

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İZAYDAŞ ÇEVRESİNDEKİ TOPRAKLARDA PAH VE
PCB'LERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Dilara ÇETİNDAMAR

**Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği
Danışman: Doç. Dr. Sevil VELİ**

KOCAELİ, 2011

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İZAYDAŞ ÇEVRESİNDEKİ TOPRAKLARDA PAH VE
PCB'LERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Dilara ÇETİNDAMAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05.01.2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.02.2011

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Sevil VELİ
(.....)

Üye
Prof. Dr. Anatoli DİMOGLO
(.....)

Üye
Doç. Dr. Aykan KARADEMİR
(.....)

KOCAELİ,2011

ÖNSÖZ

Toprak kirliliği endüstri, madencilik ve diğer insan aktivitelerinin gelişmesiyle küresel bir problem halini almaktadır. Toprakta biriken organik kirleticiler, yüksek dirençleri nedeniyle doğaya karıştığında ortamda uzun süre kalan, besin zincirinde aktarılacak biyolojik birikime uğrayan, bu yolla insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açan kimyasal bileşiklerdir. Sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesine paralel olarak toprak kirliliği de artmaya başlamıştır. Sanayilerdeki üretim sonucu hava salınan organik kirleticilerin başında PCB ve PAH gelmektedir. İZAYDAŞ tesisinde birçok endüstriyel atık yakıldığından ve yakma sonucu atmosfere salınan organik kirleticilerin toprağa ulaşmasından dolayı çalışma için bu bölge seçilmiştir. Toprakta oluşan birikimin ölçülmesi amacıyla İZAYDAŞ çevresinden toprak numunesi alınarak PCB ve PAH konsantrasyonlarının yaklaşık değerleri belirlenmiş olup sınır değerlerle karşılaştırılmıştır.

Bu tez çalışmamda konu seçimimde yardımcı olan, öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerini aktaran, öğrencisinin her zaman yanında olan saygıdeğer hocam Kocaeli Mühendislik Fakültesi Dekanı ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. H. Savaş AYBERK' e, tez çalışmam süresince her zaman destek olan, laboratuvar çalışmalarında bana yol gösteren, tezime yön veren, tezimin her aşamasında emeğinin ve ilgisinin üzerimde olduğu, proje danışmanım ve hocam Sayın Doç. Dr. Sevil VELİ' ye, Laboratuvar çalışmalarında fikirleriyle beni yönlendiren, büyük katkı ve emeği olan her zaman yanımda olup hiçbir desteğini esirgemeyen sevgili hocam Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZTÜRK' e, ayrıca laboratuvar çalışmalarında destek ve katkıları olan Kocaeli Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü hocalarımdan Arş. Gör. Dr. Demet ARSLANBAŞ' a Uzman. Dr. Seda ASLAN KILAVUZ' a, Arş. Gör. İsmail ÖZBAY' a, Arş. Gör. Bilge ÖZBAY' a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın devam etmesi konusunda destek veren çalışmakta olduğum Pendik Belediyesi Temizlik İşleri Müdürlüğü' nün saygıdeğer çalışanlarından Temizlik İşleri Müdürümüz Çevre Yüksek Mühendisi Sayın Emre BİCAKÇIOĞLU' na, Müdür Yardımcımız Çevre Yüksek Mühendisi Yasin GÜNER' e mesai arkadaşım ve dostum Çevre Yüksek Mühendisi Ercan ERKAN' a, ayrıca İstanbul Büyükşehir Belediyesi Ruhsat Denetim Müdürlüğü'nün başarılı Çevre Yüksek Mühendisleri' nden Süleyman SAVAŞ' a teşekkür ederim.

Ayrıca üzerimde büyük emekleri olan, attığım her adımda yanımda olduklarını hissettiğim, hiçbir konuda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, herşeyim annem Ruhan ÇETİNDAMAR ve babam Metin ÇETİNDAMAR' a, lise yıllarımdan beri her an yanımda olan, tez hazırlama sürecimin tüm aşamalarında ve her zaman emeğinin ve desteğinin eksik olmadığı, olmayacağını düşündüğüm arkadaşım, dostum, Sadık Çağlar KAYNAK' a, emek, destek ve sabırları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SEMBOLLER	vi
ÖZET	vii
İNGİLİZCE ÖZET	viii
1. GİRİŞ	1
2. TOPRAK	3
2.1. Toprak Tanımı	3
2.2. Toprak Oluşumu	3
2.3. Toprak Yapısı	3
2.4. Toprak Özellikleri	4
2.4.1. Toprağın fiziksel özellikleri	4
2.4.2. Toprağın kimyasal özellikleri	4
2.5. Toprak Kirliliği	5
2.5.1. Toprak kirliliği kaynakları	6
2.5.1.1. Havadaki kirleticilerden kaynaklı toprak kirliliği	6
2.5.1.2. Su kaynaklı toprak kirliliği	6
2.5.1.3. Tarımsal aktivitelerden kaynaklı toprak kirliliği	7
2.5.2. Toprak kirleticileri	7
2.5.2.1. Ağır metaller	7
2.5.2.2. Radyoaktif maddeler	8
2.5.2.3. Petrol	8
2.5.2.4. Organik kirleticiler	9
2.5.3. Toprak analizleri	9
2.5.3.1. Topraktan numune alma ve kullanılacak malzemeler	10
2.5.3.2. Topraktan alınan numunenin analize hazırlanması	11
2.5.3.3. Analiz öncesi dikkat edilecek hususlar	12
2.5.3.4. Laboratuvar malzemelerinin temizlenmesi	13
2.5.3.5. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği	13
3. POLİKLORLU BİFENİLLER (PCB)	15
3.1. Poliklorlu Bifenillerin Tanımı ve Yapısı	15
3.2. Poliklorlu Bifenillerin Özellikleri	16
3.3. Poliklorlu Bifenillerin Kaynakları	18
3.4. Poliklorlu Bifenilleri Kullanım Alanları	19
3.5. Poliklorlu Bifenilleri İçeren Atıklar	21
3.6. Poliklorlu Bifenilleri İçeren Atıkların Bertarafı	22
3.7. Türkiye’de Poliklorlu Bifenillerin Yasal Mevzuatı	23
3.8. Poliklorlu Bifenillerin Analizi	24
3.9. Poliklorlu Bifenillerin Birikimi ve Taşınımı	25
3.10. Poliklorlu Bifenillerin Sağlık Üzerine Etkileri	28
4. POLİAROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)	32

4.1. Poliaromatik Hidrokarbonların Tanımı ve Yapısı	32
4.2. Poliaromatik Hidrokarbonların Özellikleri	33
4.3. Poliaromatik Hidrokarbonların Bulunduğu Yerler	39
4.4. Poliaromatik Hidrokarbon Kaynakları	41
4.5. Poliaromatik Hidrokarbonların Hava, Su ve Toprakta Döngüsü.....	43
4.6. Poliaromatik Hidrokarbonları İçeren Atıkların Bertarafı.....	46
4.7. Poliaromatik Hidrokarbonların Analiz Teknikleri.....	47
4.8. Poliaromatik Hidrokarbonların Sağlık Üzerine Etkileri	48
5. GAZ KROMATOĞRAFİSİ VE KÜTLE SPEKTROMETRESİ.....	51
5.1. Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometrisinin Ortak Kullanımı	51
5.2. Toprakta Poliklorlu Bifeniller ve Poliaromatik Hidrokarbonlar İncelenmesi ile İlgili Literatür Çalışması.....	54
6. MALZEME ve YÖNTEM	60
6.1. Numune Alınan Bölgenin Tanıtımı	60
6.2 Çalışmada Kullanılan Cihazlar Ve Kimyasal Malzemeler	61
6.3. Numune Alınacak Yerlerin Tespiti.....	63
6.4. Numune Alınması ve Analize Kadar Saklanması.....	66
6.5. Laboratuvar Malzemelerinin Yıkınması Ve Cihazların Ekstraksiyon İçin Hazırlanması.....	68
6.6. Numunelerin Ekstraksiyon İçin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu.....	68
6.7. Numunelerin GC-MS’de Analizi İçin Hazırlanması	69
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	72
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	90
EKLER.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1: PCB'lerin genel yapısı (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009)	15
Şekil 4.1: PAH'ın genel yapısı (Fessenden ve diğ., 2000)	33
Şekil 4.2: PAH'ların döngüsü (Yu, 2005).....	46
Şekil 6.1: Ekstraksiyon düzeneği.....	62
Şekil 6.2: İZAYDAŞ çevresinden numune alınacak mesafeler	63
Şekil 6.3: 2002 verileri için Kocaeli rüzgar gülü	64
Şekil 6.4: İZAYDAŞ çevresinden numune alınan noktalar	66
Şekil 7.1: PCB 28 grafiği	75
Şekil 7.2: PCB 101 grafiği	75
Şekil 7.3: PCB 194 grafiği	76
Şekil 7.4: PAH Naftalen grafiği	81
Şekil 7.5: PAH Asenaften grafiği	81
Şekil 7.6: PAH Antrasen grafiği.....	81
Şekil 7.7: PAH Florenten-Antrasen grafiği.....	82
Şekil 7.8: PAH Piren grafiği	82
Şekil 7.9: PAH Benzo (a) antrasen grafiği.....	82
Şekil 7.10: PAH Krisen grafiği	83
Şekil 7.11: PAH Benzo (k) florenten grafiği.....	83
Şekil 7.12: PAH Benzo (b) florenten grafiği.....	83
Şekil 7.13: PAH Benzo (a) piren grafiği.....	84
Şekil 7.14: PAH Indeno (1.2.3-cd) piren grafiği	84
Şekil 7.15: PAH Dibenzo (a.h) antrasen grafiği.....	84

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 3.1: PCB homologlarının genel fiziksel özellikleri (Erickson, 1997)	17
Tablo 3.2: PCB homologlarının fiziksel özelliklerinden bazıları (Erickson,1997)	18
Tablo 3.3: PCB içermesi muhtemel kaynaklar (ÇOB,2009).....	20
Tablo 3.4: PCB üretme potansiyeli olan faaliyetler (ÇOB,2009)	21
Tablo 3.5: Canlı yağ dokusunda PCB birikimi	26
Tablo 3.6: PCB' lerin Koc değerleri (ATSDR, 2000)	27
Tablo 3.7: PCB' lerin Kow değerleri (ATSDR, 2000)	28
Tablo 4.1: İnsanlar için genotoksik ve kanserojenik ihtimali olan Poliaromatik Hidrokarbonlar (Moret ve diğ. ,2000)	33
Tablo 4.2: Bazı PAH' ların kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri (Mackay D ve diğ., 1992)	34
Tablo 4.3: Endüstriyel proseslerde tam yanmama sonucu oluşan PAH emisyonları, (IPCS, 1998).....	42
Tablo 4.4: PAH' ların Kow değerleri ve Koc değerleri (ATSDR, 1995).....	44
Tablo 4.5: Dünyada ve Türkiye'de ortam havasında PAH standartları (Boström ve diğ., 1999)	50
Tablo 6.1: Analizi yapılacak numunelerin koordinatları	65
Tablo 6.2: PCB numunelerinin alındığı noktalar	67
Tablo 6.3: PAH numunelerinin alındığı noktalar	67
Tablo 7.4: 12 PCB Analiz sonuçları (mg/L)	72
Tablo 7.5: 12 PCB Analiz sonuçları (mg/kg kuru ağırlık).....	73
Tablo 7.6: PCB Analiz sonuçlarının TKKY sınır değeriyle karşılaştırılması.....	74
Tablo 7.7: 16 PAH Analiz sonuçları (mg/L).....	78
Tablo 7.8: 16 PAH Analiz sonuçları (µg/kg kuru ağırlık)	79
Tablo 7.9: PAH Analiz sonuçlarının TKKY sınır değerleriyle karşılaştırılması ..	80

SEMBOLLER

Ais	: seyreltilmemiş standardın standarda karşılık gelen alan (%)
As	: 1/5 oranında seyreltilmiş standarda karşılık gelen alan (%)
Ax	: Örnek içerisindeki her bir bileşene karşılık gelen alan (%)
Cis	: seyreltilmemiş standardın konsantrasyonu ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)
Cs	: 1/5 oranında seyreltilmiş standardın konsantrasyonu ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)
Cx	: Ekstrakt içerisindeki her bir bileşenin konsantrasyonu ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)
Gg	: Numune içerisindeki gerçek konsantrasyon ($\mu\text{g}/\mu\text{L}$)
M	: Ekstrakte edilen örnek ağırlığı (gr)
RF	: düzeltme faktörü
V ₂	: En son küçük tüpte kalan solvent hacmi (mL)

Kısaltmalar

ACE	: Acenafthalen
ECD	: Elektron Tutma Dedektörü
EPA	: US Environmental Protection Agency (Çevre Koruma Ajansı)
FDA	: The Food and Drug Administration Yiyecek ve İlaç Birliği
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü
FL	: Flourimetrik Dedektör
FLN	: Fluoren
GC	: Gaz Kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
IARC	: International Agency for Research on Cancer Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü
IPCS	: Kimya Güvenliğinde Uluslararası Program
İZAYDAŞ	: İzmit Tehlikeli Atık Yakma Tesisi
Koc	: Organik karbon dağılım katsayısı
Kow	: Oktanol-su dağılım katsayısı
MS	: Kütle Spektrometresi
NIP	: Ulusal Uygulama Planı
OSHA	: İş güvenliği ve sağlığı yönetimi
PAH	: Poliaromatik Hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu Bifeniller
POP	: Kalıcı Organik Kirleticiler
TKKY	: Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
UNEP	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı
UV	: Ultraviyole Detektörü
VOC	: Uçucu Organik Karbonlar
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

İZAYDAŞ ÇEVRESİNDEKİ TOPRAKLARDA PAH VE PCB'LERİN İNCELENMESİ

Dilara ÇETİNDAMAR

Anahtar Kelimeler: Poliklorlu Bifeniller (PCB), Poliaromatik Hidrokarbonlar (PAH), Toprak.

Özet: Bu çalışmada, İzmit Klinik ve Tehlikeli Atıkları Yakma ve Enerji Üretim Tesisi (İZAYDAŞ) çevresi Ali Kahya bölgesinden yaklaşık 2,5 km yarıçaplı dairesel bir alanda örnekleme yapılmıştır. Koordinatları önceden belirlenen 1,25 km ve 2,5 km uzaklıktaki 5 cm ve 30 cm derinliklerden toplam 22 adet toprak numunesi alınmıştır. Alınan numunelerde ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Poliklorlu Bifeniller ve Poliaromatik Hidrokarbonların tayinleri Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi ile incelenerek konsantrasyonları belirlenmiştir. PCB konsantrasyonunun 2,5 km kuzey yönünde PCB 28'in 0,218 µg/kg kuru ağı. ve PCB 101'in 0,493 µg/kg kuru ağı., 1,25 km doğu yönünde ise PCB 194'ün 0, 213 µg/kg kuru ağı.'da, PAH konsantrasyonunun 2,5 km batı yönündeki PAH türevlerinden Benzo(a)antrasen 0,00232 µg/kg kuru ağı. , Benzo(k)floranten 1,02886 µg/kg kuru ağı., Benzo(b)floranten 0,20891µg/kg kuru ağı., benzo(a)piren 0,00189 µg/kg kuru ağı., dibenzo(a.h)antrasen 0,00061µg/kg kuru ağı. sınır değerlerin üzerinde olduğu görülmüştür. Toprakta bulunan bu kirleticilerin konsantrasyonları Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ndeki sınır değerleri ile karşılaştırılmıştır.

INVESTIGATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOIL AROUND IZAYDAS

Dilara ÇETİNDAMAR

Keywords: Polychlorinated Biphenyls (PCB), Polycyclic Aromatic (PAH), Soil pollution.

Abstract: In this study, radial of 2,5 km space around İzmit Clinical Hazardous Waste Incinerator and Energy Producer Plant, Ali Kahya, was sampled. Coordinates pre-determined distance of 1.25 km and 2.5 km depths of 5 cm and 30 cm soil sample taken from a total of 22 pieces. Taken samples were operated the extraction process. Determination of Polychlorinated Biphenyls and Polyaromatic Hydrocarbons by Gas Chromatography-Mass Spectrometry concentrations were examined. 2.5 km north in the direction of the PCB concentration of PCB 28 0, 218 mg / kg of dry weight. PCB 101 and 0.493 mg / kg dry weight, 1.25 km to the east of the PCB 194 0, 213 mg / kg of dry weight , the derivatives of PAH Benzo (a) anthracene 0.00232 mg / kg of dry weight , Benzo (k) fluoranthene 1.02886 mg / kg of dry weight, Benzo (b) fluoranthene 0.20891 mg / kg of dry weight, Benzo (a) pyrene 0.00189 mg / kg of dry weight, Dibenzo (ah) anthracene 0.00061 mg / kg of dry weight is above the limit values. Concentrations of these pollutants in soil are compared with limit values Regulations of Soil Pollution Control.

1. GİRİŞ

Dünyada nüfusun giderek artması, kentleşmenin ve buna paralel olarak enerji kullanımının artması, endüstrinin hızla gelişmesi ve tarımsal uygulamalar beraberinde ciddi çevre kirliliği problemlerini getirmektedir. Dünyanın doğal kaynaklarının en sonunda tükeneceği, hava, su ve toprak kirliliğinden kaynaklanan sağlık sorunlarının artacağı, ekolojik düzenin bozulacağı ve atmosfere verilen gazların küresel ısınmaya yol açacağı konusunda endişeler artmaktadır.

Yirminci yüzyılın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte, toprak kirliliği de bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmaya başlamıştır. Daha önceki asırlarda kullanılan güç ve enerji kaynaklarının yetersiz olması, nüfusun azlığı, endüstrileşmenin henüz gelişmemesi sebebiyle diğer çevre faktörlerinde olduğu gibi toprakta da herhangi bir kirlenme söz konusu olmamıştır.

Özellikle yirminci yüzyılın ortalarına doğru hızlı nüfus artışı ile birlikte, tarım ve diğer alanlardaki sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesine paralel olarak toprak kirliliği de artmaya başlamıştır. Toprak kirliliği her geçen gün daha da ciddi boyutlara ulasan önemli çevre problemlerinden birisini oluşturmaktadır.

Canlılığın kaynağı sayılabilecek toprağın yapısına katılan ve doğal olmayan maddeler toprak kirliliğine neden olur. Böyle topraklarda bitkiler yetişmez ve toprağı havalandırarak yarar sağlayan solucan vb. hayvanlar yasayamaz duruma gelmektedir.

Topraktan bitkilere geçen kirlitici maddeler, besin zinciri yoluyla insana kadar ulaşır. Hastane atıkları gibi mikroplu atıklar, hastalıkların yayılmasına neden olur. Dünya üzerindeki bütün topraklar çok yönlü baskı altında bulunmaktadır. Bunun sonucunda verimli toprakların yerini, kırıç ve çorak araziler ile çöller almaktadır (Ayberk,2002).

Toprak kirliliği; toprağın üstüne ve içine bırakılan zararlı atık maddelerin toprak niteliğini bozma olayıdır. Toprağın verim gücünü düşürecek, optimum toprak özelliklerini bozacak her türlü teknik ve ekolojik baskılar ve süreçlerdir.

Genel olarak; insan faaliyetleri neticesinde toprağın yapısının bozulması, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşiminin menfi yönde değişmesine toprak kirlenmesi denir. Buna göre toprağın çeşitli özelliklerini menfi yönde etkileyen her müdahale toprak için kirlenme olarak değerlendirilir. Toprak kirliliği insanlığın önemli ekolojik sorunlarından birisidir.

Toprakta biriken organik kirleticiler, yüksek dirençleri nedeniyle doğaya karıştığında ortamda uzun süre kalan, besin zincirinde aktararak biyolojik birikime uğrayan, bu yolla insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkilere yol açan kimyasal bileşiklerdir. Kalıcı organik kirleticiler hava akımlarıyla dünya çapında uzun mesafeler boyunca yayılabilmeleri ve besin zincirine girerek hayvan ve insan dokularında birikebilmeleri nedeniyle küresel düzeyde bir çevre ve sağlık sorunu oluşturmaktadırlar.

Organik Kirleticilerden PCB ve PAH'ların zararlı etkileri, bu maddelerle kirletilmiş gıda ve içecekler tüketildiğinde veya bu maddeler teneffüs edildiğinde, yutulduğuunda ya da deriyle temas ettiğinde ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada İZAYDAŞ çevresi Ali Kahya Bölgesi'nden 11 farklı noktadan 5 ve 30 cm derinliklerden alınan 22 toprak numunesinde PAH ve PCB analizleri yapılmıştır. Bulunan sonuçlar Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (TKKY)'ne göre değerlendirilmiştir.

2. TOPRAK

2.1. Toprak Tanımı

Toprak; kayaların ve organik maddelerin, iklim, organizmalar ve topografyanın çok uzun süreli etkileri altında, çeşitli derecelerdeki fiziksel parçalanma, kimyasal ve biyolojik ayrışma ürünlerinden meydana gelen, içinde geniş bir canlılar topluluğu barındıran, bitkilere durak yeri ve besin kaynağı görevi yapan, belli oranda su ve hava içeren, farklı özellikte katmanlardan kurulu, aktif, dinamik, üç boyutlu doğal bir maddedir (Ayberk,2002).

2.2. Toprak Oluşumu

Kayaların toprağa dönmesine toprak oluşumu denilmektedir. Temel yapıyı oluşturan ana kayalardan, ana materyal ve toprağın oluşması için, bunların ufalanması, kimyasal ve biyolojik olaylarla ayrışması ve ayrışan bir kısım materyalin yeni bileşikler oluşturmak üzere tekrar birleşmesi gibi değişmelere uğraması gerekmektedir (Ayberk,2002).

2.3. Toprak Yapısı

Toprak esas itibariyle dört farklı yapı maddesinden meydana gelmiştir. Daha çok inorganik ve az miktarda da organik maddelerden ibaret katı kısım, genel toprak hacminin yaklaşık yarısını oluşturur. Geriye kalan kısım ise, birbirlerine karşı değişen oranlarda su ve hava içeren gözenek boşluklarıdır. Şu halde doğal kompozisyonu içerisindeki bir toprak kütlesi, katı, sıvı ve gaz kısımlarından ibaret bir karışım olup, üç fazlı bir sistem niteliği taşır.

Toprağı oluşturan bu kısımların oranı oldukça büyük değişiklikler gösterir. Sadece genel bir fikir vermek üzere, bitki yetişmesine uygun ortalama bir toprakta yapı maddelerinin hacim olarak oransal miktarları şöyledir;

1. Katı Kısım = % 50 (Katı Faz)

a) Anorganik maddeler = %45

b) Organik maddeler = %5

2. Gözenek Boşlukları = %50

a) Sıvı = %25 (Sıvı faz)

b) Hava= %25 (Gaz faz)

Doğal koşullar altında, özellikle su ve hava oranları sürekli olarak değişir. Belli bir toprakta gözenek hacmi miktarı belli bir değere sahip olduğundan, aynı boşluk hacmini birlikte paylaşan sıvı ve gaz fazı oranları karşıt değer taşırlar (Ayberk,2002).

2.4. Toprak Özellikleri

2.4.1. Toprağın fiziksel özellikleri

Toprağın fiziksel özelliklerini, toprağın katı fazını oluşturan maddelerin boyutları, bunların birbirlerine bağlanma durumları, toprak parçalarının diziliş ve duruş şekilleri oluşturmaktadır. Toprağın fiziksel özellikleri, toprakta havalanma, suyun toprağa sızması ve alıkonulması, köklerin nüfuzunu, toprakta bitki besin maddelerinin tutulmasını önemli ölçüde tayin etmektedir. Kil gibi ince unsurlu maddelerden oluşan toprak kütlelerinin havalanması ve suyun sızması güç olmaktadır. Buna karşılık taneli bir yapı gösteren topraklarda havalanma ve su dolaşımı mükemmel olarak gerçekleşir (Ayberk,2002).

2.4.2. Toprağın kimyasal özellikleri

Kimyasal bakımdan topraklar basit yapılu tuzlardan başlayarak çok fazla karmaşık olan organik ve inorganik bileşiklere kadar çok sayıda maddelerden oluşmuşlardır. Toprakta kimyasal olaylar, ardı arkası kesilmeyen bir surette devam etmekte olduğundan toprağın bileşimi de devamlı olarak değişmektedir. Bitkilerin yetişmesi ve beslenmesi bakımından önemli olan kimyasal olayların başında; topraktaki bitki besin maddelerinin miktarı, bu besin maddelerini depo eden Absorbsiyon ve iyon değiştirme kapasitesi ile toprağın reaksiyonu gelmektedir. (Ayberk,2002).

2.5. Toprak Kirliliği

Yirminci asrın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte, toprak kirliliği de bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmaya başlamıştır. Daha önceki asırlarda kullanılan güç ve enerji kaynaklarının yetersiz olması, nüfusun azlığı, endüstrileşmenin henüz gelişmemesi sebebiyle diğer çevre faktörlerinde olduğu gibi toprakta da herhangi bir kirlenme söz konusu olmamıştır.

Özellikle yirminci yüzyılın ortalarına doğru hızlı nüfus artışı ile birlikte, tarım ve diğer alanlardaki sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesine paralel olarak toprak kirliliği de artmaya başlamıştır. Toprak kirliliği her geçen gün daha da ciddi boyutlara ulaşan önemli çevre problemlerinden birisini oluşturmaktadır (Ayberk,2002).

Nüfusu belli bir hızla artmasına karşın tarım toprakları giderek azalan ülkemizde amaç dışı toprak kullanımı ve sanayi kuruluşlarının yarattığı çevre kirliliği orman, toprak ve su kaynaklarımızın hızla azalmasına neden olmaktadır. Ülkemizin bir tarım ülkesi olması ve tarıma dayalı sanayinin hammaddelerini üreterek ihracat gelirlerimizde önemli bir yer tutması; orman, toprak ve su kaynaklarımızın korunması gerekliliğini daha fazla arttırmaktadır. Günümüzde son sınırına ulaşılan verimli tarım topraklarımız her yıl, erozyon, tuzlulaşma ve alkalileşme gibi doğal etmenlerin yanında sanayi kuruluşları, kentsel yerleşim, turizm yapılaşmaları, kum ve tuğla ocakları işgali sonucu amaç dışı kullanım ile hızla azalmaktadır.

Toprak kirliliği; toprağın üstüne ve içine bırakılan zararlı atık maddelerin toprak niteliğini bozma olayıdır. Toprağın verim gücünü düşürecek, optimum toprak özelliklerini bozacak her türlü teknik ve ekolojik baskılar ve süreçlerdir. Toprağın fiziksel, kimyasal, fizikosimik ve biyolojik özelliklerinde meydana gelen ve arzu edilmeyen değişimlerdir (Ayberk,2002).

Genel olarak; insan faaliyetleri neticesinde toprağın tabii yapısının bozulması, fiziksel, kimyasal ve biyolojik bileşiminin menfi yönde değişmesine toprak kirlenmesi denir. Buna Gore toprağın çeşitli özelliklerini menfi yönde etkileyen her

müdahale toprak için kirlenme olarak değerlendirilir. Toprak kirliliği insanlığın önemli ekolojik sorunlarından birisidir.

2.5.1. Toprak kirliliği kaynakları

Toprağın kirlenmesine neden olan süreçler ve kaynaklar birbirinden farklı iki grupta toplanabilir, bunlardan birincisi, toprak dışındaki ekosistemlerde meydana gelen çevre kirlenmesinden kaynaklanan kirleticilerdir. Diğeri ise, insanlar tarafından toprağın içine ve üstüne getirilen zararlı maddelerdir: Bunlar, tarımsal aktivitelerle toprağa verilen mineral gübreler, tarımsal zararlılara karşı kullanılan kimyasal ilaçlar, hormonlar, tarımsal endüstri atık maddeleri, sıvı ve katı gübreler gibi maddelerdir.

2.5.1.1. Havadaki kirleticilerden kaynaklanan toprak kirliliği

Fabrika bacalarından, termik santrallerden ve konut bacalarından gaz, aerosol (gaz toz veya gaz-sıvı karışımı) ve katı parçacıklar halinde çıkan zararlı maddeler, çeşitli yollarla toprağa ulaşarak, toprakta birikirler, toprakta bazı kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara girerek toprağa zarar verirler. Zarar şekilleri, toprağın verim gücü üzerinde rol oynayan fiziksel ve kimyasal toprak özelliklerini bozmak, toprak canlılarını öldürmek şeklinde olabilir.

Hava kirleticileri olarak toprağa ulaşp, kirlilik yaratan gaz maddeler, özellikle sıvı maddelerden, sülfürik asit ve sülfürüz asit içeren yağışlardır. Atmosferden toprağa ulaşan katı parçacıklar (tozlar), kimyasal bileşim bakımından çeşitlidir. Başlıcaları sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, mangan ve demir gibi mineral maddelerdir. Hava yoluyla toprağa gelen ağır metal parçacıkları toprakta birikmekte ve toprakta, canlılar da dahil olmak üzere, çok yönlü zararlı etkilere sahip bulunmaktadır (Ayberk,2002).

2.5.1.2. Su kaynaklı toprak kirliliği

Endüstriyel ve kentsel atık sular içindeki zararlı maddeler ile çöplerden kaynaklanan yüzey ve sızıntı suları, çiftlik gübrelerine ait çözeltiler, sulardaki toprak kirleten

başlıca kirleticilerdir. Bunlar ya doğrudan doğruya, ya da kontrolsüz sulamalarla toprağa girerek, içerdikleri zararlı maddelerle toprağın doğal özelliklerini bozmakta ve verimini azaltmaktadır (Ayberk,2002).

- 1.Evsel Atıksular
2. Endüstriyel Atıksular
3. Arıtma Tesisi Çamurları

2.5.1.3. Tarımsal aktivitelerden kaynaklı toprak kirliliği

Tarımsal faaliyetler toprak kirliliğine sebep olabilmektedirler. Bunun temel nedeni yanlış ve dikkatsiz uygulamalardır. Tarımsal aktivite ile toprak kirliliğinin nedenleri şunlardır:

- Büyük çaptaki hayvan besiciliğiyle büyük çiftliklerde meydana gelen katı ve sıvı atıkla,
- Toprağa verilen mineral gübreler,
- Hayvansal ve bitkisel zararları yok etmek için kullanılan kimyasal mücadele ilaçları
- Tarım endüstrisine ait atık maddeler.
- Hayvan besiciliği
- Gübreleme
- Pestisitlerin kullanımı
- Sulama

2.5.2. Toprak kirleticileri

2.5.2.1. Ağır metaller

Modem endüstrinin en zararlı sonuçlarından biri, ağır metallerin hava yoluyla toprakta birikmesidir. Yoğunluğu 5 g/cm³ den fazla olan metaller ağır metal olarak tanımlanmaktadır. Bu grup 70 adet elementi içermekte olup bunlardan 20 tanesi ekolojik açıdan büyük öneme sahiptir. Fe, Zn, Co vs. bitki, hayvan ve insanlar için

gerekli elementler olup bunlara mikro besin elementleri veya bitkilerce gereksinim duyulan miktarları çok düşük olduğu için iz elementler denilmektedir. Bütün bu belirtilen elementlerin hepsi bitki gelişimi için kısmen gerekli olsalar da insanlara ve diğ er canlılara toksik etkileri vardır. Bitkiler toprağ a bulaşmış zararlı elementleri artan miktarda alarak biriktirme eğ ilimindedirler. Bu nedenle topraktaki ağır metallerin tolere edilir miktarlarının saptanmasına gerek vardır. Toprağ a birikmiş olan ağır metallerin zararlı etkileri aş ağıdaki faktörlere bağılıdır (Ayberk,2002).

- Bitki çeşidi
- Elementlerin topraktaki kimyasal şekli
- Topraktan alınabilirlik koşulları (toprak reaksiyonu, nemlilik ve toprağın diğ er fizikokimyasal özellikleri)

2.5.2.2. Radyoaktif maddeler

Radyoaktif maddelerden üst toprakta birikenler sezyum-137, iyod-131, potasyum-40, karbon-14, uranyum, thoryum ve bunların ayrışma ürünleridir. Bitkiler toprak üstü kısımlarıyla radyoaktiviteden etkilenmektedir. Sonradan yetişen bitkilerde bu radyoaktif tehlike yoktur. Çünkü toprakta uzun ömürlü olarak kalabilen sezyum -137 bitkiler tarafından topraktan alınmamakta veya çok az alınabilmektedir (Ayberk,2002).

