

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BROMLU DİFENİL ETERLERİN (PBDEler) DİLOVASI
TOPRAĞINDA İNCELENMESİ

ELİF SAZAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BROMLU DİFENİL ETERLERİN
(PBDEler) DİLOVASI TOPRAĞINDA
İNCELENMESİ

ELİF SAZAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. BANU ÇETİN

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF BROMINATED
DIPHENYL ETHERS (PBDEs) IN SOIL OF
DILOVASI**

ELİF SAZAK
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
DOÇ. DR. BANU ÇETİN

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/12/2018 tarih ve 2018/63 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/01/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ELİF SAZAK'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Banu ÇETİN

B. Çetin

ÜYE

: Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

Pınar Ergenekon

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Mihriban CİVAN

Mihriban Civan

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada, yoğun sanayi bölgelerinden biri olan Dilovası ilçesinden, 115Y366 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında toplanan toprak örneklerinde bromlu difenil eterlerin (PBDElerin) zamansal ve mekânsal değişimleri incelenmiş ve bu kirleticilerin muhtemel kaynakları belirlenmiştir. Projede her ay 23 farklı noktadan toprak örnekleri alınmıştır. Bir yıl süreyle örnekleme devam etmiş ve toplamda 276 örnek elde edilmiştir. Toprak örneklerinin özütleme ve analizi sonrasında elde edilen toplam PBDE (Σ PBDE) konsantrasyonu 0,151 ile 286 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında değişmekte olup, ortalama değer ise $14,45 \pm 25,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ (ORT $\pm$ SS) olarak bulunmuştur. BDE-209 en baskın konjener olurken, toplam konsantrasyona katkısı % $81,7 \pm 10,7$ olarak bulunmuştur. Bunu BDE-99 ve BDE-47 takip etmektedir. Bunların katkısı ise sırasıyla % $6,1 \pm 3,9$ ve % $4,6 \pm 3,1$ olarak bulunmuştur. Dilovası toprağında elde edilen PBDE değerleri elektronik çöp depolama ve geri dönüşüm sahalarından elde edilen değerlere göre daha düşük, endüstriyel bölgelerden elde edilen değerlerle benzer ya da daha yüksek ve kentsel bölgelerden elde edilen değerlere göre çok yüksek bulunmuştur. Pozitif Matriks Faktörizasyonu (PMF) kullanılarak yapılan kaynak belirleme çalışmasında PBDEler için 3 farklı faktör belirlenmiştir. Yüksek oranda BDE-209 içeren ilk faktörün katkısı %73,8, sırasıyla ikinci ve üçüncü faktörlerin katkısı ise %16 ve 10,2 olarak bulunmuş olup ikinci faktörde daha hafif konjenerler ve son faktörde ise BDE-183 baskındır. Bu sonuçlara göre birinci kaynak demir-çelik fabrikaları ve metalürjik prosesler gibi endüstriyel faaliyetler ile trafiktir. İkinci kaynak endüstriyel emisyonlar ve yerleşim bölgelerinde bilgisayar ve TV'ler gibi elektronik ekipmanlar içeren iç ortamlardır. Son kaynak ise plastiklerin kullanımı ve geri dönüşümünden kaynaklanan emisyonlar olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bromlu difenil eterlerler (PBDEler), Pozitif Matriks faktörizasyonu (PMF), Dilovası, Kaynak Belirleme.

SUMMARY

In this study, temporal and spatial variations of PBDEs were investigated and their possible sources were determined in soil samples which were obtained under the previous TUBITAK Project No. 115Y366 from highly industrialized region of Turkey, Dilovasi. In that project, soil samples were collected monthly for 23 sampling sites for a whole year and totally 276 soil samples were obtained. After extraction and analysis, the total PBDE concentrations (Σ_8 PBDE) were found to be between 0.15 and 286 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and the overall average concentration was found to be $14.45 \pm 25.07 \mu\text{g kg}^{-1}$ (AVG $\pm$ SD). BDE-209 was the major congener with an average contribution of $81.7 \pm 10.7 \%$. BDE-99 and -47 were the following dominating congeners with the contributions of $6.1 \pm 3.9 \%$ and $4.6 \pm 3.1 \%$, respectively. Compared to other studies throughout the world, the PBDE concentrations obtained in Dilovasi were relatively lower than values obtained from e-waste dumpsites or recycling areas, comparable or higher than values obtained from industrialized regions and significantly higher than those obtained from urban areas. Positive Matrix Factorization (PMF) was also applied to apportion the sources of PBDEs in Dilovasi soil and 3 different factors were obtained. First factor with 73.8% contribution was highly loaded with BDE-209. The contributions of second and third factors were 16 and 10.2 %, and they were highly loaded with penta-BDE technical mixture and BDE-183; respectively. Industrial activities such as iron-steel production and metallurgical processes, and traffic, electronic equipment in residential areas, and plastic recycling were found to be the primary sources of the measured PBDEs in the soil.

Keywords: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), Positive Matrix Factorization (PMF), Dilovasi, Source Apportionment.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Doç. Dr. Banu ÇETİN'e,

ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli lisans hocam Doç.Dr. Fatma ÖZTÜRK'e,

ve desteklerinden dolayı sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. PBDElerin Kimyasal Yapıları ve Özellikleri	3
2.2. PBDElerin Çevresel Etkileri	4
2.3. Toprakta PBDEler	7
2.4. Örnekleme Yeri, Dilovası'nın Özellikleri	8
3. GEREÇ VE YÖNTEM	10
3.1. Örnekleme Noktalarının Belirlenmesi	10
3.2. Örnekleme Dönemi	10
3.3. Örneklemenin Analize Hazırlanması	13
3.4. PBDElerin Analizi	17
3.5. Analizlerde Takip Edilen Kalite Kontrol/Kalite Güvence Prosedürü	19
3.6. Pozitif Matriks Faktörizasyonu (PMF)	19
4. SONUÇLAR ve YORUMLAR	21
4.1. Meteoroloji	21
4.2. PBDE Toprak Konsantrasyonları	22
4.3. PBDE Konsantrasyonlarının Literatürle Kıyaslanması	30
4.4. PBDElerin Muhtemel Kaynakları	32
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	46

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
µg	: Mikrogram
µl	: Mikrolitre
g	: Gram
kg	: Kilogram
ml	: Mililitre
pg	: Pikogram
BDE	: Bromlu Difenil Eter
GC	: Gaz Kromatografi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
KG	: Kalite Güvence
KK	: Kalite Kontrol
MS	: Kütle Spektrometresi
OCP	: Organo Klorlu Pestisitler
OM	: Organik Madde
Ort	: Ortalama
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
PBDE	: Çok bromlu difenil eterler
PCB	: Çok Klorlu Bifeniller
PMF	: Pozitif Matriks Faktörizasyonu
SS	: Standart Sapma

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: PBDElerin kimyasal yapıları.	3
3.1: Örnekleme noktaları.	11
3.2: a) Toplanan örnekler, b) Elenen örnekler.	13
3.3: Örneklerin ultrasonik banyoda özütlenmesi.	14
3.4: Nem ve organik madde içeriği belirlenecek örnekler.	15
3.5: Kolondan geçirilerek temizlenen örnekler.	16
3.6: Örneklerin hacimlerinin azot gazı ile 1 ml'ye düşürülmesi.	17
3.7: PBDE kalibrasyon standardı için elde edilen GC/MS kromatogramı	18
3.8: Seçilen bir örnek için elde edilen GC/MS kromatogramı	18
4.1: Çalışma süresince elde edilen rüzgâr hızlarının mevsimsel olarak sıklığı ve yönleri.	21
4.2: Dilovası toprağında 23 noktada elde edilen toplam PBDE konsantrasyonlarının farklı bölgeler için mevsimsel değişimleri.	24
4.3: Dilovası toprağında 23 noktada elde edilen toplam PBDE konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.	24
4.4: Toplam PBDE konsantrasyonlarının kış mevsimi için mekânsal dağılımları.	26
4.5: Toplam PBDE konsantrasyonlarının ilkbahar mevsimi için mekânsal dağılımları.	27
4.6: Toplam PBDE konsantrasyonlarının yaz mevsimi için mekânsal dağılımları.	28
4.7: Toplam PBDE konsantrasyonlarının sonbahar mevsimi için mekânsal dağılımları.	29
4.8: a) Dilovası toprağındaki PBDElerin birinci faktör (F1) için konsantrasyon profili, b) Dilovası toprağındaki PBDElerin birinci faktör (F1) için tür profili.	33
4.9: a) Dilovası toprağındaki PBDElerin ikinci faktör (F2) için konsantrasyon profili, b) Dilovası toprağındaki PBDElerin ikinci faktör (F2) için tür profili.	35

4.10:	a) Dilovası toprağındaki PBDElerin üçüncü faktör (F3) için konsantrasyon profili, b) Dilovası toprağındaki PBDElerin üçüncü faktör (F3) için tür profili.	36
4.11:	PMF sonucu elde edilen birinci faktörün mekânsal değişimi ($\mu\text{g kg}^{-1}$).	37
4.12:	PMF sonucu elde edilen ikinci faktörün mekânsal değişimi ($\mu\text{g kg}^{-1}$).	38
4.13:	PMF sonucu elde edilen üçüncü faktörün mekânsal değişimi ($\mu\text{g kg}^{-1}$).	39

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bazı PBDE konjenerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	4
2.2: Elektrikli ve elektronik eşya kategorileri.	6
2.3: Difenileter, oktabromo türevlerinin kısıtlama şartları.	7
3.1: Örnekleme noktalarının koordinatları.	12
4.1: Mevsimlere göre ortalama sıcaklık değerleri.	22
4.2: Her bir PBDE için konsantrasyonların istatistiksel değerlendirilmesi ve toplam konsantrasyona olan katkıları.	23
4.3: PBDE konsantrasyonunun ($\mu\text{g kg}^{-1}$) literatürle kıyaslanması.	31
4.4: PBDEler ve OM% arasında Spearman korelasyon katsayısı.	32

1. GİRİŞ

Toprak, kirleticiler için çok önemli bir rezervuar olduğu için toprak kirliliği tüm canlıları etkileyen kritik bir faktördür. Ayrıca toprak, kirletici emisyonlar için ikincil bir kaynak gibi davranabilir ve hava-toprak arakesitinde dağılım yoluyla hava kirliliği problemine katkıda bulunabilir. Dolayısıyla, toprak kirliliğinin boyutuna bakarak o bölgedeki hava kirliliği hakkında yorum yapmak mümkündür. Solunan, yutulan ya da temas edilen kirlenmiş toprak; maruz kalan insanın yaşı, kirletici türü vb. birçok faktöre bağlı olarak ciddi sağlık problemlerine yol açabilir. Toprakla daha yakın temasta oldukları için, çocuklar büyüklere göre daha fazla risk altındadır. Özellikle Dilovası gibi yoğun sanayi bölgesinde yaşayan çocuklar için riskin boyutları daha büyük olabilmektedir.

Dilovası, Marmara Denizi kıyısında Türkiye'nin kuzeybatısında bulunan Kocaeli'ne bağlı bir ilçedir. İlçe 125 km² alana sahip, nüfusu 50.000'den fazladır ve çanak benzeri bir yapının ortasına kurulmuştur.

Bölgede kâğıt, kimya, metalürji, plastik, rafine petrol ürünleri vb. birçok alanda faaliyet gösteren endüstriyel kuruluşlar mevcuttur. Bu endüstriyel kuruluşlar, yerleşim yerlerinin arasında yer aldığı için bölgede çok ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Son zamanlarda, Cetin ve arkadaşları özellikle çok klorlu bifeniller (PCBler) açısından bölgenin çok ciddi risk altında olduğunu rapor etmişlerdir [Cetin et al., 2018]. Dolayısıyla, PCBlerle benzer özelliğe sahip ve de benzer kaynaklardan salındığı bilinen çok bromlu difenil eterlerin (PBDElerin) de bölge için önemli bir sorun olabileceği yorumunu yapmışlardır.

PBDEler alev geciktiriciler olarak bilinen kalıcı ve endokrin bozucu kimyasallardır. Ürünlere kimyasal olarak bağlanmadıkları ve katkı maddesi olarak eklendikleri için, bu ürünlerin kullanımı, depolanması ve bertarafı sırasında çok kolay çevreye salınmaktadırlar. Atmosferik çökelme ile de toprak, sediment gibi yüzeylerde depolanmaktadırlar [Cetin et al. 2007a], [Cetin, 2014]. Lipofilik özelliklerinden dolayı, toprakta birikme ve uzun süre kalıcı olma özelliğindedirler [Andrade et al., 2010]. Düşük molekül ağırlıklı BDE-47 ve BDE-99 gibi konjenerler daha toksik olarak bilinse de [Darnerud, 2003], BDE-209 gibi ağır konjenerlerin daha düşük bromlu ve çevresel olarak daha zararlı konjenerlere indirgendikleri rapor edilmiştir [Ahn et al., 2006].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmanın amacı, yoğun sanayi bölgesinden toplanan toprak örneklerinde PBDElerin zamansal ve mekânsal değişimlerinin incelenmesi ve bu kirleticilerin muhtemel kaynaklarının belirlenmesidir. Bu amaç doğrultusunda, 115Y366 No'lu proje kapsamında Dilovası ilçesinden her ay 23 farklı noktadan toplanan toprak örnekleri kullanılmıştır. Bu proje kapsamında bir yıl süreyle örnekleme devam etmiş ve toplamda 276 (12 x 23) örnek elde edilmiştir.

Toprak, PCB ve PBDE gibi kalıcı organik bileşikler için yüksek depolama kapasitesine sahiptir. Atmosferden kuru ve yağ çökme yoluyla veya direkt olarak bu maddeleri içeren atıklarla topraklar kirlenmektedir. Bu çalışmada, çevresel ortamlarda en çok rastlanan 8 adet PBDE konjeneri (BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 ve BDE-209) incelenmiştir.

Daha önce bu bölgede PBDE'lerle ilgili kapsamlı bir çalışma yapılmamıştır. Yapılan bu çalışma bu konudaki eksikliği gidereceği için de ayrı bir önem kazanmaktadır.

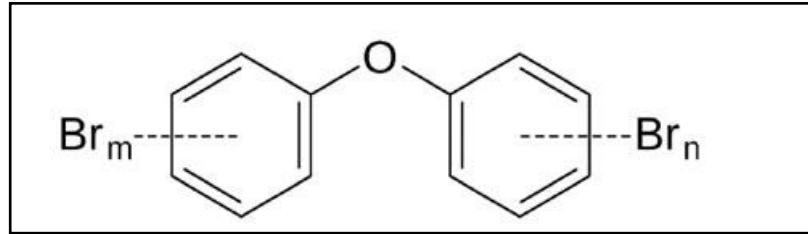
Bu çalışmada PBDElerin yapısı, özellikleri, çevresel etkileri hakkında bilgiler verilmiş; toprakta yapılan çalışmalar incelenmiş ve Dilovası'nın genel özellikleri anlatılmıştır. Örnekleme yerleri, yöntemleri, analize hazırlık ve analiz yöntemleri anlatılmış, sonuçlar detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. PBDElerin Kimyasal Yapıları ve Özellikleri

PBDEler tipik olarak alev geciktiriciler grubundadır. Alev geciktiriciler kullanımlarına göre reaktif ya da katkı şeklinde olabilirler. PBDEler katkı tipi alev geciktiriciler grubundan olup kimyasal bağla bağlanmak yerine katkı olarak bir maddeye eklenirler. Dolayısıyla kullanımları sırasında kolay bir şekilde çevresel ortama karışabilirler [Hyötylainen and Hartonen, 2002].

Daha çok plastik, tekstil ve elektronik eşyalarda kullanılırlar. Kimyasal formülleri Şekil 2.1’de gösterilmiş olup buradaki m ve n aromatik halkaya bağlanmış olan brom atomları sayısını göstermektedir. Bunların toplamı en fazla 10 olabilir, yani bir PBDE molekülü 1 ile 10 arasında brom içerebilir. Bu şekilde farklı sayı ve biçimde aromatik halkaya brom bağlanması sonucu konjener denilen 209 farklı PBDE meydana gelmektedir. Bunların çevresel ortamlarda en fazla görünenleri BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 ve BDE-209 konjenerleridir.



