

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONYA KANALİZASYON SİSTEMİNDE POLİKLORLU  
BİFENİLLERİN (PCBs) İNCELENMESİ

734226

Sezen SARI

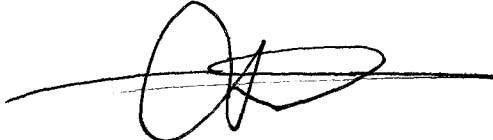
134226

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 26.08.2003 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~uygunluğu~~ ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN  
(Danışman)



Prof. Dr. Kemal GÜR  
(Üye)



Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLÜ  
(Üye)

**ÖZET**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**KONYA KANALİZASYON SİSTEMİNDE POLİKLORLU BİFENİLLERİN  
(PCBs) İNCELENMESİ**

**Sezen SARI**  
**Selçuk Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Danışman : Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN**  
**2003, 63 Sayfa**

**Juri : Prof.Dr. Kemal GÜR**  
**Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN**  
**Doç.Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU**

Poliklorlu bifenil bileşikleri (PCBs) 1970'li yıllara kadar dielektrik akışkanlar ve soğutma yağı olarak, hidrolik ve ısı transfer sistemlerinde, vakum pompalarında, yüzey kaplamada, boyalar, mürekkepler, yapıştırıcılar, pestisitlerde, immersion oil, katalitler, kesme yağı ve motor yağında katkı maddesi olarak kullanılmıştır. PCB bileşiklerinin kalıcı olmaları ve toksik özellikleri nedeniyle çevredeki önemli kirleticiler arasında yer almış ve kullanımlarına bazı sınırlandırmalar getirilmiştir.

Bu çalışmada Konya kenti kanalizasyon sisteminde 9 farklı noktadan, tüm kanalizasyon sisteminin birleşerek Konya ana tahliye kanalına bağlandığı terfi merkezinden ve tahliye kanalında 3 farklı noktadan atıksu örnekleri alınmıştır. Atıksu örneklerindeki PCB bileşiklerinin analizinde US EPA Metot 8082'den faydalanılmıştır. PCB bileşiklerinin atıksudan ekstraksiyonunda Bakerbond marka Octadecyl C<sub>18</sub> katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanılmıştır ve altı PCB bileşiği için (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 ve PCB 180) fortifikasyon deneylerinde geri kazanım oranları % 78-93 aralığında elde edilmiştir. PCB bileşiklerinin analizi için Hewlett-Packard 5890 Seri II Gaz Kromatograf/Electron Capture Detector (ECD), split/ splitless enjektör ve DB-5 (30 m x 0.25 mm ve 0.25 µm film kalınlığı) kapiler kolon kullanılmıştır. Kanalizasyon sisteminde elde edilen değerler PCB 28 için 0-1.3 µg/ L, PCB 52 için 0.007-2.3 µg/ L, PCB 101 için 0-0.6 µg/ L, PCB 138 için 0-0.9 µg/ L, PCB 153 için 0-0.7 µg/ L ve PCB 180 için 0-0.6 µg/ L aralığında değişmektedir. Bu bileşiklerin atıksulardaki muhtemel kaynakları ve bunu engelleme yöntemleri belirlenemeye çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Gaz kromatografi (GC), Poliklorlu bifeniller (PCBs), Katı faz ekstraksiyonu (SPE), atıksu, Konya.

**ABSTRACT**  
**Master Thesis**

**INVESTIGATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs)  
IN KONYA SEWAGE SYSTEM**

**Sezen SARI**  
**Selcuk University**  
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**  
**Department of Environmental Engineering**  
**Supervisor ; Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN**  
**2003, 63 Page**

**Jury : Prof.Dr. Kemal GÜR**  
**Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN**  
**Doç.Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU**

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are used in various purposes such as dielectric liquids, cooling oil, in hydraulic and heat transfer systems, in vacuum pumps, in paints, inks, adhesives, in immersion oils, cutting oils and lubricants and in pesticides until 1970. However, due to the persistence and toxic properties of PCBs, they are considered as priority pollutants of environment and their use are being restricted.

In this work wastewater samples were collected from 12 points in sewerage system, from general outlet of the sewerage system and from different points of main drainage channel. In the analyses of PCBs, United States Environmental Protection Agency's method 8082 is used. PCBs extracted from wastewater by using solid phase extraction cartridges. Wastewater samples were analyzed for PCBs such as PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180. Recovery ratios were determined between % 78 and % 93 with the analyses of fortified samples. Hewlett-Packard 5890 series II gas chromatograph (GC) with split/ splitless injector and electron capture detector (ECD) was used. DB-5 capillar column (30 m long, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) was employed in the analyses. PCB contents of wastewater of Konya are changed between 0-1.3 µg/ L for PCB 28, 0.007-2.3 µg/ L for PCB 52, 0-0.6 µg/ L for PCB 101, 0-0.9 µg/ L for PCB 138, 0-0.7 µg/ L for PCB 153 and 0-0.6 µg/ L for PCB 180. Possible sources of PCBs in wastewater and some measures for preventing discharges of these substances were also considered.

**Key Words:** Gas chromatography (GC), Polychlorinated biphenyls (PCBs), Solid phase Extraction (SPE), wastewater, Konya.

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmam boyunca bana destek olan Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanlığı'na, Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı değerli hocam Prof.Dr. Kemal GÜR'e ve Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Çalışmamda bana her türlü yardım ve desteği gösteren, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım danışmanım Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmamın yürütüldüğü proje kapsamında destek veren Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında benden destek ve yardımlarını esirgemeyen Arş.Grv. Senar ÖZCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadarki çalışmalarında ve bu tez çalışmasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürler...

Arş.Grv. Sezen SARI

Konya, 2003

## ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1.1. PCB Bileşiklerinin Genel Yapısı
- Şekil 3.2.1. Çalışmada Kullanılan Cihaz
- Şekil 3.3.1. Atıksu Örneklerinin Alındığı Kanalizasyon Noktası
- Şekil 3.3.2. Atıksu Örneklerinin Numune Şişelerine Doldurulması
- Şekil 3.3.3. Terfi Merkezinin Tahliye Kanalına Bağlandığı Nokta
- Şekil 3.3.4. Atıksu Örneklerinin Alındığı Ana Tahliye Kanalı
- Şekil 3.3.5. Atıksu Örneklerinin Alındığı Noktaların Konya Mücavir Alan Haritasındaki Konumları (MSB Harita Genel Komutanlığı 1996)
- Şekil 3.3.6. Atıksu Örneklerinin Alındığı Noktaların Konya Ana Tahliye Kanalı Haritasındaki Konumları (Konya Devlet Su İşleri 1996)
- Şekil 3.4.1. Çalışmada Kullanılan Evaporatör Cihazı
- Şekil 3.4.2. Katı Faz Ekstraksiyon İçin Örneklerin Filtre Kağıdından Süzülmesi
- Şekil 3.4.3. Çalışmada Kullanılan Katı Faz Ekstraksiyon Düzenegi
- Şekil 4.1. Katı Faz Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Geri Kazanım Oranları
- Şekil 4.2. Katı Faz Ekstraksiyonu ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Sonucu Elde Edilen Geri Kazanım Oranları
- Şekil 4.3. Atıksuların Analizinde Uygulanan Yöntemin Şematik Gösterimi
- Şekil 4.4. 1 ng/ µL'lik Karışık Standardın Kromatogramı
- Şekil 4.5. Her Bir Noktada Belirlenen PCB Konsantrasyonları

## **TABLO LİSTESİ**

- Tablo 2.3.1.** PCB Homologlarının Genel Özellikleri
- Tablo 3.1.1.** Çalışmada İncelenen PCB Bileşiklerinin Genel Özellikleri
- Tablo 4.1.** Deneyle Sonucu Elde Edilen PCB 28 Değerleri
- Tablo 4.2.** Deneyle Sonucu Elde Edilen PCB 52 Değerleri
- Tablo 4.3.** Deneyle Sonucu Elde Edilen PCB 101 Değerleri
- Tablo 4.4.** Deneyle Sonucu Elde Edilen PCB 138 Değerleri
- Tablo 4.5.** Deneyle Sonucu Elde Edilen PCB 153 Değerleri
- Tablo 4.6.** Deneyle Sonucu Elde Edilen PCB 180 Değerleri
- Tablo 4.7.** Varyans Analizi Sonucu Anlamlı Fark Elde Edilen Noktalar

# İÇİNDEKİLER

## SAYFA NO

<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ.....</b>	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>vi</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>4</b>
2.1. PCB Bileşiklerinin Genel Özellikleri.....	4
2.2. PCB Bileşiklerinin Kullanımı.....	6
2.3. PCB Bileşiklerinin Çevrede Dağılımı.....	8
2.4. PCB Bileşiklerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	13
2.5. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılan Çalışmalar.....	16
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>23</b>
3.1. Kullanılan Solvent ve Standartlar.....	23
3.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz.....	23
3.3. Su Örneklerinin Alındığı Noktalar.....	26
3.4. Metot Belirleme.....	28
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>38</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>54</b>

## 1.GİRİŞ

Organoklorlu bileşikler çevrede kalıcı kirleticiler sınıfında olmaları ve hidrofobik özellikleri nedeniyle gıda zincirine girerek insanlar ve diğer canlılar için önemli olmaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından belirlenen 12 grup kalıcı organik kirleticiler (POPs), aldrin, dieldrin, chlordane, DDT, dioksinler (PCDDs), endrin, mireks, furanlar (PCDFs), heptaklor, toksafen, heksaklorobenzen ve PCB bileşiklerinden oluşmaktadır (Lopez 2003). Poliklorlu bifenil bileşikleri (PCBs), bu 12 grup kirletici sınıfında yer alan ve genellikle sentetik organik kimyasallardan oluşan bir gruptur. PCB bileşikleri apolar özellikler taşımaktadır ve normal şartlar altında oldukça yüksek bir fiziksel, kimyasal ve termodinamik stabiliteye sahiptir. Asit, baz ve oksidantlara karşı oldukça mukavemetlidir. PCB bileşiklerinin genel fiziksel özellikleri düşük buhar basıncı, düşük suda çözünürlük ( $2 \times 10^{-2} - 7 \times 10^3 \mu\text{g/L}$ ) ve yüksek dielektrik özellikleri olarak özetlenebilir (Wu 1996). Poliklorlu bifenil bileşiklerindeki klor sayısı, bileşiklerin sanayide kullanım amacına göre uygunluğunu belirler ve değişen klor sayısı bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerini de belirlemektedir. Aromatik halkadaki halojen sayısının artması, bileşiği daha lipofilik, termostabil, daha az uçucu ve oksidasyona karşı daha dayanıklı hale getirmektedir. PCB'lerin yüksek elektrik yalıtma özelliği transformatörlerde soğutucu ve yağlayıcı olarak ve kapasitörlerde dielektrik akışkanı olarak kullanımı gibi kapalı sistemlerde yaygın olarak kullanımını sağlamıştır. Bu kullanım alanı ABD'de yaklaşık % 60-70 oranında en yüksek kullanım alanı olarak görülmektedir. Oldukça stabil oluşu, asit ve alkalilere karşı hidroliz olmaya dayanıklılığı ve uygun bir viskozite-sıcaklık ilişkisine sahip oluşu, kesme ve yağlama yağı olarak, alevlenmeyi geciktirici olarak kullanımı; boya, plastik ve kauçuk sanayinde, karbonsuz kopya kağıdı ve tutkal üretiminde katkı maddesi olarak kullanımı gibi açık sistemlerde kullanımının ideal olmasını sağlamaktadır. Bu sebeplerle PCB bileşikleri 40 yıldan daha fazla bir süredir çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Tampal, 2002).

PCB'lerin ticari üretimine 1930'lu yıllarda başlanmıştır ve çevrede oluşturduğu etkiler nedeniyle yaklaşık son 20 yıldır pek çok ülkede kullanımı

yasaklanmıştır. Ancak daha önceki kullanımlarından kaynaklanan atıklar, yasal olmayan veya uygunsuz yöntemlerle PCB içeren katı ve sıvı atıkların uzaklaştırılması, evsel ve endüstriyel atıkların uygun olmayan yöntemlerle yakılarak imhası ve düzenli katı atık deponi sahalarındaki sızmalardan dolayı yasaklanmış olmasına rağmen yüzeysel sular, atıksular, katı atıklar, toprak, sediment ve hava örneklerinde yapılan analizler PCB'leri önemli bir kirletici yapmaktadır (Quingyu ve ark. 2001).

Türkiye'de ise 11 Temmuz 1993 tarihinde Resmi Gazete'de yayınlanan Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği'ne göre poliklorlu bifenil bileşiklerini ve bunların ağırlıkça % 0.1'den daha fazlasını içeren karışımların kullanımına 1996 yılına kadar bir takım kısıtlamalar getirilmiş ve 1996 yılından itibaren de kullanımı yasaklanmıştır. Ancak yapılan çalışmalar göstermektedir ki, bu bileşiklerin kullanımının yasaklanmış olmasına rağmen illegal kullanımları sonucu, geçmişteki uygulamalarındaki uygunsuz uzaklaştırma yöntemleri, geçmişteki açık ve kontrolsüz kullanımları ve kazara salınışları nedeniyle çevrede belirli düzeylerde poliklorlu bifenil bileşikleri halen bulunmaktadır.

PCB bileşiklerinin çevrede mevcudiyeti öncelikle endüstriyel aktivitelere bağlıdır ve Aroclor, Clophen, Fenchlor, Delor gibi ticari ürünlerin kullanımından kaynaklanmaktadır. PCB'lerin transformatör ve kondansatörlerde dielektrik akışkanlar, hidrolik akışkanlar, boya ve vernik endüstrisinde, plastiklerin üretiminde katkı maddesi olarak kullanımının sürdürülmesi, bu bileşiklerin dünya çapında dağılımına neden olmuştur. PCB bileşiklerinin kanalizasyon sistemindeki kaynağı kullanılmış transformatör yağları veya dielektrik akışkanlarından, yakma proseslerinin bir sonucu olan organik madde içeren sıvı atıklara kadar geniş bir aralığa sahiptir. Düşük çözünürlükleri nedeniyle PCB bileşiklerinin büyük bir kısmı atıksu arıtımı boyunca sudan ayrılmakta ve bunun sonucu olarak da arıtma çamurlarında PCB konsantrasyonu yaklaşık olarak 1-10 mg/kg arasında değişmektedir. Bu çamurların toprak şartlandırıcı olarak kullanımında ise yasal sınırlandırmalar sadece ağır metalleri baz almaktadır. Yalnızca ABD ve bazı Avrupa ülkelerinde bu konuda PCB bileşikleri ile ilgili standartlar mevcuttur (Sulkowski ve Rosinska 1999). Ancak PCB ve PAH bileşikleri gibi organik kirleticiler canlılar üzerinde özellikle kanserojen etkilere sahip olduğu için, arıtma çamurlarının toprakta

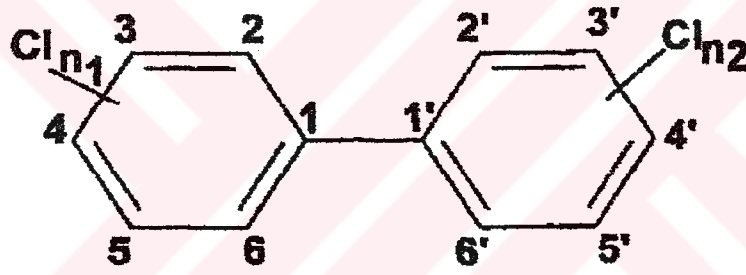
kullanımı daha da önem arz etmektedir. Toprağa arıtma çamurlarının uygulanması sonucu bitkiler, özellikle çamurdaki atıksu arıtım prosesleri veya çamur kompostlaştırma prosesleri boyunca giderilemeyen PCB bileşiklerini kökleri ile absorplayarak veya bu bileşiklerin uçması sonucu bitki yüzeyinde birikmesi suretiyle bünyelerine almaktadır (Lazzari ve ark. 2000).

Poliklorlu bifenil bileşiklerinin kullanımı yasaklanmış olsa da, bu bileşikler toksik, biyoakümülatif ve oldukça stabil özelliklere sahip olmaları nedeniyle su ve atıksularda halen mevcuttur ve bu nedenle atıksularda bu bileşiklerin izlenmesi gereklidir (APHA 1989). Bu çalışmada Konya şehrinde kanalizasyon sisteminde özellikle yerleşimin, endüstri tesislerinin ve sanayileşmenin yoğun olduğu belirli noktalardan, tüm atıksuların toplanarak ana tahliye kanalına verildiği atıksu terfi merkezinden ve tahliye kanalında bazı noktalardan atıksu örnekleri alınarak PCB bileşiklerinin dağılımı ve miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca bu dağılım göz önünde bulundurularak muhtemel kaynakları hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır.

