



Araştırma Makalesi

Sıralı (Fraksiyonel) Yağmur Örneklerinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Ve Organoklorlu Pestisit Kompozisyonlarının İncelenmesi

İlker KÖPRÜ², Hatice KARADENİZ², Eda KANCA², Yasin Çağrı KILIÇER², Elif ÖZLÜ², Duran KARAKAŞ¹, Serpil YENİSOY-KARAKAŞ²

¹Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 14280 Bolu-Türkiye

²Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 14280 Bolu-Türkiye

Sunuluş tarihi: 27 Mart 2012, Kabul edilme tarihi: 25 Haziran 2012

ÖZET

Bu çalışmada, sıralı yağmur örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve organoklorlu pestisitlerin (OCP) miktarları belirlenmiştir. Sıralı yağmur örnekleri Nisan 2010-Ocak 2011 tarihleri arasında, Bolu'da yarı kırsal bir alan olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi yerleşkesinde toplanmıştır. Örnekler bir yağmur olayının başlangıcından bitimine kadar 130 mL'lik şişelerde sırayla toplanmış ve katı faz ekstraksiyon metodu ile ekstrakte edilmiştir. PAH'ların tayini için HPLC-DAD ve OCP'ler için GC-ECD cihazı kullanılmıştır. Metot validasyonunda elde edilen geri kazanım oranları PAH' larda %54 ile %95 arasında, pestisitlerde ise %64 ile %111 arasında bulunmuştur. En çok rastlanan PAH bileşikler 2-4 halkalı olanlardır. En yüksek ortalama çökeltme akısı (2998 ng m^{-2}) ve en yüksek hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyon ($2,35 \text{ ng mL}^{-1}$) naftalen'e ait iken; en yüksek aritmetik ortalama ($5,07 \text{ ng mL}^{-1}$) krizen'e aittir. En düşük ortalama çökeltme akısı ($10,7 \text{ ng m}^{-2}$) ve en düşük ortalama konsantrasyon ($0,009 \text{ ng mL}^{-1}$) benzo(a)piren'e ait iken en düşük hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyon ($0,006 \text{ ng mL}^{-1}$) ise benzo(k)floranten'e aittir. Çoğu PAH'ların kömür tüketimi olan aylarda gözlemlenen akı değerleri genellikle kömür tüketimi olmayan aylara göre 2-17 kat daha fazladır. Örneklerde en çok gözlenen pestisit ise α -HCH isomeridir. En yüksek ortalama konsantrasyona ($0,721 \text{ ng mL}^{-1}$), en yüksek ortalama akıya (552 ng m^{-2}) ve en yüksek hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyona ($0,187 \text{ ng mL}^{-1}$) 4,4' DDT sahipken, en düşük ortalama konsantrasyona ($0,002 \text{ ng mL}^{-1}$), en düşük ortalama akıya ($2,16 \text{ ng m}^{-2}$) ve en düşük hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyona ($0,0006 \text{ ng mL}^{-1}$) ise dieldrin sahiptir. Kullanımı yasaklanan 4,4' DDT bileşiğinin bozunma ürünleri de çoğu yağmur örneklerinde ölçülmüştür. Kullanımı yasaklanmış olan organoklorlu bileşiklerin akı değerlerinin, zirai uygulama yapılan aylarda daha yüksek çıktığı da tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: OCP, PAH, yağmur, fraksiyonel örnekleme

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

1. Giriş

Organik kirleticiler atmosferdeki önemli kirletici gruplarındandır. Atmosfere karışan bu organik kirleticiler uzun mesafeli taşınım sonucunda atmosfere dağılır veya fiziksel ve kimyasal dönüşüme uğrarlar. Sonrasında yeryüzüne kuru veya yağ çökeltme ile dönerek karasal ve/veya sucul canlılara ve de çevreye zarar verirler (Pekey vd., 2007; De Rossi vd., 2003; Cereceda-Balic vd., 2002; Golomb vd., 2001). Son yıllarda yapılan çalışmalarla çökeltme mekanizmaları araştırılan organik kirleticilerin büyük bir bölümünü polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) ve pestisitler oluşturmaktadır (De Rossi vd., 2003; Polkowska vd., 2000).

PAH'lar kanserojenik ve mutajenik özellikleri olan, biyolojik, fotokimyasal ve kimyasal bozunmaya dayanıklı, canlı organizmalara karşı çoğunlukla zehirli etkileri olan organik kirleticilerdendir (Gaga vd., 2009; Okona-Mensah vd., 2005; Perera vd., 2005 IARC, 1987; Blackburn, 1986). PAH'ların atmosfere karışması doğal ve insan kaynaklı yanma olaylarına bağlıdır. Egzoz emisyonu, endüstriyel atıkların yanması, evsel ısınma, enerji üretimi, biyokütle, yağ ve gaz yanması insan kaynaklı emisyonlar arasında gösterilebilir (Mostert vd., 2010; Papageorgopoulou vd., 1999). PAH'ların başlıca doğal kaynakları ise volkanik patlamalar ve orman yangınlarıdır (Wang vd., 2007; Baek vd., 1991).

Pestisitler, zararlı bitkilerin ve böceklerin önlenmesi, yok edilmesi, uzaklaştırılması veya azaltılması için kullanılan madde veya madde gruplarıdır. Pestisitlerin birçok farklı grupları vardır (US EPA, 1998). Pestisitlerin önemli bir üyesi olan organoklorlu pestisitler (organochlorine pesticide-OCP) canlılar için ciddi sağlık ve çevre sorunları oluşturan; zararlı, kanserojenik ve doğada çok uzun yıllar bozunmadan kalan organik kirleticilerdendir (Zhang vd., 2011). Pestisitler genellikle doğrudan toprağa ya da ürünlerin üzerine serpilerek uygulanırlar. Uygulama sonrası uçucu özellikleri sebebiyle atmosfere yayılırlar. Havada bulunan pestisitler, rüzgarla taşınır ve rüzgarın etkisiyle farklı bölgelere kuru (gaz ve parçacık) veya yağış (sis, yağmur ve kar çökmesi) olarak çöklerler (Majewski vd., 2000).

Atmosferik yağış çökme ile oluşan yağmur örneklerinin sıralı şekilde toplanmasının amacı çökme mekanizmasının aydınlatılmasıdır. Ayrıca sıralı örnekleme yöntemi ile kirleticilerin kaynakları uzun mesafeli taşınım ya da lokal olarak ayrılabilir. Bu çalışmada 9 ay süre süre ile toplanan sıralı yağış çökme örneklerinin her fraksiyonundaki ve toplamdaki PAH ve pestisit konsantrasyonları ve akıları belirlenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Örnekleme

