KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOCAELİ'NDE ATMOSFERİK POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH) VE POLİKLORLU BİFENİL (PCB) KİRLİLİĞİNİN LİKENLERLE İZLENMESİ

KADRİYE BAYRAK

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOCAELİ'NDE ATMOSFERİK POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH) VE POLİKLORLU BİFENİL (PCB) KİRLİLİĞİNİN LİKENLERLE İZLENMESİ

KADRİYE BAYRAK

Dr. Öğr. Üyesi Seda ASLAN KILAVUZ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Bilge ÖZBAY
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 09.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Türkiye'nin yoğun bir sanayi bölgesi olan ve her türlü kirliliğe maruz kalan Kocaeli'nde atmosferik PAH ve PCB kirlilik seviyeleri ve bölgesel dağılımı likenler kullanılarak incelenmiştir.

Bu çalışmayı planlayan, yürüten ve sonuçlanmasına kadar yardımcı olan danışman hocam Dr. Seda ASLAN KILAVUZ'a, teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları boyunca her zaman yardımcı olan, Çevre Mühendisi arkadaşlarım Ümran İNCİRKUŞ, Ayşenur ZORLU ve Burcu ERGÜN'e, PAH ve PCB ölçümlerinde bilgi paylaşımında bulunarak yol gösteren Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü, Doç. Dr. Halim Aytekin ERGÜL hocama ve öğrencilerine teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecimde ve öncesinde ne zaman ihtiyacım olsa yanımda olan, en güzel zamanlarımı paylaştığım, desteğini her zaman, her anımda hissettiğim dostum Pelin ERDEN'e, hayatımın her anında olduğu gibi bu süreçte de desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her daim yanımda olmasını dilediğim en değerlim Cengizhan ÇELİK'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her alanda, her anımda yanımda olan bugünlere gelmemde en büyük emek sahibi, aldığım tüm kararlarda beni destekleyen, maddi manevi hiçbir desteği esirgemeyen ve bütün başarılarımın sahibi olan babam Rafet BAYRAK'a, annem Birsen BAYRAK'a, kardeşlerim Samet BAYRAK ve Arif BAYRAK'a sabırlarından, güvenlerinden ve sevgilerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Tez savunmamda jüri üyesi olarak katılım sağlayan değerli katkılarını sunan hocalarım Doç. Dr. Bilge ÖZBAY ve Doç. Dr. Zehra BOZKURT'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destek Birimi tarafından KOU BAP 2017/006 nolu proje ile maddi olarak desteklenmiştir.

Haziran-2019 Kadriye BAYRAK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET vii
ABSTRACT viii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Hava Kirliği 4
1.2. Hava Kirleticileri 5
1.3. Hava Kirletici Kaynakları 7
1.4. Hava Kalitesi Ölçüm Yöntemleri 7
1.4.1. Pasif örnekleyiciler 8
1.4.2. Aktif örnekleyiciler 8
1.4.3. Biyoindikatörler 9
1.4.3.1. Likenler ve genel özellikleri 9
1.4.3.2. Likenler ve hava kirliliği ilişkisi 10
1.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Genel Özellikleri 11
1.5.1. PAH'ların toksikolojik özellikleri 14
1.5.2. PAH emisyonlarının kaynakları 15
1.5.3. PAH'ların atmosferde bulunuş şekilleri, atmosferik taşınımı ve dönüşümü 16
1.6. Poliklorlu Bifeniller (PCB) ve Genel Özellikleri 17
1.6.1. PCB'lerin toksikolojik özellikleri 20
1.6.2. PCB'lerin emisyon kaynakları 21
1.6.3. PCB'lerin kullanım alanları 22
1.7. Literatür Özeti 24
2. MALZEME VE YÖNTEM 26
2.1. Çalışma Alanı 26
2.2. Örnekleme İstasyonlarının Seçimi ve Örneklerin Toplanması 27
2.3. PAH ve PCB Analizleri 32
2.3.1. Kullanılan materyaller, cihazlar ve kimyasallar 32
2.3.2. Kullanılacak malzemelerin yıkama prosedürü 32
2.3.3. Metot optimizasyonu 33
2.3.4. Liken örneklerinin hazırlanması ve ekstraksiyonu 34
2.3.5. Örneklerin clean- up (kolon) uygulaması 36
2.3.5.1. Kolon materyalinin aktifleştirilmesi 36
2.3.5.2. Kolon materyalinin deaktivasyonu 37
2.3.5.3. Kolonun hazırlanması 37
2.3.5.4. Örneğin kolona verilmesi ve kolon clean-up işlemi 38

2.3.6. Örneklerin hacim azaltılması 39
2.3.7. En uygun GC/MS ve GC/ECD koşullarının belirlenmesi 39
2.3.8. GC/MS ve ECD sisteminin kalibrasyonu 42
2.4. Verilerin Kalite Kontrol Çalışmaları 43
2.4.1. Metot tayin limitlerinin belirlenmesi 43
2.4.2. Blank örneklerinin analizi 45
2.4.3. Kalibrasyonun kontrolü 46
2.4.4. Analizlerin tekrarlanabilirliği 46
2.4.5. Geri kazanılabilirlik çalışmaları 46
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 47
3.1. PCB Bulguları 47
3.1.1. PCB konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması 54
3.2. PAH Bulguları 55
3.2.1. PAH konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması 62
3.2.2. Kaynak tanımlama (diagnostik) oranları 63
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 66
KAYNAKLAR 68
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 73
ÖZGEÇMİŞ 74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Hava kirliliği ve kirletici türleri 5
Şekil 1. 2. Pasif örnekleyicilerin çalışma prensibi 8
Şekil 1. 3. Aktif örnekleyici sisteminin çalışma prensibi 8
Şekil 1. 4. Likenin yapısı 10
Şekil 1. 5. Bir ağaç gövdesinde *Xanthoria parietina* , liken türü 11
Şekil 1. 6. Benzen genel yapısı 11
Şekil 1. 7. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbonların kimyasal yapısı 13
Şekil 1. 8. PCB'nin kimyasal yapısı..... 18
Şekil 2. 1. Liken örneklerinin toplanması 27
Şekil 2. 2. Örnekleme noktalarının harita üzerinde gösterilmesi 28
Şekil 2. 3. Numunelerin deney öncesi derin dondurucuda..... 32
Şekil 2. 4. Malzemelerin kurutulması ve muhafaza edilmesi 33
Şekil 2. 5. Liken örneklerinin kurutulması..... 35
Şekil 2. 6. Örneklerin ultrasonik bonyoda ekstrakte edilmesi 35
Şekil 2. 7. Örneklerin süzülmesi ve evaporatör cihazında uçurulması 36
Şekil 2. 8. Azot ile uçurma işlemi 36
Şekil 2. 9. Kolonların yıkanması ve evoparatör balonlarının numaralandırılması..... 38
Şekil 2. 10. Örneklerin kolona eklenmesi ve süzülmesi işlemi..... 38
Şekil 2. 11. PCB bileşenine ait kromatogram (0,01 ppm'lik)..... 41
Şekil 2. 12. 16 PAH bileşenine ait kromatogram (1 ppm'lik) 41
Şekil 2. 13. PAH grubu için elde edilen kalibrasyon grafiklerinden örnekler 42
Şekil 2. 14. PCB grubu için elde edilen kalibrasyon grafiklerinden örnekler..... 43
Şekil 3. 1. Liken örneklerinde ∑PCB konsantrasyonları (ng/g) 51
Şekil 3. 2. Endüstriyel ve kentsel bölge PCB konsantrasyon ortalamalarının kırsal bölge ortalamaları ile karşılaştırılması..... 52
Şekil 3. 3. Bölge özelliklerine göre ortalama PCB konsantrasyonları (ng/g) 53
Şekil 3. 4. Liken örneklerinde ∑PAH konsantrasyonları (ng/g)..... 59
Şekil 3. 5. Endüstriyel ve kentsel bölge PAH konsantrasyon ortalamalarının kırsal bölge ortalamaları ile karşılaştırılması..... 60
Şekil 3. 6. Bölge özelliklerine göre ortalama PAH konsantrasyonları (ng/g)..... 61

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. 1. Kirli hava ile temiz hava karşılaştırılması 4
Tablo 1. 2. Hava kalitesi ölçüm yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları 9
Tablo 1. 3. Öncelikli kirletici olarak değerlendiren 16 PAH bileşiği 12
Tablo 1. 4. EPA 16 PAH'ın fiziksel özellikleri 14
Tablo 1. 5. Tüm PCB bileşiklerinin klor atomu pozisyonları ve IUPAC numaraları 17
Tablo 1. 6. PCB karışımlarının ticari ve eş değerleri 19
Tablo 1. 7. Ekosistemlerde bulunan PCB miktarları 20
Tablo 1. 8. PCB üretme potansiyeli olan faaliyetler 21
Tablo 1. 9. PCB'ler için kapalı uygulamalar 22
Tablo 1. 10. Yarı kapalı PCB uygulamaları 23
Tablo 1. 11. PCB'lerin açık uygulamaları 23
Tablo 2. 1. Örnekleme noktalarının özellikleri ve koordinatları 30
Tablo 2. 2. Analiz sırasında kullanılan materyal, cihaz ve kimyasallar 32
Tablo 2. 3. Çalışma kapsamında analiz edilen PCB'ler 34
Tablo 2. 4. Gaz kromatografi cihazının PAH ve PCB analizi işletim parametreleri 40
Tablo 2. 5. Kalibrasyon çalışmasında kullanılan konsantrasyonlar 42
Tablo 2. 6. LOD ve LOQ değerleri 44
Tablo 3. 1. Toplanan likenlerin toplam PCB konsantrasyonları (ng/g) 48
Tablo 3. 2. Çalışmada elde edilen toplam PCB konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması 54
Tablo 3. 3. Toplanan liken örneklerinin PAH konsantrasyonları (ng/g) 57
Tablo 3. 4. Çalışmada elde edilen toplam PAH konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması 63
Tablo 3. 5. PAH kaynaklarının belirlenmesi için tanımlama (diagnostik) oranları 64
Tablo 3. 6. Bu çalışmada PAH kaynaklarının belirlenmesi için hesaplanan tanı (diagnostik) oranları 65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

µg	: mikrogram
ng	: nanogram
g	: gram
µl	: mikro litre
ppm	: milyonda bir

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
BaP	: Benzo[a]piren (Benzo(a)pyrene)
DCM	: Diklorometan
EPA	: Environmental Protection Agency (Çevreyi Koruma Ajansı)
GC-ECD	: Elektron-Yakalama İyonizasyon Detektörü
GC-MS	: Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
IAP	: Atmosferik Saflık İndeksi
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemists (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimyacılar Birliği)
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu Bifeniller
PE	: Petrolium benzen
OCP	: Organaklorlu Pestisitler
USEPA	: US Environmental Protection Agency (Amerikan Çevre Koruma Ajansı)
WHO	: World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

KOCAELİ'NDE ATMOSFERİK POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH) VE POLİKLORLU BİFENİL (PCB) KİRLİLİĞİNİN LİKENLERLE İZLENMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın temel amacı, yoğun bir sanayi bölgesi olan ve her türlü kirliliğe maruz kalan Kocaeli'nde atmosferik PAH ve PCB kirlilik seviyelerinin ve bölgesel dağılımının likenler kullanılarak incelenmesidir. Likenler, biyomonitörleme çalışmalarında en sık kullanılan biyoindikatörlerdir. Bu amaçla, Kocaeli çevresinde belirlenen 50 bölgede numuneler toplanmıştır. Bu çalışma kapsamında liken türü olarak *Xanthoria parietina* kullanılmıştır. Liken örnekleri, PAH ve PCB analizleri için öncelikle toz haline getirilerek kurutulmuştur. Numuneler ekstrakte edildikten sonra, clean up işleminden geçirilerek, azotla uçurulmuş ve viallere aktarılarak analize hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numunelerin GC/ECD cihazında PCB, GC/MS cihazında ise PAH analizi yapılarak kromatogramları proses edilip miktar tayini yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda toplam PAH ve PCB konsantrasyonları sırasıyla 223,04-5295,18 ng/g ve 4,24-56,83 ng/g değerleri arasında bulunmuştur. PAH ve PCB konsantrasyonlarına bakıldığında endüstriyel bölgelerin, kentsel ve kırsal özellik gösteren bölgelere göre daha yoğun kirlilik altında olduğu görülmüştür. Endüstriyel bölgelerde her türlü kirleticileri içeren emisyon çıkışı diğer alanlara göre daha fazladır. Bunun nedeni ise bu bölgelerde faaliyet gösteren endüstriyel fabrika ve iş yerlerinin bulunmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Biyoindikatörler, Hava Kirliliği, Likenler, PAH, PCB.

MONITORING OF ATMOSPHERIC POLICYCITY AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) AND POLYCHLORED BIPHENYL (PCB) POLLUTIOUN IN KOCAELİ

ABSTRACT

The main purpose of this study is to examine the levels and distributions of atmospheric PAH and PCB pollution using lichens in Kocaeli, which is and ense industrial region and subjected to all kinds of pollution. Lichens are the most frequently used bioindicators in biomonitoring studies. For this purpose, lichen samples were collected in 50 regions around Kocaeli. In this study, *Xanthoria parietina* was used as lichen species. Lichen samples were first dried and pulverized for PAH and PCB analysis. After the samples were extract, they were cleaned up, evaporated with nitrogen, and transferred to vials for the analysis. Prepared samples were subjected to PAH analysis in GC/MS, PCB analysis in GC/ECD and chromatograms were processed and quantified. Total PAH and PCB concentrations were between 223.04-5295.18 ng/g and 4.24-56.83 ng/g, respectively. When PAH and PCB concentrations are examined, it is seen that industrial areas are under more pollution than urban and rural areas. In industrial areas, emissions of all kinds of pollutants are higher than in other areas. This is due to the presence of industrial factories and work places operating in these regions.

Keywords: Bioindicator, Air Pollution, Lichens, PAH, PCB.

GİRİŞ

Hava kirliliği, geçmişten günümüze kadar her geçen gün daha da artan ve geleceğin dünyasını ciddi bir şekilde etkileyen en önemli çevre sorunlarının başında gelir. Gelişen dünyada, nüfus yoğunluğunun artması, sanayinin gelişmesi ve araçların çoğalması gibi birçok etken hava kirliliğine neden olmaktadır. Havanın kirlenmesine sebep olan birçok hava kirleticileri bulunmaktadır. Bunların başında poliklorlu bifeniller (PCB) ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi organik kirleticiler gelmektedir. PCB'ler, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı dirençli, doğaya salındıktan sonra uzun süre kalabilen, çözünürlüklerinin suda düşük ancak yağ dokularında yüksek olmaları gibi özellikleri nedeniyle canlıların yağ dokularında birikebilen kalıcı organik kirleticilerden biridir (İstanbulluoğlu ve Tekbaş, 2013; ATSDR, 2000). PCB'ler düşük yalıtkanlık ve yüksek kaynama noktaları özelliklerinden dolayı elektrikli transformatörler ve kondansatörlerde yalıtkan sıvı olarak kullanılır. Doğrudan üretilebildikleri gibi, PVC üretimi veya atık yakma gibi organik klor bileşikleri üretim proseslerinin yan ürünleri olarak ortaya çıkabilmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008). Yan ürünlerin insan vücudunda birikim sonucu toksik etkilere neden olduğu belirlenmiş ve bunun sonucunda da dünyada PCB kullanımı sınırlandırılmıştır.

PAH'lar, doğal kaynaklı ve insan kaynaklı oluşmaktadırlar. En çokta fosil ve akaryakıt türevlerinin yanması ya da tam yanmaması sonucu oluşmaktadır. Atmosfere salındıklarında partiküllere ya da tozlara tutunmuş şekilde bulunurlar (Alver ve diğ., 2012). Her iki kirletici de doğal hayatı ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilecek kapasitede olup üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

Hava kirliliği çalışmalarında, çeşitli örnekleme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında aktif ve pasif örnekleme yöntemleri yaygın olarak kullanılanların arasındadır. Kolaylığı ve maliyetinin düşük olması nedeniyle pasif örnekleme yöntemleri aktif örnekleme yöntemlerinden daha fazla tercih edilir (Ay ve diğ.,

2010; Aydınlar ve diğ., 2009). Pasif örneklemeler biyoindikatör organizmalar yardımıyla da yapılabilmektedir. Biyoindikatörler, kirleticileri dokularında tutma kabiliyetine sahip olduklarından kirleticilerin çevre konsantrasyonunun entegre ölçümünde kullanılırlar. Ölçümün o bölgeye ait hava kalitesi hakkında anlık değil uzun döneme dayalı bilgi vermesi, ucuz ve kolay elde edilmesi açısından biyoindikatörler hava kalitesinin belirlenmesinde daha yaygın olarak kullanılırlar (Conti ve Cecchetti, 2001; Yolcubal ve diğ., 2009). Likenler, hava kirliliğine karşı hassas, dayanıklı ve kirliliğin bulunduğu yerlerde yaşayabilen özelliğe sahip türlerden oluşan ve bu özellikleri ile hava kalitesinin ve atmosferik kirletici çökeliminin belirlenmesinde sıkça kullanılan biyoindikatör organizmalardır (Yolcubal ve diğ., 2009; Tufan-Çetin ve diğ., 2010).

Kocaeli, 2018 yılı verilerine göre 1.906.391 toplam nüfusa sahip, km^2'ye düşen kişi sayısının 577,28 olduğu yoğun bir ildir. Kimya ve kağıt sanayinde Türkiye'nin merkezi olan Kocaeli, İstanbul'dan sonra en fazla gelişmiş sanayi merkezidir. Kocaeli sektörüne bakıldığında; Türkiye araç üretimindeki payı %35,84, kimya sanayi içerisindeki payı %27 ve metal sanayisindeki payı %19'dur. (URL-1, URL-2, URL-3). Kocaeli'nin yüz ölçümüne göre yoğun bir nüfusa sahip olması ve buna bağlı olarak artan trafik ile ilde yürütülen yoğun endüstriyel faaliyetler bölgede her türlü çevresel kirliliğin artmasına neden olmaktadır. Özellikle sanayi tesislerinden ve trafikten kaynaklanan emisyonlar Kocaeli'nde olumsuz sağlık etkilerine neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle bölgede çevresel kirliliğin boyutlarının ve kirletici kaynaklarının ortaya konması oldukça önemlidir.

Ülkemizde PAH ve PCB'lerle ilgili daha önce hava, su ve toprak ortamında, sedimentte ve biyolojik ortamda çeşitli araştırma çalışmaları yapılmıştır. Aynı zamanda hem dünyada hem de ülkemizde farklı biyoindikatörler kullanılarak da PAH ve PCB kirlilik seviyeleri belirleme çalışmaları yapılmıştır. Hem ülkemizde hem de dünyada PAH seviyelerinin likenler kullanılarak belirlendiği çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Fakat PCB kirlilik seviyelerinin belirlenmesi ile ilgili literatürde çok çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, Kocaeli çevresinde likenler kullanılarak kanserojen ve mutajen etkiye sahip PAH ve PCB kirliliğinin boyutlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Liken türü

olarak biyoindikasyon özelliği yüksek olmasından dolayı *Xanthoria parietina* seçilmiştir. Kırsal, kentsel ve endüstriyel olarak belirlenen 50 örnekleme noktasında 21 adet PCB türü, 16 adet PAH türü izlenmiş ve elde edilen bulgular değerlendirilmiştir.

Çalışmanın özgünlüğü; Kocaeli'nde ilk defa likenler kullanılarak PAH ve PCB kirliğinin araştırılmasıdır. PCB kirliliği belirleme çalışmalarının Türkiye'de çok olmaması, dünyada da daha önce bilinen böyle kapsamlı bir çalışma yapılmamış olması çalışmanın önemini arttırmaktadır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Hava Kirliği

Hava kirliğini doğru bir şekilde tanımlayabilmek için, öncelikle temiz hava ile kirli hava arasındaki ayrımı yapmak gerekir. Temiz ve kirli hava olarak tanımlanan havada bulunan ve kirliliğe sebep olan belli başlı kirleticiler Tablo 1.1'de görülmektedir (Saral, 2011). Kirleticiler atmosferden çeşitli şekillerde atılmaktadır. Bu şekilde atmosferden atılan, yayılan ve çevre için zararlı etkileri olan her türlü katı, sıvı ve gaz atıklara emisyon denir (URL-4).

Tablo 1. 1. Kirli hava ile temiz hava karşılaştırılması (Saral, 2011)

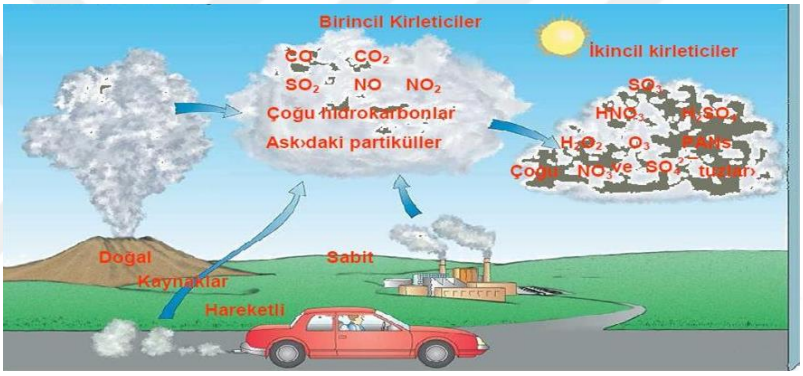
BİLEŞEN	**TEMİZ HAVA (ppm)**	**KİRLİ HAVA (ppm)**
Azot, N_2	790000	790000
Oksijen, O_2	20950	20950
Karbon dioksit, CO_2	320	400
Karbon monoksit, CO	0.1	40-70
Metan, CH_4	1.5	2.5
Nitröz oksit, N_2O	0.25	?
Azot dioksit, NO_2 (NO_x)	0.01	0.2
Ozon, O_3	0.02	0.5
Kükürt dioksit, SO_2	0.0002	0.2
Amonyak, NH_3	0.001	0.02
Diğer kirleticiler	Değişken	Değişken

Tablo 1.1'de, bileşenler için verilen ppm birimi, 1 milyon hava hacmi içerisinde bulunan bileşenin hacmi olarak ifade edilir. Tablodaki kirletici bileşenlerinden herhangi birinin belirlenmiş olan kirlilik sınırını aşmış olması, havanın o kirletici bakımından kirli olduğunun göstergesidir (Saral, 2011).

Hava kirliliğini teknik olarak açıklamak gerekirse, ekolojik dengenin bozulmasına sebep olan, insanların ve canlıların hayatını olumsuz bir şekilde etkileyen, insanların tüketim aktiviteleri ve ekonomik faaliyetleri sonucu, doğal olmayan yollarla havanın bileşimindeki maddelerin olması gerekenin üzerinde yoğunluğa ve miktara ulaşması ile havanın doğal bileşiminin bozulmasıdır (Saral, 2011).

1.2. Hava Kirleticileri

Hava kirleticileri, kaynaklarına göre genelde birincil ve ikincil kirleticiler olarak sınıflandırılır. Birincil kirleticiler; atmosfere doğrudan salınırken, ikincil kirleticiler ise kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşurlar (Ay ve diğ., 2010). Şekil 1.1' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 1. Hava kirliliği ve kirletici türleri (Ay ve diğ., 2010)

Hava kirlenmesine neden olan kirleticiler arasında gaz halindeki kirleticilerin en önemlileri:

-Kükürt Oksitler (SO_X): Yanıcı olmayan, renksiz bir gaz olan kükürt oksitler içerisinde en önemli paya sahip kükürt dioksit (SO_2) 'tir. Kükürt oksit kirleticilerinin oluşmasında en önemli etken, ülkemizde yaygın olarak tüketilen ısınma amaçlı ve sanayilerde kullanılan kömürlerdir (Ay ve diğ., 2010).

-Azot Oksitler (NO_X): Azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) şeklindeki atmosferik konsantrasyonlarının bileşik değeri NOx olarak temsil edilir. Azot oksitlerin oluşumunun doğal kaynakları arasında bakteriyolojik faaliyetler, insan faaliyetlerine dayalı kaynakları arasında yanma olayları, araçlar ve endüstrilerdir (Bayat, 2011).

-Karbon Monoksit (CO): Karbon içeren yakıtların tam yanmaması sonucu ortaya çıkar. Birincil hava kirletici ve kararlı bir gaz olan karbon monoksit atmosferde 2 aydan fazla kalır (URL5). Karbon monoksit gazının oluşumunda doğal kaynakları arasında volkanlar, şimşekler ve deniz mikroorganizmaları, insan faaliyetlerine dayalı kaynakları ise fosil yakıtların kullanımı, egzos gazları, orman yangınları ve kapalı mekanlardaki sigara dumanıdır ((Bayat, 2011; Ay ve diğ., 2010).

-Azot Oksitler (NO_X): Azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) şeklindeki atmosferik konsantrasyonlarının bileşik değeri NOx olarak temsil edilir. Azot oksitlerin oluşumunun doğal kaynakları arasında bakteriyolojik faaliyetler, insan faaliyetlerine dayalı kaynakları arasında yanma olayları, araçlar ve endüstrilerdir (Bayat, 2011).

-Hidrokarbonlar (HC): Çoğunluğu petrol türevlerinden oluşan organik bir yapıya sahip bileşiklerdir. Yapısında hidrojen ve karbon dışında başlıca azot, oksijen, fosfor, klorür ve kükürt bulunabilir (Bayat, 2011). Petrol, doğal gaz, kömür ve benzinin yanması sonucu, ayrıca endüstriyel solventlerden de meydana gelmektedir (URL-5). Çevrenin kirlenmesinde hidrokarbonların buhar ve gaz halinde olanları önem taşır (Bayat, 2011).

-Oksidanlar (Ox): Hidrokarbon ve azot oksit bileşiklerin atmosferde güneş ışığının etkisi ile oluşan fotokimyasal tepkimeler sonucu oluşturdukları radikal yapıdaki maddelerdir. Yüksek oksitleme gücüne sahip ve oldukça kararsız yapıya sahip bileşiklerdir. En çok bilinen oksidanlar, ozon ve peroksiasetilnitrat (PAN)'tır (Bayat, 2011). Ozon, fotokimyasal smogun en önemli bileşeni olduğu için, başlıca hava kirleticilerden biridir (URL-5).

