

ORGANOKLORLU PESTİSİTLER İÇİN PASİF ÖRNEKLEME YÖNTEMİ İLE ULUSAL HAVA KİRLİLİĞİ PROFİLİNİN BELİRLENMESİ – ÖN ÇALIŞMA

Tuğba UGRANLI^{1(*)}, Halil ÇELİK², Elif GÜNGÖRMÜŞ¹, Perihan Binnur KURT
KARAKUŞ³, Kadir GEDİK⁴, Eser ÖKTEN⁵, Sait C. SOFUOĞLU⁶, Aysun
SOFUOĞLU¹, Henry ALEGRIA⁷, Kevin C. JONES⁸

¹İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Urla/İzmir

²Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

³Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa

⁴Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Antalya

⁵Bahçeşehir Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul

⁶İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Urla/İzmir

⁷University of South Florida St. Petersburg, Department of Environmental Science, Policy &
Geography, St Petersburg, FL 33701 USA

⁸Lancaster University, Lancaster, UK

ÖZET

Organoklorlu pestisitlerin (OKP) dış hava seviyesini ve yersel değişkenliğini belirlemek amacıyla, Türkiye çapında 16 ilde kentsel ve kırsal alanda olmak üzere toplam 32 örnekleme noktasında poliüretan köpük disk (PÜK disk) kullanılarak pasif hava örnekleme (PHÖ) tekniği ile örnekleme yapılmıştır. Mayıs-Temmuz (1. periyot) ve Ağustos-Ekim (2. periyot) 2014 olarak iki adet üç aylık dönem için örnekleme gerçekleştirilmiştir. Dönem itibarıyla örnekleme yapılan şehirlerin ortalama sıcaklıkları sırasıyla 10,6 – 24,7°C ve 12,9 – 25,6°C aralıklarında değişmiştir. PÜK disklerden hava geçiş hızı 5,6 – 12,7 m³/gün arasında değişkenlik göstermiştir. Birinci periyotta genel olarak kirlleticiler DDT ve türevlerinin toplamı (*p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD) > Σendosulfan (*α*-, *β*-, -SO₄) > Σendrin+dielrin > ΣHCH (*α* + *β* + *γ* + *δ*- izomerleri) > HCB > Σheptaklor+heptaklorepoksit > Σklordan (*cis*- + *trans*-klordan) şeklinde sıralanmıştır. Hedeflenen 22 OKP'den aldrin, *o,p'*-DDD ve Mireks'e 1. periyotta rastlanmazken, 2. periyotta Mireks tespit edilen maddeler arasına girmiştir. İkinci dönemde sıralama ΣHCH > HCB > Σendrin+dielrin > Σendosulfan > Σheptaklor+heptaklorepoksit > ΣDDT > Σklordan > Mireks olarak değişmiştir. Listelenen kirleticiler gruplarından ΣDDT, Σklordan ve Σendosulfan genel olarak kentsel alanda kırsal alana göre daha yüksek bulunmuştur. Birinci periyotta kentsel ve kırsal alanda en yüksek derişime sırasıyla 327 (Mersin) ve 89,5 (Antalya) pg/m³ ile *p,p'*-DDE'de rastlanmış olup, 2. periyotta yine *p,p'*-DDE olarak tespit edilmiş olmakla birlikte, en yüksek konsantrasyonlara Mersin (719 pg/m³) ve İstanbul'da (642 pg/m³) rastlanmıştır. *p,p'*-DDE derişimleri incelendiğinde her iki periyot için istatistiksel olmamakla beraber kırsal örneklerde sıcaklıkla derişimlerdeki artış kentsel örneklere göre daha yüksek olarak gözlenmiştir. Kentsel – kırsal ortalama *p,p'*-DDE derişimlerindeki farklar ise istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır.

* tugbaugranli@iyte.edu.tr

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Organoklorlu Pestisitler (OKP), Pasif Hava Örnekleme, Türkiye

ABSTRACT

Samples were collected at urban and rural sites from 16 cities throughout Turkey by polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers to determine atmospheric levels and spatial variation of organochlorine pesticides (OCPs). Sampling was conducted for two three-month durations: May-July (1st period) and August-October (2nd period) 2014. Average temperatures during the sampling campaigns were in the range of 10.6 – 24.7°C and 12.9 – 25.6°C, respectively. PUF disk air flowrates varied from 5.6 to 12.7 m³/day. The concentrations ranked as Σ DDT (*p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD) > Σ endosulfan (α -, β -, -SO₄) > Σ endrin+dieldrin > Σ HCH (α + β + γ + δ - isomers) > HCB > Σ heptachlor+heptachlor epoxide > Σ chlordan (*cis*- + *trans*-chlordan) in the 1st period. Aldrin, *o,p'*-DDD, and Mirex were not detected in the 1st period. The ranking was different in the 2nd period: Σ HCH > HCB > Σ endrin+dieldrin > Σ endosulfan > Σ heptachlor+heptachlor epoxide > Σ DDT > Σ chlordan > Mirex. Generally, levels of Σ DDT, Σ chlordan, and Σ endosulfan were higher in the urban sites compared to the rural sites. The highest level compound in both of the periods was *p,p'*-DDE: in the 1st period with 327 pg/m³ (Urban, Mersin) and 89.5 pg/m³ (Rural, Antalya); in the 2nd period with 719 pg/m³ (Urban, Mersin) and 642 pg/m³ (Rural, İstanbul). Although not statistically significant, the increase in the *p,p'*-DDE concentrations with temperature was higher at rural sites compared to the urban sites. In addition, the difference in the mean urban – rural *p,p'*-DDE concentrations was also not significant.