Şekil 2.1: PBDElerin kimyasal yapıları.

Düşük suda çözünürlükleri ve buhar basınçları ve yüksek oktanol-hava ($\log K_{OA}$) ve oktanol-su dağılım katsayılarından ($\log K_{OW}$) dolayı toprak, sediment, partikül maddeler gibi katı yüzeylerde birikme eğilimleri yüksektir. PBDEler 3 farklı teknik karışım olarak piyasada bulunmaktadır: penta-BDE, okta-BDE ve deka-BDE. Bazı PBDE konjenerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı PBDE konjenerlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Konjener ¹	Buhar Basıncı (mm Hg) ²	Çözünürlük (µg/L) ²	Henry Katsayısı (Pa.m ³ /mol) ³	Log K _{OW}	Log K _{OA}
BDE-28	1.64*10 ⁻⁵	70	4.83	5.80 ⁴ , 5.94 ⁵	9.50 ⁴
BDE-47	1.40 * 10 ⁻⁶	15	0.853	6.39 ⁴ , 6.81 ⁵	10.44 ⁴ ,10.53 ⁵
BDE-99	1.32 * 10 ⁻⁷	9	0.237	6.76 ⁴ , 7.32 ⁵	11.26 ⁴ ,11.31 ⁵
BDE-100	2.15 * 10 ⁻⁷	40	0.595	7.24 ⁵	11.02 ⁴ ,11.13 ⁵
BDE-153	1.57 * 10 ⁻⁸	1	0.075	7.08 ⁴ , 7.90 ⁵	11.89 ⁴ ,11.82 ⁵
BDE-154	2.85 * 10 ⁻⁸	1	0.255	7.82 ⁵	11.92 ⁵
BDE-183	3.51 * 10 ⁻⁹	2	0.0074 ²	8.27 ⁵	11.96 ⁵
BDE-209	-	<1	0.043	10.33 ⁶	15.73 ⁷ ,15.11 ⁸

¹ 2,4,4'-tribromodifenil eter (BDE 28), 2,2',4,4'-tetrabromodifenil eter (BDE 47), 2,2',4,4',5-pentabromodifenil eter (BDE 99), 2,2',4,4',6-pentabromodifenil eter (BDE 100), 2,2',4,4',5,5'-hekzabromodifenil eter (BDE 153), 2,2',4,4',5,6'-hekzabromodifenil eter (BDE 154), 2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodifenil eter, dekabromodifenil eter (BDE 209).
² Tittlemier et al., 2002.
³ Cetin and Odabasi, 2005.
⁴ Wania and Dugani, 2003.
⁵ Braekevelt et al., 2003.
⁴ Harner and Shoeib, 2002.
⁵ Braekevelt et al., 2003.
⁶ Braekevelt et al. (2003) referansındaki formül (log K_{OW} = 0.0275Molar hacim - 0.837) kullanılarak hesaplanmıştır.
⁷ Xu et al., 2007.
⁸ Braekevelt et al. (2003) referansındaki K_{OW} değeri ve Cetin and Odabasi (2005) referansındaki H' değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

2.2. PBDElerin Çevresel Etkileri

Çevresel açıdan önemli bir yarı uçucu organik bileşik grubu olan PBDEler yanmayı önleyici olarak televizyonlar, bilgisayarlar gibi elektronik aletler ile tekstil ürünlerinde ve boyalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PBDE'ler bu ürünlerin üretimi ve kullanılması sonucu çevreye atılmaktadır. Bazılarının kanserojen olduğundan şüphelenilen bu toksik bileşikler, hormonal sistem üzerinde de olumsuz etkilere sahiptirler [de Witt, 2002].

PBDEler atmosferde dağılım, kuru ve yağ çökeltme, su-hava arakesitinde taşınım, yüzeysel sulara atıksu deşarjı gibi mekanizmalarla taşınarak hava, toprak ve su gibi çevresel ortamlara ulaşmaktadır. Çevresel ortamlarda kirlenmeye neden olan

ve ekosisteme girerek kalıcı tahribata yol açan bu ekotoksik maddeler, çeşitli yollardan insan sağlığını tehdit etmektedir [Palm et al., 2002]. PBDElerin kaynakları, hava, su, toprak gibi ortamlardaki seviyeleri, bu ortamlardaki davranış ve taşınımları özellikle son on yıl içerisinde araştırma konusu olmuştur. PBDEler hava, yüzeysel sular, yağmur suyu, sediment toprak gibi birçok çevresel ortamda, değişik canlıların dokularında, insanlarda yağ dokusunda ve anne sütünde bulunmuştur. Ölçülen PBDE seviyelerinin zamanla arttığı belirlenmiştir [de Witt, 2002], [Chen et al., 2006], [Cetin and Odabasi, 2007a], [Cetin and Odabasi, 2007b], [Cahil et al., 2007], [Antignac et al.,2009].

Biyoakümülatif yani vücutta uzun süre kalıcı olduklarından, hayvan dokusunda biyolojik birikime neden olurlar. Dolayısıyla et ve balık gibi yağlı hayvan ürünlerini tüketme yoluyla da insanlar kolayca PBDEleri vücutlarına alabilirler. Bu maddeler endokrin sistemine zarar verebilirler ve cenin gelişiminde etkilidir. Öğrenme zorluğu ve davranış bozukluklarına yol açarlar [de Witt, 2002].

Avrupa Birliği, Amerika Birleşik Devletleri ve başka birçok yerde, 2004 (penta-BDE ve okta-BDE) ve 2013 yılında (deka-BDE), insanlarda sağlık problemine sebep olması nedeniyle, PBDE türlerinin kullanılması yasaklanmıştır [Ward et al., 2008; Web 1, 2009; Ravnum et al., 2012; Web 2, 2015].

Çevre ve insan sağlığını kalıcı organik kirleticilerden korumak amacıyla 22 Mayıs 2001 tarihinde Stockholm sözleşmesi imzalanmış ve 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Ülkemiz 23 Mayıs 2001 tarihinde Stockholm sözleşmesini imzalamış ve 12 Ocak 2010 tarihi itibarıyla taraf olmuştur. PBDEler Stockholm Sözleşmesinde yer alan kimyasallar arasındadır. Bu sözleşme ile taraf ülkeler PBDE'ler dahil 12 kalıcı organik kirleticinin çevredeki miktarını azaltmak, bu maddeleri imha etmek ve kaynaklarını sınırlamak hususlarında ortak karar almıştır [Web 3, 2008].

Ancak yasak öncesi üretilmiş ürünlerden PBDE'lerin salınımı devam etmektedir. Türkiye'de PBDE üretimi olmamış fakat PBDE içeren ürünler Stokholm sözleşmesine taraf olunmadan önce ithal edilmiştir [Web 4, 2014].

22.05.2012 tarih ve 28300 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren Atık Elektrikli Ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği'nde belirtildiği üzere, 30/5/2009 tarihinden sonra ithal veya imal yoluyla piyasaya sürülen Ek-1/A'da verilen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 10 nolu sınıflara dâhil olan elektrikli ve elektronik eşyalar ile elektrik ampulleri ve evsel amaçlı kullanılan aydınlatma gereçlerinde, Ek-2'de yer

alan istisnalar hariç, PBDEler ve polibromürlü bifeniller (PBB) de dâhil kurşun (Pb), cıva (Hg), artı altı değerlikli krom (Cr⁶⁺) ile kadmiyumun (Cd) bulunması yasaktır [ResGaz 1, 2012]. Ek-1/A Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Elektrikli ve elektronik eşya kategorileri.

	Elektrikli ve elektronik eşya
1	Büyük ev eşyaları
2	Küçük ev aletleri
3	Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları
4	Tüketici ekipmanları
5	Aydınlatma ekipmanları
6	Elektrikli ve elektronik aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere)
7	Oyuncaklar, eğlence ve spor ekipmanları
8	Tıbbi cihazlar
9	İzleme ve kontrol aletleri
10	Otomatlar

Tekstil sektöründe, kullanılan malzemelerin yangın çıkma ya da yayılma riskini en aza indirmek, yani ateşe dirençli hale getirmek için alev geciktiriciler kullanılmaktadır. PBDEler de en sık kullanılan alev geciktirici gruplarından biridir [Web 5, 2008].

23.06.2017 tarih ve 30105 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe giren Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni Ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmeliğin Ek 17’sinde “belirli zararlı maddelerin, karışımların ve eşyaların imalatı, piyasaya arzı ve kullanımı hakkında kısıtlamalar” tablosunda Difenileter, oktabromo türevlerinin kısıtlama şartları yer almaktadır [ResGaz 2, 2017].

Tablo 2.3: Difenileter, oktabromo türevlerinin kısıtlama şartları.

Maddenin, madde grubunun veya karışımın adı	Kısıtlama şartları
Difenileter, oktabromo türevleri $C_{12}H_2Br_8O$	1. Madde olarak veya ağırlıkça % 0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda diğer maddelerin bileşeni olarak veya karışımların içinde piyasaya arz edilemezler veya kullanılamazlar. 2. Eşyalar veya onların alev geciktirici bölümleri bu maddeyi ağırlıkça % 0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda içeriyorlarsa piyasaya arz edilemezler. 3. İkinci paragraf, istisnai olarak; - 31/12/2018'den önce kullanımda olan eşyalara, - 22/5/2012 tarihli ve 28300 sayılı Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği kapsamında olan elektrikli ve elektronik ekipmanlara uygulanmaz.

2.3. Toprakta PBDEler

Toprak, çevrede uzun süre kalabilen PBDEler için yüksek depolama kapasitesine sahiptir ve topraktaki yarı ömürleri yıllar ile on yıllar arasında değişmektedir [Jones and Voogt, 1999].

PBDEler toprak ortamına girdiğinde yer altı sularına sızma, biyolojik olarak bozunma, havaya buharlaşma, toprağın katı kısmına tutunma ve diğer canlı organizmalara geçme gibi farklı taşınım karakterlerine sahiptirler [Reid et al., 2000]. Çeşitli çalışmalarda topraktaki PBDElerin besin zincirine geçtikleri bulunmuştur [Mattina et al., 2003]. Sonuç olarak PBDElerin suyu sevmeyen yağı seven karakterleri ve toprakta uzun süre kalabilmeleri, canlı organizmalarda birikimlerine ve besin zincirine dâhil olmalarına yol açmaktadır.

Literatürde toprakla kirliliği ile ilgili polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHlar), PCBler, organo klorlu pestisitler (OCPlar) üzerine pek çok çalışma vardır [Banerjee and Gray, 1997], [Cetin, 2016], [Hippelein and McLachlan, 1998], [Kieron et al., 2005], [Ruzikova et al., 2008]. Ancak PBDEler'le ilgili çalışmalar son yıllarda

ağırlık kazanmaya başlamıştır [Luo et al., 2009], [Cetin and Odabasi, 2007a], [Cetin and Odabasi, 2007b], [Cetin, 2014], [Harrad and Hunter, 2007].

İzmir, Aliağa'da yaptıkları çalışmada demir-çelik fabrikalarının civarındaki toprak ve fabrikanın filtre tozu örneklerini incelemişler ve çok yüksek PBDE konsantrasyonları elde etmişlerdir. Bu sonuç hurda demir kullanılan demir çelik fabrikalarının ciddi bir PBDE kaynağı olduğunu ispatlamaktadır. Dilovası beldesinde çok çeşitli sanayi kuruluşları mevcuttur ve bunların atıkları bir şekilde çevreye bırakılmakta ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bölgede daha önce 49 noktada alınan toprak örneklerinde PBDEler, PCB, PAH ve poliklorlu naftalinler (PCN) üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir [Cetin, 2014], [Cetin, 2016]. İncelenen PBDE konsantrasyonları organize sanayi bölgeleri başta olmak üzere endüstriyel alanlarda yüksek bulunmuştur. Toprak konsantrasyonunun hava kirliliğinin bir göstergesi olduğu düşünülürse bölgede PBDEler açısından ciddi seviyelerde hava kirliliği olabileceği sonucuna varılmıştır. Benzer kirlilik potansiyeli olan İzmir, Aliağa'da PBDEler üzerine birçok çalışma mevcuttur [Cetin and Odabasi, 2007a],[Cetin and Odabasi, 2007b], [Cetin and Odabasi, 2008], [Cetin and Odabasi, 2011], [Cetin et al., 2016].

Civan ve Kara, Kocaeli ilinde ev tozlarının PBDEler ve PAHlar açısından incelenmesi üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir [Civan and Kara, 2016]. Ancak Dilovası bölgesi için Cetin, tarafından gerçekleştirilen dışında herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır [Cetin, 2014]. O çalışmada da toprak örnekleri sadece bir defaya mahsus alınmış PBDElerin zamansal değişimleri incelenmemiştir. Bu çalışmada toplam PBDE konsantrasyonu $0,70 - 203 \mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında ve ortalama olarak $26,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yerleşim yerlerinde bulunan yüksek PBDE konsantrasyonu ($162 \mu\text{g kg}^{-1}$) buraların da kirlilikten etkilendiğini kanıtlamaktadır [Cetin, 2014]. Ölçülen bu değerler bölgedeki kirliliğin boyutlarını göz önüne sermektedir.

2.4. Örnekleme Yeri, Dilovası'nın Özellikleri

Dilovası Türkiye'de sanayinin merkezi olan Kocaeli ili sınırları içerisinde. Doğuda Tavşancıl, Hereke ve Körfez beldeleri, Batıda Gebze ilçesi ile çevrili olan bu bölge, ülkenin en önemli endüstriyel yatırımlarına ev sahipliği yapmaktadır. Bulunduğu bölge itibarıyla kimya, petrokimya, gıda ve metal ürünleri üreten birçok

sanayi kuruluşuna ve İstanbul'u Anadolu'ya bağlayan ulaşım ağına (Demiryolu, D100, TEM) ve işlek bir liman bölgesine sahiptir. Bölgenin yerleşim alanlarında yaşayan insanlar sanayi kuruluşları ve ulaşım ağlarındaki faaliyetler sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz emisyonlarından yakın derecede etkilenmektedirler. Diliskelesi'nde yaklaşık 80 adet sanayi kuruluşu bulunmakta, bunun kuzeyindeki TEM otoyolunu D-100 karayolundan ayıran alanda ise yaklaşık 40 adet sanayi kuruluşu faaliyet göstermekte, bölgedeki toplam sanayi kuruluşunun sayısı 170'in üzerinde bulunmaktadır. Bunlarla iç içe durumdaki yerleşim alanları ise yaklaşık 35.000 kişi tarafından ikamet alanı olarak kullanılmakta, gündüz saatlerinde ise bu rakamın 50.000 kişinin üzerine çıktığı bilinmektedir.

1960'lı yıllardan başlayarak, Kocaeli'nde gerçekleşen kontrolsüz ve yoğun endüstrileşmeye ek olarak hızlı nüfus artışı ve kontrolsüz kentselleşme, şehir genelinde hava, su ve toprak kirliliğine neden olmuştur. 1990'lı yılların başından başlayarak ortaya çıkan bu kirliliği azaltmak ve kontrol altına almak için ciddi önlemler alınsa da, bölgede kirlilik seviyesi hala insan ve doğal yaşamı tehdit edecek düzeydedir [Karademir, 2004].

