

## ALIAĞA AĞIR SANAYİ BÖLGESİNDE ORGANOKLORLU PESTİSİTLER (OCP'ler) ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Ayşe BOZLAKER<sup>(\*)</sup>, Aysen MÜEZZİNOĞLU, Mustafa ODABAŞI

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Buca/İzmir

### ÖZET

Aliağa ağır sanayi bölgesinde Horozgediği köyüne yakın bir noktadan alınan dış hava, kuru çökme ve toprak örneklerindeki organoklorlu pestisit (OCP) seviyeleri, mevsimsel olarak incelenmiştir. Yaz ve kış periyotlarında dış havada ölçülen en yüksek toplam (gaz+partikül) OCP konsantrasyonları sırasıyla endosulfan ve chlorpyrifos'a aittir. Ayrıca, topraktaki OCP seviyelerini ve olası kaynaklarını belirlemek amacıyla 48 farklı noktadan toprak örnekleri alınmıştır. Toprak örneklerinde ölçülen OCP konsantrasyonları geniş bir aralıkta değişmekte olup, en yüksek konsantrasyonlar genellikle *p,p'*-DDT ve türevlerine aittir. Horozgediği örnekleme noktasında, dış hava-toprak arakesitindeki net gaz akısı hesaplanmış ve chlordan grubundaki tüm OCP'ler ve *p,p'*-DDT'nin yaz mevsiminde;  $\alpha$ -CHL,  $\gamma$ -CHL, *t*-nonachlor, endosulfan sulfate, ve *p,p'*-DDT'nin ise kış mevsiminde toprak yüzeyinden buharlaşma eğiliminde olduğu görülmüştür. OCP'lerin hava ile toprak arasındaki taşınımaları tüm olası mekanizmalar için önemli ise de, toprakta absorpsiyonun daha baskın olduğu görülmüştür. Bunu, kuru ve yağ çökme izlemektedir. Mekanizmaların önemleri mevsimsel olarak incelenmiş ve yaz döneminde dış havadaki OCP artışının nedenleri değerlendirilmiştir.

### ABSTRACT

Seasonal variation of organochlorine pesticides (OCPs) in ambient air, dry deposition, and soil samples were investigated at a sampling site close to Horozgediği village in Aliaga heavy industrial region. Endosulfan and chlorpyrifos had the highest total (gas+particulate) concentrations in air for the summer and winter periods, respectively. Soil OCP concentrations measured at 48 different sites showed a large variation. The highest levels were generally found for *p,p'*-DDT and its derivatives. In Horozgediği sampling site, calculated soil-air net gas fluxes indicated that OCPs tending to volatilize were chlordan related compounds and *p,p'*-DDT in summer, and  $\alpha$ -CHL,  $\gamma$ -CHL, *t*-nonachlor, endosulfan sulfate, and *p,p'*-DDT in winter. Dry deposition and recently measured wet deposition fluxes were used to estimate the relative importance of different mechanisms (i.e., dry deposition, wet deposition, gas absorption, and volatilization) to the local soil pollutant inventory. Although all mechanisms were comparable for individual pesticides, their input was generally dominated by gas absorption, followed by dry and wet deposition. Importance of these mechanisms in different seasons, and the reasons for increasing summertime atmospheric OCP levels was investigated.

### ANAHTAR SÖZCÜKLER

Organoklorlu Pestisitler (OCP'ler), Dış Hava Konsantrasyonları, Kuru Çökme, Çökme Hızı, Toprak-Hava Arakesitinde Taşınım.

\* aysebozlaker@yahoo.com

## GİRİŞ

Organoklorlu pestisitler (OCP'ler) genellikle böcek öldürücü tarım ilacı (insektisit) olarak kullanılmaktadır. Türkiye'de geçmişte ruhsatlı olarak kullanılan pek çok pestisit (örneğin aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, HCHs ve lindane) kullanımı, imali ve ithali çevreye ve insan sağlığına verdikleri zararlar sebebiyle yasaklanmıştır (Acara vd., 2006). Bununla birlikte illegal uygulamalara, bazı endüstriyel kaynaklardan yayılan emisyonlara ve uzun süre bozulmadan kalabilmelerine bağlı olarak yasaklanan OCP'lerin bir kısmına su, toprak, dış hava gibi doğal ortamlarda halen rastlanılmaktadır. Kullanımda olan veya kullanımı kısıtlanan/yasaklanan OCP'ler, tarımsal uygulamalar, önceden kirletilen doğal yüzeylerde meydana gelen buharlaşmalar, toprak partiküllerine tutunan pestisitlerin rüzgarın etkisiyle tekrar havaya karışmaları gibi yollarla atmosfere yayılabilirler (Bidleman, 1999).

Atmosferde bulunan OCP'ler dispersiyonla seyreltilirler, başka bileşiklere dönüşebilirler, uzun mesafeli taşınım ile sürüklenirler veya çeşitli mekanizmalarla atmosferden toprak ve su gibi çevresel ortamlara taşınabilirler (Bidleman, 1999). Atmosferden taşınım mekanizmaları, hava-toprak/su/bitki arakesitinde taşınım (gaz absorpsiyonu ve buharlaşma), kuru çökme ve yağ çökme (yağışlar) şeklinde sıralanabilir (Hipplein ve McLachlan, 2000).

Bu çalışmada, Aliğa ağır sanayi bölgesinde, toprak ve hava ortamları arasında OCP'lerin taşınımını etkileyen mekanizmalar incelenmiştir. Bu amaçla, OCP'lere ait dış hava ve toprak konsantrasyonları, kuru çökme akıları ve hava-toprak arakesitindeki net gaz akısının büyüklüğü ve yönü araştırılmıştır. Ayrıca, Aliğa genelinde 48 farklı noktadan alınan toprak örneklerinde ölçülen OCP seviyeleri kullanılarak, bu bölgedeki olası OCP kaynaklarını belirleyebilmek amacıyla kirlilik dağılım haritaları çıkarılmıştır.

## MATERYAL VE METOD

### Örnek Toplama

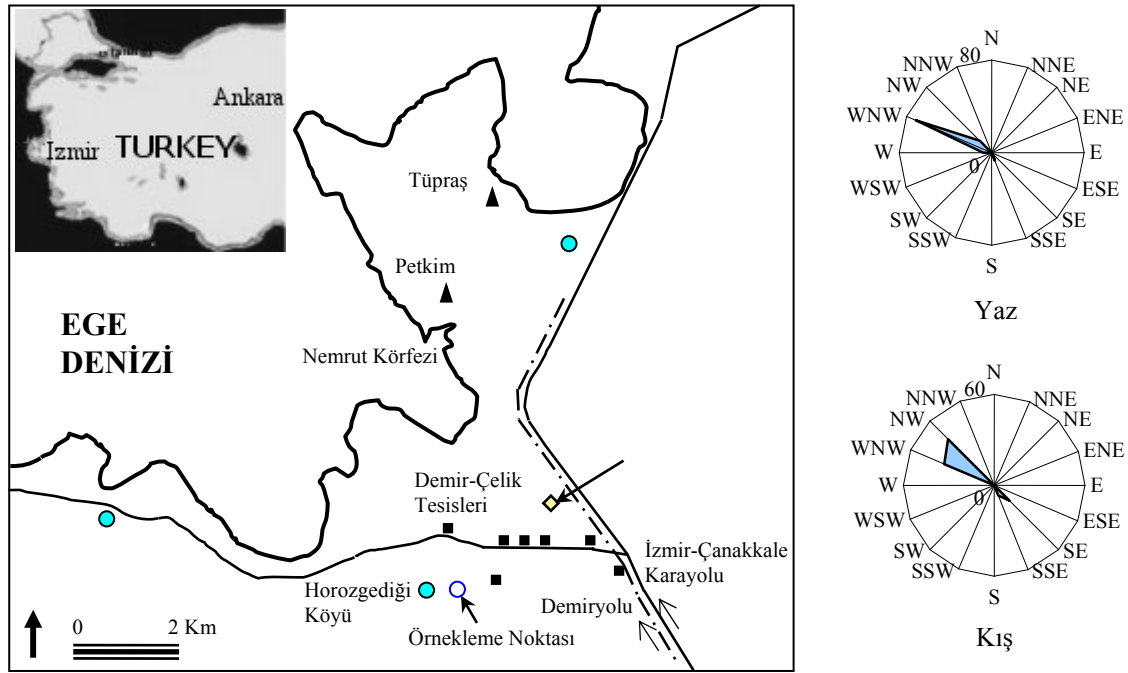
Örnekleme, Aliğa ilçe merkezine yaklaşık 5 km, İzmir şehir merkezine ise yaklaşık 50 km mesafede bulunan Aliğa ağır sanayi bölgesinde, Horozgediği köyüne yakın bir noktada gerçekleştirilmiştir. Bu nokta etrafında bulunan önemli kirletici kaynaklardan bazıları petrol rafinerisi, petrokimya tesisleri, doğal gazlı termik santral, kimyasal gübre fabrikası, atık metallerin sınıflandırıldığı, depolandığı, parçalandığı ve işlendiği demir-çelik tesisleri, gemi söküm tesisleri, tarımsal alanlar ve yerleşim alanlarıdır (Şekil 1).