## 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1.PCB Bileşiklerinin Genel Özellikleri

Poliklorlu bifenil bileşikleri genellikle sentetik organik kimyasallardır ve her bir PCB molekülü 10 karbon atomu üzerinde farklı sayıda klor atomlarının bulunduğu bir bifenil halkasına sahiptir. PCB bileşikleri  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$  ( $n=1-10$ ) formülü ile belirtilen 209 farklı bileşikten oluşmaktadır. PCB bileşiklerinin genel yapısı Şekil 1'de verilmektedir.



$$n = n_1 + n_2$$

Şekil 2.1.1. PCB bileşiklerinin genel yapısı

PCB bileşikleri klorlanma derecelerine göre sınıflandırılırsa homolog ismini alırlar (triklorobifenil homoloğu gibi). Bir homolog içerisinde klorun yeri ise izomerleri oluşturur. Örneğin 2, 3, 4-triklorobifenil ve 3, 3', 5-triklorobifenil bileşikleri yirmi adet triklorobifenil izomerinden ikisidir.

PCB bileşikleri ticari olarak 1929'lu yıllardan başlayarak kompleks karışımlar şeklinde üretilmiştir ve bu ticari ürünler yaklaşık % 60-90 aralığında

değişen oranlarda PCB bileşiklerini içermektedir (Wu 1996). Doğal olarak meydana gelmeleri hususunda bir bilgi mevcut değildir, fakat dünya çapında pek çok firma tarafından ticari olarak üretilmiştir. Ticari PCB bileşiklerinin üretimi Amerika Birleşik Devletleri'nde 1929 yılında Swan Chemical Company ile başlamıştır ve bu firma 1935 yılında Monsanto firması tarafından satın alınarak PCB bileşikleri Aroclor adı altında satılmaya başlanmıştır. EPA'nın sponsor olduğu bir çalışmada 1976 yılı boyunca toplam üretimin yaklaşık  $610 \times 10^9$  gram olduğu ve bunun yaklaşık % 93'ünün Monsanto firması tarafından üretildiği belirlenmiştir. 1980 yılında ise toplam PCB üretimi yaklaşık  $1100 \times 10^9$  gram olmuştur (Erickson 1997). Ayrıca İtalya'da Fenchlor, Japonya'da Kaneclor, Fransa'da Pyralene ve Batı Almanya'da Clophen isimleri altında ticari ürünler üretilmiş ve kullanılmıştır. Aroclor adı altında üretilen ve en yaygın kullanıma sahip olan ticari bileşiklerin klor dereceleri Aroclor markasının arkasına dört rakamın eklenmesiyle belirtilmiştir. Bu dört rakamın ilk ikisi bifenil halkasındaki 12 karbonu ve son iki rakam da PCB bileşiğindeki kütlece klor oranını ifade etmektedir. Bu numaralandırmanın tek istisnası Aroclor 1016'dır ve klor oranı % 41'dir (Watts 1998). Dünyadaki pek çok üretici 1970'li yıllarda üretimini azaltmış veya tamamen durdurmuştur. Ancak 1983 yılına kadar bazı üreticiler halen bu bileşiklerin üretimine devam etmiştir (Erickson 1997). PCB bileşikleri bifenilin demir katalitinin varlığında anhidrous klor ile kesikli proseslerde rasgele klorlanması yoluyla sentezlenmiştir. Sıcaklık  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındadır, fakat bifenilin erime noktasının üzerindedir. Reaktörde klorla temas süresi, istenen özelliklere ulaşmaya kadar (özellikle viskozite sağlanana kadar) 12-36 saat arasında kontrol altına alınmıştır. Bunun sonucunda ağırlığa göre klor yüzdelerinin ayarlandığı farklı PCB bileşikleri oluşmuştur. Ticari PCB bileşikleri tek bir özelliğe sahip değildir ve yağlı sıvılardan şekillenebilir mumsu katılara kadar değişen pek çok farklı izomerin kompleks bileşimleri şeklindedir. Klor derecesi ticari bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerini ve ayrıca ticari amaçlar için uygunluğunu belirlemektedir.

## 2.2.PCB Bileşiklerinin Kullanımı

WHO tarafından 1993 yılında belirlendiği üzere PCB bileşiklerinin kullanımı genel olarak üç kategoriye ayrılmaktadır.

- Tamamen kapalı sistemlerde (kapasitör ve transformatörler gibi elektrik ekipmanlarında),
- Kısmen kapalı sistemlerde (hidrolik ve ısı transfer sistemlerinde, vakum pompalarında),
- Sonu açık olan uygulamalarda (PVC üretiminde, yüzey kaplamada, boyalarda, mürekkeplerde, yapıştırıcılarda, pestisitlerde, boyaların mikroenkapsülasyonu, ve karbonsuz kopya kağıdı üretiminde, ayrıca mikroskoplarda immersion oil, kimya endüstrisinde katalitler, kesme yağı ve motor yağında katkı maddesi olarak)

Genel olarak transformatör ve kapasitörlerde PCB bileşikleri triklorobenzenlerle karıştırılarak yağlı bir akışkan olarak dielektriğin işlenmesini sağlamak için istenen viskoziteyi elde etmek amacıyla kullanılmaktadır ve kapasitörlerde genel olarak % 75 Aroclor ve % 25 triklorobenzen bulunmaktadır. Transformatörlerin rutin servis işlerinde veya fabrikadaki cihazlarla cross-kontaminasyonu nedeniyle bazı mineral-oil filled transformatörler düşük konsantrasyonlarda PCB bileşikleriyle kontamine olmaktadır. Polonya'da yapılan bir çalışmada atık motorlar ve transformatör yağlarının poliklorlu bifenil bileşiklerinin çevredeki en önemli kaynaklardan birisi olması nedeniyle farklı bölgelerden alınan ve rasgele seçilen örneklerin içerdiği PCB bileşiklerinin konsantrasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Bölgede 1993 yılında PCB bileşikleriyle tehlikeli maddeler kategorisine alınmasına rağmen incelenen örneklerden atık motor yağları ve transformatör yağlarının yaklaşık yarısının 50 µg/g'dan daha yüksek miktarlarda PCB bileşiklerini içerdiği görülmüştür (Lulek, 1998). Sudaki düşük çözünürlükleri nedeniyle bu bileşiklerin sızma özellikleri ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır ve yüzey gerilimini azaltıcı maddeler ile çözünebilir tuzların ortamda bulunması halinde sızma özellikleri oldukça değişebilmektedir (Sakai ve diğerleri, 2000).

Bunun dışındaki uygulamalarında da özellikle sonu açık uygulamalarında düşük miktarlarda da olsa PCB bileşikleriyle çevreye verilebilmektedir. Mesela NCR

kağıtlarında kullanımı çoğunlukla bilinmez, fakat geniş bir alana düşük miktarlarda verilen ana kaynaklardan birisidir.

PCB bileşikleri klor ve hidrokarbon kaynaklarını içeren pek çok kimyasal proste yan ürün olarak da oluşabilmektedir. Bu yan ürünler dikkatsizlik sonucu tesadüfi olarak veya istenmeden elde edilen yan ürünlerdir. EPA bu şekilde üretilen PCB bileşiklerine 1982 yılında çeşitli sınırlandırmalar getirmiştir. Yan ürünlerin oluşumu için gerçekleşen kimyasal prosesler Aroclor ve diğer ticari PCB bileşiklerinin üretiminden farklıdır. Yan ürünlerin kompozisyonları ticari bileşiklere benzemez. Bu nedenle EPA yan ürünlerin kimyasal kompozisyonunun ticari ürünlerden farklı olduğunu belirtmiştir ve yasa konulurken bu durum da göz önüne alınmıştır (Erickson 1997).

PCB bileşiklerinin oldukça az ve düşük profilli kullanımlarına rağmen çevrede dağılımı PCB bileşiklerini önemli bir konu haline getirmiştir. 1976'da Amerika Birleşik Devletleri'nde Toxic Substances Control Act (TSCA) isimli bir yasa çıkartılarak PCB bileşiklerinin üretimi, işlenmesi, ticari olarak kullanımı ve dağıtılmasında sınırlandırmalar getirilmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde PCB bileşikleri ile ilgili federal ve bölgesel pek çok farklı kanun içerisinde çeşitli maddeler mevcut olsa da, bunlar içerisinde en önemli ve ayrıntılı açıklama TSCA'da bulunmaktadır ve bu yasaya göre bu bileşiklerin üretim, dağıtım, kullanım ve uzaklaştırılmaları konusunda yasa koyma izni EPA'ya verilmiştir. Bu yasada 1978 yılında yapılan değişiklik sonucu, % 0.05 veya 500 ppm'den yüksek konsantrasyonlarda PCB bileşiklerini içeren sıvıların izin alınmış bölmelerde özel olarak yakılması ve bu konsantrasyondan daha yüksek sıvı olmayan PCB bileşiklerini içeren katıların izin alınmış düzenli depolama sahalarında özel olarak uzaklaştırılması gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca PCB bileşiklerini içeren konteynır ve araçların bir tehlike etiketi bulundurması da bu yasada yer almaktadır. 1979 yılında yapılan değişiklikte ise kirletilmiş maddelerde depolama ve uzaklaştırma için sınır 50 ppm veya % 0.005' düşürülmüş ve 50-500 ppm arasında PCB bileşiklerini içeren sıvı ve katılar yanabilir olmamaları halinde bir düzenli kimyasal atık deponi sahasına verilebileceği belirtilmiştir (Erickson 1997).

Bu yasaların 1996 yılında en son revize edilmiş şekline göre PCB bileşiklerini içeren atıklar belirli bir sınıflandırmaya tabi tutulmuştur. Bu sınıflandırmaya göre

500 ppm veya daha fazla PCB içeren ürünlerin kullanımı oldukça katı bir şekilde düzenlenmektedir. Çünkü bu ürünler insan sağlığı ve çevre için en yüksek riske sahip olan atıklardır. 50 ppm'den daha az miktarda PCB içeren ürünlerin kullanımı ise insan sağlığı ve çevre açısından aşırı bir riske sahip değildir ve yasalar dahilinde bazı kullanımlarına izin verilmektedir. 50 ppm'den daha düşük miktarlarda PCB bileşiklerini içermesi durumunda demiryolu transformatörlerinin yapımı ve onarımında, bazı kapasitörlerde, maden araçlarının yapım ve onarımında, ısı transfer sistemlerinde, hidrolik sistemlerde, karbonsuz kopya kağıtlarında, elektrikli mıknatıs, demiryolu makası, bazı voltaj regülatörlerinin yapım ve onarımlarında, doğal gaz hatlarında, araştırmalar için küçük miktarlarda, mikroskopide destek ortamı olarak kullanımları gibi bazı kullanımlarına izin verilmektedir. Ancak bazı amaçlar için 50 ppm'den daha düşük miktarlarda bile PCB bileşiklerinin kullanımına izin verilmemektedir. Mesela toz kontrol ajanları, kaplama, pestisit ve herbisitlerde sürekli bir bileşen, yol yağlama ajanları, zararlı mantar önleyici veya endüstriyel olmayan ocak ve kazanlarda yakıt olarak kullanımı gibi uygulamalarında, EPA tarafından bu sistemlerin tamamen kapalı olduğu belirlenmedikçe, hiçbir konsantrasyonda kullanımı kabul edilmemektedir (US EPA 1997).

### **2.3.PCB Bileşiklerinin Çevrede Dağılımı**

PCB bileşiklerinin kullanımı ve uzaklaştırılmasına 1970'li yıllardan bu yana önemli sınırlandırmalar getirilmiş olmasına rağmen, yasal ve yasal olmayan kullanımları ve uzaklaştırmaları sonucu bu bileşikler çevreye verilmektedir. Çevrede kolaylıkla parçalanamadıkları ve lipofilik bileşikler olmaları nedeniyle verildikleri ortamda biyolojik olarak birikmeye eğilimlidirler. Ayrıca insanlar üzerinde kanserojen etkilere neden olmaları ve suda yaşayan canlılar üzerindeki toksik etkileri nedeniyle bu bileşiklerin çevredeki durumu ve taşınımı önemli olmaktadır (Alkhatib ve Weigand 2002). Mürekkeplerde kullanımı gibi sonu kapalı uygulamaları geniş alanda düşük konsantrasyonlarla sonuçlanır. Elektrikli cihazlarda dielektrik olarak kullanımı gibi kapalı ve kontrollü kullanımlarında, yanlış işleme,

yanlış uzaklaştırma veya kazalar sonucu uygulama alanı veya katı atık deponi sahalarında oldukça yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. PCB bileşiklerinin düşük uçuculuk ve yüksek lipofilik özellikleri nedeniyle çevrede yaklaşık % 99'u toprakta bulunmaktadır. Çevresel taşınımları ise oldukça kompleks ve global ölçeklidir. PCB bileşiklerinin döküntüler, katı atık deponi sahaları, yol yağları ve benzeri kaynaklardan uçması sonucu ölçülebilir düzeyde atmosferik emisyonlar oluşabilmektedir. Çevrede bulunan PCB bileşiklerinin miktarı, çevreye bu kirleticilerin verildiği noktaya yaklaştıkça artan düzeylerde dir. Bu nedenle kentsel alanlarda diğer alanlara göre daha yüksek konsantrasyonlar mevcuttur (Erickson 1997).

PCB bileşikleri normal şartlar altında oldukça yüksek bir fiziksel ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Asit, baz ve oksidantlara karşı oldukça mukavemetlidir. Pratikte yüksek parlama noktalarıyla ateşe dayanıklıdır (Quingyu ve ark. 2001). Log Kow ve suda çözünürlük değerleri PCB bileşiklerinin çevrede taşınımı ve durumunu belirlemede önem arz eder. Log Kow değerleri 4.3-8.26 değerleri arasında değişmektedir. PCB bileşiklerinin genel özellikleri Tablo 2.3.1'de verilmektedir. (Erickson 1997).

Tablo 2.3.1. PCB Homologlarının Genel Özellikleri (Erickson 1997)

PCB İzomer Grubu	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	25 °C'de Buhar Basıncı (Pa)	25 °C'de Sudaki Çözünürlüğü (g/m <sup>3</sup> )	Octanol-water Parçalanma Katsayısını Logaritması	Balıklarda Yaklaşık Biyokonsantrasyon Faktörü	25 °C'de Yaklaşık Buharlaşma Oranı (g/m <sup>2</sup> .h)
Biphenyl	71	256	4.9	9.3	4.3	1000	0.92
MonoCB	25-77.9	285	1.1	4.0	4.7	2500	0.25
DiCB	24.4-149	312	0.24	1.6	5.1	6300	0.065
TriCB	28-87	337	0.054	0.65	5.5	1.6 x 10 <sup>4</sup>	0.017
TetraCB	47-180	360	0.012	0.26	5.9	4.0 x 10 <sup>4</sup>	4.2 x 10 <sup>-3</sup>
PentaCB	76.5-124	381	2.6 x 10 <sup>-3</sup>	0.099	6.3	1.0 x 10 <sup>5</sup>	1.0 x 10 <sup>-3</sup>
HexaCB	77-150	400	5.8 x 10 <sup>-4</sup>	0.038	6.7	2.5 x 10 <sup>5</sup>	2.5 x 10 <sup>-4</sup>
HeptaCB	122.4-149	417	1.3 x 10 <sup>-4</sup>	0.014	7.1	6.3 x 10 <sup>5</sup>	6.2 x 10 <sup>-5</sup>
OctaCB	159-162	432	2.8 x 10 <sup>-5</sup>	5.5 x 10 <sup>-3</sup>	7.5	1.6 x 10 <sup>6</sup>	1.5 x 10 <sup>-5</sup>
NonaCB	182.8-206	445	6.3 x 10 <sup>-6</sup>	2.0 x 10 <sup>-3</sup>	7.9	4.0 x 10 <sup>6</sup>	3.5 x 10 <sup>-6</sup>
DecaCB	305.9	456	1.4 x 10 <sup>-6</sup>	7.6 x 10 <sup>-4</sup>	8.3	1.0 x 10 <sup>7</sup>	8.5 x 10 <sup>-7</sup>

Yağda çözünebilme özelliğinin yüksek olmasıyla birlikte, biyolojik bozunmaya dayanıklılık ve suda çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle PCB bileşiklerinin atmosferde ve su kaynaklarındaki konsantrasyonları daha düşük olmaktadır (Tampal 2002). Örneğin Amerika Birleşik Devletleri'nde poliklorlu bifenil bileşiklerinin atmosferdeki konsantrasyonları 1-10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ve sudaki konsantrasyonları ise 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten daha az olarak kaydedilmiştir.

