

T.C

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOPLAM VE ARDIŞIK ÖRNEKLEYİCİLER  
İLE TOPLANAN YAĞMUR ÖRNEKLERİNİN  
FORMALDEHİT İÇERİĞİ AÇISINDAN  
İNCELENMESİ

EDİZ UYANIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GEBZE

2012



T.C

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOPLAM VE ARDIŞIK ÖRNEKLEYİCİLER  
İLE TOPLANAN YAĞMUR ÖRNEKLERİNİN  
FORMALDEHİT İÇERİĞİ AÇISINDAN  
İNCELENMESİ

EDİZ UYANIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

GEBZE

2012



## YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/07/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ediz UYANIK'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE

: Prof. Dr. Elif ERHAN

ÜYE

: Dr. Naciye ÖZTÜRK

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

### TEZİN BAŞLIĞI: TOPLAM VE ARDIŞIK ÖRNEKLEYİCİLER İLE TOPLANAN YAĞMUR ÖRNEKLERİNİN FORMALDEHİT İÇERİĞİ AÇISINDAN İNCELENMESİ

#### YAZARIN ADI: EDİZ UYANIK

Çevrede en sık görülen aldehit türü olan formaldehitin belirli konsantrasyonları aşması halinde ciddi sağlık problemlerine neden olabileceği dünyada yapılan birçok çalışma ile ortaya konmuştur. Bu çalışmada formaldehit, Türkiye’de sanayileşme ve kentleşmenin en yoğun olduğu Marmara Bölgesi’nde iki ayrı noktada yağmur sularındaki konsantrasyonları bakımından analiz edilmiştir.

Bu maksatla aylık olarak yağmur örneklerinin toplandığı bir adet toplam örnekleyici Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü – Muallimköy yerleşkesinde konumlandırılmıştır. Fatih Üniversitesi Büyükçekmece kampüsünde yer alan ikinci örnekleme noktasında ise hem toplam, hem de ardışık örnekleyici ile yağmur numuneleri toplanmıştır. İki farklı örnekleyici kullanılarak formaldehitin yağmur suları içerisindeki konsantrasyonları hakkında daha doğru sonuçlara ulaşılması amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında toplanan yağmur örneklerindeki formaldehitin ölçümünde, sıvı fazdaki çevresel örneklerin formaldehit ölçümünde kullanılan yaygın bir yöntem olan Nash metodu kullanılmıştır. Ocak 2011 ile Ocak 2012 tarihleri arasındaki 1 yıllık süreci kapsayan çalışmada 169 adet ardışık ve iki örnekleme noktası için her bir aya ait toplamda 22 adet aylık yağmur suyu numunesi, içerdiği formaldehit miktarı bakımından analiz edilmiştir.

Toplam ve ardışık örnekleyici sonuçları karşılaştırıldığında analize kadar geçen süredeki kayıplar nedeniyle toplam örnekleyici ile formaldehit konsantrasyonlarının doğru bir şekilde belirlenemeyeceği görülmüştür. Ardışık örnekleyici ile toplanan örneklerin sonuçlarına göre formaldehit ile pH ve iletkenlik gibi parametreler arasında her hangi bir ilişki bulunamaz iken, sıcaklık ve formaldehit arasında anlamlı

bir korelasyon tespit edilmiştir ( $r = -0,42$ ). Ardışık örneklerin sonuçlarına göre, 2011 yılı içinde Büyükçekmece bölgesine yağın yağmurun yıllık ortalama formaldehit konsantrasyonu  $7,89 \mu\text{M}$  olarak bulunmuştur. Bölge için hesaplanan yıllık formaldehit birikimi  $109 \text{ mg/m}^2\text{yıl}$ 'dır ve Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde yapılan diğer çalışmalarla kıyaslandığında en yüksek değeri temsil etmektedir.

## SUMMARY

### **TITLE OF THE THESIS: INVESTIGATION OF FORMALDEHYDE CONCENTRATIONS IN RAINWATER COLLECTED BY BULK AND SEQUENTIAL RAIN SAMPLERS**

### **NAME OF THE AUTHOR: EDİZ UYANIK**

It has been proved by many studies that formaldehyde, a prevalent type of aldehyde in surrounding environment, could cause serious health problems when its ambient concentration is above restricted levels. In this study, formaldehyde was analyzed in rainwater samples collected from two different locations of Marmara Region, the most populated and industrialized region of Turkey.

For this purpose, a bulk sampler collecting rainwater samples on a monthly basis was located in Muallimköy Campus of Gebze Institute of Technology. Both bulk and sequential rain samplers were located at the second sampling point which is located in Büyükçekmece Campus of Fatih University in order to collect rainwater samples on a monthly and event basis. It was aimed to obtain more accurate results about concentrations and fluctuations of formaldehyde in rainwater by using two different types of rain samplers.

In this study, the widespread method of formaldehyde determination in aqueous environmental samples, namely The Nash Method, was used to quantify formaldehyde in collected rainwater samples. In the scope of this study, monthly (bulk) and sequential (event basis) rainwater samples were collected from January 2011 to January 2012. 169 sequential and 11 monthly bulk samples were collected from Büyükçekmece sampling point while 11 monthly bulk samples were collected from Muallimköy sampling point. Formaldehyde concentrations of all collected samples were analyzed and furtherly discussed.

Comparison of samples collected by bulk and sequential sampler indicated that formaldehyde concentrations can not be determined accurately by monthly bulk sampler due to significant amount of losses experienced until analysis. Based on the

analysis of the sequential rainwater samples statistically significant correlation was observed between formaldehyde concentration and ambient temperature ( $r = -0.42$ ) while correlation with pH and conductivity were statistically insignificant. Yearly averaged formaldehyde concentration of the rain water precipitated in the region was found to be  $7.89 \mu\text{M}$ . Yearly formaldehyde deposition onto Büyükçekmece region was calculated as  $109 \text{ mg/m}^2\text{year}$  which is the highest among the reported values for different parts of Turkey.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında yaptığı öneri ve değerlendirmeler ile bana yardımcı olan, yakın ilgisi ile çalışma sürecinde yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Pınar ERGENEKON 'a, bilgi ve tecrübeleri ile bana çalışmalarım boyunca her türlü desteği veren ve tezin olgunlaşmasında ciddi katkıları bulunan Arş. Gör. İsmail ANIL 'a, çalışmalara başladığım ilk zamanlardan beri ilgi ve alaka ile bana yardımcı olan Arş. Gör. Pınar KARAGÖZ 'e, eğitim öğrenim hayatım boyunca üzerimde emeği olan tüm hocalarıma,

Tez çalışmamın gerçekleşebilmesi için gerekli cihazlar konusundaki yardım ve desteklerinden dolayı Fatih Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği Araştırma Grubu'na,

Çalışmamın analiz aşamasındaki yardımlarından dolayı Gaye ÖZDEMİR 'e,

GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma,

Bu süreçte öneri ve yüksek lisans tecrübeleri ile çalışmalarına katkıda bulunan Mert SELİMOĞLU 'na,

Bugünlere gelmemde sonsuz emek ve desteği bulunan, her zaman yanımda olan, çok değerli aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı babam merhum M. Tevfik UYANIK 'a ithaf ederim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
2. GEBZE / MUALLİMKÖY	5
2.1. Coğrafi ve Stratejik Konumu	5
2.2. Nüfus ve Sosyal Yapı	6
2.3. Sanayi Yapısı	7
2.4. Bölgenin İklim Koşulları	8
2.4.1. Sıcaklık	8
2.4.2. Yağış Miktarı	9
3. FATİH ÜNİVERSİTESİ / BÜYÜKÇEKMECE BÖLGESİ	10
3.1. Coğrafi ve Stratejik Konumu	10
3.2. Nüfus ve Sosyal Yapı	11
3.3. Sanayi Yapısı	11

3.4.	Bölgenin İklim Koşulları	12
3.4.1.	Sıcaklık	12
3.4.2.	Yağış Miktarı	13
4.	YAĞMUR SUYU VE FORMALDEHİT	14
4.1.	Formaldehitin Yapısı	15
4.1.1.	Formaldehitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	15
4.1.2.	Formaldehitin Sudaki Çözünürlüğü ve Henry Yasası Sabiti	17
4.2.	Oluşum Mekanizmaları	18
4.2.1.	Antropojenik Kaynaklar	19
4.2.2.	Doğal Kaynaklar	20
4.2.3.	İkincil Oluşum	21
4.3.	Formaldehitin Üretimi ve Kullanım Alanları	21
4.4.	Formaldehitin Atmosferde Yer Aldığı Süreçler ve Taşınımı	23
4.4.1.	Fotoliz	24
4.4.2.	OH· Radikali İle Oksidasyon	25
4.5.	Maruz Kalma Şekilleri ve Sağlık Açısından Etkileri	26
4.5.1.	Solunum Yoluyla Maruziyet	26
4.5.2.	Göz/Cilt Yoluyla Maruziyet	27
4.5.3.	Yutma Yoluyla Maruziyet	27
4.5.4.	Sağlık Etkileri	28
4.6.	Ortam Havasındaki Formaldehit Sınır Değerleri	30
5.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	31
6.	MATERYAL VE METOD	34

6.1.	Yağmur Suyu Örnekleme Noktaları	34
6.2.	Yağmur Suyu Örneklerinin Toplanması	35
6.3.	Numune Analizi ve Konsantrasyon Hesabı	41
6.3.1.	Formaldehit Analiz Yöntemleri	41
6.3.2.	NASH Metodu	41
6.3.3.	Numunelerin Analize Hazırlanması ve Analiz Aşaması	42
6.4.	Kalite Kontrolü ve Güvence	43
6.4.1.	Metodun Tekrarlanabilirlik Değeri	46
6.4.2.	Metodun Belirleme Limiti	47
7.	BULGULAR	48
7.1.	Meteorolojik Veriler	48
7.1.1.	Sıcaklık	48
7.1.2.	Yağış Miktarı	50
7.2.	Yağmur Örneklerinin pH ve İletkenlikleri	52
7.3.	Toplam Örnekleyici İle Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analizi Sonuçları	54
7.3.1.	GYTE–MK Noktasına Ait Aylık Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analiz Sonuçları	54
7.3.2.	FÜ Noktasına Ait Aylık Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analiz Sonuçları	55
7.3.3.	GYTE–MK ve FÜ Aylık Yağmur Suyu Örneklerinin Formaldehit Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması	57
7.4.	Ardışık Örnekleyici İle Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analiz Sonuçları	58

7.4.1. Ardışık Olarak Toplanan Yağmur Örneklerinin Aylık Periyotlara Göre Değerlendirilmesi	59
7.4.2. Ardışık Yağmur Örneklerindeki HCHO Konsantrasyonlarının Diğer parametreler ile ilişkisi	64
7.4.3. Ardışık Olarak Toplanan Yağmur Örneklerinin Aylık Yağmur Örnekleriyle Karşılaştırılması	66
7.4.4. Formaldehit Birikimi	66
7.5. Verilerin Literatürdeki Yağmur Suyu Formaldehit Çalışmaları İle Karşılaştırması	68
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	70
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	85
EKLER	86

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı)
CH <sub>4</sub>	Metan
C=O, -CHO	Karbonil grubu
CO	Karbonmonoksit
DDL	Diasetildihidrolütidin
DNA	Deoksiribonükleik Asit
FÜ	Fatih Üniversitesi
gr/L	Gram/Litre
GOSB	Gebze Organize Sanayi Bölgesi
GYTE	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
GYTE MK	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Muallimköy Yerleşkesi
HCHO, CH <sub>2</sub> O	Formaldehit
HCO·	Formil radikali
H·	Hidrojen radikali
HO·	Hidroksil radikali
H <sub>2</sub>	Hidrojen molekülü
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi)
h $\nu$	Güneş radyasyonu
IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
km	Kilometre
KOCAELİ BŞB	Kocaeli Büyükşehir Belediyesi
KOSGEB	Küçük ve Orta Ölçekli Sanayi geliştirme Merkezi
$\lambda$	Lambda, Dalga boyu
M/atm	Molar/atmosfer

ml	Mililitre
mm	Milimetre
mg/L	Miligram/Litre
mg/m <sup>3</sup>	Miligram/metreküp
µg/m <sup>3</sup>	Mikrogram/metreküp
µM	Mikromolar
nm	Nanometre
NMCHs	Non Metan Hidrokarbonlar
NO <sub>x</sub>	Azot oksitler
O <sub>2</sub>	Oksijen molekülü
O <sub>3</sub>	Ozon
ppb	Milyarda bir kısım
ppm	Milyonda bir kısım
SO <sub>2</sub>	Kükürt dioksit
STD	Standart
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TÜBİTAK-MAM	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
TÜSSİDE	Türkiye Sanayi Sevk ve İdare Enstitüsü
TSE	Türk Standartlar Enstitüsü
USD	United States Dollars – Birleşik Devletler Doları
US EPA	United States Environmental Protection Agency (Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı)
VOC	Volatile Organic Compound – Uçucu Organik Bileşikler
VWM	Volume Weighted Mean – Hacim Ağırlıklı Ortalama
WHO	World Health Organization – Dünya Sağlık Örgütü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Gebze / Muallimköy beldesinin konumu.	5
3.1. Fatih Üniversitesi/Büyükçekmece bölgesinin konumu.	10
6.1. GYTE Muallimköy örnekleme noktası.	34
6.2. Fatih Üniversitesi/Büyükçekmece bölgesi örnekleme noktası.	34
6.3. Bulk Sampler – Toplam (Aylık) yağmur örnekleme noktası.	35
6.4. GYTE MK yerleşkesi toplam yağmur örnekleme noktası.	36
6.5. Fatih Üniversitesi kampüs alanı toplam ve ardışık yağmur örnekleme istasyonu.	37
6.6. Ardışık yağmur örnekleme noktasının çalışma diyagramı.	38
6.7. Ardışık yağmur örnekleme noktası.	39
6.8. (a) Örnekleme noktasının PLC ünitesi, (b) Örnekleme noktasının yağmur algılayıcısı.	39
6.9. Yağmur suyu formaldehit analizi prosedürü.	40
6.10. 10 ve 11 No 'lu deney setleri korelasyon grafiği.	45
7.1. FÜ bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama sıcaklık değişim grafiği.	49
7.2. GYTE–MK bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama sıcaklık değişim grafiği.	50
7.3. FÜ bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama yağış grafiği.	51
7.4. GYTE–MK bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama yağış grafiği.	52
7.5. GYTE–MK noktasına ait toplam HCHO konsantrasyonları.	55
7.6. FÜ noktasına ait toplam HCHO konsantrasyonları.	56

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.7. GYTE–MK ve FÜ bölgeleri aylık yağmur suları analiz grafiği.	57
7.8. Ardışık numunelerin set bazında hacim ağırlıklı ortalamaları.	59
7.9. Ardışık yağmur suyu numunelerinde aylara göre HCHO dağılım grafiği.	59
7.10. Ardışık yağmur numunelerinin hacim ağırlıklı ortalamalarının mevsimsel değişim grafiği.	60
7.11. Ocak, şubat ve mart aylarına ait ardışık yağmur örnekleri.	61
7.12. Nisan, mayıs ve haziran aylarına ait ardışık yağmur örnekleri.	61
7.13. Temmuz, ağustos ve eylül aylarına ait ardışık yağmur örnekleri.	62
7.14. Ekim, kasım ve aralık aylarına ait ardışık yağmur örnekleri.	62
7.15. Ardışık yağmur suyu örnek setlerinin alt grupları.	63
7.16. Ardışık ve aylık olarak toplanan yağmur örnekleri HCHO konsantrasyon grafiği.	66
7.17. Aylık HCHO birikimleri.	67

## TABLOLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Gebze Bölgesi 2011 Yılı Sıcaklık Değerleri.	9
2.2. Gebze Bölgesi 2011 Yılı Aylık Yağış Miktarları.	9
3.1. Büyükçekmece Bölgesi 2011 Yılı Sıcaklık Değerleri.	13
3.2. Büyükçekmece Bölgesi 2011 Yılı Aylık Yağış Miktarları.	13
4.1. Formaldehitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.	16
4.2. Formaldehitin Henry Yasası Sabiti İle İlgili Literatürdeki Çalışmalar.	17
4.3. Formaldehitin Sağlık Üzerindeki Etkileri.	29
6.1. Çalışmanın Gerçekleştirildiği Deneylere Ait R <sup>2</sup> Değerleri.	44
6.2. 10 ve 11 No 'lu Deney Setleri Sonuçları.	44
7.1. FÜ Bölgesi'ne Ait 2011 Yılı Aylık Sıcaklık Değerleri.	48
7.2. GYTE – MK Bölgesi'ne Ait 2011 Yılı Aylık Sıcaklık Değerleri.	49
7.3. FÜ Bölgesi'ne Ait 2011 Yılı Aylık Ortalama Yağış Miktarları.	50
7.4. GYTE–MK Bölgesi'ne Ait 2011 Yılı Aylık Ortalama Yağış Miktarları.	51
7.5. GYTE–MK 'ye Ait Yağmur Örneklerinin pH ve İletkenlik Değerleri.	52
7.6. FÜ Büyükçekmece Bölgesine Ait (Toplam) Yağmur Örneklerinin pH ve İletkenlik Değerleri.	53
7.7. GYTE–MK Toplam Yağmur Suyu Formaldehit Konsantrasyonları.	54
7.8. FÜ Toplam Yağmur Suyu Formaldehit Konsantrasyonları.	56
7.9. Ardışık Yağmur Örnekleyici İle Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Ölçüm ve Analiz Sonuçları.	64

<b><u>Tablo</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.10. Ardışık Yağmur Örnekleri HCHO Konsantrasyonlarının Diğer Parametreler İle Korelasyonu.	65
7.11. Dünyadaki Yağmur Suyu Formaldehit Çalışmaları.	68

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Amaç ve Kapsam

İnsanoğlu özellikle sanayi devriminden sonra teknolojinin gelişmesiyle birlikte daha yüksek bir yaşam kalitesine ve zaman içerisinde daha iyi imkânlarla kavuşurken, sanayileşmenin olumsuz etkileri ile de yüzleşmek zorunda kalmıştır. Hava kirliliği, doğal kaynaklarda meydana gelen kirlenmeler, ozon tabakasındaki incelme gibi direkt ya da dolaylı olarak canlı sağlığını tehdit eden olumsuz sonuçlar daha da belirgin hale geldikçe, bu konuda alınabilecek önlemler, kirlenmeye neden olan kaynaklar ve kullanımlar, uyulması gereken kural ve yönetmelikler ile ilgili çalışmaların önemi de gün geçtikçe artmaktadır.

Endüstriyel kaynaklı kirlenmenin yanında hava kirliliğinin önemli bir kısmını da kentleşme oluşturur. Isınma amaçlı özellikle fosil kaynaklı yakıt türevlerinin kullanımı, ulaşım ve trafikten kaynaklanan ve atmosfere geçen kirleticiler; solunan havanın kirlenmesinden asit yağmurlarının oluşumuna kadar pek çok çevre sorununa sebep olabilmekte ve çeşitli sağlık problemlerinin de kaynağını oluşturabilmektedir. Hava kirliliğinin yoğun ve sürekli yaşandığı bölgelerde kanser vakalarına diğer bölgelere göre daha sık rastlanılmaktadır [Müezzinoğlu E., 2000].

Ülkemizde sanayileşmenin en yoğun olduğu Marmara Bölgesi'nde göç kaynaklı olarak hızlı bir nüfus artışı görülmektedir. Bu bölgede Kocaeli İli sınırları içerisinde yer alan Gebze ilçesi bu özelliğin net bir biçimde görülebildiği beldelerdendir. Marmara Bölgesi'nin doğusunda, İzmit Körfezi'nin kuzey kesiminde yer alan, İstanbul'a 45 km ve İzmit'e 49 km mesafede bulunan Gebze, coğrafi konumunun avantajları sayesinde hava, kara, deniz ulaşımına ve demiryolu taşımacılığına elverişliliği ve Asya ile Avrupa kıtalarını birbirine bağlayan bir hat üzerinde pazara yakın bir konumda bulunuşu itibarı ile birçok sanayi kuruluşunu bünyesinde barındırmaktadır.

Aynı şekilde, bu bölgede bulunan, İstanbul'un en batısında yer alan Büyükçekmece ilçesi; Büyükçekmece gölünün kıyısında, sanayi bölgelerine komşu

bir konumdadır. Fatih Üniversitesi kampüs alanı, bölgedeki en önemli tatlı su kaynaklarından Büyükçekmece lagün gölünün kuzey doğusunda yer alıp, hemen kuzeyinden geçen Avrupa otoyoluna birkaç kilometre mesafede bulunmaktadır. Bölgede Büyükçekmece gölü en önemli içme suyu kaynaklarındandır.

Motorlu taşıtlar, evsel ve endüstriyel emisyonlar gibi insan faaliyetleri sonucu oluşan (antropojenik) ve/veya orman yangınları gibi doğal kaynaklı olarak atmosfere yayılan kirleticiler atmosferde çeşitli süreçlerden geçmekte ve rüzgâr, sıcaklık gibi pek çok faktöre bağlı olarak yağmurlarla yeryüzüne geri dönmekte, içme su havzalarına karışabilmekte veya asit yağmurlarını oluşturabilmektedir. Yılın önemli bir bölümü yağış görülen ve sanayisi oldukça gelişmiş olan bu bölgelerdeki yağmur suyu içeriğinin bilinmesi insan ve çevre sağlığı açısından oldukça kritik bir öneme sahiptir. Bu tez çalışmasında Marmara Bölgesinde iki ayrı noktada yağmur örnekleri toplanarak yağmur suyundaki formaldehit konsantrasyonlarının bir yıl süreyle izlenmesi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada yağmur suyu örneklerinin toplam örnekleyici ile toplandığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Muallimköy Yerleşkesi 'nin sınırları içerisinde bulunduğu Muallimköy beldesi Gebze ilçesine bağlı olup Gebze ilçe merkezine 6 km, Dilovası ilçe merkezine 5 km mesafede bulunan ve hava kirliliğinin en sık görüldüğü, en tehlikeli boyutlara ulaşabildiği bölgelerdendir. Türk Tabipler Birliği' nin 2011 raporunda sanayileşmenin bu şekilde yoğun olduğu bölgelerde farklı üretimler gerçekleştiren çok sayıda kuruluşun bir arada bulunmasının sayısız risk bileşenini beraberinde getirdiği, bu bölgedeki toplam ölümler içerisinde kanser nedenli ölümlerin oranısının ülkemiz ve dünya verilerinin sırasıyla 2,6 ve 2,7 katı olduğu belirtilmiştir [Türk Tabipler Birliği Dilovası Raporu, 2011]. Bölgenin sanayileşmenin en yoğun olduğu alanların yakınında olmasının yanı sıra, Türkiye' nin en yoğun karayolu olan İstanbul – Ankara TEM otoyolu ve D-100 karayolunun hemen yanında olması, ayrıca trafik kaynaklı kirlenmenin de etkisini ortaya koymaktadır.

Yılın önemli bir bölümü yağış görülen ve sanayisi oldukça gelişmiş olan Gebze ve Dilovası gibi, yine sanayisi gelişmiş, yoğun kentleşmenin olduğu Büyükçekmece

gibi bölgeler yağmur suyu içeriğindeki sağlığa zararlı maddeler açısından oldukça kritik bir öneme sahiptir.

Çevrede en sık görülen aldehit türü olan formaldehitin belirli konsantrasyonları aşması halinde ciddi sağlık problemlerine neden olabileceği dünyada yapılan birçok çalışma ile ortaya konmuştur. Formaldehit troposferde meydana gelen pek çok önemli süreci kapsayan, önemli ve değişken bir organik bileşiktir [Economou and Mihalopoulos, 2002]. Yapı malzemeleri ve pek çok ev ürünlerinin üretiminde endüstriyel bir kimyasal olarak kullanımı yaygın olan formaldehit, doğal ve/veya antropojenik kaynaklardan serbest kalışını veya troposferde fotoliz reaksiyonlarıyla oluşumunu takiben, atmosferde taşınmakta ve önemli çevresel süreçlerde rol alabilmektedir. Formaldehit atmosferde serbest bir radikal kaynağı olarak önemli bir rol üstlenir ve fotokimyasal sisin önemli bir bileşenidir [Grosjean, 1982a].

Küresel ölçekte formaldehit aerosol fazında, gaz fazda ve yağmur sularında analiz edilmiştir. Türkiye’de formaldehit ile ilgili olarak, 9 Eylül Üniversitesi’nde yapılan, İzmir bölgesine ait formaldehitin kuru ve ıslak çökmesi ile ilgili çalışma [Seyfioglu ve ark., 2005] ve Türkan Özsoy ve arkadaşları tarafından Mersin Üniversitesi’nde yapılan Kuzeydoğu Akdeniz Bölgesi yağışlarında ana anyon ve katyonların yanında Formaldehit konsantrasyonlarının da incelendiği çalışma haricinde [T.Özsoy ve ark., 2007] yağmur suyu formaldehit analizi ile ilgili yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Hava kirliliği kaynakları baz alındığında böyle bir çalışmanın özellikle Marmara Bölgesi için yapılması daha da büyük bir önem arz etmektedir. Bu çalışma Marmara Bölgesinde yağmur suyundaki formaldehit konsantrasyonları ile ilgili ilk verileri sunmaktadır.

Çalışma sonucunda yağmur suyundaki formaldehit konsantrasyonlarının sıcaklık ile, yağmur suyu pH ’sı ve iletkenliği ile, toplanan örnek hacmi gibi parametrelerle arasındaki korelasyon incelenecek, örnekleyicinin türüne göre nasıl bir değişim gösterdiği istatistiksel yöntemlerle analiz edilecektir. Ayrıca elde edilen sonuçlar küresel ölçekte yapılan diğer ölçümlerin sonuçlarıyla karşılaştırılacaktır.

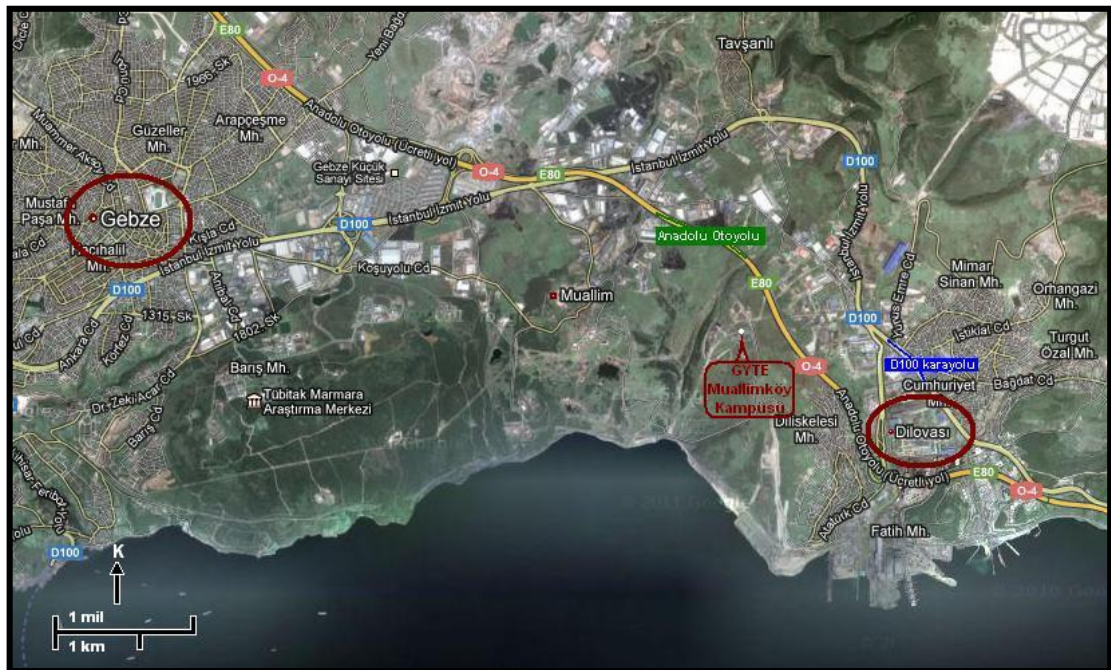
Bu maksatla aylık olarak örneklerin toplandığı bir adet toplam yağmur örnekleyicisi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü – Muallimköy yerleşkesinde (GYTE–MK) hava kirliliği laboratuvarlarının yakınında konumlandırılmıştır.