2.5.2.3. Petrol

Petrolün yapısında bulunan düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerin ve aromatiklerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici bazılarının ise kanserojen etkiye yol açtığı bilinmektedir. Bununla birlikte karadaki petrol kirlenmelerinde bitkiler üzerinde görülen etkinin boyutu ve niteliğ i farklıdır. Petrol tabakası bitkilerin üzerini ince film halinde kaplayarak oksijen difüzyonunu engellemekte böylelikle bitkinin ölmesine neden olmaktadır.

Petrol ile kirlenmiş topraklarda yeni bitkilerin ekilip yetiştirilmesi oldukça zordur. Petrol bitkilere olan zararlarının yanı sıra, toprağın fiziksel özelliklerini

değiştirmekte, biyolojik aktiviteyi etkilemektedir. Toprağa dökülen petrol miktarına ve petrolün vizkozitesine bağlı olarak toprakta sızma oluşmakta ve yer altı su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır (Ayberk,2002).

2.5.2.4. Organik kirleticiler

Poliklorlu Bifeniller, kanserojen, mutajen, sinir sistemini tahrip edici etki gösteren biyolojik organizmalarda biriken, dayanıklı kirleticilerdir. PCB ler ortama PCB içeren bileşiklerin yakılmasıyla bulaşır. Baca gazı ile atmosfere bulaşır. Toprağa ulasan PCB kökleri yoluyla bitki dokularında birikir. Besin zincirini izleyerek insan vücuduna ulaşır.

Orman yangınları, yanardağ faaliyetleri, tam yanmamış organik maddelerin dumanları, kirlenmiş toprak yüzeyinde oluşan buharlaşmalar, kreosot emdirilmiş ahşap malzemeler, ısınma amaçlı yakılan kömürler ve taşıt araçları egzozlarından yayılır.

Poliklorludibenzodioksinler ve furanlar; önemli çevresel etkileri vardır. Karbon, klor, oksijen ve hidrojenle oluşmaktadır. Yakma tesislerinde ön yakma sırasında ve oksijence zengin bölgede 250-300°C gerçekleşmektedir (Ayberk,2002).

Uçucu organik bileşikler. Etilen, propilen, stiren, aseton, klorbenzen, diklormetan, til-benzen ve izomerik ksilenler genellikle endüstriyel üretim sonucu oluşurlar.

Petrol rafinerileri, solvent üretimi petrol ürünlerinin enerjiye dönüştürüldüğü tesislerde kok kömürü isleyen tesislerde, boya ve yapıştırıcı üretiminde karşılaşılır (Ayberk,2002).

2.5.3. Toprak analizleri

Toprak analizleri değişik amaçlar için yapılmaktadır. Başta tarım olmak üzere yol, bina ve diğer uygunluk durumlarının saptanması yanında belli maddeleri içirip

içermediklerinin ortaya konulması ile çevreye çeşitli koşullarının etkinlik derecelerinin saptanması gibi birçok çeşitli amaçlar için toprak analiz edilirler.

2.5.3.1. Topraktan numune alma ve kullanılacak malzemeler

Toprak örnekleri genelde farklı yöntemler uygulanarak alınır. Tarla toprağından örnek alınması ile deneme saksılarında toprak örneğı alınması yada toprak profillerinden örnek alınması arasında farklılıklar mevcuttur. Bu nedenle öncelikle ne tür bir yerden örnek alınacağına karar vermek gerekir.

Katı atıklardan numune alınırken aşırı heterojen bir yapı ve parçacık büyüklüğündeki farklılık nedeniyle mümkün olduğunca fazla sayıda numune alınmalıdır. Numune alma işlemi süratle yapılmalı ve böylece atığın nem içeriğinin önemli oranda değişmesi önlenmiş olur.

Numune almada katı atığın bulunduğu yerin veya katı atığın türü farklılıklar gösterdiği için numune almada genel bir numune alma aleti mevcut değildir. Bulunduğı yerin, kabın niteliğinin ve katı atığın türüne uygun olarak seçilen ve kullanılan aletler vardır (TS 9923).

Topraktan numune alırken ihtiyaca ve toprağın cinsine göre aşağıda sıralanan malzemeler kullanılmaktadır (TS 9923).

- Kova (Plastik olanlar daha uygundur)
- Bahçıvan Beli ve Toprakçı Küreğı
- Mala
- Bıçak (Geniş ağızlı, büyük boy)
- Toprak Burgusu (metal)
- Numune Alma Borusu (ucu açık veya kapalı, gövde kısmı oyulmuş olan.)
- Numune Kabı
- 1 - Çift Katlı Kağıt Torba (Kolay yırtılmayan, uygun büyüklük ve evsafta olan)
- 2 - Su Geçirmez Kağıt Torba
- 3 - Plastik Torba (0,08 mm veya daha kalın olan)

- 4- Kapaklı Plastik Kap
- Numune Etiketi (Kartondan yapılmış)
- Bilgi Kağıdı (Kartondan yapılmış)
- Kurşun Kalem

Numune kabı veya torbasının içine ve dışına yapıştırılacak veya bağlanacak olan iki etiket kurşun kalem ile doldurulur. Bu etikette aşağıdaki bilgiler bulunmalıdır (TS 9923).

- Numuneyi alanın adı, soyadı ve adresi
- Numunenin alındığı tarih
- Numune numarası
- Numunenin alındığı tarla veya arazinin sahibi
- Numunenin alındığı yer

Yazılan etiketlerden birisi numune kabı veya torbasının içine yerleştirilir. İkinci etiket ya ambalaj üzerine yapıştırılır veya numune kabı torba şeklinde ise torbanın boyun kısmına bağlanır (TS 9923).

2.5.3.2. Toprakta alınan numunenin analize hazırlanması

Laboratuvara gelen toprak örnekleri tozdan, kimyasal madde buharlarından arındırılmış ve 21-27 °C olan bir odada kabından boşaltılarak temiz bir kağıt üzerine serilir. Hava da kurumayı sağlamak için büyük topraklar elle parçalanıp ufalanır. Daha sonra gözle görülebilen taş parçacıkları ve büyük organik materyaller ayrıldıktan sonra iri topraklar parçalanır. Sonra Öğütücüler yardımıyla öğütme işlemi yapılır. Daha sonra 2 ml'lik elekten geçirilir. Elekten geçen toprak iyice karıştırılır. Eğer geçen toprak miktarı fazla ise ambalaj kağıdı yada polietilenli bir örtü üzerine yayılır. 4 eşit parçaya ayrılır ve numaralandırılır. 1 ve 4 nolu olanlar atılır kalan kısımlar ise yeniden karıştırılır. Gereken toprak miktarına ulaşıncaya dek işleme devam edilir. İşlem sonunda numuneler cam ya da plastik saklama kabına konulur (Kaçar, 1997).

Parçacık büyüklüğü 2 mm.den küçük olan topraklar, kral suyu ile ekstrakte edilmeden önce, 150 µm veya daha küçük parçacık büyüklüğünde öğütülebilir.

Öğütmenin amacı:

- a) Daha iyi alt numune alabilmek için numunenin daha homojen hale getirilmesi,
- b) Toprak parçacıklarının yüzey alanını genişleterek, asit uygulamasının etkinliğinin arttırılmasıdır.

Deney eleklerinden göz açıklığı 0,150 mm ve naylon gibi plastik malzeme ile kaplanmış olanlar tercih edilmelidir. (TS ISO 11466, 1997).

2.5.3.3. Analiz öncesi dikkat edilecek hususlar

Toprak analizine başlanmadan önce çalışmaların laboratuvarında doğru bir şekilde yapılabilmesi için aşağıdaki hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir.

- Uygulanacak yöntem dikkatle uygulanmalı ve iyi bir şekilde anlaşılmalıdır.
- Yöntemde gerekli cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler tam olmalıdır.
- Yapılan analize uygun kimyasal maddenin seçilmesi büyük önem taşır.
- Yüksek düzeyde saf olmayı gerektirmeyen ve çok pahalı olan kimyaca saf maddenin analizlerde kullanılması uygun olmaz. Örneğin toplam azot belirlenmesinde ortamın pH'ını yükseltmek amacıyla teknik NaOH (sodyum hidroksit) yerine kimyaca saf NaOH kullanılması uygun olmaz.
- Yöntemlerin uygulanmasında işlemlerin sırasına dikkat edilmesi gerekir. Örneğin ortophenonthrolin yöntemine göre demir belirlenmesinde ortamın pH'ı 1.5-2.7'ye ayarlandıktan sonra hidroksilamin hidroklorik karıştırılmalı ve bundan 30 dk sonrada ortophenonthrolin katılmalıdır. Aksi halde renk tam olarak oluşmadığı için demir belirlenmesinde hata olur.
- Toprak örneklerinde spektrofotometrik, fleymfotometrik ve benzeri yöntemlerle analize başlamadan önce bir seri standart çözelti kullanılarak standart çözeltinin hazırlanması gerekir.
- Analize uygun filtre kağıdı kullanılmadır. Örneğin Gravimetrik analizler için külsüz fitre kağıdı kullanılması gerekir.

- Laboratuvarın ve kullanılan aletlerin ve araçların temiz olması gerekir cam malzemeler iyi temizlenmelidir (TS 9923).

2.5.3.4. Laboratuvar malzemelerinin temizlenmesi

Laboratuvarda aletlerin temizlenmesinde kullanılan malzemeler aşağıda verilmiştir.

- Deterjan ve sabun: Özellikle fosfor ve mikroelement analizlerinde temizlik için kullanılmamalıdır. Yağlı cam kapların temizlenmeler, kaplar sıcak haldeki sulu deterjan çözeltisi ile doldurulduktan sonra 15 dk beklenmelidir. Musluk suyuyla yıkandıktan sonra bu kaplar 10 dk kadar 1:10' luk HCl çözeltisinde bekletilmeli, daha sonra musluk suyu ve saf su ile yıkanmalıdır.
- 1:10 luk HCl çözeltisi: Mikroelement analizlerde kullanılan cam kaplar musluk suyundan geçirildikten sonra HCl çözeltisi içerisinde 1-2 saat bekletilmelidir.
- %15 'lik NaOH ve KOH (potasyum hidroksit çözeltisi): Özellikle karbonatlı madde içeren kapların temizlenmesinde kullanılır.
- Konsantre H₂SO₄ ve HNO₃ karışımı: Aşırı derece de yağlı ve kirli cam kapların temizlenmelerinde etkilidir. Kirli kaplar asit karışımı içerisinde 1 gece bırakılmalı ve musluk suyuyla yıkandıktan sonra saf sudan geçirilmelidir.
- Kromik-Sülfirik Asit Çözeltisi: Yağ ve kirleri kolaylıkla gidermektedir. (Kaçar, 1997).

2.5.3.5. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği

Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, alıcı ortam olarak toprağın kirlenmesinin önlenmesi, kirlenmenin mevcut olduğu veya olması muhtemel sahaları ve sektörleri tespit etmek, kirlenmiş toprakların ve sahaların temizlenmesi ve izlenmesi esaslarını sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde belirlemek amacıyla 27605 sayılı 08.06.2010 tarihli resmi gazetede yayımlanmıştır.

Bununla birlikte 31.05.2005 tarihli ve 25831 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği yürürlükten kaldırılmıştır.

Bu Yönetmelik, toprak kirliliğinin önlenmesi, kirlenmenin mevcut olduğu veya olması muhtemel sahaların ve sektörlerin tespiti, kayıt altına alınması, kirlenmiş toprakların ve sahaların temizlenmesi ve izlenmesine ilişkin teknik ve idari usul ve esasları kapsar.

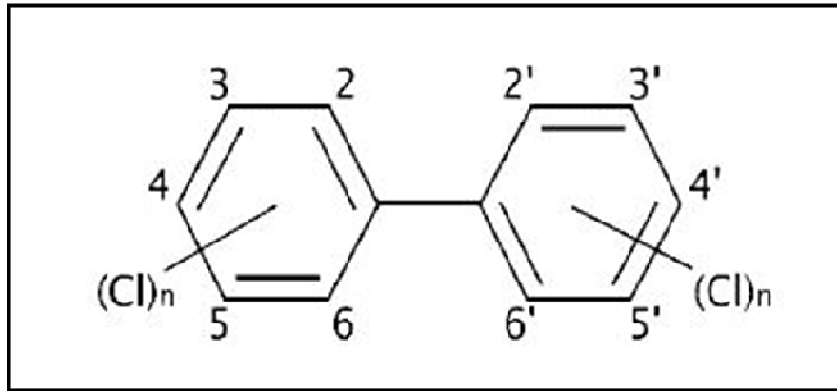
Yönetmeliğin Ek-1 kısmında yer alan Jenerik Kirletici Sınır Değerleri Listesi tezin Ekler bölümünde ayrıntılı verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen analiz sonuçları Ek-1 de yer alan sınır değerlerle karşılaştırılarak kirlilik potansiyelleri yorumlanmıştır.

3. POLİKLORLU BİFENİLLER (PCB)

3.1 Poliklorlu Bifenillerin Tanımı ve Yapısı

PCB, bir grup aromatik klorlu bileşik olan poliklorlu bifenillere verilen genel isimdir. Poliklorlu bifeniller, Poliklorlu terfeniller, Monometil-tetraklorlu-difenil metan, Monometil-diklorlu-difenil metan, Monometil-dibromo-difenil metan, veya toplamda, ağırlık olarak %0.005'den (veya 50 ppm) daha fazla yukarıda bahsedilen maddelerin herhangi birisini ya da birkaçını içeren karışım PCB olarak tanımlanmaktadır.

Bifenil moleküllerindeki hidrojen atomları (iki benzen halkası tek bir karbon-karbon zinciri ile birbirine bağlanır) en fazla 10 klor atomu ile yer değiştirebilir, bu şekilde oluşan aromatik bileşikler PCB' lerdir (Şekil 3.1). Teorik olarak 209 bileşiği vardır, ancak ticari kimyasal formüllerde, karışıma bağlı olarak değişmekle birlikte yaklaşık 130 bileşiği bulunmaktadır. Tipik olarak, 10 olası yer değiştirme noktasının dört ila altısı bir klor atomu tarafından tutulmuştur. (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).



Şekil 3.1: PCB' lerin genel yapısı (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Daha yüksek klorlu PCB bileşiklerini aslında suda çözünmez ve bozulmaya karşı son derece dayanıklıdır. Buna rağmen uzun süre doğada özellikle anaerobik ortamda

kalan PCB'lerin anaerobik mikroorganizmalar tarafından bozundurulabildiği (anaerobik klorsuzlaştırma) tespit edilmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Dioksin benzeri toksisite sergiledikleri için Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) toksisite denklik faktörü olarak belirlediği 12 PCB (77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167,189) bileşiği bulunmaktadır.

3.2. Poliklorlu Bifenillerin Özellikleri

PCB'ler, bir karbon-karbon zinciri ile bağlanan iki benzen halkasından oluşan organik kimyasallar ailesidir. Klor atomları, bifenil yapısındaki karbonlarda artakalan on mevcut yerin her hangi birine veya tümüne bağlanabilir. Bu klor atomlarının sayısı ve konumu farklı moleküllerin sınıflandırılmasını ve özelliklerini belirler. PCBler genel olarak yarı-uçucu veya uçucu olmayan bileşikler olarak sınıflandırılırlar. Bunun nedeni, bifenil yapısındaki klor bağlarının sayısına göre PCB bileşiklerinin uçuculuğunun ve fizikokimyasal özelliklerinin değişiklik göstermesidir.

PCB bileşiklerinin uçuculuğu klorinasyon derecesine göre değişiklik gösterir. Genel olarak, düşük klor içerikli karışımları serbest akan sıvılardır ve klor içeriği arttıkça daha akışmaz ve daha az uçucu bir hal alır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Saf PCB renksizdir, ancak ticari karışımları açık sarıdan koyuya doğru değişim gösterebilir. Sıvı ve yağ görünümündedir. %16 - %68 (kütlece) klor içerir. Yoğunluğu klor içeriğine bağlı olarak 1.15 – 1.6 gr/cm³ arasında değişir (ÇOB2009).

PCB'ler bilinen en kararlı organik kimyasallar arasında yer almaktadır. Düşük yalıtkanlık sabitleri ve yüksek kaynama noktaları elektrikli transformatörler ve kondansatörlerde yalıtkan sıvı olarak kullanılmaları için onları ideal hale getirmektedir. Özet olarak, PCB'ler:

- Buhar basınçları çok düşüktür
- Yangına dayanıklıdır,

- Suda çözünmezler (yağlar ve hidrokarbonlarda ise iyi çözünürler),
- Düşük sıcaklıkta kristalleşmezler,
- Elektrik iletkenlikleri çok düşüktür,
- Termal kısa devrelere karşı dayanıklıdır,
- Buhar halinde iken havadan ağır olmalarına rağmen patlama riski yoktur,
- Çok yüksek kimyasal kararlılığa sahiptirler. Bazı aktif metal ve oksijene maruz bırakıldıklarında 170°C'ye kadar kimyasal yapılarında bir bozulma görülmemiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

PCB'lerin genel fiziksel özellikleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2' 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 (Erickson 1997).

Tablo 3.1: PCB homologlarının genel fiziksel özellikleri (Erickson 1997)

PCB Homologları	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (25°C' de Pa)	Buharlaşma (25°C'de g/m ² -sa)
Bifenil	71	259	4,9	0,92
1-CB'ler	25-77,9	285	1,1	0,25
2-CB'ler	24,4-149	312	0,24	0,065
3-CB'ler	28-87	337	0,054	0,017
4-CB'ler	47-180	360	0,012	4,2x10 ⁻³
5-CB'ler	76,5-124	381	2,6x10 ⁻³	1,0x10 ⁻³
6-CB'ler	77-150	400	5,8x10 ⁻⁴	2,5x10 ⁻⁴
7-CB'ler	122,4-149	417	1,3x10 ⁻⁴	6,2x10 ⁻⁵
8-CB'ler	159-162	432	2,8x10 ⁻⁵	1,5x10 ⁻⁵
9-CB'ler	182,8-206	445	6,3x10 ⁻⁶	3,5x10 ⁻⁶
10-CB'ler	305,9	456	1,4x10 ⁻⁶	8,5x10 ⁻⁷

CB'ler: klorobifeniller

Tablo 3.2: PCB homologlarının fiziksel özelliklerinden bazıları (Erickson 1997)

PCB Homologları	Sudaki çözünürlüğü (25°C'de g/m ³)	Log K _{oa}	Balıklardaki Biyokonsantrasyon Faktörü
Bifenil	9,3	4,3	1000
1-CB'ler	4,0	4,7	2500
2-CB'ler	1,6	5,1	6300
3-CB'ler	0,65	5,5	1,6x10 ⁴
4-CB'ler	0,26	5,9	4,0x10 ⁴
5-CB'ler	0,099	6,3	1,0x10 ⁵
6-CB'ler	0,038	6,7	2,5x10 ⁵
7-CB'ler	0,014	7,1	6,3x10 ⁵
8-CB'ler	5,5x10 ⁻³	7,5	1,6x10 ⁶
9-CB'ler	2,0x10 ⁻³	7,9	4,0x10 ⁶
10-CB'ler	7,6x10 ⁻⁴	8,3	1,0x10 ⁷

CB'ler: klorobifeniller

3.3. Poliklorlu Bifenillerin 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 havalandırması 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). Dolayısıyla kentsel alanlardaki havada ölçülen PCB konsantrasyonları kırsal kesimlerdekinden daha yüksek çıkmaktadır (Gambaro ve ark. 2004, Taşdemir ve ark. 2004, Lohmann ve ark. 2000).

3.4. Poliklorlu Bifenillerin Kullanım Alanları

PCB'ler pek çok uygulamada kullanılan mükemmel elektrik ve ısı transfer özellikleri olan son derece kararlı bileşiklerdir. Bu uygulamaların çoğu, elektrikli ekipmanlardaki yalıtkan sıvılar, mekanik işlemlerde ısı iletim sıvıları, akışkanlaştırıcılar, motor yağları, mürekkepler veya dış yüzey kaplamaları dahil olmak üzere bugün hala kullanımdadır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

PCB'li yağlar veya sıvılar genel olarak kapalı ve yarı kapalı sistemlerde bulunmaktadır. Açık sistemlerdeki PCB'ler içeriğinde kullanıldıkları ürünün formunu (ortam tipi) alır. Bu nedenle, açık uygulamalardaki PCB'ler boyadan, plastiğe, kauçuğa kadar değişik formda bulunabilir (Tablo 3.3).

Tablo 3.3: PCB içermesi muhtemel kaynaklar (ÇOB,2009).

KAYNAK	PCB İÇERMESİ MUHTEMEL EKİPMANLAR
Elektrik altyapı hizmetleri ve dağıtım ağları	Transformatörler, büyük ve küçük kondansatörler, şalterler, voltaj düzenleyiciler, sıvı dolgulu kablolar, devre kesici anahtarlar, aydınlatma balastları
Endüstriyel tesisler , alüminyum, bakır, demir ve çelik ergitme, çimento üretimi, kimyasal üretimi, plastikler, sentetikler ve petrol saflaştırma.	Transformatörler, büyük ve küçük kondansatörler, güç faktörü düzeltme birimleri,ısı iletim sıvıları, hidrolik sıvılar, voltaj düzenleyiciler, sıvı dolgulu kablolar, devre kesici anahtarlar, aydınlatma balastları
Belediyeler , su arıtma ve dağıtım ağları, atık su arıtma tesisleri ve sokak aydınlatması	Vakumlu pompalar, dalgıç pompalar, küçük kondansatörler, güç faktörü düzeltme birimleri
Hayvan yetiştiriciliği , mandıra/sağımhaneler,kırpma ahırları	Büyük ve küçük kondansatörler, güç faktörü düzeltme birimleri, dalgıç pompalar
Demir yolu sistemleri	Transformatörler, büyük kondansatörler, voltaj düzenleyiciler, devre kesici anahtarlar
Yer altı madenciliği	Transformatörler, büyük kondansatörler, güç faktörü düzeltme birimleri, hidrolik sıvılar, voltaj düzenleyiciler, devre kesici anahtarlar
Askeri tesisler	Transformatörler, büyük ve küçük kondansatörler, voltaj düzenleyiciler, devre kesici anahtarlar, aydınlatma balastları, hidrolik sıvılar
Büyük binalar , ikamete ayrılmış yerler, ticaret, eğitim ve sağlık amaçlı tesisler	Küçük kondansatörler, devre kesici anahtarlar, aydınlatma balastları
Araştırma laboratuvarları	Vakumlu pompalar, aydınlatma balastları, küçük kondansatörler, devre kesici anahtarlar
Elektronik ürün imalatı	Vakumlu pompalar, aydınlatma balastları, küçük kondansatörler, devre kesici anahtarlar

Çeşitli uygulamalarda kullanılan PCB' lerin kaynağının bilinmesi PCB' lerin veya PCB içeren maddelerin yönetimi için faydalı bilgilerin belirlenmesinde önemli olabilir. Kapalı ve yarı kapalı uygulamalarda PCB karışımlarının ticari isimleri, etikette yer alması ya da imalatçının belirtmesi durumunda PCB tespitini yapmak için faydalı olabilir. Açık uygulamalarda ise, etiketlerin ve yazılı göstergelerin olmaması durumunda genellikle PCB varlığı için test edilmesi gerekir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

3.5. Poliklorlu Bifenilleri İçeren Atıklar

PCB' lerin üretimi, işlenmesi, dağıtımı ve kullanımı büyük ölçüde yasaklanmış olsa da, PCB içeren atıkları üreten farklı faaliyetler hala mevcuttur. Ayrıca, PCB' lerin belirli kullanımlarına; PCB' lerin yanlışlıkla üretilmesine ve hala çalışır durumdaki ekipmanın içinde bulunan miktara muafiyet tanınmaktadır. Aşağıda PCB atıkları üreten faaliyetlere bazı örnekler Tablo 3.4'de verilmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Tablo 3.4: PCB üretme potansiyeli olan faaliyetler (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

FAALİYETLER	BULUNDUĞU YERLER
Otomatik öğütücü (shredder) kalıntıları, döküntü ^a	Atık depo alanı (evsel ve endüstriyel)
Kimyasal tesislerin kasıtsız üretimi	Endüstriyel atık depolama alanları Endüstriyel atık su akıntısı
Deniz tarama	Taranan su kütlesi ve dip çamuru
Taşıma esnasındaki dökülmeler ^b	Atık depo alanlarının yakınındaki toprak veya su; sanayi siteleri ve atık depo alanları arasındaki yollar
Kazalar/ yangınlar	yangınlar Enerji dağıtım şebekeleri (örneğin, transformatörler) Sanayi siteleri Yanan binalardan kalan malzemeler
Vakumlu pompa soğutma suyu veya kondensat (nem)	Su deşarj noktaları ve sızıntı
Zemin ve ekipman temizlemeden kaynaklanan atıklar	Düzenli/ vahşi atık depo alanları
Ekipman onarımı veya kullanım dışı bırakılması	Onarım atölyesi zemini Atık bertaraf sahaları Ekipman onarımı veya kullanım dışı bırakılması Sanayi tesisi zemini
Bina yıkımı	Atık deposu Atık boşaltım alanları
Çeşitli geri dönüşüm işlemleri Yağın yeniden kullanımı	Ekipmanda yeniden kullanılan yağ Sanayi tesisleri Pestisit üretimi Arap sabunu üretimi Doğal gaz boru hatları (kompresörlerden) Otomobil servis istasyonları

3.6. Poliklorlu Bifenillerin İçeren Atıkların Bertarafı

1.Yakma: Yakma işlemi, katı ve sıvılardaki organik kirleticileri, bu bileşenleri buharlaştırmak ve yok etmek üzere, yüksek ısı kullanarak bertaraf etme işlemidir.

2. Kimyasal Dehalojenasyon yada Deklorinasyon (BCD) : Bu yöntemde, organik moleküllerden PCB klor atomlarını ayırmak amacıyla, kimyasal tepkimelerden yararlanır. Bu yöntem genellikle mobil bir teknoloji olarak kullanılır ve hem PCB ile kirletilmiş ekipmanların arındırılmasında (Örneğin: transformatörler), hem de PCB ile kirletilmiş toprak ve dip çamurlarının arındırılmasında etkili ve diğerlerine kıyasla daha ucuz olan alternatif bir teknolojidir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

3. Sodyum İndirgenmesi ile PCB Sıvılarının Bertarafı: Bu yöntemdeki kimyasal prensip, sodyum klorür (NaCl) ve klor içermeyen bir organik molekölü açığa çıkarmak için, C-Cl birleşimini ayırmaktır. Arıtma sürecinden kalan artıklar sodyum tuzları ile çeşitli aromatik, halojen olmayan hidrokarbonları içerir.

Organik yan ürünler arıtım sonrasında geri kazanılabilir. (Örneğin: enerji kazanımı). İnorganik yan ürünler (sisteme baştan eklenen sodyum fazlası ile birlikte) genelde geri kazanılır ve uygun şekilde bertaraf edilir.

4. Bioremediyasyon: Bu proses transformatör ve kondansatör gibi kapalı uygulamaların temizlenirken açılıp toprağa ve sucul fauna bırakılmasından sonra bu bölgelerin temizlenmesi için kullanılır. Bioremediyasyonda toprağı kirleten organik kimyasal bileşigi yani PCByi parçalamak için mikro-organizmalar kullanılır. Bu prosesteki önemli olan bioremediyasyon prosesine uygun olan organizmayı tespit etmektir. Ayrıca uygulamanın başarılı olması için toprağın nem içeriğinin, sıcaklığın, oksijen seviyesinin ve yiyecek kaynağının etkilerinin anlaşılması gerekir. Yerinde (in-situ) bioremediyasyon, kirliliğın olduğu bölgede yerin altında metodların kullanılmasıdır. Kazma ve taşıma sonrası (Ex-situ) bioremediyasyonda ise kirlenmiş toprak veya dip çamurunun sucul fauna ya da suyun bulunduğu yerden çıkartılıp yüzeyde arıtmaya çalışılmasıdır.

5. Desorpsiyon: Toprak için kullanılabilecek bir diğer metottur. Katı parçacıklara yapışmış ya da absorblanmış tehlikeli organik maddeyi buharlaştırmak için termal geri bırakıcılar kullanılır. Daha sonra katı maddeyi arındırabilmek için diğer sistemlere gerek duyulmaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

6. Solidifikasyon (Katılaşma) ve Stabilizasyon: Bu metod tehlikeli atık içindeki toksik maddenin çözünürlüğünü ve hareketini genellikle fiziksel olarak kontrol altına alarak yapılmasına dayanır.

Diğer teknolojiler, süperkritik oksidasyon, elektrokimyasal oksidasyon, erimiş metal prolizi, erimiş tuz oksidasyonu, katalitik hidrojenleme, ultrasonik teknoloji, ileri oksidatif prosesler olarak sıralanabilir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

3.7. Türkiye’de Poliklorlu Bifenillerin Yasal Mevzuatı

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 terk edilmiş 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 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Küresel nitelikli olan bu anlaşma ile insan sağlığını ve çevreyi Kalıcı Organik Kirleticilerden korumak amacıyla sözleşmeye taraf bir ülke olarak Türkiye’nin 7. madde kapsamında bir Ulusal Uygulama Planı (NIP) geliştirmesi ve yürütmesi yükümlülüğü ortaya çıkmıştır. Bu sözleşmede Kalıcı Organik Kirleticiler

Maddelerle ilgili olmak üzere PCB' lere ilişkin yasaklamalar da getirilmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Ülkemizde PCB'lerin yasal düzenlemelerine ilişkin dört yönetmelik bulunmaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

1. “ Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelik”, Resmi Gazete tarih: 26 Aralık 2008 sayı: 27092
2. “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete tarih: 14 Mart 2005 sayı: 25755;
3. “ Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete tarih:30 Temmuz 2008 sayı: 26952;
4. “ Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete tarih: 08 Haziran 2010 sayı: 27605;
5. “Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete tarih:22 Temmuz 2006 sayı: 26236;
6. “Poliklorlu Bifenil ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik”, Resmi Gazete tarih: 27 Aralık 2007 sayı: 26739;

3.8. Poliklorlu Bifenillerin Analizi

PCB analizleri basit PCB testleri, tespit kitleri ve diğer cihazlar ile ve laboratuvar analitik testleri ile yapılabilmektedir. Bu bölümde laboratuvar analitik testleri hakkında genel bilgi verilecektir.

Laboratuvar analitik testlerini sadece konusunda uzman kişilerce yapılmalıdır. Alınan su, hava, toprak ve dip çamuru numuneleri, bünyesinde PCB yanında pek çok kirlilik barındırdığı için öncelikle amaca uygun yöntemlerle ekstraksiyon (özütleme) yapılmalıdır. Amerikan Çevre Koruma Ajansı'nın (U.S. EPA) bu konuda pek çok dokümanı bulunmaktadır. Bu dokümanlarda analiz yöntemleri detaylı olarak açıklanmaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

PCB'lerin su, toprak ve dip çamurundan ekstraksiyon ve analizi için aşağıda listelenen metodlar takip edilebilir:

- Sıvı numunelerdeki PCBlerin ekstraksiyonu için: EPA Method 3535A Solid Phase Extraction-SPE (Ocak 1998): Sıvı numunelerden ekstraksiyon diski kullanılarak PCBlerin belirlenen bir çözücüye aktarılması,
- Katı numunelerdeki PCBlerin ekstraksiyonu için: EPA Method 3540C Soxhlet Extraction (Aralık 1996): PCB içeren katı numunelerin gaz kromatograf (GK) ile ölçümü öncesi Soxhlet aparatı ile ekstraksiyonu,
- Oluşan ekstraktlerin PCBler dışındaki analizi etkileyecek kimyasallardan arındırılması için: EPA Method 3630C Silica Gel Cleanup (Aralık 1996): Numunelerin GK ile ölçümü öncesi temizlenmesi,
- PCB'lerin analizi için: EPA Method 8082A PCBs by Gas Chromatography (Kasım 2000): Numunelerin Gaz Kromatografisi/Elektron Yakalama Dedektörü ile ölçümü sahada
- PCBler ile kirlenmiş bölgelerin kabaca belirlenmesini sağlayabilmek için: EPA Method 9078 Screening Test Method for Polychlorinated Biphenyls in Soil: PCBlerin katı numunelerde eleme amacıyla sahada kabaca DEXSIL L2000 PCB/Klor Çözümleyici ile ölçümü.