Dış hava ve kuru çökme örnekleri, 2-17 Ağustos 2004 ve 20 Mart-5 Nisan 2005 tarihleri arasında, eşzamanlı olarak toplanmıştır. Örnekleme yağışsız günlerde gerçekleştirilmiş olup, tüm dış hava ve kuru çökme örnekleri için örnekleme süresi 24 saattir. Meteorolojik veriler, örnekleme noktasında bulunan bir meteoroloji istasyonundan alınmıştır. Yaz ve kış periyotları boyunca ölçülen ortalama hava sıcaklıkları sırasıyla 24°C ve 9°C'dir. Ölçülen günlük ortalama rüzgar hızları yaz ve kış periyotları boyunca sırasıyla 1,5-5,5 ve 1,7-9,4 m s<sup>-1</sup> aralığındadır. Örnekleme periyotları boyunca, güney doğudan (SE) esen rüzgarların hakim olduğu 4 gün dışında, genellikle kuzeyli rüzgarlar (WNW, NW) hakim olmuştur (Şekil 1).

Dış havada gaz ve partikül fazlardaki OCP konsantrasyonlarını ölçmek amacıyla yüksek hacimli hava örnekleycisi (Model GPS-11, Thermo-Andersen Inc.) kullanılmıştır. Partiküller, 10,5 cm çapında kuvars filtreler üzerinde toplanırken, gaz fazdaki bileşikler iki adet poliüretan köpük (PUF) arasına yerleştirilen XAD-2 reçineden oluşan bir kartuşta

toplanmıştır. Hi-Vol örnekleyicisinin yaz ve kış dönemlerine ait çektiği günlük ortalama hava hacimleri sırasıyla  $257 \pm 22$  ve  $309 \pm 21$  m<sup>3</sup>'tür.

Partikül fazdaki OCP'lerin kuru çökeltme akıları, düz yüzeyli çökeltim plakaları (22x7,5 cm) kullanılarak ölçülmüştür. Partikül maddelerin yüzeyinde tutunacağı cam elyaf filtreler, bu plakaların üzerine selüloz asetat şeritler yardımıyla yerleştirilmiştir. Kullanılan her bir filtrenin çökeltme yüzey alanı 5,5x12,5 cm'dir. Bir günlük örnekleme için 5'er adet plaka ve filtre kullanılmış olup, toplam çökeltme alanı 344 cm<sup>2</sup>'dir.



**Şekil 1.** Çalışma alanının genel görünüşü ( : demir-çelik tesisleri, : yerleşim alanları). Rüzgar gülleri, örnekleme periyotları boyunca ölçülen hakim rüzgar yönlerinin tekrarlanma sıklıklarını (%) göstermektedir.

Olası organik kirlilikleri gidermek amacıyla, örnekleme öncesinde kuvars ve cam elyaf filtreler bir gece boyunca 450°C'deki bir fırında yakılmıştır. PUF kartuşlar, 24 saat süreyle diklorometan (DCM):petrol eteri (PE) karışımı (20:80) kullanılarak Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Temizlenen kartuşlar 70°C'deki bir fırında kurutulduktan sonra, kapakları Teflon kaplı cam kavanozlar içerisine yerleştirilmiştir. Fırından çıkarılan filtreler ve kartuşlar, desikatörde bekletilerek oda sıcaklığına getirilmiştir. Örnekleme sonrasında, kullanılan tüm PUF kartuşlar, kuvars ve cam elyaf filtreler kendi saklama kapları içerisinde, -20°C'deki bir soğutucuda saklanmıştır.

Dış hava örnekleme noktası etrafından, örnekleme periyotları boyunca 7 adet ( $n=4$  yaz,  $n=3$  kış) toprak örneği alınmıştır. Ayrıca, Mart 2006 tarihinde, Aliğa çalışma bölgesi genelinde 48 farklı noktadan da toprak örnekleri alınmıştır. Örnekleme, toprak yüzeyinden (ilk 5 cm) yaklaşık 0,5-1 kg toprak alınarak gerçekleştirilmiştir. İçerisindeki kaba bitki ve taş parçacıkları temizlendikten sonra alüminyum folyoya sarılan toprak örnekleri, hava geçirmez plastik poşetler içerisinde, derin dondurucuda saklanmıştır.

### **Örnek Hazırlama ve Analiz**

Toplanan dış hava ve kuru çökeltme örneklerinin herbiri için 24 saat süreyle, DCM:PE (20:80) karışımı kullanılarak Soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraksiyonun ardından, çözelti miktarını azaltmak ve örneği hekzan içine almak amacıyla döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Saf azot gazı akışıyla hacmi 2 ml'ye indirilen örnek, 3 g silisik asit (%2 su ile deaktive edilmiş) ve 2 g alümina (%6 su ile deaktive edilmiş) içeren bir kolondan geçirilmiştir. Kolon, önce 20 ml DCM, ardından 20 ml PE ile yıkanmıştır. Bu işlemlerden sonra temizleme kolonundan geçirilen örnekler 20 mL PE ve 20 mL DCM kullanılarak iki fraksiyona ayrılmıştır (Fraksiyon 1-*p,p'*-DDE, heptachlor ve aldrin'i, Fraksiyon 2-OCP'lerin büyük bölümü içermektedir). Örnekler daha sonra yoğunlaştırma (1 mL) ve solvent değiştirme (son faz hekzan olmak üzere) işlemlerine tabi tutularak analize hazır hale getirilmiştir.

Toprak örnekleri, içerisindeki kaba partikülleri ve yabancı maddeleri gidermek amacıyla 0,5 mm elekten geçirilmiştir. OCP analizi için 15 g toprak örneği, 50 ml aseton:hekzan (1:1) karışımı içerisinde bir gece bekletildikten sonra, 30 dak süreyle ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Örnek hacminin azaltılması ve fraksiyonlarına ayrılması işlemleri, dış hava ve kuru çökeltme örneklerine uygulanan prosedürle aynıdır. Toprak örneklerinde su ve organik madde tayini için uygulanan prosedürler literatürde verilmiştir (Bozlaker vd., 2008a; 2008b).

Ekstrakte edilen tüm örneklere, analiz öncesinde internal standart (BDE-77, 3,3',4,4'-tetrabromodiphenyl ether) ilave edilmiştir. OCP analizleri için, kütle seçici detektöre (Agilent 5973 inert MSD) sahip gaz kromatografi cihazı (GC, Agilent 6890N) kullanılmıştır. *p,p'*-DDE hariç tüm OCP'ler negatif kimyasal iyonizasyon yöntemi kullanılarak ve seçilmiş iyon izleme modunda analizlenmişlerdir. OCP analizinde kullanılan kapiler kromatografi kolonu HP5-ms (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm)'dir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta helyum (1,0 ml dak<sup>-1</sup> sabit akış hızı ile), iyonizasyon gazı olarak da metan kullanılmıştır. Enjeksiyon bloku, iyon kaynağı ve quadropole sıcaklıkları sırasıyla 250, 150 ve 150°C'dir. Başlangıçta fırın sıcaklığı 50°C de 1 dak bekletilmiş, dakikada 25°C'lik artışla 100°C'ye, dakikada 5°C'lik artışla 260°C'ye, dakikada 10°C'lik artışla 300°C'ye gelmiş ve bu sıcaklıkta 2 dak bekletilmiştir. *p,p'*-DDE analizleri yalnızca Aliğa genelindeki 48 farklı noktadan alınan toprak örnekleri için yapılmıştır. *p,p'*-DDE analizleri, diğer OCP'lerle aynı GC/MS koşullarında gerçekleştirilmiş olup (tek fark iyon kaynağının 230°C'de olmasıdır), cihaz elektron etkisiyle iyonlaştırma modunda çalıştırılmıştır. OCP bileşikleri çıkış zamanlarına, hedef ve doğrulama iyonları (ve oranlarına) göre tanımlanmış, miktarları ise internal standart kalibrasyon prosedürü kullanılarak hesaplanmıştır.