Fraksiyonel (sıralı) yağmur örnekleri 17 Nisan 2010 ve 24 Ocak 2011 tarihleri arasında, Türkiye'nin Batı Karadeniz Bölgesinde yer alan Bolu ilinde toplanmıştır. Çalışmanın yürütüldüğü nokta 40° 42.484' kuzey paraleli ve 31° 31.035' doğu meridyeninde yer almaktadır. Bolu, gerek coğrafi konumu gerekse taşıt kaynaklı emisyonlardan dolayı hava kirliliği problemiyle oldukça sık karşılaşılan bir

ildir. Bunun yanında tarım alanlarına yakınlığı sebebiyle il atmosferinde zirai ilaç kalıntılarına da rastlanmaktadır. Şekil 1'de Bolu ili, ilçeleri ve örnekleme noktası gösterilmiştir. Örneklemenin yapıldığı alan Avrupa ve Rusya'dan gelen hava kütlelerinin geçiş yolu üzerinde olduğundan uzun mesafeli taşınım ile gelen kirleticilerin Anadolu'ya girişini izlemeyi mümkün kılmaktadır. Uzun mesafeli taşınımdan kaynaklanan hava kirliliğini izlemek amacıyla örnekleme için yarı-kırsal bir istasyon seçilmiştir. Laboratuvarı tasarlanan fraksiyonel yağmur örnekleme istasyonu Abant İzzet Baysal Üniversitesi yerleşkesinde bulunan rektörlük çatısının üzerine kurulmuş ve toplanan örneklerde PAH ve pestisit miktarları tayin edilmiştir (Şekil 1). Cihaz yağış ölçer (rain gauge) sensörü yardımı ile numune kaplarını kontrol etmektedir. Örnekleme sırasında yağış ölçerden gelen her 80 sinyal (pulse) kabın dolduğunu kabul eder ve bir yeni kaba geçer. Dolayısı ile zamanlama yağmur şiddeti ve yağış ölçerin sinyal yollaması ile otomatik olarak kontrol edilmektedir. Fraksiyonlar arası geçen zaman sabit olmayıp, 80 adet sinyal gönderilinceye kadar geçen süreye eşittir. Bu da yaklaşık 130 mL'lik örnek hacmine eşittir. Yağmur suları 30 cm çaplı huniden geçerek cam örnekleme şişelerine doldurulmaktadır.

Örnekleme istasyonunda 8 ardışık örnekleme şişesi bulunmaktadır. Örnekleme süresince 23 adet tek fraksiyon, 8 adet 2 fraksiyon, 9 adet 3 fraksiyon, 3 adet 4 fraksiyon, 1 adet beş ve altı fraksiyon olmak üzere toplamda 45 yağmur olayı gözlenmiştir.

Hakim rüzgar yönlerini etkileyecek herhangi bir doğal ya da yapay bir engel bulunmadığından örnekleme belirtilen noktada gerçekleşmiştir. Bunun dışında örnekleme alanının yaklaşık 500 m yakınında örnekleri etkileyeceği düşünülen herhangi bir direkt kirlenme kaynağı da bulunmamaktadır.



Şekil 1. Örnekleme noktası ve sıralı yağış çökme örnekleme istasyonu

2.2. Kullanılan kimyasal ve malzemeler

Aseton, asetonitril, diklorometan ve n-hekzan, dimetil formamid (99,999% saflıkta) Merck (Almanya) firmasından, katı faz ekstraksiyon kartuşları (Isolute C18, 500 mg, 3 mL SPE kartuş) Biotech (ABD) firmasından temin edilmiştir. Katı faz ekstraksiyon sistemi Agilent firmasından alınmıştır. Azot gazı Habaş (Türkiye) firmasından alınmıştır. PAH (CLP-Semivolatle PAH standartları-metilen klorür içerisinde) ve OCP (Mix-163-toluen/hekzan içerisinde) de kalibrasyon standart karışımı sırasıyla Absolute (ABD) ve Dr. Ehrenstorfer (Almanya) firmasından ithal edilmiştir. Ana stok karışımından ara stok standart karışımları hazırlanmıştır. Bütün standartlar +4°C'de korunmuştur. Standartlar hazırlanırken Hamilton marka mikro-şırınga (1000, 500, 100, 50, 25, 10 µL hacimlerinde) kullanılmıştır.

2.3. Katı faz ekstraksiyonu

Yağmur örneklerinin ekstraksiyonu için katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılmıştır (Binici, 2008). Kartuşun şartlandırılmasında sırasıyla 10 mL 1:1 asetonitril ve diklorometan karışımı, 5 mL metanol ve 5 mL deiyonize su kullanılmıştır. Şartlandırılan kartuşa örnekler eklenerek analitlerin kartuşa tutulması sağlanmıştır. Suyu uzaklaştırmak için yarım saat vakumda bekletilen kartuşa 9 mL 1:1 asetonitril:diklorometan karışımı ve 3 mL n-hekzan eklenerek analit kartuştan ayrıştırılmıştır. Elde edilen karışıma PAH'ların buharlaşmasını engellemek için 50 µL dimetilformamid (DMF) eklenmiş ve azot altında 0,5 mL'ye konsantre edilen örnekler analize hazır hale getirilmiştir.

2.4. Analiz

PAH ve OCP'ler için hassas ve kapsamlı enstrümental çalışma gerekmektedir. Bu nedenle OCP'ler için

Agilent marka 6890N serisi gaz kromatografisi (GC) Yenisoay-Karakaş ve arkadaşlarının (2012) modifiye ettiği program ile kullanılmıştır. PAH'lar için Agilent marka 1100 serisi yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), Pekey ve arkadaşlarının (2007) modifiye ettiği program ile kullanılmıştır. HPLC ve GC cihazlarının kullanım şartları sırasıyla Tablo 1'de verilmiştir. PAH ve pestisit karışım standartlarının örnek kromatogramları Şekil 2' de gösterilmiştir.

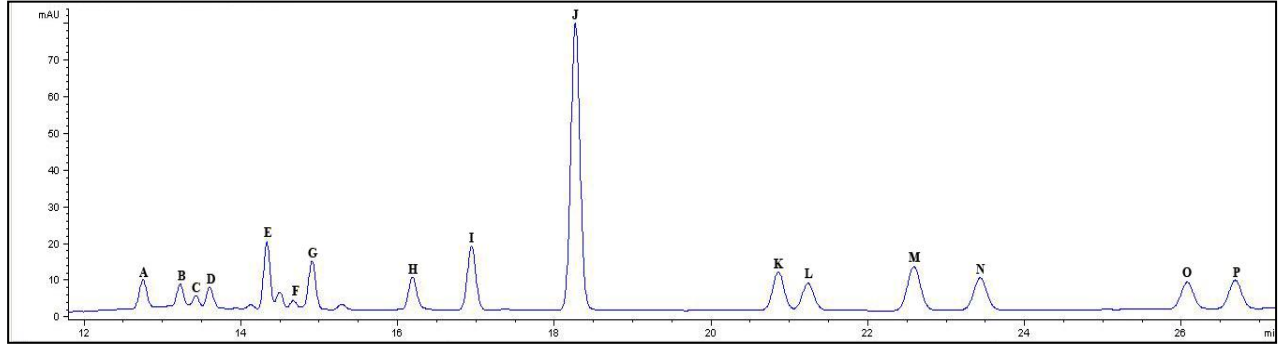
Pestisitler için 10, PAH'lar içinse 9 adet analiz yapılarak Tablo 2'de validasyon parametreleri (algılama limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), yüzde ortalama geri kazanım, doğrusalılık ve doğrusal aralık) incelenmiştir.

Pestisitler için 0,05 ng mL⁻¹ ve 50 ng mL⁻¹ aralığında 5 adet kalibrasyon standardı hazırlanarak standart ekleme metodu ile kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Doğrusallık, R² değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu değerler 0,9746 ile 0,9999 arasında değişmektedir.