Testler neticesinde elde edilen PCB özütlü numunelere ait sonuçların elde edilmesi için işlemin devamında kullanılacak uygun ölçüm yönteminin belirlenmesi gerekmektedir. Ölçüm maliyeti test sonucunun niteliğine ve niceliğine bağlıdır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

3.9. Poliklorlu Bifenillerin Birikimi ve Taşınımı

PCB'ler, atık veya halen kullanılmakta olan ekipmanlardan doğaya sızılmaktadırlar. En önemli özellikleri doğada kolay bozunmadığından kalıcı olmalarıdır. Doğada, en çok biriktiği toprak ve sedimanda yarılanma süreleri ortalama 57 yıldır (500000 saat).

Fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle hava, su ve toprakta farklı derecede birikirler. Kirlenmiş bölgelerde, PCB' lerin su yerine toprak veya havayı tercih etmesinden dolayı etkileşim devam etmekte ve PCB' ler doğada taşınarak tehlike oluşturmaya devam etmektedirler. Hava yoluyla uzun mesafelere taşınabilmektedirler (İmamoğlu, 2009).

Yağ dokusunu tercih etmelerinden dolayı giderek daha yüksek derişimlerde canlılarda birikirler. Tablo 3.5'te PCB' lerin canlı yağ dokusunda birikimi verilmiştir.

Tablo 3.5: Canlı yağ dokusunda PCB birikimi(İmamoğlu, 2009).

Canlı Cinsi	Yağ Dokuda PCB birikimi
Zooplankton	0,123 ppm
Fitoplankton	0,0025 ppm
Martı Yumurtası	124 ppm
Küçük Balık	1,04 ppm
Büyük Balık	4,83 ppm

PCB' lerin yüksek klor içeren karışımlarının özellikle ağır yağlar olmalarından dolayı sızma veya suya karışma sonrasında toprak veya sedimana yapışmaktadırlar. PCB içeren ekipmanların bulunduğu ortamlarda, özellikle eskimiş veya sızdırmakta olan ekipmanlar varsa, toprak kirliliği olması ihtimali çok yüksektir (İmamoğlu, 2009).

PCB bileşiklerinden özellikle düşük klorlu olanlar (1-4 klorlu bibefiniller) yarı uçucu organikler sınıfına girmektedir. Kirlenmiş sahalardan, bertarafı uygun yöntemlerle yapılmamış atıklardan, uygun koşullarda saklanmamış stoklardan ve diğer kaynaklardan PCB' ler önemli miktarlarda havaya karışabilir. Çeşitli klorlu organiklerin uygun olmayan koşullarda yakılması sonucu istemsiz olarak da üretilebilirler (İmamoğlu, 2009).

PCB' lerin çevredeki dağılımları büyük ölçüde çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su dağılım katsayısı (Kow) ve organik karbon dağılım katsayısı (Koc) ile belirlenmektedir.

Pek çok kirlenici için olduğu gibi PCB bileşiklerinin ekosistemlerdeki taşınım mekanizmalarının ortaya çıkarılmasında da çok sık kullanılan bir parametre olan toprak bölümlenme katsayısı (Koc) dır, Özellikle PCB' lerin su kütlesi ve askıda katı maddeler arasındaki bölümlenme oranlarını ifade eden adsorbsiyon bölümlenme katsayılarının tahmini ve kirlenmiş topraklardaki bitkilerin alt yüzeyindeki konsantrasyonların tahmini gibi modelleme konularında kullanılan bir büyüklüktür. Tablo 3.6'da PCB' lerin Koc değerleri verilmiştir.

Tablo 3.6: PCB' lerin Koc değerleri (ATSDR, 2000).

PCB ÇEŞİTLERİ	Log Koc Değerleri
PCB 77	4.41–5.75 ^b
PCB 138	5.21–7.3 ^b
PCB 153	4.75–7.68 ^b
PCB 169	6.60 ^b
PCB 180	5.78–6.9 ^b

Koc, kimyasalın toprak veya sedimanda bulunan organik karbon üzerine adsorplanma potansiyelini gösterir. Oktanöl/su bölümlenme katsayısı Kow ise kimyasalın sudan lipide geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır. Tablo 3.7 PCB' lerin Kow değerleri verilmiştir.

Tablo 3.7: PCB'lerin Kow değerleri (ATSDR, 2000).

KISALTMA	BİLEŞİK ADI	CAS-No	Kow ⁵
PCB 28	2,4,4'-Triklorobifenil	16606-02-3	416869.38
PCB-31	2,4',5-Triklorobifenil	7012-37-5	489778.82
PCB 44	2,2',3,5'-Tetraklorobifenil	41464-39-5	645654.23
PCB 52	2,2',5,5'-Tetraklorobifenil	35693-99-3	1230268.77
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentaklorobifenil	37680-73-2	6309573.44
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentaklorobifenil	31508-00-6	13182567.39
PCB 138	2,2',3,4,4',4',5-Hekzaklorobifenil	35065-28-2	27542287.03
PCB 149	2,2',3,4',5',6-Hekzaklorobifenil	38380-04-0	19054607.18
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil	35065-27-1	56234132.52
PCB 170	2,2',3,3',4,4',5-Heptaklorobifenil	35065-30-6	83176377.11
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklorobifenil	35065-29-3	87096358.99
PCB 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaklorobifenil	35694-08-7	263026799.2

3.10. Poliklorlu Bifenillerin Sağlık Üzerine Etkileri

Aromatik yapıları, klor içermeleri, vücutta birikim yapmaları nedeni ile PCB'lerin riskli kimyasal maddeler olduğunu söylemek mümkündür. Bununla birlikte tamamen kapalı sistemlerde kullanıldığında insanlar üzerinde ve çevrede olumsuz etkileri bulunmayabilir. Olumsuz etkileri; PCB ile kirlenmiş yiyecek ve içeceklerin tüketilmesi, PCB'li ortamlarda bulunulması, koklanması, yutulması veya deriyle teması halinde ortaya çıkmaktadır. Uygun olmayan ve tam yanmanın sağlanamadığı koşullarda yakıldıklarında ortaya çıkan yanma ürünleri furanlar ve dioksinler PCB'ler den daha zararlı etki yaratmaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

İnsanların konsantre PCB bileşiklerine kaza yolu dışında maruz kalabilecekleri oldukça az yol mevcuttur. En yaygın maruziyet yolları; besinler, yüzey toprakları, içme suyu ve yer altı suyu, kapalı ortam ve çalışma yerleridir. Yağlı beslenme, süt ve süt ürünleri ve balık tüketimi PCB maruziyetinin ana kaynağını oluşturmaktadır. Maruziyet başlıca oral, deri ve inhalasyon yoluyla oluşmaktadır. PCB' lere toplam günlük insan maruziyetinin %90'dan fazlasının süt ürünleri, kırmızı et ve balık gibi besinlerle oluştuğu bilinmektedir.

Bu maddeler insanların yağ dokularında birikme özelliğine sahiptirler ve çoğunlukla doğası gereği anne sütüyle atılım yollarından biri olması özellikle yeni doğanlar açısından risk taşımalarına neden olabilir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Dünya tarihinde PCB'lere maruziyeti artıran iki büyük kaza olmuştur. Bunlardan birincisi Japonya'da 1968 yılında, Kenoklor 400 ile kontamine olmuş besinlerin tüketilmesi ile 1863 kişinin etkilendiği Yusho Kazası'dır. Kazada görülen en belirgin akut toksisite semptomu kloraknedir. Bunun yanı sıra göz kapaklarında şişme, tırnaklarda ve deride renk değişimi, bulantı kusma gözlenmiştir. Kazaya bağlı açıklanan ölüm sayısı 149 olarak bildirilmiştir. Hastaların ölüm nedenleri, mide kanseri, karaciğer kanseri, akciğer neoplazması olarak açıklanmıştır. Diğer bir kaza da 1979 yılında Tayland'da ısı transfer ortamı olarak kullanılan PCB'ler ile kontamine olmuş besinlerin tüketilmesi ile meydana gelen ve 2061 kişinin etkilendiği Yu-Cheng Kazası'dır. Kazada görülen klinik belirtiler ve latent süre Yusho Kazası ile benzerlik taşımaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Biyolojik birikim yapabilme özellikleri ve toksisitelerinden ötürü PCB'lerin pek çok amaç doğrultusundaki kullanımı 1970'li yılların başlarından bu yana ülkelerin büyük çoğunluğunda sınırlandırılmış veya yasaklanmıştır.

Türkiye'de PCB'lerle ilgili yağ, anne sütü ve yağ doku (adipoz) üzerinde yapılan toksikolojik çalışmalarda, literatürdeki diğer ülke verileri ile karşılaştırıldığında ortalamaların genel olarak altında, ancak ölçülebilir düzeyde PCB varlığı tespit edilmiştir.

Türkiye'de yapılan çalışmalar sonucunda, insanlardaki dioksin-benzeri PCB' ler tarafından oluşturulan kontaminasyonun genellikle endüstrileşmiş ülkelerde saptanan düzeyden daha düşük olduğu belirlenmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Ayrıca, PCB' li maddelerin akarsu, göl, v.b. yerlere boşaltılmaları sonucu balıklarda birikim yaptığı, balıkların tüketilmesi sonucunda PCB' ler vücutta özellikle yağ dokusunda biriktiği ve yukarıda belirtilen rahatsızlıkların yaşandığı belirlenmiştir.

Telli-Karakoç ve ark. (2002) İzmit körfezinden elde edilen deniz suyu ve midyelerde özellikle non-orto PCB bileşiklerinin varlığına dikkat çektikleri çalışma çevre örneklerinde Türkiye'deki ilk ve önemli bir çalışma olarak dikkati çekmektedir. Erdoğan ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada Kahramanmaraş'ın baraj gölündeki balıklarda ve Coelhan ve Barlas (2006) tarafından yapılan çalışmada ise Marmara denizindeki çeşitli balık türlerinde ölçülebilir miktarda PCB'ler olması bu kirleticilerin yaygınlığına işaret etmektedir. Ayrıca, yapılan araştırmalar sonucunda PCB'lerin uygun olmayan koşullarda yakılması sonucu açığa çıkan gazlara maruz kalındığında derinin, sinir sisteminin, sindirim sisteminin ve solunum sisteminin olumsuz yönde etkilendiği belirlenmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Özellikle PCB'li trafoların bakım, onarım işlerinin yapıldığı çalışma ortamlarında, binaların elektrik tesisatlarında ve elektrik üretim sistemlerinde ve atık depolama alanlarında çalışan işçilerin ve bunlara yakın alanlarda yaşayan halkın bu maddeye daha yüksek oranda maruz kaldıkları belirlenmiştir.

İşçiler üzerinde yapılan çalışmalar PCB'nin akciğerler, burun ve diğer solunum organlarında irritasyona (tahriş), gastrointestinal rahatsızlıklara, kan ve karaciğerde değişiklikler ve depresyona neden olduğunu ortaya koymuştur (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Son on yılda PCB bileşiklerinin vücudun doğal hormonları gibi davranarak endokrin sistemi üzerine etkili oldukları ve bunun sonucunda üreme sistemi üzerinde yarattığı toksik etkiler dikkati çekmektedir. Her ne kadar PCB'lerin üreme üzerindeki etki mekanizmaları tam olarak açıklanamamışsa da özellikle erkek üreme sistemi üzerindeki etkileri bu konuda araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Tüm dünyada giderek azalan sperm sayısı ve kalitesi gibi etkilerden PCB bileşiklerinin de içinde bulunduğu ksenoöstrojen olarak adlandırılan bir grup kimyasal sorumlu tutulmaktadır. Ayrıca kadınlarda görülen endometriozisin sorumlularından biri olarak gene PCB bileşikleri gösterilmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

Dünya Sağlık Örgütü Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC) 1987 yılından günümüze PCB'lerin insanlarda karsinogenik etkili olduğunu varsaymakta ve PCB

bileşiklerini 2A ‘İnsanlarda Karsinojenik Etki Olasılığı Bulunanlar’ grubunda değerlendirmektedir. Diğer yandan EPA (1996) PCB’lerin ‘muhtemel insan karsinojenleri’ olduklarından şüphelenmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

EPA, bir litre içme suyunda ki PCB sınır değerini 0.0005 mg/L olarak belirlemiştir. 1 pound (libre) gram’ dan fazla PCB’ nin çevreye dökülmesi, atılması ve ya kazayla çevreye geçmesi halinde bu durum EPA’ya bildirilmek zorundadır. Yiyecek ve İlaç Birliği (FDA-The Food and Drug Administration) yumurta ve süt gibi günlük besinler, balık ve kabuklu deniz hayvanları, kırmızı ve beyaz et parçalarının milyonda 0,2-3 ppm ’den fazla PCB olmaması gerektiğini bildirmiştir (ATSDR, 2001).

PCB’lerin kalıcı organik kirletici olarak sınıflandırılmalarına neden olan 4 temel özelliği mevcuttur. Bunlar;

1. Yüksek oranda toksiktir, yani çevre ve insan sağlığı için zararlı ve tehlikelidir.
2. Kalıcı, doğada ve bulundukları yerlerde daha az zararlı formlarına dönüşmeleri için oldukça uzun süre geçmesi gerekmektedir.
3. Kullanıldıkları bölgelerde kolayca buharlaşabilme ve atmosferde uzun mesafeler boyunca taşınabilme özelliğine sahiptir. Ayrıca atmosfer aracılığıyla sulara karışmakta, tatlı ve tuzlu suların hareketi ile (yer altı suları da dahil) taşınmaktadırlar. Sonuç olarak, dünya üzerinde hiç kullanılmadıkları, yerleşim bulunmayan ve insanlara çok uzak bölgeler dahil oldukça yaygın bir dağılım göstermektedir.
4. PCB’ler organizmalarda özellikle yağ içeren dokularında birikim yapma ve karasal ve sudaki besin zincirleri boyunca aktarılma eğilimine sahiptir.

Sonuç olarak, dünya üzerinde hiç kullanılmadıkları, yerleşim bulunmayan ve insanlara çok uzak bölgeler dahil oldukça yaygın bir dağılım göstermektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009).

4. POLİAROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)

4.1. Poliaromatik Hidrokarbonların Tanımı ve Yapısı

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH' lar) organik moleküllerin genellikle büyük ve çeşitli sınıflarından meydana gelmektedir. Bu bileşikler iki ya da daha fazla aromatik halka içerir ve karbon ve hidrojen atomlarından oluşur. PAH' ların fiziksel ve kimyasal özellikleri onların aromatik halkalarının sayılarına, molekül ağırlıklarına ve birleşik elektron sistemlerine bağlı olarak belirlenir.

İki ya da daha fazla benzen halkasının birleşmesiyle meydana gelen bu bileşikler den iki halkalı olanı naftalin, üç halkalı olanları antrasen, fenantren ve halka sayısı daha fazla olan poliaromatik hidrokarbonlar da kendilerine özgü adlarla ifade edilirler (Harold ve diğ., 1998; Kim ve diğ., 2001)

Poliaromatik hidrokarbonlar, bilinen bütün çevresel olaylardaki başlıca organik kirleticilerdendir ve geniş bir çevreye dağılmış olmalarından dolayı oldukça önemlidirler. Bu bileşiklerin fazlalığı çevresel kaygılara neden olmaktadır. Poliaromatik hidrokarbonların esas kaynakları yanmanın tam olmaması, eksoz gazları, organik maddelerin diagenetik prosesleri, orman yangınları ve mikrobiyolojik sentezler ya da dönüşümlerdir (Pensado ve diğ., 2005; Barranco ve diğ., 200; Moret ve diğ., 2000).

Poliaromatik hidrokarbonların molekül ağırlıkları geniş bir aralıkta bulunur ve kanserojenik etkileri buna bağlı olarak değişir. Kesin olmamakla birlikte, molekül ağırlıkları 216 Da dan daha düşük olan PAH' lar kanserojenik özelliğe sahip değilken daha büyük molekül ağırlığına sahip olanlar kanserojenik özelliğe sahiptir. Molekül ağırlığı 252 Da olan benzo[a]piren mutajenik ve kanserojenik özellikte olduğu bilinmektedir (Pensado ve diğ., 2005).

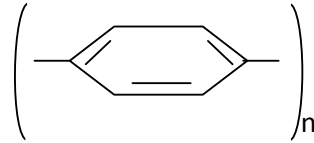
Tablo 4.1’ de İnsanlar için Genotoksik ve Kanserojenik ihtimali Olan Poliaromatik Hidrokarbonlar verilmiştir.

Tablo 4.1: İnsanlar için genotoksik ve kanserojenik ihtimali olan Poliaromatik Hidrokarbonlar (Moret ve diğ., 2000).

Benzo[a]antrasen	Benzo[a]piren	Dibenzo[ah]piren
Benzo[b]floranten	Krizen	Dibenzo[ai]piren
Benzo[j]floranten	Cyclopenta[cd]piren	Dibenzo[al]piren
Benzo[k]floranten	Dibenzo[ah]antrasen	Indenol[1,2,3-cd]piren
Benzo[ghi]perilen	Dibenzo[ae]piren	5-Metilkrizen

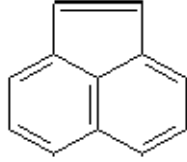
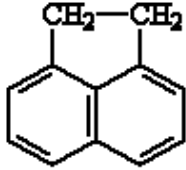
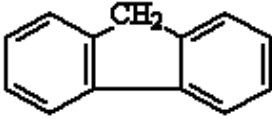
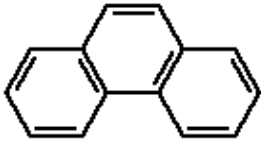
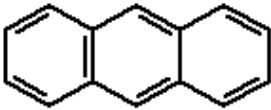
4.2. Poliaromatik Hidrokarbonların Özellikleri

PAH’ lar saf bileşik halinde genellikle renksiz, beyaz veya soluk sarı-yeşil renklere, zayıf güzel bir kokuya sahiptirler. PAH’ ların çoğu yüksek kaynama ve erime noktasına sahiptir ve PAH’ın genel yapısı Şekil 4.1’ de gösterilmektedir. (Fessenden ve diğ., 2000).

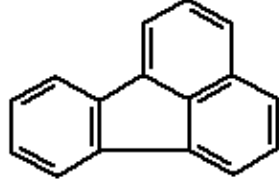
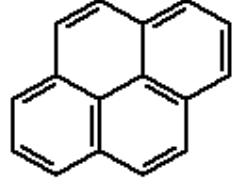
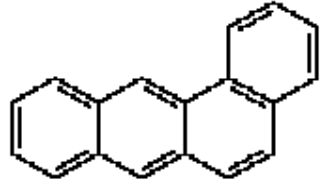
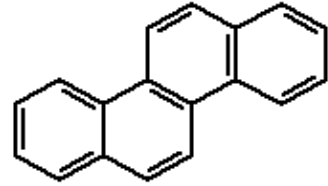
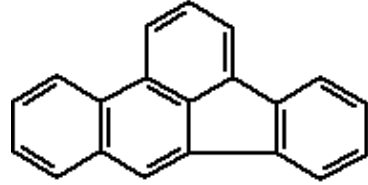


Şekil 4.1: PAH’ın genel yapısı (Fessenden ve diğ., 2000).

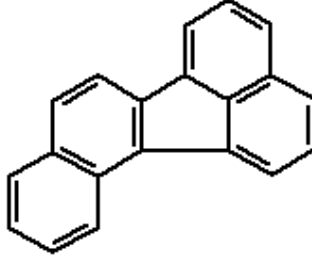
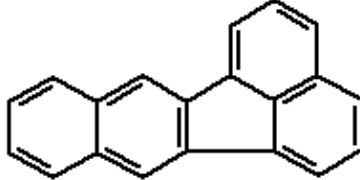
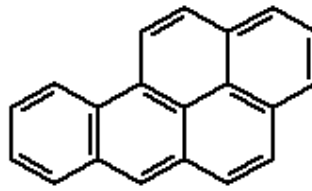
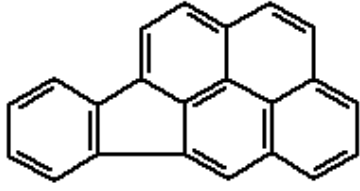
Tablo 4.2: Bazı PAH' ların kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri (Mackay D ve diğ., 1992)

Acenaftilen AceNaftalin Cyclopenta[de]Naftalin Molekül Formülü : C₁₂H₈ Kaynama Noktası °C: 280 Erime Noktası °C: 92 - 93 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 9 x 10⁻¹	
Acenaften 1,2-Dihydroacenaphthylene 1,8-EthyleneNaftalin Molekül Formülü: C₁₂H₁₀ Kaynama Noktası °C: 279 Erime Noktası °C: 95 Buhar Noktası (Pa at 25 °C) 3 x 10⁻¹	
Floren o-Biphenylenemethane Diphenylenemethane 9H-Fluorene 2,2'-Methylenebiphenyl 2,3-Benzidene o-Biphenylmethane Molekül Formülü: C₁₃H₁₀ Kaynama Noktası °C: 295 Erime Noktası °C: 115 - 116 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 9 x 10⁻²	
Fenantren Phenanthrin Molekül Formülü: C₁₄H₁₀ Kaynama Noktası °C: 340 Erime Noktası °C: 100.5 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 2 x 10⁻²	
Antrasen Anthracin ParaNaftalin Molekül Formülü : C₁₄H₁₀ Kaynama Noktası °C: 342 Erime Noktası °C: 216.4 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 1 x 10⁻³	

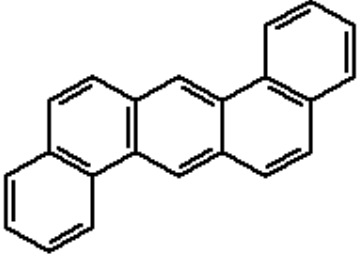
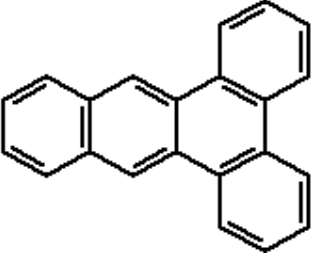
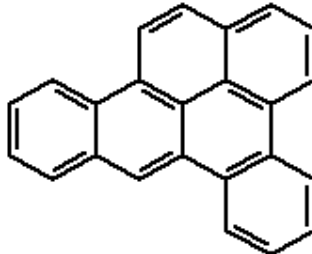
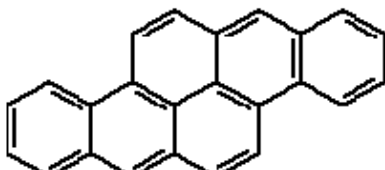
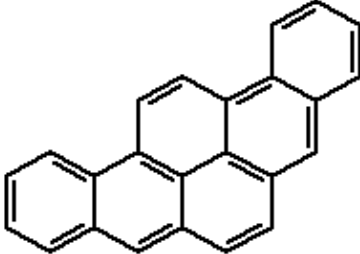
Tablo 4.2 (Devam): Bazı PAH' ların kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri (Mackay D ve diğ., 1992)

Florenten Benzo[jk]fluorene 1,2-(1,8-Naftalindiyl)benzene Benz[a]acenaphthylene 1,2-Benzoacenaphthylene Molekül Formülü : C₁₆H₁₀ Kaynama Noktası °C: 375 Erime Noktası °C: 108.8 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 1.2 x 10⁻³	
Piren Benzo[def]phenantren Piren Molecular formula: C₁₆H₁₀ Kaynama Noktası °C: 393 Erime Noktası °C: 150.4 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 6.0 x 10⁻⁴	
Benz[a]antrasen 1,2-Benzantrasen 1,2-Benzanthrene Benzo[b]phenantren 2,3-Benzophenantren Tetraphene Naphthantrasen Molekül Formülü : C₁₈H₁₂ Kaynama Noktası °C: 400 Erime Noktası °C: 160.7 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 2.8 x 10⁻⁵	
Krizen Benzo[a]phenantren 1,2-Benzophenantren Molekül Formülü : C₁₈H₁₂ Kaynama Noktası °C: 448 Erime Noktası °C: 253.8 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 5.7 x 10⁻⁷	
Benzo[b]Florenten 3,4-Benz[e]acephenanthrylene Benzo[b]Florenten Benzo[e]Florenten 2,3-BenzoFlorenten 3,4-BenzoFlorenten Molekül Formülü : C₂₀H₁₂ Kaynama Noktası °C: 481 Erime Noktası °C: 168.3 Buhar Basıncı (Pa at 20 °C) 6.7 x 10⁻⁵	

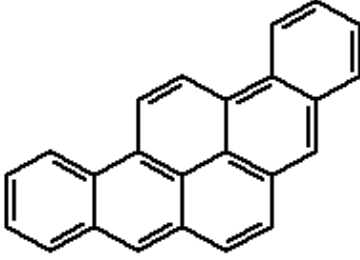
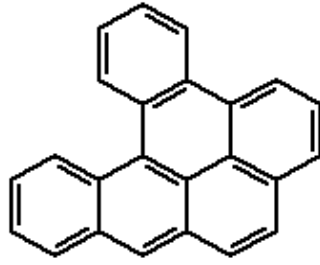
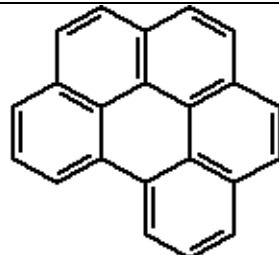
Tablo 4.2 (Devam): Bazı PAH' ların kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri (Mackay D ve diğ., 1992)

Benzo[j]Florenten 7,8-BenzFlorenten Benzo[l]Florenten 10,11-BenzFlorenten Dibenzo[a,jk]fluorene Molekül Formülü : C²⁰H¹² Kaynama Noktası °C: 480 Erime Noktası °C: 165.4 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 2.0 x 10⁻⁶	
Benzo[k]Florenten 11,12-BenzFlorenten 8,9-BenzFlorenten 2,3:1',8'-Binaphthylene Dibenzo[b,jk]fluorene Molekül Formülü : C²⁰H¹² Kaynama Noktası °C: 480 Erime Noktası °C: 215.7 Buhar Basıncı (Pa at 20 °C) 5.2 x 10⁻⁸	
Benzo[a]Piren Benzo[def]Krizen 3,4-BenzPiren 6,7-BenzPiren 1,2-BenzPiren 4,5-BenzPiren Molekül Formülü : C₂₀H₁₂ Kaynama Noktası °C: 496 Erime Noktası °C: 178.1 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 7.0 x 10⁻⁷	
Indeno[1,2,3-cd]Piren 1,10-(1,2-Phenylene)Piren 1,10-(o-Phenylene)Piren o-PhenylenePiren 2,3-(o-Phenylene)Piren 2,3-PhenylenePiren Molekül Formülü : C₂₂H₁₂ Kaynama Noktası °C: 536 Erime Noktası °C: 163.6 Buhar Basıncı (Pa at 20 °C) 1.3 x 10⁻⁸	

Tablo 4.2 (Devam): Bazı PAH' ların kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri (Mackay D ve diğ., 1992)

Dibenz[a,h]antrasen 1,2:5,6-Benz[a]antrasen 1,2:5,6-Benzantrasen 1,2,5,6-Dibenzoantrasen Molekül Formülü : C₂₄H₁₄ Kaynama Noktası °C: 524 Erime Noktası °C: 266.6 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 3.7 x 10⁻⁸	
Dibenz[a,c]antrasen Benzo[b]triphenylene 1,2:3,4-Dibenzantrasen 2,3-Benztriphenylene Molekül Formülü : C₂₄H₁₄ Kaynama Noktası °C: 518† Erime Noktası °C: 205 - 207† Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 1.3 x 10⁻⁹	
Dibenzo[a,e]Piren Naphtho[1,2,3,4-def]Krizen 1,2:4,5-DibenzoPiren Molekül Formülü: C₂₄H₁₄ CAS Registry No.: 192-65-4 Kaynama Noktası °C: 592 Erime Noktası °C: 244.4 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C)	
Dibenzo[a,h]Piren Dibenzo[b,def]Krizen 3,4:8,9-DibenzPiren Molekül Formülü: C₂₄H₁₄ Kaynama Noktası °C: 596 Erime Noktası °C: 317 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C)	
Dibenzo[a,i]Piren Benzo[rst]pentaphene Dibenzo[b,h]Piren 3,4:9,10-DibenzoPiren 1,2:7,8-DibenzPiren 4,5,8,9-DibenzoPiren Molekül Formülü: C₂₄H₁₄ Kaynama Noktası °C: 594 Erime Noktası °C: 282 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 3.2 x 10⁻¹⁰	

Tablo 4.2 (Devam): Bazı PAH' ların kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri (Mackay D ve diğ., 1992)

Dibenzo[a,i]Piren Benzo[<i>rst</i>]pentaphene Dibenzo[<i>b,h</i>]Piren 3,4:9,10-DibenzoPiren 1,2:7,8-DibenzPiren 4,5,8,9-DibenzoPiren Molekül Formülü: C₂₄H₁₄ Kaynama Noktası °C: 594 Erime Noktası °C: 282 Buhar Basıncı (Pa at 25 °C) 3.2 x 10⁻¹⁰	
Dibenzo[a,l]Piren Dibenzo[<i>def,p</i>]Krizen 2,3:4,5-DibenzoPiren 3,4:8,9-DibenzoPiren 4,5,6,7-DibenzoPiren 1,2:9,10-DibenzoPiren 1,2:3,4-DibenzPiren Molekül Formülü: C₂₄H₁₄ Kaynama Noktası °C: 595 Erime Noktası °C: 162.4	
Benzo[ghi]perilen 1,12-Benzoperilen Molekül Formülü: C₂₂H₁₂ Kaynama Noktası °C: 500 Erime Noktası °C: 277	

PAH' lar ortam sıcaklığında çoğunlukla (%70- 90) partikül madde üzerinde adsorplanır. Hafif PAH' lar, ki bunlar 2- 3 halkalıdır, genellikle kanserojen değildir. Atmosferde kalış zamanları kısa olmasına karşın, PAH taşıyan ufak partiküllerle birlikte uzak mesafelere kadar taşınabilirler ve bu da atmosferde kalış sürelerini uzatır.

PAH' lar azot oksit ve nitrik asit ile reaksiyona girerek PAH' ların nitro türevlerini ve kükürt oksitler ve sülfürik asitle reaksiyona girerek sülfonik ve sülfonik asit formlarını oluştururlar. Nitro PAH' ların oluşumu biyolojik etkileri ve mutajenik aktiviteleri yüzünden özellikle önemlidir (WHO, 1998).

Mobil kaynaklar için benzin ve dizel kullanan araçlarda genellikle düşük moleküler ağırlığa sahip Acenaftilen (ACE), fluoranten (FL) ve fluoren (FLN) bileşikleri yoğundur (Lee ve diğ.,1995).

Trafiğin yoğun olduğu bölgelerde atmosferik benzo(a)Pirene (BaP), karbonmonoksit konsantrasyonları ile önemli ölçüde korelasyon göstermiştir. Her ikisi de eksik yanma ürünüdür (Lee ve diğ.,1995).

Yapılan bir çalışmada kanserejenik PAH' ların birincil kaynaklarını motorlu taşıtlarda kullanılan fosil yakıt kullanımının oluşturduğu ortaya konulmuştur (Dickhut ve diğ., 2000). Örneğin Harrison ve arkadaşları (Dickhut ve diğ., 2000) tarafından İngiltere'nin Birmingham şehrinde yapılan çalışmada toplanan hava numunelerinde %88 BaP'nin trafik emisyonlarından geldiği belirlenmiştir. Otomobil eksozları şehirdeki PAH emisyonlarının önemli bir kaynağıdır (Castellano ve diğ., 2003).

Atmosfere deşarj edilen PAH' ların miktarları artış halindedir, çünkü PAH bileşikleri motordaki vuruntuyu önlemek amacıyla önemli miktarda benzine katkı maddesi olarak ilave edilmektedir (Castellano ve diğ., 2003).

