



Araştırma Makalesi

Bursa'da Yarıkırsal Bir Bölge'de Poliklorlu Bifeniller, Organoklorlu Pestisitler ve Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Toplam Çökeltme Akılarının Belirlenmesi

S. Siddık CİNDORUK[✉], Aşkın BİRGÜL, Fatma ESEN, Yücel TAŞDEMİR

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059 Nilüfer, Bursa

Sunuluş tarihi: 08 Mart 2012, Kabul edilme tarihi: 04 Haziran 2012

ÖZET

Yarı uçucu organik bileşikler (YUOB'ler) kalıcı yapıda olmaları ve toksik karakterlerinden dolayı küresel ölçekte önem arz etmektedir. Bu çalışmada YUOB'lerin atmosferik toplam çökeltme akılarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Toplam çökeltme, ıslak ve kuru çökeltmeyi birlikte içine alan bir çökeltme türüdür. Örnekleme periyodu boyunca gaz fazdaki bileşikler yağış içinde çözünmüş formda, partikül fazdakiler ise partiküle sorulanmış şekilde çökelebilmekte, ancak gün içindeki sıcaklık artışına paralel olarak buharlaşan suyla birlikte çözünmüş organik bileşik kaybı da mümkün olmaktadır. Çökeltme örnekleri Haziran 2008 ila Haziran 2009 tarihleri arasında toplanmıştır. YUOB'lerin çökeltme örneklerinin toplanmasında paslanmaz çelikten yapılmış bir örnekleyici kullanılmıştır. Onbeş gün süre ile atmosfere açık halde bırakılan örnekleyiciden toplanan örneklerde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), organo klorlu pestisitler (OCP'ler) ve poliklorlu bifeniller (PCB'ler) analizlenmiştir. Örnekleme noktası olarak 40 000 öğrenci kapasitesine sahip yarı kırsal bir bölge niteliğinde olan Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsü seçilmiştir. Ortalama toplam çökeltme akısı $\Sigma_{83}PCB$ türü için $6,13 \pm 4,73 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Ortalama toplam çökeltme akıları PAH'lar ve OCP'ler için sırasıyla $524,4 \pm 1091,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ ve $16,3 \pm 14,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler benzer yöntemler kullanılarak dünyanın farklı noktalarında gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Toplam çökeltme akıları benzer karakteristikteki bölgelerden elde edilen sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Ölçülen kirlleticilerden elde edilen sonuçlar sanayi bölgeleri için rapor edilen değerlerden nispeten düşük iken uzak ve temiz bölgeler için verilen değerlerden yüksektir.

Anahtar Kelimeler: yarı uçucu organik bileşikler, çökeltme, Bursa, çökeltme akısı

© Tüm yayın hakları Hava Kirlenmesi Araştırmaları ve Denetimi Türk Milli Komitesi'ne aittir.

1. Giriş

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), organoklorlu pestisitler (OCP'ler) ve poliklorlu bifeniller (PCB'ler) gibi yarı uçucu organik bileşikler (YUOB'ler) kalıcı etki göstermeleri ve toksik yapılarından dolayı oldukça önemlidirler (Gaga ve Arı, 2011; Cindoruk ve Taşdemir, 2010; Cincinelli vd., 2009; Çetin vd., 2007; Park vd., 2001a; Baek vd., 1991). OCP'ler ve PCB'ler atmosferde uzun süreler boyunca bozunmadan kalabildiklerinden dolayı kalıcı organik kirleticiler (KOK'ler) olarak adlandırılmaktadır. KOK'ler gaz ve partikül fazlar arasında dağılabilmekte, taşınma ile uzak ve kırsal bölgeleri kirlitebilmektedirler (Sauret vd., 2008; Sofuoglu vd., 2004; Carrera vd., 2001). PAH'lar genellikle evsel ve endüstriyel yakma faaliyetleri, trafik kaynaklı aktivite-teler sonucu açığa çıkarken, OCP'ler zirai amaçlı böcek ve bitki öldürücü olarak kullanılmaktadırlar. PCB'ler ise kapasitör, transformatör ve hidrolik sıvıları gibi çeşitli PCB içe-

ren materyallerden sızma veya onların yakılması sonucunda açığa çıkmaktadır (Birgül vd., 2011; Esen vd., 2006; Biterna ve Voutsas, 2005; Harrad ve Mao, 2004; Mastral ve Callen, 2000). Bunun yanı sıra KOK'ler su yüzeylerinden, topraktan ve kirlenmiş bölgelerden olan buharlaşmalar ile tekrar atmosfere karışabilmektedir.

Gaz ve partikül fazlar arasında meydana gelen dağılım KOK'lerin atmosferik taşınımı, stabilitesi ve giderim mekanizması üzerinde etkili olmaktadır. Atmosferik oksidasyon, özellikle OH radikalleri ile olan, ıslak ve kuru çökeltme proseslerinde atmosferden kirleticinin giderilmesinde etkili olan temel mekanizma görevini üstlenmektedir (Jurado vd., 2004; Garban vd., 2002).

Literatürde KOK'lerin toprak ve su yüzeyleri üzerine çökelmeleri üzerine gerçekleştirilmiş birçok çalışma

bulunmaktadır. (Cindoruk ve Taşdemir, 2007; Hageman vd., 2006; Brun vd., 2004; Wong vd., 2004).

Atmosferik çökme genellikle ıslak (yağmur ya da kar) ve kuru çökme olarak ikiye ayrılırken her iki çökmenin birlikte gerçekleştiği durumlar ise toplam çökme olarak adlandırılmaktadır.

Bu çalışmada Türkiye'nin batısında yer alan yarı kırsal nitelikteki bir örnekleme noktasından PAH'lar, PCB'ler ve OCP'lerin toplam çökme miktarını belirlemek için bir yıl süre ile örnekleme yapılmıştır. Çökme akıları ve atmosferik konsantrasyon değerleri kullanılarak bu kirleticiler için toplam çökme hızları hesaplanmıştır.