Dilovası'nda son yıllarda gerçekleşen kanserden olan ölümlerin Türkiye ve dünya verilerinden 3 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir [Hamzaoglu et al., 2011]. Ancak daha önce bölgenin hava kalitesini belirlemeye yönelik yapılan çalışmalar partikül maddenin (örneğin metaller) ve gaz fazlı emisyonların (SO_2 , O_3 ve NO_x) inorganik kompozisyonunun açığa çıkartılmasıyla sınırlı kalmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Örneklemeye Noktalarının Belirlenmesi

Dilovası'ndan toplamda 23 noktadan toprak örneği alınmıştır. Bu noktaların 16 tanesi Dilovası merkezinde, 7 tanesi ise civar köyler ve organize sanayi bölgelerindedir. Noktalar belirlenirken, öncelikle örneklerin farklı özelliklerdeki bölgeleri (endüstriyel, trafik, evsel vb.) temsil etmesine dikkat edilmiştir. Örneklemeye noktaları Arc GIS (v. 9.2) programında çizilmiştir. Şekil 3.1'de, her bir noktanın yeri ve çizim programında kullanılan koordinatlar ise Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

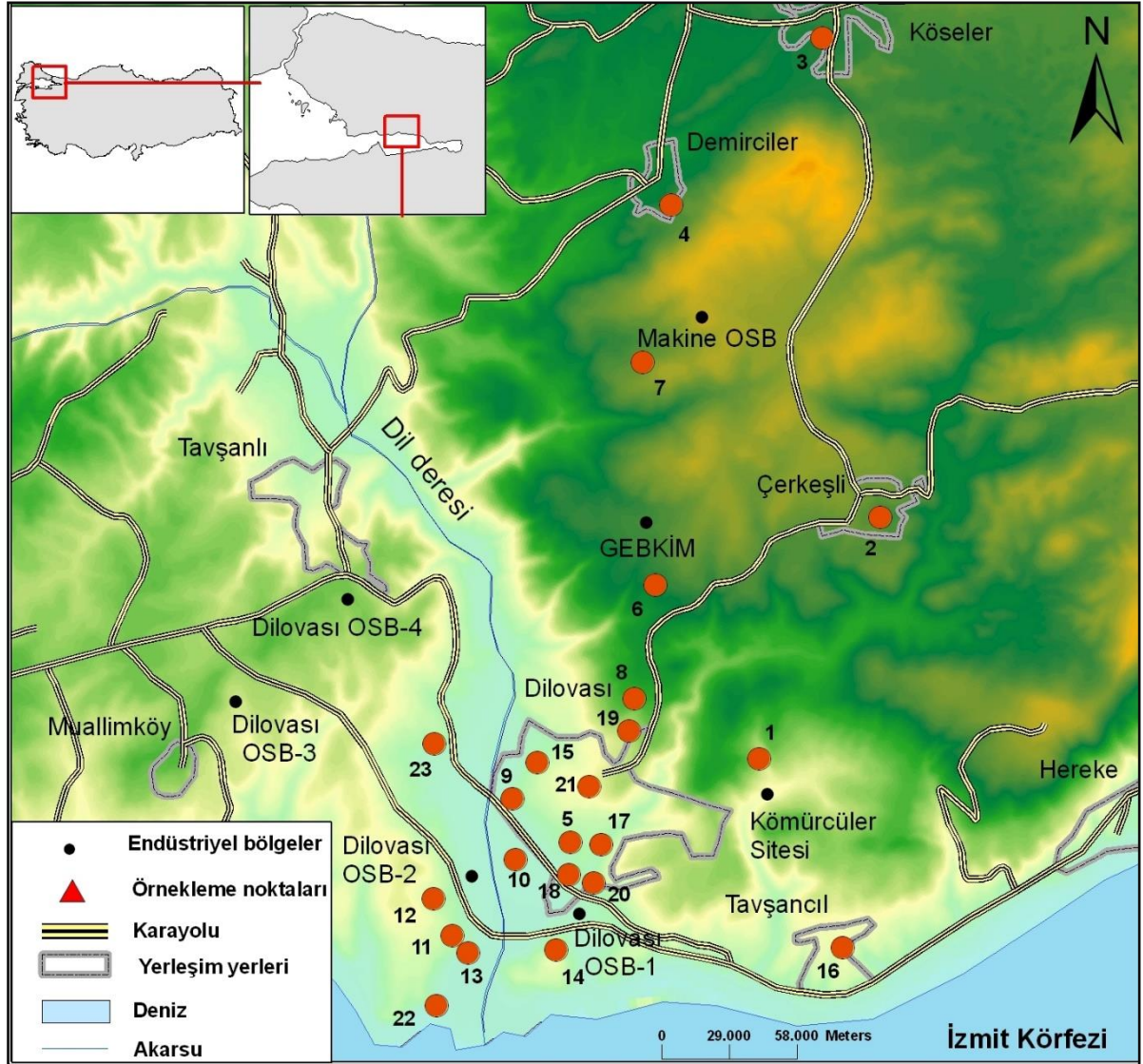
3.2. Örneklemeye Dönemi

Çalışma süresince 12 ay boyunca 23 noktada toplamda 276 tane toprak örneği alınmıştır. Örneklemeye Şubat 2015'de başlamış ve Ocak 2016 tarihinde ise son örnekler toplanmıştır. Örneklemeye noktaları Şekil 3.1'de, her bir noktanın koordinatları ise Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Çalışmada;

- Şubat örnekleme 06.02.2015 tarihinde,
- Mart örnekleme, 13.03.2015 tarihinde,
- Nisan örnekleme, 17.04.2015 tarihinde,
- Mayıs örnekleme, 22.05.2015 tarihinde,
- Haziran örnekleme, 19.06.2015 tarihinde,
- Temmuz örnekleme, 20.07.2015 tarihinde,
- Ağustos örnekleme, 17.08.2015 tarihinde,
- Eylül örnekleme, 17.09.2015 tarihinde,
- Ekim örnekleme, 15.10.2015 tarihinde,
- Kasım örnekleme, 19.11.2015 tarihinde,
- Aralık örnekleme, 17.12.2015 tarihinde,
- Ocak örnekleme ise 14.01.2016 tarihinde

gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: Örnekleme noktaları.

Tablo 3.1: Örnekleme noktalarının koordinatları.

Nokta No	Nokta İsimleri	Koordinatlar	
		X	Y
1	Kömürcüler OSB	40.795833	29.565278
2	Çerkeşli Köyü	40.815556	29.581944
3	Köseler Köyü	40.861667	29.576389
4	Demirciler Köyü	40.846111	29.556667
5	Dilovası Belediyesi	40.785278	29.541667
6	GEBKİM	40.809722	29.553333
7	Makine OSB	40.831111	29.552500
8	Belediye Garajı	40.798889	29.550278
9	Mimar Sinan Mah.	40.789167	29.533056
10	Cumhuriyet Mah.	40.783889	29.536944
11	Diliskelesi Mah.	40.776667	29.526389
12	710. sok	40.780278	29.524167
13	Şehitlik	40.775000	29.528333
14	Fatih Mah.	40.775000	29.539444
15	545 sok.	40.793056	29.537778
16	Tavşancıl	40.774444	29.575556
17	Kayapınar Mah.	40.785000	29.545556
18	Orhangazi Mah.	40.782190	29.541281
19	Hız. Hamza Camii	40.795833	29.549444
20	Solventaş İO.	40.782222	29.542222
21	Fatih Camii	40.790556	29.544167
22	Park Bahçeler Müd.	40.770000	29.524167
23	Yeni Yıldız	40.794444	29.526389

3.3. Örneklerin Analize Hazırlanması

Yer yüzeyinin en fazla 10 cm altını kapsayacak şekilde yüzeysel toprak numuneleri alınmış, daha önceden aseton-hegzan ile yıkanmış alüminyum folyoya sarılarak bir poşete yerleştirilmiş, etiketlenmiş ve toplanan örnekler analiz yapılana kadar -4°C de saklanmıştır. Her bir örnekleme noktasından en az 5 tane olacak şekilde yaklaşık 1 kg toprak örneği toplanmıştır. Toprak örneği Şekil 3.2.a)'da verilmiştir [Yurdakul, 2018]. Toplanan bu örnekler analiz için birleştirilerek kompozit bir numune oluşturulmuştur.

Örnekler özütleme işleminden önce yaprak vs. gibi organik kırıntılardan arındırmak için 0,5 mm gözenek çaplı bir elekten geçirilmiştir. Elekten geçirilmiş olan toprak örneği Şekil 3.2.b)'de görülmektedir [Yurdakul, 2018].



Şekil 3.2: a) Toplanan örnekler, b) Elenen örnekler.

Toprak örneğinden 5 gr tartılarak 30 ml aseton: hegzan (1:1) karışımı ile bir gece bekletilmiştir. Sonrasında 60 dakika süre ile Şekil 3.3'de görülen ultrasonik banyoda tek aşamalı olarak özütlenmiştir [Yurdakul, 2018]. Tüm örneklere özütleme işleminden önce geri dönüşüm verimini bulmak için BDE -77 ve C¹³-BDE-209 Surrogate Standartları (Wellington Laboratories, Inc., Canada) eklenmiştir.



Şekil 3.3: Örneklerin ultrasonik banyoda özütlenmesi

Toplanan her örnekten 30 gr alınarak örneklerin 24 saat 103°C’de etüvde tutulmasıyla örneklerin önceki ve sonraki ağırlıklarını kullanarak nem miktarı, kül fırınında 4 saat boyunca 600 °C de tutulmasıyla oluşan kütle kaybından da örneklerin organik madde içerikleri belirlenmiştir. Nem ve organik madde içeriği belirlenecek örnekler Şekil 3.4’de verilmiştir [Yurdakul, 2018].



Şekil 3.4: Nem ve organik madde içeriği belirlenecek örnekler.

Kalite Kontrol (KK) / Kalite Güvence (KG) açısından kullanılan cam malzemeden ve kimyasallardan kaynaklı olası kirlilikler belli aralıklarla kontrol edilmiş ve çözücü şahitlerde analiz edilmiştir.

Özütlenen örnekler dönel buharlaştırıcı kullanılarak hacmi 5 ml'ye azaltılmış ve hegzan ilave edilerek çözücü değişimi yapılmıştır. Daha sonra hacim yüksek saflıkta azot gazı kullanılarak 2 ml'ye düşürülmüştür. Alümina - silisik asit kolonundan geçirilen örnekler burada temizlenip fraksiyonlara ayrılmıştır. Bunun için % 4,5 deiyonize su ile deaktive olmuş 3 gr silisik asit, %6 deiyonize su ile deaktive olmuş 2 gr alümina kullanılmıştır. Sırasıyla temizleme kolonuna cam yünü, silisik asit, alümina ve mevcut nemi tutması için sodyum sülfat konulmuştur. Kolondan geçirilerek temizlenen örnekler Şekil 3.5'de verilmiştir [Yurdakul, 2018].

Kolon önce 20 ml diklorometan ile sonra 20 ml petrolyum eteri ile yıkanmış, sonrasında 2 ml örnek ilave edilmiştir. Bu aşamadan sonra 40 ml'lik amber renkli teflon kapaklı küçük şişeler kolonun altına konularak 35ml petrolyum eteri ile PBDEler toplanmıştır. Nihai örneklerin hegzan içerisine toplanması için azotla uçurma sırasında çözücü değişimi işlemi yapılmıştır. Örnek hacmi 5 ml'ye düştüğünde 10 ml hegzan ilave edilmiş ve bu işlem 2 defa tekrarlanmıştır. Şekil

3.6’da görüldüğü şekilde son hacim azot gazı kullanılarak 1 ml’ye düşürülmüş ve örnekler analize hazır hale getirilmiştir [Yurdakul, 2018].

KK) / KG açısından toplamda her örnekleme dönemine ait 3 adet çözücü şahit örnekler de aynı işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5: Kolondan geçirilerek temizlenen örnekler.



Şekil 3.6: Örneklerin hacimlerinin azot gazı ile 1 ml'ye düşürülmesi.

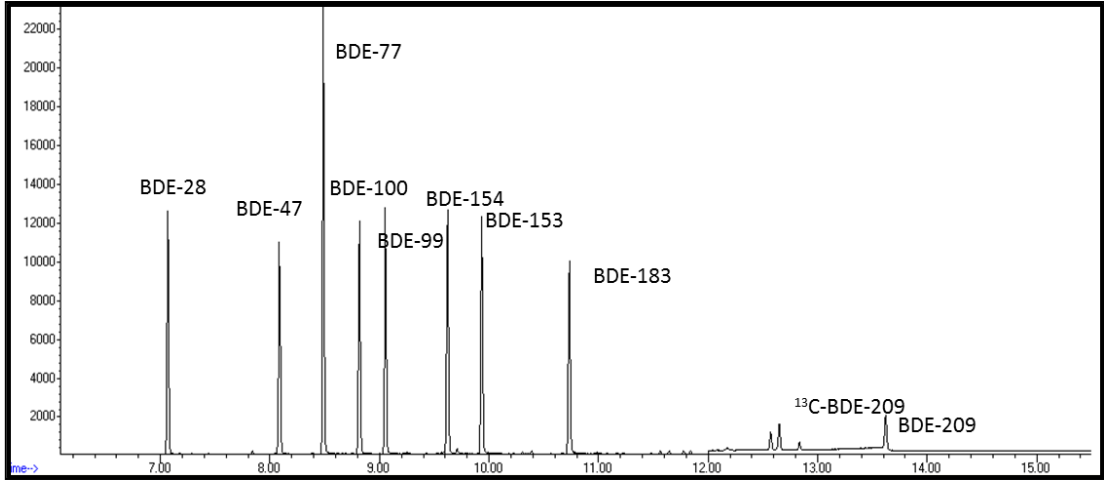
3.4. PBDElerin Analizi

Bu çalışmada Accustandard (USA) marka BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 ve -209 olmak üzere 8 konjener içeren analitik PBDE standart karışımı kullanılmıştır. PBDElerin analizleri, Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde mevcut olan Agilent (6890N) marka gaz kromatografî/kütle spektrometresi (5973 inert MSD) (GC/MS) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

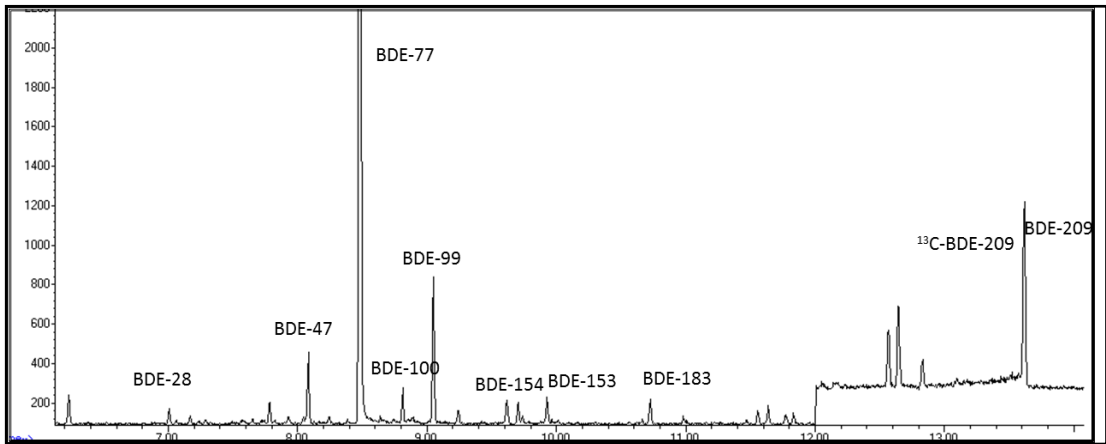
DB5-ms (15 m, 0.25 mm, 0,1 μ m) kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum, reaksiyon (reagent) gazı olarak ise metan kullanılmıştır. Analizler Negatif Kimyasal İyonizasyon (NCI) modunda gerçekleştirilmiştir. Beş farklı konsantrasyonda Accustandard marka kalibrasyon standardı kullanılarak cihaz kalibre edilmiş ve 12 saatte bir kalibrasyon orta değerdeki standart kullanılarak kontrol edilmiştir. Herhangi bir sapma söz konusu olduğunda tekrar kalibrasyon işlemi yapılmıştır.

Analiz sırasında enjektör, iyon kaynağı ve kuadropol sıcaklıkları sırasıyla 230°C, 280°C ve 150 °C olarak set edilmiştir. Başlangıçta fırın sıcaklığı 90°C', daha sonra fırın sıcaklığı 20°C/dak ısıtma oranı ile 340°C'ye çıkarılmıştır.

