

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KURU ÇÖKELME VE SIRALI YAĞMUR ÖRNEKLERİNDE
POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLARIN VE
ORGANOKLORLU PESTİSİTLERİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FERHAT YILMAZ

BOLU, TEMMUZ - 2017

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



KURU ÇÖKELME VE SIRALI YAĞMUR ÖRNEKLERİNDE
POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLARIN VE
ORGANOKLORLU PESTİSİTLERİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FERHAT YILMAZ

BOLU, TEMMUZ - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

FERHAT YILMAZ tarafından hazırlanan “KURU ÇÖKELME VE SIRALI YAĞMUR ÖRNEKLERİNDE POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLARIN VE ORGANOKLORLU PESTİSİTLERİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması 04.07.2017 tarihinde Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri


Danışman
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Nazlı Baldan PAKDİL
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Zehra BOZKURT
Düzce Üniversitesi

İmza


.....


.....


.....


.....

Prof. Dr. Duran KARAKAŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



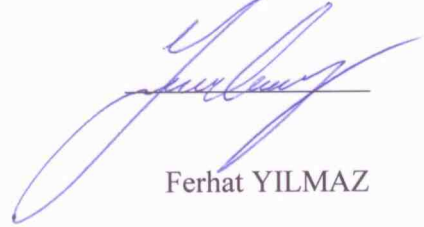
Aileme,

ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



Ferhat YILMAZ

ÖZET

**KURU ÇÖKELME VE SIRALI YAĞMUR ÖRNEKLERİNDE POLİSİKLIK
AROMATİK HİDROKARBONLARIN VE ORGANOKLORLU
PESTİSİTLERİN ARAŞTIRILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FERHAT YILMAZ
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)**

BOLU, TEMMUZ - 2017

Bu çalışmada, kuru çökeltme ve sıralı yağ çökeltme örneklerinde polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve organoklorlu pestisitlerin (OCP) miktarları belirlenmiştir. Sıralı yağ çökeltme örnekleri Nisan 2010-Ocak 2011 tarihleri arasında, Bolu'da yarı kırsal bölgede bulunan Abant İzzet Baysal Üniversitesi kampüsü alanında toplanmıştır. Örnekler bir yağmur olayının başlangıcından bitimine kadar otomatik sıralı yağmur örnekleyici cihazı kullanılarak toplanmış ve katı faz ekstraksiyon metodu ile ekstrakte edilmiştir. PAH'ların tayini için HPLC-DAD ve OCP'ler için de GC-ECD cihazı kullanılmıştır. Yağmur örneklerinde en çok rastlanan PAH bileşikler 2-4 halkalı bileşikler olarak gözlemlenmiştir. En yüksek ortalama çökeltme akısı (2998 ng m^{-2}) ve hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonu ($2,35 \text{ ng mL}^{-1}$) ile naftalin'e ait iken; en düşük ortalama çökeltme akısı ($10,7 \text{ ng m}^{-2}$) ve ortalama konsantrasyon ($0,009 \text{ ng mL}^{-1}$) ile benzo[a]piren'e ait olarak bulunmuştur. Örneklerde en çok gözlenen pestisit ise α -HCH izomeridir. En yüksek ortalama konsantrasyona ($0,721 \text{ ng mL}^{-1}$), akıya (552 ng m^{-2}) ve hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyona ($0,187 \text{ ng mL}^{-1}$) DDT sahipken, en düşük ortalama konsantrasyona ($0,002 \text{ ng mL}^{-1}$), akıya ($2,16 \text{ ng m}^{-2}$) hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyona ($0,0006 \text{ ng mL}^{-1}$) ise dieldrin sahiptir. Kullanımı birçok ülkede olduğu gibi Türkiye'de de yasaklanmış olmasına rağmen DDT bileşiğine de yağmur örneklerinde rastlanmıştır. Bu tür organoklorlu bileşiklerin akı seviyeleri, zirai uygulamanın yapıldığı aylarda daha yüksek seviyelerde bulunmuştur. Kuru çökeltme örneklerinde asenaften, floren, fenantren ve krizen gibi bileşikler haricinde PAH bileşiklerinin yarısının normal dağılım gösterdiği ve büyük bir olasılıkla uzun mesafelerden ölçüm alanına taşındığı anlaşılmıştır. Çalışmada kaynak tespiti için Back Trajektör analizi ve Diagnostik oranlar kullanılmış ve kirletici kaynak olarak TEM ve D-100 karayollarından gelen taşıt emisyonları ve kent atmosferinin önemli katkı yaptığı görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELELER: Sıralı Yağmur Örnekleyici, Yağ Çökeltme, Kuru Çökeltme, Organik Kirleticiler, PAH, Organoklorlu Pestisitler.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN DRY DEPOSITION AND FRACTIONAL RAIN SAMPLES

MSC THESIS

FERHAT YILMAZ

ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
(SUPERVISOR: PROF. DR. DURAN KARAKAŞ)

BOLU, APRIL 2017

In this study, the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) were determined in fractionally collected rain samples. Fractional wet deposition samples were collected in Abant Izzet Baysal University Campus which is a semi-urban area in Bolu, between April 2010 and January 2011. Samples were collected fractionally 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 most abundant PAHs were 2-4 ringed ones. Naphthalene had the highest average deposition flux (2998 ng m^{-2}) and the highest volume weighted mean concentration (2.35 ng mL^{-1}) while chrysene had 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}) belonged to benzo[a]pyrene while benzo[k]fluoranthene had the lowest volume weighted mean concentration (0.006 ng mL^{-1}). Although the applications of DDT have been prohibited, degradation products of it were observed in many samples. Moreover, the fluxes of some prohibited organochlorine compounds are found to be very high during agricultural application months. In dry deposition, it is found that the half of PAHs, except acenaphthylene, fluorine, phenanthrene and chrysene, showed normal distribution and those probably came from long distance to sampling area. In this study, Diagnostic Ratio and Back Trajectory analysis were used to determine pollution sources, and it is seen that vehicle emissions coming from TEM and D-100 highways and city atmosphere contributed to pollution sources.

KEYWORDS: Fractional Rain Sampler, Wet Deposition, Dry Deposition, Organic Pollutants, PAHs, Organochlorine Pesticides.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xi
TEŞEKKÜR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Atmosferik Kirlilik	1
1.1.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	2
1.1.1.1 PAH Bileşiklerinin Moleküler Yapıları, Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	2
1.1.1.2 PAH'ların Kaynakları	5
1.1.1.3 PAH'ların Sağlık Etkileri	6
1.1.2 Organoklorlu Pestisitler (OCP).....	8
1.1.2.1 OCP Bileşiklerinin Moleküler Yapıları, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
1.1.2.2 OCP'lerin Kaynakları.....	10
1.1.2.3 OCP'lerin Sağlık Etkileri	10
1.2 Örneklerin Analizi ve Metodoloji	11
1.2.1 Ekstraksiyon.....	11
1.2.1.1 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE).....	11
1.2.2 Kromatografi.....	12
1.2.2.1 Yüksek Performanslı (Basınçlı) Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	13
1.2.2.2 Gaz Kromatografisi (GC)	14
2. LİTERATÜR TARAMASI	15
2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	15
2.1.1 PAH'lar ile İlgili Dünyadaki Çalışmalar	15
2.1.2 PAH'lar ile İlgili Türkiye'de Yapılan Çalışmalar	17
2.2 Organoklorlu Pestisitler (OCP)	19
2.2.1 OCP'ler ile İlgili Dünyada Yapılan Çalışmalar	19
2.2.2 OCP'ler ile İlgili Türkiye'de Yapılan Çalışmalar.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1 Örnekleme Yeri	23
3.2 Örneklerin Toplanması	24
3.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	25
3.4 Örneklerin Analizi ve Metot Validasyonu	26
3.4.1 Örneklerin Analize Hazırlanması	26
3.4.2 Katı Faz Ekstraksiyonu	26

3.4.3	Örneklerin PAH'lar için Analizi.....	27
3.4.4	Örneklerin OCP'ler için Analizi.....	28
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1	pH ve Asit Yağmuru.....	31
4.2	Yaş Çökelme Örnekleri	35
4.2.1	PAH Bileşiklerinin Fraksiyonlara göre Değişimleri.....	35
4.2.1.1	İstatiksel Değerlendirme	38
4.2.1.2	Mevsimsel ve Aylık Değerlendirme	40
4.2.1.3	Literatür Karşılaştırması.....	42
4.2.2	OCP Bileşiklerinin Fraksiyonlara göre Değişimleri.....	45
4.2.2.1	İstatiksel Değerlendirme	46
4.2.2.2	Fraksiyonların İncelenmesi	48
4.2.2.3	Literatür Karşılaştırması.....	50
4.2.3	Back Trajectory Analizi.....	52
4.2.4	PAH Diagnostik Oranları.....	56
4.3	Kuru Çökelme Örnekleri	57
4.3.1	İstatiksel Değerlendirme	57
4.3.2	Akı Değerlendirmesi.....	59
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	63
6.	KAYNAKLAR.....	64
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Doğal ve antropojenik PAH kaynakları.....	6
Şekil 1.2. PAH'ların kısa ve uzun dönem sağlık etkiler	7
Şekil 1.3. HPLC cihaz diyagramı (Çetinkaya, 2014).....	13
Şekil 1.4. GC-ECD cihaz diyagramı (Anonim 1).....	14
Şekil 3.5. Örnekleme noktası ve Bolu il haritası (Yılmaz ve Öztürk, 2015)	24
Şekil 3.6. Otomatik sıralı yağmur örnekleyicisi ve numune kapları.....	25
Şekil 3.7. PAH'lar için yağmur örneğine ait kromatogram	27
Şekil 3.8. PAH'lar için standartlara ait kromatogram	27
Şekil 4.9. Fraksiyonlarda pH değişimleri	32
Şekil 4.10. Yağmur örneklerinde pH değişimleri	32
Şekil 4.11. Floren konsantrasyonunun fraksiyonlara göre değişimi.....	36
Şekil 4.12. PAH konsantrasyonlarının farksiyonlara göre değişimleri.....	37
Şekil 4.13. PAH konsantrasyonlarının farksiyonlara göre değişimleri (Devam).....	38
Şekil 4.14. PAH bileşiklerine ait konsantrasyonların aylık ortalamaları.....	40
Şekil 4.15. PAH bileşiklerine ait konsantrasyonların mevsimsel ortalamaları.	41
Şekil 4.16. PAH bileşiklerine ait konsantrasyonların yaz-kış ortalamaları	42
Şekil 4.17. 8 numaralı örnekte Alfa-HCH bileşiğinin akı değişimi.....	45
Şekil 4.18. OCP bileşiklerinin akı değişimi.....	46
Şekil 4.19. 16 Numaralı örnekte pestisit konsantrasyonlarının fraksiyonlara göre değişimleri.....	49
Şekil 4.20. Örneklerde OCP bileşiklerinin gözlemlenme oranları	50
Şekil 4.21. En yüksek pH değerinin Back Trajectory analizi	52
Şekil 4.22. En düşük pH değerinin Back Trajectory Analizi	53
Şekil 4.23. Back Trajectory Aylık Analizleri	54
Şekil 4.24. Back Trajektör Aylık Analizleri (devam).....	55
Şekil 4.25. Kuru çökeltme örneklerindeki % PAH kompozisyonları	59
Şekil 4.26. Kuru çökeltmede PAH akılarının aylara göre değişimi.....	60
Şekil 4.27. Kuru çökeltmede PAH'ların halka sayısına göre aylık değişimleri.	61

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri (Karakas vd., 2004).....	3
Çizelge 1.2. PAH bileşiklerinin moleküler yapısı (Karakas vd., 2004).....	4
Çizelge 1.3. PAH bileşiklerinin moleküler yapısı (Devam)	5
Çizelge 1.4. Organoklorlu Pestisitlerin Moleküler Yapıları (Karadeniz, 2011) .	9
Çizelge 3.5. HPLC Çalışma Şartları	27
Çizelge 3.6. PAH bileşikleri için MTL ve LOQ değerleri.....	28
Çizelge 3.7. GC-ECD Çalışma Şartları.....	29
Çizelge 3.8. OCP bileşikleri için MTL ve LOQ değerleri.....	30
Çizelge 4.9. Toplanan örneklere ait tarih, fraksiyon sayıları, hacimleri ve pH değerleri.....	33
Çizelge 4.10. Toplanan örneklere ait tarih, fraksiyon sayıları, hacimleri ve pH değerleri (Devam).....	34
Çizelge 4.11. PAH'ların istatistiksel analiz sonuçları	39
Çizelge 4.12. PAH konsantrasyonlarının literatür karşılaştırması.....	44
Çizelge 4.13. OCP'lerin istatistiksel analiz sonuçları	47
Çizelge 4.14. OCP konsantrasyonlarının literatür karşılaştırması	51
Çizelge 4.15. Diagnostic oran ve kaynak değerleri (Tobiszewski, 2014)	56
Çizelge 4.16. Floranten, Piren ve Floranten/(Floranten+Piren) değerleri	56
Çizelge 4.17. Floranten, Piren ve Floranten/(Floranten+Piren) değerleri (Devam).....	57
Çizelge 4.18. Kuru çökeltme sonuçlarının istatistiksel analiz sonuçları.....	58
Çizelge 4.19. Kuru çökeltme sonuçlarının literatür karşılaştırması.....	62

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

$\mu\text{g L}^{-1}$: Mikrogram/litre
μL	: Mikrolitre
Ace	: Asenaftelen
ACN	: Asetonitril
Acy	: Asenaften
Ant	: Antrasen
ATSDR	: Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
BaA	: Benzo[a]antrasen
BaP	: Benzo[a]piren
BbF	: Benzo[b]floronten
BgP	: Benzo[g,h,I]piren
BkF	: Benzo[k]floronten
BUTAL	: Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı
C	: Karbon
CCME	: Kanada Çevre Bakanları Konseyi
Chr	: Krizen
CMB	: Kütle Dengesi Modeli
DaHa	: Dibenzo[a,h]antrasen
DCM	: Diklormetan
DDD	: Dikloro difenil dikloroetan
DDE	: Dikloro difenil dikloroetilen
DDT	: Dikloro difenil trikloroetan
DMF	: Dimetilformamid
FID	: Alev iyonlaştırma dedektör
FLD	: Floresans dedektör
Flt	: Floranten
Flu	: Floren
GC- ECD	: Gaz kromatografisi - Elektron Yakalama Dedektörü
GC	: Gaz kromatografisi
gr	: Gram
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCH	: Hekzaklorosikloheksan

HMW	: Yüksek Molekül Ağırlığı
HPLC DAD	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi DAD dedektör
HPLC	: Yüksek performanslı (basınçlı) sıvı kromatografisi
IARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi
IC	: İyon kromatografisi
Ind	: İndeno[1,2,3-cd]piren
L	: Litre
LMW	: Düşük Molekül Ağırlığı
LOD	: Tayin Limiti
LOQ	: Algılama Limiti
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
m	: Metre
m²	: Metrekare
mL	: Mililitre
MS	: Kütle spektroskopisi
MTL	: Metot Tayin Limiti
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat
Nap	: Naftalin
ng L⁻¹	: Nanogram/litre
OCP	: Organoklorlu Pestisitler
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
Phe	: Fenantren
ppm	: Milyonda bir
Pyr	: Piren
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
TUBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UME	: Ulusal Metroloji Enstitüsü
US -DHHS	: Amerika Birleşik Devletleri Sağlık ve İnsan Hizmetleri Bakanlığı
US-EPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV-DAD	: Ultra viyole (diyot dizi) dedektör

TEŞEKKÜR

Lisans eğitimimden bu zamana kadar geçen sürede engin tecrübesi ile bana bir yol haritası olan, başarıları ve mütevazı yaklaşımları ile her zaman örnek aldığım, sadece bir hoca değil aynı zamanda bir arkadaş ve yol gösterici olan danışmanım Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a çok teşekkür ederim.

Değerli önerileri ve yorumları için Prof. Dr. Serpil YENİSOY-KARAKAŞ'a, tez süreci boyunca her an motive eden ve yardımlarını esirgemeyen Melike Büşra BAYRAMOĞLU-KARŞI'ya çok teşekkür ederim.

Deneysel ve proje çalışmalarındaki yardımları için İlker KÖPRÜ'ye çok teşekkür ederim. Katkıları için Hatice KARADENİZ, Eda KANCA, Yasin Çağrı KILIÇER'e teşekkür ederim.

Tez yazma süresince her konuda verdikleri maddi ve manevi desteklerden dolayı aileme, özellikle hayatım boyunca her zaman verdiği desteğinden dolayı ağabeyim Fikret'e, her zaman yanımda olan ve güçlü inancı ile beni sürekli motive eden eşim Seher Gülçin'e çok teşekkür ederim.

Projeye maddi desteklerinden dolayı Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi'ne teşekkür ederim (BAP Proje No: 2010.09.04.434).

1. GİRİŞ

Bu çalışmada sıralı yağ çökme örnekleyicisi kullanılarak, kuru çökme ve yağ çökme örneklemelerinde organik kirletici kompozisyonları belirlenmiştir. Çalışma kapsamında elde edilen veriler kullanılarak, alıcı ortama çökme yolu ile gelen kirleticilerin yerel kaynaklardan mı, yoksa uzun mesafeli kirletici taşınımından mı kaynaklandığı konuları irdelenmiş ve her bir yağmur olayında sıralı örneklerdeki organik kirleticilerin değişimleri belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan sıralı (Fractional) yağ çökme örnekleyicisi ile yağmur başlangıcından bitiş süresince; örnek miktarına (hacimsel) bağlı olarak örneklemeler yapılmıştır.

1.1 Atmosferik Kirlilik

Atmosfer, doğal ve antropojenik organik, inorganik kimyasalların taşındığı bir ortam olarak görülebilir. Kuru ve yağ çökme olayları ise bu kimyasalların atmosferden uzaklaştırıldığı en önemli iki mekanizmadır (Bidleman, 1988). Organik kirleticiler atmosferdeki önemli kirletici gruplarından. Atmosfere karışan bu organik kirleticiler uzun mesafeli taşınım sonucunda atmosfere dağılır veya fiziksel ve kimyasal dönüşüme uğrarlar. Sonrasında yeryüzüne kuru veya yağ çökme ile dönerek karasal ve/veya sucul canlılara ve çevreye zarar verirler (Pekey vd., 2007; De Rossi vd., 2003; Cereceda-Balic vd., 2002; Golomb vd., 2001).

Atmosferde kirliliğe sebep olan kalıcı organik kirleticiler (POP'lar) yağ dokularında ve besinlerde biyolojik olarak birikme yeteneği olan, uzun mesafeli taşınan ve serbest bırakıldıkları yerden çok uzak lokasyonlarda depolanabilen toksik kimyasallardır (Jones and Voogt, 1999). Her ne kadar birçok farklı POP türü hem doğal hem de antropojenik olarak mevcut olabilsede kalıcılıkları ve biyoakümülatif özellikleri ile fark edilen POP'lar dieldrin, DDT, toksafen ve klordan gibi yeni nesil organoklorlu pestisitler ve çeşitli endüstriyel kimyasal ürünler veya yan ürünler (dibenzo-p-dioksinler (dioksinler) ve dibenzo-p-furanlar (furanlar), poliklorlu bifeniller (PCB'ler)) içerirler. Bu bileşiklerin birçoğu büyük miktarlarda kullanılmış

ya da kullanılmaya devam edilmektedir, ayrıca çevrede kalıcılıkları nedeniyle biyoakümülyasyon ve biyolojik büyüme (biyomagnification) özelliklerine sahip bulunmaktadır (Ritter vd., 1995).

Bu çalışmada kalıcı organik kirliteciler listesinde yer alan Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Organoklorlu Pestisitler (OCP) sıralı yaş çökeltme örneklerinde ve kuru çökeltme örneklerinde araştırılmıştır.

1.1.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

PAH'lar genel olarak fosil yakıtların tam yanmaması, organik maddenin pirolizi ve çeşitli yüksek sıcaklıktaki endüstriyel süreçler tarafından oluşur ve atmosfere salınırlar. PAH'lar kendi doğalarından dolayı kentsel ve endüstriyel çevrelerde yaygın olarak ve genellikle tek bileşikler olarak değil de çoklu gruplar halinde bulunurlar (Pekey vd., 2007). PAH'lar atmosferik uzun mesafeleli taşınımlarla farklı çevre ortamlarına taşınabildiği ve kanserojenite ve toksisitesine bağlı olarak sağlık riskleri dikkate alındığı için, çevreye zararlı olarak değerlendirilmektedirler (De Nicola vd., 2016; IARC, 2010).

Bu çalışmada EPA tarafından öncelikli kirliteciler listesinde yer alan 16 adet PAH bileşiği; Naftalin, Asenaftilen, Asenaften, Floren, Fenantren, Antrasen, Floranten, Piren, Krizen, Benzo[a]antrasen, Benzo[b]floranten, Benzo[k]floranten, Benzo[a]piren, Indeno[1,2,3-cd]piren, Dibenz[a,h]antrasen ve Benzo[g,h,i]perilen çalışılmıştır.

1.1.1.1 PAH Bileşiklerinin Moleküler Yapıları, Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Bu çalışmada hedeflenen PAH'lar iki veya daha fazla aromatik halkanın birbirine kondenze olarak oluşturduğu yalnızca hidrojen ve karbon atomları içeren organik maddelerdir. Saf PAH'lar genellikle ortam sıcaklığında renkli ve kristalimsi katılardır. PAH'ların genel özellikleri ise yüksek erime ve kaynama noktaları, düşük buhar basıncı ve de molekül kütlesi arttıkça azalma eğilimi gösteren çok düşük su çözünürlüğüdür. Bahsi geçen düşük buhar basınçları nedeni ile PAH bileşikleri yarı-

uçucu (semi-volatile) bileşikler olarak adlandırılmaktadırlar. PAH'lar molekül ağırlıklarına göre dörtten daha az halkadan oluşan düşük molekül ağırlıklı (LMW) PAH bileşikleri ve dört veya daha fazla halkadan oluşan yüksek molekül ağırlıklı (HMW) PAH bileşikleri olarak iki kategoriye ayrılabilir. PAH'ların fiziksel özellikleri molekül ağırlıklarına ve yapılarına göre değişmektedir (CCME, 2010; Kim vd., 2013; Skupinska vd., 2004).

