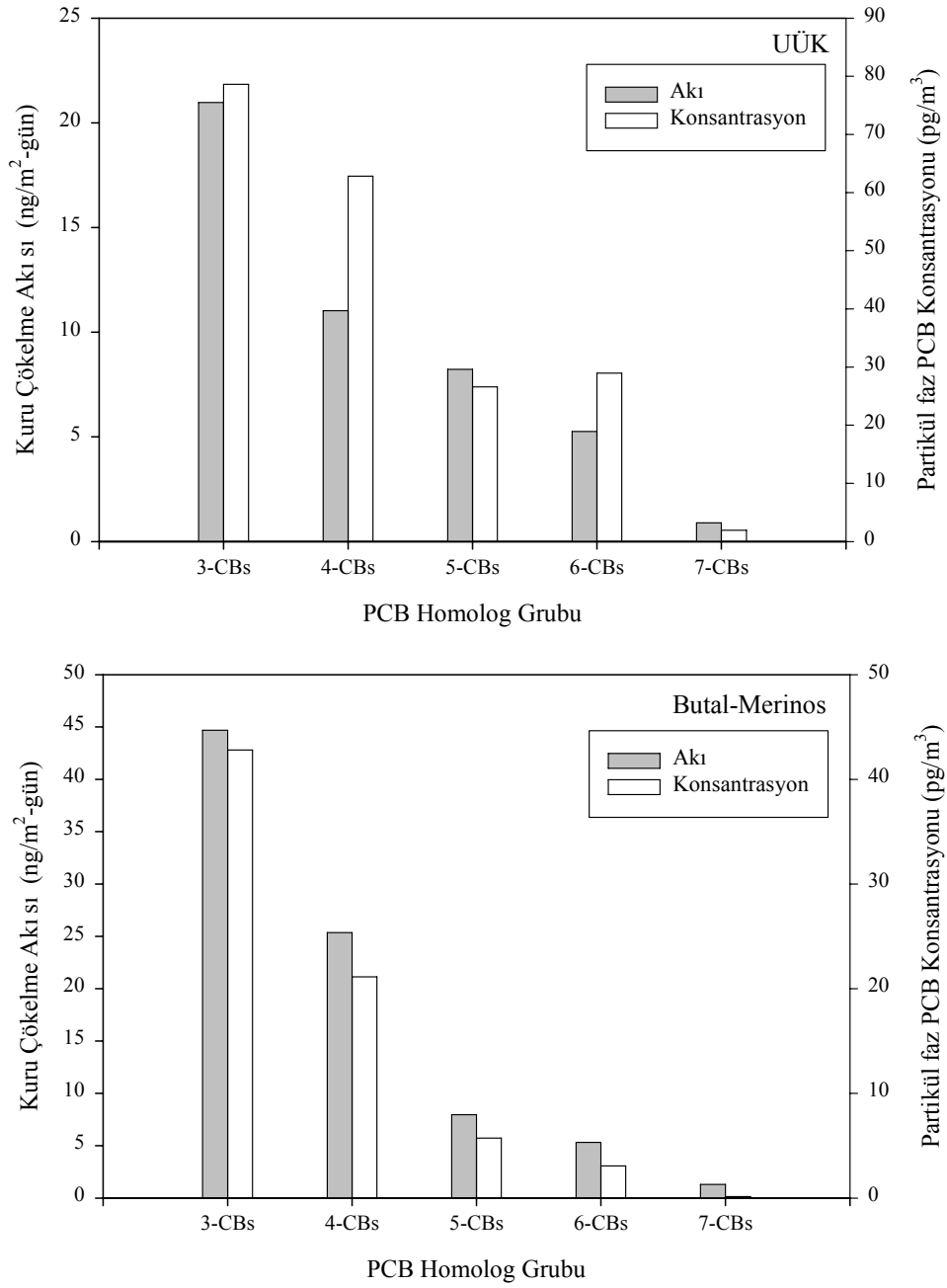
CB'ler) değerlerini almıştır. UÜK'de ölçülen kuru çökeltme akılarına ilişkin ayrıntılı değerlendirmeler Cindoruk ve Taşdemir (2007d)'de mevcuttur.

**Tablo 5.4.1** UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde ölçülen PCB kuru çökeltme akıları

PCB Türleri	Kuru Çökeltme Akısı (ng/m <sup>2</sup> -gün)			
	UÜK		Butal-Merinos	
	Ort.	SS	Ort.	SS
PCB-18	4,51	4,44	9,36	12,97
PCB-17	3,51	3,96	5,05	5,26
PCB-31	3,89	3,29	7,85	9,41
PCB-28	5,50	5,51	10,85	13,26
PCB-33	3,55	4,23	11,59	16,66
PCB-52	3,62	2,98	9,33	11,54
PCB-49	5,75	5,49	12,10	15,95
PCB-44	0,55	1,52	1,02	2,52
PCB-74	B	B	0,37	1,34
PCB-70	1,11	1,40	2,53	3,83
PCB-95	1,54	2,52	1,27	1,55
PCB-101	2,14	3,39	1,92	2,17
PCB-99	0,25	0,55	0,42	0,49
PCB-87	0,23	0,85	0,23	0,82
PCB-110	3,02	3,67	2,64	3,64
PCB-151	0,36	0,57	0,29	0,75
PCB-149	1,52	2,17	0,94	1,13
PCB-118	1,04	1,39	1,48	2,16
PCB-153	1,74	2,25	2,87	2,65
PCB-132	0,33	1,34	0,41	1,00
PCB-138	1,30	2,32	0,82	2,13
PCB-187	B	B	0,18	0,65
PCB-177	B	B	0,16	0,58
PCB-180	0,90	1,12	0,95	1,84
Toplam	46,36	-	86,00	-

B: Bulunamadı, Ort: ortalama, SS: standart sapma

Aynı şekilde Butal-Merinos'da ölçülen kuru çökeltme akıları içinde de en yüksek pay 44,70 ng/m<sup>2</sup>-gün ile 3-CB'e aittir. Diğerleri sırasıyla 25,36 ng/m<sup>2</sup>-gün (4-CB'ler), 7,96 ng/m<sup>2</sup>-gün (5-CB'ler), 5,32 ng/m<sup>2</sup>-gün (6-CB'ler) ve 1,29 ng/m<sup>2</sup>-gün (7-CB'ler) şeklinde ölçülmüştür. Toplanan kuru çökeltme akı örneklerinde 3- ve 4-CB'ler UÜK'de ölçülen toplam akı değerinin yaklaşık %69'unu oluşturmakta iken Butal-Merinos'da ölçülen değer yaklaşık %83'ünü teşkil etmektedir. Molekül ağırlığının artmasıyla kuru çökeltme akısının düşüş göstermesi partikül fazdaki bu PCB türlerinin konsantrasyonunun azalmasına bağlanmıştır (Miller ve ark. 2001, Franz ve ark. 1998).



**Şekil 5.4.2** Kuru çökeltme akılarının ve partikül faz PCB konsantrasyonlarının homologlara göre dağılımı

PCB kuru çökeltme akıları değişik metotlarla değişik bölgelerde ölçülmüştür. Bunlardan bazıları Tablo 5.4.2’de bu çalışmada elde edilen ortalama sonuçlarla birlikte

özetlenmiştir. Görüldüğü gibi çok değişken sonuçlar rapor edilmiştir. Akı değerlerindeki bu farklılıklar toplama tekniğinin çeşitliliğine, atmosferik PCB konsantrasyonlarının farklılığına, bölge farklılığına ve örnekleme zamanına bağlanmıştır (Taşdemir ve Holsen 2005, Taşdemir ve ark. 2004b). Bu çalışmada elde edilen ortalama akı değerleri kentsel ortamlar için verilen sonuçlardan düşük olup kırsal kesimlerden yüksek çıkmıştır. Akı ölçümünün zor olması ve genel olarak kabul görmüş standart bir ölçüm metodu bulunmaması, araştırmacıları farklı yöntemler denemeye yöneltmiştir (Taşdemir ve ark. 2004b, Vardar ve ark. 2002, Franz ve ark. 1998, van Drooge ve ark. 2001). Bu teknikler arasında benzetilmiş yüzey de denen gres sürülmüş yüzeyler yaygın olanlardandır. Ancak bu yöntemlerin bazı dezavantajları bulunmaktadır: (i) bu yüzeyler doğal yüzeyleri tam olarak yansıtmazlar, (ii) Partikül faz akısı ile birlikte bir miktar gaz fazı da yakalayabilirler. Diğer yandan, su yüzeyleri hem partikül hem de gaz faz PCB akısının ölçülmesinde daha verimlidirler çünkü bilinen bir metot olan iki-film teorisi ile suya geçebilecek gaz faz akısı tahmin edilebilir (Taşdemir ve Holsen 2005).

**Tablo 5.4.2** Değişik bölgelerde ölçülen PCB kuru çökelme akıları

Akı (ng/m <sup>2</sup> -gün)	Bölge	Ortam	Yöntem	Periyot	Kaynak
190	Chicago, ABD	Kentsel	Gresli Yüzey	Haziran-Ekim 1995	Taşdemir ve ark. 2004b
240	Chicago, ABD	Kentsel	SYÖ	Haziran-Ekim 1995	Taşdemir ve Holsen 2005
60	Sleeping Bear Dunes, ABD	Kırsal	Gresli Yüzey	1993-1995	Franz ve ark. 1998
4730	Tainan City, Tayvan	Kentsel	Silikon Gresli Yüzey	Ocak-Mayıs 1994	Lee ve ark. 1996
79	Paris, Fransa	Kentsel	Paslanmaz çelik su kabı	1989	Granier ve Chevreuil 1997
1,7	Doğu Atlantik Okyanusu	Kırsal	Paslanmaz çelik su kabı	Mayıs 1999- Temmuz 2000	van Drooge ve ark. 2001
2,7	C. Christi Bay, ABD	Kırsal	Hesaplama *	1998	Park ve ark. 2002
46,3±40,6	UÜK Bursa	Yarı- kırsal	SYÖ	Temmuz 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma
86,0±97,4	Butal-Merinos Bursa	Kentsel/ Trafik	SYÖ	Ağustos 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma

\*:  $F=V_d \times C$  ( $V_d=0,2$  cm/s)

### 5.5. Kuru Çökme Hızları

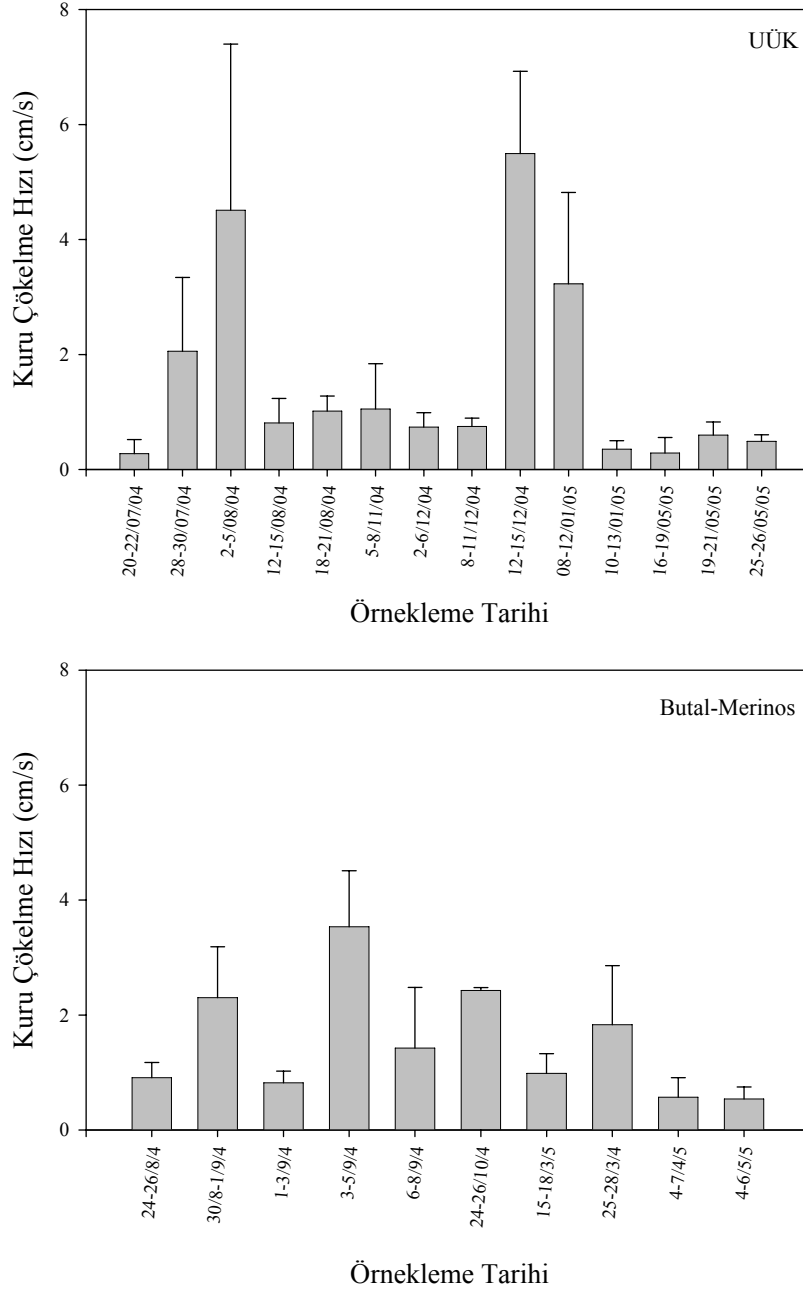
Bölüm 2.8.3’de belirtilen “15” No’lu denklem yardımıyla kuru çökme hızları ( $V_d$ ) hesaplanmıştır. SYÖ filtresinden elde edilen kuru çökme akı değerleri ( $F_p$ ), YHHÖ ile ölçülen partikül faz PCB konsantrasyonuna ( $C_p$ ) bölünmüş ve her bir PCB türü için kuru çökme hızları hesaplanmıştır. Akı ve konsantrasyon ölçümleri eş zamanlı yapılmıştır. UÜK ve Butal-Merinos bölgeleri için elde edilen ortalama PCB kuru çökme hız değerleri Şekil 5.5.1’de verilmiştir. UÜK’de her PCB türü için belirlenen kuru çökme hızı 0,06 cm/s ile 11,58 cm/s arasında salınım göstermiş ve ortalama olarak  $1,55 \pm 1,68$  cm/s değeri elde edilmiştir.

Butal-Merinos bölgesi için laboratuarda meydana gelen buharlaşma kayıplarından dolayı veri eksikliği bulunmaktadır. Ancak mevcut sonuçlara göre hesaplanan kuru çökme hızları her PCB türü için 0,29 cm/s ile 5,20 cm/s değerleri arasında salınım gösterirken ortalama olarak  $1,57 \pm 0,97$  cm/s değeri elde edilmiştir.