Havanın kirlenmesine neden olan partikül halindeki kirleticiler:

-İnce Tozlar: 0,0002µ'den büyük, 500µ'dan küçük havada kolloidal şeklinde bulunan katı ve sıvı taneciklerdir. Rüzgar, erozyon, yanardağ patlamaları, ulaşım araçları, çimento, demir-çelik, maden ocakları gibi endüstri faaliyetlerdir.

-Kimyasal Dumanlar (Fume): Buharların yoğunlaşması sonucu meydana gelen bir metal oksittir. Civa ve kurşun oksitler kimyasal dumanlara örnek olarak gösterilebilir. Çapları 0,03-0,3µ arasında değişir ve oldukça küçüktürler.

-Yanma Dumanları (Smok): Karbon içeren maddelerin tam yanmaması sonucu meydana gelir. Çapları yaklaşık olarak 0,05-1µ arasında değişmektedir.

-Spray: Herhangi bir sıvı maddenin atom parçacıklarına ayrılması sonucu meydana gelmesi ile oluşan sıvı zerreciklerdir (Bayat, 2011).

1.3. Hava Kirletici Kaynakları

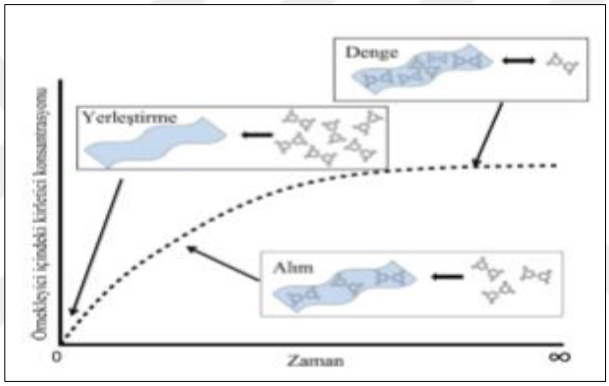
-Noktasal Kaynaklar: Noktasal kaynaklı kirleticiler yer seviyesinde ya da yer seviyesinden yüksekte olabilmektedir. Kirleticiler, tek bir noktadan atmosfere yayılmaktadır (Demirarslan ve diğ., 2008). Fabrikalar, bacalar, sanayi ve enerji santralleri noktasal kaynaklara örnek verilebilir (Milli Eğitim Bakanlığı, 2012).
-Çizgisel Kaynaklar: Trafikten kaynaklı hava kirliliğidir. Bu kaynakların yanması sonucu atmosfere kükürt oksit, karbon monoksit, azot oksit, hidrokarbon ve partikül maddeler gibi çeşitli kirleticiler yayılmaktadır. (Milli Eğitim Bakanlığı, 2012)
-Alansal Kaynaklar: Konutların ısıtılması en önemli alansal kaynaktır. Isınmada kullanılan yakıtlar; kömür, odun, fuel-oil, kerosen, LPG ve doğal gazdır (Milli Eğitim Bakanlığı, 2012). Bunların kullanımında kaynaklanan hava kirliliğinin başlıca sebepleri; ısınmada kalitesiz yakıtların kullanılması, yanlış yakma yöntemlerinin uygulanması sıralanabilir (Ay ve diğ., 2010).
-Hacimsel Kaynaklar: Endüstri tipine göre farklılık gösteren, yapıların çatıları, yollar, yük taşıyan araçların döküm noktaları ve depolama sahaları hacimsel kaynak çeşitleri olarak gösterilebilir. Kirleticiler üç boyutlu kaynaktan yayılmaktadır (Demirarslan ve diğ., 2008).
-Doğal Kaynaklar: Volkan patlamaları sonucu oluşan gaz kirleticiler, orman yangınlarında oluşan gaz ve partikül kirleticiler, okyanus ve denizlerden atmosfere karışan sıvı damlacıklar, çöl fırtınaları ile taşınan partikül maddeler doğal hava kirliliği kaynaklarıdır (Saral, 2011).

1.4. Hava Kalitesi Ölçüm Yöntemleri

Hava kirliliğinin yoğun olduğu bölgelerde hava kalitesi ölçümleri yapılmalıdır. Hava kalitesi izleme çalışmaları; kirlilik kaynakları ve dağılımını belirlemek, uygun kontrol yöntemlerinin geliştirilmesinde ve bu yöntemlerin etkinliğini kontrol etmek açısından büyük önem taşımaktadır.

1.4.1. Pasif örnekleyiciler

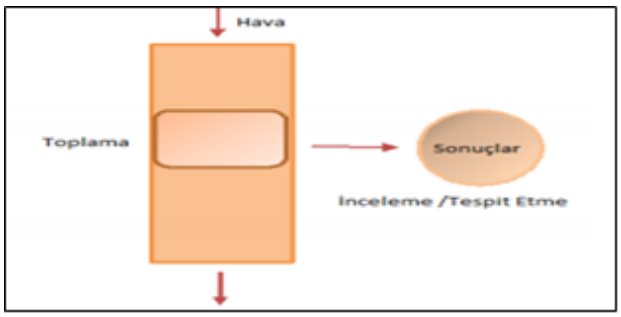
Gaz halindeki kirleticiler için herhangi bir mekanik alet kullanılmadan örnek almaya yarayan araçlara pasif örnekleyici denir. Pasif örnekleyiciler, örneklenmesi yapılacak ortama (hava, su, toprak) belirli bir süre için yerleştirilerek, örnekleme ortamında bulunan kirleticiler ile pasif örnekleyicinin denge konumuna ulaşması için beklenilir (Şekil 1.2). Pasif örnekleyiciler, anlık yerine belirli bir zaman aralığındaki kirleticileri bünyesinde biriktirerek verilerin elde edilmesini sağlarlar (Yılmaz, 2014). Kolaylığı ve maliyetinin düşük olmasından dolayı pasif örnekleyiciler, aktif örnekleyicilerden daha fazla tercih edilirler (Ay ve diğ., 2010; Aydınlar ve diğ., 2009). Genelde aylık ve haftalık ortalamaları sağlarlar.



Şekil 1. 2. Pasif örnekleyicilerin çalışma prensibi (Yılmaz, 2014)

1.4.2. Aktif örnekleyiciler

Aktif örnekleyiciler, enerji kaynağı kullanılarak havanın belirli bir hacminin toplama ortamına çekilmesi yöntemine dayanır. Aktif örnekleyicinin çalışma prensibi Şekil 1.3'te gösterilmiştir (Eryılmaz, 2015).



Şekil 1. 3. Aktif örnekleyici sisteminin çalışma prensibi (Eryılmaz, 2015)

Örneklenen hava hacminin yüksek olması hassasiyeti arttıracağından günlük ortalama ölçümler elde edilir (Ay ve diğ., 2010; Aydınlar ve diğ., 2009).

1.4.3. Biyoindikatörler

Biyoindikatörler, genel olarak insan kaynaklı çevresel faktörlerin tanımlanması ve nitel tayini için kullanılan organizmalardır. Kirleticileri dokularında tutabilme kabiliyetine sahiptirler (Conti ve Cecchetti, 2001). Geniş coğrafi dağılımına sahip biyoindikatörler, o alana ait anlık değil uzun döneme ait bilgi vermesinden dolayı hava kalitesinin belirlenmesinde kullanılırlar. Ucuz ve kolay elde edilebilir olduklarından diğer yöntemlere göre daha avantajlıdırlar (Yolcubal ve Doğrul, 2009). Hava kalitesi ölçüm yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 1.2 ‘de verilmiştir.

Tablo 1. 2. Hava kalitesi ölçüm yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Kaya E.2008)

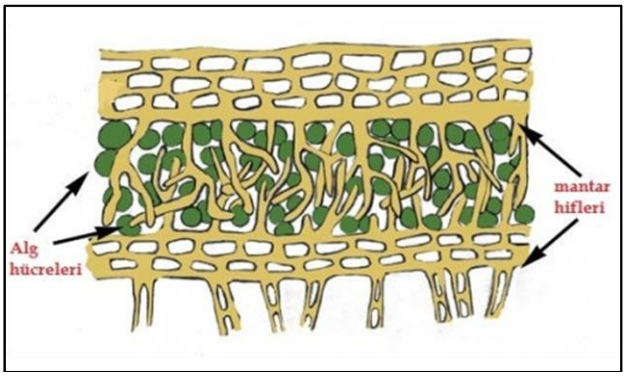
Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Pasif örnekleyici	Düşük maliyetlidir. Kolaydır. Mekanik alet kullanılmaz. Elektrik gerektirmez.	Bazı kirleticiler için ispatlanmıştır. Sadece aylık ve haftalık ortalamaları sağlar. Anlık veri elde edilmez. Çevresel faktörlerden etkilenir.
Aktif örnekleyici	İşletilmesi kolaydır. Güvenilirdir. Kısa örnekleme zamanı	Laboratuvarda analizi gerektirir. Yüksek maliyet gerektirir. Bakım gerektirir.
Biyoindikatörler	Geniş alanlara uygulanabilirler. Düşük maliyetlidir. Kolay elde edilir. Uzun döneme ait bilgiler verir.	Standart yöntemler değildir.

Hava kalitesinin izlenmesinde ve atmosferik kirleticilerin belirlenmesinde biyoindikatör olarak likenler kullanılmıştır. Likenler, Avrupa ve Amerika’da hava kirliliğinin izlenmesi çalışmalarında yaygın olarak kullanılmıştır (Yolcubal ve Doğrul, 2009).

1.4.3.1. Likenler ve genel özellikleri

Likenler, mantar ve alglerin simbiyotik birleşmesinin bir sonucu olarak düşünülmektedir (Conti ve Cecchetti, 2001). Likenin yapısı Şekil 1.4’te verilmiştir.

Likenlerin ilk olarak alg ve mantarlardan meydana geldiğini ilim dünyasına tanıtan Alman Botanikçisi ‘Schwenderer’ dir (Karamanoğlu, 1971).



Şekil 1. 4. Likenin yapısı (URL-6)

Likenler, yavaş büyüyen, çok yıllık ve her türlü mevsim koşullarında uzun yıllar yaşayabilirler. Daha çok kayalarda, nemli topraklarda, ağaçların gövde ve dal kabukları üzerinde bulunurlar (Van de Wat ve Forbes, 2015). Kirli havaya kaşı duyarlılık gösterirler. Bu yüzden de bir bölgenin havasının temiz olup olmadığının belirten iyi bir gösterici olarak kabul edilir (Karamanoğlu, 1971).

1.4.3.2. Likenler ve hava kirliliği ilişkisi

1960’lı yıllarda kirletici gazlara karşı duyarlı oldukları fark edildiğinden bu yana likenler, kirlilik ve emisyon kaynakları için indikatör olarak kullanılmaktadır (Çobanoğlu, 2015). Hava kirliliğine karşı hassas, dayanıklı ve kirliliğin bulunduğu yerlerde yaşayabilme özelliğine sahip, bu özellikleri ile hava kalitesinin ve atmosferik kirletici çökeliminin belirlenmesinde sıkça kullanılan biyoindikatör organizmalardır (Yolcubal ve Doğrul, 2009; Tufan-Çetin ve Sümbül, 2010).

Likenler, kökleri gelişmiş bir sisteme sahip olmadığından su ve mineral maddelerini, yağış ve havanın nemi ile birlikte tüm yüzeylerini kullanarak bünyesine alırlar. Bu şekilde hava kirleticilerini bünyelerinde biriktirirler. Madde alışverişinin sadece yüzey yolu ile yapılması likenlerin hava kirleticilerinin ölçümünde uygun materyal olarak kullanılma özelliği kazandırmıştır (Özdemir, 1992). Likenler, hava kaynaklı kirleticileri bünyelerinde depolayarak, farklı seviyelerdeki kirleticilere farklı tepkimeler gösterirler. Hava kirliliğine hassas olan liken türleri, kirleticilerin etkisi ile bulunduğu ortamdan hemen kaybolurken, dayanıklı türler havanın kirli olmasına

rağmen doğal ortamlarındaki gelişmelerini sürdürebilen dayanıklı türlerdir. Şekil 1.5'te verilen *Xanthoria parietina,* hava kirliliğine dayanıklı liken türüne örnek gösterilebilir (Tufan-Çetin ve Sümbül,2010).

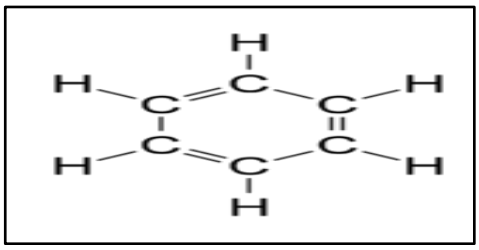


Şekil 1. 5. Bir ağaç gövdesinde *Xanthoria parietina* , liken türü (URL-6)

Xanthoria parietina: Tallusu 15 cm çapına kadar gelişebilen, güneşli bölgelerde sarı turuncu, gölge olan bölgelerde ise yeşilimsi gri renkte olan yapraksı bir liken türüdür. Ekolojik olarak besince zengin ve zengin olmayan substratlarda, ağaç odun, kiremit üzerinde, sahil bölgelerde veya karasal alanlarda asitli ve kalkerli kayalar üzerinde gelişen çok geniş yayılış alanlarına sahip bir türdür (Solak, 2016).

1.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Genel Özellikleri

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar iki ya da daha fazla benzen halkasına sahip hidrofobik karakterli, toksik ve kansorejen etkiye sahip organik bileşiklerdir (Alver ve diğ., 2012). Şekil 1.6'da benzenin genel yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1. 6. Benzen genel yapısı

PAH'lar, çevreye doğal ve antropojenik kaynaklar yoluyla salınırlar. Doğal kaynaklar arasında volkan patlamaları ve orman yangınları bulunurken, antropojenik kaynaklar arasında otomobil egzozu, yakma tesisleri, asfalt ve petrol üretimi, kömür, yağ, gaz ve ahşap gibi organik olan enerji kaynaklarının eksik yanması sonucu

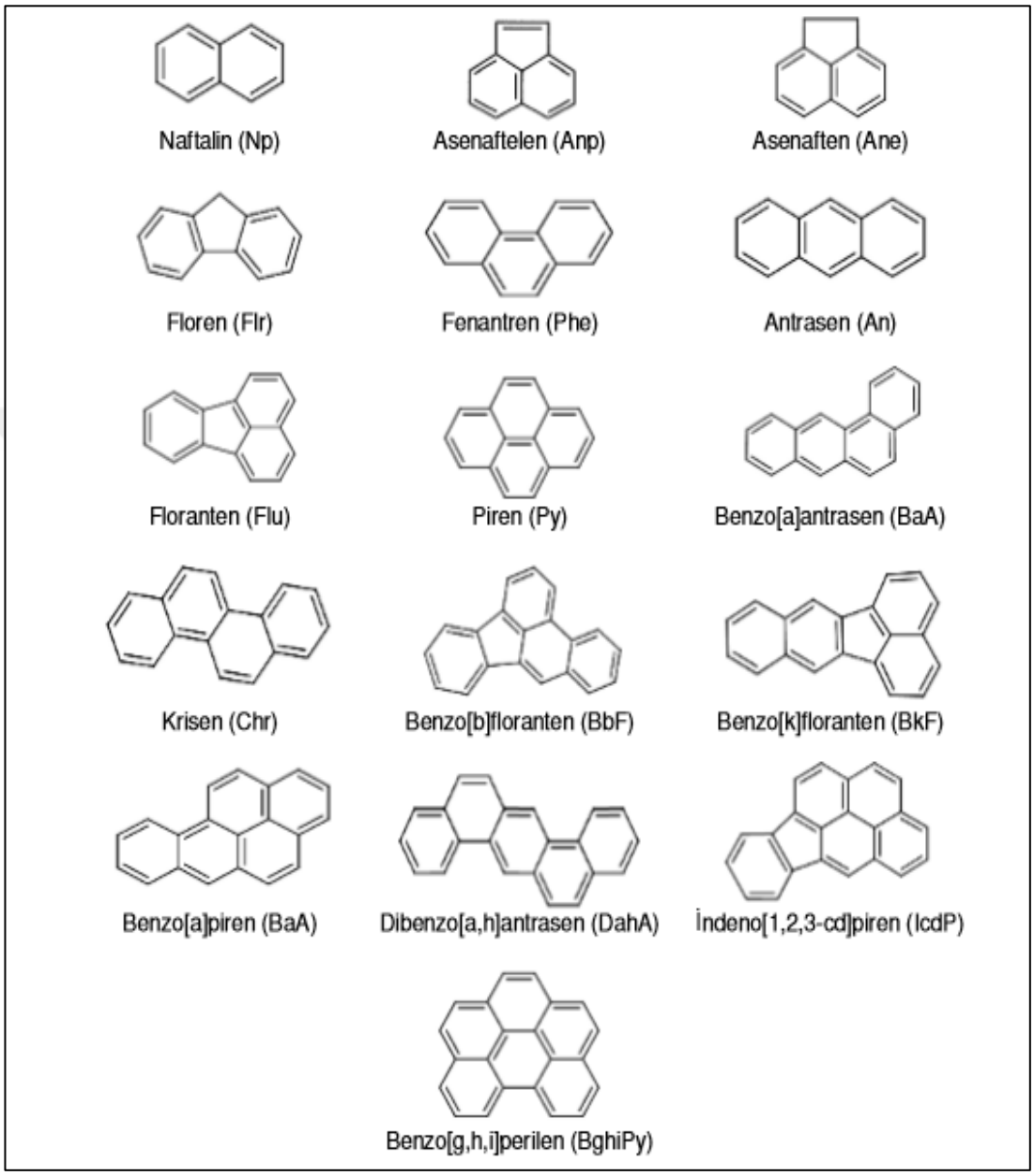
oluşur. PAH'lar atmosfere bırakıldıktan sonra, gaz ve parçacık fazları arasında bölünürler ve uzak mesafelere taşınırlar (Çubuk ve diğ., 2014; Demircioğlu, 2008). Doğada 100 üzerinde PAH bileşiği bulunmaktadır. Ancak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US–EPA) tarafından bu bileşiklerden 16 tanesi öncelikli kirleticiler arasında sayılmıştır (Tablo 1.3). PAH'lar sahip oldukları aromatik halka sayısına göre sınıflandırılmaktadırlar. İki halkaya sahip olan bileşikler naftalen (NaP); üç halkaya sahip olan bileşikler fluoren (Flu), fenantren (Phe), antrasen (Ant); dört halkaya sahip olan bileşikler fluoranthren (F), piren (Pyr), benzo[*a*]antrasen (BaA), krisen (Chr); beş halkaya sahip olan bileşikler benzo[*e*]piren (BeP), benzo[*k*]fluororanthen (BkF), benzo[*a*]piren (BaP); altı halkaya sahip olan bileşikler inden [1,2,3-cd] piren (Ind), dibenzoantrasen (DbA), benzo[*b*]krisen (BbC) ve benzo[ghi]perilen (BghiP); yedi halkaya sahip olan bileşikler koronen (COR)'dir (Keskin ve Kaya, 2004).

Tablo 1. 3. Öncelikli kirletici olarak değerlendiren 16 PAH bileşiği

Naftalin (Np)	Asenaftelen (Anp)
Asenaften (Ane)	Floren (Flr)
Fenantren (Phe)	Antrasen (An)
Floranten (Flu)	Piren (Py)
Benzo[a]antrasen (BaA)	Krisen (Chr)
Benzo[b]floranten (BbF)	Benzo[k]floranten (BkF)
Benzo[a]piren (BaP)	Dibenzo[a,h]antrasen (DahA)
Indeno[1,2,3-cd]piren (IcdP)	Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy)

Oda sıcaklığında düşük uçuculuğu olan katı maddelerdir. Nispeten yüksek molekül ağırlıklarına sahiptirler. Birçok organik çözücüde çözünür, suda ise nispeten çözünmezler. Çoğu, foto-oksitlenebilir ve daha basit maddelere indirgenebilirler (ATSDR, 2001). Yüksek oranda lipofilik özelliğe sahiptirler. Saf bileşik halindeki PAH'lar renksiz, beyaz, açık sarı yeşil renkli, katı halinde ve hafif bir hoş kokuya sahiptiler. Azot oksit ve nitrik asit ile reaksiyona girerek nitro türevlerini, kükürt dioksitler ve sülfürik asitle tepkimeye girerek sülfürik ve sülfonik asit formlarını oluştururlar (Alver ve diğ., 2012). Şekil 1.7'de US-EPA tarafından belirlenmiş olan

öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 PAH bileşiğinin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1. 7. Öncelikli kirletici olarak değerlendirilen 16 polisiklik aromatik hidrokarbonların kimyasal yapısı (Alver ve diğ., 2012).

Tablo 1.4'te EPA tarafından belirlenen 16 polisiklik aromatik hidrokarbonların fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. 4. EPA 16 PAH'ın fiziksel özellikleri (Alver ve diğ., 2012)

Bileşik	**Moleküler Ağırlığı (g/mol)**	**Kaynama Noktası (ºC)**	**25 ºC'da Buhar Basıncı (kPa)**	**logK_{ow}**
Naftalin	128.10	218	1.09x10-2	3.36
Asenaftalin	152.19	280	Bilinmiyor	Bilinmiyor
Asenaftelen	154.21	279	5.96x10-4	3.92
Floren	166.22	298	Bilinmiyor	Bilinmiyor
Fenantren	178.24	340	2.67x10-5	4.57
Antrasen	178.24	342	1.44x10-6	4.54
Floranten	202.26	384	2.54x10-6	4.90
Piren	202.26	404	8.86x10-7	5.18
Benzo [a]antrasen	228.29	435	2.80x10-8	5.61
Krizen	228.29	448	Bilinmiyor	Bilinmiyor
Benzo[b]floranten	252.32	478	Bilinmiyor	Bilinmiyor
Benzo[k]floranten	252.32	480	Bilinmiyor	Bilinmiyor
Benzo[a]piren	276.33	495	6.67x10-13	6.04
İndenol[1,2,3cd]piren	276.33	530	Bilinmiyor	Bilinmiyor
Dibenzo[ah]antrasen	278.35	524	Bilinmiyor	Bilinmiyor
Benzo[ghi]perylene	276.33	>500	Bilinmiyor	Bilinmiyor

1.5.1. PAH'ların toksikolojik özellikleri

PAH'lar, kirlenmiş havada partiküllere ya da tozlara tutunmuş şekilde bulundukları için insanların bu havayı ciğerlerine soluduklarında vücutlarına girebilir. İnsanların vücuduna girmesinin diğer bir yolu ise yiyecekler, içme suyu PAH içeren ürünlerin deri ile temas etmesidir (Alver ve diğ., 2012). PAH'lar lenf ve kan dolaşımında bulunurlar. Öncelikle karaciğer ve böbrekte metabolize olurlar. Karaciğer ve böreklere ilaveten adrenal bezlerde, testisitlerde, triod, akciğerlerde, deri, yağ bezlerinde ve ince bağırsaklarda da görülür. Lipofilik özelliklerinden dolayı anne sütü ve dokusunda birikirler. Aynı zamanda polar metabolitlere dönüşen enzimlerin geniş dağılımı nedeniyle safra taşları ve idrar boşaltımında da bulunmaktadır. PAH toksisitesinin en önemli noktası kanserdir. Genellikle insanlar için akut toksisite derecesi düşüktür. Benzo[a]piren kanserojen olarak bilinen en önemli PAH

bileşiğidir. PAH'lar aynı zamanda tümörü başlatan, geliştiren ve ilerleten bileşiklerdir (ATSDR, 2001).

Hava, su, toprak ve besin kaynakları yoluyla PAH maruziyeti çoğu kişilerde düzenli olarak gerçekleşir. Maruz kalma yolları hem mesleki hem de mesleki olmayan ortamlarda yutma, solunum ve deri temasını içerir. Bazı maruz kalma aynı anda birden fazla güzergah içerebilir, bu da emilen toplam dozu etkiler (kirli hava ile deri ve solunum yoluyla maruz kalma gibi). Diyet, sigara içme ve kömür ve odun yakma gibi işyeri dışındaki tüm maruz kalma kaynakları dikkate alınmalıdır.

Kömür veya kömür ürünlerini kullanan veya üreten endüstrilerdeki veya iş yerindeki işçiler, PAH maruziyeti için en yüksek risk altındadır. Bu işçiler, bunlarla sınırlı olmamak üzere; alüminyum işçiler, asfalt işçileri, karbon siyahı işçileri, baca temizleyicileri, kömür gaz işçileri, kok fırın işçileri, balıkçılar (kömür katranı fileler), grafit elektrot işçileri, makinistler, mekanik (otomatik ve dizel motor), yazıcılar, yol (kaldırım) işçiler, çatılar, çelik dökümhanesi işçileri, lastik ve kauçuk imalat işçileridir. Suda ki PAH konsantrasyonları ise zayıf çözünürlüklerinden dolayı düşüktür. Zayıf çözünürlük çökeltilerde ve suda yaşayan organizmalarda birikime neden olur. PAH'lar bitkiler tarafından da emilebilir ve toprağa birikebilir (ATSDR, 2001).

1.5.2. PAH emisyonlarının kaynakları

PAH'lar doğal ya da insan kaynaklı olarak organik bileşiklerin tam yanmaması sonucunda oluşurlar. Orman ve bozkır yangınları, volkanik patlamalar, doğal şekilde oluşumlar, endüstriyel kaynaklar, motorlu taşıtlar ve sigara ise insan kaynaklı oluşumlardır (Alver ve diğ., 2012). Atmosfere PAH emisyonunu veren en önemli endüstriyel kaynaklar; kömür üretimi, çöp yakma, çimento fabrikaları, kok ve asfalt üretimi, petrol rafinerileri, lastik üretimi, alüminyum, demir ve çelik üretimi, lastik üretimidir. Isınma ve pişirme aktiviteleri ise evsel kaynaklıdır. Isınma için kullanılan odun ve kömür gibi katı yakıtlar en yüksek derecede PAH emisyonuna sahip yakıt türleridir. Anız yakma gibi açık yakma prosesleri ise zirai kaynaklıdır. PAH'lar, otomobiller, kamyonlar, motosikletler, hava yolları, tren vb. olmak üzere ulaşım için kullanılan araçlardan da kaynaklanmaktadır (Hanedar, 2009).

Bazı PAH türlerinin kaynakları aşağıda verilmiştir.

-Antrasen, boya ve sentetik elyafların üretiminde ve ahşap koruyucu maddeler için seyreltici olarak kullanılır.
-Asenaften, boyaların bir ara maddesi olarak, farmasötik ve plastiklerin imalatında kullanılır. Aynı zamanda böcek ilacı ve mantar ilacında da kullanılır.
-Floren, reçineler için çok yönlü oluşumlarda ve boya maddelerinin üretiminde kimyasal bir ara madde olarak birçok kimyasal işlemde kullanılır.
-Fenantren, boya ve patlayıcıların üretiminde ve biyolojik araştırmalarda kullanılır.
-Fluoranthene, demir-çelik yapımı içme suyu borularının ve depolama tanklarının içini korumak için astar malzemesi olarak kullanılır (Demircioğlu, 2008).