2. Malzeme ve Yöntem

Atmosferik çökme konsantrasyon örnekleri Türkiye'nin batısındaki Marmara Bölgesi'nin güneyinde yer alan Bursa ilinde kurulu bulunan Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nden (UÜK) (40°13'40.66" N – 28°52'35.11" E) Haziran 2008–Haziran 2009 tarihleri arasında 25 adet olarak toplanmıştır. Örnekleme bölgesi yarı kırsal nitelikte bir bölgedir. Örnekleme periyodu boyunca rüzgârın oluşturabileceği olumsuz etkiyi en aza indirecek şekilde rüzgâr kenarlığına sahip paslanmaz çelikten yapılmış toplam çökme örnekleyicisi (60,5 cm çapında 19 cm derinliğinde) dört katlı bir binanın çatısına yerleştirilerek örnekler toplanmıştır (Şekil 1). Atmosferik konsantrasyon numuneleri yüksek hacimli hava örnekleyicisi (YHHÖ) kullanılarak toplanmıştır. Atmosferik konsantrasyon örnekleri her ayın ilk 15 günü 2 adet ve son 15 günü 2 adet olmak üzere toplam 4 adet toplanmıştır. Atmosferik konsantrasyon örnekleri, çökme örnekleri ile aynı periyot içinde alınmıştır. Atmosferik çökme örneklerinin toplanması ile ilgili detaylı bilgiler (Cindoruk, 2011; Birgül ve Taşdemir, 2011)'de bulunabilir. Çökme örnekleri 15'er günlük periyotlar halinde atmosfere açık bırakılan örnekleyici ile toplanmıştır. Özellikle kış aylarında toplam çökme örnekleri ile birlikte yağmur suyu da toplanmakta olup yaz aylarında toplanan yağmur suyu miktarı ise nispeten azdır.

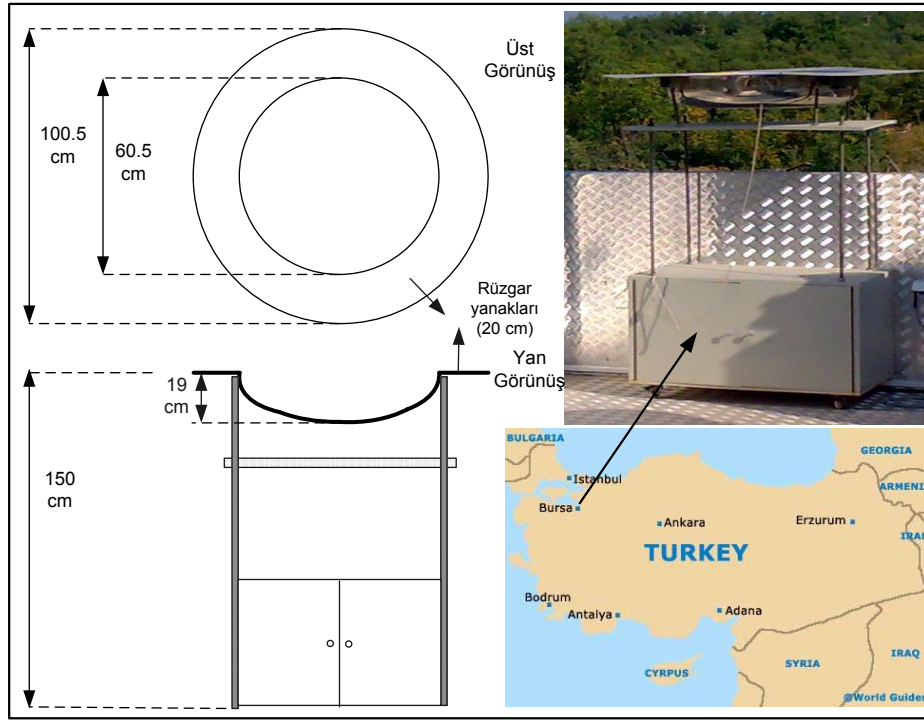
Örnekleme işleminden önce ve sonra toplam çökme örnekleyicisinin yüzeyi temiz bir kağıt havlu ile aseton hekzan (ACE/HEX) (1:1) karışımı ile silinmiştir. Örnek toplanması sırasında kullanılan kağıt havlular analizlenmek üzere teflon kapaklı kavanozlara koyularak laboratuvar ortamına taşınmıştır. Örneğin toplanması ve ekstraksiyonunda kullanılan tüm malzemeler laboratuvarda sıcak musluk suyu, saf su

metanol (MeOH) ve ACE ile temizlendikten sonra kullanılmıştır.

Olası organik kalıntıların giderilmesi amacıyla filtreler 450 °C'de kül fırınında 1 gece bekletilmiş; gaz faz bileşiklerin toplandığı poliüretan köpükler (PUF'lar) ilk kullanımdan önce sırasıyla MeOH, ACE/HEX (1:1) diklorometan (DCM) ve ACE/HEX (1:1) karışımı ile sokslet ekstraktörde temizlenmiştir.

Analizlerin detayları daha önceki çalışmalarımızda verilmiş olan kalite kontrol ve kalite güvenirlik hususları dikkate alınarak gerçekleştirilmiş olup burada kısaca özetlenmiştir (Birgül vd., 2011; Cindoruk, 2011; Cindoruk ve Taşdemir, 2010). Atmosferik partikül faz bileşiklerin toplandığı cam elyaf filtreler 25 mL DCM/PE (1/4) karışımı ile ultrasonik banyoda 30 dakikalık ekstraksiyona 2'şer defa tabi tutulmuştur. PUF kartuşları ise DCM/PE (1/4) kullanılarak sokslet ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon, hacim azaltma ve fraksiyonlarına ayırma işlemlerinin sonunda kromatografik analize hazır hale gelen örnekler 2 mL'lik viallere konup -20°C'deki derin dondurucuda analize kadar saklanmıştır. Çökme örnekleri ise yağmur suyunun toplanmadığı günlerde ACE/HEX (1:1) karışımı ile ıslatılan kağıt havlu ile toplama yüzeyi silinip teflon kapaklı şişede saklanmıştır. Daha sonra 100 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ile 30 dakika ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Yağmur suyu örnekleri ise XAD-2 reçineden süzülüp reçine ACE/HEX (1:1) karışımı ile ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir.