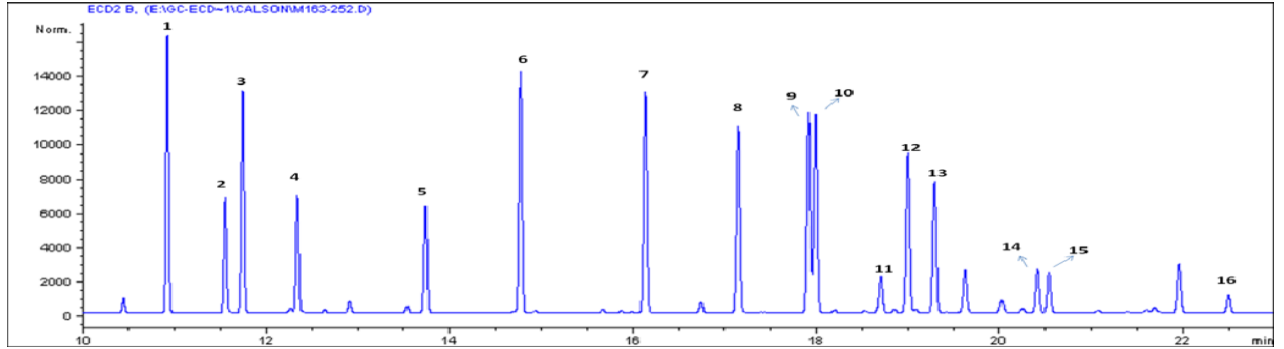
Algılama ve tayin limiti değerleri matriks ile hazırlanan 2,5 ng mL⁻¹ pestisit standardının 10 defa analiz edilmesiyle elde edilen konsantrasyonlardan hesaplanan standart sapmanın sırasıyla 3 ve 10 ile çarpılması sonucu bulunmuştur (Rambla-Alegre vd., 2012). Geri kazanımı belirlemek için; 10 adet 500 mL'lik yağmur suyuna 500 µL 10 ng mL⁻¹ standart eklenmiş ve örneklerle uygulanan ekstraksiyon ve analiz prosedürleri uygulanmıştır. Pestisitler için geri kazanım değerleri %64 ile %111 arasında değişmektedir. Kör örneklerdeki konsantrasyon değerleri algılama limitinin altında bulunduğundan düzeltme yapılmamıştır.

Tablo 1. HPLC ve GC-ECD çalışma şartları

Parametreler	Açıklama
GC	
Kolon	30 m x 250 µm x 0.25 µm nominal film kolon, 5% fenil metil siloksan, TRB-5MS kılcal kolon
Detektör	Elektron yakalama detektörü (Electron capture detector - ECD)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf helyum 99.999 %, 1 mL dak ⁻¹
Make-up gaz	Ultra saf azot 99.999%, 30 mL dak ⁻¹
Enjeksiyon	Splitless
Enjeksiyon portunun sıcaklığı	250°C
Fırın programı	50 °C (1 dak.), 25 °C dak ⁻¹ ile 170°C'ye, 5°C dak ⁻¹ ile 300 °C (2.00 dak)
Enjeksiyon hacmi	1 µL
HPLC	
Kolon	İnersit ODS-2,5 µm, 4,6 x 250 mm
Detektör	Diyot dizi detektörü (Diode array detector - DAD)
Dalgaboyu	270 nm
Enjeksiyon hacmi	20 µL
Kolon sıcaklığı	20°C
Mobil faz	Su : Asetonitril (Kademeli)
Akış hızları	0-8,5 dak.:40:60 akış : 1,2 mL dak ⁻¹ 10-20 dak.:10:90 akış : 1,0 mL dak ⁻¹ 27-40 dak.: 0:100 akış : 1,2 mL dak ⁻¹



A. Naftalen, B. Asenaftilen, C. Asenaften, D. Floren, E. Fenantren, F. Antrasen, G. Floranten, H. Piren, I. Krizen, J. Benzo(a)antrasen, K. Benzo(b)floranten, L. Benzo(k)floranten, M. Benzo(a)piren, N. Indeno(1,2,3-cd)piren, O. Dibenzo(a,h)antrasen, P. Benzo(g,h,i)perilen



1. α -HCH, 2. β -HCH, 3. γ -HCH, 4. δ -HCH, 5. Heptaklor, 6. Aldrin, 7. Epoksi heptaklor 8. Endosülfan I 9. 4,4' DDE, 10. Dieldrin, 11. Endrin, 12. Endosülfan II, 13. 4,4' DDE, 14. Endosülfan sülfat, 15. 4,4' DDT, 16. Metoksiklor

Şekil 2. $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik PAH karışımı ve 25 ng mL^{-1} 'lik organoklorlu pestisit standart karışımı kromatogramları

PAH'lar için $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ ve $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında 3 adet kalibrasyon standardı standart ekleme metodu ile hazırlanıp kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Doğrusallık 0,9814 ile 1,0000 arasında değişmektedir. Algılama ve tayin limiti değerleri matris ile hazırlanan $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik standardın 10 defa analiz edilmesi ile elde edilen standart sapmanın sırasıyla 3 ve 10 ile çarpılması sonucu bulunmuştur. Geri kazanım değerleri 15 adet 130 mL 'lik yağmur suyuna, $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik standart eklenerek örneklerle uygulanan metot ile hesaplanmıştır. Geri kazanım değerleri %54 ile %95 arasındadır. Kör örneklerdeki konsantrasyon değerleri algılama limitinin altında bulunduğundan düzeltme yapılmamıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Verilerin istatistiksel değerlendirilmesi

Tablo 3'de yağmur örneklerinde PAH ve OCP konsantrasyonlarının istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Bu tabloda örneklerde gözlemlenen sayısı, aritmetik ortalama ($\pm$ standard sapma), ortanca, geometrik ortalama, hacim ağırlıklı ortalama ($\pm$ standard sapma) ve ortalama akı ($\pm$ standard sapma) değerleri verilmiştir. Bu tabloya göre yağmur örneklerinde en sık gözlenen

organoklorlu bileşik α -HCH bileşiğidir (21 kez). En yüksek ortalama konsantrasyona ($0,721 \text{ ng mL}^{-1}$), en yüksek ortalama akıya (552 ng m^{-2}) ve en yüksek hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyona ($0,187 \text{ ng mL}^{-1}$) 4,4' DDT sahiptir. En düşük ortalama konsantrasyona ($0,0020 \text{ ng mL}^{-1}$), en düşük ortalama akıya ($2,16 \text{ ng m}^{-2}$) ve en düşük hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyona ($0,0006 \text{ ng mL}^{-1}$) ise dieldrin sahiptir. Organoklorlu pestisitlerin hacim ağırlıklı konsantrasyonları $0,0006$ ile $0,187 \text{ ng mL}^{-1}$ arasında değişmektedir. Hacim ağırlıklı aritmetik ortalama konsantrasyonlarının büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir: 4,4' DDT > heptaklor > 4,4'DDD > α -HCH > β -HCH > δ -HCH > endrin > γ -HCH > aldrin > epoksi heptaklor, 4,4' DDE > dieldrin.

