



Türkiye Çevre
Koruma Vakfı



PCB'LERİN GENEL ÖZELLİKLERİ, İNSAN VE ÇEVRE SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ, PCB ARINDIRMA ve BERTARAF YÖNTEMLERİ



24-26 NİSAN 2012



Bahçeşehir
Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Perihan B. Kurt-Karakuş
Bahçeşehir Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

Özet:

- ❄ KOK ve PCB Nedir?
- ❄ PCB'lerden kaynaklanan Problem?
- ❄ Küresel Üretim ve Kullanım
- ❄ PCB'lerin Kaynakları
- ❄ Çevreye Salınım
- ❄ Çevresel Ortamların PCB Kirlilik Durumu
- ❄ Ülkemizde Yapılan Çalışmalar
- ❄ PCB'lerin Bertaraf Yöntemleri



Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK'lar)

- ❄ Sentetik organik kimyasallar
- ❄ Çevresel ortamlarda dayanıklılık ve kalıcılık
- ❄ Uzun mesafeli taşınımına olan yatkınlık nedeni ile küresel kirleticilik potansiyeli
- ❄ Besin zincirinde organizmaların yağlı dokularında artan oranlarda birikme özelliği (biyoakümüülasyon ve biyomagnifikasyon)
- ❄ Balık ve deniz memelilerinde çok yüksek oranlarda bulunma
- ❄ Akut ve kronik toksisite özellikleri



KOK'lar

Stockholm Sözleşmesi: 2011 tarihi itibari ile imzalayan ülke sayısı: 151, taraf olan ülke sayısı: 177 (www.pops.int)

UNEP önderliğinde hazırlanan ve **12+9+1** kimyasalı hedef alan uluslararası anlaşma;



Pestisitler

Endüstriyel Kimyasallar

Stockholm Sözleşmesi: Türkiye

İmza: 22 Mayıs 2001; Resmen taraf: 12 Ocak 2010; Yükümlülüklerin yerine getirilmesi: 2025

DDT
Endrin
Heptaklor
Mireks
Toksafen

Klordekon
HCHs (α -, β -, ve γ -)
Pentaklorobenzen

Endosülfan

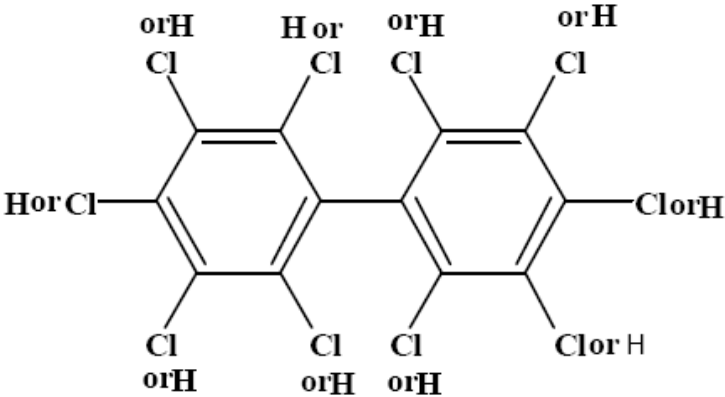
Tetra-, penta-, hekza- ve hepta- bromodifenil eter
Perflorooktan sülfonik asit (PFOA) ve tuzları
Perflorooktan sülfonil florid (PFOS)
Pentaklorobenzen

Yan Ürünler

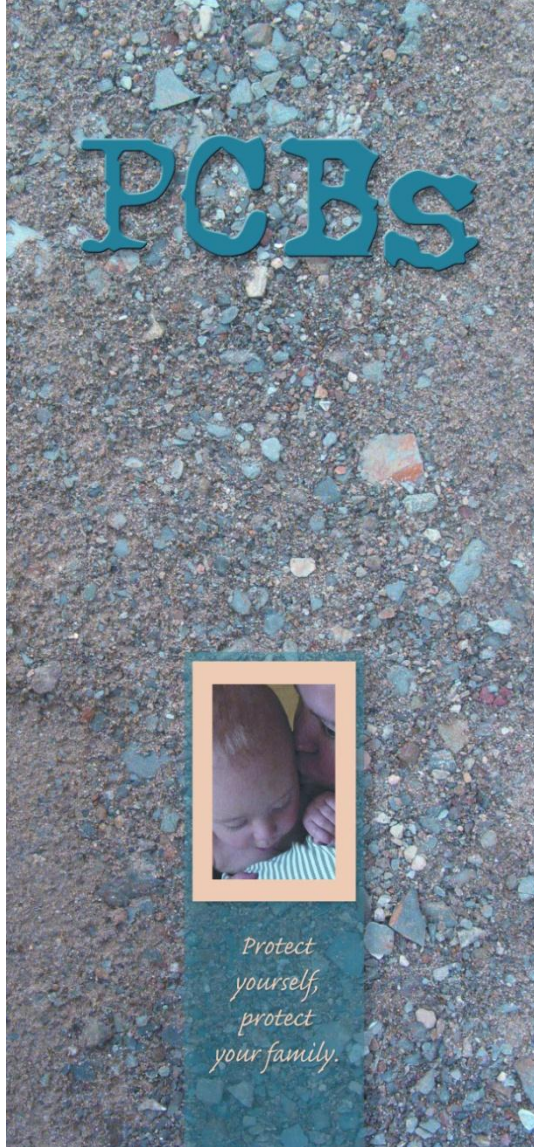
Dioksin
Furan

α - ve β - HCH
Pentaklorobenzen

Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler)



- Sentetik organik kimyasallar
- İki aromatik halkaya (bifenil) çeşitli sayılarda (1-10) klorun bağlanması
- Kokusuz
- Renksiz veya açık sarı renkte
- Yağimsı bir yapı veya katı
- 209 teorik PCB bileşiği (congener)
- Parçalanmaya karşı direnç
- Yanmazlık
- Isıl kararlılık
- Yalıtkanlık
- Çevresel ortamlarda mevcut 140 congener



- ❖ Havada kalış süreleri yaklaşık 10 gün,
↓
uzak mesafeli atmosferik taşınım (LRAT)
- ❖ Suda çözünmezler veya çok az çözünürler
- ❖ Su ortamında organik partiküllere bağlanırlar, çoğunlukla sedimanda birikirler
- ❖ Su ortamında yaşayan canlılarda artan miktarlarda birikime uğrarlar (biyo-birikim)
- ❖ Birikim oranı su ortamındaki konsantrasyonlarına göre binlerce kat daha yüksek olabilir