KEYWORDS

Organochlorine Pesticides (OCPs) Passive Air Sampling, Turkey

1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOK) bilinçli olarak veya yan ürün olarak sentezlenen bileşiklerden oluşan bir kirletici grubudur. Bu maddeler çevre şartlarında kalıcı olma; uzun menzilli taşınım; toprak, hava, su ve canlı yapısında uzun yarı ömür; canlıların özellikle yağ hücrelerinde biyolojik birikim gibi özelliklerinden dolayı önemlidirler (Fiedler ve Borja-Aburto 2003). Çekirge etkisi olarak bilinen özelliklerinden dolayı sıcak havalarda buldukları bölgelerden buharlaşma sonucu havaya karışmakta ve kısa sıçramalar yaparak daha soğuk bölgeler olan kutuplara kadar ulaşabilmektedirler. Böylece kirletici salınımı olmayan bu uzak alanlarda dahi uzun menzilli taşınım sonucu kirletici izlerine rastlanmaktadır. Organoklorlu pestisitler (OKP) KOK sınıfında yer almakta ve genel olarak tarımsal alanda ve malarya, tifüs gibi vektör aracılı hastalıkların kontrolü için kullanılmışlardır. OKP'e maruziyet sonucunda immünolojik, akut ve kanser gibi olumsuz sağlık etkileri görülebilmektedir (Godish 2000).

Her ne kadar önemli bileşikler olan bu KOKların gelişmiş ve bazı gelişmekte olan ülkelerde kullanımı 1980 lerin sonuna doğru yasaklanmış olsa da, üçüncü dünya ülkelerinde ve bazı bölgelerde kullanımı ve kirlenmiş alanlardan transferi nedeniyle atmosferde tespitleri

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

mümkün olan bu bileşikleri için Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından düzenlenen Stockholm Sözleşmesi 2001 yılında imzalanmış ve 2004 yılında yürürlüğe sokularak ilk olarak 12 kirleticinin (aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, hegzaklorobenzen, mireks, toksafen, PCBs ve PCDD/PCDF) kullanımı tamamen yasaklanmıştır. Türkiye de bu sözleşmeyi 2001 yılında imzalamış ve 2009 yılında katılımı onaylanmıştır. Dolayısıyla sözleşme kapsamında 2025 yılına kadar yukarıda yer alan KOK kaynaklarının belirlenmesi, kirleticilerinin döküm listesinin tutulması ve bu kirleticilerin kullanımının tamamen yasaklanması gibi gerekliliklerin yerine getirilmesi beklenmektedir. Bunlara ek olarak, 2010 yılında 9 adet KOK (klordekon, lindan (γ -HCH), α -HCH, β -HCH, perflorooktan sülfonat, hegzabromobifenil, ticari PBDE, pentaklorobenzen) daha yasaklanan kirleticiler listesine alınmıştır.

Türkiye bu sözleşmenin bir parçası olmasına rağmen literatürde bu konu ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamakla beraber bunlardan çoğunun örnekleme noktası endüstriyel veya kentsel alanlardan oluşmaktadır (Esen 2013, Kaya ve ark. 2012). Ayrıca, ulusal kirletici profilini gösterecek kadar kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır. Bu projenin amacı Türkiye’de seçilen 16 şehirde, hem kentsel hem de kırsal alanlardan toplam 32 örnekleme noktasındaki OKP seviyelerini ölçmek ve yersel ve mevsimsel değişkenliği tespit etmektir. Bu bildiride üç aylık 2 örnekleme döneminin sonuçları özetlenmiş olup proje sonunda toplamda 4 periyottan oluşan 1 yıllık izleme döneminin sonuçları değerlendirilecektir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Örnekleme Türkiye’de doğudan batıya ve kuzeyden güneye uzanan merkezi birer doğru üzerinde seçilmiş şehirlere ek olarak en uç bölgelerdeki şehirler ile toplam 16 ilde kentsel ve kırsal alanlarda toplam 32 noktada gerçekleştirilmiştir. Örnekleme Mayıs-Temmuz (1. periyot) ve Ağustos-Ekim (2. periyot) 2014 olmak üzere iki adet üç aylık dönemden oluşmaktadır. Bu dönemlerde örnekleme yapılan şehirlerin ortalama sıcaklıkları sırasıyla 10,6–24,7°C ve 12,9–25,6°C aralıklarında değişmiştir. PÜK disklerden hava geçiş hızı ise 5,6–12,7 m³/gün arasında değişkenlik göstermiştir. Hedeflenen 22 adet OKP şöyle sıralanmaktadır: hegzaklorobenzen (HCB), α -hegzaklorosiklohegzan (α -HCH), β -hegzaklorosiklohegzan (β -HCH), lindan (γ -HCH), δ -hegzaklorosiklohegzan (δ -HCH), heptaklor (HEPT), heptaklor epoksit (HEPX), cis (γ -klordan (CC), trans (α -klordan (TC), aldrin (ALD), endrin (ENDR), dieldrin (DIELD), ortho-para diklorodifenildikloroetilen (*o,p'*-DDE), para-para diklorodifenildikloroetilen (*p,p'*-DDE), ortho-para diklorodifeniltrikloroetan (*o,p'*-DDT), para-para diklorodifeniltrikloroethan (*p,p'*-DDT), ortho-para diklorodifenildikloroethan (*o,p'*-DDD), para-para diklorodifenildikloroethan (*p,p'*-DDD), α -endosulfan (ENDO-I), β -endosulfan (ENDO-II), endosulfan sülfat (ENDOSULP), Mireks (MRX).

Örnekleme poliüretan köpük disk (PÜK disk) kullanılarak pasif hava örnekleme (PHÖ) tekniği ile yapılmıştır. Çözücü ile temizlenen PÜK disklerin üzerine örnekleme noktalarına yerleştirilmeden önce temsilci bileşikler (¹³C PCB15, ¹³C PCB32, PCB30, PCB107, PCB198 (her birinden 200 ng) ve d₆- γ -HCH (400 ng) enjekte edilmiştir. 80-100 günlük bir örnekleme sürecinden sonra PUF diskler laboratuvara getirilmiş ve analiz edilene kadar buzdolabında saklanmıştır. Geri kazanım verimi bileşikleri (¹³C₁₂-PCB 28, ¹³C₁₂-PCB 52, ¹³C₁₂-PCB 101, ¹³C₁₂-PCB 138, ¹³C₁₂-PCB 153, ¹³C₁₂-PCB 180 ve PCB 209) enjekte edilen PUF diskler yaklaşık 200 ml heksan:aseton (1:1) karışımı ile 18 saat boyunca sokslet ekstraksiyonuna tabi

tutulmuşlardır. Döner buharlaştırıcı ve azotla deriştirme işlemleri sonucunda numunelerin hacmi 1 ml'ye düşürülmüştür. Elde edilen numunenin temizlenmesi için 1 cm iç çapa sahip cam kolon 3 gr. %6 oranında deaktive edilmiş nötr alümina ve üstüne 1 cm yüksekliğinde anhidroz sodyum sülfat (Na_2SO_4) (her ikisi de bir gece boyunca 450 °C fırınlanmıştır) eklenmesiyle oluşturulmuştur. Kolonun elüsyonu hekzanın içerisine 35 ml %20 diklorometan eklenmesi ile oluşan çözelti ile yapılmıştır. Ekstraktların nihai hacmi izooktan çözücü değişimi yapılarak 1 mL'ye düşürülmüştür. İç standart elementi olarak 50 ng $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB}$ 105 eklenmiştir.