PAH'ların hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonları ise $0,006$ ile $2,354 \text{ ng mL}^{-1}$ arasında değişmektedir. En yüksek ortalama çökeltme akısı (2998 ng m^{-2}) ve en yüksek hacim ağırlıklı ortalama ($2,35 \text{ ng mL}^{-1}$) naftalen'e ait olup en yüksek aritmetik ortalama ($5,07 \text{ ng mL}^{-1}$) krizen'e aittir. En düşük ortalama çökeltme akısı ($10,7 \text{ ng m}^{-2}$) ve en düşük aritmetik ortalama ($0,009 \text{ ng mL}^{-1}$) benzo(a)piren'e ait iken en düşük hacim ağırlıklı ortalama ($0,006 \text{ ng mL}^{-1}$) ise benzo(k)floranten'e aittir. En sık gözlemlenen PAH

Tablo 2: Sıralı yaşı çökelme örneklerinde organoklorlu pestisit (OCP) ve PAH'ların validasyon tablosu

	LOD Algılama limiti (ng mL ⁻¹)	LOQ Tayin limiti (ng mL ⁻¹)	Ortalama geri kazanım ± std ^a (%)	Doğrusallık R ²	Doğrusal aralık (ng mL ⁻¹)
OCP					
α-HCH	0,04	0,15	100 ± 6,67	0,9999	2,5 - 50
β-HCH	0,22	0,74	111 ± 11,3	0,9994	0,5 - 50
γ-HCH	0,10	0,33	98 ± 7,5	0,9979	2,5 - 50
δ-HCH	0,05	0,16	95 ± 11	0,9992	0,5 - 50
Heptaklor	0,19	0,65	98 ± 14	0,9978	0,5 - 50
Epoksi heptaklor	0,07	0,22	106 ± 8,98	0,9997	0,5 - 50
4,4' DDT	0,13	0,44	67 ± 14	0,9930	0,5 - 20
4,4' DDE	0,11	0,37	105 ± 8,55	0,9996	0,5 - 50
4,4' DDD	0,06	0,18	91 ± 9,3	0,9980	0,5 - 50
Aldrin	0,14	0,48	86 ± 24	0,9997	0,5 - 50
Dieldrin	0,11	0,35	64 ± 15	0,9998	0,5 - 50
Endrin	0,19	0,64	102 ± 14,4	0,9746	2,5 - 20
PAH					
Naftalen (Nap)	21,8	72,6	58 ± 5,4	0,9996	250 - 1000
Asenaftilen (Ace)	27,6	92,0	54 ± 5,1	0,9997	250 - 1000
Asenaften (Acy)	7,15	23,8	68 ± 7,0	1,0000	250 - 1000
Floren (Flu)	8,29	27,6	63 ± 4,2	1,0000	250 - 1000
Fenantren (Phe)	14,8	49,4	80 ± 8,4	0,9999	250 - 1000
Antrasen (Ant)	49,3	164	88 ± 8,9	0,9997	250 - 1000
Floranten (Flt)	52,9	176	95 ± 8,9	0,9995	250 - 1000
Piren (Pyr)	10,5	35,0	90 ± 8,4	1,0000	250 - 1000
Krizen (Chr)	349	1164	91 ± 7,0	0,9814	250 - 1000
Benzo(a)antrasen (BaA)	0,75	2,49	94 ± 2,3	1,0000	250 - 1000
Benzo(b)floranten (BbF)	18,9	63,0	81 ± 8,4	1,0000	250 - 1000
Benzo(k)floranten (BkF)	1,72	5,76	85 ± 3,9	1,0000	250 - 1000
Benzo(a)piren (BaP)	0,41	1,37	88 ± 6,3	1,0000	250 - 1000
Indeno(1,2,3-cd)piren (Ind)	1,61	5,37	93 ± 5,1	1,0000	250 - 1000
Dibenz(a,h)antrasen (DaHa)	1,09	3,66	94 ± 5,1	1,0000	250 - 1000
Benzo(g,h,i)perilen (BgP)	0,31	1,04	93 ± 6,7	1,0000	250 - 1000

bişliği floranten'dir (38 kez). Hacim ağırlıklı aritmetik ortalama PAH konsantrasyonlarının büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir: Naftalen > krizen > floranten > antrasen > floren > asenaftilen > fenantren > asenaften, benzo(b) floranten > piren > benzo(g,h,i)perilen > benzo(a)antrasen > indeno-(1,2,3-cd)piren > dibenzo(a,h)antrasen > benzo(a)-piren > benzo(k)floranten.

3.2. Literatür değerleri ile karşılaştırma

OCP ve PAH'ların konsantrasyon değerleri Bolu'daki kirlilik seviyesini değerlendirmek için literatür değerleri ile Tablo 4'de karşılaştırılmıştır. Örnekleme yerinin özellikleri birinci ve ikinci satırda gösterilmiştir.

Pestisitler için bu çalışmada bulunan hacim ağırlıklı ortalamalar diğer literatür değerleri ile kıyaslandığında bulunan konsantrasyon değerleri

diğer çalışmalardan 10-5000 kat fazla bulunmuştur. Özellikle kullanımı yasaklı bileşiklerden olan 4,4' DDT'nin yağmur suyundaki konsantrasyonları oldukça fazladır. Bu da diğer pestisitler gibi bu pestisit de hala kullanımda olduğunu göstermektedir.

PAH'lar için bu çalışmada bulunan hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonlar ve aritmetik ortalama konsantrasyon değerleri literatür değerleri ile kıyaslanmıştır. Naftalen, asenaftilen, asenaften, floren, antrasen, floranten, krizen ve benzo(b)floranten için bulunan değerler, tablodaki diğer literatür değerlerinden yüksektir. Bu çalışmadaki PAH hacim ağırlıklı ortalama değerleri Çek Cumhuriyeti (Skrlikova vd., 2011) ve ABD'de (Park vd., 2001a) yapılan çalışmalardaki PAH hacim ağırlıklı ortalama değerlerinden yüksektir. Fransa'da

Tablo 3. Sıralı yağ çökeltme örneklerinde OCP ve PAH'ların istatistiksel analiz sonuçları

	N ^a	Arit. Ort ^b ± std ^c (ng mL ⁻¹)	Geo. Ort. ^d (ng mL ⁻¹)	Ortanca (ng mL ⁻¹)	HAO ^e ± std ^c (ng mL ⁻¹)	Ort. Akı ^f ± std ^c (ng m ⁻²)
OCP						
α-HCH	21	0,037 ± 0,041	0,024	0,19	0,016 ± 0,025	32,9 ± 33,5
β-HCH	5	0,024 ± 0,026	0,015	0,012	0,012 ± 0,020	27,2 ± 21,4
γ-HCH	8	0,024 ± 0,020	0,017	0,021	0,0051 ± 0,0046	23,6 ± 14,3
δ-HCH	15	0,027 ± 0,024	0,016	0,021	0,011 ± 0,018	29,4 ± 35,8
Heptaklor	19	0,457 ± 0,613	0,240	0,240	0,086 ± 0,088	304 ± 338
Epoksi heptaklor	3	0,0042 ± 0,0035	0,0014	0,006	0,001 ± 0,001	4,12 ± 3,56
4,4' DDT	9	0,721 ± 0,754	0,390	0,544	0,187 ± 0,195	552 ± 344
4,4' DDE	4	0,003 ± 0,004	0,001	0,001	0,001 ± 0,002	27,2 ± 21,4
4,4' DDD	13	0,072 ± 0,220	0,010	0,010	0,031 ± 0,098	126 ± 424
Aldrin	13	0,016 ± 0,020	0,007	0,008	0,004 ± 0,006	13,3 ± 17,7
Dieldrin	3	0,0020 ± 0,0019	0,0010	0,0021	0,0006 ± 0,0005	2,16 ± 1,73
Endrin	4	0,031 ± 0,057	0,0042	0,0032	0,006 ± 0,009	39,3 ± 70,7
PAH						
Nap	36	3,107 ± 3,952	1,770	1,452	2,354 ± 2,940	2998 ± 2602
Ace	9	0,336 ± 0,618	0,102	0,059	0,201 ± 0,544	445,3 ± 662,5
Acy	35	0,195 ± 0,401	0,069	0,074	0,110 ± 0,197	197,0 ± 341,7
Flu	31	0,393 ± 1,308	0,099	0,070	0,366 ± 1,271	289,8 ± 321,0
Phe	26	0,281 ± 0,564	0,114	0,105	0,140 ± 0,268	289,3 ± 485,0
Ant	37	0,872 ± 1,398	0,374	0,460	0,530 ± 0,712	852,8 ± 1004
Flt	38	1,156 ± 1,774	0,467	0,650	0,946 ± 1,743	1169 ± 1186
Pyr	28	0,107 ± 0,190	0,030	0,031	0,073 ± 0,186	90,13 ± 175,3
Chr	23	5,070 ± 7,151	1,103	0,880	1,943 ± 3,418	2707 ± 4060
BaA	34	0,028 ± 0,074	0,008	0,010	0,027 ± 0,073	45,98 ± 87,40
BbF	29	0,146 ± 0,197	0,074	0,079	0,110 ± 0,192	200,1 ± 326,4
BkF	16	0,012 ± 0,015	0,005	0,008	0,006 ± 0,013	16,44 ± 19,94
BaP	18	0,009 ± 0,012	0,005	0,004	0,007 ± 0,011	10,67 ± 16,25
Ind	25	0,038 ± 0,133	0,009	0,009	0,020 ± 0,101	70,28 ± 246,3
DaHa	19	0,054 ± 0,074	0,022	0,017	0,015 ± 0,042	82,78 ± 112,0
BgP	21	0,087 ± 0,137	0,031	0,035	0,034 ± 0,102	94,44 ± 163,0