Fatih üniversitesi kampüsünde yer alan ikinci örnekleme noktasında (FÜ) ise hem toplam, hem de ardışık örnekleyici ile numuneler toplanmıştır. Bu iki alternatif sayesinde formaldehitin taşınımına, fotolizine, yağmur suyundaki varlığına ilişkin daha detaylı bilgiler elde edilebilecektir.

## 2. GEBZE / MUALLİMKÖY

### 2.1. Coğrafi ve Stratejik Konumu

Gebze; Marmara Bölgesi'nin doğusunda, Kocaeli Yarımadası'nın kuzeybatısında yaklaşık 604 km<sup>2</sup> 'lik bir alan üzerinde bulunmaktadır. Doğusunda Dilovası ve Körfez, batısında Darıca, Çayırova ve Tuzla, kuzeyinde Şile ilçeleri ile çevrilidir. Gebze ilçe sınırları coğrafi konumu itibariyle 40° 45' 08" ile 41° 02' 38" kuzey enlemleri ile 29° 19' 56" ile 29° 45' 14" doğu boylamları arasında yer almaktadır.



Şekil 2.2. Gebze / Muallımköy bölgesinin konumu ( <http://maps.google.com/> ).

Gebze ilçesinden 6 km doğuda yer alan Muallımköy; İzmit'e 43 km, İstanbul' a 51 km uzaklıkta bulunmaktadır. 3 km güneyinde İzmit Körfezi, batıda TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 5 km doğusunda Dilovası İlçesi, 3 km kuzeydoğusunda Tavşanlı Köyü ile sınırlıdır.

Kıyıları ile dağları arasında önemli farklılıklar görülen fakat genel olarak Marmara Bölgesi' nin bitki örtüsü özelliğini taşıyan Kocaeli' nin Gebze ilçesi, tarım

topraklarının yüzölçümünün (14417 hektar) toplam yüzölçümü içerisindeki yüzdelik oranı (%23,9) ile en az tarım arazisine sahip ilçe konumunda bulunur [İl Çevre Durum Raporu, 2009].

Gebze stratejik ve ekonomik cazibesıyla orantılı olarak AR-GE faaliyetleri için ulusal anlamda önemli bir merkez olma niteliğine sahiptir. Kadrosunda yüzlerce bilim adamı ve akademisyenin yer aldığı TÜBİTAK-MAM, Türkiye Sanayi Sevk ve İdare Enstitüsü (TÜSSİDE), yine yüzlerce öğrencinin eğitim gördüğü Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Türk tarımına katkı sağlayan Çayırova Tohum Sertifikasyon Test Müdürlüğü, Türk Standartlar Enstitüsü (TSE) Genel Merkezi, Küçük ve Orta Ölçekli Sanayi geliştirme Merkezi (KOSGEB), Gebze'de faaliyet gösteren başlıca araştırma kurumlarıdır [Kocaeli BŞB. 2011 Mali Yılı Performans Programı].

## 2.2. Nüfus ve Sosyal Yapı

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından 2010 yılında yapılan adrese dayalı nüfus kayıt sistemi sonuçlarına göre nüfusu 297.029 olan Gebze, sanayisinin gelişmesiyle beraber nüfus artış hızının en fazla olduğu bölgelerden biri olma özelliğini devam ettirmektedir. Bugün 23 mahalle ve 18 köyü bünyesinde barındıran İlçe, 2008 yılında çıkarılan kanunla birlikte kendisine bağlı olan Çayırova, Darıca ve Dilovası'nın birer ilçe olması sonucu nüfusunun bir bölümünü bu yeni ilçelere vermiştir.

İlçede nüfus gündüz saatlerinde geceye göre iki kat fazladır. Çalışan kesimin fazla oluşunun yanında, iş yoğunluğundan dolayı çevre il ve ilçelerden gelen insanlar da bu sayıyı arttırmaktadır [Gebze Belediyesi, 2010-2014 Stratejik Plan].

Devlet İstatistik Enstitüsü (DİE) rakamlarına göre kişi başı gelir düzeyinin yaklaşık 7,600 Amerikan Doları seviyesinde olduğu Gebze, Türkiye'nin en zengin ilçelerinden biridir. Son yıllarda yüksek yetenekli iş gücüne artan talep nedeniyle, birçok üniversite de bölgede yer almaya başlamıştır.

## 2.3. Sanayi Yapısı

Gebze' de birçoğu yabancı sermaye kaynaklı olan ve sayısı her geçen gün artan yüzlerce orta ve büyük ölçekli sanayi kuruluşları faaliyet göstermektedir.

Gebze' nin, limanlara yakın olmasının yanında, D-100 karayolu ve TEM otoyoluna, havalimanlarına ve demiryoluna yakın olması, hem Avrupa'ya yapılacak ticaret için, hem de Anadolu, Orta Asya ve Orta Anadolu' ya geçiş için taşıma kolaylıkları sunması, Türkiye' nin en fazla kalkınmış üç büyük kentinin ortasında ve onlara yaklaşık olarak 45 dakika uzaklıkta olması yatırımcıların dikkatlerini bu bölge üzerinde yoğunlaştırmasının temel nedenlerindedir.

Gebze Organize Sanayi Bölgesi (GOSB) 1985 yılında, Gebze merkezine 7 km mesafede 10.370.000 m<sup>2</sup>'lik planlanmış bir alanda, Gebze ve civarındaki çarpık sanayileşmenin yol açtığı çevre kirliliğini önlemek, sanayiye disipline etmek amacıyla, tamamen katılımcıların finansmanı ile kurulmuştur. Şu an itibariyle 85 firmada yaklaşık 9100 kişi istihdamı ile faaliyet göstermektedir. GOSB' da bulunan sanayi yatırımlarının adet olarak %33'ü, yatırım tutarı olarak %65'i yabancı sermayeli, özellikle de çok uluslu büyük kuruluşlardır. Yurtiçi ve yurtdışı OSB' lere model olan GOSB' da bugün pek çok sektörde üretim yapan köklü firmalar yer almaktadır. Sanayi kuruluşlarının büyük kısmı, İstanbul-İzmit karayolu boyunca sıralanmıştır. Çimento, cam, tekstil, gıda ve ambalaj, plastik, makine, metal eşya, metalürji, kimya, optik, elektronik, sınaî ve tıbbi gaz, bilişim ve otomotiv yan sanayi fabrikaları bölgedeki başlıca sanayi kuruluşlarıdır [Kocaeli BŞB. 2011 Mali Yılı Performans Programı].

İstanbul Sanayi Odası' nın verilerine göre 2010 yılında Türkiye' nin ilk 500 sanayi kuruluşu sıralamasında yer alan firmalardan 48 tanesi Gebze 'de bulunmaktadır [İstanbul Sanayi Odası, 2010].

2010 yılında Gebze' de yapılan ihracat miktarı 575.868.419 USD olup, 2011 yılının kasım ayı itibarı ile bu rakam 713.358.718 USD olarak tespit edilmiştir [Gebze Ticaret Odası, 2011].

Sanayi sektörünün artan hızdaki bu gelişimi devam ettikçe, buna bağlı olarak göçle gelen nüfus artışı, fabrikaların yakınlarında kentleşme gibi sonuçların doğması, denetimler ve yasal düzenlemeler noktasında gereksinimi daha da arttırmakta, çevre bilincinin gelişmesi daha da önem kazanmaktadır.

## 2.4. Bölgenin İklim Koşulları

Gebze ilçesi; sınırları içerisinde yer aldığı Marmara Bölgesi ikliminin tipik özelliklerini gösteren bir konumdadır. Marmara Bölgesi iklimi; Karasal iklim, Karadeniz iklimi ve Akdeniz iklimleri arasında bir geçiş özelliği göstermektedir. Böyle bir geçiş kuşağında yer alan Marmara Bölgesi'nde kuzeyden güneye doğru gidildikçe Akdeniz ikliminin etkisi artar. Buna bağlı olarak doğal bitki örtüsünü; güney ve alçak kesimlerde Akdeniz kökenli bitkiler, yüksek kesimlerde kuzeye bakan yamaçlarda Karadeniz bitki topluluğu özelliğindeki nemli ormanlar oluşturmaktadır. Kesintisiz dağ engelleri olmadığından bölgenin bazı kesimleri İç Anadolu Bölgesi'nin, bazı kesimleri de Balkan Yarımadası'nın etkilerine açıktır. Bu nedenle bazı kışlar bölgenin kıyılarını dahi etkileyen soğuk, bazı yazlar ise ağır sıcak hava dalgaları görülür. İç kesimleri bozkır ikliminin etkisi altında kalan bölge, zaman zaman Balkanlar ile İç Anadolu Bölgesi'nin kara ikliminden de etkilenir. Bölgede genel olarak yazlar sıcak ve kurak, kışlar soğukça ya da serin ve yağışlı geçer.

### 2.4.1. Sıcaklık

Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden alınan bilgiler dâhilinde Gebze Bölgesinin 2011 yılında en sıcak ayının ortalama 25,2 °C ile Temmuz ayı, en soğuk ayının ise ortalama 5,1 °C ile Şubat ayı olduğu belirlenmiştir. 2011 yılında Bölgede en düşük sıcaklık -2,5 °C ile Şubat ayında görülürken, en yüksek sıcaklık ise 34,9 °C ile Haziran ayında kaydedilmiştir [Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, 2012].

Gebze Bölgesi 'nin 2011 yılı sıcaklık dağılımı Tablo 2.1 'de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Gebze Bölgesi 2011 Yılı Sıcaklık Değerleri.

Aylar	Minimum Sıcaklık (°C)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Sıcaklık (°C)
Ocak	-1,7	15,8	5,5
Şubat	-2,5	17,7	5,1
Mart	-1,5	20,9	7,0
Nisan	2,3	20,3	8,9
Mayıs	3,4	28,4	15,4
Haziran	11,9	34,9	20,7
Temmuz	14,8	34,7	25,2
Ağustos	15,8	31,6	22,6
Eylül	13,6	31,4	20,7
Ekim	4,5	27,2	13,2
Kasım	1,1	16,1	7,1
Aralık	-2,1	17,7	8,1

### 2.4.2. Yağış Miktarı

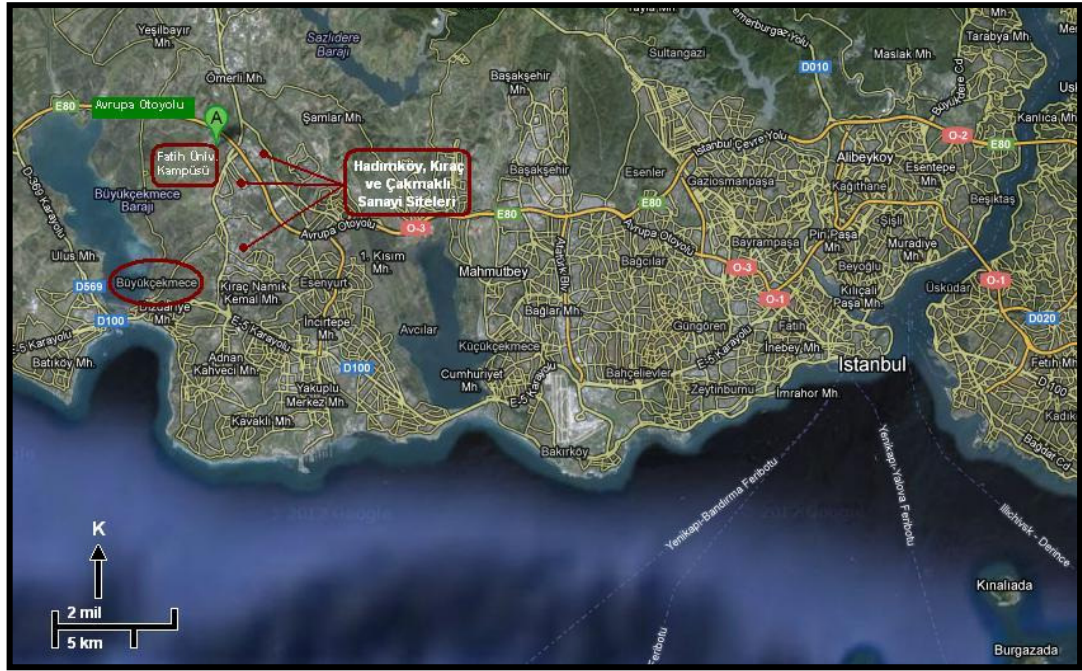
Gebze Bölgesi için 2011 yılı toplam yağış miktarı 490 mm (490 kg/m<sup>2</sup>) 'dir [Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, 2012]. Aylara göre toplam yağış miktarı Tablo 2.2 'de verilmiştir.

**Tablo 2.2.** Gebze Bölgesi 2011 Yılı Aylık Yağış Miktarları.

Aylar	Aylık Toplam Yağış (mm)
Ocak	46,6
Şubat	13,0
Mart	60,0
Nisan	73,6
Mayıs	23,4
Haziran	34,0
Temmuz	4,0
Ağustos	18,4
Eylül	12,4
Ekim	102,4
Kasım	9,0
Aralık	93,2

### 3. FATİH ÜNİVERSİTESİ / BÜYÜKÇEKMECE BÖLGESİ

#### 3.1. Coğrafi ve Stratejik Konumu



Şekil 3.1. Fatih Üniversitesi/Büyükçekmece bölgesinin konumu

(<http://maps.google.com/>).

İstanbul'un batısında  $41^{\circ} 00' 02''$  ile  $41^{\circ} 06' 12''$  kuzey enlemleri ve  $28^{\circ} 27' 42''$  ile  $28^{\circ} 38' 06''$  doğu boylamları arasında yer alan Büyükçekmece İlçesi;  $196 \text{ km}^2$  yüzölçümüne sahip olup, doğusunda Beylikdüzü ve Esenyurt, batısında Silivri, kuzeyinde Çatalca ve Arnavutköy ilçeleriyle ve güneyde Marmara Denizi ile çevrilmiştir [T.C Büyükçekmece Kaymakamlığı, İstanbul; <http://www.buyukcekmece.gov.tr/>].

Önemli bir içme suyu kaynağı olan Büyükçekmece Gölü'nün ( $16 \text{ km}^2$ ) yer aldığı ilçe, 90'lı yıllardan itibaren sanayi ile bütünleşmeye başlamış ve birçok endüstri kuruluşu için cazip bir bölge haline gelmiş Hadımköy, Kırac, Çakmaklı gibi İstanbul'un önemli sanayi merkezlerine yakın bir konumdadır.

Bölgede yer alan Fatih Üniversitesi Yerleşkesi; bu bölgeyi en iyi temsil edebilecek yerlerden biri olması ve örnekleme noktasının sahip olması gereken özellikleri sağlaması açısından, bu bölgede ardışık örneklemenin yapılacağı alan olarak belirlenmiştir.

### **3.2. Nüfus ve Sosyal Yapı**

1988 yılında ilçe olan, 29 kadar mahalleyi bünyesinde bulunduran Büyükçekmece; TÜİK tarafından yapılan 2010 yılı adrese dayalı nüfus kayıt sistemi sonuçlarına göre 182.017 kişilik bir nüfus yoğunluğuna sahiptir [TÜİK, Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları, 2010].

Uzun bir sahile sahip yazlık bir bölge olan Büyükçekmece’de yaz aylarında nüfusta artış gözlenmektedir. Bölgeye yakın bir konumda yer alan Hadımköy Sanayi Sitesi 35 bin civarında personele istihdam sağlayarak, bu kişilerin aileleriyle birlikte yaklaşık 140 bin kişi için önemli bir geçim kaynağını oluşturmaktadır.

### **3.3. Sanayi Yapısı**

Birçok sanayi kuruluşunun faaliyet gösterdiği bölgede bazı firmalar Organize Sanayi Bölgesi çatısı altında bazı firmalar ise dağınık olarak hizmet vermektedir.

Hadımköy’de faaliyet gösteren sanayi kuruluşlarının % 65’i ihracata yönelik üretim yapmaktadır. Yıllık 500 milyon ile 1 milyar dolar arasında değişen bir ihracat hacmine sahip olan bölgedeki sanayi kuruluşları; tekstil, boya, kozmetik, gıda, oto yedek parça gibi pek çok endüstri sektöründe faaliyetlerini sürdürmektedir. Bölgede üretilen mallar, iç piyasada öncelikle İstanbul-Marmara Bölgesi geneline gönderilmekte, dış piyasa olarak da özellikle Doğu Avrupa başta olmak üzere Avrupa, Orta Doğu ve Orta Asya’ya ihraç edilmektedir.

Liman ve demiryolunun yakınında bulunuşu, İstanbul gibi bir metropolün sınırları içerisinde yer alışı itibariyle Büyükçekmece ilçesine komşu olan, Hadımköy, Kıraç, Çakmaklı sanayi sitelerini bünyesinde bulunduran bu bölge, sanayi kuruluşları için cazip bir konumdadır.

### 3.4. Bölgenin İklim Koşulları

Fatih Üniversitesi'ni sınırları içerisinde barındıran İstanbul'un Büyükçekmece ilçesi de tıpkı Gebze gibi Marmara Bölgesi ikliminin tipik özelliklerini gösteren bir konumdur. Marmara Bölgesi iklimi; karasal iklim, Karadeniz iklimi ve Akdeniz iklimleri arasında bir geçiş özelliği göstermektedir. Böyle bir geçiş kuşağında yer alan Marmara Bölgesi'nde kuzeyden güneye doğru gidildikçe Akdeniz ikliminin etkisi artar. Buna bağlı olarak doğal bitki örtüsünü güney ve alçak kesimlerde Akdeniz kökenli bitkiler, yüksek kesimlerde kuzeye bakan yamaçlarda Karadeniz bitki topluluğu özelliğindeki nemli ormanlar oluşturmaktadır. Bölgede yer yer görülen ormanlık alanların en önemlisi Yıldız Dağlarındaki ormanlık alanlar ve kentin 20 km kuzeyinde yer alan Belgrat Ormanı'dır. Fakat kesintisiz dağ engelleri olmadığından bölgenin birçok kesimi Balkan Yarımadası'nın etkilerine açıktır. İç kesimleri bozkır ikliminin etkisi altında kalan bölge, zaman zaman Balkanlar ile İç Anadolu Bölgesi'nin kara ikliminden de etkilenir. En sık görülen bitki örtüsü türü maki'dir. Bölgede genel olarak yazlar sıcak ve kurak, kışlar ise bölgeyi etkisi altına alan sistemlere bağlı olarak serin ve yağışlı geçer. Bölge kış aylarında; Karadeniz'den gelen soğuk-kuru hava kütlesi ile Balkanlardan gelen soğuk yağışlı hava kütlesi, özellikle de Akdeniz'den gelen ılık-yağışlı güney hava kütlelerinin etkisi altındadır.

#### 3.4.1. Sıcaklık

Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden alınan bilgiler dâhilinde Büyükçekmece Bölgesinin 2011 yılında en sıcak ayının ortalama 25,6 °C ile Temmuz ayı, en soğuk ayının ise ortalama 5,9 °C ile Şubat ayı olduğu belirlenmiştir. 2011 yılında Bölgede en düşük sıcaklık -1,8 °C ile Mart ayında görülürken, en yüksek sıcaklık ise 33,5 °C ile Temmuz ayında kaydedilmiştir [Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, 2012].

Büyükçekmece Bölgesi 'nin 2011 yılı sıcaklık dağılımı Tablo 3.1 'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Büyükçekmece Bölgesi 2011 Yılı Sıcaklık Değerleri.

Aylar	Minimum Sıcaklık (°C)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Sıcaklık (°C)
Ocak	-1,2	15,1	6,3
Şubat	-1,6	16,8	5,9
Mart	-1,8	19,9	7,2
Nisan	3,6	19,5	9,7
Mayıs	6,3	27,5	16,1
Haziran	14,6	29,4	21,7
Temmuz	17,3	33,5	25,6
Ağustos	16,8	32,0	24,1
Eylül	15,0	30,7	22,4
Ekim	4,0	26,3	14,4
Kasım	3,1	17,2	8,8
Aralık	-0,4	16,3	8,9

### 3.4.2. Yağış Miktarı

Büyükçekmece Bölgesi için 2011 yılı toplam yağış miktarı 446 mm (446 kg/m<sup>2</sup>) 'dir [Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, 2012]. Aylara göre toplam yağış miktarı Tablo 2.4 'de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** Büyükçekmece Bölgesi 2011 Yılı Aylık Yağış Miktarları.

Aylar	Aylık Toplam Yağış (mm)
Ocak	61,4
Şubat	18,9
Mart	31,6
Nisan	88,2
Mayıs	22,3
Haziran	15,6
Temmuz	3,9
Ağustos	17,0
Eylül	7,9
Ekim	87,4
Kasım	8,3
Aralık	83,2

## 4. YAĞMUR SUYU VE FORMALDEHİT

Formaldehit (HCHO), troposferde meydana gelen pek çok önemli prosesle bağlantılı, değişken bir bileşiktir. Atmosferik suların asit üretim kapasitesini etkiler. Çünkü formaldehit; sülfürik asit oksidasyonunu inhibe eder ve formik asidin habercisidir [Kieber et al., 1999].

Yağmur sularında en bol bulunan aldehit türü olan formaldehit; atmosferde küresel ölçekte; aerosol fazında (Klippel and Warneck, 1980; Grosjean, 1982a) ve yağmur sularında (Klippel and Warneck, 1980; Zafiriou et al., 1980; Kieber et al., Khare et al., 1997; 1999; Economou and Mihalopoulos, 2002; Seyfioglu ve ark., 2005; Matsumoto et al., 2005; Southwell et al., 2010) çeşitli yöntem ve metotlarla incelenmiştir. Sulu faza karşın fotokimyasal sis oluşumundaki muhtemel rolü ve sağlığa en fazla soluma yoluyla zarar vermesi sebebiyle formaldehitin gaz fazı ile ilgili ise birçok çalışma bulunmaktadır (Carlier et al., 1986; Kalabokas et al., 1988; Trapp and Serves, 1995; Klemm et al., 1998; Weller and Schrems, 2000; Odabasi ve Seyfioglu, 2005; Matsumoto et al., 2005; Quiang Ma et al., 2009). Yağmur suları yüzey suları için önemli bir formaldehit kaynağıdır.

Küresel ölçekte HCHO, troposferde antropojenik ve doğal Metan (CH<sub>4</sub>) ve diğer non-metan hidrokarbonların (NMCHs) foto oksidasyonlarının bir ara ürünü olarak oluşabildiği gibi [Levy, 1971]; doğal kaynaklardan [Zimmerman et al., 1978] ve antropojenik kaynaklardan da [Cleveland et al., 1977] atmosfere yayılabilir. Biokütle yakımı da atmosferdeki süreçlerde yer alan formaldehitin önemli bir kaynağını oluşturur [Benny and Wahner, 1998]. Bu gibi etkenlerle atmosferde bulunan formaldehitin yağmur, kar, çığ gibi yeryüzüne düşen atmosferik sularda bulunma durumu ve miktarı, sağlık üzerindeki etkileri ve formaldehitin hayatımızda gittikçe daha sık maruz kaldığımız bir madde olması açısından önem teşkil etmektedir. Değişik ülkelerde formaldehite maruz kalma sınır değerleri ile ilgili sürekli güncel çalışmaların yapılması da bu konunun önemini göstermektedir.

Islak çökelmedeki potansiyel rolüne, sudaki yüksek çözünürlüğüne, troposfer kimyasında önemli süreçlerde yer almasına rağmen formaldehitin oluşumu ve yağmur sularındaki değişkenliği ile ilgili fazla miktarda çalışma bulunmamaktadır.

Özellikle Türkiye’de yapılan çalışmalar açısından bakıldığında; bu konu ile ilgili neredeyse hiçbir çalışmanın yapılmamış olduğu görülmektedir.

## 4.1. Formaldehitin Yapısı

Formaldehit, dahil olduğu aldehit grubu bileşikler açısından incelendiğinde; aldehitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren ve kolayca polimerleşebilen bir yapıdadır. Yapılarında karbonil grubu ( $C=O$ ,  $-CHO$ ) bulunan organik bileşiklerden olan aldehitler; ortam atmosferinde en çok formaldehit ve asetaldehit formunda bulunurlar [Liteplo et al., 2002].

Yapılarındaki karbonil grubu sebebiyle birçok reaksiyona kolaylıkla iştirak edebilen aldehitler troposfer kimyasında önemli rol oynarlar. Çünkü hidrokarbonların oksidasyon sürecinde ara üründürler ve karbonmonoksit ve radikal türleri gibi fotokimyasal ürünleri oluştururlar [Seinfeld and Pandis, 1997, Atkinson, 2000].

### 4.1.1. Formaldehitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri


Formaldehit; oda sıcaklığında renksiz, keskin kokulu bir gazdır. Ot ya da saman benzeri boğucu sayılabilecek bir kokuya sahiptir. Oldukça reaktif olup, yüksek derecede yanıcı özelliindedir [WHO, 2002].

Trigonal planar (üçgen düzlemsel) molekül geometrisine sahip formaldehitin kimyasal formülü  $CH_2O$  veya  $HCHO$  şeklinde olup, %30-40 oranındaki sulu çözeltileri “formalin” olarak bilinir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından “methanal” olarak isimlendirilmiştir [WHO, 2005].

Formaldehitin içme suları gibi ortamlara ya da gıda maddelerine karışması durumunda, yapılan çalışmalarda tat eşiğinin 50 mg/L olduğu tespit edilmiştir [Bills et al., 1977].

Literatürde formaldehitin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili elde edilmiş veriler Tablo 4.1’ de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Formaldehitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

Özellik	Bilgi	Referans
Kimyasal Formül;	CH <sub>2</sub> O, HCHO	
Relatif Mol Kütlesi;	30,03	
Renk Tanımı;	Rensiz	Budavari et al., 1989
Koku Tanımı;	Keskin, boğucu, rahatsız edici bir koku	Budavari et al., 1989; NFPA 1994
Koku Eşiği;	50 ppm (Suda), 0,5-1 ppm (Havada)	HSDB, 1999; Klaassen, 1996
Tat Eşiği;	50 mg/L	Bills et al., 1977
Fiziksel Durum;	Gaz	Budavari et al., 1989
Ergime Noktası;	(-) 92 °C	Budavari et al., 1989
Kaynama Noktası; (@101,3 kPa)	- 21 °C	ASTER, 1996
Yoğunluk; (@ -21 °C)	0,815 g/mL	Lide and Frederikse, 1996
Çözünürlük; (@ 25 °C)	Yüksek çözünürlükte (% 55) (Tatlısuda)	Budavari et al., 1989
	400.000 - 550.000 mg/L	WHO, 2002
Henry Yasası Sabiti; (@25 °C)	3,27x10 <sup>-7</sup> atm.m <sup>3</sup> /mol	Howard, 1989
	2,2x10 <sup>-2</sup> - 3,4x10 <sup>-2</sup> Pa.m <sup>3</sup> /mol	WHO, 2002
Buhar Basıncı; (@ 25 °C)	516.000 Pa; >3,883 mm Hg	WHO, 2002; HSDB, 1999; Howard, 1989
Polimerizasyon;	Suda kolayca polimerize olabilir.	Budavari et al., 1989
Tutuşma Sıcaklığı;	300 °C	NFPA, 1994
Fotoliz;	Yarılanma ömrü (güneş ışığında) 1,6 - 19 saat, H <sub>2</sub> ve CO veya H <sup>+</sup> ve HCO <sup>-</sup> oluşturur.	Lewis, 1993
Hesaplanan Dönüşüm Faktörü; (@25 °C)	1 ppb (v/v) = 1,23 µg/m <sup>3</sup>	
	1 µg/m <sup>3</sup> = 0,813 ppb (v/v)	
	1 ppm = 1,23 mg/m <sup>3</sup>	

#### 4.1.2. Formaldehitin Sudaki Çözünürlüğü ve Henry Yasası Sabiti

HCHO; su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip polar bir moleküldür. Sabit veya hareketli kaynaklar ile atmosfere katılan, ya da troposferde antropojenik ve doğal metan (CH<sub>4</sub>) ve diğer non-metan hidrokarbonların (NMCHs) foto oksidasyonlarının bir ara ürünü olarak oluşan formaldehitin sudaki çözünürlüğü, yağmur, çiğ, kar gibi atmosferik sulara katılma ve karışma potansiyeli hakkında bilgi sahibi olmak açısından önemlidir.

2010 yılında Lyassine Allou ve arkadaşları, Fransa’ da yaptıkları bir çalışmada formaldehit gibi troposfer kimyasında önemli süreçlerde yer alan bileşiklerin sulu fazda bulunma durumunu, Henry Yasası Sabiti’ni ve türevlerinin atmosferde kalış süresini incelemişlerdir [Allou et al., 2010].