4.3. Poliaromatik Hidrokarbonların Bulunduğu Yerler

PAH'lar, hemen hemen bütün toprak çeşitlerinde bulunabilen kirleticilerdendir. Kömürün pirolizinde, örneğin “gaz kok'u” fabrikasyonundaki gibi ya da kok üretim fabrikalarında oluşurlar ve buralardan çevreye atılan PAH içerikli atık maddeler, toprağa ve sedimentlere karışmakta ve buraların kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu kirleticilerin uzun süreli desorpsiyonu sonucu kaynak suyuna da geçmektedir. Bu nedenle, bu kirleticilerin yerleşim yerlerinden mümkün olduğu kadar temizlenmesi gerekmektedir (Gong ve diğ., 2005a).

PAH'lar hem gıdalarda birikirler hem de çevresel kirleticiler olarak atmosferde doğrudan bulunurlar. Bu yüzden hava, toprak ya da sular da bu maddeler tarafından etkilenmektedir ki bu çok önemlidir. Poliaromatik hidrokarbonlar ile ilgili yapılan

alışmalar, birçok örnekte bu kirleticilerin bulunduğunu ortaya koymuştur (Harold ve diğ., 1998; Kim ve diğ., 2001).

Bu örneklerden bazıları aşağıda verilmiştir.

- Toprakta (kuru ağırlıkta 40–1300 µg/kg)
- Bitkisel sıvı yağlar, margarinler ve tereyağında
- Tütülenmiş et ve balık gibi gıda maddelerinde
- Açıkta satılan balıklarda, tereyağı gibi hayvansal kaynaklı yağlarda, sıvı yağlarda ve çeşitli gıdalarda
- Buğday, avdar, mercimek gibi tahıllarda
- Tahıllardan üretilen gıdalarda, örneğın puding gibi tatlılarda, bisküvilerde, keklerde ve ocuk mamalarında
- Sebzelerde (kuru ağırlıkta 10–20 µg/kg)
- Kuyu (kaynak) suyu gibi içme sularında
- Deniz ve nehir suyunda
- Sigara dumanı ile odun ve kömür dumanında
- Atmosferdeki toz ve partiküllerde
- Petrol ve türevlerinde
- Polietilen kaplarda
- Taş kömürü katranında

Endüstriyel organik maddelerin, boya, ilaç, patlayıcı maddeler, sentetik polimerler v.b. maddelerin % 90'nını aromatik bileşikler oluşturur (Harold ve diğ., 1998; Moret ve diğ., 2000; Pensado ve diğ., 2005; Quiroz ve diğ., 2005).

Dünya sağılık örgütünün (WHO) içme suyundaki maksimum PAH miktarlarını belirlemesi ile bu bileşiklerin izlenmesinde kullanılan analiz tekniklerine özel bir ilgi ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı içilebilir ve atık su arıtma işlemlerinin PAH düzeylerine olan etkileri duyarlı bir şekilde incelenmekte ve bu bileşiklerin sulu ortamlardaki muhtemel kaynaklarına da önem verilmektedir (Barranco ve diğ., 2003; Gong ve diğ., 2005b; Bucu ve diğ., 2003).

4.4. Poliaromatik Hidrokarbon Kaynakları

PAH' lar çevre havasında, yüzey sularında, sedimentlerde, katılarda, yiyeceklerde çeşitli şekillerde bulunabilir. Bu bileşikler atmosfere genel olarak beş ana emisyon kaynağından bırakılmaktadır. Bunlar;

1. Evsel kaynaklar
2. Trafikten kaynaklanan kaynaklar
3. Endüstriyel kaynaklar
4. Tarım faaliyetleri sonucu oluşan kaynaklar
5. Doğal kaynaklar

Isınma ve pişirme amaçlı katı ve fosil yakıt kullanımı evsel kaynakları oluşturur. Düşük molekül ağırlığına sahip olan PAH' lar dizel yakıtlarda tespit edilmiştir. Başlıca endüstriyel kaynaklar çöp yakma ve petrol rafinerileri, kok ve asfalt üretimi, alüminyum üretiminden, demir-çelik üretiminden oluşmaktadır (Masclet ve diğ.,1986).

PAH emisyon kaynakları ve PAH emisyon miktarları WHO' nun Kimya Güvenliğinde Uluslararası Program (IPCS; 1998) tarafından Çevresel Sağlık Kriterleri Monogram'ında gözden geçirilmiştir. IPCS Monogramı'ndaki bazı emisyonlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Endüstriyel proseslerde tam yanmama sonucu oluşan PAH emisyonları, (IPCS, 1998).

Emisyon Kaynağı Tipik Emisyonlar	Profilleri
Fosil yakıt kullanan elektrik santrali	Nap, Phe ve türevleri: PAH' ların %69 – 92 Nap: PAH' ların % 31-25 B(a)P: 0.02 mg/kg yanmış kömür B(e)P: 0.03 µg/kg yanmış kömür B(a)P: 0.1 t/yıl(Almanya) PAH: 0.1 t/yıl Norveç PAH: 11 t/yıl Kanada
Katı Atık Yakma	B(a)P: 0.001 t/yıl (Almanya) PAH: 50 t/yıl (ABD) PAH: 2.4 t/yıl (Kanada)
Alüminyum Üretimi	B(a)P: 0.11 kg/t alüminyum PAH: 4.4 kg/t alüminyum 1000 t/yıl (ABD) 930 t/yıl (Kanada)
Demir Çelik Üretimi	PAH: 34 t/yıl (Norveç) PAH: 19 t/yıl (Kanada)
Dökümhane	PAH: 1.3 t/yıl (Hollanda)
Sinterleme	1.3 t/yıl(Hollanda)

Nap: Naftalin; Phe: fenantren; B(a)P: benzo(a)piren ve B(e)P: benzo(e)piren

Tarımsal alanlarda yakma olayı gerçekleştiğinde atmosfere PAH bırakılmaktadır. Volkanik patlamalar ve orman yangınları ise doğal PAH kaynaklarıdır. Harsrison ve arkadaşları aşağıdaki PAH' ların kaynak işaretleyici olduklarını ileri sürmüşlerdir.

1. Krizenve benzo(k)floranten kömür yakımı için işaretleyicidir.
2. Benzo(g,h,i)piren ve fenantren motorlu araç emisyonları için işaretleyicidir.
3. Phenantren, fluoranten ve piren motorlu yakıtlardan kaynaklanan uçucu PAH' ların kış aylarında kullanılan tuzlar üzerinde adsorblanması ile işaretleyici olmaktadır.
4. Piren, floranten ve fenantren katı atık yakma için işaretleyicilerdir (Harrison ve diğ., 1996).

PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimine bakıldığında ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımından dolayı kışın emisyon miktarında artış olduğu gözlemlenmektedir (Grimmer et al, 1981).

4.5. Poliaromatik Hidrokarbonların Hava, Su ve Toprakta Döngüsü

Atmosfere salınan PAH' lar uzun ve/veya kısa mesafe taşınımıyla kaynaklarından çok uzaklara taşınabilirler. Atmosferden kuru ve yağ çökme olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin üzerine inerler. Yüzey sularında PAH' lar uçuculaşma, fotoliz, oksidasyon, biyobozunma, partikül madde üzerine adsorbsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler. Sedimana karışan PAH' lar yine biyobozunma ve sucul organizmaların bünyesine alınma olaylarıyla giderilirler.

Topraktaki PAH' lar benzer şekilde uçuculaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca topraktaki PAH' lar yeraltı sularına sızarak akiferler vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilirler (ATSDR, 1995; Walker, 2001).

PAH' ların çevredeki dağılımları büyük ölçüde çözünürlük, buhar basıncı, Henry sabiti, oktanol-su dağılım katsayısı (Kow) ve organik karbon dağılım katsayısı (Koc) ile belirlenmektedir. PAH bileşikleri genel olarak suda az çözünmektedirler. Henry sabiti, denge durumunda bir kimyasalın sudaki ve havadaki derişimlerini açıklayan ve bu kimyasalın uçuculuk potansiyeliyle ilgili bilgi veren bir değerdir. Koc, kimyasalın toprak veya sedimanda bulunan organik karbon üzerine adsorplanma potansiyelini gösterir.

Kow kimyasalın sudan lipide geçiş potansiyelini ifade eder ve sucul organizmalar tarafından biyokonsantrasyon olayını açıklamada kullanılır (Esen, 2006). Tablo 4.4 PAH' ların Kow Değerleri ve Koc Değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4: PAH' ların Kow değerleri ve Koc değerleri (ATSDR, 1995).

Bileşik	Log Kow	Log Koc ³
Acenaftilen(ACE)	4,07	1,40
Acenaften (ACT)	3,92	3,66
Floren (FLN)	4,18	3,86
Antrasen (ANT)	4,5	4,15
Fenantren (PHE)	4,6	4,15
Florenten (FL)	5,22	4,58
Piren (PY)	5,18	4,58
Krizen (CHR)	5,91	5,30
Benz[a]antrasen (BaA)	5,61	5,30
Benzo[b]fluorenten (BbF)	6,12	5,74
Benzo[k]fluorenten (BkF)	6,84	5,74
Benzo[a]piren (BaP)	6,50	6,74
Benzo[ghi]perilen (BghiP)	7,1	6,20
Dibenz[a,h]antrasen (DahA)	6,84	6,52
Indeno[1,2,3-cd]piren (I123-cdP)	6,58	6,20

PAH' lar atmosferde gaz fazında veya partiküller üzerine adsorblanmış halde bulunurlar. Bu faz dağılımı, bileşiğin buhar basıncına, atmosferik sıcaklığa, PAH derişimine, bileşiğin partikül madde üzerine adsorplanma eğilimine (Koc) ve partiküllerin yapısına bağlıdır. Genelde iki ve üç halkaya sahip olan PAH bileşikleri (naftalin, acenaften, acenaftilen, anthrasen, floren, fenantren) atmosferde baskın olarak gaz fazında bulunmayı tercih ederler. Dört halkalı PAH bileşikleri (floranten, piren, krizen, benzo(a)antrasen) her iki fazda, beş ve daha fazla halkaya sahip PAH bileşikleri ise (benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perilen) baskın olarak partikül fazında bulunmaktadır (Baek ve diğerleri, 1991).

Partiküller üzerine tutunmuş PAH bileşiklerinin asılı kalma süreleri ve taşınma mesafeleri parçacıkların boyutuna, kuru ve yağ çökelme olaylarıyla süpürülmeleri ise meteorolojik koşullara bağlıdır. Partikül fazındaki PAH' ların yaklaşık %90-95'i 3,3 µm'den küçük parçacıklar üzerindedir. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferdeki kalış süresi yavaş kuru çökelme hızları ve yetersiz yağ çökelme özelliklerinden dolayı birkaç gün veya daha uzundur. Bu sebeple atmosferik partikül fazdaki PAH bileşikleri uzun mesafelere taşınabilmektedirler (ATSDR, 1995).

Gaz fazındaki PAH' ların atmosferdeki bozunma ve dönüşümleri NO_x, N₂O₅, OH, O₃, SO₂ ve peroksiasetilnitrat molekülleriyle girdiği reaksiyonlar ve fotolizle

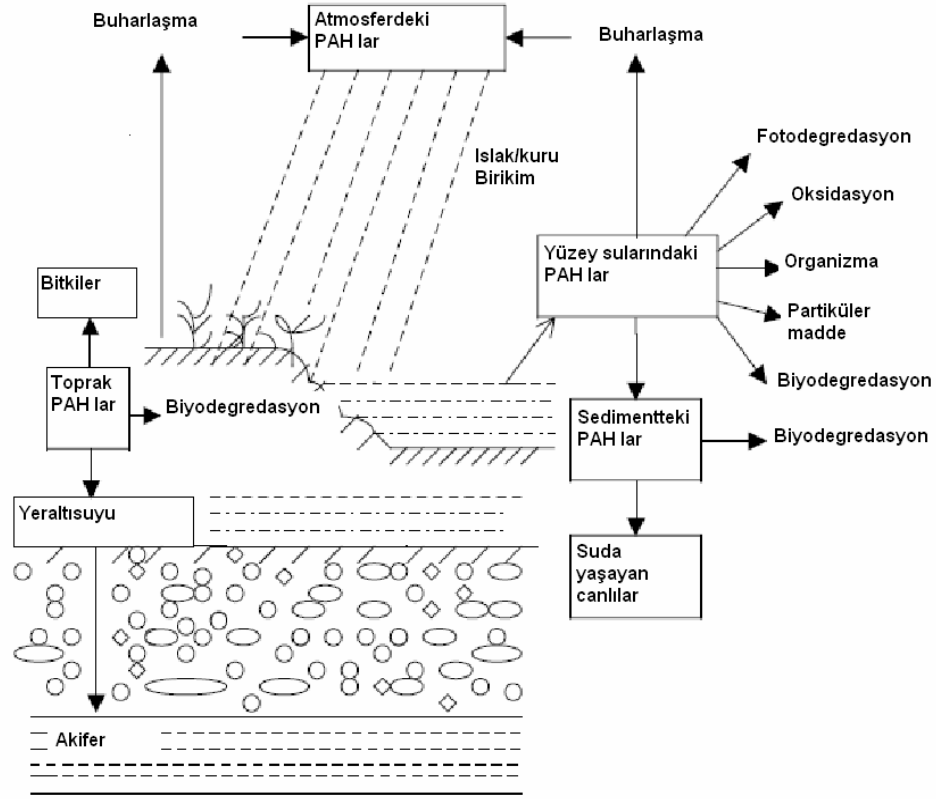
gerçekleşir. Bu reaksiyonların sonucunda oksi-, hidroksi-, nitro- ve hidrokinitro-PAH bileşikleri oluşur. Bu bozunma ürünlerinden bazıları mutajeniktir. O_3 ve peroksiasetilnitratla PAH' ların reaksiyonları sonucunda dion'lar (dione), azot oksitle reaksiyonları sonucunda ise dinitro PAH bileşikleri oluşur. Kükürtdioksitle reaksiyonun ürünü ise sülfonik asit'tir. Gaz fazında PAH' ların en önemli yutağı OH radikalleri ile girdiği reaksiyonlardır (ATSDR, 1995; Halsall ve diğerleri, 2001; Dachs ve diğerleri, 2002).

Partikül fazdaki PAH bileşikleri NO_2 , O_3 ve SO_3 ile girdikleri reaksiyonlar sonucunda farklı bileşiklere dönüşürler. Kirli bir havada partikül fazdaki PAH' ların yok olmasından sorumlu olaylar başta fotoliz ve bunu takiben NO_2 , N_2O_5 ve HNO_3 'le girdikleri reaksiyonlardır (ATSDR, 1995).

PAH bileşiklerinin döngüsünü sırasıyla inceleyecek olursak;

Atmosfere salınan PAH bileşikleri kuru ve ıslak birikimle kara ve su yüzeyine taşınırlar. Su yüzeyine taşınan PAH' ların bir kısmı buharlaşarak tekrar atmosfere geri döner, diğer kısmı fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyona uğrar, bir kısmı canlı bünyesine alınır, bir kısmı suda askıda kalır, geri kalan kısmı da sedimentte birikir. Sedimentte biriken PAH' ların bir kısmı biyolojik olarak bozunur, kalan kısmı da suda yaşayan canlıların bünyesine alınır.

Kara yüzeyine ulaşan PAH' ların bir kısmı da su yüzeyindekiler gibi buharlaşır, bir kısmı biyolojik bozunmaya uğrar, geri kalan kısmı yer altı sularına karışır oradan da akifere ulaşır. Su yüzeyinde PAH' lar için en önemli bozunma prosesleri bakterilerce gerçekleştirilen fotodegradasyon, oksidasyon ve biyodegradasyondur ve suda bulunan PAH' ların sadece %33'ü suda çözünmüş halde bulunmaktadır. Suda çözünmüş halde bulunan PAH' lar en hızlı fotooksidasyonla bozunur; yüksek sıcaklık, oksijen miktarı ve solar radyasyon bu prosesin hızını arttırmaktadır (Eisler, 2000; Rathore ve diğ., 1993). PAH' ların döngüsü Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: PAH' ların döngüsü (Yu, 2005)

4.6. Poliaromatik Hidrokarbonları İçeren Atıkların Bertarafı

Partikül çapı, aerosol partiküllerin atmosferde kalma ve giderilmesini kontrol eden, atmosferik davranışlarını belirleyen önemli bir faktördür PAH'ların bozunması, kirleticinin atmosferde kalma süresi, güneş ışınlarının yoğunluğu, nemlilik ve sıcaklığı da içeren çeşitli sayıda faktöre bağlıdır (Golomb ve diğ., 2001). Kamens ve arkadaşları tarafından (1988) yapılan bir çalışmada PAH türlerinin nem, güneş ışını radyasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bozunduğu belirlenmiştir. Nem, sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu için ortam sıcaklığı indirekt etkiye sahiptir.

Atmosferde PAH' ların başlıca yok olma prosesi OH radikalleri yüzünden bozunma ve OH radikalleri ile bozunma PAH' ların kısa dönem değişikliklerine yol açabilir (Dachs ve diğ. 2002). Örneğin Simcik ve arkadaşları (1997) tarafından yapılan bir çalışmada OH radikalleri yüzünden Michigan Gölü çevresinde PAH konsantrasyonlarında önemli bir azalmanın olduğu görülmüştür. Atmosferdeki gaz

fazındaki PAH' lar için en önemli giderilme mekanizması OH radikalleri ile reaksiyondur. NO₃ radikali ve O₃ gibi diğer foto oksidanlar ile reaksiyonlar oluşurken reaksiyon oranları OH ile olandan önemli ölçüde düşüktür (Halsall ve diğ., 2001).

NO₂, OH radikalleri ve O₃'un atmosferde bulunmaları şehir bölgelerinde PAH' ların bozunma oranlarını etkilerler. Partikül haldeki PAH ile O₃ arasında negatif ilişki kuran çeşitli korelasyonlar şehir atmosferindeki hızlı ozon oluşumunun PAH parçalanmasına yol açabileceğini göstermektedir. Partikül fazdaki PAH ve NO₂ arasında düşük sıcaklıklar sebebiyle birlikte yüksek NO₂ konsantrasyonları ve partikül fazdaki PAH' ların bölüşümü veya yanma kaynaklarından doğan emisyonlar sebebiyle pozitif ilişki olabilir. Sezona bağlı olarak yanma sonucu PAH ve SO₂ konsantrasyonları arasında pozitif ilişki gözlenmiştir (Park ve diğ. 2002).

Yapılan bir model çalışmasında kışın gaz fazdaki phenanthrene yaklaşık olarak %30 oranında ilk 24 saat içinde OH bozulmasıyla giderilmiştir ve OH radikalleri 1,97.105 molekül/cm³ konsantrasyon seviyesindedir. Yirmi dört saat sonunda OH radikali konsantrasyonları azaldığı için bu proses tarafından giderilme oranı azalmıştır (Halsall ve diğ. 2001).

Buharlaşıma, kirlenmiş su yüzeylerinden atmosfere PAH' ların tekrar geçmesinde önemli bir yoldur (Dachs ve diğ. 2002). Ancak atmosferik emisyonlar ve atmosferde hızlı bozunması yüzünden PAH' ların arazi çalışmalarında ölçülmesi genellikle zordur. (Lee ve diğ. 1998).

4.7. Poliaromatik Hidrokarbonların Analiz Teknikleri

PAH' lar, günümüzde hemen hemen her yerde karsımıza çıkmaktadır. Bu yüzden bu kirleticilerin uygun analiz yöntemleri ile tayin edilmesi ve çevremizden mümkün olduğunca uzaklaştırılması için önlemler alınması gerekir.

Bu bileşiklerin analiz edilmeleri için ilk olarak solvent ekstraksiyonu yapılması, elde edilen ekstraktın temizlenmesi ve konsantre edilmesi gerekir. Örneklerin

saflaştırılması ve özellikle ekstraksiyonlar bu organik kirleticilerin analizlerinde en kritik basamaktır. Çünkü bu basamaklardaki kayıplar kantitatif hatalara neden olmaktadır. Örneklerin saflaştırılması ve tanımlanmasındaki duyarlılık geliştirilen metoda bağlıdır. Ayrıca bu metodun yüksek doğruluğu ya da eser analiz sonuçlarının güvenilirliği için birkaç teknik tarafından da doğrulanabilir olması gerekir (Barranco ve diğ. , 2003; Buco ve diğ. , 2003)

PAH' ların tayinleri için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar;

- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) – Fotometrik Dedektör (UV-Vis),
- Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) – Flourimetrik Dedektör (FL),
- Gaz Kromatografi (GC) – Alev İyonlaşma Detektörü (FID),
- Miseller Elektro kinetik Kapiler Kromatografi – Ultraviyole Detektörü (UV)'dir

Biyolojik örneklerdeki PAH' ların analizinde GC-MS de kullanılmaktadır. Ayrıca hem GC ve hem de HPLC tek baslarına bu tür maddelerin tayinlerinde kullanılabilir.

PAH' ların tanımlama sınırının genellikle kilogram başına mikrogram olduğu saptanmıştır. Bu metotların tanımlama yöntemleri spesifik ve kompleks karışımların analizlerinde pozitif ya da negatif hata verebilirler (Anyakora ve diğ., 2005).

4.8. Poliaromatik Hidrokarbonların Sağlık Üzerine Etkileri

PAH' lar, yaklaşık 100 tanesi yaygın çevre kirleticisi olarak tanımlanan ve karbon içeren bileşiklerin eksik yanmasından oluşan bir bileşik grubudur. Dış ortam havasında yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır. Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen PAH' lar gerek deri yoluyla, gerekse solunum yoluyla canlı bünyesine girebilmektedirler. Uluslar arası Kanseri Araştırmaları Ajansı'nın (IARC) yaptığı sınıflandırmaya göre belirli PAH bileşikleri kanserojen ve mutajen olarak belirtilmektedir. PAH' lar başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler. Hayvanlar üzerinde geçmişte yapılan

araştırmalarda ise mutajenik ve kanserojenik etkilerinin yanında farklı zehirli özelliklerinin de olduğu görölmüştür (Castellano ve diğ., 2003).

Laboratuvar hayvanları, Benz[a]antrasen, benzo[a]piren (B(a)P), benzo[b]floranten (B(b)F), benzo[j]floranten, benzo[k]floranten (B(k)F), krizen (CHR), dibenz[a,h]antrasen (DBahA), and indeno [1,2,3-c,d]piren (IND) gibi PAH' ları solumaya maruz bırakıldıklarında, yediklerinde ya da uzun bir süre bu maddeler derilerine temas ettirildiğinde hayvanların vücutlarında tümör oluştuğu belirlenmiştir.

Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (IARC) tarafından potansiyel kanserojen olarak tanımlanan 6 PAH grubu (BaA, BbF, BkF, BaP, DahA ve IcdP) toplam PAH' ların % 19'unu oluştururken bunların da %3'ünü benzo(a)piren oluşturmaktadır (Garban ve diğ. 2002).

PAH' ların kalıcı, biyolojik olarak biriken, kanserojenik ve mutajenik oldukları bilinir. Bu nedenle sürekli toksisite, doğum bozuklukları, canlılarda davranış değişiklikleri gibi ciddi çevresel sağlık problemlerine sebep olabilir. Endokrin sisteminde bozulmalara sebep olduğu için PAH' lara son zamanlarda ilgi artmıştır. Ayrıca PAH, PCB ve pestisit gibi kirleticilerin çevrede beraber bulunmalarının tek başına bulunmalarından daha tehlikeli olduğu belirtilmektedir (Park ve diğ. 2001).

PAH' lar tümör başlatıcı, geliştirici ve ilerletici özellikleri olan potansiyel kanserojenlerdir. Aynı zamanda deney hayvanlarında yapılan çalışmalarda bu maddelerin bağışıklık sistemini baskılayıcı oldukları ve insanlarda akciğer, mesane ve deri kanserine neden oldukları görölmüştür. PAH' lara maruz kalan başlıca meslek grupları; baca temizleyicileri, araba tamir atölyelerinde çalışanlar ve trafik polisleridir (Karakaya, 2003).

PAH' ların insan sağlığına etkileri belirlendikten sonra ölkeler ortam havasında PAH kısıtlamaları getirmişlerdir. Tablo 4.5' de bazı ölkelerdeki PAH kısıtlamaları verilmiştir. Tablo'daki ölkelerin bazıları limit değere sahip olmakla birlikte ortam havasında ulaşmayı hedefledikleri değerler de tabloda verilmiştir.

Tablo 4.5: Dünyada ve Türkiye’de ortam havasında PAH standartları
(Boström ve diğ., 1999).

Ülke	Ortam Havası Standardı
Belçika- Brüksel	Herhangi bir yasa yok
Belçika-Flaman	B(a)P yıllık ortalama 1 µg /m ³ limit değer 0.017 µg /m ³ uzun vadede hedeflenen değer
Hırvatistan	B(a)P yıllık ortalama 2 µg /m ³ limit yönetmelik değer
Danimarka	Herhangi bir yasa yok
Finlandiya, İzlanda	Herhangi bir yasa yok
Fransa	B(a)P yıllık ortalama 0. µg /m ³ limit değer 0.1 µg /m ³ uzun vadede hedeflenen değer
Almanya	B(a)P 1.3 µg /m ³
Yunanistan	Herhangi bir yasa yok
İrlanda	Herhangi bir yasa yok
İtalya	B(a)P 1 µg /m ³
Hollanda	B(a)P 1µg /m ³ limit değer 0.5 µg /m ³ yönetmelik değeri
İngiltere	B(a)P 0.25 µg /m ³
WHO	B(a)P 8.7 x 10 ⁻² [µg/m ³]
Türkiye	Herhangi bir değer yok

OSHA - İş güvenliği ve sağlığı yönetimi havada her 0.2 mg/m³ için 0,2 miligram PAH sınır değerini belirlemiştir. OSHA 'nın gaz dumanı için ortamda bulunan mücade edilebilir değeri ise ortalama 8 saatlik süre için 5 mg/m³ dür. Uluslararası İş güvenliği ve sağlığı enstitüsü, çalışma süresi ortalama haftada 40 saat, günde 10 saat olan kömür madeni üreten iş yerlerinde PAH değerinin 0,1 mg/m³ ü aşmamasını tavsiye etmiştir (ATSDR, 1996).

EPA tarafından yapılan çalışmalarda PAH’ ın insanlar üzerinde etkileri tam olarak bulunamamakla birlikte PAH’ ın solunum ve temas yoluyla buluşarak kansere yol açabileceği belirtilmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda ise, 10 gün boyunca yiyeceğinde 308 ppm oranında PAH bulunan farede doğum bozukluklarına rastlanılmıştır. Ayrıca aylarca yiyeceğine 923 ppm oranında PAH kkonulan farenin kan ve karaciğer sorunlarıyla karşılaştığı tespit edilmiştir (EPA, 2008).

5. GAZ KROMATOĞRAFİSİ VE KÜTLE SPEKTROMETRESİ

5.1. Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometrisinin Ortak Kullanımı

Gaz kromatografisi uçucu ve yarı uçucu bileşenleri yüksek bir çözünürlükte birbirinden ayırmayı sağlayan bir düzendir ancak bu bileşenleri doğru bir şekilde tanımlayamaz. Kütle spektrometrisi ise birçok bileşen için, bu bileşenlerin doğru bir şekilde tanımlanmasında kullanılan yapısal bilgileri kolayca sağlarken bu bileşiklerin birbirlerinden ayırmasını gerçekleştiremez. Dolayısıyla gaz kromatografi sistemlerinin geliştirildiği 1950'li yıllardan bu yana bu iki sistemin ortak kullanımının yaygın bir şekilde gözlemlenmesi çok doğaldır.

Gaz kromatografisi çoğu zaman seçici spektroskopik ve elektrokimyasal tekniklerle bağlantılı olarak kullanılır. Böylece ikili yöntemler adı verilen bu sistemler, kompleks karışımların analizinde güçlü bir araç olarak kullanılır (Kılıç ve diğ., 1998).

Gaz kromatografisi ve kütle spektrometrisi birçok konuda birbirleri ile uyum gösteren süreçlerdir. Her iki süreçte de numune gaz fazındadır ve yine her iki süreçte de çalışılan numune miktarı aynı düzeydedir (tipik olarak 1 ng'dan daha az). Tüm bunların yanında ne yazık ki bu iki sürecin uyumsuzluk gösterdiği çok önemli bir nokta mevcuttur. Gaz kromatografine giren bileşen 760 torr basınçtaki taşıyıcı gaz içerisinde eser miktarda bulunur. Ancak kütle Spektrometrisi 10⁻⁶–10⁻⁵ torr vakum altında işletilir. Basınçlar arasındaki bu 8-9 katlık fark oldukça önemli bir problemdir.

GC ve MS enstrümanları arasındaki bu önemli basınç problemi çeşitli yollarla giderilebilmektedir. Bu sorunun giderilmesine yönelik olarak gelişen ilk yaklaşım 1950'li yıllarda gaz kromatografik akışın küçük bir kısmını kütle Spektrometrisine aktaran basit bir yarıklı seklindedir. Bu uygulamada Spektrometrenin vakum hızına

bağlı olarak GC akısının % 1-5 gibi bir oranı MS' in içerisine aktarılırken geri kalan % 95-99'luk kısım atmosfere atılmaktaydı. Sonraları bu uygulamanın iki teknik için hassas bir analiz süreci tesis etmedeki en iyi yol olmadığı keşfedilmiş ve GC/MS ara yüzeyleri geliştirilmiştir. Geliştirilen bu ara yüzeyler GC akısının basıncını 760 torr'dan 10^{-6} – 10^{-5} seviyelerine düşürürken aynı zamanda analit moleküllerinin hepsinin (ya da çoğunun) GC'den MS'e geçişini sağlar. Geliştirilen bu ara yüzeyler sadece GC taşıyıcı gazını dağıtan değil, aynı zamanda taşıyıcı gazı organik analitlerden ayıran ve böylece MS'e gelen taşıyıcı gaz içerisindeki analit konsantrasyonunu arttıran önemli bir aparat halini almıştır. GC/MS uygulamalarında en çok kullanılan ara yüzeyler jet seperatörleridir ve bu ara yüzeyler iki enstrüman arasındaki basınç farkının vakum ile ayarlanmasının ardından numunenin MS'e geçişi sırasındaki analit kaybını büyük oranda minimize etmeyi sağlarlar.

Gaz kromatografi/Kütle Spektrometri sistemi biyolojik veya doğal sistemlerdeki yüzlerce maddeyi aynı anda tanımak amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin, gıdalardaki tat ve koku veren maddelerin, su kirleticilerin tayininde, nefesle dışarı verilen eser halde maddelerden yararlanan tıbbi teşhislerde ve ilaç ve uyuşturucu metabolitlerinin incelenmesinde kullanılır (Kılıç ve diğ., 1998).

Geniş bir kullanım ve uygulama alanına sahip olan GC/MS sistemlerinin genel kullanım şekilleri; bir karışım içerisindeki uçucu ve yarı uçucu organik bileşenlerin tanımlanması ve miktar analizlerinin yapılması, bir karışım içerisinde bulunan bilinmeyen organik bileşenlerin moleküler ağırlıklarının ve bazen elementel kompozisyonlarının belirlenmesi, bir karışım içerisindeki organik bileşenlerin hem kendi spektrumlarının referans bir spektrumla karşılaştırılması hem de öncül bir spektral yorumlama aracılığı ile yapısal saptanmaları gibi bazı uygulamalar olarak özetlenebilir. Bu kullanım şekillerinin uygulama alanı bulunduğu bazı konular ise; içme suyu ve atık sularda EPA metotları kullanarak kirleticilerin niceliksel tayini, farmakolojik ve adli tıp gibi alanlarda üre ve kanda uyuşturucu ve metabolitlerinin tayini, tehlikeli atıklarda bilinmeyen organik bileşenlerin tanımlanması, sentetik organik kimya reaksiyon ürünlerinin tanımlanması ve kalite kontrol için endüstriyel ürünlerin analizi şeklindedir.