### **Kalite Kontrol**

Analitik yöntemin kalite kontrolünü yapmak amacıyla, çalışılan OCP'lerin geri kazanım verimleri (%) ayrıca belirlenmiştir. Bunun için 6 adet çözelti hazırlanmış ve yapılan analizler sonucunda OCP bileşiklerinin geri kazanım verimlerinin genellikle %70'in üzerinde olduğu (genel ortalama±SS, %85±21) görülmüştür (Odabaşı vd., 2008). Bu sebeple, örneklerde ölçülen OCP miktarlarında geri kazanım ile ilgili bir düzetme yapılmamıştır.

Örnekleme ve analize hazırlama aşamasında oluşabilecek kontaminasyonları belirlemek için şahit örnekler (blank) (temiz PUF kartuşları, Hi-Vol filtreleri ve kuru çökeltme filtreleri, her biri için 4'er adet) analizlenmiştir. Toprak örneklerinde, örnek hazırlama prosedüründen gelen OCP miktarlarını belirlemek amacıyla solvent blankleri (*n*=4) analizlenmiştir. Çalışılan OCP'lerin bir çoğuna blanklerde rastlanılmamıştır. Ölçülen en yüksek miktarlar chlorpyrifos'a ait olup, ortalama değerleri PUF kartuşları, Hi-Vol filtreleri, kuru çökeltme

filtreleri ve toprak için sırasıyla 0,90±0,12, 0,67±0,08, 0,33±0,21 ve 0,66±0,13 ng'dır. PUF kartuşlar, Hi-Vol filtreleri, kuru çökeltme filtreleri ve toprak örneklerinde ölçülen ortalama blank miktarları, çalışılan tüm OCP'ler için, örneklerde bulunan miktarların sırasıyla %4±7, %12±15, %16±19 ve %7±13'ü kadardır.

1 µl enjeksiyon için ölçülebilen OCP miktarları 0,02 (*c*-nonachlor) ve 0,35 pg (*p,p'*-DDT) aralığındadır. Blanklerde bulunamayan OCP bileşikleri için enstrümantel tespit limitleri (IDL) kullanılmıştır. Analitik metodun tespit limitleri (LOD, ng) ise, her bir OCP bileşiğinin blanklerde ölçülen değerlerinin aritmetik ortalamalarına, standart sapmalarının 3 katı ilave edilerek hesaplanmıştır. OCP bileşiklerinin örneklerde ölçülen miktarları genellikle LOD değerlerinin üzerindedir. LOD değerini geçen örnek miktarlarından, blanklerde ölçülen miktarların ortalamaları çıkarılarak düzeltme yapılmıştır.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### Dış Hava Konsantrasyonları

Çalışılan OCP'ler arasında dieldrin, endrin, endrin aldehyde, endrin ketone ve methoxychlor'a hiçbir dış hava örneğinde (*n*=28) rastlanmamıştır. Dış havada ölçülen en yüksek toplam konsantrasyonlar (gaz+partikül) sırasıyla, yaz periyodu için endosulfan-I, endosulfan-II ve chlorpyrifos'a; kış periyodu için chlorpyrifos,  $\alpha$ -HCH ve endosulfan-I'e aittir (Tablo 1). Endosulfan ve chlorpyrifos'un dış havada yüksek seviyelerde ölçülmesinin nedeni, günümüzde Türkiye'de kullanılmalarıyla ilişkili olabilir. Benzer şekilde, Odabaşı ve arkadaşları (2008) ve Sofuoğlu ve arkadaşları (2004) tarafından, İzmir havasında ölçülen OCP'ler arasında en yüksek seviyelerin chlorpyrifos ve endosulfan'a ait olduğu rapor edilmiştir.

Bu çalışmada ölçülen dış hava konsantrasyonları, Tablo 1'de literatürde verilen değerlerle karşılaştırılmaktadır. Almanya'da kırsal bir alanda (Wenzel vd., 2006) ve ABD'nde kırsal/ormanlık alanda (Gioia vd., 2005) ölçülen OCP seviyelerinin, bu çalışmada ölçülen seviyelerin genellikle altında olduğu görülmektedir. Odabaşı ve arkadaşları (2008) tarafından İzmir'de kırsal/kentsel bir alanda, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD ve HCH'nin  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  isomerleri dışında çalışılan diğer OCP'ler için, bu çalışmada elde edilenlerden genellikle daha yüksek dış hava konsantrasyonları bulunmuştur. İzmir'de Dokuz Eylül Üniversitesi, Kaynaklar kampüsünde yapılan ölçümlerde ise, bu çalışmada yaz periyodunda daha yüksek seviyelerde ölçülen endosulfan-I, endosulfan-II, *p,p'*-DDT ve *p,p'*-DDD dışındaki OCP'ler için genellikle daha yüksek konsantrasyonlar bulunmuştur (Sofuoğlu vd., 2004).

OCP bileşiklerinin yaz periyodunda ölçülen toplam (partikül+gaz) dış hava konsantrasyonları, kış periyodunda ölçülenlere oranla daha yüksek olup, toplam konsantrasyonların yaz/kış oranları 1,1 (chlorpyrifos) ve 93 (endosulfan-I) aralığında değişmektedir. Yaz mevsiminde dış havada artan OCP seviyelerinin nedenleri, kullanımda olan pestisitlerin bu mevsimde artan yerel/bölgesel uygulamalarına ve pestisitlerin sıcaklıkla doğru orantılı olarak artan buharlaşma miktarlarına bağlı olabilir. Yaz mevsiminde artan dış hava OCP konsantrasyonları Cortes ve arkadaşları (1999), Gioia ve arkadaşları (2005), Halsall ve arkadaşları (1998), Harrad ve Mao (2004), Lee ve arkadaşları (2000) ve Odabası ve arkadaşları (2008) tarafından da rapor edilmiştir.

## Kuru Çökeltme Akıları ve Çökeltme Hızları

Çalışılan OCP'ler arasında ölçülen en yüksek kuru çökeltme akıları ( $F_d$ ), sırasıyla yaz periyodu için endosulfan-I, endosulfan-II ve chlorpyrifos'a; kış periyodu için chlorpyrifos,  $p,p'$ -DDT ve endosulfan-I'e aittir (Tablo 2).