Verim standardı (surrogate standard) kullanılarak örneklerdeki geri kazanım verimleri hesaplanmış olup elde edilen geri kazanım verimi tüm örnekler için %70'in üzerindedir. Toplanan örneklerde 83 adet PCB, 10 adet OCP ve 12 adet PAH bileşiği gaz kromatograf (GC) kullanılarak tespit edilmiştir. PCB ve OCP türleri Agilent 7890A GC-μECD (Micro-Electron Capture Detector) (Hewlett-Packard, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. PAH'ların belirlenmesinde ise Agilent 5975C inert XL kütle detektörü (Mass detector, MS) olan Agilent 7890A model GC-MS kullanılmıştır. Çalışma kapsamında belirlenmesi hedeflenen OCP türleri α-Hexachlorocyclohexane (HCH), β-HCH, δ-HCH, heptachlor endo-epoxide isomer A, endrin, endosulfan II, endrin aldehide, p,p'-DDT ve methoxychlor'dur. PAH türleri ise phenanthrene (Phe), anthracene (Ant), fluoranthene (Flt), pyrene (Pyr), benzo[a]anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo[b]fluoranthene (BbF), benzo[k]-fluoranthene (BkF), benzo[a]pyrene (BaP), indeno-[1,2,3-cd]pyrene (IcdP), dibenzo[a,h]-anthracene (DahA) ve benzo[g,h,i]perylene (BghiP)'dir.



Şekil 1. Toplam çökeltme örnekleyicisi, Bursa, Türkiye

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Atmosferik Konsantrasyonlar

PCB, OCP ve PAH'ların atmosferik çökeltme akılarını belirlemek amacıyla Haziran 2008 - Haziran 2009 tarihleri arasında 15'er günlük periyotlarla paslanmaz çelikten yapılmış örnekleyici kullanılarak toplam çökeltme örnekleri toplanmıştır. Yürütülen bu çalışmada atmosferik konsantrasyonlar belirlenmiş olup, PAH'lar hariç diğer kirlenici türleri için tespit edilen konsantrasyon değerleri yapılan bir diğer çalışmada sunulmuştur (Cindoruk, 2011; Cindoruk ve Taşdemir, 2010). Bu sebepten dolayı burada konsantrasyon değerleri özet olarak verilecektir.

Gaz ve partikül faz değerleri birlikte ölçülmüş olup ortalama toplam (gaz+partikül) PCB konsantrasyonu 412 pg m^{-3} 'tür. PCB'ler 209 türden oluşmakta olup, klor seviyesi 2 ila 10 arasında değişen klorlu bifeniller olarak adlandırılan homolog gruplara sahiptirler. Bu gruplar atmosferde genellikle gaz formunda bulunmaktadır. Baskın homolog grupları 3 ve 4 klorlu bifeniller olup, 3 ve 4 klorlu bifeniller toplam homolog grupların yaklaşık %57'lik kısmını teşkil etmektedirler. PCB'ler için partikül faz oranı %14'tür.

Yarı kırsal örnekleme bölgesi için PAH'ların toplam (gaz+partikül) konsantrasyonu $\Sigma_{12}\text{PAH } 27 \text{ ng m}^{-3}$ olarak belirlenirken, çalışmanın bir diğer ayağı olan kentsel bölgede bu değer 130 ng m^{-3} olarak

belirlenmiştir (Birgül vd., 2011). Toplam PAH konsantrasyonunun %37'si partikül formundadır. En yüksek konsantrasyon seviyeleri ısınma aktivitelerinin arttığı kış aylarında tespit edilmiştir. Phe, Ant ve Flt gibi düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lara nazaran daha yüksek konsantrasyon değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir.

OCP konsantrasyonları $1,9$ ve 852 pg m^{-3} gibi oldukça geniş bir aralıkta salınım göstermiştir. Ortalama toplam (gaz+partikül) OCP konsantrasyonu $\Sigma_{10}\text{OCP } 520 \text{ pg m}^{-3}$ olarak tespit edilmiştir. Toplam OCP konsantrasyonunun %32'si partikül formundadır. Zirai faaliyetlerin başladığı zamanlarda partikül faz konsantrasyonlarının gaz faza göre daha hızlı bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle Nisan-Haziran periyodunda partikül faz konsantrasyonlarda artış gözlenmiş olup en yüksek değerler kış aylarında tespit edilmiştir. Gaz ve partikül faz konsantrasyonlar sıcaklık artışıyla birlikte artış göstermektedir. Bu durum yaz aylarında sıcaklığın artması ile birlikte bileşiğin gaz faza geçme eğiliminin yüksek olmasından kaynaklanıyor olabilir (Bozlaker vd., 2009). Ancak kış aylarında partikül faz OCP konsantrasyonları gaz fazdan daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Özcan ve Aydın (2009) tarafından Konya'da yapılan bir çalışmada da Ekim-Mart döneminde partikül fazdaki OCP konsantrasyonlarının gaz faza çok yakın ya da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Ekim ayında partikül faz= $4,16 \text{ ng m}^{-3}$, gaz faz= $5,05 \text{ ng m}^{-3}$, Mart

Tablo 1. Farklı bölgelerde ölçülen toplam çökeltme akıları ($\text{ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$)