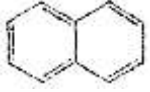

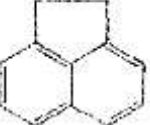

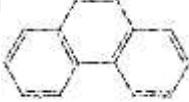
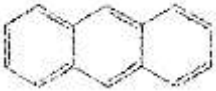
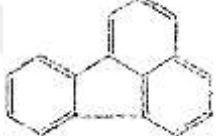


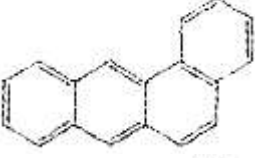
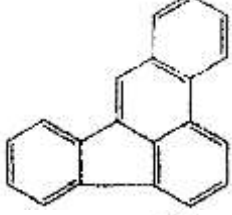
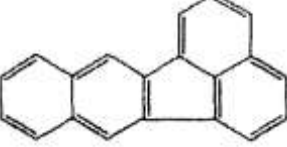
Çizelge 1.1'de çalışılan PAH bileşiklerinin molekül ağırlıkları, erime noktaları, kaynama noktaları ve sudaki çözünürlükleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri (Karakaş vd., 2004)

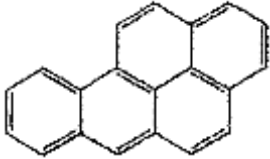
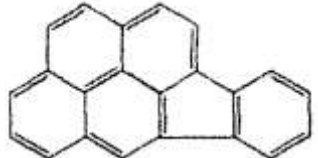

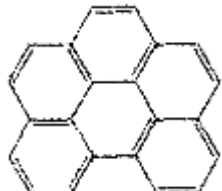
PAH	Molekül Ağırlığı	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlük (mg/L)
Naftalen	128,18	81	218	32
Asenaftilen	152,20	92-93	280	3,93
Asenaften	154,20	95	279	3,4
Floren	166,20	115-116	295	1,9
Fenantren	178,20	100,5	340	1,1
Antrasen	178,20	216,4	342	0,05-0,07
Floranten	202,20	108,8	375	0,26
Piren	202,30	150,4	393	0,14
Krizen	228,30	253,8	448	0,002
Benzo[a]antrasen	228,30	160,7	400	0,01
Benzo[b]floranten	252,32	168,3	481	0,0015
Benzo[k]floranten	252,30	215,7	480	0,0008
Benzo[a]piren	252,32	178,1	496	0,0038
Indeno[1,2,3-cd]piren	267,34	163,6	536	0,062
Dibenz[a,h]antrasen	278,35	266,6	545	0,0005
Benzo[g,h,i]perilen	276,34	278,3	536	0,00026

PAH'lar çeşitli bileşikler ile tepkimeye girerek farklı formlarını oluşturabilirler. Örneğin azot oksit ve nitrik asit ile tepkimeye girerek nitro türevlerini, kükürt dioksit ve sülfürik asitle reaksiyona girerek sülfürik veya sülfonik asit formlarını oluşturabilirler. Ayrıca ozon ve hidroksil radikalleri ile de tepkime verdikleri bilinmektedir (Alver vd., 2012). PAH bileşiklerinin moleküler formülleri, halka sayıları ve molekül yapıları Çizelge 1.2 ve 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. PAH bileşiklerinin moleküler yapısı (Karakaş vd., 2004)

PAH	Molekül Formülü	Halka Sayısı	Moleküler Yapı
Naftalin	$C_{10}H_8$	2	
Asenaftilen	$C_{12}H_8$	3	
Asenaften	$C_{12}H_{10}$	3	
Floren	$C_{13}H_{10}$	3	
Fenantren	$C_{14}H_{10}$	3	
Antrasen	$C_{14}H_{10}$	3	
Floranten	$C_{16}H_{10}$	4	
Piren	$C_{16}H_{10}$	4	
Krizen	$C_{18}H_{12}$	4	
Benzo[a]antrasen	$C_{18}H_{12}$	4	
Benzo[b]floranten	$C_{20}H_{12}$	5	
Benzo[k]floranten	$C_{20}H_{12}$	5	

Çizelge 1.3. PAH bileşiklerinin moleküler yapısı (Devam)

PAH	Molekül Formülü	Halka Sayısı	Moleküler Yapı
Benzo[a]piren	C ₂₀ H ₁₂	5	
Indeno[1,2,3-cd]piren	C ₂₂ H ₁₂	6	
Dibenz[a,h]antrasen	C ₂₂ H ₁₄	5	
Benzo[g,h,i]perilen	C ₂₂ H ₁₂	6	

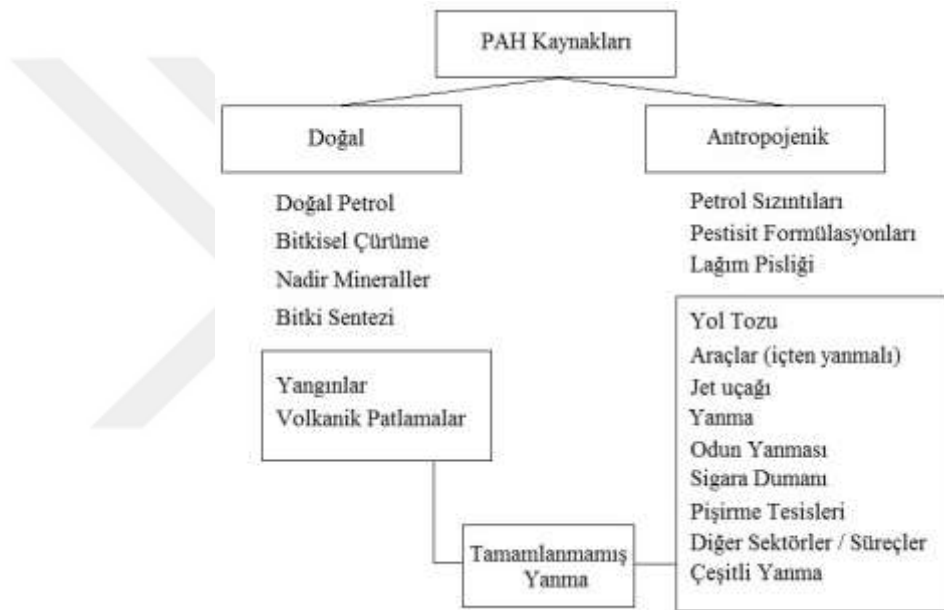
1.1.1.2 PAH'ların Kaynakları

Pirojenik (yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemlerden kaynaklı), petrojenik ve biyolojik PAH'lar çevredeki en büyük PAH türleri olarak görülmektedirler. Piroliz adı verilen süreçte, düşük oksijen seviyesinde veya oksijensiz koşullar altında organik maddeler yüksek sıcaklıklara (350-1200°C) maruz kaldıklarında pirojenik PAH'lar yan ürünler olarak oluşurlar. Kömürün, kömür katranı haline getirilmesi ya da petrol kalıntılarının daha hafif hidrokarbonlara termal olarak ayrıştırılması gibi işlemler pirolitik işlemler için örneklerdir. Buna ek olarak, PAH'lar daha düşük sıcaklıklarda da oluşabilirler. Düşük sıcaklıklarda (100-150°C) ve milyonlarca yılda oluşan ham petrolün PAH bileşiklerini içerdiği bilinmektedir. Bu bağlamda, ham petrolün olgunlaşması sürecinde oluşan PAH'lara petrojenik kaynaklı PAH bileşikleri denmektedir. Bu gibi petrojenik PAH'lar yaygın olarak ham petrol ve ham petrol ürünlerinin taşınması, depolanması ve kullanımı ile artmaktadır. Öte yandan, PAH'ların biyolojik olarak üretilebildiği çok iyi bilinmemekle birlikte, bazı bitkiler ve bakteriler tarafından sentezlenebilecekleri veya bitkisel çürüme sırasında

oluşabilecekleri Abdel-Shafy ve Mansour (2016) ve Kim vd. (2013) tarafından raporlanmıştır.

PAH'ların en büyük kaynağı olarak tam yanmama olayları gösterilmektedir. Örneğin taşıtlarda motor yakıtlarının tam yanmaması, orman yangınlarında ve şöminelerde odunların tam yanmaması ve ısıtma sistemlerinde yakıt yağlarının tam yanmaması sırasında büyük miktarda PAH oluşumu meydana gelmektedir.

PAH kaynakları, Abdel-Shafy ve Mansour (2016) tarafından yapılan çalışmada doğal ve antropojenik kaynaklı olarak gruplandırılmıştır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Doğal ve antropojenik PAH kaynakları

1.1.1.3 PAH'ların Sağlık Etkileri

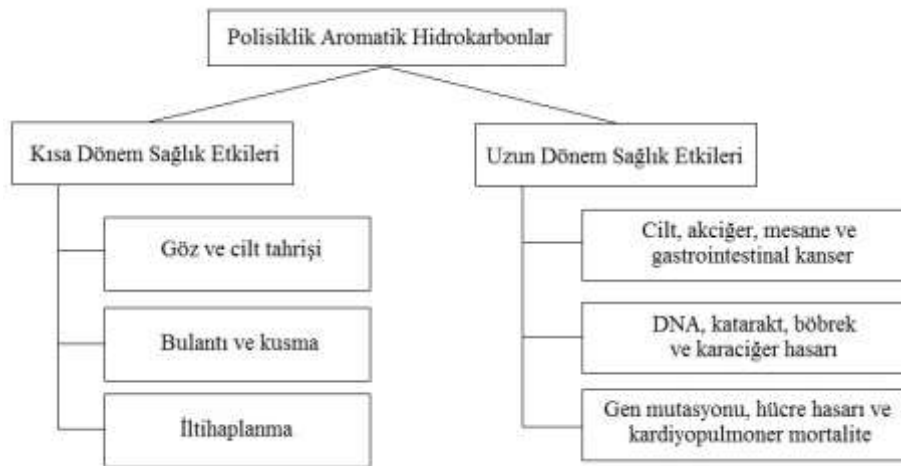
PAH'lar çevrede toplu olarak ve çok yaygın bir şekilde bulduklarından dolayı insanlar evlerinde, iş yerlerinde ya da dış ortamlarda bu bileşiklere maruz kalabilmekte ve bu nedenle de genel olarak tek bir tür PAH bileşiğine değil, PAH bileşiklerinin karışımına maruz kalmaktadırlar (ATSDR, 1995).

Genellikle parçacıklara veya tozlara yapışmış olan PAH'ları içeren hava, insanlar tarafından solunduğunda vücuda solunum yoluyla girebilir. Bu kimyasalların

vücuda girmesi için diğer yollar olarak da içme suları, gıdalar, toprak veya toz parçacıkları söylenebilir, ancak PAH'lar yutulduğunda emilimi genellikle yavaş olmaktadır. Ayrıca normal çevresel koşullar altında, yüksek düzeyde PAH içeren toprağa (özellikle tehlikeli bir atık sahasının yakınında) veya PAH içeren diğer ürünlerle temas halinde de insan vücuduna girebilmektedirler (Abdel-Shafy ve Mansour 2016; ATSDR, 1995).

Bu bileşikler bazı koşullar altında insan sağlığı için zararlı olabilmektedirler. Özellikle benzo[a]antresen, benzo[a]piren, krizen ve indeno[1,2,3-cd]piren gibi PAH bileşiklerinin hayvanlar üzerinde laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda solunarak, tüketilerek veya uzun süreyle vücuda teması halinde tümörlere sebep olduğu gözlenmiştir. İnsanlar üzerinde yapılan çalışmada ise bu bileşiklerin, kanserin etkilerini arttırdığı görülmüştür. EPA tarafından benzo[a]antrasen, benzo[a]piren, benzo[b]floranten, benzo[k]floranten, krizen, dibenz[a,h]antrasen, ve indeno[1,2,3-cd]piren insanlar için muhtemel kanserojen bileşikler olarak tanımlanmış ve asenaftilen, antrasen, benzo[g,h,i]perilen, floranten, floren, phenanthrene, ve pirenin insan kanserojenliği için sınıflandırılabilir olmadığı belirlenmiştir. Asenaften henüz DHHS, IARC ve EPA tarafından kanserojen etkileri için sınıflandırılmamıştır (ATSDR, 1995).

Şekil 1.2'de Kim vd. (2013) tarafından yapılan PAH'ların insan sağlığı üzerine olan etkilerinin incelendiği çalışmada PAH'ların kısa ve uzun vadede meydana getirdiği sağlık sorunları gösterilmiştir.



Şekil 1.2. PAH'ların kısa ve uzun dönem sağlık etkileri

1.1.2 Organoklorlu Pestisitler (OCP)

Pestisitler tarımsal ürünleri korumak amacıyla istenmeyen organizmaları ortadan kaldırmak için kullanılan maddelerdir. Hedeflenen zararlılara yönelik etkilerinden yola çıkarak, en çok kullanılan pestisitler, insektisitler ve herbisitlerdir. Bu türleri fungusitler, akarisitler, nematodisitler, molluskisitler ve rodentisitler takip etmektedirler. Pestisitler kimyasal olarak (i) organoklorlu (OC), (ii) organofosforlu, (iii) karbamatlar ve (iv) sübstitüsyonlu üre olarak 4 farklı kategoride sınıflandırılmaktadır (Rani vd., 2017).

Bütün türlerin içerisinde, OCP'ler en tehlikeli kalıcı organik kirletici (POP) üyesi olarak tanımlanmakta ve çevre için ciddi risk oluşturmaktadırlar. OCP'ler kimyasal kararlılığı ve çevresel bozulmalara olan direncinden dolayı en tehlikeli çevresel kirleticilerinden biri olarak görülür ve birçok ülkede kullanımını yasaklanmış ya da sınırlandırılmıştır (Moawed ve Radwan, 2017; Rani vd., 2017).

Bu çalışmada sıralı yağmur örneklerinde alfa-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, delta-HCH, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxy, endosülfan I, dieldrin, DDE, endrin, endosülfan II, DDD, endosülfan sülfat, DDT ve metoksiklor bileşikleri çalışılmıştır.

1.1.2.1 OCP Bileşiklerinin Moleküler Yapıları, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Pestisitlerin konsantrasyonlarını ve türlerini belirlemek için kullanılan kriterlerden birisi fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Sudaki düşük çözünürlükleri ve hayvansal yağ gibi lipit maddelerdeki yüksek çözünürlükleri OCP'lerin ortak karakteristik özellikleridir. OCP'ler sudaki düşük çözünürlükleri nedeniyle, toprak parçacıklarına yapışırlar. Dolayısıyla, yağmur suyunda çok az çözünürler ve daha sonra OCP'ler toprak parçacıklarından yüzey sularına veya yeraltı sularına geçebilirler. Ayrıca, soğuk iklimler OCP'lerin bozulmalarını engellediği için, bu bileşiklerin küresel boyutlu atmosferik taşınımınla Arktik'lere bile ulaşma imkanları bulunmaktadır (Karadeniz, 2011). Çizelge 1.4'de çalışma kapsamında hedeflenen ve tespit edilen OCP bileşiklerinin molekül yapıları verilmiştir.

Çizelge 1.4. Organoklorlu Pestisitlerin Moleküler Yapıları (Karadeniz, 2011)

Bileşikler	Moleküler Yapı	Bileşikler	Moleküler Yapı
Alfa-HCH		Dieldrin	
Beta-HCH		DDE	
Gamma-HCH		Endrin	
Delta-HCH		Endosülfan II	
Heptaklor		DDD	
Aldrin		Endosülfan sülfat	
Heptaklor epoksi		DDT	
Endosülfan I		Metoksiklor	

1.1.2.2 OCP'lerin Kaynakları

Pestisitler, en iyi verim için tarımsal bitkilere, özel arazilere ve bu özel alanların yönetimi için uygulanmaktadırlar. Tarımda kullanılan pestisitler, yetiştirilen ürünlere ve bu ürünlerde olası zararlılarla göre belirlenmektedir. Dünyada ki pestisitlerin uzun mesafeli hava yoluyla biriktirilmesi ve taşınması, herhangi bir arazideki pestisit kirliliğini etkilemektedir (Karadeniz, 2011). Çevresel kirlenme oluştuğunda, kirlilik noktasal ya da noktasal olmayan kaynaklardan beslenebilmektedir. Noktasal kaynaklar; örneğin pestisitlerin uygulama ekipmanlarına yüklenmesi sırasında sızıntı ve döküntülerin doğru bir şekilde temizlenmediği bölgeler olarak gösterilebilir. Noktasal olmayan kirlilik ise geniş bir alandan gelmektedir, örneğin uçaklarla geniş arazilerin pestisitlerle ilaçlanması gibi. Mahsullere uygulanan bu pestisitler uygulama aşamasında oluşan aerosollerin rüzgarla taşınması ile veya uçucu hale gelmeleri nedeniyle uzak mesafelerdeki veya yakınlardaki bölgelere atılabilmektedirler (Öz, 2009).

1.1.2.3 OCP'lerin Sağlık Etkileri

En az bir kovalent bağlı klor atomu içeren organoklorinler farklı kimyasal özelliklere sahip çok çeşitli yapılar sergilemektedirler. Organoklorinler, cilt veya solunum yolu ile akciğer ve gıda yolu ile de karaciğerlerden insan vücuduna girebildikleri gibi aynı zamanda bağırsak duvarından da emilebilirler. Dikofol, toksafen, DDT, mireks ve metoksiklor'da absorpsiyon daha az olurken, siklodien, heksaklorosikloheksan, endosülfan ve lindan ciltten vücuda kolayca geçebilmektedir. Bu bileşikler uçucu olup, önemli kısımları yağ dokusunda depolanır ve safra ve idrar yolları ile de vücuttan atılabilirken, belli oranlarda depolanabilirler ve lipofilik bileşikler anne sütü ile vücuttan atılabilirler. Siklodien, lindan ve mireks, DDT ve metoksiklora kıyasla daha ciddi etkilere neden olabilmektedir. İnsanlardaki sağlık etkileri uzun süreli ve yoğun şekilde görülebilmektedir. Organoklorinler ayrıca östrojen ve androjenler gibi endokrin reseptörler ile de etkileşime girebilmektedirler. OCP'ler baş ağrısı, mide bulantısı, baş dönmesi, kusma, tremor, koordinasyon eksikliği ve zihinsel karışıklıklar gibi çeşitli semptomlara neden olmaktadır. OCP'lere maruz kalmanın ilk aşamalarında etkin önlemler alınabilir ve böylece

zararlı etkileri tedavi edilebilir. Diazepam, lorazepam ve kolestiramin reçinesi organoklorin toksisitesi için kullanılan bazı tedavi ilaçlarıdır (Singh vd., 2016).

1.2 Örneklerin Analizi ve Metodoloji

1.2.1 Ekstraksiyon

Ekstraksiyon basit tanımı ile bir çözeltili ya da süspansiyon içindeki organik maddeyi çözen fakat çözeltili ya da süspansiyondaki madde ile karışmayan bir başka organik madde yardımıyla ayırmaktır.

Kromatografik analizlerde, analiz edilecek olan örneklerdeki çok düşük analit miktarlarından dolayı çoğu zaman örneğin doğrudan cihaza alınması mümkün olmamakta ve analizlerin performansını artırmak için örneklerin ön saflaştırılması, zenginleştirilmesi veya yoğunlaştırılması gibi ön işlemlerden geçmesi gerekmektedir (Demirkan, 2007). Performans arttırmak amacıyla yapılan ekstraksiyon yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, iyon-değiştirme ve birlikte çöktürme gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada, örnek hazırlama aşamasında kromatografik analizler için sahip olduğu avantajlar nedeniyle Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) sistemi kullanılmıştır.

1.2.1.1 Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyon, analitlerin bir katı faz sorbentine aktarılması ve tutulmasıyla gaz, sıvı veya akışkandan izole edilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Sorbentin örneklerden ayrılmasından sonra, analitler, bir sıvı veya akışkan kullanılarak ayrılır veya gaz fazında termal desorpsiyon ile geri kazanılır. Eğer analitler, sorbentten örnek hacminin sadece bir fraksiyonu olan son hacimde geri kazanılırsa, yüksek konsantrasyon ve izolasyon elde edilmiş olur.

Buna ek olarak, sorpsiyon adımı, sonraki temizleme (kurutma) adımları ve ayırma koşulları, analitin tutulması ve geri kazanılması için seçici olurlarsa, matris sadeleştirilmesi sağlanır. Ekstraksiyon, konsantrasyonun artırılması ve matrisin sadeleştirilmesi, katı faz ekstraksiyonunun birincil hedefleridir. Katı faz ekstraksiyonunun birincil amacı ekstraksiyon ile zenginleştirme ve matris sadeleştirmesidir (Poole, 2000).

1.2.2 Kromatografi

Kromatografi basitçe, bir sabit faz (katı ya da sıvı) ve mobil faz (sıvı ya da gaz) arasında dağıtılan örneklerin (bileşenlerin) fiziksel ayırım tekniği olarak (Ettre, 1980) ve karmaşık karışımları ayırmak ve analiz etmek için önemli bir fiziksel ayırım metodudur (Homan ve Anderson, 1998). Bu metotta iki farklı faz vardır. Bu iki fazdan ilki sabit fazdır. İlgili moleküller sabit faz üzerinde bağlanır. Diğer faz ise mobil fazdır. Bu fazda; ilgili moleküller mobil fazda çözünür ve mobil faz sabit yatağa doğru olan kompleks karışım akışını destekler (Homan ve Anderson, 1998).

Rus botanikçi Mikahil Tswett tarafından 1903 yılında kromatografi geliştirilmiş ve ilk kez bitki araştırmalarında pigmentleri ayırmak için kullanılmıştır (Ditz 2012). Daha sonra kromatografi deneyleri yapılarak geliştirilmiştir. Organikler, uçucu organikler ve metal iyonları gibi birçok moleküler kromatografi teknikleri kullanılarak tayin edilebilmektedir. Deneylerde hedeflenen moleküllere (analitlere) bağlı olarak birçok kromatografik teknik uygulanmaktadır. Bunlardan bazıları: adsorpsiyon, gaz, afinite, iyon değiştirme ve yüksek performanslı (basınçlı) sıvı kromatografisidir (Başer, 2013).

Çevre açısından önemli bir etkiye sahip toksik ve kansorejenik olan PAH'ların örneklerde bulunan miktarları, gaz kromatografi (GC) ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi yüksek duyarlılığa sahip cihazlarla tayin edilmektedirler (Alver, 2012).

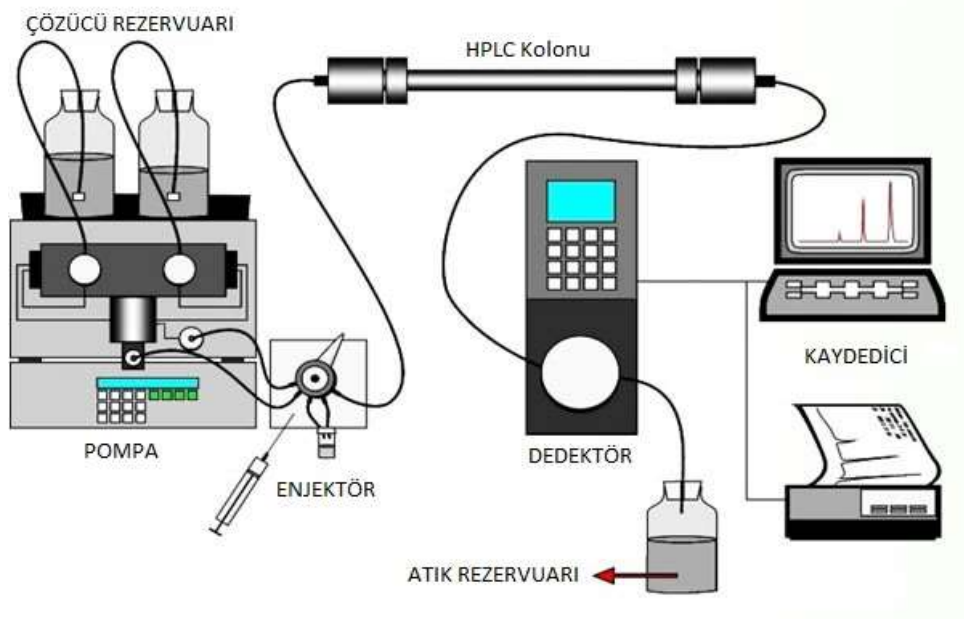
1.2.2.1 Yüksek Performanslı (Basınçlı) Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Yüksek basınçlı ya da performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), bileşikleri ayırmak, daha sonra bu bileşikleri tanımlamak ve miktarını belirlemek için kullanılan kromatografik tekniklerden birisidir (Homan ve Anderson, 1998).

HPLC tekniğinde, kromatografide olduğu gibi mobil ve sabit faz vardır. Sabit faz boyunca mobil faz yüksek basınç ile akar ve bu esnada karışım bileşikleri çözülür. Bu işlemde, çözünme oranı, ilişki derecesi ve sabit yatak çok önemlidir. Pik alanı, pik genişliği, yüksekliği ve alıkonma süresi gibi HPLC analiz sonuçlarını etkileyen birçok parametre vardır. Mobil fazda kullanılan solventler (çözücüler), HPLC ve metot parametreleri ile kullanılan HPLC dedektörü, alıkonma süresini ve pik alanını etkilemektedirler (Başer 2013).

PAH'ların HPLC ile tayinlerinde genellikle UV-görünür bölge dedektörü (DAD: diode array detector), (HPLC-UV), HPLC-FLD (Floresans dedektörü) ve kütle (HPLC-MS veya LC-MS) dedektörü kullanılmaktadır (Alver, 2012).

Bu çalışmada PAH bileşiklerinin tayini için Agilent marka, 1100 model HPLC-DAD (UV) sistemi kullanılmış ve örnekler 16 adet PAH bileşikleri için analiz edilmiştir. Şekil 1.3'de HPLC cihazının çalışma diyagramı verilmiştir.