1.5.3. PAH'ların atmosferde bulunuş şekilleri, atmosferik taşınımı ve dönüşümü

PAH'lar atmosferden çeşitli proseslere göre giderilerek taşınırlar. Toprak, su ve bitki örtülerinden ıslak birikim ve kuru birikim yolu ile uzaklaştırılır.

Islak Birikim: Yağmurla birleşen PAH'ların yağmur damlasında çözünmüş halidir.

Kuru Birikim: Kuru birikim kirleticilerin (partikül ya da gaz formunda) yağış olmayan durumlarda kara ya da su yüzeyine taşınımını gösterir. Kuru birikim özellikle sürekli bir prosestir ve genellikle atmosferden kirleticilerin en önemli giderim mekanizmalarından birisidir.

Hava-su ara yüzeyinde gaz değişimi: Hava-su ara yüzeyinde organik bileşiklerin gaz fazı değişimi hava ve suda oluşan kirleticilerin dengesinde önemli bir olgudur ve büyük su kütlelerinde bu değişimin olması için çok geniş alanlar bulunmaktadır (Hanedar, 2009).

PAH'lar, yüzey sularında uçucu hale getirilebilir, fotolize edilebilir, oksitlenebilir, biyolojik olarak çözünebilir, süspanse edilmiş parçacıklara veya çökeltilere emilebilir veya suda yaşayan organizmalarda biriktirilebilir.

Sedimanlarda, PAH'lar biyolojik olarak parçalanabilir veya suda yaşayan organizmalarda birikebilir. Topraktaki PAH'lar uçucu hale getirilebilir, abiyotik

degradasyon (fotoliz ve oksidasyon), biyolojik olarak parçalanabilir veya bitkilerde birikir. Topraktaki PAH'lar ayrıca yeraltı sularına girebilir ve bir akiferde hareket edebilir.

1.6. Poliklorlu Bifeniller (PCB) ve Genel Özellikleri

Bifenil moleküllerindeki hidrojen atomları iki benzen halkası tek bir karbon-karbon zinciri ile bağlanır (Çevre ve Orman Bakanlığı,2009). Her molekülde 1 ve 10 arasında klor atomu içerir. 209 tane PCB bileşiği vardır ve bunların 130 tanesi ticari ürünlerde kullanılmıştır. 209 PCB bileşiğinin isim ve IUPAC ((International Union of Pure and Applied Chemists) numaraları Tablo 1.5'te verilmiştir (Güvenç ve Aksoy, 2007).

Tablo 1. 5. Tüm PCB bileşiklerinin klor atomu pozisyonları ve IUPAC numaraları (Güvenç ve Aksoy, 2007)

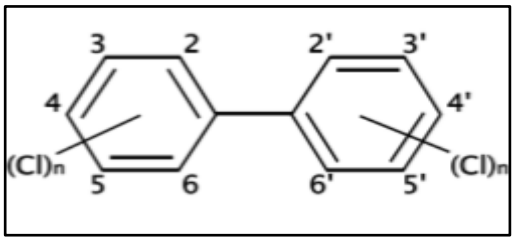
IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu	IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu	IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu	IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu
1	2	56	2,3,3',4'	111	2,3,3',5,5'	166	2,3,4,4',5,6
2	3	57	2,3,3',5	112	2,3,3',5,6	167	2,3',4,4',5,5'
3	4	58	2,3,3',5'	113	2,3,3',5',6	168	2,3',4,4',5',6
4	2,2'	59	2,3,3',6	114	2,3,4,4',5	169	3,3',4,4',5,5'
5	2,3	60	2,3,4,4'	115	2,3,4,4',6	170	2,2',3,3',4,4',5
6	2,3'	61	2,3,4,5	116	2,3,4,5,6	171	2,2',3,3',4,4',6
7	2,4	62	2,3,4,6	117	2,3,4',5,6	172	2,2',3,3',4,5,5'
8	2,4'	63	2,3,4',5	118	2,3',4,4',5	173	2,2',3,3',4,5,6
9	2,5	64	2,3,4',6	119	2,3',4,4',6	174	2,2',3,3',4,5,6'
10	2,6	65	2,3,5,6	120	2,3',4,5,5'	175	2,2',3,3',4,5',6
11	3,3'	66	2,3',4,4'	121	2,3',4,5',6	176	2,2',3,3',4,6,6'
12	3,4	67	2,3',4,5	122	2',3,3',4,5	177	2,2',3,3',4',5,6
13	3,4'	68	2,3',4,5'	123	2',3,4,4',5	178	2,2',3,3',5,5',6
14	3,5	69	2,3',4,6	124	2',3,4,5,5'	179	2,2',3,3',5,6,6'
15	4,4'	70	2,3',4',5	125	2',3,4,5,6'	180	2,2',3,4,4',5,5'
16	2,2',3	71	2,3',4',6	126	3,3',4,4',5	181	2,2',3,4,4',5,6
17	2,2',4	72	2,3',5,5'	127	3,3',4,5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
18	2,2',5	73	2,3',5',6	128	2,2',3,3',4,4'	183	2,2',3,4,4',5',6
19	2,2',6	74	2,4,4',5	129	2,2',3,3',4,5	184	2,2',3,4,4',6,6'
20	2,3,3'	75	2,4,4',6	130	2,2',3,3',4,5'	185	2,2',3,4,5,5',6
21	2,3,4	76	2',3,4,5	131	2,2',3,3',4,6	186	2,2',3,4,5,6,6'
22	2,3,4'	77	3,3',4,4'	132	2,2',3,3',4,6'	187	2,2',3,4',5,5',6
23	2,3,5	78	3,3',4,5	133	2,2',3,3',5,5'	188	2,2',3,4',5,6,6'
24	2,3,6	79	3,3',4,5'	134	2,2',3,3',5,6	189	2,3,3',4,4',5,5'
25	2,3',4	80	3,3',5,5'	135	2,2',3,3',5,6	190	2,3,3',4,4',5,6
26	2,3',5	81	3,4,4',5	136	2,2',3,3',6,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
27	2,3',6	82	2,2',3,3',4	137	2,2',3,4,4',5	192	2,3,3',4,5,5',6
28	2,4,4'	83	2,2',3,3',5	138	2,2',3,4,4',5'	193	2,3,3',4',5,5',6
29	2,4,5	84	2,2',3,3',6	139	2,2',3,4,4',6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
30	2,4,6	85	2,2',3,4,4'	140	2,2',3,4,4',6	195	2,2',3,3',4,4',5,6

Tablo 1.5. (Devam) Tüm PCB bileşiklerinin klor atomu pozisyonları ve IUPAC numaraları (Güvenç ve Aksoy, 2007)

IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu	IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu	IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu	IUPAC Kodu	Klor Atomu Pozisyonu
31	2,4',5	86	2,2',3,4,5	141	2,2',3,4,5,5'	196	2,2',3,3',4,4',5,6'
32	2,4',6	87	2,2',3,4,5'	142	2,2',3,4,5,6	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
33	2',3,4	88	2,2',3,4,6	143	2,2',3,4,5,6'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
34	2',3,5	89	2,2',3,4,6'	144	2,2',3,4,5',6	199	2,2',3,3',4,5,6,6'
35	3,3',4	90	2,2',3,4',5	145	2,2',3,4,6,6'	200	2,2',3,3',4,5',6,6'
36	3,3',5	91	2,2',3,4',6	146	2,2',3,4',5,5'	201	2,2',3,3',4',5,5',6
37	3,4,4'	92	2,2',3,5,5'	147	2,2',3,4',5,6	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
38	3,4,5	93	2,2',3,5,6	148	2,2',3,4',5,6'	203	2,2',3,4,4',5,5',6
39	3,4',5	94	2,2',3,5,6'	149	2,2',3,4',5',6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
40	2,2',3,3	95	2,2',3,5',6	150	2,2',3,4',6,6'	205	2,3,3',4,4',5,5',6
41	2,2',3,4	96	2,2',3,6,6'	151	2,2',3,5,5',6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
42	2,2',3,4'	97	2,2',3',4,5	152	2,2',3,5,6,6'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
43	2,2',3,5	98	2,2',3',4,6	153	2,2',4,4',5,5'	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
44	2,2',3,5'	99	2,2',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
45	2,2',3,6	100	2,2',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'		
46	2,2',3,6'	101	2,2',4,5,5'	156	2,3,3',4,4',5		
47	2,2',4,4'	102	2,2',4,5,6'	157	2,3,3',4,4',5'		
48	2,2',4,5	103	2,2',4,5',6	158	2,3,3',4,4',6		
49	2,2',4,5'	104	2,2',4,6,6'	159	2,3,3',4,5,5'		
50	2,2',4,6	105	2,3,3',4,4'	160	2,3,3',4,5,6		
51	2,2',4,6'	106	2,3,3',4,5	161	2,3,3',4,5',6		
52	2,2',5,5'	107	2,3,3',4',5	162	2,3,3',4',5,5'		
53	2,2',5,6'	108	2,3,3',4,5'	163	2,3,3',4',5,6		
54	2,2',6,6'	109	2,3,3',4,6	164	2,3,3',4',5',6		
55	2,3,3',4	110	2,3,3',4',6	165	2,3,3',5,5',6		

Tablo 1.6'da ise PCB karışımlarının ticari isimleri ve eş değerleri verilmiştir.

Genel kimyasal formülleri C_{12} H_{10-n} Cl_n 'dir. PCB'nin kimyasal yapısı Şekil 1.8' de gösterilmiştir. ''n'' sayısı 1 ile 10 arasında değişmektedir (Güvenç ve Aksoy, 2007).



Şekil 1. 8. PCB'nin kimyasal yapısı (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009)

Tablo 1. 6. PCB karışımlarının ticari ve eş değerleri (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009)

Aceclor(t)	Cloresil	Nepolin
Adkarel	Clorphen (t)	Niren
ALC	Delor (Czech Rep.)	No- Famol
Apirolio (t,c)	Diaclor (t, c)	No- Flamol (t, c) (ABD)
Aroclor (t,c) (ABD)	Diaklor (c)	NoFlamol
Aroclor 1016 (t, c)	Disconon (c)	Nonflammable
Aroclor 1221 (t, c)	Dk (t, c)	Pheneclor
Aroclor 1232 (t, c)	Ducanol	Phenoclor (t, c) (Fransa)
Aroclor 1242 (t, c)	Ducanol (c)	Phenochlor
Aroclor 1254 (t, c)	Dyknol	Phenochlor DP6
Aroclor 1260 (t, c)	EEC-18	Plastivar
Aroclor 1262 (t, c)	Electrophenly T-60	Pydraul (ABD)
Aroclor 1268 (t, c)	Elemex (t, c)	Pyralene (t, c) (Fransa)
Areclor (t)	Eucarel	Pyranol (t, c) (ABD)
Abestol (t, c)	Fenochlor (t, c) (İtalya)	Pyrochlor
Arubren	Hexol (Rusya Federasyon)	Pyroclor (t) (ABD)
Abestol	Hivar (c)	Saf-T-Kuhl (t, c)
Arubren	Hydol (t, c)	Santotherm (Japonya)
Asbestol	Hydrol	Santotherm FR
ASK	Hyvol	Santoterm
Askarel[a] (t, c) (ABD)	Inclor	Santovac
Bakola	Inerteen (t, c)	Santovac 1
Bakola 131(t, c)	Kaneclor (t, c) (Japonya)	Santovac 2
Biclor(c)	Kaneclor 400	Siclonyl (c)
Chlorextol (t)	Kaneclor 500	Solvol (t, c) (Rusya Federasyon)
Cholorobiphenly	Keneclor	Sovol
Clophen (t, c) (Almanya)	Kennechlor	Sovtol (Rusya Federasyon)
Clophen-A30	Leromoll	Therminol (ABD)
Clophen-A50	Magvar	Therminol FR
Clophen-A60	MCS 1489	
Clophen Apirorlio	Montar	

Genel olarak PCB'ler suda nispeten çözünmezler. Ayrıca polar olmayan organik çözücüler ve biyolojik lipidlerde serbestçe çözünür. PCB'ler yanıcı sıvılardır ve yanma ürünleri, maddenin kendisinden daha tehlikeli olabilirler. Yanma ürünleri arasında hidrojen klorür, poliklorlanmış dibenzodioksinler (PCDDs) ve Poliklorlu dibenzofuranlar (PCDFs) bulunur. Uçucu olup, buhar halinde bulunabilirler (ATSDR, 2000).

1.6.1. PCB'lerin toksikolojik özellikleri

PCB'ler çevreye girdikten sonra kolaylıkla bozulmazlar ve klor sayıları arttıkça çok uzun süre kalabilirler. Hem topraktan hem de sudan buharlaşarak havaya girebilirler. Havada, uzun mesafelerde taşınabilirler. PCB'ler, sudaki küçük organizmalara ve balıklara bulaşabilir. Ayrıca, bu sucul hayvanları yiyecek olarak yiyen hayvanlarda alırlar. Özellikle balıklarda ve deniz memelilerinde suda olduğundan binlerce kar daha yüksek seviyelere ulaşırlar. Besin zincirinde yüksek olan hayvanlarda en yüksek seviyededirler. Tablo 1.7'de ekosistemlerde bulunan PCB miktarları verilmiştir. PCB'lere iş yerinde maruz kalma, PCB transformatörlerinin bakım ve onarımı; PCB transformatörleri ve daha eski bilgisayarları ve araçları içeren kazalar, yangınlar veya dökuntüler ve PCB malzemelerin elden çıkarılması ile gerçekleşir. Tehlikeli atık sahalarındaki PCB'lerle temas, işçiler havayı soluduğunda ve PCB içeren topraklara dokunursa gerçekleşebilir. Kirlenmiş iş yerinde maruziyeti çoğunlukla PCB içeren solunan hava ile ve PCB içeren maddelere dokunarak oluşur (ATSDR, 2000).

Tablo 1. 7. Ekosistemlerde bulunan PCB miktarları (Güvenç ve Aksoy,2007)

Ekosistem	**PCB miktarı/ton**
Kara ve Kıyılarda	
Hava	500
Nehir ve Göller	3500
Deniz Suyu	2400
Toprak	2400
Sediment	130.000
Biota	4300
Açık Okyanus	
Hava	790
Deniz	230.000
Sediment	110
Biota	270
Toplam	**374.000**

1.6.2. PCB'lerin emisyon kaynakları

PCB'ler, kimyasalların taşınması sırasında kaza sonucu dökülmeler ve sızıntılar sonucu, transformatörler, kondansatörler veya PCB içeren diğer ürünlerdeki sızıntı veya yangınlardan ortama girer. Günümüzde PCB'ler, PCB içeren ve bakım gerektirmeyen tehlikeli atık sahalarından çevreye salınabilir. Eski transformatör sıvıları gibi PCB atıklarının yasadışı veya uygun olmayan şekilde boşaltılması, PCB içeren elektrik transformatörlerinden sızıntı veya kaçaklar, PCB içeren tüketici ürünlerinin, tehlikeli atıkların ele alınması için tasarlanmamış belediye veya diğer depolama alanlarına atılması, belediye ve endüstriyel yakma tesislerinde bazı atıkların yakılmasıyla çevreye bırakılabilirler (ATSDR, 2000).

PCB içeren atıkları üreten faaliyetlere bazı örnekler aşağıda verilmiştir:
-Endüstri ve otomotiv kaynaklarından ve ekipmanlardan ortaya çıkan PCB ile kontamine olmuş atık yağlar,
-PCB'lerin, hidrolik sıvı olarak madencilik ekipmanlarında kullanılması ve bu kullanım nehir/körfez dip çamurlarındaki PCB'lerin başlıca kaynaklarındandır.
-PCB içeren ekipmanın bakım ve onarımı tehlikeli atık kaynağı oluşturur.
-Bina yıkımları sırasında da büyük miktarlarda atık oluşur.
-Geri dönüşüm işlemleri ve yakma fırınları da emisyon kaynaklarıdır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009). Tablo 1.8'de PCB üretme potansiyeli olan faaliyetler gösterilmiştir.

Tablo 1. 8. PCB üretme potansiyeli olan faaliyetler (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009)

FAALİYETLER	**BULUNDUĞU YERLER**
Otomatik öğütücü (shredder) kalıntıları, döküntü	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	Atık depo alanlarının yakınındaki toprak veya su; sanayi siteleri ve atık depo alanları arasındaki yollar
Kazalar/ yangınlar	Enerji dağıtım şebekeleri (örneğin, transformatörler) Sanayi siteleri Yanan binalardan kalan malzemeler

Tablo 1.8. (Devam) PCB üretme potansiyeli olan faaliyetler (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009)

FAALİYETLER	BULUNDUĞU YERLER
Vakumlu pompa soğutma suyu veya kondensat (nem)	Su deşarj noktaları ve sızıntı
Zemin ve ekipman temizlemeden kaynaklanan atıklar	Düzenli/ vahşi atık depo alanları
Ekipmanın onarımı ve 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

1.6.3. PCB'lerin kullanım alanları

PCB'ler kapalı, yarı kapalı ve açık uygulamalar şeklinde çeşitli uygulamalarda kullanılırlar. Elektrikli transformatörler ve kondansatörleri, güç ve motor start kondansatörleri PCB'ler için kapalı uygulamalardır. Kondansatörler ise PCB içeren izolasyon sıvıları gibi yalıtkan olan bir malzeme kullanılarak birbirinden ayrılmış elektrik ileten yüzeylerden oluşmuşlardır. PCB'ler için kapalı uygulamalar Tablo 1.9 'da gösterilmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Tablo 1. 9. PCB'ler için kapalı uygulamalar (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009)

• Elektrikli transformatörler
• Elektrikli kondansatörler
• Elektrik dağıtım sistemlerinde güç faktörü kondansatörleri -Aydınlatma balastları -Buzdolapları, ısı sistemleri, klimalar, saç kurutucular, su kuyusu motorları vb. deki motor star kondansatörleri -Televizyonlar ve mikro dalga fırınlar dahil elektrikli ekipmanlardaki kondansatörler
• Elektrikli motorlar (bazı özel sıvı soğutmalı ayırıcı mıknatıslarda)
• Elektrikli mıknatıslar (bazı sıvı soğutmalı ayırıcı mıknatıslarda çok az miktarda)

Isı transferi, hidrolik sistemler ve vakumlu pompalar yarı kapalı PCB uygulamalarıdır. Tablo 1.10' da yarı kapalı PCB uygulamaları ve kullanım yerleri verilmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Tablo 1. 10. Yarı kapalı PCB uygulamaları (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009)

Uygulamalar	**Kullanım Yerleri**
Isı transfer sıvıları	İnorganik kimyasallar, organik kimyasallar, plastikler ve sentetikler ve petrol rafinaj endüstrileri
Hidrolik sıvılar	Madencilik ekipmanları, alüminyum, bakır, çelik ve demir işleme endüstrileri
Vakumlu pompalar	Elektronik parça imalatçıları; laboratuvar, araç ve araştırma uygulamaları ve atık su deşarj alanları
Şalterler	Elektrik altyapı hizmetleri
Voltaj regülatörler	Elektrik altyapı hizmetleri
Sıvı dolgulu elektrik kabloları	Elektrik altyapı hizmetleri ve özel elektrik üretim tesisleri (örneğin, askeri tesisler)
Sıvı doğulu devre kesiciler	Elektrik hizmetleri

Tablo 1.11'de PCB'lerin yaygın kullanılan açık uygulamaları verilmiştir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Tablo 1. 11. PCB'lerin açık uygulamaları (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009)

Makine yağları ✓ Mikroskoplar için immersiyon yağı ✓ Fren balataları ✓ Kesme yağlar ✓ Yağlama yağları * Doğal gaz hava kompresörleri Yüzey kaplamaları ✓ Boyalar ✓ Tekstil için yüzey işleme ✓ Karbonsuz kopya kağıdı (baskıya duyarlı) ✓ Yangın geciktiriciler * tavan kaplaması üzerinde ✓ Toz kontrolü * asfalt * toz tutucu	Yapıştırıcılar ✓ Özel yapıştırıcılar ✓ Suya dayanıklı duvar kaplamaları için yapıştırıcılar Akışkanlaştırıcılar ✓ Conta dolgu maddesi ✓ Beton derzlerde dolgu malzemesi ✓ PVC (polivinil klorlu plastikler) ✓ Kauçuk izolasyon maddesi Mürekkepler ✓ Boyalar ✓ Matbaa mürekkebi Diğer kullanımlar ✓ İzolasyon malzemeleri ✓ Pestisitler

1.7. Literatür Özeti

Augusto ve diğ. (2010), Portekiz'de likenlerin, toprak ve çam iğnelerine göre daha yüksek konsantrasyonda PAH biriktirdiği ve bunların 16 EPA-PAH'ın çoğunluğunun algılanmasına izin verdiğini bulmuşlardır. Bu çalışma için 3 farklı arazi kullanılmış ve kentsel, endüstriyel, arka plan (ara sanayi tesislerinin kuzeyinde yer alan kıyı ormancılık alanı) olarak belirlenmiştir. Havadaki 16 PAH toplamı için PAH konsantrasyonları, sanayi bölgesinde 23.8-40.1 ng/m^3 arasında ve kentsel alanda 11-18.9 ng/m^3 arasında değişmektedir. Likenler ve topraklar için ortalama PAH profilleri arka plan bölgelerinde belirgin olmakla birlikte, atmosferik PAH depolamasının daha yüksek olduğu kentsel ve endüstriyel alanda benzer olma eğiliminde olduğu gözlemlenmiştir.

Zhu ve diğ. (2015), Çin Tibet Platosunda yapmış oldukları bir çalışmada, yarı uçucu organik bileşiklerinin (SVOC), yüksek dağ bölgelerindeki etkilerini göstermek için hava pasif örnekleyicileri olarak likenler ve yosunları karşılaştırmışlardır. Likenler ve yosunlar, lipid içeriği normalleştirilmiş konsantrasyonlarına dayanılarak SVOC'lerin profillerini ve seviyelerini ortaya koymada ortak özellik gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Esen ve diğ. (2017), yapmış oldukları çalışmalarında, Bursa'da trafiğin yoğun olduğu bir bölgede pasif hava örnekleyici kullanarak PCB'lerin konsantrasyonlarını mevsimsel olarak belirlenmesini amaçlamışlardır. Bu kapsamda 1 yıl boyunca 1 aylık örnekleme periyotlarında hava örnekleri toplanmıştır. Tüm medyalarda 3 ve 4-(PCB'ler) baskın homolog grup olarak bulunmuştur.

Kaya (2012), İzmir Aliağa endüstri bölgesinde 40 farklı noktadan dış hava örnekleri toplamış, PAH ve PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerini incelemiştir.

Tüm ölçüm noktalarında ve örneklerde konsantrasyonu en yüksek olan bileşiğin phenantherene olduğu ve düşük-orta molekül ağırlığı PAH bileşiklerinin (fluorene, fluoranthene ve pyrene) baskın olduğu gözlemlenmiştir. PAH kaynakları olarak, demir-çelik tesisleri, petrol rafinerisi, gemi söküm ve petrokimya tesisleri tespit edilmiştir. PAH seviyelerinin, kış mevsiminde ısınmaya bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir.

PCB kaynağı olarak çelikhaneler ve gemi söküm tesisleri tespit edilmiştir. PCB seviyelerinin artışının sebebi, yaz mevsiminde sıcaklıkla orantılı olarak yüzeyde daha önce birikmiş olan bileşiklerinin buharlaşması olduğu düşünülmüştür. Düşük-orta molekül ağırlıklı PCB'lerin (tri-, tetra-, penta-CBs) baskın olduğu gözlemlenmiştir.

Kalabalık bir il olan İstanbul'da PCB'lerin atmosferdeki konsantrasyonları araştırılmış ve bu araştırma gaz ve partikül fazında yürütülmüştür. PCB'lerin partikül boyutunda 1 μm civarında daha yoğun olarak bulunduğu tespit edilmiştir (Kuzu, 2013).

Hanedar ve diğ. (2015), Meriç-Ergene Havzası'nda, toplam 12 noktadan alınan, 1 yıl boyunca 4 mevsimi temsil edecek şekilde seçilmiş toprak ve liken örneklerinde PAH, PCB ve OCP seviyeleri ölçülmüştür. Elde ettikleri verileri mekânsal ve zamansal değişimler açısından değerlendirmişlerdir. PAH ve PCB değerleri hem toprak hem liken örnekleri için endüstriyel aktivitelerin yoğun olduğu güney ve güneydoğu bölgesinde daha yüksek seviyelerde olduğu tespit edilirken, OCP seviyelerinin ise tarımsal faaliyetinin yüksek olduğu bölgelerde yüksek değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Çalışma Alanı

Kocaeli, Asya ve Avrupa'yı birbirine bağlayan yolların kavşağında, Marmara Denizi'nin ve Marmara Bölgesi'nin doğusunda yer alan bir ildir. İzmit, Derince, Körfez, Gebze, Gölcük, Karamürsel, Kandıra, Başiskele, Kartepe, Çayırova, Darıca ve Dilovası olmak üzere 12 ilçesi bulunmaktadır. Kocaeli'nin toplam nüfusu 2018 verilerine göre 1.906.391'dir. Nüfus yoğunluğuna bakıldığında ise km^2'ye düşen kişi sayısı 557,28'dir. Kocaeli'nin yüzölçümü 3,505 km^2 olup kara, demir, hava ve deniz yolu ulaşımları ile Türkiye'nin önemli geçiş noktalarından biridir (URL-7).