Bölge	PCB'ler	PAH'lar	OCP'ler	Kaynak
Tsukuba, Japonya 1996-1998	0,2	-	-	Ogura vd., 2001
Coulommiers, Paris, Fransa 1999-2000	-	285	-	Garban vd., 2002
Avrupa, 1998	-	460	-	OSPAR, 2001
Porto Margera, İtalya, 2003-2004	0,6	546	-	Rossini vd., 2005
Mai Poi, Hong Kong 2002-2003 (HCH'ler)	-	-	0,06	Wong vd., 2004
Gardsjön, İsveç 1995	3,2	510	-	Brorstrom-Lundean ve Löfgren, 1998
Pleumeur, Fransa 1999-2000	33	-	18,1	Teil vd., 2004
Galveston Körfezi, Teksas 1995-1996	-	-	10,1	Park vd., 2001b
Bursa, Türkiye 2008-2009	6,1	524	16,3	Bu çalışma

ayında partikül faz=7,80 ng m^{-3} , gaz faz=1,05 ng m^{-3}). Sonuçlar, bu aylarda çiftçilerin yeni dikim dönemine yaptıkları hazırlıklara bağlanmıştır. Bu yüzden tarlaların yeni ekim dönemine hazırlanması esnasında topraktaki pestisitlerin atmosfere geçerek partikül faz konsantrasyonlarının artmasına sebep olmuştur (Özcan ve Aydın, 2009). Benzer sonuçlar Scheyer vd. (2005) tarafından da rapor edilmiştir. Atmosferik OCP konsantrasyonlarının detaylı yorumları başka bir yayında verilmiş olup partikül faz OCP konsantrasyonları OCP'lerin molekül ağırlıklarına paralel olarak artış göstermiştir (Cindoruk, 2011). Yani α -HCH'den methoxychlor'a kadar partikül fazda artış gözlenmiştir. Tespit edilen OCP türlerinin birçoğunun yasaklanmış olmasına rağmen halen mevsimsel salınım gösterecek şekilde atmosferde ölçülmesi, civardaki daha önceden kirlenmiş ortamlardan meydana gelen bulaşmalara ve uzun mesafe taşınımına bağlanabilir (Huang vd., 2010; Zhang vd., 2011).

3.2. Toplam Çökeltme Akıları

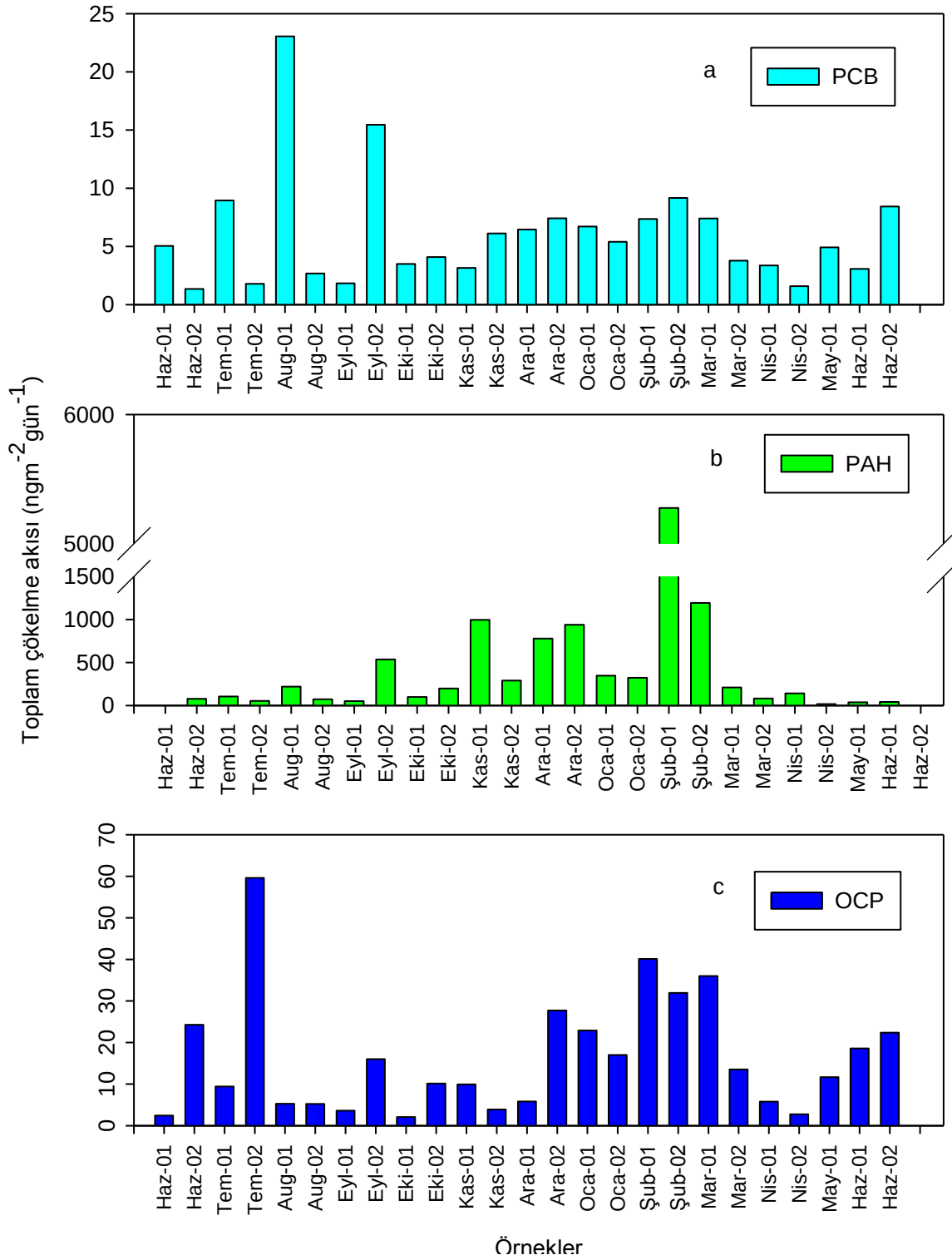
Yarı uçucu organik bileşiklerin toplam çökelmeleri $\text{ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olacak şekilde hesaplanmıştır. Toplam çökeltme örnekleyicisinden elde edilen kütle, örnekleyici yüzey alanı ve örneklem süresine bölünerek akı değerleri hesaplanmıştır. Bu çalışmada rapor edilen toplam çökeltme akıları partikül ve çözünmüş faz değerlerinin tamamını içermektedir.