PBDElerin analizi sırasında kalibrasyon standartları için ve seçilmiş bir örnek için elde edilen GC/MS kromatogramı sırasıyla Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.7: PBDE kalibrasyon standardı için elde edilen GC/MS kromatogramı.



Şekil 3.8: Seçilen bir örnek için elde edilen GC/MS kromatogramı.

3.5. Analizlerde Takip Edilen Kalite Kontrol / Kalite Güvence Prosedürü

Çalışma kapsamında yapılan analizlerin doğruluğu ve örneklerde kullanılan kimyasallardan ve diğer sarf malzemelerden herhangi bir girişimin olup olmadığı yakından takip edilmiştir. Bu amaçla örneklerin özütlenmesi için kullanılan çözücülerin GC grade olmasına özen gösterilerek kimyasallardan kaynaklanabilecek girişimlerin önüne geçilmiştir.

Tüm PBDE bakılacak örnekler özütleme işleminden önce geri dönüşüm verimini bulmak için Surrogate Standard eklenmiştir. Geri dönüşüm verimleri BDE-77 için % 64 ile 96 aralığında, ¹³C-BDE-209 içinse % 65 ile 101 aralığında bulunmuştur. Metot tayin sınırı “ortalama şahit değeri+ 3 standart sapma” formülüyle hesaplanmış ve 0,6-3,3 µg kg⁻¹ aralığında bulunmuştur. Enstrümantal tayin sınırları ise, 1 µl enjeksiyon için 0,05pg (BDE-28) ile 0,35 pg (BDE-209) aralığında bulunmuştur.

3.6. Pozitif Matriks Faktörizasyonu (PMF)

PMF modeli, [Paatero and Tapper, 1994] tarafından geliştirilmiş olup, uygulanmasına yönelik literatürde birçok kaynağa ulaşmak mümkündür [Han et al., 2006], [Yuan et al., 2006], [Ozturk et al., 2012], [Ozturk et al., 2013]. PMF ileri bir faktör analiz yöntemi olup prensip olarak en düşük kareler yöntemine (least square methods) dayanmaktadır. Bu yöntemde, toprak örnekleri veri seti ‘n’ satırdan (örnek sayısı) ve ‘m’ sütundan (toprak örneklerinde belirlenen parametre sayısı) oluşacak şekilde bir matriks elde edilir. Daha sonra elde edilen matriks PMF modeli çalıştırılarak iki alt matrikse ayrılır. Bu alt matriksler G (n x p) ve F (p x m) matriksleri olup burada ‘p’ model tarafından belirlenen kaynak sayısını göstermektedir. PMF’in dayandığı matematiksel model, aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi yazılabilir:

$$X = G F + E \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte ‘X’ (n x m) büyüklüğündeki veri setini, G (n x p) kaynak katkısını, F (p x m) kaynak profilini ve ‘E’ ise toprak konsantrasyonunun PMF modeli tarafından açıklanamayan kısmını göstermektedir. PMF modeline girdi olarak toprak

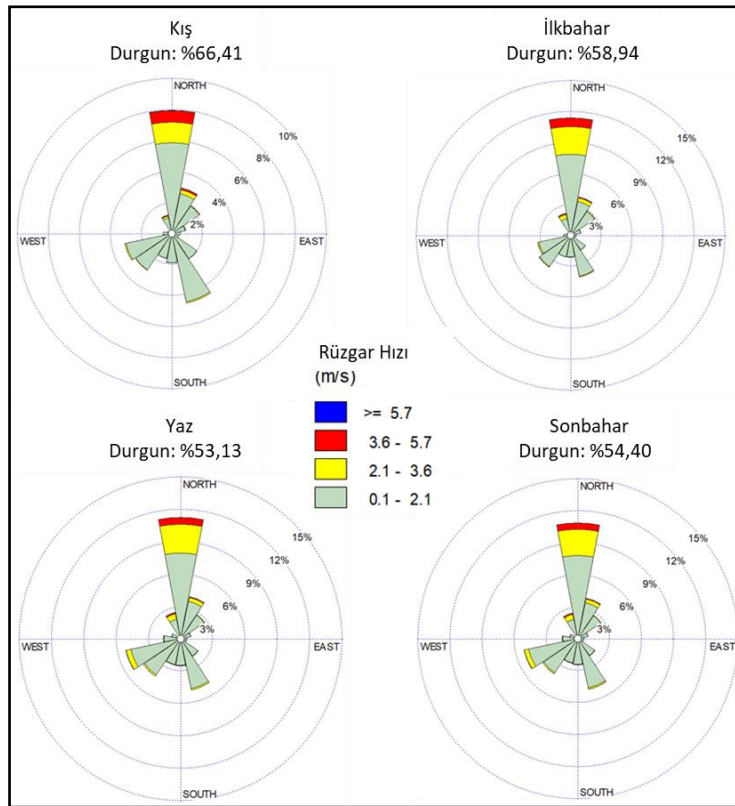
konsantrasyonuna ait veri seti (X) ve belirlenen her bir parametre için hesaplanan analitik belirsizlik girilmelidir.

Bu çalışmada PBDElerin kaynaklarını belirlemek amacıyla USEPA PMF 5.0 modeli kullanılmıştır. Her bir PBDE konsantrasyonuna ait belirsizlik [Polisar et al., 2001] tarafından geliştirilen yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemde tayin sınırının altında kalan değerler için tayin sınırının yarısı kullanılmalıdır. Ancak bu çalışmada tayin sınırının altında kalan örnek olmamıştır. Dolayısıyla, “değer x 0,05 + tayin sınırı” değeri belirsizlik olarak girilmiştir.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1. Meteoroloji

Dilovası Belediyesi'nin bahçesine 5 Şubat 2015 tarihinde yerleştirilen sabit istasyonda yer alan ve 5 Şubat 2015 ile 31 Ocak 2016 tarihleri boyunca çalışan meteoroloji sensöründen temin edilen parametreler incelenmiştir. Çalışma yılı boyunca en yüksek ve en düşük sıcaklık 38,2 °C ve -6,6 °C ile sırasıyla Temmuz (2015) ve Ocak (2016) aylarında ölçülmüştür. Rüzgâr hızının çalışma sırasında durağandan 7,2 m/s değerine kadar çıktığı belirlenmiştir. Mevsimsel olarak çizilen rüzgârgülleri Şekil 4.1' de gösterilmiştir. Çalışma boyunca durağan bir havanın etkili olduğu, bu değerın kış ayında % 66'lara kadar çıktığı tespit edilmiştir. Kuzey yönü hâkim rüzgâr yönü olmakla birlikte istasyondaki en kuvvetli rüzgârların (ortalama rüzgâr hızı) da kuzey yönlü olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1: Çalışma süresince elde edilen rüzgâr hızlarının mevsimsel olarak sıklığı ve yönleri.

Çalışma süresi boyunca Dilovası İlçesi'nde görülen ortalama sıcaklık değerleri Tablo Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Mevsimlere göre ortalama sıcaklık değerleri.

Mevsimler	Ortalama Sıcaklık (°C)
İlkbahar	11,7
Yaz	23,8
Sonbahar	15,2
Kış	6,8

4.2. PBDE Toprak Konsantrasyonları

Dilovası toprağından elde edilen her bir PBDE konjeneri için konsantrasyonların standart sapmaları ile birlikte ortalama değerleri, minimum ve maksimum değerleri Tablo 4.2' de verilmiştir. Ayrıca her konjenerin toplam konsantrasyona olan katkısı da aynı tabloda görülmektedir. Toplam PBDE (Σ_8 PBDE) konsantrasyonu 0,151 ile 286 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında değişmekte olup, ortalama değer ise $14,45 \pm 25,07 \mu\text{g kg}^{-1}$ (ORT $\pm$ SS) olarak bulunmuştur. BDE-209 en baskın konjener olurken, toplam konsantrasyona katkısı % $81,7 \pm 10,7$ olarak bulunmuştur. Bunu BDE-99 ve BDE-47 takip etmektedir. Bunların katkısı ise sırasıyla % $6,1 \pm 3,9$ ve % $4,6 \pm 3,1$ olarak bulunmuştur.

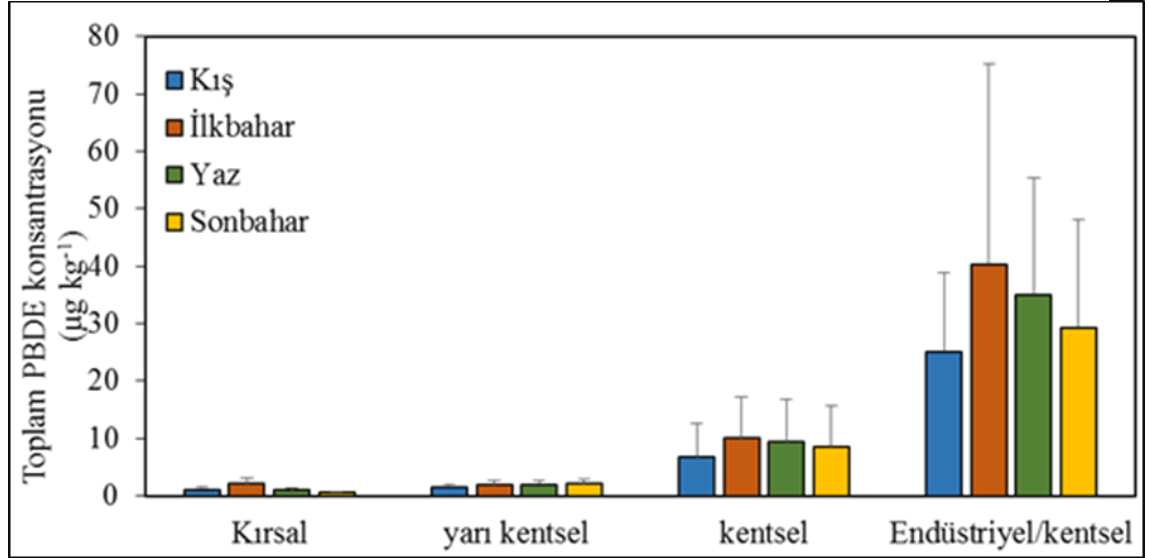
Tablo 4.2: Her bir PBDE için konsantrasyonların istatistiksel değeri ve toplam konsantrasyona olan katkıları.

	Ortalama	Standart Sapma	Minimum	Maksimum
Konsantrasyon ($\mu\text{g kg}^{-1}$)				
BDE-28	0,051	0,074	0,003	0,56
BDE-47	0,401	0,537	0,021	3,39
BDE-100	0,149	0,196	0,007	1,14
BDE-99	0,690	1,080	0,013	9,13
BDE-154	0,135	0,185	0,004	1,16
BDE-153	0,170	0,236	0,006	1,60
BDE-183	0,203	0,301	0,004	2,08
BDE-209	12,65	23,68	0,070	283
$\Sigma_8\text{PBDE}$	14,45	25,07	0,151	286
Katkı (%)				
BDE-28	0,62	0,57	0,01	5,92
BDE-47	4,58	3,05	0,21	21,9
BDE-100	1,70	1,45	0,09	18,2
BDE-99	6,10	3,91	0,27	36,7
BDE-154	1,35	0,80	0,07	6,05
BDE-153	1,80	1,60	0,09	21,6
BDE-183	2,10	1,72	0,12	13,8
BDE-209	81,7	10,7	17,8	99,1

BDE-209'un baskın olarak bulunması, genel olarak BDE-209 konjenerinden oluşan deka-BDE teknik karışımının mevcut kullanımı dışında, bu konjenerin çok yüksek oktanol-hava dağılım katsayısına ($\text{Log } K_{\text{OA}} \sim 15$) sahip olması ile hidrofobik yapıda olması olarak açıklanabilir. Bu da bu konjenerin toprakta birikme eğiliminin daha yüksek olması anlamına gelmektedir [Cetin, 2014], [Cetin and Odabasi, 2007a].

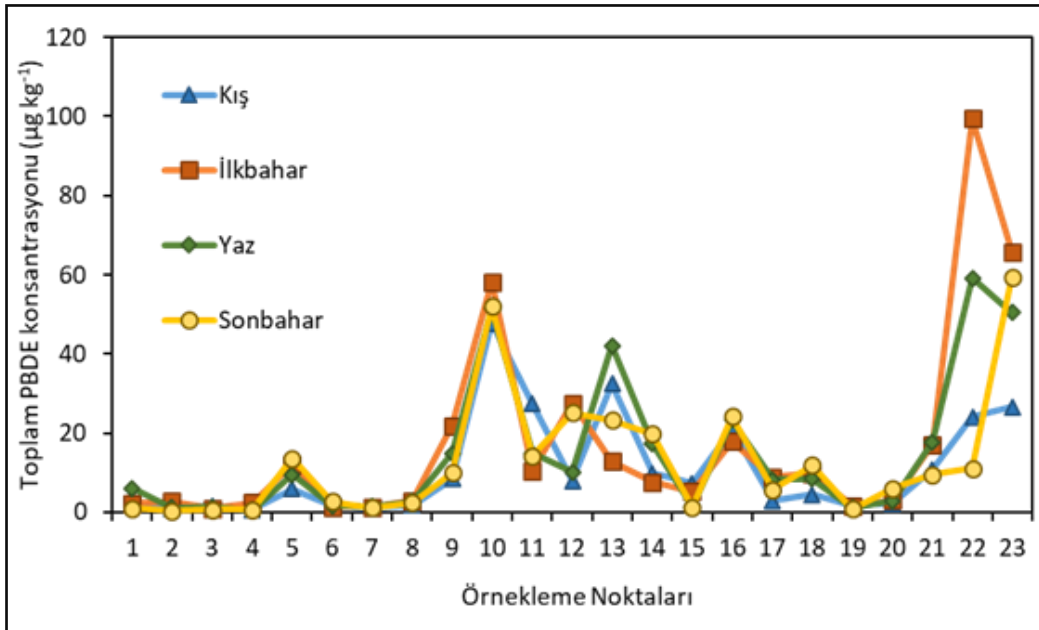
PBDE konsantrasyonları arasında çok yüksek değişimler söz konusudur; en yüksek ile en düşük konsantrasyon oranı yaklaşık 2000'dir. Bu da Dilovası bölgesinde çok sayıda lokal PBDE kaynağının mevcut olduğunu göstermektedir. Dilovası'nda yerleşim yerleri endüstriyel bölgelerle iç içe geçmiş durumdadır. Bundan dolayı örnekleme noktalarını kategorize etmek çok zordur. Ancak sonuçların daha iyi yorumlanabilmesi adına örnekleme noktaları endüstriyel/kentsel (10, 11, 12, 13, 14, 22 ve 23 No'lu örnekleme noktaları), kentsel (1, 5, 9, 15, 16, 17, 18, 19 ve 20) yarıkentsel (6, 7 ve 8) ve kırsal (2, 3 ve 4) olmak üzere 4 farklı bölgeye ayrılmıştır. Genel olarak en yüksek değerler endüstriyel/kentsel bölgelerde elde edilirken en düşük konsantrasyonlar kırsal bölgelerde görülmüştür. Şekil 4.2' de

gösterildiği üzere PBDE konsantrasyonları şu şekilde azalma göstermektedir: endüstriyel/kentsel > kentsel > yarıkentsel > kırsal.



Şekil 4.2: Dilovası toprağında 23 noktada elde edilen toplam PBDE konsantrasyonlarının farklı bölgeler için mevsimsel değişimleri.

Ancak PBDE konsantrasyonları endüstriyel/kentsel noktaların bazıları dışında, Şekil 4.3’ de görüldüğü üzere mevsimsel değişim göstermemektedir. Bu noktalarda değerler yaz ve ilkbahar aylarında kış ve sonbahara göre daha yüksek bulunmuştur.