PCB'ler: Ek-A / Bent-3 – Eliminasyon

- **PCB Üretimi:** Yok
- **PCB Kullanımı:** Annex A- Kısım II'ye göre halen kullanımda olan malzemeler

Sözleşmeye taraf olan her ülkede;

- a) Yasakların oluşturulması ve/veya üretim, kullanım, ithalat ve ihracatı ortadan kaldıracak gerekli tedbir ve önlemlerin alınması için yasal düzenlemelerin oluşturulması
- b) b) Kimyasalın çevre-dostu bertaraf amaçları dışında ithal veya ihracatının yasaklanması için gerekli tüm tedbirlerin alınması

PCB: Tarihçe ve Global Üretim

- 1880'lerde Alman literatüründe tanımlanma
- 1929'da Swann kimyasal ürünler şirketi tarafından ilk ticari

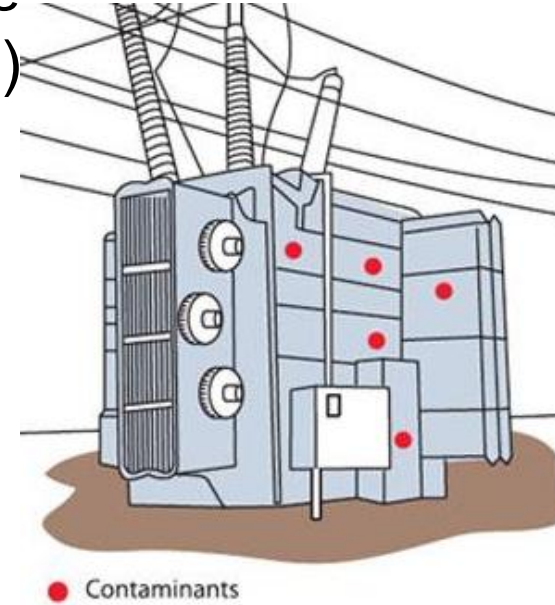
PCB Ticari İsimleri

Aroclor	Chlorinol	Fenclor	Nonflammable Liquid
Arochlor B	Chlorphen	Hyvol	Phenoclor
ALC	Clophen	Inclor	Pydraul
Apirolio	Clorinol	Inerteen	Pyralene
Asbestol	Diachlor	Keneclor	Pyranol
ASK	DK	Kenneclor / Kanechlor	Pyroclor
Askarel*	Dykanol	Magvar	Saf-T-Kuhl
Adkarel	EEC-18	MCS 1489	Santotherm
Capacitor 21	Elemex	No-Flamol	Santovac 1 and 2
Chlorextol	Eucarel	Nepolin	Sovol and Sovtol



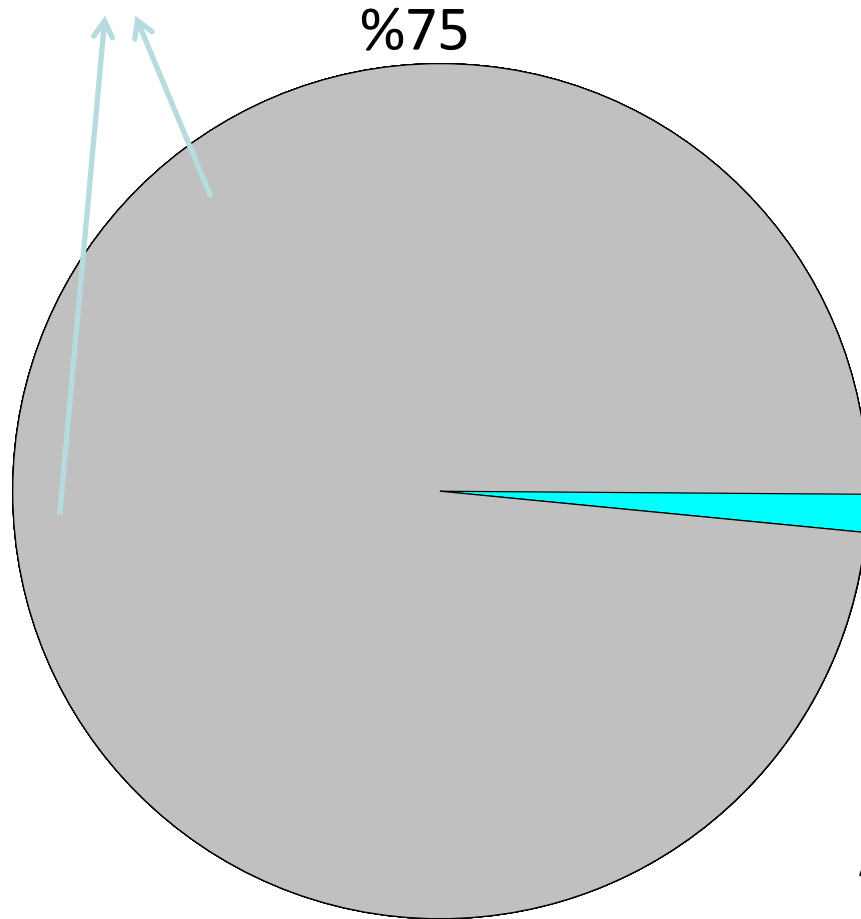
PCB: Tarihçe ve Global Üretim

- PCBlerin 1930-1993 yılları arasında toplam 1.3 milyon ton üretildikleri ve bu miktarın büyük bir kısmının da doğada, özellikle de toprak ve sedimanda (dip çamurlarında) biriktiği bilinmektedir.
- PCB'ler Türkiye'de üretilmemiştir
- Ancak pekçok sanayi uygulamalarında (elektrik üretim/iletimi de dahil) gerek yağ, gerekse de transformatör gibi ekipmanlar içerisinde ithal edildiği bilinmektedir.