PCB'lerin toplam çökeltme akı değerlerine ait detaylı tartışma Birgül ve Taşdemir (2011)'de bulunabilir. PCB akıları $1,34 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ ile $23,05 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ arasında değişmekte olup ortalama akı $6,13 \pm 4,73 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ 'dir. Şekil 2a'da Toplam $\Sigma_{74}\text{PCB}$ akısının zamana bağlı değişimi gösterilmektedir. Maksimum akı değeri Ağustos ayında $25 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Diğer örneklerde akı değerleri genellikle sıcaklığın düşmesi ile artış göstermiştir. Akılardaki salınımlarda rüzgâr yönüne bağlı olarak, kirli alanlardan meydana gelen buharlaşmalar ve atmosferik taşınım da etkili olmuştur. Bu çalışmada elde edilen akı değerleri Tablo 1'de verilen akı değerleri ile uyum göstermektedir. Baskın homolog türleri 4 ve 6 klorlu bifenillerdir. Dört ve 6 klorlu bifeniller toplam çökeltme akısının % 48'lik bir kısmını teşkil etmektedir. Her bir PCB türünün çökeltme akısı Şekil

3a'da gösterilmektedir. PCB türlerinin akı seviyelerinin değişken olduğu görülmektedir. Tür bazında en düşük çökeltme akısı PCB-19 için $0,005 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olarak belirlenirken, en yüksek çökeltme akısı ise PCB-170/190 için $1,09 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Çökeltme seviyeleri atmosferik konsantrasyon ile benzer bir eğilim göstermektedir. Atmosferik partiküller ve meteorolojik faktörler gözönünde bulundurulduğunda PCB tür dağılımının bu faktörlerden etkilendiği tespit edilmiştir.

PAH çökeltme akıları $15,85$ ile $5276,03 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ arasında değişmektedir. Akı değerleri arasındaki değişimin bu denli yüksek oluşu mevsimsel yakıt tüketimi ile ilgilidir. Ortalama $\Sigma_{12}\text{PAH}$ toplam çökeltme akısı $524,4 \pm 1091,2 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. PAH'ların toplam çökeltme akılarının zamana bağlı değişimi Şekil 2b'de gösterilmektedir. PAH'ların atmosferik konsantrasyonlarına paralel olarak, akı değerleri kış aylarında artmakta olup en yüksek akı değerine Şubat ayında ulaşılmıştır. Kömür ve doğalgaz kullanımı ile ortaya çıkan ısınma aktivitesine ek olarak, artan trafik yükü atmosfere salınan PAH miktarını arttırmaktadır (Gaga vd., 2009; Motelay-Massei, 2007; Garban vd., 2002; Mastral vd., 2000). Özellikle düşük hava sıcaklıklarında, düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar atmosferdeki büyük partiküller ile etkileşime girmektedir. Dolayısıyla örnekleyici yüzeyinde toplanan partikül miktarının artması ile çökeltme seviyeleri de doğrudan artmaktadır (Fernandez vd., 2003). Elde edilen veriler Tablo 1'de gösterilen farklı bölgelerden elde edilen ölçüm sonuçları ile karşılaştırılmıştır. PAH'ların tür dağılımlarına göre akı değerlerinin değişimi Şekil 3b'de gösterilmektedir. Minimum akı değeri DahA için $4,6 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olarak tespit edilirken, maksimum akı değeri Flt için $158,9 \text{ ng m}^{-2} \text{gün}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Atmosferik konsantrasyonlara benzer şekilde, Flt, Phe ve Pyr en yüksek akı değerine sahip türlerdir. Düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların büyük partiküller ile ilişkide olması bu türlerin çökebilme potansiyelini arttırmaktadır (Demircioglu vd., 2011; Bae vd., 2002).

Bu çalışma kapsamında belirlenen OCP türlerinden endosulfane II ve methoxychlor hariç diğerlerinin