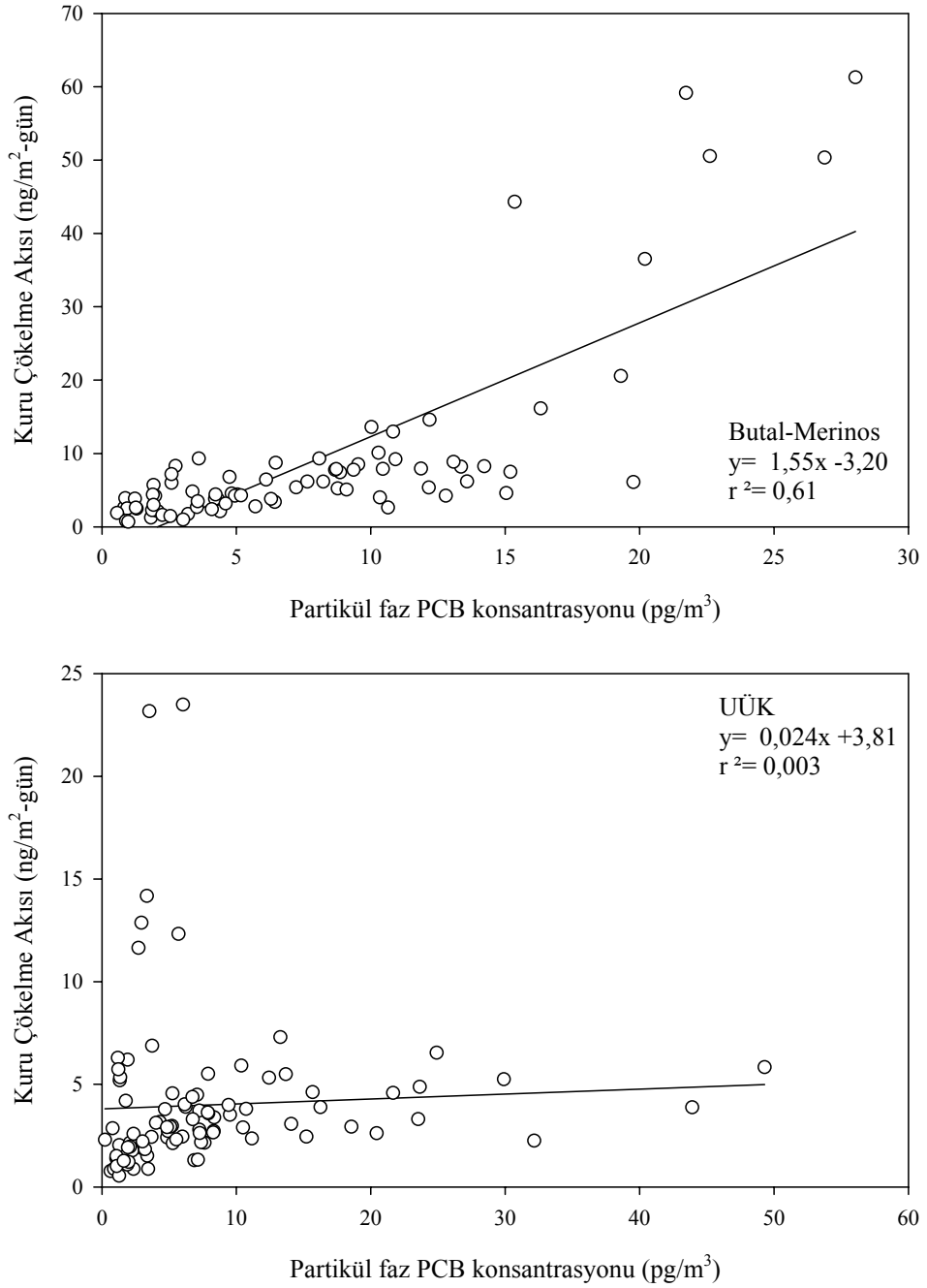
Literatürde verilen kuru çökme hızları daha önce Tablo 2.8.1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi diğer araştırmacılar tarafından ölçülen kuru çökme hızları 0,09 cm/s ile 7,2 cm/s arasında geniş bir aralığa sahiptir. Farklı kuru çökme hızları muhtemelen ölçüm tekniğinin farklı olmasına, deney hatalarına ve bölgedeki PCB’lerin çökebilen partiküllere olan ilgisine bağlıdır (Taşdemir ve Holsen 2005, Lee ve ark. 1996). Lee ve ark. (1996) nispeten düşük çökme hızları rapor etmişlerdir. Bu rapor edilen hızların çok düşük olmasının sebebi partikül faz konsantrasyon yerine gaz+partikül konsantrasyonlarının kullanmasıdır. Genellikle büyük çökme hızları kaba partiküller ve atmosferik şartlarla ilişkilendirilmiştir (Taşdemir ve Holsen 2005). Lee ve ark. (1996)’nın çalışmasında çökme hızları PCB’lerin klor seviyelerinin artmasıyla artış gösterse de bu çalışma ve Taşdemir ve Holsen (2005)’in yaptıkları çalışmada böyle bir trend ortaya çıkmamıştır.

Kuru çökme hızları ayrıca tüm örneklerdeki PCB türlerine ait kuru çökme akı değerleri ve partikül faz konsantrasyonları kullanılarak oluşturulan regresyondan en uygun doğru geçirilmesi ile de hesaplanabilir. Elde edilen doğrunun eğim değeri kuru çökme hızını verir. Bu çalışmada UÜK için eğim değerinden elde edilen kuru çökme hızı 0,028 cm/s’dir ( $r^2=0,003$ ) (Şekil 5.5.2). Bu değer daha önce verilen 1,55 cm/s’lik değerden çok daha düşüktür.





Şekil 5.5.1 UÜK ve Butal-Merinos bölgeleri için belirlenen kuru çökme hızları

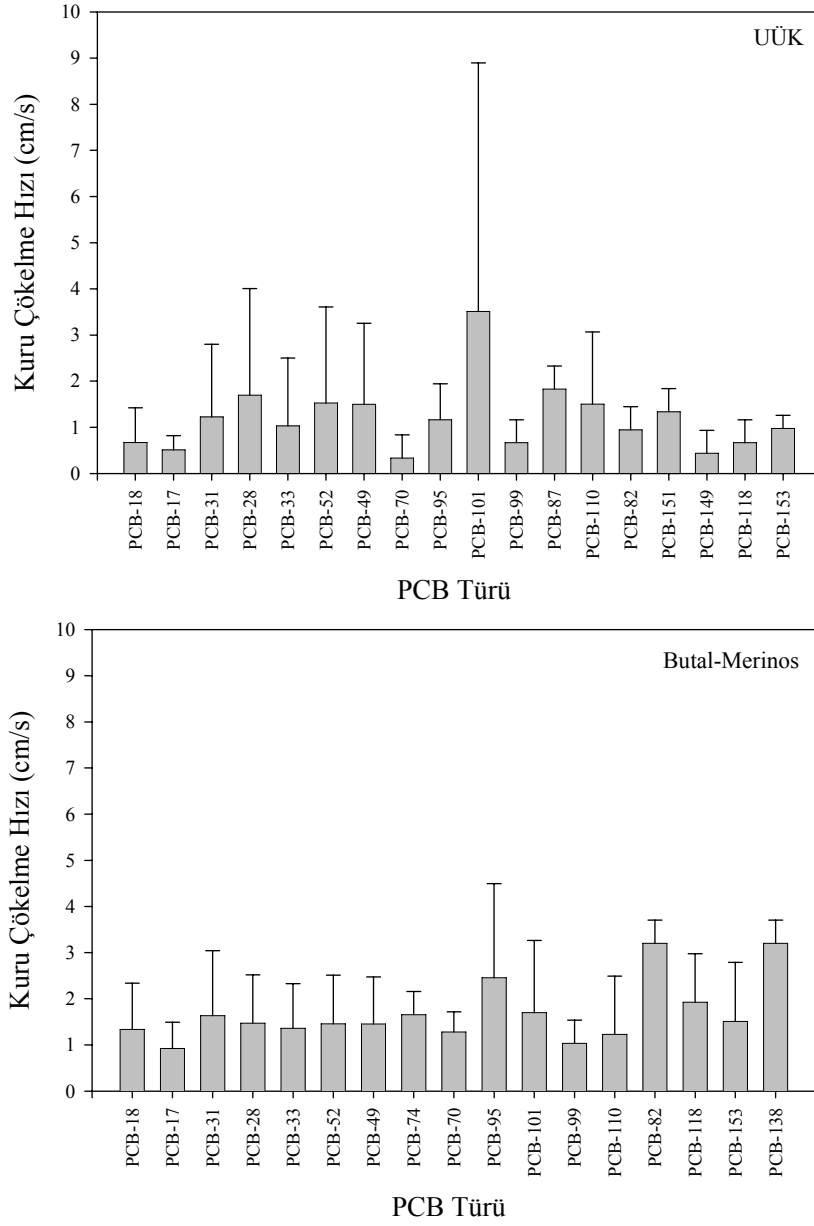


**Şekil 5.5.2** Butal-Merinos ve UÜK için oluşturulan partikül faz regresyon grafikleri

PCB türlerine göre hesaplanan kuru çökelme hızları Şekil 5.5.3’de UÜK ve Butal-Merinos bölgeleri için verilmiştir. Homolog grupları kullanılarak hesaplanan eğim değeri yani çökelme hız değeri 0,28 cm/s olarak tespit edilmiştir. Butal-Merinos bölgesi

için tüm veriler kullanılarak hesaplanan kuru çökme hızı (eğim değerinden hesaplanan) 1,79 cm/s ( $r^2=0,61$ ) olarak bulunmuştur. Ayrıca homolog değerler üzerinden hesaplanan kuru çökme hızı ise 1,18 cm/s'dir. Her iki bölge arasında ortaya çıkan bu farklılık UÜK bölgesinde konsantrasyon değerleri ile kuru çökme akı değerlerinin orantısız olmasından kaynaklanmaktadır çünkü daha önce de belirtildiği gibi partikül faz konsantrasyonlar arasında her iki bölge arasında benzer sonuçlar elde edilirken ortalama kuru çökme akı değerlerinde Butal-Merinos'da ölçülen akı değeri yaklaşık 2 kat fazla bulunmuştur. Bu sonuç, Butal-Merinos bölgesindeki partikül fazdaki PCB'lerin daha çok kaba partiküllere bağlı olduğunu göstermektedir. Bu kaba partiküllerin araçlardan kaynaklanan türbülans ile havalanıp tekrar çökmeleri sonucu çökme hızında artış görülmüştür. Baker ve ark. (1993) kuru çökme hızının partikül boyut ile kuvvetli bir ilişkisi olduğunu belirtmişlerdir. Ancak bu örnekleme bölgeleri için partikül haldeki PCB'lerin boyut dağılımına ilişkin herhangi bir çalışma ve veri bulunmamaktadır. Ayrıca literatürde de bu konuyla ilgili çalışma kısıtlıdır. Ancak kentsel atmosferlerde ölçülen partikül faz PCB'lerin genellikle kaba partiküllerle ilişkili oldukları belirtilmiştir (Hoff ve ark. 1996). Kaba partiküller kaynaklarından çıktıkları bölgelerden daha uzak mesafelere taşınmadan çökdikleri için kırsal kesimlerde çökebilen partikül faz PCB değerleri düşük çıkmaktadır (Taşdemir ve Holsen 2005).

Kuru çökme hızlarının meteorolojik parametrelerle olan muhtemel ilişkilerini araştırmak için korelasyon analizi yapılmıştır. Her iki bölgenin kuru çökme hızları ile rüzgar hız, sıcaklık ve bağıl nem arasında yapılan korelasyon analiz sonuçları bu değişkenler arasında önemli bir ilişki bulunmadığını göstermiştir ( $p>0,5$ ).



**Şekil 5.5.3** UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen PCB türlerine ait kuru çökme hızları

## 5.6. Hava-Su Arakesiti Akıları

YUOB'lerin gaz faz kuru çökme akıları veya diğer bir deyişle hava-su arakesitindeki geçiş akıları doğrudan ölçme, kütle dengesi ve konsantrasyon gradyanına dayanan metotlarla belirlenmektedir (Taşdemir ve Esen 2007b, Taşdemir ve ark. 2007, Totten ve ark. 2006, Odabaşı ve ark. 1999, Gevao ve ark. 1998, Hornbuckle ve ark.

1994, Mcveety ve Hites 1988). Birçok çalışmada, eş zamanlı olarak havadaki ve sudaki YUOB konsantrasyonları ölçülmüş ve aradaki konsantrasyon gradyanı ile birlikte kütle transfer katsayısı (KTK) kullanılarak hava-su arakesit geçiş akısı daha önce Bölüm 2.8.4'de açıklanan "16" No'lu denklemde verilen ilişki yardımıyla hesaplanmıştır (Bruhn ve ark. 2003, Totten ve ark. 2003, Park ve ark. 2001, Hornbuckle ve ark. 1994, Schwarzenbach ve ark. 1993, Achman ve ark. 1993). Bu çalışmada SYÖ kullanılarak doğrudan gaz fazdaki PCB'lerin kuru çökeltme akıları ölçülmüştür. Bu çalışma yağış, sis ve çiğlenmenin olmadığı kuru hava şartlarında gerçekleştirildiği için kuru çökeltme tabiri gaz fazlar için de kullanılmış olup aslında hava-su arakesitinde kuru hava şartlarında gerçekleşen değişim akısını ifade etmektedir.

SYÖ'de gaz faz PCB'lerin nasıl tutulduğuna ilişkin ayrıntılı açıklama daha önce Bölüm 3.1.2.2'de verilmiştir. Buna göre havada gaz fazda bulunan PCB'ler su yüzeyine temas ettiklerinde Henry yasası gereği çözünürler ve suda çözülmüş bu PCB'ler XAD-2 reçinede adsorpsiyon mekanizması ile tutularak sudan giderilmiş olur. Böylece toplama yüzeyine sürekli temiz su sağlanmış olur. Düşük bekleme zamanı ile sudan tekrar havaya geçecek kadar zaman bulamayan PCB'lerin reçine kolonunda tutulmalarından dolayı SYÖ'de ölçülen gaz faz PCB kuru çökeltme akısı maksimum çökeltme miktarını verir.

SYÖ ile ölçülen gaz faz ve toplam (Gaz+partikül)  $\Sigma$ PCB kuru çökeltme akılarının örnekleme tarihlerine göre değişimi UÜK ve Butal-Merinos bölgeleri için Şekil 5.6.1'de verilmiştir. UÜK'de ölçülen gaz faz  $\Sigma$ PCB kuru çökeltme akı değerleri 18,8 ile 153,8 ng/m<sup>2</sup>-gün arasında değişim gösterirken hesaplanan ortalama değer 79,34±40,47 ng/m<sup>2</sup>-gün'dür. En düşük gaz faz akısı Ağustos ayında ölçülürken en yüksek değer Ocak ayında elde edilmiştir. Örnekleme tarihlerindeki sıcaklık değişimi de Şekil 5.6.1'de verilmiştir. Akı değerleri ile ters bir orantı var gibi görünse de istatistiksel olarak iki değişken arasında önemli bir ilişki bulunmamıştır ( $r^2=0,002$ ). Aynı şekilde rüzgar hızı ile de herhangi bir ilişki tespit edilmemiştir ( $r^2=0,0001$ ).

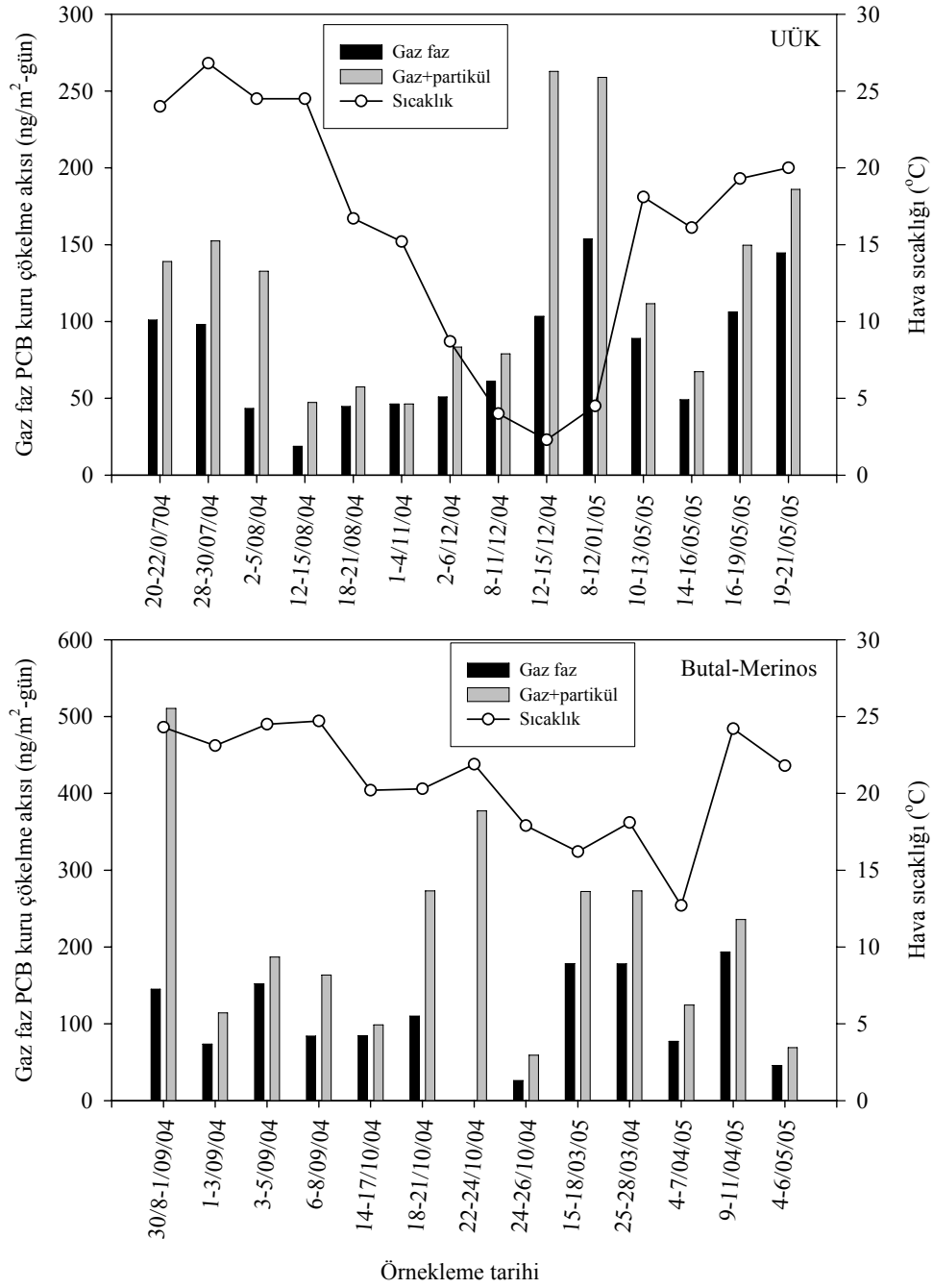
Butal-Merinos'da ölçülen gaz faz PCB kuru çökeltme akı değerleri ise 26,1 ile 193,7 ng/m<sup>2</sup>-gün arasında değişim gösterirken ortalama değer 112,39±55,71 ng/m<sup>2</sup>-gün olarak hesaplanmıştır. UÜK'nün tersine en düşük değer Ekim ayında ölçülürken en yüksek değer Nisan ayında tespit edilmiştir. UÜK'de olduğu gibi bu bölgede de sıcaklık

ve rüzgar hız değişimlerinin akı değerleri ile önemli bir ilişkisi tespit edilmemiştir ( $p>0,5$ ).

UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen gaz faz kuru çökeltme akıları, toplam (Gaz+partikül) akının sırasıyla %63,5 ve %61,4'ünü teşkil etmişlerdir. Aynı şekilde başka araştırmacılar da yaptıkları çalışmada PCB ve PAH'ların gaz faz akılarının partikül faz akılarından daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Taşdemir ve ark. 2007, Taşdemir ve Holsen 2005, Odabaşı ve ark. 1999). Ancak, bu oran atmosferik konsantrasyonlarda tespit edilen yaklaşık %85'lik orandan azdır. Aradaki bu fark sadece gaz faz konsantrasyonunun fazla olmasına değil aynı zamanda gazlar ve partiküllerin çökeltme karakteristiklerinin de farklı olmasına bağlanmıştır. Örneğin,  $1\mu\text{m}$ 'nin üzerindeki partikül boyutlarında ağırlıklı çökeltme etkili olurken  $0,1\mu\text{m}$ 'nin altında ve gazlarda Brownian hareketler etkili olur (Finlayson-Pitts ve Pitts 1986).

Her iki bölgede ölçülen gaz faz kuru çökeltme akıları her PCB türü için tespit edilmiş ve ortalama değerleri Tablo 5.6.1'de verilmiştir. UÜK'de toplam 31 tür PCB belirlenirken Butal-Merinos'da 29 PCB türü tespit edilmiştir. UÜK'de PCB-74 türüne rastlanmamışken Butal-Merinos'da PCB-128, 156 ve 209 No'lu türler tespit edilmemiştir. UÜK'nde ölçülen en yüksek gaz faz kuru çökeltme akısı  $7,54\text{ ng/m}^2\text{-gün}$  ile PCB-18'e aitken Butal-Merinos'da  $9,87\text{ ng/m}^2\text{-gün}$  ile PCB-28'e aittir. UÜK'de ölçülen gaz faz kuru çökeltme akısına dair ayrıntılı değerlendirme Cindoruk ve Taşdemir (2007e)'de mevcuttur.

Daha önce Tablo 2.8.2'de hava-su arakesitindeki geçiş akıları verilmiş olup bu değerler genellikle PCB'lerin sudan havaya doğru gerçekleşen buharlaşma akılarını içermektedir. Gaz fazdaki PCB'lerin kütle transferi ile su ortamına geçişlerinin ölçümüne yönelik literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Genel ölçüm metodu olarak su kütlelerinde ve atmosferde aynı anda yapılan ölçümler benimsenmiştir. Dolayısıyla kirli su ortamlarından havaya doğru gerçekleşen akı miktarları negatif değer ile gösterilirken atmosferden su yüzeyine doğru gerçekleşen akı miktarı ise pozitif değer olarak verilmiştir. Belirtilen sonuçlara göre su ortamları atmosferdeki PCB'ler için önemli bir kaynağı teşkil etmektedirler (Bamford ve ark. 2002, Park ve ark. 2002, Totten ve ark. 2001). Örneğin, Park ve ark. (2002), Teksas, ABD'de yaptıkları çalışmada %7 oranında gaz faz çökeltmesinin gerçekleştiğini belirtirken buharlaşma akısının %93 olarak tespit edildiğini belirtmişlerdir.



Şekil 5.6.1 UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen  $\Sigma$ PCB'lerin gaz faz kuru çökeltme akıları

Taşdemir ve ark. (2005a) SYÖ kullanarak PCB'lerin hava-su arakesiti akılarını ölçmüşlerdir. Bu araştırmacıların bildirdikleri gaz faz kuru çökelme akı değeri ile bu çalışmada SYÖ kullanılarak ölçülen ortalama akı değerleri (79,34 ve 112,39 ng/m<sup>2</sup>-gün) arasında yaklaşık 7,5 ile 10 kat fark vardır. Bu fark atmosferik konsantrasyonlardaki farklılıklara, çökelme karakteristiklerine ve atmosferik şartlar ve taşınmaya bağlanabilir. Atmosferik konsantrasyon sonuçlarına paralel olarak akı değerlerindeki salınımlarda hava hareketleri ile taşınan PCB'lerin etkisi olduğu düşünülmektedir.

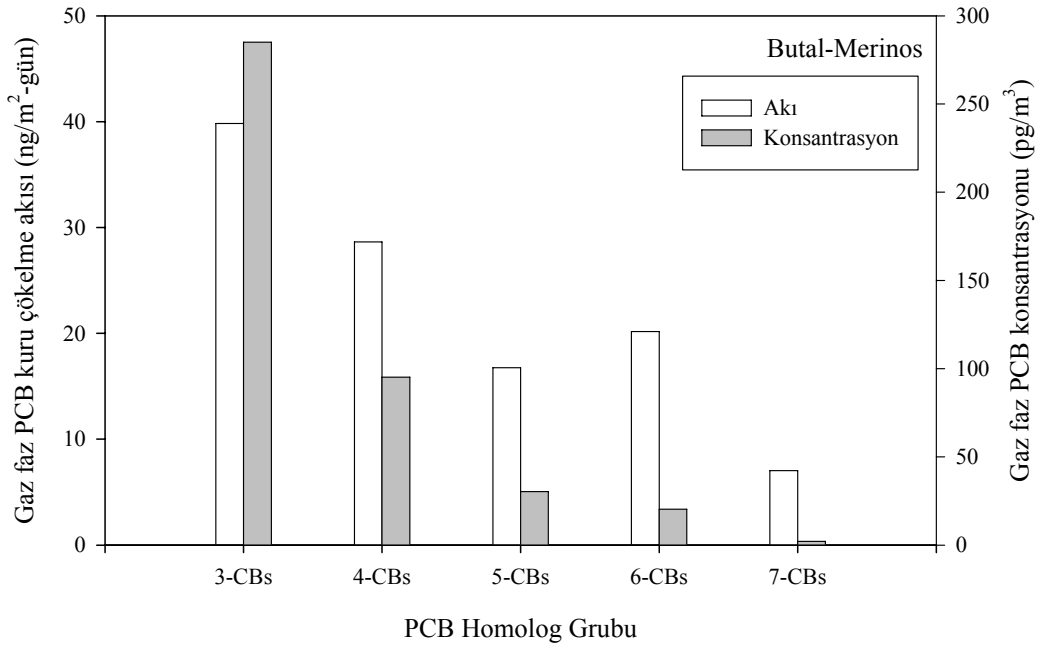
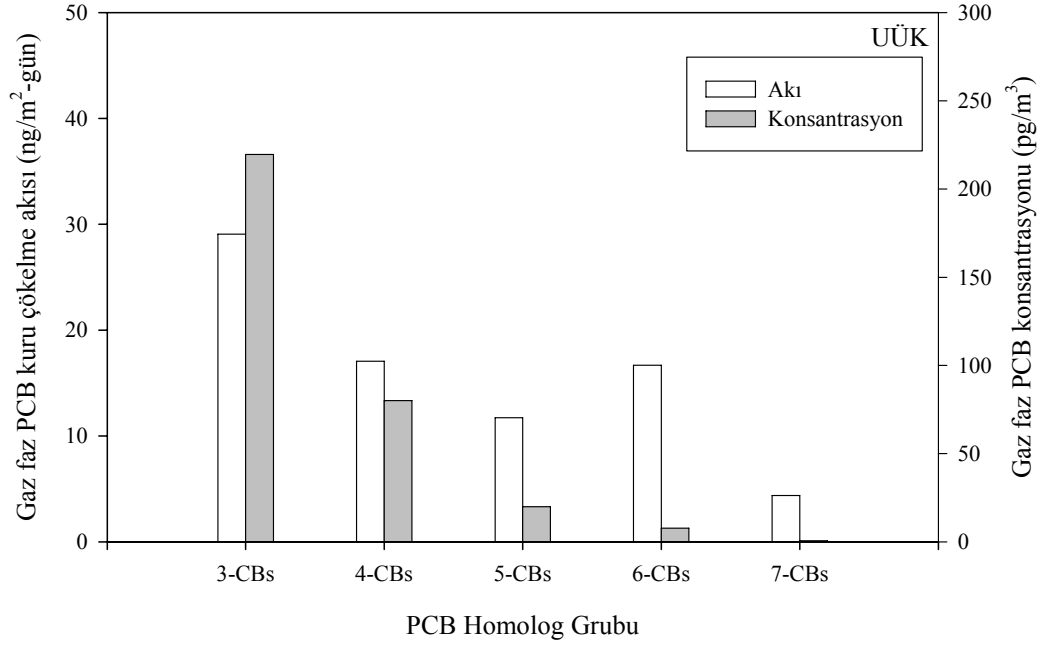
Şekil 5.6.2'de UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde ölçülen gaz faz PCB kuru çökelme akılarının homolog gruplarına göre değişimleri gaz faz konsantrasyonlarla birlikte verilmiştir. UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde homolog gruplar açısından gaz faz kuru çökelme akısı ile gaz faz konsantrasyonlar arasında önemli bir ilişki tespit edilmiş olup sırasıyla  $r^2=0,79$  ve  $r^2=0,75$  korelasyon değerleri elde edilmiştir ( $p<0,025$ ). Her iki bölgede de homolog grup numarası arttıkça gaz faz kuru çökelme akısı ve konsantrasyonlarda düşüş gözlenmiştir. Atmosferik konsantrasyonlardaki homolog dağılımındaki oranlar kadar yüksek olmasa da gaz faz kuru çökelme akılarında da en yüksek oran UÜK ve Butal-Merinos'da sırasıyla %36,7 ve %35,4 değerleri ile 3-CB'ler'e aittir.



**Tablo 5.6.1** UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde ölçülen gaz faz PCB kuru çökeltme akıları

PCB Türleri	Gaz Faz Kuru Çökeltme Akısı (ng/m <sup>2</sup> -gün)			
	UÜK		Butal-Merinos	
	Ort.	SS	Ort.	SS
PCB-18	7,54	3,42	9,40	4,13
PCB-17	5,20	2,98	5,85	2,60
PCB-31	4,38	2,30	6,00	3,67
PCB-28	6,42	3,49	9,87	6,54
PCB-33	5,55	3,19	8,72	6,97
PCB-52	5,07	2,15	9,80	7,97
PCB-49	4,95	1,86	9,49	7,26
PCB-44	3,16	3,10	3,50	4,19
PCB-74	B	B	0,90	2,36
PCB-70	3,88	3,03	4,94	3,90
PCB-95	3,29	2,24	3,98	2,46
PCB-101	2,94	2,13	3,92	2,32
PCB-99	0,64	0,69	0,65	0,77
PCB-87	0,50	1,01	0,64	1,23
PCB-110	2,62	1,86	3,70	2,52
PCB-151	1,45	1,34	2,05	2,10
PCB-149	3,84	3,05	4,92	3,94
PCB-118	1,67	1,53	2,56	2,39
PCB-153	3,91	3,06	5,35	4,63
PCB-132	1,81	1,92	2,31	2,17
PCB-105	0,08	0,28	1,30	1,97
PCB-138	4,03	4,67	5,35	4,69
PCB-158	0,51	1,31	0,18	0,64
PCB-187	0,96	0,78	1,38	1,30
PCB-183	0,69	0,73	0,89	0,87
PCB-128	0,35	1,33	B	B
PCB-177	0,32	0,74	0,38	0,83
PCB-171	0,10	0,26	0,17	0,60
PCB-156	0,78	2,93	B	B
PCB-180	1,74	1,99	3,14	2,86
PCB-170	0,56	1,48	1,06	2,17
PCB-209	0,38	1,43	B	B
Toplam	79,34	-	112,39	-

B: Bulunamadı, Ort: ortalama, SS: standart sapma

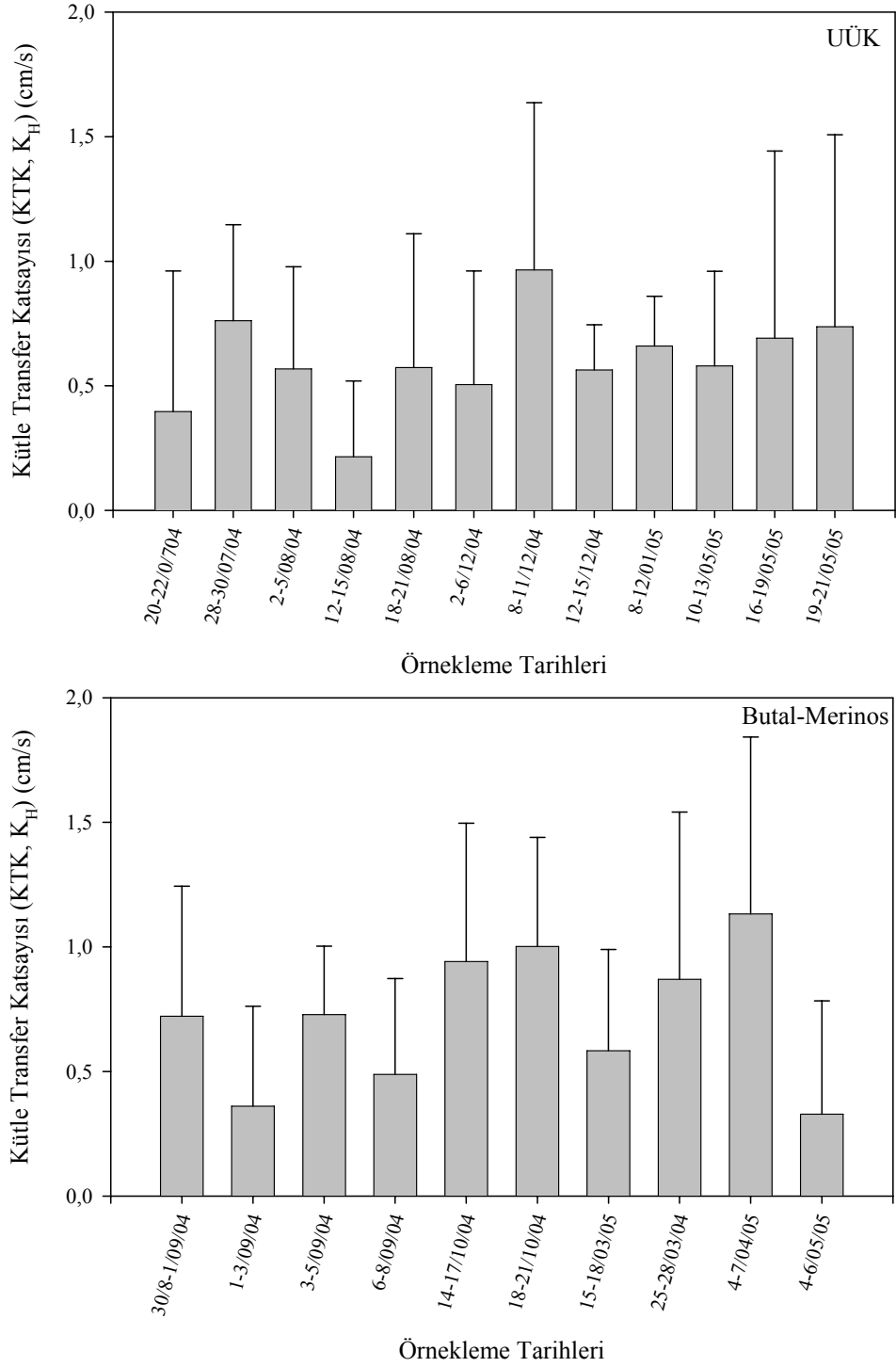


**Şekil 5.6.2** UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen gaz faz PCB kuru çökeltme akı ve konsantrasyonların homolog gruplara göre dağılımı