PCB bileşiklerinin hava, su, toprak, sediment ve yiyeceklerdeki miktarları, çevreye bu kirleticilerin verildiği kaynağa da önemli derecede bağlıdır. Mesela ABD'deki Hudson nehrindeki ana kirlenme, transformatörlerin PCB bileşikleri ile doldurulması esnasında olmuştur. Kentucky'de PCB bileşiklerinin yağlayıcı maddelerin kalıba dökülmesi sonucu, Mud nehrindeki kirlenme oluşmuştur. Boyalar, plastikler, kaplamalar, flüoresan tüpleri, renksiz karbon kağıtları, plastik çantalar, kesme ve yağlama yağları gibi PCB içeren maddelerden oluşan emisyonlar da buna katkıda bulunmaktadır. ABD'de New York'taki 14 atıksu arıtma tesisinin çıkış sularında 209 PCB bileşiğinin de analiz edildiği bir çalışmada, özellikle bir bileşiğin toplam PCB konsantrasyonu içerisinde önemli bir yüzdeye sahip olması nedeniyle, bu bileşiğin kullanıldığı endüstriler incelenmiş ve herhangi bir ticari üründe kullanılmadığı, ancak bu bileşiğin bir tür boya maddesi üretiminde farklı maddelerle birleşerek yan ürün olarak açığa çıktığı ve arıtma tesislerinin bir kısmında giderilemediği belirlenmiştir (Litten ve ark. 2002).

PCB bileşiği içeren atıkların en çok uygulanan uzaklaştırma metotları araziye gömme ve yakmadır. Tamamlanmamış yanma, kapalı sistemlerde delik ve sızmalar, deponi sahalarından sızma da bu kirleticilerin çevreye verilmesinde önemli kaynaklardır. Elektrikli transformatörlerin ve kapasitörlerin yanması gibi kazalar da çevreye PCB bileşiklerinin verilmesine neden olmaktadır (Tampal 2002). Bu yollarla çevreye verilen miktarlar düşük konsantrasyonlarda olsa da bu bileşiklerin gıda zincirine girebilmesine neden olmaktadır. PCB bileşikleri kullanımları ve uzaklaştırılmaları sonucu atmosferde dağılabilmekte ve ardından toprak ve su ortamına geri dönebilmektedir. Kuzey Amerika'da yapılan çalışmalar göstermiştir ki çoğu bölgede topraktaki PCB bileşikleri genel olarak atmosferden kaynaklanmaktadır. Bundan başka topraktaki PCB bileşikleri kanalizasyon çamurunun gübre olarak kullanımı, düzenli depolama sahalarından oluşan sızıntı

suları ve PCB'leri içeren pestisitlerin kullanımından da kaynaklanmaktadır. PCB'ler su ortamına genellikle evsel ve endüstriyel atıkların nehirler, göller ve okyanuslara deşarj noktalarından girmektedir. Arıtma tesislerindeki çamur arıtımı ise sadece bir katıyla birleşmiş PCB'lerin giderimini sağlar, fakat çözülmüş kısmını giderememektedir. Yüzeysel sulara deşarj edildiği zaman PCB bileşiklerinin bir kısmı partiküller tarafından adsorplanmakta ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak farklı oranlarda sedimentte çökelmekte ve zamanla burada birirmektedir. PCB bileşiklerinin çökme oranı özellikle okyanuslarda yüzeyden diplere doğru oldukça yavaştır. Sudaki PCB bileşikleri ise kolaylıkla hidroliz olmamaktadır ve sudaki bulunma periyotları hidrofobiklik ve kimyasal stabilitelerinden dolayı oldukça kısadır (Quingyu ve ark. 2001). PCB bileşiklerinden özellikle klor sayısı daha yüksek olanlar, biyolojik parçalanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Biyolojik parçalanma ise oldukça yavaş gerçekleşen bir prosestir.

PCB bileşikleri sadece uygun şartlar hazırlanarak kimyasal, termal ve biyokimyasal bazı prosesler yardımıyla ayrıştırılabilirler. Bunlar özellikle PCB içeren atıkların imhasında veya farklı reaksiyonların gerçekleştirildiği proseslerde bu reaksiyonlara uygun şartların hazırlanması sonucu oluşmaktadır. PCB içeren atıkların imhasında gerçekleşen reaksiyonlar genellikle yüksek sıcaklık ve katalize ihtiyaç duymaktadır. Çevresel ve metabolik bozunmalar ise oldukça uzun periyotlarda gerçekleşen değişimlerdir. PCB içeren atıkların imhası için uygulanan yöntemler yakma, kimyasal imha, biyolojik bozunma, solvent ekstraksiyonu, fotokimyasal, radyolitik ve ultrasonik imha, termal desorpsiyon ve stabilizasyon gibi yöntemlerdir. Yakma tesislerinde EPA tarafından getirilen kısıtlamalar doğrultusunda, yüksek sıcaklık, uzun bekleme süresi ve aşırı oksijen ( 2 dakika için % 3'lük oksijen ile  $1200\pm 100$  °C sıcaklıkta veya 1.5 dakika için % 2'lik oksijen ile  $1600\pm 100$  °C sıcaklıkta ) verilen bir reaktörde külde 2 ppm'den daha düşük konsantrasyonlarda PCB bileşikleri kalacak şekilde yakma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu tesislerde özellikle karıştırma için bir mekanizma, ısıtılmış zon boyunca katıları taşıma ve çeşitli kirlilik kontrol sistemleri bulunmaktadır. Kimyasal parçalanma yöntemlerinde ise, katalitik deklorinizasyon, mikrodalga plazma, ozonasyon, ıslak hava oksidasyonu, sodyum naftalit ile reaksiyon, erimiş sodyum ile reaksiyon ve bir amin solventinde bir sodyum tuzuyla reaksiyon gibi yöntemler uygulanmaktadır. Mesela

KPEG prosesi, bifenil halkasından kloru ekstrakte etmek için polietilen glisöl içerisinde potasyum hidroksit kullanımıdır. Özellikle kirletilmiş transformatör yağlarından, yağların elektrik yalıtım amacı için yeniden kullanımını sağlamak amacıyla PCB bileşiklerinin gideriminde etkili bir şekilde uygulanan bir yöntemdir. Elektrokimyasal kataliz yönteminde ise katalit olarak çinko ftalosiyanın ve bir kurşun katot kullanılmaktadır. PCB bileşikleri ayrıca biyolojik olarak aerobik veya anaerobik şartlar altında da parçalanabilirler. Anaerobik şartlar altında mikroorganizmalar daha yüksek klorlu olan PCB bileşiklerine dönüştürülürler. Aerobik şartlar altında ise mikroorganizmalar bir klorlu benzoik asit ortamında karbondioksit, su ve klorit iyonlarını oluşturarak, daha düşük klorlu PCB bileşiklerine dönüşümü sağlarlar. Termal desorpsiyonla imha yöntemi belirli bir sıcaklıkta PCB moleküllerinde kimyasal değişim gerçekleştirilmeksizin buhar basıncı ile toprak ve diğer matrislerden PCB bileşiklerinin uçurulmasıdır (Erickson 1997).

#### **2.4.PCB Bileşiklerinin Canlılar Üzerindeki Etkileri:**

PCB bileşikleri insanlar ve diğer canlılar üzerinde toksik etkilere sahip olan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin toksisitesi ve kanserojen etkileri, klorlu dibenzodioxinler ve klorlu dibenzofuranlarla kirletilmeleri halinde, daha da karmaşık hale gelmektedir. Bu bileşiklere maruziyet durumunda, deri tahrişi, akne, burun tahrişi, akciğer ve karaciğerlerde tahriş ve tiroit bezi ile ilgili oluşabilecek rahatsızlıklardan, gelişme bozuklukları, kanser ve ölüme kadar oluşabilecek etkiler meydana gelebilmektedir (Orlinskii ve ark. 2001).

Daha önce yapılan pek çok çalışma PCB bileşiklerinin hayvanlar üzerinde kanserojen etkilere sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte EPA tarafından bu bileşiklerin insanlar üzerindeki etkileri de incelenmeye çalışılmış ve 1987 yılında hazırlanan bir raporda insanlar üzerinde de kanserojen etkileri olduğu belirtilmiştir. Ancak bu çalışmalar sadece Aroclor 1260 ticari ürünü üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar daha sonra Aroclor 1016, 1242 ve 1254 üzerinde de yapılmış ve sonuçta PCB bileşiklerinin insanlar üzerinde kanserojen etkileri olduğu belirlenmiştir. PCB bileşiklerinin kompozisyonu çevrede dağılımı ile birlikte değişebilmektedir ve bu

bileşiklerin balıklarda veya diğer suda yaşayan canlılarda biyoakümüülasyonu ve sedimentlerde adsorpsiyonu daha kanserojen bileşiklerin oluşumuna neden olabilmektedir. Bu durumda insanların PCB ile kirlenmiş balıkları veya su canlılarını tüketmeleri veya PCB ile kirlenmiş sedimentlerle temasta bulunmaları, PCB bileşikleri ile doğrudan temas halinde bulunan işçilere göre daha toksik etkiler meydana getirebilecek durumlar oluşturabilmektedir. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı, Ulusal Toksikoloji Programı ve Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü de PCB bileşiklerinin insanlarda kanser riskini oluşturan bileşikler arasında olduğunu belirtmiştir (US EPA 2002). Yapılan bir çalışmada, doğal sulardaki 0.026 ppt'den daha yüksek konsantrasyonlarda PCB bileşiklerinin insanlarda kansere neden olduğu belirtilmiştir (Shichun ve ark. 1997). PCB bileşiklerindeki klor sayısının artması bileşiğin toksisitesini artırmaktadır. PCB bileşiklerinin toksisitesi sadece klor derecesiyle değil, aynı zamanda klorun bifenil halkası üzerindeki yeri ile de ilgilidir (Wu 1996).

PCB bileşiklerin insanlar üzerinde kanserojen etkilerinin dışında, bağışıklık sistemi, üreme sistemi, sinir sistemi ve endokrin sistemi üzerinde de farklı etkilere sahiptir. PCB bileşiklerinin bağışıklık sistemi üzerindeki etkileri ile ilgili Rhesus maymunları üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bunun nedeni ise insanların ve bu maymun türünün bağışıklık sistemlerinin birbirlerine benzerliğidir. Yapılan çalışmalarda PCB bileşiklerine maruz kalan hayvanlarda thymus bezinde önemli derecede küçülme, kırmızı kan hücrelerindeki bir uyarı sonucu bağışıklık sisteminin cevap vermesinde gecikmeler ve Epstein-Barr virüsü ve diğer enfeksiyonlara karşı direncin azalması gibi etkiler meydana geldiği gözlenmiştir. Bağışıklık sistemindeki bu rahatsızlıklar zatürre ve viral enfeksiyonlara karşı vücudun direncini azaltmaktadır. PCB bileşiklerinin üreme sistemi üzerinde de oldukça ciddi etkileri mevcuttur. PCB bileşiklerinin kullanıldığı fabrikalarda çalışan kadınların çocukları üzerinde doğum ağırlığında ve artan PCB maruziyetiyle orantılı gestational yaşında azalmalar gözlenmiştir. PCB bileşiklerine maruziyet sonucu öğrenme zorluğu, hafızada gerileme, davranışlarda değişiklik gibi nörolojik etkilerin yanı sıra tiroit hormonunu ve gelişmeyi yavaşlatmak gibi endokrin sisteminde de etkileri gözlemlenmiştir (US EPA 2002).

PCB bileşiklerinin kullanıldığı endüstriyel kuruluşlarda bu bileşiklerin suda az çözünmesi ve toprak, toz zerrelere ve yüzeylerde adsorplanabilmesi nedeniyle, bu fabrikalarda çalışan insanlar için maruziyet öncelikle dermal yollarla olmaktadır. Kapasitör üretim fabrikalarında dermal yollarla işçilere geçen PCB bileşikleri işçilerin yağlı dokularında bu bileşiklerin ana kaynağıdır. Yapılan bir çalışmada bu tür bir fabrikada çalışan işçilerin yüz ve ellerinde  $0.05-5 \text{ mg/cm}^2$  arasında bir konsantrasyonda PCB bileşikleri belirlenmiştir. Ayrıca tehlikeli atık depolama sahalarının civarındaki yerleşim alanlarında bulunan halk üzerinde de, PCB bileşikleri ile kirletilmiş su ve toprak bileşenleri ile derinin teması sonucu bu tür problemler oluşabilmektedir (Garner 1999). Rusya'da 2001 yılında yapılan bir çalışmada 1967 ve 1987 yılları arasında klor içerikleri % 75'ten daha yüksek olan PCB bileşikleri kullanılarak kapasitör üretimi gerçekleştirilen bir fabrikanın insanlar üzerinde oluşturduğu ve halen devam etmekte olan etkileri incelenmiştir. Tesisin kapatılmasından sonra çevreye PCB bileşikleri verilmediği halde, bu bileşiklerin insan vücudundaki yarı ömürlerinin yüksek olması nedeniyle etkilerinin halen devam ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca PCB bileşikleri ile kirletilmiş alanlarda yetiştirilen bitkilerin insanlar tarafından tüketilmesinin de bunda büyük bir payı vardır. Bu bölgede PCB bileşiklerinden kaynaklanan kanser riskinin oranı düşük olsa da, özellikle toprak ve sedimentlerde biriken bileşiklerin bu etkisini daha uzun yıllar devam ettireceği belirtilmiştir (Orlinskii 2001). Benzer şekilde yapılan bir çalışmada bir kapasitör tesisi civarında yetiştirilen havuç, patates ve çimlerdeki PCB bileşikleri analiz edilmiş ve tesisin henüz kapatılmadığı dönemlerde oldukça yüksek konsantrasyonlarla karşılaşılmıştır. Tesis 10 yıldır çalıştırılmamasına ve PCB bileşiklerinin kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen, günümüzde yapılan analizler toprakta ve bitkilerde halen yüksek konsantrasyonlarda bu bileşiklerin mevcudiyetini göstermiştir ve bu durum insan sağlığını halen tehdit etmektedir (Bobovnikova ve ark. 2000).

## 2.5.Konuyla İlgili Daha Önce Yapılan Çalışmalar:

İnsanların yoğun olarak yaşadığı alanlarda, ham atıksular özellikle endüstriyel çıkış sularının evsel kanalizasyon sistemine verilmesi halinde, önemli miktarlarda ağır metaller ve organik kimyasalları içerebilmektedir. Atıksu arıtma tesisleri hidrofobik kirleticilerin büyük bir kısmını askıda katıların sedimentasyonu esnasında gidermesine rağmen, daha çözünebilir yapıdaki bileşikler alıcı sulara deşarj edilmektedir. Böylelikle evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları alıcı su ortamı için toksik kirleticiler bakımından önemli bir kaynak haline gelmektedir (Pham ve Proulx 1997).