Kocaeli, yüzölçümü ve nüfus açısından ülke genelinde büyük bir paya sahip olmamasına rağmen imalat sanayi açısından ülkemizin en önde gelen illeri arasında yer almaktadır. Türkiye imalat sanayisine yüzde 13'lük bir katkı sağlamaktadır. 35 adet liman tesisi ile bir liman kenti olma özelliği taşımaktadır. 13 adet organize sanayi bölgesi, 6 adet faal küçük sanayi sitesi bulunmaktadır. İstanbul Sanayi Odası tarafından 2017 yılında yapılmış olan sıralamada 500 büyük sanayi kuruluşunun 82'si Kocaeli'de faaliyet göstermektedir. Bunların 35'nin merkezi Kocaeli'nde bulunmaktadır. Kocaeli'de öne çıkan sanayi sektörleri; kimya, otomotiv, demir çelik, plastik eşya ve ambalaj, metal boru ve bağlantıları, metal yapı malzemeleri, işlenmiş metal ürünler, fabrikasyon metal ürünleri, bilgisayar ve elektronik yazılım ürünleri, elektrik teçhizat ürünleri, madencilik ürünleri, hayvansal gıda ve içecek ürünleri, tekstil, ağaç ürünleri, kağıt ürünleri, boya ürünleri, petrol ürünleri, döküm, makine ve teçhizat, mobilya ürünleri sanayi, inşaat ve yapı ürünleridir (URL-8). Kocaeli'nde faaliyet gösteren önemli sektörlerin Türkiye içindeki payı incelendiğinde yüzde 28 ile kimya sanayi birinci sırada yer almaktadır. Bunu sırasıyla otomotiv, demir-çelik, metal eşya, makine ve taş ile toprağa dayalı sanayi izlemektedir (URL-1).

Kocaeli, aynı zamanda yoğun bir trafiğe sahip olan günlük 200.000'den fazla araç geçişlerine sahip olan D-100, D-130, E-80 ve TEM yollarının geçtiği ildir.

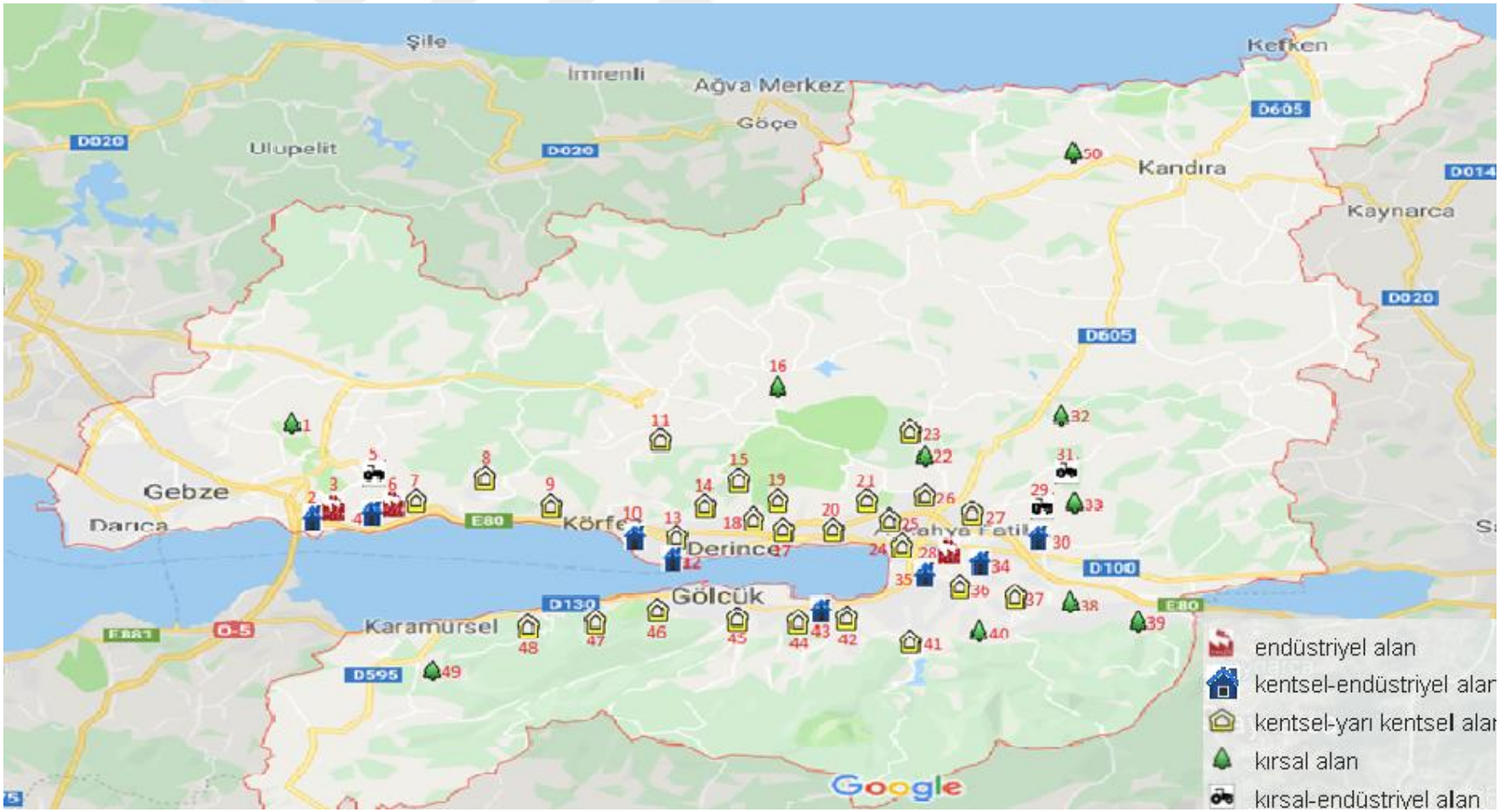
2.2. Örnekleme İstasyonlarının Seçimi ve Örneklerin Toplanması

Liken örnekleri, tüm Kocaeli ilini temsil edecek şekilde 50 noktadan toplanmıştır. Örnekleme noktaları; kentsel, kırsal, yarı kırsal ve endüstriyel alanlar ile, trafiğin yoğun olduğu bölgeler, rüzgâr yönü vb. parametreler ve liken yoğunluğu göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Arazide yapılan çalışmalarda, hava kirliliğine dayanıklı olduğu bilinen *Xhantoria parietina* liken türüne daha çok rastlanmış ve bu nedenle çalışma için bu liken türü toplanmıştır. Önceden belirlenmiş olan 50 noktanın bazılarında (Örn: Gölük-Değirmendere sahil, Tavşancıl merkez) liken örneği bulunmadığından bu noktalara mümkün olduğunca en yakın noktalardan liken örnekleri toplanmıştır. Liken örnekleri seçilen noktalarda ana yollara mümkün olduğunca en az 100 m uzaklıkta 50*50 m'lik alan içerisinde, yerden yaklaşık 1 m yükseklikte bulunan ağaçlardan paslanmaz çelik spatula kullanılarak toplanmıştır (Şekil 2.1). Harita üzerinde örnekleme noktaları gösterilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2. 1. Liken örneklerinin toplanması

Kocaeli ilinde yapılan çalışmada örnekleme bölgeleri özelliklerine göre 5'e ayrılmıştır. Bu bölgeler şöyle adlandırılmıştır; endüstriyel, kentsel, kırsal, kentsel-endüstriyel, kırsal-endüstriyeldir.



Şekil 2. 2. Örnekleme noktalarının harita üzerinde gösterilmesi

Endüstriyel bölge, büyük bir kısmında endüstriyel fabrika ve iş yerlerinin bulunduğu alandır. Bu bölgede her türlü kirleticileri içeren emisyon çıkışı diğer alanlara göre daha fazladır ve bu alanlarda fabrika yoğunluğu fazla olduğundan endüstriyel bölge olarak adlandırılmıştır. Dilovası, Hereke ve İzmit ilçelerindeki örnekleme noktalarının bir kısmı endüstriyel bölgelerdir. Dilovası'nda, trafo fabrikası, metal-çelik, cam, makine sanayi, kimya, boya ve aydınlatma fabrikaları bulunur. Hereke'de; halı ve ipekli dokuma fabrikası, çimento fabrikası ve liman işletmeleri bulunur. İzmit ilçesinde ise; cam, gıda, lastik, otomotiv fabrikaları ve atık yakma tesisi bulunmaktadır.

Kentsel bölge, nispeten endüstriden uzak, genellikle trafik ve nüfus yönünden yoğun olan bölgelerdir. Yol kenarları, sahil kenarları, konutların yoğun olduğu yerler ve üniversite kampüsleri bu ilçelere kentsel özellik kazandırmaktadır. Ayrıca yerleşim yerlerinin daha az yoğun olduğu, ana yollardan ve fabrikalardan nispeten uzak olan yarı-kentsel bölgelerde kentsel bölgeler içerisinde değerlendirilmiştir. Hereke, Körfez, Dilovası, Başiskele, Derince, İzmit, Gölcük ve Karamürsel ilçelerinin büyük bir kısmı kentsel bölgelerdir.

Kırsal bölge, endüstriden uzak, yerleşim yerlerinin ve trafiğin daha az olduğu, tarım alanlarının yoğun olduğu bölgelerdir. Gebze, Derince, İzmit, Kartepe, Başiskele, Karamürsel ve Kandıra ilçelerinin bir kısmında daha çok köyler ve mesire alanlarının bulunması bu bölgelere kırsal bölge özellik kazandırmıştır.

Kentsel-endüstriyel bölgeler ise daha çok kentsel bölge özelliği gösterip yakınında bir veya birkaç tane sayılı endüstri bulunan bölgelerdir. Bu bölgeler Dilovası, Körfez, Kartepe, İzmit, Başiskele ilçelerini içermektedir. Bölge yakınlarında petrol rafinerileri ve farklı sektörde fabrikalar bulunmaktadır.

Kırsal-endüstriyel bölgeler ise daha çok kırsal bölge özelliği gösterip yakınında bir veya birkaç tane sayılı endüstri bulunan bölgelerdir. Dilovası ve İzmit ilçelerinde bu özellikte örnekleme bölgeleri bulunmaktadır.

Örnekleme noktaları özellikleri ve koordinatları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2. 1. Örnekleme noktalarının özellikleri ve koordinatları

Örn. No.	Koordinat	Yükseklik	İlçe	Semt	Bölge özellikleri
1	40 49.912'K 29 31.087'D	79m	Gebze	Ballıkaya	Kırsal
2	40 46.375'K 29 31.283'D	73m	Dilovası	Dilovası Mahalle içi	Kentsel-Endüstriyel
3	40 46.546'K 29 32.369'D	37m	Dilovası	Dilovası- Organize Sanayi	Endüstriyel
4	40 46.438'K 29 34 298'D	98m	Dilovası	Tavşancıl Bahçe	Kentsel-Endüstriyel
5	40 46.964'K 29 34.473'D	167m	Dilovası	Dilovası – Tavşancıl Zeytinlik	Kırsal-Endüstriyel
6	40 47.062'K 29 36.428'D	55m	Hereke	Nuh Çimento Fabrikası	Endüstriyel
7	40 47.002'K 29 37.034'D	4m	Hereke	Hereke Sahil Kenarı	Kentsel- Yarı kentsel
8	40 47.526'K 29 38.533'D	340m	Hereke	Hereke Kalıcı Konutları	Kentsel- Yarı kentsel
9	40 46.595'K 29 42.18'D	6m	Körfez	Kirazlıyalı Sahili	Kentsel- Yarı kentsel
10	40 46.286'K 29 44.02'D	3m	Körfez	Yarımca Sahili	Kentsel-Endüstriyel
11	40 48.168'K 29 45.813''D	415m	Körfez	İlimtepe Kalıcı Konutları	Kentsel- Yarı kentsel
12	40°44.773'K 29°47.425'D	5m	Körfez	Tütünçiftlik Sahili	Kentsel-Endüstriyel
13	40°44.918'K 29°48.246'D	5m	Derince	Derince Harikalar Sahili Limanı	Kentsel- Yarı kentsel
14	40°45.657'K 29°48.706'D	57m	Derince	Derince Devlet Hastanesi	Kentsel- Yarı kentsel
15	40°46.641'K 29°49.497'D	106m	Derince	Öğretmenler Caddesi	Kentsel- Yarı kentsel
16	40 54.750'K 29 51.933'D	262m	Derince	Tahtalı Köyü	Kırsal
17	40° 45.64 4 'K 29° 52.86 6'D	7m	İzmit	Plajyolu-Demokrasi Parkı	Kentsel- Yarı kentsel
18	40 45.762'K 29 52.715'D	13m	İzmit	SGK Yol Kenarı / E-5	Kentsel- Yarı kentsel
19	40° 46.076'K 29° 52.6'D	70m	İzmit	Kuruçeşme Yukarısı	Kentsel- Yarı kentsel
20	40 45.584'K 29 54'469'D	3m	İzmit	Sekapark -Deniz Kenarı	Kentsel- Yarı kentsel
21	40°46.59'K 29°55.359'D	214m	İzmit	Bağçeşme	Kentsel- Yarı kentsel
22	40 48.883'K 29 55.717'D	286m	İzmit	Kabaoğlu Köyü	Kırsal
23	40°49.226'K 29°55.292'D	375m	İzmit	Kocaeli Üniversitesi Umuttepe	Kentsel- Yarı kentsel
24	29 57.033'D 40 45.950'K	10m	İzmit	Doğu Kışla Bulvar	Kentsel- Yarı kentsel
25	40°46.517'K	160m	İzmit	Akçakoca	Kentsel- Yarı kentsel

Tablo 2.1. (Devam) Örnekleme noktalarının özellikleri ve koordinatları

Örn. No.	Koordinat	Yükseklik	İlçe	Semt	Bölge özellikleri
26	40°48.022'K 29°57.327'D	267 m	İzmit	Bayındırlık Kalıcı Konutları	Kentsel- Yarı kentsel
27	40°46.083'K 29°58.152'D	6m	İzmit	Yahya Kaptan Giriş	Kentsel- Yarı kentsel
28	40°45.55'K 29°59.241'D	12m	İzmit	Yahya Kaptan Yürüyüş Yolu	Endüstriyel
29	40°46.52'K 30°1.928'D	17m	İzmit	Alikahya	Kırsal-Endüstriyel
30	40°45.40'K 30°2.000'D	18m	Kartepe	Kartepe-Köseköy	Kentsel-Endüstriyel
31	40°47.917'K 30°02.867'D	53m	İzmit	Solaklar Emirgan Köyü	Kırsal-Endüstriyel
32	40 ° 51.517'K 30 °4.217'D	409m	İzmit	Orhaniye	Kırsal
33	40 ° 47.217''K 30 ° 5.000' D	41 m	İzmit	Bayraktar Köyü	Kırsal
34	40 °44.500'K 30 °0.396'D	10m	İzmit	Köseköy merkez	Kentsel-Endüstriyel
35	40°43.737'K 29°58.009'D	10m	Başiskele	Kullar	Kentsel-Endüstriyel
36	40°42.573'K 29°58.984''D	99m	Başiskele	Yuvacık Diş Hekimliği Fakültesi	Kentsel- Yarı kentsel
37	40°42.385'K 30°1.623'D	83m	Kartepe	Arslanbey Kampüs	Kentsel- Yarı kentsel
38	40°41.617'K 30°5.232'D	103m	Kartepe	Balaban Köyü	Kırsal
39	40°41.486'K 30°7.847'D	217 m	Kartepe	Maşukiye	Kırsal
40	40°41.45'N 29°59.41'E	116m	Başiskele	Doğantepe Köyü	Kırsal
41	40°41.244'K 29°56.316'D	204m	Başiskele	Bahçecik Ünikent Sitesi	Kentsel- Yarı kentsel
42	40°42.845' K 29°54.467' D	3m	Başiskele	Başiskele Sahil	Kentsel- Yarı kentsel
43	40°42.194'K 29°53.184'D	27m	Başiskele	Yeniköy Kalıcı Konutlar Yanı	Kentsel-Endüstriyel
44	40°41.879'K 29°52.623'D	34m	Gölcük	Yazlık ılıcası-Yeniköy	Kentsel- Yarı kentsel
45	40°42.008'K 29°50.226'D	39m	Gölcük	İhsaniye	Kentsel- Yarı kentsel
46	40°42.968'K 29°47.671'D	53m	Gölcük	Değirmendere	Kentsel- Yarı kentsel
47	40 °42.275'K 29 °41.591'D	11m	Gölcük	Ulaşlı	Kentsel- Yarı kentsel
48	40 °41.691'K 29 °37.030'D	5m	Karamürsel	Karamürsel Sahil	Kentsel- Yarı kentsel
49	40 °39.583'K 29 °34.900'D	407m	Karamürsel	Karamürsel-Oluklu Köyü	Kırsal
50	41 °5.087'K 30 °9.943'D	66m	Kandıra	Kandıra	Kırsal

Örnekleme noktalarından toplanan numuneler analize kadar -18 ^{o}C'de maksimum 20 gün saklanmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3. Numunelerin deney öncesi derin dondurucuda muhafaza edilmesi

2.3. PAH ve PCB Analizleri

2.3.1. Kullanılan materyaller, cihazlar ve kimyasallar

Liken numunesinin hazırlanması sırasında kullanılan materyal, cihaz ve kimyasallar Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2. 2. Analiz sırasında kullanılan materyal, cihaz ve kimyasallar

Materyaller	Cihazlar	Kimyasallar
Cımbız Pastör pipeti Amber şişe Spatula Evaporatör balonu Beher Erlen Dereceli tüp Kolon Mezur Vial Cam huni Cam yünü	Etüv Hassas terazi Ultrasonik banyo Evaporatör Desikatör Kül fırını GC/MS GC/ECD Çeker ocak Terazi	Suprasolv Hekzan Emsure Hekzan Suprasolv Aseton Emsure Aseton Standartlar (PAH, PCB internal ve native standartlar) SupraSolv Dichloromethane SupraSolv Petroleum Petrolium Benzene Alümina Sodyum Sülfat Kuru hava Azot ve hidrojen gazları Helyum gazı

2.3.2. Kullanılacak malzemelerin yıkama prosedürü

Deney öncesi ve sonrası kullanılan cam malzemelerin yıkama prosedürü şu şekildedir. Sıcak suda bekletilen malzemeler laboratuvar deterjanı ile yıkanarak sıcak su ile durulanmış daha sonra tekrar sıcak su içerisinde bekletilmiştir. Temizlenen

malzemeler etüvde 120 °C sıcaklıkta kurutulmak üzere 3 saat bekletilmiştir. Etüvden alınan malzemeler ilk olarak Emplura Aseton ile daha sonra Emsure Hekzan ile yıkanarak tekrar etüve konuldu (plastikler hariç) ve yarım saat bekletilmiştir. Bu işlem sonrasında malzemeler alüminyum folyo ile kaplanarak, dolapta muhafaza edilmek üzere kaldırılmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4. Malzemelerin kurutulması ve muhafaza edilmesi

2.3.3. Metot optimizasyonu

PAH ve PCB'ler için mevcut laboratuvar koşullarında en uygun analiz yönteminin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla Bozlaker ve diğ., (2008a, 2008b) tarafından yapılan çalışmalarda kullanılan yöntemler temel alınarak liken örnekleri ve laboratuvar koşullarına bağlı olarak metot optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ölçülmesi hedeflenen PAH ve PCB türleri aşağıda verilmiştir.

PAH'lar; Projede analiz edilecek olan PAH türleri EPA tarafından öncelikli olarak belirlenen 16 adet PAH bileşiğidir (Naphthalene (NaP), acenaphthylene (ACL), acenaphthene (ACT), fluorene (FLN), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FL), pyrene (PY), benz[a]anthracene (BaA), chrysene (CHR), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IcdP),dibenzo[a,h]anthracene (DahA), benzo[g,h,i]perylene (BghiP)

PCB'ler; 18, 20, 28, 31, 44, 52, 66, 87, 101, 105, 110, 118, 138, 141, 149, 151, 153, 170, 180, 183, 187, 194, 206.

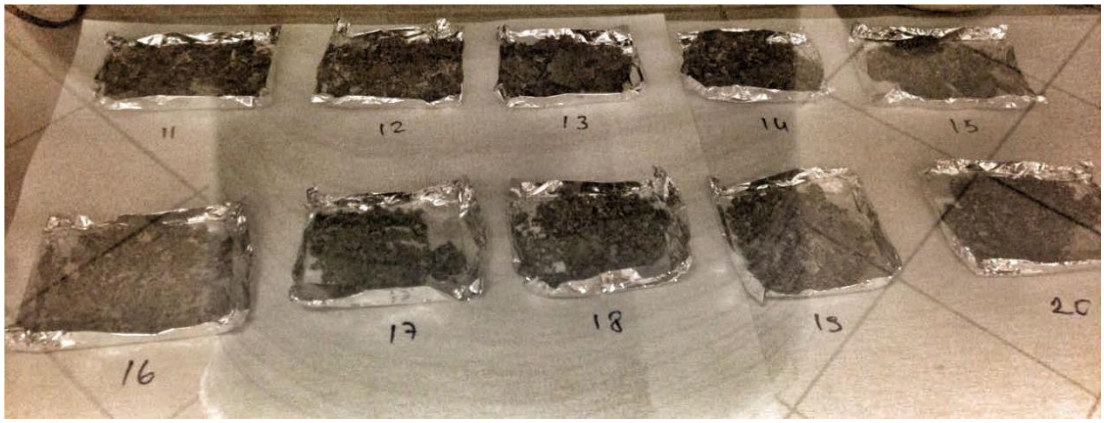
Yukarıda verilen PCB türlerinden bazıları standart temininin gecikmesinden dolayı, örnekleri çok fazla bekletmemek için bu çalışma kapsamından çıkarılmıştır. Literatürde PCB gibi halojenli türlerin ayrıştırılması için daha çok GC/MS ve GC/ECD dedektörleri kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada PCB analizleri için Biyoloji Bölümü Laboratuvarlarında bulunan GC/ECD cihazı kullanılmıştır. Öte yandan bu cihazda da bazı PCB türlerinin seçiciliği düşük olduğundan bu çalışma kapsamından çıkarılmıştır. Buna bağlı olarak GC/ECD'de belirlenebilecek her bir PCB homolog grubundan olmak üzere Tablo 2.3'teki PCB'ler analiz edilmiştir.

Tablo 2. 3. Çalışma kapsamında analiz edilen PCB'ler

PCB Bileşenleri	**IUPAC No**
2-Chlorobiphenyl	PCB 1
2,3-Dichlorobiphenyl	PCB 5
2,2',5-Trichlorobiphenyl	PCB 18
2,4',5-Trichlorobiphenyl	PCB 31
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 52
2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 44
2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	PCB 66
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB 101
2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphenyl	PCB 87
2,3,3',4',6-Pentachlorobiphenyl	PCB 110
2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl	PCB 151
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 153
2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 141
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	PCB 138
2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl	PCB 187
2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl	PCB 183
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	PCB 180
2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl	PCB 170
2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl	PCB 206

2.3.4. Liken örneklerinin hazırlanması ve ekstraksiyonu

Derin dondurucudan çıkarılan liken örneği oda sıcaklığına getirilerek temiz bir folyo üzerinde 24 saat çeker ocak altında kurutulmuştur. Kurutulan her bir örnek ağaç, kabuk gibi materyallerden paslanmaz çelik pens yardımıyla temizlenerek toz haline getirilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5. Liken örneklerinin kurutulması

Örnekten 1 gr tartılarak 40 ml'lik amber villere aktarılmıştır. Liken örneklerine son konsantrasyonu 0,5 ppm olacak şekilde PCB'ler için PCB-14,65, 166 ve PAH'lar için acenaphthene-d10 ve chrysene-d12 surrogate standartları eklenmiştir. Hazırlanan örneklerin ağzı teflon bant ile sarılarak buzdolabında 2 saat bekletilmiştir. 2 saatin sonunda buzdolabından alınan örneklerin üzerine 1:1 oranında SupraSolv Hekzan: Aseton (20 ml) karışım eklenmiş ve 1 gece boyunca buzdolabında bekletilmiştir. Bekletilen örnekler, ultrasonik banyoya yerleştirilmiş ve ortam sıcaklığında çalıştırılarak 1 saat süreyle ekstrakte edilmiştir (Şekil 2.6). İlk ekstraksiyonu tamamlanan örnekler, önceden hazırlanmış yaklaşık 2 gr Sodyum Sülfat ve Cam Yünü içeren pipetlerden kendi numaralarındaki evaporatör balonlarına süzülmüştür. İlk ekstraksiyon ve süzme işlemi tamamlanarak, tekrar aseton-hekzan eklenen örnekler, 1 saat daha ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. İkinci ekstraksiyon işlemi bittikten sonra süzülme işlemi tekrar edilmiştir.

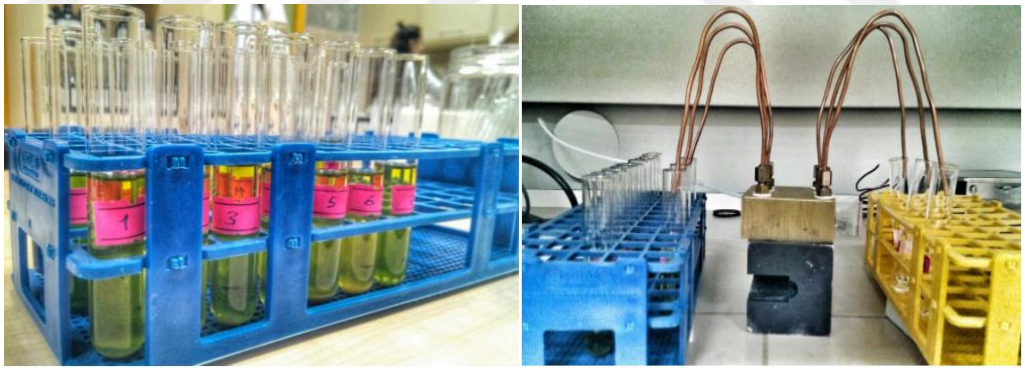


Şekil 2. 6. Örneklerin ultrasonik bonyoda ekstrakte edilmesi



Şekil 2. 7. Örneklerin süzülmesi ve evaporatör cihazında uçurulması

Süzülme işlemi tamamlanmış olan yaklaşık 20 ml'lik örnekler, evaporatör cihazı ile 5 ml' ye uçurulmuştur (Şekil 2.7). İlk uçurma işleminden sonra numune üzerine 5 ml Suprasolv hekzan eklenmiş ve numune tekrar 5 ml'ye kadar uçurulmuştur. Son uçurma işleminden sonra evaporatör içerisinde kalan 5 ml hekzan daha önceden numaralandırılmış olan 11 adet 10 ml'lik deney tüpüne aktarılmıştır (Şekil 2.8). Bu işlem sırasında evaporatör balonu içerisindeki hekzan, Suprasolv hekzan ile 3 defa olmak üzere yıkanmış ve her bir numunede farklı pastör pipeti kullanılmıştır.