^a Örneklerde gözlemlenme sayısı; ^b Aritmetik ortalama; ^c Standart sapma; ^d Geometrik ortalama; ^e Hacim ağırlıklı ortalama;^f Ortalama akı

kentsel alanda (Delhomme vd., 2008) ölçülen fenantren ve benzo(a)antrasen değerleri bu çalışmadan ve diğer çalışmalardan yüksektir. Ankara'da yapılan çalışmada (Gaga vd., 2009) benzo(a)piren ve indeno(1,2,3,cd)piren değerleri hem bu çalışmadan hem de diğer çalışmalardan daha yüksektir. Benzo(k)-floranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3,cd)piren ortalama konsantrasyon değerleri, literatür değerlerinden az bulunmuştur. Dibenzo(a,h)antrasen, benzo(g,h,i)perilen aritmetik ortalama değerleri Fransa'nın kentsel bölgesinde elde edilen değerler hariç diğer yerlerde elde edilen değerlerden daha yüksektir.

3.3. Yağmur örneklerinin fraksiyonel incelenmesi

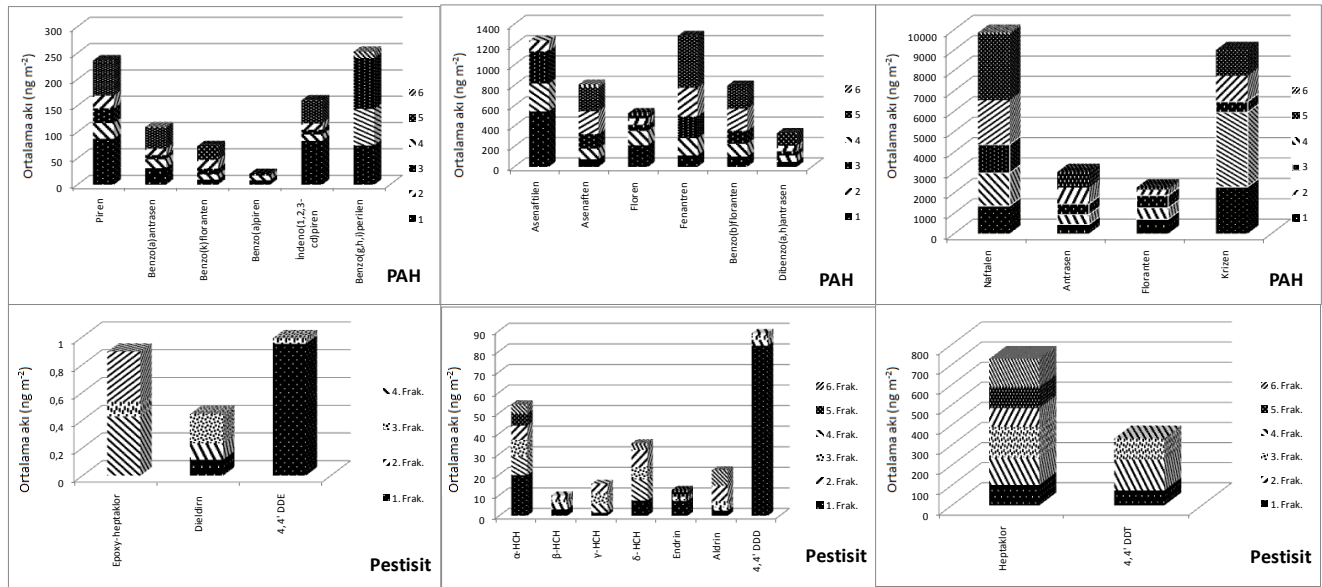
Bir yağmur olayının fraksiyonel olarak incelenmesi, bize yağmur olayında bulut ile taşınma (rainout) veya süpürülme (washout) işlemlerinden hangisinin gerçekleştiği hakkında bilgiler vermektedir. Bu nedenle bir yağmur örneği 130 mL'lik hacimlerde sıralı olarak toplanmıştır. Toplanan bu örneklerde

PAH ve OCP bileşikleri için ortalama akı değerleri bulunmuş ve her bir bileşiğin fraksiyonlardaki değişimi incelenmiştir (Şekil 3).

Toplanan örneklerin aynı fraksiyonlarının ortalaması alınıp akı değerleri incelendiğinde tüm fraksiyonlarda α-HCH ve heptaklor bileşiklerinin bulunduğu tespit edilmiştir. HCH isomerleri, özellikle α-HCH diğer organoklorlu bileşiklere göre daha fazla suda çözünabilir ve daha uçucudur (Willet vd., 1998). Bu yüzden yağmur örneklerinde α-HCH isomerinin akı değerinin yüksek bulunması olasıdır. Ayrıca α-HCH ve γ-HCH isomerlerinin atmosferik yarı ömürleri daha fazla olup, sırasıyla 120 ve 96 gündür (Brubaker ve Hites, 1998). Bu nedenle atmosferik yarı ömrünün diğer isomerlerden %25 daha fazla olduğu bilinen α-HCH bileşiği bütün fraksiyonlarda, δ-HCH bileşiği ise 5 fraksiyona kadar belirlenmiştir. Heptaklor bileşiği doğada bozunması yıllar süren bir pestisittir. Toprakta biriken bu bileşik zamanla buharlaşarak

Tablo 4. Yağmur örneklerindeki organoklorlu pestisitlere (OCP) ve PAH'lara ait konsantrasyonların hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyon ve aritmetik ortalama konsantrasyon değerlerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması (ng L^{-1})