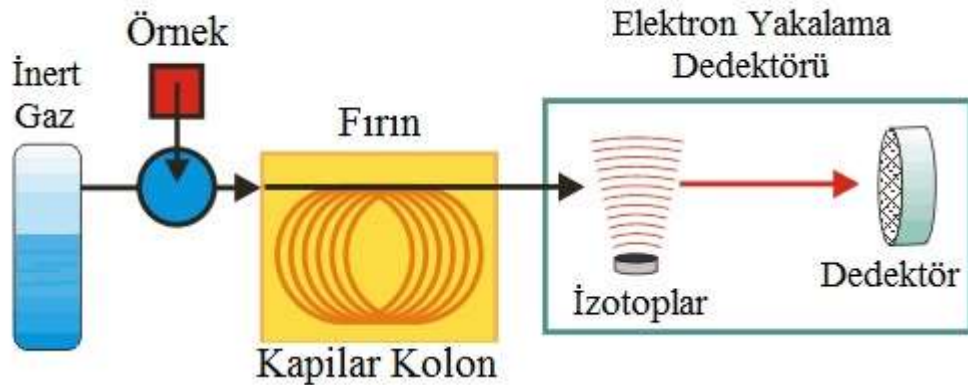
Şekil 1.3. HPLC cihaz diyagramı (Çetinkaya, 2014)

Çözücü rezervuarında bulunan hareketli faz pompa yardımı ile enjeksiyon bölümüne gelir. Burada enjekte edilen örnek ile birlikte mobil faz karışarak kolona doğru sürüklenir. Analitler kolondaki tutulma eğilimlerine bağlı olarak birbirlerinden ayrılırlar ve kolonu farklı zaman dilimlerinde terk ederek detektöre ulaşırlar. Analiz sonucu oluşan atıklar atık rezervuarına giderek bertaraf edilir. Detektörde oluşan sinyaller bir bilgisayar tarafından kaydedilir ve analitlerin kalitatif ve kantitatif tayinleri yapılır.

1.2.2.2 Gaz Kromatografi (GC)

Gaz kromatografi (GC) sisteminde, örnek uçucu hale getirildiği girişte enjekte edilir ve taşıyıcı gaz yardımı ile örneğin küçük bir kısmı kolona taşınır. Örnek bileşenleri sabit faz ile olan etkileşimlerine göre ayrılır ve daha sonra kolondan miktarı ile orantılı bir sinyalin kaydedildiği detektör içine ayrılır. Kromatogram sırasıyla kalitatif ve kantitatif bilgiyi veren farklı pik alanları ve alıkonma sürelerinde çeşitli pikler içerir. Farklı çalışma karakterlerine sahip GC’de kullanılan birçok detektör vardır. Elektron yakalama detektörü (ECD), alevli iyonlaştırma detektörü (FID) ve kütle detektörü (MS) uçucu maddeleri belirlemek için en bilinen ve en çok kullanılan detektörlerdir.

ECD detektörleri, yüksek duyarlılığa sahip ve serbest elektronları yakalama eğilimine sahip bileşikler tarafından elektron absorpsiyonu prensibine dayanarak çalışır. Şekil 1.4’de GC-ECD cihaz diyagramı verilmiştir.



Şekil 1.4. GC-ECD cihaz diyagramı (Anonim 1)

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

2.1.1 PAH'lar ile İlgili Dünyadaki Çalışmalar

Basheer vd. (2003) tarafından Singapur'da yapılan çalışmada GC-MS cihazı ile oyuk fiber membran kullanılarak sıvı faz ekstraksiyonu yapılan yağmur örneklerinde 16 adet PAH ve 12 adet OCP tayini yapılmıştır. Çalışmada örnekler manuel olarak toplanmış ve pH değerleri 3,9 ve 4,7 aralığında değişmiştir. Çalışmada pH'ın PAH ve OCP ekstarksiyonu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucu PAH konsantrasyonları 0,005 ve 0,165 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığında değişmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar (5 ve 6 benzen halkalı) yağmur örneklerinde daha çok oranda tespit edilmiş ve bu bileşiklerin doğadaki kalıcılığından olabileceği düşünülmüştür. PAH kaynakları olarak santraller, kimyasal endüstriler ve kentsel trafik gibi tam yanma göstermeyen fosil yakıtların olduğu yerel kaynaklar belirlenmiştir.

Malik vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada Lucknow (Hindistan)'da yağmursuyu örnekleri OCP ve PAH tayinleri için toplanmıştır. PAH tayinleri için sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmış ve HPLC-UV ile analiz edilmiştir. Yağmur suyu örneklerinde toplam PAH konsantrasyonu 19,32 ve 11.112,09 ng L^{-1} aralığında değişmiş ve Asenaftilen en bol bulunan hidrokarbon olmuştur. Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar toplam konsantrasyonda daha baskın olmuşlardır. Çalışmada organik kirleticilerin kaynakları ve bölgeleri tam olarak belirlenememiştir.

Delhomme vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada Fransa'nın doğusunda iki farklı alanda (kentsel ve kırsal) PAH tayinleri yapılmıştır. Kentsel alan için Strasburg'da Ocak 2002 ve Haziran 2003 tarihleri arasında, kırsal alan için Erstein'de Nisan 2002 ve Haziran 2003 tarihleri arasında haftalık olarak açık kollektörlü yağ çökeltme örnekleyicisi ile yağmur örnekleri toplanmış ve katı faz

ekstraksiyonu uygulanarak HPLC-FID ile analiz edilmiştir. Yapılan analizlerde PAH bileşiklerinin kentsel bölgede toplanan örneklerde daha yüksek olduğu görülmüş ve kış aylarından yaz aylarına doğru (kış-sonbahar-ilkbahar-yaz) konsantrasyonlarında artma meydana gelen PAH'larda sezona bağlı değişim gözlenmiştir. Çalışmada her iki bölge içinde trafik PAH kaynakları olarak görülmüş ve dizel egzozu ise ölçülen PAH konsantrasyonunda yer alan ana kaynak olmuştur.

Rianawati vd. (2009) tarafından Singapur'da yağmur ve kar suyu örnekleri PAH'lar için analiz edilmiştir. Çalışmada Singapur Ulusal Üniversitesi Mühendislik Fakültesi çatısına yağ örnekleyici koyularak Ağustos 2005 ve Ocak 2006 tarihleri arasında örnekleme yapılmış ve katı faz mikro ekstraksiyonu ile analize hazırlanan örnekler GC-MS ile PAH tayini yapılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonu 375 ve 4239 ng L⁻¹ arasında değişirken, naftalen 806 ± 675 ng L⁻¹ ile en baskın bileşik olmuştur. PAH kaynakları olarak şehrin yakınındaki otoyoldan kaynaklanan araç emisyonları ve endüstriyel aktiviteler görülmüştür. Ayrıca yağmur suyu gibi içme suyu kaynaklarında da PAH seviyelerinin gerçek zamanlı izlemenin gerekli olduğu savunulmuştur.

He vd. (2010) tarafından Singapur'da yapılan çalışmada hava ve yağmur örneklerinde ayrı ayrı yarı uçucu organik bileşikler (PAH, OCP ve PCB) tayin edilmiştir. Çalışmada yağmur örnekleri yağ ve kuru örnekleyici ile Haziran 2007 ve Mayıs 2008 tarihleri arasında Singapur Ulusal Üniversitesi Atmosferik Araştırma İstasyonunda farklı hava koşullarında 32 adet toplanmış ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Yıllık ortalama PAH konsantrasyonları yağmur örneklerinde (partikül + çözünmüş) 1218,1 ng L⁻¹ olarak bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı PAH'lar yağmur örneklerinde, yüksek molekül ağırlıklı PAH'lardan (5 ile 6 benzen halkalı) daha çok olduğu saptanmıştır. Kaynak belirleme çalışmalarında PAH'lar için en önemli kaynaklar sıvı fosil yakıtlar gibi yerel emisyonlar olmuştur.

Ponce de Leon vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada Meksika'da 2 bölgede (endüstriyel ve kentsel) Temmuz 2009 ve Eylül 2009 tarihleri arasında yağmur örneklerinde PAH tayinleri yapılmıştır. Örnekler katı faz ekstraksiyonu ile analize hazırlanıp GC-MS ile analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmada naftalen her iki bölge içinde en yüksek konsantrasyona sahipken, en düşük konsantrasyona dibenz [a,h] antrasen ve antrasen sahip olmuştur. Ayrıca bu çalışmada PAH'ların bozunması ve

seyrelme olayları da incelenmiş ve asit yağmurları bozunma için önemli bir faktör olarak bulunmuştur. Sadece asenaften, antrasen ve dibenz [a,h] antrasen bileşiklerinde atmosferdeki kirleticilerin yıkınımı ile sonuçlanan PAH'ların seyrelme etkisi gözlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, PAH kaynakları baskın olarak, özellikle benzinle çalışan araç emisyonları ve nadiren kömür yanması ve orman yangınları olarak raporlanmıştır.

Fernandez-Amado vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada Galicia'da iki farklı alanda (yarı kentsel ve endüstriyel) PAH tayinleri yapılmıştır. Yarı kentsel (University Environmental Institute) alanda 24 saatlik örnekleme, endüstriyel alanda (Arteixo) ise aylık örnekleme yapılmıştır. Düşük ve orta molekül kütleli PAH bileşikleri analiz edilen tüm örneklerde ağır basarken, naftalen en yaygın bileşik olmuştur. Çalışmada yüksek konsantrasyonların endüstri alanından yoğun olması beklenirken, bu konsantrasyonlar yarı kentsel alandan gelen PAH konsantrasyonlarından düşük ya da eşit olarak çıkmış ve yağmur sularının seyrelmesi ve yıkama etkilerinden dolayı olabileceği açıklanmıştır.

2.1.2 PAH'lar ile İlgili Türkiye'de Yapılan Çalışmalar

Gaga vd. (2003) tarafından yapılan çalışmada Ankara yağmur örneklerinde PAH'ların varlığı ve dağılımı incelenmiştir. Katı faz ekstraksiyonu ile hazırlanan örnekler GC-MS ile analiz edilmiştir. Çalışmada yağmur örnekleri iki farklı istasyonda (Devlet Su İşleri Yerleşkesi (7-9 ve 11-14 Mayıs 2001) ve ODTÜ Kampüsü (22 Aralık 2000- 2 Ocak 2001 ve 6 Ocak-28 Şubat)) toplanmıştır. Çalışmada bulunan 13 PAH bileşiği içerisinde antrasen, floranten ve piren en çok gözlemlenen bileşiklerdir ve sırasıyla ortalama konsantrasyonları 202, 271 ve 260 ng L⁻¹ olmuştur. ODTÜ yerleşkesinde baskın çıkan Krizen haricinde her iki istasyon içinde PAH konsantrasyonları benzer seviyelerde çıkmıştır. Kış aylarında evsel ısınma ihtiyacından dolayı PAH konsantrasyonları daha yüksek gözlenmiştir.

Pekey vd. (2007) tarafından Gebze ve İzmit'in Körfez ilçesine kurulan yağmur örnekleyicileri ile yapılan çalışmada, atmosferden İzmit Körfezi'ne çökelen polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) çalışılmıştır. PAH'lar, Gebze'de Toplam Çökeltme (bulk) örnekleri şeklinde, Körfez ilçesinde ise yarı-otomatik yağmur

örnekleyicisi kullanılarak yağ ve kuru çökme örnekleri ayrı ayrı toplanmıştır. Çalışma sonucunda önemli miktarlarda PAH bileşiklerinin atmosferik çökme yolu ile alıcı ortamlara taşındığı bulunmuş ve örneğin, İzmit Körfezi sediman örneklerine uygulanan kimyasal kütle dengesi modeli (CMB) sonuçlarına göre (Karakaş vd., 2004), İzmit Körfezi gibi aşırı kirletilmiş bir alıcı ortamda bile atmosferik çökmenin sedimanlara katkısı ortalama olarak %20 gibi büyük oranda bulunmuştur. Bu da atmosferik çökmenin kirletici taşınımında ne kadar önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Binici (2008) tarafından yapılan bir çalışmada Mart 2006 ve Mart 2007 tarihleri arasında yağmur sularında polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve pestisitlerin (organoklorlu ve organofosforlu) tayini için yağ-kuru örnekleyicisi TUBİTAK-UME binasına ve toplam çökme örnekleyicisi de Gebze'nin Kadıllı köyünde kurulmuş ve örnekleme yapılmıştır. Katı faz ekstraksiyon tekniği uygulanarak GC-MS-MS cihazında yapılan analizlerde, PAH bileşikleri için mevsimsel bir değişim gözlenmiş ancak pestisit bileşikleri için mevsimsel olarak herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Çalışmadaki PAH bileşiklerinde, Benzo[a]Antrasen (BaA) bileşiği en yüksek akı değerine sahip olmuştur. Faktör analizleri sonucunda PAH bileşikleri için TUBİTAK-UME istasyonunu etkileyen kirletici kaynakları kömür ve doğalgaz yanması, petrol ve LPG yanması ve trafik olarak, Kadıllı istasyonunu etkileyen kirletici kaynaklar ise kömür ve doğalgaz yanması ve trafik olarak bulunmuştur.

Gaga vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kampüsü'nde (ANKARA) Aralık 2000 ve Haziran 2002 tarihleri arasında yarı-otomatik yağ örnekleyici (wet-only rain sampler) ile yağmur örnekleri toplanmış katı faz ekstraksiyonu ile ön zenginleştirilip GC-MS cihazı ile analizleri yapılmıştır. Toplamda belirlenen 14 PAH bileşik konsantrasyonunda, yaz ve kış ayları boyunca, fenantren, floranten, benzo[b+k]floranten (B(b+k)F) ve piren en önemli ve yüksek konsantrasyondaki bileşikler olmuştur. PAH konsantrasyonları meteorolojik parametreler ile istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki göstermemiş, ancak ventilasyon katsayısı ile güçlü bir ilişki göstermiştir. Kış aylarında PAH bileşikleri yaz aylarına göre daha yüksek olmuştur. Ankara yağmur örneklerinde tespit edilen PAH'ların en önemli kaynakları ise faktör analizi sonucunda kömür kullanımı ve trafik olarak

bulunmuştur. Bulut altı yıkama mekanizmasının (washout) ise PAH'ların atmosferden süpürülmesinde etkili olduğu görülmüştür.

Birgül vd (2011) tarafından yapılan çalışmada Eylül 2008 ve Haziran 2009 tarihleri arasında Bursa'da kentsel alanda (BUTAL) PAH analizleri için 150 cm boyundaki otomatik sensörlü yağ ve kuru çökeltme örnekleyici ile 19 adet örnek toplanmış ve GC-MS ile analiz edilmişlerdir. Yağmur örneklerinde ortalama PAH konsantrasyonu partikül fazda DahA için 5 ng L^{-1} 'den Pyr için 230 ng L^{-1} aralığında olurken ve çözünmemiş fazda DahA için $0,7 \text{ ng L}^{-1}$ 'den Flt için 110 ng L^{-1} aralığında olmuştur. Yağ çökeltme akıllarında çözünmemiş ve partikül faz için sırasıyla $7,4 \pm 7,3 \mu\text{g m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ ve $21 \pm 30 \mu\text{g m}^{-2} \text{ gün}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca düşük molekül ağırlıklı PAH'lar partikül fazında daha yüksek oranda bulunmuşlardır. Çalışmada PAH kaynağı olarak kömür yanması belirlenmiştir.

2.2 Organoklorlu Pestisitler (OCP)

2.2.1 OCP'ler ile İlgili Dünyada Yapılan Çalışmalar

Basheer vd. (2003) tarafından Singapur'da yapılan çalışmada yağmur örneklerinde GC-MS cihazı ile oyuk fiber membran kullanılarak sıvı faz ekstraksiyonu yapılan yağmur örneklerinde 16 adet PAH ve 12 adet OCP analizi yapılmıştır. Çalışmada örnekler manuel olarak toplanmış ve pH değerleri 3,9 ve 4,7 aralığında değişmiştir. Çalışmada pH'ın PAH ve OCP ekstraksiyonu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan analizlerde OCP konsantrasyonlarının ölçülemeyen değer ve $0,063 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulunduğu tespit edilmiştir. Çalışmada konsantrasyonları belirlenen pestisitlerin yıllar önce aşamalı olarak durdurulduğu ve bu yüzden OCP kaynaklarının uzun taşınım yolu ile gelerek var olduğu belirlenmiştir.

Quaghebeur vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada 1997 ve 2003 yılları arasında Flanders – Belçika'da yağmur örneklerinde pestisit tayini yapmak için izleme programı hazırlanmış ve 4 farklı bölgede 62 pestisit ve metabolit tayinleri yapılmıştır. 24 saatlik periyotlarda ve toplam çökeltme metodu ile yapılan örnekleme

de haftalık olarak pestisitlerin kimyasal özelliklerine göre GC-ECD, GC-FPD, GC-MS ve LC-MS cihazları ile analiz işlemleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde yağmur suyunda belirlenen pestisitler özellikle; α -, β -endosülfan, endosülfan sülfat, γ -HCH (lindan), diklorvos, atrazin, diuron, izoproturon, glifosat / AMPA ve DNOC olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışmada birçok pestisitlerin yerel ilaçlama işlemleri ve hava durumunda ki değişimleriyle baskın olarak belirlendiği bulunmuştur. Çalışmanın devamında yaklaşık olarak 100 pestisit tayin edilebilir hale gelmiştir.

Malik vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada Lucknow (Hindistan)'da yağmursuyu örnekleri OCP ve PAH tayinleri için toplanmıştır. OCP tayinleri için sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmış ve GC-ECD ile analiz edilmiştir. Analizler sonucunda toplam OCP konsantrasyonu tespit edilemeyen düzeylerde ve 447,17 ng L⁻¹ arasında bulunmuştur. HCH izomerleri, özellikle β -HCH, OCP konsantrasyonunun en yüksek katkıyı sağlamıştır. Ayrıca ülkede hali hazırda yasaklanan OCP'lere de rastlanmıştır. Hiçbir yağmur örneğinde endrin, β -endosülfan, heptaklor epoksi B ve metoksiklor tespit edilememiştir. Çalışmada organik kirleticilerin kaynakları ve bölgeleri anlaşılır olmamıştır.

He vd. (2010) tarafından Singapur'da yapılan çalışmada hava ve yağmur örneklerinde ayrı ayrı yarı uçucu organik bileşikler (PAH, OCP ve PCB) analiz edilmiştir. Çalışmada yağmur örnekleri yaş kuru örnekleyici ile Haziran 2007 ve Mayıs 2008 tarihleri arasında Singapur Ulusal Üniversitesi Atmosferik Araştırma İstasyonunda farklı hava koşullarında 32 adet toplanmış ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Yıllık ortalama OCP konsantrasyonları yağmur örneklerinde (partikül + çözünmemiş) 114,2 ng L⁻¹ olarak bulunmuştur. Yağmur örneklerinde OCP'ler arasında HCH bileşikleri DDT'lerden daha fazla bulunmuşlardır. HCH ve DDT gibi birçok OCP bileşiklerinin ise lokal olmayan kirletici kaynaklarından taşındığı belirtilmiştir.

Yang vd. (2012) tarafından Pekin'de Şubat 2009 ve Mart 2011 arasında yağmur örnekleri toplanmış ve GC-MS cihazı kullanılarak örneklerde OCP analizi yapılmıştır. Çalışmada α -HCH ve β -HCH tüm örneklerde bulunurken, toplam OCP değerinin yaklaşık olarak HCH izomerleri %72,3'ünü oluşturmuştur. Toplam OCP konsantrasyonları aylık olarak değişmiş ve en yüksek değerlerine kış sonu ve ilkbahar da ulaşmıştır. Çalışma sırasında örnekleme alanına yakın olan bir çiftlik alanı inşa

aşamasında olduğu için önemli bir kaynak olarak görülmüştür. Ayrıca çalışılan 11 OCP için Pekin’de yağ çökeltme akı değeri $14,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{yıl}^{-1}$ olarak ölçülmüştür.

Jakobi vd. (2015) tarafından 2005 ve 2010 yılları arasında Alp dağlarında 3 farklı alanda (Zugspitze, Sonnblick ve Weissfluhjoch) OCP analizleri için bulk çökeltme örnekleri toplanmış ve GC-MS ile analiz edilmiştir. Çalışmada HCHs, DDT, DDD, DDE, chlordanes, cis-heptaklor, HCB, dieldrin ve endrin bütün örneklerde bulunurken aldrin daha az sayıda numunede tespit edilebilmiştir. Yıllık ortalama pestisit değerleri Zugspitze, Sonnblick ve Weissfluhjoch bölgeleri için sırasıyla, α -HCH miktarı $602,461$ ve $216 \text{ ng m}^{-2} \text{yıl}^{-1}$, ortalama DDT, DDD ve DDE miktarı $579,210$ ve $144 \text{ ng m}^{-2} \text{yıl}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Çalışmada üç bölgede de sezona bağlı değişimler gözlemlenmiş ve HCH izomerleri için yaz aylarında daha yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşılmıştır. Diğer OCP’ler için yüksek yaz çökelmeleri oranları ise sadece sıklıkla Po nehrindeki hava geçişlerinden etkilenen Weissfluhjoch’de gözlemlenmiştir.

Mahugija vd. (2015) tarafından Kibaha (Tanzanya) bölgesinde yapılan çalışmada Nisan 2008 ve Nisan 2009 tarihleri arasında toplanan örneklerde GC-MS cihazı ile OCP tayinleri yapılmıştır. Toplam DDT ve HCH konsantrasyonları sırasıyla $0,005-3200 \mu\text{g L}^{-1}$ ve $0,01-170 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Konsantrasyonlar arasındaki güçlü korelasyon ortak bir kaynağın varlığını göstermiştir. Çalışma bölgesinin sıcaklıkların yüksek olduğu tropikal bir iklime sahip olmasından dolayı, rüzgâr taşınımını takiben buharlaşma ve çökeltme kirleticilerin dağılımı için başlıca mekanizmalar olarak görülmüştür.

2.2.2 OCP’ler ile İlgili Türkiye’de Yapılan Çalışmalar

Binici (2008) tarafından yapılan çalışmada Mart 2006 ve Mart 2007 tarihleri arasında yağmur sularında pestisitlerin tayini için yarı-otomatik yağ-kuru örnekleycisi TUBİTAK-UME binasının çatısına ve toplam çökeltme örnekleycisi de Gebze’nin Kadıllı köyünde kurulmuş ve örnekleme yapılmıştır. Çalışmada pestisitler için Fosfamidon ve Metilparaokson en yüksek akı değerine sahip olmuştur. Faktör analizi sonucunda pestisitler için TUBİTAK-UME istasyonunu etkileyen

kirletici bölgeler; kuzeybatı, kuzey, batı ve kuzeydoğu olarak, Kadıllı istasyonu için güney, batı ve kuzey batı olarak tespit edilmiştir.

Cindoruk vd. (2014) tarafından Bursa (Yavuz Selim)'da yapılan çalışmada Haziran 2008 ve Haziran 2009 tarihleri arasında OCP'lerin atmosferik çökme dağılımını incelenmiştir. Çalışma kapsamında yağmur örneklerini toplamak için 3 farklı örnekleyici; yaş-kuru örnekleyici, toplam çökme örnekleyicisi ve yine Cindoruk tarafından daha önceki çalışmasında kullandığı geliştirilmiş su yüzey toplayıcısını kullanmışlardır. Yaş çökme örneklerinde toplam OCP konsantrasyonları 4,3 ve 191 ng mL⁻¹ aralığında tespit edilmiştir. Partikül fazında maksimum konsantrasyona β -HCH (14,7 ng mL⁻¹) ve Metoksiklor (13,8 ng mL⁻¹) ulaşmış, çözünmemiş fazda ise sadece β -HCH (26,3 ng mL⁻¹) belirlenebilmiştir. Toplam çökme örneklerinin analizlerinde ortalama akı toplam OCP'ler için 7,1 ve 352,2 ng m⁻² gün⁻¹ aralığında değişkenlik gösterirken ortalama olarak 84,1±92,4 ng m⁻² gün⁻¹ olarak bulunmuştur. En düşük akı değeri Heptaklor epoksi (0,7) için olurken en yüksek akı değerleri β -HCH (50,8) ve Metoksiklor (10,5) için olmuştur. Kuru çökme örneklerinde 15 günlük ortalama akı değeri toplam OCP'ler için 12,6 ve 222,1 ng m⁻² gün⁻¹ aralığında değişkenlik gösterirken ortalama olarak 62,2±57,4 ng m⁻² gün⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Maksimum akıya β -HCH (24,6) ve Metoksiklor (11,1) ulaşmış ve α -HCH (1,2) ise en düşük akıya sahip olmuştur. Kuru çökme örneklerinin incelenmesinde kış aylarında ilk 15 günlük dönemde akı değerleri daha yüksek bulunmuş, ayrıca kış ve yaz ayları arasındaki farkın istatistiksel olarak bir anlam ifade etmediği bulunmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, yağmur suyu örneklerinde tayinleri yapılan organik kirleticiler; Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) ve Organoklorlü pestisitler olarak amaçlanmıştır. ABD Çevre Koruma Ajansı (US-EPA) tarafından öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 adet PAH bileşiği ve Gaz Kromatografi-Elektron Yakalama Detektörü (GC-ECD) tekniği ile ölçülebilen Organoklorlu pestisitlerin konsantrasyonları her bir yağmur fraksiyonunda belirlenmiştir. 17 Nisan 2010 ve 24 Ocak 2011 tarihleri arasında yarı-otomatik örnekleyici kullanılarak fraksiyonel (sıralı) yağmur ve kuru çökeltme örnekleri toplanmıştır.