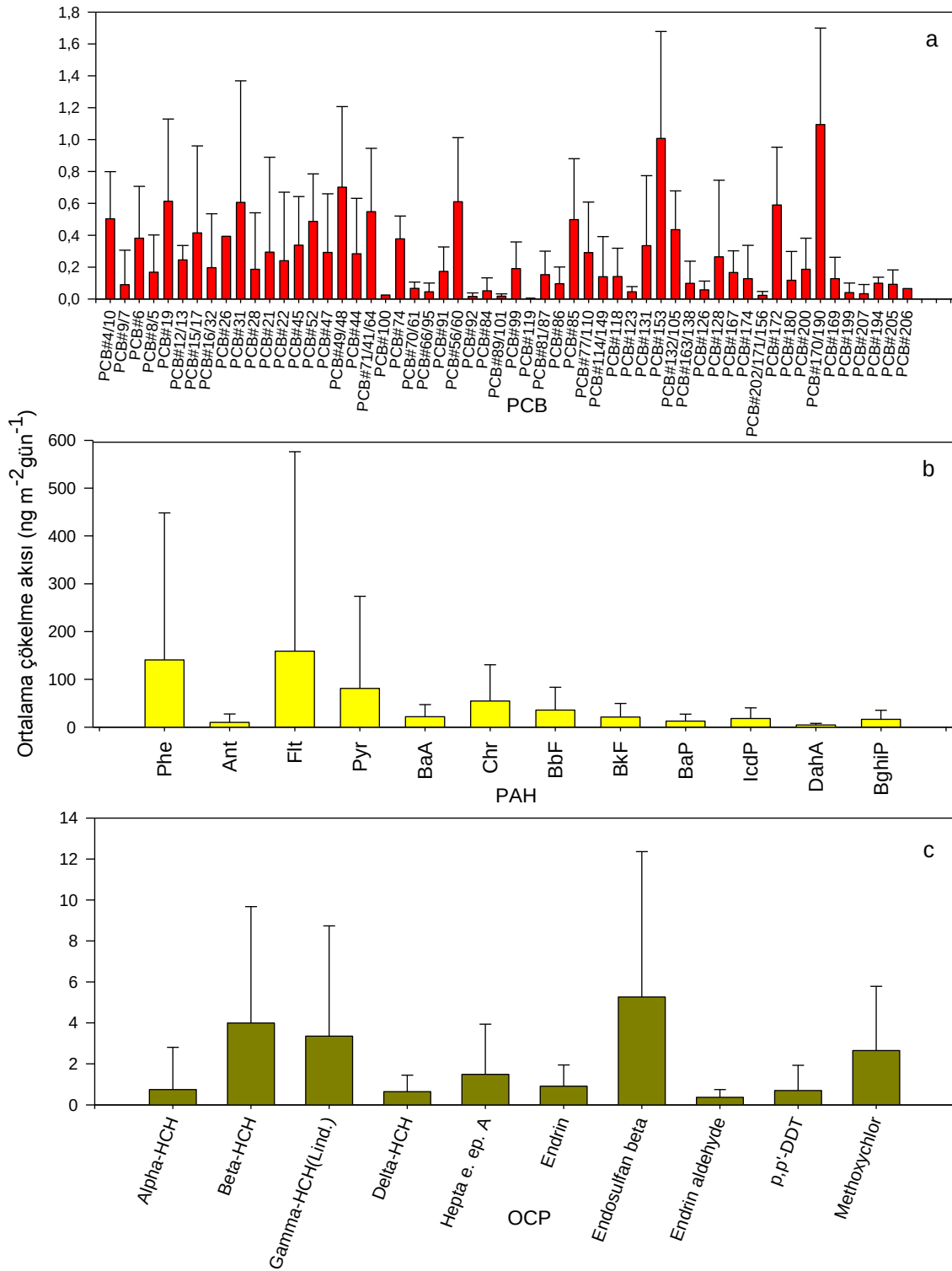


Şekil 2. Toplam (Σtür) PCB'lerin, PAH'ların ve OCP'lerin zamana bağlı değişimleri

Türkiye'de kullanımı yasaklanmıştır. Toplanan çökelme örneklerinde tüm türlere rastlanmıştır. OCP türlerinin toplam çökelme akısı $2,08 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ ile $59,58 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ arasında değişmekte olup ortalama toplam çökelme akısı $16,32 \pm 14,24 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Örnekleme günlerine bağlı olarak akı değerlerinin değişimi Şekil 2c'de gösterilmektedir. En yüksek çökelme seviyeleri böcek ve bitki öldürücülerin en

yoğun olarak kullanıldığı Haziran ve Temmuz aylarında tespit edilmiştir. Halen kullanılmakta olan endosulfan II'den kaynaklanan maksimum akı değeri $5,3 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ ile Temmuz ayında elde edilmiştir. En düşük akı değeri p,p'-DDT türü için $0,7 \text{ ng m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Akı değerleri atmosferik konsantrasyon ve meteorolojik faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Meteorolojik parametrelerden rüzgar hızı, nem, sıcaklık gibi değişkenlerle akı değerleri arasında çoklu regresyon anali-



Şekil 3. Toplam (gaz+partikül) PCB, PAH ve OCP türlerinin ortalama çökeltme akıları

zi yapılmış ancak istatistiksel olarak kayda değer ilişki tespit edilmemiştir. Aralık-Mart aylarını içeren kış döneminde OCP'ler için tespit edilen toplam çökeltme akıları artış göstermiştir. Bu sonuca yağışların etkisinin olduğu düşünülmektedir (Gioia vd., 2005; Cao vd., 2007; Zhou vd., 2008).

Akı değerlerinde dikkat edilmesi gereken bir nokta HCH bileşiklerinin kullanımının yasak olmasına rağmen en yüksek akı değerlerine sahip olmasıdır. Bu da

uzun süreli atmosferik taşınımların örnekleme noktasını etkilediği anlamına gelmektedir.

3.3. Çökeltme Hızları

Çökeltme hızları (V_d) çökeltme akılarının (F) atmosferik konsantrasyonlara (C_H) bölünmesi ile elde edilmiştir ($V_T = F/C_H$). Toplama kabında yağmur suyu ile karşılaştığı durumda hem partikül fazın hem de çözünmüş fazın birlikte toplandığı kabul edildiğinden çökeltme hızı hesaplanırken toplam (gaz+partikül)

konsantrasyonlar dikkate alınmıştır. Ancak sadece partikül toplanmış ise, çökme hızı hesabı sadece partikül faz konsantrasyon üzerinden yapılmıştır. Bu durumda, toplam çökme akısı aslında kuru çökme akısı ile aynı sonucu ifade etmektedir.

PCB türlerine ait ortalama çökme hızları sulu örneklerde $0,13 \pm 0,13 \text{ cm s}^{-1}$ kuru örneklerde ise $0,32 \pm 0,53 \text{ cm s}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Maksimum çökme hızı kuru örnekde $1,29 \text{ cm s}^{-1}$ ile PCB-28 için tespit edilmiş olup minimum değer sulu örnekde $0,001 \text{ cm s}^{-1}$ ile PCB-199 türü için belirlenmiştir. Yüksek çökme hızları daha çok 3-klorobifenil (KB) için tespit edilmiştir. Grubumuz tarafından Bursa'nın endüstri bölgesinde 2004 - 2005 yılında yapılan çökme çalışmasında PCB'lerin ortalama (gaz + partikül) (bulk) çökme hızı $0,74 \text{ cm s}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir (Cindoruk vd., 2008). Bu farklılığın gaz-partikül dağılım değişimine, meteorolojik etkilere, yağış miktarına, atmosferik taşınmaya ve incelenen PCB tür sayısına bağlı olabileceği düşünülmektedir.

PAH'lar için de aynı şekilde çökme hızları hesaplanmış ve PAH türlerine ait hız değişimleri tespit edilmiştir. PAH türlerine göre maksimum çökme hızı kuru örneklerde $8,3 \pm 10,9 \text{ cm s}^{-1}$ ile Flt bileşiğine ait iken minimum değer $0,04 \text{ cm s}^{-1}$ ile sulu örneklerde Ant bileşiği için belirlenmiştir. Ölçülen tüm PAH türlerinin ortalama (gaz+partikül) çökme hızları dikkate alındığında $0,03 \text{ cm s}^{-1}$ ile $2,95 \text{ cm s}^{-1}$ arasında değişim gösteren çökme hızları tespit edilmiş olup ortalama değer ise $0,46 \pm 0,71 \text{ cm s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Flt ve Ant bileşiklerindeki PAH'lar için çökme hızlarında yüksek bir değişim tespit edilmemiştir. Türler arasındaki salınım ise kaynakların farklılığına, mevsimsel ve meteorolojik değişime bağlanmıştır.