Prensip olarak GC/MS deneyimleri manyetik sektör enstrümanları üzerinden gösterilse de günümüzdeki hemen tüm GC/MS uygulamalarında quadropole ya da iyon tuzağı enstrümanları kullanılır. Bu enstrümanlar nispeten daha ucuzdurlar ve bir bilgisayar yardımıyla kolayca kontrol edilebilirler. Quadropole ya da iyon tuzağı temelli GC/MS sistemlerinin maliyetini belirleyen en önemli etken MS’de kullanılan iyonizasyon tekniği ve MS’in kütle aralığıdır. 90’lı yılların sonlarında elektron etki iyonizasyonu kullanan ve 20 – 700 arasında kütle aralığına sahip basit quadropole ve ya iyon tuzaklı enstrümanlar 50000 dolar civarında bir maliyete sahipken negatif kimyasal iyonizasyonun kullanıldığı ve 20–2000 kütle aralığına sahip bir enstrüman 200000 dolar maliyete sahiptir. Sistemin işletim maliyetleri; enstrümanların bakımı, taşıyıcı gaz ve kolonların yenilenmesi ve yedek parçaları içerir. Birçok laboratuarda bu maliyetlerin yıllık tutarı enstrümanın maliyetinin % 5’i civarındadır.

GC/MS sistemlerinde yalnızca buhar basıncı 10-10 torr’un üzerindeki bileşenler tayin edilebilir. Kimyasal olarak türetilmiş pek çok düşük basınçlı bileşen bu sistemde tayin edilebilir. Aromatik halkalar üzerindeki yerleşme biçiminin tayini bu sistemle oldukça zordur. Bazı izomerik bileşenler MS tarafından saptanamaz ama GC tarafından ayrımı gerçekleştirilebilir. Sistemde elde edilen sonuçların nitel doğruluğu yukarıda verilen genel sınırlamalar tarafından, nicel doğruluğu ise analitik metot kalibrasyonu tarafından belirlenir.

Sistemdeki hassasiyet ve ölçüm limitleri iyonizasyon tekniği ve dilüsyon faktörüne bağlı olarak değişir. GC/MS sistemlerinin hassasiyet problemlerini ortadan kaldırmak için geliştirilen GC/MS/MS tandem sistemleri daha iyi hassasiyet sağlar ancak GC/MS sistemlerine göre oldukça pahalıdır (Setle, 1997).

Pek çok alanda uygulama imkanı bulunan GC/MS sistemlerinin kullanımında çeşitli problemlerden kaynaklanan sınırlamaların bir kısmı gaz kromatografisi ile ilgiliyken bir kısmı da kütle spektrometrisi bölümüyle ilgilidir. GC/MS sistemlerindeki bazı problemler analizin GC adımıyla gerçekleşen uygunsuz koşullardan kaynaklanabilir.

Eğer GC numune bileşenlerini tam olarak ayıramazsa MS’e giden akım saf olmaz ve bu durum genelde kütle spektrumunda arka plan gürültüsüne neden olur. Yine GC

sürecindeki taşıyıcı gaz MS girişinden döndürülmezse benzer bir kirlilik meydana gelir. Sistemin MS kısmı da bazı sınırlamalarda başrol oynar ve oluşan problemler kütle spektrumunun yanlış yorumlanmasına neden olur. Bu nedenle analizci bilgisayar hesaplamaları ile sistem koşulları arasında doğru bir iliksi kurabilecek kapasiteye sahip olmalıdır.

5.2. Toprakta Poliklorlu Bifeniller ve Poliaromatik Hidrokarbonlar İncelenmesi ile İlgili Literatür Çalışması

Motelay-Massei ve diğ. (2004) tarafından, Fransa'nın Seine Nehri'nin kıyısında belirlenen 7 noktadan alınan toprak örneklerindeki PCB ve PAH analiz edilmiştir. Toprak numuneleri sanayi bölgelerinden, şehir merkezlerinden ve şehir dışı bölgelerden alınmıştır. Poliaromatik Hidrokarbonlar (Σ 14 PAHs) ve Poliklorlu Bifenillerin (Σ 7 PCBs) konsantrasyon değerleri sırasıyla 450 ile 5650 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ve 0.09 ile 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ şeklinde belirlenmiştir. Farklı bölgelerden ve toprağın farklı katmanlarından alınan numunelerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde PCB ve PAH değerlerinin bölgesel emisyonlardan dolayı farklılık gösterdiği kanıtlanmıştır. Bu çalışma göstermiştir ki atmosferdeki bileşiklerin oransal değerleri topraktaki PCB ve PAH bileşiklerinin değerlerini etkilemektedir. Numuneler incelendiğinde PAH konsantrasyon miktarı en fazla endüstriyel bölgelerde, daha sonra şehir içinde en az ise şehir dışı bölgelerde olduğu görülmüştür.

Xing-hong' ve diğ. (2006), Çin'in Beijing kentinde şehir merkezinden 30 farklı noktadan 5-30 cm derinliklerinden alınan toprak numunelerinde 16 EPA PAH metoduyla incelemeler yapmışlardır. Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (GC-MS) cihazıyla elde edilen sonuçlar da toplam PAH konsantrasyonunun 0.467 - 5.470 $\mu\text{g}/\text{g}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma ile elde edilen veriler değerlendirilerek şu sonuca varılmıştır: Kömür tüketimi ve egzoz gazları topraktaki BaP değerlerini artırmaktadır. Buda PAH kirliliğini ciddi boyutlara taşımaktadır.

Roos ve diğ. (2004), toprakta biriken PAH'ın insanlar ve diğer canlılar üzerinde oluşturduğu olumsuz etkiler ve riskler konusunda bir araştırma yapmıştır. Bu tür toprakların canlılar üzerinde toksik özellikler taşıdığı tespit edilmiştir.

Cachada ve diğ. (2009), Glasgow (İskoçya), Torino (İtalya), Aveiro (Portekiz), Ljubljana (Slovenya) ve Uppsala (İsveç) olmak üzere 5 farklı Avrupa ülkesinden 5 şehir seçerek burada araştırma yapmıştır. Bu 5 şehir seçilirken hava taşımacılığının yoğun olduğu bölgeler dikkate alınmıştır. Bu şehirlerden alınan 19 toprak numunesinde PCB konsantrasyonları incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda Glasgow ve Torino'dan alınan toprak numunelerinde PCB konsantrasyonları sınır değerlerin altında çıktığı görülmüştür. Aveiro ve Uppsala'dan alınan toprak numunelerinde toprağın fizikokimyasal özelliğinden dolayı PCB konsantrasyonları belirlenememiştir.

Klánová ve diğ. (2008) Antartika'da bulunan James Ross Adasından topraktan 7 numune ve sedimentten 7 numune olmak üzere aldıkları toplam 14 numune üzerinde organik kirlilik konsantrasyon değerlerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda topraktan alınan numunelerdeki PCB konsantrasyonları 0.51-1.82 ng/g değerleri arasında çıkmıştır. Topraktan alınan numunelerdeki Poliaromatik Hidrokarbonların (16 EPA PAHs) konsantrasyonunun 34.9-171 ng/g aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca sedimentten alınan numunelerdeki PCB konsantrasyonları 0.32-0.83 ng/g aralığında görülmüştür. Sedimentten alınan numunelerdeki PAH konsantrasyonlarının 1.4-205 ng/g aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Bianco ve diğ. (2008), Güney İtalya'da Basilicata bölgesinden alınan toprak numunelerinde PCB analizi yapmıştır. Bu analizlerde GC-ECD (paralel dual-column Gas-Chromatography with dual Electron Capture Detectors) ve GC-HRMS (Gas-Chromatography Coupled to High-Resolution Mass Spectrometry) iki analitik metot uygulanarak yapılmıştır. Ayrıca her iki metot için numunelere mikrodalga ekstraksiyon ve ultrasonik ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır. GC-ECD metodu uygulanan 11 numuneden sadece 1 tanesinden sonuç alınamamıştır. Diğer 10 toprak numunesindeki ortalama PCB konsantrasyonu 60 ppb değerinde olduğu belirlenmiştir. GC-HRMS metodu uygulanan 11 numuneden sadece 5 tanesinden sonuç alınamamıştır. Diğer 6 toprak numunesindeki PCB konsantrasyonları 5.4 -127 ppb değer aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ekstraksiyon yöntemleri

arasında bir kıyaslama yapılacak olursak, mikrodalga ekstraksiyon yönteminin daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir.

Jiang ve diğ. (2009), Çin' in Shanghai kentinin kent merkezinden 55 adet toprak numunesi olarak numunelerdeki PAH konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Toprak numunelerindeki PAH konsantrasyonları ilk 22 numune için toplam konsantrasyonlar (Σ PAHs) 3780 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dır. 16 toprak numunesinden 7 numune (Σ 7CarPAHs) 36–58% değerinde kanserojenik özellik göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen veriler incelendiğinde PAH konsantrasyonu en yüksek bulunduğu yerler sırasıyla yol kenarları, yeşil alanlar, sanayi bölgeleri, parklar ve yerleşim alanlarıdır.

Ray ve diğ. (2008) tarafından, Hindistan'ın Delhi Havaalanı çevresinden 12 numune alınmıştır. Bu havaalanının seçilmesindeki en büyük etken havaalanı çevresinde yerleşim yerlerinin varlığı olmuştur. Alınan 12 toprak numunesindeki PAH konsantrasyonları, HPLC (yüksek performanslı sıvı kromatografisi) kullanılarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak 12 toprak numunesindeki PAH konsantrasyon oranları 2.39 $\mu\text{g}/\text{g}$ ile 7.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olmakla birlikte konsantrasyonları 4.43 ± 1.45 $\mu\text{g}/\text{g}$ şeklinde belirlenmiştir. Bu çalışma ile elde edilen veriler karşılaştırıldığında uçakların iniş yaptığı bölgelerdeki PAH konsantrasyonları maksimum düzeyde iken, uçakların kalkış yaptığı bölgelerdeki PAH konsantrasyonları minimum düzeyde olduğu belirlenmiştir. Bunun egzoz gazlarından kaynaklandığını göstermektedir.

Aslund ve diğ. (2008) tarafından yapılan bu çalışmada topraktaki PCB konsantrasyonlarının yüksek olduğu yerler belirlenmiştir. Bu belirlenen bölgelere Cucurbita pepo adlı bitkiler ekilmiştir. Yapılan gözlemler ve araştırmalar sonucunda ekilen Cucurbita pepo adlı bitkinin topraktaki PCB kendi bünyesine aldığı belirlenmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmaları sonucu şu değerler elde edilmiştir. Cucurbita pepo bitkisi ekilmeden önce topraktaki PCB konsantrasyonu ortalama $[\text{PCB}] = 21$ $\mu\text{g}/\text{g}$ dır. Cucurbita pepo bitkisi ekildikten sonra 1.yıl bitkinin gövdesi ve yapraklarındaki PCB konsantrasyonu sırasıyla 5.7 ve 3.9 $\mu\text{g}/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. 2.yıl sonunda bitkinin gövdesi ve yapraklarındaki PCB konsantrasyonu sırasıyla 11 ve 8.9 $\mu\text{g}/\text{g}$, olduğu görülmüştür. Bu çalışma ile çeşitli bitkiler kullanarak

Fitoremediasyon yöntemiyle topraktaki organik kirleticilerin azaltılabileceği sonucuna varılmıştır.

Wang ve diğ. (2008), Çin'in Dalian bölgesindeki topraklardan 0 ile 5 cm derinliğinde her katmandan 14 numune olmak üzere toplam 84 toprak numunesi üzerinde inceleme yapmışlardır. Bu çalışmada toprak numunelerinde PCB konsantrasyonu incelenerek şehir merkezi ve şehir dışı olmak üzere karşılaştırmalar yapılmıştır. Toprak numunelerinde toplam PCB konsantrasyonu 2.8 µg/kg kuru ağırlık (dw), şehir dışından alınan numunelerdeki PCB konsantrasyonu 1.3 µg/kg dw, şehir merkezinden alınan numunelerdeki PCB konsantrasyonu 4.8 µg/kg dw olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda şehir merkezindeki PCB konsantrasyonunun daha fazla olduğu görülmüştür. Şehir merkezindeki PCB konsantrasyonu en fazla sanayi alanlarında daha sonra yaşamsal bölgelerde ve yeşil alanlarda olduğu belirlenmiştir. Fakat bu değerler arasında çok büyük farklılıklar olmadığı belirtilmiştir.

Wilcke (2007) tarafından bir hipotez ortaya atılmıştır. Hipoteze göre temelde 2 çeşit PAH modeli vardır. Wilcke bu modelleri şu şekilde açıklamıştır. Bunlardan 1. si toprağa difüzyonla veya biyolojik yollarla ulaşan ve toprakta geçmişten itibaren birikmekte olan PAH, 2.si ise atmosferdeki PAH moleküllerinin çökerek toprağa ulaşmasıyla birikim yapan PAH'dır. Bu hipotezinden yola çıkarak PAH konsantrasyonunu dünyanın 12 farklı bölgesinde yüzeyden alınan 225 toprak örneği incelenmiştir. 20 PAH konsantrasyonu 4.8–186 µg/kg arasında bulunmuştur. Çalışmada kullanılan 20 PAH konsantrasyonundan 16 tanesi EPA tarafından 2006 yılında birincil kirletici olarak sınıflandırılmıştır.

Wilcke (2007) tarafından yapılan bu çalışmalar sonucunda Avrupa'da şehir merkezlerinde (İsviçre, İspanya ve Almanya) ve endüstriyel bölgelerden alınan toprak örneklerinde daha fazla PAH birikimi olduğu anlaşılmaktadır. Asya'daki tropikal olan Bangkok ve Uberlandia şehirleri ve daha az tropikal olan Prairie ve Taiga şehirleri daha az kirliliği sahip olmasına rağmen, buralardan alınan toprak örneklerinde PAH konsantrasyonlarının maksimum seviyede olduğu belirlenmiştir.

Chrysikou ve diğ. (2008) tarafından yapılan bir çalışmada, Yunanistan'ın kuzeyindaki büyük yerleşim yeri Tagarades'te 50.000 ton belediye atığının yakıldıktan sonra çevresindeki toprak ve bitki örtüsünden örnekler alınarak incelenmiştir. Atığın yakıldığı bölge içindeki topraktan alınan örneklerde yapılan inceleme sonucu toplam konsantrasyonlar şu şekildedir; PAH 1475 µg/kg dw, PCB 399 µg/kg dw ve ağır metaller 29.8 µg/kg dw' dir. Fakat bölgenin çevresinden alınan numunelerde oranın bölgeden uzaklaştıkça azaldığı belirlenmiştir

Sojinu ve diğ. (2010) tarafından, yapılan bir çalışmada Nijerya'daki Nijer Deltası'ndaki nehir ve petrol araştırması yapılan bölgelerdeki kanallardan sediment ve topraktan 28 numune alınarak incelemişlerdir. Sedimentten alınan numunelerdeki PAH konsantrasyonu 65-331 ng/g, topraktan alınan numunelerde PAH konsantrasyonu 24-120 ng/g olarak bulunmuştur. Çalışmalar sonucunda PAH konsantrasyonunun en yoğun olduğu petrol araştırması yapılan petrojenik bölgelerde olduğu tespit edilmiştir. Bu petrol araştırmaları nedeniyle topraktaki PAH konsantrasyonunun toprak yüzeyinde daha fazla olduğu kanıtlanmıştır.

Maisto ve diğ. (2006) tarafından, yapılan bir çalışmada volkanik bölgedeki topraktan ve doğal topraktan alınan numunelerde karşılaştırmalar yapılmıştır. Volkanik bölgedeki toprak yüzeyinden 0-5cm derinliklerden alınan numunelerde 8 element (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, V, Zn) ve 27 PAH konsantrasyonu analizi yapılmıştır. Bu örnekler Nepal'deki % kentsel bölgeden 4 ayda bir ve Vesuvius Ulusal Parkı'ndan Mayıs 2001'den Mayıs 2002 ye kadar alınmıştır. Parkta Cr, V ve Fe; Kentsel bölgelerde ise Pb, Zn ve toplam PAH konsantrasyonunun çok fazla olduğu tespit edilmiştir. Kentsel bölgelerde, ulusal parka göre Pb 2 ila 4 kat, PAH konsantrasyonunun 2 ila 20 kat daha fazla olduğu görülmüştür. V ise ulusal parkta, kentsel bölgelere göre 2 kat daha fazla konsantrasyonda olduğu görülmüştür.

PAH konsantrasyonlarından Fenantren, Fluoranten, Piren, Benzo [a] piren, Benzo [b+k+j] fluoranten ve Benzo [g, h, i] perilen hem kentsel bölgelerde hem de ulusal parkta en yoğun görülen çeşitleridir. Naftalin ise ulusal parkta en yüksek değerlere ulaşmıştır.

Batterman ve diğ. (2009) tarafından, yapılan bu çalışmada Güney Afrika'nın KwaZulu-Natal şehrinde endüstriyel ve kentsel bölgede 2004-2005 yıllarında hava, toprak ve süttten olmak üzere 3 farklı örnek üzerinde PCB konsatrasyonu incelenmiştir. Toplam PCB konsatrasyonu 128 ± 47 pg/m³ 'tür ve bu konsantrasyon değerlerinin kışın maksimum seviyede olduğu gözlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda PCB toprakta diğerlerine göre daha çok birikim yaptığı belirlenmiştir.

6. MALZEME ve YÖNTEM

6.1. Numune Alınan Bölgenin Tanıtımı

Alikahya; Kocaeli ilinin doğusunda İzmit kent merkezine 10 kilometre mesafede 2100 hektarlık bir alanda bulunmaktadır. Coğrafi yapısının büyük bir bölümü düztabanlı bir araziye sahiptir. Kuzey bölümünü ise Körüktepe ve Elmalı tepeleri oluşturmaktadır. Beldenin batı komşuları Bekirpaşa belediyesinin Yahya Kaptan Mahallesi ve İzmit Otogarıdır. Güneyinde E-5 Karayolu ve Köseköy beldesinin yerleşim alanıdır. Doğu bölümünde ise Uzunbey ve Durhasan köyleri ile Uzunçiftlik beldesi Yırım Deresi ile sınır komşusu konumundadır. İç kesimden TEM Otoyol ağının geçtiği batı kısmında kurulu bulunan Sabancı sektörüne bağlı KORDSA, BRİSA, BEKSA, SAKOSA ve ENERJİSA fabrikaları ile doğu kesiminde bulunan HYUNDAI Otomotiv fabrikası ve İZAYDAŞ katı atık işletmesiyle ve İzmitin önemli sanayi merkezi ve çağdaş Yuvam-Akarca konutlarıyla birçok özelliği içinde barındıran ve hızla kentleşerek büyüyen bir kasaba kimliğine sahiptir (Vikipedi, 2010).

Araştırma konusu; İZAYDAŞ çevresi Ali Kahya bölgesinden alınan toprak numunelerinde PCB ve PAH'ın GC-MS yöntemiyle incelenmesidir. Bu sebeple bu bölümde İZAYDAŞ ile ilgili bilgilere yer verilmiştir. Tesisin çalışma sistemi, tesiste yakma sonucu oluşan atık gazın niteliği gibi konularla ilgili bilgiler verilmiştir.

Tesisin çalışma prensibi; endüstriden kaynaklanan plastik ve lastik atıklar, kullanılmış yağ, ilaç ve kozmetik atıklar, petro-kimya atıkları, PVC, solvent, boya artıkları, yapıştırıcı ve yapışkanlar, bunların ambalajları, standart dışı ve süresi geçmiş ürünler, arıtma çamurları, vb. tehlikeli atıklarla klinik atıkların yakılarak bertaraf edilmesine dayanır. Patlayıcı maddeler, radyoaktif atıklar, mezbaha atıkları, dışkı ve kadavralar tesise kabul edilmemektedir (İZAYDAŞ,2010).

Kabul edilen atıkların beyanı, etiketlenmesi, taşınması ve bertarafı; Çevre Bakanlığı'nın Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği (1986), Su Kirliliği Kontrolü

Yönetmeliği (1988), Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (1991), Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (1993), Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (1995) ve bunların değişikliklerinde belirtilen esaslara tamamen uygun olarak yapılmaktadır.

Atık kabulü ve yönetimi çerçevesinde tesise kabul edilen atıklar; tartılarak kaydedilmekte, numuneleri alınmakta ve analizleri yapılarak ilgili ara depolama alanlarına gönderilmektedir.

İZAYDAŞ' ta tıbbi ve tehlikeli atıklar yakılarak bertaraf edilmektedir. Atıkların yakılması sırasında çeşitli organik kirleticiler açığa çıkmaktadır. Yakma sonucu oluşan atık gaz içinde bulunan Dioksin-Dibenzo Furan ile Toz, CO, CO₂, Nem, HCl, HF, NO_x, O₂, TOK (Toplam Organik Karbon) ve SO₂ emisyonlarının havaya karışmaktadır. Açığa çıkan organik kirleticiler hava karışmakta ve havadan ise toprağa ulaşmaktadır.

Toprak son birikim bölgesi olduğu için havadan ve sudan gelen kirleticiler toprakta birikmekte ve birikim uzun yıllar devam etmektedir. Bu nedenle tezde organik kirleticiler olan PAH ve PCB' lerin toprakta oluşturduğu kirliliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

İZAYDAŞ çevresinden Ali Kahya Bölgesinden koordinatları önceden belirlenen 11 noktadan 5 cm ve 30 cm derinliklerden olmak üzere toplam 22 adet toprak numunesi alınmış olup, PCB ve PAH değerleri incelenmek üzere toplam 44 toprak numunesi üzerinde analiz yapılmıştır. Numune alımından önce gerekli kimyasal maddeler, malzemeler ve cihazlar temin edilmiştir. Numune alınacak noktaları tespit etmek amacıyla ön çalışma ve araştırma yapılmış ve numuneler alınmıştır. Daha sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki Laboratuvar'da deneysel çalışmaya başlanmıştır.

6.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Malzemeler

Organik kirleticilerle ilgili laboratuvar çalışması yapılacağı için tüm cam malzemeler özel yıkama aşamalarından geçirilmiştir. Cam malzemelerin yıkanması için Aseton

(C₃H₆O) puriss Riedel-de Haen ve MERCK marka n-Hekzan-GR for Analysis kullanılmıştır. Yıkanan cam malzemeler Nüve FN500 marka Etüv de kurutulmuştur. Ekstraksiyon işlemine ön hazırlık amacıyla toprak numuneleri Sodyum Sülfat (Na₂SO₄)'la (MERCK) karıştırılmış ve MN 645, ID x Height/28x80 mm, Macherey Nagel-0606627/15 özellikteki ekstraksiyon kartuşlarına yerleştirilmiştir. İçine kaynama taşı koyulan tepkime balonu (ISOTHERM S&H ledware 500ml), Elektromag marka ısıtıcılara yerleştirilmiş ve ekstraksiyon işleminde 150 ml Dilex NS 45/40 yukarı, 29/32 aşağı, 300 dimroth özellikteki Sohlex Soğutucular kullanılmıştır. Ekstraksiyon düzeneği Moller marka çeker ocak içine kurulmuş ve çalışmalar Şekil 6.1' de gösterilen düzende yapılmıştır.



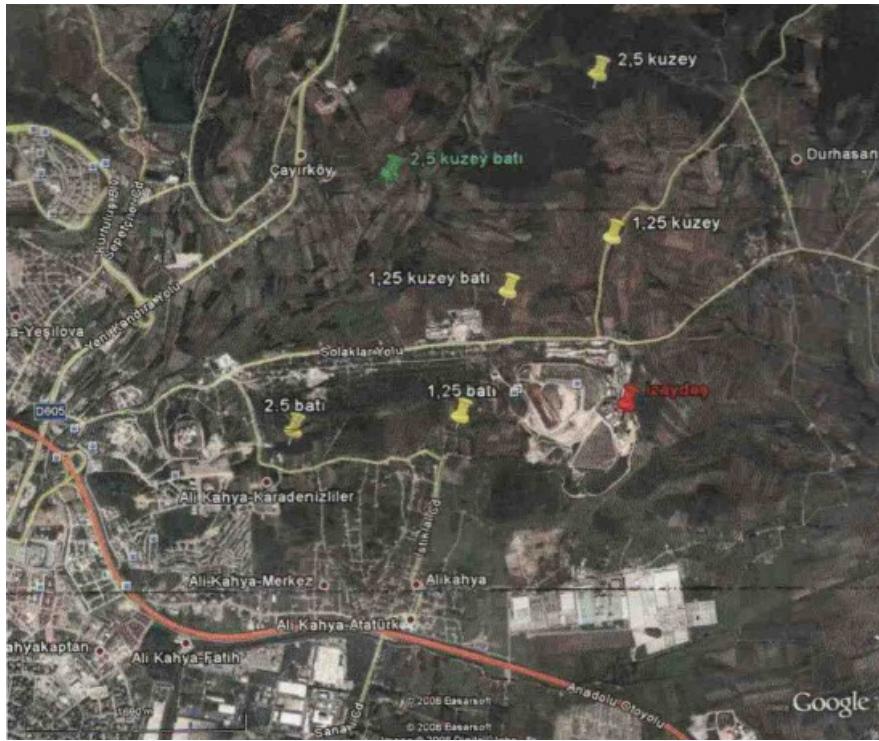
Şekil 6.1: Ekstraksiyon düzeneği

PCB analizi için hazırlanan toprak numunelerinde ekstraksiyon solventi olarak n-Hekzan extra pure Riedel-de Haen, (C₆H₁₄ M=86,18 g/mol) kullanılmıştır. PAH analizinde ise ekstraksiyon solventi olarak Sikloheksan extra puriss Riedel-de Haen, 15329 (C₆H₁₂ M=84,16 g/mol) kullanılmıştır.

Ekstraksiyon işlemi sonucunda analiz edilecek olan numuneler 0.1 mL ve 0.3 mL Mikroreaksiyon Viallerine (SUPELCO) konulmuştur. Numunelerin analizi Agilent Technologies 6890N Network GC System markalı Gaz kromatografisi ve Kütle Spektrometrisi (GC/MS) cihazında yapılmıştır.

6.3. Numune Alınacak Yerlerin Tespiti

İZAYDAŞ çevresinden numune alınacak noktalar belirlenmiştir. Örnekleme İzmit Klinik ve Tehlikeli Atıkları Yakma ve Enerji Üretim Tesisi çevresinde yaklaşık 2,5 km yarıçaplı dairesel bir alanda yapılmıştır. Bu alanı karakterize edebilecek kadar ölçüm noktası belirlenmiştir. Numune alma noktaları, harita üzerinde belirlenmiştir. Şekil 6.2’ de verilen haritada İZAYDAŞ çevresinden numune alınacak mesafeler tek tek işaretlenmiştir.



Şekil 6.2: İZAYDAŞ çevresinden numune alınacak mesafeler

Belirlenen noktalar, tesisin bacasından 1,25 km ve 2,5 km uzaklıktaki mesafede kuzey, güney, doğu, batı, kuzey-batı ve güney-doğu-doğu yönlerinde olacak şekilde 12 nokta seçilmiştir. Kuzey, güney, doğu ve batı yönleri (1-5, 3-7, 2-6, 4-8) her bir yöndeki durumun belirlenmesi amacıyla seçilmiştir. Kuzey-batı yönündeki numune alma noktaları (9 ve 10), Kocaeli İli’nde hakim rüzgarların güney-doğu yönünden esmesi, güney-doğu-doğu yönündeki numune alma noktaları (11 ve 12) ise, ilde

kuzey-batı-batı yönünden esen rüzgar hızının daha yüksek olması sebebiyle seçilmiştir. Şekil 6.3' de 2002 Verileri İçin Kocaeli Rüzgar Gülü verilmiştir.



Şekil 6.3: 2002 verileri için Kocaeli rüzgar gülü

Numune alınacak noktaların koordinatları önceden belirlenmiştir. Numuneler belirlenen koordinat noktalarından alınmıştır. Tablo 6.1 ' de analizi yapılacak numunelerin koordinatları verilmiştir.

Tablo 6.1: Analizi yapılacak numunelerin koordinatları

No	Numunenin Alındığı Nokta		Koordinatlar
1	2.5km	KuzeyBatı	Kuzey 40° 47' 59,4''
			Güney 30° 00' 21''
2	1.25km	KuzeyBatı	Kuzey 40° 47' 32,8''
			Güney 30° 0' 55,3''
3	2.5km	Kuzey	Kuzey 40° 48' 27,1''
			Güney 30° 02' 09,6''
4	1.25km	Kuzey	Kuzey 40° 47' 47,3''
			Güney 30° 01' 32,0''
5	2.5km	Batı	Kuzey 40° 46' 58,3''
			Güney 29° 59' 49''
6	1.25km	Batı	Kuzey 40° 47' 02,9''
			Güney 30° 00' 58,4''
7	2.5km	Güney	Kuzey 40° 46' 24,0''
			Güney 30° 01' 39,93''
8	1.25km	Güney	Kuzey 40° 46' 24,9''
			Güney 30° 01' 40,27''
9	1.25km	Güneydoğudoğu	Kuzey 40° 46' 42,42''
			Güney 30° 02' 21,33''
10	2.5km	Güneydoğudoğu	Kuzey 40° 46' 25,04''
			Güney 30° 03' 10,25''
11	2.5km	Doğu	Kuzey 40° 47' 11,04''
			Güney 30° 03' 23,04''
12	1.25km	Doğu	Kuzey 40° 47' 08,30''
			Güney 30° 02' 29,62''

İZAYDAŞ çevresinden numune alınan noktalar harita üzerinden işaretlenmiştir.

Şekil 6.4' te harita üzerinde işaretlenen noktalar verilmektedir.



Şekil 6.4: İZAYDAŞ çevresinden numune alınan noktalar

6.4. Numune Alınması ve Analize Kadar Saklanması

Yapılan bu çalışmada Ocak ayında ilk örnekleme yapılarak, toprak numunesi alınmak üzere 24 nokta belirlenmiştir. 2,5 km güneydoğu doğu noktasına yolun çok bozuk olmasından dolayı ulaşılamamış ve bu nedenle 5 ve 30 cm olmak üzere 2 noktadan numune alınamamıştır. Belirlenen 12 noktadan 5 cm ve 30 cm derinliklerden olmak üzere toplam 22 adet 1 kg'lık toprak numunesi alınmış ve alınan numuneler TS-9923 standartında verilen 'Çeşitli maksatlar için alınan numunelerin taşınma ve muhafaza kuralları' na uygun şekilde saklanmıştır..

Alınan 22 numunede ayrı ayrı polipropilen torbalara konulmuş ve torbaların ağızları hava almayacak şekilde iyice kapatılarak etiketlenmiştir. Numuneler analizlerin yapılacağı laboratuvara getirilerek, ekstrakte edilecekleri zamana kadar derin dondurucuda -18 °C' de bekletilmiştir. Tablo 6.2' de PCB numunelerinin alındığı noktalar ve 6.3' te PAH numunelerinin alındığı noktalar verilmiştir.

Tablo 6.2: PCB numunelerinin alındığı noktalar

Numune Adı		Numunenin Alındığı Nokta		
1/22	PCB	1.25 km	Güney	5cm
2/22	PCB	2.5km	Doğu	5cm
3/22	PCB	2.5km	Güney	35cm
4/22	PCB	2.5 km	Güney	5cm
5/22	PCB	2.5km	Kuzey	30cm
6/22	PCB	1.25km	Güneydoğudoğu	5cm
7/22	PCB	2.5km	Kuzey	5cm
8/22	PCB	1.25km	Doğu	5cm
9/22	PCB	2.5km	Batı	30cm
10/22	PCB	1.25km	Kuzey	30cm
11/22	PCB	1.25km	Güneydoğu	35cm
12/22	PCB	2.5km	KuzeyBatı	30cm
13/22	PCB	1.25km	KuzeyBatı	30cm
14/22	PCB	1.25km	Batı	30cm
15/22	PCB	1.25km	Batı	5cm
16/22	PCB	1.25km	KuzeyBatı	5cm
17/22	PCB	1.25km	Kuzey	5cm
18/22	PCB	1.25km	Doğu	35cm
19/22	PCB	1.25km	Güney	35cm
20/22	PCB	2.5km	Batı	5cm
21/22	PCB	2.5km	KuzeyBatı	5cm
22/22	PCB	2.5km	Doğu	35cm

Tablo 6.3: PAH numunelerinin alındığı noktalar

Numune Adı		Numunenin Alındığı Nokta		
1/22	PAH	1.25km	Güneydoğu	5cm
2/22	PAH	1.25km	Batı	30cm
3/22	PAH	1.25km	KuzeyBatı	30cm
4/22	PAH	1.25km	Batı	5cm
5/22	PAH	1.25km	Doğu	5cm
6/22	PAH	2.5km	Kuzey	5cm
7/22	PAH	2.5km	KuzeyBatı	30cm
8/22	PAH	1.25km	Kuzey	30cm
9/22	PAH	2.5km	Batı	30cm
10/22	PAH	1.25km	KuzeyBatı	5cm
11/22	PAH	1.25km	Güney	5cm
12/22	PAH	2.5km	Kuzey	30cm
13/22	PAH	2.5km	Batı	5cm
14/22	PAH	2.5km	Doğu	5cm
15/22	PAH	2.5 km	Güney	5cm
16/22	PAH	2.5km	KuzeyBatı	5cm
17/22	PAH	1.25km	Güney	35cm
18/22	PAH	1.25km	Kuzey	5cm
19/22	PAH	1.25km	Güneydoğudoğu	35cm
20/22	PAH	1.25km	Doğu	35cm
21/22	PAH	2.5km	Güney	35cm
22/22	PAH	2.5km	Doğu	35cm

6.5. Laboratuvar Malzemelerinin Yıkaması ve Cihazların Ekstraksiyon İçin Hazırlanması

Tüm cam malzemeler sudan geçirildi. Deterjanla tıkanıp iyice durulandı, sonra destile suyla çalkalandı. 105 °C etüvde 1 gün bekletildi. Etüvden maşa yardımıyla çıkarılan cam malzemeler soğuması için bekletildi. Soğuduktan sonra asetondan geçirildi. Daha sonra n-hekzandan geçirilerek 50 °C’de etüve konulup kurutuldu. Kurutma işleminden sonra soğumaya bırakıldı. Kullanılmak üzere tüm malzemelerin ağzı alüminyum folyo ile sarılıp kapatıldı.