1930-1975 yılları arası A.B.D.'de PCB kullanımının dağılımı (Dutree vd., 1976)

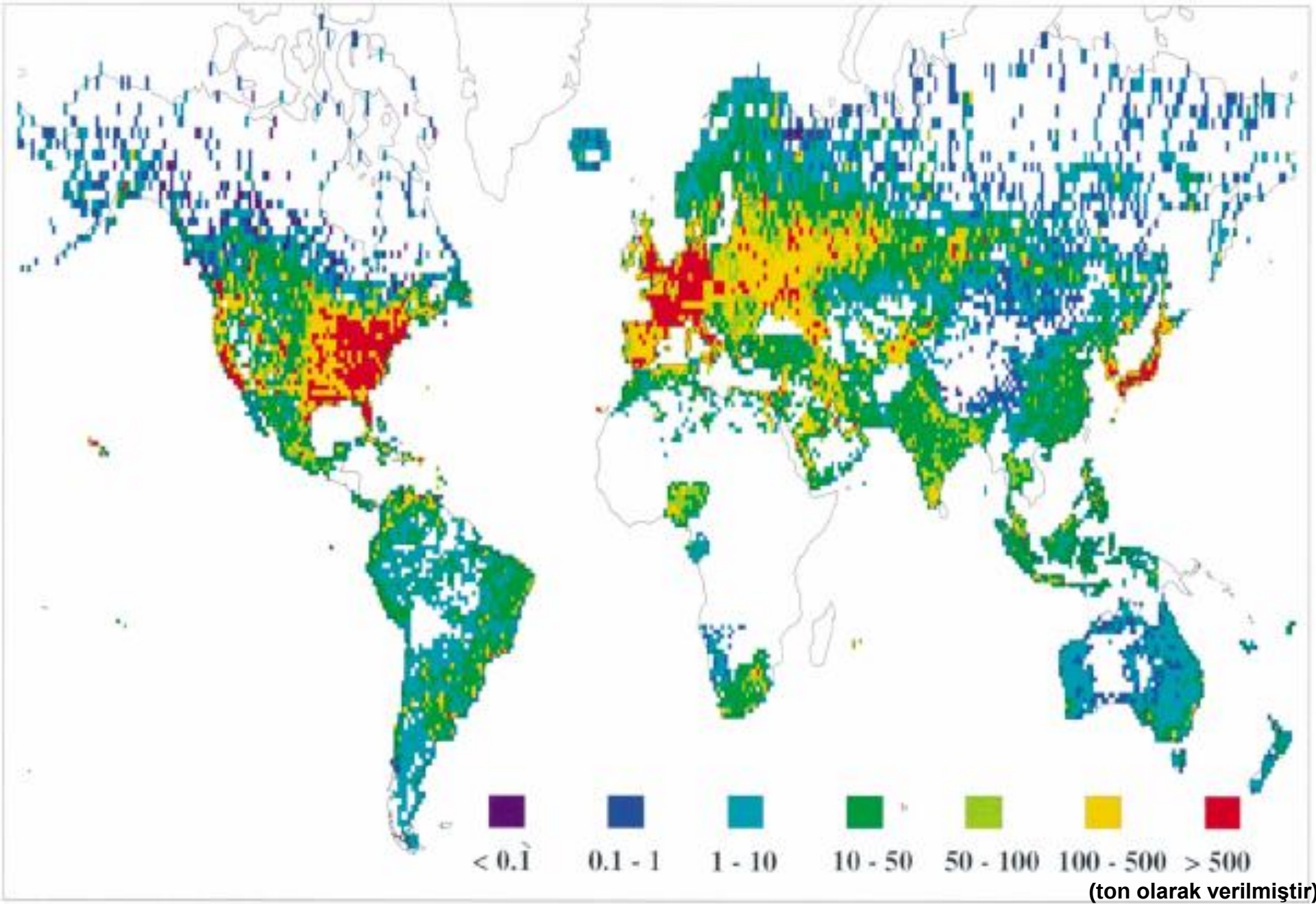
Elektrik endüstrisi (kapalı uygulamalar)



- Kondansatör (44.9%)
- Trafo (23.9%)
- İhraç (10.7%)
- Plastikleştirici (8.2%)
- Hidrolik ve Yaglayıcı (5.7%)
- Karbonsuz kopya kagidi (3.2%)
- Cesitli kullanımlar (1.9%)
- Isi transferi (1.4%)
- Petrol katkisi (0.1%)

Açık ve yarı-kapalı uygulamalar
%25

Dünya'da PCB Kullanılan Bölgeler ve Kullanım Miktarları



PCB: Doğaya Salınım ve Doğada Dolanım

PCB'lerin Doğada Yarılanma Süreleri (gün)

- Bilinli yada bilinçsiz ama insan eliyle...



► Atıklardan

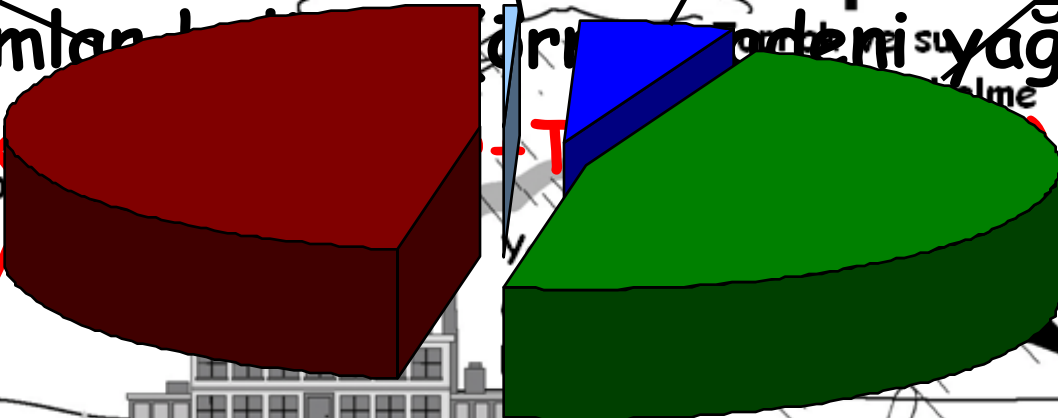
► halen kullandığımız ekipmanlardan sızma vb.

- Karışımların (örneğin elektrik ekipmanları, yağlar)

► Ask

► Sov

Elektrik Ekipmanları



- Hava
- Su
- Toprak
- Sediman

Doğada, en çok biriktiği toprak ve sedimanda yarılanma süreleri ortalama 57 yıldır.