Literatüre bakıldığında bu konuda çok fazla çalışma olmasa da yapılan analizlerde farklı metotlar kullanılmış dolayısıyla sonuçlar arasında ufak değişimlere rastlanmıştır. Bu konuyla ilgili geçmiş çalışmaların karşılaştırılması Tablo 4.2 ’de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** Formaldehitin Henry Yasası Sabiti İle İlgili Literatürdeki Çalışmalar.

Sıcaklık (°K)	H sabiti (M/atm)	Sıcaklık Aralığı (°K)	Kullanılan Teknik	Çalışma
298	$6,0 \times 10^3$	–	–	Gaffney and Senum, 1984
293	$1,0 \times 10^4$	–	TC	Chameides, 1984
298	$7,0 \times 10^3$			
298	$6,3 \times 10^3$	–	–	Seinfeld, 1986
293	$4,5 \times 10^3$	278-318	SCT	Betterton and Hoffmann, 1988
298	$3,0 \times 10^3$			
298	$1,4 \times 10^4$	–	–	Warneck, 1988
293	$4,5 \times 10^3$	283-318	SCT	Zhou and Mopper, 1990
298	$3,1 \times 10^3$			
293	$4,7 \times 10^3$	–	SEST	Staudinger and Roberts, 1996
298	$3,2 \times 10^3$			
293	$5,9 \times 10^3$	278-323	SCT	Seyfioglu ve Odabasi, 2007
298	$5,4 \times 10^3$			
293	$5,0 \pm 1,2 \times 10^3$	273-293	DES	Allou et al., 2010
298	$3,5 \pm 0,8 \times 10^3$			

Türkiye’de yapılan çalışmalara bakıldığında; R. Seyfioğlu ve M. Odabaşı; İzmir Bölgesi’nde Tahtalı Gölü üzerinde hava su çevrimini, formaldehitin Henry yasası sabitinin sıcaklığa bağlı fonksiyonu olarak değişimini incelemişlerdir. Literatürde yapılan çalışmalarda Tablo 4.2 ’de görüldüğü üzere sıcaklık, formaldehitin sudaki çözünürlüğü üzerinde çok önemli bir etkidir. Sıcaklığın artışı durumunda Henry yasası sabitinin, dolayısıyla da formaldehitin çözünürlüğünün azaldığı görülmektedir.

Allou ve arkadaşlarının bu çalışmalarında tüm bu etmenler dahilinde formaldehitin atmosferde kalış süresi ocak ayı için yaklaşık 13 saat olarak tespit edilirken, temmuz ayı için bu süre yaklaşık 7 saat olarak belirlenmiştir [Allou et al., 2010].

## 4.2. Oluşum Mekanizmaları

Formaldehit (HCHO); atmosferde yer aldığı süreçler ve canlı sağlığı ile etkileşimi düşünüldüğünde ortam atmosferinde, konsantrasyonu bilinmesi, belki de kontrol edilmesi gereken bir bileşik olarak nitelendirilebilir. Bu nedenle oluşum kaynakları ve oluşum şekillerini bilmek oldukça önem arz etmektedir. Yağmur suları ile yeryüzüne düşen, bitkilere, içme sularına, ekosistemlere etkiyen formaldehit; öncelikle organik maddelerin yanması ve çeşitli doğal ve antropojenik faaliyetler sonucu meydana gelir. Atmosferik HCHO; antropojenik ve doğal metanın (CH<sub>4</sub>) ve bazı hidrokarbonların oksidasyonundan oluşan bir ara üründür [Levy et al., 1971]. Formaldehitin ikincil oluşumu, havadaki doğal ve antropojenik kaynaklı uçucu organik bileşiklerin (VOC) oksidasyonu yoluyla gerçekleşir [WHO, 2002].

Formaldehitin oluşum mekanizmaları genel olarak: Birincil oluşum; doğal ve insan kaynaklı (antropojenik) olmak üzere ve ikincil oluşum; güneş ışınlarının etkisiyle atmosferde bir dizi fotoliz reaksiyonları ile olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir.

### 4.2.1. Antropojenik Kaynaklar

Atmosferde bulunan formaldehitin insan faaliyetleri sonucu oluşan kısmının en büyük bileşenini çoğunlukla otomobil egzost gazları oluşturur. Endüstriden kaynaklı emisyonlar da formaldehitin antropojenik kaynaklarındandır. Biokütle yakımı da önemli miktarlarda formaldehitin kaynağını oluşturmaktadır [Benning and Wahner, 1998]. Diğer antropojenik yakım kaynakları; şömineler, fırınlar, enerji santralleri, tarımsal yakımlar, atık fırınlar, sigara dumanı gibi faaliyetlerdir [Kitchens et al., 1976; Ramdahl et al., 1982; Lipari et al., 1984; Baker, 1994; WHO, 2002].

Ülkemizde bugün pek çok kırsal bölgede ve bazı büyük yerleşim yerlerinde ısınma amaçlı fosil yakıt kullanılmaktadır. Anadolu'daki kırsal alanlarda, köylerde tarımsal yakım da oldukça yaygındır. Bu faaliyetler, atmosferdeki formaldehitin oluşumu sürecinde önemli derecede kaynak teşkil eder.

Serbest atmosferde, kentsel alanlarda başlıca kaynağının benzinli ve dizel motorlardan kaynaklı metan olduğu tahmin edilen formaldehit [Khare et al., 1997], akaryakıt içerisinde bulunmamasına rağmen eksik yanmanın bir ürünü olarak içten yanmalı motorlardan atmosfere katılır. Burada üretilen miktar öncelikle yakıt bileşimine ve motor tipine, emisyon kontrol önlemlerine, çalışma sıcaklığına, aracın yaşına ve durumuna bağlıdır. Bu nedenle de emisyon oranları değişkenlik gösterir. Kanada 'da 1997 yılında yapılan bir araştırmada kara yollarındaki motorlu taşıtlar; direkt formaldehit kaynağının en büyük bileşeni olarak belirlenmiş, dizel ya da benzinli şekilde yakıt türü ayrımının yapılmadığı raporda 1997 yılı içerisinde motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyon miktarının 11.284 ton olduğu tahmini yapılmıştır [Environment Canada, 1999b].

Trafikteki araç sayısının hızla arttığı günümüzde, büyük metropollerde, araç sayısının fazla olduğu nüfusu yoğun büyük şehirlerde akaryakıt kullanan içten yanmalı motorlara sahip taşıtların emisyonları hava kirliliği oluşturduğu gibi önemli derecede formaldehite de kaynak teşkil etmektedir.

Endüstriyel alanda ise formaldehit; HCHO içeren ürünlerin üretimi, kullanımı, depolanması, taşınması veya bertarafı sırasında her hangi bir aşamada oluşur.

Formaldehit; araştırmalarda kimyasal üretim tesislerinin emisyonlarında [Environment Canada, 1997b,c, 1999a], kâğıt hamuru üretim fabrikaları ve orman ürünleri üretim tesisleri emisyonlarında [US EPA, 1990; Fisher et al., 1991; Environment Canada, 1997b, 1999a; O'Connor and Voss, 1997], lastik ve kauçuk tesislerinde [Environment Canada, 1997a], petrol rafinerisi ve kömür işleme tesislerinde [IARC, 1981; US EPA, 1993], tekstil fabrikaları, otomotiv üretim tesisleri ve metal sanayi emisyonlarında tespit edilmiştir [Environment Canada, 1999a; WHO, 2002].

Çalışmanın yapıldığı Gebze ve Büyükçekmece Bölgesi açısından bakıldığında; bölgede hem trafiğin yoğun oluşu, hem de oldukça fazla endüstriyel kuruluşun yer alması formaldehitin birincil kaynağı açısından yoğun bir emisyon varlığını ortaya koymaktadır. Ayrıca ısınma maksatlı fosil yakıt kullanımına bu bölgede de rastlanmaktadır. Gebze ve Büyükçekmece sanayi bölgelerinde çeşitli sektörlerde üretim yapan sanayi kuruluşları bulunmaktadır. Yukarıda sektörleri belirtilen fabrikaların çoğu bu bölgelerde bulunmaktadır. Bu nedenle bu bölgelerde formaldehitin antropojenik kaynaklarının büyük kısmını Endüstriyel ve karayolu taşımacılığının yoğun olduğu, fazlaca trafik yoğunluğuna sahip bir bölge oluşu itibarıyla, trafik kaynaklı emisyonların oluşturduğu tahmin edilebilir.

#### **4.2.2. Doğal Kaynaklar**

Formaldehit çevrede doğal olarak oluşabilen birçok doğal sürecin ürünüdür. Metabolik bir organik madde olarak formaldehit, canlı organizmaların çoğunda çok düşük seviyelerde bulunur [WHO, 2002].

Doğal kaynaklı olarak HCHO; bitki örtüsü ve kıyı bölgelerinde bakteriler, algler, planktonlar tarafından yayılmaktadır [Nuccio et al., 1995]. Aynı şekilde yıldırım gibi doğa olayları vasıtasıyla gerçekleşen orman yangınları gibi doğal biokütle yanmalarıyla oluşan formaldehit de doğal kaynaklı olarak sınıflandırılabilir.

### 4.2.3. İkincil Oluşum

Formaldehit troposferde çok çeşitli organik bileşiklerin fotokimyasal oksidasyonu ile oluşur. Metan gibi doğal olarak ortaya çıkan bileşikler de buna dahildir [US EPA, 1993; WHO,2002].

Foto-oksidasyon; bir indirgenmiş molekülün, ortamda moleküler oksijenin bulunması koşuluyla, fotoliz adı verilen, ışık ile (özellikle morötesi ışınlarla) sağlanan kimyasal ayrışma ile başlayan, bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu okside olmuş bir forma dönüşümüdür. Alkan alken gibi sabit ve hareketli kaynaklardan gelen kirleticiler (örn: eten, propen vb.), alkol (örn: metanol, etanol vb.) ve aldehitler (örn: asetaldehit) troposferde foto-oksidasyon ile formaldehit oluşumuna katkıda bulunurlar [Grosjean, 1990a,b, 1991a,b,c; Grosjean et al., 1993a,b, 1996a,b].

Kentsel havada formaldehitin habercileri göz önüne alındığında; ikincil oluşumun sık sık yanma kaynaklarından oluşan formaldehit emisyonlarını aşabildiği görülmektedir. Özellikle fotokimyasal hava kirliliği olayları esnasında ikincil oluşum, toplam atmosferik formaldehitin %70-90'ı kadar kaynak teşkil edebilir [Grosjean, 1982; Grosjean et al., 1983; WHO, 2002].

Amerika'nın Kaliforniya eyaletinde yapılan bir çalışmada fotokimyasal oluşumun, Los Angeles' de yazın gündüz vakitlerindeki direkt emisyonlardan daha önemli olduğu, kışın veya geceleyin ve sabahın erken saatlerinde ise direkt emisyonların daha önemli olduğu tahmini yapılmıştır [Harley and Cass, 1994]. Buna benzer bir durum Japonya'da yapılan bir çalışmada da gözlenmiştir. Çalışmada dağlık bir bölgede egzost gazları ile ilişkisi olmayan formaldehit konsantrasyonları, uzun taşınımlı antropojenik kirleticilerin fotokimyasal oksidasyonu ile ilişkili bulunmuştur [Satsumabayashi et al., 1995].

### 4.3. Formaldehitin Üretimi ve Kullanım Alanları

Dış ortam havasında enerji santralleri, üretim faaliyetleri, otomobil egzostları, biokütle yakımları gibi aktivitelerle oluşabilen formaldehit; iç ortamlarda da konsantrasyon ve maruziyet derecesi bakımından insan sağlığı üzerinde oldukça

etkin bir roldedir. Formaldehit; iç ortam havasında yapı malzemeleri, tüketici ürünleri, tütün dumanları gibi birçok oluşum kaynağına sahiptir.

Yapımında yapıştırıcı olarak üre-formaldehit kullanılan sıkıştırılmış kontrplak, yer döşemeleri, duvar kâğıtları, dolap, dolap rafları, mobilyalar, lateks boyalar ve bunun gibi sayılabilecek pek çok eşya ve yapı malzemeleri evlerdeki önemli formaldehit kaynaklarıdır. Formaldehitin bu kaynaklardan yayılma hızı; ısı, nem ve eşyaların yeni olma durumu ile doğru orantılıdır. Zaman içerisinde bu malzemeler formaldehit üretim özelliğini kaybeder. Bu nedenle mobilya eşyaları, yer döşemeleri (laminant parkeler) yeni olan, formaldehit yayılımının fazla olduğu yeni evlerde ilk üç yılda formaldehit üretim miktarında önemli derecede azalmalar görülür [Arts et al., 2008].

1980 yılında Amerika'nın Minnesota Eyaletinde yapılan bir çalışmada, kapalı ortam havasındaki formaldehit emisyonu; formaldehit kaynağına, sıcaklığa, nem ve hava değişim oranına bağlı olarak 0,03 ppm'den düşük konsantrasyonlarda bulunması gerekirken yeni evlerde 3 ppm' den yüksek, 10 yıldan eski evlerde ise 0,2 ppm konsantrasyonlarında belirlenmiştir [Gary et al., 1980; Katakya et al., 2002].

Günlük hayatta çok yaygın bir biçimde kullanılan bir ağaç ürünü olan suntanın ve evlerde sıklıkla tercih edilen laminant parke gibi yapı malzemelerinin; ağacın cinsine, üretiminde kullanılan malzeme ve tekniklere bağlı olarak formaldehit yayma oranları değişiklik gösterir [Nemli ve Öztürk, 2005]. Ağacın formaldehit emisyon sınıflandırmasında "E1" sınıfı ibaresi, malzemenin minimum düzeyde formaldehit yaydığını belirterek, sağlık açısından en ideal ağaç ürünü sınıfını temsil eder. Bu sınıflandırmada; E1 sınıfı: 2-10 mg/100g, E2 sınıfı: 10-30 mg/100g, E3 sınıfı: 30-60 mg/100g değerlerine sahiptir. E0 sınıfı ise 1-2 mg/100g seviyeleri ile ağacın kendisindeki doğal formaldehit oranıdır.

Kapalı ortamlarda formaldehit emisyonlarını minimize etmek için tüketici, ürünü alırken E1 sınıfı olma durumuna dikkat etmeli ve özellikle yeni mobilya vb. eşyaların olduğu yeni evlerde yeterli havalandırmayı sağlamalıdır.

Bir meskendeki formaldehit problemi sadece üre-formaldehit tutkalı kullanılarak üretilmiş ahşap malzemelerden değil, tekstil, halı ve duvar kâğıdı gibi üretiminde formaldehit kullanılmış malzemelerden de kaynaklanabilmektedir [Çolakoğlu, 1993].

Ticari olarak metanolden üretilen formaldehit; tıp alanında kadavralara sıvı formda enjekte edildiğinde çürüme ve bozulmayı önleyici etkisi nedeniyle oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tarım sektöründe buğday ve yulaf ürünlerinin çürümesini ve küf yapmasını önleyici etkisi nedeniyle tütsü-dezenfektan olarak kullanılan formaldehit, bazı polyester katkılı elbiselerde de kırışıklığı giderici, alev almayı önleyici, statik duruş sağlayıcı özelliği sebebiyle kullanılmaktadır [WHO, 2002]. Ayrıca mikrobiyal bozunmayı önleyici-koruyucu etkisi ile formaldehit; deterjan, gıda, lastik, gübre, metal, ahşap, deri ve petrol gibi pek çok endüstride de kullanılabilir.

Kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılan formaldehit; ham madde ve kozmetik ürünlerin mikrobiyal kirlenmeye karşı korunması, tırnak sertleştirici gibi bazı tedavi etkili kozmetik ürünlerinde formaldehitin mukavemet kazandırıcı etkisinden yararlanılması, bitki ve ekipmanların sağlıklı hale getirilmesi (sanitasyon) amacıyla kullanılır [Jass, 1985; WHO, 2002].

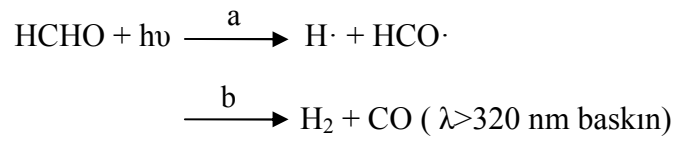
Günlük hayatta en önemli yaşam alanlarımız olan ev ve ofislerdeki pek çok eşya ve malzemenin, sigara vb. tütün dumanına kadar oldukça fazla bir yayılım kaynağına sahip olan formaldehitin, iç ortamlardaki konsantrasyonları ve bağlı olduğu faktörler ile ilgili gün geçtikçe daha çok çalışma yapılmakta ve halk sağlığı açısından bu konudaki bilinçlenme giderek artmaktadır.

#### **4.4. Formaldehitin Atmosferde Yer Aldığı Süreçler ve Taşınımı**

HCHO, temel bir kirleticidir ve hidrokarbonların oksidasyon ürünüdür. Bu nedenle formaldehit kimyasındaki temel mekanizmalar, atmosfer kimyasındakiler ile neredeyse aynıdır. Formaldehit atmosferde iki temel reaksiyona maruz kalır.

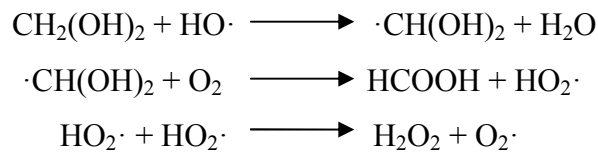
#### 4.4.1. Fotoliz

HCHO için iki fotoliz tipi vardır; birisinde H<sub>2</sub> ve CO oluşurken, diğerinde H· ve HCO· radikalleri oluşur [Calvert et al., 1972]. Formaldehit fotolizi; kentsel ortam atmosferinde serbest radikaller açısından önemli bir kaynaktır. Radikaller (H· ve HCO·) ve moleküler ürünlerin (H<sub>2</sub> ve CO) üretimi için gereken ışımaya miktarı değişiklik gösterir. Aşağıdaki reaksiyonlardan “b” reaksiyonu 320 nm den yüksek dalga boylarının söz konusu olduğu ortamlarda baskın olan reaksiyondur. Radikal üretimi ise 300 nm de pik yapar [Seinfeld, 1986].



HCHO atmosferde serbest kalışını veya oluşumunu takiben, fiziksel ve kimyasal dönüşümlere uğrayıp taşınarak atmosferden yağmur ve kar ile, partiküllerle, partiküllerle kuru birikimle ve hava-su ara yüzeyinden buhar değişimi ile uzaklaştırılır [Finlayson Pitts and Pitts, 1986; Seyfioğlu ve ark., 2005].

Önceki literatür çalışmalarında sulu fazda formaldehit fotolizinin yaş çökeltmede hidrojen peroksidin baskın bir kaynağı olduğu hipotezi kurulmuştur. Yağmur suyundaki reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşir [Kieber et al., 1999];

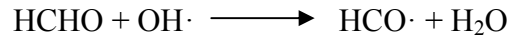


Denklemlerde de görüldüğü gibi hidroksil radikali (HO·) formaldehit ile reaksiyona girer ve moleküler oksijenle birleşip hidrojen peroksida dönüşen “HO<sub>2</sub>·” ara radikal ürününü oluşturur [Carlier et al., 1986; Gunz and Hoffmann, 1990; Kieber et al., 1999]. Formaldehit oksidasyonunu başlatan HO· radikali bulutlarda asit yağmurlarının bir bileşeni olan formik asit damlacıklarını oluşturmaktadır [Chameides and Davis, 1983; Chameides, 1986].

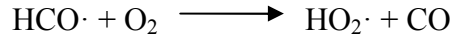
#### 4.4.2. OH· Radikali İle Oksidasyon

Formaldehit atmosferden direkt olarak fotoliz ile uzaklaşabildiği gibi, fotokimyasal olarak üretilen hidroksil radikalleriyle oksidasyona uğrayarak da uzaklaştırılabilir.

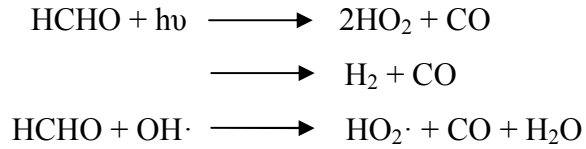
HCHO' nun OH· radikali ile reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşir [Seinfeld, 1986; Baumgärtel et al., 1999; Xiaoyan et al., 2010];



Hidrojen atomu seri bir şekilde O<sub>2</sub> ile birleşir ve HO<sub>2</sub>· yi oluşturur. Formil radikali (HCO·) yine çok hızlı bir şekilde O<sub>2</sub> ile reaksiyona girer.



Atmosferde formaldehitin fotoliz ve OH· radikali ile reaksiyonlarının çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesinden dolayı formaldehitin reaksiyonları;



şeklinde özetlenebilir [Seinfeld, 1986].

Singh ve arkadaşlarının 1982 yılında yaptıkları çalışmalarda; hidroksil radikalleri ve fotoliz bazında formaldehitin günlük kayıp oranının % 88,2 olduğu tahmini yapılmıştır [Singh et al., 1982].

Formaldehitin güneş ışığı altında atmosferdeki yaşam süresini fotoliz ve hidroksil radikaliyle gerçekleşen foto oksidasyon reaksiyonları nedeniyle, Lowe ve arkadaşları yaklaşık 4 saat olarak belirlemişlerdir [Lowe et al., 1980]. Bu tespit; Formaldehitin yaz mevsiminde atmosferdeki kalış süresini aynı şekilde birkaç saat olarak belirleyen Mcdonald ve arkadaşlarının ve Seinfeld ve Pandis' in bulgularıyla

büyük oranda benzerlik göstermektedir [Seinfeld and Pandis, 1997; McDonald et al., 2001].

Ozon ( $O_3$ ), atmosferde fotokimyasal bir aktivitenin göstergesidir ve seviyesi de atmosferik sıcaklık gibi solar radyasyon ile koreledir. Bu nedenle formaldehit ve  $O_3$  arasındaki tutarlılık, yazın formaldehitin foto oksidasyon sürecinin etkisi altında kaldığını güçlü bir şekilde akla getirmektedir. Xiaoyan ve arkadaşlarının formaldehitin ozon ve hidroksil radikalleriyle ilişkisini inceledikleri çalışmalarında formaldehitin ozon ve sıcaklık ile arasındaki korelasyon kuvvetli ve senkronize çıkmıştır (Aynı çalışmada  $CO$ ,  $NO_x$  ve  $SO_2$  gibi kirleticiler ile HCHO arasında net bir korelasyonun görülmediği belirtilmiştir) [Xiaoyan et al., 2010].

Formaldehitin atmosferde yer aldığı foto oksidasyon gibi süreçler, ozon oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Troposferik ozon birçok türü oksidize ettiği için atmosferin yükseltgenme kapasitesini belirlemede kritik bir öneme sahiptir.

## **4.5. Maruz Kalma Şekilleri ve Sağlık Açısından Etkileri**

### **4.5.1. Solunum Yoluyla Maruziyet**

Formaldehite maruz kalmanın çoğu solunum yoluyla veya göz/cilt teması ile gerçekleşmektedir. Buharı akciğerlerden kolayca emilebilen bir madde olan HCHO, kendisini ilk olarak kokusu yoluyla belli eder. Bununla birlikte formaldehite karşı hassaslığı olan kişiler koku eşik değerinin altındaki seviyelere karşı gözlerde ve solunum yollarında ufak tahriş ve baş ağrısı tepkisi gösterebilir. Koku alma duyumuzun yapısı itibarı ile koku adaptasyonu olabileceğinden formaldehitin koku eşikliği güvenilir bir uyarı niteliğinde olmayabilir.

Düşük dozlarda akut maruziyet sonucu baş ağrısı, burun akıntısı ve nefes darlığı görülebilir. Oldukça düşük konsantrasyonlarda dahi formaldehit, hızlıca burundan başlayıp boğaza kadar tahrişe, öksürüğe, göğüs ağrısına, hırıltı ve nefes darlığına neden olabilir. Yüksek dozlarda ise mukoza zarının ciddi tahrişi, gözlerde yanma hissi ve yaşarma, nefes borusu ve bronşların iltihabı, alt solunum yolu iltihabı ve akciğerlerde iltihap ve sıvı birikimi görülebilir. Etkiler maruz kalımdan sonra

hemen başlayabilir ya da 3-4 saat gecikmeli olarak belirebilir ve 20 saat süresince daha da kötüye gidip birkaç gün devam edebilir. Hassas bireylerde çok düşük dozlarda dahi astım ve dermatit görülme riski bulunmaktadır.

Formaldehit buharının havadan biraz daha ağır olmasının sonucu olarak yetersiz havalandırılmış, basık veya kapalı alanlar içerisinde boğucu etkisi daha şiddetli görülebilir. Bu durumun da etkisiyle boylarının kısa olmasından dolayı çocuklar, yetişkinlere göre daha yüksek miktarlarda formaldehite maruz kalabilirler. Ayrıca yetişkinlere kıyasla çocukların akciğerlerinin kendi vücut oranlarına göre daha büyük olması nedeniyle çocuklar; aynı konsantrasyonlarda formaldehitin etkisine daha fazla maruz kalabilirler.

#### **4.5.2. Göz/Cilt Yoluyla Maruziyet**

Formaldehit buharının göz ve göz çevresine doğru gelmesi gözlerde yaşarmaya ve tahrişe neden olmaktadır. Konsantrasyonlarına bağlı olarak formaldehit çözeltileri; geçici korneal rahatsızlıklar ve göz yüzeyindeki korneal yapının bozulması, bulanık görme, kalıcı görme kaybı hatta ölüm de dahil olmak üzere ciddi reaksiyonlara sebep olabilir.

Formaldehit buharı veya çözeltilerine maruz kalmak ciltte tahriş ve yanıklara neden olabilir. Hassas bireyler için etkilerin görüldüğü konsantrasyon seviyeleri daha aşağılardadır. Çocuklar deri yoluyla formaldehit maruziyetlerinde toksikantlara karşı daha savunmasızdır.

#### **4.5.3. Yutma Yoluyla Maruziyet**

% 37 oranında formaldehit içeren bir çözeltinin 30 ml kadarının yutulmasının yetişkinlerde ölüme neden olduğu bildirilmiştir. Yutma sonucunda gastrointestinal mukoza yapısı zarar görür ve bulantı, kusma, kanama gibi sonuçlara rastlanır. Aşındırıcı yaralanmalar genellikle yemek borusunda oldukça belirgindir. Sistemik etkileri arasında merkezi sinir sisteminde kayıp, solunum sıkıntısı, böbrek yetmezliği ve koma sayılabilir.

#### 4.5.4. Sağlık Etkileri

Formaldehit toksizitesinin etki mekanizması tam olarak açık olmasa da, hücre zarları-vücut dokuları-sıvı molekülleri ile etkileşim içerisinde olduğu bilinmektedir (DNA ve proteinler gibi). Bu nedenle hücresel fonksiyonları bozucu etkisi net bir şekilde görülebilmektedir. Formaldehit buharı mukoza yapısına, gözlere, buruna, üst solunum yollarına hızlı bir şekilde lokal tahriş yapar.

Tekrarlanan formaldehit maruziyeti ile ilgili en önemli endişeler duyarlılaşma ve kanserdir. Hassas kişilerde astım ve dermatit görülebilir. Uzun süreli maruz kalmalar sonucu artan baş ağrıları, duygudurum (ruh hali) değişiklikleri, uykusuzluk, dikkat ve beceri eksiklikleri, asabiyet, hafıza ve denge bozuklukları gibi merkezi sinir sistemine yan etkiler rapor edilmiştir.

Kanserojen etkileri araştırılan formaldehit ile ilgili yüksek dozda HCHO 'ya maruz bırakılan kemirgenler üzerinde yapılan çalışmalarda formaldehitin burun tümörlerine neden olduğu görülmüş ve insanlarda burun kanserine neden olabileceği saptanmıştır.

Formaldehitin üreme ve gelişime etkileri ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. İnsan ve laboratuvar hayvanları üzerindeki çalışmalar sonucu kardeş kromatid değişim ve kromozomal sapmaları üreten genetoksik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle formaldehite maruz kalan hamile bayanların doktora danışmaları tavsiye edilmektedir. [ATSDR - Medical Management Guidelines for Formaldehyde]

Türkiye'de Fırat Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde yapılan bir çalışmada; vücut içerisinde depo edilmeyen, formik aside dönüşerek idrar yoluyla veya karbondioksit okside olup solunum yoluyla vücuttan atılan formaldehitin, nörotoksik etkisi ve tedavi yolları incelenmiş, maruz kalan laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan testlerde davranış bozuklukları, ruhsal dengesizlik ve öğrenme ile ilgili bozukluklar tespit edilmiştir [Pitten et al., 2000; Usanmaz ve ark., 2002; Kuş ve ark., 2007].