### 5.7. Kütle Transfer Katsayıları (KTK)

Hava/su ortamlarındaki geçiş iki ortam arasındaki konsantrasyon farkına, bileşiğin kimyasal karakteristiğine ve atmosferik şartlara bağlıdır (Taşdemir ve ark. 2007, Hornbuckle ve ark. 1994). Kütle transfer katsayısı (KTK) ve iki ortam arasındaki konsantrasyon farkı kullanılarak “16” No’lu denklem gereği hava-su arakesit geçiş akısı hesaplanabilir. Akı hesaplamalarında ve konsantrasyon farklarının bulunmasında sudaki fiziksel prosesler, hava-su arakesitindeki türbülans, sınır tabakasının kararlılığı ve su yüzeyinde oluşan dalga ve kabarcıklar gibi faktörler belirsizliklere sebep olabilir (Sundqvist ve ark. 2004, Bruhn ve ark. 2003, Odabaşı ve ark. 2001). Bu nedenle KTK’nın güvenilir bir şekilde ölçümü önem arz etmektedir. Bu çalışmada elde edilen gaz faz kuru çökeltme akı değerleri (F), eşzamanlı ölçülen atmosferik gaz faz PCB konsantrasyonlarına bölünerek her PCB türü için KTK ( $K_H$ ) değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.7.1’de UÜK ve Butal-Merinos için örnekleme tarihlerine göre hesaplanan  $\Sigma$ PCB’lerin KTK değerleri verilmiştir. UÜK için elde edilen KTK değerleri 0,21 ile 0,96 cm/s arasında değişim göstermiş ve ortalama KTK değeri  $0,60 \pm 0,19$  cm/s olarak tespit edilmiştir. Bu değer Tablo 5.7.1’de verilen Taşdemir ve ark. (2005a) tarafından belirtilen 0,54 cm/s değerine oldukça yakındır. Butal-Merinos’da ise KTK değeri 0,33 ile 1,13 cm/s arasında salınım gösterirken ortalama değer  $0,71 \pm 0,27$  cm/s olarak hesaplanmıştır. Bu değer ise UÜK’de ölçülen değerden %25 kadar yüksek olup Odabaşı ve ark. (1999) tarafından SYÖ kullanarak 6 PAH bileşiği (acenaphtene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene) için belirttikleri 0,74 cm/s’lik KTK değerine yakın çıkmıştır. Ayrıca yine SYÖ kullanılarak organik bir bileşik olan formaldehit (HCHO) için tespit edilen KTK değeri de 0,58 cm/s’dir ki bu da PCB’ler için UÜK’de belirlenen değere benzer bir sonuçtur (Seyfioğlu ve Odabaşı 2006). KTK değerleri ile rüzgar hızı ve sıcaklık arasında olabilecek bir ilişki araştırılmak üzere korelasyon analizi yapılmış ancak önemli bir ilişki tespit edilmemiştir ( $p > 0,1$ ).



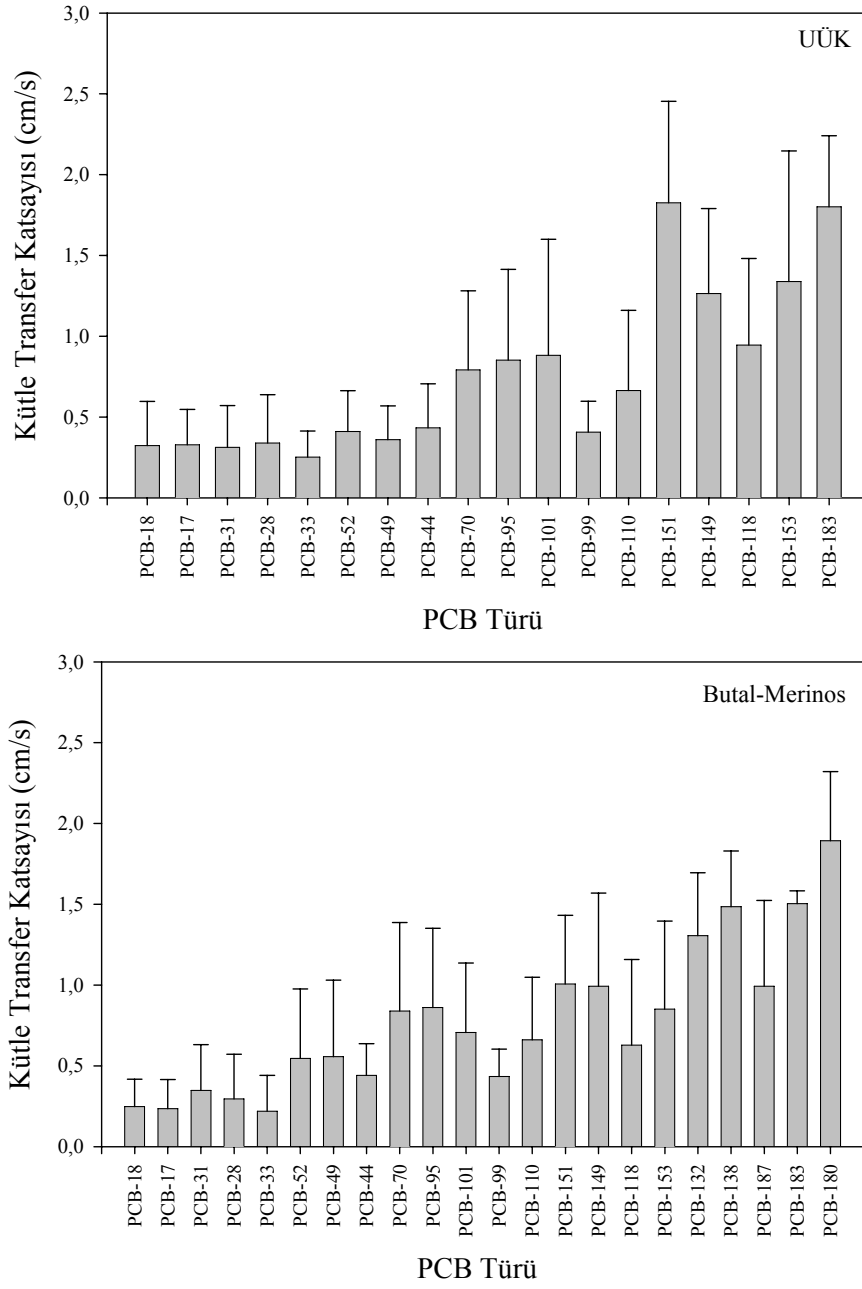
**Şekil 5.7.1** UÜK ve Butal-Merinos'da ölçülen kütle transfer katsayıları

Şekil 5.7.2’de ise UÜK ve Butal-Merinos bölgeleri için her PCB türüne ait KTK değerleri verilmiştir. UÜK’de en düşük KTK değeri 0,25 cm/s ile PCB-28 için ölçülürken, en yüksek değer 1,83 cm/s ile PCB-110 için elde edilmiştir. Butal-Merinos için en düşük KTK değeri 0,24 cm/s ile PCB-17 için ölçülürken en yüksek değer 1,89 cm/s ile PCB-180 için tespit edilmiştir. Taşdemir ve ark. (2007) SYÖ ile ölçtükleri KTK değerleri için en yüksek değeri 2,05 cm/s ile PCB-81/87 için belirlerken, en düşük değeri ise 0,19 cm/s ile PCB-19 için tespit etmişlerdir. Her iki bölge için hesaplanan ortalama KTK değerleri Taşdemir ve ark. (2007) tarafından bildirilen 0,79 cm/s’lik değerle paralellik göstermiştir. PCB’lerin molekül ağırlığı arttıkça KTK değerlerinde de bir artış söz konusudur. Örneğin UÜK bölgesi için 3- ve 4-CB’ler’e ait ortalama KTK değeri  $0,37\pm 0,07$  cm/s olarak tespit edilirken, 5-, 6- ve 7-CB’ler’e ait ortalama KTK değeri  $1,18\pm 0,56$  cm/s olarak hesaplanmıştır.

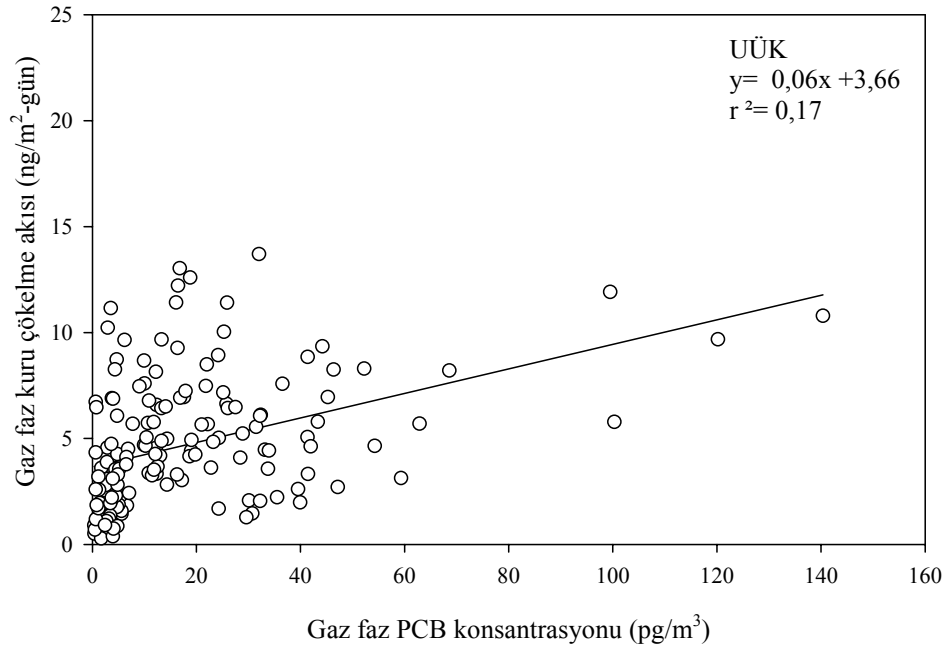
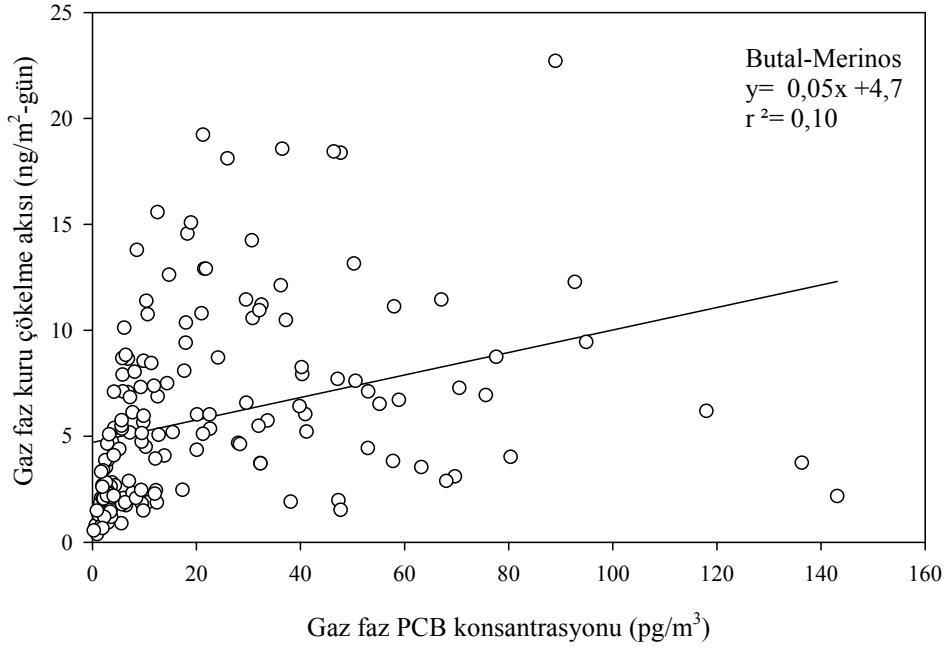
KTK değeri tüm örneklerdeki PCB türlerine ait gaz faz kuru çökeltme akı değerlerinin gaz faz konsantrasyonlarına karşılık oluşturulan regresyon analizi ile de hesaplanabilir. Oluşturulan regresyon noktalarından en uygun doğru geçirilmesi ile elde edilen eğim değerinden KTK hesaplanmıştır (Şekil 5.7.3). UÜK için eğim değerinden hesaplanan KTK değeri 0,065 cm/s olarak belirlenirken Butal-Merinos için hesaplanan KTK değeri 0,061 cm/s olarak bulunmuştur. Her iki bölge arasında yakın sonuçlar elde edilmiş ancak bu sonuçlar örnek tarihine göre hesaplanan değerden yaklaşık 10 kat küçük çıkmıştır.

**Tablo 5.7.1** Organik bileşikler için verilen bazı KTK değerleri

KTK ( $K_H$ ) (cm/s)	Bileşik	Bölge	Yöntem	Kaynak
0,54	PCB	Chicago, ABD	SYÖ	Taşdemir ve ark. 2005a
0,74	PAH	Chicago, ABD	SYÖ	Odabaşı ve ark. 1999
0,054	PAH	Siskiwiite Gölü, ABD	Kütle dengesi	McVeety ve Hites 1988
0,58	HCHO	İzmir, TR	SYÖ	Seyfioğlu ve Odabaşı 2006
0,25	PBDE	İzmir, TR	Gaz sıyırma	Çetin ve Odabaşı, 2005
0,79	PCB	Chicago, ABD	SYÖ	Taşdemir ve ark. 2007
$0,60\pm 0,19$	PCB	UÜK Bursa, TR	SYÖ	Bu çalışma
$0,71\pm 0,27$	PCB	Butal-Merinos, Bursa, TR	SYÖ	Bu çalışma



Şekil 5.7.2 UÜK ve Bursa-Merinos'da ölçülen PCB türlerine ait kütle tranfer katsayıları



Şekil 5.7.3 Butal-Merinos ve UÜK için oluşturulan partikül faz regresyon grafikleri

### 5.8. Toplam Çökeltme Akısı (TÇA)

PCB'ler bilindiği üzere atmosferde gaz ve partikül hallerde bulunurlar ve atmosferden kuru veya ıslak proseslerle (Yağmur, kar veya sis) giderilirler (Taşdemir ve Holsen 2005, Lestari ve ark. 2003, Carrera ve ark. 2002, Totten ve ark. 2001). Bu çalışmada temel olarak kuru çökeltme esas alındığından ıslak çökeltmeden ayrıntılı olarak bahsedilmemiştir. Ancak bu çalışmanın bir bölümünü teşkil eden toplam (Bulk) çökeltme akısı Bursa'nın iki bölgesinde yani BOSB ve Gülbahçe semtlerinde ölçülmüştür. Temelde toplam çökeltmeden kasıt, ıslak ve kuru çökeltmenin toplamını ifade etmede kullanılmıştır (Dammngen ve ark. 2005). Atmosfere açık şekilde sürekli maruz bırakılan kaplarda hem gaz faz bileşiklerin yağmur, kar veya çığlenme ile çökmesi hem de partikül haldeki PCB'lerin çökeltmesi sağlanmış olur. Yeryüzüne çöken, tekrar geri havalanan, absorpsiyon ile tutulan veya buharlaşan PCB miktarının tespit edilmesini amaçlayan bu tür çökeltme ölçümleri ile PCB'lerin doğal şartlarda ne kadar yeryüzüne indiği tespit edilmiş olur.