PCB'lerin Cezbedici Özellikleri



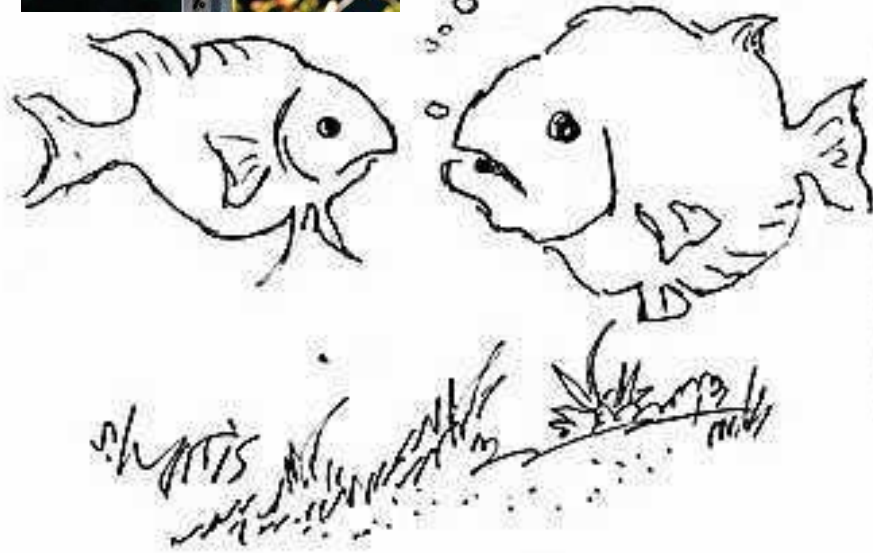
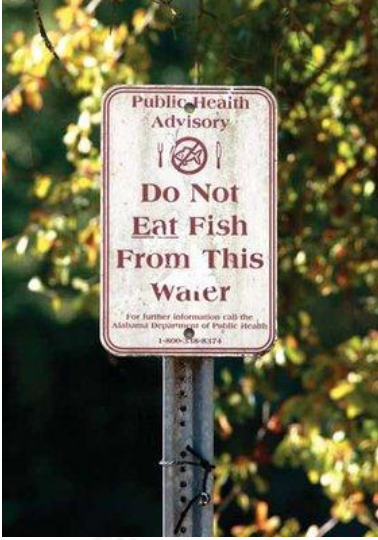
- suda çözünürlüğü düşük
- yüksek ısıya ve basınca dayanıklı
- elektrik direnci/yalıtkanlığı yüksek
- Reaktivitesi düşük

Çevresel Risk

- Kalıcılık (toprak, su ve havadaki davranışı farklı)
- Birikme (canlılarda biyo-artış)
- Toksisite



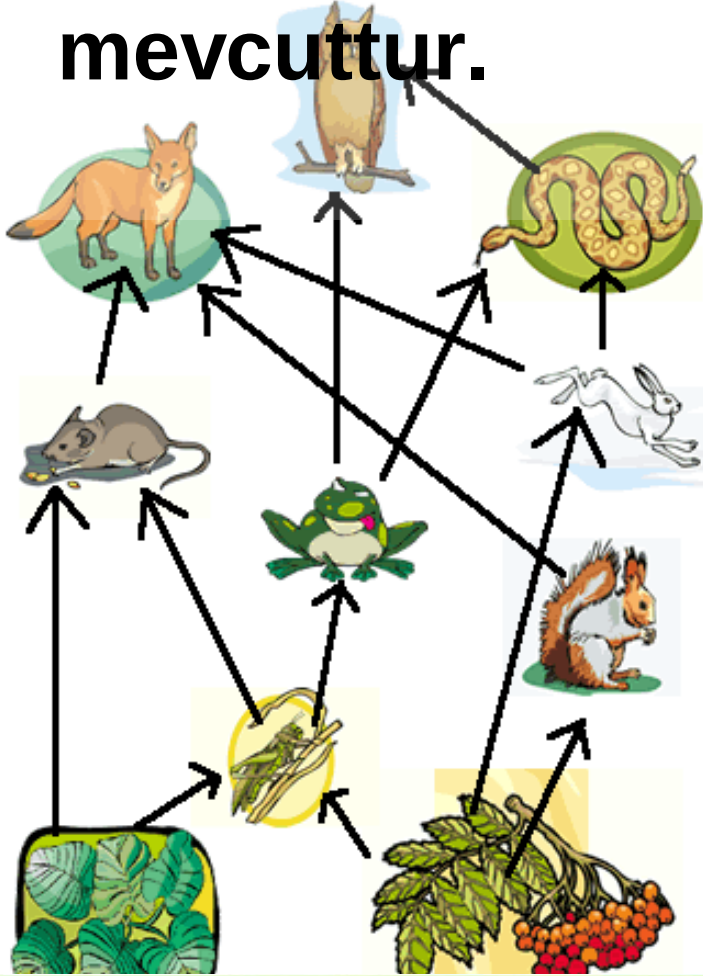
PCB'lere maruziyet yolları



PLANKTON YEMEK ÇOK RUTİN ANCAK
PCB YEMEK DAHA KARİZMATİK

- ❖ PCB içeren ekipmanların kullanımı (eski TV'ler ve buzdolapları, eski floresan ışık sistemlerinden sızıntılar nedeni ile...)
- ❖ PCB içeren yiyeceklerin (balık, et ve süt ürünleri) tüketilmesi
- ❖ Solunum yolu ile maruziyet
- ❖ PCB içeren transformatörlerin tamiri ve bakımı esnasında
- ❖ PCB ile kirlenmiş kuyu sularının tüketilmesi

**Günümüz dünyasında
PCB'ler insanlar da dahil
her canlının bünyesinde
mevcuttur.**



**Yağ dokusunu tercih
etmelerinden dolayı
giderek daha yüksek
derişimlerde canlılarda
birikime uğrarlar.**

PCB'lerin Sağlığa Etkileri



n çalı

Yu-Ch

asında

insanlar

a tüketilm

er

n grupla



PCB Zehirlenmesi

• Genel halk
Dioksin/Furan Zehirlenmesi (PCB yakma yan
ürünü) • **Laboratuvar Çalışmaları**

- Kobaylar
- hücreler

PCB Vakaları

Yıl	Yer	Olay	Tutar (\$)
1968	Yusho Japan	PCB ile kirlenmiş (3000 ppm) pirinç yağının	bilinmiyor
Yıl	Yer	Olay	Tutar (\$)
1985	New Mexico, US	30 yıllık trafoda başlayan yangınla PCBlerin tüm binayı sarması ve 2 yıl süren temizleme çalışmaları	20,000,000
1986	Kenora, Ontario, Canada	Trans-Canada otobanının 150 km'lik kısmına 380 litre askarel sıvısının dökülmesi. Yolun 70 km'lik kısmı yenileniyor.	10,000,000
1986	Smithville, Ontario, Canada	8000 ton PCB atığının düzensiz depolanması sonucu su kaynağının kirlenmesi	48,000,000
1998	Ankara, Turkey	PCB ile kirlenmiş toprak (460 ppm) kazınıyor. Akıbeti meçhul...	bilinmiyor
2000	San Francisco, US	Yangın sonrasında 200 litre askarel havalandırma sistemine karışması. Çalışanların açtığı davaların tutarı 500 milyon \$ aşıyor.	22,000,000