PAH	Bolu, Türkiye ^b	Bolu, Türkiye ^a	Brno, Çek Cumhuriyeti ^b	Galveston Körfezi, ABD ^b	Şangay, Çin ^b	Balatón Gölü, Macaristan ^a	Ankara, Türkiye ^a	Erstein, Fransa ^a	OCP	Bolu, Türkiye ^b	Jouzo, Japonya ^b	Galveston Körfezi, ABD ^b	Guangzhou, Çin ^b
	(yarı kentsel)		(yarı kentsel)	(liman)	(kentsel)	(kırsal)	(kentsel)	(kırsal)		(yarı kentsel)	(yarı kentsel)	(yarı kentsel)	(yarı kentsel)
	Bu çalışma		Skrdlíková vd., 2011	Park vd., 2001a	Yan vd., 2012	Kiss vd., 2001	Gaga vd., 2009	Delhomme vd., 2008		Bu çalışma	Takase vd., 2003	Park vd., 2001b	Huang vd., 2010
Nap	2354	3107		19,01	108,7			77,05	α -HCH	16,0	0,590	0,480	0,480
Ace	201	336	0,82	0,893	51,1		18		β -HCH	12,0		0,500	0,770
Acy	110	195	0,73	1,026	21,7		30		γ -HCH	5,10		0,690	0,550
Flu	366	393	1,86	2,097	96,1	25,6	66	0,15	δ -HCH	11,0		0,005	0,640
Phe	140	281	15,05	10,77	78,6	133,4	230	79,6	Aldrin	4,0		0,003	
Ant	530	872	3,0	0,456	91,1	5,90	77,3	1,10	Dieldrin	0,60		0,039	
Flt	946	1156	23,0	8,395	27,7	139	151	17,25	Endrin	6,0		0,021	
Pyr	73	98	16,42	5,782	18,0	130,2	101	6,40	Heptaklor	86,0		0,018	
Chr	1943	3649	4,94	3,615	6,30	16,78	76	9,57	Epoksi Heptaklor	1,00		0,019	
BaA	27	28	3,67	1,126	5,10	17,40	33	12,18	4,4' DDT	187	0,052	0,185	0,680
BbF	110	146	9,76	3,957	9,0	34,76		0,280	4,4' DDD	31		0,040	0,310
BkF	6	12	3,48	1,080	36,5	24,42		37,98	4,4' DDE	1,0		0,017	
BaP	7	9	3,33	1,407	6,50	20,46	48	31,12					
Ind	20	38	2,62	2,187			63	41,98					
DAHa	15	54	2,47	0,390		5,34	9,7	16,37					
BgP	34	87	2,03	2,598		29,46	48	46,56					

^a Aritmetik ortalama^b Hacim ağırlıklı ortalama**Şekil 3.** Sıralı yağmur örneklerindeki PAH ve pestisitler için ortalama akı (ng m^{-2}) (Nisan 2010-Ocak 2011)

havaya karışır ve atmosferde epoksi heptaklor dönüşür. Fakat bu dönüşüm çok uzun yıllar alabilir (WHO, 2004). Bu çalışmada da heptaklor bileşiğinin epoksi heptaklor'a dönüşümünün az olduğu bulunmuştur. 4,4' DDT de yasaklı olarak kullanılan organoklorlu pestisitlerdendir (UNIDO, 2004). 4,4' DDT, anaerobik ve aerobik olarak sırasıyla 4,4' DDD ve 4,4' DDE'ye dönüşebilir (Zhou vd., 2006; Doong vd., 2002; Hong vd., 1999). Bu nedenle 4,4' DDD 4 fraksiyonda, 4,4' DDE 2 fraksiyonda gözlemlenmiştir. 4,4' DDD akı değerleri, 4,4' DDE'ye göre 10 kat fazladır. Bolu yöresinde çok kullanılan organoklorlu pestisitlerden bir tanesi de endrin ve hava örneklerinde daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir (Yenisoy-Karakaş vd., 2012). Bu çalışmada da endrin 5. fraksiyonda bile bulunurken, 1. fraksiyonda en yüksek akı değerine sahiptir. Süpürülme mekanizmasının gerçekleştiği yağmur olayında 1. fraksiyonda akının yüksek olması lokal kaynaklı olduğunun bir göstergesi olup daha önceki çalışmaları destekler niteliktedir. α -HCH, 4,4' DDD ve 4,4' DDE bileşiklerinin de 1. fraksiyonlarındaki akıları yüksektir ve daha çok lokal kaynaklıdır. Doğada aldrin dieldrine dönüşür ve dieldrin doğada daha kalıcıdır (US. EPA, 2003). Fakat bu çalışmada dieldrin ve aldrin arasında çok az bir dönüşümüne rastlanmıştır ve fraksiyonel olarak aldrin 5 fraksiyonda, dieldrin ise 3 fraksiyonda gözlemlenmiştir. Bu veriler aldrinin bölgede yeni uygulandığının bir göstergesidir.

PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları; evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir-çelik endüstrisi, petrol rafineri işlemleri, asfalt üretimi, güç ve ısı üretimi, orman yangınları ve tarım artıklarının yakılmasıdır. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır. Yukarıda sayılan kirleticiler kaynaklarının her birinden atmosfere verilen PAH bileşiklerinin türleri ve miktarları birbirinden farklıdır (Masih ve Taneja, 2006; Esen, 2006).

Otomobil ekzozları şehirdeki PAH emisyonlarının önemli bir kaynağıdır (Castellano vd., 2003). Atmosfere atılan PAH'ların miktarları artış halindedir, çünkü PAH bileşikleri motordaki vuruntuyu önlemek amacıyla önemli miktarda benzine katkı maddesi olarak ilave edilmektedir (Castellano vd., 2003).

PAH emisyonu motor yakıtına göre değişmektedir. Bu nedenle dizel yakıtlar düşük molekül ağırlığındaki PAH'ların başlıca kaynağı iken benzinli yakıtlar ise benzo(a)piren ve dibenzo(a,h)antrasen gibi yüksek molekül ağırlığındaki PAH'ların önemli kaynakları arasındadır (Castellano vd., 2003; Juhasz ve Naidu,

2000; Harkov vd., 1984). Fakat bizim çalışmamızda benzo(a)piren 3 fraksiyona kadar ve benzo(g,h,i)perilen ise 4 fraksiyona kadar gözlemlenmiştir. Bu sonuçta bakarak örneklerde belirlenen PAH'ların kaynağının sadece trafik yoğunluğu olmadığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda 3'ten fazla fraksiyona sahip olan numuneler incelendiğinde, her bir numunenin fraksiyonları arasındaki akı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu da sürekli bir kaynak olduğunu düşündürmüştür. Piren, asenaften, krizen ve benzo(g,h,i)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren ilk fraksiyonlarda daha yüksek akılarda bulunmuştur. Bununla birlikte toplanan örneklerde naftelen'den sonra en yüksek ortalama akı değerinin krizen'e (2707 ng m^{-2}) ait olduğu görülmektedir. Harrison vd. (1996), bazı PAH'ların kaynak işaretleyicisi olduklarını ileri sürmüşlerdir. Çalışmalarının sonucunda ise kömür yakımı kaynağını işaret eden PAH bileşiklerinin krizen ve benzo(k)floranten olduğu öne sürülmüştür (Harrison vd., 1996). Bizim çalışmamızda da bu bileşiklerin görülmesi PAH kaynaklarından birinin de kömür yakımı olduğuna işaret etmektedir.

Naftelen gibi düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikler haricindekiler düşük uçucu özellik göstermekte ve suda çok az çözünmektedirler. Molekül ağırlıkları arttıkça, sudaki çözünürlükleri daha da düşmektedir (Arı, 2008). Buna bağlı olarak PAH bileşiklerinin fraksiyonel olarak akıları incelendiğinde tüm fraksiyonlarda asenaften ve naftelen gözlemlenmemiz olağandır.

3.4. Organoklorlu pestisitlerin aylık akı değerlerinin karşılaştırılması

Kalıcı organik kirleticiler, yarı uçucu özellikleri ve mevsimsel kullanımları sonucu açığa çıkmaları nedeniyle değişim gösterebilirler. Bu nedenle bir bölgedeki mevsimsel uygulamaların konsantrasyonlara etkisinin incelenmesi bölgenin olası kaynaklarını belirlemede yardımcı olabilir.