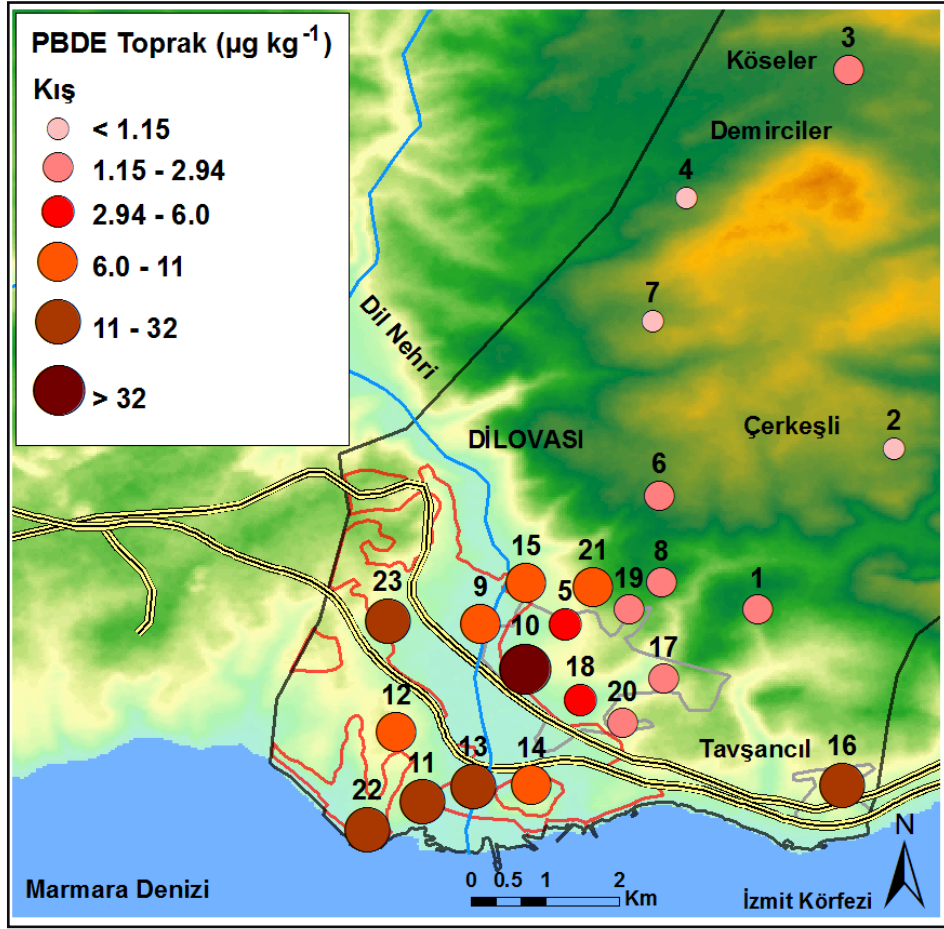
Şekil 4.3: Dilovası toprağında 23 noktada elde edilen toplam PBDE konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.

Endüstriyel/kentsel bölgelerde mevsimsel değişimlerin gözlenmesi ve yüksek değerlerin bulunması bölgede bulunan birçok lokal PBDE kaynağının varlığına işaret etmektedir. Daha önce ciddi PBDE salınımına neden olduğu rapor edilen demir-çelik fabrikaları [Odabasi et al., 2009], [Odabasi et al., 2016], atık yakma tesisleri ve metalürjik prosesler [Besis et al., 2016], [Wang et al., 2011], [Zhang et al., 2013] bunlardan bazılarıdır.

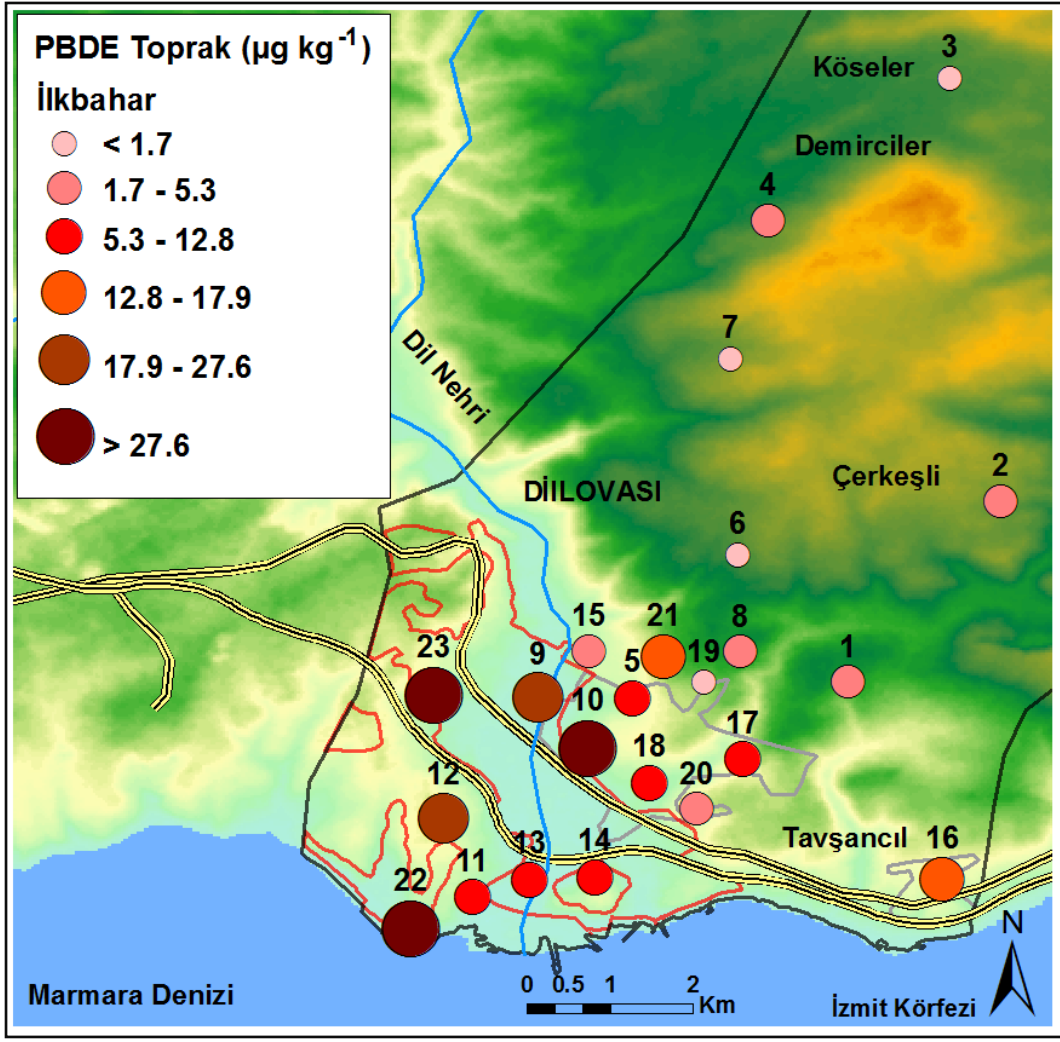
Endüstriyel/kentsel noktalardan ise Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7’de de görüldüğü üzere en yüksek konsantrasyonlar her mevsimde örnekleme noktası 10’da görülmüştür. Bunun nedeni büyük olasılıkla bu örnekleme noktasının Dilovası’nın çanak benzeri yapısının merkezinde yer alıyor olmasıdır.

Bunlara ek olarak bu örnekleme noktası otoban kenarında ve etrafında birçok endüstriyel faaliyetlerin ve de yerleşim yerlerinin bulunduğu bir konumdur. Tüm bu etmenler bu noktada her mevsim toprak kirliliği boyutunun artmasına neden olmuştur. Endüstriyel bölgelere olan uzaklığı dolayısıyla kentsel olarak kategorize edilmesine rağmen, Tavşancıl (örnekleme noktası 16) toprağı da PBDEler kirliliğine maruz kalmış görünmektedir. Bu bölgede tehlikeli maddelerin taşındığı, depolandığı ve elleçlendiği bir liman olduğu bilinmektedir. Ayrıca bölgenin kuzeyinde konuşlanmış bir atık yakma tesisin varlığı da topraktaki PBDE kirlilik boyutunu etkileyen unsurlardandır.

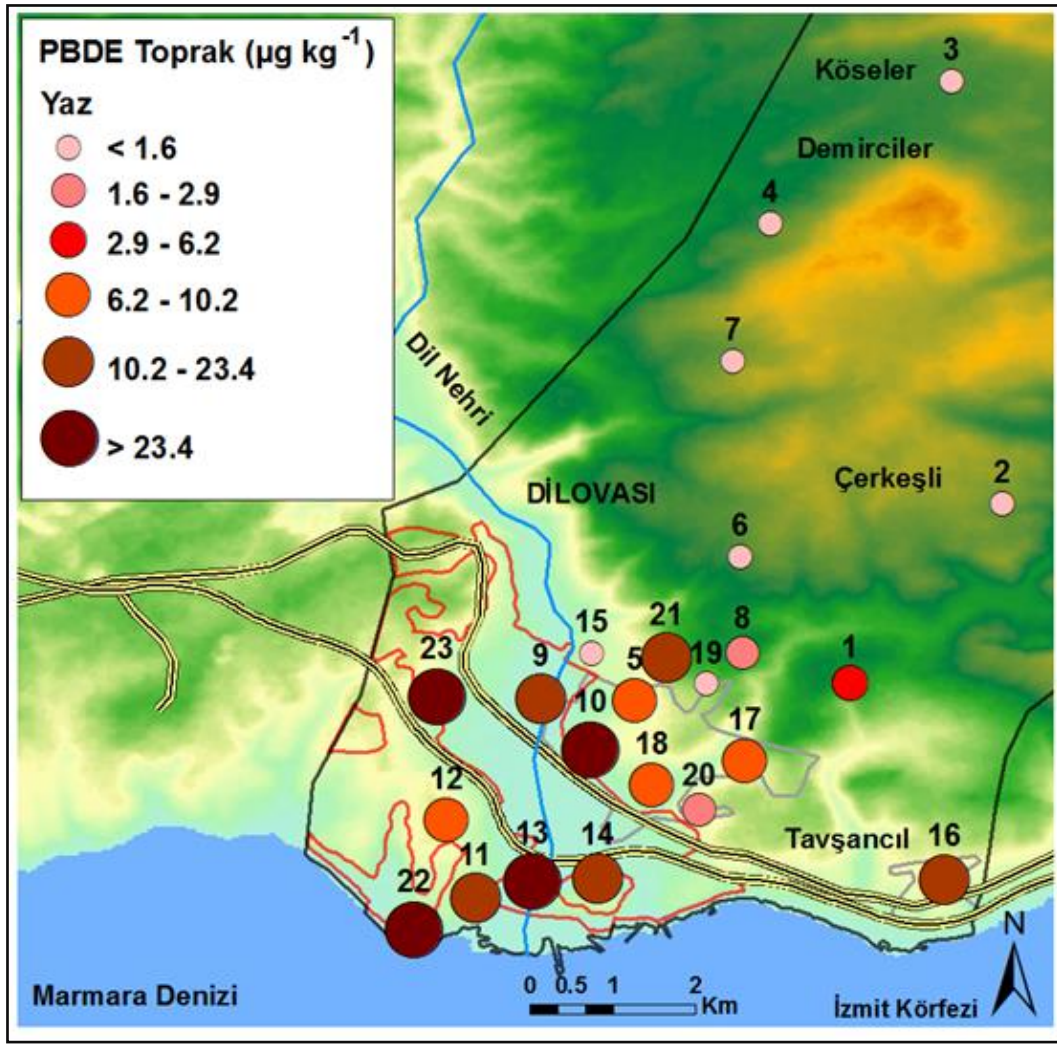
Daha önce Cetin ve arkadaşları aynı bölgede PAH ve PCBler üzerine çalışma yapmışlar ve Tavşancıl’da yüksek hava konsantrasyonları elde etmişlerdir [Cetin et al., 2017]. Yine Cetin ve arkadaşları hava kirliliği üzerine bölgede yaptıkları başka bir çalışmada yüksek PBDE konsantrasyonları elde etmişlerdir [Cetin et al., 2019]. Bu sonuçlar da bu faaliyetlerin organik hava kirlleticilerin salınımında etkili olduklarını göstermektedir.



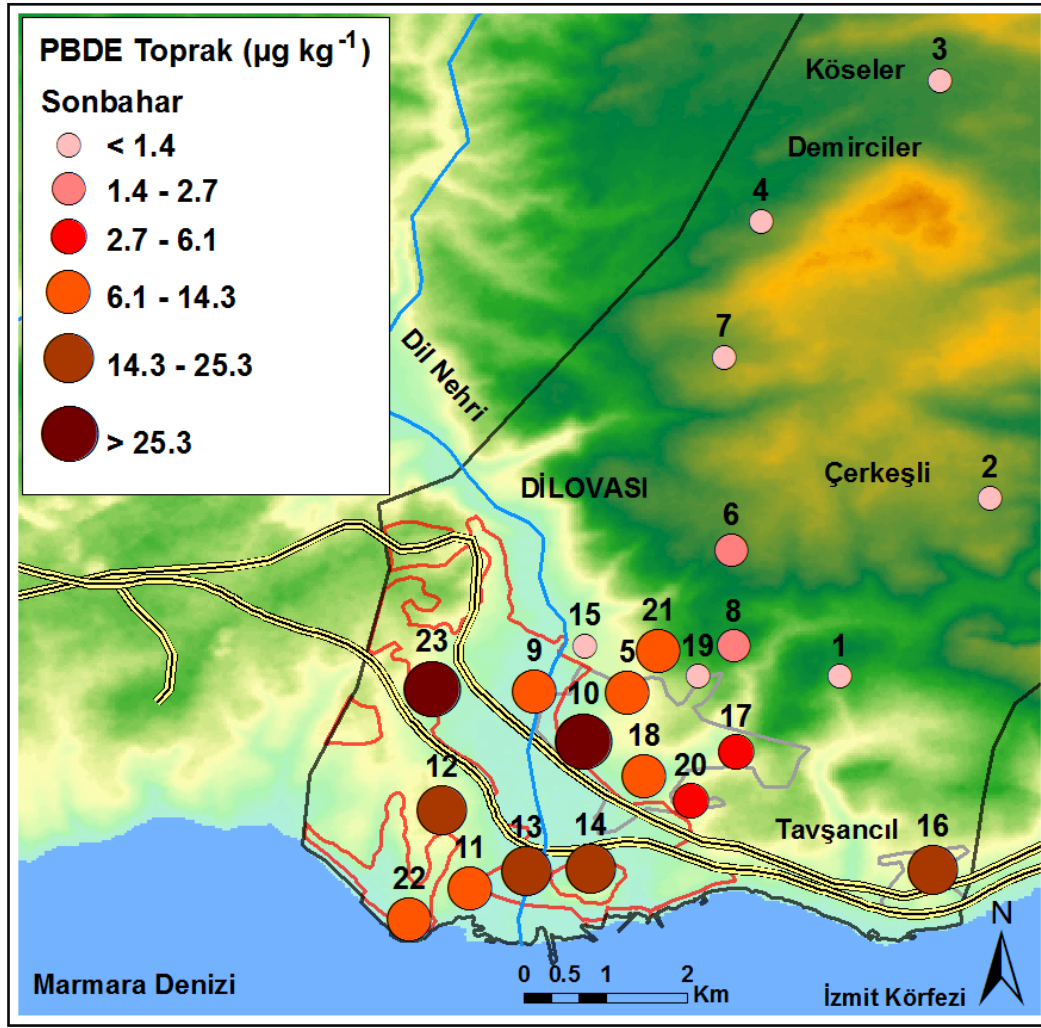
Şekil 4.4: Toplam PBDE konsantrasyonlarının kış mevsimi için mekânsal dağılımları.



Şekil 4.5: Toplam PBDE konsantrasyonlarının ilkbahar mevsimi için mekânsal dağılımları.



Şekil 4.6: Toplam PBDE konsantrasyonlarının yaz mevsimi için mekânsal dağılımları.



Şekil 4.7: Toplam PBDE konsantrasyonlarının sonbahar mevsimi için mekânsal dağılımları.