Global PCB Kirliliği

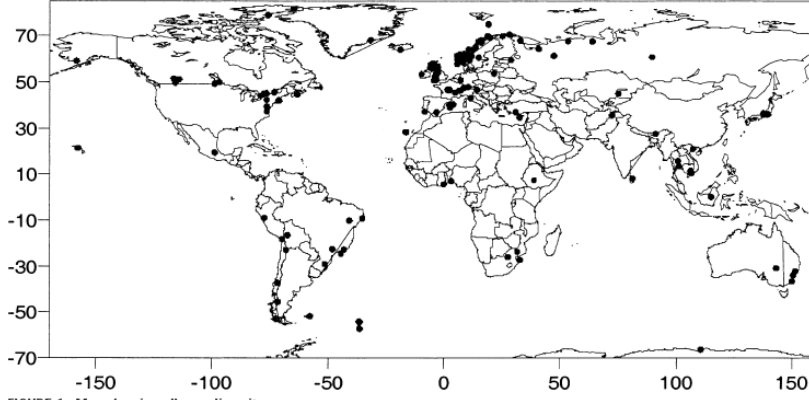


FIGURE 1. Map showing all sampling sites.

❖ Meijer v.d. 2003 çalışmasında ayrıca tüm Dünya PCB üretiminin %86'sının Türkiye'nin de içinde bulunduğu 30° – 60°N enlemleri arasında ve toprakta en yüksek PCB derişimlerinin de aynı enlemler arasında olduğunu göstermiştir.

❖ Çevredeki global PCB kirliliğinin tahminen %99'u toprak ve sedimanda yer almaktadır (Erickson, 2001)

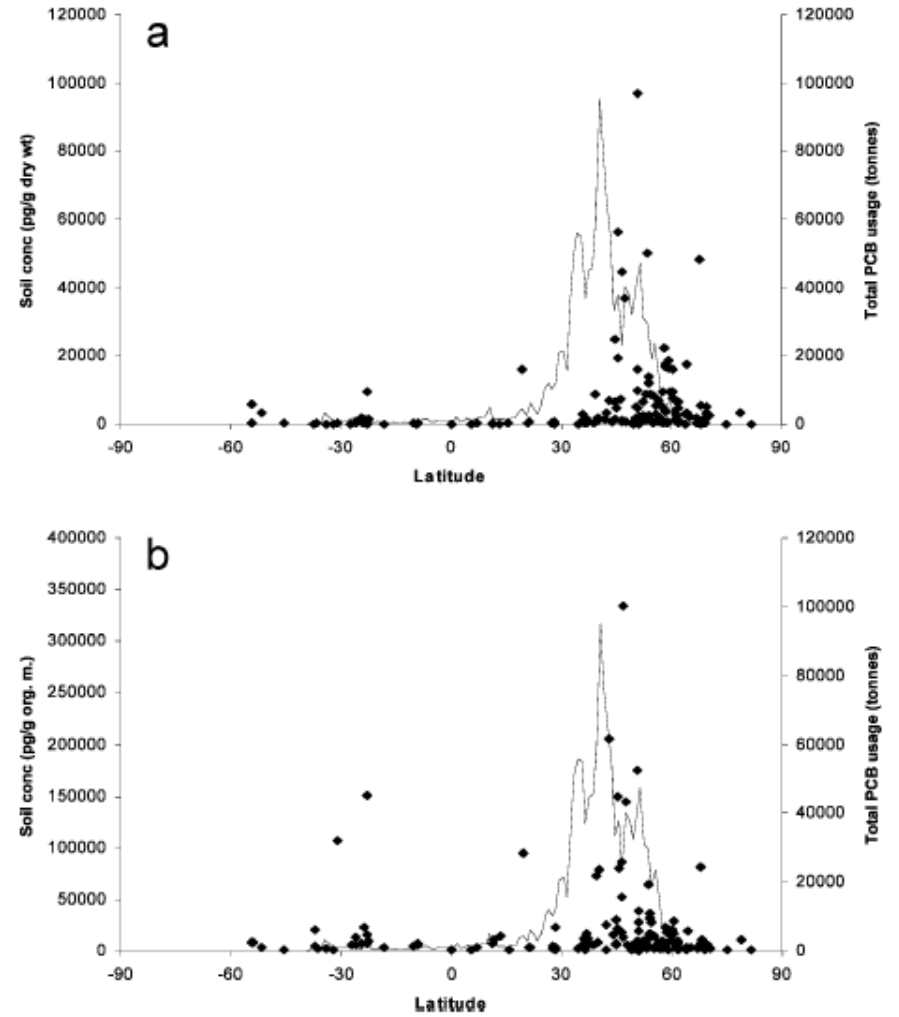


FIGURE 2. Latitudinal distribution of total PCB in soil (panel a, pg/g dw; panel b, pg/g om) as related to PCB usage (from ref 3).