Şekil 2. 8. Azot ile uçurma işlemi

2.3.5. Örneklerin clean- up (kolon) uygulaması

2.3.5.1. Kolon materyalinin aktifleştirilmesi

Sodyum Sülfat: Kül fırınında 450 derece sıcaklıkta 4 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra sodyum sülfat alüminyum folyoya sarılarak soğuması için desikatöre konulmuştur. Soğuyan sodyum sülfat ağzı kapaklı amber renkli bir vialde desikatörde saklanmıştır.

Alüminyum oksit (Alümina): Kül fırınında 450 derece sıcaklıkta 4 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra alümina alüminyum folyoya sarılarak soğuması için desikatöre konulmuştur. Soğuyan alümina ağzı kapaklı amber renkli bir vialde desikatörde saklanmıştır.

Silika Jel: Bir miktar silika jel etüv içerisinde 120 derece sıcaklıkta 16 saat kurutuldu ağzı kapaklı amber renkli bir vialde desikatörde saklanmıştır.

Cam Yünü: Kül fırını içerisinde 450 derece sıcaklıkta 6 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrası amber şişeye alınarak ağzı kapalı bir şekilde kullanılmak üzere karanlıkta saklanmıştır.

2.3.5.2. Kolon materyalinin deaktivasyonu

Silika Jel: Her 3 gr silika jel üzerine 140 µl (yüzde dört buçuk oranı) saf su eklenmiştir. Su eklendikten sonra erlenin ağzı kapatılarak topak kalmayacak şekilde karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve kolona doldurulmadan 45 dk bekletilmiştir.

Alümina: Her 2 gr alümina üzerine120 µl (yüzde altı oranı) saf su eklenmiştir. Saf su eklendikten sonra erlenin ağzı kapatılarak topak kalmayacak şekilde karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

2.3.5.3. Kolonun hazırlanması

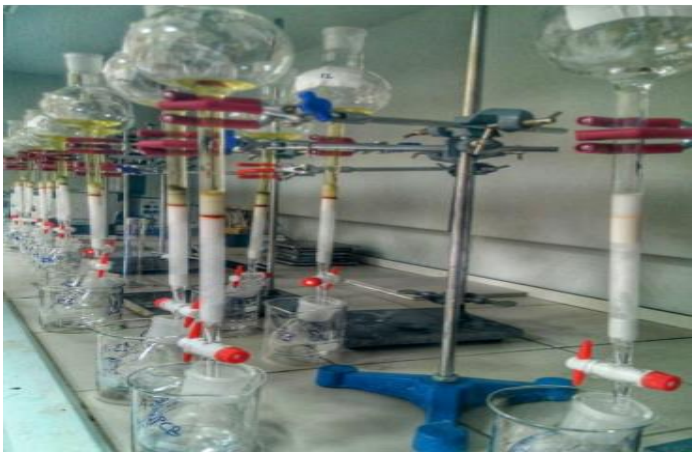
Yaklaşık 0,3 gr cam yünü el değdirmeden pens yardımı ile kolon içerisine atılarak uygun bir cam baget yardımıyla cam yünü kolonun en dibine itilerek sıkıştırılmıştır. İlk olarak 3 gr deaktive edilmiş silika jel tartılarak huni yardımıyla cam yünü üzerine eklenmiştir. Daha sonra 2 gr deaktive edilmiş alümina tartılarak huni yardımıyla silika jel üzerine eklenmiştir. Masaj aleti yardımıyla partiküller arasında boşluk ve kanal kalmayacak şekilde partiküllerin iyice çökmesi sağlanmıştır. Alümina üzerine yaklaşık 1 cm yüksekliğinde huni yardımıyla aktive edilmiş sodyum sülfat eklenmiştir. Kolon hazırlama işlemi bitikten sonra en az yarım saat beklenmiştir. Bu bekleme sırasında evaporatör balonlarının üzerine deney numarası-PAH ve deney numarası-PCB yazılmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2. 9. Kolonların yıkanması ve evoparatör balonlarının numaralandırılması

2.3.5.4. Örneğin kolona verilmesi ve kolon clean-up işlemi

Hazırlanan kolonun altına bir beher yerleştirilerek 20 ml Suprasolv diklorometan (DCM) ile kolon yıkanmıştır. DCM kolondan tamamen süzüldükten sonra sodyum sülfatın üzeri kurumadan 20 ml petrolium benzen (PE) eklenmiş ve tamamen süzülmesi beklenmiştir. Süzülme işlemi sonrası alt beherdeki süzüntü atılmıştır. Kolonun altına üzerinde ‘’deney numarası-PCB’’ yazan evoparatör balonu yerleştirilmiştir. Deney tüpü içerisindeki 2 ml’lik örnek kolona dökülmüştür. 35 ml PE eklendi ve tüm PE’nin evoparatör balonuna süzülmesi beklenmiştir (Şekil 2.10). Süzülme işlemi tamamlandıktan sonra PCB evaporatör balonları alınarak yerine üzerinde ‘’deney numarası- PAH’’ yazan evaporatör balonları yerleştirilmiştir. Kolon üzerinden 20 mL DCM dökülmüş ve tamamı süzülene kadar beklenmiştir.



Şekil 2. 10. Örneklerin kolona eklenmesi ve süzülmesi işlemi

2.3.6. Örneklerin hacim azaltılması

Kolonda süzülme işlemi tamamlanan numunelerin hacmi evaporatör veya azot kullanılarak ilk 5 ml'ye düşürülmüştür. Evaporatör balonuna 2 kez Suprasolv hekzan eklenerek aynı işlem tekrarlanmış ve son olarak evaporatörde 5 ml'ye düşürülmüştür. Her numune için 2 adet üzerlerinde ''deney numarası-PCB'' ve ''deney numarası-PAH'' yazan dereceli deney tüpleri hazırlanmıştır. Bir önceki işlemde 5ml'ye düşürülen numuneler ilgili deney tüplerine aktarılmış ve tüp içerisindeki numunelerin hacmi azot kullanılarak 200 µl'ye düşürülmüştür. Uçurulma işlemi gerçekleştirilirken bir taraftan da her numune için içerisinde insert bulunan 1,5 ml'lik üzerlerinde "liken numarası-PAH ve liken numarası-PCB" yazan vialler hazırlanmıştır. Viallerin kapakları kapatılarak boşken tartılmış ve ilk ağırlıkları kaydedilmiştir. Daha sonra hacmi azaltılan örnekler mikro enjektör kullanılarak ilgili viallere aktarılmıştır. Vialin ağzı kapatılarak dolu iken tartılmış ve tartım kaydedilmiştir. İşlemi biten tüm viallerin etrafı teflon ve parafin ile sarılarak GC/MS ve GC/ECD analizlerine kadar derin dondurucuda saklanmıştır.

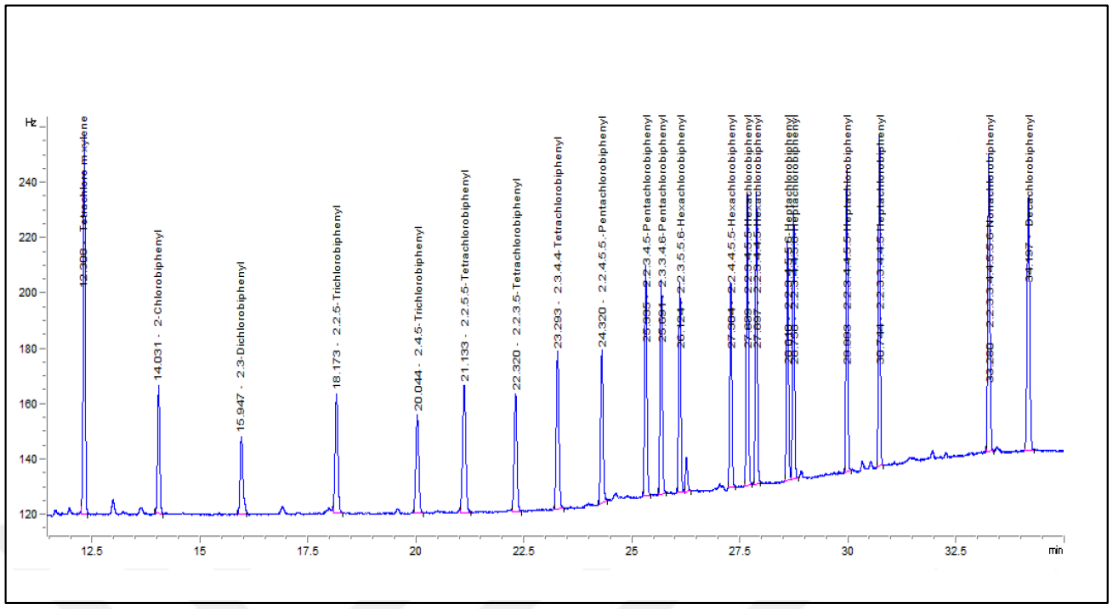
2.3.7. En uygun GC/MS ve GC/ECD koşullarının belirlenmesi

PCB analizleri için Agilent 7890A GC/ECD cihazı, PAH analizleri için Agilent 6890 GC/5973MSD cihazı kullanılmıştır. Metot çalışmalarındaki ilk adım GC/MS ve ECD'de ölçülecek olan bileşenleri cihazda tanımlamak, yüksek hassasiyette ölçülecek sıcaklık programını belirlemek ve hassasiyeti arttırmak için GC/MS'de kullanılacak SIM metodu için bileşenlerin m/z değerlerini tanımlamaktır. Bu amaçla PAH standart çözeltilerinden 1 ppm'lik ve PCB standart çözeltilerinden 0,01 ppm'lik çözeltiler hazırlanmış, Bozlaker ve diğ.,(2008a, 2008b) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan GC sıcaklık koşullarıyla analizler yapılmıştır. Elde edilen kromatogramlar sonucunda PAH ve PCB'lerin belirlenen sıcaklık koşullarında iyi ayrıştırıldığı görülmüş ve bu nedenle analizler için farklı bir sıcaklık programının denenmesine ihtiyaç duyulmamıştır. GC/ECD ve GC/MS cihazları için kullanılan sıcaklık programları Tablo 2.4' te verilmiştir. Bu parametreler esas alınarak analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir.

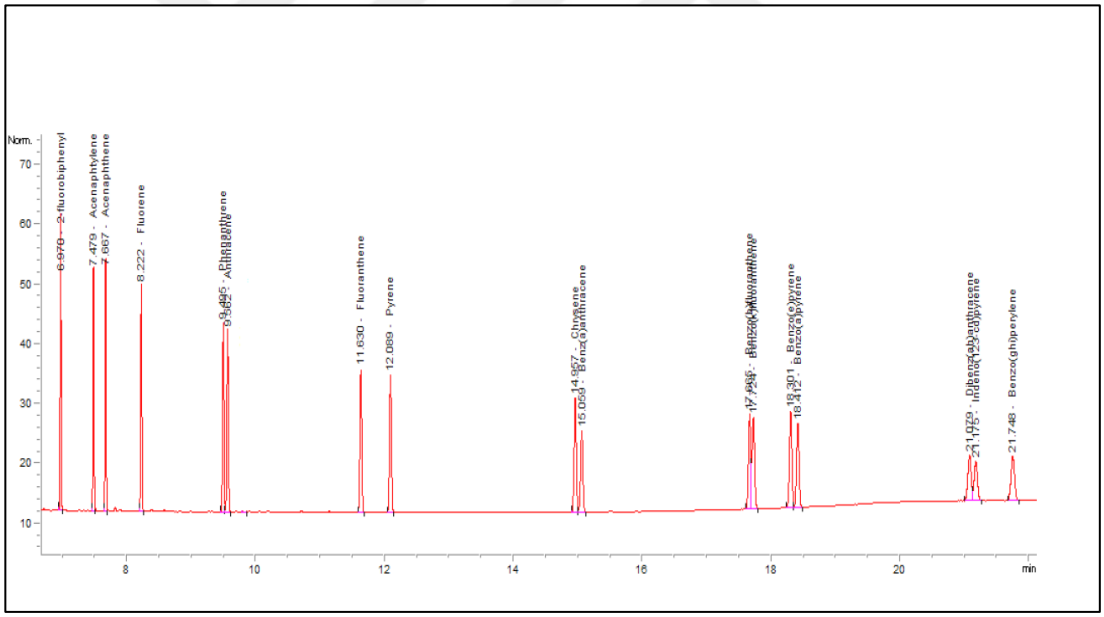
Tablo 2. 4. Gaz kromatografi cihazının PAH ve PCB analizi işletim parametreleri

Dedektör	**Parametre**	**Özellikler**
GC/ECD	Analitik Kolon	HP-5MS (30 m, 0,25 mm ID x 0,25 μm)
	GC Fırın Sıcaklık Programı	**Başlangıç sıcaklığı:** 70 °C (2 dakika), **Sıcaklık artışları**: 150 °C'ye (25 °C/dak); 200 °C'ye (3 °C/dak); 280 °C'ye (3 °C/dak) ve 280 °C'de 10 dakika bekleme süresi
	Taşıyıcı gaz (akış hızı)	Yüksek saflıkta azot (2 mL/dakika)
	Enjeksiyon modu	Splitless
	Enjeksiyon giriş sıcaklığı	250 °C
	Dedektör sıcaklığı	300 °C
	Make up flow	50 mL/dakika
	Enjeksiyon hacmi	1 μL
GC/MS	Analitik kolon	HP-5 (30 m, 0.32 mm IDx0,25 μm)
	GC Fırın Sıcaklık Programı	**Başlangıç sıcaklığı:** 50 °C (1 dakika), **Sıcaklık artışları**: 200 °C'ye (25 °C/dak); 200-300°C'ye (8 °C/dak); 300 °C'de (5,5 °C/dak) bekleme süresi
	Taşıyıcı gaz (akış hızı)	Yüksek saflıkta azot (1,5 mL/dakika)
	Enjeksiyon modu	Splitless
	Enjeksiyon giriş sıcaklığı	295 °C
	Dedektör sıcaklığı	300 °C
	Make up flow	50 mL/dakika
	Enjeksiyon hacmi	1 μL

GC/ECD ve GC/MS cihazında standart çözeltisi için elde edilen kromatogramlar Şekil 2.11 ve Şekil 2.12 'de verilmiştir.



Şekil 2. 11. PCB bileşenine ait kromatogram (0,01 ppm'lik)



Şekil 2. 12. 16 PAH bileşenine ait kromatogram (1 ppm'lik)

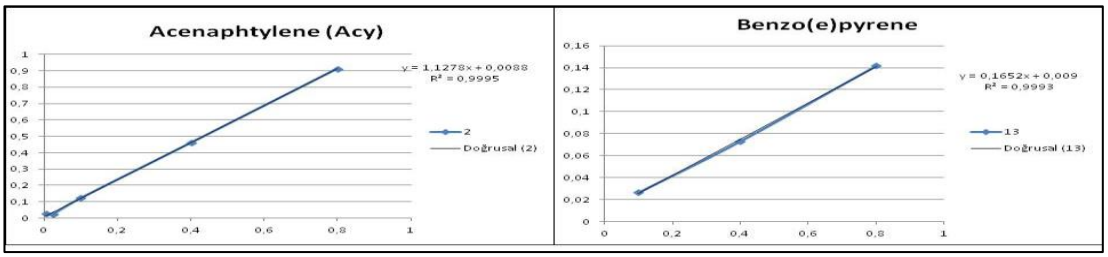
2.3.8. GC/MS ve ECD sisteminin kalibrasyonu

PAH ve PCB'lerin her bir örnek içerisindeki miktarlarının belirlenmesi için GC/MS ve ECD sistemlerinde her bir kirletici parametrenin kalibrasyonlarının yapılması gerekmektedir. Kalibrasyon için önceki bölümlerdeki, çalışmalar ışığında belirlenen, fırın sıcaklık programları kullanılmıştır.

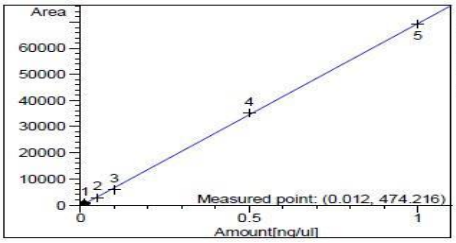
Kalibrasyon çalışmaları 5 noktalı olarak gerçekleştirilmiştir. Seçilen konsantrasyonlar literatür taraması sonucunda karar verilmiştir. Kalibrasyon çalışmasında kullanılan konsantrasyonlar Tablo 2.5' de sunulmuştur. Şekil 2.13 ve 2.14'te örnek kalibrasyon eğrileri verilmiştir.

Tablo 2. 5. Kalibrasyon çalışmasında kullanılan konsantrasyonlar

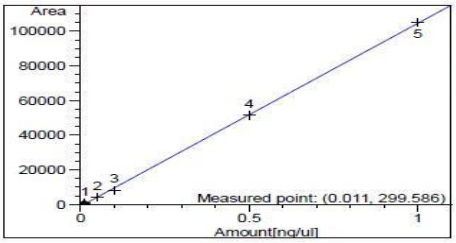
	PAH'lar (ppm)		**PCB'ler (ppm)**
p1	**0.0025**	**p1**	**0.01**
p2	**0.0125**	**p2**	**0.02**
p3	**0.05**	**p3**	**0.05**
p4	**0.2**	**p4**	**0.1**
p5	**0.4**	**p5**	**0,5**



Şekil 2. 13. PAH grubu için elde edilen kalibrasyon grafiklerinden örnekler



2,2,3,5-Tetrachlorobiphenyl at exp. RT: 21.250
ECD1 A, Front Signal
Correlation: 0.99982
Residual Std. Dev.: 588.38719
Formula: y = mx + b
m: 69873.99938
b: -360.35416
x: Amount
y: Area



2,2,5,5-Tetrachlorobiphenyl at exp. RT: 22.381
ECD1 A, Front Signal
Correlation: 0.99976
Residual Std. Dev.: 1040.56770
Formula: y = mx + b
m: 105521.68198
b: -905.43196
x: Amount
y: Area

Şekil 2. 14. PCB grubu için elde edilen kalibrasyon grafiklerinden örnekler

2.4. Verilerin Kalite Kontrol Çalışmaları

PAH ve PCB'lerin ölçülmesinde kullanılan cihaz ve örnek hazırlama yöntemlerinin kalite kontrolü amacıyla metot tayin limitleri, blank örnek analizi, kalibrasyon kontrolü analizleri tekrarlanabilirliği ve geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

2.4.1. Metot tayin limitlerinin belirlenmesi

GC/MS ve ECD tayin sınırlarının belirlenmesi için (LOD) her grup için kalibrasyon noktalarının en küçüğü seçilerek 7 kez okutulmuştur. Elde edilen konsantrasyon sonuçlarının standart sapması alındıktan sonra 3 (Student t değeri) ile çarpılarak LOD değerleri elde edilmiştir.

Tayin sınırı genellikle gerçek ölçümlerde çok düşük kaldığı için metot ölçüm sınırlarının belirlenmesi gerekir. LOQ (ölçüm sınırı) belirlemek için her grup için kalibrasyon noktalarının en küçüğü seçilerek 7 kez GC-MS'de okutulmuştur. Elde edilen konsantrasyon sonuçlarının standart sapması alındıktan sonra 10 ile çarpılarak LOQ elde edilmiştir. LOD ve LOQ değerleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2. 6. LOD ve LOQ değerleri

Organik kirletici	**LOD (ppm)**	**LOQ (ppm)**
PCB 1	0,0002	0,00067
PCB 5	0,0003	0,001
PCB 18	0,0004	0,0013
PCB 31	0,0003	0,001
PCB 52	0,0009	0,003
PCB 44	0,0002	0,00067
PCB 66	0,0003	0,001
PCB 101	0,0004	0,0013
PCB 87	0,0003	0,001
PCB 110	0,0004	0,0013
PCB 151	0,0004	0,0013
PCB 153	0,0004	0,0013
PCB 141	0,0004	0,0013
PCB 138	0,0003	0,001
PCB 187	0,0004	0,0013
PCB 183	0,0003	0,001
PCB 180	0,0004	0,0013
PCB 170	0,0004	0,0013
PCB 206	0,0002	0,00067

Tablo 2.6. (Devam) LOD ve LOQ değerleri

Organik kirletici	**LOD (ppm)**	**LOQ (ppm)**
Naphtelen (NaP)	0,002	0,0067
Acenaphtylene	0,0014	0,0046
Acenaphthene	0,0007	0,0022
Fluorene (Fl)	0,0003	0,0010
Phenanthree (Phe)	0,0005	0,0017
Anthracene (An)	0,0004	0,0014
Fluoranthene (Flut)	0,0007	0,0022
Pyrene (Pyr)	0,0007	0.0022
Benzo[a]anthracene (BaA9)	0,0004	0,0013
Chrysene (Chr)	0,0004	0,0015
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	0,0006	0,0019
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	0,0007	0,0022
Benzo[a]pyrene (BaP)	0,0005	0,0018
Dibenzo[a,h]anthracene(DBA)	0,0007	0,0022
Indeno[1,2,3,-cd]pyrene(IP)	0,0014	0,0046
Benzo[ghi]perylene (BghiP]	0,0007	0,0024

2.4.2. Blank örneklerinin analizi

Blank örnekleri, örneğin hazırlanmasında analiz sonuçları üzerinde herhangi bir kirlilik olup olmadığını belirlemek için kullanılmıştır. Liken materyali olarak blank örnek yerine sodyum sülfat kullanılmıştır. Her analiz setinde örnek olarak bir örnek blank kullanılmış ve örneklere aynı hazırlama yöntemleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler örnek verilerle karşılaştırılmış ve blank örneklerin günlük örneklere oranları belirlenmiştir. PAH ve PCB bileşiklerinin çoğu blank örneklerinde görülmemiştir. Çok küçük bir yüzde olarak, bazı PCB ve PAH türleri, örneklerin %5'inden azında ölçülmüştür. Veri analizinde, boş değerler örnek değerlerden çıkarılmıştır.

2.4.3. Kalibrasyonun kontrolü

GC/MS ve ECD sisteminin kalibrasyonunda bir değişiklik olup olmadığını belirlemek ve sistemin arka plan değerlerinde bir artış olup olmadığını görmek için, her 10 örnekte bir kalibrasyon için hazırlanan standartların ve kromatogramlardan elde edilen pik alan değerlerinin ilk kalibrasyon değerleri karşılaştırılmıştır. Alanlar arasında %30'luk bir fark gözlendiğinde kalibrasyonlar yenilenmiştir. %50'den fazla fark gözlendiğinde, kolon kesilip, iyon kaynağı temizlenmiş ve yeniden kalibre edilmiştir. Sistemler örneklemeden önce temizlendiğinden, örnekleme sırasında parçaların temizlenmesi ve değiştirilmesi gerekmez. Enjektör bölümündeki septum 25 örnekte bir değiştirilmiştir.

2.4.4. Analizlerin tekrarlanabilirliği

GC/MS ve ECD'de ölçülen örneklerin analizinde bir hata olup olmadığını belirlemek için bazı örneklerde tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla, bazı örnekler 5 kez okunmuş ve standart sapmalar belirlenmiştir. Elde edilen verilerde analizlerin tekrarlanabilirliği %10'un altında bulunmuştur.

2.4.5. Geri kazanılabilirlik çalışmaları

PAH ve PCB içeren liken referans temin edilemediğinden, geri kazanım çalışmaları için liken örneklerine standartlar eklenmiş ve daha önceki bölümlerde liken örnekleri için uygulanan yöntemlerle aynı şekilde analiz edilmiştir. Duplicate geri kazanım verimleri %70 ile %101 arasında değişmiştir. Diğer taraftan, surragate standartların geri kazanım oranları PAH'larda acenaphthene -d10, için ortalama 87±%17, chrysene-d12 için 93±%12 bulunurken, , PCB'lerde PCB 14 için %82 ± 10, PCB 65 için %92 ± 13 ve PCB 166 için %87 ± 17 olarak bulunmuştur.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PCB Bulguları

50 bölgeden toplanan liken örneklerine ait toplam PCB konsantrasyonları (∑PCB), ortalama, medyan, standart sapma ve minimum-maksimum değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Konsantrasyonları belirlenemeyen PCB türleri için LOD değerlerinin yarısı verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda ∑PCB konsantrasyonları 4,246–56,829 ng/gr arasında olup, ortalama 8,041 ng/gr olarak bulunmuştur. En yüksek ∑PCB konsantrasyonu 56,829 ng/g ile kentsel- endüstriyel özellik taşıyan Dil iskelesi mahallesinde (Dilovası-2 numaralı örnek), en düşük ∑PCB konsantrasyonu ise 4,246 ng/g ile yarı kentsel özellik taşıyan Yuvacık Diş Hekimliği Fakültesi'nde (Başiskele-36 numaralı örnek) belirlenmiştir. 2 nolu örneğin alındığı nokta, boya fabrikaları ve Dilovası organize sanayi bölgesi yakınlarındadır. Arka plan kirliliğinin bir göstergesi olarak seçilen Kandıra'da ise ∑PCB konsantrasyonu 4,367 ng/g olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu verilere göre Kocaeli genelinde en düşük PCB kirliliğinin arka plan değerlerine yakın olduğu söylenebilir. Öte yandan en yüksek PCB kirliliğinin arka plan değerlerinden yaklaşık 14 kat yüksek olduğu görülmektedir.

Örnekleme noktalarına göre PCB bileşenleri için toplam konsantrasyon değerleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Grafik incelendiğinde ortalamadan yüksek konsantrasyonların daha çok endüstriyel ve trafik yoğun özellikteki kentsel bölgelerde ortalamadan düşük değerlerin ise daha çok kırsal ve yarı kentsel bölgelerde elde edildiği görülmektedir. En yüksek toplam PCB konsantrasyonu Dilovası'nın yerleşim yerinden alınan örnekte gözlenmiş olup, ortalama konsantrasyonun yaklaşık 7 katı olarak bulunmuştur.