Daha önce de belirtildiği gibi çalışma periyodunda bölgede durağan hava koşulları gözlenmiştir (tüm yıl ortalamasında $>58\%$). Bu durum yakınında endüstriyel faaliyetler olan topraklar için bu faaliyetlerin etkisinin yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Rüzgârlar tarafından seyreltilip dağıtılamayan kirli hava direkt olarak atmosferik çökeltme şeklinde toprak konsantrasyonlarının yükselmesinde etkili olmuştur. [Cetin et al., 2019], Dilovası için aynı noktalarda hava-toprak arakesitinde PBDElerin dağılımı üzerine yaptıkları çalışmada incelenen tüm PBDElerin havadan toprağa çökeltme eğiliminde olduklarını rapor etmişlerdir. Bu sonuç da PBDElerin atmosferik çökeltmesinin toprak konsantrasyonlarına etkisini kanıtlamaktadır. Ayrıca toprak ve hava örnekleri arasında yüksek korelasyonlar bulunması ($r^2 = 0,32-0,58$, $p < 0,01$),

bölgede atmosferin yüzeysel PBDE konsantrasyonları üzerinde etkisini ayrıca göstermektedir.

4.3. PBDE konsantrasyonlarının Literatürle Kıyaslanması

Daha önce Cetin ve arkadaşları tarafından Dilovası toprağında PBDEler üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir [Cetin, 2014]. Yalnız bu çalışma sadece bir defaya mahsus olarak toprak örneklerinin alınması ile yapılmıştır.

Eylül 2010'da 49 noktadan toprak örnekleri toplanmış ve 0,70 ile 203 $\mu\text{g kg}^{-1}$ aralığında ve ortalama olarak da 26.3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PBDE konsantrasyonları elde edilmiştir. Bunun dışında bölgede PBDEler üzerine çalışmaya rastlanmamıştır. O çalışmada da mevcut çalışmaya paralel olarak en yüksek değerler demir-çelik fabrikaları yakınından toplanan toprak örneklerinden elde edilmiştir. Bölgede yerleşim yerlerinin aralarında onlarca demir-çelik fabrikası mevcuttur. Bunlara ek olarak çanak benzeri yapının merkezinde bulunan yerleşim alanları ile iç içe birçok endüstriyel faaliyetin olması bölgede çevresel ve sağlık problemlerinin ciddi boyutlara çıkmasına neden olmaktadır. Bölgede kanser, ölüm nedenleri arasında ilk sırada yer almaktadır [Arslan et al., 2013].

Daha önce Cetin ve arkadaşları aynı bölgede aynı 23 nokta için PAHlar ve PCBlerin sağlık riskleri üzerine bir çalışma gerçekleştirmişler ve özellikle PCBler için ciddi sağlık riskleri hesaplamışlardır [Cetin et al., 2018]. 23 noktadan 8'inde risk seviyesi $>10^{-4}$ olarak bulmuşlardır (10^{-6} USEPA tarafından kabul edilebilir risk seviyesidir). Tüm noktaların ortalaması ise $>10^{-5}$ seviyesinde bulunmuştur. Sonuç olarak PCBlere maruziyetin ciddi bir problem olduğu rapor edilen çalışmada, PBDElerin ve PCBlerin benzer yapılarda olduğu ve benzer kaynaklardan salındığı düşünüldükçe, PBDElerin de bölge için ciddi risklere neden olabileceği yorumu yapılmıştır [Cetin et al., 2018].

Dilovası dışında Türkiye'de 2 farklı yoğun sanayi bölgesi mevcuttur; Aliağa-İzmir ve Hatay-İskenderun. Toprakta PBDElerin konsantrasyonları da bu bölgelerde 7 farklı PBDE konjeneri için incelenmiştir. Bu çalışmadan farklı olarak BDE-183 o çalışmalara dâhil edilmemiştir. Aliağa toprağında ortalama toplam PBDE konsantrasyonu $15.2 \pm 23.6 \mu\text{g kg}^{-1}$ olarak rapor edilmiş olup, Dilovası toprağında elde edilen değere çok yakındır [Odabasi et al., 2015]. Hatay-İskenderun'da ise

ortalama $9.7 \pm 13.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ ile nispeten daha düşük değerler elde edilmiştir [Odabasi et al., 2016].

Dünyada yapılan çalışmalarla kıyaslandığında Dilovası toprağında elde edilen PBDE değerleri elektronik çöp depolama ve geri dönüşüm sahalarından elde edilen değerlere göre daha düşük (Çin’de $\Sigma_8\text{PBDE}=1.210\text{-}2.330 \mu\text{g kg}^{-1}$, [Deng et al., 2016]; Kenya’da $\Sigma_8\text{PBDE}=13.300\text{-}34.700 \mu\text{g kg}^{-1}$, [Alabi et al., 2012], endüstriyel bölgelerden elde edilen değerlerle benzer ya da daha yüksek (Çin’de $\Sigma_{10}\text{PBDE}=2,03\text{-}269 \mu\text{g kg}^{-1}$, [Ma et al., 2009]; Çin’de $\Sigma_{14}\text{PBDE}=5,19\text{-}40,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, [Wu et al., 2015] ve kentsel bölgelerden elde edilen değerlere göre çok yüksek bulunmuştur (Fransa’da $\Sigma_8\text{PBDE}= 0,225\text{-}5.11 \mu\text{g kg}^{-1}$, [Muresan et al., 2010]; Kore’de $\Sigma_{27}\text{PBDE}= 0,18\text{-}7.7 \mu\text{g kg}^{-1}$, [Kim et al., 2014]). Dilovası toprağından elde edilen PBDE değerlerinin yapılan diğer çalışmalar ile kıyaslaması Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: PBDE konsantrasyonun ($\mu\text{g kg}^{-1}$) literatürle kıyaslanması.

Tür	Konsantrasyon Aralığı	Ülke	Bölge	Referans
$\Sigma_8\text{PBDE}$	1.210 - 2.330	Çin	E-öp depolama	Deng et al., 2016.
$\Sigma_8\text{PBDE}$	13.300 - 34.700	Kenya	E-öp geri dönüşüm	Alabi et al., 2012.
$\Sigma_{10}\text{PBDE}$	2,03-269	Çin	Endüstriyel	Ma et al., 2009.
$\Sigma_{14}\text{PBDE}$	5,19-40,5	Çin	Endüstriyel	Wu et al., 2015.
$\Sigma_8\text{PBDE}$	0,225-5,11	Fransa	Kentsel	Muresan et al., 2010.
$\Sigma_{27}\text{PBDE}$	0,18-7,7	Kore	Kentsel	Kim et al., 2014.
$\Sigma_8\text{PBDE}$	0,151-286	Dilovası/ Türkiye	Kentsel/ Endüstriyel	Bu alıřma

4.4. PBDElerin Muhtemel Kaynakları

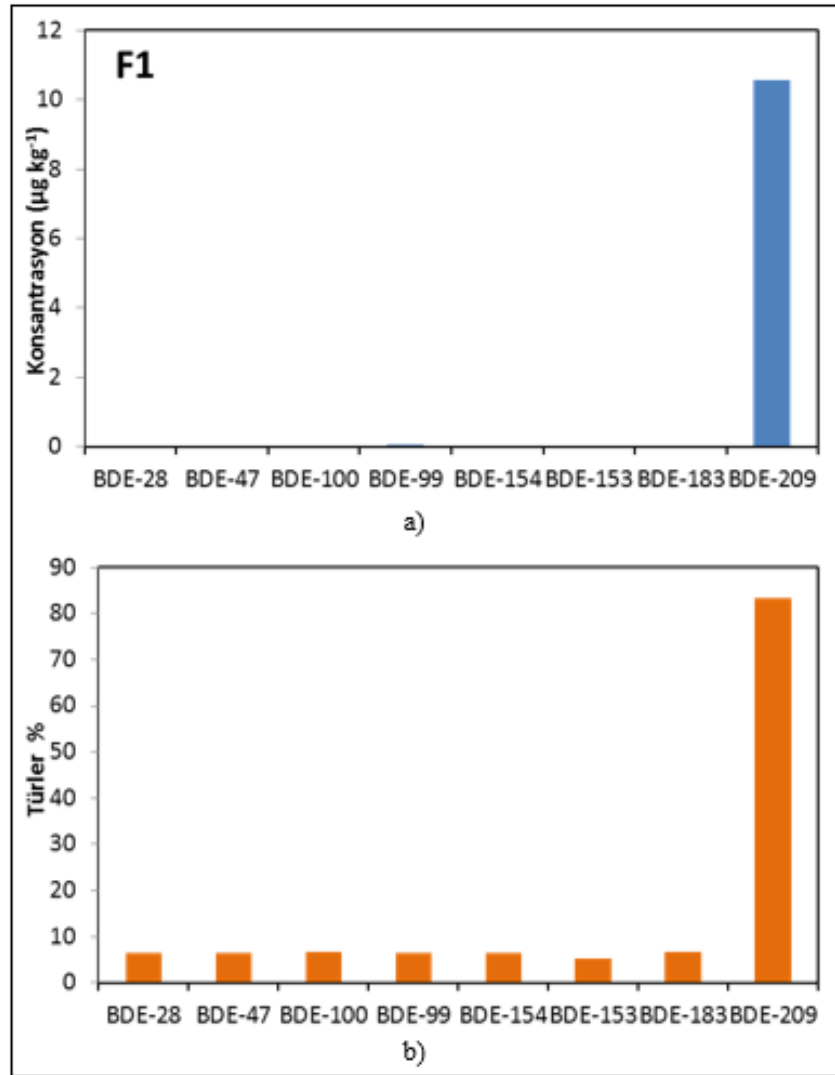
Toprak organik madde içeriği kalıcı organik kirleticilerin absorpsiyonu ve dağılım davranışları ile ilgili bilgi almak amacıyla kullanılır [Hassanin et al., 2004]. Bu çalışmada toplanan toprak örneklerinin ortalama organik madde (OM) içeriği % $9,3 \pm 3,0$ (% 1,8 -17,1 aralığında) olarak bulunmuştur. PBDE konjenerleri ve OM içerikleri arasındaki korelasyon SPSS kullanılarak ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.4’de verilmiştir.

BDE-28, -47, -99, -100, -153 ve -154 gibi daha hafif olan konjenerler arasında istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0,01$) ve çok yüksek ilişki bulunmuştur ($0,86 < r < 0,98$). Bu sonuç doğrultusunda, bu konjenerlerin benzer kaynaklardan geldiklerini ve/veya çevreye salındıktan sonra benzer değişim mekanizmalarına uğradıkları yorumu yapılabilir. Daha önce rapor edildiği gibi, yüksek bromlu PBDElerin biyolojik ve/veya fotolitik bozunma sonucu daha düşük konjenerlere dönüştüğü bilinmektedir [Kajiwara et al., 2008], [Lee et al., 2011]. Ancak bu proses açıklığa kavuşması adına ileri çalışmalar gerektirmektedir. Aynı hafif PBDEler, BDE-183 ve -209 ile istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0,01$) çok yüksek olmasa da ilişkili ($0,60 < r < 0,70$) bulunmuştur. Bütün PBDEler ile %OM arasında ise istatistiksel olarak anlamlı ($p < 0,01$) ancak zayıf ilişki ($0,26 < 0,36$) bulunmuştur. Dolayısıyla, bu sonuç bize toprak özelliklerinden çok lokal kaynakların Dilovası toprağı PBDE konsantrasyonu üzerine etkisinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.4: PBDEler ve OM% arasında Spearman korelasyon katsayısı.

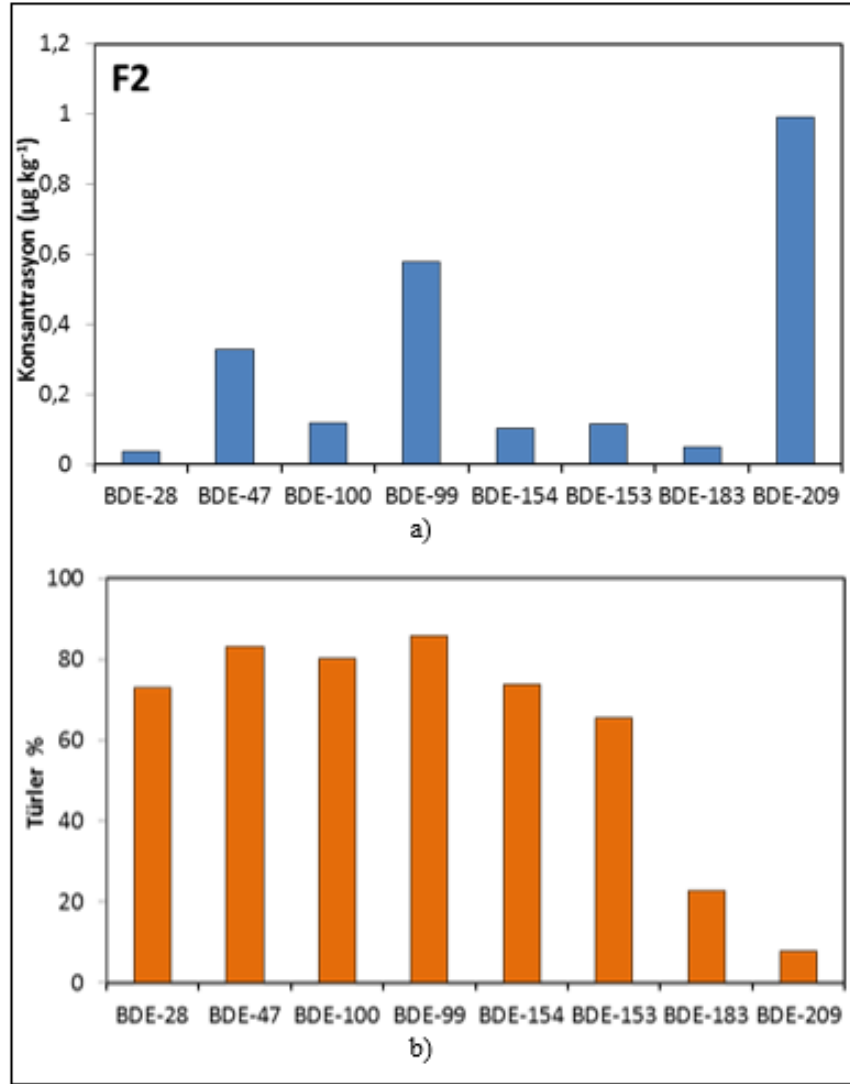
	BDE-28	-47	-100	-99	-154	-153	-183	-209	%OM
BDE-28	1								
BDE-47	0.90	1							
BDE-100	0.86	0.98	1						
BDE-99	0.89	0.97	0.97	1					
BDE-154	0.87	0.96	0.98	0.97	1				
BDE-153	0.86	0.95	0.96	0.96	0.98	1			
BDE-183	0.60	0.65	0.65	0.61	0.69	0.76	1		
BDE-209	0.65	0.68	0.70	0.66	0.71	0.70	0.64	1	
%OM	0.29	0.32	0.36	0.34	0.37	0.36	0.26	0.30	1

PBDElerin mutlak kaynaklarını belirlemek amacıyla data setine PMF uygulanmış ve Şekil 4.8.a), Şekil 4.8.b), Şekil 4.9.a), Şekil 4.9.b), ve Şekil 4.10.a) ve Şekil 4.10.b) 'de 3 farklı faktör (kaynak) belirlenmiştir. İlk faktörün katkısı %73,8 olarak bulunmuş ve yüksek oranda BDE-209 içermektedir (> %83). BDE-209, deka-BDE teknik karışımının temel bileşenidir ve 2 farklı formülasyon olarak piyasada mevcuttur; Saytex 102E ve Bromkal 82-0DE. Bunların ilkinde BDE-209 yüzdesi 96,8 iken ikincisinde 91,6'dır [La Guardia et al., 2006]. Dolayısıyla, birinci faktörde % 83,3 oranında BDE-209 katkısı düşünülerek, Dilovası toprağında deka-BDE teknik karışımının etkisi yüksektir yorumu yapılabilir.