OKP'in analizi negatif kimyasal iyonlaşma (NCI) - seçilmiş iyon görüntüleme (SIM) modunda Gaz Kromatografi (GC) - Kütle Spektrometresi (MS) (Agilent 7890B GC / 5977A MSD) cihazında gerçekleştirilmiştir. Splitless olarak enjekte edilen 2 μL ekstrakt taşıyıcı gaz olan Helyum (1,1 mL/dk) ile kolona (DB-5, 15 m, 0,25 mm iç çap, 0,1 um film kalınlığı) gönderilmiştir. Enjektör, iyon kaynağı (70 eV), kuadropol ve auxiliary sıcaklıkları sırasıyla 200°C, 150°C, 150°C ve 310 °C olarak ayarlanmıştır. Uygulanan sıcaklık programı: 80°C'de, 2 dakika; 10°C/dk ile 285 °C'ye, 5 dk bekleme; 25°C/dk ile 315°C'ye, ve 5 dakika bekleme olarak uygulanmıştır.

PÜK disklerin üzerine geri kazanım verimleri enjekte edilmesi sonucunda elde edilen geri kazanım verimi ortalama %86,7±3,6% (aralık:%57,6-140) olarak hesaplanmıştır. Hedef maddelerin metot saptama limitleri sırasıyla 2.16, 2.22, 2.22, 4.68, 2.22, 3.05, 3.93, 2.22, 2.22, 2.22, 7.79, 2.40, 9.86, 2.87, 4.20, 5.01, 2.70, 5.07, 2.03, 2.62, 2.22 ve 6.40 pg/m^3 'dür. Seyahat şahit numuneleri, saha şahit numuneleri ve laboratuvar kontrol örnekleri de PUF disklerle uygulanan yöntemlerle analiz edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

1. periyotta havada ölçülen ortalama $\Sigma_{22}\text{OKP}$ konsantrasyonu 94,6 pg/m^3 'tür. Bu örnekleme döneminde kentsel alanlarda ortalama $\Sigma_{22}\text{OKP}$ konsantrasyonu 140 pg/m^3 olup değerler 10,2 (İstanbul) - 558 (Elazığ) pg/m^3 aralığında değişmektedir. Kırsal alanlarda ise ortalama 71,0 pg/m^3 olup değer aralığı 4,53 (Konya) – 164 (İzmir) pg/m^3 'dür. 2. dönemde havadaki ortalama $\Sigma_{22}\text{OKP}$ seviyesi 248 pg/m^3 'tür. Kentsel alanlarda ortalama değer 302 pg/m^3 iken minimum ve maksimum değerler 16,5 (Van) – 1610 (Kırklareli) pg/m^3 'dür. Kırsal alanda ise ortalama 166 pg/m^3 olup değer aralığı 23,4 (Çankırı) – 1691 (İstanbul) pg/m^3 'dür.

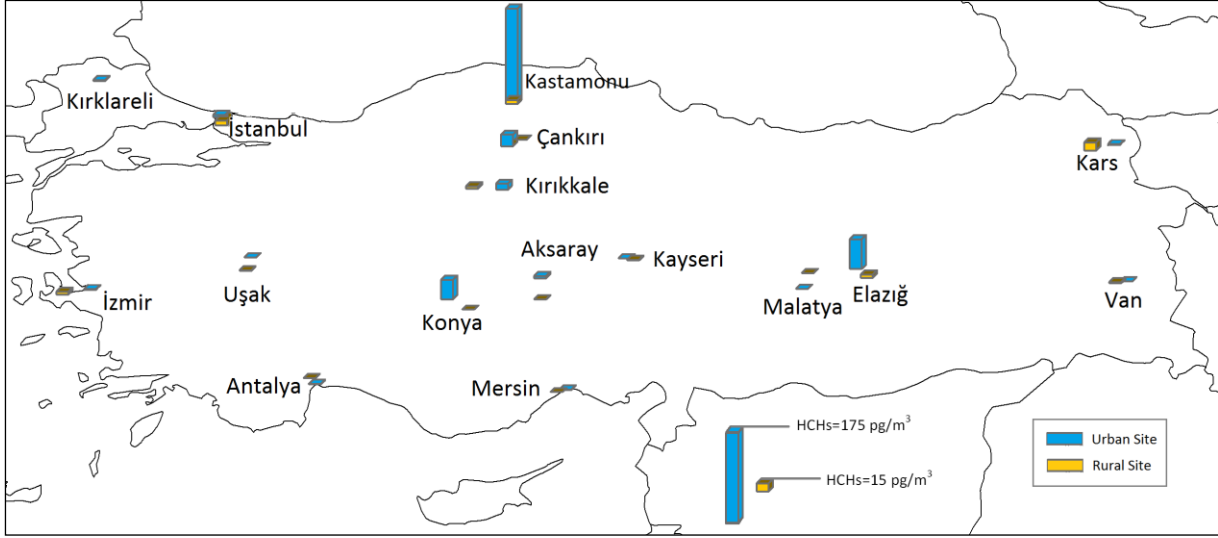
Tablo 1'de her iki örnekleme dönemi için ortalama OKP seviyeleri verilmiştir. Birinci periyotta genel olarak kirleticiler ΣDDT (*p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD) > Σ endosulfan (α -, β -, - SO_4) > Σ endrin+dielrin > ΣHCH (α + β + γ + δ - izomerleri) > HCB > Σ heptaklor+heptaklorepoksit > Σ klordan (*cis*- + *trans*-klordan) şeklinde sıralanmıştır. Hedeflenen 22 OKP'den aldrin, *o,p'*-DDD ve Mireks'e 1. periyotta rastlanmazken, 2. periyotta Mireks tespit edilen maddeler arasına girmiştir. İkinci dönemde ise sıralama ΣHCH > HCB > Σ endrin+dielrin > Σ endosulfan > Σ heptaklor+heptaklorepoksit > ΣDDT > Σ klordan > Mireks olarak değişmiştir. Listelenen kirletici gruplarından ΣDDT , Σ klordan ve Σ endosulfan genel olarak kentsel alanda kırsal alana göre daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 1. Ortalama OKP seviyeleri (pg/m^3)