**Tablo 1.** Dış havada ölçülen OCP konsantrasyonları ( $\text{pg m}^{-3}$ , ortalama veya ortalama $\pm$ SS).

OCPs <sup>#</sup>	Aliğa (Bu çalışma)		İzmir <sup>a</sup>		Almanya <sup>b</sup>		Meksika <sup>c</sup>	ABD <sup>d</sup>			İzmir <sup>e</sup>	ABD <sup>f</sup>
	Yaz (n=14)	Kış (n=14)	Yaz	Kış	Yaz-Sonbahar		Yıllık	Yıllık			İlkbahar	Yıllık
	T		GF	GF	GF	T	T	GF	GF	GF	T	GF
$\alpha$ -HCH	106 $\pm$ 43	41 $\pm$ 32	62	43	111	20	27	96	84	55	111	79
$\beta$ -HCH	14 $\pm$ 9,1	9,4 $\pm$ 5,2	te	te	130	28					320	4,1
$\gamma$ -HCH	49 $\pm$ 16	13 $\pm$ 6,4	28	88	3900	121	76	158	65	48	117	135
$\delta$ -HCH	2,8 $\pm$ 1,9	te	te	te	29	19					38	47
CHLPYR	143 $\pm$ 181	121 $\pm$ 160	864	1154							391	
HEP EPOX	6,0 $\pm$ 3,0	2,2 $\pm$ 2,2	9	91			18	45	19	14	34	13
$\alpha$ -CHL	3,0 $\pm$ 1,4	0,6 $\pm$ 0,2	2	6			42	518*	474*	127*		30
$\gamma$ -CHL	1,7 $\pm$ 0,6	0,6 $\pm$ 0,3	0,8	9			56				158	38
<i>c</i> -NONA	0,2 $\pm$ 0,05	te	0,4	0,2			2					4,2
<i>t</i> -NONA	1,3 $\pm$ 0,4	0,4 $\pm$ 0,2	0,2	1,4			35				50	26
ESLF I	2152 $\pm$ 2974	21 $\pm$ 11	4474	80			367	102	168	59	171***	
ESLF II	300 $\pm$ 351	5,6 $\pm$ 3,9	879	11				1,8	10	10	20	
ESLF SUL	17 $\pm$ 16	1,3 $\pm$ 0,9	28	3							369	
$p,p'$ -DDT	58 $\pm$ 16	11 $\pm$ 4,6	5	8	21	0,8	395	133**	237**	31**	29	7,6
$p,p'$ -DDD	19 $\pm$ 4,7	3,3 $\pm$ 1,5	te	te	3,5	0,3	28				5	2,1

<sup>#</sup>  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Hexachlorocyclohexane isomerleri ( $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -HCH), chlorpyrifos (CHLPYR), heptachlor epoxide (HEP EPOX),  $\alpha$ -chlordane ( $\alpha$ -CHL),  $\gamma$ -chlordane ( $\gamma$ -CHL), *cis*-nonachlor (*c*-NONA), *trans*-nonachlor (*t*-NONA), endosulfan-I (ESLF-I), endosulfan-II (ESLF-II), endosulfan sulfate (ESLF SUL), dichlorodiphenyl trichloroethane ( $p,p'$ -DDT), tetrachlorodiphenylethane ( $p,p'$ -DDD)

GF: Gaz fazı, T: Toplam (gaz+partikül), te: Tespit edilemedi, \*  $\Sigma$ chlordane'ler, \*\*  $\Sigma$ DDT'ler (DDT'ye ait 2 izomerin ve türevlerinin toplamı-6 bileşik), \*\*\*  $\alpha$ -CHL+ESLF-I.

<sup>a</sup> Odabaşı vd., 2008 (kıyusal/kentsel alan), <sup>b</sup> Wenzel vd., 2006 (sırasıyla endüstriyel ve kırsal alanlar), <sup>c</sup> Alegria vd., 2006 (yerleşim/tarımsal alan), <sup>d</sup> Gioia vd., 2005 (sırasıyla kentsel/endüstriyel, varoş, ve kırsal/ormanlık alanlar), <sup>e</sup> Sofuoğlu vd., 2004 (kampüs), <sup>f</sup> Park vd., 2001 (kıyusal alan).

Yaz periyodunda ölçülen  $F_d$  değerleri, kış periyodunda ölçülenlere oranla genellikle daha yüksek olup, yaz/kış oranları 0,4 (chlorpyrifos) ve 32 (endosulfan-I) aralığında değişmektedir. Benzer şekilde, yaz periyodunda dış havada ölçülen partikül fazındaki OCP (chlorpyrifos hariç) seviyeleri, kış periyodunda ölçülenlere kıyasla daha yüksektir.

Odabaşı vd. (2008) tarafından, İzmir'de kıyusal/kentsel bir alanda yürütülen bir çalışmada, İzmir'in başka bölgelerinde elde edilen çökeltme hızları ve ölçülen partikül faz konsantrasyonları kullanılarak, kuru çökeltme akıları belirlenmiştir. Bulunan  $F_d$  değerleri 0,6 (*cis*-nonachlor) ve 388 (chlorpyrifos)  $\text{ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$  aralığında olup, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla paralel olarak en yüksek  $F_d$  değerleri Türkiye'de kullanımda olan chlorpyrifos ve endosulfan için tespit edilmiştir.

**Tablo 2.** Partikül fazındaki OCP bileşiklerinin kuru çökme akıları ( $F_d$ ) ve çökeltim hızları ( $V_d$ ) (Ort±SS).

OCP'ler	$F_d$ (ng m <sup>-2</sup> gün <sup>-1</sup> )		$V_d$ (cm s <sup>-1</sup> )
	Yaz (n=14)	Kış (n=14)	Genel Ortalama (n=28)
$\alpha$ -HCH	6,3±3,5	7,7±6,0	5,8±5,8
$\gamma$ -HCH	9,7±6,9	6,9±3,9	4,8±3,1
CHLPYR	47±57	110±157	5,4±4,5
HEP EPOX	14±14	9,5±9,3	4,6±1,4
$\alpha$ -CHL	2,3±1,5	0,6±0,2	10±3,3
$\gamma$ -CHL	1,7±3,3	0,7±0,5	8,1±5,3
<i>t</i> -NONA	1,1±1,2	0,3±0,3	11±5,1
ESLF-I	503±455	16±13	8,2±5,3
ESLF-II	138±133	6,5±7,6	4,4±3,9
ESLF SUL	13±10	1,6±1,1	2,8±1,6
<i>p,p'</i> -DDT	31±52	23±41	3,3±2,5
<i>p,p'</i> -DDD	8,4±12	4,4±1,2	4,6±3,0
$\Sigma$ OCP'ler			4,9±4,1

Partikül fazındaki OCP'lerin her iki mevsimde ölçülen kuru çökme akıları ve dış hava konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar, istatistiksel olarak anlamlıdır ( $r^2=0,63$ ,  $p<0,01$ ,  $n=210$ ). Partikül fazındaki OCP'lerin çökme hızları ( $V_d$ ), bu bileşiklere ait kuru çökme akıları ( $F_d$ ) ve dış havada ölçülen partikül faz konsantrasyonları ( $C_p$ ) kullanılarak hesaplanmıştır ( $V_d = F_d/C_p$ ) (Tablo 2). Her bir OCP bileşiği için hesaplanan ortalama  $V_d$  değerleri, yaz periyodu için 2,3±1,4 ( $\alpha$ -HCH) ve 11±5,1 (*t*-nonachlor) cm s<sup>-1</sup>, kış periyodu için 1,6±1,0 (endosulfan-II) ve 13±4,7 ( $\alpha$ -HCH) cm s<sup>-1</sup> aralığındadır. Çalışılan tüm OCP'lerin yaz ve kış dönemlerine ait  $V_d$  değerlerinin genel ortalamaları ise sırasıyla 4,6±3,6 ve 5,3±4,6 cm s<sup>-1</sup> şeklindedir. Yaz ve kış periyotlarında elde edilen  $V_d$  değerlerinin ortalaması 2,8±1,6 (endosulfan sulfate) ile 11±5,1 (*t*-nonachlor) cm s<sup>-1</sup> aralığında değişirken, çalışılan tüm OCP'ler için bu değer 4,9±4,1 cm s<sup>-1</sup>'dir (Tablo 2). Çökme hızlarında görülen mevsimsel farklılıklar, her iki mevsime ait meteorolojik koşulların ve partikül büyüklüklerinin farklılıklarından kaynaklanabilir.

OCP'ler hariç bazı kalıcı toksik organik kirleticilerin (POP'lar) çökme hızları günümüze dek yaygın olarak çalışılmıştır. Benzer deneysel yöntemler kullanılarak elde edilen ve genel ortalama olarak verilen  $V_d$  değerleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) için 0,4-6,7 cm s<sup>-1</sup> (Bozlaker vd., 2008; Tasdemir ve Esen, 2007; Vardar vd., 2002; Odabasi vd., 1999; Franz vd., 1998) ve poliklorlu bifeniller (PCB'ler) için 0,7-7,2 cm s<sup>-1</sup> (Bozlaker vd., 2008; Cindoruk ve Tasdemir 2007; Tasdemir ve Holsen, 2005; Tasdemir vd., 2004; Franz vd., 1998) aralığındadır. Bu çalışmada OCP'ler için hesaplanan genel ortalama (4,9±4,1 cm s<sup>-1</sup>), diğer POP'lar için rapor edilen değerlerle kıyaslanabilir bir değerdir.