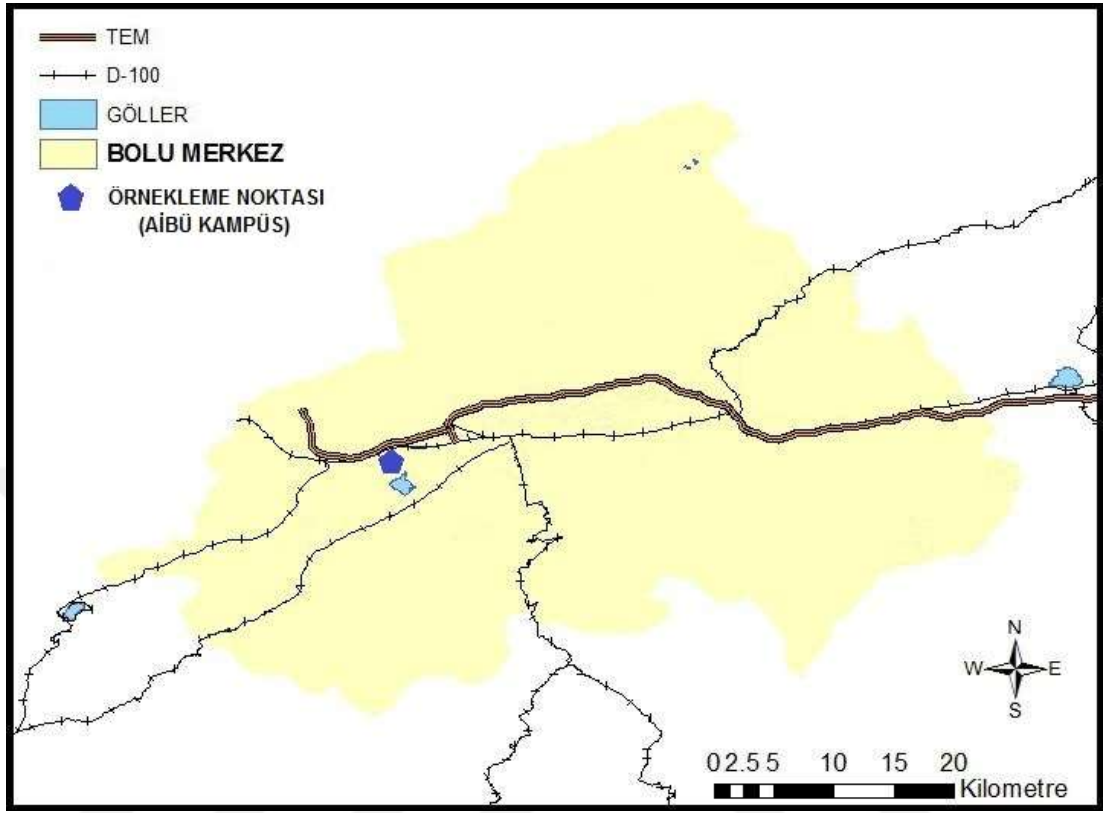
PAH ve organoklorlu pestisitler için sıralı yağ çökeltme örnekleri yağmurun başlangıcından bitimine kadar 100-130 mL'lik hacimlerde toplanmıştır ve örnekler birbirini takip etmektedir. Örnekler SPE (Solid Phase Extraction) sistemi ile ekstrakt edildikten sonra HPLC (PAH) ve GC-ECD (OCP) ile analiz edilmiştir. Her iki metot da laboratuvarımızda validasyona tabii tutulmuşlardır.

3.1 Örnekleme Yeri

Fraksiyonel (sıralı) yağmur örnekleri Türkiye'nin Batı Karadeniz Bölgesinde yer alan Bolu ilinde toplanmıştır. Örnekleme noktası 40° 42.484' kuzey paraleli ve 31° 31.035' doğu meridyeninde yer alan AİBÜ Rektörlük binasının çatısında yer almaktadır. Bolu, dağlarla çevrili ve bir çukur içerisinde kalması sebebiyle ve TEM ve D-100 üzerinden gelen emisyonlardan ve kent atmosferinden dolayı hava kirliliği problemlerinin oldukça sık görüldüğü bir ildir. Ayrıca, bölgede geçim kaynağı olan tarımcılık ile tarım alanlarının fazla olmasından dolayı atmosferde zirai ilaç kalıntılarında rastlanmaktadır.

Şekil 3.5'te Bolu ili 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 taşınım olaylarından kaynaklanan

hava kirliliğini izlemek amacıyla örnekleme için yarı-kırsal bir istasyon olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi Gölköy Kampüsü alanı seçilmiştir.



Şekil 3.5. Örnekleme noktası ve Bolu il haritası (Yılmaz ve Öztürk, 2015)

3.2 Örneklerin Toplanması

Yaş çökme numuneleri aynı anda 8 adet 130 mL'lik cam örnekleme şişesini ihtiva edebilen yarı-otomatik sıralı yağmur örnekleme cihazı kullanılarak toplanmıştır (Şekil 3.6). Yağmur yağdığı süre boyunca yaklaşık 100 mL yağmur suyu ile dolan şişe otomatik olarak boş olan şişe ile yer değiştirmekte ve bu yolla yağmur süresi boyunca birden fazla 100 mL'lik örnekler toplanabilmektedir. Örnekleme şişeleri kullanılmadan önce sırası ile aseton, n-hekzan ve deiyonize su ile yıkanmış ve 400° C'de yakılmıştır. Toplanan yağmur örnekleri ise pH değerleri belirlendikten sonra ekstraksiyon işlemine kadar +4°C'de tutulmuşlardır.

Proje kapsamında haftalık kuru çökme örnekleme de yapılmış ve kuru çökme örneklerinin toplanmasında Karakaş vd. (2004) tarafından kullanılan

yöntem kullanılmıştır. Bu yönteme göre atmosferik partiküllerin doğrudan sucul yüzeye toplanması sağlanmıştır. Bunun için örnekleyicinin kuru çökeltme örnekleme bölümü modifiye edilerek içerisinde deiyonize su bulunan özel bir kap monte edilmiştir. Buradaki amaç, göl suyuna çökelen atmosferik partiküllerin göl suyundaki davranışlarını simüle etmek ve daha gerçekçi bir örnekleme yapmaktır. Yine haftalık olarak toplanmış olan kuru çökeltme örneklerinde de 16 adet PAH bileşiği tayin edilmiştir.



Şekil 3.6. Otomatik sıralı yağmur örnekleyicisi ve numune kapları

3.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Merck (Almanya) firmasından aseton, asetonitril, diklorometan ve n-hekzan, dimetil formamid (99,999% saflık), Biotech (ABD) firmasından katı faz ekstraksiyon için gereken kartuşlar (Isolute C18, 500 mg, 6 mL SPE kartuş) temin edilmiştir. Agilent firmasından katı faz ekstraksiyon sistemi alınmıştır. Habaş (Türkiye) firmasından azot gazı alınmıştır. Absolute (ABD) ve Dr. Ehrenstorfer (Almanya) firmasından sırasıyla PAH (CLP-Semivolatile PAH standartları-metilen klorür içerisinde) ve OCP (Mix-163-toluen/hekzan içerisinde) kalibrasyon standart karışımı ithal edilmiştir. Ara stok standart karışımları ise ana stok karışımından hazırlanmış ve bütün standartlar +4°C’de korunmuştur. 1000, 500, 100, 50, 25 ve 10 µL hacimde Hamilton marka otomatik mikro pipetler standartların hazırlanmasında kullanılmıştır.

3.4 Örneklerin Analizi ve Metot Validasyonu

Elde edilen örnekler SPE yöntemi ile ekstrakt işlemi yapıldıktan sonra Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Bölümü (HPLC-DAD) ve Biyoloji Bölümü'nde bulunan (GC-ECD) cihazlarında analiz edilmişlerdir.

3.4.1 Örneklerin Analize Hazırlanması

PAH'lar için; örneklerin hazırlanmasında kullanılan tüm cam malzemeler ilk olarak deterjanlı su ile yıkanıp durulandıktan sonra safsu ile çalkalanıp, kurutularak 400°C'de 5 saat yakılmıştır.

Pestisitler için; örneklerin toplanması ve hazırlanmasında kullanılan tüm cam malzemeler önce deterjanlı su ile yıkanıp iyice durulandıktan sonra, deiyonize su ile çalkalandıktan sonra asetondan geçirilmiştir.

3.4.2 Katı Faz Ekstraksiyonu

Örnekler cam fiber filtreler kullanılarak süzölmüş, süzölen örnekler katı faz ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Katı faz ekstraksiyonunda C-18 Silika bazlı katı faz (500mg/6mL) içeren kartuş kullanılmıştır. Kartuşlar önce 10 mL (1:1) asetonitril: diklorometan, 5'er mL olarak iki defada verilerek, daha sonra 5 mL metanol ve son olarak da 5 mL deiyonize su ile şartlandırılmış, daha sonra yaklaşık 100 mL yağmur örneği 2-5 mL dk⁻¹ akış hızında kartuşa yüklenmiştir.

Yüklemeden sonra kartuş 5'er mL olarak verilmek üzere 10 mL deiyonize su ile yıkanıp, kolondaki suyun kuruması için 30 dakika vakum altında tutulmuş, son olarak, elüsyon aşamasında kartuş 9 mL (1:1) asetonitril:diklorometan, 3,5-3,5-1-1 mL olmak üzere dört aşamada, 3 mL n-hekzan, 1'er mL olarak üç aşamada, çözücülerıyla yıkanarak, katı faz üzerinde tutunan maddeler ayrıştırılmıştır.

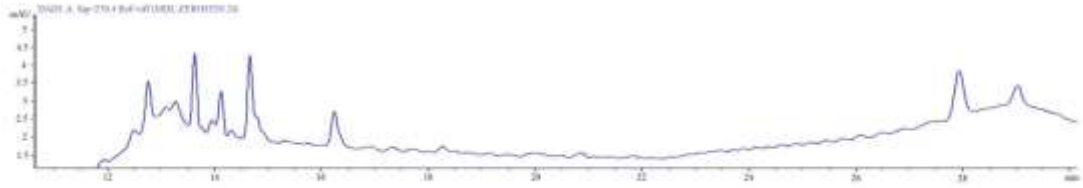
Ortaya çıkan 12 mL'lik çözeltideki çözücüler yüksek saflıktaki azot gazı altında 500 µL kalıncaya kadar uçurulmuş ve bu şekilde yoğunlaştırılmış örneklerde PAH ve Pestisit tayinleri yapılmıştır.

3.4.3 Örneklerin PAH'lar için Analizi

PAH'lar için, SPE işleminden sonra, Karakaş vd. (2004)'te verilen yöntem kullanılarak analiz için hazır hale getirilmiştir. Çizelge 3.5'de HPLC cihazının çalışma şartları verilmiştir. Şekil 3.7 ve 3.8'de ise PAH bileşiklerine ait kromatogramlar verilmiştir.

Çizelge 3.5. HPLC Çalışma Şartları

Parametreler	Açıklama		
Kolon	İnersit ODS - 2, 5 µm, 4,6x250 mm		
Detektör	DAD		
Dalga boyu	270 nm		
Enjeksiyon Hacmi	20 µL		
Fırın Sıcaklığı	40° C		
Mobil Faz	0 – 8,5 dk.	40:60	Akış: 1,2 mL/dk.
	10 – 20 dk.	10:90	Akış: 1,0 mL/dk.
	27 – 40 dk.	0:100	Akış: 1,2 mL/dk.



Şekil 3.7. PAH'lar için yağmur örneğine ait kromatogram



Şekil 3.8. PAH'lar için standartlara ait kromatogram

Bu çalışmada örneklerden elde edilen kromatogramlarla (Şekil 3.7), asetonitril içerisinde hazırlanan kromatogramların (Şekil 3.8) farklılığından yola çıkılarak, matris etkisini azaltmak için standart ekleme yöntemi kullanılarak kalibrasyonlar yapılmıştır (Karakaş vd., 2004). Çalışmada metot tayin limiti (MTL),

%99 güven aralığı içerisinde tayin edilebilen en düşük konsantrasyon değeri olarak tanımlanmıştır. MTL'ni hesaplayabilmek için örnek matrisleri üzerine tahmin edilen metot tayin limiti değerinin yaklaşık olarak 3 veya 5 katı olacak şekilde standartlar eklenmiş, analiz edilmiş ve hesaplanan standart sapma (s) değeri, t-istatistiği tablosunda %99 güven aralığına denk gelen "t" değeri ile çarpılmıştır.

$$MTL = t_{(n-1)}s \quad 3.1.$$

Çizelge 3.6'da (3.1) eşitliği kullanılarak hesaplanan metot tayin ve kantifikasyon limitleri verilmiştir. MTL için t değeri tablodan 3.25 (99% CL) olarak bulunmuştur. LOQ için standart sapma 7 ile çarpılmıştır. 0,05 ppm standart örnek matrisi üzerine eklenerek 10 defa analiz edilmiştir. Hesaplanan değerler Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. PAH bileşikleri için MTL ve LOQ değerleri

Bileşikler	MTL ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Naftalen	0,167	0,359
Asenaftilen	0,212	0,456
Asenaften	0,055	0,118
Floren	0,064	0,137
Fenantren	0,114	0,245
Antrasen	0,378	0,813
Floranten	0,405	0,873
Piren	0,081	0,173
Krizen	1,353	2,914
Benzo[a]antrasen	0,006	0,012
Benzo[b]floranten	0,145	0,312
Benzo[k]floranten	0,013	0,029
Benzo[a]piren	0,003	0,007
Indeno[1,2,3-cd]piren	0,012	0,027
Dibenz[a,h]antrasen	0,009	0,019
Benzo[g,h,i]perilen	0,002	0,005

3.4.4 Örneklerin OCP'ler için Analizi

Örnekler katı faz ekstraksiyonu ile analize hazırlanmış ve metot validasyonunda elde edilen geri kazanım oranları %62 (Floren) ile %96 (indeno[1,2,3,cd]piren) arasında değişmiştir. Organoklorlu Pestisitler (OCP) için kalibrasyon standartları 0,5 ppb ve 50 ppb arasında hazırlanmıştır. Belirtilen aralıkta

sekiz farklı konsantrasyon için kalibrasyon grafikleri elde edilmiş ve r^2 değerleri 0,9746'dan yüksek değerlerde gözlenmiştir. Metot tayin limiti (MTL) ölçülen bileşiklere göre en düşük 0,044 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ve en yüksek 0,30 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.7'de Gaz kromatografisinin çalışma şartları ve kolon özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.7. GC-ECD Çalışma Şartları

Parametreler	Açıklama
GC Kolonu	30m x 250 μm x 0.25 μm nominal film thickness, 5% phenyl Methyl siloxane, TRB-5MS capillary column
Liner	Splitless glass liner, deactivated
Mobil Faz	Ultra Saf Helyum 99.999%, 1 mL/dak-1
Enjeksiyon	Splitless
Enjeksiyon Noktası Sıcaklığı	250°C
Fırın Sıcaklığı	50° C (1.00 dk.), 25°C dk ⁻¹ ile 170°C'ye
	5°C dak ⁻¹ ile 300°C (2.00 dk)'ye
Enjeksiyon Hacmi	1 μL
Dedektör Sıcaklığı	350 °C

Metot validasyon çalışmaları sırasında 16 adet farklı OCP bileşiği çalışılmış ve geri kazanım oranları % 56 - %118 aralığında bulunmuştur. Bu çalışmada ölçülen pestisitler: Alfa-HCH, Beta-HCH, Gamma-HCH, Delta-HCH, Heptaklor, Aldrin, Epoksiheptaklor, Endosulfan I, DDE, Dieldrin, Endrin, Endosulfan II, DDD, Endosulfan Sulfat, DDT ve Metoksiklor bileşiklerinden oluşmuştur. Hesaplanan değerler Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. OCP bileşikleri için MTL ve LOQ değerleri

Bileşikler	MTL ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	LOQ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Alfa-HCH	0,34	0,72
Beta-HCH	1,70	3,66
Gamma-HCH	1,40	3,02
Delta-HCH	0,36	0,78
Heptaklor	1,50	3,23
Aldrin	1,09	2,35
Epoksi heptaklor	0,52	1,13
Endosülfan I	2,57	5,53
Dieldrin	1,07	2,30
DDE	0,81	1,74
Endrin	1,74	3,75
Endosülfan II	0,67	1,44
DDD	2,75	5,92
Endosülfan sülfat	3,66	7,88
DDT	1,57	3,38
Metoksiklor	1,80	3,89

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Proje süresince toplam 49 adet yağmur olayı yaşanmış ve numuneler toplanmıştır. Çoğunlukla yağmur kısa süreli olduğundan 1 veya 3 fraksiyon ancak toplanabilmiştir. Nadiren uzun süren yağışlarda 3'ten fazla sayıda fraksiyonlar toplanabilmiştir. Çizelge 4.9 ve 4.10'da örnek sayısı, her bir örnekteki fraksiyon sayısı, yağmur tarihi, örneklerin hacimleri ve pH değerleri verilmiştir.

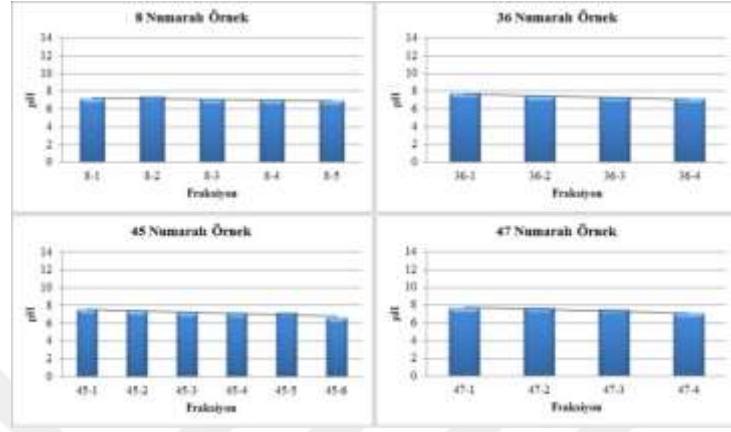
4.1 pH ve Asit Yağmuru

Çizelge 4.9 ve 4.10'a dikkatli bir şekilde bakıldığında hiçbir örnekte pH değeri 6'nın altında gözlemlenmemiştir, dolayısı ile örnekleme alanında herhangi bir asit yağmuru olayından bahsetmek mümkün değildir. Beklenenin aksine, neredeyse yağışın başından bitimine kadar pH değerleri sabit kalmıştır. Hâlbuki genelde ilk fraksiyonlarda pH yüksek değerlerde beklenir ve yağış uzadıkça, bulut altında kalan ve yağmurun asitliğini nötrleştiren partiküllerin veya bileşiklerin azalması ile pH değerlerinin düşmesi beklenirdi. Özellikle 4 veya 5 fraksiyona sahip olan örneklere bakıldığında bu durum daha net olarak görülebilmektedir ki oldukça ilginç bir sonuç gözlemlenmiştir.

Yağmur olayı süresince pH değerlerinin sabit kalması veya önemli düzeyde değişim göstermemesi, ölçüm alanına gelen yağmurların asit karakteri taşımadığının bir göstergesidir. Eğer örnekleme bölgesine asidik karakteristikte bulutlar gelmiş olsaydı, ilk 1-2 fraksiyondan sonra bulut altında bulunan nötrleştirici alkali toz parçacıkları ilk fraksiyonlarca yıkanmış olacakları için pH değerlerinin düşmesi gerekirdi.

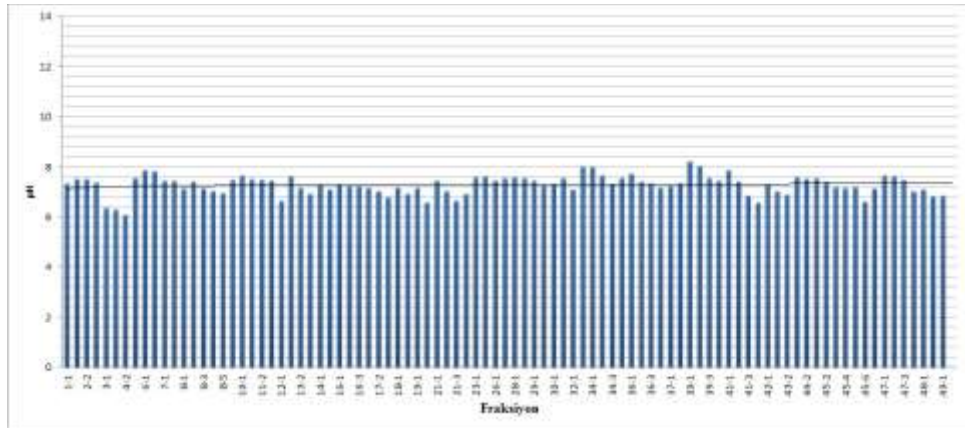
Şekil 4.9'da fraksiyon sayılarının yüksek olduğu 8, 36, 45 ve 47 numaralı örneklere ait fraksiyonlarına göre pH değişimleri verilmiştir. Fraksiyon sayısı arttıkça gözlemlenen pH değerleri 7-7,5 değerlerinden yaklaşık olarak 6,5'e kadar ancak düşme gösterebilmiştir. Bu da yağışların asidik özellikte olmadıklarını gösteren en önemli delil durumundadır. İlk fraksiyonlarda bulut altı yıkama ile

atmosfer temizlendiğinde bile yani nötrleşmede rol alan kalsiyum karbonatlı tozlar ve/veya amonyak gibi kirleticiler yıkandıktan sonra pH en fazla 6,5 civarlarına kadar azalmaktadır. Eğer yağışlar örnekleme bölgesine asit yağmurları şeklinde gelmiş olsaydı son fraksiyonlarda, pH değerlerinin 5,6'ın daha altına inmesi beklenirdi.