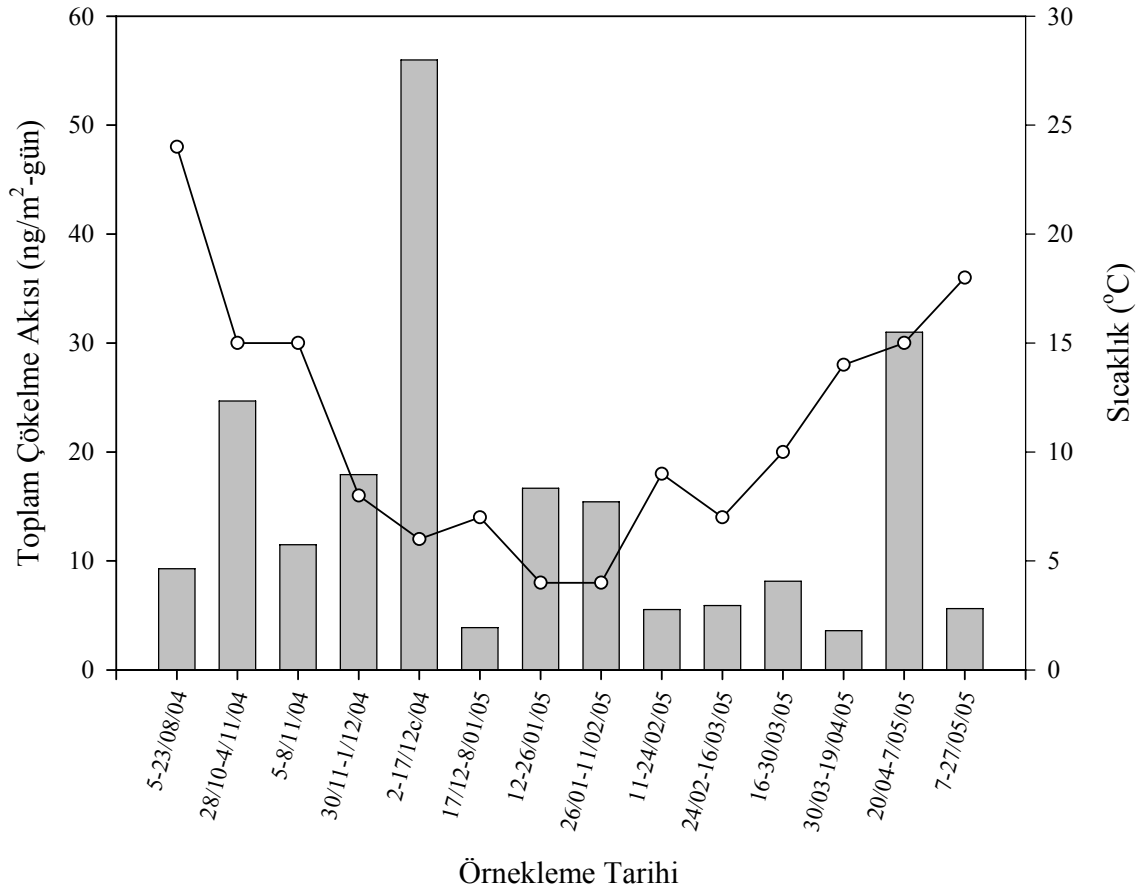
Su ortamlarının ve yeryüzündeki alıcı ortamların organik ve inorganik bileşikler bakımından atmosferik çökeltme ile kirlendiğinin bilimsel araştırmalarla tespit edilmesinden sonra toplam çökeltme araştırmaları daha da önem kazanmış ve güncel hale gelmiştir. Ayrıca uygulama kolaylığı da bu çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Atmosferik çökeltme yüzeysel suların özellikle PCB'ler tarafından kirlenmesine önemli bir kaynak olarak gösterilmiştir (Zhang ve ark. 1999, Offenbergl ve Baker 1997). Örneğin, ABD'de Büyük Göller'de ölçülen PCB'lerin %50'sinin atmosferik çökeltmeden kaynaklandığı tespit edilmiştir (Achman ve ark.1993, Baker ve ark. 1993).

Bu çalışmada, BOSB bölgesinde YHHÖ ile paralel olarak toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır. Ancak YHHÖ'nün kullanılmadığı zamanlarda TÇÖ sürekli atmosfere açık bırakılmış ve ~15 günde 1 örnek toplanmıştır.

Örnek toplama periyodu süresince TÇÖ'de yağışla biriken su örneğine rastlanmadığından toplanan örneklerin kuru çökeltme örneği olarak kabul edilebileceği kanaatine varılmıştır. Bekleme süresi sonunda TÇÖ çok az miktarda su örneğine rastlansa da bu miktar kağıt havlu ile toplanacak düzeyde kalmıştır. Gülbahçe semtinde ise sadeceYHHÖ ile toplam çökeltme örneği toplanmış ve bu örnekler ayrı ayrı alınıp 3 periyodu temsil edecek şekilde birleştirilmiştir.

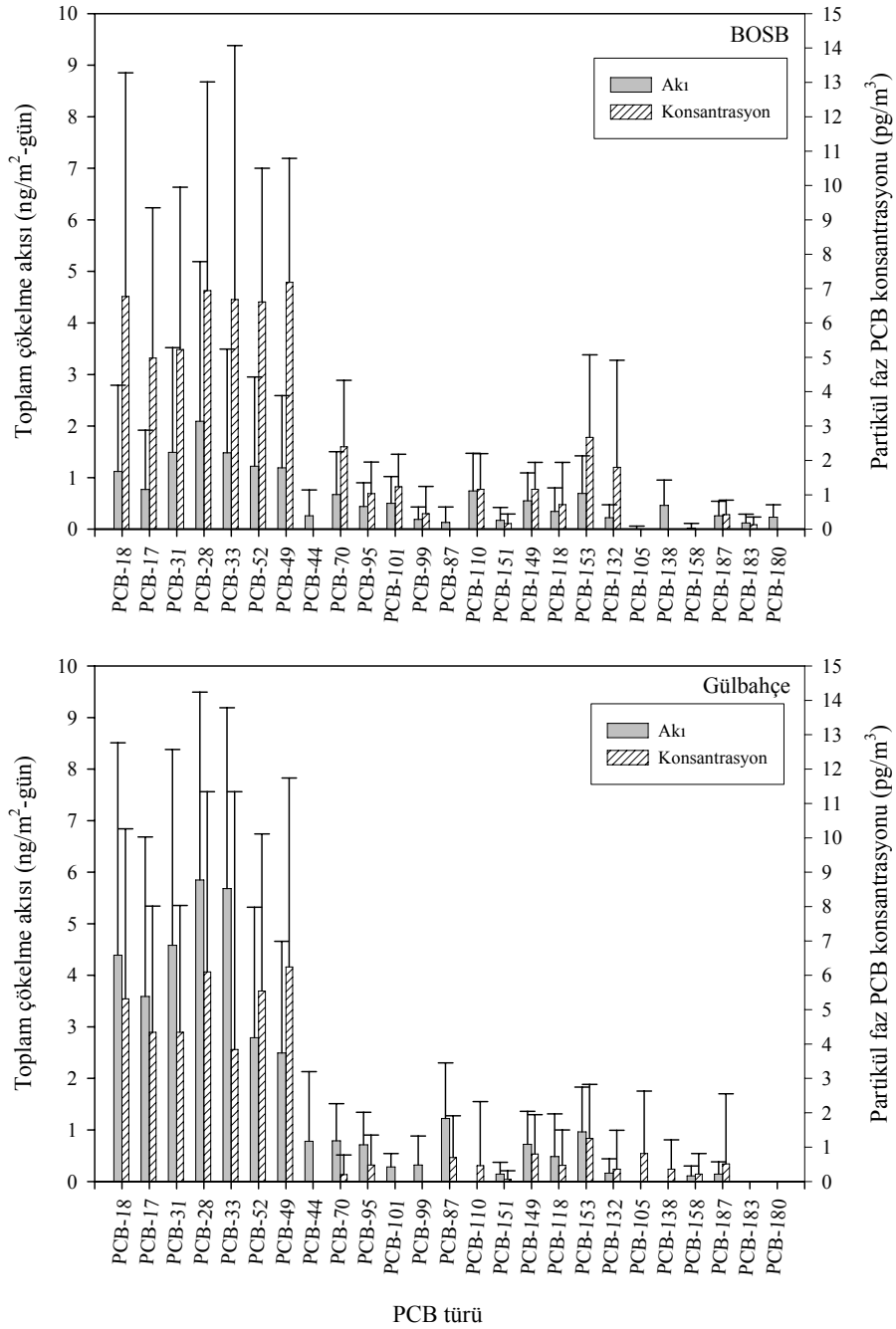


BOSB’de TÇÖ ile ölçülen  $\Sigma$ PCB’lerin akı değerlerinin örnekleme tarihlerine göre dağılım ve sıcaklık değişimi Şekil 5.8.1’de verilmiştir. Toplam çökeltme akı değerleri 3,6 ile 56,0 ng/m<sup>2</sup>-gün arasında değişim göstermiş ve ortalama 15,4±14,3 ng/m<sup>2</sup>-gün değerini almıştır. Sıcaklık değerleri ile akı değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmemiştir ( $p>0,5$ ). Aynı şekilde bağıl nem ile de herhangi bir ilişki tespit edilmezken rüzgar hızı ile zayıf ters orantılı bir ilişki belirlenmiştir ( $r^2=0,23$ ,  $p<0,1$ ). Akı değerlerindeki bu salınım bölgesel kaynakların yakınlığına, atmosferik taşınmaya ve meteorolojik şartlara bağlanmıştır (Wong ve ark. 2004, Finlayson-Pitts ve Pitts 1986).



**Şekil 5.8.1** BOSB’de ölçülen  $\Sigma$ PCB’lerin toplam çökeltme akıları

BOSB’de ve Gülbahçe’de PCB türlerine göre ölçülen akı değerleri ve partikül faz atmosferik PCB konsantrasyonları ise Şekil 5.8.2’de verilmiştir.



**Şekil 5.8.2** BOSB ve Gülbahçe’de ölçülen toplam çökeltme akı değerleri ve partikül faz konsantrasyonlarının PCB türlerine göre dağılımı

Daha önce belirtilen sebepten dolayı sadece partikül faz akısı ve konsantrasyonu dikkate alınmıştır. Toplam çökeltme akısı ile partikül faz konsantrasyonları arasında yapılan korelasyon analizinde her iki bölge için de önemli bir ilişki tespit edilmiştir ( $p < 0,01$ ).

BOSB’de en yüksek akı değeri 2,09 ng/m<sup>2</sup>-gün ile PCB-28 için tespit edilirken en düşük akı değeri ise 0,01 ng/m<sup>2</sup>-gün ile PCB-105 için belirlenmiştir. Gülbahçe’de de en yüksek değer 5,85 ng/m<sup>2</sup>-gün ile PCB-28 için belirlenmiş olup en düşük değer 0,11 ng/m<sup>2</sup>-gün ile PCB-183 için tespit edilmiştir. Çökeltme örneklerinde baskın olan homolog gruplar BOSB’de ölçülen toplam akı değerinin %67’sini oluşturan 3- ve 4-CB’ler olarak belirlenmiştir. Küçük homolog grupların örneklerde baskın olması PCB kaynaklarının yakın olmasına bağlanmıştır (Teil ve ark. 2004, Carrera ve ark. 2002, Park ve ark. 2002). BOSB’de ölçülen toplam çökeltme akısı ile ilgili ayrıntılı değerlendirme Cindoruk ve Taşdemir (2007f)’de mevcuttur.

Gülbahçe semtinde örnekleme tarihlerine göre ölçülen ΣPCB’lerin akı değerleri ise Şekil 5.8.3’de verilmiştir. Bu bölgede ΣPCB’ler için ortalama 36,17±21,35 ng/m<sup>2</sup>-günlük toplam çökeltme akısı ölçülmüştür. BOSB’de ölçülüp de Gülbahçe’de tespit edilmeyen PCB türleri PCB-44, 105, 138, 158 ve 180’dır. Buna rağmen Gülbahçe’de 2 kattan fazla toplam çökeltme akısı tespit edilmiştir. Gülbahçe’de ayrı ayrı toplandıktan sonra birleştirilen örneklerin sürekli atmosfere açık kalan BOSB örneklerine oranla daha az kayba uğramış olması bu sonucun ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur. Daha önce de belirtildiği gibi bu bölgelerdeki partikül faz konsantrasyonları arasında önemli bir fark yoktur. Dolayısıyla toplam çökeltme akıları arasındaki fark meteorolojik şartlar ve toplama tekniğindeki farklılardan kaynaklanmaktadır.

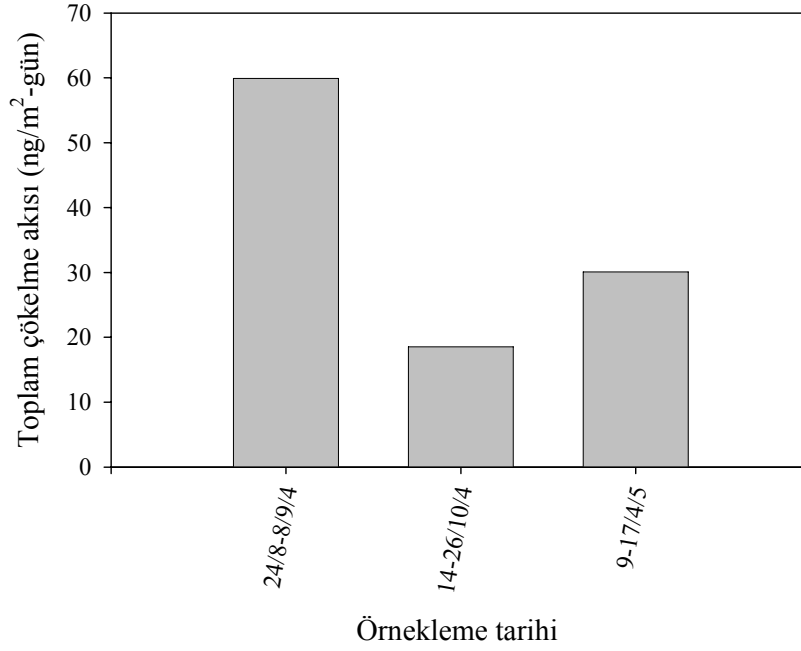
Diğer araştırmacılar tarafından PCB’ler için verilen toplam çökeltme akı değerleri bu çalışmada elde edilen sonuçlarla birlikte Tablo 5.8.1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi değerler arasında oldukça büyük salınımlar mevcuttur. Bu farklar, atmosferik PCB konsantrasyonları ve meteorolojik şartları içeren bölge karakteristiklerinin yanında örnekleme metodunun farklı olmasından da kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada ölçülen ortalama değerler uzak-temiz bölgelerde ve yarı-kırsal ortamlarda ölçülen değerlerden yüksektir. Ancak Ogura ve ark. (2001) tarafından yine bir kentsel ortamda ölçtükleri akı değeri bu çalışmada bulunandan 3-4 kat fazla çıkmıştır. Buna sebep olarak atmosferik konsantrasyonları gösterilse de TÇÖ içinde kullanılan saf suyun da etkisinin yüksek olduğu açıktır.

**Tablo 5.8.1** PCB'ler için verilen bazı toplam çökelme akı değerleri (ng/m<sup>2</sup>-gün)

Akı	n	Bölge	Ortam	Yöntem	Periyot	Kaynak
7,3	-	P.Marghera/ Italya	Endüstri	Pyrex huni	Temmuz 1998- Temmuz 1999	Rossini ve ark. 2005
1,5	-	Valle Figeri/Italya	Uzak- temiz	Pyrex huni	Temmuz 1998- Temmuz 1999	Rossini ve ark. 2005
134	12	Tokyo/Japan	Kent	Paslanmaz çelik kap	1996-1998	Ogura ve ark. 2001
0,3	12	Tsukuba/Japan	Yarıkırsal	Paslanmaz çelik kap	1997-1998	Ogura ve ark. 2001
0,2	12	Tanzawa/Japan	Uzak- temiz	Paslanmaz çelik kap	1996-1998	Ogura ve ark. 2001
17,5	22	Galveston Bay/ABD	Kıyı	Islak çökelme&hesap	Şubat 1995- Ağustos 1996	Park ve ark. 2001
15,4±14,3	25	BOSB Bursa, TR	Kentsel/ Endüstri	Paslanmaz çelik kap	Temmuz 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma
36,17±21,35	20	Gülbağçe Bursa, TR	Kentsel	Paslanmaz çelik kap	Temmuz 2004- Mayıs 2005	Bu çalışma

n=PCB tür sayısı

Bu çalışma, daha önce de belirtildiği gibi kuru çökelme ve hava-su arakesitindeki geçiş akısının tespit edilmesi amacıyla planlanan bir projenin diğer bir kısmını oluşturmaktadır. BOSB ve Gülbağçe'de TÇÖ kullanılarak ölçülen akı değerleri UÜK ve Butal-Merinos'da SYÖ kullanılarak ölçülen gaz ve partikül faz kuru çökelme değerleri Tablo 5.8.2'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Ortalama akı değerlerinin verildiği tabloda TÇÖ kullanılarak ölçülen akı değerleri en düşük değerleri almıştır. Bunun en büyük sebebi, dizayn edilen SYÖ'nün boş toplama kabına göre daha fazla toplama verimine sahip olmasıdır. Bu da SYÖ'de kullanılan suyun devrettirilmesi ile sağlanmıştır. Ancak bölgeler arasındaki farklılıklar çökelme miktarlarını da etkileyebilmektedir. Özellikle gaz faz kuru çökelme akısının tespitinde oldukça verimli olan SYÖ'lerin, bu özellikleri ile de TÇÖ'lerden daha üstün oldukları sonucuna varılmıştır.