Aynı yaklaşımla hesaplanan OCP bileşiklerine ait çökme hızları için en yüksek değer $0,3 \pm 0,4 \text{ cm s}^{-1}$ ile kuru örneklerde de, sulu örneklerde de gamma-HCH için tespit edilmiştir. Minimum çökme hızı ise sulu örneklerde $0,01 \pm 0,01 \text{ cm s}^{-1}$ ile endrin aldehyde için tespit edilmiştir. Tüm OCP bileşiklerinin ortalama (gaz+partikül) çökme hızları ise $0,003 \text{ cm s}^{-1}$ ile $0,74 \text{ cm s}^{-1}$ (ortalama = $0,12 \pm 0,17 \text{ cm s}^{-1}$) değerleri arasında salınım göstermiştir. Ortalama hız değerlerindeki bu yüksek salınım meteorolojik faktörlere, partiküllere tutunma oranlarına ve kaynak yoğunluğuna bağlanmıştır. Methoxychlor ve endosulfan II bileşiklerinin yüksek çökme hızlarına sahip olması, bu iki türün halen spreyleme metoduyla kullanılıyor olması ile açıklanabilir. Ancak diğer türlere ait salınımlar, daha önceden kirlenmiş yüzeylerden (toprak, su vb.) meydana gelen buharlaşmalara ve atmosferik taşınma bağlanmıştır.

4. Sonuç

2008-2009 yıllarının Haziran ayları arasında yarı-kırsal bir bölge olarak kabul edilen Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde 1 yıl süre ile toplam çökme örnekleme yapılmıştır. Atmosfere belli bir süre maruz bırakılan örnekleme kaplarındaki çökme değerlerine göre akı değerlerinin büyüklüğü bileşiklere göre PAH'lar>OCP'ler>PCB'ler şeklinde bir sıralama teşkil etmiştir. Çökme örneklerine paralel olarak ölçülen atmosferik konsantrasyon değerleri dikkate alındığında bu sıralamanın makul olduğu düşünülmüştür. Ancak çökme hızları arasındaki salınımın türlerin çökme eğilimlerini etkileyen partikül faz dağılımına, meteorolojik faktörlere ve kaynakların yakınlığına bağlı olduğu kanaatine varılmıştır. PAH'lar yanma kökenli kirlleticiler olup her an atmosfere deşarj edilebilmektedirler. OCP'lerin bazı türlerinin halen kullanımda olması, bazı türlerinin ise yakın tarihlerde yasaklanmış olmasının bu sonucun elde edilmesine sebep olduğu kabul edilmiştir. Kaynaklarının belirsizliği ve atmosferik konsantrasyonlarının daha çok buharlaşma-atmosferik taşınma ile ortaya çıkması sebebiyle PCB'lerin atmosferik seviyelerinin düşük mertebede kalmasına dolayısıyla çökme seviyelerinin de bu oranda olmasına sebep olduğu düşünülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma, M(U) 2009-32 No'lu Uludağ Üniversitesi BAP projesi ve 107Y165 no'lu TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Bae, S.Y., Yi, S.M., Kim, Y.P., 2002. Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea. *Atmospheric Environment* 36, 5491–5500.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fates and behaviour. *Water, Air & Soil Pollution* 60, 279–300.
- Birgül, A., Taşdemir, Y., 2011. Seasonal atmospheric deposition variations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and comparison of some deposition sampling techniques. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 396–406.
- Birgül, A., Taşdemir Y., Cindoruk S.S., 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research* 101, 341–353.
- Biterna, M., Voutsas D., 2005. Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and particulate emissions. *Environment International* 31, 671–677.
- Bozlaker, A., Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M., 2009. Processes affecting the movement of organochlorine pesticides (OCPs) between soil and air in an industrial site in Turkey. *Chemosphere* 77, 1168–1176.