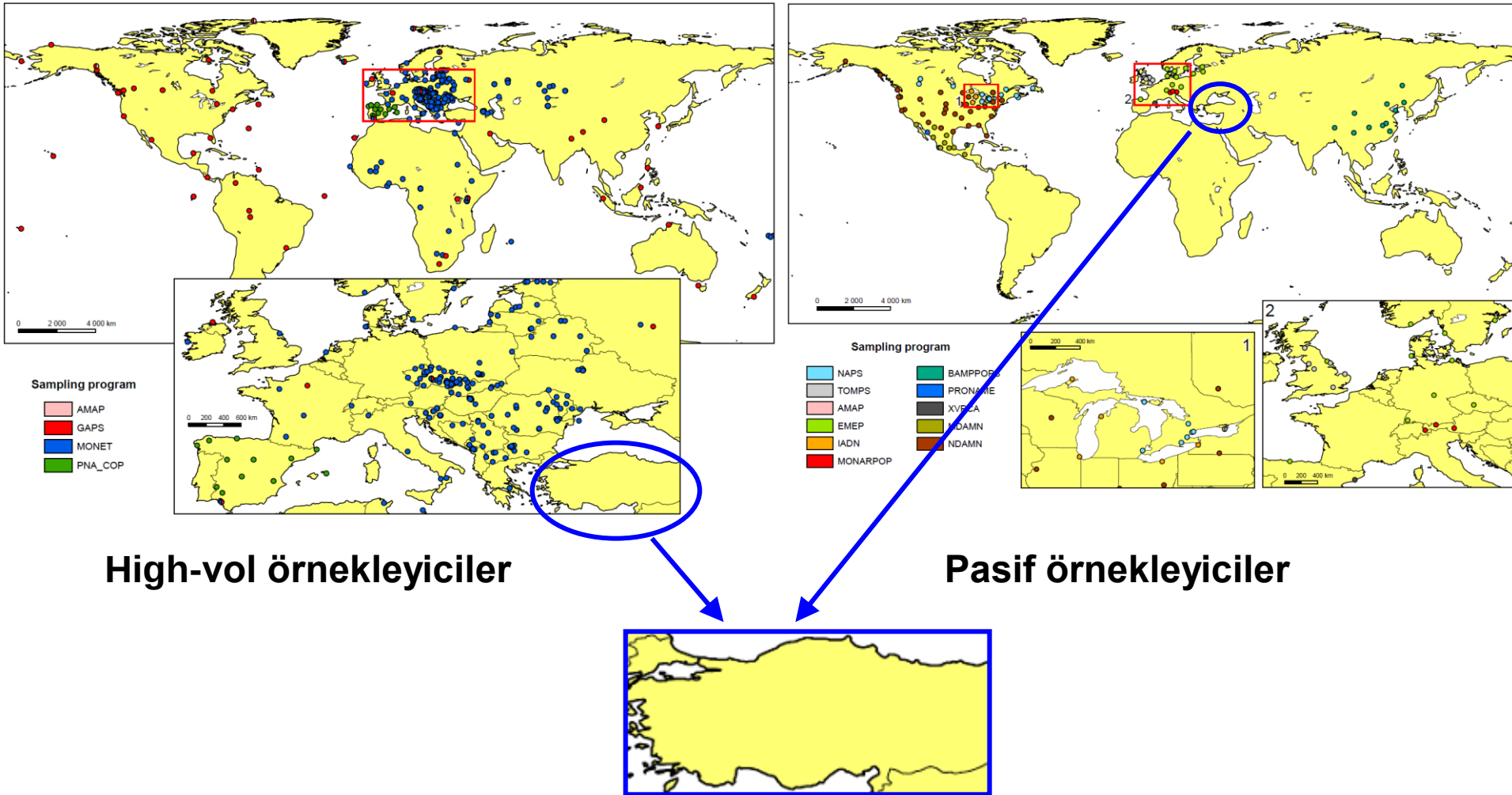
Meijer ve ark., Env. Sci. Technol. 2003

Global PCB Kirliliği

- ❖ Tüm dünyada olduğu gibi Avrupa'da da kalıcı organik kirleticilerin (POPs) atmosferde uzun mesafe sınırötesi taşınımı izlenmektedir:
 - ❖ör. Avrupa İzleme ve Deđerlendirme Programı - EMEP kapsamında uzun yıllardan bu yana çalışmalar sürdürölmektedir.
- ❖ UNEP-Global Çevre Ajansı (GEF) tarafından Avrupa'yı da içine alan modelleme çalışmalarında Türkiye'ye hava yoluyla Avrupa'dan PCBlerin taşındığı belirtilmektedir.

Dünya'da POPs İzleme Çalışmaları

Atmosferik POPs izleme istasyonları



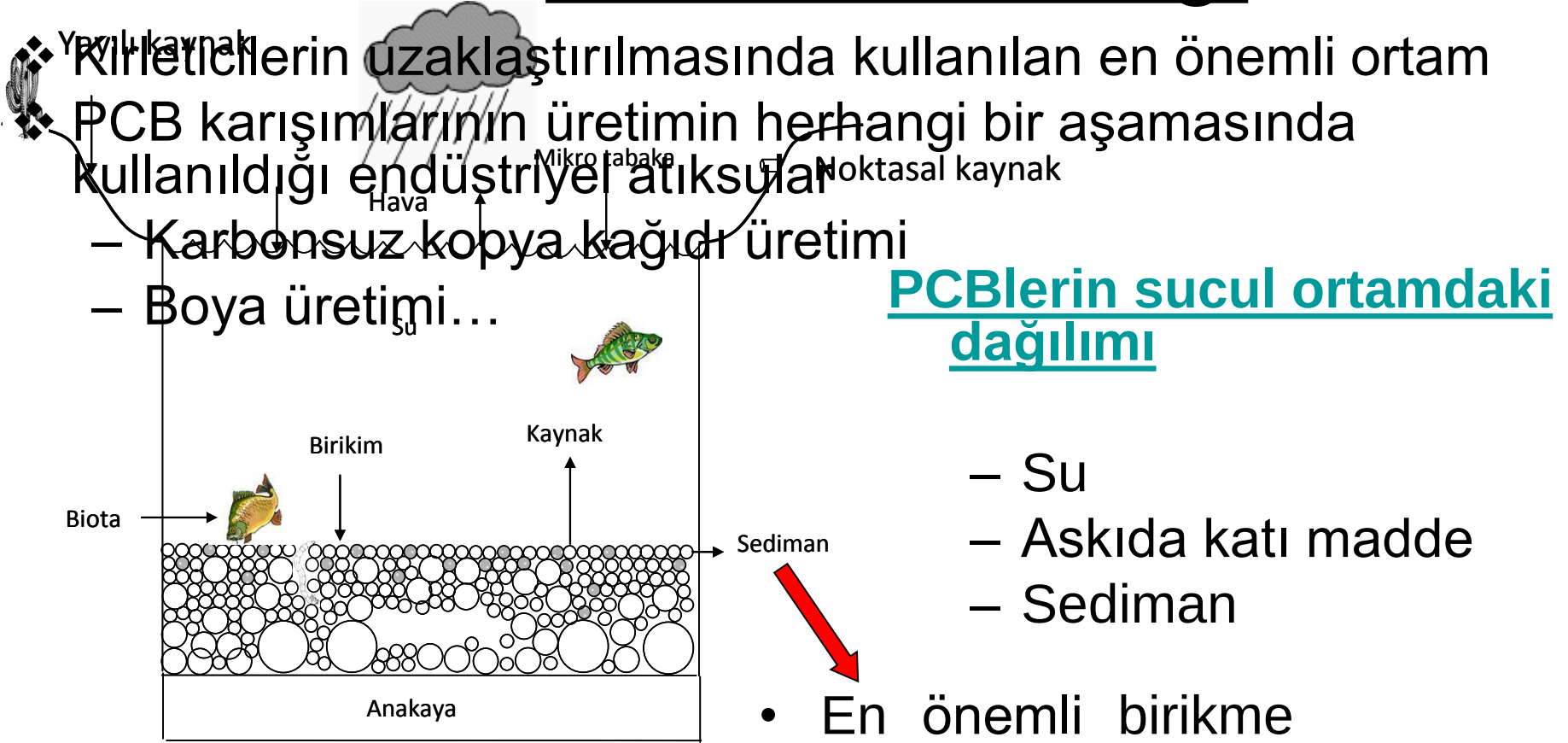
Türkiye'nin PCBler kaynaklı kirlilik durumu