**Şekil 5.8.3** Gülbahçe’de ölçülen toplam çökeltme akı değerleri

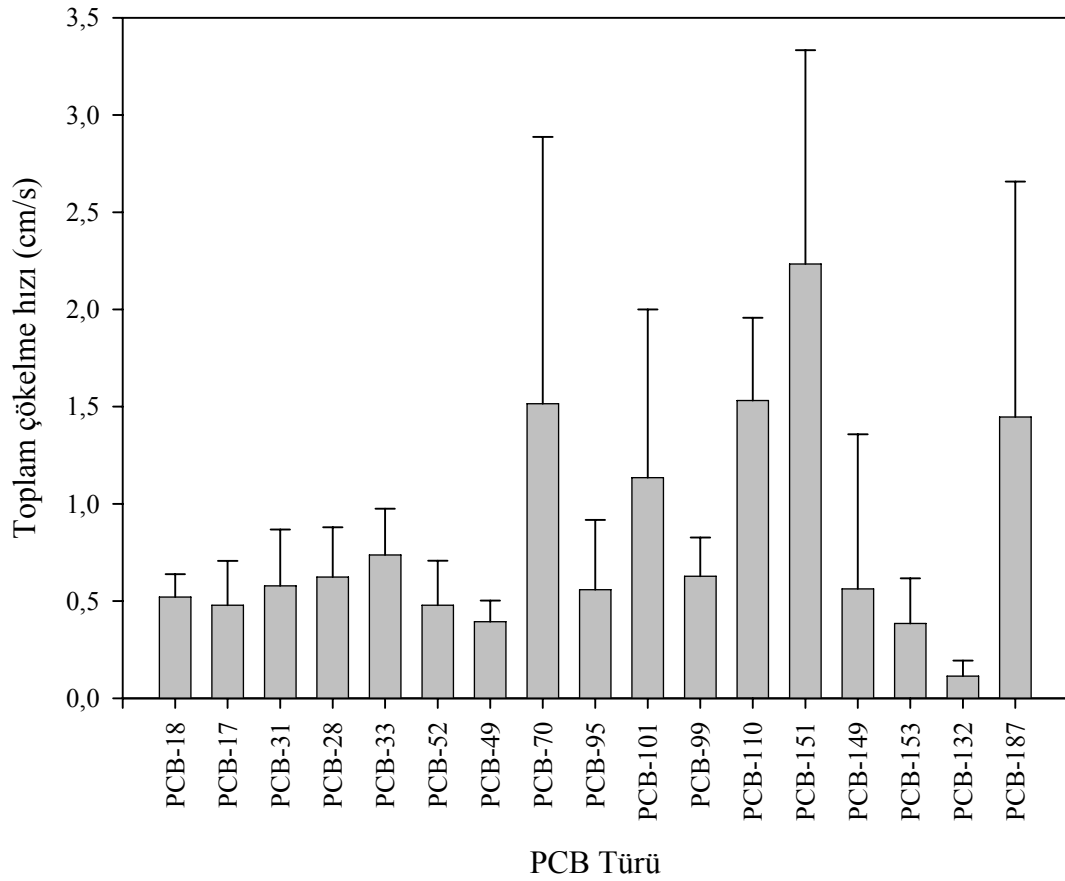
**Tablo 5.8.2** Bursa’da PCB’ler için ölçülen ortalama akı değerleri

Akı	Ölçüm Türü	Bölge	Yöntem
15,4	Toplam çökeltme	Endüstri/Kent	Paslanmaz çelik kap
36,2	Toplam çökeltme	Kentsel	Paslanmaz çelik kap
46,3	Partikül faz kuru çökeltme	Yarı-kırsal	SYÖ
79,3	Gaz faz kuru çökeltme	Yarı-kırsal	SYÖ
86,0	Partikül faz kuru çökeltme	Kent/Trafik	SYÖ
112,4	Gaz faz kuru çökeltme	Kent/Trafik	SYÖ

## 5.9. Toplam çökeltme hızları

Kuru çökeltme hızları ve KTK değerlerinin hesaplanmasında olduğu gibi TÇÖ’de ölçülen PCB akı değeri ve partikül faz konsantrasyonları kullanılarak toplam çökeltme hızları tespit edilmiştir. Daha önce bahsedildiği üzere, TÇÖ’nde herhangi bir ıslak çökeltme görülmediğinden sadece partikül haldeki PCB’lerin çökeldiği kabul edilmiştir. Dolayısıyla, her PCB türü için tespit edilen akı değeri, o PCB türünün partikül faz

konsantrasyonuna bölünerek hız değeri hesaplanmıştır. BOSB örnekleme bölgesi için hesaplanan hız değerleri Şekil 5.9.1’de verilmiştir. Ölçülen toplam çökeltme hızları 0,23 cm/s ile 3,09 cm/s değerleri arasında salınım göstermiş ve ortalama değer  $0,74 \pm 0,23$  cm/s olarak tespit edilmiştir. En yüksek hız değerleri sırasıyla PCB-151, 70 ve 187 için belirlenirken en düşük değer PCB-132 için tespit edilmiştir. Toplam çökeltme örneklerinde ölçülen tüm PCB’lerin akı değerleri ile partikül faz konsantrasyon değerlerinin regresyonu sonucu en uygun doğru elde edilmiş ve bu doğrunun eğiminden toplam çökeltme hızı hesaplanmıştır. Bu değer 0,22 cm/s olarak bulunmuştur.



**Şekil 5.9.1** BOSB’de ölçülen PCB’lerin toplam çökeltme hız değerleri

## 6. SONUÇ

Bu çalışma, Bursa atmosferinde dört farklı bölgedeki çokklorlu bifenillerin (PCB'ler) konsantrasyonlarını ve kuru çökeltme akıllarını tespit etmek amacıyla planlanmış ve uygulanmıştır. Yağış veya çığlenme gibi ıslak çökeltmeye sebep olabilecek hava şartlarının bulunmadığı günlerde örnekleme yapılmıştır. Bu çalışmada, ölçülen tüm değerler, belirleme sınır değerlerinin ( $LOD=ortalama+3xSS$ ) üzerinde tespit edilen değerlerdir ve şahitler ile düzeltilmişlerdir. Verilerin kalite ve güvenilirliği uluslararası düzeyde kabul görmüş yöntemlere dayandırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen başlıca sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Bu çalışma, Bursa'da Uludağ Üniversitesi Kampüsü (UÜK), Butal-Merinos Kavşağı, Bursa Organize Sanayi Bölgesi (BOSB) ve Gülbahçe örnekleme bölgelerinde Temmuz-2004 ile Mayıs-2005 tarihleri arasında yaklaşık 1 yıl süre ile toplanan örnekleri kapsamaktadır.

2. Bursa'da ölçülen toplam (Gaz+partikül)  $\Sigma$ PCB'lerin konsantrasyonu Butal-Merinos, UÜK ve Gülbahçe bölgelerinde 434, 414 ve 436  $pg/m^3$  olarak tespit edilirken bu değer BOSB'de 287  $pg/m^3$  olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar atmosferik PCB'lerin Bursa havasında genellikle aynı seviyelerde olduğunu ancak BOSB bölgesinde hakim rüzgarın süpürücü etkisi bu bölgede ölçülen konsantrasyonun diğerlerine göre daha düşük çıkmasına sebep olmuştur.

3. PCB'lerin Bursa atmosferindeki gaz ve partikül faz oranları sırasıyla %85 ve %15 şeklinde tespit edilirken bu oran Gülbahçe semti için %91 ve %9 olarak bulunmuştur. Gaz/partikül dağılım modelleri ( $\log K_p \& \log P_L^0$ ,  $\log K_p \& \log K_{OA}$  ve Junge-Pankow) elde edilen sonuçlara uygulanmış ve modeller makul sonuçlar vermiştir.

4. PCB konsantrasyon değerleri meteorolojik parametreler (Rüzgar hızı ve bağıl nem) ile ilişkilendirilmiş ancak istatistiksel olarak önemli bir ilişki genellikle tespit edilmemiştir. Ayrıca gaz faz PCB konsantrasyonları ile hava sıcaklığı arasındaki ilişki Clausius-Clapeyron denklemi ile araştırılmış sadece UÜK bölgesi için istatistiksel olarak önemli bir ilişki tespit edilmiştir.

5. PCB'lerin homolog gruplarına göre dağılımı incelendiğinde, Bursa'daki dört örnekleme bölgesinde de 3-, ve 4-CB'lerin baskın olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürde verilen dağılımla uyum göstermektedir.

6. SYÖ ile Butal-Merinos ve UÜK'de ölçülen partikül ve gaz faz kuru çökeltme akıları ölçülmüştür. UÜK'de ölçülen partikül ve gaz kuru çökeltme akıları sırasıyla 46,30 ng/m<sup>2</sup>-gün ve 79,34 ng/m<sup>2</sup>-gün olarak belirlenirken bu değerler Butal-Merinos bölgesi için sırasıyla 86,00 ng/m<sup>2</sup>-gün ve 112,39 ng/m<sup>2</sup>-gün olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada ölçülen akı değerlerin bölge karakteristiklerine göre literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

7. UÜK ve Butal-Merinos'da tespit edilen kuru çökeltme hızları ( $V_d$ ) sırasıyla 1,55 cm/s ve 1,57 cm/s olarak tespit edilmiş ve bunlar literatürde verilen aralığın içinde kalmıştır.

8. UÜK ve Butal-Merinos bölgelerinde ölçülen kütle transfer katsayısı ( $K_{TK}$ ,  $K_H$ ) değerleri 0,60 cm/s ve 0,71 cm/s olarak belirlenmiştir. Benzer yöntemlerle bulunan değerlerle paralellik göstermiştir.

9. Toplam çökeltme akı değerleri BOSB ve Gülbahçe semtleri için sırasıyla 15,40 ve 36,17 ng/m<sup>2</sup>-gün olarak tespit edilmiştir. Bu değerler SYÖ ile ölçülen partikül faz kuru çökeltme akılarında düşüktür. Bu farkın kullanılan örnekleyicilerin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Ölçülen toplam çökeltme akı değerleri literatürde kırsal veya temiz bölgeler için verilen değerlerden çok yüksektir.



**KAYNAKLAR**

ACHMAN, D.R., K.C. HORNBUCKLE, S.J., EISENREICH, 1993. Volatilization of Polychlorinated Biphenyls from Green Bay, Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 27,1:75-87.

AGRELL C., L. OKLA, P. LARSSON, C. BACKE, F. WANIA, 1999. Evidence of latitudinal fractionation of polychlorinated biphenyl congeners along the Baltic Sea region. *Environmental Science and Technology*, 33:1149-1156.

ALONSO, S.G., R.M.P. PASTOR, 2003. Occurrence of PCBs in Ambient Air and Surface Soil in an Urban Site of Madrid. *Water, Air, and Soil Pollution*, 146:283-295.

Anonim, 1993. The Toxicological Profile for Selected PCBs (Aroclor - 1260, 1254, 1248, 1242, 1232, 1221, and 1016), TP-92/16 Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services.

AYDIN, M.E., S. SARI, S. ÖZCAN, H. WICHMANN, M. BAHADIR, 2004. Polychlorinated biphenyls in wastewater of Konya-Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*. 13,11A:1090-1093.

BACKE, C., P. LARSSON, L. OKLA, 2000. Polychlorinated biphenyls in the air of southern Sweden-spatial and temporal variation. *Atmospheric Environment*, 34:1481-1486.

BAKER, J.E. S.J. EISENREICH, 1990. Concentrations and Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls Across the Air-Water Interface of Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 24:342-352.

BAKER, J.E., T.M. CHURCH, S.J. EISENREICH, W.F. FITZGERALD, J.R. SCUDLARK 1993. Relative atmospheric loadings of toxic contaminants and nitrogen to the Great Lakes Report.

BAMFORD, H.A. D.L. POSTER, J.E. BAKER 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. 1988. Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science and Technology*, 22:361-367.

BIDLEMAN, T.F., E.J. CHRISTENSEN, H.W. HARDER, 1981. Aerial Deposition of Organochlorines in Urban and Coastal South Carolina. *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*. Ann Arbor Science Publisher, Inc.

BITERNA M., D. VOUTSA 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and particulate emissions. *Environment International*, 31:671-677.

BROUWER, A., U.G. AHLBORG, F.X.R. LEEUWEN, M.M. FEELEY, 1998. Report of the WHO Working Group on the Assessment of Health Risks for Human Infants from Exposure to PCDDs, PCDFs and PCBs. *Chemosphere*, 37,9-12:1627-1643.

BRUHN, R., S. LAKASCHUS, M.S. McLACHLAN, 2003. Air/sea gas exchange of PCBs in the southern Baltic Sea. *Atmospheric Environment*, 37:3445-3454.

BUEHLER, S.S., I. BASU, R.A. HITES, 2001. A Comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 35:2417-2422.

CARLSON D.L., R.A. HITES 2005. Temperature dependence of atmospheric PCB concentrations. *Environmental Science and Technology*, 39:740-747.

CARRERA, G., P. FERNANDEZ, J.O. GRIMALT, M. VENTURA, L. CAMARERO, U. NICKUS, H. THIES, R. PSENNER, 2002. Atmospheric Deposition of

Organochlorine Compounds to Remote High Mountain Lakes of Europe. *Environmental Science and Technology*, 36:2581-2588.

CHEN S.J., L.T. HSIEH, P.S. HWANG 1996. Concentrations, phase distribution and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in Southern Taiwan. *Environment International* 22:41-423.

CHEN, J.W., T. HARNER, K.W. SCHRAMM, X. QUAN, X.Y. XUE, A. KETTRUP, 2003. Quantitative relationships between molecular structures, environmental temperatures and octanol-air partition coefficients of polychlorinated biphenyls. *Computational Biology and Chemistry*, 27:405-421.

CHEVREUIL, M., M. GARMOUMA, M.J. TEIL, A. CHESTERIKOFF, 1996. Occurrence of Organochlorines (PCBs, Pesticides) and Herbicides (triazines, phenylureas) in the Atmosphere and in the Fallout from Urban and Rural Stations of the Paris Area. *The Science of the Total Environment*, 182:25-37.

CİNDORUK, S.S., F. ESEN, Y. TAŞDEMİR, 2007. Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*. Basımda.

CİNDORUK, S.S., Y. TAŞDEMİR, 2007a. Gas/particle concentration characteristics of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in the urban site atmosphere of Bursa, Turkey. *Environmental Pollution*. Basımda.

CİNDORUK, S.S., Y. TAŞDEMİR, 2007b. Atmospheric gas and particle phase concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in a suburban site of Bursa/Turkey. *Environmental Forensics*. Basımda.

CİNDORUK, S.S., Y. TAŞDEMİR, 2007c. Dynamics of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs): concentrations, patterns, partitioning and possible dry deposition

levels in a residential site of Turkey. ASCE Journal of Environmental Engineering. İnceleme.

CİNDORUK, S.S., Y. TAŞDEMİR, 2007d. Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. Atmospheric Research. Basımda.

CİNDORUK, S.S., Y. TAŞDEMİR, 2007e. The gas phase dry deposition fluxes and mass transfer coefficients (MTCs) of polychlorinated biphenyls (PCBs). Science of the Total Environment. İnceleme.

CİNDORUK, S.S., Y. TAŞDEMİR, 2007f. Measurement of atmospheric bulk deposition of polychlorinated biphenyls and their apparent deposition velocities in an urban/industrial site in Turkey. Water, Air, & Soil Pollution. İnceleme.

CORTES, R.C., I. BASU, C.W. SWEET, K.A. BRICE, R.M. HOFF, R.A. HITES, 1998. Temporal trends in gas phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of Great Lakes. Environmental Science and Technology, 32, 1920-1927.

COTHAM, W.E. T.F. BIDLAMAN, 1992. Laboratory Investigations of the Partitioning of Organochlorine Compounds Between the Gas Phase and Atmospheric Aerosols on Glass Fiber Filters. Environmental Science and Technology, 26,3:469-477.

COTHAM, W.E., T.F. BIDLAMAN, 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. Environmental Science and Technology, 29:2782-2789.

ÇETİN, B., M. ODABAŞI, 2005. Measurement of Henry's law constants of seven polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners as a function of temperature. Atmospheric Environment, 39:5273-5280.

DAMMGEN, U., J.W. ERISMAN, J.N. CAPE, L. GRÜNHAGE, D. FOWLER, 2005. Practical considerations for addressing uncertainties in monitoring bulk deposition. Environmental Pollution, 134:535-548.

DICKHUT, R.M., E.A. CANUEL, K.E. GUSTAFSON, K.LIU, K.M. ARZAYUS, S.E. WALKER, G. EDGECOMBE, M.O. GAYLOR, E.H. McDONALD, 2000. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology*, 34:4635-4640.

DOSKEY, P.V. A.W. ANDREN, 1981. Concentrations of airborne PCBs over Lake Michigan. *Journal of Great Lakes Research*, 7,1:15-20.

vanDROOGE, B., J.O. GRIMALT, C.J.T. GARCIA, E. CUEVAS, 2001. Deposition of Semi-Volatile Organochlorine Compounds in the Free Troposphere of Eastern North Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 42,8:628-634.