Formaldehitin sağlık açısından etkileri Tablo 4.3' de görülmektedir.

**Tablo 4.3.** Formaldehitin Sağlık Üzerindeki Etkileri.

<b>Havadaki Konsantrasyon (ppm)</b>	<b>İnsanlardaki Etkiler</b>	<b>Hayvanlardaki Etkiler</b>
>50	Çalışma yok	Kanlı burun akıntısı, ödem
11 – 50	Çalışma yok	Yaşam süresinin azalması, burun tümörleri, karaciğer hasarı ve nörolojik etkiler
6 – 10,9	Burun, göz ve boğaz tahrişi, Baş ağrısı, mide bulantısı, nefes almada zorlanma, öksürük	Burun tümörleri, burun göz boğaz tahrişi, zayıflama, karaciğer etkileri, alerjik tepkiler
2 – 5,9	Burun, göz ve boğaz tahrişi, egzama veya cilt tahrişi, akciğer fonksiyonlarında değişim	Zayıflama, burun göz boğaz tahrişi, karaciğer etkileri, alerjik tepkiler
0,6 – 1,9	Burun ve gözlerde tahriş, egzama, akciğer fonksiyonlarında bozukluk	Nörolojik etkiler, akciğer fonksiyonlarında değişim
0,1 – 0,5	Burun ve göz tahrişi, nöropsikolojik etkiler, Astım ve alerji riskinde artış	Akciğer fonksiyonlarında değişim, aşırı alerjik tepkiler, nörolojik etkiler

[ATSDR – Addendum Toxicological Profile for Formaldehide, 2010]

Formaldehitin etkileri tabloda da görüldüğü gibi konsantrasyona ve maruz kalma süresine göre değişir. Deri yoluyla bir emilim cilt tahrişine ve alerjiye neden olabilir [Bracamonte et al., 1995; Noisel et al., 2007]. Yüksek konsantrasyonlarda havadan solunumu ise solunum fonksiyonu bozukluklarına neden olduğunu ve astım riskini arttırdığını göstermiştir [Hendrick and Lane, 1975; Lemire et al., 1995].

## 4.6. Ortam Havasındaki Formaldehit Sınır Değerleri

Sağlık açısından düşünüldüğünde formaldehitin etkilerini minimize etmek için belirli sınırlamalar gerekir. Birçok tüketici ürünü ve yapı malzemelerinde bulunan HCHO, miktarı çeşitli etkenlere bağlı olarak alıcı ortama salınıp daha önce bahsedildiği gibi çeşitli sağlık problemlerine sebep olur. Bu durumdan hareketle bazı ülkeler formaldehit için kapalı hava maruz kalma sınır değerini Avrupa Komisyonu ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından güvenli ve anlamlı olarak tavsiye edilen 0,1 ppm seviyesi olarak kabul ederken, bazı ülkeler de kendi sınır değerlerini uygulamaktadır (Örneğin; Kanada, Almanya, Avustralya 0,12 ppm, Çin, İngiltere, Japonya 0,1 ppm) [WHO, 2002; Tang et al., 2009].

Çalışma alanlarında sektöre ve üretimi yapılan malzemeye göre çalışanların maruz kalabildiği formaldehit seviyeleri de tehlikeli değerlere ulaşabilir. Rutin olarak çalışma saatlerinin tamamında gün boyu maruz kalınarak, konsantrasyon gibi maruziyet süresi de bu anlamda formaldehitin etkisini daha olumsuz derecede hissettirmesine sebep olabilen önemli bir etkidir.

Kanada'da 0,3, 0,75 ve 2 ppm formaldehit seviyeleri aralıklarında 143.491 işçi üzerinde yapılan bir çalışmada; 526 işçide orta derecede, 50 işçide de şiddetli derecede göz hassasiyeti (tahriş) gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda 0,75 ppm seviyesi tüm işçiler için olumsuz etkilerden korunmaya izin veren en güvenli seviye olarak tespit edilmiştir [Noisel et al., 2007].

Formaldehit seviyeleri hem kapalı ortam havasında hem de açık ortamlarda genelde 0,03 ppm den düşük seyrederek. Ancak kapalı ortam havasında formaldehit miktarı sıcaklık, nem ve hava değişim oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Yeni evlerde formaldehit miktarı 3 ppm den yüksek, 10 yıldan eski evlerde ise 0,2 ppm seviyelerinde kaydedilmiştir [Gary et al., 1980; Katakya et al., 2002].

## 5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Formaldehit ile ilgili birçok ülkede çalışmalar yapılmıştır. Gaz fazında kapalı ortam ve dış ortam ile ilgili pek çok çalışma olmasına karşın, literatürde yağmur suyu formaldehiti ile ilgili sınırlı sayıda çalışma yer almaktadır.

Bu bölümde yağmur sularının formaldehit içeriği ile ilgili geçmişten günümüze dünyada ve ülkemizde yapılmış bazı önemli çalışmalardan bahsedilmektedir.

1997 yılında Khare ve arkadaşları Hindistan'da 1995-1996 yılı muson dönemine ait 17 adet yağmur suyu örneğinde formaldehit ve formik asit analizleri gerçekleştirmişlerdir.

Kieber ve arkadaşları 1999 yılında Amerika'nın Kuzey Carolina Bölgesi'nde 1996-1998 yılları arasındaki yağmurlara ait 116 örneği analiz etmişler, formaldehitin konsantrasyonunu fotokimyasal oluşumunu ve birikimini incelemişler, yıllık formaldehit birikimini tespit etmişlerdir.

2002 yılında bulunduğumuz coğrafyaya yakın bir bölge olan Yunanistan'da Economou ve Mihalopoulos Eylül 1999 ile Mayıs 2000 dönemleri arasındaki yağışlardan toplanan 66 yağmur suyu örneğini incelemiştir. Akdeniz bölgesinde yağmur suyu içeriğindeki formaldehit ile ilgili veriler sunan çalışmada; yağmur suyu formaldehit seviyeleri üzerinde hava kütlelerinin taşınımalarının etkisini incelemek amacıyla her bir yağmur suyu örneğinin 5 günlük geri yörüngeleri hesaplanmıştır. Buradan hareketle; her bir formaldehit birikimi olayında formaldehit seviyesinin Avrupa – Balkanlar ve Türkiye kökenli hava kütlelerinde, Afrika veya kıyı bölgelerinden gelen hava kütlelerine göre 2-4 kat daha yüksek çıktığı gözlenmiştir. Bu durum formaldehit seviyelerine sanayileşmiş devletlerin bulunduğu yakın coğrafyalardan antropojenik kaynakların etkisinin olduğunu işaret etmektedir.

Japonya Kanagawa Üniversitesi'nde 2005 yılında Matsumoto ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise civar kırsal dağ bölgelerinde formaldehit ve diğer aldehit türlerinin kimyasal bileşimi sadece yağmur suyundan değil, yağmur, sis,

çiğ gibi çeşitli atmosferik su ortamlarında ve gaz fazında da araştırılmış, aldehitlerin yaş giderim sürecini kontrol eden faktörler tartışılmıştır. Çalışmalar çiğ damlasında yağmur ve sis damlasına göre daha küçük miktarda su hacmi nedeniyle toplam aldehitlerin daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu ortaya koymuştur. Yağmur suyunda en fazla bulunan aldehit türünün HCHO olduğu ve onu glyoxal olarak bilinen aldehit türünün takip ettiği tespit edilmiştir. Gaz fazda ise formaldehit de asetaldehit de baskın türler olarak tespit edilmiştir. Asetaldehit gaz fazda baskın bir tür olarak bulunmasına rağmen sıvı damlacıklarında ana bileşik olarak tespit edilememiştir. Matsumoto ve arkadaşlarının da tespit ettiği üzere formaldehit için de asetaldehit için de kırsal alanlarda “ikincil üretim” süreci baskın olan kaynaktır. Kentsel atmosfer ortamlarında ise birincil kaynaklar olarak tabir edilen trafik, fosil yakıt tüketimi ve endüstrileşme daha fazla önem arz etmektedir. Matsumoto ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada formaldehit konsantrasyon olarak en fazla çiğ damlacıklarında daha sonra sis’ de ve sonra da yağmur suyunda tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmanın sonuçlarından en yüksek çözünürlüğe sahip aldehit türünün HCHO olmadığı (Glyoxal;  $K_{GL}=3 \times 10^5$  M/atm, Formaldehit;  $K_{FA}=2,97 \times 10^3$  M/atm) fakat formaldehitin atmosferde en yaygın olarak bulunan tür olmasından dolayı yağmur suyunda konsantrasyonu nispeten en yüksek çıkan aldehit türü olarak gözlemlendiği sonucuna varılabilmektedir.

İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi’nde Remzi Seyfioğlu ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan diğer bir çalışma ise Türkiye’de formaldehit ile ilgili yapılmış sayılı çalışmalardan birisidir. Mayıs 2003 ile Mayıs 2004 süreleri zarfında İzmir’de 27 yağmur suyu örneği toplanıp analiz edilmiş, yıllık yaş formaldehit birikim miktarı  $31,4 \text{ mg/m}^2\text{yıl}$  olarak hesaplanmıştır. Formaldehitin partikül fazda da bulunuşunun [Klippel and Warneck, 1980] yüzey sularına ve karasal yüzeylere önemli bir formaldehit taşıma mekanizmasını teşkil edebileceği düşünülerek kuru birikim de hesaplanmış ve sonuç olarak formaldehitin yaş birikiminin % 83,7 ‘lik bir payla toplam birikime (kuru + yaş) hakim olduğu bulunmuştur.

Aralık 2003 ile Mayıs 2005 dönemleri arasında Mersin Üniversitesi’nde Türkan Özsoy ve arkadaşları tarafından yapılan Türkiye’deki bir başka çalışmada ise, Kuzeydoğu Akdeniz Bölgesi yağışlarında ana anyon ve katyonlar ve formaldehit

konsantrasyonları 246 örnek üzerinde incelenmiş, pH, iletkenlik, baskın iyonlar ve formaldehitin yağışlarda diğer parametrelerle ilişkisi araştırılmıştır.

2010 yılında Xiaoyan ve arkadaşları Çin'de yaptıkları bir çalışmada kırsal ortam havasında formaldehitin ozon ve OH radikalleriyle korelasyonunu ve sıcaklık ile güneş radyasyonu gibi faktörlerin rolünü araştırmışlardır. Çalışmaların sonucunda formaldehitin ozon ve sıcaklık ile korelasyonu kuvvetli ve senkronize çıkmıştır. CO, NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> gibi kirleticiler ile formaldehit arasında net bir korelasyonun görülmediği bu çalışmadan; ozon ve formaldehit arasındaki tutarlılığın işaret ettiği üzere yazın formaldehitin atmosferik foto oksidasyon sürecinin etkisi altında kaldığı sonucuna varılabilmektedir.

Son yıllara ait diğer bir çalışmada ise 2010 yılında Southwell ve arkadaşları simüle güneş ışığı koşulları altında 13 adet yağmur suyu örneğinde formaldehitin fotokimyasal üretimini incelemişlerdir. Çalışmaların neticesinde yüzey sularındaki çözülmüş organik karbon ile karşılaştırıldığında yağmur sularındaki çözülmüş organik karbonun, ışık varlığında formaldehit üretimine daha elverişli, fotoliz ile daha değişken bir yapıda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

## 6. MATERYAL METOT

### 6.1. Yağmur Suyu Örnekleme Noktaları



Şekil 6.1. GYTE Muallimköy örnekleme noktası (<http://maps.google.com/>).

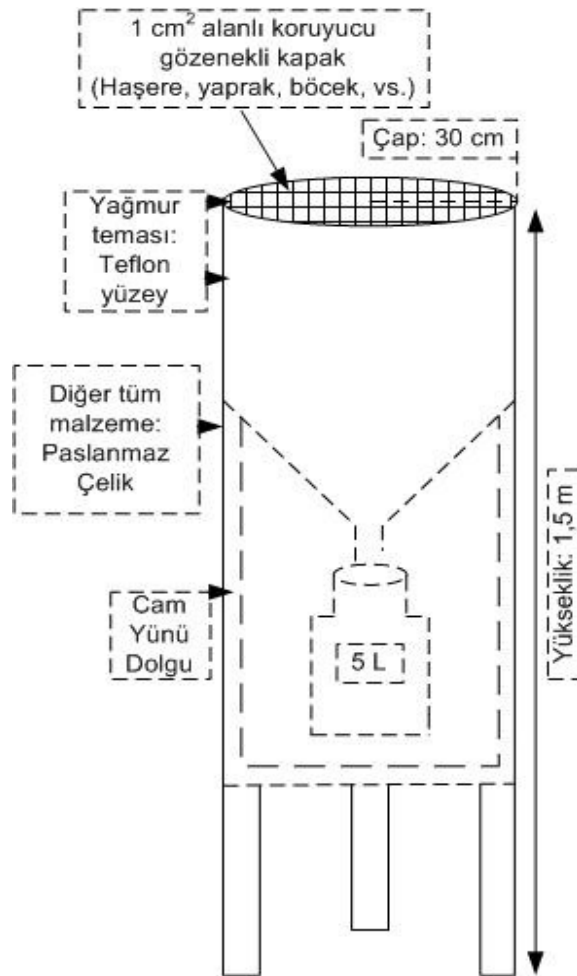


Şekil 6.2. Fatih Üniversitesi/Büyükçekmece bölgesi örnekleme noktası (<http://maps.google.com/>).

GYTE–MK ve FÜ bölgelerindeki örnekleme noktalarının konumu Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de görülmektedir. GYTE–MK örnekleme noktası; çalışma ve analizlerin yapıldığı laboratuvarların yakınında bulunup, bölgedeki hava karakterini temsil edici bir konumda yer almaktadır. FÜ örnekleme noktasında daha önce de belirtildiği üzere GYTE–MK ‘deki gibi aylık numunelerin yanı sıra her bir yağmur olayına karşılık gelen ardışık yağmur örnekleri de toplanabilmektedir.

Sanayileşmenin daha yoğun olduğu GYTE–MK’ de ve buraya nazaran kentleşme ve nüfus yoğunluğunun, trafiğin nispeten daha ağırlıkta olduğu Fatih Üniversitesi/Büyükçekmece bölgesinde toplanan yağmur örnekleri formaldehit içeriği açısından analiz edilip karşılaştırılmıştır.

## 6.2. Yağmur Suyu Örneklerinin Toplanması



Şekil 6.3. Bulk Sampler – Toplam (Aylık) yağmur örnekleyicisi.

Şekil 6.3 'de şematik olarak gösterilen toplam yağmur örnekleyicisi 1,5 m yüksekliğinde olup 30 cm lik bir çapa sahiptir. Üzerinde yaprak ve haşere gibi etmenlere karşı önlem olarak koruyucu ızgara bulunan örnekleyicinin yağmur suyu ile temas yüzeyi teflon olup dış kısmı ise paslanmaz çelik malzemeden yapılmıştır. Örneklemeye; formaldehitin kaybını en aza indirmek için koyu renkte cam amber şişede karanlık ortamda yapılmıştır.

15 Ocak 2011 tarihinden başlayarak örneklenen ve her 30 günlük sürecin sonunda örnekleyiciden çıkarılan numunenin anlık pH ve iletkenliği ölçülüp kaydedilmiş ve süzme işlemine geçilmiştir. 0,45 µm selüloz asetat filtreden süzülen yağmur suyu analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir. Analiz için gerekli miktarı ayrılıp, saklanacak kısmına biyolojik parçalanmayı önleyici etkisinden dolayı 0,4 gr/L timol eklenen yağmur suları, aynı şekilde ışık ile bozunmayı maksimum derecede elemine eden cam amber şişelere konup hava almayı engelleyici şartlar sağlandıktan sonra buzdolabında muhafaza edilmiştir. Şekil 6.4' de GYTE–MK 'de bulunan toplam örnekleyici görülmektedir.



Şekil 6.4. GYTE–MK Yerleşkesi toplam yağmur örnekleyicisi.



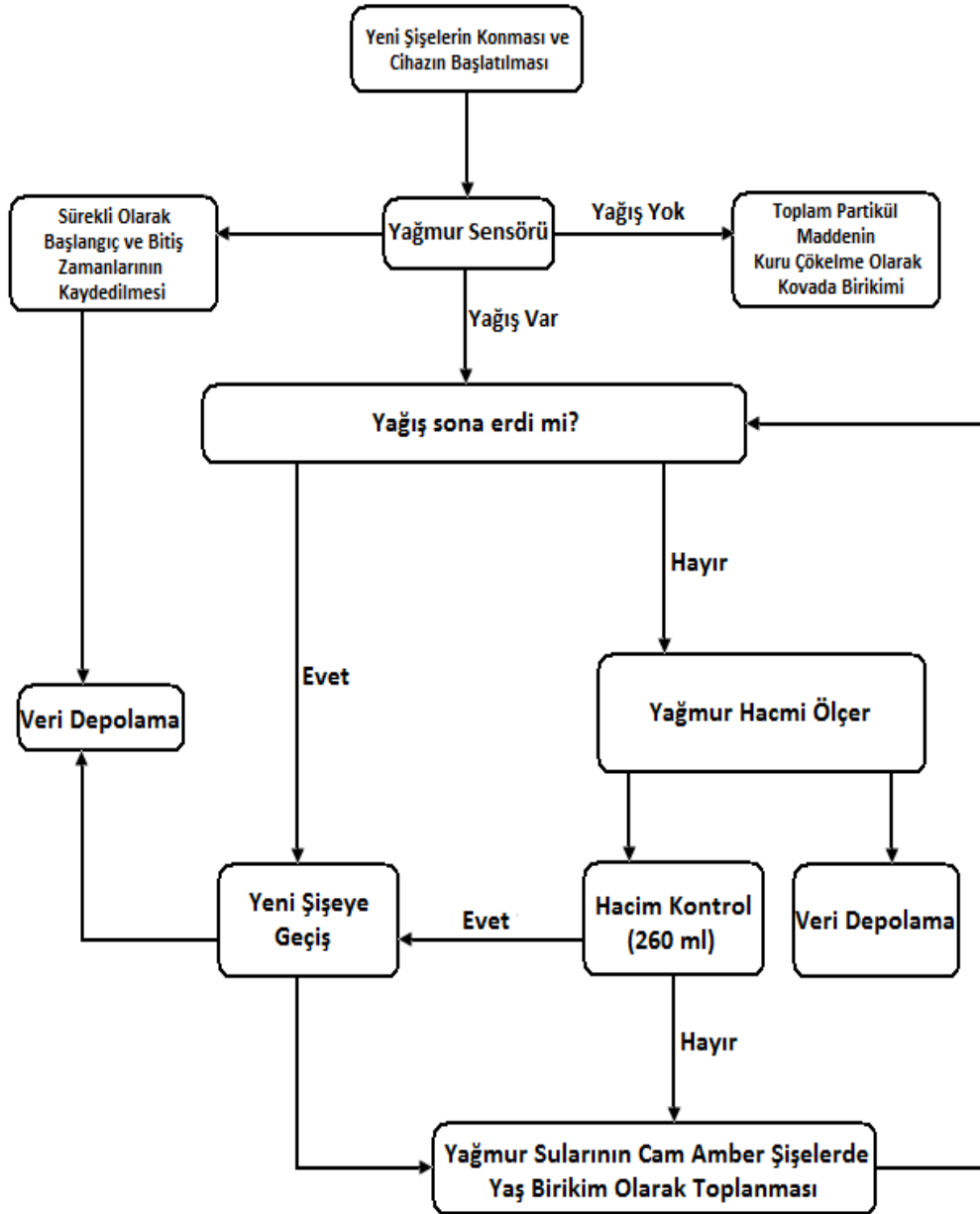
**Şekil 6.5.** Fatih Üniversitesi kampüs alanı toplam ve ardışık yağmur örnekleme istasyonu.

Şekil 6.5 'de Büyükçekmece Bölgesi Fatih Üniversitesi kampüs alanında bulunan yağmur örnekleme ve hava kalitesi izleme istasyonunun fotoğrafı görülmektedir.

Örnekleme sürecinde ardışık şekilde yağmur örneklerinin toplanabilmesi için Fatih Üniversitesi Ardışık Yağmur Örnekleme istasyonu kullanılmıştır. Bu örnekleme istasyonu, daha önce yürütülen ve tamamlanan bir Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında prototipi geliştirilen örnekleme istasyonu.

Örnekleme istasyonunda kullanılan yağmur algılayıcısı Fatih Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği araştırma grubu ve Aslı Otomasyon Ltd. Şti. mühendislerinin ortak çalışması sonucunda dış ortam şartlarına dayanıklılık, yağmur algılama hassasiyeti, yağış sonrası bekleme hassasiyeti vb. gibi teknik özellikler doğrultusunda üretilmiştir (Piyasada yerli imalat yağmur algılayıcısı bulunmamaktadır).

Ardışık yağmur örnekleyci sisteminde örnekleyci; “yaş/kuru yağmur örnekleycisi” ilkesine göre yaş ve kuru depolanma örneklerini toplamakta, toplanan yaş numuneleri de elektronik kontrollü bir vana sistemiyle ayrı ayrı şişelere hacimsel olarak ayırmaktadır. Örnekleycinin çalışma diyagramı Şekil 6.6 ’da verilmiştir.

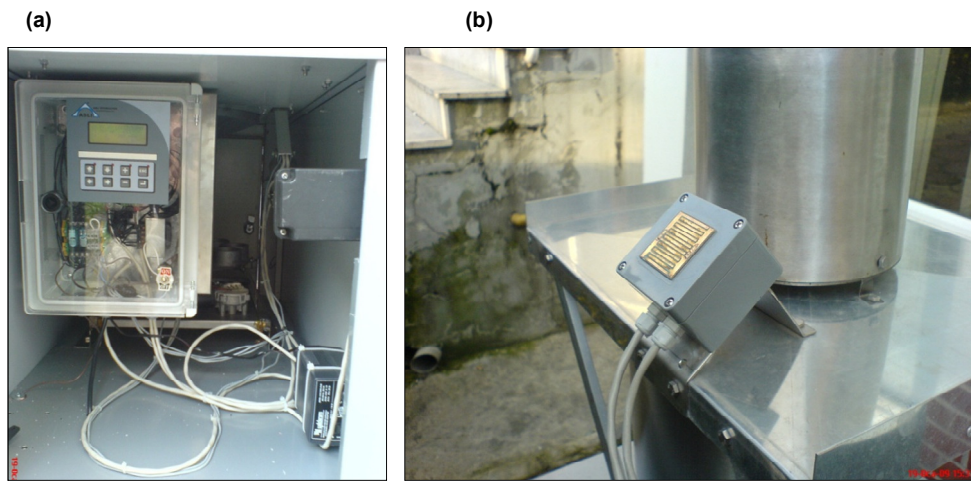


Şekil 6.6. Ardışık yağmur örnekleycinin çalışma diyagramı.

Ardışık yağmur örnekleyici sistemi ile her bir yağış olayı 1 ile 8 ayrı şişede istenen hacimlerde ayrı ayrı toplanabilmektedir. Örnekleme süreci boyunca hacim ayarı 260 ml 'ye sabitlenmiştir. Bu durumda yağış olayı esnasında 260 ml hacim otomatik olarak ölçülmüş ve yağış olayı her 260 ml 'den sonra yeni bir şişede toplanmıştır. (Kullanılan örnekleyici çapı;  $r = 15$  cm için,  $260 \text{ ml} = 70,65 \text{ mm}$  yağışa tekabül etmektedir.) Yağmur yağışında kısa süreli kesilmeler söz konusu olduğunda aynı yağış olayı içerisinde yağmursuyunun toplanması işlemine hacim 260 ml 'ye gelmeden yeni bir şişeye geçilerek devam edilmektedir. Örnekleme süreci için ayrıntılı fotoğraflar Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 'de verilmiştir.

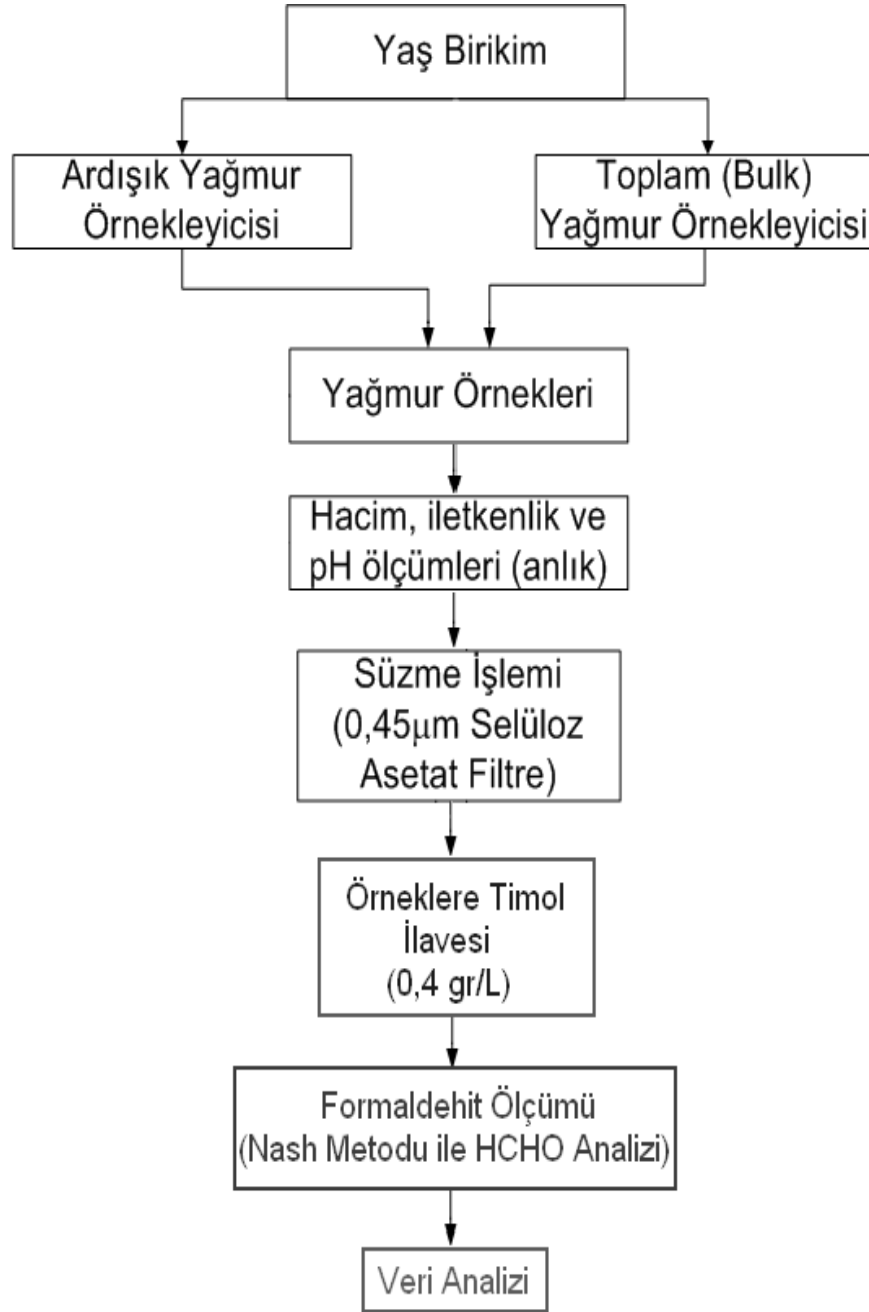


**Şekil 6.7.** Ardışık yağmur örnekleyicisi.



**Şekil 6.8.** (a) Örnekleyicinin PLC ünitesi, (b) Örnekleyicinin yağmur algılayıcısı.

Çalışma süresince aylık (toplam) ve ardışık yağmur örnekleyicileri kullanılarak yağmur suyu içeriğindeki formaldehit konsantrasyonlarının tayin edilmesi için izlenen izlek Şekil 6.9 'da özetlenmiştir.



Şekil 6.9. Yağmur suyu formaldehit analizi prosedürü.