Şekil 4.9. Fraksiyonlarda pH değişimleri

Özetlemek gerekirse, bölgedeki yağışlar hiçbir şekilde asit yağmuru karakteristiği göstermemekte ve bu oldukça önemlidir. Çünkü örnekleme bölgesindeki bitki örtüsü, su kaynakları, diğer ekosistemler, tarihi eserler ve kamuya ait yapılar asit yağmuru nedeniyle herhangi bir olumsuz etkiye veya aşımalara maruz kalmamaktadır. Şekil 4.10'da örnekleme süresince örneklerin pH değişimleri verilmiştir. En düşük pH değeri 4'üncü numunenin ikinci fraksiyonunda 21 Nisan 2010 tarihinde 6,07 olarak, en yüksek pH değeri ise 39'uncu numunede ilk fraksiyonda 15 Ekim 2010 tarihinde 8,21 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.10. Yağmur örneklerinde pH değişimleri

Çizelge 4.9. Toplanan örneklere ait tarih, fraksiyon sayıları, hacimleri ve pH değerleri

Örnek No	Tarih	Hacim (mL)	PH	Örnek No	Tarih	Hacim (mL)	PH	Örnek No	Tarih	Hacim (mL)	PH
Blank 1	13.04.2010	137	6,77	9-1	06.06.2010	70	7,47	21-1	08.07.2010	134	7,44
Blank 2	13.04.2010	130	6,46	10-1	06.06.2010	34	7,64	21-2	08.07.2010	134	7,01
1-1	17.04.2010	30	7,35	11-1	07.06.2010	141	7,51	21-3	08.07.2010	20	6,64
2-1	18.04.2010	141	7,53	11-2	07.06.2010	141	7,47	22-1	15.07.2010	141	6,91
2-2	18.04.2010	141	7,52	11-3	07.06.2010	78	7,44	23-1	21.07.2010	29	7,58
2-3	18.04.2010	50	7,36	12-1	07.06.2010	8	6,64	25-1	01.09.2010	40	7,63
3-1	19.04.2010	12	6,35	13-1	10.06.2010	141	7,63	26-1	06.09.2010	47	7,45
3-2	19.04.2010	2,5	nm	13-2	10.06.2010	141	7,15	27-1	06.09.2010	40	7,54
4-1	21.04.2010	138	6,30	13-3	10.06.2010	33	6,90	28-1	13.09.2010	47	7,59
4-2	21.04.2010	76	6,07	14-1	15.06.2010	19	7,30	28-2	13.09.2010	116	7,53
5-1	30.04.2010	12	7,55	15-1	19.06.2010	141	7,09	29-1	20.09.2010	50	7,45
6-1	09.05.2010	141	7,85	16-1	20.06.2010	135	7,31	29-2	20.09.2010	48	7,27
6-2	09.05.2010	141	7,81	16-2	20.06.2010	55	7,24	30-1	21.09.2010	52	7,29
6-3	09.05.2010	3	nm	16-3	20.06.2010	30	7,25	31-1	22.09.2010	7	7,56
7-1	15.05.2010	62	7,45	17-1	22.06.2010	107	7,16	32-1	06.10.2010	102	7,08
7-2	15.05.2010	31	7,44	17-2	22.06.2010	141	7,01	32-2	06.10.2010	nm	nm
8-1	23.05.2010	97	7,14	17-3	22.06.2010	141	6,77	33-1	07.10.2010	141	8,00
8-2	23.05.2010	141	7,40	18-1	24.06.2010	30	7,17	34-1	08.10.2010	141	8,00
8-3	23.05.2010	60	7,12	18-2	24.06.2010	141	6,92	34-2	08.10.2010	141	7,66
8-4	23.05.2010	141	7,01	19-1	27.06.2010	8	7,15	34-3	08.10.2010	141	7,29
8-5	23.05.2010	119	6,95	20-1	04.07.2010	141	6,57	34-4	08.10.2010	nm	nm

nm: Örnek hacmi az olduğundan pH ölçülememiştir

Çizelge 4.10. Toplanan örneklere ait tarih, fraksiyon sayıları, hacimleri ve pH değerleri (Devam)

Örnek No	Tarih	Hacim (mL)	PH	Örnek No	Tarih	Hacim (mL)	PH	Örnek No	Tarih	Hacim (mL)	PH
35-1	12.10.2010	141	7,54	41-2	16.10.2010	141	7,39	45-3	29.10.2010	141	7,20
36-1	13.10.2010	141	7,73	41-3	16.10.2010	141	6,86	45-4	29.10.2010	141	7,16
36-2	13.10.2010	50	7,39	41-4	16.10.2010	141	6,57	45-5	29.10.2010	141	7,18
36-3	13.10.2010	40	7,33	42-1	20.10.2010	141	7,32	45-6	29.10.2010	26	6,60
36-4	13.10.2010	11	7,17	42-2	20.10.2010	nm	nm	46-1	24.11.2010	141	7,14
37-1	14.10.2010	141	7,24	43-1	22.10.2010	80	7,03	47-1	24.11.2010	141	7,65
38-1	14.10.2010	141	7,33	43-2	22.10.2010	141	6,90	47-2	24.11.2010	141	7,63
39-1	15.10.2010	141	8,21	43-3	22.10.2010	nm	nm	47-3	24.11.2010	141	7,46
39-2	15.10.2010	141	8,04	44-1	28.10.2010	122	7,58	47-4	24.11.2010	60	7,04
39-3	15.10.2010	131	7,53	44-2	28.10.2010	141	7,52	48-1	23.01.2011	141	7,09
40-1	16.10.2010	11	7,45	45-1	29.10.2010	141	7,55	48-2	23.01.2011	90	6,80
41-1	16.10.2010	141	7,87	45-2	29.10.2010	55	7,40	49-1	24.01.2011	90	6,86

nm: Örnek hacmi az olduğundan pH ölçülemedi.

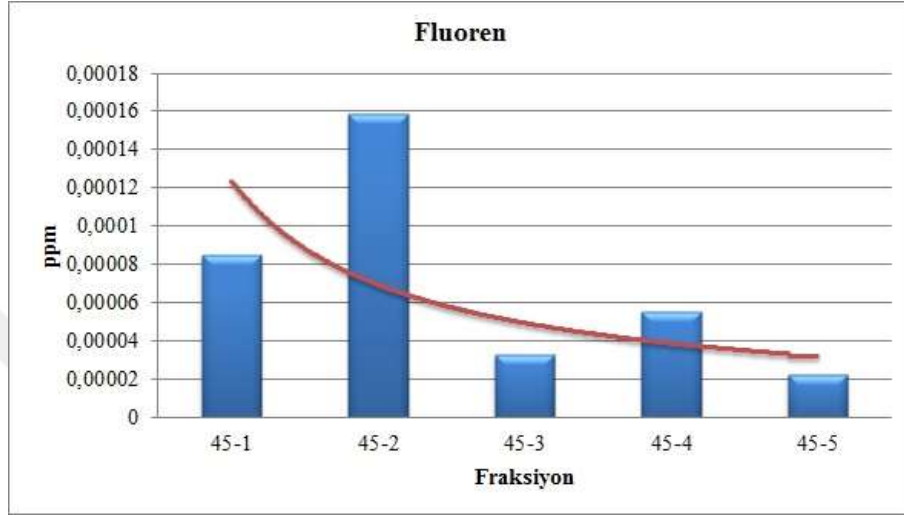
4.2 Yaş Çökme Örnekleri

pH ve asit yağmurlarının değerlendirilmesindeki sonuçlar gibi PAH'lar ve OCP'ler için de benzer ve hiç beklenmeyen sonuçlar elde edilmiştir. Yine aynı nedenlerle, yağmur örneklerine ait ilk fraksiyonlarda ölçülen PAH ve pestisit değerlerinin daha yüksek olması, yağış uzadıkça veya fraksiyon sayısı arttıkça bu değerlerin düşmesi ve zamanla sabit kalması beklenmekteyken, yine pH sonuçlarında olduğu gibi her iki kirletici türünün de konsantrasyonlarının örneklerin tamamına yakınında neredeyse değişim göstermeden sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Atmosferde bulunan kirleticilerin yağışla uzaklaştırılmalarında bilinen mekanizmayı kısaca özetlersek, gözlemlenen sonuçların anlamları daha net bir şekilde anlaşılacaktır. Yeryüzüne kirleticiler yağ çökme ile 2 şekilde geri dönerler. Bunlardan bir tanesi bulut seviyesinin altında yer alan kirleticilerdir ve bu kirleticiler yağmur damlacıklarının süpürme etkisi ile yeryüzüne çöklerler. İkinci kirletici katkısı da bulutların içerisinde zaten var olan, uzak bölgelerden bulutların yağış bıraktıkları bölgeye gelinceye kadar yol boyunca taşıdıkları ve topladıkları kirleticilerdir. Bu kirleticilerde yağmur damlacıklarının içerisinde olduklarından doğrudan yağışla birlikte yeryüzüne dönmektedirler. Açıklanan birinci mekanizma “bulut altı yıkama” (washout), ikincisi ise “bulut ile taşınan” (rainout) olarak adlandırılmaktadır. Bu mekanizmalar literatürde çok iyi bilindiğinden, bu çalışmada da beklentimiz; yağmurun başlangıcında hem washout ve hem de rainout mekanizmaları gereği daha yüksek konsantrasyonlarda kirletici beklenmekteydi ve washout nedeniyle bulut altı seviyelerde bulunan kirleticilerin yağış sürdükçe azalacağı ve belli bir noktadan sonra tamamına yakınının biteceği ve son fraksiyonlarda ise sadece rainout kaynaklı konsantrasyonların görülmesi beklenmişti.

4.2.1 PAH Bileşiklerinin Fraksiyonlara göre Değişimleri

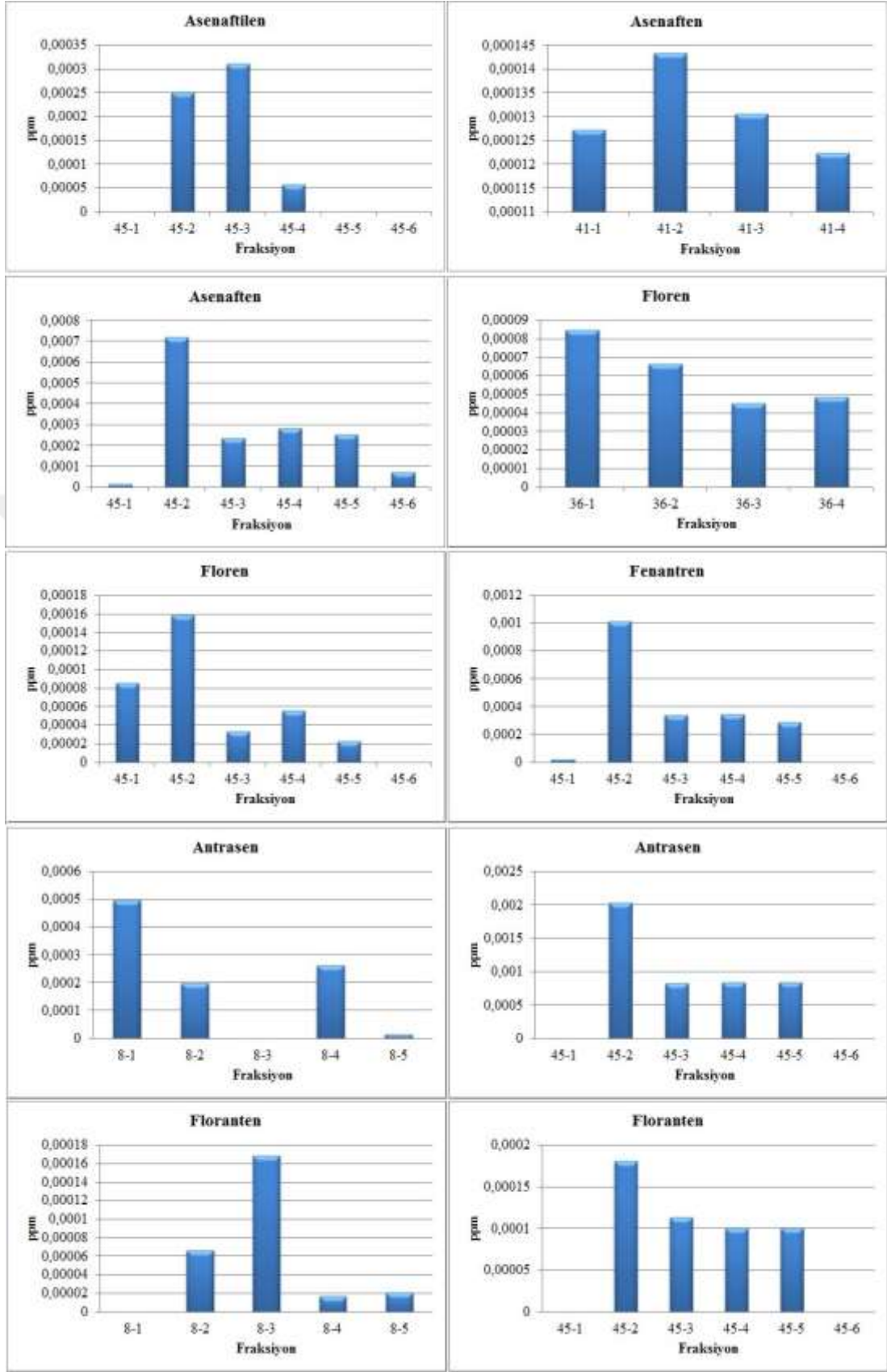
Çalışma kapsamında örneklenen yağmur sularındaki PAH bileşikleri için rainout ve washout mekanizmalarında ki beklentimiz çok az sayıda kirletici için doğru kestirilebilmiş, çoğunlukla sanki rainout mekanizması ile alıcı ortama taşınmış gibi bir izlenim yaratmıştır. Şekil 4.11'de 45 numaralı örnek ve fraksiyonlarına ait Fluoren konsantrasyonları verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, PAH bileşikleri

içerisinde belirgin olarak Fluoren ve birkaç bileşik için bulut altı (washout) mekanizmasının etkin olduğu, başka bir deyişle lokal kaynakların katkıda buldukları anlaşılmıştır. Üçüncü fraksiyondan başlayarak atmosferik taşınım, bulutlar aracılığı ile taşınan Floren miktarı gözlemlenmeye başlamaktadır. İlk iki fraksiyon örnekleri toplanıncaya kadar geçen sürede yağışla bulut altındaki floren bileşikleri temizlenmiş durumdadır (Şekil 4.11).

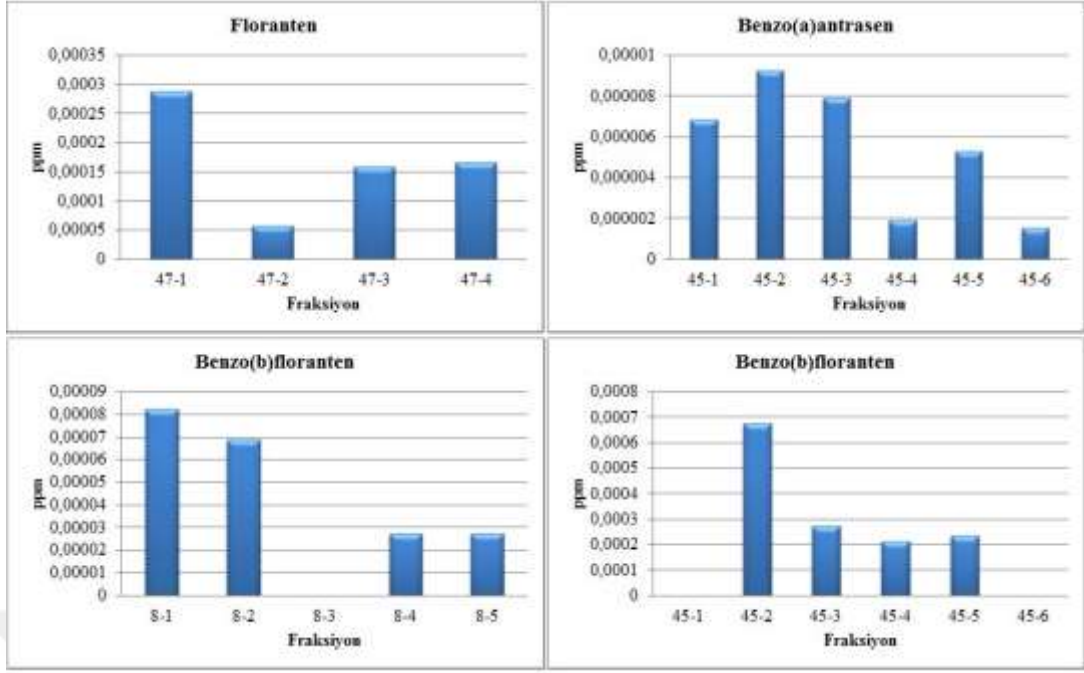


Şekil 4.11. Floren konsantrasyonunun fraksiyonlara göre değişimi

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te PAH bileşiklerinin yağmur örneklerinde ki fraksiyonlara göre değişimleri verilmiştir. Konsantrasyonlardaki değişimlerin daha iyi anlaşılması için 4, 5 ve 6 fraksiyona sahip örnekler seçilmiştir. Bazı bileşikler bu fraksiyonlarda gözlenmemiş ya da sadece tek bir fraksiyonda gözlenmiş olduğundan yorumlanmaları için yetersiz olduğundan grafikleri çizilmemiştir.



Şekil 4.12. PAH konsantrasyonlarının fraksiyonlara göre değişimleri



Şekil 4.13. PAH konsantrasyonlarının farksiyonlara göre değişimleri
(Devam)

4.2.1.1 İstatiksel Değerlendirme

Çizelge 4.11’de yağmur örneklerinde PAH konsantrasyonlarının istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Bu çizelgede örneklerde gözlemlenme sayısı, aritmetik ortalama (\pm standard sapma), ortanca, geometrik ortalama, hacim ağırlıklı ortalama (\pm standard sapma) ve ortalama akı (\pm standard sapma) değerleri verilmiştir.

PAH’ların hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyonları $0,006$ ile $2,354 \text{ ng mL}^{-1}$ arasında değişmektedir. En yüksek ortalama çökme 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 çökme 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 ($0,006 \text{ ng mL}^{-1}$) ile benzo[k]floranten’e aittir. En sık gözlemlenen PAH bileşiği floranten’dir (38 kez). Hacim ağırlıklı aritmetik ortalama PAH konsantrasyonlarının büyükten küçüğe sıralanışı: 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 şeklindedir.

Çizelge 4.11. PAH'ların istatistiksel analiz sonuçları

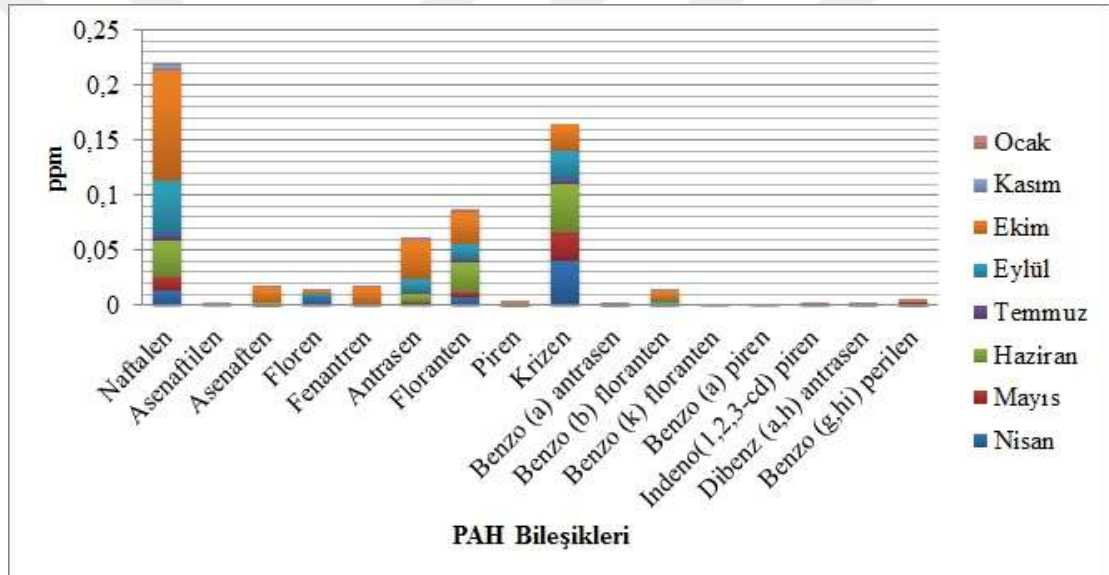
PAH	N ^a	Art. Ort. ^b ± std ^c	Geo. Ort. ^d	Ortanca	HAO ^e ± std ^c	Ort. Akı ^f ± std ^c
Nap	36	3,107 ± 3,952	1,77	1,452	2,354 ± 2,940	2998 ± 2602
Ace	9	0,336 ± 0,618	0,102	0,059	0,201 ± 0,544	445,3 ± 662,5
Acy	35	0,195 ± 0,401	0,069	0,074	0,110 ± 0,197	197,0 ± 341,7
Flu	31	0,393 ± 1,308	0,099	0,07	0,366 ± 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	0,46	0,530 ± 0,712	852,8 ± 1004
Flt	38	1,156 ± 1,774	0,467	0,65	0,946 ± 1,743	1169 ± 1186
Pyr	28	0,107 ± 0,190	0,03	0,031	0,073 ± 0,186	90,13 ± 175,3
Chr	23	5,070 ± 7,151	1,103	0,88	1,943 ± 3,418	2707 ± 4060
BaA	34	0,028 ± 0,074	0,008	0,01	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

^aGözlenme sayısı, ^bAritmetik ortalama (ng mL⁻¹), ^cStandart sapma, ^dGeometrik ortalama (ng mL⁻¹), ^eHacim ağırlıklı ortalama (ng mL⁻¹),

^fOrtalama akı (ng m⁻²)

4.2.1.2 Mevsimsel ve Aylık Değerlendirme

Aylık ortalama konsantrasyonlara bakıldığında Krizen (Chrysene) bileşiğinin değer olarak diğer bileşiklerden yaklaşık olarak 3 kat daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra da en yüksek konsantrasyon değerinin Antrasen ve Florantene ait olduğu görülmektedir. Aylar bazında bakıldığında ise daha çok soğuk mevsime denk gelen aylarda PAH akıplarının daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Ölçülen PAH bileşiklerinin ve en büyük konsantrasyona sahip olan Krizen bileşiğinin aylık ortalama değişimi sırası ile Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

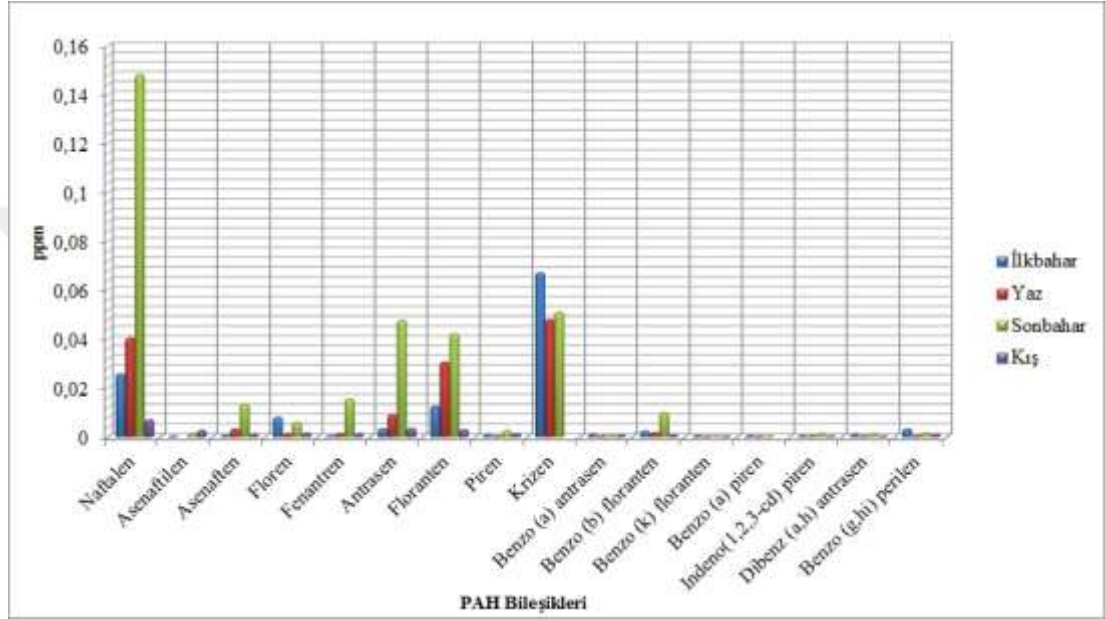


Şekil 4.14. PAH bileşiklerine ait konsantrasyonların aylık ortalamaları

Bu da iki olasılığı çağrıştırmaktadır. İlk olasılıkta, soğuk aylarda ki ısınma ihtiyaçlarının karşılanması nedeniyle atmosferde bulunan PAH konsantrasyonlarının artması, ikinci olasılık ise soğuk aylarda ya da mevsimlerde yeterince güneş ışığı (UV) ve sıcaklığın olmaması nedeniyle PAH bileşiklerinde bozunma meydana gelmeden atmosferde daha uzun süre kalabilmeleridir. Bu iki olasılığında mümkün olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Çünkü yaz aylarında özellikle sıcaklık, ozon ve UV ışınlar nedeniyle PAH konsantrasyonları oldukça düşük seviyelerde ölçülmektedir (Karakaş vd., 2004).

PAH bileşiklerinin mevsimsel olarak incelenmesinde ilkbahar mevsimi için Nisan ve Mayıs, yaz mevsimi için Haziran ve Temmuz, sonbahar mevsimi için Eylül ve Ekim, kış mevsimi için Kasım ve Ocak aylarında toplanan örneklerin analiz değerleri kullanılarak değerlendirilmeler yapılmıştır.

Şekil 4.15'te ölçülen PAH bileşiklerinin mevsimsel ortalama konsantrasyon değişimleri verilmiştir.