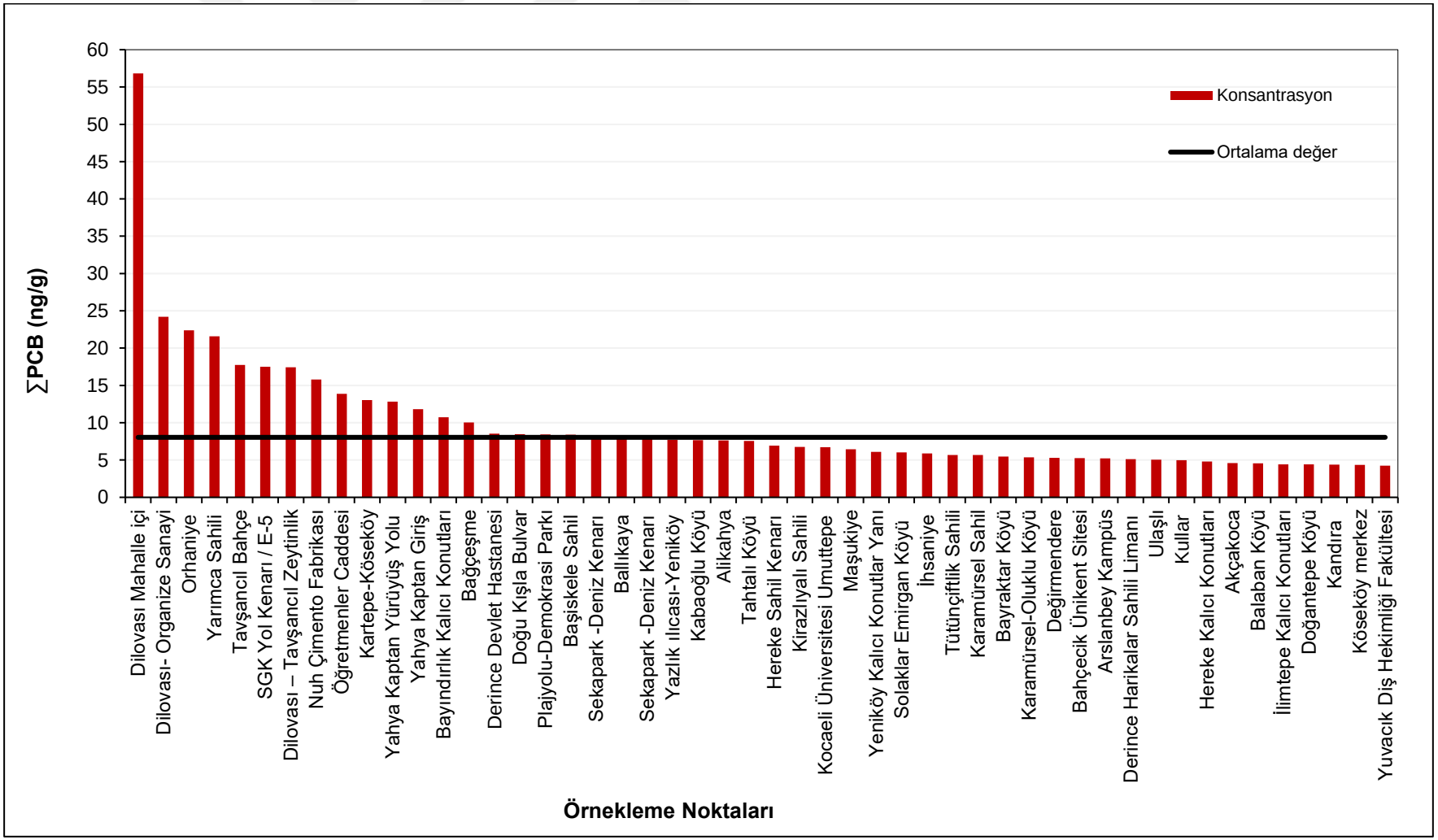
Tablo 3. 1. Toplanan likenlerin toplam PCB konsantrasyonları (ng/g)

Örn. No	PCB1	PCB5	PCB18	PCB31	PCB44	PCB52	PCB66	PCB101	PCB87	PCB110	PCB151	PCB153	PCB138	PCB141	PCB187	PCB183	PCB170	PCB180	PCB206	∑PCB
1	2,193	0,0001	0,116	0,164	1,126	0,645	0,0001	0,494	0,295	0,778	0,123	0,345	0,837	0,192	0,356	0,236	0,080	0,0002	0,043	**8,023**
2	8,795	0,577	0,839	5,746	1,344	0,868	1,775	0,784	2,531	2,498	0,626	1,683	24,183	2,667	0,985	0,763	0,003	0,003	0,158	**56,829**
3	1,793	1,005	1,216	6,007	0,962	0,932	2,198	0,856	0,682	2,018	0,620	1,286	0,775	1,799	0,772	0,377	0,489	0,314	0,091	**24,193**
4	1,707	0,711	0,625	2,987	1,888	0,421	1,073	0,946	0,370	2,548	0,404	0,806	0,640	1,086	0,507	0,273	0,378	0,229	0,149	**17,750**
5	2,173	0,918	0,567	5,155	0,752	0,253	0,916	0,476	1,488	1,268	0,295	0,506	0,755	0,756	0,349	0,208	0,264	0,170	0,176	**17,447**
6	4,988	0,558	0,319	2,439	1,263	0,307	0,653	0,606	0,209	0,728	0,156	0,786	0,0001	0,971	0,575	0,251	0,487	0,371	0,115	**15,784**
7	0,0001	0,0001	0,145	0,191	1,233	0,178	0,349	0,929	0,170	0,916	0,245	0,408	0,545	0,264	0,375	0,198	0,387	0,283	0,112	**6,929**
8	0,0001	0,0001	0,080	1,012	0,209	0,116	0,236	0,0002	0,177	1,035	0,206	0,279	0,351	0,081	0,327	0,173	0,251	0,219	0,061	**4,813**
9	0,0001	0,0001	0,332	1,378	0,0001	0,0004	0,0001	0,313	0,802	0,778	0,168	0,224	1,766	0,014	0,284	0,157	0,266	0,234	0,053	**6,770**
10	11,198	0,323	1,009	3,950	0,0001	0,0004	0,0001	1,541	1,240	0,815	0,114	0,250	0,0001	0,209	0,309	0,228	0,128	0,161	0,093	**21,568**
11	1,784	0,0001	0,116	0,633	0,321	0,119	0,0001	0,0002	0,163	0,347	0,125	0,165	0,0001	0,0002	0,214	0,148	0,160	0,094	0,040	**4,431**
12	0,0001	0,0001	0,312	2,227	0,0001	0,071	0,0001	0,201	0,738	0,289	0,125	0,238	0,308	0,119	0,289	0,164	0,254	0,223	0,128	**5,686**
13	0,0001	0,0001	0,287	1,111	0,0001	0,187	0,139	0,846	0,167	0,495	0,155	0,243	0,0001	0,344	0,312	0,156	0,267	0,231	0,169	**5,107**
14	2,725	0,0001	0,399	1,068	0,0001	0,146	0,0001	0,245	1,239	0,358	0,121	0,237	0,189	0,420	0,581	0,0001	0,419	0,270	0,108	**8,524**
15	0,0001	0,0001	0,153	0,128	0,0001	0,835	0,0001	6,615	2,820	1,182	0,070	0,220	0,0001	0,0002	0,437	0,612	0,430	0,260	0,094	**13,857**
16	0,0001	0,0001	0,195	0,0001	1,040	0,0004	0,328	2,279	0,323	1,181	0,134	0,287	0,363	0,180	0,328	0,213	0,347	0,184	0,187	**7,570**
17	0,0001	0,0001	0,077	0,418	0,0001	0,138	0,237	3,802	1,222	0,241	0,126	0,280	0,501	0,111	0,372	0,327	0,316	0,218	0,043	**8,430**
18	0,0001	0,0001	0,457	1,674	0,834	0,0004	0,525	1,487	0,523	0,700	0,604	1,519	1,125	1,021	1,312	1,103	1,529	1,235	1,857	**17,505**
19	2,275	0,0001	0,405	1,436	0,684	0,042	0,274	0,0002	0,112	0,609	0,151	0,280	0,323	0,380	0,296	0,126	0,389	0,293	0,094	**8,170**
20	0,0001	0,0001	0,096	0,788	0,704	0,003	0,314	1,187	0,621	0,157	0,344	0,638	0,498	0,519	0,544	0,275	0,756	0,482	0,087	**8,013**
21	2,515	0,0001	0,0002	0,181	2,411	0,347	0,202	0,629	0,662	1,087	0,143	0,188	0,511	0,061	0,301	0,287	0,252	0,193	0,064	**10,033**
22	0,0001	0,0001	0,145	0,0001	1,398	0,212	0,494	2,107	0,182	0,239	0,275	0,332	0,334	0,575	0,263	0,257	0,456	0,311	0,095	**7,677**
23	0,0001	0,0001	0,324	0,0001	0,0001	0,299	0,0001	0,0002	0,0001	3,670	0,370	0,348	0,686	0,032	0,528	0,0001	0,300	0,071	0,081	**6,710**
24	0,0001	0,0001	0,379	1,062	1,091	0,462	0,263	0,799	0,710	1,546	0,171	0,320	0,334	0,127	0,298	0,194	0,359	0,247	0,089	**8,451**
25	0,0001	0,0001	0,143	1,490	0,206	0,0004	0,250	0,0002	0,0001	0,923	0,029	0,059	0,256	0,0002	0,298	0,129	0,365	0,311	0,123	**4,584**
26	0,0001	0,0001	0,736	0,0001	0,0001	0,0004	0,0001	0,677	1,457	1,887	0,265	2,159	0,0001	1,306	2,095	0,0001	0,144	0,0002	0,0001	**10,727**
27	0,0001	0,0001	0,0002	8,460	0,0001	0,0004	0,0001	0,0002	0,110	1,645	0,208	0,121	0,0001	0,354	0,397	0,0001	0,509	0,0002	0,0001	**11,807**
28	0,0001	0,0001	0,676	7,257	0,0001	0,054	0,0001	0,724	0,0001	1,319	0,323	0,415	0,276	0,307	0,137	0,070	0,532	0,624	0,103	**12,818**
29	0,0001	0,0001	0,626	2,684	0,0001	0,117	0,0001	0,0002	0,0001	2,666	0,285	0,353	0,0001	0,069	0,323	0,096	0,058	0,307	0,043	**7,627**

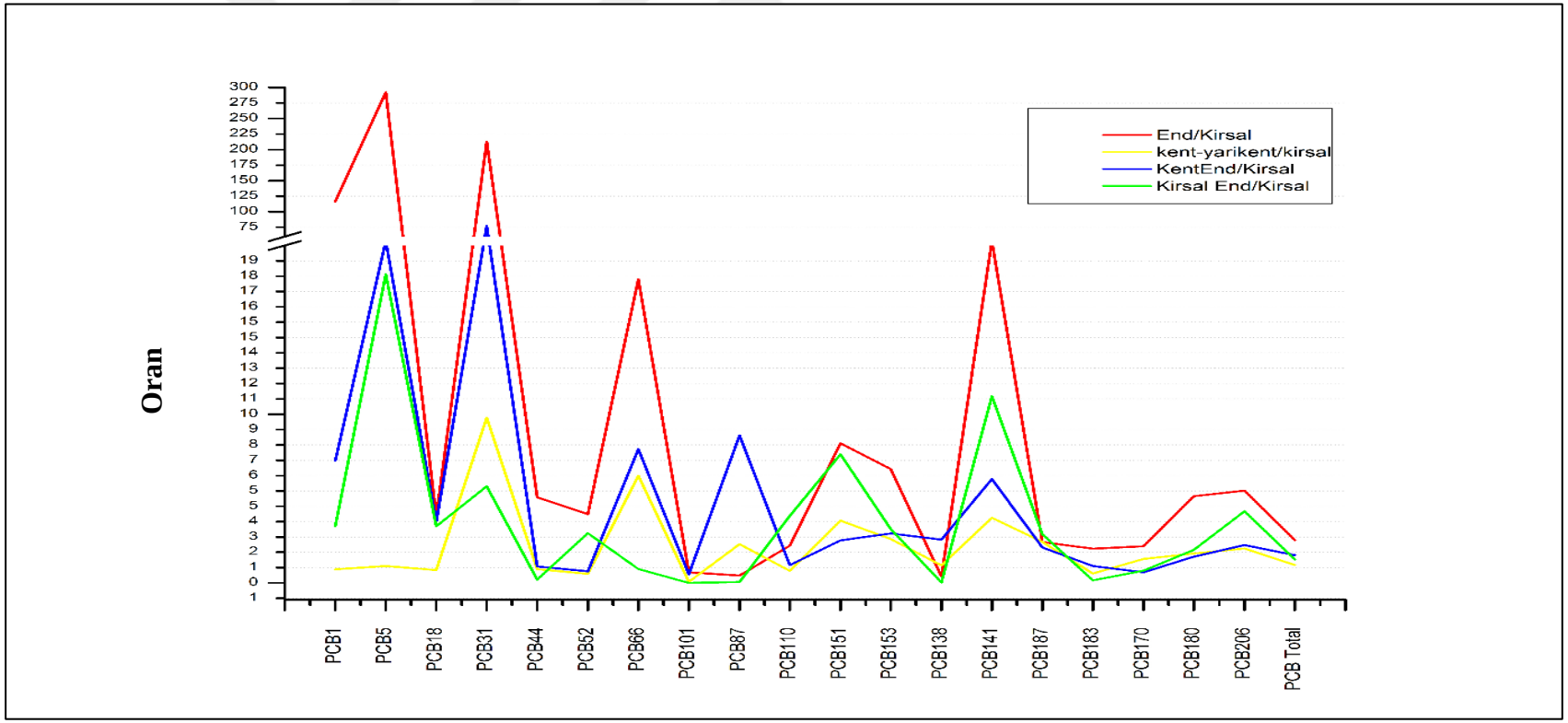
Tablo 3.1. (Devam) Toplanan liken örneklerinin toplam PCB konsantrasyonları (ng/g)

Örn. No	PCB1	PCB5	PCB18	PCB31	PCB44	PCB52	PCB66	PCB101	PCB87	PCB110	PCB151	PCB153	PCB138	PCB141	PCB187	PCB183	PCB170	PCB180	PCB206	∑PCB
30	0,0001	0,0001	0,480	8,369	0,0001	0,060	0,0001	0,366	1,094	1,581	0,0002	0,161	0,268	0,022	0,081	0,0001	0,312	0,247	0,0001	**13,041**
31	0,0001	0,0001	0,455	0,0001	0,0001	0,199	0,0001	0,0002	0,0001	3,337	0,290	0,248	0,0001	0,134	0,912	0,0001	0,299	0,077	0,067	**6,020**
32	6,904	0,0001	1,100	3,267	0,0001	0,267	0,0001	7,965	0,0001	1,881	0,0002	0,341	0,0001	0,0002	0,0002	0,409	0,201	0,056	0,0001	**22,393**
33	0,0001	0,0001	0,597	0,0001	0,0001	0,116	0,0001	0,552	0,618	2,184	0,275	0,0002	0,0001	0,399	0,380	0,0001	0,269	0,091	0,0001	**5,482**
34	0,0001	0,0001	0,133	0,640	0,436	0,253	0,201	0,546	0,410	0,133	0,152	0,170	0,281	0,0002	0,268	0,178	0,297	0,215	0,045	**4,358**
35	0,0001	0,0001	0,910	0,214	0,602	0,118	0,321	0,356	0,151	0,162	0,271	0,237	0,273	0,231	0,340	0,167	0,253	0,245	0,124	**4,977**
36	0,0001	0,0001	0,953	0,170	0,0001	0,084	0,326	0,0002	0,618	0,553	0,258	0,131	0,261	0,0002	0,366	0,116	0,179	0,162	0,069	**4,246**
37	0,0001	0,0001	0,480	0,0001	0,0001	0,290	0,0001	0,0002	0,0001	2,543	0,261	0,275	0,270	0,276	0,557	0,0001	0,141	0,111	0,0001	**5,206**
38	0,0001	0,0001	1,052	0,415	0,0001	0,136	0,0001	0,878	0,152	0,524	0,144	0,091	0,282	0,021	0,219	0,047	0,163	0,339	0,085	**4,549**
39	0,0001	0,0001	0,635	0,760	0,0001	0,184	0,0001	0,624	0,0001	1,277	0,080	0,306	0,856	0,0002	1,022	0,302	0,303	0,049	0,043	**6,443**
40	0,0001	0,0001	1,121	0,429	0,0001	0,0004	0,0001	0,740	0,112	0,450	0,198	0,100	0,329	0,024	0,429	0,110	0,150	0,191	0,038	**4,422**
41	0,0001	0,0001	0,937	0,149	0,0001	0,441	0,356	0,647	0,661	0,421	0,217	0,186	0,218	0,051	0,253	0,128	0,229	0,259	0,087	**5,238**
42	0,0001	0,0001	0,944	0,122	0,602	0,114	0,478	0,616	0,221	0,735	0,249	1,058	0,430	0,958	0,479	0,231	0,606	0,422	0,129	**8,395**
43	0,0001	0,0001	1,446	0,421	0,0001	0,0004	0,573	0,841	0,162	0,311	0,243	0,242	0,353	0,234	0,569	0,152	0,246	0,218	0,064	**6,076**
44	0,0001	0,0001	1,343	0,356	0,0001	0,0004	0,535	0,932	0,850	0,798	0,302	0,356	0,395	0,455	0,508	0,215	0,324	0,287	0,037	**7,693**
45	0,0001	0,0001	0,019	0,474	0,436	0,0004	0,0001	0,904	0,937	0,675	0,071	0,296	0,428	0,232	0,367	0,171	0,459	0,317	0,088	**5,875**
46	0,0001	0,0001	0,846	0,160	0,0001	0,153	0,283	0,813	0,981	0,398	0,285	0,203	0,270	0,077	0,218	0,121	0,246	0,214	0,019	**5,287**
47	1,023	0,0001	0,003	0,630	0,717	0,244	0,197	0,720	0,0001	0,0002	0,0002	0,184	0,255	0,108	0,224	0,166	0,291	0,213	0,053	**5,029**
48	0,0001	0,0001	0,017	0,730	0,638	0,295	0,291	0,813	0,800	0,0002	0,206	0,262	0,329	0,136	0,265	0,217	0,326	0,274	0,063	**5,663**
49	0,0001	0,0001	0,039	0,808	0,687	0,116	0,342	0,928	0,564	0,152	0,055	0,252	0,332	0,074	0,210	0,179	0,308	0,266	0,057	**5,369**
50	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,683	0,288	0,266	1,006	0,488	0,078	0,0002	0,179	0,319	0,0002	0,263	0,200	0,264	0,246	0,087	**4,367**
Ort.	0,001	0,0004	0,201	0,223	0,008	0,048	0,014	0,159	0,110	0,544	0,111	0,260	0,076	0,068	0,326	0,063	0,263	0,133	0,037	**8,041**
Median	0,000	0,000	0,402	0,637	0,103	0,137	0,219	0,699	0,390	0,778	0,202	0,268	0,321	0,158	0,345	0,172	0,298	0,230	0,083	**7,249**
Min.	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0004	0,0001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,003	0,0002	0,0001	**4,246**
Max.	11,198	1,005	1,446	8,460	2,411	0,932	2,198	7,965	2,820	3,670	0,626	2,159	24,183	2,667	2,095	1,103	1,529	1,235	1,857	**56,829**
Std sap.	2,297	0,235	0,399	2,194	0,568	0,222	0,426	1,456	0,600	0,880	0,142	0,423	3,351	0,506	0,335	0,192	0,220	0,186	0,253	**8,391**

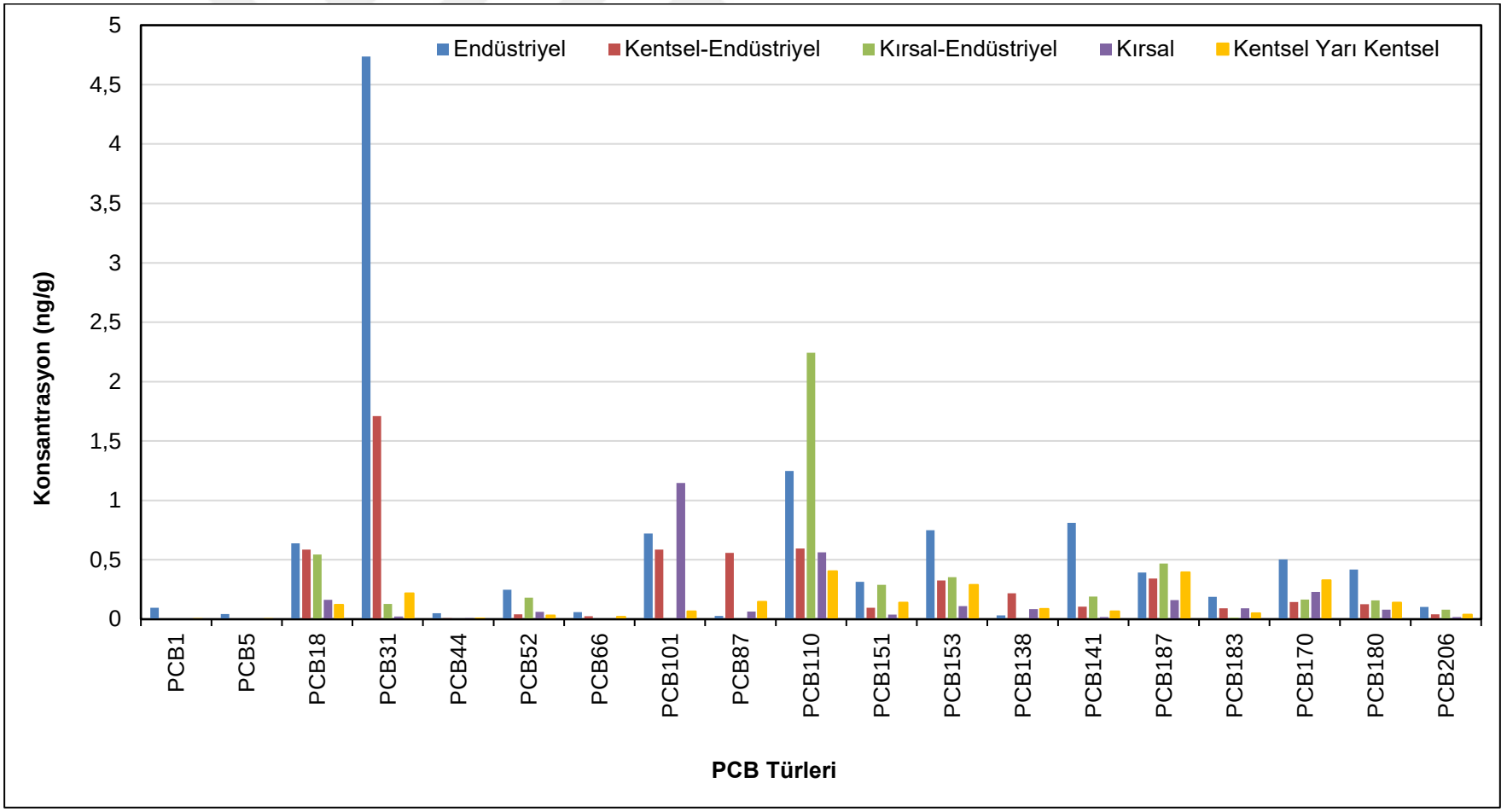
Şekil 3.2'de yöntem bölümünde bahsedilen 5 örnekleme bölgesinde elde edilen PCB konsantrasyonlarının kırsal bölgelere oranları verilmiştir. Elde edilen verilere göre nispeten daha temiz bölgeler olan kırsal noktalara göre, her bir bölgedeki PCB kirliliğinin boyutları değerlendirilmiştir. Genel olarak kentsel-yarı kentsel bölgelerde tüm PCB türlerinin, kırsala oranlarının 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. Dolayısıyla kentsel ve yarı kentsel bölgelerde PCB konsantrasyonlarının benzer düzeyde olduğu söylenebilir. Kentsel bölgelerde, kırsal bölgelere göre daha yüksek düzeyde elde edilen PCB türleri; PCB 31, PCB 66 ve PCB 180'dir. Kentsel özellik gösteren bölgeler içinde en yüksek PCB türüne sahip nokta Derince Öğretmeler caddesidir. Benzer şekilde, endüstriyel bölgelere ait likenlerdeki PCB konsantrasyonlarının ortalamaları, kırsal bölge ortalamalarına oranlanmış ve endüstriyel bölgenin kırsal bölgeye oranı, 1'in oldukça üzerinde hesaplanmıştır. Endüstriyel bölgelerde özellikle PCB 5, PCB 31, PCB 66 ve PCB 141 PCB türleri kentsel ve kırsal bölgelerden yüksek farklılaşma göstermektedir. Endüstriyel özelliği taşıyan bu bölgenin oranlarının yüksek olmasının sebebi olarak bu bölgelerde çimento fabrikası, demir-çelik fabrikaları ve farklı alanlarda faaliyet gösteren fabrikalar gösterilebilir.



Şekil 3. 1. Liken örneklerinde ∑PCB konsantrasyonları (ng/g)



Şekil 3. 2. Endüstriyel ve kentsel bölge PCB konsantrasyon ortalamalarının kırsal bölge ortalamaları ile karşılaştırılması



Şekil 3. 3. Bölge özelliklerine göre ortalama PCB konsantrasyonları (ng/g)

PCB türlerinin bölge özelliklerine göre ortalama konsantrasyonları Şekil 3.3'te verilmiştir. Genel olarak bakıldığında tüm PCB türlerinin endüstriyel bölgelerde yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Özellikle PCB 31'in endüstriyel bölgelerde daha baskın olduğu görülmektedir. İzmir-Aliağa'da yapılan bir araştırmada endüstriyel özellik gösteren bölgelerde PCB 18, PCB 31, PCB 44, ve PCB 52 türlerine rastlanılmıştır. Bu PCB türlerinin kaynağı olarak o bölgedeki demir-çelik fabrikaları ve endüstriyel faaliyet gösteren fabrikalar gösterilmiştir (Aydın, 2014). Dolayısıyla bu çalışmada endüstriyel bölgede baskın PCB 31 bulunması daha çok demir-çelik fabrikası emisyonlarından kaynaklandığı söylenebilir. Kırsal bölgelerde ise en baskın tür PCB 101 olmakla birlikte, hem kentsel-yarı kentsel bölgelerde hem de kırsal bölgelerde daha çok ağır PCB'lerin baskın olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan daha önceki çalışmalarda PCB 82, -87, -101, -105, -110, -118, -128, -156, -170, -171, -206 gibi ağır PCB türlerinin kaynağı olarak kömür ve odun yanması gösterilmiştir (Lee ve diğ., 2005; Kim ve diğ., 2004). Bu nedenle kentsel ve kırsal bölgelerdeki PCB emisyon kaynaklarının daha çok evsel ısınma olduğu söylenebilir.

3.1.1. PCB konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması

Ülkemizde ve dünyada, PCB kirlilik seviyelerinin belirlemek için birçok bilimsel çalışma yapılmıştır. Ancak likenler kullanılarak sınırlı sayıda yapılmış çalışma bulunmaktadır. Yapılmış birkaç çalışmanın verileri ile Kocaeli ilinde yapılmış olan bu çalışmanın verileri Tablo 3.2'de karşılaştırılmıştır.