1993 yılında Kanada'da yapılan bir çalışmada, yaklaşık 1.8 milyon nüfusun yaşadığı ve 8000 kadar ticari kuruluşun bulunduğu Montreal adasında atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış sularında, ayrıca arıtılmış atıksuların verildiği St Lawrence nehrinden alınan su örneklerinde PCB ve PAH bileşiklerinin analizleri yapılmıştır. Bu bölgedeki endüstrilerin bir çoğu çıkış sularını herhangi bir arıtıma tabi tutmadan kanalizasyon sistemine vermektedir. 1988 yılından bu yana özellikle çok kirli olan endüstriyel atıksular da arıtma tesisine verilmektedir ve bu atıksularla ilgili yapılan çalışmalar da BOD, azot, fosfor ve bazı ağır metaller gibi parametreler üzerinde yoğunlaşmıştır. Analizlerde 24 saatlik kompozit atıksu ve yüzeysel su örnekleri alınmış ve ekstaksiyon işleminden önce su örnekleri filtre kağıtlarından süzölmüştür. Ekstraksiyon işleminde n-hekzan ve diklorometan kullanılmış ve temizleme işleminden sonra 1 mL'ye konsantre edilerek analizi yapılmıştır. Analizler HP 5890 series II gaz kromatografa yapılmış ve DB-5 ve DB-1701 kapiler kolon kullanılmıştır. HP 7673 autosampler ile splitless modda 3 µL enjeksiyon yapılmıştır. Analizler toplam 13 PCB bileşiği için yapılmış ve ham ve arıtılmış atıksular için ortalama konsantrasyon sırasıyla 4.3 ve 1.4 ng/L olarak bulunmuştur. St Lawrence nehrinde 13 PCB bileşiği için toplam konsantrasyon 54-336 pg/L arasında değişmektedir. PAH bileşiklerini ham ve arıtılmış atıksulardaki miktarları ise sırasıyla 1.5 ve 0.4 µg/L olarak bulunmuştur. PCB ve PAH bileşiklerinin atıksu arıtma tesislerinde giderim oranları ise % 33 ve % 100 aralığında bulunmuştur. Ayrıca yaklaşık olarak 1 kg PCB ve 0.26 ton PAH bileşiklerinin yıllık olarak atıksu arıtma tesisinden nehre deşarj edildiği tahmin edilmiştir. PCB ve PAH bileşiklerinin

düzeyleri nehirde akışın olduğu bölgelerde kıyaslandığında atıksuyun verildiği noktada önemli miktarlarda artmaktadır. PCB bileşikleri için nehirde yaklaşık 13 km sonra konsantrasyon zemin düzeyine ulaşmaktadır. 1980'li yıllarda çalışmanın yapıldığı bölge olan Kuzey Amerika'da PCB bileşikleri yasaklanmış olmasına rağmen, arıtma tesisi çıkış suyunda mevcut olan PCB bileşiklerinin kirlenmiş topraklardan gelen kalıntılar ve atmosferdeki partiküllerin yıkanmasından kaynaklandığı düşünülmüştür (Pham ve Proulx 1997).

1994 yılında da bu çalışmaya devam edilmiş ve yaklaşık olarak benzer değerler elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada PCB ve PAH bileşiklerinin mevsimsel değişimleri de belirlenmeye çalışılmış ve PAH konsantrasyonun kış döneminde arttığı görülürken, PCB bileşiklerinde herhangi bir mevsimsel değişim gözlenmemiştir (Pham ve ark. 1999).

Fransa'da yapılan bir çalışmada da, 1980'li yıllarda PCB bileşiklerinin kullanımına çeşitli sınırlandırmalar getirilmiş olmasına rağmen, Fransa, İsviçre ve ABD'de atıksu arıtma tesislerindeki PCB miktarlarıyla ilgili yapılan çalışmalarda önemli kirlilik düzeylerine rastlandığından bahsedilmektedir. Çalışmada belirtildiği üzere arıtma çamurlarıyla ilgili yeni sınırlandırmalar getirilebilmesi için kirlilik kaynaklarının belirlenmesi ve bu amaçla atıksulardaki PCB düzeylerinin mevsimsel değişimlerinin belirlenerek muhtemel kaynaklarının tespit edilmesi gerektiği üzerinde durulmuştur. Böylece bu çalışmada Paris'teki atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında PAH ve PCB bileşiklerinin miktarları farklı meteorolojik şartlar altında belirlenmeye çalışılmış ve sonuçta atıksulardaki PAH konsantrasyonunun PCB konsantrasyonundan 6 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Eylül ayında yağışlı havalar nedeniyle her iki kirleticinin konsantrasyonu da ortalama değere göre artmıştır, fakat Mart ayında PAH konsantrasyonları yağışlı günlerde daha yüksek çıkıyor iken PCB konsantrasyonunda çok fazla değişiklik gözlenmemiştir. Günlük değişimler ise yine benzer trendler göstermektedir. Atıksu örneklerinin analizinde sıvı-sıvı ekstraksiyon için 3 x 300 mL hekzan/diklorometan (85:15) karışımı kullanılmış ve 5 mL'ye konsantre edilerek bunun yarısı PCB'lerin analizi için kullanılmıştır. Ardından örnekler 1 mL % 7'lik fumik sülfürik asitle temizlenmiştir. Atıksulardaki PCB içeriğinin birincil olarak atmosferik döküntülerden kaynaklandığı belirlenmiştir (Blanchard ve ark. 2001).

Atıksulardaki PCB bileşiklerinin bir kısmı atıksu arıtma tesislerinde giderilmekte ve giderilemeyen kısmı da çıkış sularının kullanım amacına göre toprak veya yüzeysel sulara verilerek burada zamanla birikebilmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda atıksulardaki PCB içeriğinin belirlenmesinin yanı sıra verildiği ortamda yani su, sediment ve topraktaki konsantrasyonlarının belirlenmesi de önemli olmuştur. Verildiği ortamdaki miktarların belirlenmesi de bize kirleticilerin muhtemel kaynakları hakkında fikir vermektedir. Özellikle atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurlar tesiste giderilen PCB bileşiklerini tesisin verimine bağlı olarak yüksek miktarlarda içerebilmekte ve nihai uzaklaştırılması sonucu katı atık deponi sahalarında veya gübre olarak kullanıldığı topraklarda ilave bir kirliliğe neden olabilmektedir. Avrupa'da pek çok ülke düzenli olarak atıksu arıtma çamurlarındaki PCB içeriğini kontrol etmektedir. Avrupa'da bu çalışmalar sırasında en çok karşılaşılan PCB bileşikleri ise PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 ve PCB 180'dir (Rahman ve ark. 1998).

İngiltere'de Stevens ve ark. tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada, İngiltere'deki 14 atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamurlarındaki PCB ve PCDD/F konsantrasyonları belirlenmeye çalışılmıştır. Ortalama PCB değerleri 695 pg/g kuru ağırlık olmakla beraber tüm değerler 272-63 000 pg/g kuru ağırlık aralığında değişmektedir. Çamur örnekleri 16 saat toluen ile Soxhlet ekstraksiyona tabi tutulmuş ve 1 mL'ye konsantre edildikten sonra silika kolondan geçirilerek temizlenmiş ve ardından GPC'den geçirilmiştir. Bazı örneklerde PCB içerikleri standartlarda olması gereken değerlerden daha yüksek çıkmış ve İngiltere'de uzun bir süredir bu bileşiklerin üretiminin ve kullanımının yasaklanmış olması nedeniyle, önceden kullanılan cihazların yanması veya eski ticari karışımların kanalizasyon sistemine verilmesi sonucu bu kirleticilerin arıtma çamurlarında halen mevcut olabildiği düşünülmüştür.

2002 yılında Çin'de Sun ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, içme suyu kaynağı olarak da kullanılan ve pH, COD, BOD ve ağır metaller gibi genel özellikleri ile ilgili kontrollerin yapıldığı Yangtse nehrinde PCB bileşikleri ve pestisitler gibi bazı organik kirleticilerin konsantrasyonları ve muhtemel kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada alınan su örnekleri 0.7 µm cam mikro fiber filtrelerden geçirilmiş ve şartlandırılmış katı faz ekstraksiyon kartuşlarından süzülen

sıvı faz geçirilerek kartuşlar kurutulduktan sonra elüsyon 5 mL diklorometan ile gerçekleştirilmiştir. Örnek 0.5 g sodyum sülfat ve 1 g silika jel içeren bir kolonda temizlenerek 10 mL % 5'lik 2-propanol ile elüt edilmiştir. Rotary evaporatörde yaklaşık 0.5 mL'ye konsantre edilerek azot gazı ile 100 µL'ye düşürülmüştür. Analiz için HP 6890 GC-ECD ve HP-5 kapiler kolon kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada geri kazanım değerleri belirlenmiş ve % 45.5-120.7 arasında bulunmuştur. Nehir civarındaki otomobil, tekstil, kimya ve elektronik eşya üretim tesislerinde oluşan atıksular nehre verilmesine rağmen yeterli seyrelmeye maruz kaldığı için ve Çin'de PCB bileşikler diğer pek çok Avrupa ülkesine göre daha az bir süre kullanıldığı için önemli bir kirlilik ile karşılaşmamıştır. Yine aynı bölgede farklı zamanlarda yapılan bir çalışmada nehirdeki organoklorlu bileşiklerin birincil kaynağının endüstriyel ve zirai aktiviteler ve evsel kaynaklı atıksular olduğu düşünülmüştür. Nehirdeki PCB bileşiklerinin miktarı pek çok Avrupa nehrinde elde edilen sonuçlara göre daha düşük miktarlarda çıkmış olsa da, mevcut miktarın PCB bileşiklerinin farklı endüstriyel uygulamalarda özellikle izolasyon amacıyla kullanılan maddelerin üretimi sonucu ve ayrıca bazı endüstrilerde yan ürün olarak üretilerek çevreye verilen kirleticilerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Jiang ve ark. 2000).

Yapılan farklı bir çalışmada, Marmara Denizi'nin en önemli körfezlerinden birisi olan İzmit Körfezi sahili boyunca alınan deniz suyu, sediment ve midye örneklerinde PCB ve PAH bileşiklerinin analizleri yapılmıştır. Deniz suyu için PCB analizlerinde 50 mL n-hekzan ile sıvı-sıvı ekstraksiyon yapılmış ve ekstrakt bir kolonda temizlenerek elüsyonu yapılmış ve son olarak C18 silika maddesinin kullanıldığı katı faz ekstraksiyon kartuşundan geçirilerek elüte edilmiştir. HP 5890 series II GC cihazı analizlerde kullanılmıştır. 1965 yılından bu yana 140'tan fazla endüstriyel tesis körfez civarına kurulmuş ve yerleşim de yoğunlaşmıştır. Çalışma sonucunda toplam PCB konsantrasyonu 2-26 ng/L arasında bulunmuştur ve özellikle yüksek konsantrasyonlara endüstriyel tesislerin atıksularını deşarj ettikleri noktalarda rastlanmıştır. Deniz suyundaki PCB bileşiklerinin miktarı ise midyelerde tespit edilen miktarlara göre yaklaşık 1000 kat daha düşüktür. Özellikle kağıt endüstrisi atıksularının deşarj edildiği noktalarda kirletici miktarları çok yüksek çıkmıştır (Karakoç ve ark. 2002). Yine yapılan diğer bir çalışmada Kore'de endüstriyel ve evsel atıksuların deşarj edildiği Ulsan Körfezi'nde 32 farklı noktadan alınan su ve

sediment örneklerinde PCB bileşikleri ve organoklorlu pestisitlerin analizleri yapılarak bu kirleticilerin muhtemel kaynakları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bölgede PCB bileşiklerinin üretimi ve kullanımı uzun bir süredir yasaklanmış olmasına karşın, yapılan çalışmalar bu kirleticilerin halen mevcut olduğunu göstermektedir. Analizler için Perkin Elmer seri 600 GC-ECD kullanılmış, su örnekleri için katı faz ekstraksiyon diskleri ve sediment analizi için Soxhlet ekstraksiyon metodu uygulanmıştır. Çalışma sonucunda tüm örnek alınan noktalarda özellikle endüstriyel deşarjların yapıldığı noktalarda yerleşimin yoğun olduğu noktalara oranla PCB bileşiklerinin su ve sedimentlerdeki konsantrasyonları daha yüksek çıkmıştır (Khim ve ark. 2001).

Çin'de Daya Körfezi'nde yapılan bir çalışmada, su ve sediment örneklerinde 12 PCB bileşiğinin analizi gerçekleştirilmiştir (Zhou ve ark. 2001). Su örneklerinin analizinde katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanılmış ve HP 5890 GC-ECD cihazı kullanılmıştır. Toplam PCB miktarı sularda 91.1-1355.3 ng/L ve sedimentlerde 0.85-27.37 ng/g kuru ağırlık aralığında bulunmuştur. Özellikle PCB 118, 138 ve 194 örneklerin alındığı noktaların çoğunda toplam PCB miktarının ortalama olarak % 94'ünü oluşturmaktadır. Bu durum da daha düşük klorlu PCB bileşiklerinin uçuculuk, sedimantasyon ve mikrobiyal bozunma yoluyla uzaklaşmasının bir sonucudur. PCB bileşiklerinin konsantrasyonunun en yüksek olduğu noktalar özellikle endüstriyel aktivitelerin gerçekleştirildiği bölgeler olarak belirlenmiştir.

Konya içme suyu kaynağı olan baraj suyunda, içme suyu dağıtım şebekesinde ve kanalizasyon şebekesinde farklı guruplardan seçilmiş bazı mikro kirleticiler araştırılmıştır. Bu çalışmada araştırılan mikro kirleticiler Pentaklorobenzen, Hekzaklorobenzen, Lindan, PCB 101 ve PCB 138 dir. Baraj suyundan, içmesuyu arıtma tesisi çıkışından, içme suyu dağıtım şebekesinden su örnekleri ve kanalizasyon şebekesinden atık su örnekleri alınmıştır. Su ve atıksu örnekleri katı faz ekstraksiyonu (SPE) kolonundan geçirilmek suretiyle mikro kirleticiler katı faza çekilerek zenginleştirilmiştir. Mikro kirleticiler daha sonra organik solvent kullanılarak elusyonla organik faza çekilmiş ve gaz kromatografla analizleri yapılmıştır. Mikro kirleticiler içme sularında genelde dedeksiyon limitinin altında bulunmuş, yapılan ölçümlerde ise mikrokirleticiler Avrupa Birliğinin içme suları için

verdiği maksimum izin verilebilir değerlerin (incelenen bileşikler için 0.1 µg/L) altında bulunmuştur (Aydın 2002).

PCB bileşiklerinin kullanımı ve üretiminin yasaklanmasında daha önce uygunsuz kullanım ve uzaklaştırılmalarından ya da gerçekleşen kazalar sonucu tüm dünya genelinde özellikle bazı bölgelerde ciddi PCB kirlilikleri görülmektedir. New York'taki Hudson nehri bu bölgelerden birisidir. 1976 yılına kadar Genel Elektrik Şirketlerine ait iki tesis atıksu deşarjlarını nehre yapmıştır ve nehirdeki aşağıya doğru akış PCB ile önemli miktarlarda kirletilmiş sedimentlerin taşınmasını sağlamıştır. 1976 yılında Hudson nehrinde rehabilitasyon çalışmalarına başlanmıştır. PCB deşarjları özellikle nehrin yukarı kısımlarından yapılmış olmasına karşın, suda kolaylıkla parçalanmadıkları ve doğal şartlarda biyolojik bozunmaları oldukça yavaş gerçekleştiği, ayrıca sedimentlerde sorpsiyon eğilimi gösterdiği için, kirletilmiş sedimentlerin nehrin alt kısımlarına doğru taşınımı sonucu PCB bileşikleri seyrelmekte ve miktarı azalmaktadır. Ancak günümüzde nehirdeki PCB bileşiklerinin ana kaynağı daha önceden kirletilmiş sedimentlerin taşınımıdır (Feng ve ark. 1998).

Sedimentlerdeki PCB bileşiklerinin dağılımı ve miktarı yüzeysel su kaynaklarındaki genel kirlilik potansiyelini belirlemede kullanılan önemli bir datadır. Göllerdeki PCB kirlenmesi ise özellikle endüstriyel deşarjlardan ve evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularından kaynaklanmaktadır. Guzzella tarafından 1997 yılında yapılan bir çalışmada İtalya'da Orta Gölü'ndeki sedimentlerde PCB bileşiklerinin analizi yapılmıştır. İtalya'da bu bileşiklerin ticari kullanımına 1940'lı yıllarda başlanmış, fakat özellikle 1960-1970 yılları arasında kullanılmıştır. Şu an kullanımı yasaklanmış olmasına karşın, sedimentlerdeki PCB bileşiklerinin yapısı özellikle ticari amaçlarla kullanılan Aroclor bileşikleri ile uyumludur ve daha çok kullanılan ürünlerdeki PCB miktarları da benzer şekilde yüksektir. Bu da kirliliğin özellikle geçmiş yıllardaki endüstriyel kullanımları sonucu yüzeysel sulara verilen bileşikler olduğu fikrini kuvvetlendirmektedir.