EIP Associates. 1997. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Source Identification. Prepared for the Palo Alto Regional Water Quality Control Plant. Palo Alto, CA.

ERICKSON, M.D., 1997. Analytical Chemistry of PCBs. Lewis Publishers, CRC press, USA, 667 s.

ESEN, F., S.S. CİNDORUK, Y. TAŞDEMİR, 2006. Ambient Concentrations and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Urban Site in Turkey. *Environmental Forensics*, 7:1-10.

FALCONER, R.L., T.F. BIDLEMAN, 1994. Vapor pressures and predicted particle/gas distributions of PCB congeners as functions of temperature and ortho-chlorine substitution. *Atmospheric Environment*, 28, 3:547-554.

FALCONER, R.L., BIDLEMAN, T.F., COTHAM, W.E., 1995. Preferential Sorption of Non-and Mono-ortho-polychlorinated Biphenyls to Urban Aerosols. *Environmental Science and Technology*, 29,6, 1666-1673.

FALCONER, R.L. T. HARNER, 2000. Comparison of the Octanol-Air Partition Coefficient and Liquid-Phase Vapor Pressure as Descriptors for Particle/Gas Partitioning Using Laboratory and Field Data For PCBs and PCNs. *Atmospheric Environment*, 34:4043-4046.

FINIZIO, A., D. MACKAY, T. BIDLAMAN, T. HARNER, 1997. Octanol-Air Partition Coefficient as a Predictor of Partitioning of Semi Volatile Chemical to Aerosols. *Atmospheric Environment*, 31,15:2289-2296.

FINLAYSON-PITTS, B.J., J.N. PITTS, 1986. *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, USA.

FRANZ, T.P., 1994. Deposition of semivolatile organic chemicals by snow. Doktora Tezi, University of Minnesota, ABD.

FRANZ, T.P., S.J. EISENREICH, T.M. HOLSEN, 1998. Dry Deposition of Particulate Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Hydrocarbons to Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 32:3681-3688.

GAGA, E., 2004. Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Deposition in Ankara, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

GAMBARO A., L. MANODORI, I. MORET, G. CAPODAGLIO, P. CESCONE, 2004. Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378:1806-1814.

GAMBARO, A., L. MANODORI, R. ZANGRANDO, A. CINCINELLI, G. CAPODAGLIO, P. CESCONE, 2005. Atmospheric PCB concentrations at Terra Nova Bay, Antarctica. *Environmental Science and Technology*, 39:9406-9411.

GEVAO, B., J. HAMILTON-TAYLOR, K.C. JONES, 1998. Polychlorinated Biphenyl and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition to and Exchange at the Air-Water

Interface of Esthwaite Water, a Small Lake in Cumbria, UK. *Environmental Pollution*, 102:63-75.

GOSS K.U., R. SCHWARZENBACH, 1998. Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science and Technology*, 32:2025-2032.

GOUIN, T., G.O. THOMAS, I. COUSINS, J. BARBER, D. MACKAY, K.C. JONES, 2002. Air-Surface Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls. *Environmental Science and Technology*, 36:426-1434

GOUIN T., T. HARNER, G.L. DALY, F. WANIA, D. MACKAY, K.C. JONES, 2005. Variability of concentrations of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in air: implications for monitoring, modeling and control. *Atmospheric Environment*, 39:151-166.

GRANIER, L.K., M. CHEVREUIL, 1997. Behaviour and Spatial and Temporal Variations of Polychlorinated biphenyls and Lindane in the Urban Atmosphere of the Paris Area, France. *Atmospheric Environment*, 31:22, 3787-3802.

GUSTAFSON, K.E., R.M. DICKHUT, 1997. Gaseous Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons across the Air-Water Interface of Southern Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 31:1623-1629.

HALSALL, C.J., R.G.M. LEE, P.J. COLEMAN, V. BURNETT, P.H. JONES, K.C. JONES, 1995. PCBs in U.K. Urban Air. *Environmental Science and Technology*, 29, 9:2368-2376.

HALSALL, C.J., R. BAILEY, G.A. STERN, L.A. BARRIE, P. FELLIN, D.C.G. MUIRD, B. ROSENBERGB, F.YA. ROVINSKY, E.YA. KONONOVE, B. PASTUKHOV, 1998. Multi-year observations of organohalogen pesticides in the Arctic atmosphere. *Environmental Pollution*, 102:51-62.

HALSALL, C.J., B. GEVAO, M. HOWSAM, R.G.M. LEE, 1999. Temperature dependence of PCBs in UK atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33:541-552.

HALSALL, C.J., A.J. SWEETMAN, L.A. BARRIE, K.C. JONES, 2001. Modelling the Behaviour of PAHs during Atmospheric Transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment*, 35:255-267.

HANSEN, B.G., A.B. PAYA-PEREZ, M. RAHMAN, B.R. LARSEN, 1999. QSARs for  $K_{OW}$  and  $K_{OC}$  of PCB congeners: A Critical examination of data, assumptions and statistical approaches. *Chemosphere*, 39, 13:2209-2228.

HARNER, T., T.F. BIDLAMAN, 1996. Measurement of Octanol-Air Partition Coefficients for Polychlorinated Biphenyls. *Journal of Chemical Engineering Data*, 41:895-899.

HARNER, T., T.F. BIDLAMAN, 1998. Octanol-air coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology*, 32:1494-1502.

HARRAD, S., H. MAO, 2004. Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment*, 38:1437-1445

HELM P.A., T.F. BIDLAMAN 2005. Gas-particle partitioning of polychlorinated naphthalens and non- and mono-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in arctic air. *Science of the Total Environment* 342:161-173.

HOFF, R.M., D.C.G. MUIR, N.P. GRIFT, 1992a. Annual Cycle of Polychlorinated Biphenyls and Organohalogen Pesticides in Air in southern Ontario. 1. Air Concentration Data. *Environmental Science and Technology*, 26:266-275.

HOFF R.M., D.C.G. MUIR, N.P. GRIFT, 1992b. Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario. 2. Atmospheric Transport and Sources. *Environmental Science and Technology*, 26:276-283.



HOLSEN, T.M., K.E. NOLL, S. LIU, W. LEE, 1991. Dry deposition of polychlorinated biphenyls in urban areas. *Environmental Science and Technology*, 25,6:1075–1081.

HORNBUCKLE, K.C., J.D. JEREMIASON, C.W. SWEET, S.J. EISENREICH, 1994. Seasonal variations in air water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, 28:1491-1501.

HSU, Y.K., 1997. Yüksek Lisans Tezi, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, ABD.

JAWARD, F., J.L. BARBER, K. BOOIJ, J. DACHS, R. LOHMANN, K.C. JONES, 2004. Evidence for Dynamic Air-Water Coupling and Cycling of Persistent Organic Pollutants over the Open Atlantic Ocean. *Environmental Science and Technology*, 38:2617-2625.

JEREMIASON, J.D., K.C. HORNBUCKLE, S.J. EISENREICH, 1994. PCBs in Lake Superior, 1978–1992: decreases in water concentrations reflect loss by volatilization. *Environmental Science and Technology*, 20,5:903–914.

JONES, K.C., G. SANDERS, S.R. WILD, V. BURNETT, A.E. JOHNSTON, 1992. Evidence for a Decline of PCBs and PAHs in Rural Vegetation and Air in the United Kingdom. *Nature*, 356:137-139.

JURADO, E., F.M. JAWARD, R. LOHMANN, K.C. JONES, R. SIMO, J. DACHS, 2004. Atmospheric dry deposition of persistent organic pollutants to the Atlantic and inferences for the global oceans. *Environmental Science and Technology*, 38:5505-5513.

KAUPP, H., G. DÖRR, M. HIPPELEIN, M.S. MCLACHAN, O. HUTZINGER, 1996. Baseline Contamination Assessment for a New Resource Recovery Facility in Germany, Part IV: Atmospheric Concentrations of PCBs and HCBs. *Chemosphere*, 32,10:2029-2042.

KAUPP, H., M.S. MCLACHLAN, 1999. Gas/Particle Partitioning of PCDD/Fs, PCBs, PCNs and PAHs. *Chemosphere*, 38, 14:3411-3421.

KIM K.S., Y. HIRAI, M. KATO, K. URANO, S. MASUNAGA, 2004. Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). *Chemosphere*, 55:539-553.

KIM K.S., S. MASUNAGA 2005. Behavior and source characteristic of PCBs in urban ambient air of Yokohama, Japan. *Environmental Pollution*, 138:290-298.

KOUMITZIS, TH., C. SAMARA, D. VOUTSA, CH. BALAFOUTIS, L. MÜLLER, 2002. PCDD/Fs and PCBs in Airborne Particulate Matter of the Greater Thessaloniki Area, N. Greece. *Chemosphere*, 47:193-205.

KÖMP, P., M.S. MCLACHLAN, 2000. The Kinetics and Reversibility of the Partitioning of Polychlorinated biphenyls between Air and Ryegrass. *The Science of the Total Environment*, 250:63-71.

KUROKAWA, Y., T. MATSUEDA, M. NAKAMURA, S. TAKADA, K. FUKAMACHI, 1996. Characterization of non-ortho Coplanar PCBs, Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Atmosphere. *Chemosphere*, 32, 3:491-500.

LAZARIDIS, M., 1999. Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere. *Journal of Aerosol Science* 30, 9:1165-1170.

LEE, W.J., C.C. SU, H.L. SHEU, Y.C. FAN, H.R. CHAO, G.C. FANG, 1996. Monitoring and Modeling of PCB Dry Deposition in Urban Area. *J. Hazardous Materials*, 49:57-88.

LEE, R. G. M., K.C. JONES, 1999. The Influence of Meteorology and Air Masses on Daily Atmospheric PCB and PAH Concentrations at a UK Location. *Environmental Science and Technology*, 33:705-712.

LESTARI, P., A.K. OSKOUIE, K.E. NOLL, 2003. Size distribution and dry deposition of particulate mass, sulfate and nitrate in an urban area. *Atmospheric Environment*, 37:2507-2516.

LIU, S.P., 1991. Atmospheric Particle-Bound PCB Concentration and Dry Deposition in Urban Areas. Yüksek Lisans Tezi. Illinois Institute of Technology, IL, ABD.

LOHMANN R., T. HARNER, G.O. THOMAS, K.C. JONES 2000. A Comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs. *Environmental Science and Technology*, 34:4943-4951.

LYMAN, W.J., W.F. REEHL, D.H. ROSENBLATT, 1990. Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds. American Chemical Society, Washington DC.

MACKAY D., W.Y. SHIU, K.C. MA 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Lewis Publishers Inc., Michigan, ABD.

MANAHAN, S.E., 1991. Environmental Chemistry. Lewis Publishers Inc., ABD.

MANDALAKIS, M., G.E. STAPHANOU, 2002. Study of Atmospheric PCB Concentrations over the eastern Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research*, 107(D23): Art. No. 4716 DEC 13 2002.

MANDALAKIS M., M. TSAPAKIS A. TSOGA E.G. STAPHANOU, 2002. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs, and

PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*, 36:4023-4035.

MANDALAKIS, M., H. BERRESHEIM, H.G. STEPHANOU, 2003. Direct Evidence for Destruction Polychlorobiphenyls by OH Radicals in the Subtropical Troposphere. *Environmental Science and Technology*, 32:542-547.

MANODORI L., A. GAMBARO I. MORET G. CAPODAGLIO, W.R.L. CAIRNS, P. CESCONE, 2006. Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area. *Chemosphere*, 62:449-458.

McCONNELL, L.L., J.R. KUCKLICK, T.F. BIDLAMAN, G.P. IVANOV, 1996. Air-water gas exchange of organochlorine compounds in Lake Baikal, Russia. *Environmental Science and Technology*, 30:2975-2983.

McCONNELL, L.L., T.F. BIDLAMAN, W.E. COTHAM, M.D. WALLA, , 1998. Air Concentrations of Organochlorine Insecticides and Polychlorinated Biphenyls Over Green Bay, WI, and the Four Lower Great Lakes. *Environmental Pollution*, 101:391-399

McVEETY, B.D., R.A. HITES, 1988. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment*, 22; 3:511-536.

MILLER, S.M., M.L. GREEN, J.V. DEPINTO, K.C. HORNBUCKLE, 2001. Results from the Lake Michigan mass balance study: concentrations and fluxes of atmospheric polychlorinated biphenyls and trans-nonachlor. *Environmental Science and Technology*, 35:278-285.

MONTONE, R.C., S. TANIGUCHI, R.R. WEBER, 2003. PCBs in the Atmosphere of King George Island, Antarctica. *Sci. Total Environ.*, 308:167-173.

MONTONE, R.C., S. TANIGUCHI, C. BOIAN, R.R. WEBER, 2005. PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antarctic oceans. *Marine Pollution Bulletin, Baseline*, 50:778-786.

MULLIN, M. D., C. M. POCHINI, S. MCCRINDLE, M. ROMKES, S. SAFE, L.M. SAFE, 1984. High-Resolution PCB Analysis: Synthesis and Chromatographic properties of All 209 PCB Congeners. *Environmental Science and Technology*, 18, 6:468-476.

MURPHY, T.J. C.P. RZESZUTKO, 1977. Precipitation Inputs of PCBs to Lake Michigan. *Journal of Great Lakes Research*, 3:305-312.

MURPHY, T.J., L.J. FORMANSKI, B. BROWNAWELL, J.A. MEYER, 1985. Polychlorinated biphenyl emissions to the atmosphere in the Great Lakes region, municipal landfills and incinerators. *Environmental Science and Technology*, 19:942-946.

NAUMOVA, Y., J.H. OFFENBERG, S.J. EISENREICH, O. MENG, A. POLIDORI, B.J. TURPIN, P.W. CLIFFORD, M.T. MORANDI, S.D. COLOME, T.H. STOCK, A.M. WINER, S. ALIMOKHTARI, J. KWON, S. MABERTI, D. SHENDELL, J. JONES, C. FARRAR, 2003. Gas/Particle Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coupled Outdoor/Indoor Atmospheres. *Atmospheric Environment*, 37:703-719.

NOAA Air Resources Laboratory: Silver Spring, MD., 2006. HYSPLIT (hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectory) model access via NOAA ARL ready website <http://www.Arl.Noaa.Gov/ready/hysplit4.Html>).

ODABAŞI, M., 1998. Measurement of PAH Dry Deposition and Air-Water Exchange with the Water Surface Sampler. Illinois Institute of Technology, Doktora Tezi, Chicago, ABD.

ODABAŞI, M., A. SOFUOĞLU, N. VARDAR, Y. TAŞDEMİR, T.M. HOLSEN, 1999. Measurement of PAH Dry Deposition and Air-Water Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with the Water Surface Sampler. *Environmental Science and Technology*, 33:426-434.

ODABAŞI, M., A. SOFUOĞLU, T.M. HOLSEN, 2001. Mass transfer coefficients for polycyclic hydrocarbons (PAHs) to the water surface sampler: comparison to modeled results. *Atmospheric Environment*, 35:1655-1662.

ODABAŞI, M., 2005. Kişisel Bilgilendirme, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye

OFFENBERG, J.H., J.E. BAKER, 1997. Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation: enhanced wet deposition to near-shore lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 31:1534-1539.

OGURA, I., S. MASUNAGA, J. NAKANISHI, 2001. Atmospheric Deposition of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, Polychlorinated dibenzofurans, and Dioxin-like Polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan. *Chemosphere*, 44:1473-1487.

OH, J.E., J.S. CHOI, Y.S. CHANG, 2001. Gas/Particle Partitioning of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Atmosphere; Evaluation of Predicting Models. *Atmospheric Environment*, 35:4125-4134.

PANKOW, J.F., J.E. STOREY, H. YAMASAKI, 1993. Effects of Relative Humidity on Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds to Urban Particulate Matter. *Environmental Science and Technology*, 27, 10:2220-2226.

PANKOW J.F., 1994. Absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28:185-188.

PANKOW, J.F., 1998. Further Discussion of the Octanol/Air Partition Coefficient  $K_{oa}$  as a Correlating Parameter for Gas/Particle Partitioning Coefficients. *Atmospheric Environment*, 32, 9:1493-1497.

PANKOW J.F., T.F. BIDDLEMAN 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure: 1, theory and analysis of available data. *Atmospheric Environment*, 26A:1071-1080.

PANSHIN, S.Y., R.A. HITES, 1994a. Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Biphenyls at Bloomington, Indiana. *Environmental Science and Technology*, 28:2008-2013.

PANSHIN, S.Y., R.A. HITES, 1994b. Atmospheric Concentrations of Polychlorinated Biphenyls at Bermuda. *Environmental Science and Technology*, 28:2001-2007.

PARK, J.S., T.L. WADE, S. SWEET, 2001. Atmospheric Deposition of Organochlorine Contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 35:3315-3324.