- Brorstrom-Lundean, E., Löfgren E., 1998. Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles. *Environmental Pollution* 102, 139-149.
- Brun, G.L., Vaidya O.M., Leger M., 2004. Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Atlantic Canada: Geographic and Temporal Distributions and Trends 1980-2001. *Environmental Science and Technology* 38, 1941-1948.
- Cao, H.Y., Liang, T., Tao, S., Zhang, C.S., 2007. Simulating the temporal changes of OCP pollution in Hangzhou, China. *Chemosphere* 67, 1335-1345.
- Carrera, G., Fernandez, P., Vilanova, R.M., Grimalt, J.O., 2001. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment* 35, 245–254.
- Cincinelli, A., Martellini T., Bubba, M.D., Lepri, L., Corsolini, S., Borghesi, N., King, M.D., Dickhut, R.M., 2009. Organochlorine pesticide air–water exchange and bioconcentration in krill in the Ross Sea. *Environmental Pollution* 157, 2153–2158.
- Cindoruk, S.S., Esen F., Vardar N., Taşdemir, Y., 2008. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated biphenyls and their dry deposition velocities in an urban/industrial site in Turkey. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering* 43, 1252-1260.
- Cindoruk, S.S., 2011. Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey. *Chemosphere* 82, 78–87.
- Cindoruk, S.S., Taşdemir Y., 2010. Ambient Air Levels and Trends of Polychlorinated Biphenyls at Four Different Sites. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 59, 542–554.
- Cindoruk, S.S., Taşdemir Y., 2007. Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research* 85, 300–309.
- Çetin, B., Yatkin S., Bayram A., Odabasi, M., 2007. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere* 69, 1267–1277.
- Demircioglu, E., Sofuoğlu A., Odabasi M., 2011. Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 186, 328–335.
- Esen, F., Cindoruk S.S., Taşdemir, Y., 2006. Ambient concentrations and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban site in Turkey. *Environmental Forensics* 7, 1–10.
- Fernandez, P., Carrera G., Grimalt J., Ventura M., Camarero L., Catalan J., Nickus U., Thies H., Psenner R., 2003. Factors Governing the Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Remote Areas. *Environmental Science and Technology* 37, 3261-3267.
- Gaga, E., Tuncel, G., Tuncel, S.G., 2009. Sources and Wet Deposition Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in an Urban Site 1000 Meters High in Central Anatolia (Turkey). *Environmental Forensics* 10, 286-298.
- Gaga, E., Ari, A., 2011. Gas–particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic site in Eskisehir, Turkey. *Atmospheric Research* 99, 207-216.
- Garban, B., Blanchouda H., Motelay-Masseib A., Chevreuila M., Ollivon D., 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment* 36, 5395–5403.
- Gioia, R., Offenberg, J.H., Gigliotti, C.L., Totten, L.A., Du, S., Eisenreich, S.J., 2005. Atmospheric concentrations and deposition of organochlorine pesticides in the US Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment* 39, 2309–2322.
- Hageman, K., Simonich S., Campbell D.H., Wilson G., Landers D., 2006. Atmospheric Deposition of Current-Use and Historic-Use Pesticides in Snow at National Parks in the Western United States. *Environmental Science and Technology* 40, 3174-3180.
- Harrad, S., Mao H., 2004. Atmospheric PCBs and organochlorine pesticides in Birmingham, UK: concentrations, sources, temporal and seasonal trends. *Atmospheric Environment* 38, 1437–1445.
- Jurado, J., Jaward F., Lohmann R., Jones K.C., Simoa R., Dachs J., 2004. Atmospheric Dry Deposition of Persistent Organic Pollutants to the Atlantic and Inferences for the Global Oceans, *Environmental Science and Technology* 38, 5505-5513.
- Mastral, A.M., Callen M.S., 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental Science and Technology* 34, 3051–3057.
- Motelay-Massei, A., Ollivon D., Garban B., Tiphagne-Larcher K., Zimmerlin I., Chevreuril M., 2007. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* 67, 312–321.
- Ogura, I., Masunaga S., Nakanishi J., 2001. Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan. *Chemosphere* 44, 1473–1487.
- OSPAR Commission, 2001. Pilot study and intercomparison exercise on atmospheric inputs of PAHs. Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic, 36pp. <http://www.ospar.org>.
- Özcan, S., Aydın, M.E., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey. *Atmospheric Research* 93, 715–722.
- Park, J.S., Wade L.T., Sweet S., 2001a. Atmospheric Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment* 35, 3241–3249.
- Park, J.S., Wade L.T., Sweet S., 2001b. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment* 35, 3315-3324.
- Huang, D.Y., Peng, P., Xu, Y.G., Sun, C.X., Deng, H.M., Deng, Y.Y., 2010. Distribution, regional sources and deposition fluxes of organochlorine pesticides in precipitation in Guangzhou, South China. *Atmospheric Research* 97, 115–123.
- Rossini, P., Guerzonib S., Matteuccia G., Gattolinc M., Ferrarid G., Raccanelli S., 2005. Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy. *Science of the Total Environment* 349, 190–200.
- Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J.P., Mirabel, P., 2008. Study of effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current use pesticides in urban air. *Atmospheric Environment* 42, 544–553.
- Scheyer, A., Graeff, C., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., 2005. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere* 58, 1517–1524.

- Sofuoglu, A., Cetin, E., Bozacioglu, S.S., Sener, G.D., Odabasi, M., 2004. Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 38, 4483–4493.
- Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2004. Atmospheric deposition of organochlorines (PCBs and pesticides) in northern France. *Chemosphere* 55, 501–514.
- Vardar, N., Esen, F., Taşdemir, Y., 2008. Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. *Environmental Pollution* 155, 298–307.
- Wong, H., Giesy, J., Singlam, P.K., 2004. Atmospheric Deposition and Fluxes of Organochlorine Pesticides and Coplanar Polychlorinated Biphenyls in Aquatic Environments of Hong Kong, China. *Environmental Science and Technology* 38, 6513–6521.
- Zhang, L., Huang, Y., Dong, L., Shi, S., Zhou, L., Zhang, T., Mi, F., Zeng, L., Shao, D., 2011. Levels, Seasonal Patterns, and Potential Sources of Organochlorine Pesticides in the Urban Atmosphere of Beijing, China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 61, 159–165.
- Zhou, R., Zhu, L., Chen, Y., 2008. Levels and source of organochlorine pesticides in surface waters of Qiantang River, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 136, 277–287.



Research Article

Determination of Bulk Deposition Fluxes of Polychlorinated Biphenyls, Organochlorine Pesticides, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Semi Rural Area in Bursa

S.Sıddık CİNDORUK[✉], Aşkın BİRGÜL, Fatma ESEN, Yücel TAŞDEMİR

Uludağ University, Department of Environmental Engineering, 16059 Nilüfer, Bursa

Received: March 8, 2012; Accepted: June 4, 2012

ABSTRACT

Semivolatile organic compounds (SVOCs) are of importance on global scale because of their persistent and toxic characteristics. In this study, atmospheric bulk deposition fluxes of SVOCs were investigated. Bulk deposition includes both wet and dry deposition together. During the sampling period, the deposited rain samples can evaporate or not, but the particles stay in the collector. The deposition samples were collected between June 2008 and June 2009. Stainless steel pots were used to collect SVOC deposition samples. Sampling was performed for 15-day periods. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) were targeted in the samples. Bursa Uludağ University campus considered as a suburban site having a population of 40 000 students was chosen as the sampling site. The average of bulk deposition fluxes determined for Σ_{83} PCBs was $6,13 \pm 4,73 \text{ ng m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. The average value of $524,4 \pm 1091,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ was measured for PAHs while it was $16,3 \pm 14,2 \text{ ng m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ for OCPs. The deposition values were compared with data reported from different sites around the world using the same collection techniques. Bulk deposition fluxes were in good agreement with some reported data from sites having similar characteristics. However our values were generally lower than high industrialized sites while they were higher than those of remote sites.

Keywords: semivolatile organic compounds, deposition, Bursa, deposition flux

© Turkish National Committee of Air Pollution Research and Control.