Hanedar ve diğ. (2015), Marmara bölgesinde bulunan Meriç- Ergene Havzası'nda endüstriyel, endüstriyel-yerleşim alanı, tarım alanı ve arka plan olmak üzere 4 farklı bölgede toplam 12 örnekleme noktası belirlemişler. Bu örnekleme noktalarında toplanan liken ve toprak örneklerinde karşılaştırılabilir değerler elde etmişlerdir. 16 adet PAH türü, 15 adet PCB türünde elde edilen bulgular değerlendirilmiştir. PAH ve PCB değerleri, toprak ve liken örnekleri için endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu örnekleme alanlarında yüksek değerlerde elde edilmiştir.

Orta ve Güney Avrupa ülkelerinde yapılan bir çalışmada, örnekleme alanları arka plan; kırsal, kentsel ve konut; endüstriyel ve ağır kirlenmiş alanları temsil edecek

şekilde seçilmiş ve bu noktalardan alınan toprak örneklerinde PCB kirliliği araştırılmıştır. PCB kirlilik seviyesinin en yüksek olduğu bölge ağır kirlenmiş özellikteki bölge tespit edilirken, arka planda (yani sanayi, tarım alanı ve yerleşimden uzak olan) PCB kirlilik seviyesi düşük tespit edilmiştir (Ruzickova ve diğ., 2008).

Tablo 3.2. Çalışmada elde edilen toplam PCB konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması

Numune Bölgesi	**Bölge Özellikleri**	**Toplam PCB konsantrasyonu (ng/g)**	**Kaynak**
Orta ve Güney Avrupa	Arka plan Kırsal, kentsel ve konut Endüstriyel Ağır kirlenmiş	Toprak: 1,8 : 6,8 : 27,2 : 839	Ruzickova ve diğ., 2008
Marmara Bölgesi/ Meriç-Ergene Havzası	Endüstriyel Endüstriyel-Kentsel Tarım Arka plan (sanayi, tarım alanı ve yerleşimden uzak alan)	Liken: 27,47 : 25,94 : 13,29 : 11,24	Hanedar ve diğ., 2015
Kocaeli	Endüstriyel Kentsel-Endüstriyel Kırsal-Endüstriyel Kentsel-Y. Kentsel Kırsal	Liken: 16,97 : 10,98 : 9,28 : 7,08 : 6,66	Bu çalışmada

Çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz konsantrasyon değerlerimizin, Meriç-Ergene Havzası'nda yapılmış benzer bir çalışmada (Hanedar ve diğ., 2008) elde edilen PCB konsantrasyon değerlerin altında olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalara genel olarak bakıldığında PCB kirlilik seviyelerinin daha çok endüstriyel bölgelerde yoğun olduğu görülmektedir.

3.2. PAH Bulguları

50 bölgeden toplanan liken örneklerine ait toplam PAH konsantrasyonları (∑PAH), ortalama, medyan, standart sapma ve minimum-maksimum değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Tanımlanamayan PAH türleri için LOD değerlerinin yarısı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlarda ∑PAH konsantrasyonları 223,042-5295,185 ng/gr arasında olup, ortalama 671,388 ng/gr olarak bulunmuştur. En yüksek ∑PAH konsantrasyonu 5295,185 ng/g ile endüstriyel özellik taşıyan Organize Sanayi Bölgesi'nde (Dilovası-

3 numaralı örnek), en düşük ∑PAH konsantrasyonu ise 223,042 ng/g ile kırsal özellik taşıyan Tahtalı köyünde (Derince-16 numaralı örnek) belirlenmiştir. Dilovası'nda elde edilen yüksek PAH konsantrasyonu ortalamanın yaklaşık 10 katı bulunmuştur. Dilovası'na yakın konumda bulunan Tavşancıl'da kırsal ve yarı kentsel bölgeden alınan örneklerdeki ∑PAH konsantrasyonları da ortalamanın üstüne bulunmuştur. Öte yandan herhangi bir endüstriyel kuruluş bulunmayan Karamürsel bölgesinde de hem sahilden hem de Karamürsel'e bağlı deniz seviyesinden 407 m yükseklikte bulunan Oluklu köyünden alınan örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının da ortalamadan yüksek olduğu görülmektedir. Oluklu köyü Dilovası'nın karşı kıyısında ve hakim rüzgar yönünden bulunması nedeniyle, yüksek PAH konsantrasyonlarının Dilovası emisyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Arka plan kirliliğinin göstergesi olarak seçilen Kandıra'da elde edilen PAH konsantrasyonları ise ortalamanın altında belirlenmiştir. Ortalama konsantrasyonlara göre en düşük değerler genellikle Kocaeli'nin kuzeyinde bulunan, deniz seviyesinden nispeten daha yüksekteki kırsal ve yarı kentsel bölgelerden (Tahtalı köyü, Bağçeşme, Umuttepe) elde edilmiştir. Kocaeli'nde baskın rüzgar yönü daha çok güney ve güney doğudur (Özbay ve diğ., 2011). Bu nedenle kuzeyde kalan bölgelerde elde edilen konsantrasyonların düşük olması beklenen bir durumdur. En düşük ortalama değere sahip PAH türü Acenapthene iken, en yüksek otalama değere sahip PAH türü Fluoranthene'dir.

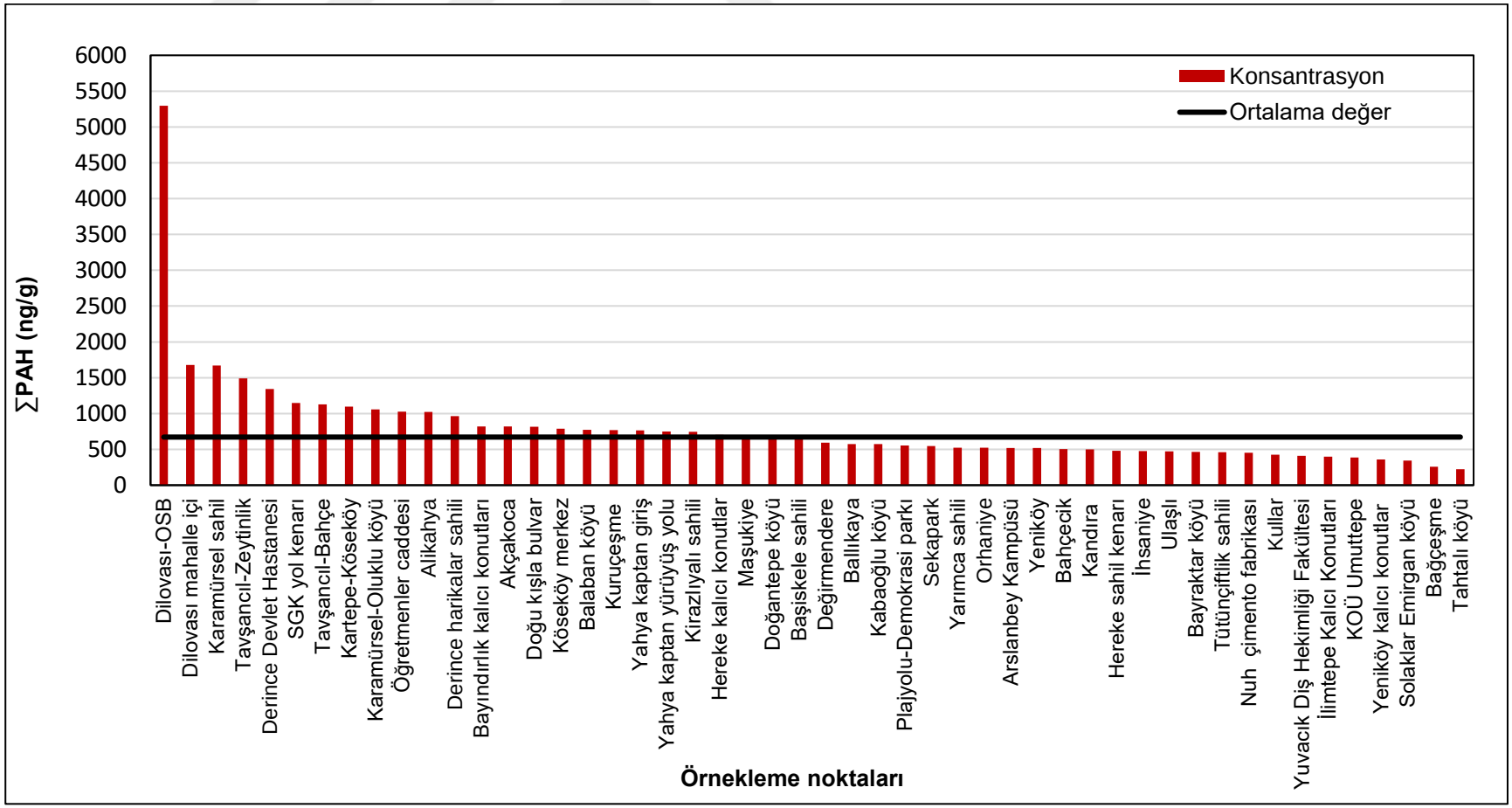
Örnekleme noktalarına göre tespit edilen PAH bileşenleri için toplam konsantrasyon değerleri Şekil 3.4'te verilmiştir. Bu sıralamaya göre en yüksek değerler başta Dilovası olmak üzere endüstriyel özellikli bölgelerde, en düşük değerler ise kırsal bölgelerde elde edilmiştir. Kentsel ve yarı kentsel bölgelerdeki PAH seviyeleri ortalamaya yakın değerlerde bulunmuştur.

Tablo 3. 3. Toplanan liken örneklerinin PAH konsantrasyonları (ng/g)

Örn. No	Yükseklik	NaP	Acy	Ace	Flue	Phe	Ant	Fl	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Ind	DhA	BgP	∑PAH
1	79m	5,910	0,001	0,0003	8,437	109,241	10,455	110,283	108,485	14,257	64,686	33,759	17,006	28,488	31,847	0,0003	32,613	575,467
2	73m	34,745	13,681	14,747	27,989	301,650	51,382	286,972	210,078	66,447	188,628	105,955	57,633	56,833	107,414	37,684	116,648	1678,488
3	37m	75,794	36,966	0,0003	43,802	728,556	201,103	666,299	522,428	232,300	547,253	391,517	188,587	252,947	472,435	215,984	719,213	5295,185
4	98m	26,321	0,001	4,140	17,479	160,125	26,671	152,672	129,854	52,569	111,306	81,520	46,476	74,548	88,882	37,673	116,475	1126,711
5	167m	39,475	0,001	7,133	31,260	295,235	42,991	180,697	166,581	68,940	147,856	102,369	50,184	79,873	93,607	51,283	133,499	1490,983
6	55m	29,687	0,001	3,536	18,893	120,473	11,806	36,428	33,094	16,434	35,762	25,298	14,521	25,062	25,102	15,229	42,787	454,113
7	4m	13,865	4,525	2,228	9,464	117,727	16,667	66,620	60,531	13,349	46,644	23,770	17,239	27,249	27,739	0,0003	33,849	481,467
8	340m	5,092	0,001	1,167	9,112	120,597	23,660	116,858	114,750	23,771	85,486	39,581	26,939	44,144	46,097	0,0003	43,503	700,757
9	6m	12,752	0,001	1,978	7,656	89,513	17,288	119,185	95,810	28,469	87,578	53,619	33,783	48,369	56,122	20,245	72,091	744,459
10	3m	14,647	7,624	2,096	13,627	129,705	21,842	95,498	80,707	15,940	54,884	0,0003	0,0003	27,825	27,148	0,0003	31,994	523,538
11	415m	4,712	0,001	0,0003	4,924	58,709	90,206	55,475	48,495	7,429	32,791	20,230	12,028	21,978	21,587	0,0003	17,621	396,186
12	5m	8,096	0,001	0,0003	7,789	86,691	18,652	96,297	70,023	14,062	52,818	0,0003	0,0003	34,454	37,628	0,0003	34,989	461,499
13	5m	10,452	0,001	2,257	13,121	114,045	24,928	157,111	123,587	34,248	109,782	93,901	46,445	47,517	93,976	0,0003	93,499	964,868
14	57m	13,437	0,001	0,0003	17,975	209,377	54,520	284,773	248,250	40,731	156,429	76,722	42,281	39,290	71,772	0,0003	87,275	1342,836
15	106m	12,001	0,001	0,0003	8,837	146,267	39,885	167,016	128,655	25,812	117,433	75,438	47,269	54,208	99,389	0,0003	105,371	1027,581
16	262m	4,639	0,001	0,0003	1,653	40,076	0,0002	49,633	38,593	0,0002	28,109	21,912	11,856	26,571	0,001	0,0003	0,0002	223,046
17	7m	8,454	0,001	1,281	6,434	88,997	21,929	110,443	105,990	15,757	68,667	27,098	18,365	25,910	28,264	0,0003	28,440	556,031
18	13m	8,134	0,001	0,0003	13,538	230,748	52,713	257,248	236,921	30,235	113,354	45,417	28,555	47,262	0,001	0,0003	83,392	1147,518
19	70m	12,243	0,001	5,840	18,943	187,500	30,565	134,580	144,761	26,572	61,347	44,095	0,0003	46,128	0,001	11,629	43,285	767,491
20	3m	4,603	0,001	1,462	6,880	108,979	16,967	105,152	107,535	14,020	61,753	23,194	18,322	26,681	26,225	0,0003	23,685	545,460
21	214m	5,130	0,001	0,0003	4,640	41,950	0,0002	50,473	43,756	6,980	34,649	11,822	11,110	12,100	17,332	0,0003	18,697	258,641
22	286m	4,687	0,001	1,164	10,651	102,948	14,511	108,867	105,688	17,114	61,777	33,896	17,852	36,670	31,715	0,0003	26,199	573,740
23	375m	48,620	0,001	0,000	6,241	57,232	0,0002	53,602	47,310	7,338	37,836	26,580	15,356	31,915	30,829	0,0003	24,802	387,663
24	10m	5,932	9,903	1,611	10,742	179,041	31,589	210,443	163,001	15,440	74,608	27,758	15,984	21,874	24,897	0,0003	22,316	815,139
25	160m	8,124	0,001	0,0003	7,383	113,149	25,861	166,302	159,547	24,642	98,825	45,895	26,978	36,267	52,158	0,0003	52,637	817,770
26	267 m	49,502	9,971	0,0003	10,787	94,642	11,606	116,674	101,655	24,839	102,298	73,298	52,686	77,970	0,001	0,0003	93,901	819,833
27	6m	60,932	0,001	0,0003	0,0001	118,594	28,322	149,392	138,904	16,996	83,371	35,214	24,113	25,865	40,446	0,0003	43,435	765,585
28	12m	52,375	0,001	0,0003	0,0001	114,879	16,321	122,740	128,333	17,792	69,953	36,972	27,894	62,821	46,051	0,0003	51,257	747,389
29	17m	56,418	0,001	0,0003	13,277	151,111	21,454	171,119	155,682	34,880	107,838	59,298	41,406	70,930	70,770	0,0003	68,326	1022,508

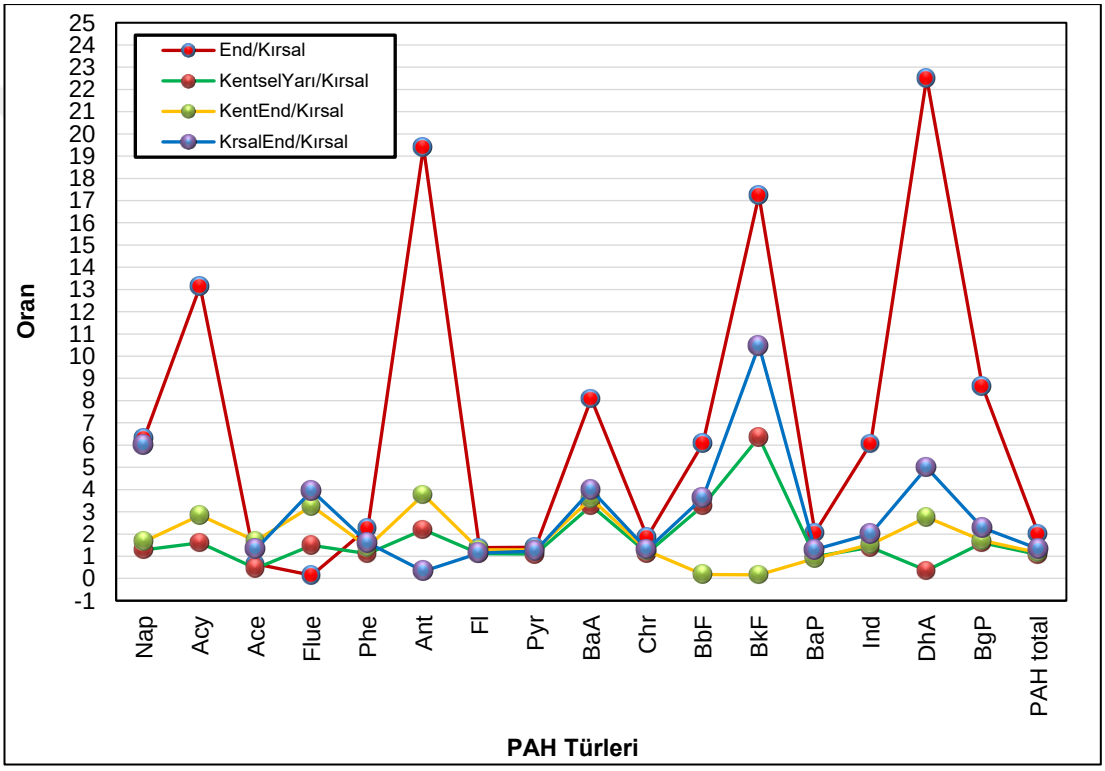
Tablo 3.3. (Devam) Toplanan liken örneklerinin PAH konsantrasyonları (ng/g)

Örn. No	Yükseklik	NaP	Acy	Ace	Flue	Phe	Ant	Fl	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Ind	DhA	BgP	∑PAH
30	18m	52,103	0,001	0,0003	13,644	155,043	42,564	220,008	182,251	28,092	135,381	57,567	33,761	47,532	58,634	0,0003	70,973	1097,555
31	53m	45,728	0,001	0,0003	6,334	80,334	0,0002	53,382	57,427	3,381	29,381	12,901	8,277	17,353	14,890	0,0003	12,365	341,754
32	409m	4,901	0,001	0,0003	10,761	129,526	22,044	108,512	112,192	9,937	51,015	27,587	0,0003	46,639	0,001	0,0003	0,0002	523,117
33	41 m	55,745	0,001	0,0003	0,0001	78,524	0,0002	96,233	84,777	12,623	63,701	27,686	16,502	28,673	0,001	0,0003	0,0002	464,467
34	10m	7,201	0,001	1,941	11,501	166,451	30,499	161,315	173,103	16,126	87,946	31,143	19,284	24,938	29,182	0,0003	26,092	786,722
35	10m	6,377	0,001	1,340	6,630	101,104	23,996	91,984	97,881	6,691	35,792	17,701	0,0003	15,652	0,001	0,0003	18,336	423,487
36	99m	5,208	0,001	1,320	3,105	58,898	5,453	75,149	59,114	10,448	41,545	31,621	16,798	36,081	35,063	0,0003	31,045	410,850
37	83m	45,983	0,001	0,0003	7,679	87,397	0,0002	85,830	77,533	9,879	54,788	30,395	19,526	37,112	34,253	0,0003	29,665	520,042
38	103m	6,775	0,001	13,588	168,937	106,295	16,675	143,802	118,012	17,146	74,711	38,231	20,373	21,042	0,001	0,0003	27,834	773,424
39	217 m	41,580	0,001	0,0003	10,470	115,593	14,309	113,699	95,738	17,627	67,431	57,204	33,891	25,788	56,497	0,0003	45,821	695,650
40	116m	3,353	0,001	0,0003	10,181	159,586	17,003	160,010	162,540	14,615	64,389	0,0003	0,0003	42,821	0,001	0,0003	26,820	661,321
41	204m	8,910	0,001	0,0003	3,687	71,931	0,0002	89,638	77,159	11,623	57,584	39,569	24,947	36,500	44,557	0,0003	37,022	503,129
42	3m	8,298	7,250	0,0003	6,796	118,379	26,678	133,633	115,310	13,772	65,007	38,383	20,226	23,972	34,154	0,0003	27,933	639,792
43	27m	2,895	0,001	0,0003	5,140	75,822	0,0002	76,927	87,775	4,965	34,048	17,577	9,103	14,878	15,625	0,0003	13,850	358,606
44	34m	5,025	0,001	0,0003	6,927	87,468	11,553	100,313	76,561	12,946	44,174	48,739	30,425	30,949	33,768	0,0003	28,497	517,345
45	39m	2,589	0,001	0,0003	6,167	110,699	14,762	113,587	116,243	7,708	39,702	19,972	11,072	21,482	0,001	0,0003	13,391	477,376
46	53m	6,685	0,001	0,0003	6,419	93,381	12,435	103,235	85,856	16,406	58,865	47,103	27,867	35,775	53,969	0,0003	46,191	594,189
47	11m	5,636	0,001	1,690	6,564	97,765	9,531	78,057	72,707	11,763	46,366	28,217	16,779	26,815	31,327	0,0003	38,776	471,995
48	5m	11,562	17,256	0,0003	12,077	191,809	55,474	232,087	207,528	42,717	164,472	127,071	78,927	173,538	185,296	0,0003	172,390	1672,206
49	407m	9,286	0,001	3,220	11,063	101,022	17,825	140,593	110,895	46,454	105,413	107,496	66,411	71,680	120,325	34,227	111,509	1057,422
50	66m	2,580	9,369	0,0003	5,603	67,681	26,953	62,815	56,140	8,516	43,612	37,809	24,671	53,215	57,899	0,0003	42,870	499,735
Ortalama		11,94454191	2,331	1,475	5,001386509	114,9463325	3,62377663	117,3705753	105,064	14,1407	69,3898	19,9904	6,58295	36,9037	49,498	8,479	61,664	671,39
Median		8,682	0,001	0,0003	8,637	111,924	18,239	113,643	108,010	16,033	64,537	36,093	19,876	35,928	32,808	0,0003	36,005	616,990
Min		2,580	0,001	0,0003	0,0001	40,076	0,0002	36,428	33,094	0,0002	28,109	0,0003	0,0003	12,100	0,001	0,0003	0,0002	223,046
Max		75,794	36,966	14,747	168,937	728,556	201,103	666,299	522,428	232,300	547,253	391,517	188,587	252,947	472,435	215,984	719,213	5295,185
Std Sp.		19,79783118	6,318343874	3,019753073	23,513146	100,9638797	30,62342097	95,4125929	75,916	33,1067	75,9251	56,4897	28,85	39,0471	70,6559	31,7717	100,898	723,488



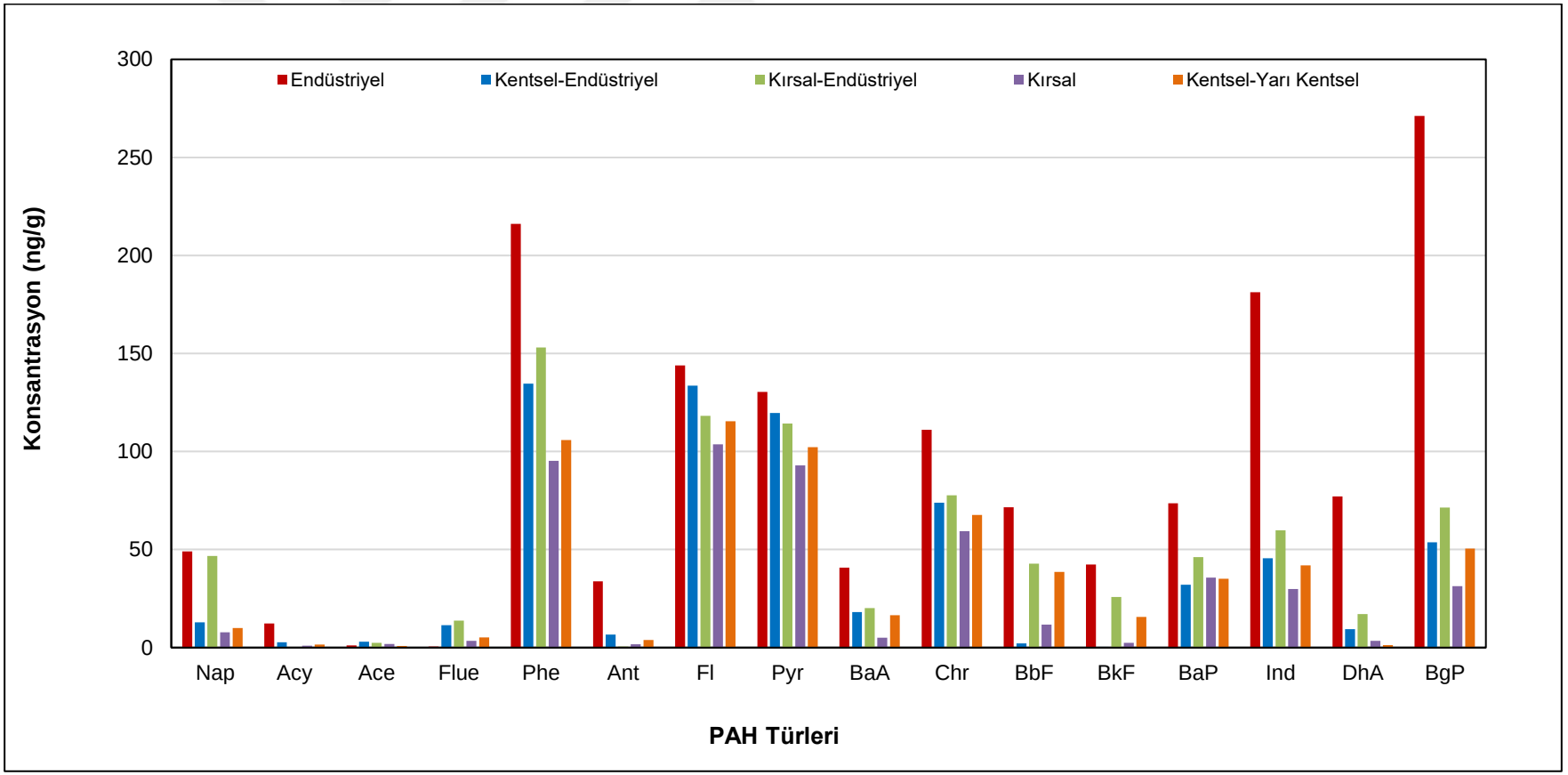
Şekil 3. 4. Liken örneklerinde ∑PAH konsantrasyonları (ng/g)

Şekil 3.5'te yöntem bölümünde bahsedilen 5 örnekleme bölgesinde elde edilen PAH konsantrasyonlarının kırsal bölgelere oranı verilmiştir. Elde edilen verilere göre nispeten daha temiz bölgeler olan kırsal noktalara göre, her bir bölgedeki PAH kirliliğinin boyutları değerlendirilmiştir. Genel olarak tüm PAH türlerine bakıldığında kentsel-yarı kentsel bölgelerde, kırsal bölgelere benzer olanlarda PAH seviyeleri elde edilmiştir. Endüstriyel bölgelerde ise PAH türlerinin konsantrasyonlarının kırsal bölgelere oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu oranın büyük olması endüstriyel bölgelerin, kentsel ve kırsal özellik gösteren bölgelere göre daha yoğun kirlilik altında olduğunun göstergesidir.