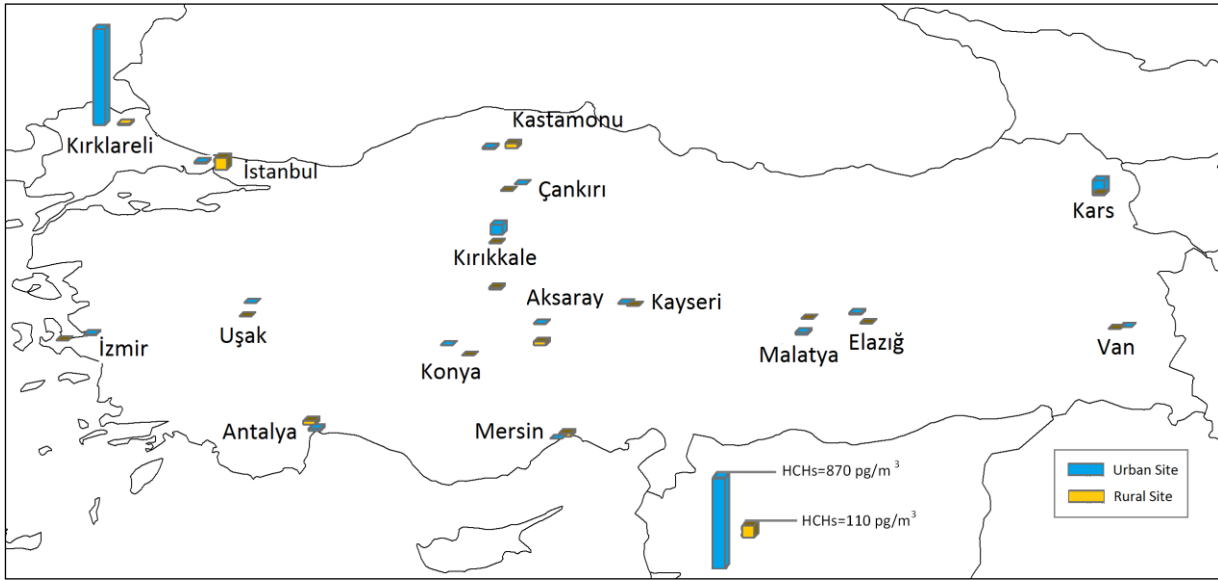
6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

Kirleticiler	1. Periyot		2. Periyot	
	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
ΣHCH	11,1	31,9	46,4	154
ΣKlordan	0,48	1,69	2,21	8,10
ΣEndosulfan	16,5	29,9	19,1	38,5
ΣEND+DİELD	13,3	19,8	27,1	81,5
ΣDDT	52,9	91,7	14,9	63,5
Σhept+heptexp	0,86	2,63	16,8	70,8
Mireks	-	-	0,96	4,58
HCB	5,25	16,8	29,8	70,0
Σ ₂₂ OKP	94,6	129	248	456

HCH ($\alpha + \beta + \gamma + \delta$ - izomerleri) farklı izomerlerden oluşan bir kimyasaldır. Örnek olarak izomerlerden γ -HCH meyve, sebze ve hayvanları korumak için böcek ilacı olarak geliştirilmiştir (ATSDR 2005). Teknik HCH α - izomerin en fazla bulunduğu (α :55-80%, β :5-14%, γ :8-15%, δ :2-16% ϵ :3-5%) bir karışımken, linden γ -izomerin (>90%) baskın olarak bulunduğu bir karışımdır (Vijgen ve ark. 2006). ΣHCH derişimi 1. örnekleme döneminde toplam OKP derişiminin % 12'sini kapsarken, 2. dönemde %19'luk oranla en baskın grup olmuştur. Şekil 1 ve 2'de sırasıyla 1. ve 2. örnekleme dönemleri için HCH derişimlerinin yersel değişkenlik grafikleri verilmiştir. 1. örnekleme döneminde Kırklareli kırsal alanda bulunan örnekleme kaybolduğu için Şekil 1, 3, 5'de yer verilmemiştir. 1. ve 2. dönemde en yüksek derişime sırasıyla Kastamonu (174 pg/m^3) ve Kırklareli (873 pg/m^3) şehirlerinde rastlanmıştır. 1. örnekleme dönemindeki kentsel alandaki ortalama ΣHCH derişimi 19,2 pg/m^3 iken, kırsal alanda daha düşük olarak 3,91 pg/m^3 ölçülmüştür. 2. periyotta da benzer bir şekilde kentsel alanda ölçülen ortalama derişim (76,5 pg/m^3) kırsal alana göre (16,3 pg/m^3) daha yüksek olmasının yanında ortalama ΣHCH derişiminde bir artış gözlemlenmiştir. Ortalama HCH izomerleri 1. dönemde δ -HCH (5,76 pg/m^3) > α -HCH (2,58 pg/m^3) > β -HCH (1,65 pg/m^3) > γ -HCH (0,47 pg/m^3) şeklinde sıralanırken, 2. dönemde sıralama β -HCH (18,8 pg/m^3) > α -HCH (14,1 pg/m^3) > δ -HCH (8,12 pg/m^3) > γ -HCH (5,43 pg/m^3) şeklinde değişmiştir. Birinci dönemde ortalama α -HCH/ γ -HCH oranının (5,46) teknik HCH karışım oranının (4-7) aralığında olması konsantrasyonların teknik-HCH kullanımından etkilendiğini, ikinci periyotta bu oranın 2,60 olması ve teknik HCH oranının altında kalması konsantrasyonlarda hem teknik HCH hem de linden kullanımının etkisinin olduğunu göstermektedir (Su ve ark. 2006). Zhang ve ark. (2008) tarafından Hindistan'da gerçekleştirilen (Temmuz-Eylül 2006) çalışmada ortalama HCH derişimi kentsel ve kırsal alanlar için sırasıyla 1471 ve 259 pg/m^3 (ortalama: 865 pg/m^3) olarak belirlenmiş ve bu çalışmada kaydedilen değerlerin çok üstünde kalmıştır.