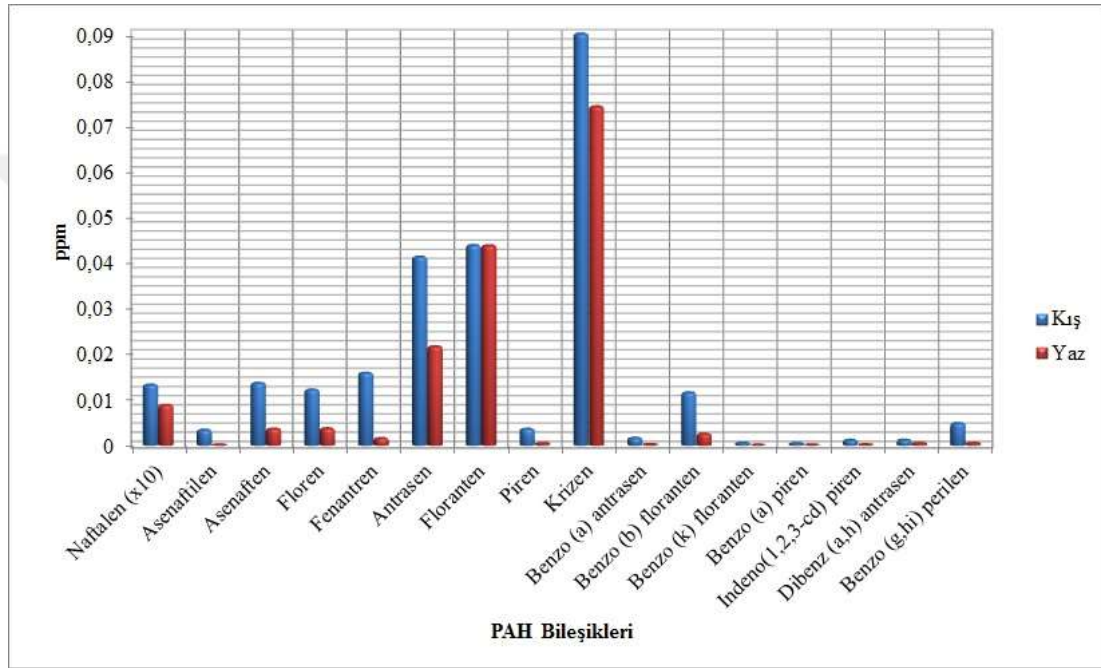
Şekil 4.15. PAH bileşiklerine ait konsantrasyonların mevsimsel ortalamaları

Aylık PAH konsantrasyonlarında gözlemlenen sonuçların aynısı yine mevsimsel ortalama konsantrasyon değişimlerinde de gözlemlenmiştir. Soğuk mevsimlerde, özellikle ilkbahar ve kış mevsimlerinde PAH bileşiklerine ait ortalama akı değerleri, sonbahar ve yaz mevsimlerine oranla önemli düzeyde farklılık göstermektedirler.

Örnekleme alanına (Bolu) iklimsel olarak bakıldığında, sonbahar mevsiminin son ayları ve ilkbahar mevsiminin ilk ayları da kış mevsiminin başlangıç ve bitiş ayları gibi özellik taşıdığından, tam mevsimsel bir farklılık ciddi olarak görülememektedir. Bu tür bölgeler için sıcak ve soğuk veya yaz ve kış şeklinde 2

mevsim olarak değerlendirmeler yapmak çok daha isabetli sonuçlar verecek ve sonuçların yorumlanmasına katkı sağlayacaktır.

Bu bağlamda Şekil 4.16’da ölçülen PAH bileşiklerinin yaz ve kış olmak üzere iki mevsim olarak ortalama konsantrasyon değişimleri verilmiştir. Şekilden de açıkça görülebileceği gibi kış aylarında, beklendiği gibi, daha yüksek PAH konsantrasyonlarına rastlanmıştır. Örnekleme alanının her ne kadar yarı-kırsal olarak kabul edilmiş olsada, gerçekte Bolu kent atmosferinden de etkilendiği görülmüştür.



Şekil 4.16. PAH bileşiklerine ait konsantrasyonların yaz-kış ortalamaları

4.2.1.3 Literatür Karşılaştırması

PAH’ların konsantrasyon seviyeleri Bolu’daki kirlilik seviyesini değerlendirmek için literatürde bulunan çalışmalar ile karşılaştırılmış ve Çizelge 4.12’de gösterilmiştir.

Naftalen, asenaftilen, asenaften, floren, antrasen, floranten, krizen ve benzo[b]floranten için bulunan konsantrasyonlar, literatür değerlerinden yüksektir. Bu çalışmadaki PAH hacim ağırlıklı ortalama değerleri Çek Cumhuriyeti (Skrdlíkova vd., 2011) ve ABD’de (Park vd., 2001) yapılan çalışmalardaki PAH hacim ağırlıklı ortalama değerlerinden yüksektir. Fransa’da kentsel alanda (Delhomme vd., 2008)

ölçülen fenantren ve benzo[a]antrasen değerleri bu çalışmadan ve diğer çalışmalardan daha 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. Dibenz[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. Bu karşılaştırma sonuçları da örnekleme alanının (bu çalışma) Bolu kent atmosferinden de etkilendiğini göstermektedir. Dolayısı ile örnekleme alanı yarı-kırsal-kentsel atmosferi arasında bir yerde kabul edilmelidir.



Çizelge 4.12. PAH konsantrasyonlarının literatür karşılaştırması

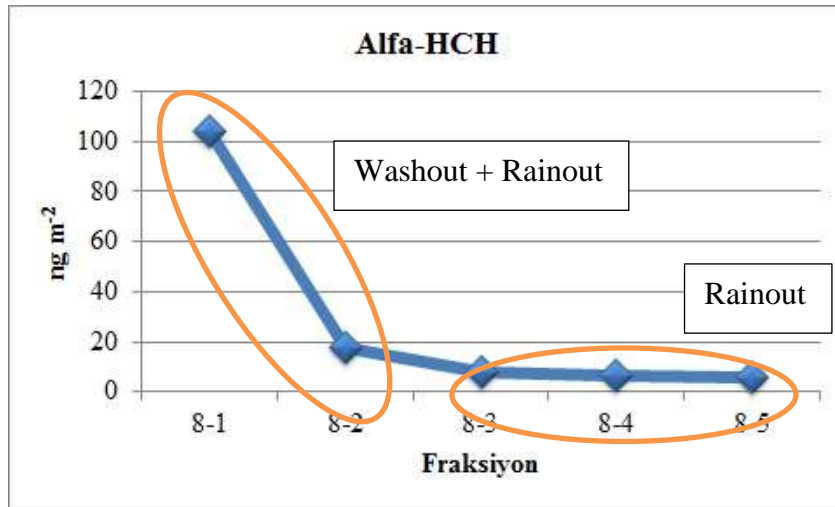
PAH	Bolu, Türkiye ^b (Yarı Kentsel) Bu Çalışma	Bolu, Türkiye ^a (Yarı Kentsel) Skrdlíková vd., 2011	Brno, Çek Cumhuriyeti ^b (Yarı Kentsel) Skrdlíková vd., 2011	Galveston Körfezi, ABD ^b (Liman) Park vd., 2001a	Şangay, Çin ^b (Kırsal) Yan vd., 2012	Balaton Gölü, Macaristan ^a (Kırsal) Kiss vd., 2001	Ankara, Türkiye ^a (Kentsel) Gaga vd., 2009	Erstein, Fransa ^a (Kırsal) Delhomme vd., 2008
Nap	2354	3107		19,01	108,7			77,05
Ace	201	336	0,82	0,893	51,1		18	
Acy	110	195	0,73	1,026	21,7		30	
Flu	366	393	1,86	2,097	96,1	25,6	66	0,15
Phe	140	281	15,05	10,77	78,6	133,4	230	79,6
Ant	530	872	3	0,456	91,1	5,9	77,3	1,1
Flt	946	1156	23	8,395	27,7	139	151	17,25
Pyr	73	98	16,42	5,782	18	130,2	101	6,4
Chr	1943	3649	4,94	3,615	6,3	16,78	76	9,57
BaA	27	28	3,67	1,126	5,1	17,4	33	12,18
BbF	110	146	9,76	3,957	9	34,76		0,28
BkF	6	12	3,48	1,08	36,5	24,42		37,98
BaP	7	9	3,33	1,407	6,5	20,46	48	31,12
Ind	20	38	2,62	2,187			63	41,98
DaHa	15	54	2,47	0,39		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

4.2.2 OCP Bileşiklerinin Fraksiyonlara göre Değişimleri

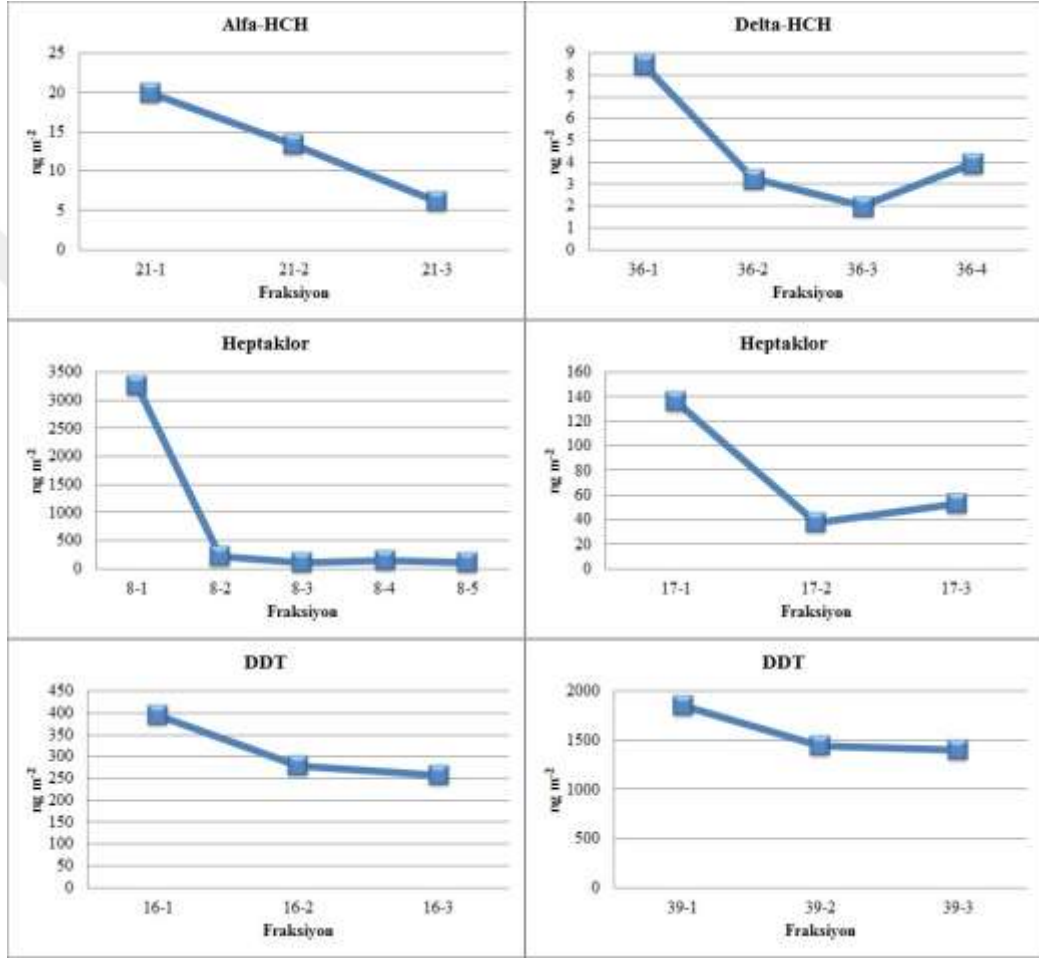
Yine çalışma kapsamında örneklenen yağmur sularındaki PAH bileşikleri için rainout ve washout mekanizmalarında ki beklentimiz çok az sayıda organik kirletici için doğru kestirilebilmiş, neredeyse örneklerin tamamında rainout sonucu bu kirleticilerin alıcı ortama çökeldiği izlenimini doğurmuştur. Başka bir deyişle, ölçümü yapılan organik kirleticilerin tamamına yakınının yine sanki uzun mesafeli taşınımıyla bölgemize geldiği, lokal kaynakların etkin olmadığı şeklinde gözlenmiştir. Ancak, PAH'larda olduğu gibi bu bileşiklerin suda çok az çözünüyor olmaları da dikkate alındığında, tamamen rainout mekanizmasının tek başına etkin olduğunu düşünmek yanıltıcı da olabilir. Çünkü bulut altındaki kirleticilerin yağmur suları ile yıkanmasında bu kirleticilerin sudaki çözünürlükleri çok kritik bir öneme sahiptir. Dolayısı ile çalışma sonucu olarak hangi mekanizmanın daha etkin olduğunu kesin olarak belirlemek gözlemlenen sonuçlarla tam olarak mümkün görülmemektedir. Ancak OCP'ler için fraksiyonlara göre değişim başlangıçtaki beklentiye uygun sonuçlar vermiş ve washout ve rainout olayları gözlenebilmiştir.

Şekil 4.17'de görüldüğü üzere, yalnızca alfa-HCH bileşiği ve birkaç bileşik için beklenen sonuç gözlemlenmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, yaklaşık 10 ng m⁻² lik akı rainout kaynaklı ve yaklaşık 100 ng m⁻² lik akı ise bulut altında ve içinde bulunan Alfa-HCH'ne aittir ve başka bir deyişle lokal veya bölgesel kaynaklıdır.



Şekil 4.17. 8 numaralı örnekte Alfa-HCH bileşiğinin akı değişimi

Şekil 4.18’de alfa-HCH, delta-HCH, heptaklor ve DDT bileşiklerinin fraksiyonlara göre akı değişimleri verilmiştir. OCP bileşiklerinin her fraksiyonda aynı sonuçları göremediğimiz ve bazı fraksiyonlarda ki bileşiğin tespit edilemediğinden sonuçlarının daha iyi anlaşılabilmesi için 8, 16, 17, 21, 36 ve 39 numaralı örnekler için akı değerleri gösterilmiştir. Şekil 4.17’de anlatıldığı gibi bu bileşikler içinde aynı yorumu yapmak mümkündür.



Şekil 4.18. OCP bileşiklerinin akı değişimi

4.2.2.1 İstatiksel Değerlendirme

Çizelge 4.13’de yağmur örneklerinde OCP konsantrasyonlarının istatistiksel değerlendirmesi yapılmıştır. Bu çizelgede örneklerde gözlemlenme sayısı, aritmetik ortalama (\pm standard sapma), ortanca, geometrik ortalama, hacim ağırlıklı ortalama (\pm standard sapma) ve ortalama akı (\pm standard sapma) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.13. OCP'lerin istatistiksel analiz sonuçları

OCP	N ^a	Art. Ort. ^b ±std ^c	Geo. Ort. ^d	Ortanca	HAO ^e ± std ^c	Ort. Akı ^f ±std ^c
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	0,24	0,24	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
DDT	9	0,721 ± 0,754	0,39	0,544	0,187 ± 0,195	552 ± 344
DDE	4	0,003 ± 0,004	0,001	0,001	0,001 ± 0,002	27,2 ± 21,4
DDD	13	0,072 ± 0,220	0,01	0,01	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	0,001	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

^aGözlenme sayısı, ^bAritmetik ortalama (ng mL⁻¹), ^cStandart sapma, ^dGeometrik ortalama (ng mL⁻¹), ^eHacim ağırlıklı ortalama (ng mL⁻¹), ^fOrtalama akı (ng m⁻²)

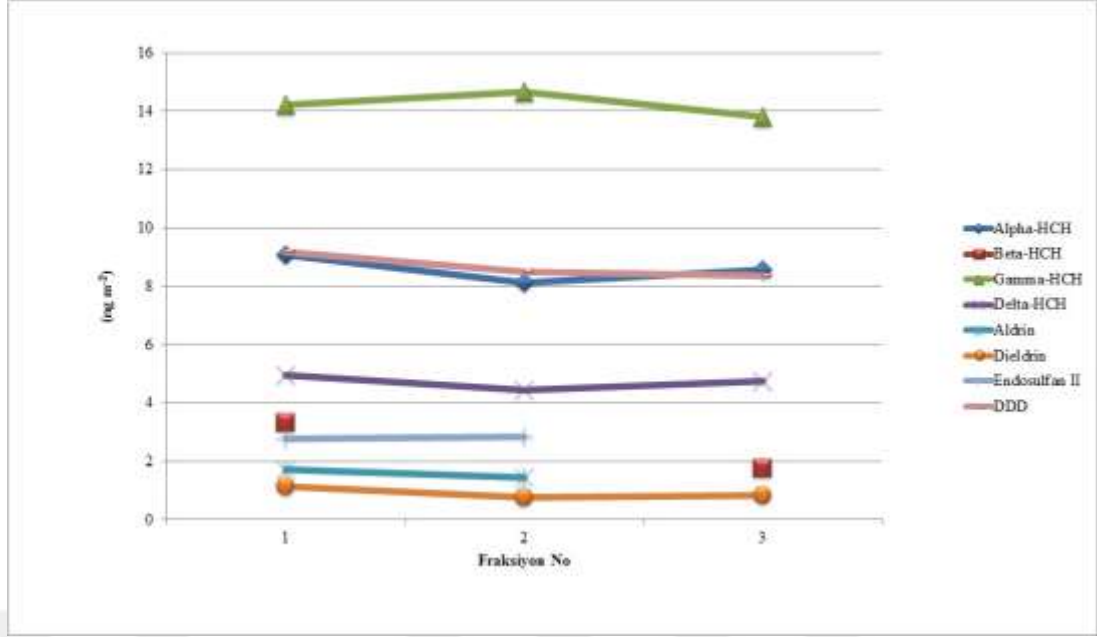
Bu çizelgeye göre yağmur örneklerinde en sık gözlenen organoklorlu bileşik α -HCH bileşiğidir (21 kez). En yüksek ortalama konsantrasyona ($0,721 \text{ ng mL}^{-1}$), en yüksek ortalama akıya (552 ng m^{-2}) ve en yüksek hacim ağırlıklı ortalama konsantrasyona ($0,187 \text{ ng mL}^{-1}$) 4, 4' DDT 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.

Dokuz örnekte DDT'ye rastlanmış olması az da olsa DDT'nin, yasaklanmış olmasına rağmen, halen lokal veya bölgesel olarak kullanıldığını göstermektedir. DDT yerine, izomerleri olan DDD ve DDE gibi bileşiklerin gözlemlenmesi uzak mesafelerden taşındıklarını veya uzun zaman önce DDT kullanımının olduğunu göstergesidir. Ancak DDT'nin gözlemlenmesi, legal olmasa da hala kullanımda olduğunu göstermektedir.

Hacim ağırlıklı aritmetik ortalama konsantrasyonlarının büyükten küçüğe sıralanışı şöyledir: DDT > heptaklor > DDD > α -HCH > β -HCH > δ -HCH > endrin > γ -HCH > aldrin > epoksi heptaklor, DDE > dieldrin.

4.2.2.2 Fraksiyonların İncelenmesi

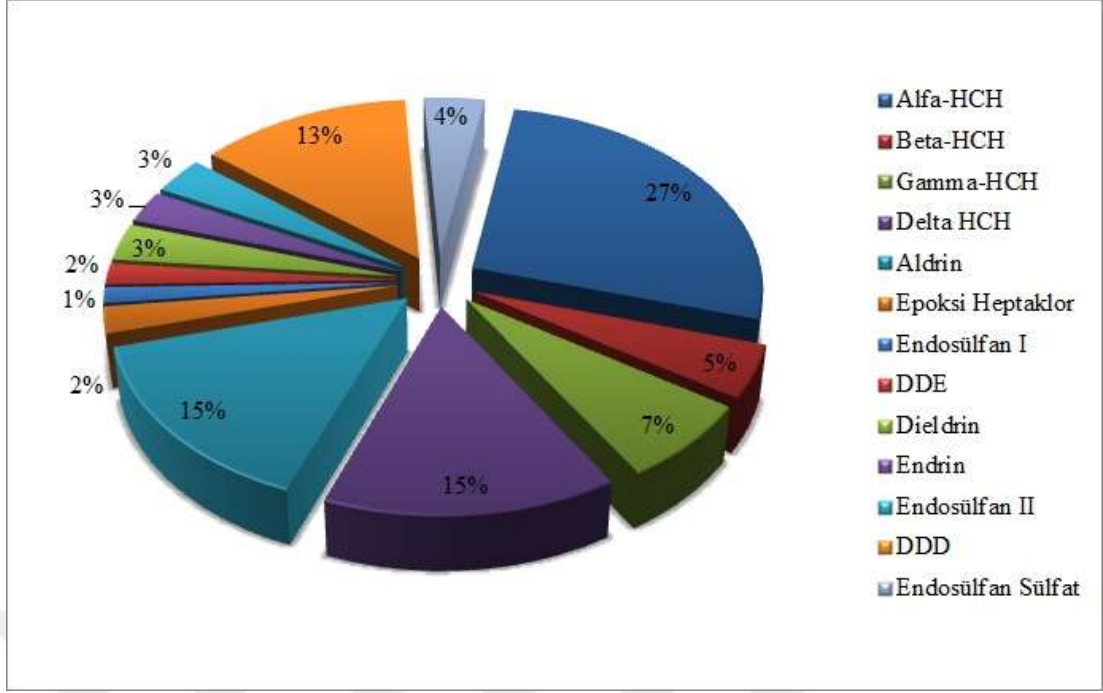
Şekil 4.19 incelendiğinde neredeyse ölçülen diğer pestisitlerin tamamının rainout mekanizması ile alıcı ortama çökeldikleri gibi bir sonuç görülebilmektedir. Yine aynı şekilde bu yağmur örneğinde de dikkat edilirse alfa-HCH ve biraz da delta-HCH ve DDD bileşiklerinin lokal kaynakların katkısından etkilendikleri görülebilmektedir. Ancak, genelleme yapılacak olursa, pestisit bileşiklerinin neredeyse tamamının ya uzun mesafeli kirletici taşınımı ile alıcı ortama taşındığı veya sudaki çözünürlüklerinin az olması nedeniyle bulutaltı yıkama (washout) mekanizmasının çok fazla etkin olmadığı sonucu çıkartılabilmektedir.



Şekil 4.19. 16 Numaralı örnekte pestisit konsantrasyonlarının fraksiyonlara göre değişimleri

Yağmur örneklerinde ölçülen pestisitlerden en çok gözlemlenen bileşik HCH izomerleri olmuştur. En yüksek konsantrasyon değerleri ise sırası ile, alfa-HCH, delta-HCH ve Endrin için gözlemlenmiştir (Şekil 4.20). Bolu'da en çok kullanılan pestisitler endosülfan türevleri olmasına rağmen en yüksek konsantrasyonlar HCH izomerleri için gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak HCH bileşiklerinin suda, endosülfan türevlerinden neredeyse 10 ile 100 kat daha fazla çözünür olma özellikleri gösterilebilir. Bahsedildiği üzere, kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen bazı yağmur örneklerinde DDT ve türevlerine de rastlanmıştır. Methoksiklor bileşiği ise metot tayin limitinin altında kalmış ve bunun dışında ölçülen en küçük değer 1,66 ng m⁻² olarak dieldrin için bulunmuştur.

Ölçülen 16 adet organoklorlu pestisitlerin gözlemlenme oranları % olarak Şekil 4.20'de verilmektedir. Görüldüğü üzere HCH izomerleri, DDE ve Aldrin gibi organoklorlu pestisit bileşikleri numunelerde en sık gözlemlenen bileşikler olmuşlardır.



Şekil 4.20. Örneklerde OCP bileşiklerinin gözlemlenme oranları

4.2.2.3 Literatür Karşılaştırması

OCP'lerin konsantrasyon seviyeleri Bolu'daki kirlilik seviyesini değerlendirmek için literatürde bulunan çalışmalar ile karşılaştırılmış ve Çizelge 4.14'de 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 DDT'nin yağmur suyundaki konsantrasyonları oldukça fazladır. Bu da diğer pestisitler gibi bu pestisit de hala kullanımda olduğunu göstermektedir. Literatür değerlerine göre daha yüksek OCP seviyelerinin görülmesinin nedeni; yine Bolu kent atmosferinin alıcı ortamı etkilemesinden ve çevrede çok fazla faal tarım alanlarının olması diye düşünülmüştür.