Şekil 3. 5. Endüstriyel ve kentsel bölge PAH konsantrasyon ortalamalarının kırsal bölge ortalamaları ile karşılaştırılması

PAH türlerinin bölge özelliklerine göre ortalama konsantrasyonları Şekil 3.6'da verilmiştir. Tüm bölgelerde baskın PAH türleri Phenanthrene (Phe), Fluoranthene (Fl), Pyrene (Pyr) ve Chrysene (Chr)' dir. Genel olarak bakıldığında PAH türlerinin çoğu endüstriyel bölgelerde en yüksek değere ulaşmıştır. Bunun nedeni ise bu bölgenin büyük bir kısmında endüstriyel fabrika ve iş yerlerinin bulunmasıdır. Bu bölgede her türlü kirleticileri içeren emisyon çıkışı diğer alanlara göre daha fazladır.



Şekil 3. 6. Bölge özelliklerine göre ortalama PAH konsantrasyonları (ng/g)

3.2.1. PAH konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması

Dünyanın farklı yerlerinde yapılan çeşitli alanlarda gerçekleştirilen PAH çalışmaları ile Kocaeli ilinde yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar Tablo 3.4'te yer almaktadır.

Augusto ve diğ. (2010), Portekiz'de endüstriyel özellik gösteren farklı bölgelerde PAH kirlik seviyelerini belirleme çalışması yapmıştır. Bu bölgelerde kömürle çalışan bir elektrik santrali, petrol rafinerisi, endüstriyel atık depolama ve küçük sanayi tesisleri bulunmaktadır. Likenlerin PAH'lar için biyolojik izleyici olduğunu doğrulamak amacıyla çalışmasında liken, toprak ve çam iğnelerindeki PAH profillerini ve konsantrasyonlarını kendi içinde karşılaştırmıştır. Çalışmasının sonucunda likenler ve çam iğnelerindeki PAH profilleri benzer, fakat topraktaki PAH profili diğerlerinden farklı tespit edilmiştir. PAH türlerinden naftalen, fenantren ve pyrene baskın olarak görülmüştür.

Aldahoudi ve diğ. (2017), Bursa ili Yörükali ve Güzelyalı'da yapılan çalışmasında farklı bölgelerde bulunan zeytin ağaçlarının dal ve yapraklarını kullanarak PAH konsantrasyonlarını incelemiştir. Toplam PAH konsantrasyonları dallarda daha yüksek çıkmıştır. PAH konsantrasyonlarının en yüksek trafik daha sonra ise evsel yakıt kullanımdan kaynaklandığı gözlemlenmiştir.

Çubuk ve diğ. (2014), PAH konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla kentsel ve endüstriyel olarak nitelendirilen Zonguldak ve Ereğli kentlerinde yapılmıştır. Toplanan yosun örneklerinde PAH konsantrasyonu en yüksek endüstriyel özellik gösteren Zonguldak'ta, en düşük ise kentsel özellik gösteren Ereğli'de gözlemlenmiştir. PAH konsantrasyonlarının Zonguldak'ta yüksek tespit edilmesi hızlı ve düzensiz kentleşme, konut ısıtması için işlenmemiş kömür kullanımı ile ilişkilendirilmiştir.

Yapılan karşılaştırmalar sonucunda, ölçülen PAH konsantrasyonlarının literatürde bildirilen değerlerden oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Diğer çalışmalarda görüldüğü üzere bizim çalışmamızda da PAH kirlilik seviyeleri endüstriyel bölgelerde yüksek değerlerde tespit edilmiştir.

Tablo 3. 4. Çalışmada elde edilen ∑PAH konsantrasyonlarının literatürdeki verilerle karşılaştırılması

Numune Bölgesi	Bölge Özellikleri	Toplam PAH konsantrasyonları (ng/g)	Kaynak
Portekiz	Endüstriyel	Çam: 185,4 Toprak: 112,3 Liken: 249	Augusto ve diğ.,2010
Hatay-İskenderun	Sanayi Bölgesi Kontrol Bölgesi (kirlilik etkisi altında olmayan)	Dal: 171 Kabuk: 330 Dal: 89,7 Kabuk: 52	Falay ve diğ. 2013
Bursa	Kırsal- Yörükali Güzelyalı	Yaprak: 82,64-894,36 Dal: 66,64- 1253,92 Yaprak: 95,90-827,47 Dal: 96,04-1060,34	Aldahoudi, 2017
Zonguldak Ereğli	Endüstriyel Kentsel	Yosun: 341,8 66,7	Çubuk ve diğ., 2014
Marmara Bölgesi/ Meriç-Ergene Havzası	Endüstriyel Endüstriyel-Kentsel Tarım Arka plan(sanayi, tarım alanı ve yerleşimden uzak alan)	Liken: 571,29 : 480,07 : 224,77 : 165,04	Hanedar ve diğ.,2015
Kocaeli	Endüstriyel Kırsal- Endüstriyel Kentsel- Endüstriyel Kentsel- Y. Kentsel Kırsal	Liken: 1215,8 : 804,7 : 703,4 : 646,0 : 604,7	Bu çalışmada

3.2.2. Kaynak tanımlama (diagnostik) oranları

PAH'ların emisyon kaynaklarının belirlenmesinde belirli türler arasındaki oranlar dikkate alınmaktadır. Bazı araştırmacılar bu oranların kullanımının petrol kökenli PAH'lar ile yanma kökenli PAH'ları ayırt etmek için uygun olduğunu belirtmişlerdir (Salihoğlu ve diğ.,2011). Bu çalışmada PAH'ların kaynaklarını tahmin etmek için tanı (diagnostik) oranları kullanılmıştır.

Yakma ve petrol kaynakları arasında ayrım yapmak için PAH türlerinden Phenantherene (Phe), Anthracene (Ant), Pyrene (Pyr) ve Fluoranthene (Fl) yaygın olarak kullanılmaktadır (Yunker ve diğ., 2002). Literatür çalışmalarından derlenen tanımlama oranları ve emisyon kaynakları Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3. 5. PAH kaynaklarının belirlenmesi için tanımlama (diagnostik) oranları

PAH oranları	Değer aralığı	Kaynakları	Referans
Fl / (Fl+Pyr)	<0.4 0.4-0.5 >0.5	Petrol kökenli Sıvı fosil yakıt yanması Çim, odun veya kömür yanması	Yunker ve diğ. 2002
BaA / (BaA+Chr)	0.2-0.35 >0.35 <0.2 >0.35	Kömür yanması Taşıt emisyonları Petrol kökenli Yanma	Akyüz ve Çabuk,2010 Yunker ve diğ., 2002 Oliveria ve diğ., 2011
Ind / (Ind+BgP)	<0.2 0.2-0.5 >0.5	Petrol kökenli Sıvı fosil yakıt yanması Ot, odun ve kömür yanması	Yunker ve diğ., 2002
BaP/BgP	<0.6 >0.6	Trafik dışı emisyonlar Trafik emisyonları	Katsoyiannis ve diğ.,2007
Ant / (Ant+Phe)	> 0.10 <0.10	Yanma kökenli Petrol kökenli	Budzinski ve diğ.,1997
Phe / Ant	> 10 < 10	Petrol kökenli Yanma kökenli	Park ve diğ., 2002

Tablo 3.6'da bu çalışmada farklı bölgelerden alınan liken örneklerinin PAH kaynağının, PAH türleri tanımlama (diagnostik oranlar) oranlarına göre belirlenmesine yönelik bir yaklaşım verilmektedir. Tabloda endüstriyel bölge dışındaki tüm bölgelerde Phe/Ant oranının 10'dan büyük ve Ant/(Ant+Phe) oranının endüstriyel bölge dışındaki tüm bölgelerde 0,10'dan küçük olduğu görülmüştür. Bu oranlar PAH türlerinin kaynağının petrol kökenli olduğunu göstermiştir. BaP/Bgp oranlarının tüm bölgelerde 0,6'dan yüksek çıkması ise PAH türlerinin kaynağının trafik emisyonlarının olduğunun göstergesidir. Tüm kaynak tanımlama oranları incelendiğinde, kırsal ve kentsel bölgelerde PAH'ların diagnostik oranlarına bakıldığında genellikle kömür yanması ve taşıt emisyonlarının baskın olduğu görülmektedir. Endüstriyel bölgelerde ise bu iki kaynağa ek olarak yanma proseslerinin PAH etki ettiği söylenebilir. Endüstriyel bölgelerde bulunan fabrikalarda genellikle fosil yakıt kullanımı ve yanma prosesleri sık kullanılmaktadır. O nedenle bu bölgelerde yanmanın etkin olması beklenmektedir.

Tablo 3. 6. Bu çalışmada PAH kaynaklarının belirlenmesi için hesaplanan tanı (diagnostik) oranları

	Fl/(Fl+Pyr)	**BaA/(BaA+Chr)**	**Ind/(Ind+BghiP)**	**BaP/BgP**	**Ant/(Ant+Phe)**	**Phe/Ant**
Endüstriyel	0,5	0,3	0,4	0,63	0,13	6,4
Kentsel-Endüstriyel	1,1	0,2	0,1	0,8	0,04	20,5
Kırsal-Endüstriyel	0,5	0,2	0,5	0,9	0,003	268,8
Kırsal	0,5	0,1	0,08	32,9	0,02	54,6
Kentsel-Yarı Kents.	0,5	0,2	0,1	0,8	0,03	27,7

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yoğun bir sanayi bölgesi olan Kocaeli ilinde 50 farklı örnekleme noktasından alınan liken örneklerinde PAH ve PCB konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu örnekleme noktalarında belirlenen 3 bölge endüstriyel, 8 bölge kentsel-endüstriyel, 3 bölge kırsal-endüstriyel, 10 bölge kırsal özellik, 26 bölge kentsel özellik göstermektedir. Toplanan liken örneklerinde 19 PCB türü, 16 PAH türü araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda ΣPCB ve ΣPAH konsantrasyonları sırasıyla 4,24–56,83 ng/gr, 223,04-5295,18 ng/g olarak bulunmuştur. En yüksek ∑PCB konsantrasyonu 56,83 ng/g ile kentsel- endüstriyel özellik taşıyan Dil iskelesi mahallesinde, en düşük ∑PCB konsantrasyonu ise 4,24 ng/g ile yarı kentsel özellik taşıyan Yuvacık Diş Hekimliği Fakültesi'nde hesaplanmıştır. En yüksek ∑PAH konsantrasyonu 5295,18 ng/g ile endüstriyel özellik taşıyan Dilovası Organize Sanayi Bölgesi'nde, en düşük ∑PAH konsantrasyonu ise 223,04 ng/g ile kırsal özellik taşıyan Tahtalı köyünde hesaplanmıştır.

Kentsel bölgelerde, kırsal bölgelere göre daha yüksek düzeyde elde edilen PCB türleri; PCB 31, PCB 66 ve PCB 180'dir. Kentsel ve kırsal bölgelerdeki PCB emisyon kaynaklarının daha çok evsel ısınma olduğu söylenebilir. Endüstriyel bölgelerde PCB 5, PCB 31, PCB 66 ve PCB 141 türleri kentsel ve kırsal bölgelerden yüksek farklılaşma göstermektedir. Endüstriyel özelliği taşıyan bu bölgenin oranlarının yüksek olmasının sebebi olarak bu bölgelerde çimento fabrikası, demir-çelik fabrikaları ve farklı alanlarda faaliyet gösteren fabrikalar gösterilebilir.

Tüm bölgelerde baskın PAH türleri Phenanthrene (Phe), Fluoranthene (Fl), Pyrene (Pyr) ve Chrysene (Chr)' dir. PAH türlerine bakıldığında kentsel-yarı kentsel bölgelerde, kırsal bölgelere benzer oranlarda PAH seviyeleri elde edilmiştir. Endüstriyel bölgelerde ise PAH türlerinin konsantrasyonlarının kırsal bölgelere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise bu bölgenin büyük bir kısmında endüstriyel fabrika ve iş yerlerinin bulunmasıdır. Bu bölgede her türlü kirleticileri içeren emisyon çıkışı diğer alanlara göre daha fazladır. PAH

kaynaklarının belirlenmesinde tüm kaynak tanımlama oranları incelendiğinde, kırsal ve kentsel bölgelerde genellikle kömür yanması ve taşıt emisyonlarının baskın kaynak olduğu görülmektedir. Ortalama konsantrasyonlara göre en düşük değerler genellikle Kocaeli'nin kuzeyinde bulunan, deniz seviyesinden nispeten daha yüksekteki kırsal ve yarı kentsel bölgelerden (Tahtalı köyü, Bağçeşme, Umuttepe) elde edilmiştir. Kocaeli'nde baskın rüzgar yönü daha çok güney ve güney doğudur (Özbay ve diğ, 2011). Bu nedenle Kuzeyde kalan bölgelerde elde edilen konsantrasyonların düşük olması beklenen bir durumdur.

Yapılan bu çalışmada elde edilen verilere göre Kocaeli ilinde PAH ve PCB kirliğinin daha çok endüstriyel özellik gösteren bölgelerde olduğu tespit edilmiştir. Petrokimya tesisleri, demir-çelik fabrikaları, lastik fabrikaları, odun ve kömür yanmaları ve ek olarak trafik yoğunluğunun da PAH ve PCB kirliliğine neden olduğu görülmüştür. Bu organik kirleticilerin çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri düşünüldüğünde, Kocaeli ili için, özellikle PAH ve PCB kirliliğine yüksek oranda maruz kalan Dilovası için, bu kirliliğe karşı acil önlemler alınmalı ve bu kirlilik azaltılmalıdır.

Hava kirliliği çalışmalarında, hava kirliliğini önlemede ve azaltmada izlenecek yöntemler, kirletici çeşidine ve kirletici kaynağına göre farklılık göstermektedir.

KAYNAKLAR

Akduman N., Investigation of PCB Pollution: Method Validation and Case Studies From Ankara, Master of Science, Middle East Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 2009, 255562.

Akyüz M., Çubuk H., Gas-Particle Partitioning and Seasonal Varition of Polycylic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Zonguldak, Turkey, *Science of the Total Environment*, 2010, **408**, 5550-5558.

Alver E., Demirci A., Özcimder M., Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2012, **3**(1), 45-52.

Aldahoudi O., Bursa Zeytin Ağaçlarındaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (Pah) Konsantrasyonlarının Bölgesel ve Mevsimsel Değişiminin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2017, 497192.

Armitage J., Hanson M., Axelman J., Cousins J., Levels and Vertical Distribution of PCBs in Agricultural and Natural Soils From Sweden, *Science of the Total Environment,* 2006, **371**, 344-352.

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 Toxicological Profile For Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, *Public Health Service*, 2001.

Augusto S., Maguas C., Matos J., Pereira M. J., Branquinho C., Lichens As an Integrating Tool for Monitoring PAH Atmospheric Deposition: A Comparison With Soil, Air and Pine Needles, *Environmental Pollution*, 2010, **158**, 483-489.

Ay E., Balta M., Çolak M., H, Semercioğlu H., Hava Kirliliği Nedir, Ölçüm ve Hava Kalite Modelleme Yöntemleri Nelerdir, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, http://www.sahakk.sakarya.edu.tr (Ziyaret Tarihi: 09.05.2017).

Aydınlar B., Güven H., Kırksekiz S., Hava Kirliliği Nedir, Ölçüm Ve Hava Kalite Modelleme Yöntemleri Nelerdir, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, http://www.sahakk.sakarya.edu.tr (Ziyaret Tarihi: 25.05.2017).

Aydin Y., Kara M., Dumanoğlu Y., Odabasi M., Elbir T., Source Appotionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Bihenyls (PCBs) in Ambient Air of an Industrial Region in Turkey., *Atmospheric Environment*, 2014, **97**, 271-285.

Bayat B., Hava Kirliliği ve Kontrolü, *Bilim ve Aklın Aydınlığında Eğitim*, 2011, **135**, 55-59.

Bozlaker A., Muezzinoglu A., Odabasi M., Atmospheric Concentrations, Dry Deposition and Air-Soil Exchange of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Industrial Region in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**, 1093-1102.

Bozlaker A., Odabasi M., Muezzinoglu A., Dry Deposition and Soil-Air Gas Exchange of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in an Industrial Area, *Environmental Pollution*, 2008, **156**, 784-793.

Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Pierard C., Garrigues P., Evaluation of Sediment Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gironde Estuary, *Marine Chemistry*, 1997, **58**, 85-97.

Conti M.E., Cecchetti G., Biological Monitoring: Lichen as Bioindicators of Air Pollution Assessment, *Environmental Pollution*, 2001, **114**, 471- 492.

Çetin B., Yatkin S., Bayram A., & Odabasi M., Ambient Concentrations and Source Apportionment of PCBs and Trace Elements Around an Industrial Area in Izmir, Turkey, *Chemosphere*, 2007, **69**, 1267-1277.

Çevre ve Orman Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, *PCB ve PCT İçeren Atıkların Yönetimi El Kılavuzu*, 2009.

Çevre ve Orman Bakanlığı, Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi için Ulusal Uygulama Planı, Ankara, 2008.

Çobanoğlu G., Atmosferik Kirliliğin Biyolojik İzlenmesinde Likenlerin Kullanımı, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2015, **33**(4), 591-613.

Çubuk H., Kılıç M., Ören M., Biomonitoring Of Polycylic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Industrial Environments of the Western Black Sea Region, *Environ Monit Assess*, 2014, **186**,1515-1524.

Demirarslan O., Çetin Ş., Ayberk S., Hava Kirliliği Belirlemelerinde Modelleme Yaklaşımı ve Modelleme Aşamasında Karşılaşılabilecek Sorunlar, *Çevre Sorunları Sempozyumu*, Kocaeli, Türkiye, 14-17 Mayıs 2008.

Demircioğlu E., An Investigation on Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Doctor Thesis, Dokuz Eylül University, *Graduate School of Natural and Applied Sciences*, Izmir, 2008, 243980.

Eryılmaz D., Mikrobiyal Hava Toplayıcı ve Okuyucu Sistemi Tasarımı ve Prototip Üretimi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015, 392718.

Esen F., Sakın A., Sari M., Bursa'da Trafiğin Yoğun Olduğu Bir Bölgede Pasif Hava Örnekleyici Kullanarak Poliklorlu Bifenillerin (PCB'lerin) Konsantrasyonlarının Mevsimsel Olarak Belirlenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 2017, **22**(3), 225-234.

Falay E., Tuna G., Altıok H., Kara M., Dumanoğlu Y., Bayram A., Tolunay D., Elbir T., Odabaşı M., Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) İskenderun Sanayi Bölgesi'nde Dış Hava, Toprak, Ölü Örtü ve Ağaç Bileşenlerindeki Mekansal Dağılımı, *V. Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, Eskişehir, 18-20 Eylül 2013.

Güvenç D., Aksoy A., Bifenillerin Toksikolojisi Poliklorlu Bifenillerin Toksikolojisi, *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, 2007, **78**(2), 17-25.

Hanedar A., İstanbul'da Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Atmosferik Birikiminin ve Konsantrasyon Dağılımının Belirlenmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009, 293752.

Hanedar A., Güneş E., Kaykıoğlu G., Çelik S.Ö., Cabi E., Meriç-Ergene Havzası'nda Toprak ve Liken Örneklerinde PAH, PCB ve OCP Seviyelerinin Belirlenmesi, *6.Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, İzmir, 7-9 Ekim 2015.

Hanedar A., Güneş E., Kaykıoğlu G., Cabi E., Determination of Polychlorinated Biphenils in the Soil, Atmospheric Deposition and Bioindicator Samples in the Meric-Ergene River Basin, Turkey, *Acta Scientifica Malaysia* (ASM), DOI: 10.26480/asm.01.2017.11.13.

İstanbulluoğlu H., Tekbaş Ö., Kalıcı Organik Kirleticiler, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 2013, **70**(3), 163-174.

Karamanoğlu K., Türkiye'nin Önemli Liken Türleri, *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 1971, **1**(1), 053-075.

Katsoyiannis A.,Terzi E., Cai Q.Y., Discussion: On The Use of PAH Molecular Diagnostic Ratios in Sewage Sludge for The Understanding of the PAH Sources, *Chemosphere*, 2007, **69**, 1337-1339.

Kaya E., Spatial and Seasonal Variaiıon of Ambient Air Polychlorınated Biphenyl (PCB) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentrations in Aliaga Industrial Region, Master of Science, Dokuz Eylül Universtiy, Graduate School of Natural and Applied, Izmir, 2012, 328343.

Keskin F., Kaya S., Et ve Ürünlerinin Pişirilmesi Sonrasında Oluşan Zararlı Maddeler: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, *Türk Veteriner Hekimleri Birliği Dergisi*, 2008, **8**(3-4), 74-85.

Kim K., Hirai Y., Kato M., Urano K., Masunaga S., Detailed PCB Congener Patterns in Incineratör Flue Gas and Commercial PCB Formulations (Kanechlor), *Chemosphere*, 2004, **55**, 539-553.

Kuzu S., Kentsel Atmosferde PCB Konsantrasyonlarının Gaz ile Partiküllerde Fraksiyonel Değişiminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 41967.

Lee R., Coleman P., Jones J., Jones K., Lohmann R., Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 From the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K., *Department of Environmental Science*, 2005, **39**, 1436-1447.

Milli Eğitim Bakanlığı, Aile ve Tüketici Hizmetleri, Hava Kirliliğine Etki Eden Kaynaklar, Ankara, 2012, 850CK0062.

Oğulmuş R., Bursa Topraklarındaki Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Bölgesel ve Mevsimsel Değişimleri, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2012, 307013.

Oliveria C., Martins N., Tavares J., Pio C., Cerqueria M., Matos M., Silva H., Oliveria C., Filomena C., Size Distribution of Polycylic Aromatic Hydrocarbons in an Roadway Tunnel in Lisbon, Portugal, *Chemosphere*, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.01.011.

Ozbay B., Keskin GA., Dogruparmak SC., Ayberk S., Predicting Tropospheric Ozone Concentrations in Different Temporal Scales by Using Multilayer Perceptron Models, *Ecol Inform*, 2011, **6**, 242–247.

Özdemir A., Hava Kirliliği ve Likenler, *Ekoloji*, 1992, **3**, 18-21.

Park S.S., Kim Y.J., Kang C.H., Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**, 2917-2924.

Ruzickova R., Klanova J., Gupr P., Lammel G., Holoubek I, An Assessment of Air-Soil Exchange of Polychlorinated Biphenyls and Organochhlorine Pesticides Across Central and Southern Europe, *Environmental Science and Technology*, 2008, ***42***, 179-185.

Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıha Merkezi Başkanlığı ve Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örnekleme Kriterleri, Ocak 2001, ISBN 975-590-032-2.

Salihoglu G., Salihoglu N. K., Aksoy E., Taşdemir Y., Spatial and Temporal Distribution of Polychlorinated Biphenyl (PCB) Concentrations in Soils of an Industrialized City in Turkey, *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**, 724732.

Saral A., Hava Kirliliği Nedir, Ülkemizdeki Durumdan Kesitler, *Bilim ve Aklın Aydınlığında Eğitim*, 2011, **135**, 34-41

Solak S., Fatih Ormanlarının Likenleri, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2016, 430341.

Sojinu S., Wangc 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*, 2010, **174**, 641-647.

Tufan-Çetin Ö., Sümbül H., Hava Kirliliğinin Belirlenmesinde Likenlerin Kullanımı, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2010, **2**, 73-85.

URL-1: http://www.kocaeli.bel.tr (Ziyaret tarihi:05.06.2019).

URL-2: https://kosano.org.tr/ (Ziyaret tarihi:07.06.2019).

URL-3: http://www.cografya.gen.tr (Ziyaret tarihi:05.06.2019).

URL-4: www.bacagazi.org (Ziyaret Tarihi:05.06.2018).

URL-5: www.shakk.sakarya.edu.tr (Ziyaret tarihi:05.05.2017).

URL-6: https://slideplayer.biz.tr (Ziyaret tarihi:17.0632017).

URL-7: http://www.biyolojidefteri.com (Ziyaret tarihi:12.06.2017).

URL-8: http://www.kocaelikulturturizm.gov.tr (Ziyaret tarihi:10.06.2019).

URL-9: http://www.kocaeli.gov.tr (Ziyaret tarihi:12.06.2019).

Van der Wat L., Forbes P.B.C., Lichens as Biomonitors for Organic Air Pollutants, *Trends in Analytical Chemistry*, 2015, **64**, 165-172.

Yılmaz A., Türkiye Kıyılarında Tersane ve Marina Faaliyetlerinden Kaynaklanan Organik Kirletici Seviyelerinin Pasif Örnekleyiciler Yardımıyla Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014, 349806.

Yolcubal İ., Doğrul A., Hava Kirliliği İzlenmesinde Likenlerin Kullanımı: Kocaeli İli Örneği, *Mavi Gezegen*, 2009, **14**, 58-63.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S., PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition, *Organic Geochemistry*, 2002, **33**, 489-515.

Zhu N., Schramm K., Wang T., Henkelmann B., Fu J., Gao Y., Wang Y., Jiang G., Lichen, Moss and Soil in Resolving the Occurrence of Semi-Volatile Organic Compounds on the Southeastern Tibetan Plateau Chine, *Science of the Total Environment*, 2015, 518-519.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Bayrak K., Aslan-Kılavuz S., Investigation of Spatial Distribution of Atmospheric PCB Levels in Kocaeli, *3. International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE),* Çeşme, 24-27 Nisan 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2011 yılında başladığı Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında mezun oldu. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.