PCB bileşikleri düşük biyolojik bozunma, yüksek toksisite ve yağlı kaslarda muhtemel biyoakümülyasyon özellikleri nedeniyle organizmalara üzerinde de tehlikelidirler (Sulkowski and Roşinska 1999). Vietnam'da Hanoi şehrindeki kanallardaki sedimentlerde ve tatlı su yumuşakçalarındaki PCB miktarlarını

belirlemek üzere yapılan bir çalışmada, örnekler Soxhlet ekstraksiyona tabi tutulmuş ve analizlerde HP 5890 seri II GC-ECD cihazı kullanılmıştır. Sonuçta sedimentlerde ortalama 1-33 ng/g toplam PCB bulunurken, yumuşakçalarda bu değer 6-58 ng/g kadar bulunmuştur. Değerler düşük olmasına karşın su canlılarında su ve sedimenttekinde oranla daha yüksek değerlerin elde edilmesi bu bileşiklerin su canlılarının özellikle yağlı dokularında zamanla biriktiğini ve bu şekilde gıda zincirine girebileceğini göstermektedir. Bu nedenle endüstriyel atıksu deşarjlarının kanala verilmesi halinde zamanla bu daha tehlikeli bir problem haline gelecektir (Nhan ve ark. 2001). Arjantin'deki Los Padres Gölü'ndeki farklı su canlılarındaki mevcut PCB bileşikleri ile ilgili yapılan bir çalışma da göstermektedir ki canlıların bünyesindeki yağ miktarlarına ve canlıların türüne göre biyolojik olarak bünyelerinde biriken PCB bileşiklerinin miktarları değişmektedir (Sagrario ve ark. 2002).

Daha önce yapılan bir çalışmada Konya ana tahliye kanalından alınan saatlik, günlük ve aylık numunelerde klorlu organik bileşikler nitelik ve nicelik bakımından belirlenmeye çalışılmıştır. Klorlu bileşikler Hewlett Packard 5890 Seri II gaz kromatografisi ile HP-624 kapiler kolon ve Elektron Yakalayıcı Dedektör (ECD) kullanılarak analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak (50 ml/dk) azot gazı kullanılmıştır. Numuneler petrol eter ile ekstrakte edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Konya evsel atıksuyu içerisindeki klorlu bileşiklerin kabul edilebilir konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür (Aydın ve Erdirençelebi 1997).

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Solvent ve Standartlar

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Konya kanalizasyon sistemindeki farklı noktalardan alınan atıksu örneklerindeki 6 PCB bileşiğinin analizini gerçekleştirmek için çeşitli solvent ve standartlar kullanılmıştır. PCB bileşiklerinin analizi için Promochem firmasından temin edilen, iso-octane içerisinde çözülmüş olan ve her biri ayrı ayrı temin edilen 10 ng/ $\mu$ L konsantrasyonunda PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 ve PCB 180 standartları kullanılmıştır. Her bir PCB bileşiğinin genel özellikleri Tablo 3.1.1'de verilmektedir.

Bu standartlardan 1 ng/ $\mu$ L'lik karışık standart ve bu standardın seyreltilmesi ile farklı konsantrasyonlarda karışık standartlar hazırlanmıştır. İnternal standart olarak ise yine Promochem firmasından temin edilen PCB 209 kullanılmıştır.

Kullanılan aseton, etilasetat, n-hekzan, metanol ve siklohekzan solventleri de Merck firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz

PCB bileşiklerinin analizi Hewlett Packard 5890 seri II gaz kromatograf cihazı ve Agilent 6890 seri autosampler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dedektör özellikle çevresel ve biyolojik örneklerde klorlu kirleticilerin tayininde sıklıkla kullanılan elektron yakalayıcı dedektör (ECD) ve kolon 30 m uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında ve 0.25  $\mu$ m film kalınlığında DB-5 kapiler kolondur.

Gaz kromatograf cihazında taşıyıcı gaz olarak 1.41 mL/ dakika hızında ve make-up gaz olarak 45 mL/ dakika hızında azot gazı kullanılmıştır Split-splitless enjektör ile ve splitless modda çalışılmıştır. Enjektör sıcaklığı 240 °C ve dedektör sıcaklığı 260 °C'ye ayarlanmış ve fırın sıcaklığı 60 °C'den başlatılmıştır. Sıcaklık

180 °C'ye kadar 40 °C/dakika oranında artırılmış ve 1 dakika bekletilmiştir. Ardından 280 °C'ye kadar 3 °C/dakikalık bir oranla artırılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 3.2.1'de görülmektedir.



**Tablo 3.1.1.1. Çalışmada İncelenen PCB Bileşiklerinin Genel Özellikleri (Alkhatib, E. ve Weigand, C., 2002).**

İsim	Kimyasal İsmi	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime-Kaynama Noktası (°C)	Suda Çözünürlüğü (mg/L)	Önemli Miktarlarda Bulunduğu Aroclor İsimleri	Kimyasal Yapısı
PCB 28	2,4,4'-triklorobifenil	257.54	57-58, 206-207	0.085-0.266	1221, 1232, 1242, 1248	
PCB 52	2,4',5,5'-tetraklorobifenil	291.99	86-89, 360	0.046-0.184	1232, 1242, 1248, 1254	
PCB 101	2,2',4,5',5-pentaklorobifenil	326.43	76.5-77.5, 381	0.009-0.164	1242, 1248, 1254, 1260	
PCB 138	2,2',3,4,4',5-heksaklorobifenil	360.88	78.5-80, 400	0.0015-0.0024	1248, 1254, 1260	
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-heksaklorobifenil	360.88	102-104, 400	0.00095-0.0012	1248, 1254, 1260	
PCB 180	2,2',3',4,4',5,5'-heptaklorobifenil	395.32	109-110, 400	0.00031-0.00053	1254, 1260	



**Şekil 3.2.1.** Çalışmada kullanılan cihaz

### 3.3. Su Örneklerinin Alındığı Noktalar

Bu çalışmada Konya kenti kanalizasyon sisteminin farklı noktalarından, tüm kanalizasyon sisteminin birleşerek Konya ana tahliye kanalına bağlandığı terfi merkezinden ve tahliye kanalında farklı noktalardan atıksu örnekleri alınmıştır.

Konya kanalizasyon sistemi birleşik sistem olarak çalışan farklı çaplarda toplam yaklaşık 2000 km'lik bir hattan oluşmaktadır. Kanalizasyon sisteminin ana kolektör hattında tüm atıksular toplanmakta ve Aslım mevkiinde bulunan atıksu terfi merkezine iletilmektedir. Terfi merkezine gelen atıksuların günlük ortalama debisi 120 000 m<sup>3</sup>/gün olup, gelen atıksular her birinin kapasitesi 1 m<sup>3</sup>/s olan dört adet burgulu pompa vasıtasıyla terfi edilerek, ana tahliye kanalına verilmektedir.

Konya ana tahliye kanalı yaklaşık 150 km uzunluğunda genellikle trapez kesitli bir kanaldır. Ana tahliye kanalının başlıca dört bölümü vardır. Birinci bölümde Arapçayırı kolu, Alakova kolu ve Keçili kolu olmak üzere üç toplama

kanalı vardır. İkinci bölüm I nolu pompa istasyonundan Tutupbeli tüneline kadar olan 22.3 km uzunluğundaki terfi kanalıdır. Terfi kanalı üzerinde üç pompa istasyonu bulunmaktadır. Her pompa istasyonunda her biri 5 m<sup>3</sup>/s kapasiteli beş pompa ile 5 m terfi yapılmaktadır. Dolayısıyla kanalın maksimum tahliye kapasitesi 25 m<sup>3</sup>/s'dir. III nolu pompa istasyonunun 3.2 km mansabında tahliye kanalının üçüncü bölümü olan atnalı kesitli ve 3507 m uzunluğunda Tutupbeli tüneli vardır. Ana tahliye kanalının dördüncü bölümü olan mansap kanalı Tutupbeli tüneline kadar uzanan toprak kanalıdır. Debi açısından Konya ana tahliye kanalında dört ayrı yağış dönemi gerçekleşmektedir. Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ayları kış dönemi; Mart, Nisan ayları yağışlı dönem; Mayıs, Haziran, Temmuz ayları kanallardaki suyun tarım amacıyla kullanıldığı az yağışlı dönem ve Ağustos, Eylül, Ekim ayları ise kurak dönemlerdir. Kurak dönemlerde pompa istasyonları hiç çalıştırılmamakta, az yağışlı dönemde ise kanaldaki su tarım amacıyla kullanıldığı için kanal boyunca tüketilmektedir. Tahliye kanalının suları kış dönemi ve yağışlı dönemlerde Tuz Gölü'ne kadar ulaşmaktadır. Tuz Gölü yaklaşık 1 700 000 ton/yıl tuz üretilen ve Türkiye'deki tuz üretimindeki payı % 65 olan önemli bir kaynaktır (Aydın 2000).

Atıksu örnekleri kanalizasyon sisteminden özellikle büyük sanayilerin bulunduğu bölgelerden farklı 14 noktadan, terfi merkezinden ve tahliye kanalında üç noktadan alınmıştır. Şekil 3.3.1 ve Şekil 3.3.2'de kanalizasyon sisteminde atıksuların alındığı noktalar, Şekil 3.3.3 ve Şekil 3.3.4'de tahliye kanalındaki atıksu noktaları görülmektedir. Atıksu örneklerinin alındığı 13 farklı nokta Konya şehir planı üzerinde Şekil 3.3.5'te ve tahliye kanalına ait üç farklı nokta da Şekil 3.3.6'da görülmektedir.

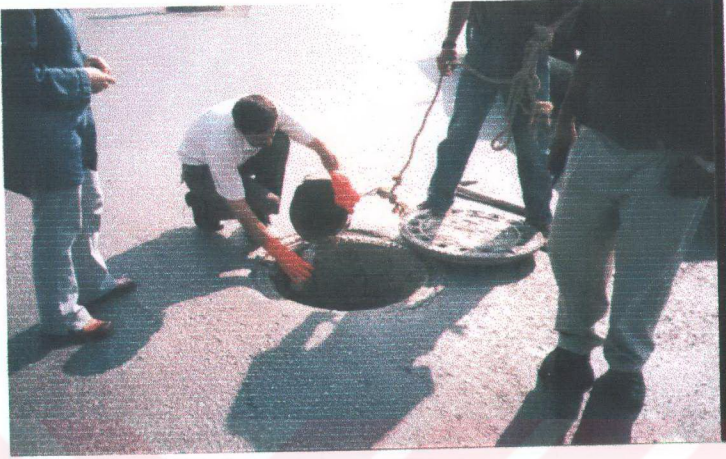
Atıksu örneklerinin alındığı noktaların özellikle sanayi bölgeleri olmasına özen gösterilmiş ve tamamen evsel atıksuların verildiği noktalardan da birkaç örnek alınmıştır.

### 3.4. Metot Belirleme

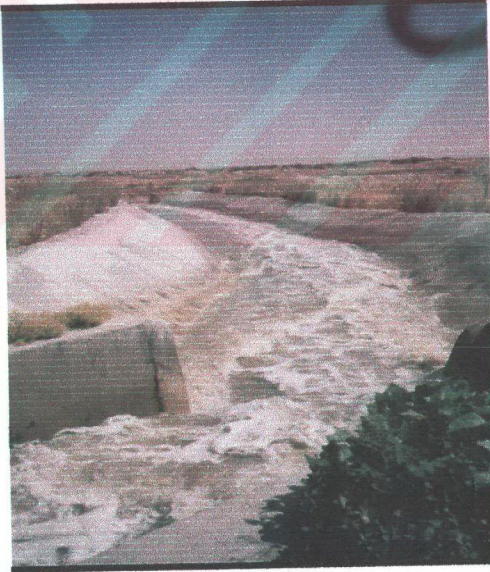
Atıksu örneklerindeki PCB bileşiklerinin analizi işleminde US EPA tarafından poliklorlu bifenillerin gaz kromatografla analizi için belirlenen Metot 8082'den faydalanılmıştır. Bu metotta belirli miktarlardaki katı veya sıvı örneğin uygun bir yöntemle ekstrakte edilmesi istenmekte ve sıvılarda bu amaçla ayırma hunisinde sıvı-sıvı ekstraksiyon veya farklı uygun bir yöntemin uygulanabileceği belirtilmektedir. Çalışmalarda analitik saflıkta kimyasalların kullanılması ve



Şekil 3.3.1. Atıksu örneklerinin alındığı kanalizasyon noktası



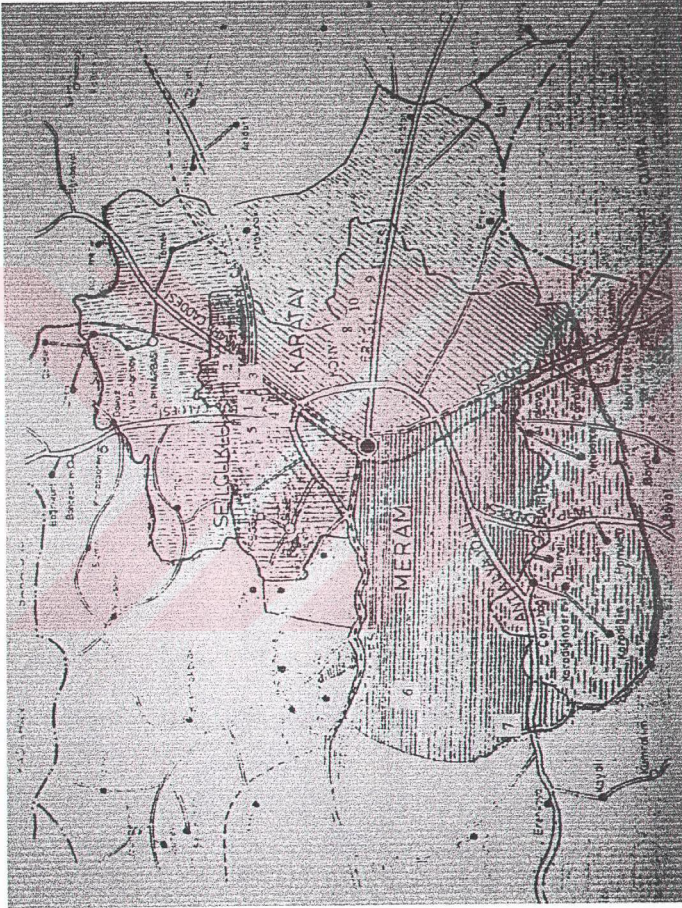
Şekil 3.3.2. Atıksu örneklerinin numune şişelerine doldurulması



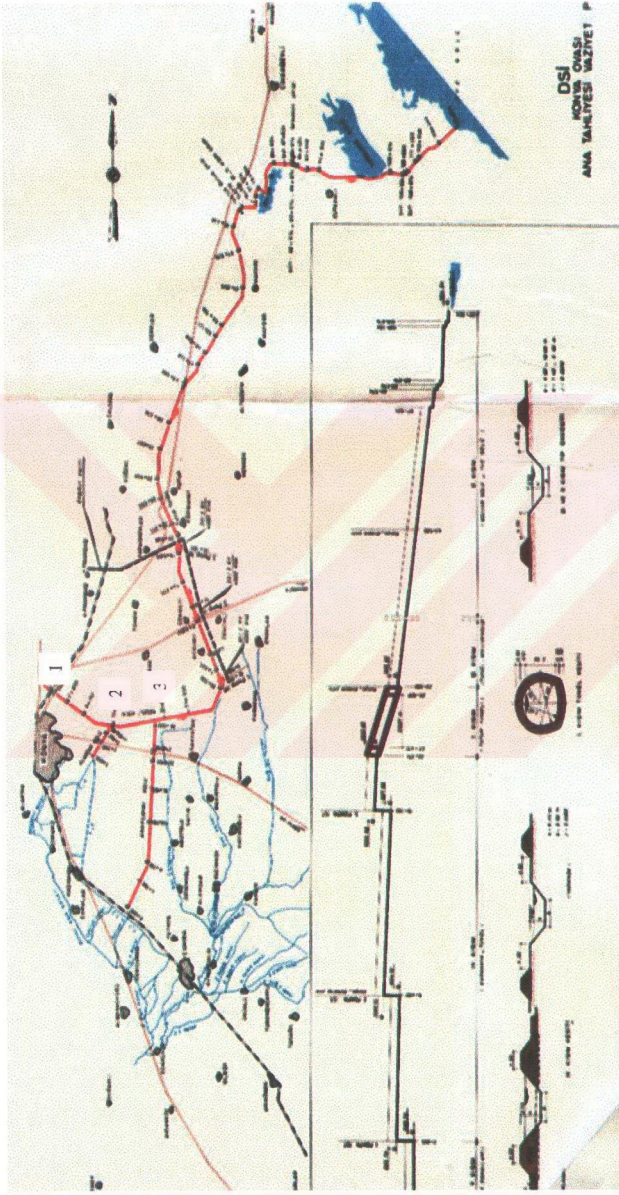
Şekil 3.3.3. Terfi merkezinin tahliye kanalına bağlandığı nokta



Şekil 3.3.4. Atıksu örneklerinin alındığı ana tahliye kanalı



Şekil 3.3.5. Atıksu örneklerinin alındığı noktaların Konya mücavir alan haritasındaki konumları (MSB Harita Genel Komutanlığı, 1996)



Şekil 3.3.6. Atıksu örneklerinin alındığı noktaların Konya ana tahliye kanalı haritasındaki konumları (Konya Devlet Su İşleri, 1996)

standartların + 4 °C'de karanlıkta muhafaza edilmesi gerektiği belirtilmektedir. PCB bileşiklerinin ayrı ayrı analiz edilmesi halinde internal standart kullanımının daha gerekli hale geldiği ve dekalorobifenilin kalibrasyon standartlarına ve örneklere eklenmesi gerektiği belirtilmektedir (US EPA 1996).