## 6.3. Numune Analizi ve Konsantrasyon Hesabı

### 6.3.1. Formaldehit Analiz Yöntemleri

Formaldehit miktarını belirlemede kullanılan birden fazla alternatif yöntem bulunmaktadır. Her bir yöntemin kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin kolorimetrik yöntemler (pararosanilin ve MBTH kullanılarak) nispeten yavaş olup sınırlı bir hassasiyete sahiptir. Gaz kromatografi ve HPLC metodu birçok çalışmada tercih edilmiş bir metottur, buna karşın asetaldehit ve aseton da dahil olmak üzere birçok karbonil bileşiğinin interfere edici etkisi altına girebilmektedir, iyi bir özgüllüğü yoktur. Diğer bir alternatif –sıvı damlacık içerisine yerleştirmeye dayanan– florimetrik yöntem ise; spesifiklik, kantitatiflik ve sürekli algılanabilirliğe olanak verir. Fakat karmaşık ve pahalı bir yöntem olması bu metodun rutin uygulamalar için kullanılabilirliğini sekteye uğratmaktadır [Xuan Weng et al., 2008].

Diğer bir ölçüm yöntemi de spektrofotometrik bir yöntemeye dayanan NASH metodudur [Nash, 1953]. Çalışma sürecinde formaldehit konsantrasyonları bu metod ile analiz edilmiştir.

### 6.3.2. NASH Metodu

NASH metodu; Klippel and Warneck (1978), Zafiriou et al. (1980), Munger et al. (1984), Sanhueza et al. (1991), Khare et al. (1997), Economou and Mihalopoulos (2002) ve Seyfioğlu ve ark. (2005), tarafından yapılan çalışmalarda başarı ile kullanılmıştır.

HCHO; asetilaseton ve amonyum tuzunun yaklaşık olarak nötr çözeltisine eklendiğinde “diasetildihidrolütidin” (DDL) sentezi nedeni ile sarı bir renk gelişir. Nash reaktifinin (asetilaseton, asetik asit, amonyum asetat buffer) HCHO ile reaksiyonu sonucu oluşan sarı renkli DDL ürününün spektrofotometrede maksimum absorpsiyonu 412 nm dalga boyunda gösterdiği belirlenmiştir.

Yapılan bir dizi deneme çalışmaları sonucu reaksiyonun 1:1 Nash reaktifi - Numune karışımının 60 °C’ de 15 dakika su banyosunda tutulmasının ardından

sıcaklığın soğuk su ile aniden 10 °C'nin altına düşürülmesi sonucu optimum şekilde tamamlandığı tespit edilmiştir.

Girişim yapıcı etkisi yüksek aldehitler formaldehite göre Nash çözeltisi ile reaksiyona daha yavaş girdiklerinden ve absorpsiyon spektrumları da 412 nm' ye bağlı olduğundan ihmal edilebilir [Klippel and Warneck, 1978; Economou and Mihalopoulos, 2002].

### 6.3.3. Numunelerin Analize Hazırlanması ve Analiz Aşaması

Örnekleyiciden alınan örneklerin sıcaklık, pH ve iletkenlikleri belirlenip süzme işlemi bittikten sonra analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Spektrofotometrik olarak tayin edilen formaldehit için standartlar % 37 lik formalin çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu aşama için uygulanan işlemler aşağıdaki gibidir;

- HCHO stok çözeltisinden 1 ppm'lik solüsyon hazırlanması,
- Hazırlanan 1 ppm'lik çözeltiden derişimi bilinen 5 adet standart (STD) hazırlanması (STD 1: 0,01 ppm, STD 2: 0,05 ppm, STD 3: 0,1 ppm, STD 4: 0,25 ppm, STD 5: 0,5 ppm).

Nash çözeltisi ise 100 ml için; 300 µL Asetik Asit, 200 µL Asetilaseton ve 15,5 gr Amonyum Asetat tuzunun ultra saf su ile 100 ml 'ye tamamlanması sonucu hazırlanmıştır. Nash; sayıca fazla numune setlerinin tayin edileceği durumlarda 200'er ya da 300' er ml miktarlarında hazırlanmış, çoğunlukla ise günlük olarak hazırlanıp kullanılmıştır.

Biyolojik parçalanmanın önlenmesi amacıyla önceden timol eklenerek (0,4 gr/L) ağzı sıkıca kapatılıp parafilmlelenmiş ve dolapta muhafaza edilmiş yağmur suyu numuneleri güneş ışığına maruz kalmayı engelleyici amber şişelere 10'ar ml olarak alınıp, üzerlerine 10'ar ml Nash çözeltisi eklenmiştir.

Her bir deney setinde 5 adet standart, içerisinde saf su bulunan 1 adet blank numune ve 4 adet yağmur suyu numunesinden oluşan toplam 10 adet 40 ml' lik amber şişeler bulunmaktadır. Önceden hazırlanmış 100 ml' lik Nash çözeltisinin eşit olarak bölündüğü bu numune seti; su banyosunda 60 °C' de 15 dakika kadar karıştırılmış ve daha sonra buzdolabında soğutulmuş olan suyla şok şeklinde soğutulmuş olarak sıcaklığının saniyeler mertebesinde 10 °C' nin altına düşmesi sağlanmıştır. Soğutulan örnekler 2 dakika içerisinde spektrofotometre cihazında okutulmuştur.

## 6.4. Kalite Kontrolü ve Güvence

Gerek genel çalışmaları, gerekse laboratuvar ortamında yapılan çalışmaları sağlıklı ve güvenilir bir biçimde yürütmek ve arzu edilen başarıyı yakalamak için temel kalite ve güvenilirlik kurallarının gereğini yapmak büyük önem taşımaktadır.

Çalışmalar; laboratuvar malzemelerinin ve cihazlarının kullanımından kaynaklanabilecek olumsuzlukları önlemek için uyulması gereken laboratuvar kuralları dikkate alınarak yürütülmüştür.

Laboratuvar ortamının temizliğine azami derecede dikkat edilmiş, çalışma öncesinde, çalışma esnasında ve çalışma sonrasında yapılan faaliyetler dikkatli bir şekilde, izlek ve talimatlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Manipülasyon kaynaklı hataların önlenmesi için çalışmalar ve deney aşamaları sürekli şekilde kayda alınmış böylece hedeflenen sonuçların elde edildiği zamanki şartların değerlendirilebilmesi ve öncekilerle karşılaştırılabilmesi sağlanabilmiştir.

Çalışmada Ocak 2011 ile Ocak 2012 tarihleri arasında kapsayan 1 yıllık süreçte 169 adet ardışık ve iki örnekleme noktası için her bir aya ait toplamda 22 adet toplam (bulk) yağmur suyu numunesi, içerdiği formaldehit miktarı bakımından analiz edilmiştir.

GBC Cintra 20 uv-vis spektrofotometre cihazının kullanıldığı deneylere ait R<sup>2</sup> değerleri ve kalibrasyon grafiği Tablo 6.1, Tablo 6.2 ve Şekil 6.10 'da verilmiştir.

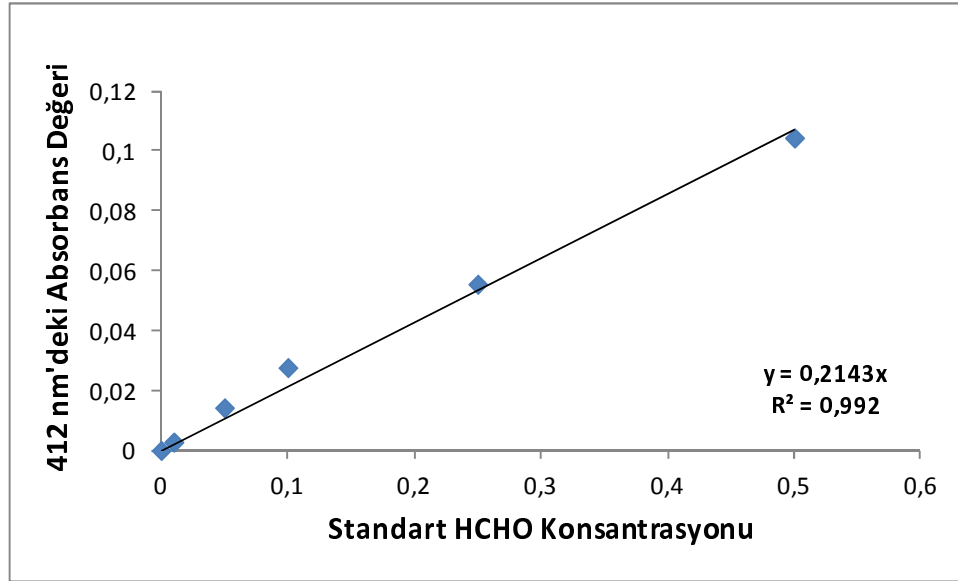
**Tablo 6.1.** Çalışmanın Gerçekleştirildiği Deneylere Ait  $R^2$  Değerleri.

<b>Deney Seti</b>	<b><math>R^2</math> Değeri</b>
1 No 'lu deney	0,9995
2 No 'lu deney	0,9964
3 No 'lu deney	0,9957
4 No 'lu deney	0,9972
5 No 'lu deney	0,9976
6 No 'lu deney	0,9993
7 No 'lu deney	0,9923
8 No 'lu deney	0,9977
9 No 'lu deney	0,9945
10 No 'lu deney	0,9920
11 No 'lu deney	0,9920
12 No 'lu deney	0,9991
13 No 'lu deney	0,9991
14 No 'lu deney	0,9990
<b>Ortalama</b>	<b>0,9965</b>

Çalışma süresince deneyler ağırlıklı olarak aylık yağmur örneklerinin toplanmasının akabinde yapılmıştır. Tablo 6.1 'de  $R^2$  değerleri verilen kalibrasyonların bir örneği Tablo 6.2 ve Şekil 6.10 'da gösterilmiştir.

**Tablo 6.2.** 10 ve 11 No 'lu Deney Setleri Sonuçları.

<b>Standartlar</b>	<b>ABS (@412 nm)</b>	<b>Gerçek Konsantrasyon (ppm)</b>	<b>Model sonucu (ppm)</b>
Standart 1	0,0028	0,01	0,013
Standart 2	0,0143	0,05	0,067
Standart 3	0,0277	0,1	0,129
Standart 4	0,0556	0,25	0,259
Standart 5	0,1045	0,5	0,488



**Şekil 6.10.** 10 ve 11 No 'lu deney setleri kalibrasyon grafiği.

Tablo 6.2 'de deney seti için hazırlanan standartların absorbans değerleri ve gerçekteki konsantrasyon değerleri görülmektedir. Model sonucu hesaplanan konsantrasyon değerleri ise Şekil 6.10 'daki grafik denklemine göre hesaplanan değerleri göstermektedir. 24 ve 25 Şubat 2012 tarihinde gerçekleştirilen 10 ve 11 numaralı bu deneylere ait sonuçlar ve kalibrasyon grafiği, deneylerin genelindeki standart korelasyonlarını temsilen verilmiştir.

Çalışmada yağmur numunelerine biyolojik parçalamayı önleyici etkisi nedeniyle ilave edilen timol kimyasalının (0,4 gr/L) her hangi bir girişim yapıp yapmadığı kontrol edilmiştir. Bu anlamda aynı örneğin timol eklenmiş numunesi ve timol içermeyen formu aynı set içerisinde aynı şartlarda hazırlanarak spektrofotometre cihazında okutulmuştur. Alınan absorbans değerleri arasında her hangi bir fark tespit edilmemiştir. Buna paralel olarak saf su içerisine aynı miktarda timol eklenmiş blank numunesinden de sıfır absorbans değeri alınabilmiştir.

Güneş ışığıyla yüksek derecede fotoliz olma özelliğine sahip formaldehitin kaybını önlemek için yağmur suları, güneş ışığını azami derecede önleyen ve yüzeye tutunmanın olmadığı cam amber şişelerde ve 4 °C' de muhafaza edilmiştir.

Standartların hazırlandığı aşamada kullanılan pipet ve beher gibi ekipmanlar numunelerde formaldehit kontaminasyonunu önlemek amacıyla sıcak su ile yıkanıp,

aseton, hekzan ve saf sudan geçirilerek tamamen temizlenmiş bir şekilde başka bir bölüme alınmış ve o deney setinde bir daha kullanılmamıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar aşamasında otomatik pipetlerin plastik uçlarının formaldehit ölçümlerinin stabilliği üzerine olumsuz etkisinin olduğu belirlenmiş ve analizlerde tamamen cam araç gereçler kullanılmıştır.

Formaldehit standartları analizlere başlarken stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanıp, takip eden diğer deney setlerinde kullanılmak üzere serin ve karanlık ortam şartlarında muhafaza edilmiştir. Hazırlanan standartlar, takip eden 24 saatlik süre haricinde kullanılmamış olup ertesi gün de çalışılacak ise yeni standart seti hazırlanmıştır.

Nash çözeltilisini hazırlama aşamasında manyetik karıştırıcı yardımıyla amonyum asetat tuzunun saf su içerisinde çözünmesi sağlanırken sıcaklığın bozucu etkisi saptanmış ve çalışmalarda bu aşamada sıcaklık uygulanmamıştır. Ayrıca karışım esnasında amonyum asetatın sıçrama ile kaybını önlemek için homojen karışıma yaklaşıma dek düşük hızlarda karışım gerçekleştirilmiş, gerektiği durumlarda kabın üzeri kapatılmıştır.

Deney şişelerine örnekler, Nash reaktifi ve yağmur suyu numuneleri ayrı ayrı pipetler kullanılarak alınmış olup, yağmur örnekleri arası geçişlerde cam pipet 3'er defa saf su ile yıkanmıştır.

Formaldehit standartlarının titrasyonu sırasında saf su ile tamamlama işlemi hassas ve kontrollü bir şekilde cam pipetlerle yapılmıştır. Spektrofotometre ölçümleri sonucunda düzgün bir bağıntı göstermeyen standartların yerine yeni standart seti hazırlanıp örnekler yeni hazırlanan standartlar eşliğinde spektrofotometre cihazında tekrar okutulmuştur.

#### **6.4.1. Metodun Tekrarlanabilirliği**

Çalışmada yapılan deneyler süresince bir birini takip eden her deney setinde standartlardan bir tanesi sabit tutulmuştur. Arka arkaya spektrofotometre cihazında

alınan absorbans değerleri kaydedilerek kendi kalibrasyon denklemine göre konsantrasyonları hesaplanan standartlardan metodun tekrarlanabilirliğine bakılmıştır.

Art arda ölçülen standartlar arasındaki değişimin ortalaması % 12,8 olarak bulunmuştur. Bu değer çalışmanın tekrarlanabilirlik değeri olarak kabul edilmiştir.

#### **6.4.2. Metodun Belirleme Limiti**

Yağmur numunelerinde formaldehit ölçümü süresince her bir deney setindeki toplam 33 laboratuvar blank numunesinin, grafiğindeki denklemlerine göre konsantrasyonları hesaplanmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Laboratuvar blank 'larının standart sapmasının 3 katına, ortalama değeri eklenerek çalışmadaki metodun belirleme limiti 0,208  $\mu\text{M}$  (0,0063 ppm) olarak tespit edilmiştir.

Hesaplanan belirleme limiti; Türkiye'de yağmursuyu formaldehit ölçümü ile ilgili çalışmalardan Seyfioğlu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki 0,250  $\mu\text{M}$  'lik belirleme limiti ile örtüşmektedir [Seyfioğlu ve ark., 2005]. Aynı şekilde Economou ve Mihalopoulos tarafından Yunanistan'da yapılan başka bir çalışmadaki 0,17  $\mu\text{M}$  'lik belirleme limiti de, çalışmadaki tespit sınırının literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumlu olduğunu göstermektedir [Economou and Mihalopoulos, 2002].

## 7. BULGULAR

### 7.1. Meteorolojik Veriler

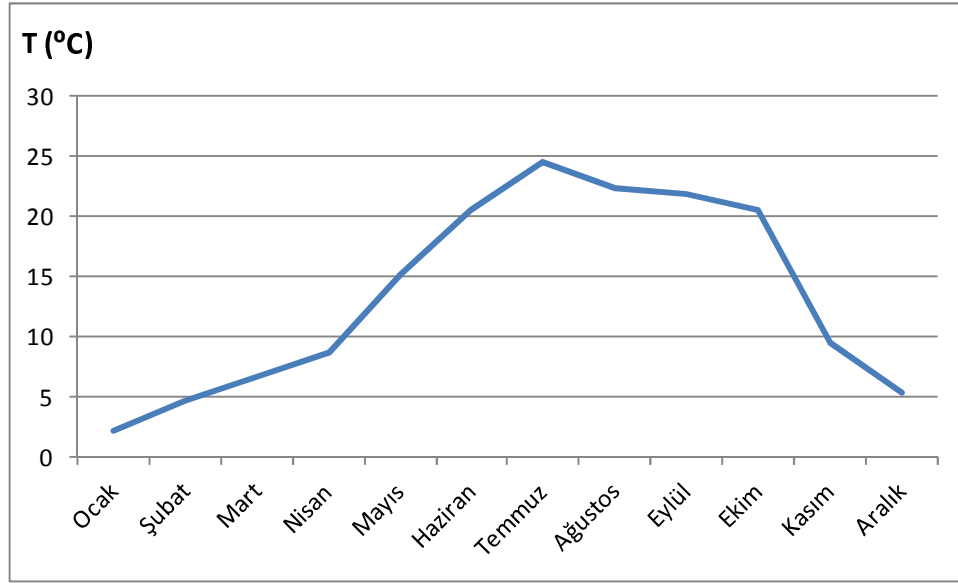
Çalışma süresince GYTE–MK ve FÜ Noktalarında “Davis Weatherlink Vantage Pro2” model meteoroloji istasyonu ile sürekli olarak sıcaklık, yağış miktarı, hakim rüzgâr yönü gibi parametreler gözlemlenmiş ve kaydedilmiştir. Böylece örnekleme noktaları için daha geniş bölgeleri kapsayan meteorolojik verilere göre noktasal olarak daha yansıtıcı ve isabetli sonuçlar elde edilmiştir.

#### 7.1.1. Sıcaklık

Örnekleme noktalarına kurulan meteoroloji istasyonlarından temin edilen, Ocak 2011 ile Aralık 2011 tarihleri arasındaki 12 ay’ı kapsayan sıcaklık değerleri FÜ ve GYTE–MK Bölgesi için Tablo 7.1 ve Tablo 7.2 ‘de gösterilmiştir.

**Tablo 7.1.** FÜ Bölgesi’ne Ait 2011 Yılı Aylık Sıcaklık Değerleri.

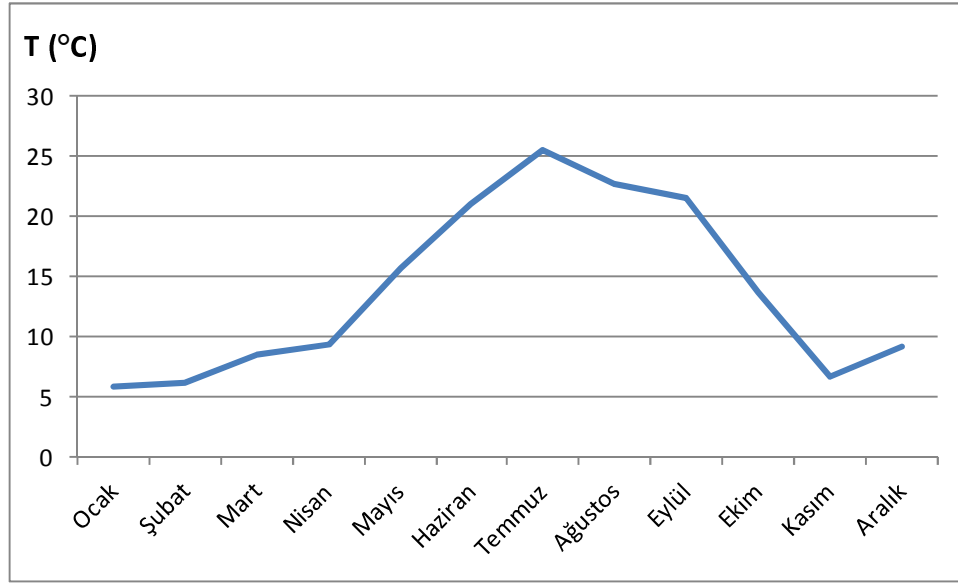
Aylar	Minimum Sıcaklık (°C)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Sıcaklık (°C)
Ocak	-1,7	7,1	2,1
Şubat	-1,4	16,4	4,6
Mart	-2,9	18	6,7
Nisan	3,5	17,8	8,6
Mayıs	6,1	25,6	15,1
Haziran	13,3	29,9	20,4
Temmuz	17,5	32,7	24,4
Ağustos	16,2	28,9	22,3
Eylül	16,7	31,1	21,8
Ekim	5	27,2	20,4
Kasım	1,1	16,4	9,5
Aralık	-1,3	14,2	5,3



**Şekil 7.1.** FÜ bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama sıcaklık değişim grafiği.

**Tablo 7.2.** GYTE –MK Bölgesi'ne Ait 2011 Yılı Aylık Sıcaklık Değerleri.

Aylar	Minimum Sıcaklık (°C)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Sıcaklık (°C)
Ocak	-0,7	17,4	5,8
Şubat	-1,3	17,2	6,1
Mart	0,1	22,2	8,5
Nisan	3,4	21,2	9,3
Mayıs	5,1	30,3	15,7
Haziran	13,2	34	21
Temmuz	16,8	35,5	25,5
Ağustos	17,4	29,9	22,7
Eylül	13,1	31,1	21,4
Ekim	4,1	25,6	13,7
Kasım	2,9	12,4	6,7
Aralık	0,2	17,4	9,1



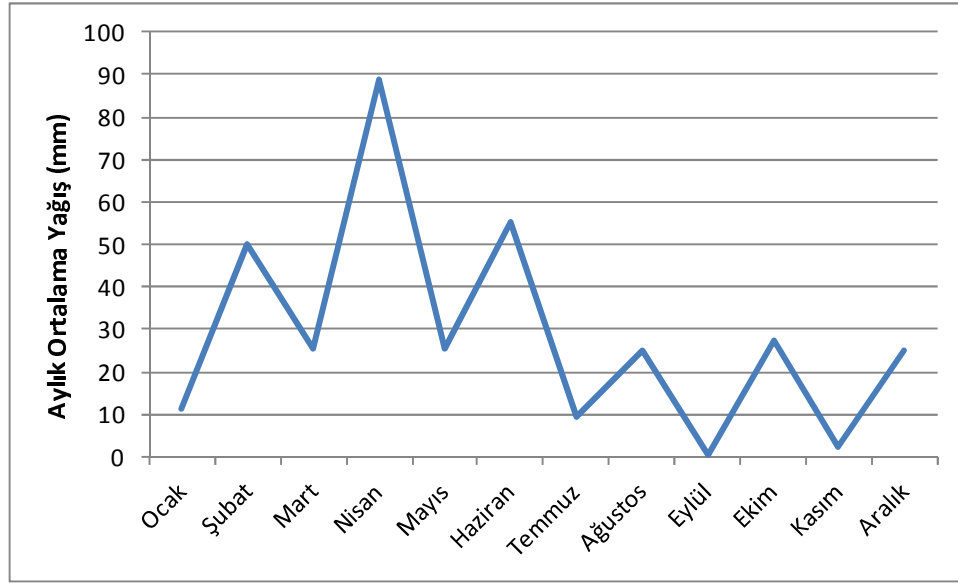
**Şekil 7.2.** GYTE–MK bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama sıcaklık değişim grafiği.

### 7.1.2. Yağış Miktarı

Örnekleme noktalarına kurulan meteoroloji istasyonlarından temin edilen, Ocak 2011 ile Aralık 2011 tarihleri arasındaki 12 ay'ı kapsayan yağış miktarı değerleri FÜ ve GYTE–MK Bölgesi için Tablo 7.3 ve Tablo 7.4 'de gösterilmiştir.

**Tablo 7.3.** FÜ Bölgesi'ne Ait 2011 Yılı Aylık Ortalama Yağış Miktarları.

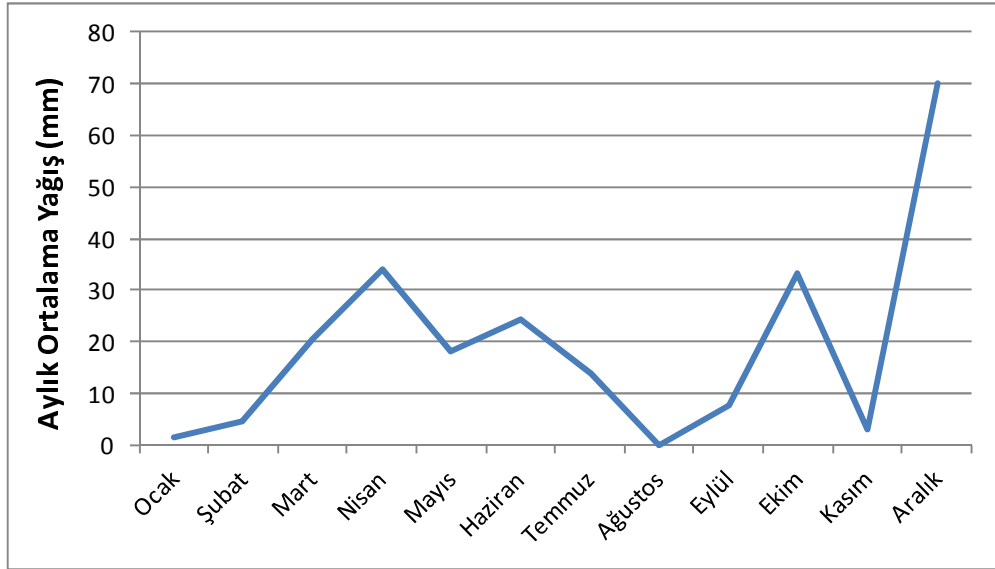
Aylar	Aylık Toplam Yağış (mm)
Ocak	11,2
Şubat	50
Mart	25,4
Nisan	89
Mayıs	25,4
Haziran	55,4
Temmuz	9,4
Ağustos	25,2
Eylül	0,6
Ekim	27,5
Kasım	2,3
Aralık	24,8



**Şekil 7.3.** FÜ bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama yağış grafiği.

**Tablo 7.4.** GYTE–MK Bölgesi’ne Ait 2011 Yılı Aylık Ortalama Yağış Miktarları.

Aylar	Aylık Toplam Yağış (mm)
Ocak	1,4
Şubat	4,4
Mart	20,4
Nisan	34,2
Mayıs	18
Haziran	24,4
Temmuz	14
Ağustos	0
Eylül	7,6
Ekim	33,3
Kasım	3
Aralık	70



Şekil 7.4. GYTE–MK bölgesine ait 2011 yılı aylık ortalama yağış grafiği.

## 7.2. Yağmur Örneklerinin pH ve İletkenlikleri

GYTE–MK ‘ye ve FÜ Büyükçekmece Bölgesine ait aylık toplanan yağmur suyu numunelerinin pH ve iletkenlik değerleri Tablo 7.4 ve Tablo 7.5 ‘de verilmiştir.

Tablo 7.5. GYTE–MK ‘ye Ait Yağmur Örneklerinin pH ve İletkenlik Değerleri.

Aylar	Numunenin Adı	pH	İletkenlik ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )
Ocak 2011	GP 1	6,20	52
Şubat 2011	GP 2	6,62	80
Mart 2011	GP 3	7,10	60
Nisan 2011	GP 4	6,84	70
Mayıs 2011	GP 5	6,02	98
Haziran 2011	GP 6	7,26	73
Temmuz 2011	GP 7	7,82	198
Ağustos 2011	GP 8	—	—
Eylül 2011	GP 9	7,60	69
Ekim 2011	GP 10	6,84	65,8
Kasım 2011	GP 11	7,15	72,2
Aralık 2011	GP 12	7,30	31

**Tablo 7.6.** FÜ Büyükçekmece Bölgesine Ait (Toplam) Yağmur Örneklerinin pH ve İletkenlik Değerleri.

Aylar	Numunenin Adı	pH	İletkenlik ( $\mu\text{s/cm}$ )
Ocak 2011	FP 1	5,83	21,0
Şubat 2011	FP 2	5,80	38,7
Mart 2011	FP 3	5,45	34,5
Nisan 2011	FP 4	6,20	26,1
Mayıs 2011	FP 5	6,75	167,4
Haziran 2011	FP 6	5,77	22,1
Temmuz 2011	FP 7	7,35	63,0
Ağustos 2011	FP 8	—	—
Eylül 2011	FP 9	6,20	37,1
Ekim 2011	FP 10	6,15	59,0
Kasım 2011	FP 11	6,50	58,0
Aralık 2011	FP 12	6,90	44,5

Ölçülen pH ve iletkenlik değerlerinin yağmur suyu içeriğindeki formaldehit konsantrasyonu ile ilişkisi takip eden bölümde incelenmiştir.