Şekil 1. ΣHCH seviyelerinin 1. periyot için Türkiye atmosferinde yersel değişkenliği (pg/m^3)

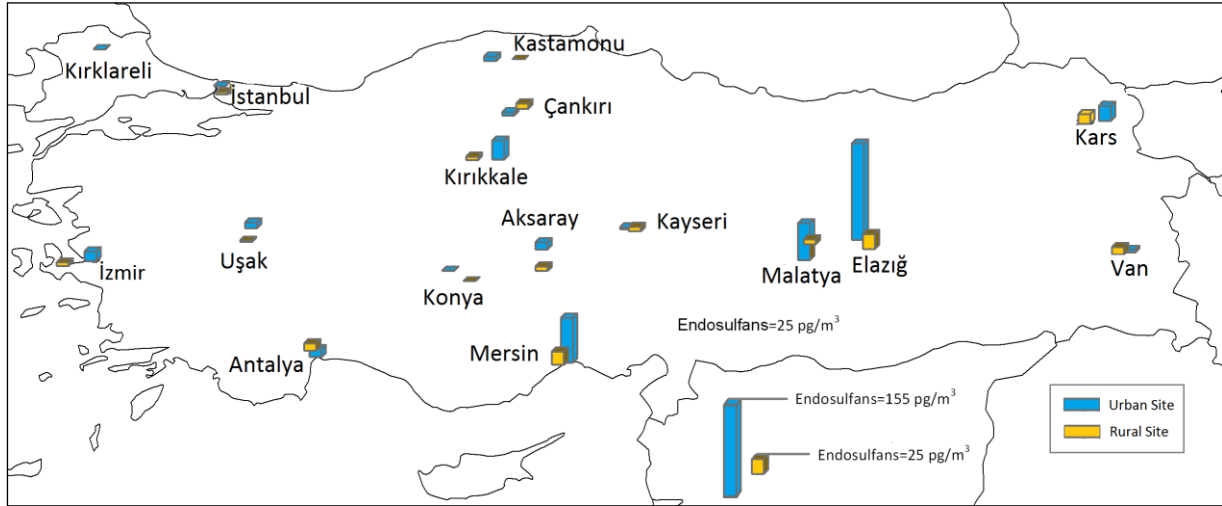


Şekil 2. ΣHCH seviyelerinin 2. periyot için Türkiye atmosferinde yersel değişkenliği (pg/m^3)

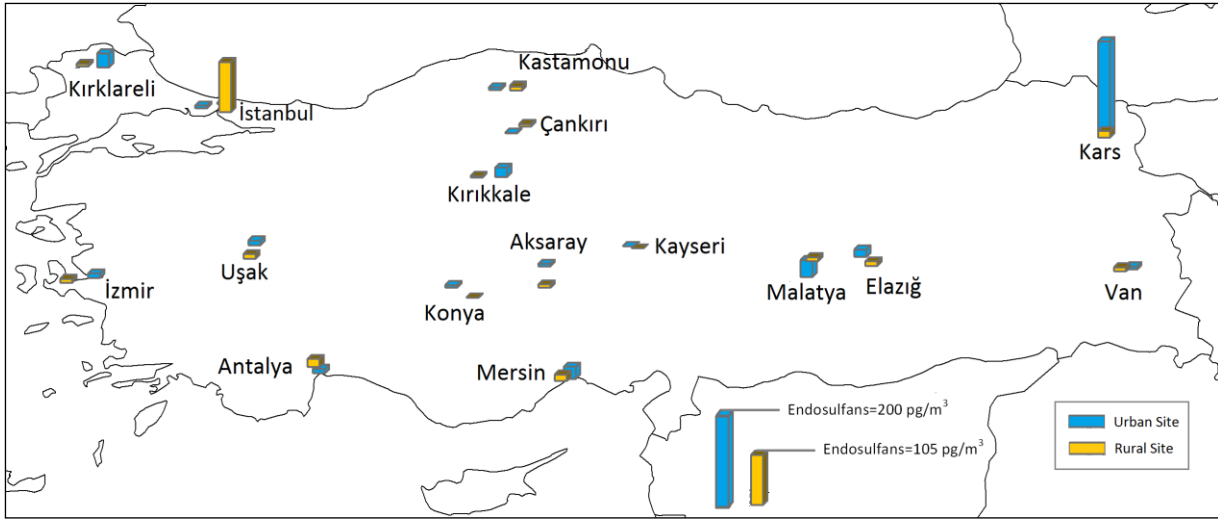
Teknik klordan farklı izomer ve kimyasalların karışımından oluşmakta; tarım ürünlerinin, çimenlerin ve bahçe sebzelerinin korunması amaçlı böcek ilacı olarak kullanılmıştır (Poza ve ark. 2012). 1. örnekleme döneminde ölçülen ortalama klordan (TC+CC) seviyesi $0,48 \text{ pg}/\text{m}^3$ iken 2. dönemde bu seviye $2,21 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak değişmiştir. Genel olarak derişimler saptama limitinin altında (SLA) çıkarken 1. ve 2. dönem için maksimum seviyeler sırasıyla $8,50$ (Kastamonu kentsel alan) pg/m^3 ve $42,8$ (Kırklareli kentsel alan) pg/m^3 olarak ölçülmüştür. Teknik klordanın tipik TC/CC oranı değeri $1,56$ olup (Bidleman ve ark. 2002), bu çalışmada 1. ve 2. dönemde ölçülen ortalama değerler sırasıyla $2,04$ ve $1,57$ 'dir. Klordan yasaklı maddeler arasında olduğundan dolayı kullanımı mümkün olmamakla beraber, bu oranlar atmosferik taşınım sayesinde bu bölgelere klordanın ulaştığını göstermektedir (Shunthirasingham ve ark. 2010). Şili'de Ocak-Mart 2007 örnekleme döneminde gerçekleştirilen çalışmada klordan seviyesi kentsel alanda $1,2$ ve kırsal alanda $2,2 \text{ pg}/\text{m}^3$

olarak tespit edilmiştir ve bu çalışmada kaydedilen değerlerden daha düşüktür (Pozo ve ark. 2012).