### Toprakta OCP Konsantrasyonları

*p,p'*-DDE analizleri yalnızca Aliğa genelinde 48 farklı noktadan alınan toprak örnekleri için yapılmıştır. Toprak örneklerinde ( $n=48$ ) ölçülen aynı gruba ait pestisitlerin toplam konsantrasyonları ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ , kuru ağırlık)  $\Sigma$ DDX (*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE) için 0,3-4157,  $\Sigma$ endosulfan'lar (endosulfan-I, endosulfan-II, endosulfan sulfate) için 0,09-26,  $\Sigma$ chlordan'ler (heptachlorepoide,  $\alpha$ -CHL,  $\gamma$ -CHL, *trans*-nonachlor, *cis*-nonachlor) için 0,008-35, chlorpyrifos için t.e.-6,8 ve  $\Sigma$ HCH'lar ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  isomerleri) için 0,007-2,3 aralığındadır (Şekil 2). Farklı noktalarda OCP seviyelerinin fazla değişken olması, bu

pestisitlerin kullanımlarındaki, bozunma sürelerindeki, toprağın sahip olduğu özelliklerdeki ya da diğer çevresel etkenlerdeki (kirletici kaynağa uzaklık, arazi kullanım şekli, rüzgar yönü ve hızı) farklılıklardan kaynaklanabilir. Çalışılan OCP'ler arasında toprakta ölçülen en yüksek seviyeler genellikle DDT ve türevlerine aittir. Türkiye'de DDT kullanımı 1978'de kısıtlanmış ve 1985'de yasaklanmıştır (Acara vd., 2006). Buna rağmen, DDT ve türevlerinin toprakta yüksek seviyelerde bulunmalarının nedeni, illegal kullanımların olmadığını varsayarsak, geçmişte çok fazla miktarlarda kullanılmasına ve toprakta uzun süre bozunmadan kalabilmelerine bağlı olabilir.

Aliağa genelinde, birbirleriyle bağlantılı OCP'lerin topraktaki seviyelerini ve olası kirlilik kaynaklarını görebilmek amacıyla çizilen kirlilik dağılım haritaları Şekil 2'de verilmektedir. Buna göre Aliağa toprağı (özellikle kırsal/tarımsal alanlar, sanayi bölgesi civarı, Petkim civarı ve Aliağa ilçesi) kullanımda olmadığı düşünülürse DDT (ve türevleri) için potansiyel bir hava kirletici kaynak durumundadır (Şekil 2e). Çalışma alanı genelinde en yüksek ΣDDX seviyesi kırsal/tarımsal bir alanda ölçülmüş olup, nedeni muhtemelen geçmişteki DDT kullanımlarına bağlıdır. ΣHCH'ler için en yüksek seviyeler sanayi bölgesi civarında ölçülmüştür (Şekil 2a). Manz vd. (2001) tarafından, HCH'in geçmişte bazı plastik maddelerde katkı maddesi olarak kullanıldığı (örneğin, elektirik kablolarının PVC kaplamaları); bu nedenle tehlikeli atık sahalarından ve bu tür ürünleri içeren atık maddelerin parçalandığı, yakıldığı ya da eritildiği tesislerden atmosfere yayılabileceği belirtilmiştir. Aliağa ağır sanayi bölgesinde bulunan demir-çelik tesislerinde, her türlü hurda demir materyaller depolanmakta, parçalanmakta ve eritilerek işlenmektedir. Dolayısıyla, sanayi bölgesi civarında ölçülen yüksek HCH seviyeleri, bu tesislerden gelen emisyonlara bağlı olabilir. Toprakta, özellikle kırsal/tarımsal alanlarda ve sanayi bölgesi civarında görülen Σchlordanane kirliliği (Şekil 2b) muhtemelen geçmişteki kullanımlarına bağlıdır. Halen Türkiye'de kullanılmakta olan endosulfan'ın topraktaki en yüksek seviyeleri, kırsal/tarımsal alanlarda ve Aliağa ilçesinde ölçülmüştür (Şekil 2d). Kullanımda olan diğer bir pestisit, chlorpyrifos kirliliği ise özellikle sanayi bölgesi civarında yoğun olarak görülmektedir (Şekil 2c).

Aliağa genelinde olduğu gibi, dış hava örnekleme noktasından alınan toprak örneklerinde de ( $n=7$ ) en yüksek pestisit seviyeleri DDT ve türevlerine aittir (Tablo 3). Bu noktada ölçülen endosulfan ve chlorpyrifos, dış havada yüksek seviyelerde bulunmalarına rağmen, topraktaki seviyeleri düşüktür. Bununla birlikte, düşük dış hava konsantrasyonlarının tersine,  $p,p'$ -DDT ve  $p,p'$ -DDD toprakta yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Dış hava ve toprak örneklerine ait OCP profillerindeki farklılıklar, bu bileşiklerin gaz-partikül dağılımlarının, hava-toprak arasındaki dağılımlarının ya da bozunma sürelerinin farklı oluşundan kaynaklanmış olabilir.

### **Toprak-Hava Arakesitinde Taşınım**

Toprak-hava arakesitindeki bir kimyasalın denge durumundaki dağılımı, toprak-hava dağılım katsayısı,  $K_{SA}$  ile ifade edilir:

$$K_{SA} = C_S \rho_S / C_g \quad (1)$$

Burada  $C_S$  toprak konsantrasyonunu ( $\text{ng kg}^{-1}$ , kuru ağırlık),  $\rho_S$  toprak katı maddesinin yoğunluğunu ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $C_g$  gaz fazındaki bileşiğin dış hava konsantrasyonunu ( $\text{ng m}^{-3}$ ) ifade etmektedir. Eğer sistem dengede değilse,  $K_{SA}$  katsayısı toprak-hava ayırım sabiti (soil-air quotients,  $Q_{SA}$ ) olarak adlandırılır (Meijer vd., 2003).



POP'lar genellikle toprağın organik karbon fraksiyonu içinde absorblanmış olarak bulunurlar. Bir kimyasalın atmosfer ve organik faz arasındaki dağılımı, oktanol-hava faz dağılım katsayısı ( $K_{OA}$ ) ile tanımlanır (Harner vd., 2000). Hippelein ve McLachlan (1998)  $K_{SA}$ ,  $K_{OA}$  ve toprağın organik karbon fraksiyonu arasında doğrusal bir ilişki kurarak aşağıdaki formülü geliştirmiştir:

$$K_{SA} = 0,411 \rho_S \phi_{OC} K_{OA} \quad (2)$$

Bu formülde,  $\rho_S$  toprak katı maddesinin yoğunluğu ( $\text{kg L}^{-1}$ ),  $\phi_{OC}$  ise toprağın (kuru bazda) organik karbon fraksiyonudur.

Gaz fazdaki bir bileşiğin toprak-hava arakesitindeki net taşınım akısı ( $F_{net}$ ,  $\text{ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ ), dış hava ve toprak ortamları arasındaki eşdeğer konsantrasyonların farkı ( $C_g$  ve  $C_S \rho_S / K_{SA}$ ) ile orantılıdır (Jaarsveld vd., 1997):