### 7.3. Toplam Örnekleyici İle Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analiz Sonuçları

#### 7.3.1. GYTE–MK Noktasına Ait Aylık Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analiz Sonuçları

Ocak 2011 ile Ocak 2012 dönemleri arasında 1 yıllık süreci kapsayan GYTE–MK bölgesine ait yağmur örneklerinin analiz sonuçları Tablo 7.1 'de yer almaktadır.

**Tablo 7.7.** GYTE–MK Toplam Yağmur Suyu Formaldehit Konsantrasyonları.

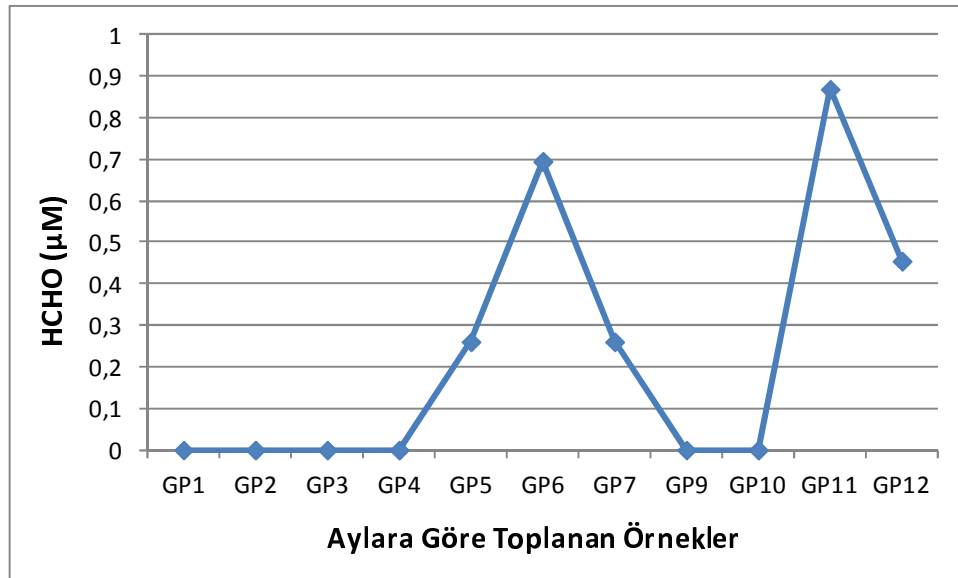
Aylar	Numunenin Adı	HCHO (ppb)	HCHO ( $\mu\text{M}$ )
Ocak	GP 1	0	0
Şubat	GP 2	0	0
Mart	GP 3	0	0
Nisan	GP 4	0	0
Mayıs	GP 5	7,83	0,26
Haziran	GP 6	20,88	0,70
Temmuz	GP 7	7,83	0,26
Ağustos *	GP 8	—	—
Eylül	GP 9	0	0
Ekim	GP 10	0	0
Kasım	GP 11	26,11	0,87
Aralık	GP 12	13,66	0,45

\* Ağustos ayında yağışın olmamasından/çok az oluşundan dolayı örnekleyiciden yağmur suyu örneği alınmamıştır.

GYTE–MK noktasında birbirini takip eden ayların belirli günlerinde aylık olarak toplanan yağmur örnekleri ile ilgili yukarıdaki veriler, formaldehitin aylık örnekleme yolu ile (toplam örnekleme) incelenmesinin zorluğunu kanıtlamıştır.

Güneş ışınlarıyla yüksek derecede fotoliz olma özelliğine sahip HCHO, bir aylık örnekleme sürecinde tespiti olumsuz etkileyecek ölçüde kayba uğrayabilmektedir.

Bu çalışmada da yılın ilk dört ayı ve eylül ve ekim ayları için yağmur sularından tayin edilmek istenen formaldehit konsantrasyonlarının, kullanılan metodun tespit sınırlarının altında kalacak kadar düşük olduğu düşünülmektedir. Bu durum; söz konusu örneklerde HCHO konsantrasyonlarının gerçekten düşük olmasıyla alakalı olabileceği gibi, aylık örnekleme sürecinde yağmur suyundaki formaldehit miktarında bir kaybın habercisi de olabilir. GYTE–MK noktasındaki aylık alınan örneklerin aylara karşın HCHO konsantrasyon grafiği Şekil 7.5 'de verilmiştir.



Şekil 7.5. GYTE–MK noktasına ait toplam HCHO konsantrasyonları.

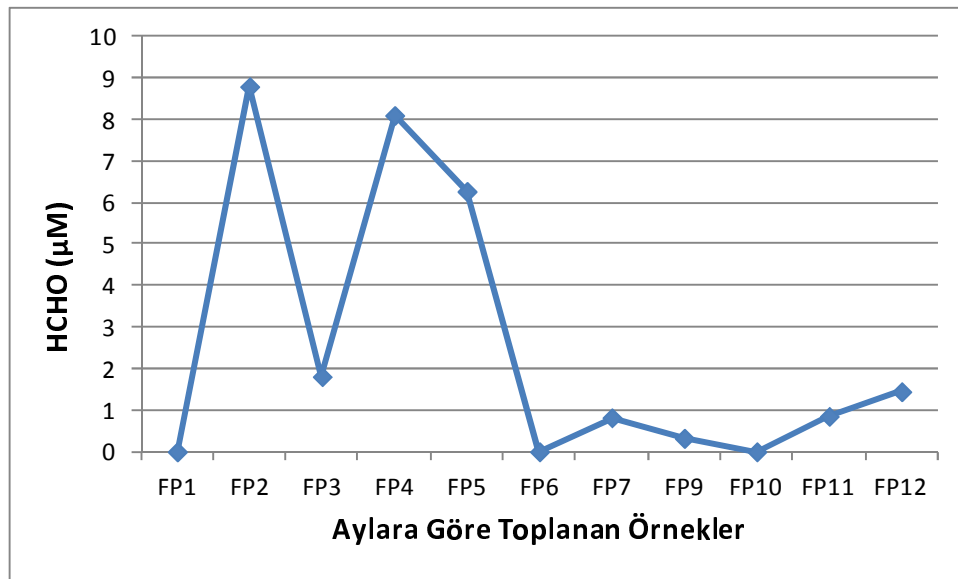
### 7.3.2. FÜ Noktasına Ait Aylık Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analiz Sonuçları

Ocak 2011 ile Ocak 2012 dönemleri arasında 1 yıllık süreci kapsayan FÜ bölgesine ait toplam yağmur suyu örneklerinin analiz sonuçları Tablo 7.2 'de yer almaktadır.

**Tablo 7.8.** FÜ Toplam Yağmur Suyu Formaldehit Konsantrasyonları.

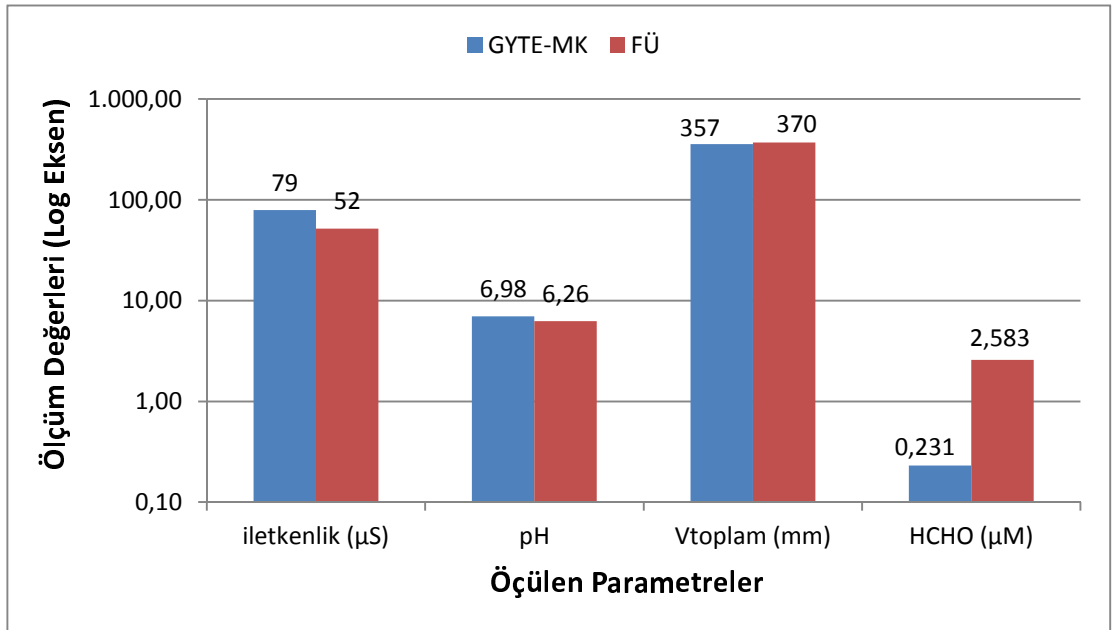
Aylar	Numunenin Adı	HCHO (ppb)	HCHO ( $\mu\text{M}$ )
Ocak	FP1	0	0,00
Şubat	FP2	264,15	8,80
Mart	FP3	54,30	1,81
Nisan	FP4	243,28	8,10
Mayıs	FP5	188,26	6,27
Haziran	FP6	0	0,00
Temmuz	FP7	24,58	0,82
Ağustos *	FP8	—	—
Eylül	FP9	9,73	0,32
Ekim	FP10	0	0,00
Kasım	FP11	25,59	0,85
Aralık	FP12	43,41	1,45

\* Ağustos ayında yağışın olmamasından/çok az olmasından dolayı örnekleyiciden yağmur suyu örneği alınamamıştır.

**Şekil 7.6.** FÜ noktasına ait toplam HCHO konsantrasyonları.

### 7.3.3. GYTE–MK ve FÜ Aylık Yağmur Suyu Örneklerinin Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması

Ocak 2011 – Ocak 2012 süre zarfında Marmara Bölgesi'nin iki farklı bölgesinde GYTE–MK ve FÜ noktalarında, 15 Ocak 2011 tarihinden başlayarak aylık olarak toplanan yağmur suyu numunelerinin analiz sonuçları pH, iletkenlik, yağış miktarı(toplam) ve içerdiği HCHO miktarları açısından yıllık olarak Şekil 7.7 'de verilen grafikte karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.7. GYTE–MK ve FÜ bölgeleri yıllık ortalama değerleri.

Grafikte görüldüğü gibi farklı iki bölge açısından, ölçüm yapılan ayların tamamı dikkate alınarak istatistiksel bir değerlendirme yapıldığında GYTE–MK bölgesinin pH değerinin FÜ bölgesine göre % 11 daha fazla olduğu görülmektedir. Yağmur sularının iletkenlik değerlerinin ortalamalarına bakıldığında GYTE–MK Bölgesinde toplam yağmur örnekleyicisi ile toplanan örneklerin iletkenlik değerlerinin FÜ Bölgesindekilere göre % 52 daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çalışmanın yapıldığı süre boyunca –hemen hemen aynı tarihlerde– toplanan toplam örnek hacimleri incelendiğinde % 3'lük bir fark olduğu görülmektedir. Bu durum iki bölge arasında yağış rejimlerinin paralel olduğunu göstermektedir.

Ölçümü yapılan bu parametreler arasında büyük bir farkın olmamasına karşın formaldehit miktarı FÜ noktasında, GYTE–MK noktasına nazaran % 91 daha fazla

çıkıştır. Ancak yağmur sularının aylık süreçte toplam olarak örneklenip analiz edilmesinin formaldehit miktarı açısından önemli derecede kaybı beraberinde getirdiği düşünüldüğünde, iki bölgedeki yağmur suyunun formaldehit içeriği hakkında kesin bir yorum yapmak mümkün değildir.

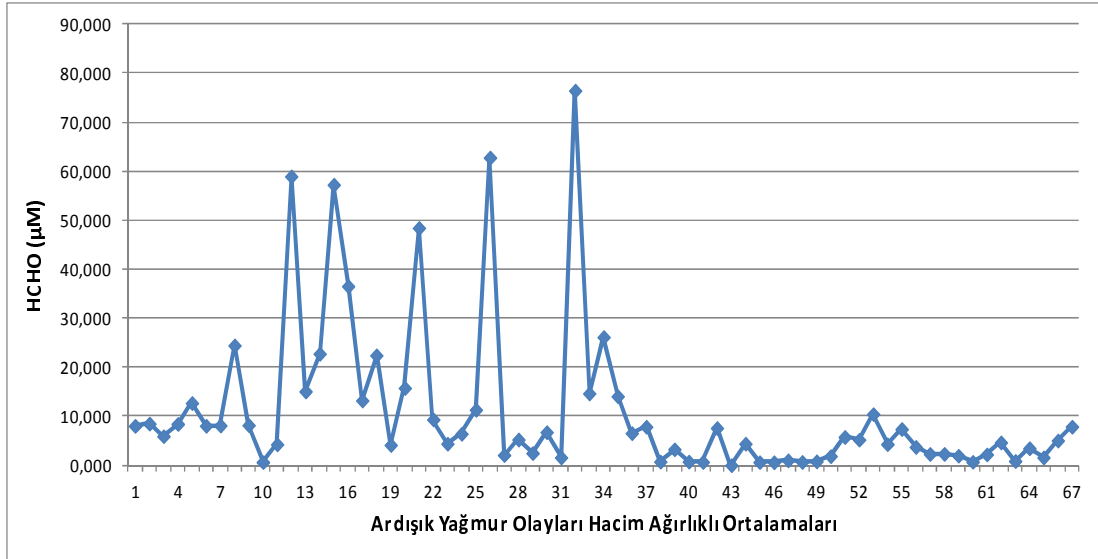
Buna rağmen iki bölgede de örneklerin birbirine yakın tarihlerde toplanması ve yağış tarihlerinin de hemen hemen aynı olmasından hareket ile GYTE–MK bölgesindeki yağmur sularında FÜ bölgesininkilere göre daha düşük konsantrasyonlarda HCHO tespit edildiği sonucu anlamlı kabul edilebilir.

#### **7.4. Ardışık Örnekleyici İle Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Formaldehit Analiz Sonuçları**

Ocak 2011 ile Ocak 2012 dönemleri arasında FÜ Bölgesinde toplanan ve bir yıllık süreci kapsayan 67 “set” ve toplam 169 adet ardışık yağmur suyu örneğinin ayrıntılı analiz sonuçları Ek-1 'de verilmiş olan tabloda yer almaktadır.

Ardışık örnekleyici ile toplanıp analiz edilen numuneler üç şekilde değerlendirilmiştir: Ardışık numuneler, Ocak 2011 tarihinden başlayarak devam eden yağışları kapsayacak şekilde “set” olarak (toplam 67 örnek setinin hacim ağırlıklı ortalamaları hesaplanarak), aylara göre hacim ağırlıklı ortalama olarak (169 adet örneği her bir aya karşılık gelecek şekilde gruplandırarak) ve aylık toplam olarak toplanan numunelerle aynı zaman aralığında olacak şekilde sınıflandırarak değerlendirilmiştir (toplam örnekleyiciler ile alınan yağmur numuneleri 15 Ocak 2011 tarihinden başlayıp her ayın ortasında sona eren örnekleme sürecini kapsamaktadır). Böylelikle ardışık örnekleyici ile toplanan yağmur suyu numuneleri içerdiği formaldehit konsantrasyonları bakımından değerlendirilerek, aylık numuneler ile karşılaştırılabilmektedir.

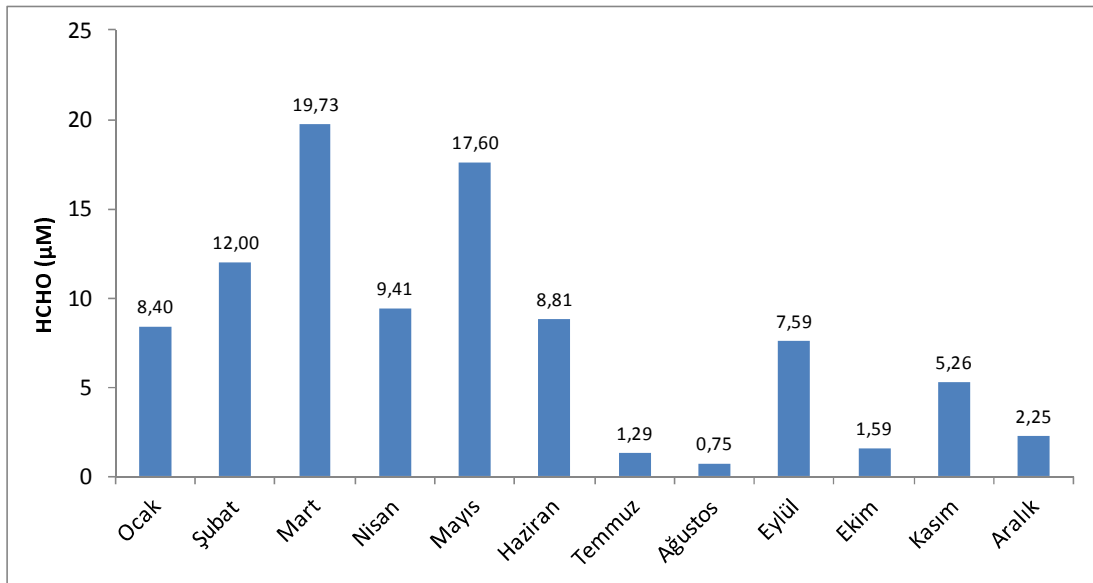
Şekil 7.8 'deki grafikte ardışık numunelere ait 67 örnek setinin hacim ağırlıklı ortalamaları görülmektedir.



Şekil 7.8. Ardışık numunelerin set bazında hacim ağırlıklı ortalamaları.

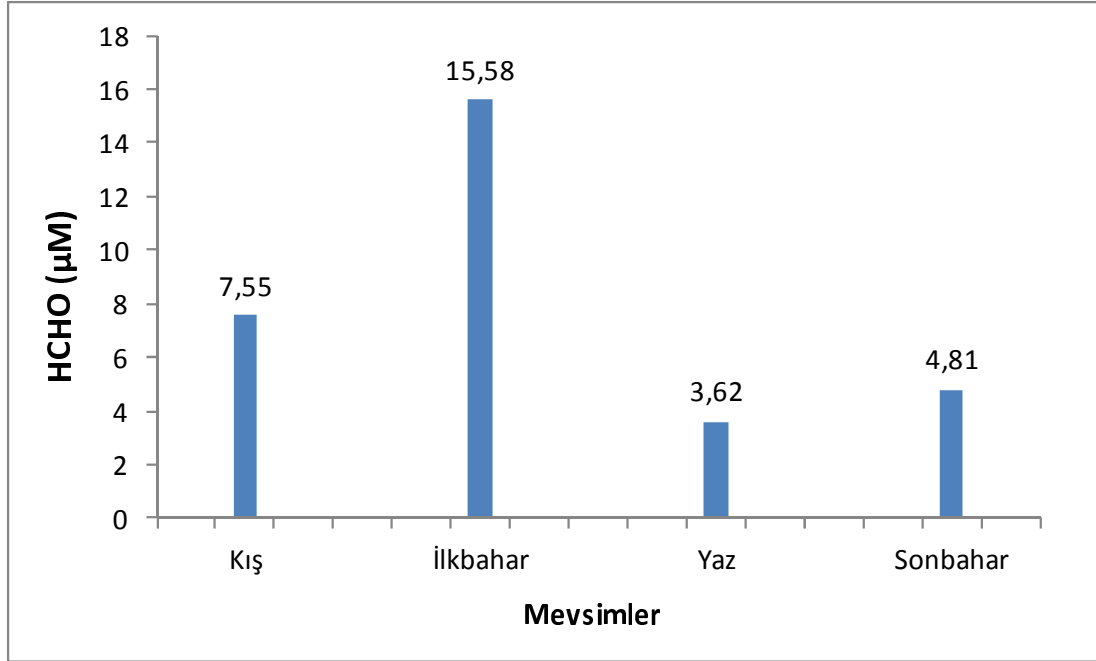
#### 7.4.1. Ardışık Olarak Toplanan Yağmur Örneklerinin Aylık Periyotlara Göre Değerlendirilmesi

Ocak 2011 ile Ocak 2012 arasındaki süre zarfında ardışık yağmur örnekleycisi ile Fatih Üniversitesi Büyükçekmece Bölgesinde toplanan yağmur suyu numunelerinin aylara göre HCHO analiz sonuçları ay içerisindeki setlerin hacim ağırlıklı ortalamaları olarak Şekil 7.9 'da verilmiştir.



Şekil 7.9. Ardışık yağmur suyu numunelerinde aylara göre HCHO dağılım grafiği.

Burada değerlendirme yapılırken incelenen ay içerisinde kalan ardışık örnekler dikkate alınmıştır. Şekil 7.9 'da set'lerin hacim ağırlıklı ortalamaları hesaplanarak oluşturulan grafikte; HCHO konsantrasyonlarının genel olarak yılın ilk çeyreğinde artan, son çeyreğine doğru ise azalan bir eğilim sergilediği görülmektedir. Bu durumu daha iyi değerlendirebilmek amacıyla mevsimlere gelen HCHO konsantrasyonu hacim ağırlıklı ortalamalar grafiği Şekil 7.10 'da verilmiştir.



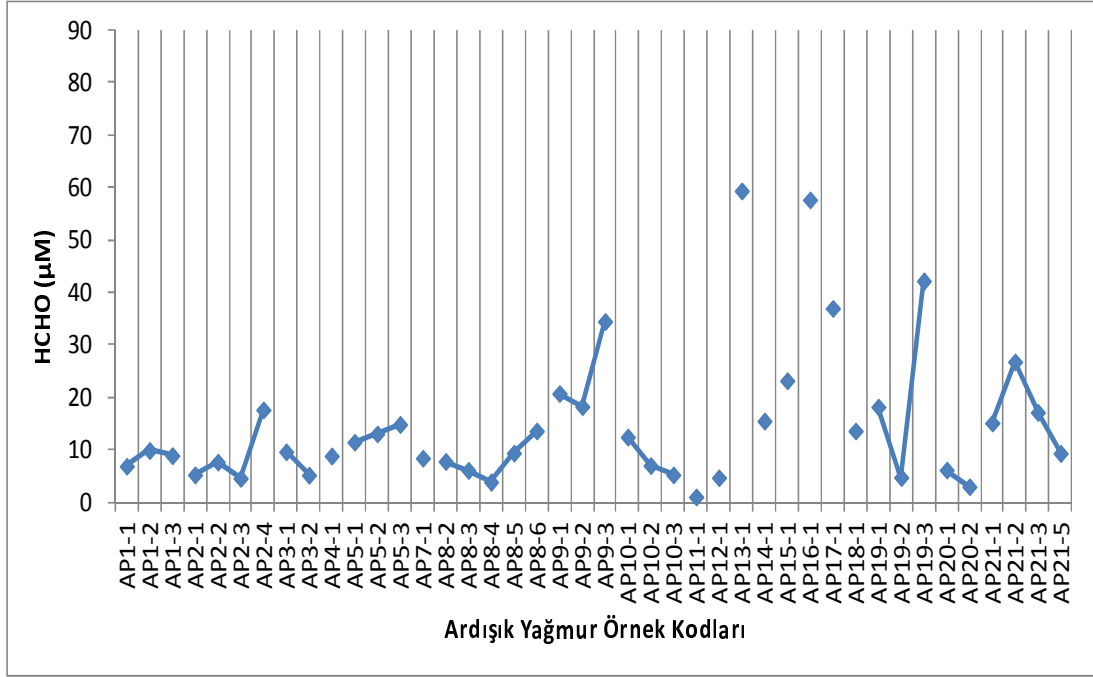
**Şekil 7.10.** Ardışık yağmur numunelerinin hacim ağırlıklı ortalamalarının mevsimsel değişim grafiği.

Mevsimlere göre inceleme yapıldığında, yağmursularında formaldehit konsantrasyonlarının en yüksek değerine ilkbahar aylarında ulaştığı ve en düşük değerlerine de (yaklaşık 4 µM) yaz mevsiminde rastlandığı görülmektedir.

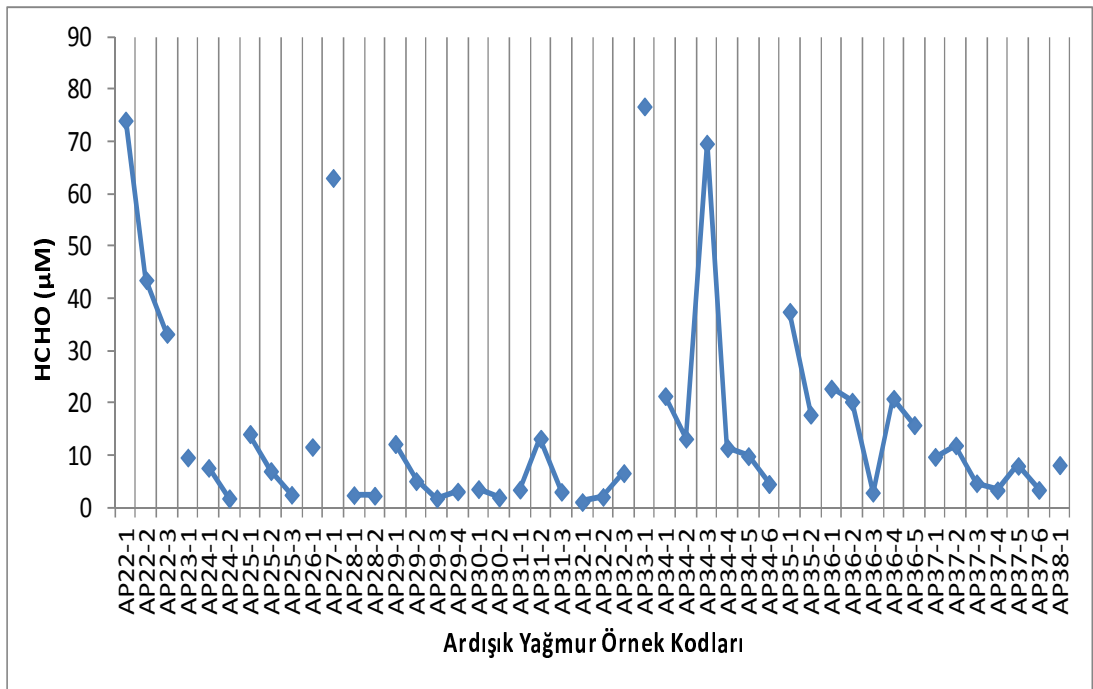
Bölgedeki ısınma ve sanayi kaynaklarına bağlı olarak değişim gösterebileceği düşünülen konsantrasyonlar, aynı zamanda uçucu bir bileşik olan formaldehitin sıcaklığa bağlı olarak değişimini de yansıtmaktadır.

Ardışık olarak toplanan 169 adet yağmur örneğinin formaldehit konsantrasyonları yılın 3'er aylık dilimlerine ayrılarak Şekil 7.11, Şekil 7.12, Şekil 7.13 ve Şekil 7.14 'de verilmiştir. Bu grafiklerde, veri noktalarının çizgiyle birbirine

bağlandığı her grup bir yağış setine denk gelmektedir. Yeni bir seti bir önceki setten ayırmak üzere arada çizgi bulunmamaktadır. Her bir noktasal veri de tek adet örneğin toplandığı maksimum 260 ml (70,65 mm) yağışın toplandığı tek elemanlı bir seti işaret etmektedir.



Şekil 7.11. Ocak, şubat ve mart aylarına ait ardışık yağmur örnekleri.