Her kullanımdan önce ve sonra tüm malzemelere bu yıkama işlemi sırasıyla uygulanmıştır.

Deney çalışmaları süresince kullanılacak olan tüm cam malzemeler standartlara uygun şekilde yıkandı. Ekstraksiyon düzeneği çeker ocak içerisine kuruldu. Elektrik, soğuk su girişleri ve çıkışları, çeker ocağın çalışma durumu kontrol edildi. Hazırlanan ekstraksiyon düzeneği n-hekzandan geçirildi. Tepkime Balonu içerisine n-hekzan konularak ısıtıcılara yerleştirildi ve ısıtıcılar çalıştırıldı. 200 °C’ de 2 saat süresince düzenek çalıştırılarak temizleme işlemi yapıldı.

Yaklaşık 250 gr Sodyum Sülfat (Na_2SO_4), geniş bir tepsi içerisinde 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat bırakıldı. Elde edilen susuz Sodyum Sülfat aktif hale getirildi. Kurutulan sodyum sülfat tüm çalışma boyunca cam malzeme içinde desikatörde muhafaza edilmiştir.

6.6. Numunelerin Ekstraksiyon İçin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu

Ekstrakte edilecekleri tarihte derin dondurucudan çıkarılan toprak numuneleri etüvde 105 °C’ de 4 gün kurutulmuşlardır. Bu süre zarfında homojenliğinin sağlanması için topraklar belli aralıklarla alınarak iyice karıştırılarak ezilmişlerdir.

22 adet numune 4 gün sonunda etüvden çıkarılarak hassas terazide tartılmıştır. Her birinden 2’şer tane (PCB analizi ve PAH analizi için) olmak üzere 10 gr’ lık kısmı

ekstraksiyon işlemi için ayrılmıştır. Ayrılan numuneler polipropilen torbalara konularak etiketlenmiş ve analizler boyunca derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Derin dondurucuda muhafaza edilen 10 gr'lık toprak numunesi ve 10 gr tartılan sodyum sülfat bir beher içinde spatula kaşık yardımıyla iyice ezilerek karıştırıldı. Elde edilen karışım ekstraksiyon kartuşuna spatula kaşık yardımıyla yerleştirildi. Üzerine cam yünü konuldu. Kartuş, sohlex düzeneğinde geri soğutucuya (150 ml'lik) yerleştirildi. 500 ml'lik Tepkime balonu içerisine büret yardımıyla ölçülen 200 ml ekstraksiyon solventi (n-hekzan) konuldu. Kartuş içindeki numuneler saatte 4-6 devir olacak şekilde günde 6 saatten 4 gün boyunca 24 saat boyunca soxhlet düzeneğinde ekstrakte edildi. Bu sırada numuneleri süzmek için gerekli olan malzemelerin ön hazırlığı yapıldı.

Süzme işleminde kullanılan tüm cam malzemeler daha belirtildiği gibi yıkama işlemlerinden geçirildi. Filtre kağıtları uygun boyutlara kesilerek etüvde 105°C' de 1-2 saat kurutuldu. Filtre kağıdı, huniye yerleştirildi. İçine cam yünü ve cam yünü üzerine susuz sodyum sülfat konuldu. Huniler geniş ağızlı numune saklama kabına yerleştirildi. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan (24 saat) sonra sistem durduruldu.

Ekstrakte edilen numuneler, numune saklama kabına süzüldü. Numune kaplarının ağızları açık bırakılarak oda sıcaklığında bekletildi. Böylelikle 4ml'ye kadar uçması sağlandı. İşlemi tamamlanan numuneler bir sonraki aşamaya geçene kadar +4 °C' de buzdolabında saklandı.

Yukarıda anlatılan işlemlerin tümü PAH analizi için hazırlanan numunelere de uygulanmıştır. Fakat PCB analizi için hazırlanan numunelerden farklı olarak, PAH numunelerinde ekstraksiyon solventi olarak siklolo-hekzan kullanılmıştır. Diğer tüm işlemler aynı şekilde uygulanmıştır.

6.7. Numunelerin GC-MS'de Analizi İçin Hazırlanması

Tüm ekstraksiyon işlemleri tamamlandıktan sonra bir sonraki aşamaya geçilmiştir. Cam kolonlar alınmış ve bu kolonlara da daha öncekiler gibi temizleme işlemleri

uygulanmıştır. Bu cam çubukların ince olan ağız kısımlarına ekstraksiyonda kullanılan cam yünleri tıkanmış, bu yünlerin üzerine 250 °C’ de 2 saat kurutulmuş nötral alüminadan (aktiflik derecesi IV) 10 gr (yaklaşık 5 cm yüksekliğe kadar) konulmuştur. Şilifli şişeler çözelti ile iyice çalkalanarak (numunelerin şişeden iyice alınması sağlandı) kolondan geçirilmiştir. Kolondan daha sonra 0.5 ml/dak’ lık bir hızla 10ml n-hekzan geçirilmiştir. Böylelikle numuneler n-hekzandan elue edilmiştir. Bunlar tekrar şilifli şişelere konulmuş ve 1 ml’ ye kadar uçurulmuştur. 1 ml kalan numuneler için kullanılacak viyaller önce su sonra destile su ile yıkandılar. Daha sonra son olarak aseton ile yıkanıp kurutulmuşlardır. 1ml’ lik numuneler bu viyallere konularak her bir numune etiketlendi ve uçmamaları için ağızları iyice kapatılmıştır. İşlemi tamamlanan numuneler GC/MS cihazında okutulmak üzere +4 °C buzdolabında saklanmıştır.

GC/MS cihazında PAH ve PCB değerleri okutulurken kullanılan metotlara ilişkin veriler aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir;

- PAH –GC Sıcaklık Programı

Column: HP-5 MS 325 °C MAX.

30 M X 250 um X 0,25 um

Inlet: back

flow: 1,3 ml/min

pressure: 16,44 psi

oven: max °C : 320

initial : °C/MİN next °C hold min

- 80 °C 1 min.

10 °C/min 280 °C

10 °C/min 320 °C 10 min

detectors: heater: 310 °C

h₂ flow: 40

air flow: 450

- PCB –GC Sıcaklık Programı

Column: DB-5 MS 325 °C MAX.

60M X 250 um X 0,25 um

Inlet: FRONT

flow: 1 ml/min

pressure: 23,88 psi

oven: max °C :325

initial : °C/MIN next °C hold min

- 100 °C

50 °C/min 200 °C

2 °C/min 290 °C 1 min

detectors: heater: 330 °C

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

İZAYDAŞ çevresi Ali Kahya Bölgesi' nden PCB için koordinatları 2,5 km Güney, 2,5 km Kuzey, 1,25 km Doğu, 1,25 km Batı ve PAH için koordinatları 1,25km Doğu, 2,5 km Kuzey, 1,25 km Batı, 2,5 km Batı olan noktalardan 5 ve 30 cm derinliklerden numune alınarak analizleri yapılmıştır.

12 PCB çeşidi ile ilgili sonuçlar elde edilmiş ve Tablo 7.4-7.5 gösterilmiştir.

Tablo 7.4: 12 PCB Analiz sonuçları (mg/L)

		Numune No			
BİLEŞİK ADI	Birim	2,5 km güney	2,5 km kuzey	1,25 km doğu	1,25 km batı
PCB-31	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 28	mg/L	0,01	0,42	0,01	0,01
PCB 52	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 44	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 101	mg/L	0,01	0,94	0,01	0,01
PCB 149	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 118	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 153	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 138	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 180	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 170	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01
PCB 194	mg/L	0,01	0,01	0,39	0,01
TOPLAM		0,12	1,066	0,126	0,12

	2,5 km güney	2,5 km kuzey	1,25 km doğu	1,25 km batı
kuru ağırlık yüzdesi %	0,90837	0,95289	0,90809	0,94672
ekstraksiyon ağırlığı gr	10	10	10	10
son hacim Ml	5	5	5	5
Kuru ağırlığı gr	9,0837	9,5289	9,0809	9,4672

Tablo 7.5: 12 PCB Analiz sonuçları (mg/kg kuru ağırlık)

BİLEŞİK ADI	Birim	2,5 km güney	2,5 km kuzey	1,25 km doğu	1,25 km batı
PCB 31 (a)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 28 (b)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	0,000218	<0,000005	<0,000005
PCB 52 (c)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 44 (d)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 101 (e)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	0,000493	<0,000005	<0,000005
PCB 149 (f)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 118 (g)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 153 (h)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 138 (i)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 180 (j)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 170 (k)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	<0,000005	<0,000005
PCB 194 (l)	mg/kg kuru ağırlık	<0,000005	<0,000005	0.000213	<0,000005

- (a) 2,4',5'-Triklorobifenil,
(b) 2,4,4'-Triklorobifenil
(c) 2,2',5,5'-Tetraklorobifenil
(d) 2,2',3,5'-Tetraklorobifenil
(e) 2,2',4,5,5'-Pentaklorobifenil
(f) 2,2',3,4',5',6-Hekzaklorobifenil
(g) 2,3',4,4',5-Pentaklorobifenil
(h) 2,2',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil
(i) 2,2',3,4,4',4',5-Hekzaklorobifenil
(j) 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklorobifenil
(k) 2,2',3,3',4,4',5-Heptaklorobifenil
(l) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaklorobifenil

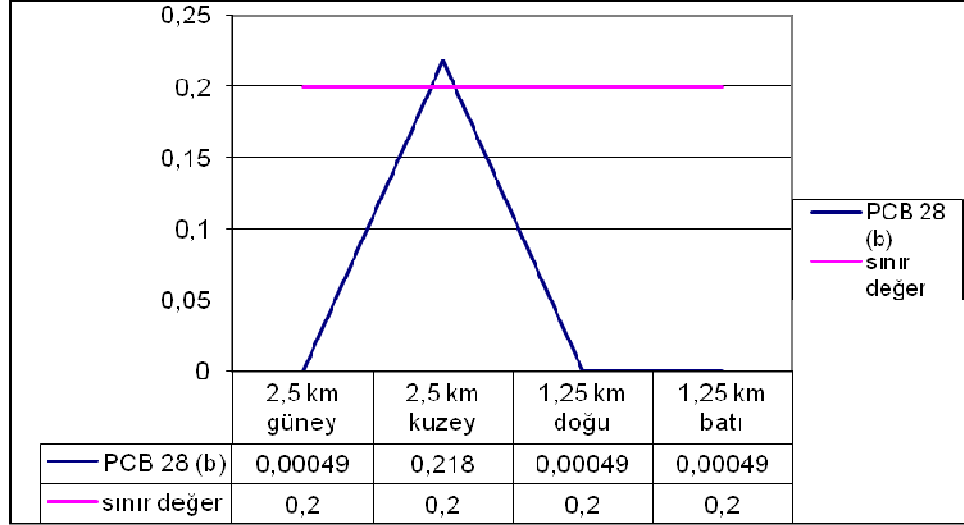
PCB analiz sonuçları TKKY sınır değeri ile karşılaştırılmış ve Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6: PCB Analiz sonuçlarının TKKY sınır değeriyle karşılaştırılması

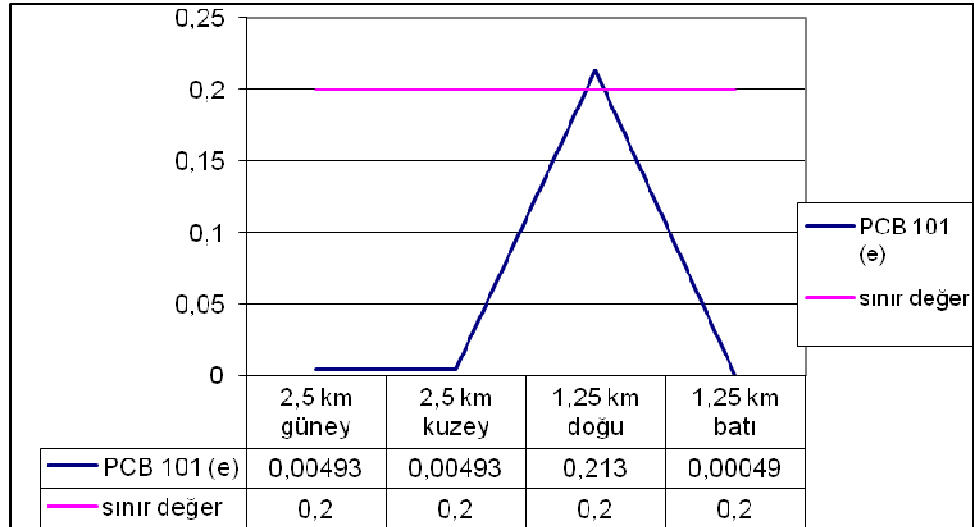
BİLEŞİK ADI	Numune Adı				Sınır Değerler
	2,5 km güney	2,5 km kuzey	1,25 km doğu	1,25 km batı	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim
	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.
PCB 31 (a)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 28 (b)	<0,005	0, 218	<0,005	<0,005	0,2
PCB 52 (c)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 44 (d)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 101 (e)	<0,005	0, 493	<0,005	<0,005	0,2
PCB 149 (f)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 118 (g)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 153 (h)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 138 (i)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 180 (j)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 170 (k)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,2
PCB 194 (l)	<0,005	<0,005	0, 213	<0,005	0,2

- (a) 2,4',5'-Triklorobifenil
(b) 2,4,4'-Triklorobifenil
(c) 2,2',5,5'-Tetraklorobifenil
(d) 2,2',3,5'-Tetraklorobifenil
(e) 2,2',4,5,5'-Pentaklorobifenil
(f) 2,2',3,4',5',6-Hekzaklorobifenil
(g) 2,3',4,4',5-Pentaklorobifenil
(h) 2,2',4,4',5,5'-Hekzaklorobifenil
(i) 2,2',3,4,4',4',5-Hekzaklorobifenil
(j) 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklorobifenil
(k) 2,2',3,3',4,4',5-Heptaklorobifenil
(l) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octaklorobifenil

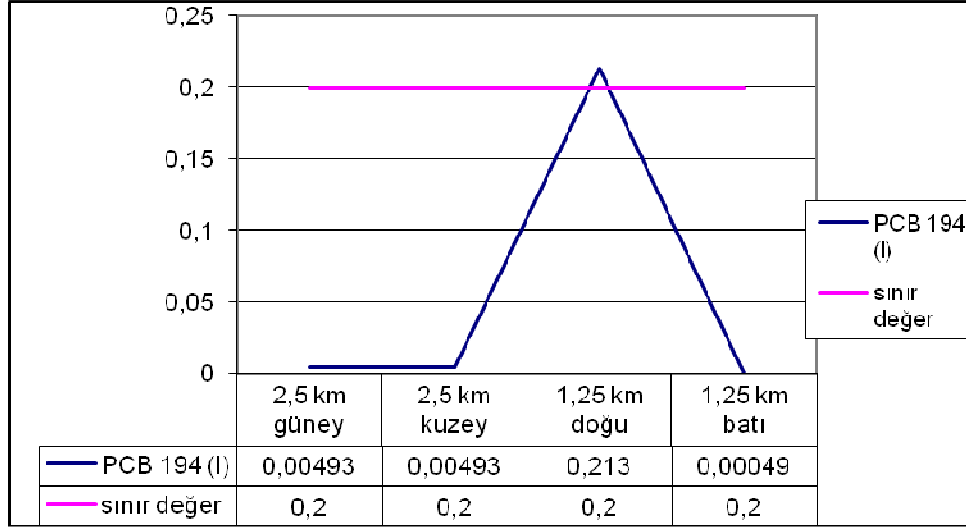
Aşağıda PCB analizi sonucu elde edilen değerlerden sınır değerleri aşan PCB türevleri ile ilgili grafikler Şekil 7.1 – 7.3 verilmektedir.



Şekil 7.1: PCB 28 grafiği



Şekil 7.2: PCB 101 grafiği



Şekil 7.3: PCB 194 grafiği

Toprak numunelerinde yapılan incelemelerde PCB değerlerinin 2,5 km kuzey yönünde PCB 28'in 0,218 $\mu\text{g/kg}$ kuru ağırlık ve PCB 101'in 0,493 $\mu\text{g/kg}$ kuru ağırlık; 1,25 km doğu yönünde PCB 194'ün 0,213 $\mu\text{g/kg}$ kuru ağırlık'ta yüksek olduğu görülmüştür.

Toprak Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde PCB' nin sınır değeri 0,2 $\mu\text{g/kg}$ kuru ağırlıktır. Bu sınır değeri 2,5 km kuzey yönündeki PCB28, PCB101 ve PCB 194'ün aştığı görülmüştür. İZAYDAŞ' tan atmosfere salınan PCB'lerin kuzey yönündeki rüzgarların hızının yüksek olmasından dolayı bazı PCB türevlerinde kuzey yönünde kirlilik değerlerinin sınır değerleri geçtiği söylenebilir. Güney yönündeki rüzgar hızlarının çok düşük oluşu bu yöndeki PCB birikimlerinin (<0,005 $\mu\text{g/kg}$ kuru ağırlık) sınır değerlerinin altında kalmasını sağlamıştır. Atmosferdeki kirlilik yüklerinin rüzgar hızlarına bağlı olarak uzak noktalara taşınabilirliği kanaatine varılmıştır.

Poliklorlu bifeniller yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları ile gelişen sanayinin ihtiyaçları doğrultusunda üretilerek yaygın olarak kullanılmış, ancak aynı özellikleri sebebiyle toprak, sediman ve canlılarda halen birikmekte, atmosferde uzun mesafelere taşınabilmekte ve dolayısıyla çok yaygın kirlenmeye sebep olmaktadır.

PCB' lerin aromatik yapıları, klor içermeleri vücutta birikim yapmaları nedeniyle riskli kimyasal maddeler olduğunu söylemek mümkündür. PCB'ler fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle hava su ve toprakta farklı miktarlarda birikirler. PCB'

ler hava yoluyla uzun veya kısa mesafelerde taşınabilmekte, yağmurlar ile toprağa ulaşmakta topraktan yer altı ve yer üstü sularına ulaşmaktadır. PCB' lerin yüksek klor içeren karışımlarının özellikle ağır yağlar olmalarından dolayı sızma veya suya karışması sonrasında toprağa yapışmaktadır. Pek çok kirleticide olduğu gibi PCB bileşiklerinin ekosistemlerindeki taşınım mekanizmaların ortaya çıkmasında da çok sık olarak kullanan parametre olan toprak bölünme Katsayısı (Koc) dır.

PCB' ler atmosferden, toprağa ve akarsulara geçmesi insanların toprakta yetişen bitkiler ve akarsuda yetişen balıkları tüketmesi sonucunda PCB' lerin vücutta özellikle yağ dokusunda biriktiği ve insanlarda kanserojen hastalıklara yol açtığı söylenebilir.

“Poliklorlu bifenil ve poliklorlu terfenillerin kontrolü hakkında yönetmelik “yedinci bölüm Madde 21 ‘de “PCB’ ye karşı alınacak önlemler kısmında Sızıntı ve kirlenmeler için alınacak önlemlerde:

- a) Sızıntıya sebep olan arıza giderilir.
- b) PCB ile kirlenmiş bölgeler 12 saat içinde temizlenir.
- c) Kirlenen bölgeler iki aşamalı olarak temizlenir. İlk aşamada kaba temizlik, emici (absorbent) maddelerle yapılır. Bunu takiben yıkama ve durulama işlemleri gerçekleştirilir. Temizleme sonrasında zeminde ve ortam havasında PCB tayinleri yapılır.
- ç) İşlem tamamlanıncaya kadar insan ve çevreye bulaşmasını önlemek amacıyla dökülen PCB uygun yöntemlerle toplanır ve toplanan PCB ve temizleme işlemi sırasında kullanılan malzemelere tehlikeli atık muamelesi uygulanır.
- d) Tesis içinde meydana gelebilecek döküntü ve sızıntıları önlemek amacıyla yeterli miktarda emici malzeme (absorbent) bulundurulur ve bu malzemeler tesis içinde uygun noktalarda kolaylıkla kullanım sağlanacak şekilde depolanır. Kullanılmış emici malzemelere tehlikeli atık muamelesi uygulanır.

Hükümleri geçerlidir.

Çalışmada 16 PAH analizleri de yapılmış, sonuçlar Tablo 7.7 ve 7.8’ de gösterilmektedir.

Tablo 7.7: 16 PAH Analiz sonuçları (mg/L)

BİLEŞİK ADI	Birim	1,25km Doğu	2,5 km Kuzey	1,25 km Batı	2,5 km Batı
Naftalen	mg/L	3,16	2,97	3,34	3,79
Asenaftilen	mg/L	0,5	0,49	0,48	0,73
Asenaften	mg/L	0,34	0,52	0,68	0,24
Floren	mg/L	2,69	3,21	3,24	1,56
Fenantren	mg/L	0,49	1,54	0,39	1,67
Antrasen	mg/L	6,65	8,88	1,49	10,24
Florenten	mg/L	2,13	2,45	1,45	3,64
Piren	mg/L	5,35	0,58	4,35	5,4
Benzo(a)antrasen	mg/L	7,36	8,26	7,82	10,32
Krisen	mg/L	1,72	0,83	29,59	2,22
Benzo(k)florenten	mg/L	400	853	6,17	4585
Benzo(b)florenten	mg/L	329	440	0,048	931
benzo(a)piren	mg/L	3,58	3,63	2,25	8,44
inden(1.2.3-cd)piren	mg/L	1,83	0,94	4,62	0,915
dibenzo(a.h)antrasen	mg/L	--	0,48	0,12	2,71
benzo(g.h.i)perilen	mg/L	1,48	0,2	2,35	1,06
TOPLAM		766,28	1327,98	68,388	5568,935

	1,25km Doğu	2,5 km Kuzey	1,25 km Batı	2,5 km Batı
kuru ağırlık yüzdesi %	0,90809	0,95289	0,94672	0,89128
ekstraksiyon ağırlığı gr	10	10	10	10
son hacim mL	2	2	2	2
Kuru ağırlığı gr	9,0809	9,5289	9,4672	8,9128

Tablo 7.8: 16 PAH Analiz sonuçları (µg/kg kuru ağırlık)

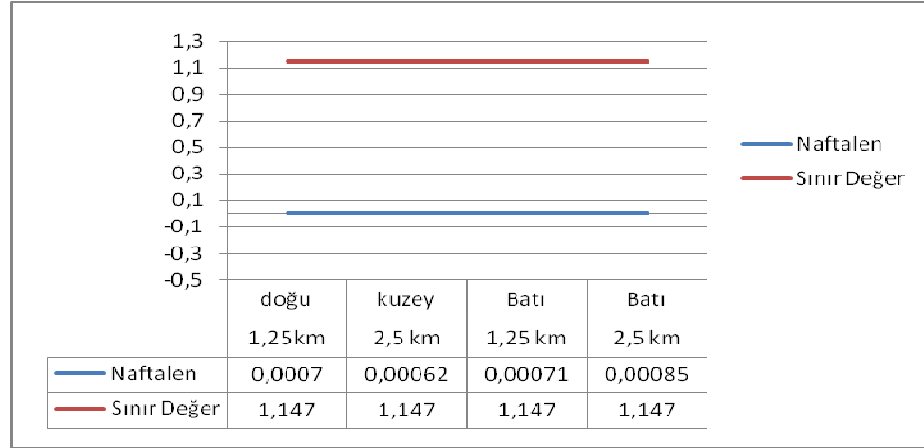
BİLEŞİK ADI	Birim	1,25km	2,5 km	1,25 km	2,5 km
		Doğu	kuzey	Batı	Batı
Naftalen	µg/kg kuru ağ.	0,00070	0,00062	0,00071	0,00085
Asenaftilen	µg/kg kuru ağ.	0,00011	0,00010	0,00010	0,00016
Asenaften	µg/kg kuru ağ.	0,00007	0,00011	0,00014	0,00005
Floren	µg/kg kuru ağ.	0,00059	0,00067	0,00068	0,00035
Fenantren	µg/kg kuru ağ.	0,00011	0,00032	0,00008	0,00037
Antrasen	µg/kg kuru ağ.	0,00146	0,00186	0,00031	0,00230
Florenten	µg/kg kuru ağ.	0,00047	0,00051	0,00031	0,00082
Piren	µg/kg kuru ağ.	0,00118	0,00012	0,00092	0,00121
Benzo(a)antrasen	µg/kg kuru ağ.	0,00162	0,00173	0,00165	0,00232
Krisen	µg/kg kuru ağ.	0,00038	0,00017	0,00625	0,00050
Benzo(k)florenten	µg/kg kuru ağ.	0,08810	0,17903	0,00130	1,02886
Benzo(b)florenten	µg/kg kuru ağ.	0,07246	0,09235	0,00001	0,20891
benzo(a)piren	µg/kg kuru ağ.	0,00079	0,00076	0,00048	0,00189
inden(1.2.3-cd)piren	µg/kg kuru ağ.	0,00040	0,00020	0,00098	0,00021
dibenzo(a.h)antrasen	µg/kg kuru ağ.	-	0,00010	0,00003	0,00061
benzo(g.h.i)perilen	µg/kg kuru ağ.	0,00033	0,00004	0,00050	0,00024
TOPLAM	µg/kg kuru ağ.	0,16877	0,27873	0,01445	1,24965

Tablo 7.9’ de PAH numunleri için elde edilen analiz sonuçlarının toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilimi ile ilgili TKKY sınır değerler ile karşılaştırılması verilmiştir.

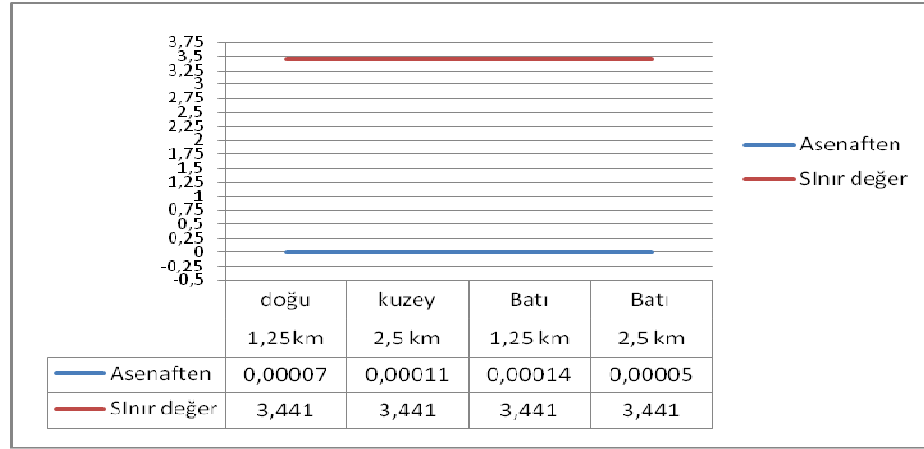
Tablo 7.9: PAH Analiz sonuçlarının TKKY sınır değerleriyle karşılaştırılması

BİLEŞİK ADI	Numune Adı				Sınır Değerler
	1,25km doğu	2,5 km kuzey	1,25 km Batı	2,5 km Batı	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim
	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.	µg/kg kuru ağı.
Naftalen	0,00070	0,00062	0,00071	0,00085	1,147
Asenaftilen	0,00011	0,00010	0,00010	0,00016	
Asenaften	0,00007	0,00011	0,00014	0,00005	3,441
Floren	0,00059	0,00067	0,00068	0,00035	2,294
Fenantren	0,00011	0,00032	0,00008	0,00037	
Antrasen	0,00146	0,00186	0,00031	0,00230	17,203
Florenten	0,00047	0,00051	0,00031	0,00082	2,294
Piren	0,00118	0,00012	0,00092	0,00121	1,720
Benzo(a)antrasen	0,00162	0,00173	0,00165	0,00232	0,0006
Krisen	0,00038	0,00017	0,00625	0,00050	0,062
Benzo(k)florenten	0,08810	0,17903	0,00130	1,02886	0,006
Benzo(b)florenten	0,07246	0,09235	0,00001	0,20891	0,0006
benzo(a)piren	0,00079	0,00076	0,00048	0,00189	0,00006
inden(1.2.3-cd)piren	0,00040	0,00020	0,00098	0,00021	0,0006
dibenzo(a.h)antrasen	-	0,00010	0,00003	0,00061	0,00006
benzo(g.h.i)perilen	0,00033	0,00004	0,00050	0,00024	

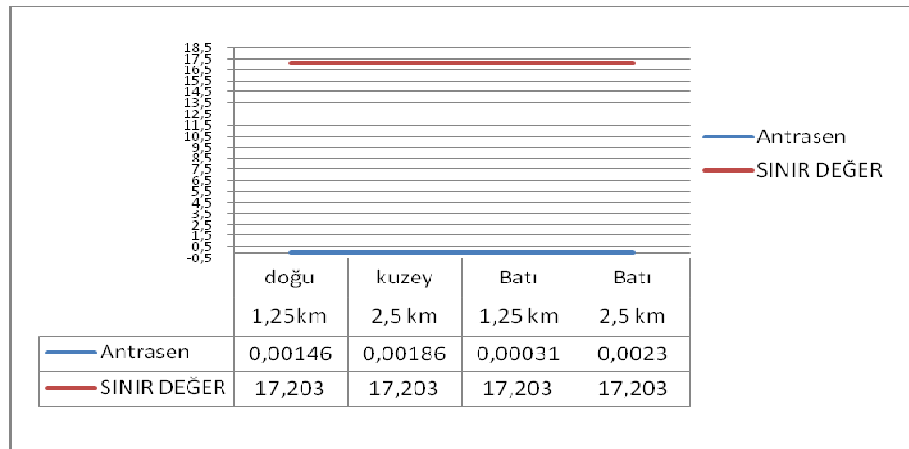
Aşağıda PAH analizi sonucu elde edilen değerlerle, PAH TKKY ‘ nin sınır değerlerinin karşılaştırılması ile ilgili grafikler Şekil 7.4 – 7.15 verilmektedir.