- Türkiye'de PCBler kaynaklı kirlilik durumunun belirlenmesi üzerine:
 - **Uluslararası sözleşmeler dolayısıyla yapılan izleme çalışmaları**
 - Ör. UNEP Akdeniz Eylem Planı çerçevesindeki MED POL (Faz I – IV) izleme çalışmaları (1975 – 2008)
 - **Üniversite ve/veya araştırma merkezleri tarafından yapılan çevresel kirlilik ve toksikoloji çalışmaları**
 - Ör. İmamoğlu v.d. 2009'da derlenen çalışmalar
 - **Sivil Toplum Kurumları tarafından yapılan araştırmalar**
 - Ör. Greenpeace tarafından hazırlanan İzmir Aliağa gemi söküm tesisi ve İZAYDAŞ yakma fırını kaynaklı istemsiz PCB üretimine yönelik raporlar

Ülkemizdeki PCB kaynaklı toprak kirliliği çalışmaları (ng/g)

Konum	Yıl	Örnekleme	PCB		Kaynak
			Taban	Miktar	
Ankara	1997-2008	Kırsal, Endüstriyel	Σ_{Ar1260}	<D.L-464*	Yeniova, 1998 İmamoğlu vd., 2007 Demircioğlu vd., 2009
Antalya	1998	Tarımsal	Σ_{29}	0.344	Meijer vd., 2003
İzmir	2001-2006	Kırsal, Kentsel, Endüstriyel	Σ_{7-41}	0.23-805	Greenpeace, 2002 Çetin, 2007 Bozlaker, 2008
Hatay	2008	Endüstriyel	Σ_{41}	17±17	Odabaşı vd., 2010

PCB: Su Kirliliği



PCB'lerin su ortamındaki akıbeti

Ülkemizdeki PCB kaynaklı sediman kirliliği çalışmaları (ng/g)

Konum	Yıl	Örnekleme	PCB		Kaynak
			Taban	Miktar	
Mersin	1979	Kentsel kıyı	Σ_{Ar1254}	<2-4	Baştürk vd., 1980
İstanbul	1995	Kırsal	Σ_{Ar1254} Σ_{Ar1260} Σ_{13}	0.3-4.9 <0.06-1.55 0.45-4.43	Fillmann vd., 2002
Ankara	1999-2000	Kırsal, Endüstriyel	Σ_{Ar1254} Σ_{Ar1260}	TSA	Bakan vd., 2004
İzmir	2001	Endüstriyel	Σ_7	17±17	Greenpeace, 2002
İstanbul	2007	Kentsel	Σ_{18}	0.02-540	Okay vd., 2008
Akdeniz Ege	1979-...	MEDPOL	Σ_{Ar1254} Σ_{Ar1260}	TSA-513	Yemenicioğlu vd., 2003; 2004;2006 Küçüksezgin vd., 2006 Tuğrul vd., 2005; 2007;

PCB: Hava Kirliliği

- **PCB kaynakları;**
 - **Yerel/bölgesel**
 - Kirlenmiş sahalar
 - Bertarafı uygun yöntemlerle yapılmamış atıklar,
 - Uygun koşullarda saklanmayan PCB içeren ekipmanlar
 - Klorlu organiklerin uygunsuz yakılması
 - **Global taşınım**
 - UNEP-Global Çevre Ajansı tarafından yapılan modelleme çalışmalarında ülkemize Avrupa'dan PCB taşındığı belirtilmektedir

Ülkemizdeki PCB kaynaklı hava kirliliği çalışmaları (ng/m³)

Konum	Yıl	Örnekleme	PCB		Kaynak
			Taban	Miktar	
İzmir	2004-2007	Kentsel, Endüstriyel	Σ_{36-41}	0.31-3.37	Çetin vd., 2007 Odabaşı vd., 2008 Bozlaker vd., 2008
Bursa	2004-2005	Kentsel, Endüstriyel	Σ_{41}	0.02-1.6	Cindoruk vd., 2007; 2008
Bursa	2008-2009	Kentsel, yarı-kentsel	Σ_{83}	0.001-0,57	Cindoruk ve Tasdemir, 2010
Konya	2006-2007	Kentsel	Σ_6	0.11	Özcan vd., 2009

PCB'lerin BERTARAFI



PCB'lerin BERTARAFI

- Toplam üretimin %60'ı halen kullanımda
- %31'i çevreye salınmıştır
- Sadece %4'ü uygun şekilde bertaraf edilmiştir

KOK Bertarafında Uygulanacak Tekniklerin Sağlaması Gereken Temel Kriter (ICS-UNIDO, United Nations Industrial Development Organization)

“Kimyasalın bertaraf edilmesi sonrasında ortaya çıkan tüm kalıntılarda konsantrasyon sıfıra yakın olmalı)”

- Bilimsel ve mühendislik açıdan tecrübe
- Bertaraf edilecek malzemenin örneklenmesinde ve analizinde kullanılan tüm ekipmanın bertarafı
- Çok iyi tanımlanmış işletim ilkeleri
- Uygulama ve izleme ilkelerini de kapsayan detaylı şekilde hazırlanmış yönetmelik ve kanunlar

PCB: Bertaraf

- **Öncelikli yapılması gerekenler**
 - ☐ Kararlaştırma
 - ☐ Envanter çıkarılması
 - ☐ Envanter analizi
 - ☐ Strateji belirlenmesi
 - ☐ Rasyonelleştirme
 - ☐ Teknoloji seçimi
 - ☐ Uygulama

PCB: Bertaraf teknolojileri

- Geçmişte kullanılan yöntemler PCB içerikli atıkların çevreyle ilgiden uzaklaştırmaya veya azaltmak üzerine kuruludur.
- Günümüzde sürdürülebilir çevre koruma için bertaraf tür atıkların tam bertaraf teknolojileri kullanılması gerekmektedir.
- PCB içeren atıklara yönelik bertaraf teknolojilerinin asıl amacı;
 - Toksik etkisini en aza indirmek amacıyla kimyasal enerjiyle varlığını ortadan kaldırmak
 - Zararsız yan ürün oluşturabilmek

Parçalama

Yükseltgeme

Piroliz

Klorsuzlaştırma

Diğer teknolojiler

Düzenli depolama

Yüzeyi örtme

Stabilizasyon ve Vitrifikasyon

Çözücüyle yıkama

Isı ile desorpsiyon

Yüksek ısıda yakma

Süperkritik, elektrokimyasal, vs.