Bolu yöresinde pestisitler, zirai amaçla Nisan-Mayıs-Haziran ve Eylül-Ekim-Kasım ayları olarak 2 dönemde kullanılmaktadır. İlkbahar mevsiminde uygulamalar daha yoğundur.

Tablo 4'de aylara göre pestisit miktarlarının akıları gösterilmiştir. Bu tabloya göre hemen hemen bütün pestisitlerin akı değerleri uygulamanın olduğu bahar aylarında daha yüksek çıkmıştır. Ağustos ve Aralık aylarında yağmur olayı olmamıştır. Aldrin ve 4,4' DDT sadece uygulama yapılan aylarda gözlemlenmiştir (Mayıs-Haziran, Ekim-Kasım). α -HCH, δ -HCH, ve heptaklor bütün aylarda gözlemlenmiştir. Epoksi heptaklor, Ekim ve Ocak aylarında gözlemlenmiştir. Heptaklor bileşiğinin ise Temmuz ayındaki akısı diğer aylardan 2-5 kat yüksek

Tablo 5. Yağmur örneklerindeki PAH ve organoklorlu pestisit (OCP) akılarının aylara göre dağılımı (ng m⁻²)

OCP	Nisan 2010	Mayıs 2010	Haziran 2010	Temmuz 2010	Eylül 2010	Ekim 2010	Kasım 2010	Ocak 2011	PAH	Kömür tüketimi olan aylar	Kömür tüketimi olmayan aylar	PAH oranı
α -HCH	34,7	126	18,7	39,3	11,3	22,3	27,3	18,0	Nap	2987	3015	0,99
β -HCH		49,2	7,0			36,6			Ace	497	32	15,7
γ -HCH	11,4	11,6	35,1	10,2		25,0			Acy	257	112	2,3
δ -HCH	10,8	3,3	15,6	3,3		40,8	21,9	54,9	Flu	399	165	2,4
Heptaklor	740	371	174	1504	351	239	297	216	Phe	425	86	5,0
Epoksi heptaklor						5,94		6,41	Ant	1059	622	1,7
4,4'DDT		479	730			606	130		Flt	1002	1365	0,73
4,4'DDE	15,6	2,5	0,23						Pyr	138	15	9,0
4,4'DDD	1536	7,8	15,7			5,87	7,86		Chr	3999	1522	2,6
Aldrin		11,1	3,97			15,5	19,2		BaA	72	10	7,2
Dieldrin	0,2		3,13						BbF	303	81	3,7
Endrin	3,9	145	4,05						BkF	23	8	3,0
									BaP	11	10	1,05
									Ind	109	6	16,8
									DAHa	94	53	1,8
									BgP	136	39	3,5

^a Kömür tüketimi olan aylar (Ekim-Mayıs) / Kömür tüketimi olmayan aylar (Haziran-Eylül)

çıkmiştir. 4,4' DDE, 4,4' DDD bileşiklerinin akıları ise Nisan ayında diğer aylara göre sırasıyla 6-70 kat ile 100-260 kat yüksek bulunmuştur. Aldrin'in dieldrine dönüşmesi güneş ışığı ile olduğundan, dieldrin sadece Nisan ve Haziran aylarında gözlemlenmiştir (US. EPA, 2003).

3.5. PAH'ların mevsimsel ve oransal incelenmesi

Halen Bolu'nun tamamı doğalgaz ile ısınmaya geçememiştir. Bolu'nun çoğunluğunda ısınma kaynağı olarak kömür kullanıldığından, PAH'lar için kömür tüketimi olan ve olmayan aylar olarak incelenmiştir ve oranları alınmıştır. Tablo 5'de kömür tüketimi olan ve olmayan aylardaki PAH bileşiklerinin akı değerleri gösterilmiştir. Bu değerlere bakarak kömür tüketimi olan aylardaki çoğu PAH bileşiklerinin akı değerleri kömür tüketimi olmayan aylardaki değerlerinden 2-17 kat yüksek çıkmıştır. İki dönemde de oranları sabit kalan bileşikler naftalen, floranten ve benzo(a)pirendir. Kaynak ayırımında daha çok bilgi elde edebilmek için oran hesapları yapılmıştır. Bu da kaynaklardan birinin kömür yakımı olduğunu desteklemektedir. Floren'in floren+piren'e oranının >0,5 olması yanma olayının baskınlığını göstermektedir (Yunker vd., 2002). Bu çalışmada ise floren/floren+piren oranı 0,82±0,18 olarak bulunmuştur. Bu oran örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının petrojenik bir kaynaktan çok yanma olayından etkilendiğini göstermiştir.

Teşekkür

Örneklerin toplanmasında yardımcı olan Fatma IŞIK ve Yalçın İPEK'e teşekkür ederiz. Bu çalışma A.İ.B.Ü. BAP 2010.0904334'nolu bilimsel araştırma projesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Arı, A., 2008. Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Derişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
- 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, fate and behaviour. *Water Soil Pollution* 60, 279–300.
- Binici, B., 2008. *Bursa Yağmur suyunda PAH ve Pestisit Tayini ve Alıcı Ortam Modellemesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.
- Blackburn, G.M. ve Kellard B., 1986. Chemical carcinogens-Part II. *Chemical Industry* 20, 687-695
- Brubaker, W.W. ve Hites, R.A., 1998. OH Reaction Kinetics of Gas-Phase α - and γ Hexachlorocyclohexane and Hexachlorobenzene. *Environmental Science and Technology* 32, 766-769.
- Castellano, A.V., Cancio, J.L., P.S. Aleman., Rodriguez, J.S., 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air Particle in the City of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International* 29, 475-480.
- Cereceda-Balic, F., Kleist, E., Prast, H., Schlimper, H., Engel, H., Günther, K., 2002. Description and evaluation of sampling system for long-time monitoring of PAHs wet deposition. *Chemosphere* 49, 331-340
- De Rossi, C., Bierl, R., Rieflstahl, J., 2003. Organic pollutants in precipitation: monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in the region of Trier (Germany). *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 28, 307-314
- Delhomme, O., Rieb, E., Millet, M., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons analyzed in rainwater collected on two sites in east of France (Strasbourg and Erstein). *Polycyclic Aromatic Compounds* 28, 472–485.
- Doong, R.A., Peng, C.K., Sun, Y.C., Liao, P.L., 2002. Composition and Distribution of Organochlorine Pesticide Residues in Surface Sediments from The Wu-Shi River Estuary, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* 45, 246–253.