Çevresel ve biyolojik örneklerde PCB bileşiklerinin analizi çok basamaklı proseslerden meydana gelmektedir. Bu nedenle analizde kullanılacak yöntemi belirlemede öncelikle fortifikasyon çalışmalarının yapılması gerekmektedir (Singh ve ark. 1998). Kullanılan metodun geri kazanım değerleri diğer pek çok çalışmada belirlenmiş olsa bile, farklı laboratuvarlar arasındaki analitik şartların değişkenliğinden dolayı bu çalışmaların yenilenmesi gereklidir (Castello ve Testini 1997). Optimum ekstraksiyon şartlarını belirleyebilmek amacıyla saf su içerisine enjekte edilen belirli konsantrasyonlarda karışık standartlar için, farklı ekstraksiyon metodları uygulanarak geri kazanım değerleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi için bir ayırma hunisine içerisindeki PCB bileşiklerinin konsantrasyonu bilinen saf sudan 250 mL eklenmiş ve 50 mL n-hekzan ilave edilerek 10 dakika çalkalanmıştır. Karışımdaki fazların ayrılması için yaklaşık 30 dakika bekletilmiş ve ayrılan solvent fazın hacmi rotary evaporatörde 40 °C su sıcaklığı ve 335 mBar vakum ile ve azot gazı yardımıyla 1 mL'ye konsantr edilmiştir. Belirtilen şartlar altında gaz kromatografa enjeksiyon yapılmış ve her bir PCB bileşiği için geri kazanım değerleri belirlenmiştir. Ancak geri kazanım değerlerinin % 70 ve % 120 aralığında çıkması gerekmekte iken daha düşük çıkması nedeniyle geri kazanım deneylerine farklı solventler ile de devam edilmiştir. İkinci olarak ayırma hunisine belirli miktarda PCB bileşiklerini içeren saf su ve 50 mL siklohekzan eklenmiş ve 10 dakika çalkalanarak yaklaşık 30 dakika bekletilmiştir. Ayrılan solvent faz 40 °C su sıcaklığı ve 235 mBar vakum altında rotary evaporatörde ve azot gazı kullanılarak 1 mL'ye konsantr edilmiş ve GC'ye enjekte edilmiştir. Üçüncü olarak ise ekstraksiyon süresinin yetersiz olabileceği düşünülerek n-hekzan ile yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonda ilk faz ayrıldıktan sonra ayırma hunisine 50 mL n-hekzan daha ilave edilerek tekrar 10 dakika çalkalanmış ve fazların ayrılması için tekrar 30 dakika bekletilmiş ve GC'ye enjekte edilmiştir.

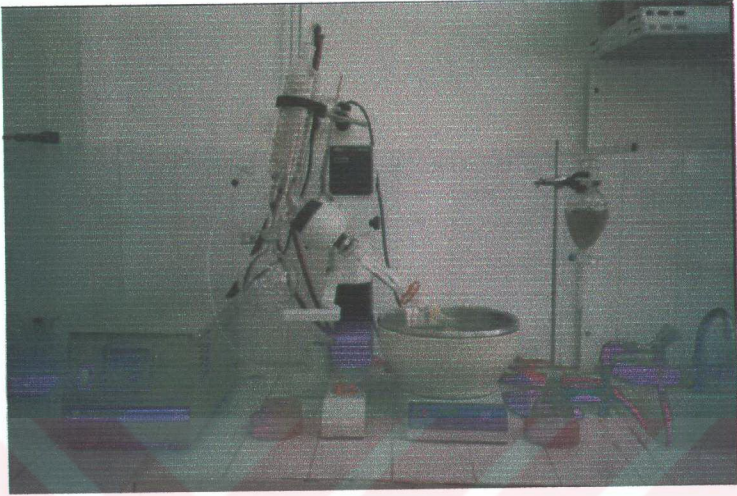
Katı faz ekstraksiyon deneylerinde Bakerbond marka Octadecyl C<sub>18</sub> katı faz ekstraksiyon kartuşları kullanılmıştır. Katı faz ekstraksiyon kartuşundan ilk önce 5

mL metanol geçirilmiş ve ardından 2 x 5 mL saf su geçirilerek kartuş şartlandırılmıştır. 250 mL içerisinde belirli miktarda PCB standardı bulunan saf su katı faz ekstraksiyon düzeneğine bağlanmıştır. Örnek kartuştan geçirildikten sonra yaklaşık 10 dakika hava geçirilerek kurutulmuş ve 5 mL etilasetat ile elüte edilmiştir. Rotary evaporatörde 40 °C su sıcaklığı ve 240 mBar vakum altında ve azot gazı kullanılarak hacmi 1 mL'ye düşürülmüş ve GC'ye enjekte edilmiştir. Geri kazanım oranlarının düşük çıkması nedeniyle ikinci olarak katı faz ekstraksiyon kartuşundan 5 mL etilasetat, 5 mL aseton ve ardından 2 x 5 mL saf su geçirilerek şartlandırılmış, 250 mL saf su geçirildikten sonra yaklaşık 10 dakika hava geçirilerek kurutulmuş ve elüsyon 5 mL etilasetat ile yapılmıştır. Elüsyondan sonra rotary evaporatörde 40 °C su sıcaklığı ve 240 mBar vakum altında ve azot gazı kullanılarak hacmi 1 mL'ye düşürülmüş ve GC'ye enjekte edilmiştir. Üçüncü olarak ise kartuş 5 mL metanol ve 2 x 5 mL saf su ile şartlandırılmış ve 250 mL saf su örneği kartuştan geçirilmiştir. Kurutma işlemi için 10 dakika hava geçirilmiş ve elüsyon 5 mL n-hekzan ile yapılmıştır. Elüsyondan sonra rotary evaporatörde 40 °C su sıcaklığı ve 335 mBar vakum altında ve azot gazı kullanılarak hacmi 1 mL'ye düşürülmüş ve GC'ye enjekte edilmiştir. En yüksek geri kazanım değerleri metanol ile şartlandırılan ve n-hekzan ile elüsyonu gerçekleştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminde sağlanmıştır.

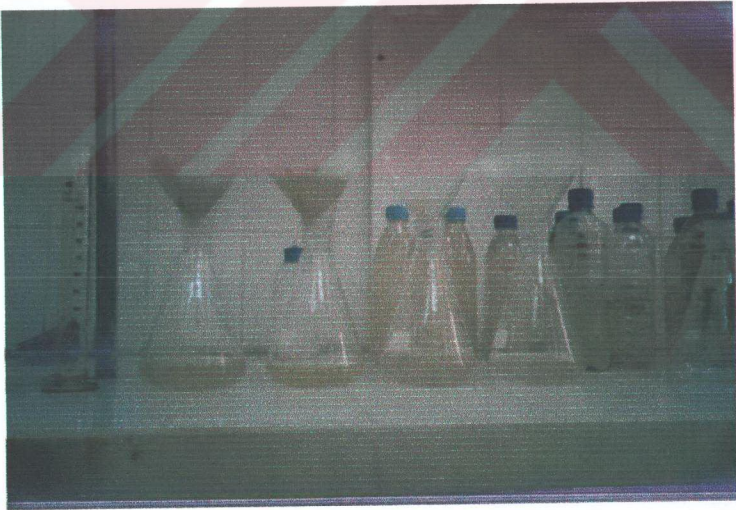
Araştırma sonuçları bölümünde Şekil 4.1'de metot belirlemek için saf su ile yapılan bu çalışmalara ait üç farklı katı faz ekstraksiyon çalışması için elde edilen geri kazanım oranları grafikte özetlenmiştir. Şekil 4.2'de ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında en yüksek geri kazanım değerlerinin elde edildiği çalışmaların birbiriyle kıyaslandığı bir grafik verilmektedir.

Atıksu örneklerinin analizinde en yüksek geri kazanım değerlerinin elde edildiği yöntem kullanılmıştır ve bu yöntem araştırma sonuçları bölümünde Şekil 4.3'te özetlenmiştir. Bu yöntemde göre alınan atıksu örnekleri ilk önce Whatman 1 nolu filtre kağıdından süzölmüştür. Bakerbond marka Octadecyl C<sub>18</sub> katı faz ekstraksiyon kartuşları 5 mL metanol ve 2 x 5 mL saf su ile şartlandırılmıştır. Filtre kağıdından süzölen 250 mL atıksu SPE kartuşlarından geçirilmiş ve 10 dakika hava ile kartuşlar kurutulmuştur. Çalışmada kullanılan evaporatör cihazı Şekil 3.4.1'de görölmektedir. Örneklerin süzölmesi ve kullanılan katı faz ekstraksiyon düzeneği Şekil 3.4.2 ve Şekil 3.4.3'de verilmektedir. Kartuşlarda elüsyon 5 mL n-hekzanın

düşük bir hızla geçirilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Örneğin hacmi 40 °C su sıcaklığı ve 335 mBar vakum altında ve azot gazı kullanılarak 1 mL'ye konsantre edilmiştir. İnternal standart olarak örnek içerisine 0.5 ng/µL olacak şekilde PCB 209 eklenmiştir. PCB bileşiklerinin analizi için belirtilen şartlar ve sıcaklık programına göre gaz kromatografa enjeksiyonlar yapılmıştır. Örneklerin kantitatif analizi için HP ChemStation programı kullanılmıştır. Kalibrasyonlar hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki karışık standartlara göre yapılmıştır. 1 ng/µL konsantrasyonda karışık standarttan 1 µL gaz kromatografa enjekte edilerek poliklorlu bifeniller için elde edilen bir kromatogram araştırma sonuçları bölümünde Şekil 4.4'de verilmektedir.



Şekil 3.4.1 . Çalışmada kullanılan evaporatör cihazı



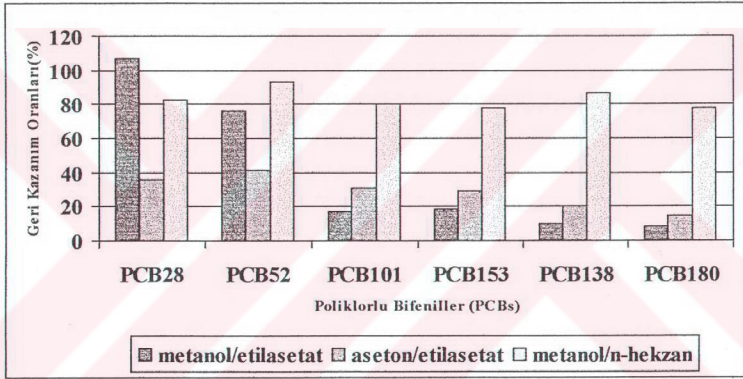
Şekil 3.4.2. Katı faz ekstraksiyon için örneklerin filtre kağıdından süzülmesi



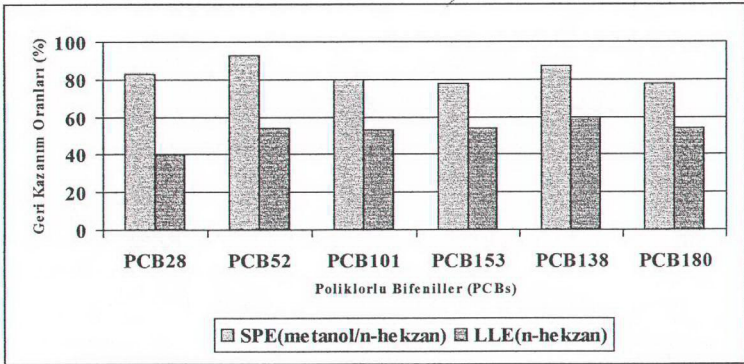
Şekil 3.4.3. Çalışmada kullanılan katı faz ekstraksiyon düzeneği

#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu yüksek lisans tez çalışmada öncelikle farklı ekstraksiyon metotları denenerek PCB bileşikleri için en yüksek geri kazanım değerlerinin elde edildiği metot belirlenmiştir. Şekil 4.1'de metot belirlemek için saf su ile yapılan çalışmalara ait üç farklı katı faz ekstraksiyon çalışması için elde edilen geri kazanım oranları grafikte özetlenmiştir. Şekil 4.2'de ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında en yüksek geri kazanım değerlerinin elde edildiği çalışmaların birbiriyle kıyaslandığı bir grafik verilmektedir.



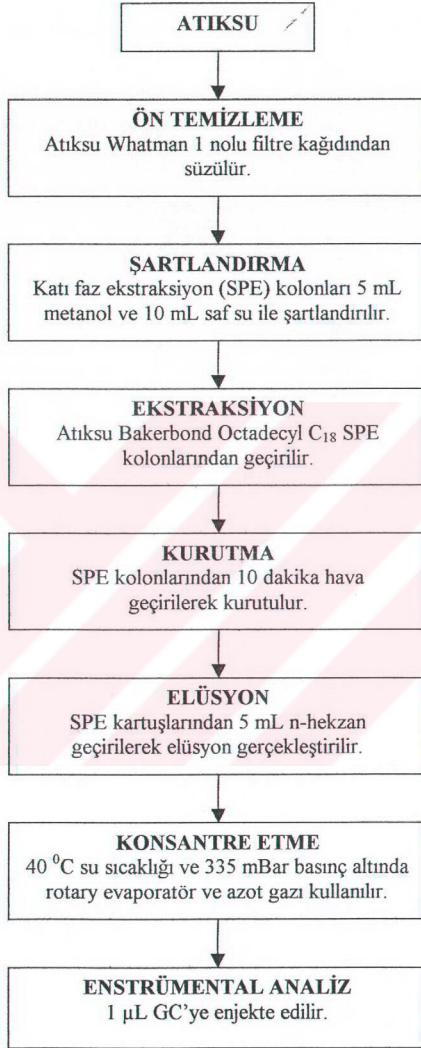
Şekil 4.1. Katı faz ekstraksiyonu ile elde edilen geri kazanım oranları



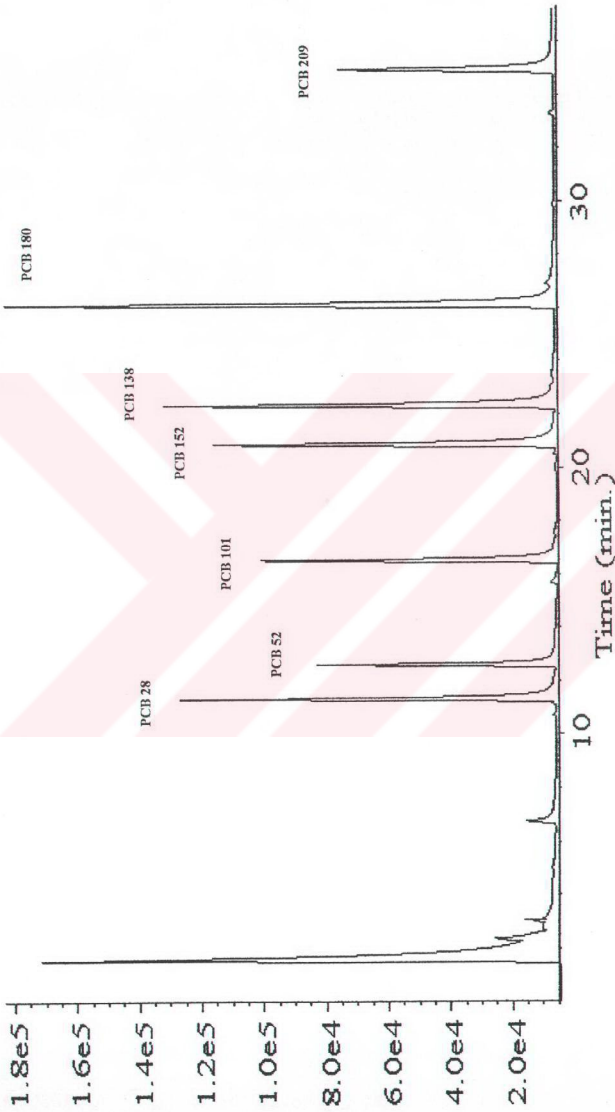
**Şekil 4.2.** Katı faz ekstraksiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyon sonucu elde edilen geri kazanım oranları

Atıksu örneklerinin analizinde en yüksek geri kazanım değerlerinin elde edildiği katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır ve bu yöntem Şekil 4.3'te özetlenmiştir.