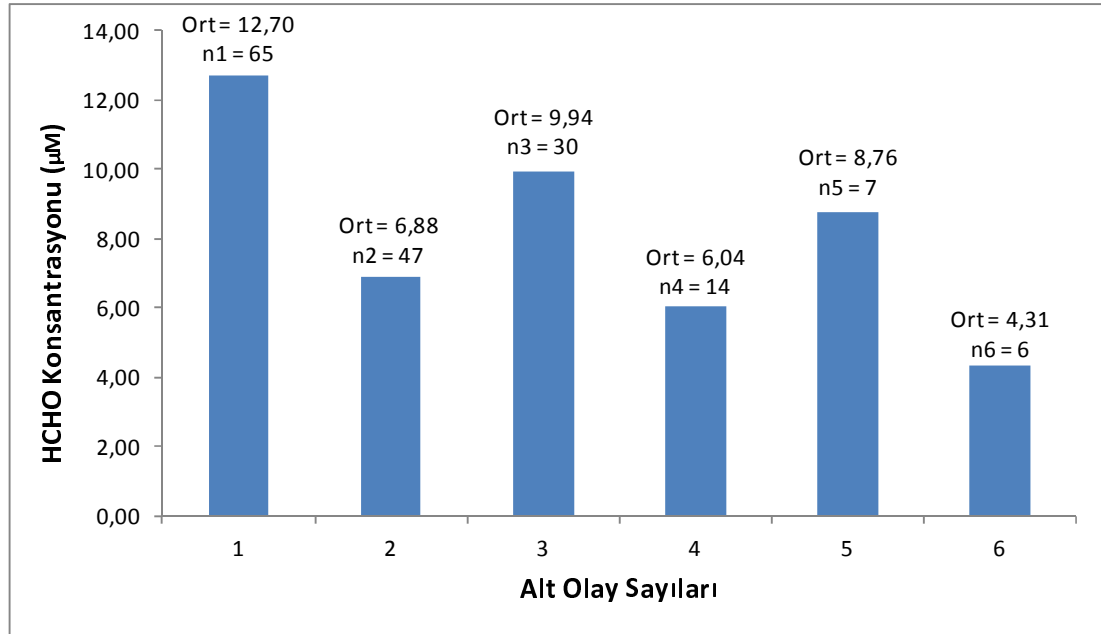


Şekil 7.12. Nisan, mayıs ve haziran aylarına ait ardışık yağmur örnekleri.



Şekil 7.11, 7.12, 7.13 ve 7.14'deki grafiklerde toplam 169 adet ardışık yağmur suyu örneğinin formaldehit konsantrasyonları ve dahil olduğu setler görülmektedir. Analiz edilen setler arasında bir sette maksimum 6 yağmur örneği bulunmaktadır. Bu şekilde alt olayın olduğu başka bir deyişle diğer setlere göre uzun süreli yağış olayının örneklendiği 6 set mevcuttur.

Bazı setlerde ardışık numune sayısı arttıkça konsantrasyonlar artmakta, bazı setlerde de azalmaktadır. Bazı setlerde ise en yüksek konsantrasyonlar set içerisinde aradaki numunelerde görülmektedir. Set içerisindeki dağılımın daha iyi değerlendirilebilmesi amacıyla Şekil 7.15 'de her bir alt olay hacim ağırlıklı ortalamaları hesaplanarak ayrı ayrı gruplandırılmıştır.



Şekil 7.15. Ardışık yağmur suyu örnek setlerinin alt grupları.

Bu grafikte, set içerisinde toplamda ilk numunelerden 65 adet, ikinci numunelerden 47, üçüncü numunelerden 30, dördüncü numunelerden 14, beşinci numunelerden 7 ve ardından gelen altıncı numunelerden 6 adet olduğu belirtilmektedir (Toplam numune sayısının  $n1+n2+n3+n4+n5+n6 = 169$  adet olduğu görülmektedir). 65 adet olarak belirtilen ilk numunelerin 18 tanesi yalnızca tek bir alt olaydan oluşmakta olup ardında başka numune bulunmamaktadır.  $65-18=47$  numunede ise ikinci numuneler mevcut olup bu değer grafikte  $n2=47$  ibaresiyle yer almaktadır.

Şekil 7.15 'deki grafikte görüldüğü gibi en yüksek konsantrasyonlar (Ort1 = 12,70  $\mu\text{M}$ ) setlerin ilk numunelerinde, diğer bir deyişle ardışık olarak örneklenen yağışın ilk evresinde tespit edilmiştir. En düşük konsantrasyonlar ise beklenildiği gibi son sette görülmüştür (Ort6 = 4,31  $\mu\text{M}$ ). Aradaki setlere bakıldığında 3. ve 5. set numuneleri konsantrasyonları kendisinden öncekilere göre yüksek çıkmış olup (Ort3 = 9,94  $\mu\text{M}$ , Ort5 = 8,76  $\mu\text{M}$ ) genel olarak set içerisindeki HCHO konsantrasyonlarının son alt olaylara doğru azaldığı saptanmıştır (ilk alt olaydan son alt olaya kadar % 66,04 oranında bir azalma söz konusudur).

#### 7.4.2. Ardışık Yağmur Örneklerindeki HCHO Konsantrasyonlarının Diğer Parametreler İle İlişkisi

FÜ noktasında ardışık olarak toplanan yağmur örneklerinin formaldehit konsantrasyonlarının, çalışma süresince kaydedilen pH, iletkenlik, hacim ve sıcaklık gibi parametreler ile arasındaki korelasyon incelenmiş olup sonuçlar Tablo 7.9'da verilmiştir. Tablo 7.9 'da ölçülen değerler verilmiştir.

**Tablo 7.9** Ardışık Yağmur Örnekleme İle Toplanan Yağmur Suyu Numunelerinin Ölçüm ve Analiz Sonuçları.

Aylar	HCHO ( $\mu\text{M}$ )	Hacim (mm)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	İletkenlik ( $\mu\text{S}$ )
Ocak	8,404	28,18	2,1	5,94	28,52
Şubat	12,003	45,41	4,6	5,46	58,93
Mart	19,731	33,93	6,7	5,89	66,12
Nisan	9,411	77,54	8,6	5,70	44,63
Mayıs	17,598	25,79	15,1	7,02	46,61
Haziran	8,815	35,84	20,4	5,30	167,53
Temmuz	1,292	9,47	24,4	6,69	33,22
Ağustos	0,753	19,11	22,3	6,60	71,25
Eylül	7,588	5,94	21,8	6,54	220,00
Ekim	1,594	71,37	20,4	6,26	33,73
Kasım	5,262	31,03	9,5	5,82	75,52
Aralık	2,253	71,85	5,3	5,99	50,51

**Tablo 7.10.** Ardışık Yağmur Örnekleri HCHO Konsantrasyonlarının Diğer Parametreler İle Korelasyonu.

	<i>HCHO (μM)</i>	<i>Hacim (mm)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>İletkenlik (μS)</i>
<b>HCHO (μM)</b>	1				
<b>Hacim (mm)</b>	-0,08	1			
<b>Sıcaklık (°C)</b>	-0,42	-0,43	1		
<b>pH</b>	-0,14	-0,46	0,52	1	
<b>iletkenlik(μS)</b>	0,06	-0,40	0,40	-0,10	1

Excel programı kullanılarak oluşturulmuş korelasyon tablosu Tablo 7.10 ‘da görüldüğü gibi en yüksek korelasyon, formaldehit konsantrasyonları ile sıcaklık parametresi arasında tespit edilmiştir. Toplamda 169 adet yağmur örneğinin analiz sonuçları ile yapılan bu korelasyondaki “-0,42” değeri, sıcaklık ile HCHO arasındaki ters orantıyı ifade etmektedir.

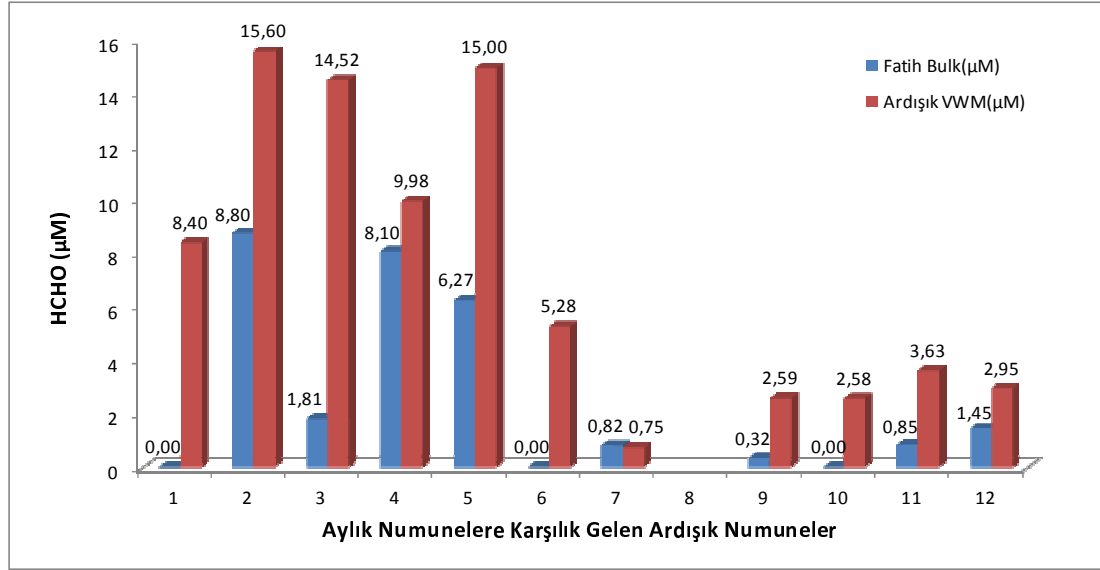
Tablo 7.10 incelendiğinde aylık ortalama iletkenlik değeri ile HCHO konsantrasyonları arasında kuvvetli bir ilişkinin saptanamadığı görülmektedir.

Ardışık örnekleyci ile toplanan yağmur suyunun pH ‘sı ile HCHO konsantrasyonları arasında -0,14 ‘lük bir korelasyon saptanmıştır.

Toplam aylık yağış miktarı ve formaldehit konsantrasyonları arasında da belirgin bir ilişki görülmemiştir. Bu durum; Kieber ve arkadaşlarının 1999 yılında 116 yağmur örneği üzerinde yaptıkları bir çalışmada, formaldehit konsantrasyonları ile yağmur olayları süresince toplanan örnek hacimleri arasında herhangi bir korelasyon bulunamayışı ile benzerlik göstermiştir [Kieber et al., 1999].

### 7.4.3. Ardışık Olarak Toplanan Yağmur Örneklerinin Aylık Yağmur Örnekleriyle Karşılaştırılması

Çalışma süresince FÜ noktasında aylık ve ardışık olarak toplanan yağmur suyu örnekleri içerdiği formaldehit konsantrasyonları açısından karşılaştırıldığında Şekil 7.16 ‘daki grafik elde edilmiştir.



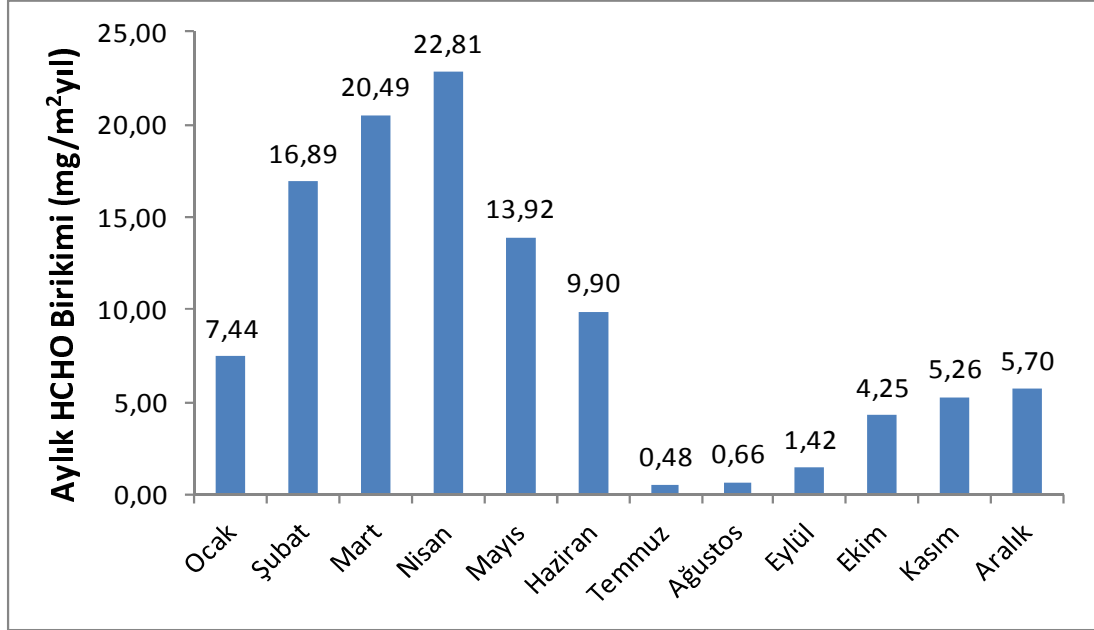
Şekil 7.16. Ardışık ve aylık olarak toplanan yağmur örnekleri HCHO konsantrasyon grafiği.

Şekil 7.16 ‘daki grafik incelendiğinde aylık ve ardışık olarak toplanan ve aynı süreçleri kapsayan yağmur örneklerinde HCHO konsantrasyonlarının ardışıklardan çok daha yüksek çıktığı görülmektedir. Örnekleme yapıldığı süre zarfında ağustos ayında aylık numunenin alındığı sürece denk gelen herhangi bir yağışın olmamasından dolayı grafikte 8. aya ait ardışık ya da aylık olarak yağmur örneği bulunmamaktadır. İki örnekleme noktasında da ağustos ayı aylık örnekleme açısından yağışın olmadığı ay olarak kaydedilmiştir.

### 7.4.4. Formaldehit Birikimi

FÜ bölgesinin konumu, Büyükçekmece Gölü’ne yakınlığı ve gölün önemi dikkate alınarak çalışmada bu bölge için metrekare başına düşen aylık ve yıllık toplam formaldehit birikimi hesaplanmıştır. Çalışmada 0,0707 m<sup>2</sup> yüzey alanına

sahip (30 cm çaplı) ardışık örnekleyici ile toplanan yağmur örneklerinin aylık hacim ağırlıklı ortalamaları ve aylık toplam hacimleri kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve Şekil 7.17 'deki grafikte görülen aylık birikimler elde edilmiştir.



Şekil 7.17. Aylık HCHO birikimleri.

En yüksek formaldehit birikiminin 22,81 mg/m<sup>2</sup>yıl ile nisan ayında olduğu görülmektedir. Toplam yağışın en az olduğu temmuz ve ağustos aylarında metre kare başına düşen formaldehit birikimi de minimum seviyededir.

Bölge için yıllık bazda birikim incelendiğinde, yağmur suları ile gerçekleşen yıllık formaldehit birikimi 109 mg/m<sup>2</sup>yıl olarak saptanmıştır.

Bölgedeki önemli içme suyu havzalarından olan 16 km<sup>2</sup> 'lik bir alana sahip Büyükçekmece gölü için yıllık birikim değerinden yaklaşık 1,7 ton 'luk bir toplam birikim hesaplanmıştır. Bu değer toplam 16 km<sup>2</sup> 'lik göl alanına bir yıl içerisinde yağın yağmurlar ile düşen formaldehit miktarını belirtmektedir.

Yüksek derecede uçuculuk ve fotoliz olma özelliğine sahip formaldehitin yüzey sularında kalış süresi birkaç saat mertebesinde olup, yağmur suyu HCHO konsantrasyonları yüzey sularındaki HCHO konsantrasyonlarına göre yaklaşık 3 kat daha fazladır [Kieber et al., 1990; Nuccio et al., 1995].

## 7.5. Verilerin Literatürdeki Yağmur Suyu Formaldehit Çalışmaları İle Karşılaştırması

Küresel ölçekte farklı bölgelerde yapılmış yağmursuyu formaldehit çalışmaları Tablo 7.11 'de derlenmiştir.

**Tablo 7.11.** Dünyadaki Yağmur Suyu Formaldehit Çalışmaları.

Çalışmanın Yapıldığı Bölge		Periyot	HCHO Konsantrasyonu ( $\mu\text{M}$ )	Örnek Sayısı	Referanslar
Mace Head, Ireland	Kıyı Bölğ.	1975–1978	$4,7 \pm 2,0$	16	Klippel and Warneck (1978)
Loop Head, Ireland	Kıyı Bölğ.	1975–1978	$3,7 \pm 2,0$	5	Klippel and Warneck (1978)
Deuselbach, Germany	Kırsal	1975–1978	$4,7 \pm 1,6$	19	Klippel and Warneck (1978)
Mainz, Germany	Kırsal	1975–1978	$5,8 \pm 2,8$	38	Klippel and Warneck (1978)
Woods Hole, Massachusetts	Kıyı Bölğ.	1978–1979	$2,9 \pm 1,9$	87	Thompson (1980)
Enewetak Atoll, Pacific Ocean	Kıyı Bölğ.	6–8/1979	$0,3 \pm 0,06$	6	Zafiriou et al. (1980)
Los Angeles, USA	Kentsel	1981–1984	$6,9 \pm 3,0$	60	Kawamura et al. (2001)
IVCC, Venezuela	Kırsal	1990	$5,7_{(vwm)}$	7	Sanhueza et al. (1991)
Chaguaramas, Venezuela	Kırsal	1990	$9,8_{(vwm)}$	10	Sanhueza et al. (1991)
La Paragua, Venezuela	Kırsal	1990	$5,4_{(vwm)}$	6	Sanhueza et al. (1991)
Agra, India	Kırsal	1995–1996	$4,4_{(vwm)}$	17	Khare et al. (1997)
Wilmington, NC	Kentsel	1996–1998	$3,0 \pm 3,0$ $2,7_{(vwm)}$	116	Kieber et al. (1999)
Heraklion, Greece	Kentsel	1999–2000	$3,2 \pm 2,1$ $3,05_{(vwm)}$	66	Economou and Mihalopoulos (2002)
İzmir, Türkiye	Kentsel	2003–2004	$3,13 \pm 2,0$	27	Seyfioglu ve Ark. (2005)
Mersin, Türkiye	Kentsel	2003-2005	$1,27_{(vwm)}$	246	Özsoy T. ve Ark. (2008)
İstanbul, Türkiye	Kentsel	2011-2012	$7,9_{(vwm)}$	169	Bu Çalışma

Literatürde günümüze kadar farklı coğrafyalarda yapılmış yağmursuyu formaldehit çalışmaları Tablo 7.11 'de görülmektedir.

Bu çalışma kapsamında Büyükçekmece/İstanbul 'da (FÜ Bölgesi) ardışık yağmur örnekleyici kullanılarak alınan yağmur suyu örnekleri içeriğindeki HCHO konsantrasyonları bakımından incelenmiş ve yıllık hacim ağırlıklı ortalaması (VWM) 7,9  $\mu\text{M}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer Tablo 7.11 'de görüldüğü gibi Kawamura ve arkadaşları tarafından Amerika'nın Los Angeles kentinde yapılan çalışma sonucunda saptanan 6,9  $\mu\text{M}$  değerine yakındır [Kawamura et al., 2001].

Kentsel atmosferler açısından literatürde yapılan diğer yağmur suyu formaldehit çalışmaları ile karşılaştırıldığında FÜ Bölgesinin yağmur sularındaki formaldehit konsantrasyonları genel anlamda yüksek olarak nitelendirilebilir. Bölgede görülen bu farkın oluşmasında, ısınma amaçlı olarak fosil kaynaklı yakıtların kullanımının görülmesi, ayrıca endüstriyel faaliyetler ve yoğun trafik etkin bir rol oynamıştır.

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada Ocak 2011 – Ocak 2012 süresince Marmara Bölgesi'nin iki farklı mevkinde, Gebze'de GYTE–MK ve Büyükçekmece'de FÜ noktalarında, aylık toplam olarak ve ardışık olarak toplanan yağmur numuneleri, içerdikleri formaldehit konsantrasyonları bakımından incelenmiştir. Toplamda 169 adet ardışık yağmur suyu örneği ve aylık olarak toplanan 22 adet toplam yağmur suyu örneği pH, iletkenlik, hacim parametrelerine bakılarak içeriğindeki HCHO konsantrasyonları bakımından analiz edilmiş ve farklı kıstaslarda kıyaslama yapılmıştır.

Aylık olarak örneklenen toplam yağmur numunelerinin analiz sonuçları karşılaştırıldığında, FÜ Bölgesindeki yağmur suyu pH değerlerinin (pH=6,26), GYTE–MK bölgesine göre (pH=6,98) % 11 daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Yağmur sularının iletkenlik değerlerinin ortalamalarına bakıldığında ise FÜ noktasında toplam yağmur örnekleyicisi ile toplanan örneklerin iletkenlik değerlerinin (52  $\mu$ S), GYTE–MK bölgesindekilere göre (79  $\mu$ S) % 52 daha düşük olduğu görülmüştür. Toplanan yağmur sularındaki iyonların belirlenmesi ile aradaki farkın nedeni aydınlatılabilecektir. Toplam örnekler için FÜ noktasında formaldehit miktarı ([HCHO]=2,583  $\mu$ M), GYTE–MK noktasına nazaran ([HCHO]=0,231  $\mu$ M) % 91 daha fazla çıkmıştır. Çalışmanın yapıldığı süre boyunca toplam yağış hacimleri incelendiğinde % 3'lük bir fark olduğu görülmektedir. Bu durum iki bölge arasında yağış rejimlerinin paralel olduğunu göstermektedir. Yağmur sularının aylık süreçte toplam olarak örneklene analiz edilmesinin formaldehit miktarı açısından önemli derecede kaybı beraberinde getirdiği düşünüldüğünde, iki bölgedeki yağmur suyunun formaldehit içeriği hakkında kesin bir yorum yapmak mümkün değildir. Ancak, iki bölgede de örneklerin birbirine yakın tarihlerde toplanması ve yağış tarihlerinin de hemen hemen aynı olmasından hareket ile GYTE–MK bölgesindeki yağmur sularında, FÜ bölgesininkilere göre daha düşük konsantrasyonlarda formaldehit tespit edildiği söylenebilir.

Toplam örnekleyici yardımıyla aylık toplanan yağmur örnekleri ve ardışık örneklerin (aynı zaman aralığına denk gelen) hacim ağırlıklı ortalamaları karşılaştırıldığında ardışık örneklerin HCHO konsantrasyonlarının hemen hemen tüm aylarda daha yüksek çıkması, formaldehitin oldukça uçucu bir bileşik oluşu nedeni

ile aylık toplam örneklemelerde önemli miktarlarda kayba uğradığına dair tezi doğrular niteliktedir. Sonuç olarak analize kadar geçen süredeki kayıplar nedeniyle toplam örnekleyici ile formaldehit konsantrasyonlarının doğru bir şekilde belirlenemeyeceği görülmüştür.

Ardışık olarak toplanan yağmur suyu numunelerinin analizi sonucunda hacim ağırlıklı ortalamalarına bakılarak çalışmanın yürütüldüğü 2011 yılının ilk çeyreğinde yağmur sularındaki HCHO konsantrasyonlarında belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir. Havanın soğumasıyla birlikte ısınmadan kaynaklı yakıt tüketiminin artması ve bölgede bu yakıt türevlerinin de ağırlıklı olarak fosil kaynaklı olması, yağmursularındaki HCHO konsantrasyonu üzerinde evsel/endüstriyel bir emisyonun etkisi olduğunu akla getirmektedir. Kaynakların değişkenliğinin yanı sıra güneş ışığının kış aylarında azalışına paralel olarak fotoliz olayının da azalması ve gazların sıcaklık düştükçe çözünürlüklerinin artması dikkate alındığında, yağmur sularındaki formaldehit konsantrasyonları en yoğun olarak ocak, şubat ve mart aylarını kapsayan yılın bu ilk döneminde tespit edilmiştir.

Haziran, temmuz ve ağustos aylarını kapsayan yaz mevsiminde HCHO konsantrasyonları en düşük değerlere inmiştir. Bu düşüşün yine kaynakların değişkenliğinden, gaz formdaki HCHO çözünürlüğünün sıcaklık ile ters orantılı olarak değişmesinden ve bu aylarda güneş ışığının yoğunluğuna bağlı olarak fotoliz reaksiyonları ile parçalanmanın artmasından meydana geldiği düşünülebilir.

Ardışık olarak toplanan yağmur suyu numuneleri için set içerisindeki alt olaylara bakıldığında, ilk numunelerin örnekleme yapıldığı bölgeye ait yerel birikimi yansıttığı düşünülerek yüksek çıkması beklenmiştir. Şekil 7.15 'de görüldüğü gibi 12,7  $\mu\text{M}$  konsantrasyonu ile ilk örnekler bu görüşü desteklemektedir. Aynı görüşe paralel olarak, en düşük konsantrasyonlara sahip örneklerin setteki son örnekler olacağı düşüncesi de grafikte doğrulanmıştır ( $\text{Ort6} = 4,31 \mu\text{M}$ ). İlk alt olaydan son alt olaya doğru konsantrasyonların düzenli bir eğilim ile azalmaması, bu bölgede yağışların birkaç farklı HCHO girdisinin etkisi altında olabileceğini akla getirmektedir. Yoğunluğu bilinmeyen trafik etkisi ya da bölgedeki sanayiden kaynaklı etkiler yer ve zamana göre etkin bir antropojenik kaynak rolü üstlenmiş olabilirler. Ayrıca ardışık örnekleyicinin bazı zamanlarda kısa süreli kesilmeler

sonrası yağışları ayrı olay olarak değerlendirdiği görülmüştür. Saatlik meteorolojik verilerin tamamına ulaşamadığı için tez kapsamında bu durum aydınlatılamamıştır.

FÜ bölgesinde bulunan Büyükçekmece gölünün toplam yüzey alanına düşen yıllık formaldehit birikimi yaklaşık 1,7 ton olarak hesaplanmış olup, bu değer –yüzey sularında birkaç saatlik bir kalış süresine sahip olsa da– formaldehitin göl ekosistemi ya da göl suyunun içeriği konusunda yapılan çalışmalarda dikkate alınması gereken bir sonuçtur.

FÜ bölgesi için hesaplanan 109 mg/m<sup>2</sup>yıl formaldehit birikimi değeri, Türkiye’de yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında (Seyfioğlu ve Ark., 2005 İzmir; 31,4 mg/m<sup>2</sup>yıl, Özsoy T. ve Ark., 2008 Mersin; 17,8 mg/m<sup>2</sup>yıl) Marmara Bölgesi’nde yağmursuları ile yeryüzüne düşen ciddi bir formaldehit girdisinden söz edilebilir.

Formaldehitin serbest atmosferde, özellikle de çalışmanın gerçekleştirildiği bölgelerden Büyükçekmece bölgesinde olduğu gibi, motorlu taşıt trafiğinden ve endüstriyel alanlardaki faaliyetlerden doğrudan kaynaklanması veya ikincil oluşumla atmosferde bulunması göz önüne alındığında, yerel kaynakların bölgedeki yağmur sularında bulunan HCHO konsantrasyonları üzerinde ne kadar etkisinin olduğunun araştırılması, hava kirliliği üzerinde formaldehitin etkisini belirlemek açısından önem arz etmektedir.

Formaldehitin; örneklemenin yapıldığı bölgeye yağmurlar ile hangi coğrafyalardan taşındığı hakkında yorum yapabilmek, konsantrasyonlar üzerinde uzun menzilli taşınımın etkisini belirleyebilmek için yağmur sularındaki HCHO varyasyonlarını hava kütlesi geri yörüngeleri ile bağlantılı olarak ele almak yağmur sularından formaldehit analizi konusunda daha aydınlatıcı veriler sunabilir.

## KAYNAKLAR

1. Allou L., Maimouni L.E., Calve S. L., 2010. Henry's law constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition. *Atmospheric Environment* 45, 2991–2998.
2. Arts JHE., Muijser H., Kuper CF., Woutersen VA., 2008. Setting an indoor air exposure limit for formaldehyde: Factors of concern. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 52(2), 189–194.
3. ASTER, 1996. ASTER (Assessment Tools for the Evaluation of Risk) ecotoxicity profile. Duluth, MN: Environmental Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency.
4. Atkinson,R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment* 34, 2063–2201.
5. ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) : Medical Management Guidelines for Formaldehyde.
6. ATSDR, 2010. Addendum to the Toxicological Profile for Formaldehyde, October 2010.
7. Baker DC., 1994. Projected emissions of hazardous air pollutants from a Shell coal gasification process-combined-cycle power plant. *Fuel*, 73(7), 1082–1086.
8. Baumgärtel, H., Grünbein, W., Hensel, F., 1999. *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*. Springer, New York, p. 66.
9. Benning, L., Wahner, A., 1998. Measurements of atmospheric formaldehyde (HCHO) and acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) during POPCORN 1994 using 2.4-DNPH coated silica cartridges. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31, 105–117.