- Esen, F., 2006. Bursa Atmosferi'ndeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Cokelme Miktarları. Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, Türkiye.
- Gaga, E.O., Tuncel, G., Tuncel, S.G., 2009. Sources and wet deposition fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a 1000 m high urban site at the Central Anatolia (Turkey). *Environmental Forensics* 10, 286-298.
- Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanasupakul, P., Koleda, M., Rooney, T., 2001. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. *Atmospheric Environment* 35, 6245-6258.
- Harkov, R., A. Greenberg, F. Darack, J.M. Dalsey, P.J. Lioy, 1984. Summer Time Variations in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Four Sites in New Jersey. *Environmental Science and Technology* 18, 287-291.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T. and Luhana, L.M., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology* 30, 825-832.
- Hong, H., Chen, W., Xu, L., Wang, X., Zhang, L., 1999. Distribution and Fate of Organochlorine Pollutants in the Pearl River Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 39, 376-382.
- Huang, D., Peng, P., Xu, Y., Sun, C., Deng, H., Deng, Y., 2010. Distribution, regional sources and deposition fluxes of organochlorine pesticides in precipitation in Guangzhou, South China. *Atmospheric Research* 97, 115-123.
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 1987, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Uptating of Monographs, Supplement 7, 1-47 pp.
- Juhasz, A.L., R. Naidu, 2000. Bioremediation of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Review of the Microbial Degradation of Benzo(a)Pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45, 57-88.
- Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Tolnai, B., Varga, B., Gelencser, A., Krivacsy, Z., Hlavay, J., 2001. The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. *Environmental Pollution* 114, 55-61.
- Majewski, M.S., Foreman, W.T., Goolsby, D.A., 2000. Pesticides in the atmosphere of the Mississippi River Valley, Part I-rain. *Science of the Total Environment* 248, 201-212.
- Masih, A., Taneja, A., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India. *Chemosphere* 65, 449-456.
- Mostert, M.M.R., Ayoko, G.A., Kokot, S., 2010. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 430-435.
- Okona-Mensah, K.B., Battershill, J., Boobis, A., Fielder, R., 2005. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. *Food and Chemical Toxicology* 43, 1103-1116.
- Papageorgopoulou, A., Manoli, E., Touloumi, E., Samara, C., 1999. Polycyclic aromatic Hydrocarbons in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants. *Chemosphere* 39, 2183-2199.
- Park, J., Wade, T.L., Sweet, S., 2001. Park, J., Wade, T.L., Sweet, S., 2001a. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment* 35, 3241-3249.
- Park, J., Wade, T.L., Sweet, S., 2001b. Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmospheric Environment* 35, 3315-3324.
- Pekey, B., Karakas, D., Ayberk S., 2007. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey. *Chemosphere* 67, 537-547.
- Perera, F., Tang, D.L., Whyatt, R., Lederman, S.A., Jedrychowski, W., 2005. DNA damage from polycyclic aromatic hydrocarbons measured by benzo[a]pyrene-DNA adducts in mothers and newborns from Northern Manhattan, The World Trade Center area, Poland, and China. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention* 14, 709-714.
- Polkowska, Z., Kot A., Wiergowski, M., Wolska, L., Wolowska K., Namiesnik, J., 2000. Organic Pollutants in Precipitation: determination of pesticide and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk, Poland. *Atmospheric Environment* 34, 1233-1245.
- Rambla-Alegre M., Esteve-Romero J., Carda-Broch, S., 2012. Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question. *Journal of Chromatography A* 1232, 101-109.
- Skrdlíková, L., Landlova, L., Klanova, J., Lammel, G., 2011. Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site. *Atmospheric Environment* 45, 4305-4312.
- Takase, Y., Murayama, H., Mitobe, H., Aoki, T., Yagoh, H., Shibuya, N., Shimizu, K., Kitayama, Y., 2003. Persistent organic pollutants in rain at Niigata, Japan. *Atmospheric Environment* 37, 4077-4085.
- United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), 2004. Türkiye'de Kalıcı Organik Kirleticiler (POP's) Envanter Özet Raporu UNIDO-Projesi No: GF/TUR/03/008, Ankara (<http://www.ttg.gov.tr/content/docs/envanter-ozet-raporu.doc>), erişim: 15 Mart 2012.
- United States Environmental Protection Agency (US. EPA), 1998. Emissions Inventory of Section 112 (c) (6) Pollutants: Polycyclic Organic Matter(POM), 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD)/2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran (TCDF), Polychlorinated Biphenyl Compounds (PCBS), Hexachlorbenzene, Mercury and Alkylated Lead, North Carolina.
- United States Environmental Protection Agency (US. EPA), 2003. Health Effect support Document for Aldrin/Dieldrin, Office of Drinking Water, Washington, D.C.
- Wang, Z., Chen, J., Yang, P., Qiao, X., Tian, F., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian soils: distribution and toxicity assessment. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 199-204.
- World Health Organization (WHO), 2004. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. Heptachlor and Heptachlor Epoxide in Drinking-water, WHO/SDE/WSH/03.04/99, 1 pp.
- Willet, K.L., Ulrich, E.M., Hites, R.A., 1998. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers. *Environmental Science and Technology* 32 (15), 2197- 2207.
- Yan, L., Li, X., Chen, J., Wang, X., Du, J., Ma, L., 2012. Source and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Shanghai, China. *Journal of Environmental Sciences* 24, 116-123.

- Yenisoy-Karakas, S., Öz, M., O. Gaga, E., 2012. Seasonal variation, sources, and gas/particle concentrations of PCBs and OCPs at high altitude suburban site in Western Black Sea Region of Turkey. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 1365-1374.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser river basin: A critical appraisal of PAHs ratio as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.

- Zhang, W., Ye, Y., Tong, Y., Ou, L., Wang, X., 2011. Contribution and loading estimation of organochlorine pesticides from rain and canopy throughfall to runoff in an urban environment. *Journal of Hazardous Materials* 185, 801-806.
- Zhou, R., Zhu, L., Yang, K., Chen, Y., 2006. Distribution of Organochlorine Pesticides in Surface Water and Sediments from Qiantang River, East China. *Journal of Hazardous Materials* 137, 68-75.



Research Article

Investigation of the Composition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Fractional Rain Samples

İlker Köprü², Hatice Karadeniz², Eda Kanca², Yasin Çağrı Kılıçer², Elif Özlü²
Duran Karakaş^{1✉}, Serpil Yenisoy-Karakaş²

¹Abant İzzet Baysal University, Department of Environmental Engineering, 14280 Bolu-Turkey

²Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Department of Chemistry, 14280 Bolu-Turkey

Received: March 27, 2012; Accepted: June 25, 2012

ABSTRACT

In this study, the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) were determined in fractionally (sequentially) collected rain samples. Fractional wet deposition samples were collected in Abant İzzet Baysal University Campus which is a semi-urban area in Bolu, between April 2010 and January 2011. Samples were collected in 130 mL bottles sequentially during a rain event and extracted with solid phase extraction method. HPLC-DAD and GC-ECD were used for the determination of PAHs and OCPs, respectively. The recovery results were found in the range of 54% and 95% for PAHs and 64% and 111% for pesticides. The most abundant PAHs were 2-4 ringed ones. Naphthalene has the highest average deposition flux (2998 ng m⁻²) and the highest volume weighted mean concentration (2.35 ng mL⁻¹) while chrysene has the highest arithmetic mean concentration (5.07 ng mL⁻¹). The lowest average flux (10.7 ng m⁻²) and the lowest average concentration (0.009 ng mL⁻¹) belong to benzo(a)pyrene while benzo(k)fluoranthene has the lowest volume weighted mean concentration (0.006 ng mL⁻¹). Fluxes of most of PAHs during coal combustion (cold season) are 2 to 17 times greater than the nonheating season. α -HCH isomer is the most observed pesticide in our samples. 4,4' DDT has the highest average concentration (0.721 ng mL⁻¹), the highest average flux (522 ng m⁻²) and the highest average volume-weighted mean concentration (0.187 ng mL⁻¹). Dieldrin has the lowest average concentration (0.002 ng mL⁻¹), the lowest average flux (2.16 ng m⁻²) and the lowest average volume-weighted mean concentration (0.0006 ng mL⁻¹). Although the applications of 4,4' DDT have been prohibited, degradation products of it have been seen in many samples. Moreover, the flux values of some prohibited organochlorine compounds are found to be very high during agricultural application months.

Keywords: OCP, PAH, rain, fractional sampling

© Turkish National Committee of Air Pollution Research and Control.