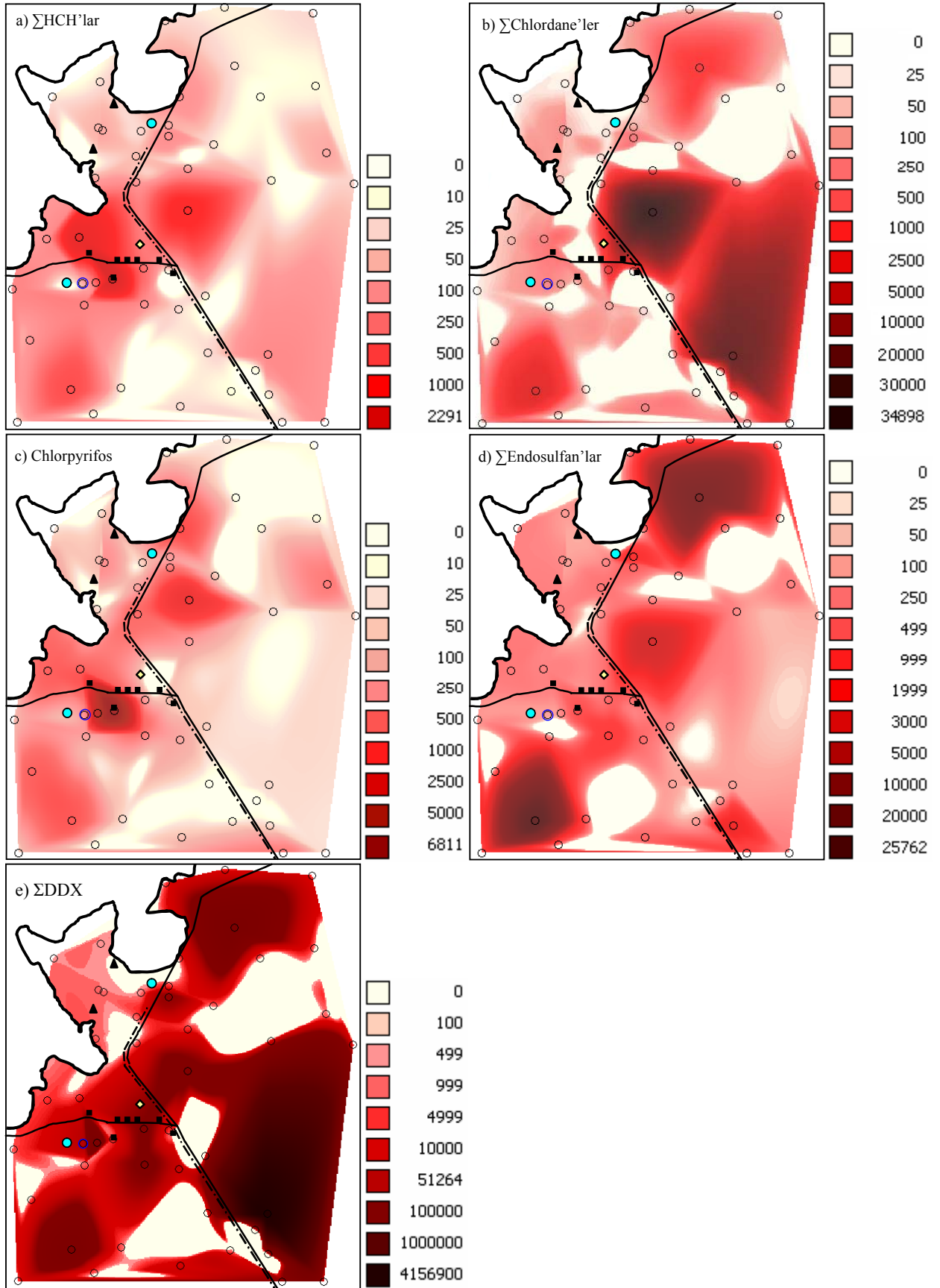
$$F_{net} = \text{MTC} [C_g - (C_S \rho_S / K_{SA})] \quad (3)$$

MTC, bileşiğe ait kütle transfer katsayısıdır ( $\text{cm s}^{-1}$ ). OCP'lerin MTC değerleri, literatürde verilen formüller kullanılarak hesaplanmıştır (Cetin ve Odabasi, 2007; Bozlaker vd., 2008b). Formül 3'deki ilk terim (MTC  $C_g$ ) toprağa gaz absorpsiyonu akısını (çökeltme); ikinci terim (MTC  $[C_S \rho_S / K_{SA}]$ ) ise atmosfere doğru olan gaz akısını (buharlaştırma) ifade eder.

Toprak-hava arakesitindeki net gaz taşınımının yönü, toprak/hava eşdeğer konsantrasyon oranı  $[(f_S/f_A) = (C_S \rho_S / K_{SA}) / C_g]$  ile belirlenir.  $f_S/f_A$  değerinin 1'den büyük olması önceden kirletilmiş olan toprağın kirlilik kaynağı gibi davranması ve taşınımın topraktan atmosfere doğru (buharlaştırma) olduğu anlamına gelir.  $f_S/f_A$  değerinin 1'den küçük olması ise, taşınımın atmosferden toprağa doğru olduğu (çökeltme) ve maddelerin toprakta biriktiği anlamına gelir.  $f_S/f_A$  değeri 1'e eşitse, sistem (toprak-hava) dengededir (Harner vd., 2000).

$(f_S/f_A)$  oranları ve toprak-hava arakesitinde gaz taşınım akıları sadece dış hava örnekleme noktası için, bu noktada toplanan ve aynı ölçüm periyodunu temsil eden dış hava ( $n=28$ ) ve toprak ( $n=7$ ) konsantrasyonları kullanılarak hesaplanmıştır. Toprak örneklerindeki ortalama su ve organik madde (kuru örnekte) miktarları sırasıyla %7,2 ve %8,8'dir. Hesaplamalarda, organik madde fraksiyonunun, organik karbon fraksiyonunun 1,5 katı olduğu kabul edilmiştir. Toprak katı maddesinin yoğunluğu  $2 \text{ g cm}^{-3}$ 'dür. OCP'lerin çoğu için  $K_{OA}$  değerleri, Shoeib ve Harner (2002) tarafından verilen regresyon parametreleri kullanılarak sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmıştır. Chlorpyrifos, heptachlorepoide, endosulfan-II ve endosulfan sulfate için bu parametreler Odabasi (2007)'den alınmıştır. Çalışılan OCP'lerin  $\log K_{OA}$  ve  $\log Q_{SA}$  değerleri arasında iyi bir korelasyon ( $r^2=0,64$ ,  $p<0,01$ ,  $n=367$ ) bulunması, oktanolun toprak organik maddesini iyi bir şekilde temsil ettiğini göstermektedir.

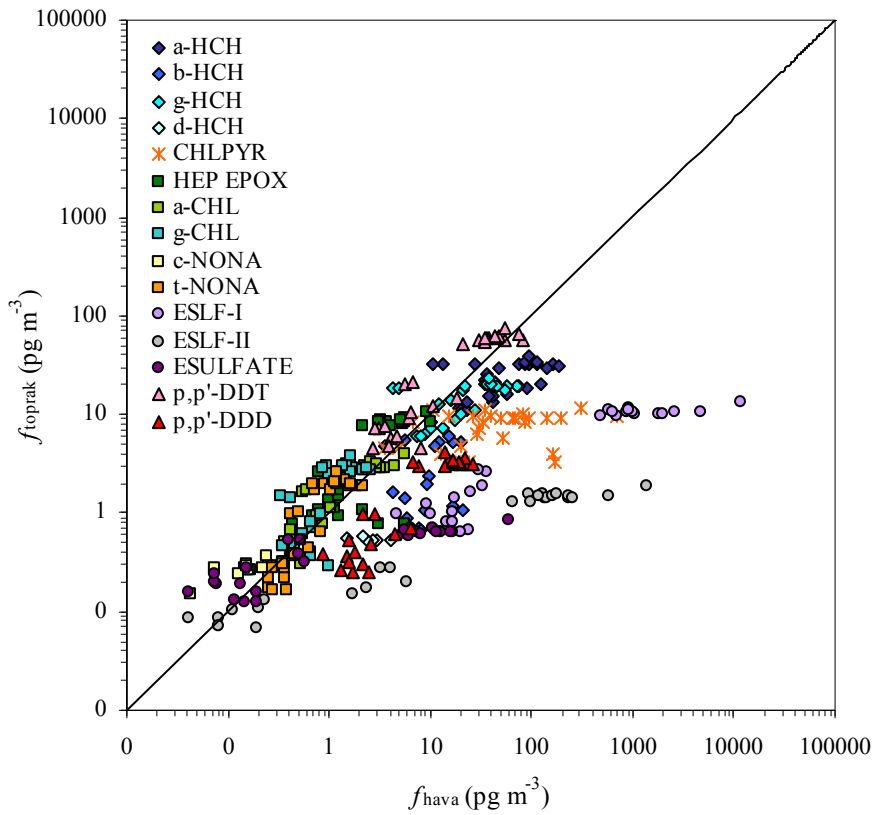
Hesaplanan eşdeğer konsantrasyon oranlarının ( $f_S/f_A$ ) ve akıların ( $F_{net}$ ) belirsizliği eklenik hata analizi ile belirlenmiştir. Bu amaçla,  $K_{SA}$  hesabında kullanılan  $C_g$ ,  $C_S$  ve  $K_{OA}$  değerleri için %15 (Meijer vd., 2003; Harner ve Bidleman, 1996) ve  $F_{net}$  hesabında kullanılan ortalama MTC değerleri için %40 (Cetin ve Odabasi, 2007) belirsizlik olduğu kabul edilmiştir.