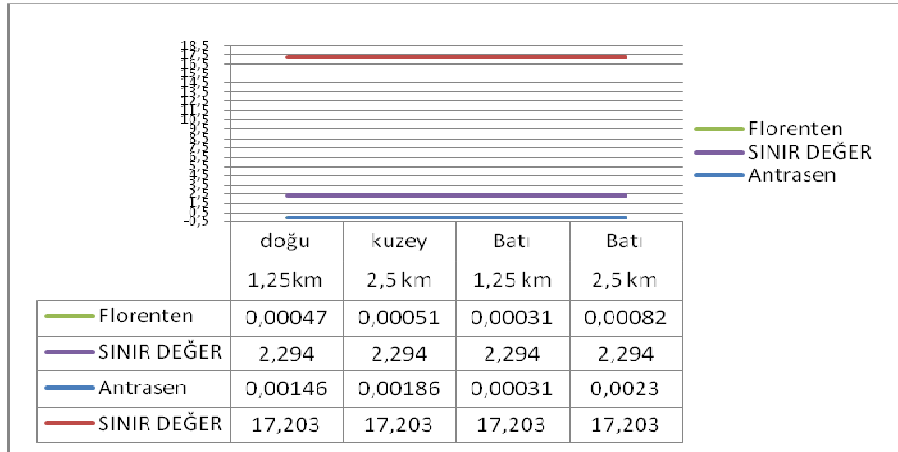
Şekil 7.4: PAH Naftalen grafiği



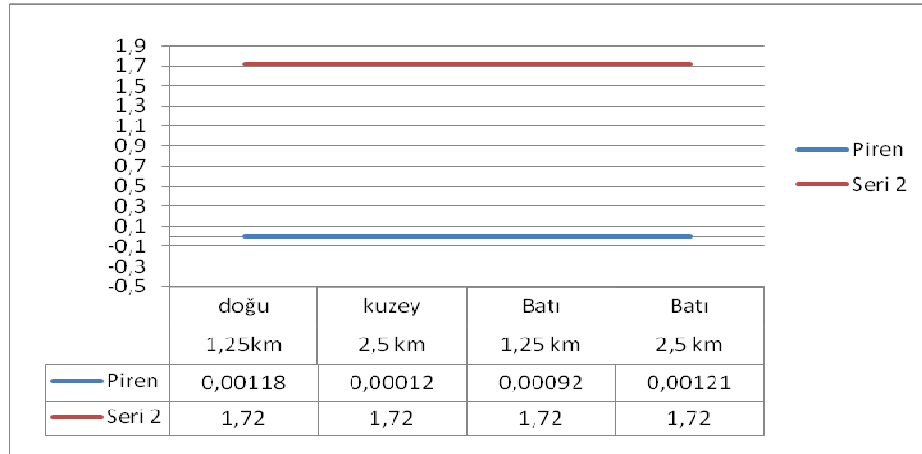
Şekil 7.5: PAH Asenaften grafiği



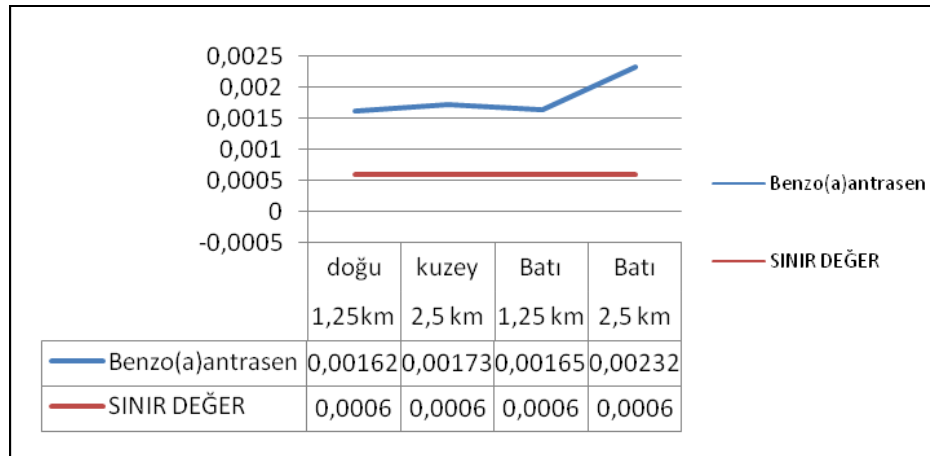
Şekil 7.6: PAH Antrasen grafiği



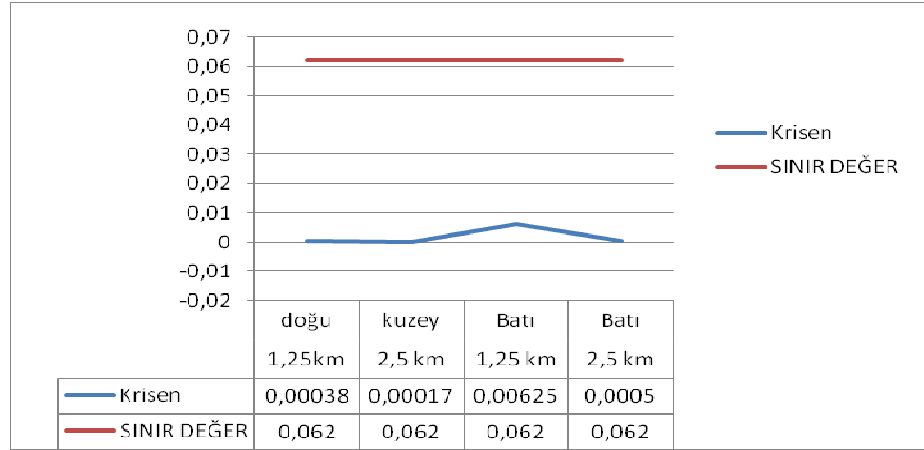
Şekil 7.7: PAH Florenten-Antrasen grafiği



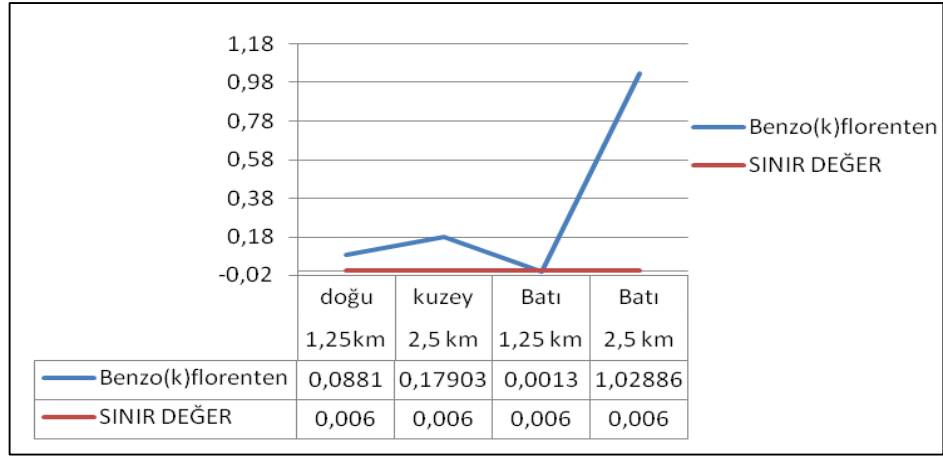
Şekil 7.8: PAH Piren grafiği



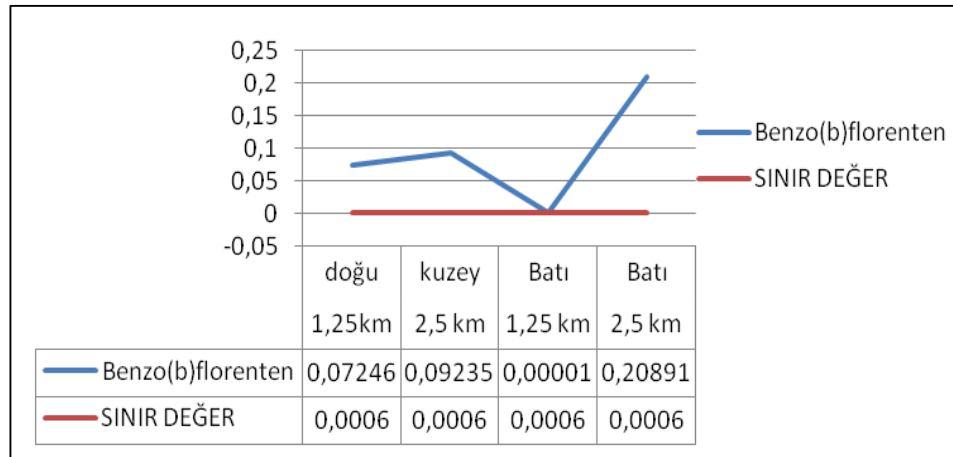
Şekil 7.9: PAH Benzo (a) antrasen grafiği



Şekil 7.10: PAH Krisen grafiği



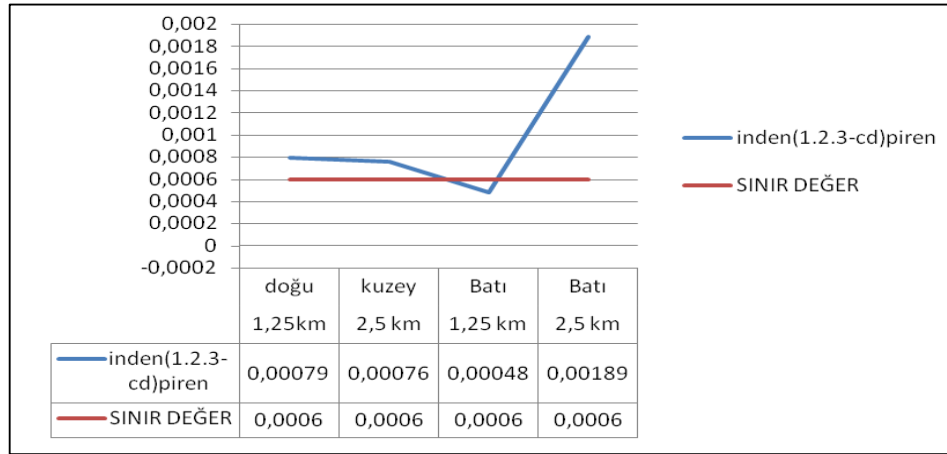
Şekil 7.11: PAH Benzo (k) florenten grafiği



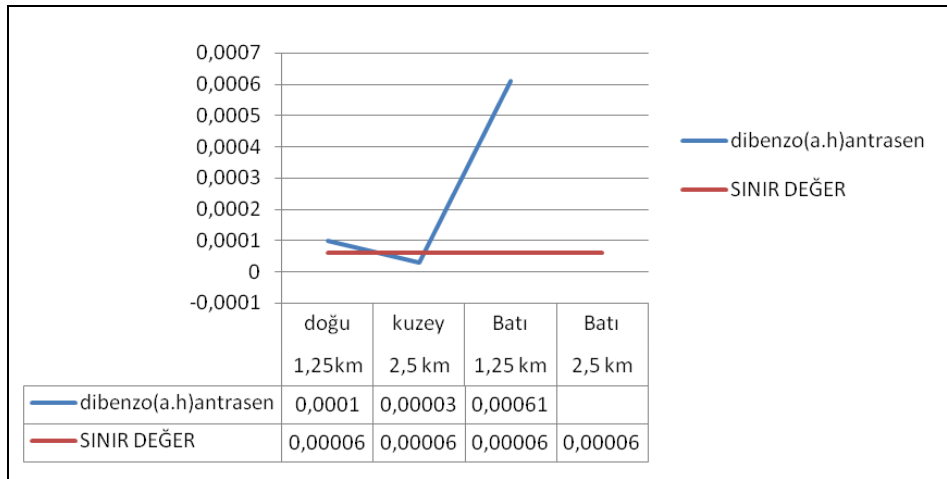
Şekil 7.12: PAH Benzo (b) florenten grafiği



Şekil 7.13: PAH Benzo (a) piren grafiği



Şekil 7.14: PAH Indeno (1.2.3-cd) piren grafiği



Şekil 7.15: PAH Dibenzo (a.h) antrasen grafiği

2,5 km batı noktasından alınan numunelerin analiz sonuçlarından TKKY' indeki sınır değerleri aşan PAH çeşitleri; Benzo(a)antrasen 0,00232 µg/kg kuru ağı. , Benzo(k)florenten 1,02886 µg/kg kuru ağı., Benzo(b)florenten 0,20891µg/kg kuru ağı., benzo(a)piren 0,00189 µg/kg kuru ağı. , dibenzo(a.h)antrasen 0,00061 µg/kg kuru ağı. dir.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda 2,5 km batı noktasındaki değerlerin sınır değerlerden daha fazla ve daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. Bu yoğunluğun sebebinin batı yönündeki rüzgar hızlarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Ayrıca 1,25 doğu noktasındaki değerlerin sınır değerleri daha az miktarda geçtiği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin doğu yönündeki rüzgar hızının çok az olduğundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır

Petrol ve petrol türevi olan PAH'lar, kullanım esnasındaki hatalar ve ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye bulasan ve sucul ve karasal ekosistemlerde uzun süre kalabilen çevresel bileşikler sınıfındadırlar. Dünyada, çoğu antropojenik kaynaklardan olmak üzere yılda, 1.7- 8.8 milyon metre ton petrol üretildiği ve bunun önemli bir miktarın da zararlı olarak ya kullanım sonucu ya da kullanılmadan çevreye döndüğü bilinmektedir. Çevreye dökülen PAH kirliliğinin etkisi uzun ve kısa süreli olabilir.

Uzun süreli etki henüz iyi bilinmezken, kısa süreli etki oldukça iyi aydınlatılmıştır ve bu etki de kaplama veya havasız bırakma ve zehirlenme seklindedir. Bunlardan kaplama veya havasız bırakma ısığın geçişini azaltma, çözünmüş oksijeni azaltma, deniz kuşlarına zarar verme ve havasız bırakma şeklinde zararlı olur. Ayrıca, PAH'ların toksik, mutajen ve kanserojen özelliklerinin de olduğu bilinmektedir.

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, hemen hemen bütün toprak çeşitlerinde bulunabilen kirleticilerdendir. Kömürün prolizinde, örneğin “gaz kok u” fabrikasyonundaki gibi ya da kok üretim fabrikalarında oluşurlar ve buralardan çevreye atılan PAH içerikli atık maddeler, toprağa ve sedimentlere karışmakta ve buraların kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca bu kirleticilerin uzun süreli

desorpsiyonu sonucu kaynak suyuna da geçmektedir. Bu nedenle, bu kirleticilerin yerleşim yerlerinden mümkün olduğu kadar temizlenmesi gerekmektedir

İZAYDAŞ'tan atmosfere salınan PAH' lar uzun ve kısa mesafelerde taşındıktan sonra kuru ve yağ çökelme olaylarıyla toprağa, su kütlelerine ve bitkilerin üzerine inerler.

Toprak yüzeyine ulaşan PAH'ların bir kısmı buharlaşır bir kısmı biyolojik bozunmaya uğrar bir kısmının da yer altı sularına karıştığı sonucuna varılır.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İZAYDAŞ çevresinden Ali Kahya Bölgesinden koordinatları önceden belirlenen 11 noktadan 5 cm ve 30 cm derinliklerden olmak üzere toplam 22 adet toprak numunesi alınmış olup, PCB ve PAH değerleri incelenmek üzere analiz yapılmıştır. Numune alınmadan önce gerekli kimyasal maddeler, malzemeler ve cihazlar temin edilmiştir. Numune alınacak noktaları tespit etmek amacıyla ön çalışma ve araştırma yapılmış ve numuneler alınmıştır. Alınan toprak numunelerine PCB analizi için n-hekzan, PAH analizi içinse siklohekzan kullanılarak ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra azot gazıyla uçurularak GC-MS cihazında analizleri yapılmıştır. Toprak için sınır değer 0,2 µg/kg kuru ağıdır. (Toprak kirliliği kontrolü yönetmeliği 2010/27605)

Analiz sonuçlarına göre numunelerde ölçülmüş olan PCB miktarlarının, 2,5 km kuzey yönünde PCB 28'in 0, 218 µg/kg kuru ağı. ve PCB 101'in 0,493 µg/kg kuru ağı.; 1,25 km doğu yönünde PCB 194'ün 0, 213 µg/kg kuru ağı. konsantrasyon ile toprak için sınır değer olan 0,2 µg/kg kuru ağı. (Toprak kirliliği kontrolü yönetmeliği 2010/27605) aştığı görülmüştür.

Güney yönündeki rüzgar hızlarının çok düşük oluşu bu yöndeki PCB birikimlerinin (<0,005 µg/kg kuru ağı) sınır değerlerinin altında kalmasını sağlamıştır.

PAH içerdiği düşünülen numuneler analiz edildiğinde Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Ek 1-A toprak kirlilik parametreleri sınır değerlerine göre, PAH için topraktaki sınır değerlerin her PAH çeşidi için farklı verilmiş olup, yorumlar ona göre yapılmıştır. PAH sonuçları ile toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilimi ile ilgili sınır değerler karşılaştırılmıştır. 2,5 km batı noktasından alınan numunelerin analiz sonuçlarından TKKY'indeki sınır değerleri aşan PAH çeşitleri ; Benzo(a)antrasen 0,00232 µg/kg kuru ağı. , Benzo(k)florenten 1,02886 µg/kg kuru ağı., Benzo(b)florenten 0,20891 µg/kg kuru ağı., benzo(a)piren 0,00189 µg/kg kuru

ağ. , dibenzo(a.h)antrasen 0,00061µg/kg kuru ağ. dır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda 2,5 km batı noktasındaki değerlerin sınır değerlerden daha fazla ve daha yoğun olduğu tespit edilmiştir. Diğer PAH çeşitlerinin TKKY sınır değerlerinin çok altında olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada atmosferdeki rüzgar hızlarının topraktaki PCB ve PAH bileşiklerinin toprakta birikimlerini etkilediği anlaşılmıştır. Numuneler incelendiğinde rüzgar hızlarının fazla olduğu batı yönündeki 1,25 km ve 2,5 km noktalarında PAH konsantrasyonlarının en fazla olduğu görülmüştür.

İZAYDAŞ çevresindeki PAH ve PCB gibi kirleticiler sınır değerlerin altında çıksada toprakta PAH ve PCB' nin birlikte bulunmaları tek başlarına bulunmalarından daha tehlikeleri olduğu söylenebilir. Bundan dolayı PCB ve PAH birikimlerinin önüne geçmek ve sınır değerlerin altında tutmak için PCB ve PAH miktarlarını azaltıcı önlemler alınması gerekmektedir.

PCB ve PAH gideriminde toprağa farklı bitki çeşitleri ekilerek kirlilik miktarında azalma görülmektedir. Bu yöntem Fitoremediyasyon yöntemidir. Kullanılan bitki çeşitlerinden PCB'ler için *Solanum nigrum* (Mackova ve diğ., 1997), *Hordeum vulgar* (McFarlane ve diğ. 1987) , Cucurbita pepo adlı bitkiler ekilerek PCB bitkinin zamanla gövdesi ve yapraklarında birikerek, bu bileşenin mitarı azaltılabilir. (Aslund ve diğ. 2008).

Organik bileşikler için Kırmızı Dut, Çimler, Hibrit kavaklar, Sukamışı, Çeltik (Vanlı ve diğ. 2006) gibi bitkilerin kullanılması daha önce yapılan araştırmalarda önerilmiştir.

PCB ve PAH gibi kirleticiler bulunan topraklarda, kirleticileri bünyesine besi maddesi olarak alan uygun bitki çeşitleri ekilerek topraktaki kirlilik miktarları düşürülebilir. Aynı zamanda PCB ve PAH'ı parçalayan bakterilerin ortama ekilmeleri ile ekosistemin dengelerinin kurulmasına katkı sağlanabilir.

Toprakta bulunan PCB ve PAH'lar, gerek bitki ekimi gerekse bakteri ekimiyle azaltılarak yer altı sularına karışması önlenecek ve çevreye verilen zararları en aza indirgenmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

Anyakora, C., Ogbeche, A., Palmer, P., Coker, H., Ukpo, G., Ogah, C., "GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region", *Chemosphere*, **60**, 990-997, (2005).

Aslund M.L.W., Rutter A., Reimer K. J., Zeeb B.A., "The effects of repeated planting, planting density, and specific transfer pathways on PCB uptake by *Cucurbita pepo* grown in field conditions" *Science of The Total Environment*, **Vol:405, issues:1-3**, 14-25, (2008).

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), "Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)", *U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service*, Atlanta,(1995).

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs", *U.S. Department of Health and Human Service*, Atlanta, USA. (1996).

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), "Toxicological profile for Polychlorinated Biphenyls PCB", *U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service*, Atlanta,(2000).

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), "Polychlorinated Biphenyls PCB", *U.S. Department of Health and Human Service*, Atlanta, USA. (2001).

Ayberk,S.,Toprak Ekosistemlerinde Fiziksel ve Kimyasal Bozulma, *Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü*, İzmit, (2002).

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior", *Water, Air and Soil Pollution*, **60 (3-4)**, 279-300, (1991).

Barranco A., Alonso-Salces R.M., Bakkali A., Berrueta L. A., Gallo B., Vicente F., Sarobe M.. "Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils" *Journal of chromatography vol:988*, 33-40, (2003).

Batterman S., Chernyak S., Gouden Y., Hayesa J., Robins T., Chetty S., "PCBs in air, soil and milk in industrialized and urban areas of KwaZulu-Natal., South Africa", *Environmental Pollution*, **vol: 157**, 654-663, (2009).

Bianco G., Novario G., Bochicchio D., Anzilotta G., Palma A., Cataldi T.R.I., "Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC–ECD with dual-column and GC–HRMS", *Chemosphere*, **vol: 73, issue:1**, 104-112, (2008).

Biterna M., Voutsas D., "Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and particulate emissions", *Environment International*, **31**, 671-677, (2005).

Boström C.E., Gerde P., Hanberg A., Jernstrom B., Johansson C., Kyrklund T., Rannug A., Tornqvist M., Westerholm R. and Victorin K. "Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the ambient air", *Swedish Environmental Protection Agency*, (1999).

Buco, S., Moragues, M., Doumenq, P., Noor, A., Mille, G., "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry, an alternative to conventional methods", *Journal of chromatography*, **1026**, 223-229, (2003).

Cachada A., Lopes L.V., Hursthouse A.S., Biasioli M., Grcman H., Otabbong E., Davidson C.M., Duarte A.C., "The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities" *Environmental Pollution* **157**, 511–518, (2009).

Castellano, A.V., Cancio, J.L., Aleman, P.S., Rodriguez, J.S., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Particle in the City of Las Palmas de Gran Canaria", *Environment International*, **29**, 475-480, (2003).

Chrysikou L., Gemenetis P., Kouras A., Manoli E., Terzi E., Samara C., "Distribution of persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in soil and vegetation following a large scale landfill fire in northern Greece", *Environment International*, **vol:34, issue:2**, 210-225, (2008).

Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü (2009), *PCB ve PCT İçeren Atıkların Yönetimi El Kılavuzu* [online], <http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr> (**Ziyaret Tarihi: 7 Ocak 2010**).

Dachs, J., Glenn, T.R., Gigliotti, C.L., Brunciak, P., Totten, L.A., Nelson, E.D., Franz, T.P., Eisenreich, S.J., "Processes Driving the Short-Term Variability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Baltimore and Northern Chesapeake Bay Atmosphere, USA", *Atmospheric Environment*, **36**, 2281-2295, (2002).

Dickhut, R.M., Canuel, E.A., Gustafson, K.E., Liu, K., Arzayus, K.M., Walker, S.E., Edgecombe, G., Gaylor, M.O., Macdonald, E.H., "Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region", *Environmental Science and Technology*, **34**, 4635-4640, (2000).

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

Eisler, R., "Handbook of Chemical Risk Assessment Health Hazards to Humans Plants and Animals", **Lewis Publisher. Chapter 25**, Washington D.C., (2000).

EPA, US Environmental Protection Agency, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)", **Office of Solid Waste**, Washington, DC 20460, (2008).

EPA, US Environmental Protection Agency, 2003 "Table of PCB Species by Congener Number" [online], <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pcbs/pubs/congenertable.pdf> (**Ziyaret Tarihi: 16.03.2009**).

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

Esen, F., "Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökelme Miktarları", Doktora Tezi, **Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Bursa, (2006).

Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logou, M.W. "Organic Chemical" Güneş Kitabevi, Ankara (2000).

Gambaro A., Manodori L., Moret I., Capodaglio G., Cescon P., "Determination of polyklorobifenils and polycyclic hydrocarbos in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon", **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **378**, 1806-1814, (2004).

Garban, B., Blanchoud, H., Motelay-massei, A., Chevreuil, M., Ollivon, D., "Atmospheric Bulk Deposition of PAH's Onto France: Trends From Urban to Remote Sites", **Atmospheric Environment**, **36**, 5395-5403, (2002).

Golomb, D.S., Barry, E., Varanusupakul, P., Koleda, M., Rooney, T., "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters", **Atmospheric Environment**, **35**, 6245-6258, (2001).

Gong Z., Wilke B.-M., Alef, K, Li, P., "Influence of soil moisture on sunflower oil extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from a manufactured gas plant soil", **Science of the Total Environment**, **343**, 51-59, (2005a).

Gong, Z., Alef, K, Wilke, B.-M., Li, P., "Dissolution and removal of PAHs from a contaminated soil using sunflower oil", **Chemosphere**, **58**, 291-298, (2005b).

Grimmer, G., Naujack, K.W., Schneider, D., "Comparison of profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in different areas of a city by glass-capillary gas chromatography in the nanogram-range", **International Journal of Environmental Science and Technology** **28**, 2380-2386, (1981).

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

Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A., Jones, K.C., "Modeling the Behaviour of PAHs During Atmospheric Transport From the UK to the Arctic", *Atmospheric Environment*, **35**, 255-267, (2001).

Harold H., Hart D. J. And Craine L. E., "Organik chemistry", *Ninth Ed, Palmer Pupliching*, New Jersey, Çeviri Ed. Tahsin Uyar, Ankara, (1998).

Harrison, R. M., Smith, D. J. T. and Luhana, L. M., "Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations collected from an urban location in Birmingham, U.K." , *Environmental Science and Technology*, **30**, 825–832, (1996).

IPCS, "Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Environmental Health Criteria 202*, International Programme on Chemical Safety, WHO, Geneva (1998).

İZAYDAŞ, 2010, Tanıtım Kitapçığı, [online], <http://www.izaydas.com.tr/tr/default.asp>, (Ziyaret Tarihi: 16.05.2010).

İmamoğlu, İ., 2009 "Poliklorlu Bifenillerin Çevresel etkileri", *PCB Özel İhtisas Komisyonu Sektöre Yönelik Eğitim 25-26 Haziran 2009*, [online], http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/pcb/PCBs-Session2_2003.pdf, (Ziyaret Tarihi: 15.03.2010).

Jiang Y., Wanga X., Wanga F., Jia Y., Wua M., Sheng G., Fu J., "Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Shanghai, China" *Chemosphere*, (2009).

Kaçar B., "Toprak Analizleri (Bitki ve Toprağın Analizleri II/III)", Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, *Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları No: 3*, Ankara, (1997).

Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., "Enstrümantal Analiz İlkeleri", *Bilim Yayıncılık* Birinci Baskı 701-722, (1998).

Kim I.S., Ritchie L., Setford S., Taylor J., Allen M., Wilson, G., Heywood R., Pahlavanpour B., Saini S., "Quantitative immunoassay for determining polyaromatic hydrocarbons in electrical insulating oils", *Analytica Chimica Acta*, **450**, 13-25, (2001).

Klánová J., Matykiewiczová N., Máčka Z., Prošek P., Láksa K., Klán P., "Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica", *Environmental Pollution*, vol: **152**, issue:2, 416-423, (2008).

Lee, W.J., Wang, Y.F., Lin, T-C., Chen, Y-Y., "PAH Characteristics in the Ambient Air of Traffic- Source", *The Science of the Total Environment*, **159**, 185-200 (1995).

Lohmann R., Harner T., Thomas G.O., Jones K.C., “A Comparative study of the gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs”, *Environmental Science and Technology*, **34**, 4943-4951, (2000).

Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., “Illustrated handbool of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals”, *Lewis Publishers, Vol: II*, ISBN 0-87371-583-7, Michigan (1992).

Mackova, M., Macek, T., Ocenaskova, J., Burkhard, J., Demnerova, K., Pazlarova, J. “Biodegradation of polychlorinated biphenyls by plant cells”, *Int Biodeterioration Biodegradation*, **39**, 317-324 (1997)

Masclet, P., Mouvier, G. and Nikolau, K. “Relative Decay Index and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Atmospheric Environment*, **Vol:20, No:3**, 439–446 (1986).

Maisto G., Nicola F., Iovieno P., Prati M.V., Alfani A., “PAHs and trace elements in volcanic urban and natural soils”, *Geoderma*, **136**, 20-27, (2006).

McFarlane, J.C., Nolt, C., Wickliff, C., Pfleeger, T., Shimabuku, R., McDowell, M. “The uptake, distribution and metabolism of four organic chemicals by soybean plants and barley roots”, *Environ. Toxicol. Chem.*, **6**, 847–856, (1987)

Moret S., Lanfranco S. C., “Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical method”, *Journal of Chromatography*, **vol:882, no:1-2**, 245-253, (2000).

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

Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., “Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, **36**, 2917-2924, (2002).

Pensado L., Casais M. C., Mejuto M. C., Cela R., “Application of matrix solid-phase in the analysis of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples” *Journal of chromatography vol:1077*, 103-109, (2005).

Quiroz, R., Popp, P., Urrutia, R., Bauer, C., Araneda, A., Treutler, H.C., Bara, R., “PAH fluxes in the Laja Lake of South central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core”, *Science of the Total Environment*, **349**, 150-160, (2005).

Rathore, H.S., and Sherma, J., “Handbook of Cohromatography: Liquid Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *CRC Pres*, United States of America, (1993).

Ray S., Khillare P.S., Agarwal T., Shridhar V., "Assessment of PAHs in soil around the International Airport in Delhi, India", *Journal of Hazardous Materials* **156**, 9–16, (2008).

Roos P.H., Tschirbsa S., Pfeiferb F., Welgec P., Hacke A., Wilhelm M., Botla H.M., "Risk potentials for humans of original and remediated PAH-contaminated soils: application of biomarkers of effect", *Toxicolog* **205**, 181–194, (2004).

Settle, F., A., "Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry", *Prentice Hall*, 01311773380, (1997).

Sojini S., Wang J., Sonibared O., Zenga E., "Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and soils from oil exploration areas of the Niger Delta, Nigeria", *Journal of Hazardous Material*, **174**, 641-647, (2010).

Taşdemir Y., "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, (1997).

Taşdemir Y., Vardar N., Odabaşı M., Holsen T.M., "Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago", *Environmental Pollution*, **131**, 35-44, (2004).

TKKY, "Çevre ve Orman Bakanlığı - 25831 Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği 31/05/2005-25831", (2005).

TS ISO 11466, "Türk Standardı TS ISO 11466/Nisan 1997 Toprak Kalitesi - Eser Elementlerin Kral Suyu ile Ekstraksiyonu", (1997).

TS 9923, "Türk Standardı TS 9923/Mart 1992 Toprak Kalitesi - Yüzey Toprakta Numune Alma, Numunelerin Taşınma Ve Muhafaza Kuralları,(1992).

Vanlı Ö., Yazgan M., "Ağır Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Fitoremediasyon Tekniği' .İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maslak, (2006).

Vikipedi, 2010. Ali Kahya , İzmit , [online],
http://tr.wikipedia.org/wiki/Alikahya,_%C4%B0zmit#Co.C4.9Frafya
(Ziyaret Tarihi: 16 Aralık 2010).

Walker, C.H., "Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective", *CRC Press*, New York, (2001).

Wang D., Yang M., Jia H., Zhou L., Li Y., "Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China" *Chemosphere* **73**, 38-42 (2008).