Endosulfan meyve, sebze ve tahıllar için böcek ilacı ve akarisit olarak kullanılmış olup teknik endosulfandaki α - ve β - izomer oranları 2,3'tür ve endosulfan- SO_4 karışımında reaksiyon ürünü olarak ortaya çıkmaktadır (ATSDR 2013). Her iki örnekleme döneminde ölçülen ortalama endosulfan (α -, β -, - SO_4) derişimleri Tablo 1'de görülmektedir. Şekil 3 ve 4'de sırasıyla her iki örnekleme dönemi için endosulfan derişimlerinin yersel değişkenlik grafikleri verilmiştir. 1. dönemde en yüksek derişim 155 pg/m^3 ile Elazığ kentsel alanda olup 2. dönemde ise Kars kentsel alan (203 pg/m^3) en yüksek derişime sahip örnekleme noktası olmuştur. Kentsel alanda ölçülen ortalama endosulfan derişimi her iki periyot yakın olup (sırasıyla $25,8$ ve $24,3 \text{ pg/m}^3$), 1. dönemde kırsal alanda ölçülen ortalama derişim ($8,89 \text{ pg/m}^3$), 2. dönemde ölçülenden ($13,9 \text{ pg/m}^3$) daha düşüktür. Ortalama izomer derişimleri 1. dönemde β -endosulfan ($11,1 \text{ pg/m}^3$) > α -endosulfan ($4,26 \text{ pg/m}^3$) > endosulfan- SO_4 ($0,21 \text{ pg/m}^3$) şeklinde sıralanırken, 2. dönemde β -endosulfan ($12,7 \text{ pg/m}^3$) > α -endosulfan ($5,62 \text{ pg/m}^3$) > endosulfan- SO_4 ($0,74 \text{ pg/m}^3$) şeklinde değişmiştir. Her iki örnekleme dönemi içinde ortalama α -endosulfan/ β -endosulfan oranı sırasıyla $0,38$ ve $0,44$ olup bu da α -endosulfanın atmosferik taşınım sırasında yok olduğunu göstermektedir (Shunthirasingham ve ark. 2010). Filipinler'de Mayıs-Aralık 2005 tarihleri arasında yapılan çalışmada endosulfan derişimi kentsel alanda SLA-461 pg/m^3 aralığında değişirken (ortalama: 166 pg/m^3), kırsal alanda SLA-904 pg/m^3 aralığında değişmiştir (ortalama: 214 pg/m^3) (Santiago ve Cayetano 2011). Bu çalışmada her iki örnekleme döneminde ölçülen maksimum değerler Filipinler'deki maksimum değerlerin altında kalmıştır.



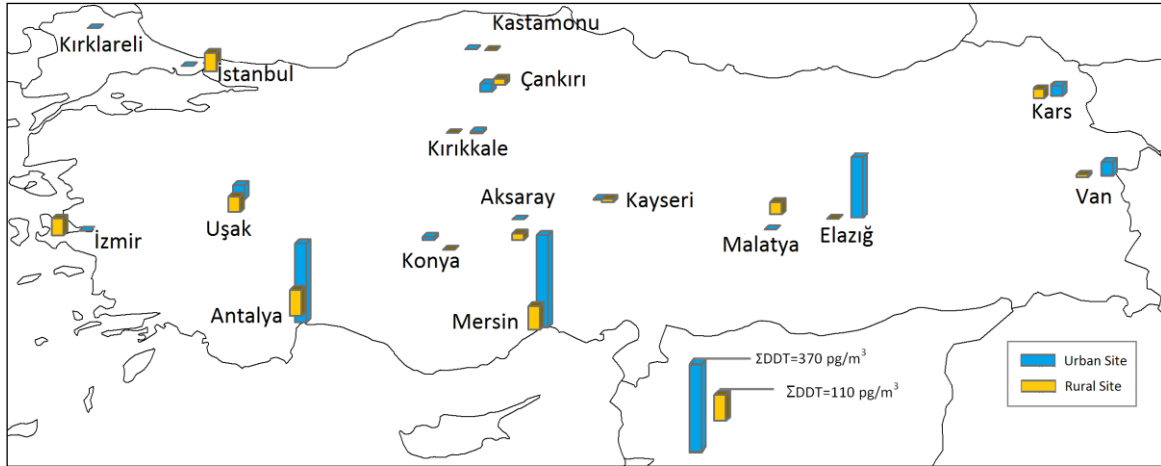
Şekil 3. Σ Endosulfan seviyelerinin 1. periyot için Türkiye atmosferinde yersel değişkenliği (pg/m^3)



Şekil 4. ΣEndosulfan seviyelerinin 2. periyot için Türkiye atmosferinde yersel değişkenliği (pg/m³)

Diieldrin genel olarak karınca ilacı olarak toprağa uygulanmakla beraber, darı ve narenciye ağaçları için de kullanılmaktadır. Ayrıca aldrin bozunumu sonucunda oluşan başlıca ara üründür (Aigner, Leone ve Falconer 1998). 2. dönemde ölçülen ortalama Σendrin+aldrin+diieldrin derişimi 1. dönemde ölçülenden 2 kat büyüktür (Tablo 1). İlk dönemdeki ortalama endrin ve diieldrin derişimleri sırasıyla 3,81 ve 8,70 pg/m³ iken ikinci dönemde derişimler sırasıyla 5,30 ve 21,7 pg/m³ şeklinde tespit edilmiştir. Santiago ve Cayetano (2011) kentsel ve kırsal alanlardaki ortalama Σendrin+diieldrin seviyesini sırasıyla 70,6 ve 54,9 pg/m³ olarak kaydetmiştir.