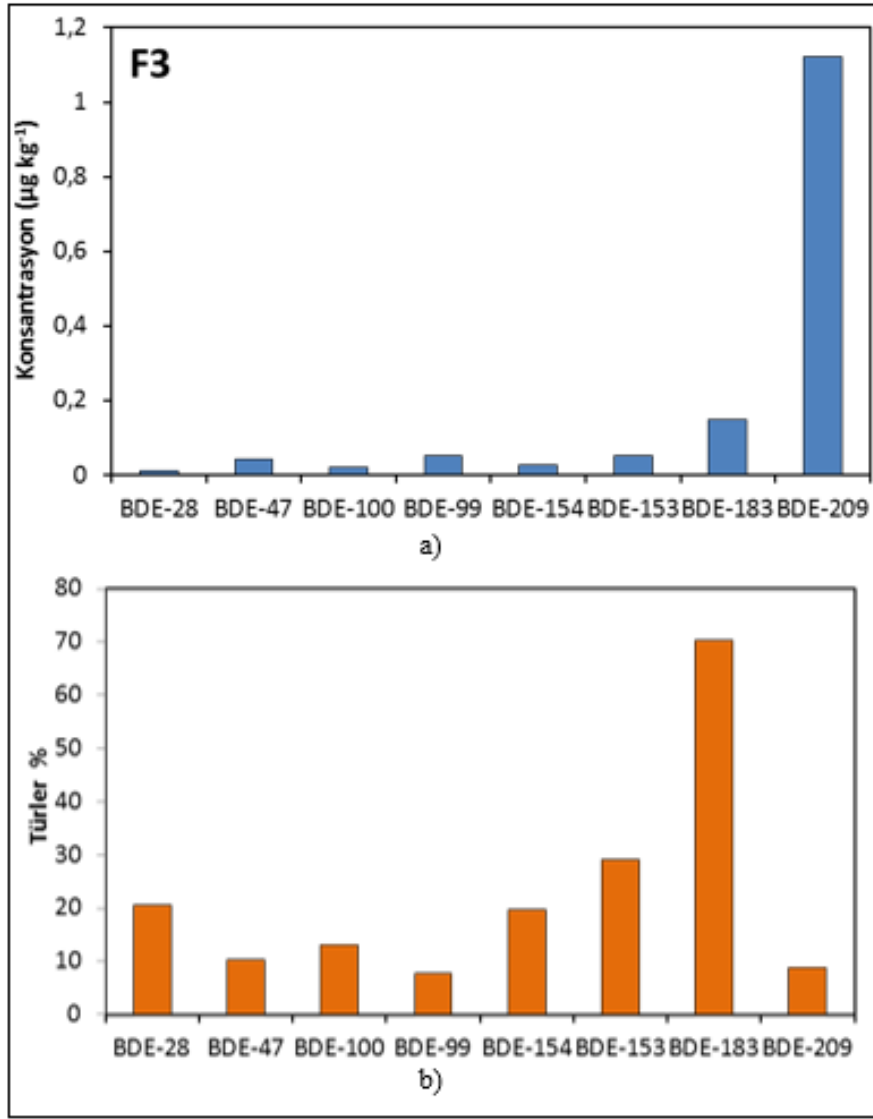
Şekil 4.8: a) Dilovası toprağındaki PBDElerin birinci faktör (F1) için konsantrasyon profili, b) Dilovası toprağındaki PBDElerin birinci faktör (F1) için tür profili.

İkinci faktörün katkısı % 16,0 olarak belirlenmiş olup bu faktör BDE-28, -47, -99, -100, -153 ve -154 gibi hafif PBDElerden oluşmaktadır (Şekil 4.9.a) ve Şekil 4.9.b)). Bunlar penta-BDE teknik karışımının temel konjenerleri olarak bilinmektedir [La Guardia et al., 2006]. Literatürde BDE-47 ve BDE-99 gibi hafif PBDElerin iç ortamlardan kaynaklandığı rapor edilmiştir [Wang et al., 2011]. Cetin ve Odabasi ise cam organik filmlerinde PBDEleri inceledikleri çalışmalarında konjenerlerin iç ortam/dış ortam konsantrasyon oranlarını hesaplamışlardır [Cetin and Odabasi, 2011]. Bu oran hafif BDEler için çok yüksek bulunurken (BDE-47 için 7,4 ve BDE-154 için 32 aralığında), BDE-209 için $0,7 \pm 0,6$ olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar da hafif BDElerin daha çok iç ortam kaynaklı olduğunu göstermektedir. Ancak örnekleme bölgesi Dilovası'nda yerleşim yerleri ile endüstriyel bölgeler iç içe olduğundan bu ayrımın yapılması çok zordur.



Şekil 4.9: a) Dilovası toprağındaki PBDElerin ikinci faktör (F2) için konsantrasyon profili, b) Dilovası toprağındaki PBDElerin ikinci faktör (F2) için tür profili.

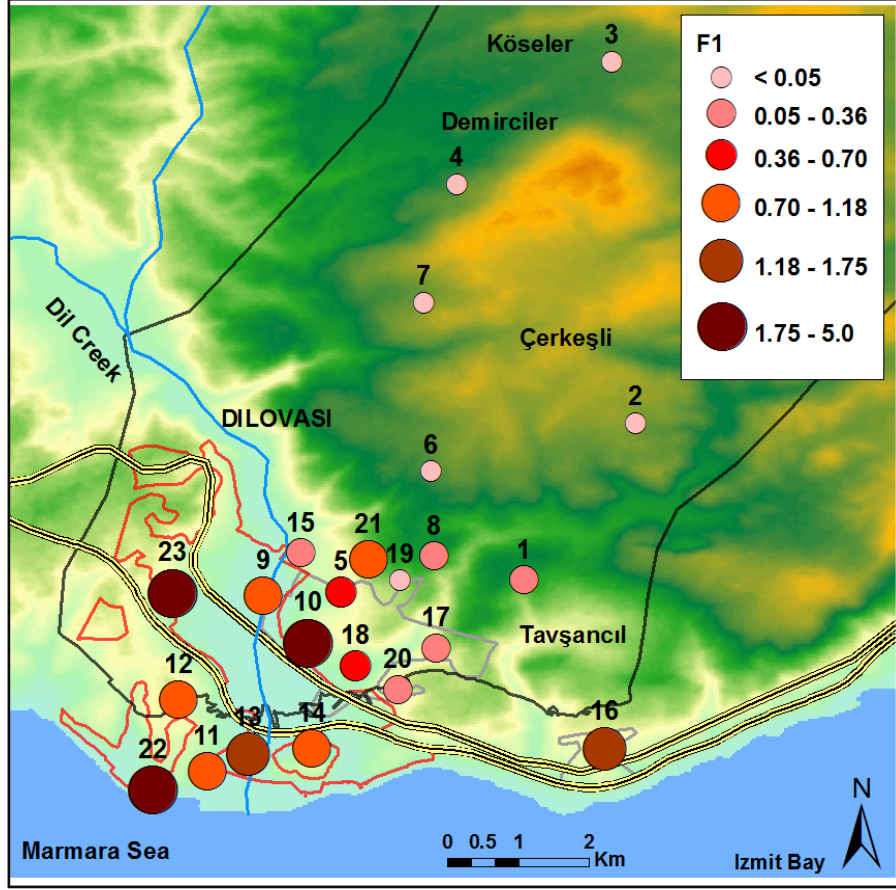
En az katkısı olan (%10,2) son faktör ise % 70,4 oranında BDE-183 ve az miktarda diğer konjenerlerden oluşmaktadır (Şekil 4.10.a) ve Şekil 4.10.b)). BDE-183'ün okta-BDE teknik karışımının temel bileşeni olduğu bilinmektedir [Björklund et al., 2004], [La Guardia et al., 2006].



Şekil 4.10: a) Dilovası toprağındaki PBDElerin üçüncü faktör(F3) için konsantrasyon profili, b) Dilovası toprağındaki PBDElerin üçüncü faktör (F3) için tür profili.

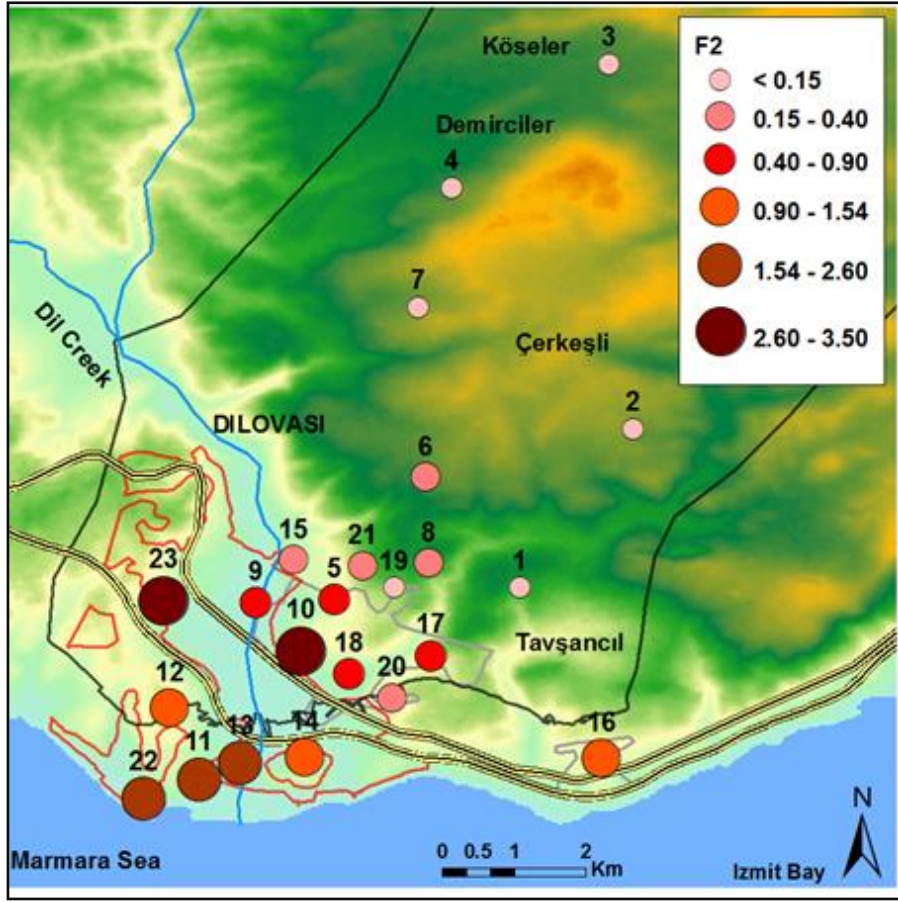
Birinci faktör için kaynak katkılarının mekânsal değişimlerini gösteren harita Şekil 4.11’ de gösterilmiştir. Genel olarak birinci faktör, 10, 22 ve 23 gibi endüstriyel bölgelerde ve otoban kenarındaki noktalarda yüksek bulunmuştur. Literatürde, Odabasi ve arkadaşları demir hurdası kullanan demir-çelik fabrikalarının baca gazlarında PAHlar, PCBler ve PBDEleri içeren kalıcı organik kirleticiler üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [Odabasi et al., 2009]. Sonuç olarak bu fabrikaların lokal ve global ölçekte kalıcı organik kirletici konsantrasyonuna ciddi katkılar sağlayabileceği yorumunda bulunmuşlardır. Wang ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada BDE-209 gibi ağır PBDElerin demir-çelik üretimi, metal kompleksleri ve ayrıca araçları da içeren yanma kaynaklarının belirleyicisi olduklarını rapor etmişlerdir [Wang et al., 2011]. Dolayısıyla, faktör 1 demir-çelik fabrikaları ve

metalürjik prosesler gibi endüstriyel faaliyetler ile trafiğin ortak katkısını göstermektedir.



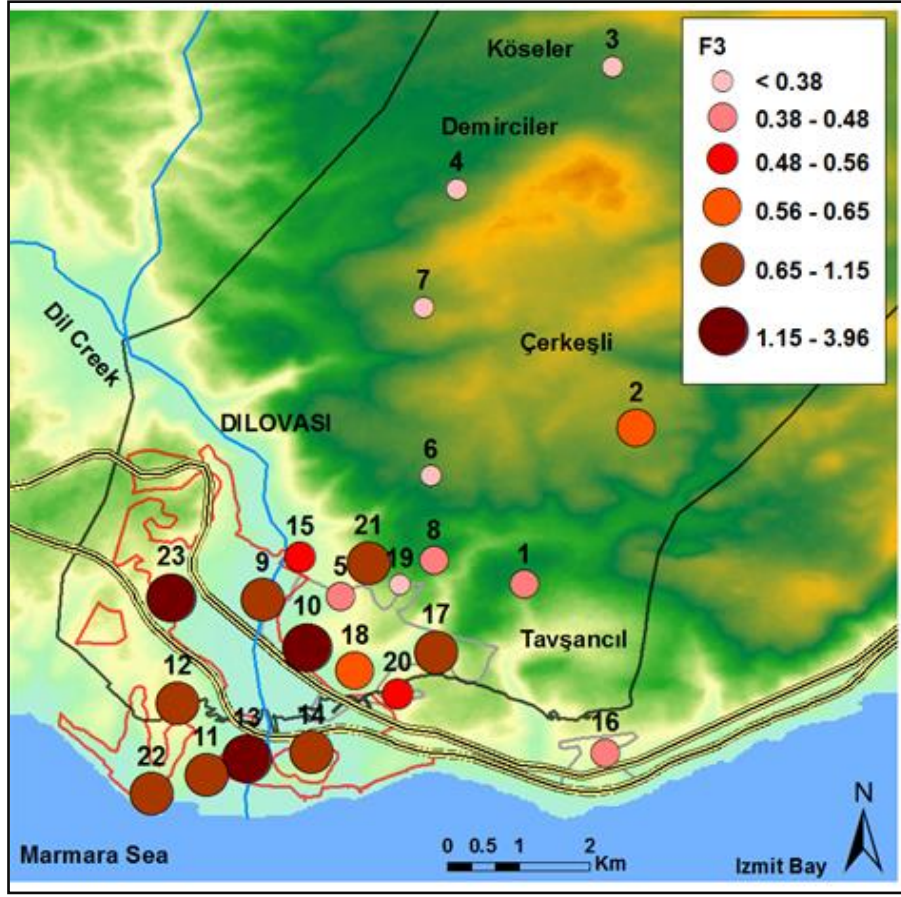
Şekil 4.11: PMF sonucu elde edilen birinci faktörün mekânsal değişimi ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

İkinci faktör için kaynak katkılarının mekânsal değişimlerini gösteren harita Şekil 4.12’ de gösterilmiştir. Dilovasi’nda yerleşim alanları ile endüstriyel bölgelerin iç içe olmasından dolayı, ikinci faktör için haritada net bir ayırım yapılamamaktadır. Ancak demir çelik fabrikalarının yakınlarından alınan noktalar (11, 13 ve 22 gibi) ile kentsel olarak belirlenen noktalarda da bu faktörün katkısı görülmektedir. Demir-çelik fabrikalarında hurda demirler üretim sırasında kullanılmaktadır ve geçmişte yoğun olarak kullanıldığı bilinen şu an kullanımı yasaklanan hafif konjenerlerin bu hurdalardan yayıldığı düşünülmektedir. Sonuç olarak faktör 2, endüstriyel emisyonlar ve yerleşim bölgelerinde bilgisayar ve TV’ler gibi elektronik ekipmanlar içeren iç ortam kaynaklarının katkısını göstermektedir.



Şekil 4.12: PMF sonucu elde edilen ikinci faktörün mekânsal değişimi ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

Üçüncü faktör için kaynak katkılarının mekânsal değişimlerini gösteren harita ise Şekil 4.13’ te gösterilmiştir. Bu faktörün katkısı endüstriyel/kentsel ve kentsel diye kategorize edilen kent merkezinde yoğunlaşmıştır. Literatürde, BDE-183’ün genelde araba, tekstil ürünleri ve elektronik ekipmanların plastik parçalarında kullanıldığı rapor edilmiştir [Chakraborty et al., 2017].