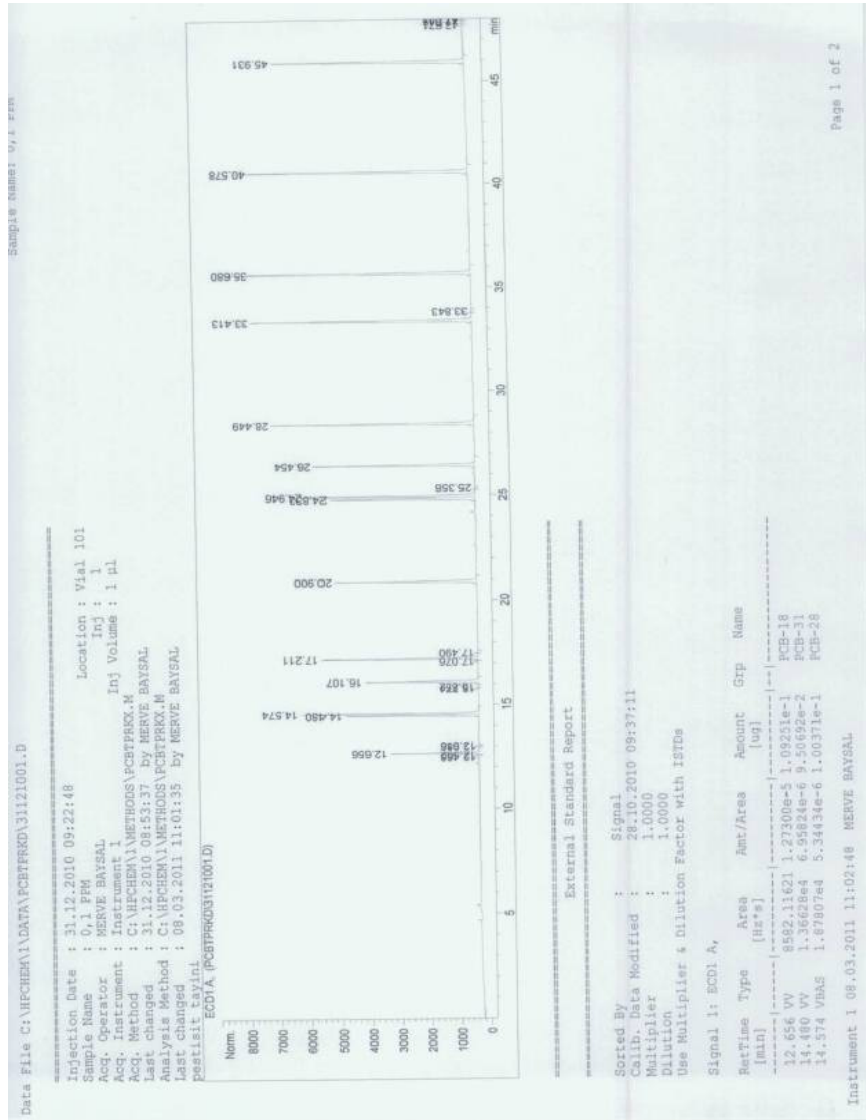
WHO (World Health Organization), "Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", *Environmental Health Criteria* **202**, (1998).

Wilcke W., "Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil", *Geoderma*, **141**, 157-166, (2007).

Xing-hong' L., Ling-ling' M., Xiu-fen' L., Shan] F., Hang-xin² C., Xiao-bail' X..
"Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China" *Journal of Environmental Sciences*, **vol:18, no:5**, 944-950, (2006).

EKLER

EK - A



ata File C:\HPCHEM\1\DATA\PCBTPEKPA\311210101.D

RetTime [min]	Type	Area [Hz*s]	Amt/Area	Amount [ug]	Grp	Name
16.107	VV	1.31463e4	8.33177e-6	1.09532e-1		PCB-52
17.211	VV	1.78094e4	6.07214e-6	1.08141e-1		PCB-44
20.900	BV	1.86502e4	5.83628e-6	1.08848e-1		PCB-101
24.833	BV	2.01337e4	5.50522e-6	1.10840e-1		PCB-149
24.946	VV	2.44086e4	4.52669e-6	1.10490e-1		PCB-118
26.454	BP	2.31171e4	4.78875e-6	1.10702e-1		PCB-153
28.449	BB	2.92491e4	3.77947e-6	1.10542e-1		PCB-138
33.413	PV	3.36284e4	3.21212e-6	1.08018e-1		PCB-180
35.680	BS S	3.78577e4	2.92902e-6	1.10886e-1		PCB-170
40.578	BV	3.79499e4	2.89764e-6	1.09965e-1		PCB-194
45.931	BV +	3.16350e4	2.84918e-7	9.01338e-3		PCB-209

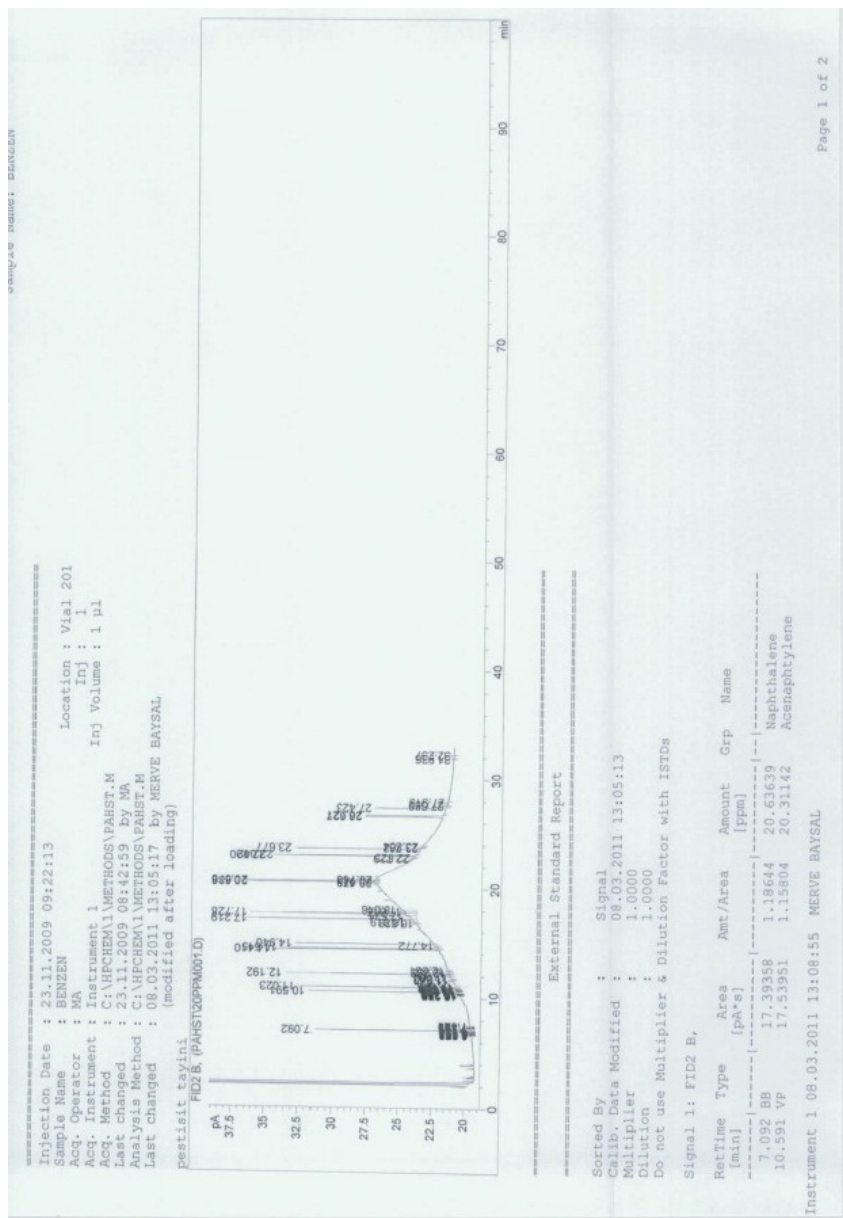
Totals : 1.41167

Results obtained with enhanced integrator!

1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***



RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [ppm]	Grp	Name
11.023	BV	18.58210	1.09798	20.51263		Acenapthene
12.192	BB	18.85772	1.07920	20.35124		Fluorene
14.410	BP	19.63366	1.04458	20.50902		Phenanthrene
14.515	BP	19.55165	1.05741	20.67411		Anthracene
17.219	VV	24.32236	1.03136	25.08519		Fluoranthene
17.728	VB	28.44639	1.05190	29.92283		Pyrene
20.586	VV	19.82771	1.06292	21.07522		Benz(a)anthracene
20.678	VV	19.28284	1.06949	20.62280		Chrysene
22.990	BV	18.52376	1.10542	20.47539		Benzo(b)fluoranthene
23.042	VB	18.84407	1.07685	20.29223		Benzo(k)fluoranthene
23.677	FV	18.80544	1.08541	20.41163		Benzo(a)pyrene
26.627	BV	17.77061	1.15473	20.52026		Indo(1,2,3-cd)pyrene
26.721	VB	17.93940	1.13689	20.39510		dibenz(a,h)anthracene
27.423	BB	18.13841	1.11387	20.20390		benzo(g,h,i)perylene

Totals :

341.99934

Results obtained with enhanced integrator!
1 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)

*** End of Report ***

EK - B**Jenerik Kirletici Sınır Değerler Listesi**

JENERİK KİRLETİCİ SINIR DEĞERLERİ LİSTESİ ^a					
Kirletici	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)	Uçucu maddelerin dış ortamda solunması (mg/kg fırın kuru toprak)	Kirleticilerin yeraltı suyuna taşınması ve yeraltı suyunun içilmesi ¹ (mg/kg fırın kuru toprak)	
				SF = 10	SF = 1
Organikler					
Akrilamid	79-06-1	0,1 ^e	- ⁱ	0,00003 ^{e,g}	0,000003 ^{e,g}
Akrilonitril	107-13-1	1 ^{c,e}	0,3 ^e	0,0003 ^{e,g}	0,00003 ^{e,g}
Akrolein	107-02-8	39 ^{b,c}	0,2 ^b	0,04 ^{b,g}	0,004 ^{b,g}
Aldrin	309-00-2	0,03 ^e	- ⁱ	0,008 ^{e,g}	0,0008 ^{e,g}
Antrasen	120-12-7	17203 ^b	- ^f	4490 ^{b,g}	449 ^{b,g}
Asenaften	83-32-9	3441 ^b	- ^f	272 ^{b,g}	27 ^{b,g}
Aseton (2-Propanon)	67-64-1	70393 ^{b,c}	- ^f	67 ^{b,g}	7 ^{b,g}
Atrazin	1912-24-9	2 ^e	- ^f	0,01 ^h	0,001 ^h
Benz(a)antrasen	56-55-3	0,6 ^e	- ^f	0,4 ^{e,g}	0,04 ^{e,g}
Benzen	71-43-2	12 ^{c,e}	1 ^e	0,006 ^ı	0,0006 ^ı
Benzidin	92-87-5	0,002 ^e	- ⁱ	0,00002 ^{e,g}	0,000002 ^{e,g}
Benzo(a)piren	50-32-8	0,06 ^e	- ^f	0,1 ^{e,g}	0,01 ^{e,g}
Benzo(b)floranten	205-99-2	0,6 ^e	- ^f	1 ^{e,g}	0,1 ^{e,g}
Benzo(k)floranten	207-08-9	6 ^e	- ^f	14 ^{e,g}	1 ^{e,g}
Benzoik asit	65-85-0	244420 ^b	- ^f	334 ^{b,g}	33 ^{b,g}
Bis(2-etilhekzil)ftalat	117-81-7	35 ^e	- ^f	16 ^{e,g}	2 ^{e,g}
Bis(2-kloroetil)eter	111-44-4	0,6 ^{c,e}	0,3 ^e	0,0001 ^{e,g}	0,00001 ^{e,g}
Bis(2-kloroetoksi)metan	111-91-1	183 ^b	- ^f	0,2 ^{b,g}	0,02 ^{b,g}
Bis(klorometil)eter	542-88-1	0,003 ^{c,e}	0,0003 ^e	0,0000006 ^{e,g}	0,00000006 ^{e,g}
Bromodiklorometan	75-27-4	10 ^{c,e}	- ^f	0,003 ^{e,g}	0,0003 ^{e,g}
Bromoform	75-25-2	61 ^e	- ⁱ	0,3 ^h	0,03 ^h
Butanol	71-36-3	6110 ^b	- ^f	7 ^{b,g}	0,7 ^{b,g}
Butil benzil ftalat	85-68-7	256 ^e	- ^f	7 ^{e,g}	0,7 ^{e,g}
DDD	72-54-8	2 ^e	- ^f	0,9 ^{e,g}	0,09 ^{e,g}
DDE	72-55-9	1 ^e	- ^f	0,6 ^{e,g}	0,06 ^{e,g}
DDT	50-29-3	2 ^e	- ⁱ	0,9 ^{e,g}	0,09 ^{e,g}
Dibenz(a,h)antrasen	53-70-3	0,06 ^e	- ^f	0,5 ^{e,g}	0,05 ^{e,g}

Kirletic	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)	Uçucu maddelerin dış ortamda solunması (mg/kg fırın kuru toprak)	Kirleticilerin yeraltı suyuna taşınması ve yeraltı suyunun içilmesi ¹ (mg/kg fırın kuru toprak)	
				SF = 10	SF = 1
1,2-Diklorobenzen	95-50-1	7039 ^{b,c}	222 ^d	11 ^h	1 ^h
1,4-Diklorobenzen	106-46-7	118 ^{c,e}	9762 ^b	3 ^h	0,3 ^h
3,3'-Diklorobenzidin	91-94-1	1 ^e	- ^f	0,02 ^{e,g}	0,002 ^{e,g}
1,1-Dikloroetan	75-34-3	15643 ^{b,c}	1167 ^b	21 ^{b,g}	2 ^{b,g}
1,2-Dikloroetan	107-06-2	7 ^{c,e}	0,5 ^e	0,002 ^{e,g}	0,0002 ^{e,g}
1,1-Dikloroetilen	75-35-4	1 ^{c,e}	0,06 ^e	0,0004 ^{e,g}	0,00004 ^{e,g}
1,2-cis-Dikloroetilen	156-59-2	782 ^{b,c}	- ^f	0,2 ^h	0,02 ^h
1,2-trans-Dikloroetilen	156-60-5	1564 ^{b,c}	118 ^b	2 ^{b,g}	0,2 ^{b,g}
2,4-Diklorofenol	120-83-2	183 ^b	- ^f	2 ^{b,g}	0,2 ^{b,g}
2,4-Diklorofenoksi asetik asit	94-75-7	686 ^b	- ^f	0,08 ^h	0,008 ^h
1,2-Dikloropropan	78-87-5	18 ^{c,e}	16 ^b	0,1 ^h	0,01 ^h
1,3-Dikloropropen	542-75-6	6 ^{c,e}	2 ^e	0,003 ^{e,g}	0,0003 ^{e,g}
Dieldrin	60-57-1	0,03 ^e	- ⁱ	0,0009 ^{e,g}	0,00009 ^{e,g}
Dietilfitalat	84-66-2	48884 ^b	- ^f	132 ^{b,g}	13 ^{b,g}
1,2-Difenilhidrazin	122-66-7	0,6 ^e	- ⁱ	0,006 ^{e,g}	0,0006 ^{e,g}
2,4-Dimetilfenol	105-67-9	1222 ^b	- ^f	12 ^{b,g}	1 ^{b,g}
Dimetilfitalat	131-11-3	611049 ^b	- ^f	1001 ^{b,g}	100 ^{b,g}
Di-n-butil fitalat	84-74-2	6110 ^b	- ^f	99 ^d	11 ^{b,g}
4,6-Dinitro-o-kresol	534-52-1	6 ^b	- ^f	0,05 ^{b,g}	0,005 ^{b,g}
2,4-Dinitrofenol	51-28-5	122 ^b	- ^f	0,7 ^{b,g}	0,07 ^{b,g}
2,4-Dinitrotoluen	121-14-2	122 ^b	- ^f	0,7 ^{b,g}	0,07 ^{b,g}
2,6-Dinitrotoluen	606-20-2	61 ^b	- ^f	0,3 ^{b,g}	0,03 ^{b,g}
Di-n-oktil fitalat	117-84-0	2444 ^b	- ^f	24 ^d	24 ^d
Endosülfan	115-29-7	367 ^b	- ^f	97 ^{b,g}	10 ^{b,g}
Endrin	72-20-8	18 ^b	- ^f	0,1 ^h	0,01 ^h
Etilbenzen	100-41-4	7821 ^{b,c}	14 ^e	4 ^h	0,4 ^h
Fenol	108-95-2	18331 ^b	- ^f	81 ^{b,g}	8 ^{b,g}
Floranten	206-44-0	2294 ^b	- ^f	2073 ^{b,g}	207 ^{b,g}
Fluoren	86-73-7	2294 ^b	- ^f	333 ^{b,g}	33 ^{b,g}
Furan	110-00-9	78 ^{b,c}	- ^f	0,1 ^{b,g}	0,01 ^{b,g}
α -HCH (α -BHC)	319-84-6	0,08 ^e	- ⁱ	0,0007 ^{e,g}	0,00007 ^{e,g}
β -HCH (β -BHC)	319-85-7	0,3 ^e	- ⁱ	0,003 ^{e,g}	0,0003 ^{e,g}
γ -HCH (Lindan)	58-89-9	0,5 ^e	- ^f	0,1 ^h	0,01 ^h
Hekzakloro-1,3-bütadien	87-68-3	6 ^e	- ⁱ	0,01 ^h	0,001 ^h
Hekzaklorobenzen	118-74-1	0,3 ^e	- ⁱ	0,003 ^{e,g}	0,0003 ^{e,g}

Kirlenici	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)	Uçucu maddelerin dış ortamda solunması (mg/kg fırın kuru toprak)	Kirlenicilerin yeraltı suyuна taşınması ve yeraltı suyunun içilmesi ¹ (mg/kg fırın kuru toprak)	
				SF = 10	SF = 1
Hekzakloroetan	67-72-1	35 ^e	- ⁱ	0,03 ^{e,g}	0,003 ^{e,g}
Hekzaklorosiklopentadien	77-47-4	367 ^b	- ⁱ	8 ^{b,g}	0,8 ^{b,g}
Heptaklor	76-44-8	0,1 ^e	- ⁱ	0,02 ^{e,g}	0,002 ^{e,g}
Heptaklorepoksit	1024-57-3	0,05 ^e	- ⁱ	0,0008 ^{e,g}	0,00008 ^{e,g}
Hidrokinon	123-31-9	9 ^e	- ^f	0,01 ^{e,g}	0,001 ^{e,g}
Indeno(1,2,3-cd)piren	193-39-5	0,6 ^e	- ^f	5 ^{e,g}	0,5 ^{e,g}
İzoforon	78-59-1	511 ^e	- ^f	0,2 ^{e,g}	0,02 ^{e,g}
Karbaril	63-25-2	6110 ^b	- ^f	25 ^{b,g}	2 ^{b,g}
Karbazol	86-74-8	24 ^e	- ^f	0,8 ^{e,g}	0,08 ^{e,g}
Karbofuran	1563-66-2	306 ^b	- ^f	0,6 ^{b,g}	0,06 ^{b,g}
Karbon disülfid	75-15-0	7821 ^{b,c}	257 ^d	9 ^{b,g}	0,9 ^{b,g}
Karbon tetraklorit	56-23-5	5 ^{c,e}	0,3 ^e	0,02 ^h	0,002 ^h
Klordan	57-74-9	2 ^e	- ⁱ	0,3 ^{e,g}	0,03 ^{e,g}
p-Kloroanilin	106-47-8	9 ^e	- ^f	0,004 ^{e,g}	0,0004 ^{e,g}
Klorobenzen	108-90-7	1564 ^{b,c}	374 ^b	5 ^{b,g}	0,5 ^{b,g}
Klorodibromometan	124-48-1	6 ^e	- ^f	0,3 ^h	0,03 ^h
2-Klorofenol	95-57-8	391 ^{b,c}	- ^f	2 ^{b,g}	0,2 ^{b,g}
Kloroform	67-66-3	105 ^{c,e}	0,3 ^e	0,8 ^h	0,08 ^h
Klorometan	74-87-3	49 ^{c,e}	2 ^e	0,01 ^{e,g}	0,001 ^{e,g}
beta-Kloronaftalin	91-58-7	6257 ^{b,c}	- ^f	180 ^{b,g}	18 ^{b,g}
m-Kresol	108-39-4	3055 ^b	- ^f	19 ^{b,g}	2 ^{b,g}
o-Kresol	95-48-7	3055 ^b	- ^f	20 ^{b,g}	2 ^{b,g}
p-Kresol	106-44-5	306 ^b	- ^f	2 ^{b,g}	0,2 ^{b,g}
Krizen	218-01-9	62 ^e	- ^f	43 ^{e,g}	4 ^{e,g}
Ksilen, karışım	1330-20-7	15643 ^{b,c}	298 ^d	81 ^{b,g}	8 ^{b,g}
m-Ksilen	108-38-3	156429 ^{b,c}	- ^f	444 ^d	80 ^{b,g}
o-Ksilen	95-47-6	156429 ^{b,c}	- ^f	297 ^d	81 ^{b,g}
Maneb	12427-38-2	306 ^b	- ^f	0,4 ^{b,g}	0,04 ^{b,g}
MCPA	94-74-6	31 ^b	- ^f	0,005 ^h	0,0005 ^h
Metil bromür	74-83-9	110 ^{b,c}	8 ^b	0,1 ^{b,g}	0,01 ^{b,g}
Metil tersiyer-bütil eter (MTBE)	1634-04-4	355 ^{c,e}	6941 ^d	0,08 ^{e,g}	0,008 ^{e,g}
Metilen klorür	75-09-2	85 ^{c,e}	12 ^e	0,05 ^h	0,005 ^h

Kirlenici	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)	Uçucu maddelerin dış ortamda solunması (mg/kg fırın kuru toprak)	Kirlenicilerin yeraltı suyunu taşınması ve yeraltı suyunun içilmesi ¹ (mg/kg fırın kuru toprak)	
				SF = 10	SF = 1
Metoksiklor	72-43-5	306 ^b	- ^f	156 ^{b,g}	16 ^{b,g}
Naftalin	91-20-3	1147 ^b	165 ^b	28 ^{b,g}	3 ^{b,g}
Nitrobenzen	98-95-3	39 ^{b,c}	147 ^b	0,1 ^{b,g}	0,01 ^{b,g}
2-Nitrofenol	88-75-5	- ^f	- ^f	- ^f	- ^f
4-Nitrofenol	100-02-7	489 ^b	- ^f	2 ^{b,g}	0,2 ^{b,g}
N-Nitrozodimetilamin	62-75-9	0,01 ^e	0,02 ^e	0,3 ^h	0,03 ^h
N-Nitrozo-di-N-propilamin	621-64-7	0,07 ^e	- ^f	0,0001 ^{e,g}	0,00001 ^{e,g}
N-Nitrozodifenilamin	86-30-6	99 ^e	- ^f	2 ^{e,g}	0,2 ^{e,g}
PCB ²	1336-36-3	0,2 ^e	- ⁱ	0,03 ^{e,g}	0,003 ^{e,g}
PCB ³	1336-36-3	6 ^e	- ^f	0,9 ^{e,g}	0,09 ^{e,g}
Pentaklorobenzen	608-93-5	49 ^b	- ^f	1 ^{b,g}	0,1 ^{b,g}
Pentaklorofenol	87-86-5	3 ^e	- ^f	0,04 ^{e,g}	0,004 ^{e,g}
Piren	129-00-0	1720 ^b	- ^f	1522 ^{b,g}	152 ^{b,g}
Piridin	110-86-1	78 ^{b,c}	- ^f	0,1 ^{b,g}	0,01 ^{b,g}
Sikloheksanon	108-94-1	305525 ^b	- ^f	421 ^{b,g}	42 ^{b,g}
Stiren	100-42-5	15643 ^{b,c}	1001 ^d	0,2 ^h	0,02 ^h
1,2,4,5-Tetraklorobenzen	95-94-3	18 ^b	- ^f	0,3 ^{b,g}	0,03 ^{b,g}
2,3,7,8-Tetraklorodibenzo-p-Dioksin	1746-01-6	0,000004 ^e	- ^f	0,000002 ^{e,g}	0,0000002 ^{e,g}
1,1,2,2-Tetrakloroetan	79-34-5	3 ^{c,e}	0,7 ^e	0,001 ^{e,g}	0,0001 ^{e,g}
Tetrakloroetilen	127-18-4	1 ^{c,e}	1 ^e	0,2 ^h	0,02 ^h
Tetraetil kurşun	78-00-2	0,006 ^b	- ^f	0,0001 ^{b,g}	0,00001 ^{b,g}
Toksafen	8001-35-2	0,4 ^e	- ⁱ	0,1 ^{e,g}	0,01 ^{e,g}
Toluen	108-88-3	6257 ^{b,c}	925 ^d	5 ^h	0,5 ^h
Toplam Petrol Hidrokarbonları (Alifatik) (EC5 - EC8) ⁴	0-01-0	4693 ^{b,c}	- ⁱ	4 ^{b,g}	0,4 ^{b,g}
Toplam Petrol Hidrokarbonları (Alifatik) (EC8> - EC16) ⁴	0-01-1	7821 ^{b,c}	- ⁱ	7 ^{b,g}	0,7 ^{b,g}
Toplam Petrol Hidrokarbonları (Alifatik) (EC16> - EC35) ⁴	0-00-9	156429 ^{b,c}	- ^f	146 ^{b,g}	15 ^{b,g}
Toplam Petrol Hidrokarbonları	0-01-3	15643 ^{b,c}	- ⁱ	15 ^{b,g}	1 ^{b,g}

Kirleticici	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)	Uçucu maddelerin dış ortamda solunması (mg/kg fırın kuru toprak)	Kirleticilerin yeraltı suyuna taşınması ve yeraltı suyunun içilmesi ¹ (mg/kg fırın kuru toprak)	
				SF = 10	SF = 1
(Aromatik) (EC5 - EC9) ⁴					
Toplam Petrol Hidrokarbonları (Aromatik) (EC9> - EC16) ⁴	0-01-4	1564 b,c	- i	1 b,g	0,1 b,g
Toplam Petrol Hidrokarbonları (Aromatik) (EC16> - EC35) ⁴	0-01-2	2346 b,c	- f	2 b,g	0,2 b,g
Tributiltin oksit	56-35-9	18 b	- f	8249 b,g	825 b,g
Triklorobenzen	120-82-1	782 b,c	95 b	6 b,g	0,6 b,g
1,1,1-Trikloroetan	71-55-6	156429 b,c	677 d	261 b,g	26 b,g
1,1,2-Trikloroetan	79-00-5	11 c,e	1 e	0,004 e,g	0,0004 e,g
Trikloroetilen	79-01-6	2 c,e	0,05 e	0,07 h	0,007 h
2,4,5-Triklorofenol	95-95-4	6110 b	- f	94 b,g	9 b,g
2,4,6-Triklorofenol	88-06-2	44 e	532 e	0,2 e,g	0,02 e,g
Vinil asetat	108-05-4	78214 b,c	969 b	78 b,g	8 b,g
Vinil klorür (kloroetilen)	75-01-4	0,4 c,e,k	0,6 e,l	0,0002 e,g,k	0,00002 e,g,k
İnorganikler					
Antimon	7440-36-0	31 b,c	-	2 i	0,2 i
Arsenik	7440-38-2	0,4 e	-	3 i	0,3 i
Bakır	7440-50-8	3129 b,c	-	514 b,g	51 b,g
Baryum	7440-39-3	15643 b,c	-	288 h	29 h
Berilyum	7440-41-7	0,1 c,e	-	0,1 e,g	0,01 e,g
Cıva	7439-97-6	23 b,c	3 d	3 d	0,6 b,g
Çinko	7440-66-6	23464 b,c	-	6811 b,g	681 b,g
Gümüş	7440-22-4	391 b,c	-	16 b,g	2 b,g
Kadmiyum	7440-43-9	70 b,m	-	27 b,g	3 b,g
Kalay	7440-31-5	46929 b,c	-	54794 b,g	5479 b,g
Kobalt	7440-48-	23 b,c	-	5 b,g	0,5 b,g

Kirlenici	CAS No	Toprağın yutulması ve deri teması yoluyla emilim (mg/kg fırın kuru toprak)	Uçucu maddelerin dış ortamda solunması (mg/kg fırın kuru toprak)	Kirlenicilerin yeraltı suyunu taşıması ve yeraltı suyunun içilmesi ¹ (mg/kg fırın kuru toprak)	
				SF = 10	SF = 1
	4				
Krom (III)	16065-83-1	117321 ^{b,c}	-	- ^j	- ^j
Krom (VI)	18540-29-9	235 ^{b,c}	-	10 ⁱ	1 ⁱ
Krom (toplam) ⁵	7440-47-3	235 ^{b,c}	-	900000 ⁱ	1 ⁱ
Kurşun	7439-92-1	400 ⁿ	-	135 ^{b,g}	14 ^{b,g}
Molibden	7439-98-7	391 ^{b,c}	-	14 ^h	1 ^h
Nikel	7440-02-0	1564 ^{b,c}	-	13 ⁱ	1 ⁱ
Selenyum	7782-49-2	391 ^{b,c}	-	0,5 ⁱ	0,05 ⁱ
Talyum	7440-28-0	5 ^{b,c}	-	2 ^{b,g}	0,2 ^{b,g}
Titanyum	7440-32-6	312857 ^{b,c}	-	- ^j	146029 ^{b,g}
Vanadyum	7440-62-2	548 ^{b,c}	-	2556 ^{b,g}	256 ^{b,g}
Siyanür	57-12-5	1564 ^{b,c}	-	5 ⁱ	0,5 ⁱ
Tiyosiyanat	463-56-9	16 ^{b,c}	-	0,02 ^{b,g}	0,002 ^{b,g}

¹ Akifere olan mesafenin 3m'den az olması, akiferin çatlaklı veya karstik olması ya da kirlilik kaynağı alanının 10 hektar veya daha büyük olması koşullarından herhangi birinin geçerli olması halinde seyrelme faktörü SF "1" ; diğer durumlarda SF "10" olarak kabul edilmelidir.

² Aroklor 1016 dışında kalan tüm karışımlar için dikkate alınmalıdır.

³ Sadece Aroklor 1016 karışımları için dikkate alınmalıdır.

⁴ EC: Eşdeğer karbon sayısı. Detaylı bilgi için bakınız ABD EPA, 2002. (Provisional Peer Reviewed Toxicity Values for Total Petroleum Hydrocarbons. Superfund Health Risk Technical Support Center National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH 45268).

⁵ Krom (VI) için hesaplanan sınır değerler kullanılmıştır.

^a Jenerik Kirlenici Sınır Değerlerinin hesaplanmasında insan sağlığı üzerine riskler dikkate alınmıştır.

^b Bu değerlerin hesaplanmasında tehlike endeksi "1" olarak kabul edilmiştir.

^c Bu kirlenici için deri emilim faktörü bulunmadığından sadece toprağın yutulması maruziyet yolu dikkate alınmıştır.

^d Toprak doygunluk konsantrasyonu (C_{sat}).

^e Bu değerlerin hesaplanmasında kanser riski "10⁻⁶" olarak kabul edilmiştir.

^f Bu maruziyet yolu için toksikolojik değer bulunmamaktadır.

^g Bu değerlerin hesaplanmasında **HEL** değeri kullanılmıştır.

^h Bu değerlerin hesaplanmasında Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği içme suyu standardı kullanılmıştır.

ⁱ Bu değerlerin hesaplanmasında TS-266 İnsani Tüketim Amaçlı Sular standardında içme ve kullanma suları için verilmiş olan sınır değer kullanılmıştır.

^j Bu kirleniciye ait D_i ve D_{iw} değerleri bulunmadığı için bu maruziyet yolu için sınır değer hesaplanamamıştır.

^k Topraktaki kirlenici konsantrasyonu ne olursa olsun, kimyasala özgü özellikler nedeniyle, bu maruziyet yolunun dikkate alınmasına gerek bulunmamaktadır.

^k Bu sınır değer vinil klorür'e ömür boyunca sürekli olarak maruz kalındığı varsayılarak hesaplanmıştır.

- ¹ Bu sınır değeri vinil klorür'e yetişkinlik döneminde sürekli olarak maruz kalındığı varsayılarak hesaplanmıştır.
- ^m Bu sınır değerin hesaplanmasında Kadmium'un besin yoluyla vücuda alınması için belirlenen RfD_e değeri kullanılmıştır.
- ⁿ Bu değeri ABD EPA, 1994'den alınmıştır (ABD EPA, 1994. Revised Interim Soil Lead Guidance for CERCLA Sites and RCRA Corrective Action Facilities, EPA/540/F-94/043, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C. Directive 9355.4-12.).
- ^o Bu değeri civa klorür (CAS No. 7847-94-7) için belirlenen RfD_e değeri kullanılarak hesaplanmıştır.
- ^o Bu değeri talyum sülfat (CAS No. 7446-18-6) için belirlenen RfD_e değeri kullanılarak hesaplanmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2003 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde bir yıl İngilizce hazırlık okuyup 2008 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2008 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini görmektedir. Haziran 2010 itibariyle Pendik Belediyesi Temizlik İşleri Müdürlüğü’nde Çevre Mühendisi ve Denetim Mühendisi olarak görev yapmaktadır.