DDT tarımsal ürünlerde ve malarya ve tifüs gibi hastalık taşıyan canlılar için kullanılmıştır (ATSDR 2002). ΣDDT (*p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD) derişimi birinci dönemde ikinci dönemde ölçülen seviyeden 3,7 kat daha fazladır (Tablo 1). Şekil 5 ve 6'da sırasıyla her iki örnekleme dönemi için ΣDDT derişimlerinin yersel değişkenlik grafikleri verilmiştir. 1. dönemdeki ΣDDT derişimi SLA-374 pg/m³ (Mersin kentsel alan) aralığında değişkenlik gösterirken, 2. dönemde SLA-360 pg/m³ (Kars kentsel alan) olarak değişmiştir. 1. periyotta kentsel alanda ölçülen ortalama ΣDDT derişimi 73,2 pg/m³ iken kırsal alanda bu değer yarısı kaydedilmiştir. ΣHCH'de gözlemlenen trendin aksine ortalama ΣDDT derişimi 2. periyotta kentsel (26,8 pg/m³) ve kırsal (3,08 pg/m³) alanda daha düşüktür. İzomerlerin ortalama seviyeleri göz önüne alındığında *p,p'*-DDE 44,1 pg/m³ (1. dönem) ve 91,1 pg/m³ (2. dönem) değerleriyle en baskın olan izomerdir. *o,p'*-DDD ise her iki dönemde de tespit edilmemiştir. *p,p'*-DDE/*p,p'*-DDT oranı her iki dönem içinde 1'den büyüktür ve bu da DDT'nin eski zamanlı kullanıldığının bir göstergesidir (Aliyeva ve ark. 2012). Érseková ve ark. (2014) tarafından Mart-Ağustos 2006 yılında Slovakya, Litvanya, Romanya ve Sırbistan'da gerçekleştirilen çalışmada en yüksek ΣDDT seviyeleri Sırbistan (986 pg/m³) ve Romanya (448 pg/m³)'nin kentsel alanları ve Romanya'nın kırsal alanında (330 pg/m³) tespit edilmiş olup ortalama seviye 295 pg/m³'tür. Türkiye'de gerçekleştirilen bu çalışmadaki ortalama değerden (33,9 pg/m³) 9 kat daha yüksektir.



Şekil 5. ΣDDT seviyelerinin 1. periyot için Türkiye atmosferinde yersel değişkenliği (pg/m^3)



Şekil 6. ΣDDT seviyelerinin 2. periyot için Türkiye atmosferinde yersel değişkenliği (pg/m^3)

Heptaklor topraktaki böcek ve karıncaların, pamuk böceklerinin, çekirge ve malarya taşıyan sineklerin kontrolü için kullanılmıştır (Poza ve ark. 2012). Heptaklor bakteri ve hayvanlar tarafından metabolize edilerek daha kararlı olan heptaklorepoksit dönüşmektedir (ATSDR 2007). 2. örnekleme döneminde ölçülen Σ heptaklor+heptaklorepoksit derişimi 1. dönemde ölçülenden yaklaşık 20 kat büyüktür (Tablo 1). Tombesi, Poza ve Harner (2014) Arjantin'de kentsel alanda ölçülen toplam değer $18 \text{ pg}/\text{m}^3$ iken kırsal alanda bu değer $4,4 \text{ pg}/\text{m}^3$ olup ortalama değer $11,2 \text{ pg}/\text{m}^3$ 'tür ve bu çalışmada ölçülen ortalama değere ($9,73 \text{ pg}/\text{m}^3$) benzer bir sonuç elde edilmiştir.

Mireks Amerika'da yoğunluklu olarak 1960 ve 1970 yıllarında böcek ilacı ve ateş karıncalarının kontrolü için kullanılmıştır (ATSDR 1995). Mirekse ilk dönemde rastlanmazken, ikinci dönemde ortalama derişim $0,96 \text{ pg}/\text{m}^3$ seviyesinde bulunmuştur ve sadece 4 yerde tespit edilmiştir. En yüksek seviye ise İstanbul kırsal alanda ($25,9 \text{ pg}/\text{m}^3$) kaydedilmiştir. Santiago ve Cayetano (2011) tarafından kentsel ve kırsal alanlarda ölçülen ortalama Mireks değerleri sırasıyla $14,8$ ve $7,33 \text{ pg}/\text{m}^3$ olup bu çalışmada 2. örnekleme döneminde ölçülen ortalama değerden yüksektir.

HCB ilk olarak 1933 yılında soğan, süpürge darısı ve ekinlerin tohumlarında mantar ilacı olarak kullanılmıştır (Estellano ve ark. 2012). HCB seviyeleri ilk dönemde SLA - 97,1 pg/m^3 (Elazığ kentsel alan) aralığında farklılık gösterirken, ikinci dönemde ise 3,28 (Çankırı kentsel alan) - 237 pg/m^3 (Kırklareli kentsel alan) aralığında değişmiştir. Ortalama HCB seviyeleri her iki periyot için Tablo 1'de belirtilmiştir. Jaward ve ark. (2004) Haziran-Temmuz 2002 yılında kentsel, kırsal ve uzak alanlarda OKP derişimlerini ölçmüş ve HCB derişim aralığı 1,4 – 8,9 pg/m^3 olarak Türkiye'de ki çalışmadan çok daha düşük bulunmuştur.

OKP'lere bireysel baktığımız zaman ise p,p' -DDE her iki örnekleme döneminde de en yüksek derişime sahip madde olmuştur. Birinci periyotta kentsel ve kırsal alanda en yüksek derişim sırasıyla 327 (Mersin) ve 89,5 pg/m^3 (Antalya) iken 2. periyotta en yüksek konsantrasyonlara Mersin (719 pg/m^3) ve İstanbul'da (642 pg/m^3) rastlanmıştır. Sıcaklığın kentsel ve kırsal alanlardaki p,p' -DDE derişimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, sıcaklık aralığının orta noktası (18 °C) kullanılarak örnekler düşük sıcaklık (n=12, aralık: 10,6-17,7 °C) ve yüksek sıcaklık (n=20, range: 19,0-25,6 °C) olarak gruplandırılmıştır. p,p' -DDE derişimleri incelendiğinde istatistiksel olmamakla beraber kırsal örneklerde sıcaklıkla derişimlerdeki artış (3,2 kat) kentsel örneklere göre (2 kat) daha yüksek olarak gözlenmiştir (kentsel alan $p=0,36$, kırsal alan $p=0,13$). Kentsel – kırsal ortalama p,p' -DDE derişimlerindeki farklar ise istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p=0,33$). Yüksek p,p' -DDE derişimi, muhtemelen p,p' -DDT'nin bu bölgelerde önceki kullanımının göstergesidir.