Çizelge 4.14. OCP konsantrasyonlarının literatür karşılaştırması

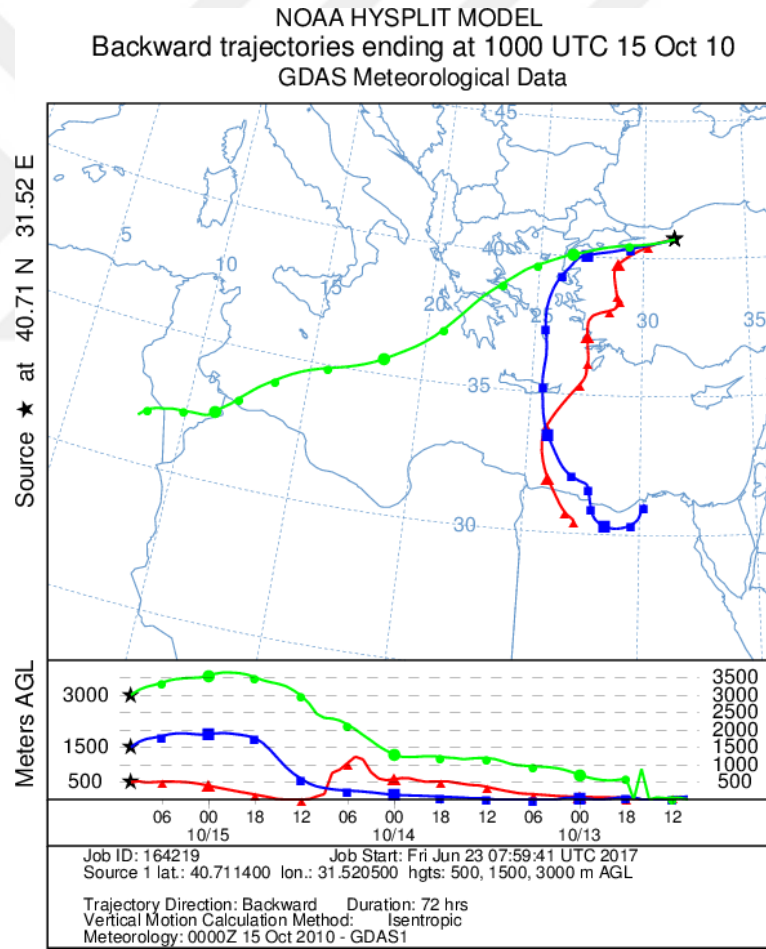
OCP	Bolu, Türkiye ^a	Jouzo, Japonya ^a	Galveston Körfezi, ABD ^a	Guangzhou, Çin ^a
	(yarı kentsel) Bu çalışma	(yarı kentsel) Takase vd., 2003	(yarı kentsel) Park vd., 2001b	(yarı kentsel) Huang vd., 2010
α -HCH	16	0,59	0,48	0,48
β -HCH	12		0,5	0,77
γ -HCH	5,1		0,69	0,55
δ -HCH	11		0,005	0,64
Aldrin	4		0,003	
Dieldrin	0,6		0,039	
Endrin	6		0,021	
Heptaklor	86		0,018	
Epoksi heptaklor	1		0,019	
DDT	187	0,052	0,185	0,68
DDE	31		0,04	0,31
DDD	1		0,017	

^a Aritmetik ortalama

4.2.3 Back Trajectory Analizi

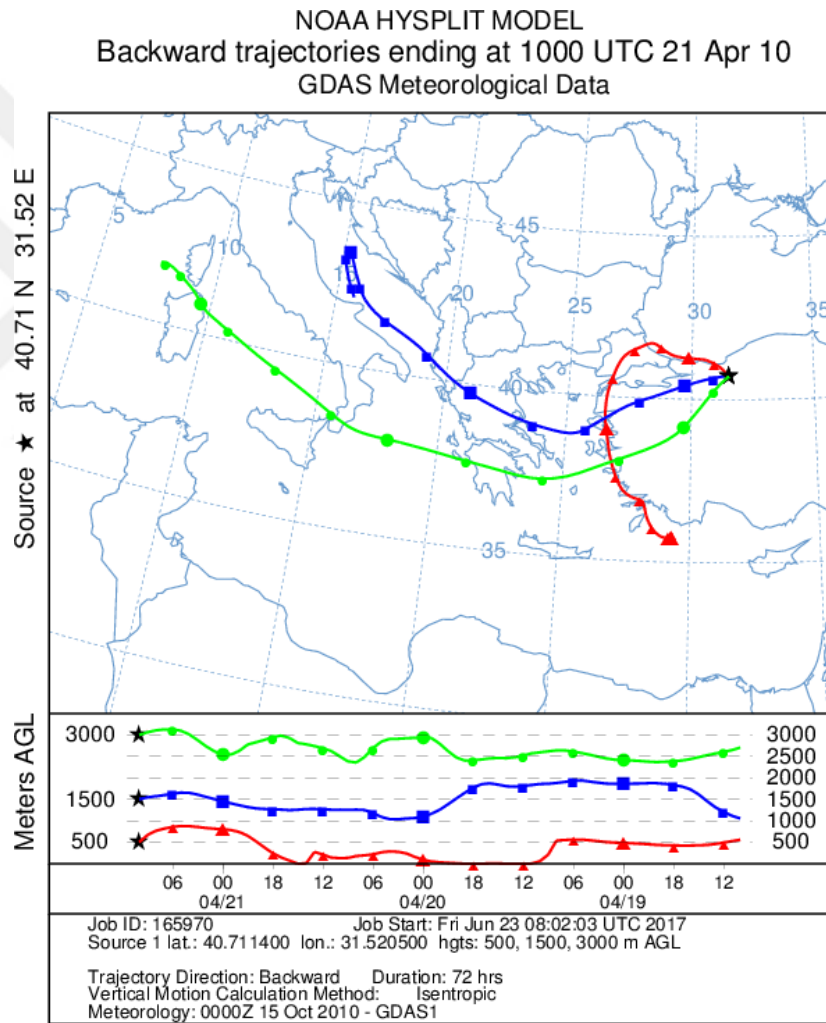
Back trajectory, kaynak ve hava kütleleri arasında bulunan ilişkiyi belirlemek için kullanılan bir metottur (Draxler ve Hess, 1998). Ölçümlerde Üç Boyutlu Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) Model kullanılmıştır.

Analizler boyunca en yüksek pH değerine sahip olan 15 Ekim 2010 tarihindeki yağmur olayı analiz edildiğinde, 500 ve 1500 m hava kütesinin Mısır, ve 3000 m hava kütesinin ise Tunus ve Cezayir üzerinden örnekleme noktasına geldiği, bir başka ifadeyle Sahra tozlarının bölgede etkili olduğu anlaşılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 4.21’de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. En yüksek pH değerinin Back Trajectory analizi

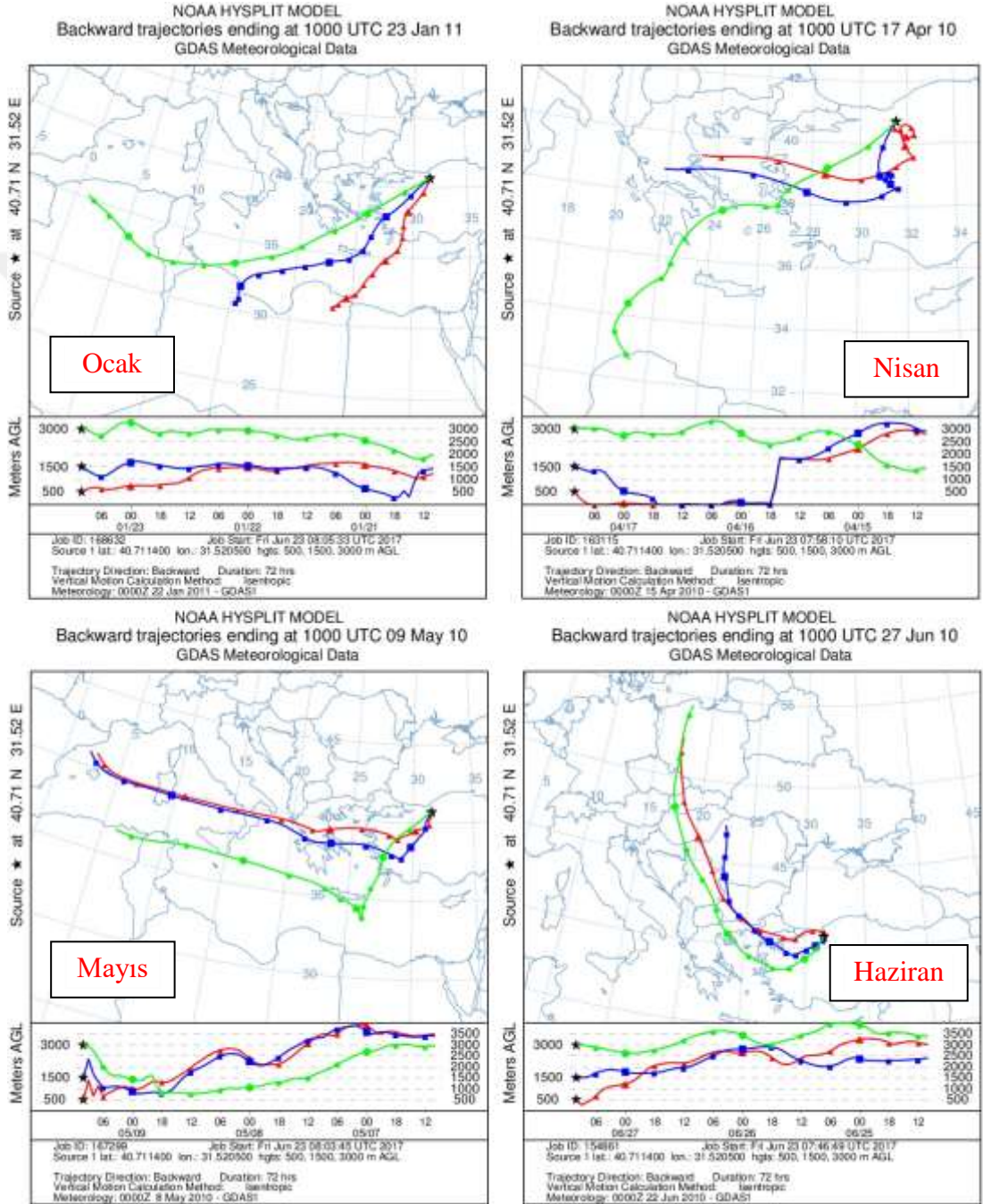
En düşük pH değerinin ölçüldüğü 21 Nisan 2010 tarihindeki yağmur olayında 1500 ve 3000 m hava kütlelerinin Avrupa bölgesinden geldiği, ancak 500 m yer seviyesi hava kütlelerinin ise Ege bölgesini tamamen dolaştığı ve bu bölgede yüksekliğini neredeyse sıfıra indirip yer seviyesindeki kirleticileri toplayarak İstanbul ve Gebze üzerinden örnekleme noktasına yağış bıraktığı görülmüştür. Bu durumu, örnekleme noktasına gelen hava kütlelerinin sanayi bölgelerinden geçerek kirletici yüklü, uzun mesafeli taşınımından kaynaklanan kirleticilerin var olduğunu ve pH değerinin düşük olma nedeninin bir göstergesi olarak tanımlanabilir. Belirtilen tarihe ait analiz sonuçları Şekil 4.22’de verilmiştir.



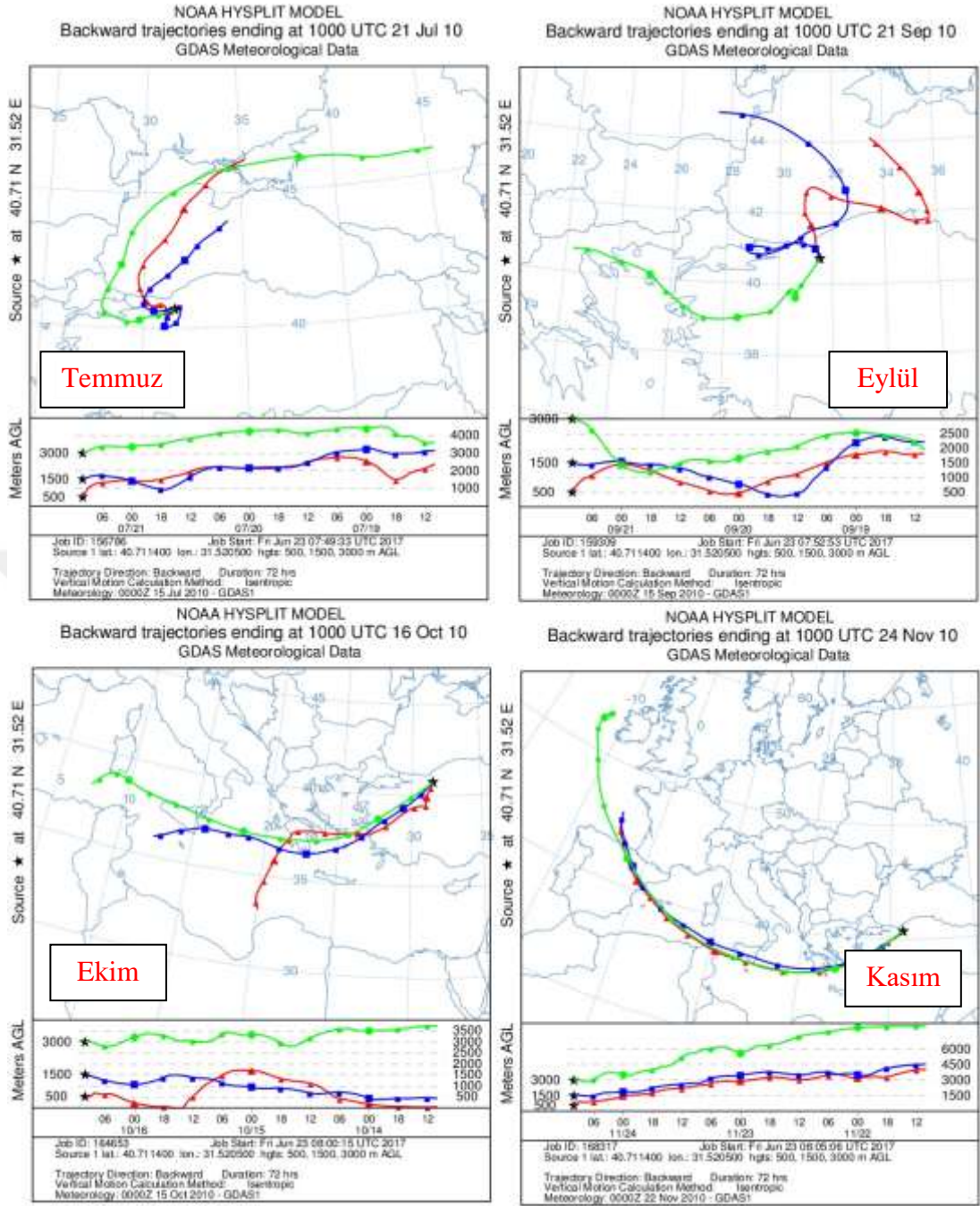
Şekil 4.22. En düşük pH değerinin Back Trajektory Analizi

Yapılan çalışmada meydana gelen yağmur olayları Ocak, Nisan, Mayıs, Haziran, Temmuz, Eylül, Ekim ve Kasım aylarında gerçekleşmiştir. Yapılan Back Trajektory analizlerine göre kış aylarında hakim olan hava kütlelerinin Avrupa ve

Sahra çölleri üzerinden örnekleme noktasına geldiği görülmüştür. Yaz aylarında ise genellikle Batı Karadeniz ve Rusya üzerinden gelen hava kütlelerinin hakim olduğu gözlenmiştir. pH değerlerinin ortalama 7.5 olduğu Ekim ayında Sahra bulutları daha etkin olmuştur. Şekil 4.23 ve 4.24'te her bir ay için yapılan Back Trajectory analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Back Trajectory Aylık Analizleri



Şekil 4.24. Back Trajektör Aylık Analizleri (devam)

4.2.4 PAH Diagnostik Oranları

Polisiklik aromatik hidrokarbonların kirletici kaynaklarının belirlenmesinde literatürde yer alan diagnostik oranlar kullanılmaktadır. Çizelge 4.15’de kaynakları belirlemek için kullanılan oranlar verilmiş ve oranlarına göre hangi tür kaynaktan gelebileceği gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. Diagnostic oran ve kaynak değerleri (Tobiszewski, 2014)

Diagnostik Oran	Petrojenik	Pirolitik	Odun ve Kömür Yanması
Ant/(Ant + Phe)	< 0.1	> 0.1	
Fla/(Fla + Pyr)	< 0.4	0.4 – 0.5	> 0.5
Baa/(BaA + Chr)	<0.2	> 0.35	0.2 – 0.35
IcdP/(IcdP + BghiP)	< 0.2	0.2 – 0.5	> 0.5

Bu çalışmada, kirletici kaynaklarını belirlemek için fraksiyonlarda ölçülebilen bileşiklere bakılarak Floranten/(Floranten+Piren) oranı ile hesaplama yapılmıştır. Toplamda 98 fraksiyon olarak gerçekleşen yağmur olaylarında, ölçülemeyen bileşiklerden dolayı sadece 43 fraksiyondaki diagnostik oran hesaplanabilmiştir (Çizelge 4.16). 43 örneğin %90’ı odun veya kömür yanma kaynaklı, %7’si petrojenik kaynaklı ve %3’ü ise pirolitik kirletici kaynaklı olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.16. Floranten, Piren ve Floranten/(Floranten+Piren) değerleri

Fraksiyon	Floranten (ppm)	Piren (ppm)	Floranten/(Floranten+Piren)
1-1	1.38461E-03	5.10000E-05	0.964474908
2-1	3.60475E-04	1.69000E-05	0.955216959
2-2	1.79639E-04	1.76000E-05	0.910768154
3-1	2.85106E-03	4.52000E-05	0.984393661
3-2	1.26851E-04	2.73000E-04	0.317245674
4-1	9.86000E-05	3.17000E-05	0.756715272
6-2	1.15000E-05	1.56000E-05	0.424354244
6-3	1.46977E-03	4.97000E-05	0.96729114
8-2	6.63000E-05	2.26000E-05	0.745781777
8-4	1.70000E-05	3.98000E-06	0.81029552
8-5	2.09000E-05	4.37000E-05	0.323529412
10-1	6.97000E-06	2.92000E-05	0.192701134
13-2	6.05000E-05	7.27000E-06	0.892725395
13-3	1.89127E-03	1.23000E-05	0.993538457
16-3	3.53378E-03	5.10000E-05	0.985773189
18-1	2.42443E-04	3.51000E-05	0.87353311
21-2	2.05898E-04	4.15000E-06	0.980242611
21-3	6.96587E-04	1.31000E-05	0.981541158
22-1	1.04927E-04	1.59000E-06	0.985072805

Çizelge 4.17. Floranten, Piren ve Floranten/(Floranten+Piren) değerleri
(Devam)

Fraksiyon	Floranten (ppm)	Piren (ppm)	Floranten/(Floranten+Piren)
27-1	1.34037E-03	5.09000E-05	0.963414827
28-1	2.21090E-03	4.34000E-05	0.98074793
29-1	2.57865E-03	2.30000E-05	0.991159443
29-2	7.31427E-04	3.84000E-05	0.950118663
30-1	6.60407E-04	1.81000E-05	0.973323783
31-1	1.44041E-03	1.22000E-04	0.921915452
33-1	4.13171E-04	2.08000E-04	0.665148566
34-1	2.65104E-04	3.96000E-05	0.870037807
34-2	1.66377E-04	1.11000E-05	0.937456685
34-3	2.18849E-04	1.03000E-05	0.95505108
34-4	6.17205E-03	4.85000E-04	0.927144907
36-2	5.73642E-04	4.98000E-05	0.920120877
37-1	1.21000E-06	7.63000E-07	0.61327927
39-2	2.71235E-04	4.07000E-05	0.8695241
39-3	7.65706E-04	7.27000E-05	0.913287834
40-1	1.36552E-03	6.38000E-04	0.681559818
43-3	5.04088E-03	3.99000E-04	0.92665278
44-1	2.18551E-04	5.57000E-05	0.796901379
44-2	1.26411E-04	4.66000E-05	0.730652964
47-1	2.87355E-04	1.94000E-05	0.936757347
47-2	5.66000E-05	1.56000E-05	0.783933518
47-3	1.58758E-04	9.56000E-06	0.943202747
47-4	1.65417E-04	4.71000E-05	0.778370672
49-1	1.05192E-03	8.33000E-04	0.558071899

4.3 Kuru Çökme Örnekleri

Proje kapsamında çalışma süresince yaş çökme örneklemelerine ek olarak haftalık kuru çökme örneklemeleri de yapılmış ve yine aynı yöntem ve teknikler kullanılarak analiz edilmiş ve bileşiklere göre akı miktarları belirlenmiştir. Kuru çökme örneklerinde yalnızca PAH akıları belirlenmiştir.

4.3.1 İstatiksel Değerlendirme

Çizelge 4.18'de kuru çökme örneklerinde ölçülen ve hesaplanan PAH akılarının istatistiksel ortalamaları ve standart sapmaları verilmektedir.

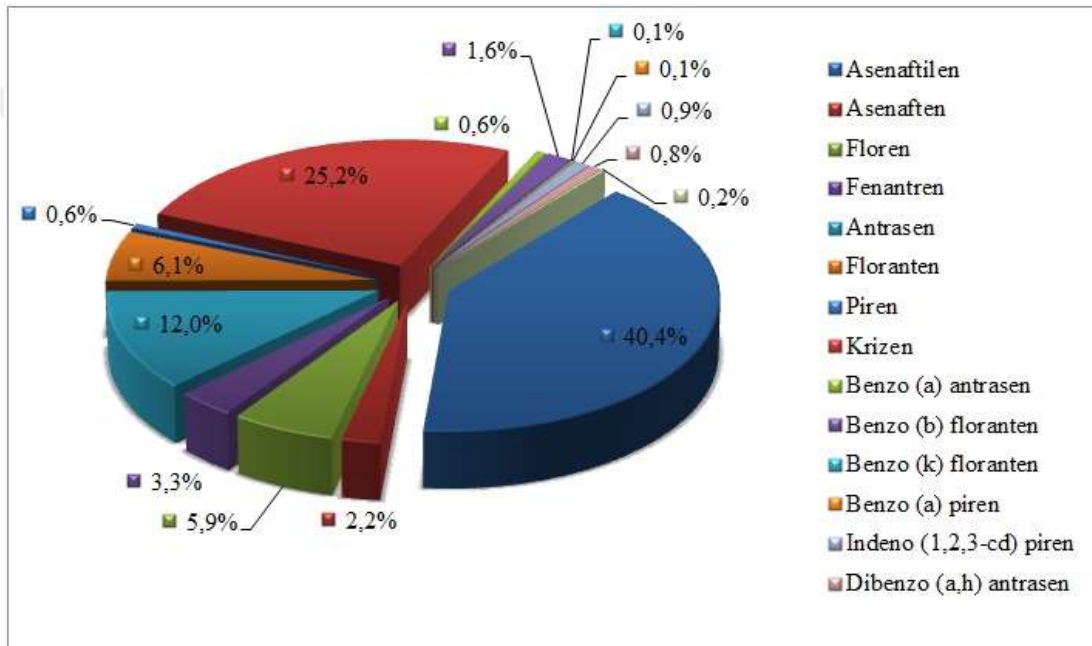
Çizelge 4.18. Kuru çökeltme sonuçlarının istatistiksel analiz sonuçları

PAH Bileşikleri	N	Aritmetik Ort.	Medyan	Geometrik Ort.	Std. Sapma
Naftalen	26	1,8	1,78	1,06	1,3
Asenaftilen	14	4,46	0,96	1,31	7,18
Asenaften	21	0,16	0,17	0,12	0,11
Floren	9	1,01	0,17	0,15	1,69
Fenantren	15	0,34	0,13	0,15	0,52
Antrasen	17	1,09	0,87	0,87	0,58
Floranten	20	0,48	0,31	0,31	0,48
Piren	11	0,09	0,07	0,03	0,09
Krizen	14	2,79	1,35	1,38	3,76
Benzo[a]antrasen	19	0,05	0,01	0,01	0,13
Benzo[b]floranten	20	0,12	0,08	0,04	0,14
Benzo[k]floranten	11	0,01	0,01	0,01	0,01
Benzo[a]piren	11	0,01	0,01	0,01	0,01
Indeno[1,2,3-cd]piren	12	0,02	0,02	0,01	0,02
Dibenzo[a,h]antrasen	13	0,1	0,03	0,03	0,12
Benzo[g,hi]perilen	15	0,1	0,04	0,03	0,12

Veriler incelendiğinde, asenaftilen, floren, fenantren ve krizen gibi bazı bileşiklerde 3 istatistiksel ortalamanın farklılık gösterdiği gözlenmektedir. Bu tür davranış gösteren veriler bize, bu bileşiklerin normal dağılım göstermediklerini ve birden fazla sayıda farklı kaynaklardan geldiklerini göstermektedir. Her 3 ortalamanın da eşit veya çok yakın olduğu durumlarda bileşikler normal dağılım göstermekte ve yalnızca bir kaynaktan geldiği bilinmektedir. Başka bir deyişle yalnızca uzun mesafelerden alıcı ortama taşındıkları veya yalnızca tek kaynaktan etkilendikleri kabul edilmektedir. Dolayısı ile bu çalışmada neredeyse PAH bileşiklerinin yarısının normal dağılım gösterdiği ve büyük bir olasılıkla uzun mesafelerden ölçüm alanımıza taşındığı ya da etkin bir kaynağın örnekleri etkilediği (örneğin TEM ve D-100'ün etkilemesi gibi) anlaşılmaktadır. Tablodaki “N” değeri numune sayısını göstermekte olup en çok ölçülebilecek düzeylerde bulunan bileşiklerin; naftalin, asenaften, fenantren, antrasen, floranten, benz[a]antrasen, benzo[b]floranten ve benzo[g,h,i]perilen oldukları anlaşılmaktadır.