Örneklerin kantitatif analizinde, kalibrasyonlar hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki karışık standartlara göre yapılmıştır. 1 ng/ $\mu$ L konsantrasyonda karışık standarttan 1  $\mu$ L gaz kromatografa enjekte edilerek poliklorlu bifeniller için elde edilen bir kromatogram Şekil 4.4'de verilmektedir.



Şekil 4.3. Atıksuların analizinde uygulanan yöntemin şematik gösterimi



Şekil 4.4. 1 ng/ $\mu$ L'lik karışık standardın kromatogramı

Bu çalışmada metot belirleme aşamasının ardından Konya kanalizasyon sisteminden 14 farklı noktadan ve tahliye kanalından üç farklı noktadan alınan atıksu örneklerinin analizleri yapılmış ve PCB içerikleri belirlenmiştir. Tablo 4.1'de PCB 28, Tablo 4.2'de PCB 52, Tablo 4.3'de PCB 101, Tablo 4.4'te PCB 138, Tablo 4.5'te PCB 153 ve Tablo 4.6'da PCB 180 için her bir noktada elde edilen minimum, maksimum, ortalama konsantrasyon değerleri ve standart sapma değerleri verilmektedir. Her bir nokta için belirlenen PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 ve PCB 180 değerleri birbirleriyle kıyaslanmalı olarak Şekil 4.5'de verilmektedir.

**Tablo 4.1.** Deneyler sonucu elde edilen PCB 28 değerleri (n=5)

Numune Noktası	Minimum Değer, µg/L	Maksimum Değer, µg/L	Ortalama Değer, µg/L	Standart Sapma
Nokta 1	0	0.744	0.238	0.318
Nokta 2	0.027	1.331	0.471	0.597
Nokta 3	0	0.760	0.301	0.356
Nokta 4	0.069	1.100	0.687	0.447
Nokta 5	0.006	0.616	0.267	0.296
Nokta 6	0.058	1.030	0.431	0.445
Nokta 7	0.014	0.545	0.326	0.278
Nokta 8	0.256	0.808	0.513	0.278
Nokta 9	0	0.710	0.445	0.387
Nokta 10	0.082	0.408	0.246	0.185
Nokta 11	0.164	0.848	0.575	0.362
Nokta 12	0.588	0.720	0.664	0.068
Nokta 13	0	0.687	0.419	0.368

**Tablo 4.2.** Deneyler sonucu elde edilen PCB 52 değerleri (n=5)

<b>Numune Noktası</b>	<b>Minimum Değer, µg/L</b>	<b>Maksimum Değer, µg/L</b>	<b>Ortalama Değer, µg/L</b>	<b>Standart Sapma</b>
Nokta 1	0.009	1.253	0.521	0.613
Nokta 2	0.028	2.019	0.616	0.943
Nokta 3	0.013	1.336	0.493	0.586
Nokta 4	0.016	1.663	0.716	0.782
Nokta 5	0.007	0.972	0.272	0.468
Nokta 6	0.025	1.090	0.445	0.503
Nokta 7	0.026	0.296	0.125	0.149
Nokta 8	0.528	2.285	1.431	0.880
Nokta 9	0.370	1.316	0.803	0.478
Nokta 10	0.015	0.540	0.174	0.248
Nokta 11	0.880	1.581	1.158	0.373
Nokta 12	0.807	1.340	1.113	0.275
Nokta 13	0.265	1.547	0.716	0.721

**Tablo 4.3.** Deneyler sonucu elde edilen PCB 101 değerleri (n=5)

<b>Numune Noktası</b>	<b>Minimum Değer, µg/L</b>	<b>Maksimum Değer, µg/L</b>	<b>Ortalama Değer, µg/L</b>	<b>Standart Sapma</b>
Nokta 1	0.004	0.134	0.054	0.056
Nokta 2	0.015	0.217	0.082	0.092
Nokta 3	0	0.270	0.079	0.129
Nokta 4	0.027	0.566	0.240	0.262
Nokta 5	0.005	0.300	0.152	0.164
Nokta 6	0	0.122	0.038	0.058
Nokta 7	0	0.069	0.043	0.038
Nokta 8	0	0.201	0.067	0.116
Nokta 9	0.017	0.174	0.074	0.087
Nokta 10	0.012	0.325	0.102	0.150
Nokta 11	0.123	0.340	0.224	0.109
Nokta 12	0.005	0.577	0.210	0.319
Nokta 13	0.034	0.053	0.045	0.010

**Tablo 4.4.** Deneyle sonuc elde edilen PCB 138 değerleri (n=5)

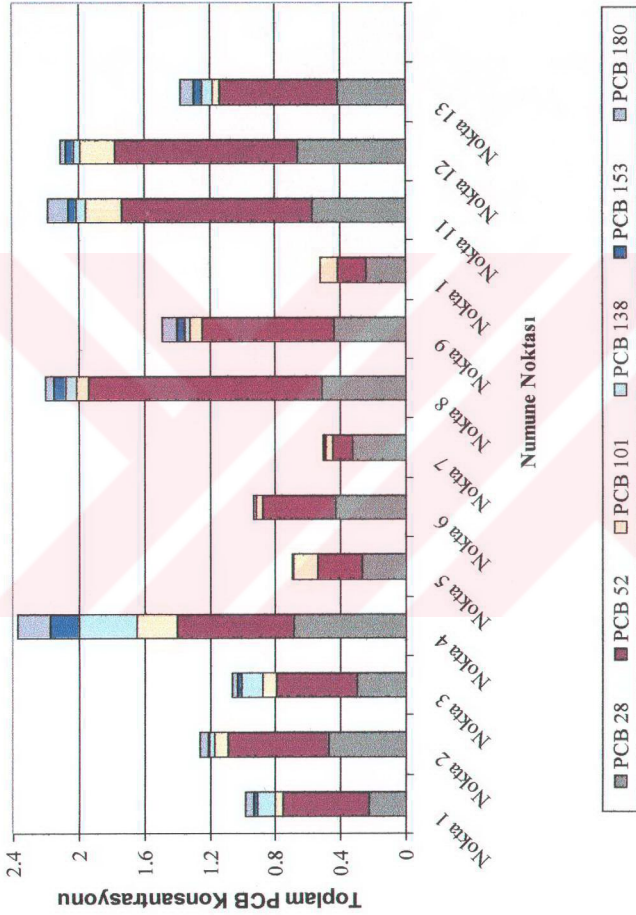
<b>Numune Noktası</b>	<b>Minimum Değer, µg/L</b>	<b>Maksimum Değer, µg/L</b>	<b>Ortalama Değer, µg/L</b>	<b>Standart Sapma</b>
Nokta 1	0	0.437	0.106	0.188
Nokta 2	0	0.075	0.036	0.036
Nokta 3	0	0.544	0.136	0.272
Nokta 4	0	0.872	0.355	0.431
Nokta 5	0	0	0	0
Nokta 6	0	0.061	0.018	0.029
Nokta 7	0	0.001	0	0
Nokta 8	0.003	0.158	0.070	0.080
Nokta 9	0.022	0.045	0.031	0.013
Nokta 10	0	0.003	0.001	0.001
Nokta 11	0	0.115	0.061	0.058
Nokta 12	0	0.130	0.043	0.075
Nokta 13	0	0.191	0.064	0.110

**Tablo 4.5.** Deneyle sonuu elde edilen PCB 153 değerleri (n=5)

<b>Numune Noktası</b>	<b>Minimum Değer, µg/L</b>	<b>Maksimum Değer, µg/L</b>	<b>Ortalama Değer, µg/L</b>	<b>Standart Sapma</b>
Nokta 1	0	0.086	0.023	0.036
Nokta 2	0	0.034	0.010	0.016
Nokta 3	0	0.100	0.026	0.050
Nokta 4	0	0.706	0.177	0.353
Nokta 5	0	0.006	0.002	0.003
Nokta 6	0	0.005	0.001	0.003
Nokta 7	0	0.016	0.006	0.009
Nokta 8	0.002	0.214	0.077	0.120
Nokta 9	0.013	0.071	0.050	0.032
Nokta 10	0	0.006	0.002	0.003
Nokta 11	0	0.079	0.045	0.041
Nokta 12	0	0.123	0.050	0.065
Nokta 13	0	0.147	0.049	0.085

Tablo 4.6. Deneyler sonucu elde edilen PCB 180 değerleri (n=5)

<b>Numune Noktası</b>	<b>Minimum Değer, µg/L</b>	<b>Maksimum Değer, µg/L</b>	<b>Ortalama Değer, µg/L</b>	<b>Standart Sapma</b>
Nokta 1	0	0.153	0.049	0.069
Nokta 2	0	0.179	0.047	0.088
Nokta 3	0	0.087	0.030	0.040
Nokta 4	0	0.614	0.202	0.287
Nokta 5	0	0.005	0.002	0.003
Nokta 6	0	0.003	0.001	0.001
Nokta 7	0	0.010	0.005	0.005
Nokta 8	0	0.125	0.043	0.071
Nokta 9	0	0.247	0.089	0.137
Nokta 10	0	0.004	0.002	0.002
Nokta 11	0.027	0.252	0.120	0.118
Nokta 12	0	0.083	0.034	0.043
Nokta 13	0	0.258	0.086	0.149



Şekil 4.5. Her bir noktada belirlenen PCB konsantrasyonları

Bu çalışmada kanalizasyon sisteminde elde edilen değerler PCB 28 için 0-1.331  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 52 için 0.007-2.285  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 101 için 0-0.595  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 138 için 0-0.872  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 153 için 0-0.706  $\mu\text{g}/\text{L}$  ve PCB 180 için 0-0.614  $\mu\text{g}/\text{L}$  aralığında değişmektedir.

Konya şehrindeki kanalizasyon sisteminin tamamının toplandığı ve belirli bir terfiye tabi tutularak Konya ana tahliye kanalına bağlandığı nokta olan nokta 10'da özellikle endüstriyel kaynaklı atıksular evsel nitelikli atıksularla karışarak seyrelmektedir. Bu nedenle terfi merkezinde belirlenen poliklorlu bifenil bileşiklerinin konsantrasyonları daha düşük düzeylerde kalmaktadır.

Tablolardan da görüldüğü üzere terfi merkezinde belirlenen ortalama PCB 28 konsantrasyonu 0.246  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 52 konsantrasyonu 0.174  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 101 konsantrasyonu 0.102  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 138 konsantrasyonu 0.001  $\mu\text{g}/\text{L}$ , PCB 153 konsantrasyonu 0.002 ve PCB 180 konsantrasyonu ise 0.002  $\mu\text{g}/\text{L}$  düzeyindedir. Poliklorlu bifenil bileşiği içerisindeki klor oranının düşmesi bileşiğin su içerisindeki çözünürlüğünü de azaltmaktadır ve çalışmada her bir noktada genellikle düşük klorlu bileşiklerin konsantrasyonları diğer bileşiklere göre daha yüksek değerlerdedir.

Terfi merkezinde elde edilen konsantrasyon değerlerine göre nokta 4, nokta 8 ve nokta 9'da elde edilen toplam PCB konsantrasyonları daha yüksek düzeylerdedir. Aynı zamanda ana tahliye kanalında elde edilen PCB konsantrasyonlarının da terfi merkezi ile kıyaslandığında daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Her bir PCB bileşiği için tüm noktalarda elde edilen değerlerin, tüm atıksuların toplandığı terfi merkezi ile arasındaki farkların belirlenebilmesi amacıyla varyans analizi uygulanmıştır. Varyans analizi sonucu elde edilen F ve P değerleri sadece bazı noktalarda bazı bileşiklerin terfi merkezine göre anlamlı bir farka sahip olduğunu göstermiştir. Analiz sonucu bulunan P değerinin 0.050'den küçük olması % 95 seviyesinde, 0.010'dan daha düşük değerlerde olması ise % 99 seviyesinde anlamlı farkı ifade etmektedir.

Nokta 12'de PCB 28 için uygulanan varyans analizi sonucu F değeri 13.36 ve P değeri 0.015 olarak bulunmuştur ve elde edilen P değeri bu noktadaki PCB 28 konsantrasyonunun terfi merkezindeki değerlere göre % 95 seviyesinde anlamlı bir farka sahip olduğunu göstermektedir. Bunun dışında PCB 52 için nokta 8'de elde edilen F değeri 7.82, P değeri 0.038; nokta 11'de elde edilen F değeri 17.96, P değeri

0.008; nokta 12'de elde edilen F değeri 22.51, P değeri 0.005'dir. Ayrıca nokta 9'da varyans analizi sonucu PCB 138 için bulunan F değeri 23.67, P değeri 0.005 ve PCB 153 için bulunan F değeri 9.33, P değeri 0.028'dir. Bunların dışında elde edilen tüm değerler istatistik olarak terfi merkezinde elde edilen değerler ile uyum içerisindedir. İstatistiki olarak anlamlı farkların elde edildiği noktalardaki F ve P değerleri Tablo 4.7'de özetlenmektedir.

**Tablo 4.7.** Varyans Analizi Sonucu Anlamlı Fark Elde Edilen Noktalar

Nokta İsmi	Parametre	F	P	Anlamlılık Seviyesi (%)
Nokta 8	PCB 52	7.82	0.038	95
Nokta 9	PCB 138	23.67	0.005	99
Nokta 9	PCB 153	9.33	0.028	95
Nokta 11	PCB 52	17.96	0.008	99
Nokta 12	PCB 28	13.36	0.015	95
Nokta 12	PCB 52	22.51	0.005	99

Bu çalışmada atıksu örneklerinin alındığı kanalizasyon noktaları genellikle endüstriyel aktivitelerin gerçekleştirildiği bölgelerdedir. Nokta 1 ve 2 I. Organize Sanayi bölgesinde farklı noktalardan alınan atıksulardır ve nokta 2 aynı zamanda o bölgede bulunan bir doğumevinin atıksularını da içermektedir. Nokta 3 Marangozlar Sanayi bölgesinden alınan atıksuları içermektedir, ancak diğer bazı endüstrilerin atıksuları da bu noktaya deşarj edilmektedir. Nokta 4 olarak ifade edilen kanalizasyon noktasında ölçülen PCB bileşiklerinin toplam konsantrasyonu diğer noktalara göre daha yüksektir, ancak her bir PCB bileşiği için yapılan varyans analizi sonuçlarına göre bu noktadaki PCB konsantrasyonları terfi merkezine göre istatistiki olarak anlamlı bir farkı ifade etmemektedir. Bu kanalizasyon noktasının bulunduğu bölgede belediyeye ait bir tramvay bakım atölyesi mevcuttur ve belirli periyotlarla, aynı zamanda herhangi bir sorun oluşması halinde tramvayları bakımı burada yapılmaktadır. Nokta 5 Motorlu Sanayi bölgesinde bulunan bir kanalizasyon noktasıdır. Nokta 6 Meram Sanayi bölgesinden alınan bir atıksu örneğidir. Nokta 7

Krom-Magnezit endüstri tesisinin çıkışından alınan atıksu örneğidir ve sadece bu endüstri kuruluşuna ait atıksuları içermektedir. Nokta 8 Kom-Deri endüstri tesisine ait atıksuların deşarj edildiği kanalizasyon noktasıdır ve bu noktaya sadece bu endüstri tesisinin atıksuları ulaşmaktadır. Nokta 9 Tatlıcak-Hurdacılar bölgesinden alınan atıksu örnekleridir. Nokta 10 daha önce de ifade edildiği gibi tüm atıksuların ana tahliye kanalına verilmeden önce biriktirilerek terfi edildiği atıksu terfi merkezinden alınan atıksu örnekleridir. Nokta 11, nokta 12 ve nokta 13 ise ana tahliye kanalındaki farklı atıksu noktalarını ifade etmektedir.