Yüksek ısıda H₂

Sodyum

Çözünmüş elektron

Bertaraf Teknolojileri

Saklama

Ayırma/
Konsantre etme

PCB: Yüksek Isıda Yakma

- Dünyada en yaygın kullanılan bertaraf teknolojisi
- Uygun koşullar sağlandığında %99.99'a varan parçalanma verimi
- Yakma sonrası her tür yan ürünün kontrolü yapılmalıdır;
- İzaydaş Tehlikeli Atık Yakma Tesisleri
- Çimento fırınları
 - İşletim sıkıntılarından dolayı yalnızca bazı ülkeler izin vermekte
 - Tesislerin lisans alması zorunlu
- PCB içeren atıklar Avrupa Birliği ülkelerine gönderilmekte (Dağlı, 2008)

PCB: **Klorsuzlaştırma**

Klordan arındırılmış madeni yağların veya ekipmanların tekrar kullanımı/geri dönüşümünü sağlayan teknolojiler grubu

❖ **Gaz Fazında Kimyasal İndirgeme (GFKİ)**

- PCBlerin yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında H_2 ile CH_4 , HCl ve hidrokarbonlara dönüştürülmesi

❖ **Baz Katalizörlü Parçalanma (BKP)** (en yaygın ikinci yöntem)

- PCBlerin yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında H_2 ile CH_4 , HCl ve hidrokarbonlara dönüştürülmesi
 - Kirlenmiş maddenin alkali ($NaHCO_3$, $NaOH$) ile karıştırılması
 - Sıcaklık $> 300^\circ C$ ve uygun katalizör varlığında hidrojen transferine dayalı bir yöntem (hidrojenasyon)

PCB: Otoklavlama

Özellikle trafo ve kondansatörlerin PCB'den arındırılması için kullanılan bir teknoloji

❖ Elektrik ekipmanlarının;

- Seramik, tahta gibi kısımları yakılarak
- Metal kısımları geri dönüşüme gönderilerek maliyet düşürülebilir

Dezavantaj: Yüksek miktarda PCB atığına ihtiyaç duyulması (>2000 ton)

PCB: Düzenli Depolama

- PCB içeren atıkların tehdit oluşturduğu ancak uygun mühendislik tasarım ve kontrolleriyle çevreye verilebilecek zararın en aza indirildiği yöntem
- Gelişmiş ülkelerde PCB içeren atıklar için tercih edilen bir yöntem değildir
- Evsel atıkların kabul edildiği düzenli depolama sahaları PCB içeren atıklar için uygun değildir
- Tehlikeli atıklar için özel olarak tasarlanmış düzenli depolama tesisleri kullanılmalıdır

PCB: Kontrolsüz Bertaraf

- Bilinçsiz yakılan PCB'li atıklar kendisinden daha toksik olan poliklorlu dioksinler ve furanların oluşumuna sebep olur
- Bakır ve alüminyum geri kazanımı için hurdalıklara gönderilen trafo ve kondansatörler PCB içeren madeni yağların çevreye karışmasına neden olabilir
- Mevcut evsel atık depolama tesislerinin PCB içeren atıklar için kullanılması uzun vadede su kaynaklarına ve çevreye zarar verebilir
- Her türlü kontrolsüz bertaraf seçeneği PCB ile kirlenmiş ortamlarda hacimsel veya miktarsal artışa neden olur
→ **Maliyet artması**

PCB: Uygulanmakta Olan Teknolojiler

Trafo ve kondansatör

- Yakma
- Çözücüyle yıkama ve yeniden dolum
- Vitrifikasyon
- Yüksek ısıda H_2 ile klorsuzlaştırma
- Plasma parçalama

PCB: Uygulanmakta Olan Teknolojiler

Madeni yağ

- Yakma
- Klorsuzlaştırma
 - Sodyum
 - Yüksek ısıda H_2
- Plazma
- Çözücüde konsantrasyon ve HCl'e dönüştürme
- Bir katıyla birlikte vitrifikasyon

PCB: Uygulanmakta Olan Teknolojiler

Toprak/Sediman

- Klorsuzlaştırma
 - Kimyasal süreçler (BCD, sodyum, APEG)
 - Biyolojik süreçler
- Yüzeyi örtme
- Stabilizasyon/Vitrifikasyon
- Yakma
- Termal desorpsiyon ve ek yöntemler
- Çözücüyle yıkama ve ek yöntemler
- Kimyasal yükseltgeme
- Düzenli depolama

Yaklaşık Maliyet

Atık tipine ve kullanılan teknolojiye bağlı (UNEP, 2004)

PCB içeren/kirlenmiş atık türü	Maliyet (\$/ton)
Madeni yağlar	30-3700
Metalik ekipman	620-3870
Metalik olmayan ekipman	370-3870
Trafolar	175-3000
Kondansatörler	960-2300
Katı madde	310-1850
Toprak/Sediman/Çamur	120-1850

Bertaraf Teknolojilerinin Değerlendirilmesi

- Minimal arındırma veya karakterizasyonu da kapsayacak şekilde çok farklı içerikteki atıkların arıtılabilmesi
- İkincil atık akış konsantrasyonları birincil atık akış konsantrasyonlarından düşük olmalı ve toksik yan ürünler içermemeli
- Organik kirleticiler tamamen mineralize edilmeli
- Ortaya çıkan gazlar ve ikincil atıklar toksik karakterde olmamalı
- Maliyet
- Risk

PCB: Bertaraf Teknolojileri

- PCB içeren atık türlerinin belirlenmesi teknoloji seçiminde önemli rol oynamaktadır
- Tek bir bertaraf teknolojisi tüm atık türleri için ekonomik olmayabilir
- Envanter çalışmasıyla ülkemiz koşullarına yönelik bertaraf teknolojileri belirlenmelidir

Sonuç:

- Gerek üretimini yapan ve kullanan başka ülkelerden sınırötesi taşınım, gerekse de ithalat sonrası ülke içinde kullanımı göz önüne alındığında Türkiye’de PCB kirliliğinin belirlenmesine yönelik çalışmaların detaylandırılması ve arttırılması gerekmektedir.

1

**PCB içeren ekipmanların
envanteri ve bertarafı**

2

**Kirlenmiş sahaların belirlenmesi
ve iyileştirilmesi**



Türkiye Çevre
Koruma Vakfı



TEŞEKKÜRLER...



24-26 NİSAN 2012

Yrd. Doç. Dr. Perihan B. Kurt-Karakuş

Bahçeşehir Üniversitesi

Çevre Mühendisliği Bölümü