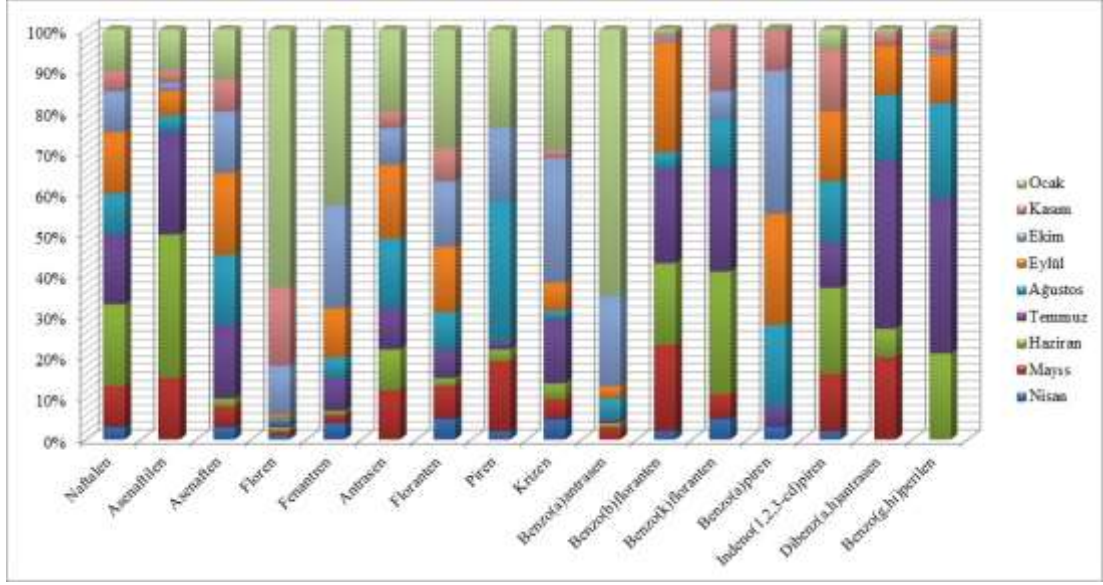
4.3.2 Akı Değerlendirmesi

Kuru çökeltme örneklerinde baskın olarak bulunan PAH bileşikleri asenaftilen ve krizen olmuştur. Daha sonra da Antrasen, Floranten ve Floren bileşikler diğerlerine nazaran daha yüksek oranlarda bulunmuşlardır. Antrasen daha çok linyit yakılmasından kaynaklandığından ve örneklerde de yüksek seviyelerde görüldüğünden, yine şehir atmosferinin örnekleme bölgesini etkilediği anlaşılmaktadır. Kuru çökeltme örneklerine ait PAH bileşiklerinin kompozisyonları Şekil 4.25'te verilmiştir.



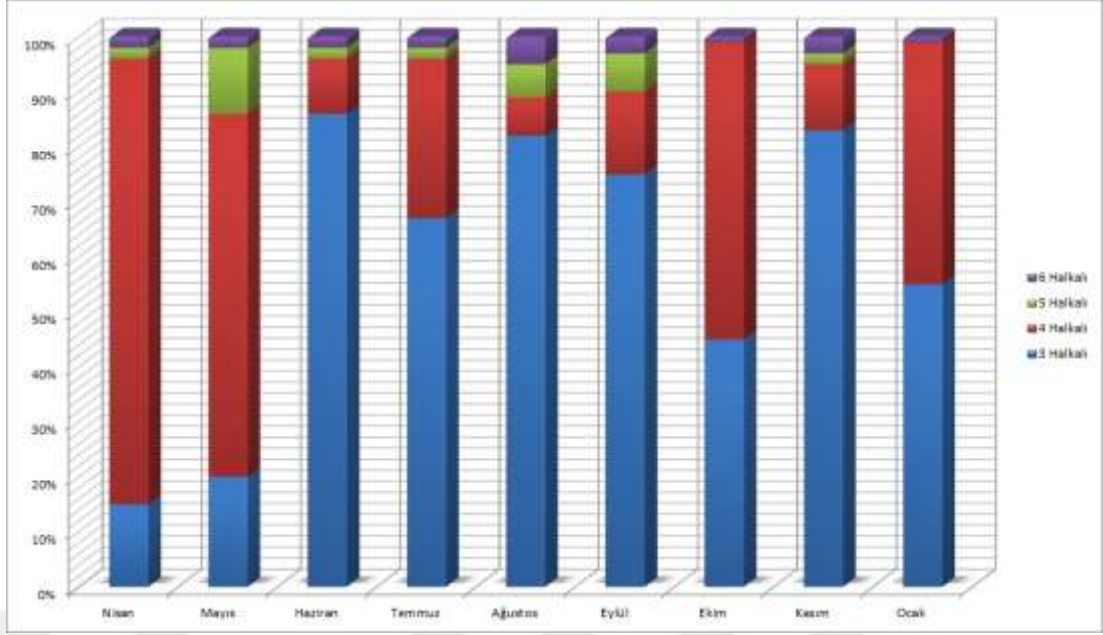
Şekil 4.25. Kuru çökeltme örneklerindeki % PAH kompozisyonları

Her bir PAH bileşiğinin aylara göre dağılımları ise Şekil 4.26'de verilmiştir. Yine yağmur örneklerinde bulunan sonuçlara benzer şekilde soğuk mevsimlere ait aylarda daha yüksek PAH değerleri bulunmuştur. PAH'lar genellikle yanma kaynaklı olduklarından özellikle ısınma faaliyetlerinin arttığı mevsimlerde miktarlarında artış gözlemlenmiştir. Yine D-100 ve TEM'e ek olarak Bolu kent atmosferinin de etkin olduğu görülmüştür.



Şekil 4.26. Kuru çökeltmede PAH akılarının aylara göre değişimi

Kuru çökeltme örneklerindeki PAH'ların halka sayısına göre aylık değişimleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekil 4.23'e göre 3 ve 4 halkalı PAH bileşiklerinin çok daha baskın oldukları görülmüştür. Sıcak aylarda çok halkalı bileşikler gözlemlenebilirken, az halkalı bileşiklere neredeyse rastlanılmamıştır. Daha önceden grubumuzca yapılan çalışmada da (Karakaş vd., 2004) UV ışınımlarının ve ozonun fazla olduğu aylarda özellikle düşük molekül ağırlığındaki PAH bileşikleri neredeyse tamamen bozunmaktadır. Ancak soğuk mevsimlere ait aylara bakıldığında 3-4 halkalı bileşiklerin çok daha baskın olduğu ve yine 4'ten fazla halkalı PAH bileşiklerinin ise sıcak aylara oranla daha yüksek oldukları görülmektedir. Bu yüksek değerlerin asıl nedeni PAH kaynaklarının sıcak mevsimlere göre daha fazla etkin olmaları ve buna ek olarak düşük radyasyon seviyesi nedeni ile PAH bileşiklerinin bozunmaya uğramamış olmalarıdır.



Şekil 4.27. Kuru çökeltmede PAH'ların halka sayısına göre aylık değişimleri

Sonuçlar Türkiye ve dünya genelindeki verilere göre de irdelenmiştir. Çizelge 4.19'da kuru çökeltme örneklerine ait ölçüm sonuçlarının benzer çalışmalarla karşılaştırılması Bolu atmosferinde ölçülen ve EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH bileşiğinin tamamı, literatürde bulunan benzer yerlerdeki ölçüm sonuçları ile karşılaştırılabilir seviyededir. Örneklerde en sık rastlanan PAH asenaften (%64), en nadir rastlanan PAH ise fuloren (%27) olarak belirlenmiştir. Tespit edilen en yüksek ortalama çökeltme akısı asenaftelen'e ($1,89 \mu\text{g m}^{-2} \text{gün}^{-1}$) ve en düşük ortalama çökeltme akısı benzo[a]piren'e ($0,030 \mu\text{g m}^{-2} \text{gün}^{-1}$) aittir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi birçok PAH bileşiği için kuru çökeltme akıları dünyadaki diğer çalışmalarla karşılaştırılabilecek düzeydedir. Ancak tabloda koyu renkle belirlenmiş olan; asenaften, floren, antrasen ve krizen gibi bileşiklerin ölçüm alanımızda diğer bölgelere göre çok daha yüksek oldukları bulunmuştur. Muhtemelen bunların en önemli kaynağını da Bolu ilinden geçen TEM Otoyolu ve D-100 karayolları ve Bolu şehir atmosferi oluşturmaktadır. Ölçüm alanına yakınlıkları göz önüne alındığında bu PAH bileşiklerinin en önemli kaynaklarının trafik ve dolayısı ile bu iki karayolunun ve kent atmosferinin de önemli bir kaynak olduğu tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.19. Kuru çökeltme sonuçlarının literatür karşılaştırması

PAH Bileşikleri	Bolu-Gölköy (Bu çalışma)	İzmir (Kentsel)	İzmir (Yarı- kentsel)	Tsukuba (Japonya)	Venice Lagoon (İtalya)	Tampa Bay (Florida)	Vegoritıs (Yunanistan)	Truro (Büyük Britanya)
Naftalen	1,798					4,76	0,238	
Asenaftilen	4,464			0,006	0,002	0,03	0,009	0,007
Asenaften	0,164			0,004	0,01	0,52	0,005	
Floren	1,006	0,615	0,732	0,016	0,006	1,87	0,066	0,005
Fenantren	0,342	1,338	0,622	0,062	0,009	2,11	0,063	0,07
Antrasen	1,09	0,172	0,063	0,008	0,001	0,17	0,01	0,004
Floranten	0,476	3,144	1,492	0,039	0,008	1,26	0,007	0,04
Piren	0,09	0,815	0,428	0,04	0,004	0,65	0,047	0,05
Krizen	2,785	0,237	0,35	0,013	0,005	0,06	0,023	0,013
Benz[a]antrasen	0,051	0,132	0,078	0,011	0,002	0,01	0,01	0,007
Benzo[b]floranten	0,121	0,441	0,162	0,019	0,012	0,03	0,019	0,01
Benzo[k]floranten	0,015	0,17	0,094	0,014	0,006	0,01	0,019	0,01
Benzo[a]piren	0,009	0,154	0,066	0,016	0,006	0,01	0,012	
Indeno[1,2,3-cd]piren	0,024	0,313	0,09	0,03	0,008	0,01	0,013	
Dibenz[a,h]antrasen	0,097	0,393	0,034	0,029	0,004			

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sıralı yağ çökeleme örnekleri Nisan 2010-Ocak 2011 tarihleri arasında toplanmıştır. Projede sıralı yağmur örneklerinde 16 öncelikli kirletici olarak belirlenen PAH bileşiklerini ve 16 adet organoklorlu pestisit miktarını belirlemek için metot validasyonu yapılmıştır. 49 adet yağmur olayı 100 mL'lik fraksiyonlar halinde toplanmış, SPE ile yapılan ekstraksiyondan sonra örnekler HPLC ile PAH'lar için, GC-ECD ile organoklorlu pestisitler için analizlenmiştir. PAH ve pestisitler için lokal ve bölgesel kaynaklarla birlikte uzun mesafeli kirletici taşınımının da etkin olduğu anlaşılmıştır.

Ayrıca örnekleme bölgesinde örnekleme süresince asit yağmurlarına rastlanmamıştır. Proje kapsamında toplanan haftalık kuru çökme örneklerinde 3-4 halkalı PAH bileşiklerinin baskın olarak bulunduğu görülmüştür. Pestisitlerden HCH bileşiklerinin konsantrasyonları yüksek olarak bulunmuştur. Lokal olarak TEM ve D-100 karayollarından geçen taşıtlardan meydana gelen emisyonların ve kent atmosferinin PAH konsantrasyonlarına önemli katkı yaptığı görülmüştür.

Benzer çalışmaların yapılması durumunda, ölçümü yapılan kirleticilerle birlikte inorganik kirleticilerinde (eser ve majör elementlerle, anyon ve katyonlar) ölçülmesi hem kaynakların belirlenmesinde ve hem de kirlilik düzeyinin tam olarak anlaşılmasında önemli katkı sağlayacaktır. Yine elementel ve organik karbonlarla, yağmur suyunda çözülmüş ve partikül fazdaki toplam organik karbon seviyelerinin belirlenmesi de birincil kaynakların ve uzun mesafeli taşınım mekanizmalarının anlaşılmasında çok faydalı sonuçlar verecektir.

6. KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy H I ve Mansour M S M (2015) “A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation”, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 107–123.
- Ale’scio F P, Leila D M, Sonia N N ve Maria C S (2006) “Integrated and fractional bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002)”, *Atmospheric Environment*, 40:6827–6835.
- Alver E, Demirci A ve Özcimder M (2012) “Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri”, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1): 45-52.
- Anonim 1, <http://cc03-ddt.weebly.com/blog/1>, 12 Mart 2017.
- ATSDR (1995) Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Basheer C, Balasubramanian R ve Lee H K (2003) “Determination of organic micropollutants in rainwater using hollow fiber membrane/liquid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, 1016(1):11–20.
- Başer T (2013) Determination of Inbred Obese Mouse Adipose Tissue Lipid Profiles by High Performance Liquid Chromatography, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bidleman T F (1988) “Atmospheric processes”, *Environmental Science & Technology*, 22(4):361–367.
- Binici B (2008) Bursa Yağmur suyunda PAH ve Pestisit Tayini ve Alıcı Ortam Modellemesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.
- Birgül A, Tasdemir Y ve Cindoruk S S (2011) “Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler”, *Atmospheric Research*, 101(1–2):341–353.
- CCME (2008) Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects), Scientific Supporting Document.
- Cereceda-Balic F, Kleist E, Prast H, Schlimper H, Engel H ve Günther K (2002) “Description and evaluation of sampling system for long-time monitoring of PAHs wet deposition”, *Chemosphere*, 49:331-340.

- Cindoruk S S ve Tasdemir Y (2014) "The investigation of atmospheric deposition distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in Turkey", *Atmospheric Environment*, 87:207–217.
- Çetinkaya E (2014) "HPLC ve İlaç Sanayinde Uygulamaları", *İnovatif Kimya Dergisi*, 11:7-9.
- De Nicola F, Concha Graña E, López Mahía P, Muniategui Lorenzo S, Prada Rodríguez D, Retuerto R, Carballeira A, R Aboal J ve Fernández J Á (2016) "Evergreen or deciduous trees for capturing PAHs from ambient air? A case study", *Environmental Pollution*, 221:276–284.
- De Rossi C, Bierl R ve 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 ve Millet M (2008) "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Analyzed in Rainwater Collected on Two Sites in East of France (Strasbourg and Erstein)", *Polycyclic Aromatic Compounds*, 28(4–5):472–485.
- Demirkan İ (2007) Kromatografik Gıda Analizlerinde, Örnek Hazırlama Aşamasına Yönelik Ters Faz Polimerik Katı Faz Ekstraksiyon Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Ditz R (2012) "Sepertation Technologies 2030-Are 100 Years of Chromatography Enough", *Chemie Ingenieur Technik*, 84:875-879.
- Draxler RR and Hess, G (1998) "An Overview of the HYSPLIT _ 4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition", *Australian Meteorological Magazine*, 47: 295-308.
- Ettre L S (1980) Evolution of liquid chromatography: a historical overview, in C. Horvath, Ed., *High Performance Liquid Chromatography: Advances and Perspectives*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1–74.
- Fernández-Amado M, Prieto-Blanco M C, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S ve Prada-Rodríguez D (2016) "A novel and cost-effective method for the determination of fifteen polycyclic aromatic hydrocarbons in low volume rainwater samples", *Talanta*, 155:175–184.
- Gaga E O ve Tuncel S G (2003) "Occurrence and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ankara Precipitation" *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 3:127–134.
- Gaga E O, Tuncel G, ve 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(4):286-298.

- Golomb D, Barry E, Fisher G, Varanasupakul P, Koleda M ve Rooney T (2001) "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters", *Atmospheric Environment*, 35:6245-6258.
- Gonçalves F L T, Massambani O, Beheng K D, Vautz W, Schilling M, Solci M C, Rocha V ve Klockow D (2000) "Modelling and measurements of below cloud scavenging processes in the highly industrialized region of Cubatão - Brazil", *Atmospheric Environment*, 34:4113-4120.
- He J ve Balasubramanian R (2010) "Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in ambient air and rainwater in a tropical environment: Concentrations and temporal and seasonal trends", *Chemosphere*, 78(6):742-751.
- Homan R ve Anderson M (1998) "Rapid separation of combined neutral and polar lipid classes by high-performance liquid chromatography and evaporative light-scattering mass detection", *Journal of Chromatography B*, 708:21-26.
- Huang D, Peng P, Xu Y, Sun C, Deng H ve Deng Y (2010) "Distribution, regional sources and deposition fluxes of organochlorine pesticides in precipitation in Guangzhou, South China", *Atmospheric Research*, 97:115-123.
- IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2010) *Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures*, Volume 92, Lyon, FRANCE.
- Jakobi G, Kirchner M, Henkelmann B, Körner W, Offenthaler I, Moche W, Weiss P, Schaub M ve Schramm K W (2015) "Atmospheric bulk deposition measurements of organochlorine pesticides at three alpine summits", *Atmospheric Environment*, 101:158-165.
- Jones K C ve Voogt P (1999) "Persistent organic pollutants (POPs): state of the science", *Environmental Pollution*, 100:209-22.
- Karadeniz H (2011) *Characterization of Organochlorine Pesticides and Determination of Pollution Levels in Surface Water, Ground Water and Soil Samples: Including Five Districts of Bolu*, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Karakaş D, Pekey B, Tolun L, Morkoç E, Tüfekçi H, Telli Karakoç F, Yakupoğlu G ve Yakan H (2004) "İzmit Körfezi'ne Giren Kanserojenik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH): Kaynak ve Seviye Tespiti" TÜBİTAK-MAM Yayını Sonuç Raporu, Gebze-Kocaeli.
- Kim K H, Jahan S A, Kabir E ve Brown R J C (2013) "A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects", *Environment International*, 60:71-80.

- Kiss G, Varga-Puchony Z, Tolnai B, Varga B, Gelencser A, Krivacsy Z ve 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.
- Lara L B L S, Artaxo P, Martinelli L A, Victoria R L, Camargo P B, Krusche A, Ayres G P, Ferraz E S B ve Ballester M V (2001) “Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the piracicaba river basin, Southeast Brazil”, *Atmospheric Environment*, 35:4937–4945.
- Mahugija J A M, Henkelmann B ve Schramm K W (2015) “Levels and patterns of organochlorine pesticides and their degradation products in rainwater in Kibaha Coast Region, Tanzania”, *Chemosphere*, 118(1):12–19.
- Malik A, Singh V K ve Singh K P (2007) “Occurrence and distribution of persistent trace organics in rainwater in an urban region (India)”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79(6):639–645.
- Moawed E A ve Radwan A M (2017) “Application of acid modified polyurethane foam surface for detection and removing of organochlorine pesticides from wastewater”, *Journal of Chromatography B*, 1044–1045:95–102.
- Öz M (2009) Characterization of PCBs, PAHs, and Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Bolu and Source Apportionment: Gas to Particle Soil to Particle, Soil to Gas Exchanges, Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Park J, Wade T L ve 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 ve Sweet S (2001b) “Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas”, *Atmospheric Environment*, 35:3315-3324.
- Pekey B, Karakaş D ve Ayberk S (2007) “Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey”, *Chemosphere*, 67(3):537–547.
- Ponce de León C, Huerta R, Sommer I, Rojo F, Moya M, Hernández M ve Rosas I (2014) “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rainwater Collected in a Tropical Polluted Urban Area”, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 34(1):69–88.
- Poole C F (2000) *Encyclopedia of Separation Science*, Chapter: Extraction - Solid-Phase Extraction, Academic Press, Cambridge, Massachusetts.
- Quaghebeur D, De Smet B, De Wulf E ve Steurbaut W (2004) “Pesticides in rainwater in Flanders, Belgium: results from the monitoring program 1997 – 2001”, *Journal of Environmental Monitoring*, 6:182-190.

- Rani M, Shanker U ve Jassal V (2017) "Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review", *Journal of Environmental Management*, 190:208–222.
- Rianawati E ve Balasubramanian R (2009) "Optimization and validation of solid phase micro-extraction (SPME) method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and stormwater", *Physics and Chemistry of the Earth*, 34(13–16):857–865.
- Ritter L, Solomon K R, Forget J, Stemeroff M ve O'Leary C (1995) "PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS, An Assessment Report on: DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans", The International Programme on Chemical Safety (IPCS).
- Singh Z, Kaur J, Kaur R ve Hundal S S (2016) "Toxic Effects of Organochlorine Pesticides : A Review", *American Journal of BioScience*, 4:11–18.
- Skrdlikova L, Landlova L, Klanova J ve 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.
- Skupińska K, Misiewicz I ve Kasprzycka-Guttman T (2004) "Polycyclic aromatic hydrocarbons: Physicochemical properties, environmental appearance and impact on living organisms", *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*, 61:233-240.
- Takase Y, Murayama H, Mitobe H, Aoki T, Yagoh H, Shibuya N, Shimizu K ve Kitayama Y (2003) "Persistent organic pollutants in rain at Niigata, Japan", *Atmospheric Environment*, 37:4077-4085.
- Tobiszewski M (2014) "Application of Diagnostic Ratios of PAHs to Characterize the Pollution Emission Sources", *5th International Conference on Environmental Science and Technology*, 41 -44.
- Yan L, Li X, Chen J, Wang X, Du J ve Ma L (2012) "Source and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Shanghai, China", *Journal of Environmental Sciences* 24:116–123.
- Yang G, Ma L, Xu D, Liu L, Jia H, Chen Y ve Chai Z (2012) "Temporal variations of organochlorine pesticides in precipitation in Beijing, China", *Atmospheric Environment*, 61:614–619.
- Yılmaz F ve Öztürk F (2015) "Bolu İli Tavukçuluk Sektöründeki Tavuk Dışkısı ve Kümes Altlıklarının Alternatif Yakıt Olarak Çimento Fabrikasında Yakma İşlemi ile Bertarafı", *6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu*, 7-9 Ekim 2015, İzmir, 124-136.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ferhat YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Bolu – 12.05.1993

Lisans Üniversite : Abant İzzet Baysal Üniversitesi

Elektronik posta : frhtylmz14@gmail.com

İletişim Adresi : Borazanlar Mah 404 Sk No:5/1 Merkez/BOLU

Yayın Listesi :

1. *Yılmaz, F.*, Öztürk F., “Bolu İli Tavukçuluk Sektöründeki Tavuk Dışkıları ve Kümes Altlıklarının Alternatif Yakıt Olarak Çimento Fabrikasında Yakma İşlemi ile Bertarafı”, 6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 7-9 Ekim 2015, İzmir, 124-136 (2015).
2. *Yılmaz, F.*, Bektaş, M., Gümüş, İ., “Çevre Mühendisliği Yaklaşımı ile İlköğretim Düzeyinde Çevre Bilinci ve Eğitiminin Uygulamalı Olarak Geliştirilmesi”, Finans: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK), Program Kodu: 2209/A, 2014-2015, Proje Bütçesi: 2,500 TL

Ödüller :

1. Erasmus Değişim Programı, University of Szeged (2013)
2. TUBİTAK, Proje Desteği I (2014-2015)
3. TUBİTAK, Proje Desteği II (2014-2015)
4. Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Lisans Bitirme Proje Bursu (2015)
5. Lisans Derecesi, Şeref Öğrencisi (2015)
6. Türkiye Çevre Koruma Vakfı, Yüksek Lisans Tezi Bursu (2015-2017)
7. T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Yurtdışı Yüksek Lisans Bursu (2015-)