**Şekil 2.** Aliğa toprağındaki OCP seviyelerinin dağılım haritaları. Renk skalaları, aynı gruba ait OCP'lerin toplam toprak konsantrasyonlarını ( $\text{ng kg}^{-1}$ -kuru örnekte) göstermektedir. (○: toprak örnekleme noktaları, ●: yerleşim alanları, ◇: Enka, ■: demir-çelik tesisleri, ▲: Tüpraş ve Petkim, ○: dış hava örnekleme noktası).

Hata hesapları sonucunda,  $f_s/f_A$ 'nın 1'e eşit olduğu denge durumunun  $1,0 \pm 0,26$ 'da (0,74-1,26 aralığında) gerçekleşeceği görülmüştür. Hesaplanan bazı  $f_s/f_A$  oranları, özellikle  $p,p$ -DDT,  $\gamma$ -HCH,  $trans$ -nonachlor,  $\gamma$ -CHL ve  $\alpha$ -CHL için belirsizlik aralığında (0,74-1,26) olup, bu aralığa giren  $f_s/f_A$  değerleri, tüm örneklerde hesaplanan değerlerin sırasıyla %25, 29, 39, 43 ve 50'sini oluşturmaktadır. Çalışılan tüm OCP'ler için,  $f_s/f_A$  data setinin ( $n=366$ ) %19'u bu aralık içerisinde, diğerleri için (%81), toprak-hava arakesitinde denge söz konusu olmayıp, hesaplanan  $f_s/f_A$  oranları 0,74-1,26 aralığının dışındadır.

OCP bileşiklerinin, dış hava ve topraktaki eşdeğer konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Şekil 3'de verilmektedir. HCH'lar, chlorpyrifos, endosulfan-I, endosulfan-II ve  $p,p$ '-DDD için çoğunlukla atmosferden toprağa çökme ( $f_s/f_A < 1$ ), tüm chlordaner (heptachlorepoxide,  $\alpha$ -CHL,  $\gamma$ -CHL,  $c$ -nonachlor,  $t$ -nonachlor), endosulfan sulfat ve  $p,p$ '-DDT içinse çoğunlukla toprak yüzeyinden buharlaşma ( $f_s/f_A > 1$ ) söz konusudur.



**Şekil 3.** Dış hava ve topraktaki eşdeğer konsantrasyonlar arasındaki ilişki. Siyah, köşegen çizgi denge durumu (1:1) göstermektedir.

Toprak ve dış havanın dengede olmadığı örnekler için  $F_{net}$  hesaplarında bulunan ortalama belirsizlik değerleri  $\pm$ (%43) (endosulfan-I) ve  $\pm$ (%67) ( $\alpha$ -CHL ve  $p,p$ '-DDT) aralığındadır. Tüm OCP'ler içinse bu değer  $\pm$ (%53)'dür ( $n=297$ ). Bazı OCP'lere ait belirsizlik değerlerinin yüksek oluşu, denge durumuna yakın oluşlarıyla açıklanabilir.

OCP bileşikleri için hesaplanan toprak-hava arakesitindeki net gaz taşınım akıları ( $F_{net}$ ) Tablo 3'de verilmektedir. Bu tabloda negatif değerler topraktan atmosfere net buharlaşmayı, pozitif değerler ise atmosferden toprağa net gaz çökmesini göstermektedir. Chlordane grubundaki tüm bileşikler ve  $p,p$ '-DDT yaz periyodunda toprak yüzeyinden buharlaşma eğilimindeyken, kış periyodunda buharlaşma eğiliminde olan pestisitler  $\alpha$ -CHL,  $\gamma$ -CHL,  $trans$ -nonachlor,

endosulfan sulfat ve  $p,p'$ -DDT'dir. Yaz periyodu için hesaplanan gaz akılarının büyüklükleri, kış periyodundakilere oranla daha yüksektir. Bu sonuç, dış havada yaz periyodunda artan gaz fazındaki OCP seviyeleri ile uyumludur.

**Tablo 3.** Dış hava örnekleme noktasından alınan toprak örneklerindeki OCP seviyeleri ( $C_S$ ,  $\text{ng kg}^{-1}$ -kuru ağırlık) ve hesaplanılan toprak-hava net gaz taşınım akıları ( $F_{\text{net}}$ ,  $\text{ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ ).

OCPs	Yaz				Kış			
	$C_S$ (n=4)	$F_{\text{net}}$		Ort±SS	$C_S$ (n=3)	$F_{\text{net}}$		Ort±SS
	Ort±SS	Min.	Max.		Ort±SS	Min	Max.	
$\alpha$ -HCH	34±9,8	12	145	52±38	68±23	5,3	52	15±21
$\beta$ -HCH	107±47	-0,9	16	5,9±5,8	196±56	1,3	17	6,6±4,5
$\gamma$ -HCH	35±7,4	6,7	61	20±16	69±15	3,0	-14	0,6±9,1
$\delta$ -HCH	9,9±3,5	0,5	3,7	1,6±1,1	33±6,0	hy	hy	hy
CHL PYR	61±15	5,6	310	71±84	162±133	-0,7	175	42±62
HEP EPOX	68±7,3	-1,3	-4,9	-2,6±1,0	48±18	-0,2	5,4	0,3±1,8
$\alpha$ -CHL	63±47	-0,3	1,0	-0,2±0,8	108±27	-0,1	-1,1	-0,3±0,6
$\gamma$ -CHL	55±44	-0,2	-1,8	-0,8±0,4	84±20	-0,07	-1,1	-0,2±0,8
c-NONA	33±22	-0,05	-0,1	-0,07±0,02	56±8,6	hy	hy	hy
t-NONA	100±75	-0,3	-1,2	-0,6±0,2	169±27	0,07	-0,5	-0,06±0,3
ESLF-I	119±75	328	5560	1287±1506	77±36	2,7	32	15±9,0
ESLF-II	72±40	45	647	165±173	34±16	-0,05	3,8	1,4±1,6
ESLF SUL	80±37	2,7	28	7,3±6,5	171±65	-0,05	0,2	-0,03±0,1
$p,p'$ -DDT	10071±8202	-8,3	-27	-12±10	9579±832	-1,2	-14	-3,9±5,6
$p,p'$ -DDD	1062±942	3,2	14	8,0±3,3	802±42	0,4	3,2	1,4±0,8

hy: Hesap yapılmadı.

Negatif değerler, topraktan atmosfere taşınımı (buharlaşma) göstermektedir.

OCP bileşiklerine ait yıllık ortalama akılar, topraktan atmosfere doğru ( $F_{SA}$ , buharlaşma) ve atmosferden toprağa doğru ( $F_{AS}$ , gaz absorpsiyonu+kuru çökeltme+yaş çökeltme) oluşan toplam akıların birbirlerine oranları ( $F_{SA}/F_{AS}$ ) ile birlikte Tablo 4'de verilmektedir.

**Tablo 4.** OCP bileşiklerine ait yıllık ortalama akılar ( $\text{ng m}^{-2} \text{yıl}^{-1}$ ) ve  $F_{SA}/F_{AS}$  oranları.

OCP'ler	Yaş Çökeltme <sup>a</sup>	Kuru Çökeltme	Gaz Absorpsiyonu	Gas Buharlaşması	$F_{SA}/F_{AS}$
$\alpha$ -HCH	351	2.536	18.471	6.600	0,3
$\beta$ -HCH	te	3.258	3.017	685	0,1
$\gamma$ -HCH	408	3.116	8.622	4.195	0,3
$\delta$ -HCH	te	te	707	135	0,2
CHL PYR	18.885	29.639	23.090	1.866	0,03
HEP EPOX	2.998	4.458	711	1.129	0,1
$\alpha$ -CHL	361	477	366	460	0,4
$\gamma$ -CHL	463	462	299	531	0,4
c-NONA	89	te	32	61	0,5
t-NONA	335	308	188	328	0,4
ESLF-I	820	105.208	239.150	1.475	0,004
ESLF-II	632	27.335	37.120	234	0,004
ESLF SUL	348	2.747	1.681	121	0,03
$p,p'$ -DDT	477	9.847	5.578	8.603	0,5
$p,p'$ -DDD	te	2.404	2.161	441	0,1

Te: Tespit edilemedi. <sup>a</sup> Odabaşı, 2007.