Poliklorlu bifenil bileşiklerinin kullanımı ile ilgili ABD’de ve diğer pek çok Avrupa ülkesinde özellikle son 20 yıldır sınırlandırmalar getirilmiştir ve birtakım kullanım amaçlarının dışında belirli konsantrasyonların üzerinde kullanımı yasaklanmıştır. Türkiye’de ise 11 Temmuz 1993 tarihinde Resmi Gazete’de yayınlanan Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği’ne göre polihalojenli bifeniller ve terfenilleri ve bunların karışımlarını ihtiva eden malzeme ve ürünlerin 1.1.1996 tarihinden itibaren kullanımları yasaklanmıştır. Poliklorlu bifeniller ve bunların ağırlıkça % 0.1’den daha fazlasını içeren karışımlarının 1996 yılına kadar olan kullanımlarına ise belirli kategorilerde kullanılmak üzere bir takım sınırlandırmalar getirilmiştir. Bu kategoriler kapalı sistemli elektrikli cihazlar (transformatör, rezistör ve indiktör), büyük yoğunlaştırucular (toplam ağırlığı 1 kg veya daha büyük olanlar), küçük yoğunlaştırucular (klorür içerikleri % 43’den fazla olmayan ve % 3.5’den fazla penta ve daha yüksek klorlanmış bifenil içermeyen poliklorobifeniller), kapalı devre ısı transfer cihazlarında kullanılan ısı transfer sıvılarında (gıda, ilaç, hayvan yemi ve diğer veterinerlik ürünlerinin işlendiği durumlar dışında), yer altı kazı ekipmanları ve elektrolitik alüminyum üretimindeki cihazlarda kullanılan hidrolik sıvılarda kullanımı olarak sınıflandırılmıştır. 27 Ağustos 1995 tarihinde yayınlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’nde de poliklorlu bifeniller, poliklorlu terfeniller ve polibromlu bifeniller ile birlikte tehlikeli atık kategorisinde belirtilmiş ve yasal bertaraf yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde endüstriyel kuruluşların kanalizasyon sistemine deşarj standartları içerisinde poliklorlu bifenil bileşikleri bulunmamaktadır. Ancak özellikle kalıcı organik kirleticiler sınıfında yer almaları ve suda çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle nihai olarak ulaştıkları noktada oldukça

ciddi kirlilik oluşturma potansiyeline sahip bileşiklerdir. US EPA tarafından poliklorlu bifenil bileşiklerinin üretimi, kullanımı ve uzaklaştırılmaları ile ilgili hem katı atıklarda hem de sıvı atıklarda çeşitli sınırlandırmalar getirilmiştir. PCB bileşiklerini içeren atıklardan özellikle 500 ppm'den daha yüksek konsantrasyonlarda olan atıklara özel bir önem verilmektedir, bunun yanı sıra 50-500 ppm arasında poliklorlu bifenil bileşiklerini içeren katı atıklar için ise bir önceki grup kadar sert olmasa da, insan sağlığı ve çevre açısından potansiyel bir riske sahip olması nedeniyle sınırlandırmalar getirilmiştir. 50 ppm'den daha düşük konsantrasyonlarda PCB bileşiklerini içeren ürünlerin ise yasalarda belirtilen alanlarda kullanılarak uygun bir metotla uzaklaştırılabilmektedir. Ancak bir takım amaçlar için 50 ppm'den daha düşük konsantrasyonlarda PCB bileşiklerini içermesi halinde bile kullanımı yasaklanmıştır. Bu kullanım alanları içerisinde toz kontrol ajanları, kaplama, pestisit ve herbisitlerde sürekli bir bileşen, yol yağlama ajanları, zararlı mantar önleyici veya endüstriyel olmayan ocak ve kazanlarda yakıt olarak kullanımı gibi uygulamalar yer almaktadır. Bu yasalar içerisinde  $3 \mu\text{g}/\text{L}$ 'den (yaklaşık 3 ppb) daha yüksek konsantrasyonlarda PCB bileşiklerini içeren sıvı atıkların herhangi bir yüzeyel suya deşarj edilemeyeceği de belirtilmiştir. US EPA tarafından belirtildiği üzere içme sularında poliklorlu bifenil bileşiklerinin bulunmaması gerekmektedir, ancak maksimum değer  $0.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 'dir. Avrupa Birliği tarafından da içme sularında bulunabilecek maksimum konsantrasyon  $0.1 \mu\text{g}/\text{L}$  değeri ile sınırlandırılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen PCB konsantrasyonları daha önce Fransa'da ve Kanada'da yapılan benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile kıyaslandığında oldukça yüksek değerlerin bulunduğu görülmektedir. Fransa'da yapılan çalışmada Paris'te bulunan farklı atıksu arıtma tesislerine girişteki kanallardan alınan örneklerde PCB ve PAH bileşiklerinin analizi yapılmıştır. İsviçre ve ABD'de yapılan çalışmalarda atıksu arıtma tesislerine giren PCB bileşiklerinin halen önemli düzeylerde olması ve bu bileşiklerin kaynaklarının henüz kesin olarak belirlenememiş olması, özellikle arıtma tesisleri çıkışında arıtma çamurlarının toprak şartlandırıcı olarak veya farklı amaçlarla kullanımı halinde önem arz edeceği için Fransa'da yapılan bu çalışmada da PCB bileşiklerinin miktarları ve mevsimsel değişiminin belirlenmesi hedeflenmiştir. 7 farklı PCB bileşiğinin (28, 52, 101, 118, 138, 153 ve 180) toplam değerleri farklı dört atıksu arıtma tesisinde  $20-154 \text{ ng}/\text{L}$

konsantrasyonları arasında değişmektedir. PCB bileşiklerinin Mart ayında yapılan ölçümlerde kuru ve yağışlı periyotlarda çok büyük bir değişiklik göstermediği gözlenmiştir. Ancak Eylül ayında yapılan ölçümlerde yağışlı havalar nedeniyle bir miktar artış gözlenmiştir. Kanada'da yapılan bir çalışmada ise Quebec'teki atıksu arıtma tesisinden alınan ham ve arıtılmış atıksu örneklerinde 13 PCB bileşiğinin (101, 77, 118, 153, 105, 138, 126, 183, 128, 180, 169, 170 ve 194) analizi yapılmıştır. Ham atıksuda ortalama olarak 4.3 ng/ L ve arıtılmış atıksuda 1.4 ng/ L değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmada diğer iki çalışma ile kıyaslandığında oldukça yüksek PCB değerleri elde edilmiştir ve bu da öncelikli olarak bu bileşiklerin ülkemizde kullanımının yasaklanmasının diğer ülkelerle kıyaslandığında daha geç dönemlere rastlamasındandır.

Özellikle Konya ana tahliye kanalındaki bazı noktalarda ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bazı bölgelerde 6 PCB bileşiğinin yüksek konsantrasyonlarda olması, öncelikli olarak daha önceki kullanımlarından kaynaklanan bir kirlenmeyi göstermekte, aynı zamanda yasal olmayan bazı kullanımlarının da halen devam etmekte olduğunun bir belirtisidir. Ayrıca PCB bileşiklerinin oldukça farklı alanlarda ve farklı amaçlarla kullanımı, bunun yanı sıra pek çok üründe katkı maddesi olarak kullanımı ve endüstrilerde bir takım proseslerde yan ürün olarak oluşması bu bileşiklerin pek çok endüstride dağılımını sağlamıştır.

Pek çok endüstri dalında farklı amaçlarla kullanılan PCB bileşiklerine bir alternatif olarak dielektrik akışkan uygulamasında mineral yağların; hidrolik akışkan olarak fosfat esterleri, su/ glisöl solüsyonları ve su/ yağ emülsiyonlarının; ısı transfer akışkanları olarak modifiye edilmiş esterler, sentetik hidrokarbonlar, poliaromatik bileşikler, kısmen hidrojenlenmiş ve karıştırılmış terfeniller ve difenil karışımlarının kullanımı da US EPA tarafından önerilmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında 6 farklı PCB bileşiğinin Konya kanalizasyon sistemindeki konsantrasyonları belirlenmiştir. Aynı zamanda terfi merkezi ve ana tahliye kanalındaki konsantrasyonları da belirlenerek muhtemel kaynakları hakkında fikir edinilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda PCB bileşiklerinin diğer noktalara göre daha yüksek konsantrasyonlarda elde edildiği noktalarda, bu bileşiklerin günlük ya da mevsimsel değişimlerini ve kaynaklarını inceleyen çalışmaların yapılması faydalı olacaktır.

## 5. KAYNAKLAR

Alkhatib, C. ve Weigand, C. 2002. Parameters Affecting Partitioning of 6 PCB Congeners in Natural Sediments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 78, 1-17.

Aydın, M. E. 2000. Konya Ana Tahliye Kanalı'nın Tuz Gölü'nün Kirliliğine Etkisi. III. GAP Mühendislik Kongresi, Şanlıurfa.

Aydın, M.E. ve Erdirencelebi, D. 1997. Konya Ana Tahliye Kanalında Klorlu Bileşiklerin Belirlenmesi. SÜAF Projesi, No: MMF 96/177.

Aydın, M.E. 2002. Suda ve Atıksuda Organik Mikro Kirleticiler. 3. Ulusal Kromatografi Kongresi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Garban, B., Chesterikoff, C., Chevreuil, M. 2001. Origin and Distribution of Polyaromatic Hydrocarbons and Polychlorobiphenyls in Urban Effluents to Wastewater Treatment Plants of the Paris Area (France). *Wat. Res.*, Vol 35, No 15, pp 3679-3687.

Bobovnikova, T. I., Alekseeva, L.B., Dibtseva, A.V., Chernik, G.V., Orlinsky, D.B., Pripulina, I.V., Pleskachevskaya, G.A. 2000. The Influence of a Capacitor Plant in Serpukhov on Vegetable Contamination by Polychlorinated Biphenyls. *The Science of the Total Environment*, 246, 51-60.

Castello, G. ve Testini, G. 1997. Gas Chromatographic Retention Index System for Polychlorinated Biphenyls: Possibilities and Limitations. *Journal of Chromatography A*, 787, 215-225.

Erickson, M. D. 1997. *Analytical Chemistry of PCBs*, Second Edition, Lewis Publishers, New York.

Feng, H., Cochran, J.K., Lwiza, H., Brownawell, B.J., Hirschberg, D.J. 1998. Distribution of Heavy Metal and PCBs Contaminants in the Sediments of an Urban Estuary: The Hudson River. *Marine Environmental Research*, Vol 45, No 1, pp 69-88.

Garner, C. E. 1999. Dermal Adsorption of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and the Effects of PCB Metabolites on Estrogen Metabolism. D. Ph. Thesis North Carolina State University.

Guzzella, L. 1997. PCBs and Organochlorine Pesticides in Lake Orta (Northern Italy) Sediments. *Water, Air and Soil Pollution*, 99: 245-254.

Jiang, X., Martens, D., Schramm, K.W., Kettrup, A., Xu, S.V., Wang, L.S. 2000. Polychlorinated Organic Compounds (PCOCs) in Waters, Suspended Solids and Sediments of the Yangtse River. *Chemosphere*, 41, 901-905.

- Karakoç, F. T., Tolun, L., Henkelmann, B., Klimm, C., Okay, O., Schramm, K.W. 2002. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Distributions in the Bay of Marmara Sea: İzmit Bay. *Environmental Pollution*, 119, 383-397.
- Khim, J. S., Lee, K.T., Kannan, K., Villeneuve, D.L., Giesy, J.P., Koh, C.H. 2001. Trace Organic Contaminants in Sediment and Water from Ulsan Bay and Its Vicinity, Korea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 141-150.
- Lazzari, L., Sperti, L., Bertin, P., Pavoni, B. 2000. Correlation Between Inorganic (Heavy Metals) and Organic (PCBs and PAHs) Micropollutant Concentrations During Sewage Sludge Composting Processes. *Chemosphere*, 41, 427-435.
- Litten, S., Fowler, B., Lusznjak, D. 2002. Identification of a Novel PCB Sources Through Analysis of 209 PCB Congeners by US EPA Modified Method 1668. *Chemosphere*, 46, 1457-1459.
- Lopez, M. C. C. 2003. Determination of Potentially Bioaccumulating Complex Mixtures of Organochlorine Compounds in Wastewater: A Review. *Environmental International*, 28, 751-759.
- Lulek, J. 1998. Levels of Polychlorinated Biphenyls in Some Waste Motor and Transformer Oils From Poland. *Chemosphere*, 37, 9-12, 2021-2030.
- Nhan, D. D., Carvalho, F.P., Am, N.M., Tuan, N.Q., Yen, N.T.H., Villeneuve, J.P., Cattini, C. 2001. Chlorinated Pesticides and PCBs in Sediments and Molluscs from Freshwater Canals in the Hanoi Region. *Environmental Pollution*, 112, 311-320.
- Orlinskii, D., Pripulina, I., Popova, A., Shalanda, A., Tsongas, T., Hinman, G., Butcher, W. 2001. Influence of Environmental Contamination with PCBs on Human Health. *Environmental Geochemistry and Health*, 23, 317-332.
- Pham, T.-T., Proulx, S., Brochu, C., Moore, S. 1999. Composition of PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community Wastewater and in the Surface Water of the St Lawrence River (Canada). *Water, Air and Soil Pollution*, 111: 251-270.
- Pham, T.-T. ve Proulx, S. 1997. PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) Wastewater Treatment Plant and in the Effluent Plume in the St Lawrence River. *Wat. Res.*, Vol 31, No 8, pp 1887-1896.
- Quingyu, M., Shaogang, C., Xiaobai X. 2001. Sorption Phenomena of PCBs in Environment. *Chinese Science Bulletin*, Vol 46, Issue 2.
- Rahman, M. S., Parreno, M., Bossi, R., Paya-Perez, A.B., Larsen, B. 1998. Chlorobiphenyls in Sewage Sludges; Comparison of Extraction Methods. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 556-563.

Sagrario, M. G., Miglioranza, K.S.B., Moreno, J.E.A., Moreno, V.J., Escalante, A.H. 2002. Polychlorinated Biphenyls in Different Trophic Levels from a Shallow Lake in Argentina. *Chemosphere*, Article in press.

Sakai, S., Urano, S., Takatsuki, H. 2000. Leaching Behavior of PCBs and PCDDs/DFs From Some Waste Materials. *Waste Management*, 20, 241-247.

Shichun, Z., Zhanxia, Z., Guoying, S., Yushun, M., Jiamo, F. 1997. Determination of Trace Organochlorinated Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 44, 563-568.

Stevens, J., Green, N.J.L., Jones, K.J. 2001. Survey of PCDD/Fs and Non-ortho PCBs in UK Sewage Sludges. *Chemosphere*, 44, 1455-1462.

Singh, A. K., Spassova, D., White, T. 1998. Quantitative Analysis of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Insecticides, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Hydrocarbons and Polynitrohydrocarbons in Spiked Samples of Soil, Water and Plasma by Selected-Ion Monitoring Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 706, 231-244.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1989. APHA, Washington DC, 17th Edition.

Sulkowski, W. ve Rosinska, A. 1999. Comparison of the Efficiency of Extraction Methods for Polychlorinated Biphenyls from Environmental Wastes. *Journal of Chromatography A*, 845, 349-355.

Sun, C., Dong, Y., Xu, S., Yao, S., Dai, J., Han, S., Wang, L. 2002. Trace Analysis of Dissolved Polychlorinated Organic Compounds in the Water of the Yangste River (Nanjing, China). *Environmental Pollution*, 117, 9-14.

Tampal, N. M. 2002. Distribution and Disposition of Polychlorinated Biphenyls (PCBs). D. Ph. Thesis University of Kentucky.

US Environmental Protection Agency. 2002. Health Effects of PCBs. <http://www.epa.gov/opptintr/pcb/effects.html>.

US Environmental Protection Agency. 1997. Management of Polychlorinated Biphenyls in the United States. Office of Pollution Prevention and Toxics. Washington DC.

US Environmental Protection Agency Standard Method 8082. 1996. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography.

Watts, R. J. 1998. Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors. John Wiley&Sons Inc., New York.

Wu, Q. 1996. Microbial Reductive Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Anaerobic Freshwater Sediments. D. Ph. Thesis University of Georgia.

Zhou, J. L., Maskaoui, K., Qiu, Y.W., Hong, H.S., Wang, Z.D. 2001. Polychlorinated Biphenyl Congeners and Organochlorine Insecticides in the Water Column and Sediments of Daya Bay, China. *Environmental Pollution*, 113, 373-384.