Şekil 4.13: PMF sonucu elde edilen üçüncü faktörün mekânsal değişimi ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

Bunların endüstrilerde üretimi, geri kazanımı ve kentsel bölgelerde kullanımı sırasında BDE-183 salınımı olması muhtemeldir. Dilovası'nda kent merkezine ve hatta Çerkeşli Köyü civarında (2 numaralı örnekleme noktası) yayılmış bir sürü plastik üretim ve geri dönüşüm endüstrisi mevcuttur. Bunlar Şekil 4.13'de gösterilen üçüncü faktörün mekânsal değişiminde yüksek olan noktalara paralel olarak 23, 10, 21, 17, 9 ve 2 numaralı noktaların yakınlarındadır. Dolayısıyla, son faktör plastiklerin üretimi, kullanımı ve geri dönüşümünde kaynaklanan emisyonların katkısını göstermektedir.

Sonuç olarak Dilovası toprağında elde edilen PBDElerin kaynaklarının belirlenmesi amacıyla uygulanan PMF sonucunda 3 farklı kaynak elde edilmiştir. Buna göre birinci kaynak demir-çelik fabrikaları ve metalürjik prosesler gibi endüstriyel faaliyetler ile trafiktir. İkinci kaynak endüstriyel emisyonlar ve yerleşim bölgelerinde bilgisayar ve TV'ler gibi elektronik ekipmanlar içeren iç ortamlardır. Son kaynak ise plastiklerin üretimi, kullanımı ve geri dönüşümünde kaynaklanan emisyonlar olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Ahn M.Y., Filley T.R., Jafvert C., TNies L., Hua I., Bezares-Cruz J., (2006), "Birnessite mediated debromination of decabromodiphenyl ether", *Chemosphere*, 64, 1801-1807.
- Alabi O.A., Bakare A.A., Xu X., Li B., Zhang Y., Huo X., (2012), "Comparative evaluation of environmental contamination and DNA damage induced by electronic-waste in Nigeria and China", *Science of the Total Environment*, 423, 62-72.
- Andrade N.A., McConnell L.L., Torrents A., Ramirez M., (2010), "Persistence of polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils after biosolids applications", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 3077-3084.
- Antignac J.P., Cariou R., Zalko D., Berrebi A., Cravedi J. -P., Maume D., Marchand P., Monteau F., Riu A., Andre F., Bizec B. L., (2009), "Exposure assessment of French women and their newborn to brominated flame retardants: Determination of tri- to deca- polybromodiphenylethers (PBDE) in maternal adipose tissue, serum, breast milk and cord serum", *Environmental Pollution*, 157 (1), 164-173.
- Arslan O., Cepni M.S., Etiler N., (2013), "Spatial analysis of perinatal mortality rates with geographic information systems in Kocaeli, Turkey", *Public Health*, 127, 369-379.
- Banerjee D.K., Gray M.R., (1997), "Analysis of Hydrocarbon-Contaminated Soil by Thermal Extraction-Gas Chromatography", *Environmental Science and Technology*, 31 (3), 646-650.
- Besis A., Katsoyiannis A., Botsaropoulou E., Samara C., (2014), "Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in central air-conditioner filter dust and relevance of non-dietary exposure in occupational indoor environments in Greece" *Environmental Science and Pollution Research*, 188(6), 4-70.
- Besis A., Voutsas D., Samara C., (2016), "Atmospheric occurrence and gas-particle partitioning of PBDEs at industrial, urban and suburban sites of Thessolaloniki, northern Greece: implications for human health", *Environmental Science and Pollution Research*, 215, 113-124.
- Björklund J., Tollbäck P., Hiärne C., Dyremark E., Östman C., (2004), "Influence of the injection technique and the column system on gas chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers", *Journal of Chromatography A*, 1041, 201-210.
- Braekevelt E., Tittlemier S.A., Tomy G.T., (2003), "Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners", *Chemosphere*, 51, 563-567.

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

Cetin B., Odabasi M., (2007a), "Air-water exchange and dry deposition of polybrominated diphenyl ethers at a coastal site in Izmir Bay, Turkey", *Environmental Science and Technology*, 41(3), 785-791.

Cetin B., Odabasi M., (2007b), "Particle-phase dry deposition and air-soil gas-exchange of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Izmir, Turkey", *Environmental Science and Technology*, 41, 4986-4992.

Cetin B., Odabasi M., (2011), "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor and outdoor window organic films in Izmir", *Journal of Hazardous Materials*, 185, 784-791.

Cetin B., (2014), "Soil concentrations and source apportionment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and trace elements around a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey", *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8284-8293.

Cetin B., Yurdakul S., Keles M., Celik I., Ozturk F., Dogan C., (2017), "Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey", *Chemosphere*, 183, 69-79.

Cetin B., Yurdakul S., Gungormus E., Ozturk F., Sofuoglu S.C., (2018), "Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived PAHs and PCBs in a heavily industrialized region", *Science of the Total Environment*, 633, 30-41.

Cetin B., Yurdakul S., Odabasi M., (2019), "Spatio-temporal variations of atmospheric and soil polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in highly industrialized region of Dilovasi", *Science of the Total Environment*, 646, 1164-1171.

Chakraborty P., Zhang G., Cheng H., Balasubramanian P., Li J., Jones K.C., (2017), "Passive air sampling of polybrominated diphenyl ethers in New Delhi, Kolkata, Mumbai and Chennai: levels, homologous profiling and source apportionment", *Environmental Science and Pollution Research*, 231, 1181-1187.

Civan M., Kara U.M., (2016), "Risk assessment of PBDEs and PAHs in house dust in Kocaeli, Turkey: levels and sources", *Environmental Science and Pollution Research*, 23(23), 23369-23384.

Darnerud P.O., (2003), "Toxic effects of brominated flame retardants in man and wildlife", *Environment International*, 29, 841-853.

De Witt C.A., (2002), "An overview of brominated flame retardants in the Environment", *Chemosphere*, 46, 583-624.

Deng C., Chen Y., Li J., Li Y., Li H., (2016), "Environmental pollution of polybrominated diphenyl ethers from industrial plants in China: a preliminary investigation", *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 7012-7021.

Han J. S., Moon K. J., Lee S. J., Kim Y. J., Ryu S. Y., Cliff S.S., Yi S. M., (2006), "Size resolved source apportionment of ambient particles by positive matrix factorization at Gosan background site In East Asia", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 211-23.

Hamzaoglu O., Etiler N., Yavuz C.I., Caglayan C., (2011), "The causes of deaths in an industry-dense area: example of Dilovası (Kocaeli)", *Turkish Journal of Medical Sciences*, 41, 369-375.

Harner T., Shoeib M., (2002), "Measurements of octanol-air partition coefficients (K_{OA}) for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Predicting partitioning in the environment", *Journal of Chemical Engineering Data*, 45, 1069-1074.

Harrad S., Hunter S., (2006), "Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers in Air and Soil on a Rural-Urban Transect Across a Major UK Conurbation.", *Environmental Science and Technology*, 40 (15), 4548-4553.

Hassanin A., Breivik K., Meijer S.N., Steinnes E., Thomas G.O., Jones K.C., (2004), "PBDEs in European background soils: levels and factors controlling their distribution", *Environmental Science and Technology*, 38, 738-745.

Hippelein M., McLachlan M.S., (1998), "Soil/Air Partitioning of Semivolatile Organic Compounds. 1. Method Development and Influence of Physical-Chemical Properties", *Environmental Science and Technology*, 32 (2), 310-316.

Jones K.C., de Voogt P., (1999), "Persistent organic pollutants (POPs): state of the science", *Environmental Pollution*, 100(1-3), 209-21.

Kajiwara, N., Noma Y., Takigami H., (2008), "Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight", *Environmental Science and Technology*, 42, 4404-4409.

Karademir A., (2004), "Health risk assessment of PCDD/F emissions from a hazardous and medical waste incinerator in Turkey", *Environment International*, 30, 1027-1038.

Kieron J. Doick K.J., Klingelmann E., Burauel P., Jones K.C., Semple K.T., (2005), "Long-Term Fate of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Agricultural Soil", *Environmental Science and Technology*, 39 (10), 3663-3670.

Kim U.J., Yen N.T.H., Oh J.E., (2014), "Hydroxylated, methoxylated, and parent polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the inland environment, Korea, and potential OH- and MeO-BDE source", *Environmental Science and Technology*, 48, 7245-7253.

La Guardia M.J., Hale R.C., Harvey E., (2006), "Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures", *Environmental Science and Technology*, 40, 6247-6254.

Lee L.K., Ding C., Yang K.L., He J.Z., (2011), "Complete debromination of tetra- and penta-brominated diphenyl ethers by a coculture consisting of *Dehalococcoides* and *Desulfovibrio* species", *Environmental Science and Technology*, 45, 8475-848.

Luo Y., Luo X.J., Lin Z., Chen S.J., Liu J., Mai B.X., Yang Z.Y., (2009), "Polybrominated diphenyl ethers in road and farmland soils from an e-waste recycling region in Southern China: Concentrations, source profiles, and potential dispersion and deposition", *Science of the Total Environment*, 407 (3), 1105-1113.

Ma J., Addink R., Yun S., Cheng J., Wang W., Kannan K., (2009), "Polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China", *Environmental Science and Technology*, 43, 7350-7356.

Mattina M.I., Lannucci-Berger W., Musante C., White J.C., (2003), "Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil", *Environmental Pollution*, 124(3), 375-8.

Muresan B., Lorgeoux, C., Gasperi, J., Moilleron, R., (2010), "Fate and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers in the deposition within a heavily urbanized area: case of Paris (France)", *Water Science & Technology*, 62, 822-828.

Odabasi M., Bayram A., Elbir T., Seyfioglu R., Dumanoglu Y., Bozlaker A., Demircioglu H., Altioek H., Yarkin S., Cetin B., (2009), "Electric arc furnaces for steel-making: hot spots for persistent organic pollutants", *Environmental Science and Technology*, 43, 5205-5211.

Odabasi M., Falay E.O., Tuna G., Altioek H., Kara M., Dumanoglu Y., Bayram A., Tolunay D., Elbir T., (2015), "Biomonitoring the Spatial and Historical Variations of Persistent Organic Pollutants (POPs) in an Industrial Region", *Environmental Science and Technology*, 49, 2105-2114.

Odabasi M., Dumanoglu Y., Ozguner Falay E., Tuna G., Altioek H., Kara M., Bayram A., Tolunay D., Elbir T., (2016), "Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components", *Chemosphere*, 160, 114-125.

Ozturk F., Zararsiz A., Dutkiewicz V.A., Husain L., Hopke P.K., Tuncel G., (2012), "Temporal Variations and Sources of Eastern Mediterranean Aerosols Based on 9-Year Long Observation", *Atmospheric Environment*, 61, 463-75.

Ozturk F., Bahreini R., Wagner N., Dubé W., Young C., Brown S.S., Brock C., Ulbrich I.M., Jimenez J.L., Cooper O.R., Middlebrook A.M., (2013), "Vertically Resolved Chemical Characteristics and Sources of Sub-micron Aerosols in a

Suburban Area near Denver, Colorado, in winter”, *Journal of Geophysical Research*, 118(24), 13591-13605.

Paatero P., Tapper U., (1994), “Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data value”, *Environmetrics*, 5, 111-126.

Polisar A.V., Hopke P.K., Poirot P.L., (2001), “Atmospheric aerosol over Vermont: Chemical composition and sources”, *Environmental Science and Technology*, 35, 4604-4621.

Ravnum S., Zimmer K.E., Keune H., Gutleb A.C., Murk A.J., Koppe J.G., Magnanti B., Lyche J.L., Eriksen G.S., Ropstad E., Skaare J.U., Kobernus M., Yang A., Bartonova A., Kraye von Krauss M., (2012), “Policy relevant results from an expert elicitation on the human health risks of decabromodiphenyl ether (decaBDE) and hexabromocyclododecane (HBCD)”, *Environment Health* 11 (Suppl. 1), S7.

Reid B.J., Jones K.C., Semple K.T. (2000). “Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments-a perspective on mechanisms, consequences and assessment”, *Environmental Pollution*, 108, 103-12.

ResGaz 1, (2012), Atık Elektrikli Ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği, 22.05.2012 tarih ve 28300 sayılı Resmi Gazete.

ResGaz 2, (2017), Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni Ve Kısıtlanması Hakkında Yönetmelik, 23.06.2017 tarih ve 30105 sayılı Resmi Gazete.

Ruziková P., Klánová J., Cupr P., Lamel G., Holoubek I., (2008), “An Assessment of Air-Soil Exchange of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides Across Central and Southern Europe”, *Environmental Science and Technology*, 42 (1), 179-185.

Tittlemier S. A., Halldorson T., Stern G. A., Tomy G.T., (2002), “Vapor pressures, aqueous solubilities, and henry's law constants of some brominated flame retardants”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 1804-1810.

Wania F., Dugani C.B., (2003), “Assessing the long range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22, 1252-1261.

Wang L.C., Lee W.J., Lee W.S., Chang-Chien G.P., (2011), “Polybrominated diphenyl ethers in various atmospheric environments of Taiwan: their levels, source identification and influence of combustion sources”, *Atmospheric Environment*, 45, 936-942.

Ward J., Mohapatra S.P., Mitchell A., (2008), “An overview of policies for managing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Great Lakes basin.” *Environment International*, 34 (8), 1148-1156.

Web 1, (2009), https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/pbdes_ap_2009_1230_final.pdf, (Eriřim Tarihi: 15/01/2019).

Web 2, (2015), <http://www.bsef.com/news/vecap-report-shows-significant-achievements-on-its-10th-anniversary/>, (Eriřim Tarihi: 15/01/2019).

Web 3, (2008), <http://suyonetimi.ormansu.gov.tr/Files/EylemPlan/Stockholm.pdf>, (Eriřim tarihi: 15/01/2019).

Web 4, (2014), https://webdosya.csb.gov.tr/db/kok/editordosya/2_%20UUP%20Metni_Taslak_Tr.pdf, (Eriřim Tarihi: 23/01/2019).

Web 5, (2015), <https://webdosya.csb.gov.tr/db/kok/editordosya/RIA%20Report%20-%20Final%20TR.pdf>, (Eriřim tarihi: 21/01/2019).

Wong A., Lei Y.D., Alae M., Wania F., (2001), “Vapor pressures of the polybrominated diphenyl ethers”, Journal of Chemical Engineering Data, 46, 239-242.

Wu M.H., Pei J.C., Zheng M., Tang L., Bao Y.Y., Xu B.T., Sun R., Sun Y.F., Xu G., Lei J.Q., (2015), “Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and outdoor dust from a multi-functional area of Shanghai: levels, compositional profiles and interrelationships”, Chemosphere, 118, 87-95.

Xu H. -Y., Zou J. -W., Yu Q. -S., Wang Y. -H., Zhang J. -Y., Jin H. -X., (2007), “QSPR/QSAR models for prediction of the physicochemical properties and biological activity of polybrominated diphenyl ethers”, Chemosphere, 66(10), 1998-2010.

Yuan Z.B., HonLau A.K., Zhang H., Yu H.Z., Louie P.K.K., Fung J.C.H., (2006), “Identification and spatiotemporal variations of dominant PM₁₀ sources over Hong Kong”, Atmospheric Environment, 40(10), 1803-15.

Yurdakul S., (2018), “Dilovası Endüstriyel Bölgesi ve Çevresinde Toplanan Toprak Örneklerinde PAH ve PCBlerin İncelenmesi”, TÜBİTAK Projesi Nihai Raporu.

Zhang Y., Fu S., Liu X., Li Z., Dong Y., (2013), “Polybrominated diphenyl ethers in soil from three typical industrial areas in Beijing, China”, Journal of Environmental Sciences, 25, 2443-2450.

ÖZGEÇMİŞ

Elif SAZAK 1990 yılında İstanbul’da doğdu. 2008 yılında başladığı Abant İzzet Baysal Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2013 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2013 yılından bu yana özel bir firmada Çevre Görevlisi/ÇED (5/a) Personeli olarak çalışmaktadır.