$F_{SA}/F_{AS}$  oranları 1'den büyük olan bileşikler için toprak yüzeyinden net buharlaşma, 1'den küçük olan bileşikler içinse toprakta net birikim söz konusudur.  $F_{SA}/F_{AS}$  oranı 1 civarında bulunan bileşikler için toprak-hava sisteminin dengede olduğu söylenebilir. Gaz absorpsiyonu ve buharlaşma akıları Formül (3) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, dış hava örnekleme noktasında yağ çökme akıları ölçülmemiştir. Bu nedenle, 2005 sonbaharı ve 2006 ilkbaharı arasında Dokuz Eylül Üniversitesi, Kaynaklar kampüsünde ölçülen yağ çökme akıları (Odabaşı, 2007) kullanılmıştır. OCP'lerin hava ile toprak arasındaki geçişleri tüm olası mekanizmalar için önemli ise de, toprakta absorpsiyonun daha baskın olduğu görülmüştür. Bunu, kuru ve yağ çökme izlemektedir. HCH'nin  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  isomerleri, endosulfan-I ve endosulfan-II için toprağa gaz absorpsiyonu;  $\beta$ -HCH, chlorpyrifos, heptachlorepoxyde,  $\alpha$ -CHL, endosulfan sulfate,  $p,p'$ -DDT ve  $p,p'$ -DDD içinse kuru çökme mekanizmaları baskındır. Yağ çökmenin ise özellikle chlorpyrifos ve chlordane'ler için önemli olduğu görülmektedir. Hesaplanan  $F_{SA}/F_{AS}$  oranlarının 1'den küçük olması sebebiyle, tüm OCP'ler için toprakta net akümülyasyonun söz konusu olduğu söylenebilir.

## KAYNAKLAR

Acara, A., Ballı, B., Yeniova, M., Aksu, P., Duzgun, M. ve Daglı, S. Türkiye'nin kalıcı organik kirletici maddelere (pop'lar) ilişkin Stockholm özleşmesi için taslak ulusal uygulama planı, UNIDO-POP'ler projesi. Proje No. GF/TUR/03/008. 2006.

Alegria, H., Bidleman, T.F. ve Figueroa, M.S. Organochlorine pesticides in the ambient air of Chiapas, Mexico, *Environmental Pollution*, 140, 483-491, 2006.

Bidleman, T.F. Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides, *Water, Air and Soil Pollution*, 115, 115-166, 1999.

Bozlaker, A., Odabasi, M. ve Muezzinoglu, A. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1093-1102, 2008a.

Bozlaker, A., Odabasi, M. ve Muezzinoglu, A. Dry deposition and soil-air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area, *Environmental Pollution*, 2008b (baskıda).

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

Cindoruk, S.S. ve Tasdemir, Y. Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey, *Atmospheric Research*, 85, 300-309, 2007.

Cortes, D.R., Hoff, R.M., Brice, K.A. ve Hites, R.A. Evidence of current pesticide use from temporal and clausius-clapeyron plots: a case study from the integrated atmospheric deposition network, *Environmental Science and Technology*, 33, 2145-2150, 1999.

Franz, T.P., Eisenreich, S.J. ve Holsen, T.M. Dry deposition of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons to Lake Michigan, *Environmental Science and Technology*, 32, 3681-3688, 1998.

Gioia, R., Offenberg, F.H., Gigliotti, C.L., Totten, L.A., Du, S. ve Eisenreich, S.J. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region, *Atmospheric Environment*, 39, 2309-2322, 2005.

Halsall, C.J., Bailey, R., Stern, G.A., Barrie, L.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Rosenberg, B., Rovinsky, F.Ya. ve Pastukhov, B. Multi-year observations of organochlorine pesticides in the Arctic atmosphere, *Environmental Pollution*, 102, 51-62, 1998.

Harner, T., Green, N.J.L. ve Jones, K.C. Measurements of octanol-air partition coefficients for PCDD/Fs: a tool in assessing air-soil equilibrium status, *Environmental Science and Technology*, 34, 3109-3114, 2000.

Harner, T. ve Bidleman, T.F. Measurements of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41, 895-899, 1996.

Harrad, S. ve Mao, H. Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends, *Atmospheric Environment*, 38, 1437-1445, 2004.

Hippelein, M. ve McLachlan, M.S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. Influence of temperature and relative humidity, *Environmental Science and Technology*, 34, 3521-3526, 2000.

Hippelein, M. ve McLachlan, M.S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environmental Science and Technology*, 32, 310-316, 1998.

Jaarsveld, J.A., Van Pul, W.A.J. ve De Leeuw, F.A.A.M. Modelling, transport and deposition of organic pollutants in the European Region, *Atmospheric Environment*, 31, 1011-1024, 1997.

Lee, R.G.M., Burnett, V., Harner, T. ve Jones, K.C. Short-term temperature-dependent air-surface exchange and atmospheric concentrations of polychlorinated naphthalenes and organochlorine pesticides, *Environmental Science and Technology*, 34, 393-398, 2000.

Manz, M., Wenzel, K.D., Dietze, U. ve Schuurmann, G. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany, *The Science of the Total Environment*, 277, 187-198, 2001.

Meijer, S.N., Shoeib, M., Jantunen, L.M.M., Jones, K.C. ve Harner, T. Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device, *Environmental Science and Technology*, 37, 1292-1299, 2003.

- Murayama, H., Takase, Y., Mitobe, H., Mukai, H., Ohzeki, T., Shimizu, K. ve Kitayama, Y. Seasonal change of persistence organic pollutant concentrations in air at the Nigata area, Japan, *Chemosphere*, 52, 683-694, 2003.
- Odabasi, M., Cetin, B., Demircioglu, E. ve Sofuoglu, A. Air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) at a coastal site in Izmir Bay, Turkey, *Marine Chemistry*, 109, 115-129, 2008.
- Odabasi, M. Department of Environmental Engineering, Dokuz Eylul University, Izmir, Turkey, 2007 (yayınlanmamış sonuçlar).
- Odabasi, M., Sofuoglu A., Vardar N., Tasdemir Y. ve Holsen T.M. Measurement of dry deposition and air-water exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons with the water surface sampler, *Environmental Science and Technology*, 33, 426-434. 1999.
- Park, J.S., Wade, T.L. ve Sweet, S.T. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas, *Atmospheric Environment*, 35, 3315-3324, 2001.
- Shoeib, M. ve Harner, T. Using measured octanol-air partition coefficients to explain environmental partitioning of organochlorine pesticides, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21 (5), 984-990, 2002.
- Sofuoglu, A., Cetin, E., Bozacioglu, S.S., Sener, G.D. ve Odabasi, M. Short-term variation in ambient concentrations and gas-particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey, *Atmospheric Environment*, 38, 4483-4493, 2004.
- Tasdemir, Y. ve Esen, F. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey, *Atmospheric Environment*, 41, 1288-1301, 2007.
- Tasdemir, Y. ve Holsen, T.M. Measurement of particulate phase dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) with a water surface sampler, *Atmospheric Environment*, 39, 1845-1854, 2005.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T.J. ve Holsen, T.M. Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles, *Atmospheric Environment*, 38, 2447-2456, 2004.
- Vardar, N., Odabasi, M. ve Holsen, T.M. Particulate dry deposition and overall deposition velocities of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Engineering*, 128, 269-274, 2002.
- Wenzel, K.D., Hubert, A., Weissflog, L., Kuhne, R., Popp, P., Kindler, A. ve Schuurmann, G. Influence of different sources on atmospheric organochlorine patterns in Germany, *Atmospheric Environment*, 40, 943-957, 2006.