4. SONUÇLAR

İki farklı dönemde Türkiye çapında toplanan pasif örnekler Σ DDT, Σ klordan ve Σ endosulfan seviyelerinin genel olarak kentsel alanda kırsal alana göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. p,p' -DDE iki periyot için de en baskın OKP olmuştur. Ortalama kirletici seviyeleri için kaydedilen değerler literatürdeki değerlerden genel olarak düşüktür. Yasaklanan maddeler Türkiye'de tespit edilmeye devam edilmekte ve bu da diğer ülkelerden uzun menzilli taşınımın kirletici seviyelerini etkilediğini göstermektedir. Bu çalışmanın devamı olarak Türkiye atmosferindeki kirletici seviyeleri düzenli olarak ölçülmeye devam edilmelidir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmada sunulan sonuçların elde edildiği proje (# 112Y315) TÜBİTAK tarafından desteklenmektedir. Çalışmanın yazarları olarak Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederiz. Ek olarak, örnekleme noktalarında hava örneklerinin yerleştirilmesi ve toplaması için bizlere yardımcı olan tüm katılımcılara teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Aigner, Elizabeth J., Leone, Andrea D., Falconer, Renee L, 1998. Concentrations and Enantiomeric Ratios of Organochlorine Pesticides in Soils from the U.S. Corn Belt. *Environmental Science & Technology* 32 (9), 1162-1168.

Aliyeva, G., Kurkova, R. Hovorkova, I., Klanova, J., Halsall, C., 2012. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air and soil across Azerbaijan. *Environmental Science and Pollution Research* 19 (6), 1953-1962.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

ATSDR, 1995. Toxicological profile for mirex and chlordecone. U.S.Department of health and human services. Public health service agency for toxic substances and disease registry.

ATSDR, 2002. Toxicological profile for DDT, DDE, and DDD. U.S.Department of health and human services. Public health service agency for toxic substances and disease registry.

ATSDR, 2005. Toxicological profile for alpha-, beta-, gamma-, and delta-hexachlorocyclohexane. U.S.Department of health and human services. Public health service agency for toxic substances and disease registry.

ATSDR, 2007. Toxicological profile for heptachlor and heptachlor epoxide. U.S.Department of health and human services. Public health service agency for toxic substances and disease registry.

ATSDR, 2013. Draft toxicological profile for endosulfan. U.S.Department of health and human services. Public health service agency for toxic substances and disease registry.

Bidleman, Terry F., Jantunen, Liisa M. M., Helm, Paul A., Brorström-Lundén, E., Junnto, S., 2002. Chlordane Enantiomers and Temporal Trends of Chlordane Isomers in Arctic Air. *Environmental Science & Technology* 36 (4), 539-544.

Erseková, A., Hilscherová, K., Klánová, J., Giesy, J., Novák, J., 2014. Effect-based assessment of passive air samples from four countries in Eastern Europe. *Environmental Monitoring and Assessment* 1-12.

Fatma, E., 2013. Development of a passive sampling device using polyurethane foam (PUF) to measure Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) near landfills. *Environmental Forensics* 14 (1), 1-8.

Estellano, V. H., Pozo, K., Harner, T., Corsolini, S., Focardi, S., 2012. Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy. *Atmospheric Pollution Research* 3 (1), 88-94.

Heidlore, F., Borja-Aburto, V., 2003. Persistent organic pollutants: Springer Science & Business Media.

Godish, T., 2000. Indoor Environmental Quality, Lewis, Boca Raton, FL, pp. 118.

Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., Jones K. C., 2004. Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. *Environmental Science & Technology* 38 (1), 34-41.

Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altiook, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabasi, M., 2012. Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmospheric Pollution Research* 3 (4), 435-449.

Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V. H., Ahumada-Rudolph, R., Garrido, M., Pozo, K., Mabilia, R., Focardi, S., 2012. Survey of persistent organic pollutants

(POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepcion, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research* 3 (4), 426-434.

Santiago, E. C., Cayetano, M. G., 2011. Organochlorine pesticides in ambient air in selected urban and rural residential areas in the philippines derived from passive samplers with polyurethane disks. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 86 (1), 50-55.

Shunthirasingham, C, Oyiliagu, C. E., Cao, X., Gouin, T., Wania, F., Lee, S. C., Pozo, K., Harner, T., Muir, D. C. G., 2010. Spatial and temporal pattern of pesticides in the global atmosphere. *Journal of Environmental Monitoring* 12 (9), 1650-1657.

Su, Y., Hung, H., Blanchard, P., Patton, G. W., Kallenborn, R., Konoplev, A., Fellin, P., Li, H., Geen, C., Stern, G., Rosenberg, B., Barrie, L. A., 2006. spatial and seasonal variations of Hexachlorocyclohexanes (HCHs) and Hexachlorobenzene (HCB) in the arctic atmosphere. *Environmental Science & Technology* 40 (21), 6601-6607.

Tombesi, N., K. Pozo, and T. Harner. 2014. "Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of agricultural and urban areas in the Province of Buenos Aires in Argentina using PUF disk passive air samplers." *Atmospheric Pollution Research* 5 (2):170-178. doi: 10.5094/apr.2014.021.

Vijgen, J., Yi, L. F., Forter, M., Lal, R., Weber, R., 2006. The legacy of lindane and technical HCH production. *Organohalog. Comp* 68, 899-904.

Zhang, G., Chakraborty, P., Li, J., Sampathkumar, P., Balasubramanian, T., Kathiresan, K., Takahashi, S., Subramanian, A., Tanabe, S., Jones, K. C., 2008. Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India. *Environmental Science & Technology* 42 (22), 8218-8223.