10. Betterton, E.A., Hoffmann, M.R., 1988. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1415–1418.
11. Bills TD, Marking LL, Chandler JH., 1977. Investigation in fish control. 73. Formalin: Its toxicity to nontarget aquatic organisms, persistence and counteraction. Washington, DC, US Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, pp. 1–7.
12. Bracamonte, GG., Ortiz de Frutos, FJ., Diez, LI., 1995. Occupational allergic contact dermatitis due to formaldehyde and textile finish resins. *Contact Dermatitis* 33, 139–140.
13. Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, et al., 1989. *The Merck index*. 11th ed. Rahway, N.J.: Merck & Co., Inc.
14. Calvert JG., Kerr JA., Demerjian KL., et al. 1972. Photolysis of formaldehyde as a hydrogen atom source in the lower atmosphere. *Science* 175, 751–752.
15. Carlier, P., Hannachi, H., Mouvier, G., 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - A review. *Atmospheric Environment* 20, 2079–2099.
16. Chameides WL., Davis DD., 1983. Aqueous-phase source of formic acid in clouds. *Nature* 304, 427–429.
17. Chameides W.L., 1984. The photochemistry of a remote marine stratoform cloud. *J. Geophys. Res.* 89D, 4739.
18. Chameides WL., 1986. Photochemistry of the atmospheric aqueous phase. In: Jaeschke W., ed. *Chemistry of multiphase atmospheric systems*. Berlin: Springer-Verlag, 369–413.
19. Cleveland, W.S., Graedel, T.E., Kleiner, B., 1977. Urban formaldehyde: observed correlation with source emissions and photochemistry. *Atmospheric Environment* 11, 357–360.

20. Çevre ve Orman Bakanlığı Kocaeli Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, 'Kocaeli İl Çevre Durum Raporu', 2009.
21. Çolakoğlu G., 1993. "Kontrplak Üretim Şartlarının Formaldehit Emisyonu ve Teknik Özelliklere Etkisi", Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Trabzon.
22. Economou C, Mihalopoulos N., 2002, Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget. *Atmospheric Environment* 36, 1337–47.
23. Environment Canada (1997b) Results of the CEPA Section 16 Notice to Industry respecting the second Priority Substances List and di(2-ethylhexyl) phthalate. Hull, Quebec, Environment Canada, Commercial Chemicals Evaluation Branch, Use Patterns Section, 1997.
24. Environment Canada (1997c) VOC emissions survey of adhesives, sealants and adhesive tape manufacturers in Canada. Draft report prepared for Pollution Data Branch, Environment Canada, Hull, Quebec, 1997.
25. Environment Canada (1999a) Canadian Environmental Protection Act — Priority Substances List — Supporting document for the environmental assessment of formaldehyde. Hull, Quebec, Environment Canada, Commercial Chemicals Evaluation Branch, 1999.
26. Environment Canada (1999b). (Summary report – 1997). National Pollutant Release Inventory (NPRI). Canadian Environmental Protection Act. Hull, Quebec, Environment Canada, 1999.
27. Finlayson-Pitts BJ., Pitts JN. Jr., 1986. *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*. New York7 John Wiley and Sons; 1986.
28. Fisher PW., Foster JA., Deb K., 1991. Development of toxic air pollutant emissions for thirteen pulp and paper mills in Wisconsin. In: TAPPI Proceedings

1991 Environmental Conference. Atlanta, GA, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, pp. 469–481.

29. Gaffney J.S., Senum G.I., 1984. Gas - liquid chemistry of natural waters. In: Newman, L. (Ed.), NTIS TIC-4500, UC-11, BNL 51757. Brookhaven National Laboratory, pp. 5–1, 5–7.

30. Gary VF., Oatman L., Pleus R., Gray D., 1980. Minnesota Med.63,107.

31. Gebze Belediyesi, 2010-2014 Stratejik Plan,  
<http://www.sp.gov.tr/documents/planlar/GebzeBelediyesiSP1014.pdf> (03/2012).

32. Gebze Ticaret Odası, 2011, Ticaret Sorumlusu Sn. Serkan DİNÇER,  
Tel: 0262 644 22 32 (Dahili: 1167), Gebze.

33. Grosjean D., 1982. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. Environmental Science and Technology 16, 254–262.

34. Grosjean D., Swanson R., Ellis C., 1983. Carbonyls in Los Angeles air: contribution of direct emissions and photochemistry. The Science of The Total Environment 28, 65–85.

35. Grosjean D., 1990a. Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 2. Saturated aliphatics: acetaldehyde, dioxane, ethylene glycol ethers, propylene oxide. Journal of the Air and Waste Management Association, 40(11), 1522–1531.

36. Grosjean D., 1990b. Gas-phase reaction of ozone with 2-methyl-2- butene: Dicarbonyl formation from Criegee biradicals. Environmental science and technology 24, 1428–1432.

37. Grosjean D., 1991a. Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 4. Saturated halogenated aliphatics: methyl bromide, epichlorhydrin, phosgene. Journal of the Air and Waste Management Association, 41(1), 56–61.

38. Grosjean D., 1991b. Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 5. Unsaturated halogenated aliphatics: Allyl chloride, chloroprene, hexachlorocyclopentadiene, vinylidene chloride. *Journal of the Air and Waste Management Association* 41(2), 182–189.
39. Grosjean D., 1991c. Atmospheric fate of toxic aromatic compounds. *The science of the total environment* 100, 367–414.
40. Grosjean D., Grosjean E., Williams EL II 1993a. Atmospheric chemistry of unsaturated alcohols. *Environmental Science And Technology* 27, 2478–2485.
41. Grosjean D., Grosjean E., Williams EL., 1993b. The reaction of ozone with MPAN,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ . *Environmental Science And Technology* 27, 2548–2552.
42. Grosjean E., Grosjean D., Seinfeld JH., 1996a. Atmospheric chemistry of 1-octene, 1-decene cyclohexene: gas-phase carbonyl and peroxyacyl nitrate products. *Environmental science and technology* 30(3), 1038–1047.
43. Grosjean E., de Andrade JB., Grosjean D., 1996b. Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with simple alkenes. *Environmental science and technology* 30(3), 975–983.
44. Gunz, D.W., Hoffmann, M.R., 1990. Atmospheric chemistry of peroxides: A review *Atmospheric Environment* 24A(7), 1601–1633.
45. Harley RA., Cass GR., 1994. Modeling the concentrations of gas-phase toxic organic air pollutants: direct emissions and atmospheric formation. *Environmental Science And Technology* 28(1), 88–98.
46. Hendrick DJ., Lane DJ., 1975. Formalin asthma in hospital staff. *British Medical Journal* 1, 607–608.

47. Howard PH., 1989. Formaldehyde. In: Howard PH, ed. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Chelsea, MI : Lewis Publishers, 342–350.
48. HSDB, 1999. Hazardous Substance Data Bank. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda MD. March 3, 1999.
49. IARC, 1981. Wood, leather and some associated industries. Lyon, International Agency for Research on Cancer, pp. 1-412 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Volume 25).
50. İstanbul Sanayi Odası, 500 Büyük Sanayi Kuruluşu Araştırması, 2010.
51. Jass HE., 1985. History and status of formaldehyde in the cosmetics industry. In: Turoski V, ed. Formaldehyde — analytical chemistry and toxicology. Washington, DC, American Chemical Society, pp. 229–236 (Advances in Chemistry Series 210).
52. Kalabokas, P., Carlier, P., Fresnet, P., Mouvier, G., Toupance, G., 1988. Field studies of aldehyde chemistry in the Paris area. *Atmospheric Environment* 22, 147–155.
53. Katakya R., Bryce MR., Goldenberg L., Hayes S., Nowak., 2002. A biosensor for monitoring formaldehyde using a new lipophilic tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane salt and a polyurethane membrane. *Talanta* 56, 451–458.
54. Kawamura K, Steinberg S, Ng L, Kaplan IR. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles. *Atmospheric Environment* 2001;35: 3917–26.
55. Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Kumari, K.M., Srivastava, S.S., 1997. HCHO, HCOOH and CH<sub>3</sub>COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central India. *Atmospheric Environment* 31, 3867–3875.

56. Kieber, R.J., Rhines, M.F., Willey, J.D., Avery, G.B., 1999, Rainwater formaldehyde: concentration, deposition and photochemical formation. *Atmospheric Environment* 33, 3659–3667.
57. Kitchens JF., Casner RE., Edwards GS., Harward WE., Macri BJ., 1976. Investigation of selected potential environmental contaminants: formaldehyde. Washington, DC, US Environmental Protection Agency, 204 pp. (EPA 560/2-76-009).
58. Klaassen CD., 1996. Air pollution. In: Klaassen CD, Amdur MO, Doull J, ed. *Casarett and Doull's Toxicology: the basic science of poisons*. New York: McGraw - Hill, 877–878.
59. Klemm, O., Ziomas, I.C., Balis, D., Suppan, P., Slerm, J., Romero, R., Vyras, L.G., 1998. A summer air-pollution study in Athens, Greece. *Atmospheric Environment* 32, 2071–2087.
60. Klippel, W., Warneck, P., 1980. The formaldehyde content of the atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment* 14, 809–818.
61. Kocaeli BŞB. 2011 Yılı Performans Programı, 2011, <http://www.kocaeli.bel.tr/images/Dokumanlar/2011perprog.pdf> (12/2011).
62. Kuş İ., Zararsız İ., Ögetürk M., Yılmaz RH., 2007. *Fırat Tıp Dergisi* 12(4), 256–260.
63. Lemiere C., Desjardins A., Cloutier Y., Drolet D., Perrault G., Cartier A., Malo JL., 1995. Occupational asthma due to formaldehyde resin dust with and without reaction to formaldehyde gas. *European Respiratory Journal* 8, 861–865.
64. Levy, H. , 1971. Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science* 173, 141–145.
65. Lewis RJ., 1993. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 12th ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Company.

66. Lide DR., Frederikse HPR., 1996. CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data. 77th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
67. Lipari F., Dasch JM., Scruggs WF., 1984. Aldehyde emissions from wood - burning fireplaces. *Environmental Science And Technology* 18, 326–330.
68. Liteplo, R.G., Beauchamp, R., Meek, M.E., 2002. Report by International Programme on Chemical Safety IPCS. Canadian Centre for Occupational Health and Safety (CCOHS).
69. Lowe DC., Schmidt U., Ehhalt DH., 1980. A new technique for measuring tropospheric formaldehyde [CH<sub>2</sub>O]. *Geophys Res Lett* 7, 825–828.
70. Matsumoto K., Kawai S., Igawa M., 2005. Dominant factors controlling concentrations of aldehydes in rain, fog, dew water, and in the gas phase. *Atmospheric Environment* 39, 7321–7329.
71. Macdonald, AM., Makar, PA., Anlauf, KG., Hayden, KL., Bottenheim, JW., Wang, D., Dann, T., 2001. Summertime formaldehyde at a high elevation site in Quebec. *Journal of Geophysical Research* 106, 32361–32374.
72. Munger, J.W., Jacob, D.J., Hoffmann, M.R., 1984. The occurrence of bisulfite-aldehyde addition products in fog and cloudwater. *Journal of Atmospheric Chemistry* 1, 335–350.
73. Müezzinoğlu A., 2000. ‘Hava Kirliliği ve Kontrolünün Esasları’, ISBN 975-6981-36-9 37–42.
74. Nemli G., Öztürk İ., 2005. Influences of some factors on the formaldehyde content of particleboard. *Building and environment* 41, 770–774.
75. NFPA (National Fire Protection Agency). 1994. Fire Protection Guide to Hazardous Materials. 11th ed., Quincy, MA: NFPA, 49–72.

76. Noisel N., Bouchard M., Carrier G., 2007. Evaluation of the health impact of lowering the formaldehyde occupational exposure limit for Quebec workers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 48, 118–127.
77. Nuccio J., Seaton P.J., Kieber R.J., 1995. Biological production of formaldehyde in the marine environment. *Limnology and oceanography* 40(3), 521–527.
78. O'Connor B., Voss R., 1997. Guidance with respect to PSL2 survey. Pointe-Claire, Quebec, Pulp and Paper Research Institute of Canada, 2 April 1997.
79. Odabasi M., Seyfioglu R., 2005. Phase partitioning of atmospheric formaldehyde in a suburban atmosphere. *Atmospheric Environment* 39, 5149–5156.
80. Özsoy T., Türker P., Örnektekin S., 2008. “Precipitation Chemistry as an Indicator of Urban Air Quality in Mersin, North-Eastern Mediterranean Region”. *Water, Air and Soil Pollution* 189(1–4), 69–83 DOI: 10.1007/S11270-007-9557-z.
81. Pitten FA., Kramer A., Herrmann K., Bremer J., Koch S., 2000. Formaldehyde neurotoxicity in animal experiments. *Pathology Research & Practise* 196, 193–198.
82. Quiang Ma, Honglei Cui, Xingguang Su, 2009. Highly sensitive gaseous formaldehyde sensor with CdTe quantum dots multilayer films. *Biosensors and Bioelectronics* 25, 839–844.
83. Ramdahl T., Alfheim I., Rustad S., Olsen T., 1982. Chemical and biological characterization of emissions from small residential stove burning wood and charcoal. *Chemosphere*, 11(4), 601–611.
84. Sanhueza, E., Ferrer, Z., Romero, J., Santana, M., 1991. HCHO and HCOOH in tropical rains. *Ambio* 20, 115–118.
85. Satsumabayashi H., Kurita H., Chang YS., Carmichael GR., Ueda H., 1995. Photochemical formations of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan. *Atmospheric environment* 29(2), 255–266.

86. Seinfeld, J.H., 1986. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. J. Wiley & Sons, New York.
87. Seinfeld J.H., Pandis,S.N., 1998. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. Wiley, New York, USA, pp. 234–336.
88. Seyfioglu R., Odabasi M., Eylem Ç., 2005, Wet and Dry Deposition of Formaldehyde in İzmir, Turkey. Science of the Total Environment 366, 809–818.
89. Seyfioglu R., Odabasi M., 2007. Determination of Henry's law constant of formaldehyde as a function of temperature: application to airewater exchange in Tahtali Lake in Izmir, Turkey. Environ. Monit. Assess. 128, 343–349.
90. Singh HB., Salas LJ., Stiles RE.. 1982. Distribution of selected gaseous organic mutagens and suspect carcinogens in ambient air. Environ Sci Technol 16, 872–880.
91. Staudinger J., Roberts P.J., 1996. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 26, 205–297.
92. Tang X., Bai Y., Duong A., Smith MT., Li L., Zhang L., 2009. Formaldehyde in China: Production, consumption exposure levels and health effects. Environment International 35, 1210–1224.
93. T.C. Gebze Kaymakamlığı İnternet Sayfası,  
[http://www.gebze.gov.tr/default\\_B0.aspx?content=166](http://www.gebze.gov.tr/default_B0.aspx?content=166) (05/2012).
94. T.C Büyükçekmece Kaymakamlığı, İstanbul.  
<http://www.buyukcekmece.gov.tr/?f=Buyukcekmece&title=Buyukcekmece>  
(05/2012)
95. Trapp, D., Serves, C., 1995. Intercomparison of formaldehyde measurements in the tropical atmosphere. Atmospheric Environment 29, 3239–3243.
96. Türkiye Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Bilgi Edinme Birimi, 2012.

97. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), '2010 Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi Sonuçları', Yayın No: 3509
98. Türk Tabipler Birliği Dilovası Raporu, 2011.
99. US EPA, 1990. Evaluation of emission factors for formaldehyde from certain wood processing operations. Final report, May–August 1989. Research Triangle Park, NC, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Air and Energy Engineering Research Laboratory (EPA/600/8-90/052).
100. US EPA, 1993. Motor vehicle-related air toxics study. Ann Arbor, MI, US Environmental Protection Agency, Office of Mobile Sources, Emission Planning and Strategies Division, April (EPA 420-R-93-005).
101. Usanmaz SE., Akarsu ES., Vural N., 2002. Neurotoxic effects of acute and subacute formaldehyde exposures in mice. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 11, 93–100.
102. Warneck P., 1988. Chemistry of the natural atmosphere. In: *International Geophysics Series*, vol. 41. Academic Press, San Diego, xiii, 757 pp.
103. Weller, R., Schrems, O., 2000. Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48 °N–35 °S) measured during Albatross campaign. *Journal of Geophysical Research* 105, 14401–14412.
104. WHO, 2002. Concise International Chemical Assessment Document 40. Formaldehyde. Geneva: World Health Organization.
105. WHO, 2005. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/48.

106. Xiaoyan W., Huixiang W., Shaoli W., 2010. Ambient formaldehyde and its contributing factor to ozone and OH radical in a rural area. *Atmospheric Environment* 44, 2074–2078.
107. Xuan Weng, Chan Hee Chon, Hai Jiang, Dongqing Li, 2008. Rapid detection of formaldehyde concentration in food on a polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic chip. *Food Chemistry* 114 (2009), 1079–1082.
108. Zafiriou, O.C., Alford, J., Herrera, M., Peltzer, E.T., Gagosian, R.B., 1980. Formaldehyde in remote marine air and rain: flux measurements and estimates. *Geophysical Research Letters* 5, 341–344.
109. Zimmerman, P.R., Chatfield, R.B., Fishman, J., Crutzen, P.J., Hanst, P.L., 1978. Estimates on the production of CO and H<sub>2</sub> from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geophysical Research Letters* 5, 679–682.
110. Zhou X., Mopper K., 1990. Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; implications for air-sea exchange. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1864–1869.

## ÖZGEÇMİŞ

7 Eylül 1986 Kocaeli doğumlu olan Ediz UYANIK, öğrenim hayatına İzmit Fevzi Çakmak İ.Ö 'de başladı. İkinci ve üçüncü sınıfta Derince Cumhuriyet İ.Ö 'de daha sonra ise Derince Piri Reis İ.Ö 'de ilköğretimine devam etti. 2004 yılında Derince Lisesi'nden (Y.D.A) mezun oldu. 2009 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimini tamamlayıp aynı sene Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

# **EKLER**

## EK-1

Ardışık Yağmur Suyu Örneklerinin Detaylı Analiz Sonuçları.

Tarih	Set No	Örnekler	Conc (µM)	V (ml)	pH	İletkenlik (µS)
24.01.2011	1	AP1-1	6,866	260	5,30	39,50
		AP1-2	9,895	260	5,73	29,60
		AP1-3	8,885	45	5,80	50,40
26.01.2011	2	AP2-1	5,207	200	5,70	18,50
		AP2-2	7,679	235	5,84	12,34
		AP2-3	4,570	240	5,91	7,60
		AP2-4	17,605	235	6,00	5,69
	3	AP3-1	9,641	55	5,98	10,61
		AP3-2	5,150	155	6,03	14,35
	4	AP4-1	8,815	40	5,85	27,30
27.01.2011	5	AP5-1	11,447	24	6,74	33,90
		AP5-2	13,038	112	6,67	33,40
		AP5-3	14,844	25	6,22	18,60
	6	AP7-1	8,428	105	5,44	97,50
21.02.2011	7	AP8-2	7,773	260	5,23	115,40
23.02.2011		AP8-3	6,106	260	5,23	21,10
		AP8-4	3,858	160	5,04	25,80
		AP8-5	9,383	260	5,11	26,80
		AP8-6	13,616	260	5,14	23,30
		25.02.2011	8	AP9-1	20,733	188
AP9-2	18,205			260	5,21	29,80
AP9-3	34,461			260	5,62	20,30
9	AP10-1		12,455	260	5,64	56,70
	AP10-2		7,023	260	5,81	59,70
	AP10-3		5,225	185	5,82	43,80
10	AP11-1		1,030	260	5,85	60,70
28.02.2011	11	AP12-1	4,664	260	5,87	94,00
28.02.2011	12	AP13-1	59,346	75	5,94	188,00
07.03.2011	13	AP14-1	15,464	140	4,63	50,60
09.03.2011	14	AP15-1	23,165	164	4,73	87,30
11.03.2011	15	AP16-1	57,635	250	4,60	92,00
18.03.2011	16	AP17-1	36,942	40	6,11	78,90
21.03.2011	17	AP18-1	13,614	260	6,26	56,50
	18	AP19-1	18,184	74	6,89	69,80
		AP19-2	4,744	260	7,09	24,20

Tarih	Set No	Örnekler	Conc ( $\mu\text{M}$ )	V (ml)	pH	İletkenlik ( $\mu\text{s}$ )
21.03.2011	18	AP19-3	42,186	260	7,10	18,30
	19	AP20-1	6,135	260	6,76	124,70
		AP20-2	2,957	260	6,91	71,70
29.03.2011	20	AP21-1	15,116	55	4,58	87,70
30.03.2011		AP21-2	26,750	68	5,25	67,50
		AP21-3	17,156	182	5,51	41,50
		AP21-5	9,345	124	6,00	55,00
01.04.2011	21	AP22-1	74,160	78	4,54	37,50
		AP22-2	43,631	230	4,89	83,90
		AP22-3	33,331	50	6,47	47,50
04.04.2011	22	AP23-1	9,720	260	5,51	18,30
	23	AP24-1	7,729	260	6,04	38,00
		AP24-2	1,893	260	6,12	16,70
11.04.2011	24	AP25-1	14,195	140	6,28	175,30
14.04.2011		AP25-2	7,117	232	6,44	93,00
		AP25-3	2,583	260	5,66	23,70
15.04.2011	25	AP26-1	11,731	260	5,72	34,00
	26	AP27-1	63,172	50	4,41	64,40
	27	AP28-1	2,524	260	5,72	23,90
		AP28-2	2,405	260	5,08	30,30
	28	AP29-1	12,303	260	5,95	39,60
		AP29-2	5,205	260	5,42	14,13
		AP29-3	1,893	260	5,89	9,02
20.04.2011	29	AP29-4	3,214	260	5,76	12,29
		AP30-1	3,667	260	5,00	29,20
	30	AP30-2	2,070	260	5,48	27,70
		AP31-1	3,569	260	5,77	91,70
		AP31-2	13,308	260	6,11	28,70
21.04.2011	31	AP31-3	3,155	168	5,98	35,90
		AP32-1	1,203	260	5,63	65,10
		AP32-2	2,189	260	6,01	25,70
	32	AP32-3	6,733	32	6,16	30,10
04.05.2011	33	AP33-1	76,853	78	6,22	64,70
		AP34-1	21,461	248	5,80	146,20
		AP34-2	13,298	260	6,13	84,60
AP34-3		69,753	70	7,11	35,80	
05.05.2011		AP34-4	11,514	260	7,26	17,50
	AP34-5	9,974	260	7,88	6,20	
	AP34-6	4,649	260	7,84	11,60	
	34	AP35-1	37,571	204	9,02	45,30

Tarih	Set No	Örnekler	Conc ( $\mu\text{M}$ )	V (ml)	pH	İletkenlik ( $\mu\text{s}$ )
06.06.2011	34	AP35-2	17,893	260	5,12	25,70
13.06.2011	35	AP36-1	22,894	202	2,69	1035,00
		AP36-2	20,384	105	2,91	687,00
		AP36-3	3,000	260	4,20	95,40
		AP36-4	20,966	90	5,72	63,00
		AP36-5	15,915	55	6,02	19,88
15.06.2011	36	AP37-1	9,839	260	6,52	18,03
		AP37-2	12,028	260	6,09	8,77
		AP37-3	4,784	260	5,98	7,17
		AP37-4	3,460	260	6,06	5,15
		AP37-5	8,109	260	5,85	7,36
		AP37-6	3,514	260	5,81	16,07
27.06.2011	37	AP38-1	8,271	260	5,71	47,50
04.07.2011	38	AP39-1	0,649	260	6,49	28,70
		AP39-2	1,592	260	7,36	11,37
	39	AP40-1	4,071	100	6,27	61,20
		AP40-2	2,785	49	6,63	31,60
12.08.2011	40	AP41-1	1,965	260	6,97	148,00
		AP41-2	0,273	260	6,90	46,50
		AP41-3	1,774	260	6,40	50,20
		AP41-4	1,529	220	6,35	57,20
		AP41-6	0,273	260	6,55	34,00
	41	AP42-1	1,041	90	6,45	91,60
26.09.2011	42	AP43-1	8,930	260	6,32	270,00
		AP43-2	6,434	160	6,76	170,00
07.10.2011	43	AP44-1	0,531	260	6,75	69,50
		AP44-2	0,680	160	6,70	49,40
10.10.2011	44	AP46-1	4,295	260	6,40	18,60
		AP46-2	5,970	260	6,35	15,10
		AP46-3	1,990	260	6,25	20,60
		AP46-4	6,932	260	6,25	28,50
11.10.2011	45	AP47-1	0,995	260	6,25	43,00
		AP47-2	1,078	260	6,30	26,10
	46	AP48-1	0,862	260	6,31	47,30
		AP48-2	1,277	130	6,41	36,80
14.10.2011	47	AP49-1	1,426	260	6,34	38,20
		AP49-2	1,575	260	6,24	22,70
		AP49-3	1,376	260	6,23	23,50
		AP49-4	2,724	82	6,30	56,00
17.10.2011		AP49-6	0,779	260	5,87	13,50

Tarih	Set No	Örnekler	Conc ( $\mu\text{M}$ )	V (ml)	pH	İletkenlik ( $\mu\text{s}$ )
18.10.2011	48	AP50-1	0,580	260	6,00	22,70
		AP50-2	1,211	260	6,02	13,30
		AP50-3	1,277	150	6,02	13,80
		AP50-4	1,294	260	6,04	16,60
	49	AP51-1	1,177	110	6,14	33,70
21.10.2011	50	AP52-1	1,476	120	6,30	102,60
		AP52-2	2,653	260	6,16	21,70
		AP52-3	2,222	130	6,30	42,50
04.11.2011	51	AP53-1	4,530	120	6,50	119,30
		AP53-2	7,682	130	6,42	75,70
14.11.2011	52	AP55-1	5,871	260	5,50	63,30
		AP55-2	6,401	260	5,85	83,60
		AP55-3	4,544	260	6,15	80,50
15.11.2011	53	AP56-1	10,835	110	4,13	123,00
17.11.2011	54	AP57-1	4,577	260	5,14	64,50
		AP57-2	4,610	260	5,64	28,00
		AP57-3	4,992	166	5,80	61,30
18.11.2011	55	AP58-1	8,823	260	5,06	55,90
		AP58-2	4,915	96	5,77	81,60
24.11.2011	56	AP59-1	4,117	120	6,20	117,00
07.12.2011	57	AP60-1	8,236	260	6,11	278,00
		AP60-2	2,315	260	6,29	69,50
		AP60-3	0,808	260	6,39	56,30
08.12.2011		AP60-4	0,948	260	6,50	22,80
		AP60-5	0,855	260	6,46	23,80
09.12.2011		AP60-6	3,046	260	5,11	19,00
16.12.2011	58	AP61-1	6,691	90	6,65	82,20
19.12.2011		AP61-2	0,875	260	5,52	46,20
		AP61-3	3,201	260	5,95	18,68
20.12.2011	59	AP62-1	1,601	260	5,82	46,00
		AP62-2	2,238	260	5,45	27,00
		AP62-3	2,036	260	5,80	18,20
21.12.2011	60	AP62-4	4,530	42	5,95	28,20
		AP62-5	7,769	38	6,30	133,00
		AP63-1	1,197	168	6,06	29,70
		AP63-2	1,601	260	6,15	20,02
	61	AP63-3	0,735	154	6,07	19,59
AP63-4		0,735	260	6,04	13,54	
AP64-2		2,724	136	6,26	34,90	
		AP64-3	2,326	64	6,25	59,80

Tarih	Set No	Örnekler	Conc ( $\mu\text{M}$ )	V (ml)	pH	İletkenlik ( $\mu\text{s}$ )
23.12.2011	62	AP65-1	0,612	168	5,95	19,41
		AP65-2	2,187	64	5,78	29,90
		AP65-3	8,546	252	5,81	25,60
		AP65-4	5,283	260	5,85	20,30
26.12.2011	63	AP66-1	1,243	260	5,11	121,00
02.01.2012	64	AP67-1	6,427	174	5,83	52,90
		AP67-2	2,113	260	5,73	30,10
		AP67-3	3,854	260	4,67	41,80
09.01.2012	65	AP68-1	260	5,97	41,00	260
		AP68-2	170	5,87	28,20	170
	66	AP69-1	260	5,78	39,40	260
		AP69-2	260	5,72	30,30	260
	67	AP70-1	132	5,77	40,50	132
		AP70-2	260	6,10	9,50	260