PARK, J.S., T.L. WADE, S.T. SWEET, 2002. Atmospheric Deposition of PAHs, PCBs and Organochlorine Pesticides to Corpus Christi Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 36:1707-1720.

PEARSON, R.F., K.C. HORNBUCKLE, S.J. EISENREICH, D.I. SWACKHAMER, 1996. PCBs in Lake Michigan Water Revisited. *Environmental Science and Technology*, 30:1429-1436.

PRYOR, S., R.J. BARTHELMIE, 2000. Particle dry deposition to water surfaces: process and consequences. *Marine Pollut. Bulletin*, 41,1-6:220-231.

P. ROSSINI, S. GUERZONI, E. MOLINAROLI, G. RAMPAZZO, A. DE LAZZARI, A. ZANCANARO, 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I.

Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. *Environment International*, 31:959 – 974

SAWYER, C.N., P.L. MCCARTY, G.F. PARKIN, 1994. *Chemistry for Environmental Engineering*. McGraw-Hill, Inc.

SCHWARZENBACH, R.P., P.M. GSCHWEND, D.M. IMBODEN, 1993. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley Interscience, New York.

SEYFİOĞLU, R., M. ODABAŞI, 2006. Investigation of air–water exchange of formaldehyde using the water surface sampler: Flux enhancement due to chemical reaction. *Atmospheric Environment*, 40:3503-3512.

SHAHIN, U.M., T.M. HOLSEN, M. ODABAŞI, 2002. Dry deposition measured with a water surface sampler: A comparison to modeled results. *Atmospheric Environment*, 36:3267-3276.

SIMCIK, M.F., H. ZHANG, S.J. EISENREICH, T.P. FRANZ, 1997. Urban Contamination of the Chicago/Lake Michigan Atmosphere by PCBs and PAHs During AEOLOS. *Environmental Science and Technology*, 31:2141–2147.

SIMCIK, M.F., T.P. FRANZ, H. ZHANG, S.J. EISENREICH, 1998. Gas/Particle Partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago Urban and Adjacent Coastal Atmosphere: States of Equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 32:251-257.

SIMCIK, M.F., I. BASU, C.W. SWEET, R.A. HITES, 1999. Temperature dependence and temporal trends of polychlorinated biphenyl congeners in the Great Lakes atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 33:1991-1995.

SOFUOĞLU, A., M. ODABAŞI, Y. TAŞDEMİR, N.R. KHALILI, T. HOLSEN, 2001. Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and



organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment*, 35:6503-6510.

SUNDQVIST, K.L., H. WINGFORS, E.B. LUNDEN, G, K. WIBER, 2004. Air-sea gas exchanges of HCHs and PCBs and enantiomers of  $\alpha$ -HCH in the Kattegat Sea region. *Environmental Pollution*, 128:73-83.

SWACKHAMER, D.L., 1988. Quality Assurance Plan Gren Bay Mass Balance Study: I. PCBs and Dieldrin. US EPA Great Lakes National Program Office.

SWEETMAN A.J., K.C. JONES, 2000. Declining PCB concentrations in the U.K. atmosphere: Evidence and possible causes. *Environmental Science and Technology*, 34:863-869.

TAŞDEMİR, Y., 1997. Modification and Evaluation of Water Surface Sampler to Investigate the Dry Deposition and Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Doktora Tezi, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, ABD.

TAŞDEMİR, Y., 2001. Winter season SO<sub>2</sub> measurements in Bursa and their comparison with rural and urban area values. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 25:279–287.

TAŞDEMİR, Y., 2000. Kirleticilerin Atmosferik Kuru Çökelmeleri: Mevcut Metotlar. Marmara Denizi 2000 Sempozyumu, 11-12 Kasım 2000, İstanbul.

TAŞDEMİR Y., N. VARDAR, M. ODABAŞI, T.M. HOLSEN, 2004a. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution*, 131:35-44.

TAŞDEMİR, Y., M. ODABAŞI, N. VARDAR, S. SOFUOĞLU, T.J. MURPHY, T.M. HOLSEN, 2004b. Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles. *Atmospheric Environment*, 38:2447-2456.

TAŞDEMİR, Y., T.M. HOLSEN, 2005. Measurement of particle phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, 39:1845-1854.

TAŞDEMİR, Y., C. KURAL, 2005. Atmospheric dry deposition fluxes of trace elements measured in Bursa, Turkey. *Environmental Pollution*, 138:463–473.

TAŞDEMİR, Y., M. ODABAŞI, T.M. HOLSEN, 2005a. Measurement of vapor phase deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a water surface sampler. *Atmospheric Environment*, 39: 885-897.

TAŞDEMİR, Y., S.S. CİNDORUK, F. ESEN, 2005b. Monitoring of Criteria Air Pollutants in Duacinari, Bursa, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 110: 227-241.

TAŞDEMİR, Y., H. GÜNEZ 2006a. Ambient concentration, dry deposition flux and overall deposition velocities of particulate sulfate measured at two sites. *Atmospheric Research*, 81:250-264.

TAŞDEMİR, Y., H. GÜNEZ, 2006b. Dry deposition of sulfur containing species to the water surface sampler at two sites. *Water, Air, & Soil Pollution*, 105,1-4:223-240.

TAŞDEMİR Y., C. KURAL, S.S. CİNDORUK, N. VARDAR, 2006. Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Research*, 81:17-35.

TAŞDEMİR, Y., M. ODABAŞI, T.M. HOLSEN, 2007. PCB mass transfer coefficients determined by application of a water surface sampler. *Chemosphere*, 66:1554-1560.

TAŞDEMİR, Y., F. ESEN, 2007a. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. *Atmospheric Research*, 84,1:1-12

TAŞDEMİR, Y., F. ESEN, 2007b. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*, 41:1288-1301.

TEIL, M.J., M. BLANCHARD, M. CHEVREUIL, 2004. Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France. *Chemosphere*, 55:5051-514.

THIBODEAUX, L.J., 1979. *Chemodynamics: Environmental Movement of Chemicals in Air, Water, and Soil*, John Wiley and Sons, New York,

TOTTEN, L.A., P.A. BRUNCIK, C.L. GIGLIOTTI, J. DACHS, T.R. GLENN, E.D. NELSON, S.J. EISENREICH, 2001. Dynamic air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the New York-New Jersey Harbor Estuary. *Environmental Science and Technology*, 35:3834-3840.

TOTTEN, L.A., S.J. EISENREICH, P.E. BRUNCIK, 2002. Evidence for Destruction of PCBs by the OH Radical in Urban Atmospheres. *Chemosphere*, 47:735-746.

TOTTEN, L.A., C.L. GIGLIOTTI, J.H. OFFENBERG, J.E. BAKER, S.J. EISENREICH, 2003. Reevaluation of Air-Water Exchange Fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 37:1739-1743.

TOTTEN, L.A., M. PANANGADAN, S.J. EISENREICH, G.J. CAVALLO, T.J. FIKSLIN, 2006. Direct and indirect atmospheric deposition of PCBs to the Delaware River Watershed. *Environmental Science and Technology*, 40:2171-2176.

VARDAR, N., M. ODABAŞI, T.M. HOLSEN, 2002. Particulate dry deposition and overall deposition velocities of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Engineering*, 128,3:269-274.

VARDAR, N., Y. TAŞDEMİR, M. ODABAŞI, K.E. NOLL, 2004. Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere. *Science of the Total Environment*, 327:163-174.

WANIA, F., J.E. HAUGEN, Y.D. LEI, D. MACKAY, 1998. Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 32:1013-1021.

WETHINGTON, D.M., K.C. HORNBUCKLE, 2005. Milwaukee, WI, as a Source of Atmospheric PCBs to Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 39:57-63.

WONG, H.L., J.P. GIESY, P.K.S. LAM, 2004. Atmospheric deposition and fluxes of organochlorine pesticides and coplanar polychlorinated biphenyls in aquatic environments of Hong Kong, China. *Environmental Science and Technology*, 38, 24:6513-6521.

XIAO, H., F. WANIA, 2003. Is Vapor Pressure or Octanol-Air Partition coefficient a Better Descriptor of the Partitioning Between Gas Phase and Organic Matter?. *Atmos. Environ.*, 37:2867-2878.

YEO H.G., M. CHOI, M.Y. CHUN, Y. SUNWOO, 2003a. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmospheric Environment*, 37:3561-3570.

YEO H.G., M. CHOI, M.Y. CHUN, Y. SUNWOO, 2003b. Concentration distribution of Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and their relationship with temperature in rural air of Korea. *Atmospheric Environment*, 37:3831-3839.

YEO H.G., M. CHOI, M.Y. CHUN, T.W. KIM, K.C. CHO, Y. SUNWOO, 2004. Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea. *Science of the Total Environment*, 324:261-270.

YI, S.M., T.M. HOLSEN, K.E. NOLL, 1997. Comparison of dry deposition and overall velocities of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Engineering*, 128, 3:269-274.

ZHANG, H., S.J. EISENREICH, T.R. FRANZ, L.E. BAKER, J.H. OFFENBERG, 1999. Evidence for increased gaseous PCB fluxes to Lake Michigan from Chicago. *Environmental Science and Technology*, 33,13:2129-2137.

**EK I: Çalışmada ölçülen PCB'lere ait fiziksel/kimyasal özellikler**

PCB IUPAC No	a m <sub>L</sub>	b b <sub>L</sub>	c ΔH <sub>h</sub> (kJ/mol)	d ΔS <sub>h</sub> (kJ/mol- K)	e K <sub>ow</sub>	f C <sub>s</sub> (mg/L)	g MA (g/mol)	h MH (cm <sup>3</sup> /mol)	i K <sub>oc</sub>
18	-3935	12,09	34,9	0,079	354813,39	0,40000	257,5	247,3	4,79
17	-3935	12,05	39	0,1	301995,17	0,00000	257,5	247,3	4,81
31	-4058	12,15	41	0,1	489778,82	0,14300	257,5	247,3	4,96
28	-4075	12,2	32,5	0,074	416869,38	0,27000	257,5	247,3	4,98
33	-4075	12,09	42	0,11	741310,24	0,11500	257,5	247,3	5,08
52	-4220	12,2	30,5	0,066	1230268,77	0,01530	292,0	268,2	5,10
49	-4229	12,41	25	0,05	1659586,91	0,03200	292,0	268,2	5,09
44	-4229	12,29	25,8	0,049	645654,23	0,03800	292,0	268,2	5,10
74	-4382	12,56	25	0,05	4677351,41	0,00496	292,0	268,2	5,39
70	-4431	12,6	29	0,06	1698243,65		292,0	268,2	5,26
95	-4399	12,48	21	0,04	3548133,89	0,01350	326,4	289,1	5,62
101	-4514	12,67	29,7	0,066	6309573,44	0,01540	326,4	289,1	5,78
99	-4533	12,68	16	0,02	16218100,97	0,00366	326,4	289,1	5,66
87	-4562	12,66	32,5	0,074	7079457,84	0,00698	326,4	289,1	5,82
110	-4522	12,43	43	0,11	1659586,91	0,00730	326,4	289,1	5,80
82	-4522	12,63	42	0,11	6606934,48	0,00665	326,4	289,1	5,86
151	-4681	12,95	37	0,1	14454397,7		360,9	310,0	6,02
149	-4689	12,78	46	0,12	19054607,18	0,00424	360,9	310,0	6,05
118	-4664	12,72	49,8	0,132	13182567,39	0,00389	326,4	289,1	5,99
153	-4775	12,85	66,1	0,19	56234132,52	0,00100	360,9	310,0	6,19
132	-4681	12,58	20	0,03	10964781,96		360,9	310,0	6,06
105	-4758	12,9	75,6	0,218	8709635,90	0,00340	326,4	289,1	6,07
138	-4800	12,81	87,1	0,259	27542287,03		360,9	310,0	6,20
158	-4816	12,94	80	0,24	23442288,15		360,9	310,0	6,20
187	-4911	12,96	96,3	0,293	61659500,19	0,00065	395,3	330,9	6,28
183	-4962	13,19	100	0,3	72443596,01		395,3	330,9	6,32
128	-4881	12,91	118	0,36	22908676,53	0,00035	360,9	310,0	6,32
177	-4962	13,04	112	0,34	61659500,19		395,3	330,9	6,35
171	-5008	13,07	101	0,31	67608297,54	0,00217	395,3	330,9	6,43
156	-4949	12,94	112	0,34	28183829,31	0,00102	360,9	310,0	6,10
180	-5042	13,03	143,6	0,447	83176377,11	0,00037	395,3	330,9	6,37
191	-5109	13,15	149	0,46	85113803,82		395,3	330,9	6,56
169	-5313	13,64	162	0,51	31622776,6	0,00051	360,9	310,0	6,23
170	-5139	13,17	164	0,51	87096358,99		395,3	330,9	6,66
199	-5244	13,36	167	0,52	194984460	0,00034	429,8	351,8	6,57
208	-5127	12,68	145	0,46	851138038,2	0,00002	464,2	372,7	6,86
195	-5244	13,24	167	0,518	223872113,9		429,8	351,8	6,86
194	-5402	13,43	169	0,52	263026799,2	0,00020	429,8	351,8	6,96
205	-5402	13,51	169	0,52	295120922,7	0,00009	429,8	351,8	6,99
206	-5526	13,57	167	0,52	1174897555	0,00003	462,2	372,7	7,13
209	-5402	13,27	145	0,46	15135612480	0,00001	498,7	393,6	7,27

a, b: Falconer ve Bidleman 1994. c, d: Bamford ve ark. 2000, Bamford ve ark. 2002. e: Mackay ve ark. 1992, f: <http://www.tomasoberg.com/qspr/paper.html>. g,h: Taşdemir 1997, [www.es.lanacs.ac.uk/ecerg/kcjgroup/1.html](http://www.es.lanacs.ac.uk/ecerg/kcjgroup/1.html). i: Hansen ve ark. 1999.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılması aşamalarında tecrübe, bilgi ve hoşgörüsüyle öncülük eden saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, örnekleme ve laboratuvar analizlerinde birlikte çalıştığımız ve birbirimizi teşvik ettiğimiz değerli arkadaşım Öğr. Gör. Dr. Fatma ESEN'e, çalışma süresince teorik, pratik ve psikolojik desteklerini eksik etmeyen değerli jüri üyelerimiz saygıdeğer Prof. Dr. Kadir KESTİOĞLU ve Dr. Nedim VARDAR'a, çalışmamızın hayata geçirilmesinde ve ilerlemesinde gerek projeler gerekse de bilimsel yönden büyük katkı sağlayan bölüm başkanımız saygıdeğer Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA'ya, PCB analizlerini en zor zamanımda gerçekleştiren yardımsever ve değerli hocam sayın Doç. Dr. Mustafa ODABAŞI'na, her zaman yanımda olan ve beni moral olarak üst düzeyde tutan sevgili eşim Yıldız O. CİNDORUK'a, ona ayıracak vakit bulamadığım zamanlarda bile küsmeden beni anlayan oğlum Umut Taha CİNDORUK'a, bilimsel kariyer edinmem için beni sürekli destekleyen, maddi ve manevi imkanlarını seferber eden babam Kemaleddin annem Suna CİNDORUK'a, yanımda olmalarından büyük destek bulduğum ağabeyim Zülküf ve kardeşim Nurullah ve eşlerine, yeğenlerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, örnekleme sırasında yardımlarını esirgemeyen Hüseyin GÜNEZ ve ailesine, BOSB Müdürlüğünden Mahmut YILMAZ'a, Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı Müdürlüğü'ne, Bursa Mesleki Eğitim Merkezi Müdürü Nurettin SAKARYA'ya, İnoksan A.Ş.'ne, Göral İnşaat sahibi Selahattin GÖRAL'a, üniversitemiz çalışanlarından Necdet GERCİK'e, Yaşar KUMRALTEKİN'e, Hüseyin NEYDİM'e, Adem AYDIN'a, Adnan AYDIN'a, Kadir DEMİR'e çalışmamıza destek vermeye gayret gösteren Selçuk Üniversitesi'nden Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN'a, Anadolu Üniversitesi'nden Yrd. Doç. Dr. Eftade GAGA'ya, bölümden tüm arkadaşlarıma ve ismini hatırlayamadığım ve yardımı olan herkese sevgi ve saygılarımı sunar teşekkür ederim.

Bu çalışmanın maddi desteğini sağlayan TÜBİTAK ve Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

**ÖZGEÇMİŞ**

12/01/1975 yılında Bitlis'te doğmuştur. 1993 yılında Bitlis Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1994 yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazanmıştır. 1998 yılında buradan mezun olmuş ve aynı üniversitede Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır. Yüksek lisansını 2000 yılında tamamlayıp 2001 yılında doktora çalışmasına başlamıştır. Evli ve bir çocuk babasıdır.